

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт электрофизики и электроэнергетики Российской академии наук**

На правах рукописи



Хасая Радмир Рюрикович

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ПРЯМОГО ЛАЗЕРНОГО  
МИКРО- И НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ**

01.04.01 – Приборы и методы экспериментальной физики

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор технических наук,  
член-корреспондент РАН,  
Ямщиков В.А.

Санкт-Петербург – 2018



2.3.1. Система синхронизации лазерных импульсов.....	70
2.4. Элементы конструкции и их характеристики .....	74
ГЛАВА 3. ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ УСТАНОВКИ.....	82
3.1. Увеличение длительности импульса излучения эксимерных лазеров .....	82
3.1.1. Генератор с искусственной формирующей линией и с системой магнитного сжатия высоковольтных импульсов.....	82
3.1.2. Накачка активной среды электроразрядных лазеров периодически затухающим напряжением на разрядном промежутке .....	88
3.2. Определение средней плотности энергии и оптимальных параметров лазерного излучения для формирования микро, субмикро и нанорельефов.....	95
3.3. Определение и оптимизация скорости сканирования лазерного пучка.	101
ГЛАВА 4. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО ПОЛУЧЕНИЮ СУБМИКРОННЫХ И НАНОСТРУКТУР .....	105
4.1. Приборы и устройства для исследования субмикро и наноструктур, полученных на поверхности твердых тел .....	105
4.2. Подготовка образцов и методика проведение экспериментов по формированию субмикронных и наноструктур. ....	110
4.3. Получение субмикро- и наноструктур на поверхности при облучении наносекундными лазерными импульсами в неподвижном пятне .....	115
4.4. Получение субмикро и наноструктур на поверхности при облучении наносекундными лазерными импульсами сканированием лазерного пучка .....	135
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	146
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	148

## ВВЕДЕНИЕ

Субмикро- и наноструктуры в твёрдых телах в последние годы привлекают всё большее внимание как важный объект исследования, имеющий широкие перспективы применения в различных областях науки и техники. Упорядоченные и неупорядоченные ансамбли наночастиц являются новыми, искусственно созданными материалами, широкий круг применения которых связан с их уникальными свойствами. Наноструктурирование поверхности приводит к улучшению электрических, тепловых, электронно-эмиссионных и излучательных свойств материалов, повышению биосовместимости с живыми тканями имплантантов и протезов, применяемых в ортопедии и стоматологии. Оно также находит применение в селективном нанокатализе, микроэлектронике и записи информации со сверхвысокой плотностью, в нанофотонике для разработки светоизлучающих устройств и спектроскопии. Поэтому представляет интерес поиск и развитие эффективных методов создания одно-, двух-, и трехмерных структур с характерными размерами менее 1 мкм на поверхности и в объеме таких материалов, как металлы и их сплавы, керамики, алмазные пленки, кварц, полимеры, биоматериалы и полупроводники.

Современное состояние исследований в этой области требует, накопления практического опыта по изучению механизмов и процессов формирования наноструктур, которые могут быть различны в зависимости от конкретных условий, применяемых в технологическом процессе. Актуальность представленной работы во многом определяется необходимостью разработки и создания экспериментальной установки для проведения лабораторных исследований по получению субмикро и микроструктур, при облучении поверхности материалов лазерными импульсами достаточно высокой интенсивности.

Отметим, что ранее в работах по наноструктурированию с помощью лазеров для пространственной модуляции распределения падающей интенсивности с характерными нанопериодами использовались маски в виде проецируемых на

поверхность шаблонов [1,7,8], либо экранирование поверхности от падающего излучения микро- или наночастицами [2-6,9-13], либо интерференция двух или более лазерных пучков на поверхности или в объеме материала [14-29]. Применялась также комбинация лазерного пучка с иглой атомно-силового микроскопа, что позволяло последовательно индуцировать изменение рельефа материала в ряде поверхностных областей с наноразмерами [30-34].

В данной работе для создания поверхностных микро и нанорельефов предлагается использовать лишь один лазерный пучок без каких-либо масок и без вспомогательной иглы атомно-силового микроскопа, т.е. так называемое «прямое» лазерное наноструктурирование. Такой метод модификации поверхности представляется существенно более простым и гибким, поскольку позволяет достичь высокой локальности воздействия, соответствующей размерам отдельного лазерного пятна (например, около 100x100 мкм), а с другой стороны, при применении сканирования пучка по поверхности с высокой частотой повторения импульсов излучения открывает возможность наноструктурировать достаточно большие протяженные площади поверхности в пределах границ произвольных очертаний с высоким пространственным разрешением. В отличие от наноструктурирования поверхности материалов с помощью электронных или ионных пучков частиц, в таком методе не требуется помещения самого пучка энергии и облучаемого образца в специальную вакуумную камеру и принятия повышенных мер безопасности по радиационной защите персонала.

Для практических применений целесообразно использовать наносекундные лазерные источники, как более дешевые и более простые в эксплуатации по сравнению с пико- и фемтосекундными лазерами. Таким образом, разработка и создание электрофизической установки на основе импульсно периодических лазеров с наносекундными импульсами излучения, предназначенной для реализации и исследования метода прямого лазерного наноструктурирования, позволяющего достаточно надежно и эффективно получать субмикро и наноструктуры на поверхности твёрдых тел, является актуальной задачей, решению которой посвящена диссертационная работа.

Объектом исследования является метод прямого лазерного микро- и наноструктурирования поверхности твердых материалов с интенсивным локальным воздействием, с соответствующим размером сфокусированного лазерного пятна и шагом его сканирования по поверхности.

Предметом исследования является экспериментальная лабораторная установка на основе импульсно-периодических лазеров, генерирующих импульсы в наносекундном диапазоне длительности излучения, для реализации метода прямого лазерного микро-, субмикро- и наноструктурирования поверхности твердых материалов.

Основной целью настоящей диссертационной работы является разработка и создание экспериментальной установки для реализации метода прямого лазерного субмикро- и наноструктурирования поверхности твердых материалов, исследование с помощью атомно-силовой микроскопии характерных особенностей и условий возникновения нанорельефов на поверхности при различных режимах облучения, а также исследование влияния параметров облучения наносекундными лазерными импульсами на размеры и форму получаемых рельефов.

Для этого было необходимо провести оценку возможности реализации метода прямого лазерного наноструктурирования поверхности твердых тел с использованием импульсно-периодических лазеров с наносекундными импульсами излучения.

На основе рассмотренного метода прямого лазерного субмикро- и наноструктурирования разработать экспериментальную установку, которая наиболее полно удовлетворяет требованиям реализации этого метода.

Исследовать возможность увеличения длительности импульсов лазерного излучения с целью улучшения оптических характеристик эксимерных лазеров. Исследовать влияние напряжения накачки, состава и давления газовых смесей в разрядном промежутке на выходную энергию и длительность лазерного излучения.

Экспериментально исследовать возможность получения субмикро – и наноструктур на поверхности различных материалов (металлов, их сплавов, диэлектриков, и т.д. ) путем облучения одним пучком наносекундных лазеров на

длинах волн  $\lambda = 193$  нм, 355 нм, 510 нм и 578 нм с числом импульсов облучения от 10 до 1000 импульсов и изменении плотности энергии лазерного пучка от 1 Дж/см<sup>2</sup> до 10 Дж/см<sup>2</sup>, в неподвижном пятне и при сканировании пучка по поверхности.

С использованием методов атомно-силовой микроскопии в зоне облучения поверхности провести анализ облученных поверхностей, выявить наиболее характерные формы и особенности условий формирования полученных структур.

Научная новизна данной диссертационной работы обусловлена тем, что автором впервые разработана и создана экспериментальная установка для реализации метода прямого лазерного наноструктурирования поверхности твердых тел, которая позволяет облучать пучками излучения импульсно-периодических ArF-, Nd:YAG- лазеров и лазера на парах меди.

Впервые был реализован и исследован метод увеличения длительности импульсов излучения электроразрядного эксимерного лазера с накачкой активной среды в режиме периодически затухающего напряжения на разрядном промежутке.

Экспериментально показана возможность и определены условия формирования субмикро- и наноструктур на поверхности твердых тел. С использованием методов атомно-силовой микроскопии в зоне облучения поверхности проведен анализ облученных поверхностей, позволивший выявить наиболее характерные формы и особенности формирования полученных структур.

Теоретическая оценка возможности прямого лазерного наноструктурирования проводилась для процессов массопереноса, способных приводить к изменению поверхностного рельефа в отсутствие плавления материала, выполнена на основе представлений о развитии лазерно-индуцированной неустойчивости рельефа поверхности.

В экспериментах по облучению поверхности образцов использовался метод прямого лазерного наноструктурирования, для реализации которого были выбраны эффективные лазерные источники, такие как эксимерный ArF-лазер ( $\lambda = 193$  нм), твердотельный Nd:YAG-лазер ( $\lambda = 355$  нм), лазер на парах меди ( $\lambda = 510$  нм, 578 нм), проецирующая система с оптическими элементами на основе флюорита кальция.

В исследованиях по увеличению длительности импульса лазерного излучения использовался метод синхронной регистрации осциллограмм импульсов разрядного напряжения и излучения. В ходе экспериментов измерялась энергия выходного оптического излучения, с помощью измерителя энергии NOVA II, одновременно регистрировались импульсы напряжения генератора накачки на разрядном промежутке высоковольтным щупом Tektronix P6015A и импульсы лазерной генерации коаксиальным фотоэлементом ФЭК29 КПУ, сигналы от которых поступали в осциллограф LeCroy WaveSurfer 422.

Исследование поверхностей облученных материалов наносекундным лазерным излучением производилось с использованием оптического профилометра NewView 7300 и атомно-силовых микроскопов Alpha 300 и P47. Результаты были представлены в виде 3D изображений и графиков сечения топографии поверхности.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Диссертация содержит 166 страниц машинописного текста, 6 таблиц, 91 рисунок по тексту и список литературы, который состоит из 191 источника отечественных и зарубежных авторов.

**Во введении** обоснована актуальность представленной работы, произведена постановка исследуемых задач, дана оценка новизны, практической значимости и оригинальности методов и подходов к решению поставленных задач. Сформулированы цель и защищаемые положения диссертационной работы, описаны основные методы экспериментального исследования. Кратко изложено содержание диссертационной работы по главам.

**Первая глава** диссертации посвящена обзору литературы существующих методов и установок для получения субмикро- и наноструктур на поверхности твердых тел, а также исследованиям параметров этих структур.

Разработка новых эффективных простых и гибких методов формирования структур с характерными размерами менее микрона на поверхности твердых тел, для исследования и понимания физических основ их получения, а также изучения



механизмов, участвующих в процессах наноструктурирования, природа которых может быть различна, является важной научной задачей.

Рассмотрены различные методы получения субмикро- и наноструктур с применением лазерного излучения, такие как: маски и шаблоны проецируемых на поверхность, экранирование поверхности от падающего излучения микро- или субмикрочастицами, интерференция двух или более лазерных пучков на поверхности или в объеме материала, комбинация лазерного пучка с иглой атомно-силового микроскопа, прямое лазерное наноструктурирование. Некоторые из этих методов были изначально разработаны для традиционных полупроводниковых технологий производства, таких как нанолитография и осаждение, а потом нашли более широкое применение.

Был проведен обзор установок для получения субмикро - и наноструктур. Данные установки можно условно разделить на две группы ионно-плазменные и оптико-химические установки. К их, общим недостаткам можно отнести, сложность и многокомпонентность, наличие вакуумных камер, дорогих и сложных в обслуживании лазерных источников, многостадийный процесс получения структур.

Были также рассмотрены методы и установки для исследования субмикро- и наноструктур, полученных на поверхности твердых тел. Наиболее широко применяется атомно-силовая и сканирующая электронная микроскопия.

Проведенный анализ литературы показал, что наиболее перспективным с точки зрения простоты осуществления является метод прямого лазерного наноструктурирования. Данный метод весьма прост и эффективен в практической реализации, поскольку имеет лишь одну стадию – лазерное облучение поверхности интенсивностью достаточной для оплавления либо сублимации материала, и не является многостадийным. Нет необходимости организовывать радиационную безопасность персонала и специальные вакуумные камеры. Использование одного лазерного пучка малых размеров позволяет достичь высокой локальности воздействия и возможность сканирования пучка по поверхности в пределах границ произвольных очертаний с высоким пространственным разрешением.

Множество работ по прямому лазерному наноструктурированию было выполнено ранее главным образом с применением пико- и фемтосекундных лазеров. Однако для практического применения целесообразно рассмотреть возможность использования более доступных и простых в эксплуатации лазерных источников, каковыми являются наносекундные лазеры.

В конце первой главы сформулированы задачи исследования.

**Вторая глава** диссертационной работы посвящена разработке экспериментальной установки, для реализации метода прямого лазерного наноструктурирования и теоретической оценке возможности реализации данного метода.

Получение субмикро- и наноструктур при лазерной обработке поверхности сопровождается рядом процессов. Теоретическая оценка возможности реализации прямого лазерного наноструктурирования с помощью наносекундных импульсов излучения проводилась для процессов массопереноса индуцируемых лазерным излучением: испарение, травление и осаждение. Метод лазерной абляции сопровождается этими процессами и широко применяется для модификации свойств и рельефов поверхностей твердых тел.

Для случая лазерной абляции из твердой фазы без плавления возможно образование структур в виде набора конусов, субмикронные размеры которых вдоль поверхности  $d$  превосходят длину тепловой диффузии  $L_T$ , минимальный размер конуса можно оценить, как  $d_{\min} > \max(\lambda, L_T)$ .

Здесь  $\max$  обозначает максимальную величину из двух указанных. Как видно из этого неравенства, для получения очень малых (в частности, субмикронных) конусов важны как короткая длины волны, так и малая длина тепловой диффузии.

В случае лазерной абляции, удаление материала происходит в две стадии. Сначала твердая фаза переходит в жидкую, при дальнейшем нагреве наблюдается испарение жидкости. При обработке наносекундными импульсами скорость нагрева может быть очень большой и температура жидкости быстро достигнет критической. На ход этого процесса влияют такие параметры лазерного излучения, как длина волны, длительность, плотность энергии, частота следования импульсов.

Так же для формирования микро, субмикро- и наноструктур важным параметром является скорость охлаждения. При быстром охлаждении образуются условия для образования новых наноструктур. Лазерная обработка материалов позволяет создавать условия, когда время перехода из твердого состояния в жидкое и обратно не превышает несколько десятков наносекунд.

Таким образом, в данной работе на основе анализа процессов массопереноса, способных приводить к изменению поверхностного рельефа и представлений о развитии лазерно-индуцированной неустойчивости рельефа поверхности обоснован выбор перспективности данного метода, с возможностью наиболее эффективного применения наносекундных источников излучения с длинами волн  $\lambda = 193$  нм (экимерный ArF-лазер),  $\lambda = 355$  нм (твердотельный Nd:YAG-лазер),  $\lambda = 510$  нм, 578 нм (лазер на парах меди).

Для создания экспериментальной установки были разработаны блок схема и принципиальная схемы установки. Экспериментальная установка по прямому лазерному субмикро- и наноструктурированию, состоит из следующих основных блоков: оптический стол с системой виброизоляции, персональный компьютер для управления процессами и сбора данных, система точного позиционирования исследуемых образцов, комплекс измерения характеристик лазерного излучения, источники лазерного излучения, система оптических зеркал и линз, система напуска и откачки газа, а также специальная газосмесительная камера для активных сред.

Отличительной особенностью установки является использование трех лазеров, генерирующих наносекундные импульсы с длиной волны от видимого до вакуумного ультрафиолетового диапазона излучений, что позволяет создавать субмикро- и наноструктуры на самых различных материалах. Форма и размеры получающихся субмикро- и наноструктур зависят в том числе и от числа импульсов, энергии, длины волны излучения, частоты следования лазерных импульсов. Все перечисленные параметры можно менять в программном обеспечении для управления лазерами установленном на персональный

компьютер. Также имеется возможность воздействия двумя импульсами от разных лазеров с регулируемой задержкой между импульсами излучения.

**В третьей главе** приведены результаты оптимизации параметров экспериментальной установки таких как: длительность импульса эксимерного лазера, определение оптимальных параметров плотности энергии излучения и скорости сканирования лазерного пучка.

Электроразрядные эксимерные лазеры широко применяются в промышленности, медицине, микроэлектронике, научных исследованиях и технологиях. Эти лазеры используются для микрообработки материалов, включая модификацию рельефа и свойств поверхностей методом прямого лазерного наноструктурирования. Большое внимание уделяется улучшению характеристик выходного пучка и продлению срока службы оптических элементов лазерной установки, что требует решения ряда проблем. Сравнительно низкая монохроматичность и высокая расходимость оптического пучка эксимерных лазеров обусловлена коротким временем существования инверсной населенности,  $\tau \approx 10$  нс, с другой стороны, под воздействием мощного УФ и ВУФ излучения оказывает влияние на оптические элементы установки, что приводит к их помутнению и выхода из строя. Для решения указанных проблем используется метод увеличения длительности импульса лазерного излучения, который позволяет повышать число проходов излучения по резонатору, что улучшает пространственную когерентность пучка и сужает ширину спектра излучения. Также, в результате увеличения длительности излучения снижается пиковая интенсивность пучка и ослабляется негативное влияние на оптические элементы системы.

В настоящей работе исследован новый метод увеличения длительности генерации излучения электроразрядных лазеров за счет использования режима накачки с периодически затухающим напряжением на разрядном промежутке. Для реализации которого необходимо, чтобы выходное напряжение генератора  $U$  превышало напряжение  $U_{qs}$  квазистационарного горения разряда более, чем в два раза. Поскольку величина  $U_{qs}$  зависит от состава и давления газовой смеси, то

появляется возможность управлять числом затухающих полупериодов напряжения за счет изменения  $U$  и  $U_{qs}$  и, тем самым, варьировать форму и длительность импульсов излучения.

Получены экспериментальные зависимости энергии и длительности лазерного излучения от напряжения накачки, состава и давления газовых смесей в разрядном промежутке. В рассмотренных условиях накачки KrF-лазера, оптимальной для увеличения длительности излучения оказалась смесь  $F_2/Kr/Ne = 40/20/2500$ , на которой наибольшие значения  $T$  и  $W$  достигались при максимальном напряжении накачки. Таким образом для KrF лазера с максимальной выходной энергией до 30 мДж получено излучение с  $T = 15 - 45$  нс. Ввиду идентичности параметров накачки и схемы эксимерных ArF и KrF-лазеров, данный метод применим и для ArF лазера. Показано, что этот метод позволяет достаточно эффективно изменять длительность лазерных импульсов, не приводя к существенным потерям выходной энергии.

Сопоставление полученных ранее экспериментальных результатов с данными ряда теоретических моделей, показывает, что оптимальными параметрами лазерного излучения для создания субмикро и нанорельефов, являются:

1) Длина волны излучения, обеспечивающая достаточно высокий коэффициент поглощения материала порядка  $10^5 \text{ см}^{-1}$  и более (и, соответственно, достаточно малую субмикронную глубину поглощения порядка 300 нм и менее).

2) Плотность энергии лазерного излучения должна иметь для создания нанорельефов подходящую величину. Она должна быть, как показали данные экспериментов, вблизи порога плавления – ниже или выше этой величины не более, чем в 1,5-2 раза.

3) Количество импульсов в одно (неподвижное) пятно, либо количество наложившихся друг на друга лазерных выстрелов в каждой облученной точке поверхности при сканировании пучка, как показали эксперименты, не должно быть слишком высоким – не более 1000 выстрелов во избежание заметного абляционного удаления материала с поверхности облучаемого материала.

Перед началом экспериментов проводится калибровка энергии импульсов излучения эксимерного и твердотельного лазеров. Для нахождения энергии на поверхности исследуемого образца энергию лазерного излучения умножают на коэффициент пропускания оптического тракта. После калибровки энергии лазерного излучения необходимо определить сечение лазерного пучка. Для твердотельных лазеров распределение плотности энергии  $E(r)$  в поперечном сечении пучка хорошо описывается выражением

$$E(r) = E_0 \exp(-(r/r_0)^2),$$

где  $E_0$  - плотность энергии в центре лазерного пучка,  $r_0$  - характерный размер сечения лазерного пучка.

При взаимодействии излучения с исследуемым объектом при превышении освещенности некоторого порогового уровня остается "след" в виде измененной области

$$S_{\text{пор}} = \pi r_{\text{пор}}^2; S_0 = \pi r_0^2,$$

где  $S_{\text{пор}}$  и  $S_0$  – соответственно, площадь обработанной поверхности и характерная площадь лазерного пятна, уравнение запишется в виде

$$S_{\text{пор}} = S_0 \ln(E_0) - S_0 \ln(E_{\text{пор}}).$$

график зависимости площади обработанной поверхности от энергии лазерного импульса. Тангенс угла наклона этой линии равен отношению  $S_0$  и  $S_{\text{пор}}$ . Таким образом, из графика, построенного по экспериментальным данным, по данной формуле можно определить характерный размер лазерного пятна.

Чтобы рассчитать плотность энергии в импульсе необходимо воспользоваться формулой:

$$J = \frac{E_0}{S_0}.$$

где  $S_0$  – площадь пятна облучения.

**В четвёртой главе** представлены результаты экспериментальных исследований возможности формирования субмикронных и наноструктур с помощью созданной установки.

Методом прямого лазерного наноструктурирования были получены субмиро- и наноструктуры (т.е. рельефов с характерными размерами вдоль либо поперек поверхности менее 1 мкм) на поверхности различных материалов таких как: германии, никель, силицид платины, нитрид кремния, нержавеющая сталь, титана и оксид алюминия. Выбор данных материалов был продиктован тем, что они наиболее часто используются в науке, техники и промышленности.

Эксперименты по многократному облучению поверхности образцов одним лазерным пучком наносекундных импульсов с различной длиной волны проводились в соответствии с разработанной методикой.

Исследование и получение характеристики топографии облученной поверхности производилось посредством оптического профилометра NewView 7300 и атомно-силового микроскопа Alpha 300 и P47.

Профилометрия позволяет определить форму микронных поверхностных структур в различных частях пятна облучения: в центре, периферии и краях пятна, где предположительно произошло формирование наноструктур, для последующего изучения их на атомно-силовом микроскопе (АСМ), который имеет разрешение в тысячи раз превосходящее разрешение профилометра. Атомно-силовой микроскоп применяется для измерения топографии поверхности, высоты выступов, критических размеров кратеров и рельефа поверхности с высокой точностью.

После анализа полученных экспериментальных данных была показана возможность формирования субмикро- и наноструктур на поверхности образцов путем облучения одним пучком излучения ArF-, Nd:YAG- лазеров или лазера на парах меди при неподвижном пятне облучения на поверхности с числом импульсов облучения от 10 до 1000 импульсов и изменении плотности энергии лазерного пучка в пределах от 2,5 Дж/см<sup>2</sup> до 10 Дж/см<sup>2</sup>.

Экспериментально обнаружено увеличение характерного периода образующихся нанорельефов с возрастанием лазерной интенсивности облучения при прямом лазерном наноструктурировании поверхности германия, никеля, силицида платины, нитрида кремния, нержавеющей стали и титана путем многократного облучения одним пучком излучения ArF-лазера.

С использованием методов атомно-силовой микроскопии в зоне облучения поверхности твердых тел наносекундными лазерными импульсами с длинами волн 193 нм, 355 нм, 510 нм и 578 нм обнаружено образование микро- и субмикронных структур волнообразной и выпуклой форм, в том числе периодических структур с периодом порядка одного микрона и наноструктур пирамидальной формы, а также обнаружены наноструктуры необычной формы - в виде гексагональных ячеек на германии и в виде эллиптических нанократеров на нержавеющей стали.

**В заключении** приводятся основные результаты диссертационной работы.

На защиту выносятся следующие положения:

- Наносекундные источники излучения с длинами волн 193 нм (экцимерный ArF-лазер), 355 нм (твердотельный Nd:YAG-лазер), 510 нм, 578 нм (лазер на парах меди) наиболее эффективны для реализации метода прямого лазерного наноструктурирования, поскольку позволяют обрабатывать практически любые материалы как в воздухе, так и в газовых смесях, контролировать параметры поверхностных структур, а также являются не дорогими, надежными и достаточно простыми в эксплуатации.
- Новый метод увеличения длительности импульсов излучения эксимерных лазеров, основанный на накачке активной среды в режиме периодически затухающего напряжения на разрядном промежутке. Экспериментальные зависимости энергии и длительности лазерного излучения электроразрядного KrF-лазера с максимальной выходной энергией до 30 мДж от параметров напряжения накачки, состава и давления газовых смесей в разрядном промежутке показали возможность увеличения длительности лазерных импульсов с 15 нс до 45 нс не приводя к существенным потерям выходной энергии лазера.
- Экспериментальная установка для облучения материалов одним или двумя последовательно синхронизованными пучками импульсно-периодических ArF-, Nd:YAG- лазеров или лазера на парах меди с длительностью импульсов от 5 до 20 нс и плотностью энергии до 10 Дж/см<sup>2</sup>, а также возможностью регулировать время задержки между импульсами и число лазерных импульсов



в заданных пределах как в неподвижном пятне, так и при его сканировании по поверхности.

- Экспериментальная установка, демонстрирующая возможность прямого наноструктурирования поверхности германия, никеля, силицида платины, нитрида кремния, нержавеющей стали и титана при многократном облучении ArF-лазером, позволила обнаружить эффект увеличения характерного периода образующихся нанорельефов при возрастании лазерной интенсивности.
- Обнаруженные с использованием методов атомно-силовой микроскопии в зоне облучения поверхности твердых тел наносекундными лазерными импульсами с длинами волн 193 нм, 355 нм, 510 нм и 578 нм микро- и субмикронные структуры могут иметь волнообразную и выпуклую форму, а также форму периодических структур с периодом порядка одного микрона и наноструктур пирамидальной формы, а также обнаружены наноструктуры необычной формы - в виде гексагональных ячеек на германии и в виде эллиптических нанократеров на нержавеющей стали.

Разработанная автором экспериментальная установка может применяться для облучения практически всех видов материалов одним пучком наносекундных лазеров на длинах волн 193 нм, 355 нм, 510 нм и 578 нм в широком диапазоне изменения числа импульсов и плотности энергии лазерного пучка. Она позволяет производить обработку с высоким локальным воздействием в пределах произвольно заданных очертаниях обрабатываемой поверхности.

Обработанная методом прямого лазерного наноструктурирования поверхность может проявлять уникальные свойства, например, увеличить адгезионные свойства поверхности для повышения прочности шва при диффузионной сварке, сгладить поверхность для уменьшения трения подвижных частей в машиностроении. В энергетике применение структурированных каталитических мембран из диоксида циркония в топливных элементах приводит к увеличению их эффективности.

Предложенный и исследованный в диссертации метод увеличения длительности излучения позволяет снизить пиковую интенсивность и улучшить качество оптического пучка эксимерных лазеров.

Основными преимуществами предложенной установки являются: использование недорогих, надежных и простых в использовании наносекундных лазеров, стабильность и управляемость характеристик лазерных источников, возможность обработки образцов как в воздухе, так и в газовых смесях. Применение в данной установке прецизионных подвижных столиков позволяет проводить облучение больших площадей путем сканирования лазерного луча по поверхности с заданной скоростью. Также, реализована возможность воздействия на поверхность двумя последовательно следующими лазерными импульсами с разной длиной волны и регулируемым временем задержки.

Результаты настоящей диссертационной работы были использованы при разработке научно-методического материала к курсу лекций «Введение в теоретические основы наноструктурирования поверхности материалов» для студентов старших курсов и аспирантов, а также «Лабораторная практическая работа по прямому лазерному наноструктурированию поверхности материалов». Данные материалы были включены в учебные программы высшего профессионального образования и НОЦ в рамках выполнения ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы, ГК № 02.740.11.0411

Результаты диссертационной работы и созданная экспериментальная установка для получения микро-, субмикро- и наноструктур при облучении поверхности твердых тел наносекундными лазерными импульсами использованы в ФГБУН Российской академии наук: Институте электрофизики и электроэнергетики РАН, Институте общей физики им. А.М. Прохорова РАН, ОАО «Российские космические системы», Институте электрофизики УрО РАН, Институт сильноточной электроники СО РАН, АО «Ордена Ленина Научно-исследовательский и конструкторский институт энерготехники им. Н.А. Доллежала».

Достоверность и обоснованность научных положений обеспечивается большим объемом накопленных экспериментальных данных, стабильностью параметров и воспроизводимостью результатов измерений. Все экспериментальные данные получены с использованием современных измерительных средств. Опубликованный материал достаточно полно отражает содержание диссертации. Все основные результаты диссертационной работы получены лично автором или при его непосредственном участии.

Личное участие заключается в обосновании возможности использования наносекундных лазеров при реализации метода прямого лазерного наноструктурирования поверхности твердых материалов.

Автор принимал непосредственное участие в разработке конструкции и создании уникальной экспериментальной установки, лично проводил эксперименты по получению и исследованию субмикро и наноструктур на поверхности твердых тел путем многократного облучения одним лазерным пучком при неподвижном пятне облучения и сканировании пучка по поверхности. Для улучшения параметров установки и расширения ее функциональных возможностей им были реализованы новый метод увеличения длительности импульсов излучения лазеров и синхронное облучение сдвоенными лазерными импульсами, между которыми регулировалось время задержки в заданных пределах.

Автор принимал непосредственное участие в постановке конкретных задач исследований в обработке, научном анализе и интерпретации полученных экспериментальных данных.

По теме диссертационной работы автором опубликовано 13 научных работ, из которых 5 в рецензируемых журналах, из списка ВАК.

Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на научных семинарах Института электрофизики и электроэнергетики РАН, Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН, АО «НИКИЭТ» им. Н.А. Доллежала и ОАО "ОРКК"-«НИИ КП», а также на следующих международных конференциях: X International Conference Laser & Laser Information Technologies – ILLA&LTL 2009, Smolyan, Bulgaria, 2009; 7th International Conference on

Nanosciences & Nanotechnologies - NN10, Halkidiki, Greece, 2010; 29th International Congress on Applications of Lasers and Electrooptics, Anaheim, USA, 2010; 8th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies - NN11, Thessaloniki, Greece, 2011; 3rd International workshop on laser-matter interaction – WLMI 2012, Porquerolles, France, 2012; XIV Китайско-Российский Симпозиум "Новые материалы и технологии" г.Санья, Китай. 2017

## **ГЛАВА 1. МЕТОДЫ И УСТАНОВКИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ СУБМИКРО- И НАНОСТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)**

Нанотехнологии – это умение манипулировать материальными предметами, размеры которых лежат в диапазоне от одного до сотен нанометров. Материальные структуры с такими размерами, как правило, проявляют уникальные свойства и могут обеспечить значительное техническое и экономическое развитие при внедрении в различные области науки и техники. Например, в области энергетики они имеют следующее применение: освещение с низким энергопотреблением на основе твердотельных элементов, дисплей на жидких кристаллах, топливные элементы, хранение водорода, материалы для аккумуляторов, солнечная энергетика, катализ. Нанотехнологии могут стать основой революционных преобразований: создание и развитие приборов зондирования, технологии реабилитации и воспроизведения, сокращение вредных выбросов, технологии мембранного разделения, нанесение различных защитных покрытий, локализация радиоактивных отходов.

Важность нанотехнологий была признана многими правительствами развитых стран мира. В США в 2001 году была создана Национальная нанотехнологическая инициатива (NNI), которая координирует Федеральные наноразмерные исследования и разработки среди различных агентств. В России была принята и реализована Федеральная целевая программа «Развитие инфраструктуры наноиндустрии в Российской Федерации на 2008—2011 годы». С тех пор более 8,3 млрд. долларов было вложено в развитие наноиндустрии и нанотехнологии. Хотя наиболее перспективные исследования в области нанотехнологий фокусируются в основном на манипуляциях от нескольких десятков до нескольких сотен частиц или молекул, для реализации крупномасштабных проектов и коммерциализации продукции необходима возможность их достаточно простого расширенного воспроизводства. Решение

данной проблемы является наиболее актуальной задачей для быстрого развития nanoиндустрии и нанотехнологии.

### **1.1. Методы получения и исследования субмикро и наноструктур**

Тенденцией последних лет является сокращение размеров производимых изделий до субмикронного или даже нанометрового масштаба. В связи с этим происходит бурное развитие методологии и техники лазерной микро- и нанообработки. При этом ключевой проблемой является возможность преодоления дифракционного предела при фокусировке лазерного пучка до размеров менее 100 нм. Пространственное разрешение оптического изображения прямо пропорционально длине световой волны  $\lambda$ , поэтому для получения структур нанометрового масштаба достаточно широко применяются лазеры, генерирующие излучение в диапазоне вакуумного ультрафиолета (ВУФ). Однако ВУФ излучение интенсивно поглощается почти всеми материалами. Оптика и фотомаски, работающие в ВУФ диапазоне спектра, являются слишком дорогими и легко разрушаются под действием лазерного излучения. Это стимулирует необходимость поиска и развития эффективных методов получения субмикро- и наноструктур на поверхности материалов, не требующих применения фотомасок. Как следствие, было разработано множество различных методов получения субмикронных и наноструктур, в большинстве своем с использованием сканирующей зондовой микроскопии. Однако появились, и другие подходы к получению этих структур с применением лазерного излучения путем преодоления дифракционного предела. Далее будут рассмотрены различные методы усиления или фокусирования светового поля для получения структур субмикронного масштаба.

### 1.1.1. Шаблоны и маски для экранирования лазерного излучения

Как уже говорилось, ключевой проблемой является преодоление дифракционного предела при фокусировке лазерного пучка. В частности, было предложено локальное усиление светового поля в 1000 раз, которое было продемонстрировано на остриях кантилеверов [1]. Действительно, эксперименты показали, что при освещении острия наконечника сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) коротким лазерным импульсом могут быть сформированы наноструктуры с поперечными размерами значительно ниже 30 нм на поверхности исследуемого образца [2 - 4]. Однако в ходе дальнейших исследований было установлено, что данные структуры получаются в результате механического контакта между острием и поверхностью, а не от светового поля и индуцированных им эффектов, таких как испарение или образование плазмы. Данные структуры получались вследствие теплового расширения наконечника из-за поглощения лазерного излучения. Так как тепловое расширение наконечника может составлять несколько нанометров, эта система не очень подходит для поиска свето-индуцированных эффектов [5,6]. Однако нет никаких привязанных к наконечнику ограничений по геометрии, поэтому можно использовать и другие способы.

Одним из способов получения структур является применение шаблонов и масок на поверхности облучаемого образца или около него [7,8]. Данный метод основывается на эффекте ближнего поля. Ближнее поле позволяет получать разрешение гораздо меньше дифракционного предела путем помещения диафрагмы с маленькой апертурой между областью засветки и источником излучения. Если установить расстояние между областью засветки и апертурой намного меньше длины волны падающего излучения, то разрешение будет обусловлено размерами апертуры. Сканирующая микроскопия ближнего поля (СМБП) использует данный эффект. Полый оптический волновод с маленькой апертурой на конце используется для подвода лазерного излучения к поверхности материала. Благодаря усилению лазерного излучения на конце наконечника

система СМБП может создавать модификации на поверхности различных материалов. Однако внедрение данного способа в масштабное промышленное производство является достаточно проблематичным из-за слишком дорогого и крайне сложного оборудования для контроля дистанции между наконечником и поверхностью, а также низкой пропускной способности света через малый диаметр оптоволоконна.

Тем не менее, для использования этого эффекта был предложен другой подход, связанный с нанесением наноразмерных частиц (сфер) на поверхность твердых подложек [9]. При облучении таких образцов лазерным излучением частицы играют роль оптических линз, создавая эффект ближнего поля под частицами, и усиливая излучение на поверхность за счет локальной фокусировки.

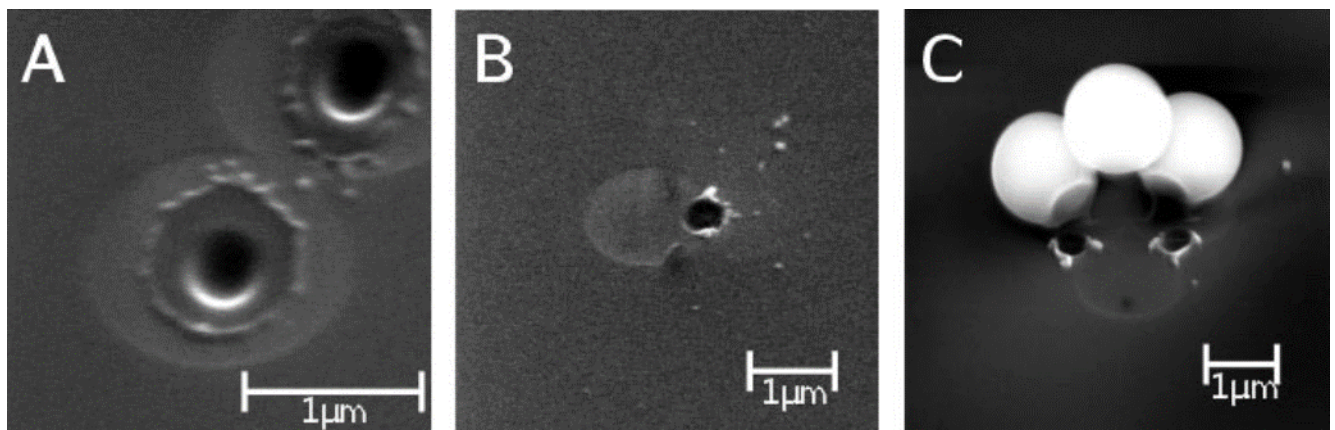


Рисунок 1.1 – Изображение кратеров, полученных с использованием масок в виде шариков полистирола, нанесенных на поверхность, под воздействием фемтосекундного лазерного излучения. А – нормальное облучение, В – облучение под углом  $45^\circ$ , С – облучение снизу.

Была продемонстрирована возможность использования эффекта ближнего поля, создаваемого мелкими частицами для получения отверстия на поверхности кремния, рисунок 1.1. Несмотря на то, что теоретические расчеты поля вблизи этих частиц были выполнены в свободном пространстве, в условиях пренебрежения влиянием поверхности и с учетом тепловой диффузии, удалось смоделировать форму получаемого отверстия. Исходя из формы этих отверстий, можно сделать вывод о наличии ближнего поля мелких частиц [10]. Однако для более мелких



частиц и высокого коэффициента преломления поверхностей не применима модель расчета свободного пространства. Для этого необходимы более точные расчеты, которые учитывают влияние подложки. Кроме того, принятие во внимание систематических изменений оптических свойств подложки обеспечит более полное понимание влияния подложки на распределение ближнего поля вокруг частицы [1,6].

Таким образом, коллоидные частицы могут применяться на различных материалах, включая полимерные, биологические и полупроводники. При применении контролируемого депонирования коллоидной суспензии возможно нанесение изолированных сфер полистирола в любой желаемой концентрации на подложку для создания единичного отверстия. Другой возможный вариант, ведущий к получению большого массива отверстий вместо единичных, является 2D коллоидное нанесение монослоя, выполняющего роль фокусирующей маски [11-13]. Такой процесс позволяет структурировать большую область подложки за один выстрел лазера, получая до 1 млн. отверстий за раз.

Для получения поверхностных структур может быть использовано сфокусированное лазерное излучение, спроецированное через маску-трафарет (проекционный метод) [14,15], что внешне напоминает химическое травление.

### **1.1.2. Метод интерференции лазерных пучков на поверхности материала**

Метод модификации материалов, который позволяет получать субмикронные периодические структуры с размерами менее 1 микрона, основан на воздействии нескольких когерентных пучков ультрафиолетового (УФ) лазерного излучения, которые интерферируют на поверхности облучаемого материала. Создание таких структур имеет большой интерес как фундаментального, так и прикладного характера [14-19,20-22]. Из фундаментальных направлений можно выделить получение структур из полупроводниковых материалов с характерными

размерами менее 50 нм. Эти структуры получают с помощью лазерного излучения при реализации нелинейных механизмов модификации [23]. Из множества прикладных направлений стоит отметить создание фазовых масок в прозрачных диэлектриках, брэгговских волоконно-оптических и планарных отражателях с различными спектральными характеристиками [23].

Исследуются два направления реализации метода интерференционной лазерной модификации: многоступенчатое, при использовании фоторезиста с последующим полным циклом проявления и травления (литографические технологии) [16,17,25], и одноступенчатое, при прямом воздействии лазерным излучением. В первом случае применяются непрерывные и импульсные источники лазерного излучения, а во втором варианте используют мощные импульсные лазеры [25-28]. Как было сказано ранее, в большинстве случаев используется фемтосекундное излучение. Одним из наиболее распространенных применений является изготовление голографических решеток, рисунки 1.2 и 1.3.

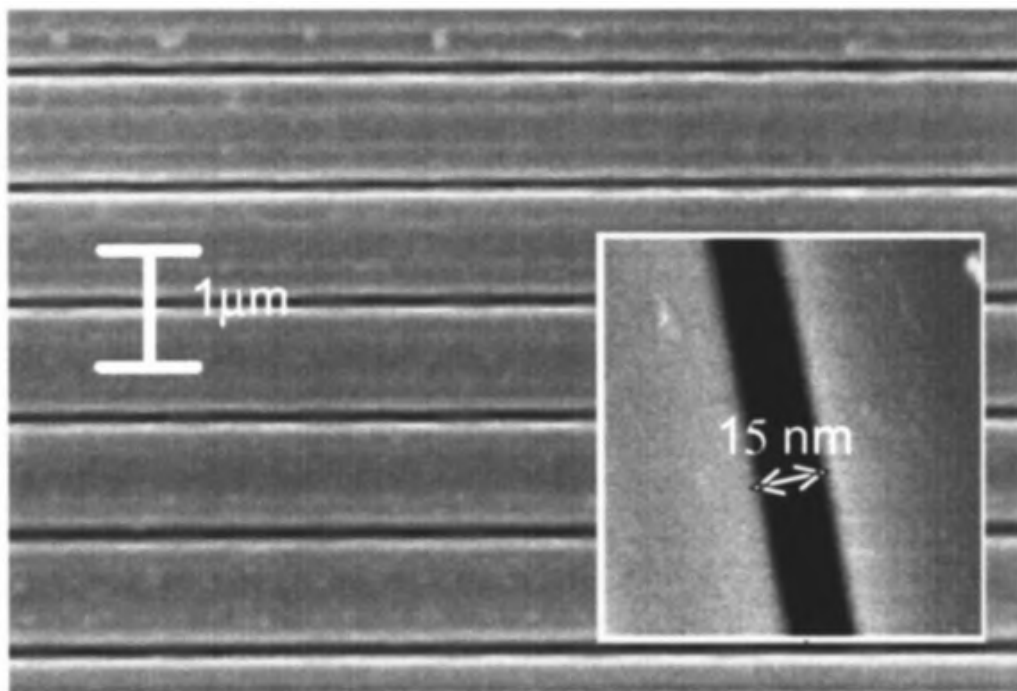


Рисунок 1.2 – FE-SEM изображение одной решетки, модифицированной при энергии импульса 80 мДж и угле облучения 45 градусов. Периодические длины 15 нм в ширину и плато 1 мкм.

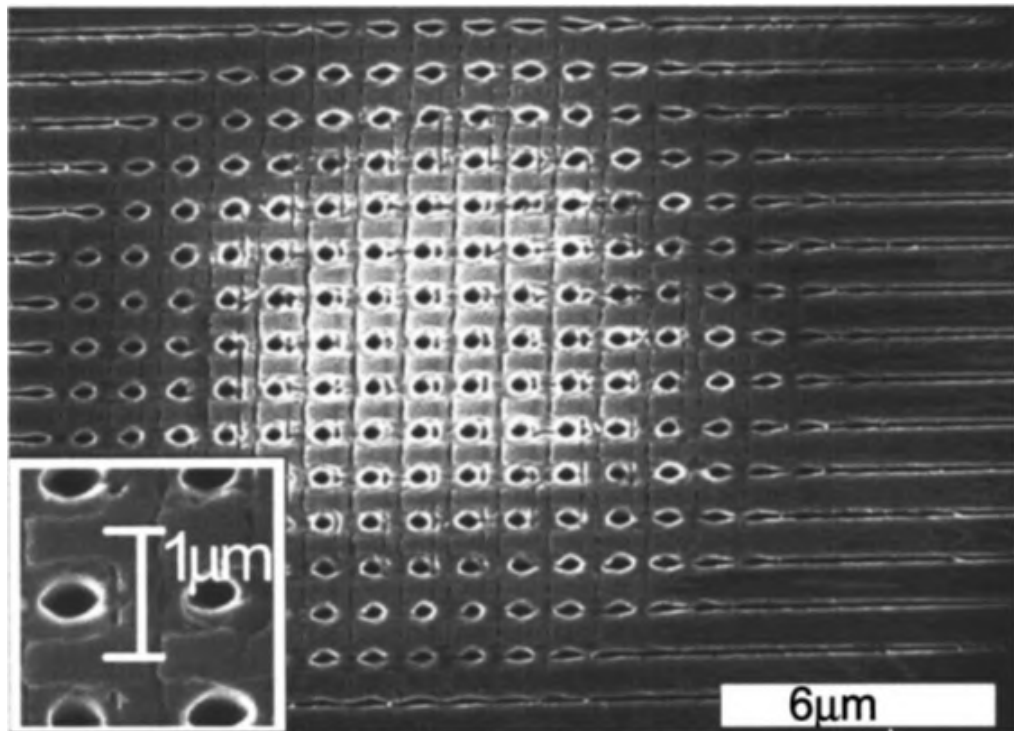


Рисунок 1.3 – FE-SEM изображение скрещенных решеток, облученных двойной экспозицией. Двойная решетка модифицирована при энергии первого импульса 40 мДж (вертикальный рисунок) и второго импульса 80 мДж (горизонтальный рисунок).

Другим подходом к изготовлению структур субмикро- и нанометровых размеров является процесс с использованием оптической силы вблизи области действия резонансного лазерного излучения на пучки атомов. Атомы организуются в структуры субволновых длин в процессе нанесения покрытий на подложку [29]. Сразу над подложкой находится массив "атомных линз" (рисунок 1.4). Образованные лазерным лучом стоячие волны лазерного поля фокусируют атомы в мелкие области, чтобы создать желаемый рисунок или узор. Этот подход был исследован в экспериментах по осаждению натрия [29,30]. В отличие от двухэтапного литографического процесса, в котором шаблон маски переносится на поверхность для защиты и последующего травления незащищенной области, этот метод непосредственно осаждает нужные структуры на поверхность.

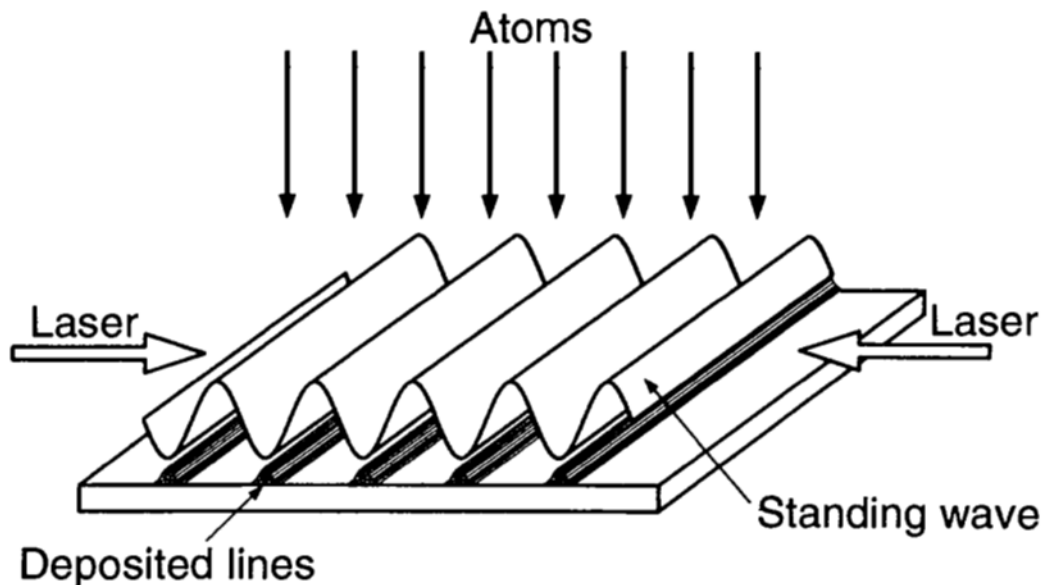


Рисунок 1.4 – Стоячие волны лазерного поля представляют серию цилиндрических линз для атомов хрома, которые фокусируют атомы в линии нанометрового размера при их осаждении на подложку.

### 1.1.3. Метод совмещения лазерного пучка с зондом атомно-силового микроскопа

Импульсные лазеры используются для улучшения процесса печати в нанолитографии. По сути, производится нагрев полимерной пленки с помощью импульсного лазера одновременно с импринтингом [31]. Применение импульсного лазерного облучения в сочетании со сканирующим зондовым микроскопом (СЗМ) является весьма инновационным подходом для реализации механизмов наноструктурирования. Однако сами механизмы в процессе модификации импульсным лазером – СЗМ могут быть достаточно сложными [32-35].

Были сообщения об экспериментах по модификации поверхности с применением техники атомно-силовой микроскопии при комнатной температуре, а именно легированного сканирующего зонда нанолитографии (ЛСЗН) [33]. В эксперименте была использована подложка из монокристаллического кремния и

зонд (кантилевер) из нитрида кремния с золотым покрытием рисунок 1.5. Предполагалось, что в ходе процесса модификации приложенное напряжение, получаемое во время записи, будет определяющим для формирования наноструктуры. Процесс записи требует значительного вклада тепловой энергии для различных систем бинарных материалов, поэтому также производился подогрев подложки. Однако было обнаружено, что локализованный вклад тепловой энергии, вырабатываемой трением, сыграл важную роль, но оказался недостаточным [36]. Нагрев подложки может дать только ограниченную температуру среды, не повреждая систему АСМ. Применение импульсного лазера помогло в решении данной проблемы. Лазерный луч напрямую проецировался на плоскую сторону кантилевера (рис. 1.5.), чтобы обеспечить вклад тепловой энергии.

Существует два основных преимущества лазерной оптической системы для подсветки. Во-первых, установка в систему двойного спин аттенюатора обеспечивает легко управляемую выходную мощность лазерного излучения. Во-вторых, диаметр выходного пучка лазерного пятна можно сфокусировать в 10 мкм с помощью линзы объектива. Этот остро сфокусированный лазерный луч может обеспечить высокую степень локализации зоны нагрева без внесения помех в работу пьезоэлектрических датчиков АСМ.

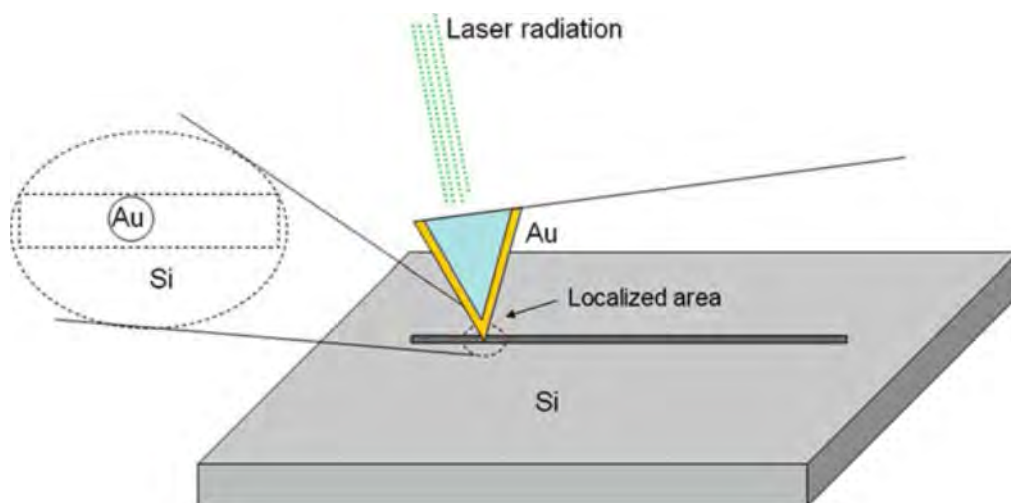


Рисунок 1.5 – Схематическое изображение совмещения иглы кантилевера АСМ и лазерного излучения.

### 1.1.4. Метод прямого лазерного субмикроскопирования и наноструктурирования

В ранее описанных работах по наноструктурированию с помощью лазеров для пространственной модуляции распределения падающей интенсивности с характерными нанопериодами использовались маски в виде проецируемых на поверхность шаблонов [7,8], либо экранирование поверхности от падающего излучения микро- или наночастицами [2-6, 9-13], либо интерференция двух или более лазерных пучков на поверхности или в объеме материала [14-31]. Применялась также комбинация лазерного пучка с иглой атомно-силового микроскопа, что позволяло последовательно индуцировать изменение рельефа материала в ряде поверхностных областей с наноразмерами [32- 36].

Наиболее перспективным с точки зрения простоты и надежности осуществления является метод прямого лазерного наноструктурирования [37-39]. Термин «прямое» означает здесь, что такое наноструктурирование рельефа поверхности происходит наиболее просто – без использования каких-либо масок, одним лазерным лучом, как показано на рисунке 1.6.

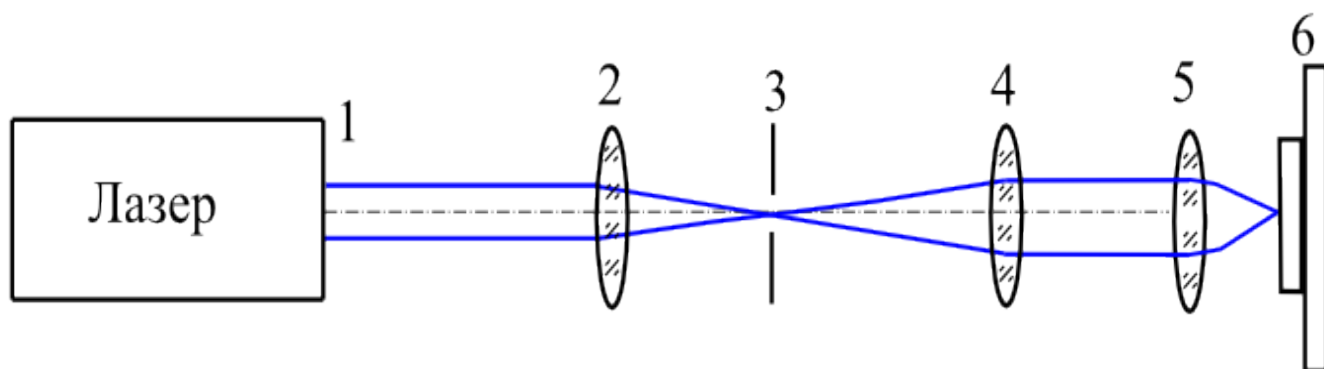


Рисунок 1.6 – Схематическое изображение прямого лазерного наноструктурирования. 1- лазер, оптический тракт, состоящую из конденсора 2, диафрагмы 3 и проекционных объективов 4 и 5, 6 – облучаемый объект.

Такой метод представляется существенно более простым и гибким, поскольку, с одной стороны, при использовании одного лазерного пучка малых размеров позволяет достичь высокой локальности воздействия, соответствующей размерам отдельного лазерного пятна (например, около 100x100 мкм) и шагу его сканирования по поверхности (например, порядка 1 мкм). В то же время сканирование пучка по поверхности с высокой частотой повторения импульсов излучения открывает возможность наноструктурировать достаточно большие протяженные площади поверхности в пределах границ произвольных очертаний с высоким пространственным разрешением.

В отличие от наноструктурирования материалов с помощью электронных или ионных пучков частиц [40,41] в таком методе не требуется помещения самого пучка энергии и облучаемого образца в специальную вакуумную камеру, также отпадает необходимость в мероприятиях по обеспечению радиационной безопасности персонала.

В последние годы находят применение лазеры с пико- и фемтосекундными длительностями импульса. Основное количество работ по лазерному наноструктурированию было выполнено ранее главным образом с применением пико- и фемтосекундных лазеров [42-52].

На рисунке 1.7 представлена общая схема установки для микро- и наноструктурирования поверхностей на основе фемтосекундного Ti:sapphire лазера (Авеста Проект) с линейно поляризованным излучением основной частоты (центральная длина волны  $\lambda \sim 744$  нм, ширина на полувысоте  $\sim 12$  нм) в TEM<sub>00</sub> моде (размер пучка на уровне W1/e  $\sim 8$  мм) с длительностью импульсов  $\tau_{\text{las}}$  (FWHM) 100±10 фс (перед линзой), энергией до 6 мДж и частотой следования 10 Гц. Которая была использована в работе [37] и наглядно иллюстрирует системы на основе пико- и фемтосекундных лазеров. На рисунке 1.8 показаны СЭМ изображения прямого лазерного микро- и наноструктурирования с помощью этих лазеров.

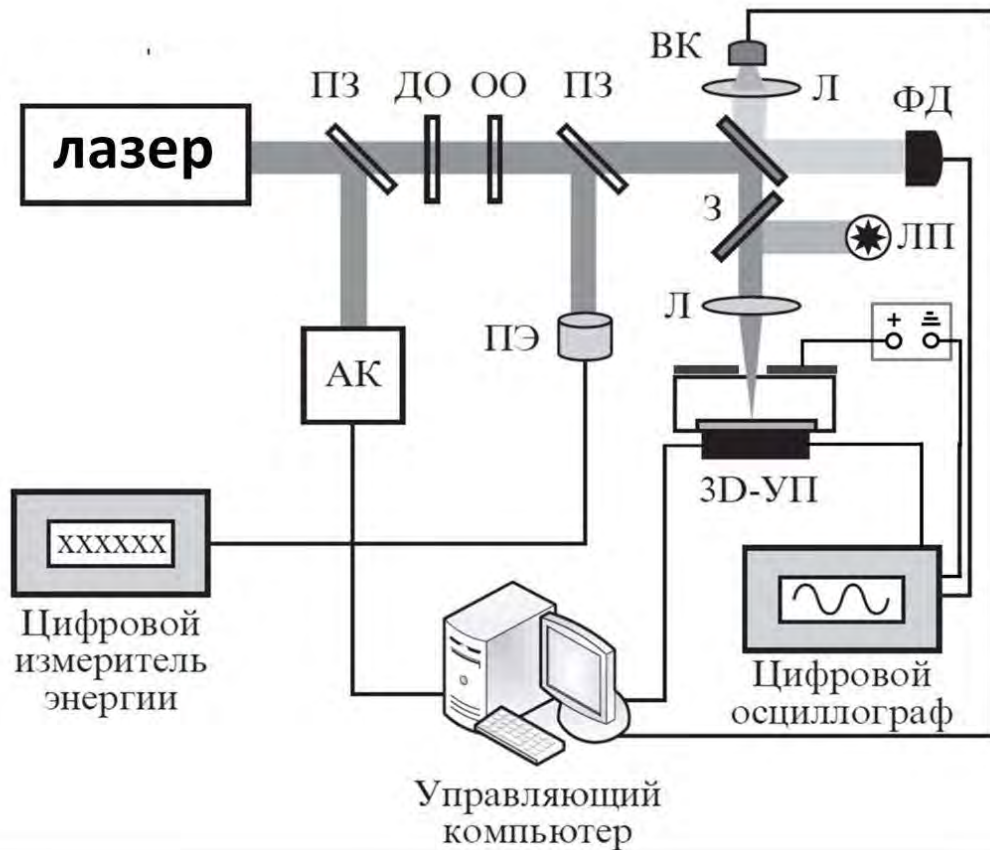


Рисунок 1.7 – Показана экспериментальная установка для нано- и микроструктурирования поверхностей и измерения электронной эмиссии. ПЗ – полупрозрачное зеркало; ДО, ОО – дифракционный и отражательный ослабители; АК – автокоррелятор; ФД – фотодиод; ВК – видеокамера; ПЭ – термоэлектрический измеритель энергии, З – зеркало; Л – линза; ЛП – лампа подсветки; 3D-УП – моторизованная трехмерно-подвижная управляемая подставка.

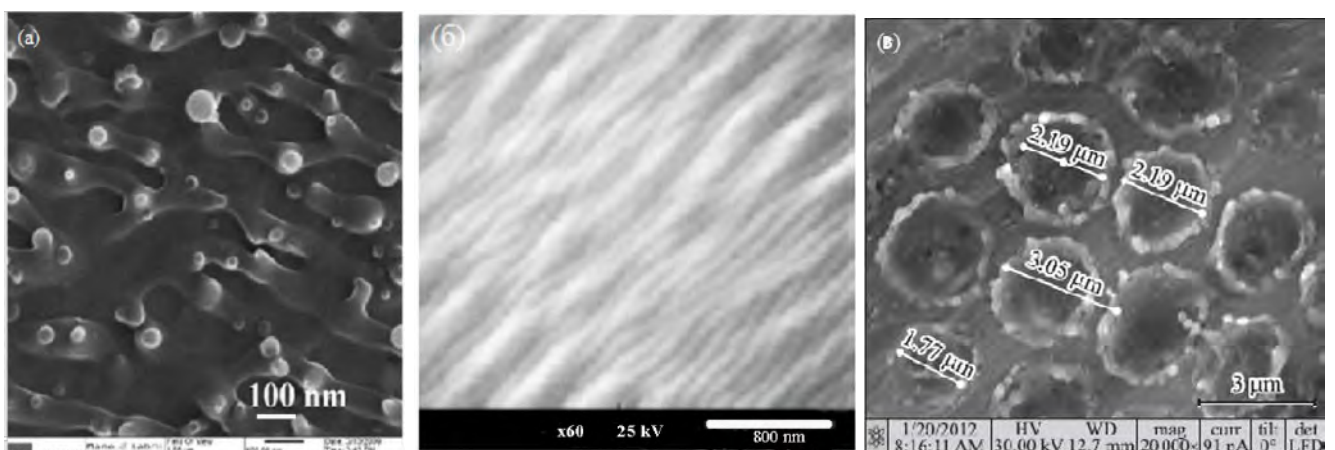


Рисунок 1.8 – СЭМ изображения модификации поверхности методом прямого лазерного наноструктурирования.



Однако на сегодняшний день эти лазеры все еще имеют высокую стоимость и недостаточно широко распространены. Для практических применений представляло бы интерес использовать при наноструктурировании гораздо более дешевые и более простые в эксплуатации наносекундные лазерные источники. Поэтому, создание наносекундной лазерной установки является крайне важным для возможности ее использования в технологическом процессе ряда приложений, что и предлагается осуществить в данной работе.

Получение микро-, субмикро- и наноструктур при лазерной обработке сопровождается рядом процессов. Это и фазовые переходы (плавление, испарение), и всевозможные виды эмиссий (термоэлектронная, термоионная, десорбция газа, эмиссия нейтральных атомов), и термомеханические эффекты (тепловое расширение, термонапряжения), и структурные изменения (рекристаллизация, аморфизация, закалка стали) [49-53]. Основными физическими механизмами образования субмикро- и наноструктур на поверхности твердого тела при ее облучении являются: плавление без интенсивного испарения [54-68], лазерное наноструктурирование без плавления [69-74], совместное действие плавления и испарения [75-79], нелинейная релаксация температурных напряжений, созданных лазерным нагревом [80-85]. Предполагая какой из этих процессов является преобладающим, можно разработать модель для оценки характерных параметров получаемых субмикро- и наноструктур [86-91].

### **1.1.5. Методы исследования субмикро и наноструктур**

Значительный прогресс в нанонауке и нанотехнологиях, достигнутый за последнее десятилетие, неразрывно связан с наличием и развитием большого числа сложных и очень точных физических методов исследования свойств наноматериалов [92,93]. Наряду с уже известными методиками, такими как дифракция рентгеновского излучения и нейтронов, рассеяние рентгеновского излучения, были развиты более современные методы - электронная микроскопия и

сканирующая зондовая микроскопия. Изучение наноматериалов заключается в определении не только размеров и форм, но также их атомной и кристаллической структуры и других важных особенностей. Познание наноструктур в деталях необходимо для понимания их фундаментальных свойств и изучения их функциональных и технических особенностей для внедрения в технологические процессы. В зависимости от уровня сложности могут быть исследованы кристаллическая структура, микроструктура, структура на атомарном уровне и электронная структура.

На сегодняшний день имеется довольно широкий выбор мощных экспериментальных методов, позволяющих изучить структурные и поверхностные свойства наноструктур и материалов непосредственно либо косвенно. Такими методами являются спектроскопия поглощения рентгеновских лучей, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, дифракция рентгеновского излучения, инфракрасное поглощение и рамановское рассеяние света, атомно силовая микроскопия, сканирующая туннельная микроскопия, сканирующая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия [94-98]. Выбор метода осуществляется в зависимости от того, какую информацию необходимо получить. Некоторые из методов более чувствительны к структуре и морфологии, другие к структурному и элементному составу материала. Далее кратко рассмотрим основные методы изучения поверхностных структур и морфологии наноструктур материалов.

*Электронная микроскопия* позволяет провести исследование поверхности с атомарным разрешением, которое достигается за счет использования в электронных микроскопах электронов, имеющих меньшую длину волны, чем фотоны. Длина волны де Бройля для электронов с энергиями от 1 до  $10^4$  эВ составляет порядка  $1 - 10^{-2}$  нм. Электронная микроскопия делится на растровую (сканирующую) и просвечивающую (РЭМ (СЭМ) и ПЭМ)

*Растровая электронная микроскопия высокого разрешения* – один из методов, широко используемых для получения изображений морфологии проводящих и непроводящих материалов. Пространственное разрешение таких

микроскопов от 1 до 10 нм [99,100]. Разрешение также зависит от силы взаимодействия пучка и образца. Сканирование по поверхности исследуемого образца в таких микроскопах проводится пучком электронов с энергией  $\sim 50$  кэВ. Одновременно с ним производится детектирование обратных вторичных электронов, инициируемых сканирующим пучком. Энергия вторичных электронов, которые регистрируются, составляет менее 50 эВ. Эффективность эмиссии вторичных электронов напрямую зависит от химического состава, свойств и геометрии поверхности исследуемого образца [101]. Помимо высокого пространственного разрешения, преимуществом данного метода является возможность сканирования больших площадей. Методом РЭМ хорошо исследовать такие наноразмерные объекты, как наночастицы (нанопорошки), наностержни, нановолокна, нанотрубки, нанопроволоки, нанодиски, в том числе тонкие пленки, покрытия, наночипы, электролит-электродные структуры и многое другое. Можно проводить анализ изображений с получением численных данных о размерах и форме нанобъектов, степени их агломерируемости, структуры объема и поверхности образцов наноструктурированных материалов и т.д. [98-101].

*Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения.* Метод ПЭМ характеризуется еще более высоким пространственным разрешением структуры и элементного состава изучаемого образца [102]. В просвечивающем микроскопе пучок ускоренных высокоэнергетических электронов с энергией порядка 50-100 кэВ, проходит сквозь достаточно тонкий образец и происходит регистрация изменений в электронном пучке вызванных рассеиванием электронов образцом [103-105]. При таких энергиях электроны имеют длину волны около  $5,5-3,9 \cdot 10^{-3}$  нм. Получение изображений с помощью современных ПЭМ с разрешением порядка 0,2 нм для кристаллических образцов не составляет особого труда. Возможность фокусировки электронного пучка до диаметра 0,4 нм позволяет провести количественный химический анализ нанокристаллов. Данные о морфологии наноматериалов можно получить из разницы контрастов образца и фона, что очень важно для описания материала в диапазоне размеров от единичных атомов до сотен нанометров. Таким образом, можно утверждать, что ПЭМ

позволяет получить информацию о форме, размере, кристаллической структуре наночастиц и взаимодействии между ними [97,104]. ПЭМ наиболее часто используется при исследовании разных типов углеродных нанотрубок и графена [105].

*Сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ).* Сканирующая зондовая микроскопия включает в себя несколько методик: сканирующую туннельную микроскопию (СТМ), атомно-силовую микроскопию (АСМ).

*Сканирующая туннельная микроскопия* основывается на так называемом квантовом туннельном эффекте [106]. Первый СТМ в 1981 году изобрели Г. Биннинг (G. Binnig) и Г. Рорер (H. Rohrer), за что в 1986 году им была присуждена Нобелевская премия по физике [106,107]. По мере удаления от поверхности твердого тела в вакууме волновая функция электронов экспоненциально уменьшается. В том случае если к поверхности твердого тела подвести достаточно близко острие наконечника зонда (кантилевера) и приложить небольшое электрическое поле, то наложение волновых функций электронов атомов поверхности и атомов наконечника приведет к туннелированию электронов с поверхности на острие зонда. За счет регистрации туннельного тока при прикладывании постоянного напряжения в диапазоне 0,1-10 В можно построить отображение поверхности благодаря высокой чувствительности величины туннельного тока к расстоянию между острием и поверхностью твердого тела. Основываясь на данных, полученных при измерении вольтамперных характеристик, можно получить данные об электронной структуре поверхности. Если данную информацию дополнить результатами спектроскопических измерений, то в итоге мы получим информацию о топологии, а также химических и электронных свойствах поверхности. СТМ применяется при исследовании проводящих образцов или объектов на проводящих подложках. СТМ также может работать в различных средах: как жидких, так и газовых.

*Атомно-силовая микроскопия* основана на схожем с СТМ механизме, но в данном случае регистрируется не ток, а сила взаимодействия зонда с поверхностью твердого тела. Как известно, сила взаимодействия между двумя атомами на очень

близких расстояниях имеет отталкивающий характер, на больших - притягивающий. Величина силы, действующей на зонд, как и в случае с СТМ, напрямую зависит от расстояния между атомами наконечника зонда и атомами поверхности твердого тела. Острие наконечника зонда расположено на особом виде консольной балке (кантилевер – см. рис. 1.5.), которая способна изгибаться от сил взаимодействия между острием и поверхностью. Используя специальные высокочувствительные датчики, измеряется деформация кантилевера. После проведения с этими данными определенного рода преобразований воссоздается точная топография изучаемой поверхности в высоком разрешении. Наиболее часто используется растровая атомно-силовая микроскопия, что позволяет измерять магнитную, электрическую, фрикционную силу, межмолекулярные силы, жесткость и адгезию. АСМ позволяет проводить исследования как проводящих, так и диэлектрических материалов.

## **1.2. Электрофизические установки для получения наноструктур**

Современную науку о наноматериалах тесно связывают с такими областями, как физика, химия и биология. К этим связям можно отнести способы получения наноматериалов и синтеза наночастиц. Если обобщить существующие методы получения наноматериалов, их можно классифицировать как "сверху-вниз" или "снизу-вверх". С одной стороны, подход "сверху-вниз" основывается на удалении материала с низким объемом и размерами в масштабе десятков нанометров, данный подход чаще применяется в физических методах. С другой стороны, подход "снизу-вверх" основывается на получении материала из составляющих их молекул или атомов, этот подход чаще применяется в химических методах. В настоящее время разработано достаточно много различных методов получения наночастиц и материалов - как физических, так и химических. Есть так же разнообразные гибридные методы. Некоторые из этих методов были изначально разработаны для традиционных полупроводниковых технологий производства,

таких как нанолитография и осаждение, а потом нашли более широкое применение. Полупроводниковые технологии являются одной из главных движущих сил для нанопроизводства и nanoиндустрии. Ниже будут рассмотрены механизмы и установки по синтезу наночастиц и наноструктур.

### **1.2.1. Ионно-плазменные установки по нанесению наночастиц на поверхность твердых материалов**

Литография сфокусированным пучком - это процесс сканирования пучка электронов или ионов по поверхности с фоторезистом и создания структуры путем выборочной засветки и удаления фоторезиста. Этот метод может быть реализован на основе модифицированного электронного микроскопа. В электронно-лучевой (e-beam) литографии пучок электронов с высокой энергией используется для формирования узора наноструктуры на слое электронно-чувствительного резиста, такого как «полиметилметакрилат» (ПММА), с разрешением порядка 10 нм. Например, электронный луч может быть использован для получения электродных проемов с размерами 3-4 нм, если правильно подобрать дозу и время обработки [108]. Кроме того, высокая энергия электронного пучка также может быть использована для осаждения материала [109,110].

Литография сфокусированным ионным пучком (СИП, FIB), [111] является еще одним процессом нанесения рисунка с использованием ионного пучка. В основном, он используется в полупроводниковой промышленности для восстановления масок, модификации устройств и анализа. По сравнению с электронным пучком использование ионного пучка характеризуется более высокой чувствительностью электронно-чувствительного резиста к пучку, незначительным рассеиванием ионов в резисте и низким обратным рассеянием от подложки. Так как импульс ионов передается непосредственно атомам на поверхности образца и под поверхностью, то ионы с высокой энергией разрушают поверхность образца. Поэтому ионный пучок можно использовать в качестве точного ионного фрезерного инструмента [112,113]. При сканировании области поверхности с

одновременным воздействием молекул реактивного газа, таких как хлор, процесс травления ионным пучком в газовой среде имеет большую избирательность и протекает быстрее, чем распыление [114,115]. Ионный пучок также может быть использован для индуцированного осаждения материала [116].

Мягкая литография [117,118] применяется для изготовления конструкций штампов, пресс-форм и соответствующих фотошаблонов, сделанных из эластомерных материалов, особенно полидиметилсилоксана (ПДМС). Ранее мягкий литограф [117] представлял собой форму контакта, в котором используется печать высокого разрешения эластомерных штампов с химическими чернилами, способными образовывать самоорганизующийся монослой (self-assembled monolayer, SAM) на необходимой подложке. Однако позднее стали использовать ПДМС элементы в качестве оптических компонентов для нанесения упорядоченных структур в фоточувствительных полимерах [119]. ПДМС элементы служат в качестве маски, создавая интенсивное распределение ультрафиолетового (УФ) света, чтобы вспенить фотополимер, и помогают создавать 3D-пористые структуры.

Нанопечатная литография (NIL) может воспроизводить структуры размерами менее 10 нм с высокой производительностью [120,121]. В отличие от мягкой литографии нанопечатная литография использует жесткие формы (напр. Si, SiO<sub>2</sub>, и SiC), в которых содержатся частицы нанометрового масштаба. Их тиснят в полимерный материал и осаждают на подложку при контролируемой температуре и давлении. Нанопечатная литография до сих пор применяется в различных устройствах, например, в органических светоизлучающих диодах (OLED) [122], фотонных кристаллах [123], биологических сенсорах [123-125] и др.

### **1.2.2. Физико-химические установки по нанесению нанопокровтий**

Химическое осаждение из газовой фазы (CVD - Chemical vapor deposition) [126] - это сравнительно развитый процесс покрытия, который включает в себя

распад и химические реакции газообразных реагентов в активированной (тепло, свет, плазма) среде с последующим формированием стабильного твердого продукта. Он широко используется в керамической и полупроводниковой промышленности. CVD процесс включает в себя химические реакции в газовой фазе и на поверхности подложки, хемосорбции и десорбции. Для наноразмерных структур CVD процесс был использован для выращивания массивов углеродных нанотрубок [127,128] и ZnO нанопроводов [129] на подложках. Были разработаны несколько вариантов CVD процесса для использования более экологически чистых прекурсоров и облегчения химических реакций, например, осаждение из газовой фазы с помощью электростатического распыления (ESAVD), отложение химических паров при сжигании (CCVD), металлоорганическое осаждение химических паров (MOCVD), аэрозольное осаждение химических паров (AACVD). Также было показано, что сложные 3D наноструктуры могут быть получены с помощью пучков, индуцированных CVD процессом [130]. Физическое осаждение из газовой фазы (PVD) [131,132] - разновидность метода покрытия поверхности, в котором испарение производится посредством электронного луча, ионного луча, плазмы или лазера. Как показано на рисунке 1.9, материал испаряется под действием подводимой энергии и застывает на поверхности подложки. Отличие от CVD процесса состоит в отсутствии химических реакций, участвующих в данном процессе. PVD процесс, как правило, требует высоковакуумной среды, для того чтобы создать возможность испаряемому материалу добраться до поверхности подложки без вступления в реакцию с другими атомами в газовой фазе, и тем самым уменьшить загрязнение напыляемых пленок.





Рисунок 1.9 – Схематическое изображение физического осаждения из газовой фазы частиц на поверхность образца.

Нанолитография глубокого пера (DPN- Dip-pen nanolithography) (возможные варианты: нанолитографический метод погруженного пера, перьевая нанолитография) – техника на основе сканирующей зондовой микроскопии, сочетающая в себе прямую запись и мягкую литографию с высоким разрешением и регистрацией АСМ [133,134]. В методе используются "чернила", нанесенные на кончик иглы АСМ, для получения узора на поверхности. В отличие от методов сканирующей зондовой микроскопии глубокое перо - это литография прямой записи узоров, которая позволяет печатать на поверхности с помощью наконечников сканирующего зонда с разрешением менее 50 нм, при этом нет необходимости предварительной подготовки поверхности (например, ультрафиолетовым излучением, ионно- и электронно-лучевым облучением, неполярными растворителями) до процесса нанесения материала. Глубокое перо было применено в строительстве наномассивов биологических молекул, изучении локализованных поверхностных реакций с ферментами и при создании химических шаблонов для иерархической сборки.

Таким образом, из проведенного анализа литературы можно сделать следующие краткие заключения.

Большинство работ по прямому лазерному наноструктурированию было выполнено ранее главным образом с применением пико- и фемтосекундных лазеров. Однако для практического применения целесообразно рассмотреть возможность использования более доступных и простых в эксплуатации лазерных источников, каковыми являются наносекундные лазеры.

Обзор установок для получения субмикронных и наноструктур показал, что они могут быть условно разделены на две группы ионно-плазменные и оптико-химические установки. К их, общим недостаткам можно отнести, сложность и многокомпонентность, наличие вакуумных камер, дорогих и сложных в обслуживании лазерных источников, многостадийный процесс получения структур.

Были также рассмотрены методы и установки для исследования субмикронных и наноструктур, создаваемых на поверхности твердых тел. Наиболее широко применяется атомно-силовая и сканирующая электронная микроскопия.

Наиболее перспективным, с точки зрения простоты осуществления и достаточно широкого круга возможностей для достижения необходимого результата, является метод прямого лазерного наноструктурирования. Данный метод весьма эффективен в практической реализации, поскольку имеет лишь одну стадию – лазерное облучение поверхности интенсивностью достаточной для оплавления либо сублимации материала, по сравнению с многостадийными методами, рассмотренными выше. Нет необходимости организовывать радиационную безопасность персонала и специальные вакуумные камеры. При этом, использование одного лазерного пучка с малой площадью сечения позволяет достичь высокой локальности воздействия и возможности сканирования пучка по поверхности в пределах границ произвольных очертаний с высоким пространственным разрешением, определяемым длиной волны излучения.

### 1.3. Постановка задачи исследования

В связи с выше изложенным в диссертации было необходимо решать следующие задачи:

1. Обосновать целесообразность выбора источников лазерного излучения, которые в сочетании с использованием метода прямого лазерного наноструктурирования эффективны для формирования субмикро- и микроструктур с контролируемыми параметрами при облучении поверхности твердых тел.
2. Разработать и практический реализовать экспериментальную установку для получения и исследования субмикро и наноструктур при облучении поверхности твердых тел лазерным излучением наносекундной длительности.
3. Исследовать возможность увеличения длительности импульсов лазерного излучения с целью улучшения оптических характеристик эксимерных лазеров. Исследовать влияние напряжения накачки, состава и давления газовых смесей в разрядном промежутке на выходную энергию и длительность лазерного излучения.
4. Экспериментально исследовать возможность получения субмикро – и наноструктур на поверхности различных материалов таких как германий, никель, силицид платины, нитрид кремния, нержавеющая сталь, титан путем облучения одним пучком наносекундных лазеров на длинах волн 193 нм, 355 нм, 510 нм и 578 нм с числом импульсов облучения от 10 до 1000 импульсов и изменении плотности энергии лазерного пучка от 1 Дж/см<sup>2</sup> до 10 Дж/см<sup>2</sup>.
5. Провести анализ облученных поверхностей с использованием методов атомно-силовой микроскопии, выявить наиболее характерные формы и особенности условий формирования полученных структур в зоне лазерного облучения твердых тел.

## ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ПРЯМОГО ЛАЗЕРНОГО НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ

### 2.1. Определение наиболее эффективных источников излучения для реализации метода прямого лазерного наноструктурирования

В данном разделе рассматриваются некоторые процессы массопереноса, способные приводить к изменению поверхностного рельефа, на основе представлений о развитии лазерно-индуцированной неустойчивости рельефа поверхности. Как показано в работе [57] в отсутствие плавления материала, возможными процессами массопереноса являются индуцированные излучением испарение, травление и осаждение.

Для модификации свойств и рельефов поверхностей твердых тел широко применяется метод лазерной абляции, который иллюстрирует рисунок 2.1.

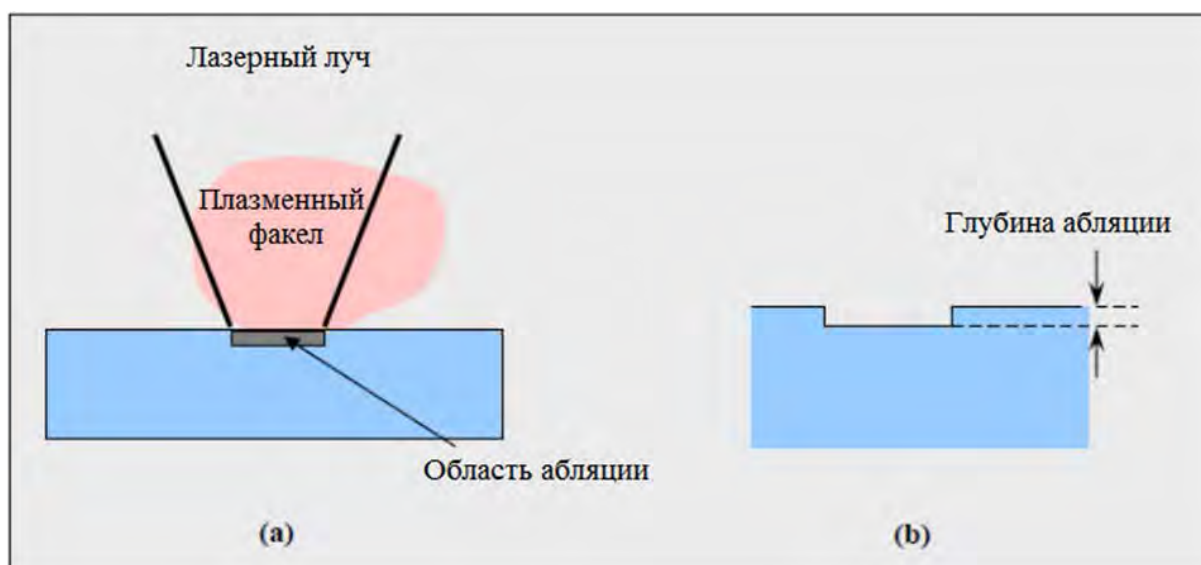


Рисунок 2.1 – Иллюстрация лазерной абляции.

Во время процесса абляции импульс лазерного излучения падает на высоко поглощающую поверхность. В результате быстрого нагрева и испарения материала образуется плазменный факел удаляемых молекул и частиц. После окончания

оптического импульса, тонкий слой материала удаляется с поверхности на глубину  $h$ :

$$h = L_1 \ln\left(\frac{F}{F_a}\right) \quad (2.1)$$

где  $L_1$  - глубина поглощения излучения материалом,  $F$  – плотность энергии лазерного импульса,  $F_a$  – пороговая плотность энергии, ниже которой процесс абляции прекращается [135].

Часть падающей лазерной энергии идет на нагрев материала. Даже в случае коротких импульсов излучения наносекундной длительности теплопроводностный перенос тепла в твердом теле имеет важное значение. Этот процесс определяется длиной тепловой диффузии  $L_T$ .

$$L_T = 2(\chi\tau)^{1/2} \quad (2.2)$$

за время длительности лазерного импульса  $\tau$ . Здесь  $\chi$  – температуропроводность материала.

Вначале мы изучим изменение рельефа поверхности в результате лазерной абляции из твердой фазы без плавления [74,86-89,91]. Примером такого воздействия может служить лазерная абляция графита, алмаза, алмазных пленок, некоторых полимеров и керамик. Для случая лазерной абляции из твердой фазы без плавления возможно образование структур в виде набора конусов, субмикронные размеры которых вдоль поверхности  $d$  превосходят длину тепловой диффузии

$$d > L_T \quad (2.3)$$

Для таких структур теплопроводностный перенос тепла вдоль поверхности несущественен.

Обсудим здесь изменение рельефа поверхности на примере алмазной пленки, испаряемой из твердой фазы в отсутствие плавления многократным импульсным воздействием излучения наносекундного F<sub>2</sub>-лазера, поскольку в этом случае есть возможность сравнения с данными экспериментов [57]. В этой работе на

облучаемой поверхности наблюдалось образование характерных субмикронных конусов – смотри рисунок 2.2.

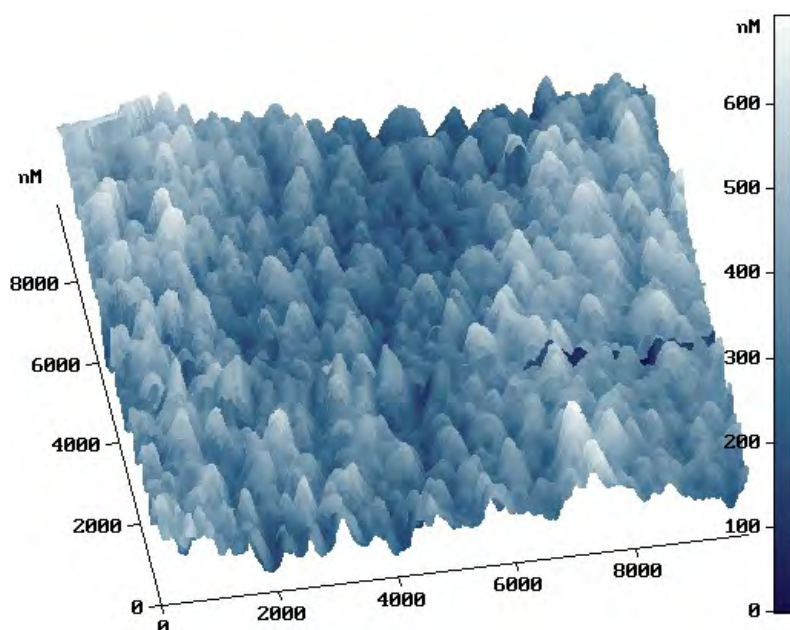


Рисунок 2.2 - Полученные с помощью атомно-силового микроскопа 3D-профили поверхности алмазоподобной пленки после облучения 100 лазерными импульсами с плотностью падающей энергии около  $3 \text{ Дж/см}^2$ . Видна шероховатость в виде плотно расположенных друг к другу наноструктур – выпуклостей с формой близкой к конусообразной, характерными латеральными размерами 200-600 нм и высоким аспектным отношением (около 1).

Подобные конуса, хотя и гораздо более крупных, чем в данном случае, размеров в несколько микрон и даже десятков микрон уже наблюдались ранее при многократном воздействии наносекундным излучением лазеров с длинами волн 157, 193, 248 и 308 нм на поверхность ряда полимеров.

Развитие конусов, как предполагалось в [73,136], инициируется неоднородностями материала – частицами с более высоким порогом абляции  $F_a'$ , чем у остального окружающего их материала  $F_a$ . Такие частицы могут изначально находиться в материале или на его поверхности до облучения, либо могут создаваться в ходе многоимпульсного облучения в результате индуцированных лазерным воздействием химических превращений. Эти субмикронные частицы и находятся в вершинах конусов. Плотность энергии для образования конусов

должна находиться в некотором диапазоне  $F_a < F < F_a'$ , иначе даже эти более устойчивые к абляции частицы будут удалены с поверхности. В нашем конкретном случае лазерной абляции алмазной пленки, которая, как известно, сопровождается графитизацией материала, роль таких частиц могут, по-видимому, выполнять нанообразования из так называемого «твердого углерода» - промежуточной фазы между алмазом и графитом.

Рельеф из конусов представляет собой пример самоорганизации профиля поверхности при лазерной абляции - после многих импульсов наклон поверхности самоподстраивается под падающий пучок, изменяя свой наклон таким образом, что плотность падающей лазерной энергии  $F$  становится в точности равной порогу абляции  $F_a(i)$  для боковых поверхностей конуса:

$$F = F_a(i) = \frac{A(i=0)F_a(i=0)}{A(i)\cos i} \quad (2.4)$$

Здесь  $A$  – поглощательная способность поверхности, зависящая от угла падения  $i$  пучка на боковую поверхность конуса – см. рисунок 2.3.

Как следует из простых геометрических соотношений,  $i$  является одновременно углом при основании конуса. Формула (2.4) означает, что абляция прекращается сама собой на конусной поверхности с таким углом  $i$  при основании конуса для данной плотности энергии  $F$ , даже при продолжении облучения импульсами с такой  $F$ . Хотя при этом абляция продолжается на участках поверхности с иными наклонами (для которых и угол падения иной) – это может быть базовая плоскость материала или поверхность других конусов с иными наклонами, для которых угол падения приходящего излучения меньше:  $i' < i$ .

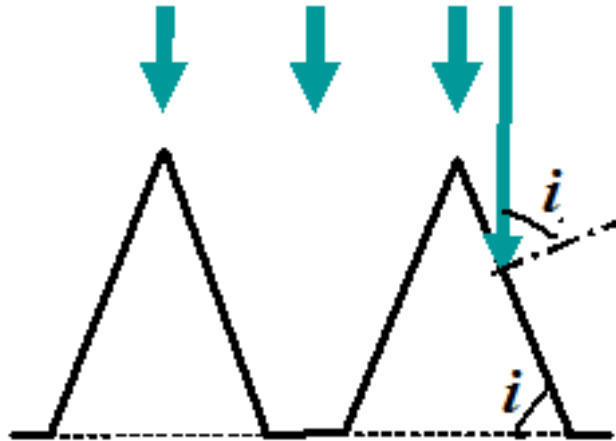


Рисунок 2.3 - Схема взаимодействия лазерного излучения с поверхностью, имеющей шероховатость в виде конусов. Угол  $i$  при основании конуса, как следует из простых геометрических соотношений, одновременно является углом падения излучения на боковую поверхность конуса.

Поскольку в рассматриваемом случае воздействия  $F_2$ -лазером образуются гораздо более мелкие (субмикронные) конуса по сравнению с наблюдавшимися ранее в отмеченных выше работах [73,136] конусами в несколько микрон и десятков микрон, то с практической точки зрения поиска условий получения именно нанорельефа, а не микрорельефа, интересно рассмотреть вопрос о факторах, определяющих минимально возможный размер конусов. Соотношение (2.4), подтверждаемое экспериментами [136] имеет смысл при выполнении двух условий:

$$d \gg \lambda \text{ и } d \gg L_T, \quad (2.5)$$

где  $d$  – размер конуса вдоль базовой поверхности материала,  $\lambda$  - длина волны лазерного излучения. Первое неравенство является условием применимости геометрической оптики, а второе обеспечивает различие в нагреве боковой поверхности конуса по сравнению с окружающей конус базовой плоскостью, за счет чего обеспечивается различие в скоростях абляции указанных поверхностей и тем самым - формирование конусов. Таким образом, минимальный размер конуса можно оценить из (2.5) как:



$$d_{min} > \max (\lambda, L_T) \quad (2.6)$$

Здесь  $\max$  обозначает максимальную величину из двух указанных. Как видно из этой формулы, для получения очень малых (в частности, субмикронных) конусов важны как короткая длины волны, так и малая длина тепловой диффузии. Это как раз имело место в эксперименте [57], где использовалась рекордно короткая длина волны  $\lambda = 157$  нм и материал, имеющий на высокотемпературной стадии нагрева весьма малую температуропроводность  $\chi$  порядка  $(1-3) \cdot 10^{-2}$  см<sup>2</sup>/с. Подстановка таких  $\chi$  и длительности импульса F<sub>2</sub>-лазера  $\tau = 20$  нс в (2.6) дает  $d_{min} > (280-490)$  нм. Такая простая приближенная оценка находится в неплохом соответствии с наблюдаемыми в эксперименте (см. рисунок 2.2) размерами конусов  $d = 200-600$  нм.

Условие (2.6) указывает, что получение субмикронных конусов при наносекундном облучении возможно и для других коротковолновых ВУФ-, и УФ-лазеров (например, с  $\lambda = 193, 355$  нм), а также для других материалов, обладающих на высокотемпературной стадии нагрева температуропроводностью  $\chi$  около  $(1-3) \cdot 10^{-2}$  см<sup>2</sup>/с и менее. В дополнение к рассмотренным выше алмазным пленкам, такими материалами могут быть графит, некоторые керамики и полимеры [88,91].

Получение субмикро- и наноструктур при лазерной обработке сопровождается рядом процессов. Лазерное излучение поглощается атомами обрабатываемого материала, переводя последние в возбужденное состояние. Часть выделяемой при релаксации энергии передается подложке, приводя к нагреву материала. Нагрев приводит к изменению фазового состояния. Механизм абляции зависит от скорости выделения тепла. При относительно медленном тепловыделении (соответствует нагреву непрерывным излучением или микросекундными и более длительными лазерными импульсами) переход из твердого состояния в газообразное может происходить в два этапа. Сначала при достижении температуры плавления твердая фаза переходит в жидкую, при дальнейшем нагреве наблюдается испарение жидкости.

При обработке импульсами наносекундного диапазона длительностей скорость нагрева может быть очень большой и температура жидкости быстро достигнет критической. Будет наблюдаться так называемый "фазовый взрыв" [137]. При достаточно большой интенсивности это приводит к образованию электронно-дырочных пар и переходу материала в плазменное состояние [138]. Роль последнего механизма усиливается при уменьшении длительности лазерного импульса. В случае наносекундных импульсов основными механизмами абляции служат поглощение лазерного излучения, глубина которого  $L_I$  не должна превышать нескольких микрон, и тепловое воздействие во время лазерного импульса, зона распространения которого также ограничена глубиной  $L_T$  в несколько микрон или меньше. Обычным условием для лазерной микрообработки является:  $L_I$  и  $L_T < 1$  мкм.

Формирование субмикро- и наноструктур на поверхности материала в значительной степени определяется процессом перехода из жидкого состояния в твердое. На ход этого процесса влияют такие параметры лазерного излучения, как длина волны, длительность, плотность энергии, частота следования импульсов. Из анализа влияния данных параметров, проведенного в [139], следует, что для формирования субмикро- и наноструктур важным параметром является время, в течение которого среда находится в жидком состоянии. При быстром охлаждении образуются условия для образования новых наноструктур [140]. Лазерная обработка материалов позволяет создавать условия, когда время перехода из твердого состояния в жидкое и обратно не превышает несколько десятков наносекунд.

Время кристаллизации расплава зависит от процессов выделения и переноса тепла внутри образца. Расстояние, на которое распространится тепло в образце, определяется в основном двумя факторами - глубиной проникновения излучения в вещество, которая зависит от длины волны, и теплопроводностью материала.

Как говорилось выше, длина термодиффузии  $L_T = (4\chi\tau)^{1/2}$  определяется температуропроводностью материала  $\chi$  и длительностью лазерного импульса  $\tau$ . Характерные значения коэффициента температуропроводности по данным из

работы [141] приведены в таблице 2.1. Для металлов коэффициент температуропроводности обычно лежит в диапазоне  $10^{-4}$  -  $10^{-5}$ , для диэлектриков -  $10^{-6}$  -  $10^{-7}$ , т.е. на порядок меньше. Соответственно за время нагрева лазерным импульсом длительностью 20 нс температура распространится на характерное расстояние порядка 2...3 мкм в металлах, а в диэлектриках - на 0.1...0.2 мкм. Длину термодиффузии для различных материалов см. в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Длина термодиффузии у различных материалов для длительности лазерного импульса 20 нс

Материал	Коэффициент температуропроводности $\chi$ , м <sup>2</sup> с	Длина термодиффузии $L_T$ для $\tau = 20$ нс, мкм
алюминий	$1.66 \times 10^{-5}$	2.6
золото	$1.27 \times 10^{-4}$	3.2
медь	$1.11 \times 10^{-4}$	3.0
серебро	$1.66 \times 10^{-4}$	3.6
титан	$9.3 \times 10^{-6}$	0.86
сталь	$4.1 \times 10^{-6}$	0.57
поликарбонат	$1.9 \times 10^{-6}$	0.38
ПММА	$1.44 \times 10^{-7}$	0.1
алмаз	$1.44 \times 10^{-7}$	3

Характерную глубину проникновения излучения в вещество можно определить, как  $L_I = 1/\alpha$ , где  $\alpha$  - оптический показатель поглощения. Типовые значения  $\alpha$  для ряда длин волн (по данным [142, 143]), приведены в таблице 2.2. Видно, что металлы имеют малую глубину проникновения, не превышающую десятых долей микрона для широкой области спектра, а глубина проникновения в диэлектрик сильно зависит от длины волны и уменьшается с укорочением  $\lambda$ .

Таблица 2.2 – Глубина проникновения излучения в материалах для разных длин волн.

Материал	Показатель поглощения $\alpha$ , см <sup>-1</sup> , для длин волн $\lambda$ , нм			Характерная глубина проникновения излучения $L_I$ , мкм, для длин волн $\lambda$ , нм		
	193	355	532	193	355	532
алюминий	$1.4 \times 10^6$	$1.5 \times 10^6$	$1.5 \times 10^6$	0.007	0.007	0.007
золото	$7.5 \times 10^5$	$6.5 \times 10^5$	$4.8 \times 10^5$	0.013	0.015	0.021
медь	$9.3 \times 10^5$	$6.7 \times 10^5$	$6.4 \times 10^5$	0.011	0.015	0.015
серебро	$7.6 \times 10^5$	$5.1 \times 10^5$	$7.3 \times 10^5$	0.013	0.02	0.013
титан	$1.07 \times 10^6$	$1.01 \times 10^6$	$7.9 \times 10^5$	0.009	0.009	0.012
полистирол	$4.3 \times 10^2$	<10	<10	43	>50	>50
ПММА	$2 \times 10^3$	<10	<10	6	>50	>50
алмаз	$2 \times 10^3$	<10	<10	6	>50	>>1

Из таблицы видно, что для металлов основным параметром, определяющим толщину расплава, является длительность лазерного импульса. Для получения структур с характерными размерами меньше нескольких микрон нужно использовать импульсы короче нескольких десятков наносекунд. Для диэлектриков при тех же длительностях импульса глубина расплава определяется в основном длиной волны излучения.

Как следует из формулы 2.1 эффективность абляционного процесса зависит от типа материала, длины волны излучения и плотности энергии лазерного импульса. При этом глубина абляции,  $h$  увеличивается с ростом плотности энергии лазерного импульса  $F$ . Характерные значения  $h$  и  $F$  для трех материалов при облучении однократным импульсом эксимерного лазера с длиной волны 193 нм приведены в таблице 2.3 [135].

Таблица 2.3 – Глубина абляции в разных материалах при облучении однократным импульсом эксимерного лазера с длиной волны 193 нм

Материал	Плотность энергии, Дж/см <sup>2</sup>	Глубина абляции, мкм
Полиэтилен	6	0,4
Алюминий	45	0,06
Нитрид бора	20	0,15

Из этой таблицы видно, что несмотря на меньший съём материала под действием лазерного импульса, металлы требуют более высокой плотности энергии по сравнению с пластиком и керамикой.

Для субмикроскопического и наноструктурирования практически всех материалов подходят импульсно-периодические ArF-лазер ( $\lambda = 193$  нм) и F<sub>2</sub>-лазер ( $\lambda = 157$  нм), генерирующие ВУФ излучение [88, 140, 144]. Однако излучение 157 нм сильно поглощается молекулярным кислородом в полосах Шумана-Ранджа, а также парами воды и другими примесями, содержащимися в окружающем воздухе. Из-за этого F<sub>2</sub>-лазер требует применения специальной откачиваемой и заполняемой молекулярным азотом оптической системы транспортировки пучка, что создаёт неудобства при его практической эксплуатации. К тому же, уровень выходной энергии и средней мощности у F<sub>2</sub>-лазера [145-152] на порядок ниже, чем у ArF-лазера.

Суммируя рассмотренные выше данные можно заключить, что для обработки поверхностей твердых тел методом прямого лазерного наноструктурирования наиболее эффективными являются лазеры генерирующие коротковолновое ВУФ-, и УФ- излучение в наносекундном диапазоне длительностей.

## 2.2. Импульсные наносекундные лазеры и их параметры

В этом параграфе дается краткое описание и приводятся технические характеристики трех импульсно периодических лазеров, генерирующих

наносекундное излучение с разными длинами волн, разработанных нами и выбранных для создания экспериментальной установки. При этом учитывалось, что они должны обеспечивать возможность изменения плотности энергии излучения в достаточно широком диапазоне и иметь выходную энергию (более 1 мДж) достаточную для обработки поверхностей [144,153-166].

### **2.2.1. Импульсный твердотельный Nd:YAG-лазер**

Импульсный твердотельный Nd:YAG-лазер HR2731 (Opotec Inc., USA) состоит из блока Opolette HR, контроллера, блока питания и охлаждающего устройства. Внешний вид устройства показан на рисунке 2.4 [144]. Модуль накачки 1 соединен с блоком питания 3, вырабатывающим импульсы тока для диодов накачки и напряжение для модулятора добротности, силовыми кабелями 5. Для термостабилизации Opolette HR используется охлаждающее устройство 4, подающее охлаждающую жидкость через трубки 6. Управление всеми частями лазера осуществляется от персонального компьютера по USB-кабелю через контроллер 2.

В Opolette HR располагается модуль лазера накачки, состоящий из твердотельного Nd:YAG лазера с диодной накачкой и модулятора добротности. Излучение с длиной волны 1.06 мкм через изолятор Фарадея и систему из двух зеркал направляется в параметрический осциллятор. В нем часть излучения преобразуется в электромагнитные колебания с большей длиной волны, которую можно менять в диапазоне от 2,7 до 3,1 мкм, и после поворотного зеркала выходит из лазера. Вторая часть проходит на кристалл второй гармоники, где частично преобразуется в излучение с длиной волны 532 нм. Далее оба пучка лучей (с длинами волн 1.06 мкм и 532 нм) направляются на кристалл третьей гармоники. После кристалла третьей гармоники присутствуют пучки лучей с длинами волн 1.06 мкм, 532 нм и 355 нм. Первые два пучка проходят через дихроичное зеркало и могут или выйти из лазера через соответствующий порт или поглощаются в специальной системе. Излучение с длиной волны 355 нм направляется системой из

четырёх зеркал на соответствующий выход. На рисунке 2.5 показана фотография интенсивности излучения твердотельного лазера.

К модулю лазера накачки подключен: блок питания двумя линиями, блок охлаждения с двумя патрубками и охлаждающей жидкостью, блок управления системой, подключаемой к компьютеру через USB.

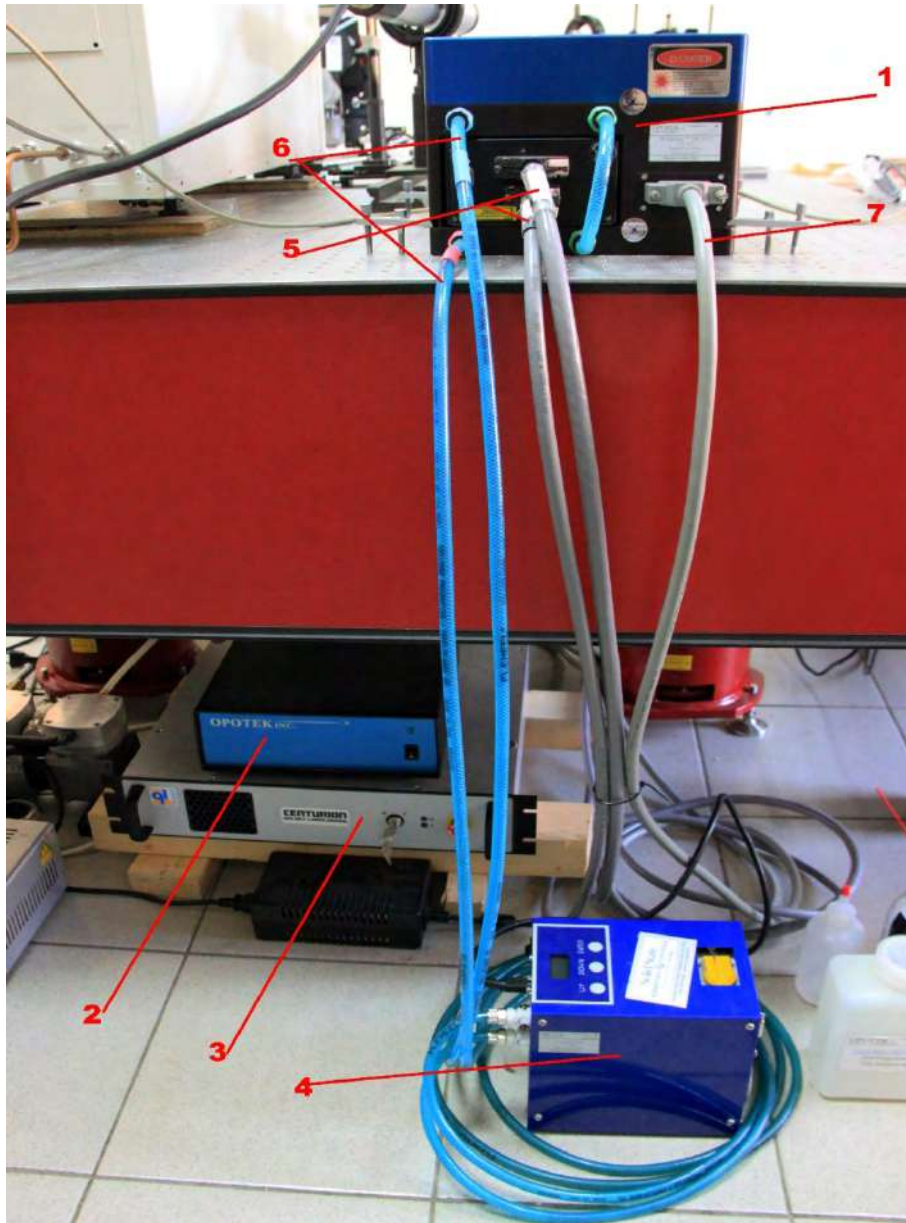


Рисунок 2.4 – Фотография твердотельного лазера HR2731. 1- лазерный модуль, 2- блок управления системой, 3- блок питания, 4- блок охлаждения, 5- силовые кабели подключения блока питания, 6- патрубки подключения охлаждающей жидкости, 7- кабель подключения блока управления.

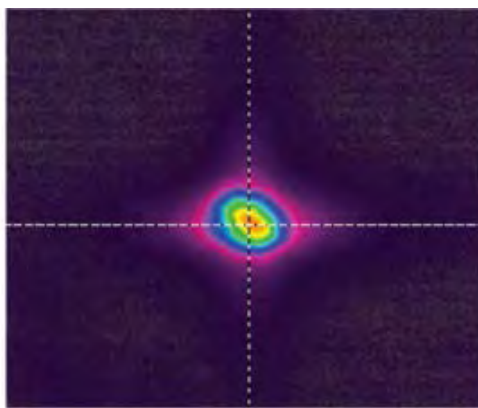


Рисунок 2.5 – Фотография интенсивности излучения твердотельного лазера

Импульсный твердотельный лазер HR2731 имеет следующие параметры:

- длины волн излучения - 355 нм и 532 нм;
- энергия в импульсе - до 8 мДж;
- частота следования импульсов - до 100 Гц;
- длительность импульса - 10 нс.
- размер пучка (диаметр) - 2-3 мм.
- расходимость излучения - 1-2 мрад
- мощность, потребляемая от сети – не более 300 Вт

### 2.2.2. Лазер на парах меди (ЛПМ)

Лазер на парах меди (ЛПМ), имеет уникальное сочетание характеристик, делающих его незаменимым в ряде областей науки и техники [153,167-177].

ЛПМ генерирует наносекундные импульсы в видимом спектральном диапазоне ( $\lambda=510$  нм), которое способно обрабатывать широкий круг материалов, включая керамику и металлы. Несомненным достоинством лазера на парах меди является высокая (десятки кГц) частота следования импульсов, что позволяет его применять для обработки сканирующим пучком поверхностей с большой площадью.



Традиционно в генераторах накачки лазеров на парах металлов в качестве коммутатора используют тиратрон или модуляторную лампу. Основным недостатком подобных систем накачки, основанных на газоразрядных приборах, является ограниченный срок службы коммутатора и как следствие необходимость его частой замены. В настоящей работе использовался лазер на парах меди на основе полностью твердотельной элементной базы с применением последовательно соединенных современных транзисторов IGBT [165-173].

Система накачки ЛПМ состоит из блока питания, составного высоковольтного коммутатора с блоком управления, магнитного компрессора, системы управления и контроля, активного элемента Kulon LT-10Cu и оптического резонатора (см. рисунок 2.6).

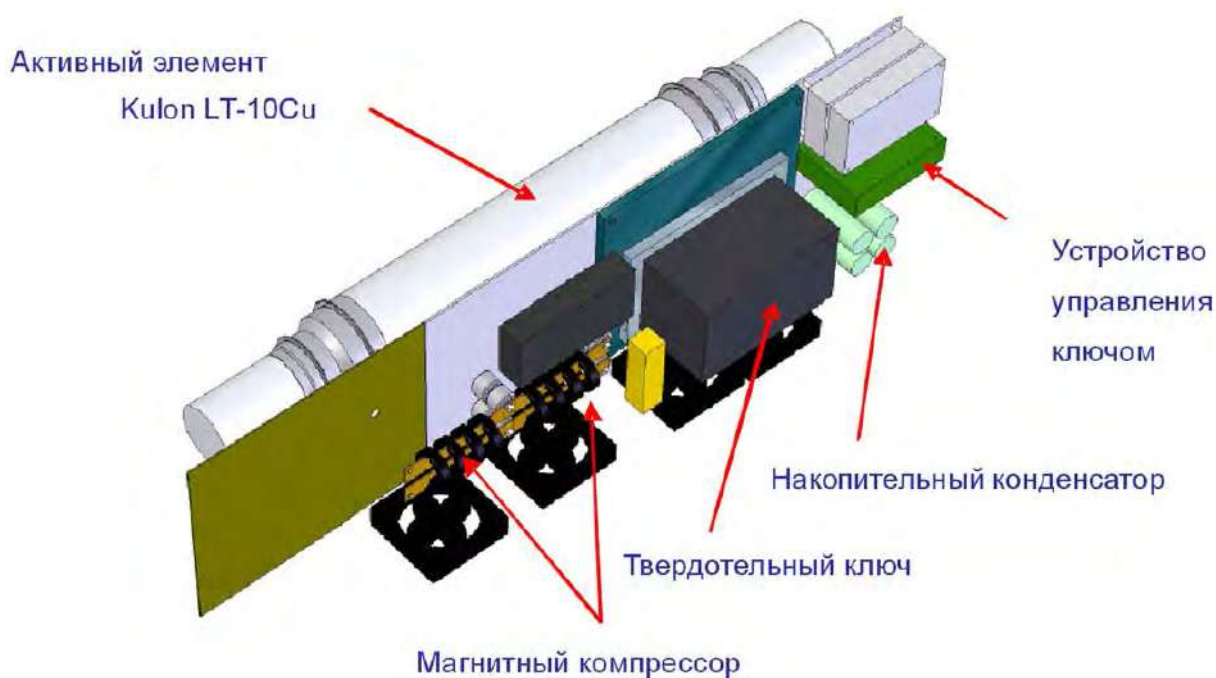


Рисунок 2.6 – Компоновка элементов генератора и активного элемента.

Блок питания представляет собой источник с регулируемым и стабилизированным напряжением. Блок питания выполнен как импульсный преобразователь мощностью 2 кВт при максимальном напряжении на выходе – 12 кВ, работающий на частоте 100 кГц. Выходное напряжение регулируется в

диапазоне от 0 – 12 кВ, максимальный средний ток ограничен значением 170 мА. Блок осуществляет заряд накопительного конденсатора до установленного напряжения и поддерживает его в течении работы.

Трансформатор выполнен на тороидальном ферритовом сердечнике. Особенности конструкции и схемы включения вторичных обмоток трансформатора позволили избежать его погружения в масло для повышения электрической прочности.

Высокая рабочая частота инвертора позволила значительно снизить вес и габариты преобразователя, улучшить стабильность выходных параметров, а использование современной элементной базы - повысить КПД. Эти достоинства в итоге позволили поместить систему высоковольтного питания в одном блоке со всеми элементами системы.

Генератор содержит высоковольтный источник заряда накопительного конденсатора  $C0$ ; высоковольтный твердотельный коммутатор; блок управления и контроля; зарядный дроссель  $L3$ ; два звена магнитного сжатия импульсов  $C1, L1, C2, L2$ . Активный элемент – Kulon LT-10Cu, структурная схема показана на рисунке 2.7. Обостряющий конденсатор расположен в непосредственной близости от электродов активного элемента, в совокупности с обратным токопроводом это снижает паразитную индуктивность разрядного контура.

При открывании ключа происходит резонансный заряд конденсатора  $C1$  первого звена сжатия через дроссель  $L0$  за время равное 250 нс. Поскольку емкость накопительного конденсатора  $C0 \gg C1$  ( $C0$  – 100 нФ,  $C1$  – 0.5 нФ), напряжение в конце заряда достигает почти удвоенного напряжения на входе ключа. После прохождения импульса через две ступени магнитной компрессии его длительность сокращается в пять раз.

С панели управления расположенной на внешней стенке корпуса осуществляется регулирование напряжения и частоты следования импульсов накачки в диапазоне  $\pm 10\%$  от номинальных значений 12 кВ, 12 кГц.

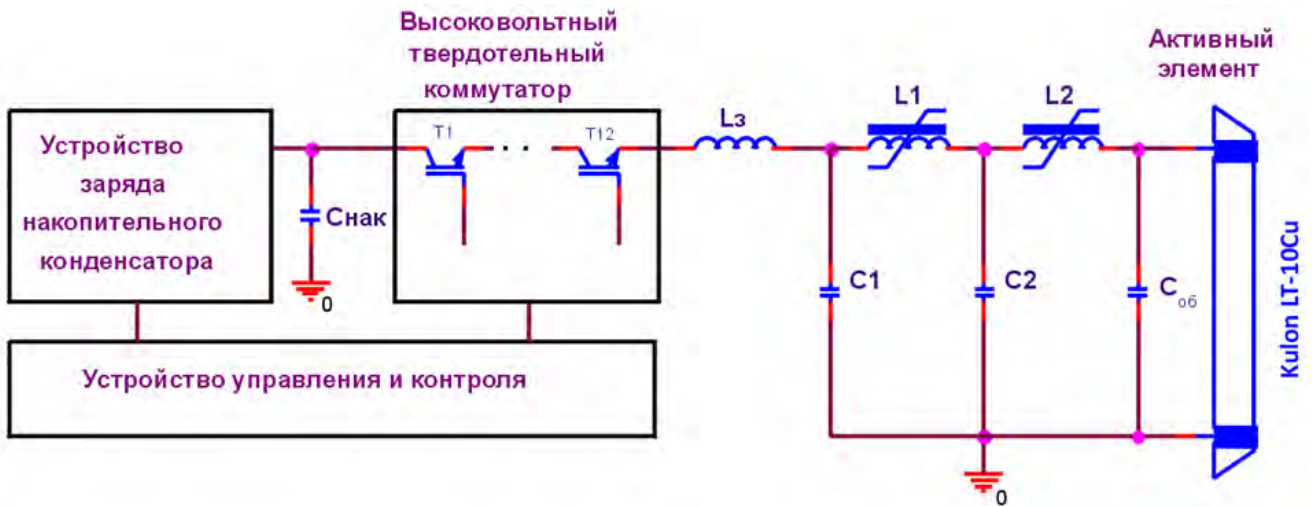


Рисунок 2.7 – Структурная схема лазера на парах меди.

Активный элемент помещен в металлический кожух, который образует малоиндуктивную коаксиальную конструкцию разрядного контура (рисунок 2.8). Уменьшение индуктивности разрядного контура позволяет снизить длительность фронта, увеличить амплитуду тока импульсов накачки, а, следовательно, повысить мощность генерации.

Все тепловыделяющие элементы генератора имеют принудительное воздушное охлаждение.



Рисунок 2.8 – Фотография лазер на парах меди со снятыми стенками экранирующих кожухов.

Лазер на парах меди на основе активного элемента LT-10Cu и высоковольтного твердотельного генератора имеет следующие параметры:

- частота повторения импульсов – 12 кГц
- средняя мощность излучения с плоским резонатором – 10 Вт
- энергия излучения в импульсе – 1 мДж
- соотношение мощностей излучения  $P(\lambda=510 \text{ нм}) / P(\lambda=578 \text{ нм})$  – 3:2
- длительность импульсов излучения –  $17 \div 20$  нс
- расходимость излучения с плоским резонатором – 4,5 мрад
- расходимость излучения –  $0,3 \div 0,5$  мрад
- диаметр лазерного пучка – 14 мм
- время выхода лазера в режим номинальной мощности – 50 мин

- коэффициент полезного действия (мощности излучения / электрическая потребляемая мощность) – 0,5%
- мощность, потребляемая от сети – не более 2 кВт

### 2.2.3. Электроразрядный ArF – лазер.

Эксимерные молекулы возникают в плазме электрического разряда и существуют только в возбужденном состоянии. Переход в основное состояние сопровождается распадом эксимерных молекул и выделением освободившейся энергии в виде УФ излучения, формирующегося резонатором в мощный направленный импульсный луч лазера. Длительность импульса генерации в эксимерном лазере составляет порядка 10 нс [153,154, 164, 178-182].

Эксимерный ArF-лазер, представленный на рисунке 2.9, состоит из газоразрядной камеры 1, зеркал резонатора 2, высоковольтного источника питания 3, электронной схемы управления лазером 4, измерителя энергии импульсов излучения 5.

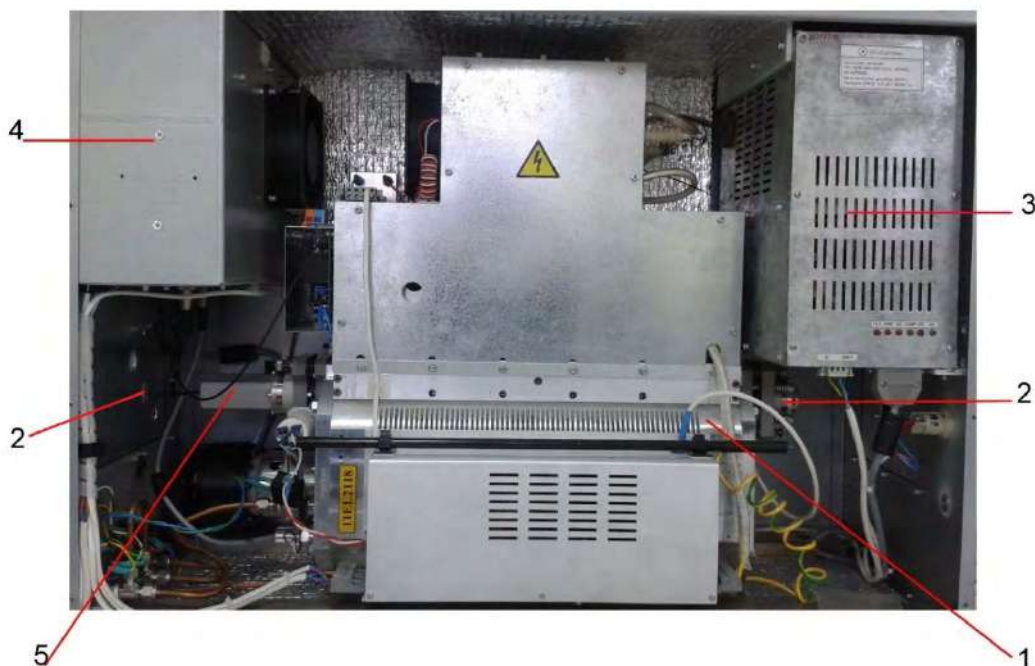


Рисунок 2.9 – Фотография эксимерного лазера

Металлокерамическая разрядная камера имеет протяженные электроды специальной формы, расположенные параллельно друг другу на расстоянии 12 мм. Предионизация газовой смеси осуществляется вспомогательным разрядом по поверхности диэлектрических трубок, размещенных по обеим сторонам основного электрода. Для обеспечения импульсно-периодического режима работы в лазере предусмотрена прокачка газовой смеси через разрядный промежуток. Схема металлокерамической газоразрядной камеры показана на рисунке 2.10.

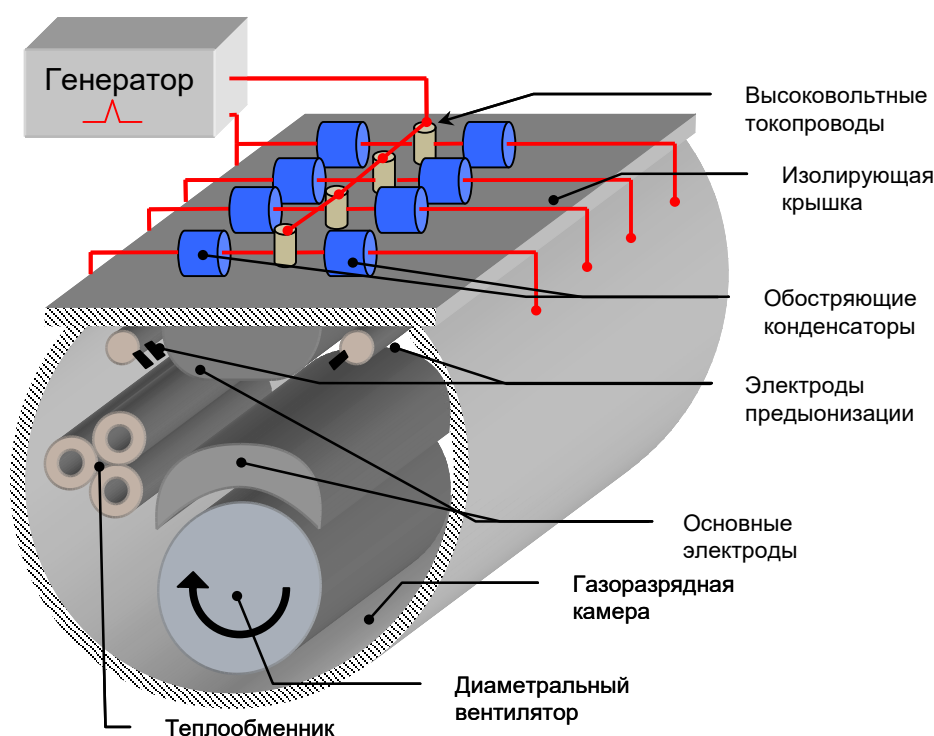


Рисунок 2.10 – Схема металлокерамической газоразрядной камеры.

Резонатор лазера образован двумя плоскими зеркалами. Такой резонатор обеспечивает достаточно однородное распределение интенсивности излучения в ближней зоне и расходимость излучения  $\sim 2 \dots 4$  мрад.

Измеритель энергии импульсов излучения позволяет контролировать энергию импульсов генерации и среднюю энергию импульсов генерации в импульсно-периодическом режиме работы лазера.

Экимерный лазер обладает следующими характеристиками:

- длина волны излучения - 193 нм;

- энергия в импульсе - до 30 мДж;
- частота следования импульсов - до 200 Гц;
- длительность импульса – 6 до 20 нс по полувысоте
- размер пучка - 5x12 мм.
- расходимость излучения - 2 - 4 мрад
- мощность, потребляемая от сети – не более 1,5 кВт

### **2.3. Принципиальная схема экспериментальной установки**

Ранее в работах по наноструктурированию с помощью лазеров для пространственной модуляции распределения падающей интенсивности с характерными нанопериодами использовались маски в виде проецируемых на поверхность шаблонов [7,8], либо экранирование поверхности от падающего излучения микро- или наночастицами [2-6, 9-13], либо интерференция двух или более лазерных пучков на поверхности или в объеме материала [14-31]. Применялась также комбинация лазерного пучка с иглой атомно-силового микроскопа, что позволяло последовательно индуцировать изменение рельефа материала в ряде поверхностных областей с наноразмерами [32- 36].

В данной работе мы рассматриваем возможность создания поверхностных нанорельефов с помощью лишь самого сфокусированного лазерного пучка без каких-либо масок и без вспомогательной иглы атомно-силового микроскопа, т.е. за счёт так называемого «прямого» лазерного наноструктурирования. Такой метод представляется существенно более простым и гибким, поскольку, с одной стороны, при использовании одного лазерного пучка малых размеров позволяет достичь высокой локальности воздействия, соответствующей размерам отдельного лазерного пятна (например, около 100x100 мкм) и шагу его сканирования по поверхности (например, порядка 1 мкм). В то же время сканирование пучка по поверхности с высокой частотой повторения импульсов излучения открывает возможность наноструктурировать достаточно большие протяженные площади

поверхности в пределах границ произвольных очертаний с высоким пространственным разрешением.

В отличие от наноструктурирования материалов с помощью электронных или ионных пучков частиц (см., например, [40,41]), метод «прямого» лазерного наноструктурирования не требует помещения самого пучка энергии и облучаемого образца в специальную вакуумную камеру, также отпадает необходимость в мероприятиях по обеспечению радиационной безопасности персонала.

Наноструктурирование можно проводить лазерами с пико- и фемтосекундными длительностями импульса. Основное количество работ по лазерному наноструктурированию было выполнено ранее главным образом с применением пико- и фемтосекундных лазеров [42-52]. Однако на сегодняшний день эти лазеры имеют высокую стоимость и недостаточно широко распространены. Для практических применений представляло бы интерес использовать для этой цели гораздо более дешевые и более простые в эксплуатации наносекундные лазерные источники, что и предлагается осуществить в данной работе.

Таким образом, для создания экспериментальной установки были выбраны три лазерных источника, генерирующих периодические наносекундные импульсы в видимом, УФ и ВУФ спектральных диапазонах [153-182].

На рисунке 2.11 приведена блок-схема экспериментальной установки, в которую входят следующие основные блоки: блок управления и сбора данных, оптический стол с системой виброизоляции, система точного позиционирования исследуемых образцов на основе трехкоординатного транслятора, комплекс измерения характеристик лазерного излучения, источники лазерного излучения, система оптических линз и дихроичных зеркал, система напуска и откачки газов, а также специальная газосмесительная камера для создания активных сред.





Рисунок 2.11 – Блок схема разработанной экспериментальной установки.

ArF-лазер используется в представленной установке. Его излучение 193 нм сильно поглощается большинством материалов - как металлов, так и диэлектриков, что позволяет получать резкие температурные градиенты в узком поверхностном слое, необходимые для получения субмикро- и наноструктур [153-166,178].

Для субмикро- и наноструктурирования представляет интерес также использование более простых, дешевых и удобных в эксплуатации твердотельных

лазеров. Ряд материалов (в частности металлы и некоторые диэлектрики) обладают большим поглощением и на менее коротких длинах волн. Для структурирования таких материалов используются третья ( $\lambda = 355$  нм) гармоники импульсно-периодического Nd:YAG лазера [144].

Для исследований по обработке больших площадей поверхностей в установку включен газовый лазер на парах меди, излучающий одновременно на длинах волн 510 и 578 нм со средней мощностью 10 Вт, при частоте следования импульсов 12 кГц [167-177].

Такой выбор позволяет исследовать процессы лазерной микрообработки, определять основные механизмы и находить общие закономерности создания поверхностных нанорельфов на различных материалах при многократном облучении пучками с существенно отличными длинами волн и почти одинаковой длительностью лазерных импульсов  $\sim 10$ -20нс.

Схема установки показана на рисунке 2.12. В ее состав входят три лазера 1, 2 и 3. Экимерный лазер 1 СЛ-5200 (ООО "Оптосистемы", РФ), импульсный твердотельный лазер 2 HR2731 (Opotec Inc., USA) и лазер на парах меди 3.

Известно, что форма и размеры получающихся микро- и наноструктур зависят в том числе от числа, частоты следования и энергии импульсов, а также длины волны излучения. Все перечисленные параметры можно менять, используя программное обеспечение для управления лазерами установленное на персональный компьютер.

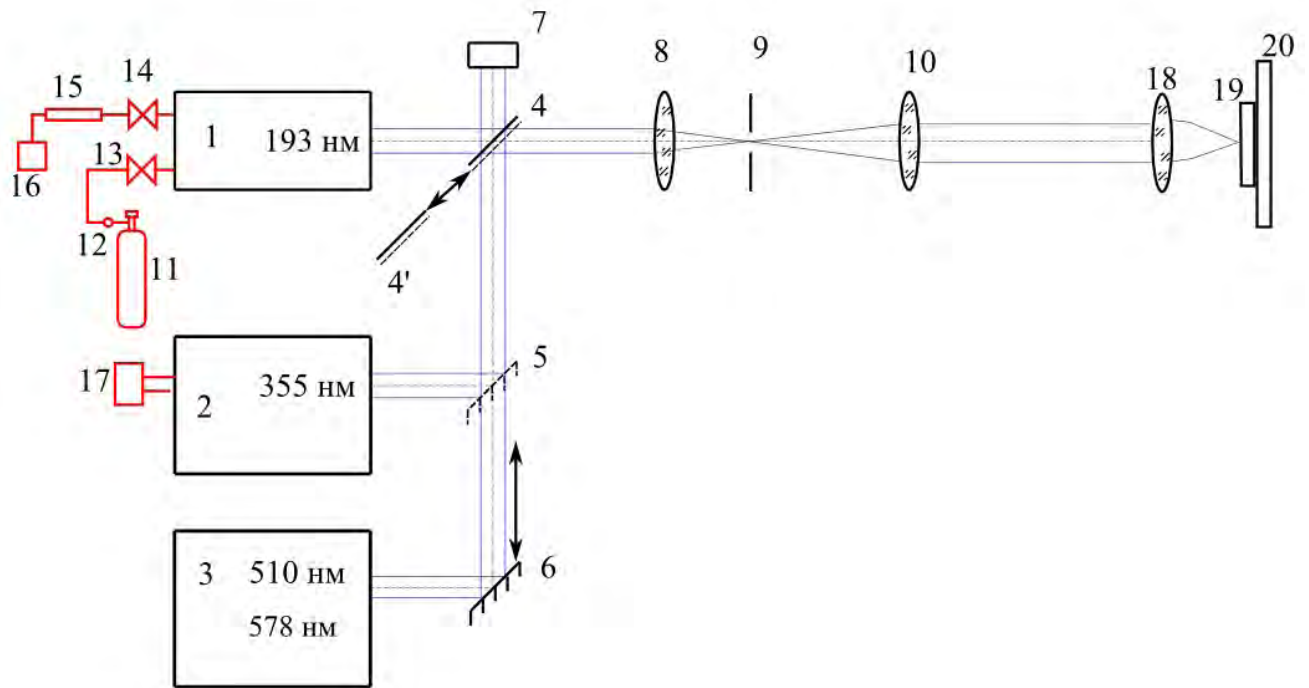


Рисунок 2.12 – Схема лазерной установки для субмикро- и наноструктурирования в воздушной среде.

Эксимерный лазер 1 работает на газовой смеси. Для замены отработанной смеси к лазеру через редуктор 13 подключен баллон с премиксом 11. Отработанная смесь откачивается насосом 16 через галогенный фильтр 15. Напуск и откачка газовой смеси осуществляется через клапана 13 и 14. Импульсный твердотельный лазер так же оснащен насосом 17, который прокачивает специальный хладагент через лазерную головку

Излучение от выбранного лазера при помощи системы из дихроичных зеркал 4, 4', зеркал 5 и 6, направляется в формирующую оптическую систему, состоящую из конденсора 8, диафрагмы 9 и проекционных объективов 10 и 18. Система создает в плоскости обрабатываемой поверхности пятно определенных размеров.

Для контроля энергии лазерного импульса используется измеритель 7 NOVA II (Ophir Optics Inc, USA) с пироэлектрическим датчиком PESO-SH-V2.

Для обработки больших площадей требуется сканирование пятна излучения по поверхности объекта. В установках подобного типа сканирование можно осуществлять или перемещением образца, или лазерным лучом. Ряд материалов

можно обрабатывать в воздушной среде. Для них был разработан вариант установки без газовой камеры. В данной схеме реализовано перемещение образца 19 закрепленного на трехкоординатном столике (трансляторе) 20, который состоит из двух подвижек 8MT180 и одной подвижки 8MT175, управляемых контроллером 8SMC1-USBhF (Standa Ltd, Lithuania).

Также была разработана схема установки с микроскопом для одновременного визуального анализа и контроля размера лазерного пятна. На рисунке 2.13, изображена схема установки с микроскопом. В ее состав входят все те же компоненты что и в предыдущей схеме с дополнением. Лазерное излучение направляется на образец при помощи зеркала 21 через объектив 18. Этот же объектив наряду с тубусной линзой 22 и камерой 23 входит в состав микроскопа. Изображение с камеры 23 сохраняется на компьютере 24. Для контроля энергии лазерного импульса используется измеритель 7. В данной схеме перемещение образца 19, закрепленного на трехкоординатном столике (трансляторе) 20.

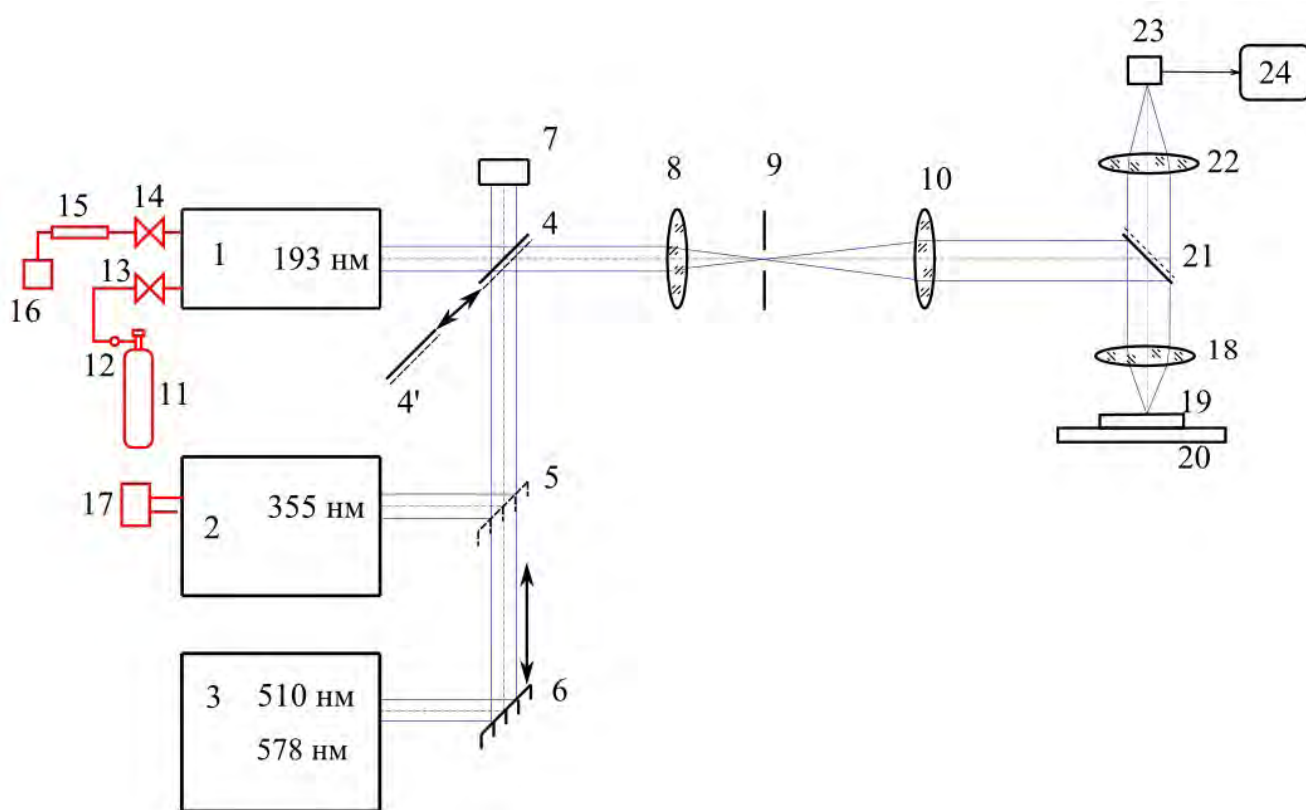


Рисунок 2.13 – Схема лазерной установки для субмикро- и наноструктурирования в воздушной среде, с возможностью наблюдения через микроскоп.

Некоторые типы микроструктур, например, такие как конуса на поверхности кремниевых пластин, получаются при обработке поверхности лазерными импульсами наносекундного диапазона длительностей в активной среде. В рассматриваемой установке предусмотрена возможность обработки поверхностей в активной среде ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{SF}_6$ ). Для этого используется герметичная камера с окнами из  $\text{CaF}_2$ , которые устойчивы к воздействию агрессивных сред.

Характер образующихся структур и их размеры сильно зависят от окружающей газовой среды. Например, при обработке в воздухе в периферийной зоне пятна наблюдаются осажденные продукты реакций, протекающих при абляции. Эти продукты в ряде случаев являются нежелательными, т.к. препятствуют образованию микро- и наноструктур. Для устранения нежелательных продуктов химических реакций в представленной установке обработка может проводиться в специальной газовой среде, например, в инертных газах ( $\text{He}$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{Ne}$  и т.д.) см. рисунок 2.14.

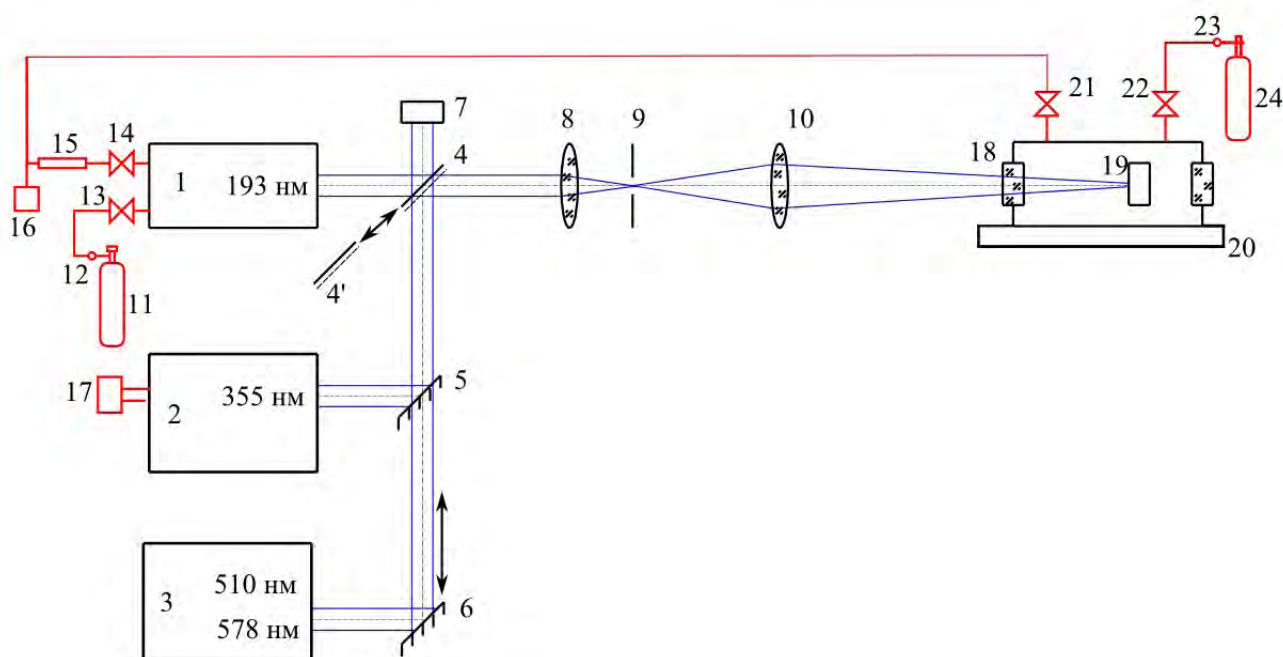


Рисунок. 2.14 – Схема установки для микро- и нано-структурирования со специальной газовой камерой для активных и инертных сред.

Сканирование образца неподвижно закрепленной внутри камеры осуществляется путем перемещения газовой камеры с помощью трехкоординатного столика (транслятора) 20.

Скорость перемещения луча по поверхности обрабатываемого образца можно варьировать в диапазоне от 1.25 мкм/с до 800 мкм/с.

Обрабатываемый образец 19 помещается в заполняемую рабочим газом камеру 18 с флюоритовыми окнами. Данная камера 18 позволяет при необходимости облучать образец с двух сторон. Один вывод камеры через вентиль 21 подключен к вакуумному насосу 16 N823.3ANE (KNF Neuberger GmbH, Germany). Второй вывод камеры через вентиль 22 подключается к газовой системе, состоящей из редуктора 23 и баллона с газом 24. Газосмесительная камера позволяет проводить обработку при давлениях от 100 до 1500 мбар.

### **2.3.1. Система синхронизации лазерных импульсов**

Другим интересным аспектом лазерного структурирования поверхности твердых тел является изучение процессов формирования микро-, субмикро и наноструктур при облучении синхронизированными импульсами наносекундной длительности различной длины волны с определенной задержкой между ними. Данная область недостаточно изучена и потому представляет интерес обеспечить возможность воздействия двумя лазерными импульсами с разной длиной волны излучения. Последние исследования в синхронном облучении с ультракороткими (фемтосекундными) импульсами, показали, что последовательность импульсов с короткой и длинной волной оказывают существенное влияние на характер и морфологию образующихся поверхностных структур [183-185]. Причем время задержки между импульсами тоже играет большую роль.

В связи с этим было предложено реализовать на данной экспериментальной установке возможность проведения работ по облучению поверхности задержанными относительно друг друга наносекундными импульсами лазерного излучения с различными длинами волн. На рисунке 2.15 изображена схема установки для последовательно синхронизированных пучков излучения импульсно-

периодических ArF- и Nd:YAG- лазеров. В ее состав входят все те же компоненты что и в предыдущих схемах с дополнениями.

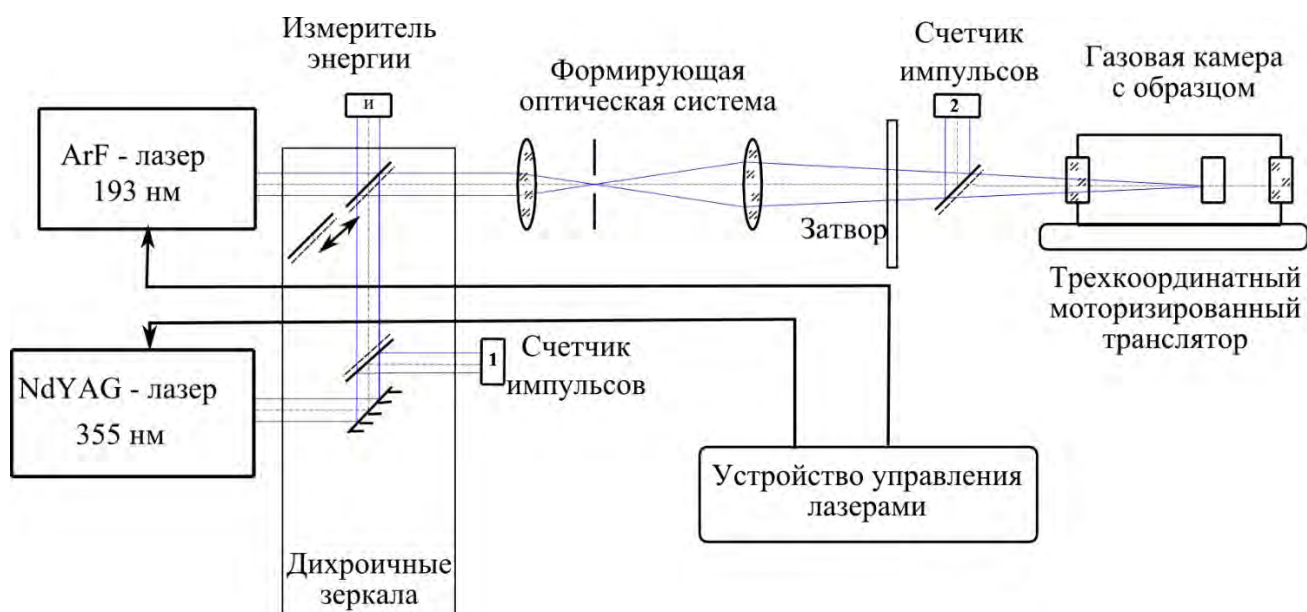
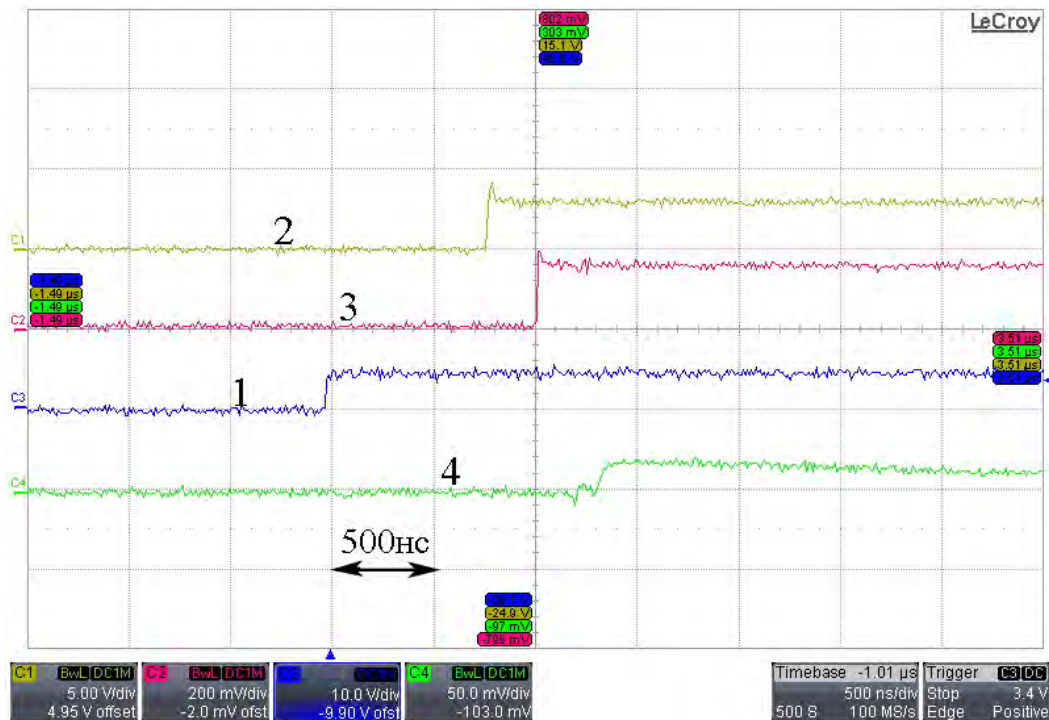


Рисунок. 2.15 – Схема установки для микро- и нано-структурирования с синхронизацией двояных импульсов.

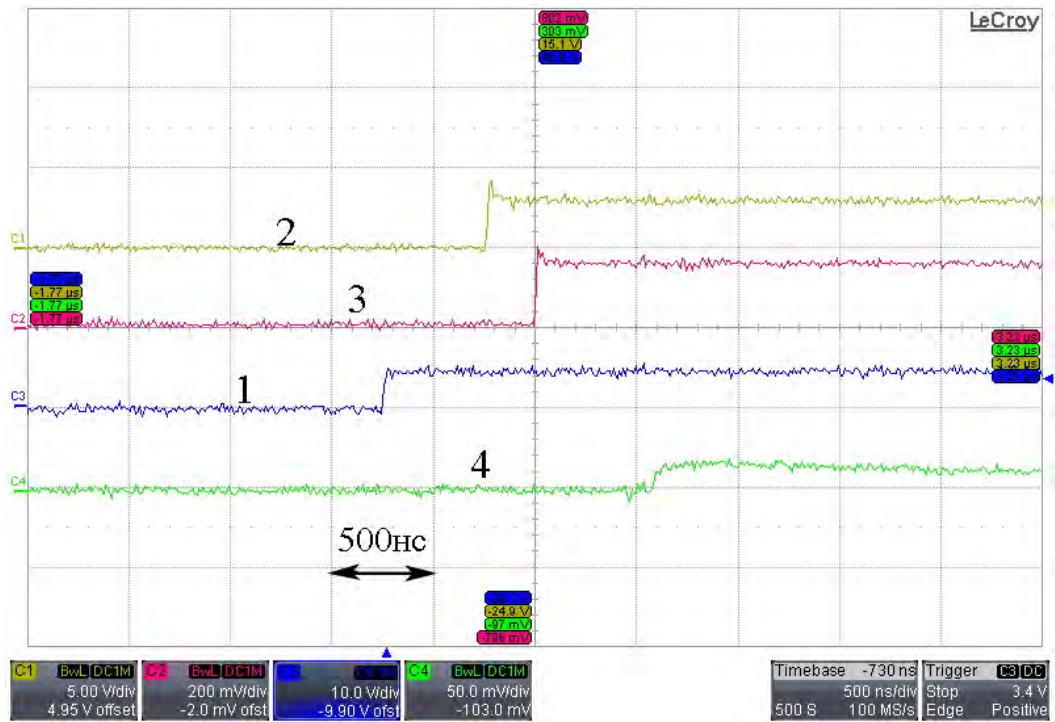
Все лазеры оснащены специальными разъёмами для работы от внешнего синхронизирующего импульса. На рисунке 2.16 (а,б,в) представлены осциллограммы двояного синхронизированного облучения излучением Nd:YAG- и ArF- лазеров: задержка между импульсами, а) 300 нс; б) 600 нс; в) 1300 нс. Синхроимпульс от устройства управления лазерами, которым служит генератор импульсов LeCroy ArbStudio 1102, управляемый через USB персональным компьютером, приходит на первый выбранный ArF-лазер, осциллограмма 1. Второй синхроимпульс с определённой задержкой относительно первого приходит на второй Nd:YAG-лазер, осциллограмма 2. Длительность синхроимпульсов 50 мкс, напряжение до 5 В, поэтому на осциллограмме показаны передние фронты регистрации этих импульсов. Так как время срабатывания ArF- лазера больше чем у Nd:YAG-лазера, то первым регистрируется импульс излучения твердотельного лазера с длиной волны 355 нм с помощью счетчика импульсов на основе фотодиода ФД-24К - осциллограмма 3. Такой счетчик импульсов выдает электрический

импульс напряжением до сотен милливольт в зависимости от энергии импульса лазерного излучения и длительностью до 10 мкс. Насыщение фотодиода происходит за время короче длительности лазерного импульса потому на осциллограмме фиксируется начало фронта импульса и медленно спадающее плато. Затем срабатывает ArF- лазер с заданной задержкой, осциллограмма 4. Благодаря дихроичным зеркалам излучение от обоих лазеров заводится в формирующую оптическую систему с определённой задержкой между ними, на рисунке 2.16 а показана задержка в 300 нс между импульсами излучения с длинами волн 355 нм и 193 нм, осциллограммы 3 и 4 соответственно. Далее излучение проходит через затвор и сфокусированное попадает в газосмесительную камеру через окна из  $\text{CaF}_2$ , которые устойчивы к воздействию агрессивных сред, на облучаемый образец. После облучения заданным количеством импульсов счетчик запирает затвор.

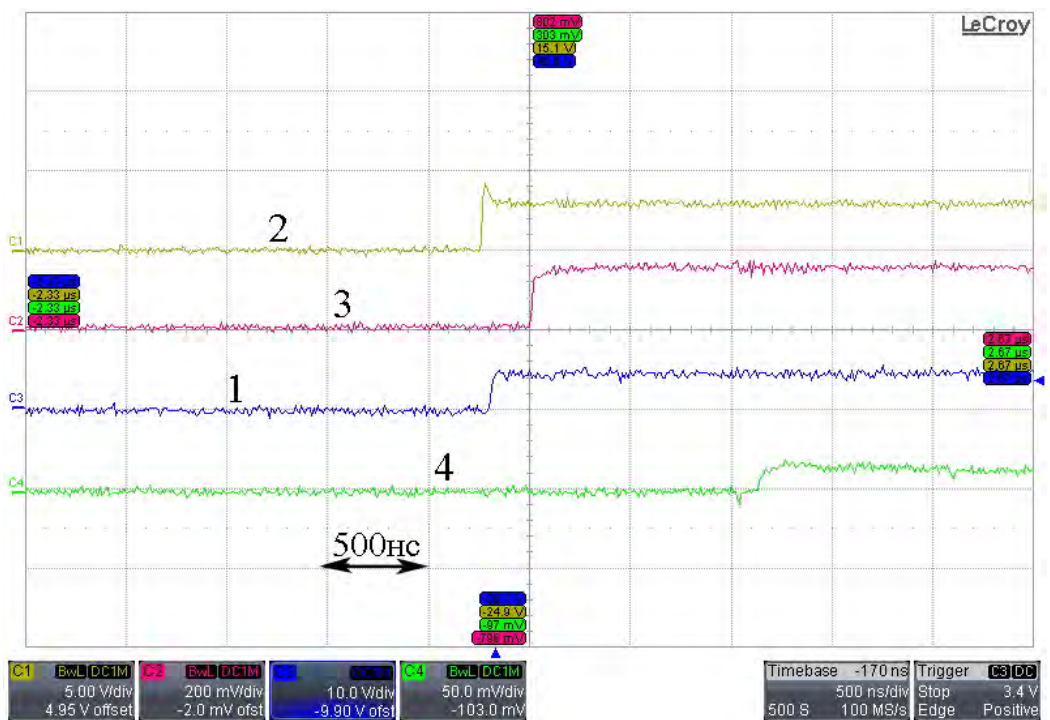


a)





б)



в)

Рисунок. 2.16 – Осциллограммы электрических импульсов синхронизации и импульсов регистрации счетчиком излучения Nd:YAG-лазера и AgF-лазером с задержкой: а) 300 нс; б) 600 нс; в) 1300 нс. Импульсы 1,2 – синхроимпульсы от генератора ArbStudio 1102, импульсы 3,4 – от счетчика импульсов излучения

Так же можно менять последовательность лазерных импульсов, на рисунке 2.17 показана осциллограмма сдвоенного синхронизированного облучения излучением ArF- лазера затем Nd:YAG- лазера с задержкой между импульсами 300 нс. Как и в предыдущем случае также можно менять время задержки между ними.

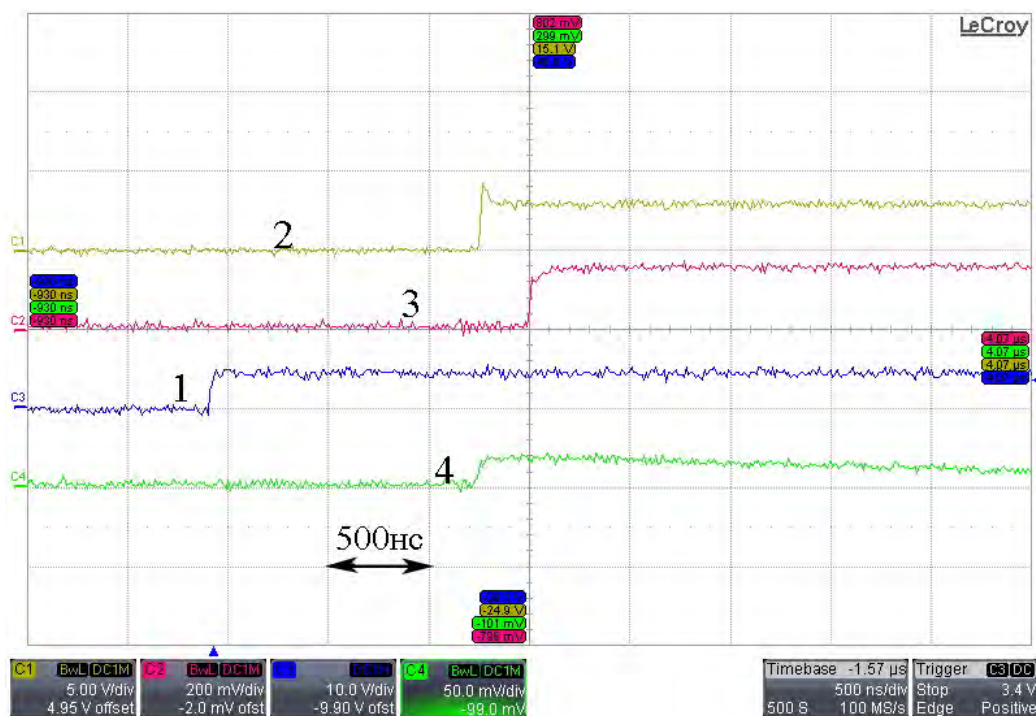


Рисунок. 2.17 – Осциллограмма электрических импульсов синхронизации и импульсов регистрации счетчиком излучения ArF-лазером и Nd:YAG-лазера с задержкой 300 нс. Импульсы 1,2 – синхроимпульсы от генератора ArbStudio 1102, импульсы 3,4 – от счетчика импульсов излучения

## 2.4. Элементы конструкции и их характеристики

Важной частью данной установки является система гашения паразитных вибраций, которые возникают из-за работы лабораторного оборудования (насосы, компрессоры и т.д.) и других агрегатов, используемых в каждодневной работе научного персонала. Виброизоляция необходима для обеспечения точности области облучения лазерным пучком. В случае появления вибрации пучок не сможет быть точно сфокусирован на образец, следовательно, при импульсном

облучении каждый последующий импульс будет падать не на область от предыдущего импульса, а отличный от него. Для этих целей была выбрана система пассивной изоляции с оптическим столом, ячеистой структуры, PD 501 (Integrated Dynamics Engineering, Германия).

Данный модуль представляет собой цилиндрические стойки пневматической системой вибрационной изоляции, которые являются ножками оптического стола. На рисунке 2.17 приведена фотография одного из модулей виброизоляции.



Рисунок 2.18 – Фотография модуля пневма изоляции PD501.

На рисунке 2.19 приведены технические характеристики системы пассивной изоляции гашения паразитных вибрации. Из графиков видной что наибольшее подавления магнитуды колебания осуществляется в диапазоне от 10 до 30 Гц.

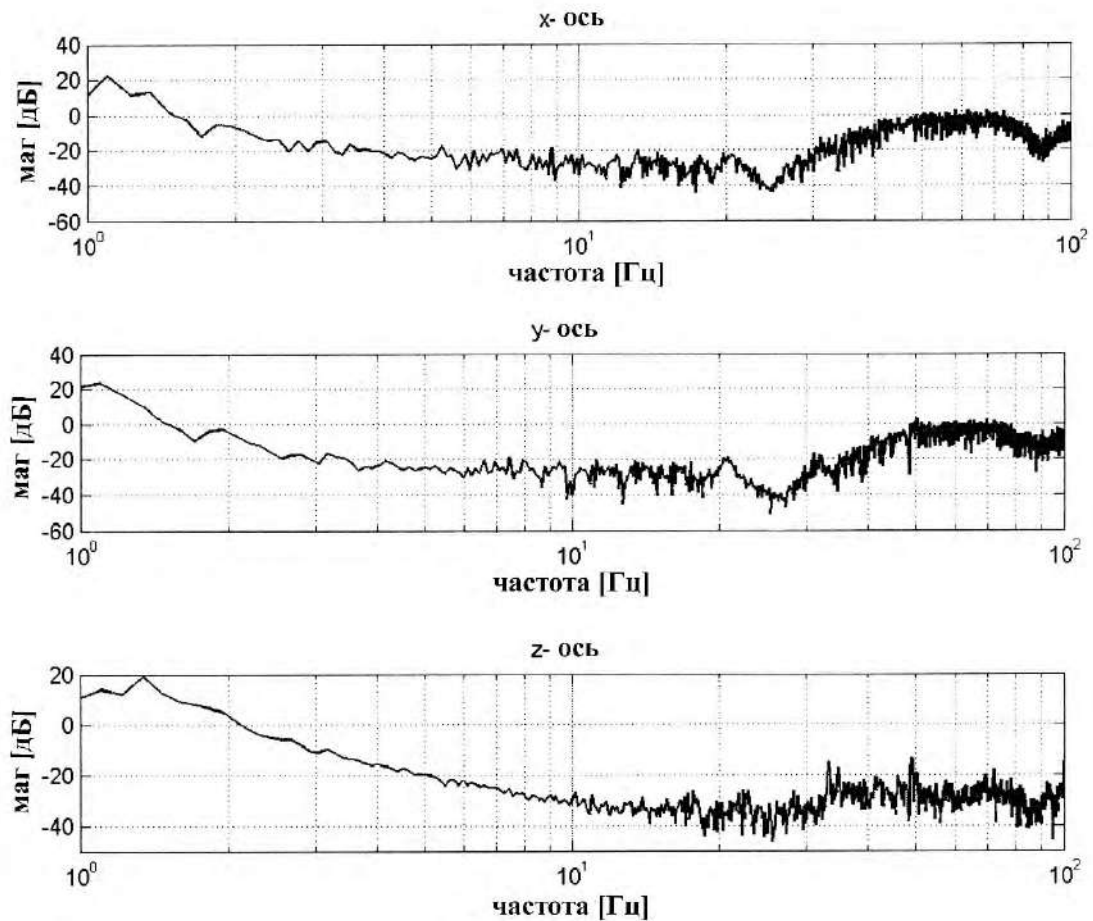


Рисунок 2.19 – Графики подавления шумов по осям для модуля пневма изоляции PD501.

Оптический стол размерами 30x122x306 см (ВxШxД) устанавливался на четырех модулях пневматической системой вибрационной изоляции PD501. Оптические столы с использованием сотовых оптических плит обеспечивают базовую поверхность для сборки оптических и лазерных установок. Плиты отвечают высоким требованиям к жесткости, плоскостности, вибрационной изоляции и демпфированию. Сотовая оптическая плита состоит из стальной сотовой структуры, верхней и нижней пластин из ферро магнитной нержавеющей стали, декоративных элементов. Стандартная сотовая структура изготовлена из листовой стали толщиной 0,25 мм с коррозионно-устойчивым покрытием. Верхняя пластина изготавливается из стали толщиной 5 мм с отверстиями М6, нарезанными по сетке с шагом  $25 \pm 0,1$  мм. (рисунок 2.20) Отверстия заполнены специальной

защитной пастой, которую можно удалить, используя карандаш или аналогичный предмет.

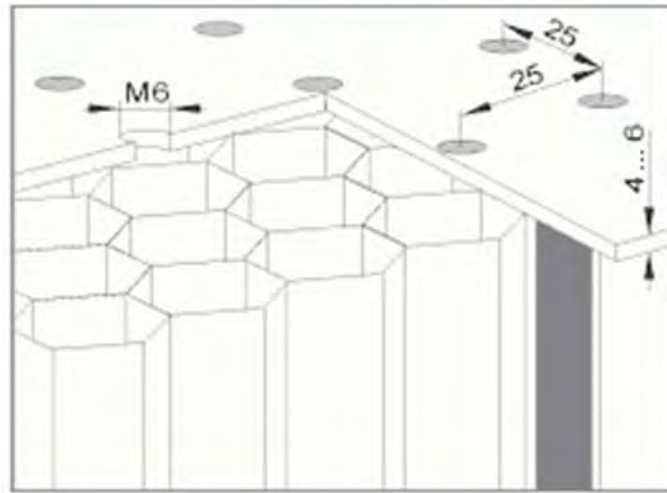


Рисунок 2.20 – Изображение структуры оптического стола.

Для облегчения размещения оптических схем на столе используется паста серого цвета так, что формируется координатная сетка с шагом 100 мм. Верхняя поверхность отшлифована до плоскостности  $\pm 0,1$  мм на любом участке стола площадью 1 м<sup>2</sup>. Размеры стола были подобраны, исходя из необходимости размещения до трех лазеров, оптики, держателей и подвижек, а также простоты транспортировки и расположения в лабораторном помещении в соответствии с правилами техники безопасности эксплуатации лазерного лабораторного оборудования.

Моторизованные трансляторы 8MT180 и 8MT175, управляемые контроллером 8SMC1-USBhF собираются при помощи винтов М6. Для получения X-Y-Z конфигурации используются соединительные кронштейны. Двигатель выступает слегка ниже базовой пластины. Для помещения транслятора этого типа на плоскую поверхность потребуется использование базовой пластины. Кронштейн 2AB175 используется для преобразования «горизонтальных» трансляторов в «вертикальные». Разрешение транслятора может быть изменено путем деления шага в программе управления контроллера.

Характеристики: шаг ведущего винта - 0,5 мм, разрешение - 2,5 мкм  
 максимальная скорость 10 мм/сек. Диапазон перемещения 50 и 100 мм.  
 Максимальная нагрузка: горизонтальная - 8 кг, вертикальная - 3 кг. Разъём  
 двигателя - DB9(M). На рисунках 2.21 и 2.22 показаны фотография и  
 схематическое изображение моторизованных трансляторов соответственно.



Рисунок 2.21 – Фотография моторизованных трансляторов.

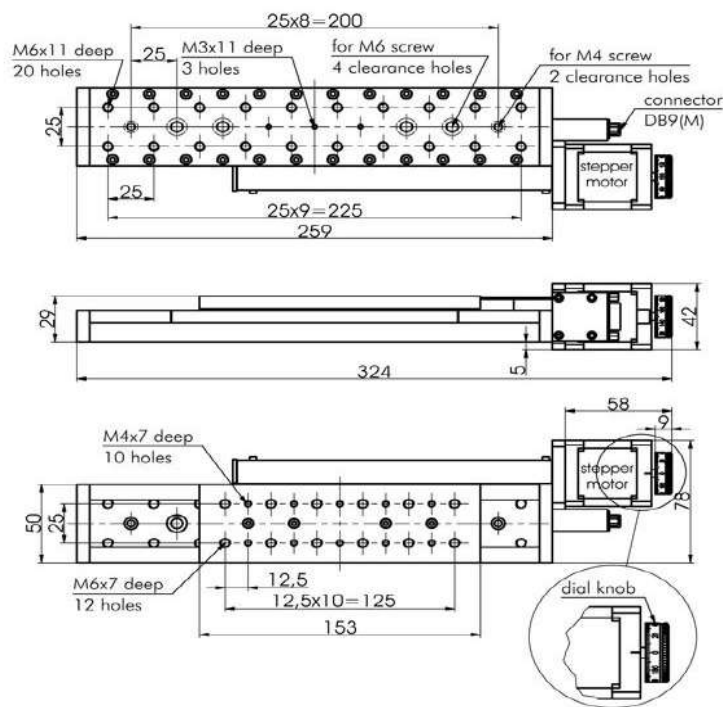


Рисунок 2.22 – Схематическое изображение моторизованных трансляторов.

Экспериментальная установка была оснащена откачиваемой газосмесительной камерой с кварцевыми окнами, в которой можно создавать активную или инертную газовую среду, с давлением от 100 до 1500 мбар. Также в ее состав входили фотоэлемент измерительный ФЭК29КПУ, рабочий диапазон 220-1100 нм. Данный детектор измеряет длительность лазерного импульса, это позволяет оценить оптимизацию выходного излучения лазеров. Были изготовлены счетчики импульсов излучения на основе фотодиодных элементов, что позволяло проводить облучение необходимым количеством импульсов того или иного материала. Оптические элементы такие как, линзы, конденсоры, фильтры, делители света, зеркала, изготовленные из материалов, которые работают в спектральном диапазоне от 200 нм до 1100 нм.

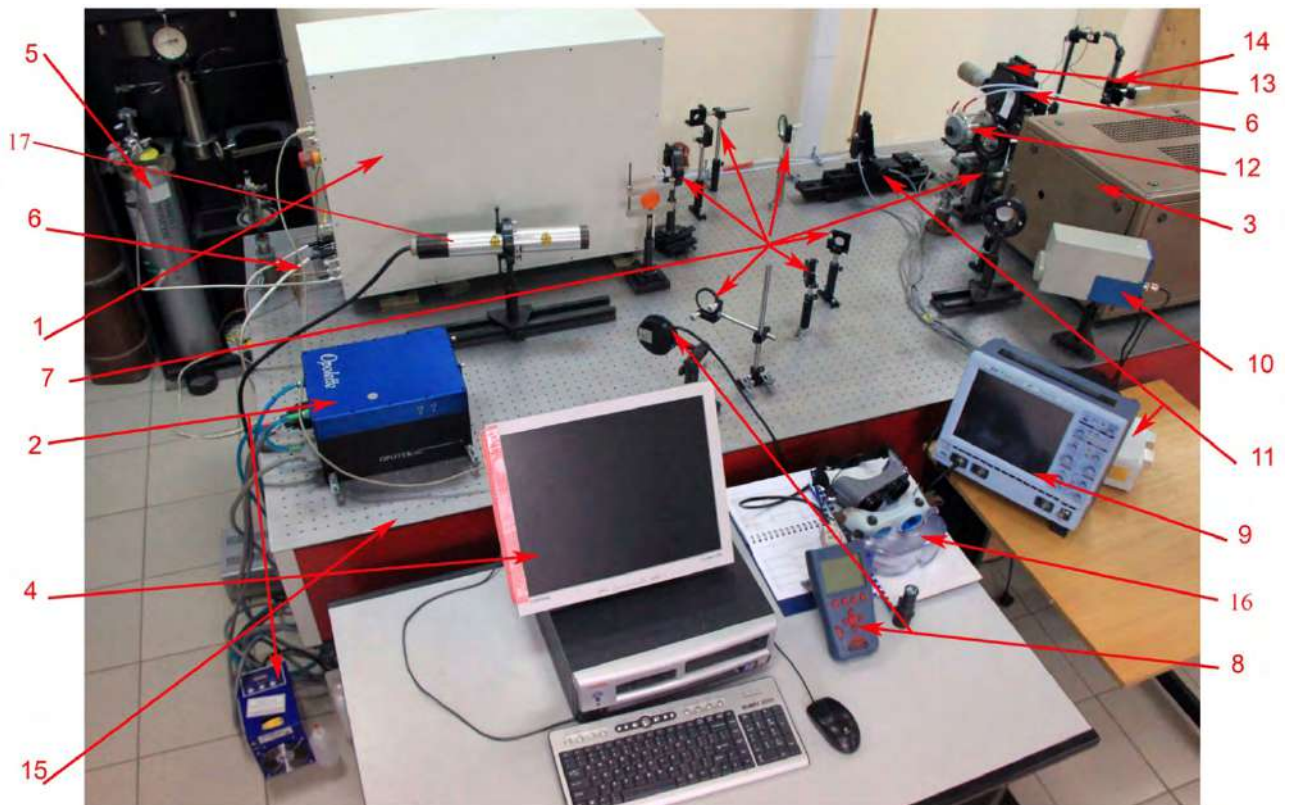


Рисунок 2.23 – Фотография лазерной установки для микро- и нано- структурирования.

На рисунке 2.23 показана фотография экспериментальной установки по субмикро и нано структурированию, в составе: 1 – эксимерный лазер CL5000 длина

волны излучения 193 нм, 2 – импульсный твердотельный лазер HR2731 длина волны излучения 355 нм и 532 нм, 3 – лазер на парах меди длина волны излучения 510 нм и 578 нм, 4 – персональный компьютер для управления установкой, 5 – баллон с премиксом аргона и фтора для эксимерного лазера, 6 – система напуска и откачки газа, 7 – формирующая оптическая система, 8 – измеритель мощности лазерного излучения NOVA II с пироэлектрическим датчиком PESO-SH-V2, 9 – осциллограф LeCroy WaveSurfer 422, 10 – фотоэлемент измерительный ФЭК29КПУ для измерения длительности лазерного импульса, 11 – моторизованные трансляторы 8MT180 и 8MT175, управляемых контроллером 8SMC1-USBhF для позиционирования мишени, 12 – газосмесительная камера с кварцевыми окнами, 13 – стойка держатель для камеры с микровинтом, 14 – стойка микроскопа, 15 – оптический стол с пневматической системой вибрационной изоляции, 16 – защитные очки от лазерного излучения, 17 – гелий-неоновый лазер для юстировки.

В заключении второй главы диссертационной работы приведем полученные в ней основные результаты:

1. На основании анализа основных процессов поглощения лазерного излучения, массопереноса, тепловой диффузии рельефа и представлений о развитии лазерно-индуцированной неустойчивости рельефа поверхности обоснован выбор перспективного метода, которым является так называемое прямое лазерное наноструктурирование поверхности твердых тел.
2. Обоснована эффективность использования наносекундных лазеров с длинами волн 193 нм (эксимерный ArF-лазер), 355 нм (твердотельный Nd:YAG-лазер), 510 нм, 578 нм (лазера на парах меди) в сочетании с методом прямого лазерного наноструктурирования для получения поверхностных структур с контролируемыми параметрами рельефа.
3. Использование трех лазеров, генерирующих наносекундные импульсы с длиной волны от видимого до вакуумного ультрафиолетового диапазона излучений, позволяет исследовать процессы лазерной микрообработки в



широком диапазоне изменения плотности энергии пучка, определять основные механизмы и находить общие закономерности создания поверхностных нанорельфов на различных материалах при многократном облучении пучками с существенно отличными длинами волн и почти одинаковой длительностью лазерных импульсов порядка 10 нс.

4. Разработана и создана экспериментальная установка, предназначенная для практической реализации метода прямого лазерного наноструктурирования поверхности твердых тел, которая позволяет облучать пучком излучения импульсно-периодических ArF-, Nd:YAG- лазеров и лазера на парах меди с длительностью импульсов от 5 до 20 нс и плотностью энергии в импульсе до 10 Дж/см<sup>2</sup>.
5. Реализована возможность облучения материалов двумя синхронизованными пучками излучения импульсно-периодических ArF- и Nd:YAG- лазеров с регулируемой задержкой между импульсами и числом импульсов как в неподвижном пятне облучения, так и при его сканировании.

## ГЛАВА 3. ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ УСТАНОВКИ.

### 3.1. Увеличение длительности импульса излучения эксимерных лазеров

#### 3.1.1. Генератор с искусственной формирующей линией и с системой магнитного сжатия высоковольтных импульсов

Временной профиль оптического импульса, обычного ArF - лазера, имеет вид короткого одиночного пика [178]. Для активных сред длиной порядка 30 см длительность импульса генерации по полувысоте  $t_0$  составляет 5-7 нс. При длине резонатора около 30 см, число проходов излучения по резонатору не превышает 5 раз, что недостаточно для формирования высоко монохроматического пучка. Тем не менее, улучшение качества выходного пучка и спектральных характеристик эксимерных лазеров является важным аспектом в решении некоторых прикладных и фундаментальных задач, развитии ряда технологических процессов, включая лазерное наноструктурирование. Для этого подходят методы принудительного удлинения лазерного импульса [186-191]. Чтобы их использовать эффективно следует не допускать снижения выходной энергии и ухудшения однородности разряда в РП.

Временной профиль лазерных импульсов определяется временной зависимостью мощности, вводимой в активную среду. В случае короткого лазерного импульса, величина  $t_0$  задается временем разряда обостряющей емкости через разрядный промежуток, к электродам которого она подключается. Для генерации затянутого импульса излучения, в [178] была предложена электрическая схема, показанная на рисунке 3.1. В ней, вместо обостряющей емкости, используется формирующая линия, состоящая из  $C_{p-1}$  и  $C_p$  емкостей и нелинейной индуктивности  $L$ . Нелинейная индуктивность служит для укорочения длительности фронта напряжения на разрядном промежутке лазера. Переход индуктивности  $L$  в насыщенное состояние, вызывает перетекание накопленной

энергии из  $C_{p-1}$  в  $C_p$  и быстрый рост напряжения на разрядном промежутке. После его пробоя, обе емкости поочередно разряжаются через РП. Если в момент пробоя РП, энергии в  $C_{p-1}$  и  $C_p$  примерно равны, то на выходе лазера генерируется импульс с двумя пиками, близко смещенными во времени. Соотношение их амплитуд зависит от величины  $C_p$ , концентрации фтора, давления смеси.

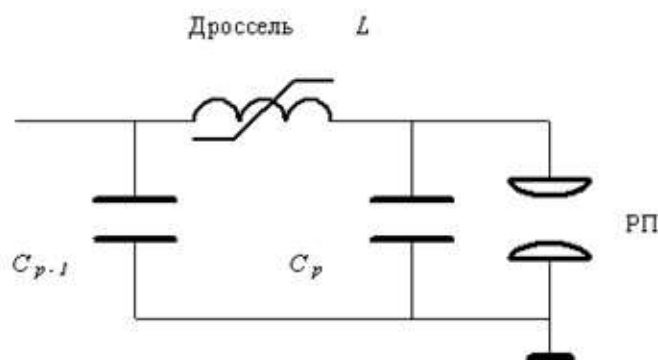


Рисунок 3.1 – Схема генератора накачки РП

Для более эффективного укорочения фронта импульса напряжения на РП мы использовали схему генератора накачки не с одним (как на рисунке 3.1), а с двумя звеньями магнитного сжатия высоковольтных импульсов.

#### *Генератор высоковольтных импульсов с твердотельным коммутатором*

Функциональная схема генератора накачки лазера показана на рисунке 3.2. Особенностью генератора являлось использование высоковольтного полупроводникового коммутатора, предложенного в [156-158,167,180]. Генератор выполнен на основе полностью твердотельной элементной базы. Блок генератора содержит высоковольтный стабилизированный источник напряжения; высоковольтный твердотельный коммутатор (ВТК) со схемой управления; двухзвенную систему магнитной компрессии импульсов высокого напряжения; блок управления и контроля.

ВТК является полностью управляемым (включение и выключение) и состоит из 32 биполярных транзисторов с изолированным затвором (IGBT - Insulated Gate

Bipolar Transistor), включенных параллельно и последовательно ( $Z1 - Z32$ ). Генератор надежно работал на активную нагрузку 30 Ом при частоте повторения до 2 кГц, амплитудах выходного импульса в пределах  $20 \div 27$  кВ и длительностью фронта нарастания около 70 нс.

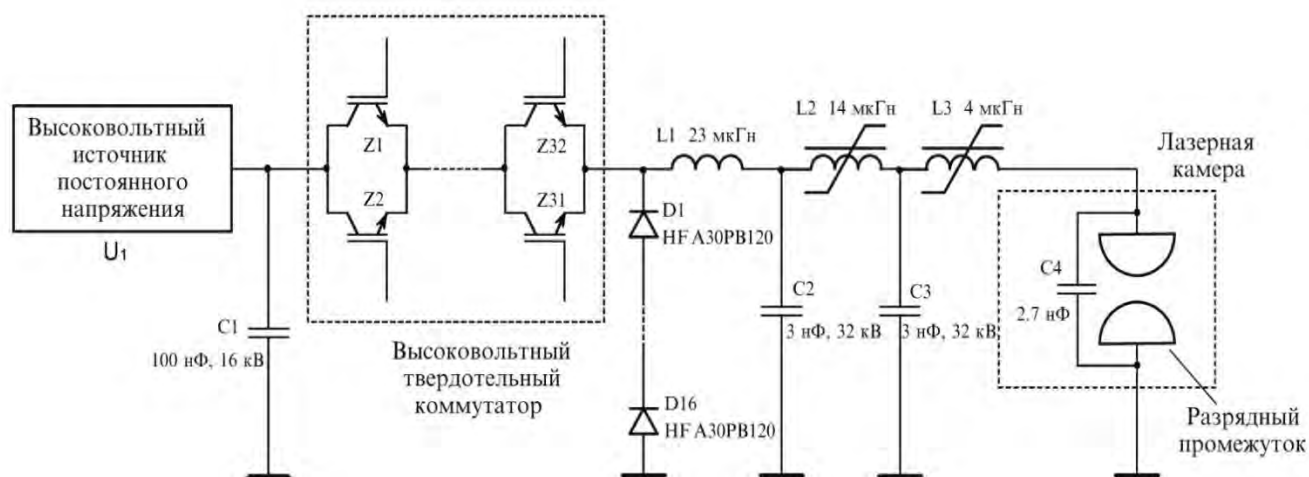


Рисунок 3.2 – Функциональная схема генератора накачки.  $U_1$  – высоковольтный источник постоянного напряжения,  $C_1$  – накопительный конденсатор, ВТК – высоковольтный твердотельный коммутатор на IGBT,  $D_1 \div D_{16}$  – линейка защитных диодов,  $L_1$  – зарядный дроссель,  $C_2$  – конденсатор первого звена магнитного сжатия,  $L_2$  – насыщающийся дроссель первого звена магнитного сжатия,  $C_3$  – конденсатор второго звена магнитного сжатия,  $L_3$  – насыщающийся дроссель второго звена магнитного сжатия,  $C_4$  – обостряющая емкость лазерной камеры, ЛК – лазерная камера, РП – разрядный промежуток лазера.

### Экспериментальная установка

Настоящие эксперименты проводились на малогабаритном ArF-лазере. Активный объем разрядного промежутка составлял  $V = d * w * l$  (где,  $d = 1,2$  см – межэлектродное расстояние,  $w = 0,3$  см – ширина разряда,  $l = 25$  см – длина разрядной зоны).

Оптический резонатор, длиной 34 см, был образован глухим плоским зеркалом и выходным окном в виде плоскопараллельной пластины из  $\text{CaF}_2$ .

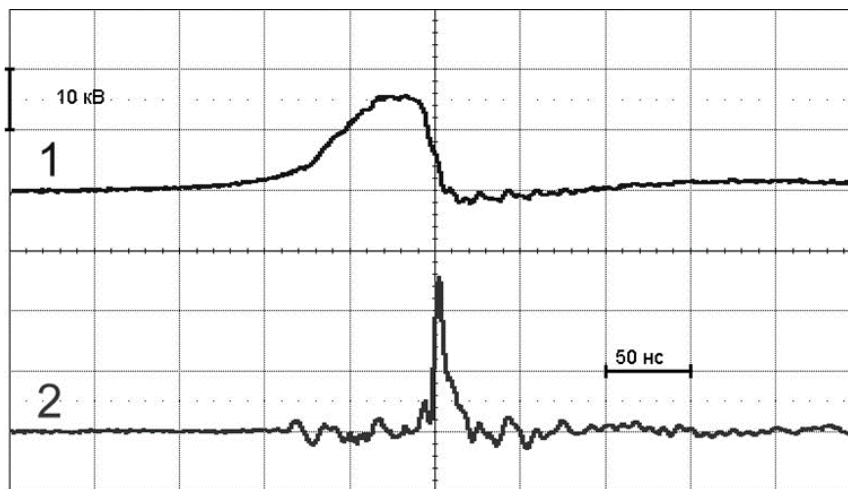
Смесь газов  $F_2/Ar/He/Ne$  прокачивалась через РП с помощью диаметального вентилятора. Давление смеси в ЛК не превышало 5000 мбар. Рабочая смесь охлаждалась проточной водой. Диаметальный вентилятор и радиатор водяного охлаждения располагались внутри ЛК.

В ходе экспериментов измерялась энергия выходного оптического излучения, с помощью пироэлектрического приемника “Ophir”. Одновременно регистрировались импульсы напряжения генератора накачки на разрядном промежутке и импульсы лазерной генерации. Для этого использовались высоковольтный щуп Tektronix P6015A, коаксиальный фотоэлемент ФЭК-29 КПУ и осциллограф LeCroy WaveSurfer 422.

Оптимизация состава и давления смеси, при которых достигается максимальная энергия генерации, проводилась на частоте следования импульсов 10 Гц. При зарядном напряжении  $U_1 = 12$  кВ, было найдено оптимальное соотношение компонентов смеси  $F_2/Ar/Ne$  при полном давлении смеси 4630 мбар.

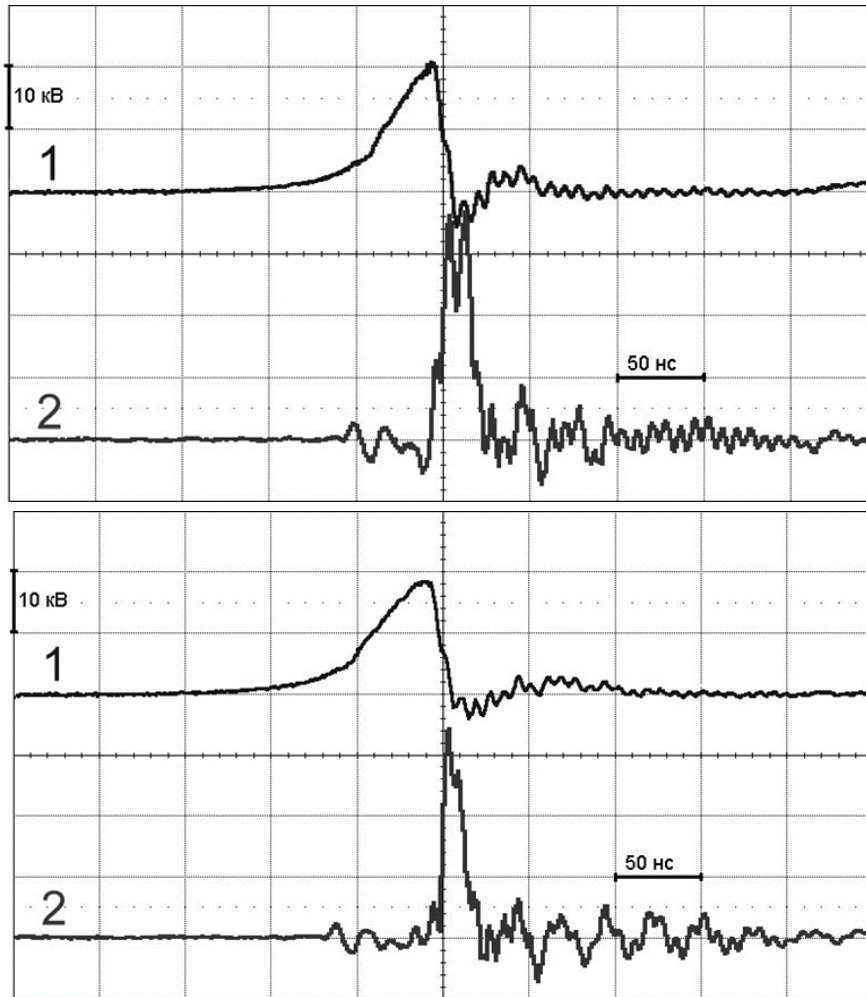
#### Выходные характеристики лазера

На рисунке 3.3 а, б, с изображены осциллограммы импульсов напряжения на разрядном промежутке (1) и генерации излучения 193 нм (2) при разных значениях  $U_1$ . Они позволяют проследить эволюцию лазерного импульса с изменением зарядного напряжения. При  $U_1 = 10$  кВ, осциллограмма напряжения имеет плоскую вершину.



а)

б)



в)

Рисунок 3.3 – Осциллограммы напряжения на РП (2) и генерации излучения 193 нм (1) при разных значениях  $U_1$

Это означает, что пробой РП происходит в период времени, когда вся энергия накачки сосредоточена в емкости  $C_4$ . Поэтому, импульс генерации имеет форму одиночного пика, определяемую только разрядом емкости  $C_4$  через РП. В диапазоне  $U_1 = 10-12$  кВ амплитуда разрядного напряжения  $U_m$  растет линейно. Это приводит к росту амплитуды лазерного импульса. Из-за уменьшения времени задержки пробоя РП относительно момента нарастания фронта напряжения при  $U_1 \geq 12$  кВ пробой начинает происходить на фронте напряжения. В этих условиях энергия накачки перераспределяется между  $C_3$  и  $C_4$ . Поэтому при  $U_1 = 13$  кВ, наблюдается появление импульса с двумя пиками излучения (рисунок 3.3 б), обусловленного разрядом обеих емкостей. Как видно из рисунка 3.3 в, при

дальнейшем увеличении  $U_1$ , величина  $U_m$  растет незначительно. Поэтому амплитуда первого пика излучения также изменяется незначительно, а у второго пика – растет и даже может превышать амплитуду первого пика. При этом, величина  $t/2$  становится приблизительно равной двойной длительности одиночного импульса и при  $U_1=16$  кВ достигает 18 нс.

Экспериментальные зависимости энергии излучения лазера  $W$ , максимального напряжения  $U_m$  на РП, а также длительности импульса излучения по его полувысоте  $t/2$  от величины зарядного напряжения  $U_1$  генератора накачки (см. рисунок 3.2), для оптимальной газовой смеси, представлены на рисунках 3.4 и 3.5 – соответственно.

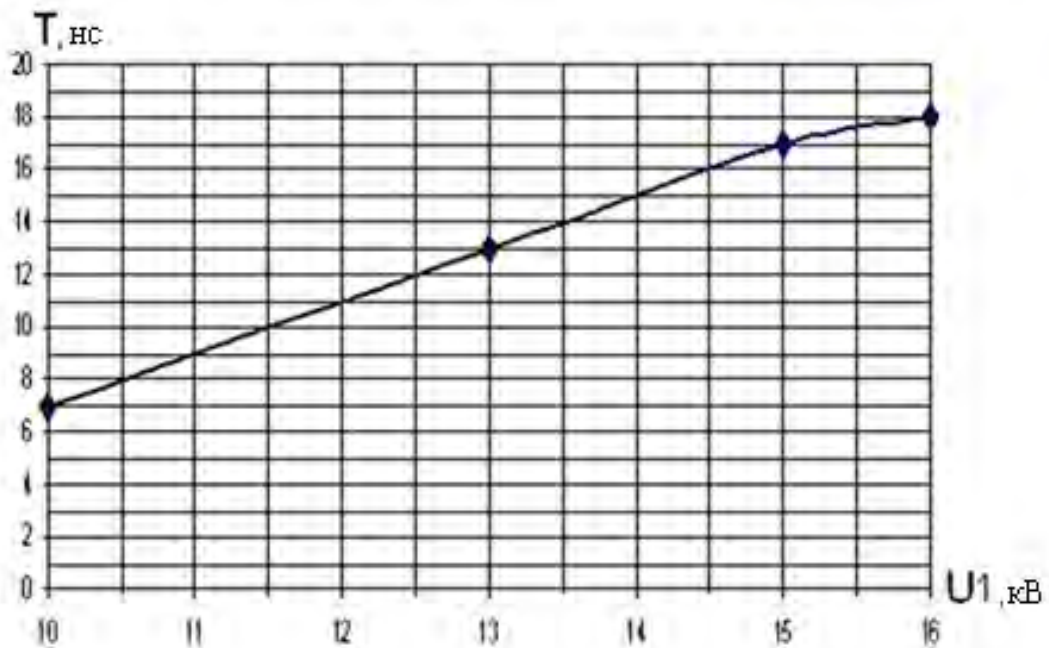


Рисунок 3.4 – Зависимость длительности импульса от напряжения  $U_1$  генератора накачки

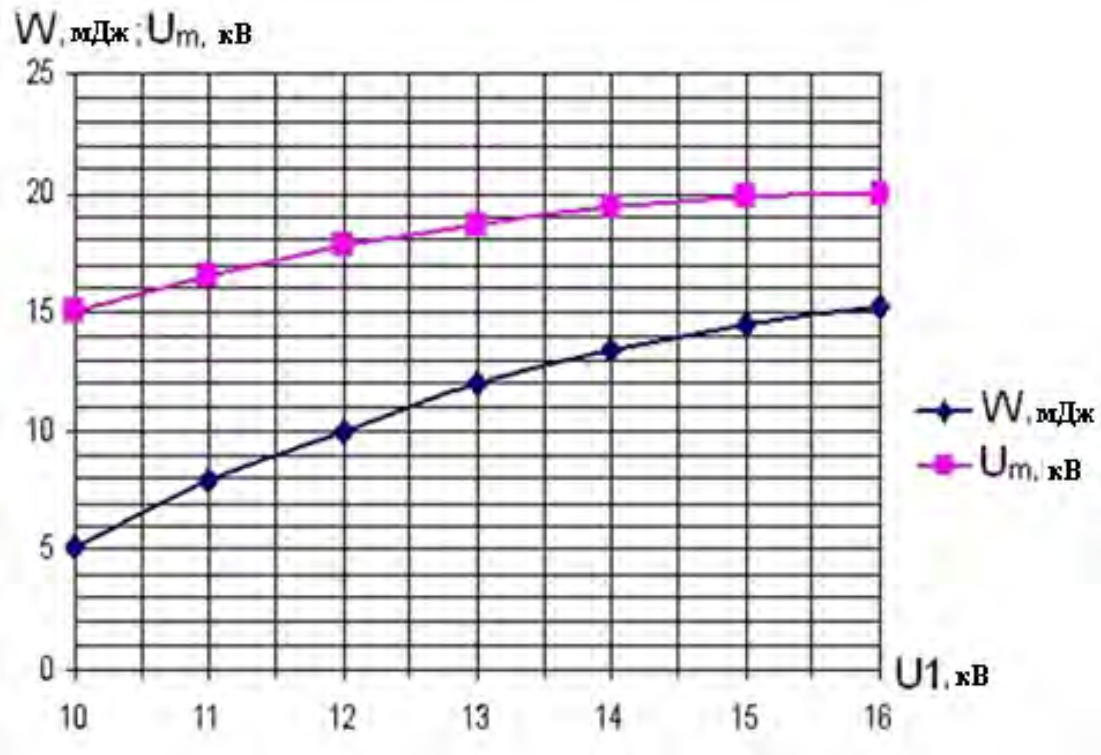


Рисунок 3.5 – Зависимости энергии излучения лазера  $W$ , максимального напряжения  $U_m$  на РП

Видно, что максимальная длительность импульса излучения достигается при максимальной выходной энергии лазера.

Проведенные исследования показали, что лазер устойчиво работал на частоте следования импульсов  $f$  до 1 кГц. Максимальная эффективность генерации лазера, относительно энергии запасаемой в конденсаторе  $C_2$  (рисунок 3.2), составила 1,2 % при зарядном напряжении 13 кВ.

### 3.1.2. Накачка активной среды электроразрядных лазеров периодически затухающим напряжением на разрядном промежутке

Применение схем магнитного сжатия высоковольтных импульсов связано с увеличением веса и габаритов лазерной установки. Поэтому в мощных лазерах целесообразно использовать обычные схемы генераторов накачки с разрядом



обостряющей емкости через разрядный промежуток. При этом, для увеличения длительности лазерного импульса, нами впервые было предложено вместо униполярного режима накачки активной среды (как в предыдущем случае) использовать режим с периодически затухающим напряжением накачки. Такой режим накачки может быть реализован в том случае, если напряжение, подаваемое на РП, значительно превышает напряжение квазистационарного горения разряда  $U_{qs}$ . Величина  $U_{qs}$  зависит от состава и давления газовой смеси. Поэтому, изменяя напряжение на РП и параметры газовой смеси можно управлять режимом накачки лазера.

Эксперименты проводились на мощном импульсно-периодическом KrF-лазере. Активный объем РП составлял  $V = d \cdot w \cdot l \sim 40 \text{ см}^3$  (где,  $d = 1,4 \text{ см}$  – межэлектродное расстояние,  $w \sim 0,4 \text{ см}$  – ширина,  $l \sim 70 \text{ см}$  – длина разрядной зоны). Схемы накачки лазера приведена на рисунке 3.6. Коммутатором схемы служил высоковольтный тиратрон ТГИ-1-1000/25. Для достижения наибольшего перенапряжения на РП, особое внимание было уделено минимизации индуктивности разрядного контура.

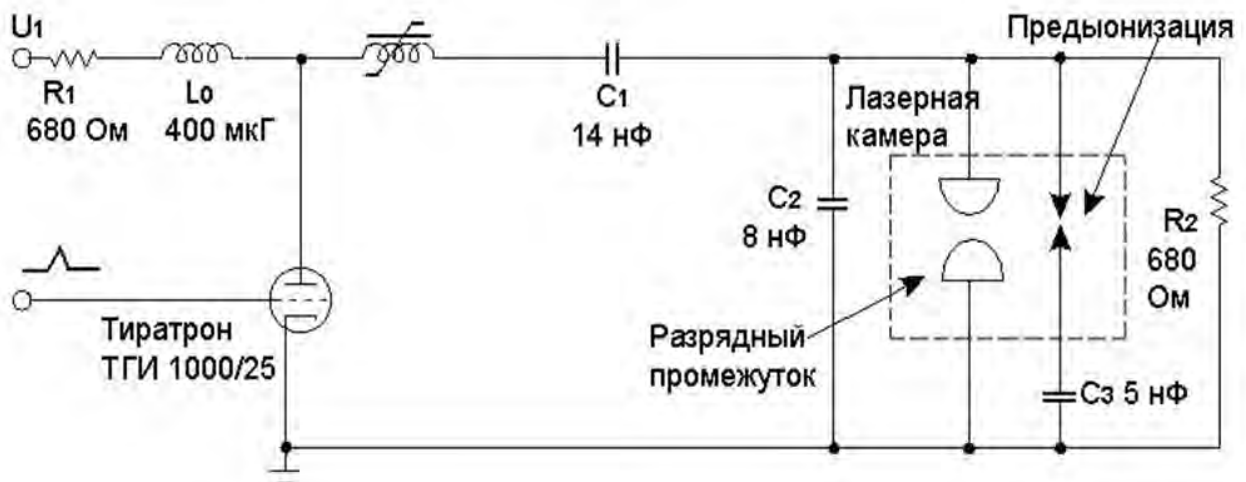


Рисунок 3.6 – Схема накачки лазера.

Резонатор был образован глухим зеркалом с коэффициентом отражения 98% и выходным окном с коэффициентом отражения 22%. Длина резонатора была 140 см.

На рисунке 3.7 представлены характерные осциллограммы импульсов напряжения на РП (1) и лазерного излучения (2) на смеси  $F_2/Kr/Ne = 20/20/1900$  мбар (во всех экспериментах приводится не чистое давление молекулярного фтора, а давление смеси  $F_2/Ne$  с 5% концентрацией  $F_2$ ). Зарядное напряжение конденсатора  $C_1$  составляло величину  $U_0 = 15$  кВ. Видно, что форма напряжения на РП имеет вид затухающей синусоиды. Причем, амплитуда обратного напряжения сопоставима с амплитудой начального импульса напряжения. В соответствии с формой напряжения форма импульса излучения имеет два выраженных пика. На рисунке 3.8 показана эволюция формы импульсов излучения, экспериментально наблюдаемая, на KrF-лазере для трех значений  $U_0 = 10$ кВ, 12кВ и 15кВ. Из этих осциллограмм видно, что за счет изменения условий возбуждения активной среды, может быть получен достаточно гладкий профиль выходного излучения с изменяемой длительностью импульсов.

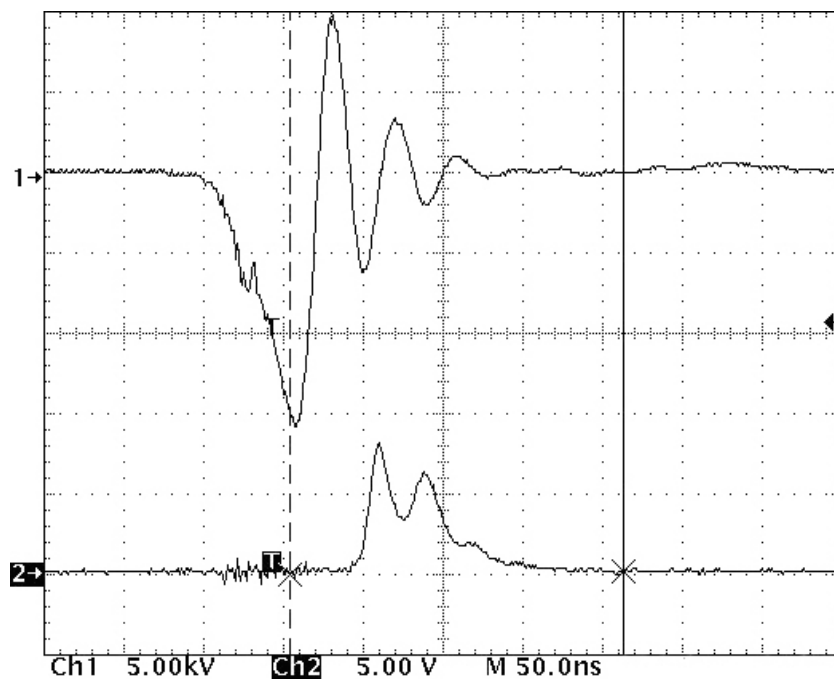


Рисунок 3.7 – Осциллограмма импульсов напряжения на РП (1) и лазерного излучения (2)

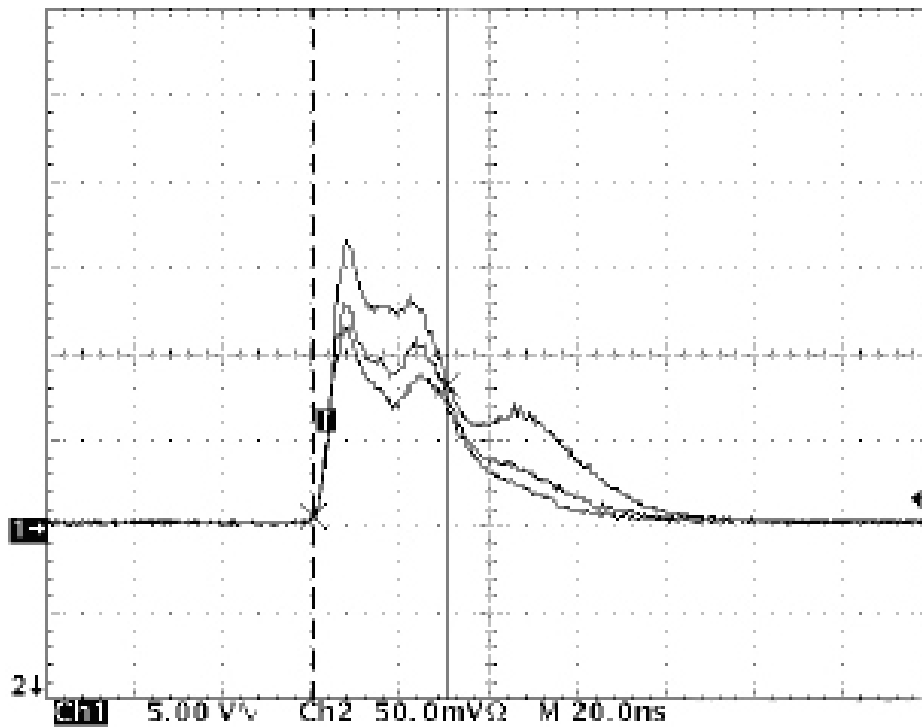


Рисунок 3.8 – Осциллограмма эволюция формы импульсов излучения.

Величиной, характеризующей длительность лазерного излучения, является длительность импульсов, измеряемая по полувысоте их амплитуды  $T$ . На рисунке 3.9 изображена экспериментальная зависимость длительности лазерных импульсов  $T$  в смесях  $F_2/Kr/Ne = 30/40/Ne$  от полного давления смеси  $p$ .

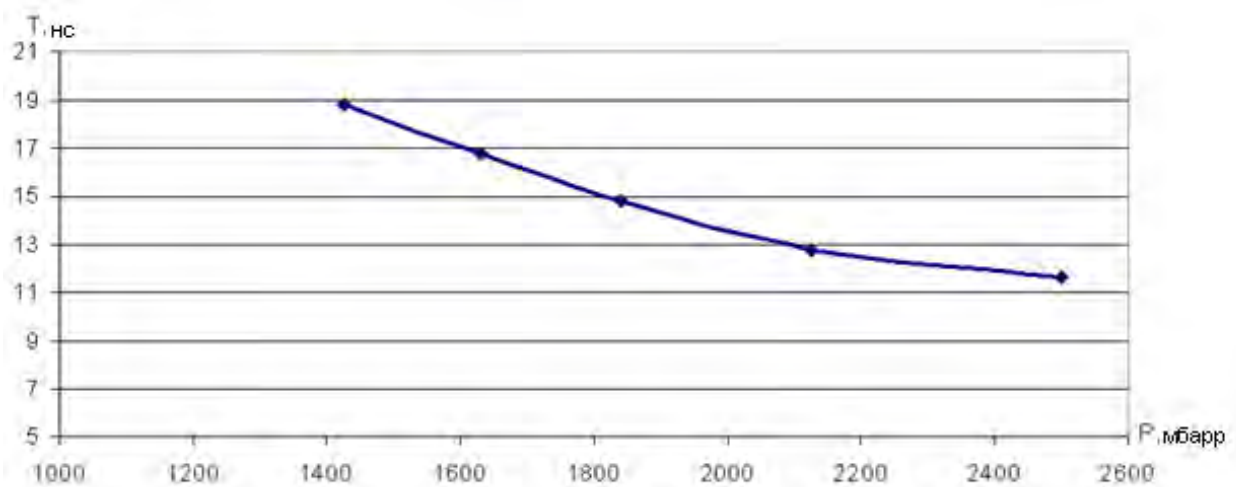


Рисунок 3.9 – Экспериментальная зависимость длительности лазерных импульсов  $T$  в смесях от полного давления смеси  $p$

Снижение  $T$  с ростом  $p$  происходит из-за увеличения сопротивления плазмы самостоятельного разряда и связанного с этим уменьшения амплитуды обратного импульса напряжения.

На рисунке 3.10 изображены экспериментальные зависимости  $T$  от давления криптона  $P_{Kr}$  при разных значениях давления фтора  $P_{F_2}$  и фиксированном напряжении  $U_0 = 15$  кВ и  $p = 2500$  мбар.

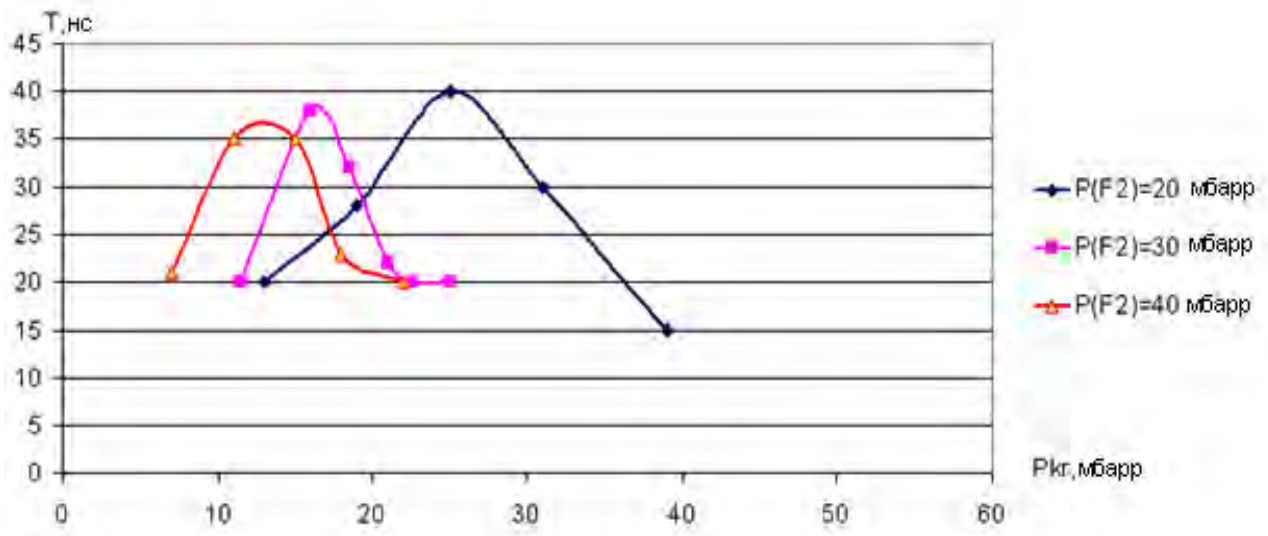


Рисунок 3.10 – Экспериментальные зависимости  $T$  от давления криптона  $P_{Kr}$  при разных значениях давления фтора  $P_{F_2}$  и фиксированном напряжении  $U_0 = 15$  кВ и  $p = 2500$  мбар.

Для этих же условий, на рисунке 3.11 представлены зависимости выходной энергии лазера  $W$  от  $P_{Kr}$ . Из них следует, что максимум  $T$  достигается при более низких концентрациях  $P_{Kr}$  и  $P_{F_2}$ , чем концентрации, соответствующие максимальной величине  $W$ .

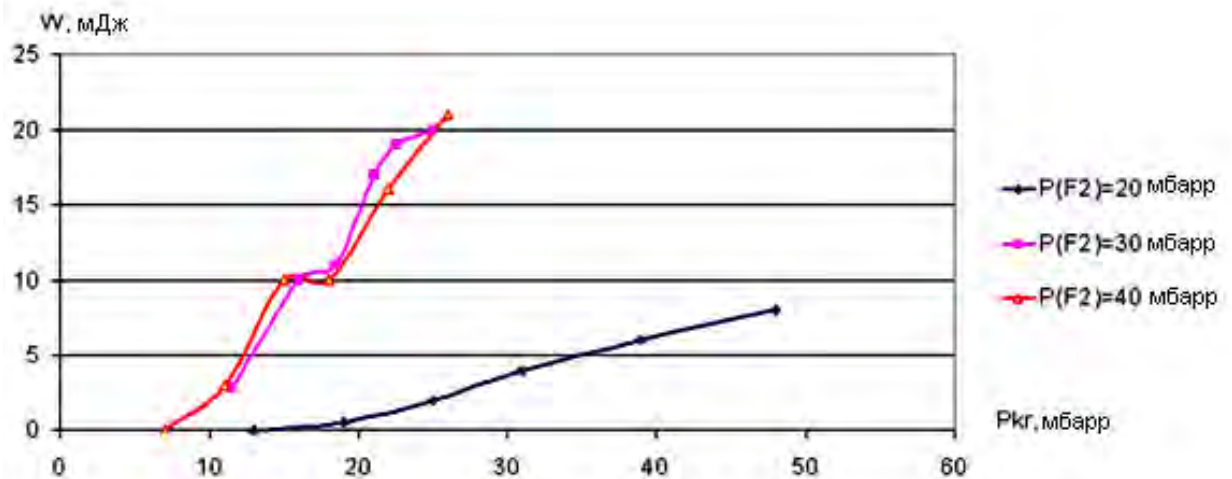


Рисунок 3.11 – Экспериментальные зависимости выходной энергии лазера  $W$  от давления криптона  $P_{Kr}$  при разных значениях давления фтора  $P_{F_2}$  и фиксированном напряжении  $U_0 = 15$  кВ и  $p = 2500$  мбар

Наращение величины  $T$  обусловлено ростом амплитуды второго пика лазерного импульса. На падающем участке  $T$  амплитуда первого пика начинает резко обгонять рост второго пика. При достаточно больших  $P_{Kr}$  и  $P_{F_2}$  профиль излучения приобретает вид одиночного пика, типичную для обычного Krf-лазера. Экспериментальные зависимости длительности импульса излучения Krf- лазера, а также зависимости его выходной энергии от величины зарядного напряжения при различных значениях давления криптона и фтора представлены на рисунке 3.12 и рисунке 3.13 – соответственно.

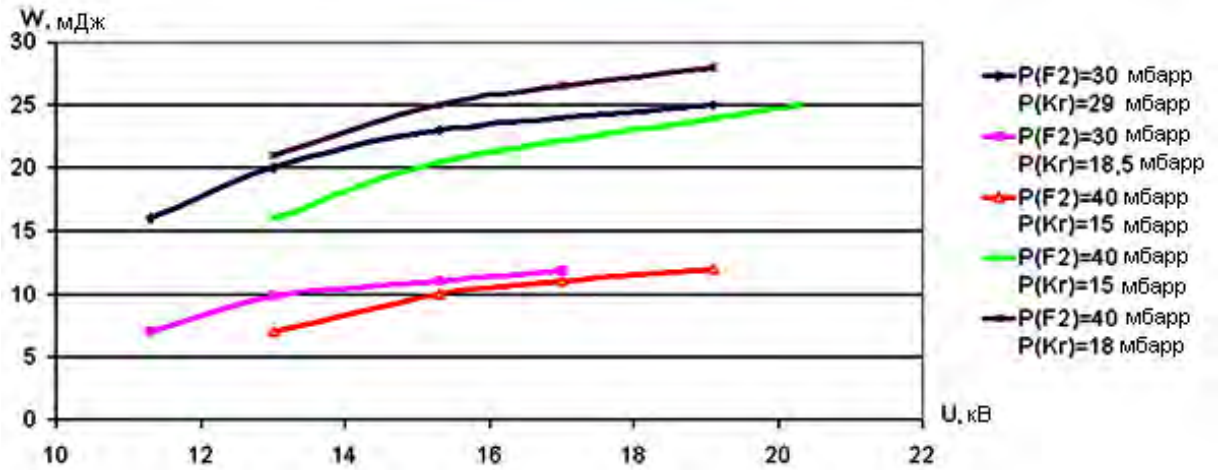


Рисунок 3.12 – Экспериментальные зависимости  $T$  от величины зарядного напряжения при разных давлениях криптона  $P_{Kr}$  и давлениях фтора  $P_{F_2}$

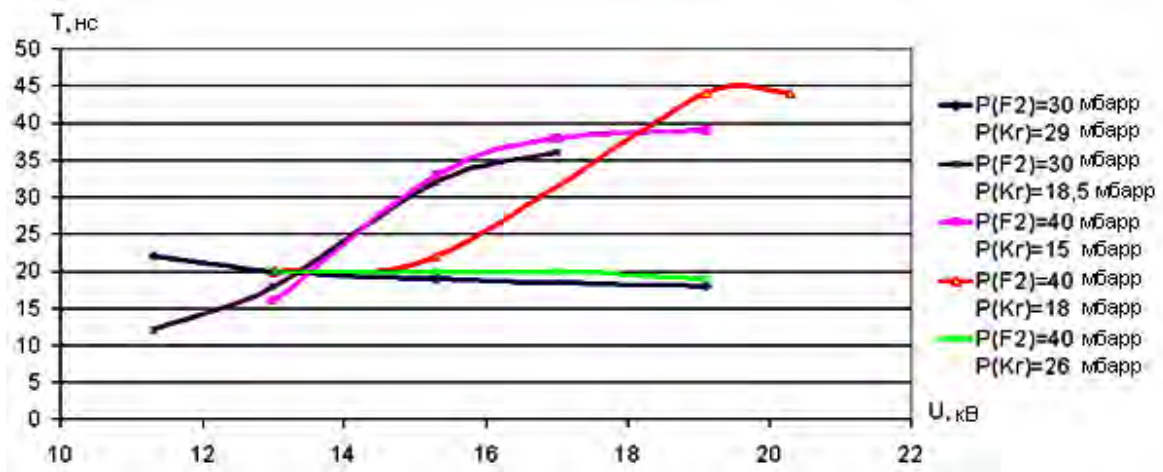


Рисунок 3.13 – Экспериментальные зависимости выходной энергии лазера  $W$  от величины зарядного напряжения при разных давлениях криптона  $P_{Kr}$  и давлениях фтора  $P_{F_2}$

При относительно не высоких давлениях  $P_{Kr}$  и  $P_{F_2}$  наблюдается увеличение  $T$  с ростом  $U$ . Оно обусловлено ростом амплитуды второго пика излучения в результате увеличением перенапряжения на разрядном промежутке. При больших концентрациях  $F_2$  и  $Kr$  длительность лазерных импульсов почти не зависит от  $U$ . При этом  $W$  увеличивается с ростом  $U$  во всех газовых смесях (см. рисунок 3.13).

### **3.2. Определение средней плотности энергии и оптимальных параметров лазерного излучения для формирования микро, субмикро и нанорельефов**

Как было отмечено в параграфах 2.1-2.2., при лазерной модификации поверхности важнейшую роль играет плотность энергии пятна облучения, от которой зависят процессы плавления, абляции и реструктуризации. Поэтому, необходимо осуществлять постоянный контроль плотности энергии в ходе проведения экспериментов. Перед началом измерений проводится калибровка энергии импульсов излучения эксимерного и твердотельного лазеров. В процессе калибровки энергии импульсов излучения эксимерного ArF-лазера находится соответствие между энергией лазерного излучения и напряжением, приложенным к разрядному промежутку. Для калибровки в оптический тракт вводится зеркало, направляющее поток излучения на приемник PESO-SH-V2 измерителя мощности лазерного излучения NOVA II. С помощью этого прибора измеряется энергия в импульсе при напряжениях, приложенных к разрядному промежутку, в диапазоне от 13 до 17,5 кВ. Результаты измерения заносятся в таблицу, на основе которой строится калибровочный график.

В процессе калибровки энергии импульсов излучения твердотельного NdYAG-лазера находится соответствие между энергией лазерного излучения и показаниями в окне "Energy, %". Для калибровки оптический тракт формируется таким образом, что излучение лазера направляется на приемник излучения. Измеряют энергию импульса для значений "Energy, %" от 60 до 100. Результаты измерений вносят в таблицу, на основе которой строится график калибровки твердотельного лазера.

Для примера на рисунках 3.14 и 3.15 представлены графики калибровки эксимерного ArF-лазера на длине волны 193 нм и твердотельного Nd:YAG лазера на длине волны 355 нм.

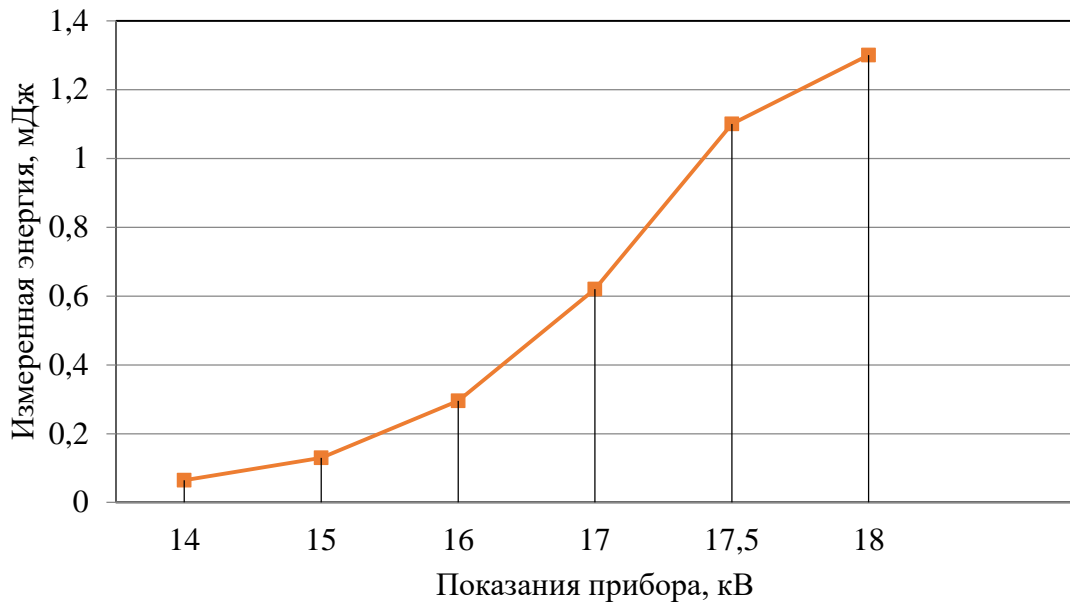


Рисунок 3.14 – Калибровка ArF-лазера.

По оси абсцисс откладываются показания индикатора энергии лазера (в кВ), по оси ординат – измеренная энергия излучения (в миллиджоулях)

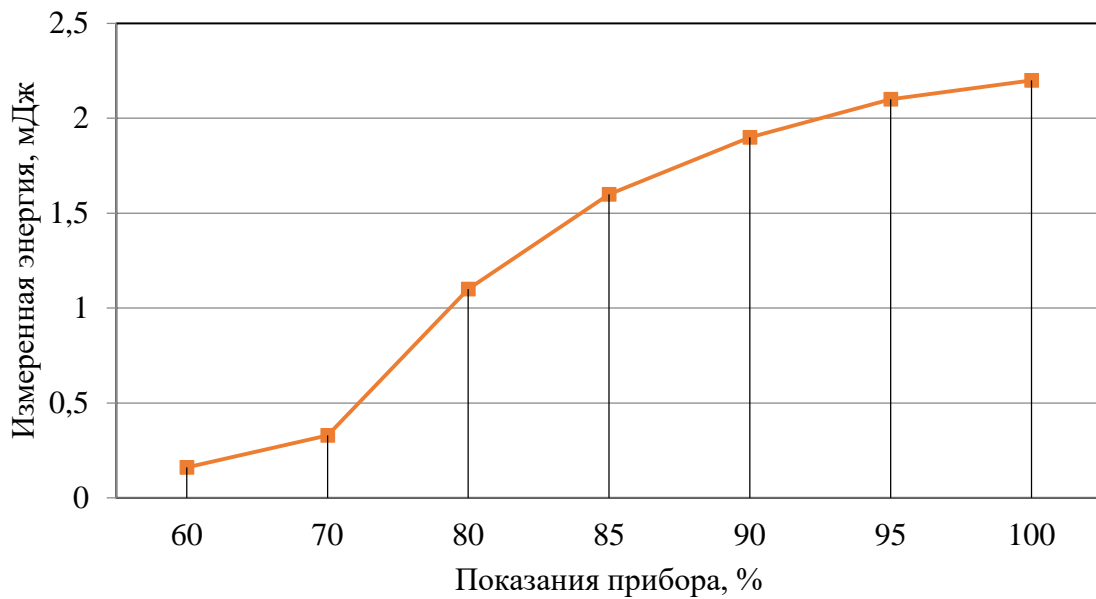


Рисунок 3.15 – Калибровка твердотельного лазера. По оси абсцисс откладываются показания индикатора энергии лазера (в процентах), по оси ординат – измеренная энергия излучения (в миллиджоулях).

Для нахождения энергии на поверхности исследуемого образца энергию лазерного излучения умножают на коэффициент пропускания оптического тракта.



Для определения коэффициента пропускания на расстоянии 200...300 мм за исследуемым образцом устанавливают измеритель энергии, а сам образец при помощи трехкоординатного столика выводят из оптического тракта. Включают лазер и измеряют энергию лазерного импульса, прошедшую через оптическую систему. Коэффициент пропускания определяют по формуле  $\tau = E/E_0$ , где  $E$  - энергия на выходе лазера,  $E_0$  - энергия, зарегистрированная измерителем.

После калибровки энергии лазерного излучения необходимо определить сечение лазерного пучка. Это возможно осуществить после предварительного облучения поверхности образцов и проведения исследований с помощью профилометра или оптического микроскопа с достаточным разрешением для определения размеров пятен облучения.

Для твердотельных лазеров распределение плотности энергии  $E(r)$  в поперечном сечении пучка хорошо описывается выражением

$$E(r) = E_0 \exp\left(-\left(r/r_0\right)^2\right), \quad (3.2)$$

где  $E_0$  - плотность энергии в центре лазерного пучка,  $r_0$  - характерный размер сечения лазерного пучка. При взаимодействии излучения с исследуемым объектом при превышении освещенности некоторого порогового уровня остается "след" в виде измененной области, радиус которой можно определить из выражения

$$E_{\text{пор}} = E_0 \exp\left(-\left(r_{\text{пор}}/r_0\right)^2\right). \quad (3.3)$$

При облучении образца не одним, а несколькими лазерными импульсами, обе части выражений (3.2), (3.3) нужно умножить на число импульсов  $N$ , т.е. выражение (3.2) верно, как для одиночного, так и для нескольких лазерных импульсов.

При облучении разных зон образца импульсами с энергиями  $E_i = E_1, E_2, \dots, E_n; i=1\dots n$  получим ряд пятен с размерами  $r_1, r_2, \dots, r_n$ , т.е. можно записать

$$E_{\text{пор}} = E_i \exp\left(-\left(r_i/r_0\right)^2\right), \quad (3.4)$$

Разделив обе части уравнения (3.3) на  $E_0$  и взяв натуральный логарифм, получаем:

$$\ln(E_{\text{пор}}) - \ln(E_0) = -r_{\text{пор}}^2 / r_0^2, \quad (3.5)$$

Умножая обе части на  $\pi$  и учитывая, что

$$S_{\text{пор}} = \pi r_{\text{пор}}^2; S_0 = \pi r_0^2, \quad (3.6)$$

где  $S_{\text{пор}}$  и  $S_0$  – соответственно, площадь обработанной поверхности и характерная площадь лазерного пятна, уравнение (3.5) запишется в виде

$$-S_0 \ln(E_{\text{пор}}) + S_0 \ln(E_0) = S_{\text{пор}}. \quad (3.7)$$

Таким образом, график зависимости площади обработанной поверхности от энергии лазерного импульса имеет вид

$$S_{\text{пор}} = S_0 \ln(E_0) - S_0 \ln(E_{\text{пор}}). \quad (3.8)$$

Тангенс угла наклона этой линии равен отношению  $S_0$  и  $S_{\text{пор}}$ . Таким образом, из графика, построенного по экспериментальным данным, по формуле (3.8) можно определить характерный размер лазерного пятна.

Порядок определения следующий:

- Проводится облучение различных зон образца лазерными импульсами с разной энергией (или серией лазерных импульсов);
- При помощи микроскопа измеряется площадь следов обработки;
- Строят график зависимости площади обработки от логарифма энергии;
- По графику определяют  $S_0$  (см. формулу (3.8));
- По  $S_0$  определяют характерный размер сечения лазерного пучка.

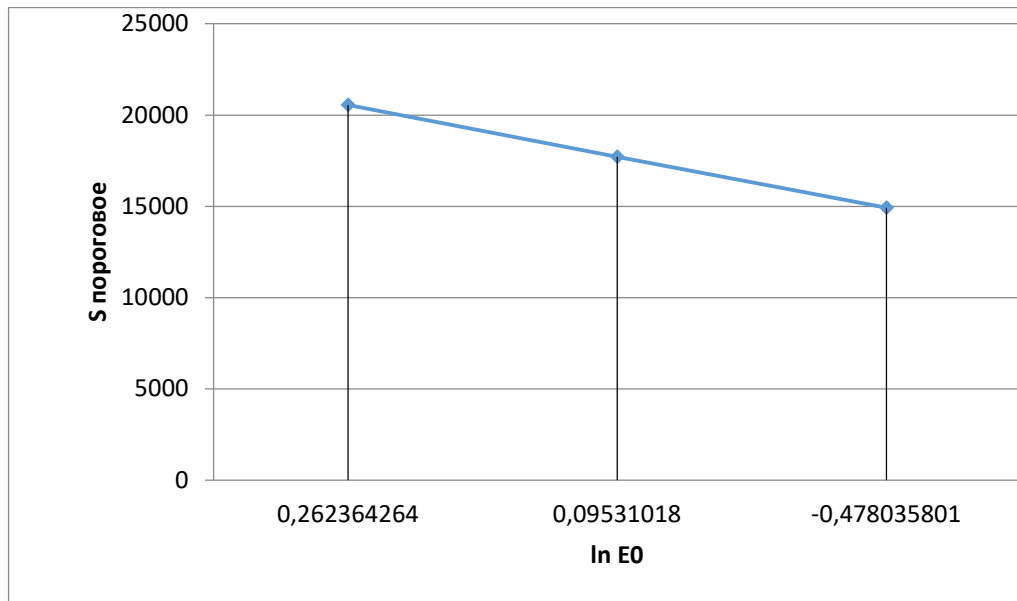


Рисунок 3.16 – График зависимости площади облученного пятна от логарифма энергии (ArF-лазер) для определения характерного размера сечения лазерного пучка

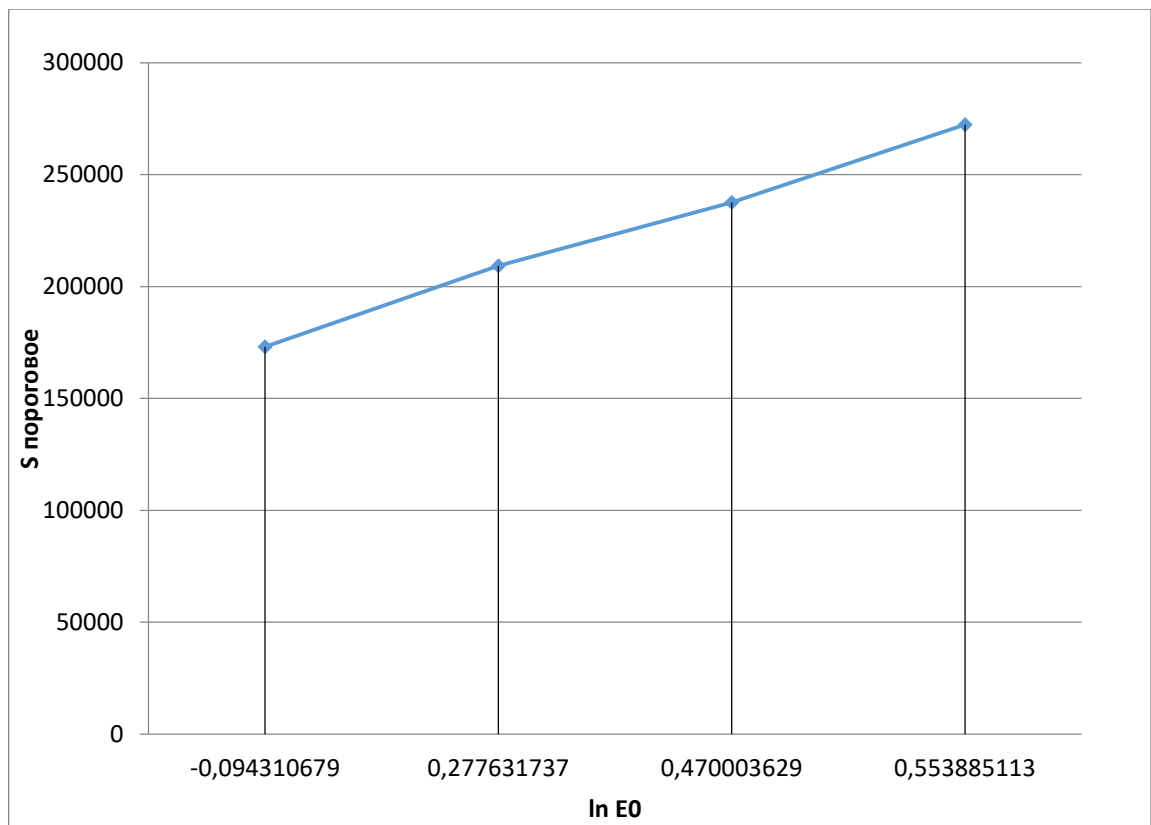


Рисунок 3.17 – График зависимости площади облученного пятна от логарифма энергии (ТТ лазер) для определения характерного размера сечения лазерного пучка

Например, в случае облучения нержавеющей стали площадь сечения лазерного пучка на поверхности образца оказалась равной:

Для ArF- лазера с длиной волны 193 нм.

$$S_0 = \pi r_0^2 \approx 7595 (\text{мкм}^2), r_0 \approx 50 (\text{мкм}).$$

Для твердотельного лазера с длиной волны 355 нм.

$$S_0 = \pi r_0^2 \approx 153155 (\text{мкм}^2), r_0 \approx 221 (\text{мкм}).$$

В результате, чтобы рассчитать искомую плотность энергии в импульсе необходимо воспользоваться формулой:

$$J = \frac{E_0}{S_0}. \quad (3.9)$$

где  $S_0$  – площадь пятна облучения.

Сопоставление полученных ранее экспериментальных результатов [170-173] с данными ряда теоретических моделей [75-78,82-84], показывает, что оптимальными параметрами лазерного излучения для создания субмикронных и нанорельефов, являются:

1) Длина волны излучения, которая должна быть, по возможности, короче, чтобы обеспечивать достаточно высокий коэффициент поглощения материала порядка  $10^5 \text{ см}^{-1}$  и более (и, соответственно, достаточно малую субмикронную глубину поглощения порядка 300 нм и менее).

Интересно отметить, что диоксид циркония демонстрирует сильную зависимость коэффициента поглощения от длины волны в УФ-диапазоне. Меньший коэффициент поглощения, например, порядка  $10^4 \text{ см}^{-1}$  (что имеет место на другой близко расположенной к 193 нм и часто используемой лазерной длине волны 248 нм) приводил бы к гораздо большей глубине поглощения в 1 мкм и поэтому – к эффективному стиранию и сглаживанию субмикронных особенностей рельефа, представляющих как раз наибольший интерес в данном случае с точки зрения ожидаемого улучшения функциональных свойств поверхности.

2) Плотность энергии лазерного излучения должна иметь для создания нанорельефов подходящую величину. Она должна быть, как показали данные

экспериментов, вблизи порога плавления – ниже или выше этой величины не более, чем в 1,5-2 раза.

3) Количество импульсов в одно (неподвижное) пятно, либо количество наложившихся друг на друга лазерных выстрелов в каждой облученной точке поверхности при сканировании пучка, как показали эксперименты, не должно быть слишком высоким – не более 1000 выстрелов во избежание заметного абляционного удаления материала с поверхности облучаемого материала.

### **3.3. Определение и оптимизация скорости сканирования лазерного пучка**

Нанообработка протяженной поверхности размерами в несколько сантиметров и более, многократно превосходящими размеры отдельного неподвижного лазерного пятна, может быть получена путем перемещения обрабатываемой поверхности и лазерного пучка друг относительно друга.

Оценим скорость  $u$  перемещения поверхности и лазерного пучка друг относительно друга, обеспечивающую нанообработку протяженной поверхности (см. рисунок 3.18).

Для этого будем предполагать, что лазерное пятно имеет прямоугольную форму размерами,  $a \times b$ , где,  $a$  – размер пятна в направлении сканирования пучка относительно поверхности,  $b$  – соответственно поперечный размер. Заменим непрерывное движение пучка по мишени на дискретное: после каждых  $N$  выстрелов в одно неподвижное пятно пучок моментально сдвигается на величину размера пятна,  $a$ , и начинается, таким образом, обработка следующего участка поверхности, примыкающего к уже обработанному. Для получения отчетливой и достаточно развитой шероховатости с микронными и субмикронными чертами количество  $N_l$  наложившихся друг на друга лазерных выстрелов в каждой облученной точке поверхности при таком перемещении, должно быть не более 40.

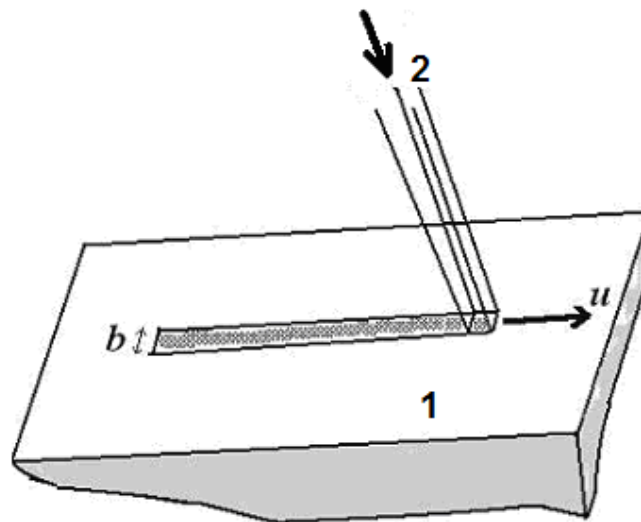


Рисунок 3.18 – Схема обработки поверхности материала движущимся пучком импульсно-периодического лазера, поясняющая основные параметры расчета скорости сканирования. 1 - поверхность облучаемого лазером материала; 2 - лазерный пучок, падающий на поверхность,  $u$  – скорость перемещения пучка и поверхности друг относительно друга;  $b$  – размер пучка в направлении поперечном направлению  $u$ ;  $a$  – размер пятна в направлении сканирования пучка относительно поверхности.

Средняя скорость перемещения пучка при таком дискретном перемещении, очевидно, будет равна скорости реального непрерывного перемещения пучка. Тогда, например, при указанном выше количестве выстрелов в одно пятно  $N_1$  для получения отчетливой структуры поверхности и при частоте следования лазерных импульсов  $f$  время обработки одного пятна составит

$$t_0 = N_1/f \quad (3.10)$$

Поскольку по истечении этого времени пучок сместится на расстояние  $a$ , то это означает, что средняя скорость перемещения пучка составит:

$$u = a/t_0 \quad (3.11)$$

Подстановка в (3.11)  $t_0$  из (3.10) дает искомую скорость перемещения пучка при импульсно-периодическом облучении, позволяющую получить отчетливую субмикроскопическую и нанопереработку протяженной поверхности:

$$u = af/N_1 \quad (3.12)$$

Из полученной формулы видно, что скорость перемещения пучка  $u$  возрастает с увеличением  $a$  и  $f$ , а также с уменьшением  $N_1$ . При использовании

современных электроразрядных эксимерных лазеров в качестве характерных значений можно взять, например,  $a = 0,5$  см и  $f = 1000$  Гц. Подстановка этих значений в (3.12) вместе с  $N_I = 10$  показывает, что возможно достижение весьма значительных скоростей перемещения пучка относительно поверхности, обеспечивающих субмикро- и нанообработку:  $u = 50$  см/с. То же значение ( $u = 50$  см/с) получим из (3.12) и при использовании параметров характерных для современных твердотельных лазеров -  $a = 0,025$  см и  $f = 20000$  Гц.

Аналогично (3.12) выражение для скорости обработки  $w$  в терминах площади поверхности, обрабатываемой в единицу времени, имеет вид:

$$w = abf/N_I \quad (3.13)$$

Как видно, эта скорость также возрастает с увеличением  $a$  и  $f$ , а также с уменьшением  $N_I$ . Например, подстановка в формулу (3.13) значений  $a = b = 0,5$  см,  $f = 1000$  Гц (характерных для использования эксимерных лазеров) и  $N_I = 10$  дает для скорости обработки поверхности весьма высокое значение:  $w = 25$  см<sup>2</sup>/с. При такой скорости всего за 1 секунду может быть обработана площадь поверхности в 25 см<sup>2</sup>.

Величины скорости обработки  $w$  и времени обработки  $t_I$  пластины площадью 1 см<sup>2</sup> ( $t_I = 1/w$ ) также для других значений частоты повторения импульсов приведены в Таблице 3.1

Таблица 3.1. Скорость обработки  $w$  и время обработки  $t_I$  одной пластины площадью 1 см<sup>2</sup> ( $t_I = 1/w$ ) в зависимости от частоты повторения лазерных импульсов  $f$  при размерах пятна  $a = b = 0,5$  см и количестве импульсов  $N_I = 10$

	$f$ (Гц)		
	10	100	1000
$w$ (см <sup>2</sup> /с)	0,25	2,5	25
$t_I$ (с)	4	0,4	0,04

В заключении третьей главы диссертационной работы приведем полученные в ней основные результаты:

1. В настоящей работе исследованы два способа увеличения длительности генерации эксимерных лазеров за счет:
  - a. применения схемы генератора накачки с магнитными звеньями сжатия высоковольтных импульсов, в котором эти звенья обеспечивают оптимально высокие амплитуду и скорость нарастания напряжения на разрядном промежутке, а длительность и мощность накачки определяются параметрами двух последних звеньев генератора, из которых энергия поступает в активную среду.
  - b. использования режима накачки с периодически затухающим напряжением на разрядном промежутке, для реализации которого необходимо, чтобы выходное напряжение  $U$  генератора превышало напряжение  $U_{qs}$  квазистационарного горения разряда более, чем в два раза.
2. Предложен и экспериментально реализован метод увеличения длительности импульсов излучения электроразрядного эксимерного лазера с использованием накачки активной среды в режиме периодически затухающего напряжения на разрядном промежутке. Достоинство метода - возможность улучшения характеристик лазерного излучения без изменения основных параметров оптического резонатора и электрической системы накачки лазера
3. Экспериментально исследованы зависимости энергии и длительности лазерного излучения электроразрядного KrF-лазера с максимальной выходной энергией до 30 мДж от параметров напряжения накачки, состава и давления газовых смесей в разрядном промежутке и показано, что, за счет изменения этих параметров, выше указанный метод позволяет увеличивать длительность лазерных импульсов с 15 нс до 45 нс не приводя к существенным потерям выходной энергии лазера.



## ГЛАВА 4. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО ПОЛУЧЕНИЮ СУБМИКРОННЫХ И НАНОСТРУКТУР

### 4.1. Приборы и устройства для исследования субмикро и наноструктур, полученных на поверхности твердых тел

Эксперименты проводились с целью исследования возможностей образования субмикро и наноструктур (т.е. рельефов с характерными размерами вдоль либо поперек поверхности менее 1 мкм) на поверхности твердых тел методом прямого лазерного наноструктурирования под воздействием излучения наносекундных лазеров, таких как: эксимерный ArF-лазер (с длиной волны 193 нм), импульсный твердотельный лазер (с длиной волны 355 нм) и лазер на парах меди (с длинами волн 510 и 578 нм). Исследование и получение характеристики топографии поверхности производилось посредством оптического профилометра NewView 7300 и атомно-силовых микроскопов Alpha 300 и P47 [181].

Оптический профилометр NewView 7300 применяется для измерения шероховатости поверхности, высоты выступов, критических размеров и рельефа поверхности с высокой скоростью и точностью. Приборы, основанные на технологии бесконтактной сканирующей интерферометрии в белом свете, обеспечивают лучшее в своем классе 3D-измерение поверхности для применения в производстве и ведущих научно-исследовательских работах. Указанный метод бесконтактной трехмерной интерферометрии позволяет исследовать поверхности различных материалов: светонепроницаемые и прозрачные, с покрытием и без покрытия, зеркальные и не отражающие. Непосредственно измерения производятся с помощью автоматически регулируемого пьезоэлектрического сканера с высокостабильными линейными емкостными датчиками, основные характеристики приведены в таблице 4.1.

Профилометр NewView 7300 рассчитан на работу с пакетом прикладных программ для объемных измерений MetroPro. Этот программный продукт

обеспечивает комплексное управление прибором и современный 3D- и 2D-анализ данных и визуализацию. MetroPro включает в себя автоматизированное управление, регистрацию данных, средства программируемого измерения, настраиваемый графический интерфейс, автоматическую маркировку, сегментацию данных и построение графиков гистограмм, линейные и угловые измерения и многое другое.

Таблица 4.1 - Основные характеристики профилометра NEWVIEW 7300

<b>Характеристика</b>	<b>Показатель</b>
Скорость сканирования	$\leq 135$ мкм/с
Система масштабирования изображения	Автоматическая; многопозиционная (3 поз.)
Максимальный диапазон сканирования	$\leq 20$ мм
Среднеквадратичная повторяемость	$< 0,01$ нм
Объективы	От 1X до 100X
Максимальное поле обзора	14 мм – стандартное, 22 мм – дополнительное (с мегапиксельной камерой)
Опции измерительной башни	Механизированный или Ручной режим (6 позиций)
Z - платформа	Механизированный режим (ход 100 мм)
X-Y - платформы	Ручной (ход 100 мм) или механизированный режим (ход 150 мм)
Максимальный размер образца (H×W×D)	89 мм × 203 мм × 203 мм



Рисунок 4.1 – Фотография профилометра NewView 7300.

Атомно-силовой микроскоп Alpha 300 применяется для измерения топографии поверхности, высоты выступов, критических размеров квантовых точек и рельефа поверхности с высокой точностью. АСМ может применяться для исследования твердых тел как проводящих, так и не проводящих. Принцип работы атомно-силового микроскопа основан на регистрации силового взаимодействия между поверхностью исследуемого образца и зондом. В качестве зонда используется наноразмерное острие с радиусом закругления менее 10 нм, располагающееся на конце упругой консольной балки, называемой кантилевером. Сила, действующая на острие со стороны поверхности исследуемого образца, приводит к вариации изгиба кантилевера. Возникновение возвышенностей или впадин под остриём при сканировании образца приводит к изменению силы, действующей на наконечник зонда, а значит, и изменяется величина изгиба

кантилевера. Следовательно, регистрируя величину изгиба, можно получить информацию о рельефе поверхности.

Под силами взаимодействия между зондом и образцом, в первую очередь, подразумевают силы Ван-дер-Ваальса, которые сначала являются силами притяжения, а при дальнейшем сближении переходят в силы отталкивания. В зависимости от характера действия силы между кантилевером и поверхностью образца выделяют три режима работы атомно-силового микроскопа: контактный (contact mode), «полуконтактный» (semi-contact mode или tapping mode), бесконтактный (non-contact mode).

Атомно-силовой микроскоп Alpha 300 рассчитан на работу с пакетом прикладных программ для обработки измерений Witec Control & Project. Этот программный продукт обеспечивает комплексное управление прибором и современный 3D- и 2D-анализ данных и визуализацию. Witec Control & Project включает в себя автоматизированное управление, регистрацию данных, средства программируемого измерения, автоматическую маркировку, сегментацию данных и построение графиков гистограмм, вычитание фона, накладывание порядка уклона подложки и многое другое. Основные характеристики приведены в таблице 4.2, а на рисунке 4.2 приведена фотография Alpha 300. В дополнение к другим специализированным приложениям возможно использование дополнительного программного обеспечения и модулей обработки, в том числе LabView.

Таблица 4.2 - Основные характеристики атомно-силового микроскопа Alpha 300

Характеристика	Показатель
Режимы работы	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Контактный режим</li> <li>- Режим боковой силы.</li> <li>- Получение графиков сила-расстояние.</li> <li>- АС режим, режим резонансного прерывистого контакта с отображением амплитуды и фазы</li> </ul>

Максимальный диапазон сканирования и шаг	Моторизованная : 25 мм x 25 мм, 30мм по z, шаг 10 нм Пьезо: 200 x 200 мкм, шаг < 2 нм 20 мкм по z, шаг < 0.2 нм
Емкостно-контролируемая аппаратура линейаризации обратной связи	Линейность лучше 0.03%
Точность позиционирования	< 2 нм по x и y и < 0.2 нм по z
Объективы	10x, 20x, 50x, 100x
Разрешение сканирования	< 10 нм
Максимальный размер образца (H×W×D)	25 мм × 120 мм × 120 мм



Рисунок 4.2 – Фотография атомно-силового микроскопа Alpha 300

## **4.2. Подготовка образцов и методика проведение экспериментов по формированию субмикронных и наноструктур.**

Для исследования процессов модификации поверхности образцов путем многократного облучения одним лазерным пучком необходимо разработать методику, описывающую ход проведения экспериментов и процедуру последующего измерения параметров поверхностных структур.

Методика экспериментального исследования процессов модификации поверхности образцов путем многократного облучения одним лазерным пучком включает в себя обработку поверхности лазерным излучением с определенными параметрами (длиной волны, энергией, длительностью, числом импульсов и частотой их следования, диаметром лазерного пучка) с дальнейшим исследованием полученных субмикро- и наноструктур. В процессе исследования проводится:

- измерение параметров лазерного излучения (размеры сфокусированного пятна, энергия, плотность энергии) на поверхности обрабатываемых образцов;
- лазерная обработка поверхности при различных плотностях энергии, экспозиции и заданном числе импульсов,
- исследование морфологии образовавшихся субмикро- и наноструктур на обработанной поверхности.

Все образцы, использованные в экспериментах, проходят предварительную подготовку. Процедура подготовки образца заключается в следующем: выбирается испытуемый образец размерами примерно 10x10x5 мм, такие размеры позволяют свободно крепить его на предметном столике для облучения и проводить измерения в профилометре и АСМ. При необходимости, проводится шлифовка поверхности образца и его выдерживание в ультразвуковой ванночке со спиртом в течение 30-60 минут. После этого, образец протирается специальной оптической бумагой и в дальнейшем берется только в хлопчатобумажных перчатках. Облученные образцы хранятся в специальных пластиковых футлярах для оптических линз.

Для создания высокоинтенсивного пучка на поверхности облучаемого материала используется проекционная схема, состоящая из конденсорных линз 8 и 10 с фокусным расстоянием 250 мм, молибденовой диафрагмы 9 и проекционной линзы 11 с фокусным расстоянием  $f = 25$  мм (см. рисунок 4.3). Круглая молибденовая диафрагма диаметром 0,5 мм изображается с пятикратным уменьшением проекционной линзой точно на поверхность образца. При необходимости с помощью диафрагмы из пучка выбирается лишь центральная наиболее однородная часть.

Используются; эксимерный ArF-лазер 1 с длиной волны 193 нм, длительностью импульса 10 нс, энергией импульса 30 мДж и частотой повторения до 200 Гц; импульсный твердотельный Nd:YAG-лазер 2 с длиной волны 355 нм, длительностью импульса 10 нс, энергией импульса 8 мДж и частотой повторения до 100 Гц; лазер на парах меди 3 с длиной волны 510 и 578 нм, длительностью импульса 20 нс, энергией импульса 1В мДж и частотой повторения 12 кГц. При облучении поверхности исследуемого образца излучением ЛПМ, количество импульсов рассчитывалось исходя из времени нахождения механического затвора оптического пучка в открытом состоянии.

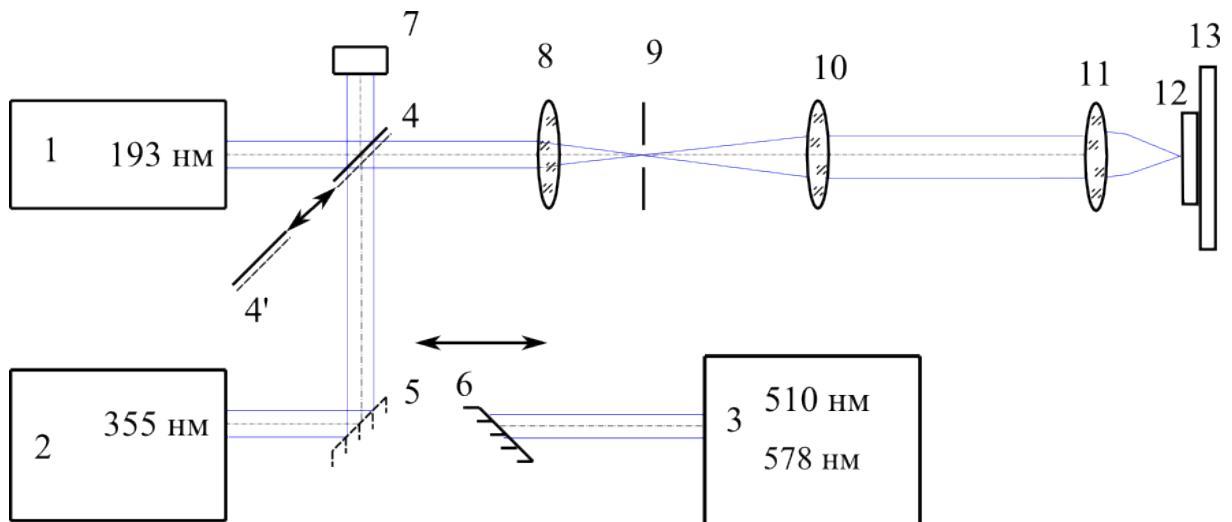


Рисунок 4.3 – Схема эксперимента по облучению материала излучением наносекундных лазеров с использованием проекционной схемы, показывающая основные элементы оптической схемы.

Эксперименты проводились следующим образом:

- Образец, закрепленный на трехпозиционном предметном столике, помещался в фокальную плоскость собирающей линзы для получения плотностей энергий достаточных для протекания лазерной абляции, либо перемещался в область вблизи фокальной плоскости для получения более низких плотностей лазерной энергии на облучаемой поверхности и соответственно менее интенсивной абляции (рисунок 4.4).

- С помощью зеркал 4, 5 и 6 выбирался тот или иной лазер.

- количество импульсов облучения образца в одно пятно варьировалось и составляло примерно от 10 до 1000 импульсов.

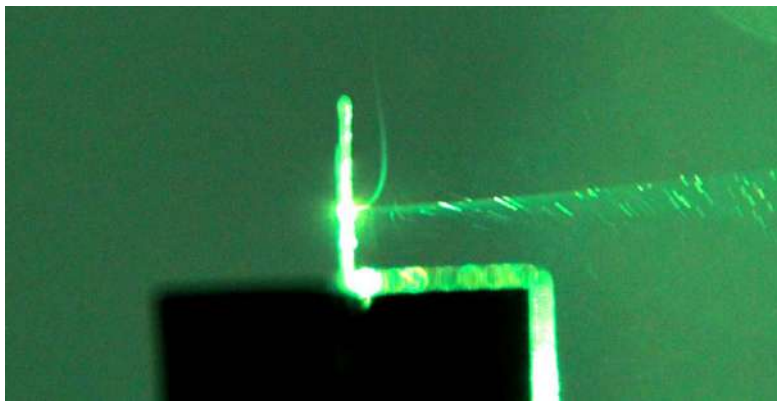


Рисунок 4.4 – Факел на поверхности облучаемого образца из стали, помещенного в фокальную плоскость линзы.

Изменение плотности энергии, воздействующей на образец для получения требуемых режимов абляции производилось путем смещения поверхности образца из фокальной плоскости на 2 и 4 мм. При достаточно высокой плотности энергии лазерного пучка на поверхности облучаемых образцов появлялся светящийся факел (см. рисунок 4.4), который обычно возникает при лазерной абляции вещества.

С помощью профилометра необходимо исследовать размеры пятен, образовавшихся на поверхности образцов после многократного облучения



наносекундными лазерными импульсами. Как уже отмечалось выше, это позволит определить площадь пятна облучения  $S_0$ . Также можно определить шероховатость обработанной поверхности и значение перепада высот от минимальной до максимальной (см. рисунок 4.5).

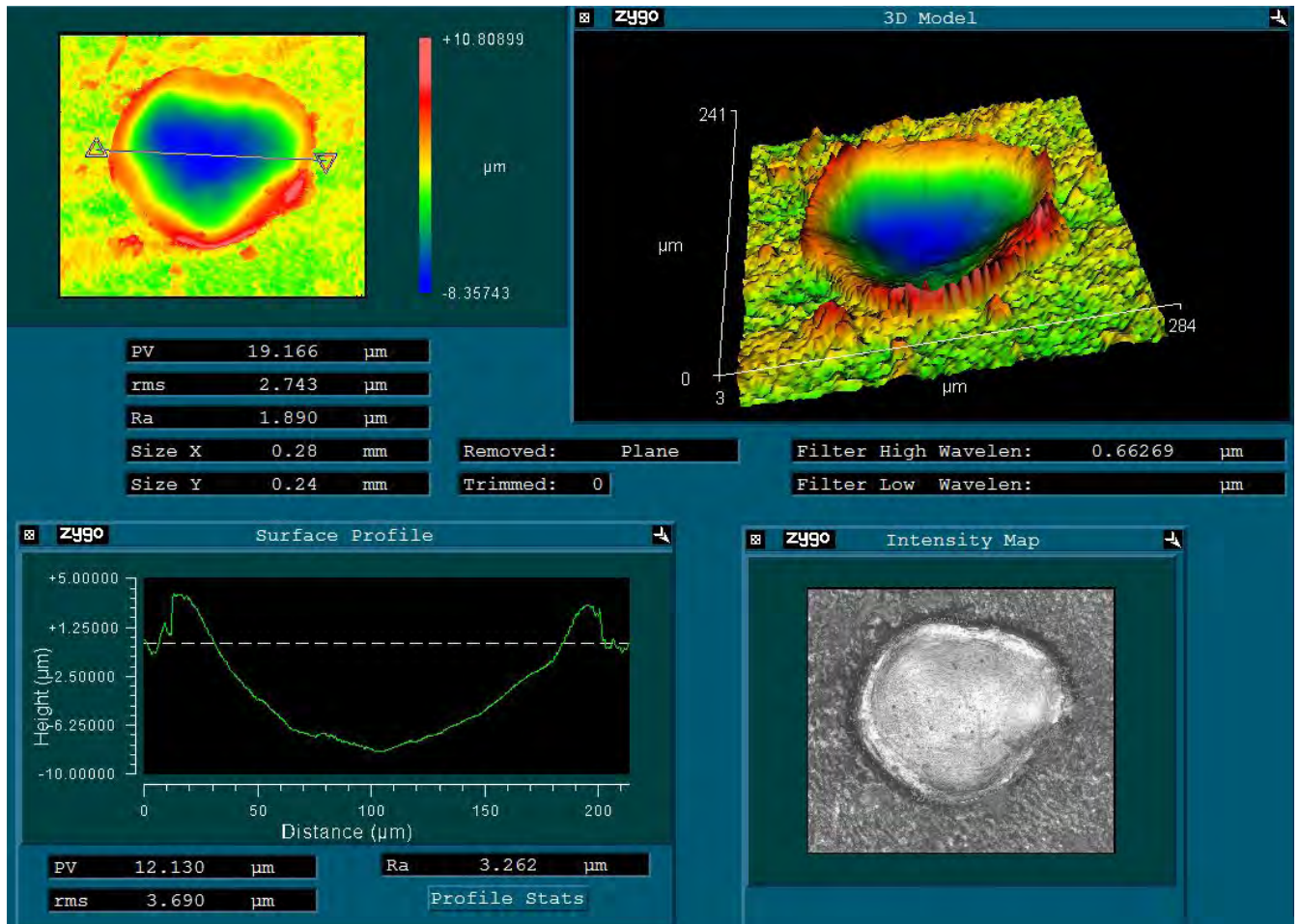


Рисунок 4.5 – Обработка данных профилометрии в программе MetroPro.

Профилометрия позволяет определить форму микронных поверхностных структур в различных частях пятна облучения: в центре, периферии и краях пятна. Различие получаемых структур объясняется тем, что интенсивность лазерного излучения максимальна в центре пятна облучения и спадает к его периферии. При многократном импульсном воздействии на один и тот же участок поверхности в центре пятна возникает кратер, из которого происходит удаление материала. Однако на периферии, где интенсивность лазерного излучения снижается,

наблюдается оплавление и образование поверхностных структур. Изменение формы структур на поверхности стали можно видеть на рисунке 4.6.

При исследовании с помощью профилометра необходимо выделить области, где предположительно произошло формирование наноструктур, для последующего изучения их на атомно-силовом микроскопе (рисунок 4.6). Так как АСМ имеет разрешение в тысячи раз превосходящее разрешение профилометра, измерение всей площади пятна облучения в нанометровом масштабе может занять длительное время.



a)

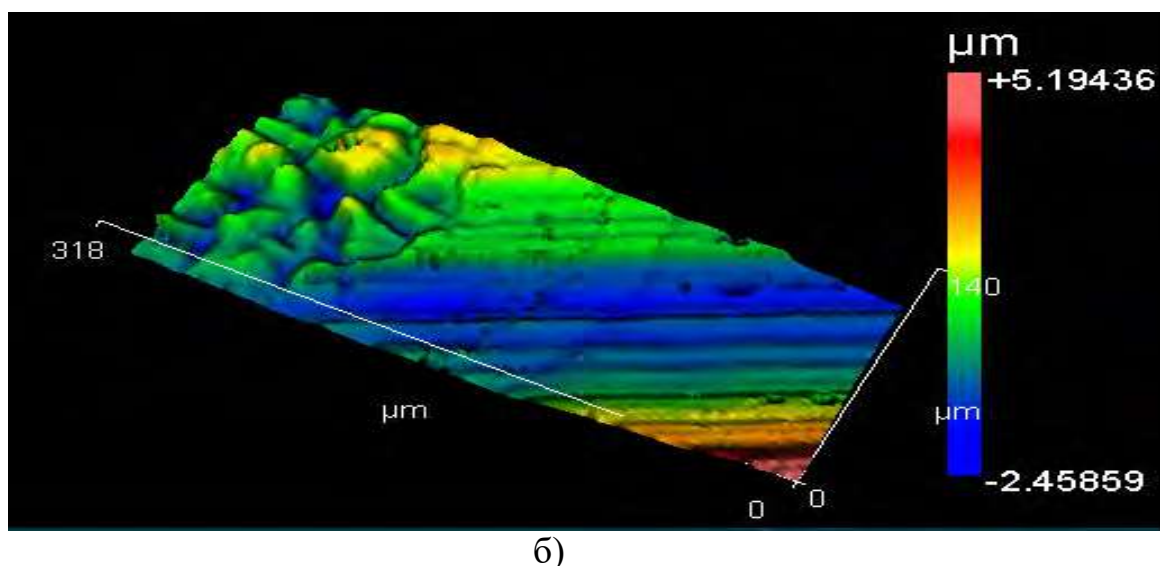


Рисунок 4.6 – а) Фотография поверхности образца стали, сделанная на профилометре. Цифрами 1, 2, 3 обозначены области для измерения на АСМ. б) 3D изображение полученное с помощью профилометрии.

### 4.3. Получение субмикро- и наноструктур на поверхности при облучении наносекундными лазерными импульсами в неподвижном пятне

Эксперименты по многократному облучению поверхности образцов одним лазерным пучком проводились в соответствии с разработанной методикой. В ходе них была экспериментально продемонстрирована возможность прямого лазерного наноструктурирования германия, нержавеющей стали, никеля, нитрида кремния, титана и силицида платины в неподвижных пятнах облучения

Анализ облученных поверхностей с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) показал, возможность существования в общем случае 5 основных типов лазерно-индуцированного рельефа в лазерном пятне облучения. Распределение данных типов от центра пятна к краю обусловлено уменьшения плотности лазерной энергии при удалении от центра пятна (максимальное значение плотности энергии в центре составляло около 2-10 Дж/см<sup>2</sup>):

- а) Волнообразный рельеф микронного/субмикронного периода в зоне интенсивного абляционного удаления материала (в центре пятна где высокая интенсивность).
- б) Крупномасштабный рельеф в виде волн с периодом примерно несколько микрон, что было ранее изученно во многих работах и соответствует формированию капиллярных волн в зоне «глубокого» расплава в отсутствие интенсивного абляционного удаления материала, когда слой расплава равен примерно одному или нескольким сотням нанометров;
- в) Мелкомасштабный рельеф субмикронного диапазона с периодом около сотен нанометров, образующийся в области «мелкого» расплава на периферий в низкоинтенсивной плотности энергии, т.е. при интенсивности равному или чуть выше порога плавления, когда слой расплава невелик по сравнению со случаем (б) и составляет порядка нескольких нанометров или десятков нанометров.
- г) Мелкомасштабный рельеф субмикронного диапазона с периодом около десятков нанометров, образующийся в периферийной зоне пятна с низкой интенсивностью за пределами видимого расплава. Образование этих структур, по-видимому, обусловлено окислением материала факела абляции, возникшего в центральной высокоинтенсивной части пятна, и его осаждением в периферийной части пятна;
- д) Исходная необлученная поверхность, с микронным/субмикронный рельефом

Вышеприведенные основные типы рельефа могут формироваться также в виде соответствующих суперпозиций (например, (б)+(в), или (г)+(д)) в порганичных зонах между упомянутыми областями абляции, «глубокого» расплава, «мелкого» расплава, осаждения материала и необлученной поверхности. Исходя из этого возможно сосуществование микронных и субмикронных рельефов на каком либо участке поверхности. Отметим также, что, каждый из этих типов рельефа не монохроматичен, а существует в некотором диапазоне частот пространственных гармоник Фурье-спектра. Кроме того, заметим, что количество

типов рельефов может быть и больше при совместном действии нескольких механизмов их формирования, например, развития наноструктур за счет окисления и за счет развития нанотрещин в этом слое окисла.

На рисунке 4.7 приведены АСМ изображения полученные на поверхности германия в результате облучения наносекундным ArF-лазером в зоне расплава в центральной части пятна за пределами зоны интенсивного абляционного удаления материала. Период волн около 1500 нм, амплитуда около 700 нм.

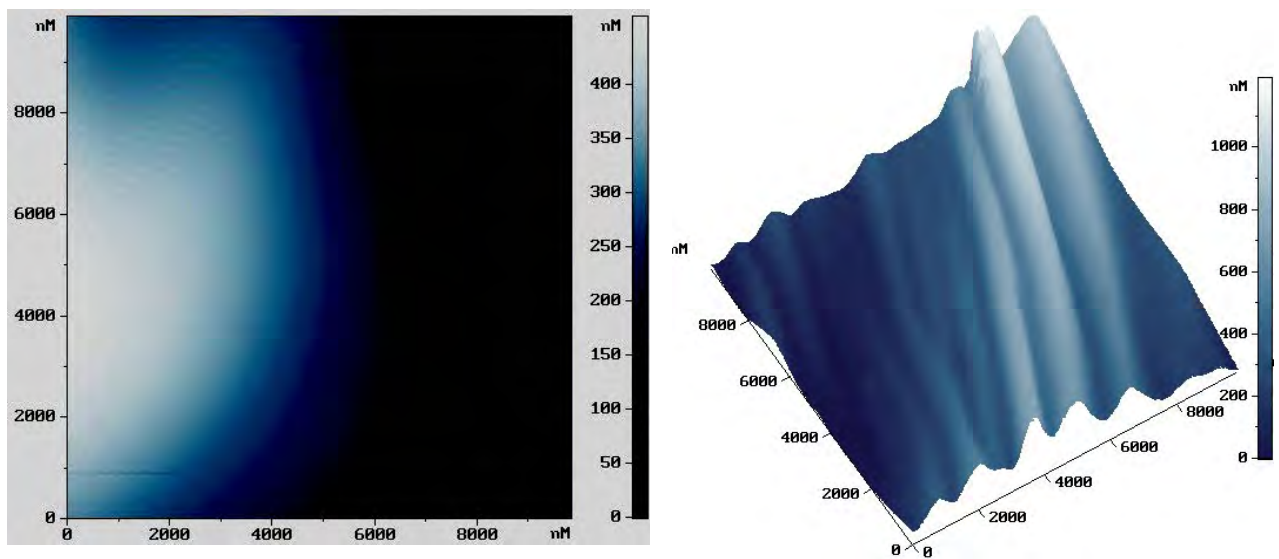


Рисунок 4.7– 2D (слева) и 3D (справа) изображения АСМ исследования рельефа в виде волн на поверхности германия в центральной части пятна облучения ArF-лазером ( $\lambda=193$  нм. 20 импульсов; 4 Дж/см<sup>2</sup>, частота 2 Гц)

Впервые обнаружено образование наноструктур в виде гексагональных ячеек в периферийной низкоинтенсивной области пятна вблизи границы существования расплава которые приведены на рисунке 4.8. По-видимому, за счет импульсного лазерного оплавления материала при интенсивности вблизи порога плавления. Период ячеек около 300 - 500 нм, высота перегородок между ячейками 20 - 25 нм, толщина перегородок 40 - 60 нм.

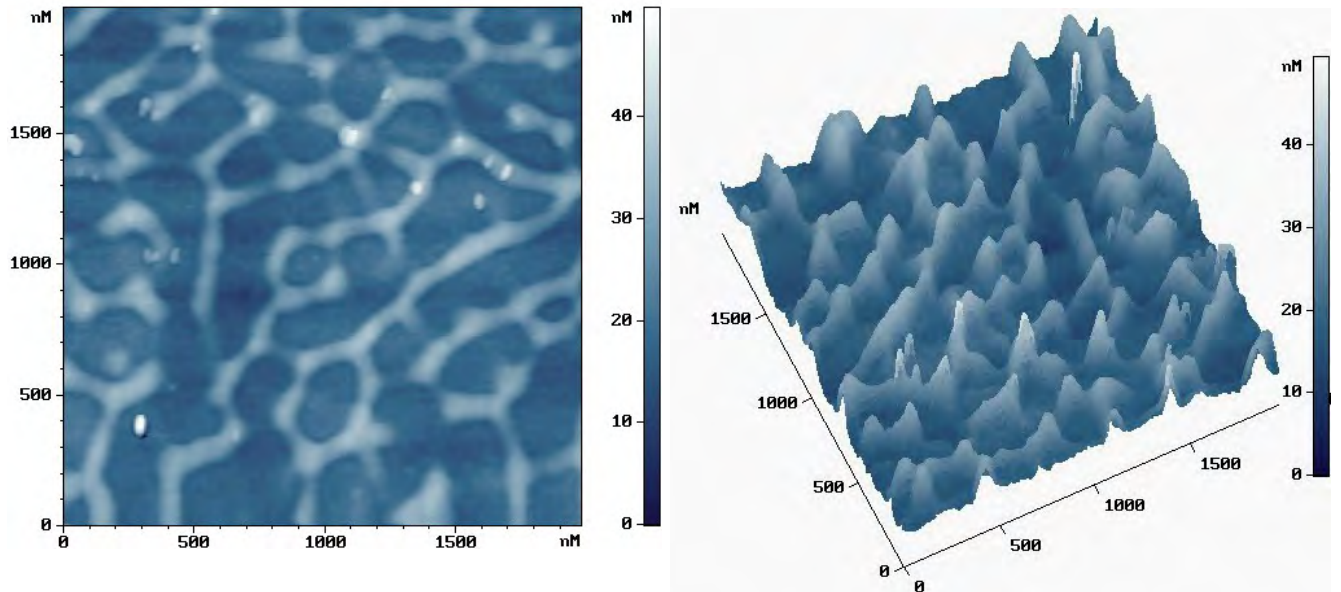


Рисунок 4.8 – 2D (слева) и 3D (справа) изображения АСМ исследовании рельефа на поверхности германия в периферийной низкоинтенсивной области пятна вблизи границы существования расплава ( $\lambda = 193$  нм, 20 импульсов;  $4 \text{ Дж/см}^2$ , частота 2 Гц).

Наноструктуры в виде выпуклостей с закругленными вершинами были обнаружены периферийной низкоинтенсивной области пятна облучения на поверхности германия в результате облучения наносекундным ArF-лазером (рисунок 4.9). По-видимому, их образование обусловлено за счет осаждения и окисления материала, аблированного из центральной высокоинтенсивной зоны облучения. Период структур около 40 - 120 нм, амплитуда 40 - 70 нм.

На рисунке 4.10 видна шероховатость на исходной необлученной поверхности германия в виде выпуклостей с характерными размерами вдоль поверхности 40 - 80 нм и высотой около 40 нм, а также шероховатость длинных линейных царапин шириной 40 - 80 нм – следов механической обработки поверхности.

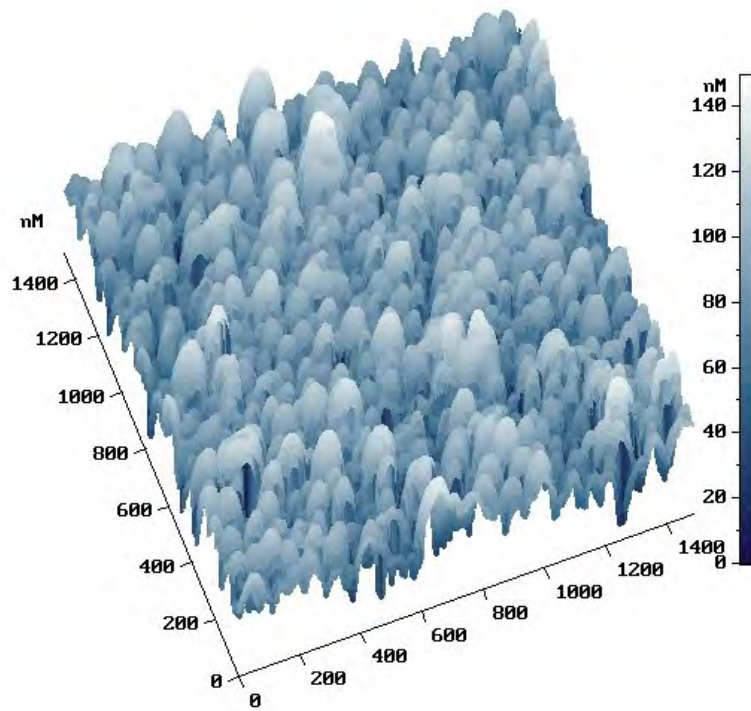


Рисунок 4.9 – 3D изображение АСМ исследовании рельефа на поверхности германия в периферийной области пятна ( $\lambda=193$  нм. 20 импульсов; 4 Дж/см<sup>2</sup>, частота 2 Гц).

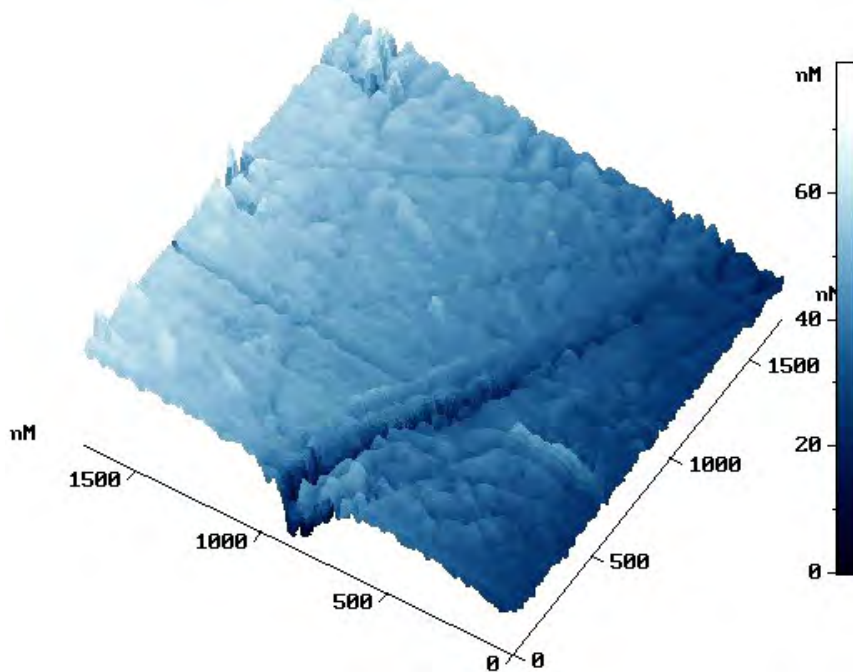


Рисунок 4.10 – 3D изображение АСМ исследовании рельефа исходной необлученной поверхности германия.

Нержавеющая сталь, как многокомпонентный сплав, демонстрирует интересные особенности в образовании нанорельефов. При многократном облучении на длине волны 193 нм впервые обнаружено образование рельефа в виде наноямок и нанократеров, а не в виде нановыпуклостей – см. рисунок 4.11 и 4.12. Рисунок 4.11 демонстрирует в глубокой зоне расплава (по-видимому, порядка сотни или нескольких сотен нанометров) формирование рельефа типа (б) - в виде ямок диаметром 25-40 нм и глубиной около 40 нм. А рисунок 4.12 на менее глубоком расплаве вблизи границы зоны расплава в периферийной области пятна (где интенсивность близка к порогу плавления) показывает наличие другого весьма необычного рельефа (типа (в)) - в виде круговых и эллиптических нанократеров с размерами осей  $d_1 = 180 - 270$  нм,  $d_2 = 375$  нм и высотой брустверов около 60 нм и менее. При этом виден также и мелкомасштабный рельеф, характерный для исходной необлученной поверхности типа (д), который для сравнения приведен на рисунке 4.13, с характерными размерами вдоль поверхности 45-70 нм и высотой около 50 нм.

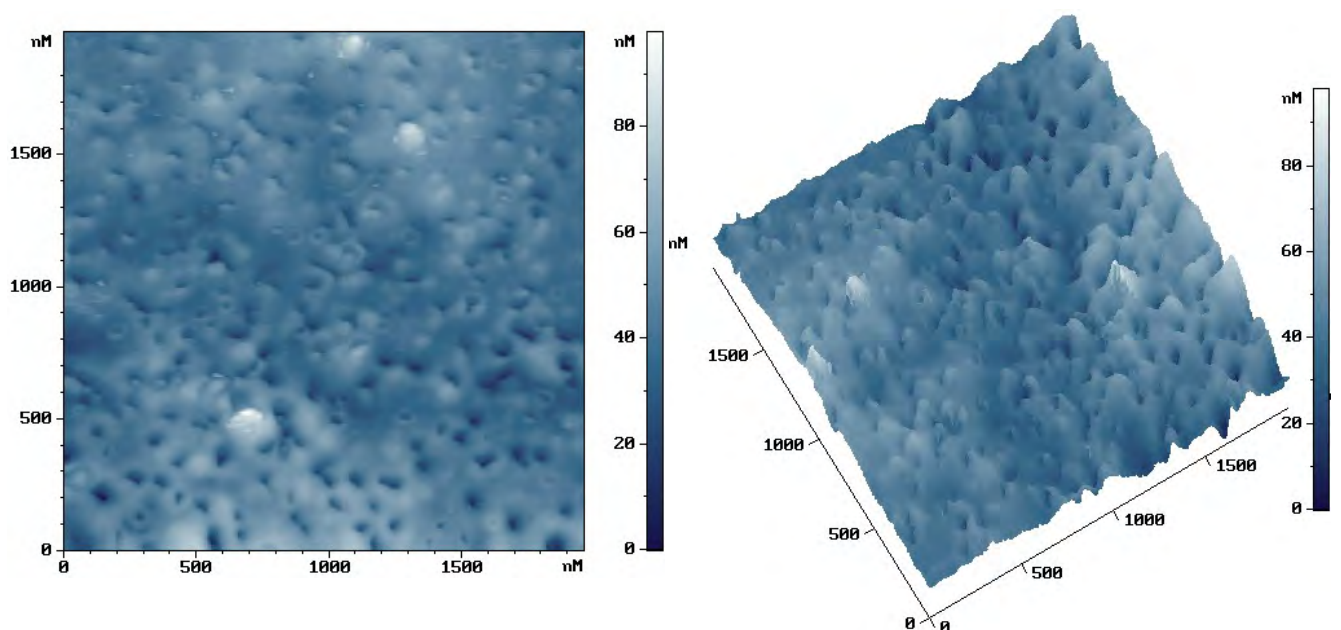


Рисунок 4.11 – 2D (слева) и 3D (справа) изображения АСМ исследования рельефа на поверхности нержавеющей стали в центральной части пятна облучения ArF-лазером ( $\lambda = 193$  нм, 20 импульсов; 4 Дж/см<sup>2</sup>, частота 2 Гц).



Такое сочетание рельефов указывает на неоднородность нагрева, плавления и испарения поверхности в этих условиях, что обусловлено, по-видимому, главным образом различием теплофизических и поглощающих свойств зерен одних компонент сплава по сравнению с зернами других компонент, в частности различием их точек плавления и испарения.

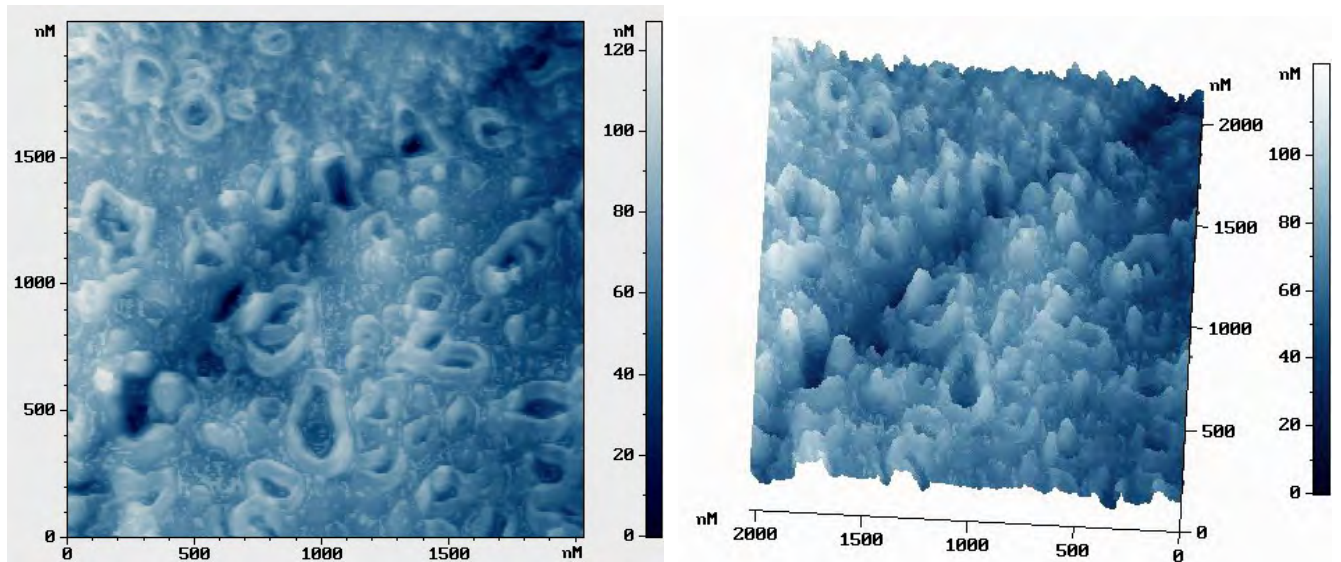


Рисунок 4.12 – 2D (слева) и 3D (справа) изображения АСМ исследования рельефа на поверхности нержавеющей стали в периферийной низкоинтенсивной части пятна облучения AgF-лазером ( $\lambda = 193$  нм, 20 импульсов;  $4$  Дж/см<sup>2</sup>, частота 2 Гц).

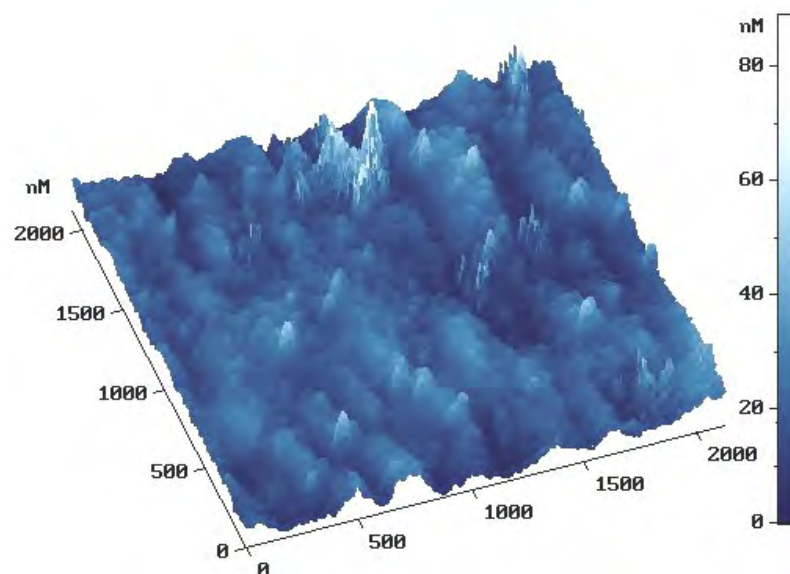


Рисунок 4.13 – 3D АСМ изображение исходной необлученной поверхности нержавеющей стали.

При облучении наносекундным ArF-лазером (с длиной волны 193 нм, число импульсов 30, частота повторения 2 Гц, плотность энергии в центре пятна около 5 Дж/см<sup>2</sup>) на поверхности никеля тоже были получены весьма интересные структуры. На рисунке 4.14 представлено АСМ изображение рельефа типа (б) в виде ямок диаметром 300-800 нм, возникающих на никеле в результате облучения ArF-лазером в зоне лазерного расплава центральной части пятна облучения.

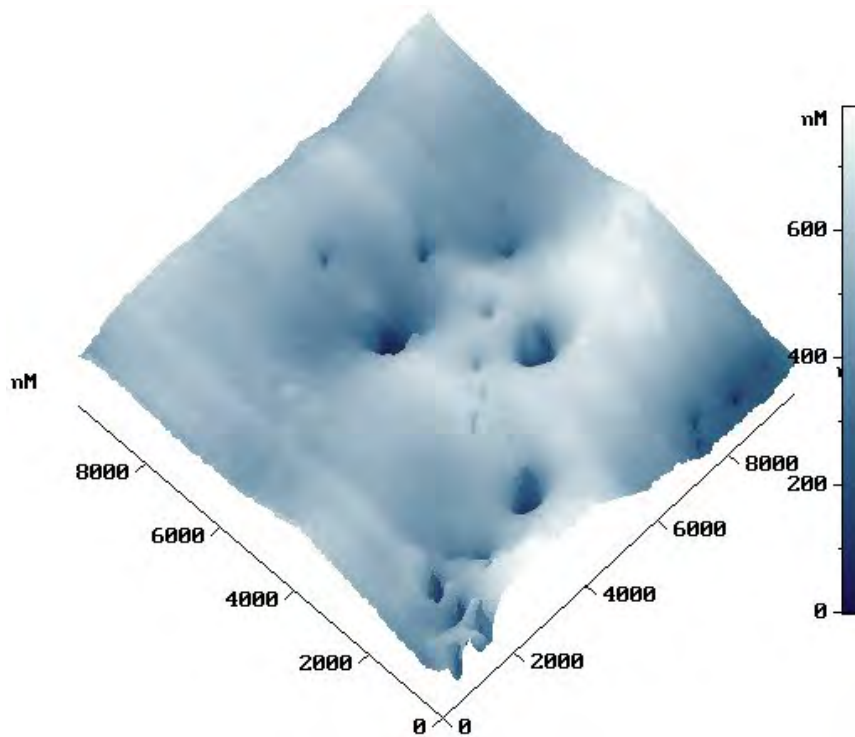


Рисунок 4.14 – 3D изображение АСМ исследования рельефа на поверхности никеля в центральной части пятна облучения ArF-лазером ( $\lambda = 193$  нм, 30 импульсов; 5 Дж/см<sup>2</sup>, частота 2 Гц).

Рельеф типа (в), возникает на поверхности никеля в результате облучения ArF-лазером в периферийной низкоинтенсивной области пятна вблизи границы зоны лазерного расплава (рисунок 4.15). Видна шероховатость в виде перегородок с толщиной около 500 нм и высотой 50-60 нм. А также заметна мелкозернистая рябь по поверхности.

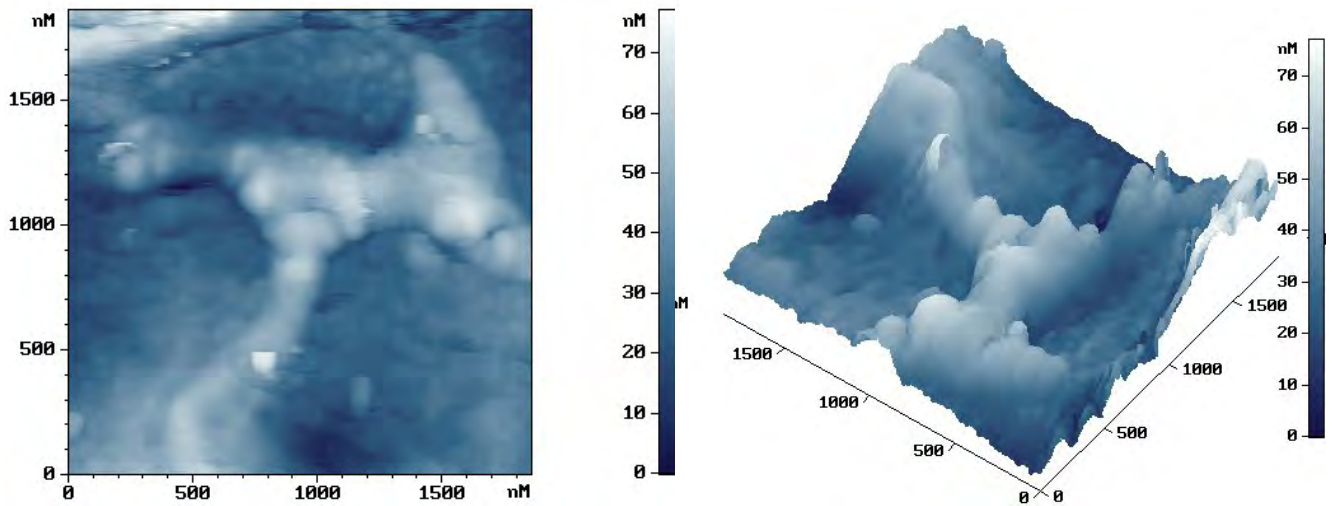


Рисунок 4.15 – 2D (слева) и 3D (справа) изображения АСМ исследования рельефа на поверхности никеля в периферийной области (вблизи границы расплава) пятна облучения ArF-лазером ( $\lambda=193$  нм, 30 импульсов;  $5 \text{ Дж/см}^2$ , частота 2 Гц).

Рельеф типа (г), был обнаружен на никеле при облучения ArF-лазером в периферийной низкоинтенсивной области пятна за пределами зоны лазерного расплава (рисунок 4.16). Видна шероховатость в виде выпуклостей с характерными размерами вдоль поверхности 120-170 нм и высотой около 30 нм. Отсутствие закруглений на вершинах выпуклостей рельефа на рисунке 4.16 и наличие при этом высокочастотных гармоник в пространственном спектре (т.е. наличие деталей с размерами много меньшими, чем размер самих выпуклостей) указывает на отсутствие плавления материала при формировании этих выпуклостей.

Исходная, необлученная поверхность никеля приведена на рисунке 4.17. Видна волнообразная шероховатость с характерными размерами вдоль поверхности около 5 мкм, а также более мелкая шероховатость в виде выпуклостей с размерами вдоль поверхности около 500 нм и высотой около 200-300 нм, что можно отнести его к рельефу типа (д).

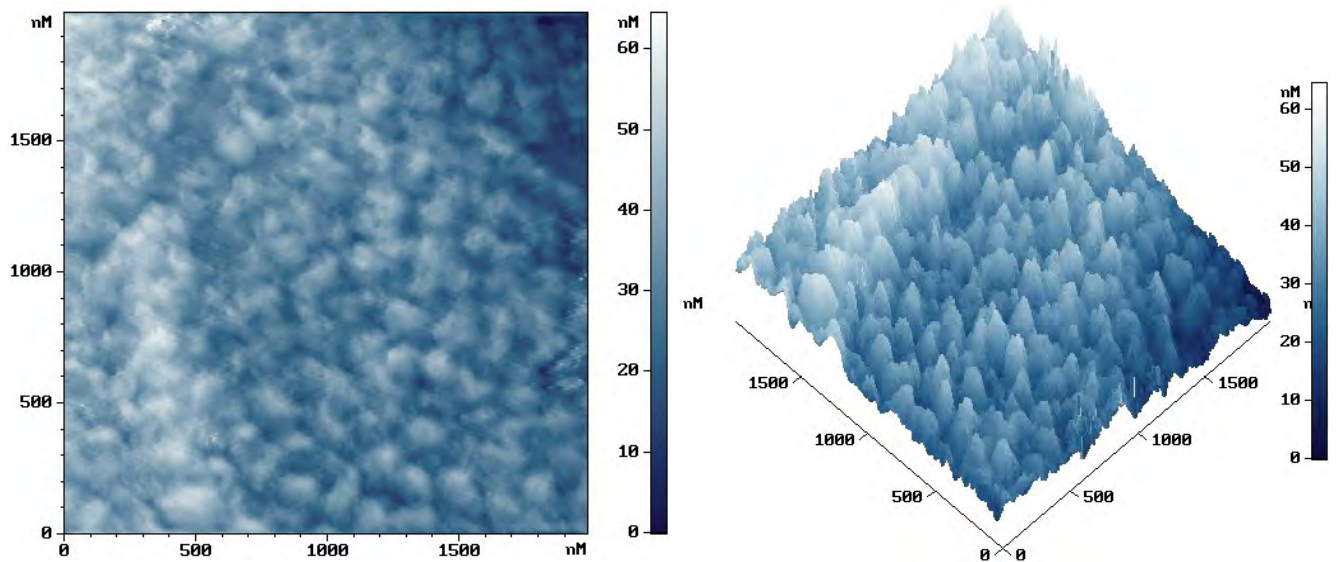


Рисунок 4.16 – 2D (слева) и 3D (справа) изображения АСМ исследования рельефа на поверхности никеля в периферийной области пятна облучения ArF-лазером ( $\lambda = 193$  нм, 30 импульсов;  $5 \text{ Дж/см}^2$ , частота 2 Гц)

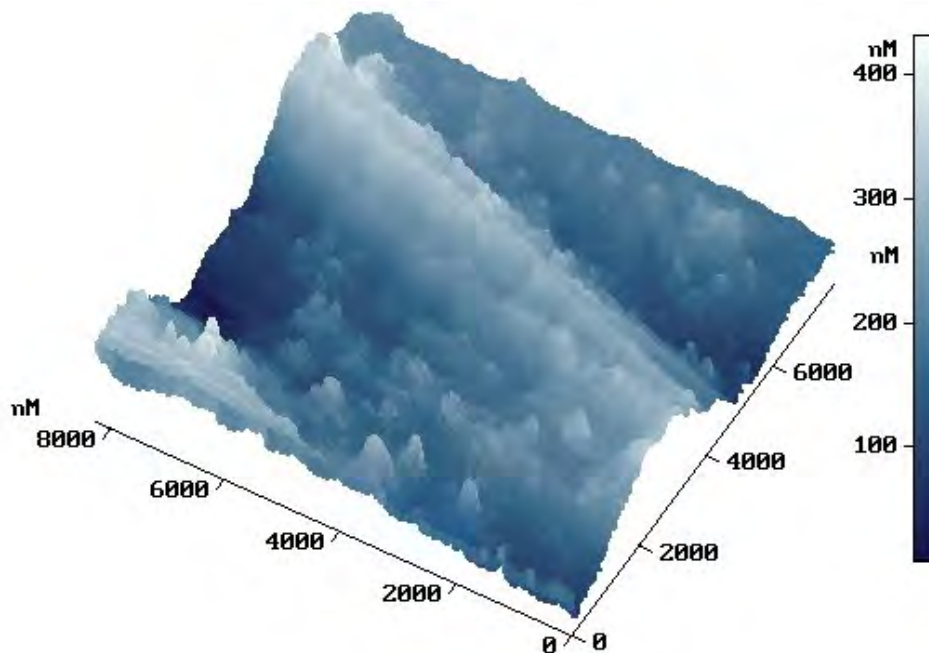


Рисунок 4.17 – 3D изображение рельефа (типа (д) исходной необлученной поверхности никеля.

Были получены достаточно интересные результаты на полупроводниках. На рисунке 4.18 показаны наноструктуры возникающие на нитриде кремния в результате облучения наносекундным ArF-лазером, в периферийной области пятна

в зоне лазерного расплава. Видна шероховатость в виде выпуклостей с характерными размерами вдоль поверхности около 80 нм и высотой 10-13 нм. В периферийной низкоинтенсивной области пятна за пределами зоны лазерного расплава, видна шероховатость в виде выпуклостей с размерами вдоль поверхности 66-92 нм и высотой около 20 нм (рисунок 4.19).

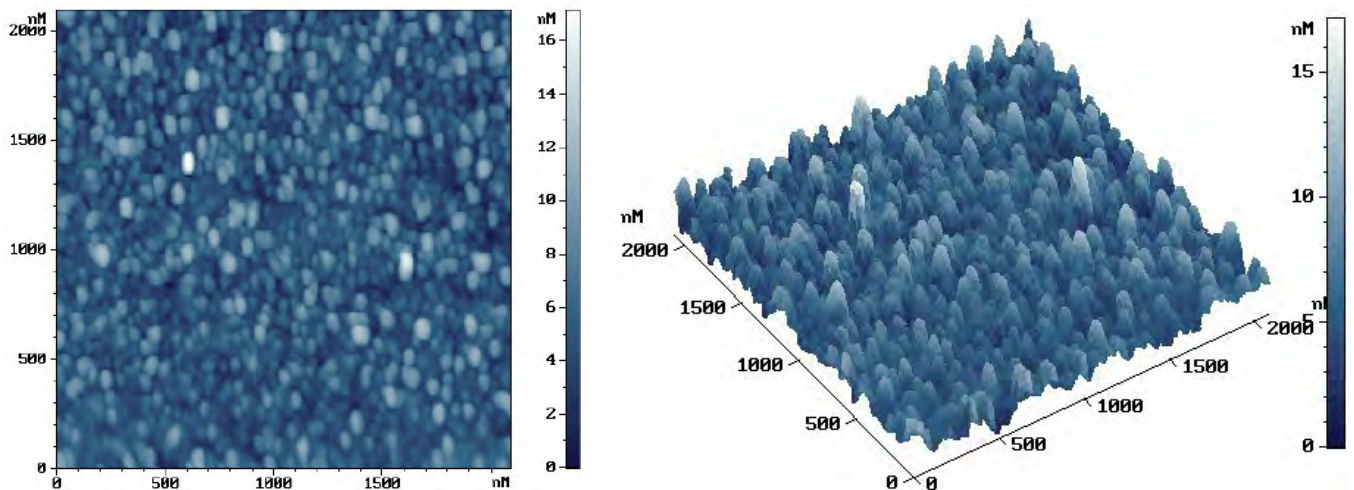


Рисунок 4.18 – 2D (слева) и 3D (справа) изображения АСМ исследования рельефа на поверхности нитрида кремния в периферийной области (в зоне лазерного расплава) пятна облучения ArF-лазером ( $\lambda = 193$  нм, 20 импульсов;  $4.5 \text{ Дж/см}^2$ , частота 10 Гц)

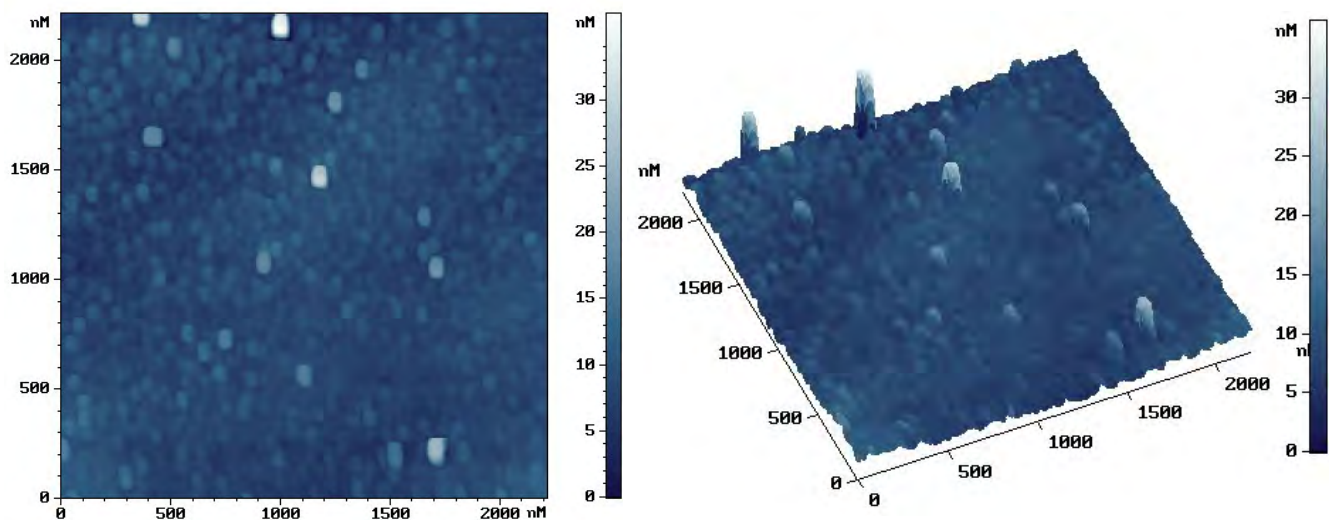


Рисунок 4.19 – 2D (слева) и 3D (справа) изображения АСМ исследования рельефа на поверхности нитрида кремния в периферийной области (за пределами зоны лазерного расплава) пятна облучения ArF-лазером ( $\lambda = 193$  нм, 20 импульсов;  $4.5 \text{ Дж/см}^2$ , частота 10 Гц).

На рисунке 4.20 представлена исходная необлученная поверхность нитрида кремния. Видна волнообразная шероховатость с характерными размерами вдоль поверхности 165-190 мкм, а также более мелкая шероховатость в виде выпуклостей с размерами вдоль поверхности 50-110 нм и высотой около 20 нм.

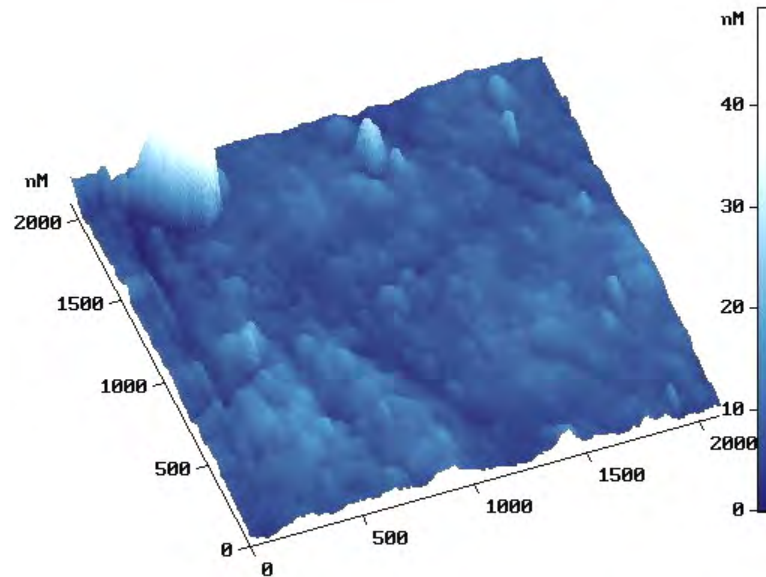


Рисунок 4.20 – 3D изображение рельефа исходной необлученной поверхности нитрида кремния.

На рисунке 4.21 представлены АСМ изображения рельефа поверхности силицида платины после облучения наносекундным ArF-лазером. В центральной области пятна облучения видна крупномасштабная шероховатость в виде скоплений затвердевшего расплава с характерными размерами 3-10 мкм и амплитудой около 1,2 мкм (рисунок 4.21а), а также мелкомасштабная шероховатость в виде выпуклостей с характерными размерами вдоль поверхности 300-600 нм и высотой 50-60 нм (рисунок 4.21б) на данном рельефе. В периферийной, низкоинтенсивной области, на рисунке 4.22, видна шероховатость в виде выпуклостей с характерными размерами вдоль поверхности 150-300 нм и высотой 150-170 нм, наложенная на более крупномасштабную шероховатость в виде волн с характерными периодами 500-1500 нм.

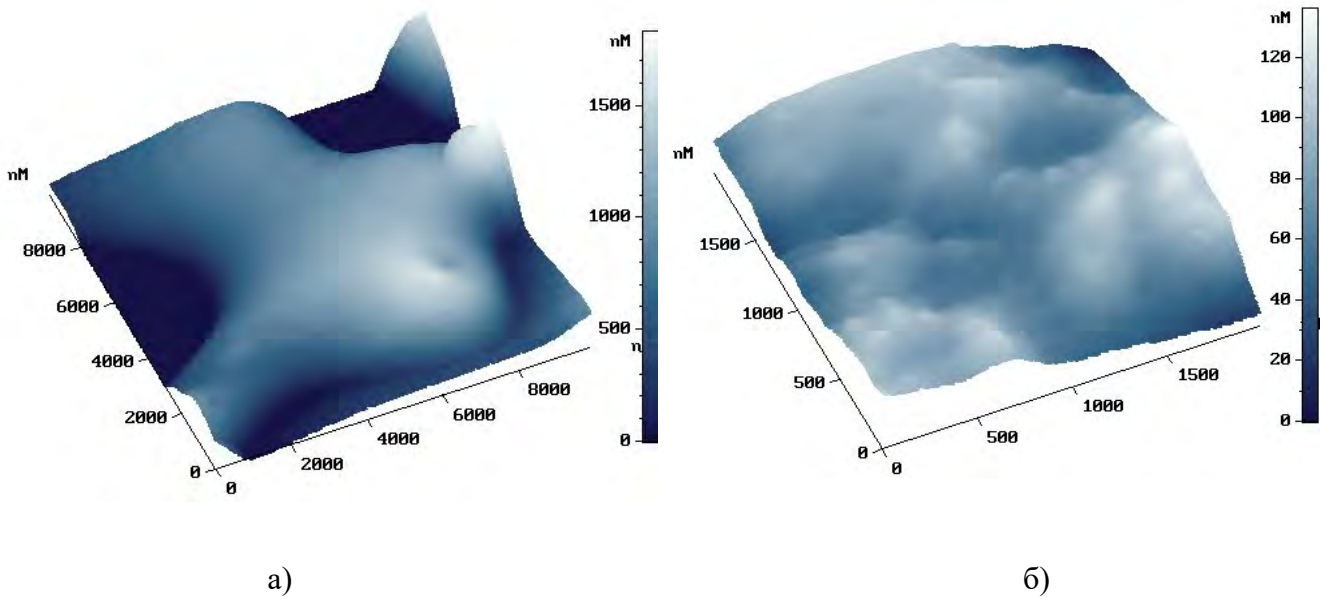


Рисунок 4.21 – 3D изображения с малым (а) и большим (б) увеличением АСМ исследовании рельефа на поверхности силицида платины в центральной части пятна облучения ArF-лазером ( $\lambda = 193$  нм, 20 импульсов;  $4.5 \text{ Дж/см}^2$ , частота 10 Гц).

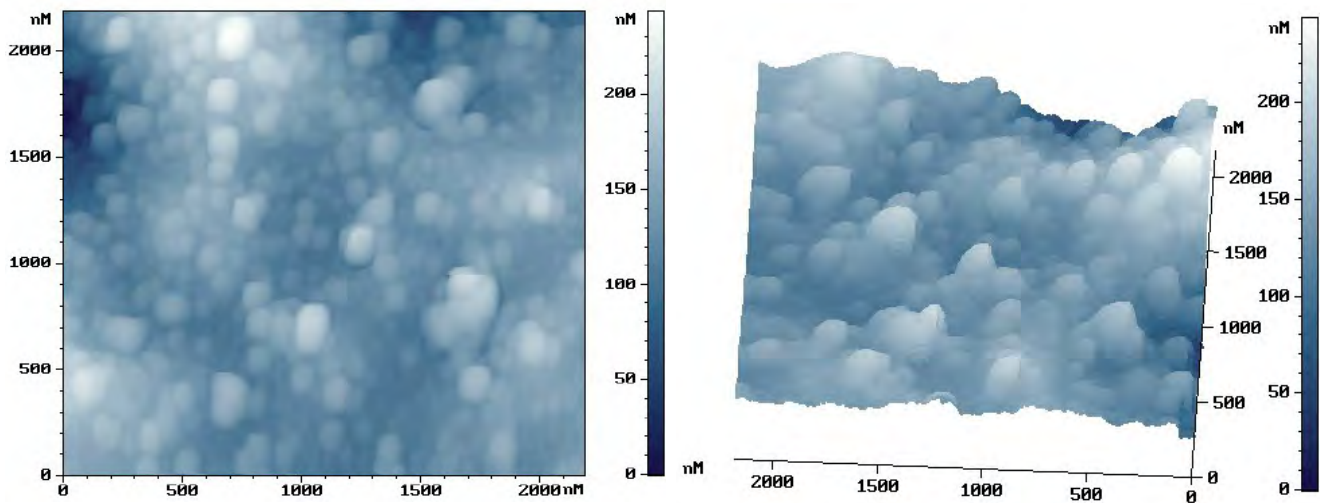


Рисунок 4.22 – 2D (слева) и 3D (справа) изображения АСМ исследовании рельефа на поверхности силицида платины в периферийной области (низкоинтенсивной) пятна облучения ArF-лазером ( $\lambda = 193$  нм, 20 импульсов;  $4.5 \text{ Дж/см}^2$ , частота 10 Гц)

На рисунке 4.23 представлен рельеф типа (д) исходной необлученной поверхности силицида платины. Видна шероховатость в виде выпуклостей с характерными размерами вдоль поверхности 70-100 нм и высотой около 100 нм.

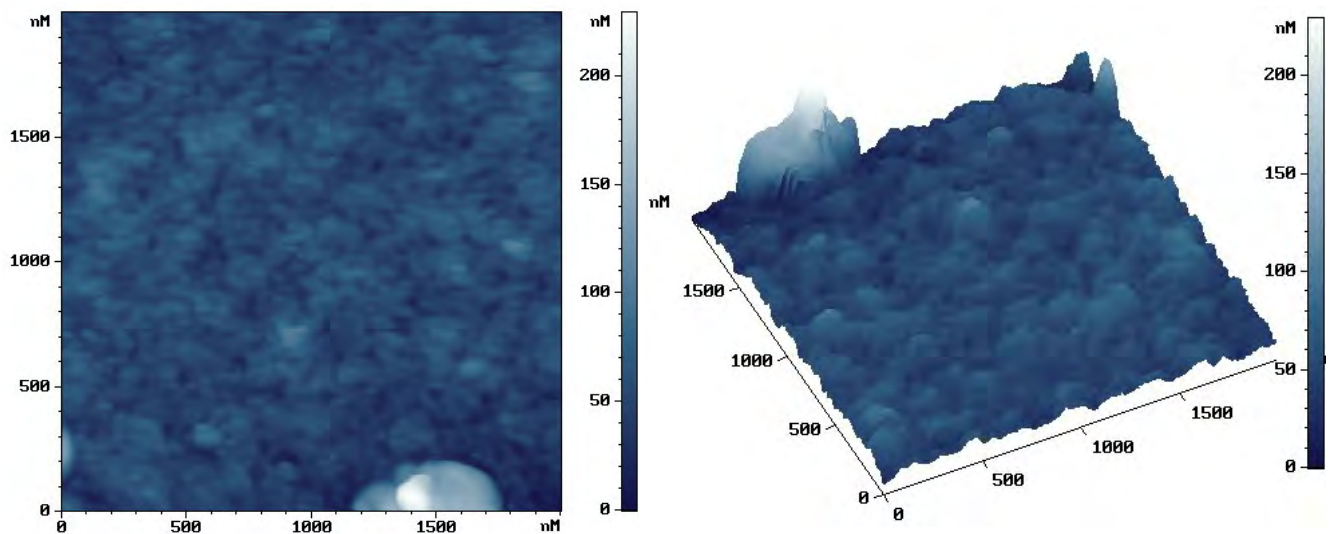


Рисунок 4.23 – 2D (слева) и 3D (справа) изображения АСМ исследовании рельефа исходной необлученной поверхности силицида платины.

Одним из интересных образцов для облучения является титан, так как, данный материал широко используется в различных областях жизнедеятельности человека.

В результате облучения поверхности титана наносекундным ArF-лазером в зоне расплава в центральной высокоинтенсивной части пятна, обнаружен рельеф в виде волн с периодом 2-3 мкм и амплитудой около 20-40 нм (рисунок 4.24). Субмикронных структур на этом участке поверхности обнаружено не было, поэтому исследование с большим увеличением не делалось. На рисунке 4.25 показан рельеф типа (в) на поверхности титана в периферийной низкоинтенсивной области пятна облучения на краю зоны расплава. Видна крупномасштабная шероховатость в виде волн с периодом 2-4 мкм и амплитудой около 400 нм, покрытая в свою очередь мелкомасштабной субмикронной шероховатостью с характерным размером вдоль поверхности порядка 130-600 нм. На рисунке 4.26 представлены результаты АСМ исследований в периферийной низкоинтенсивной области пятна (за пределами зоны лазерного расплава), видна шероховатость с характерными размерами вдоль поверхности около 300-600 нм и высотой около 100 нм, а также наложенная на нее мелкомасштабная шероховатость в виде



выпуклостей с характерными размерами вдоль поверхности 50-60 нм и высотой 40-60 нм.

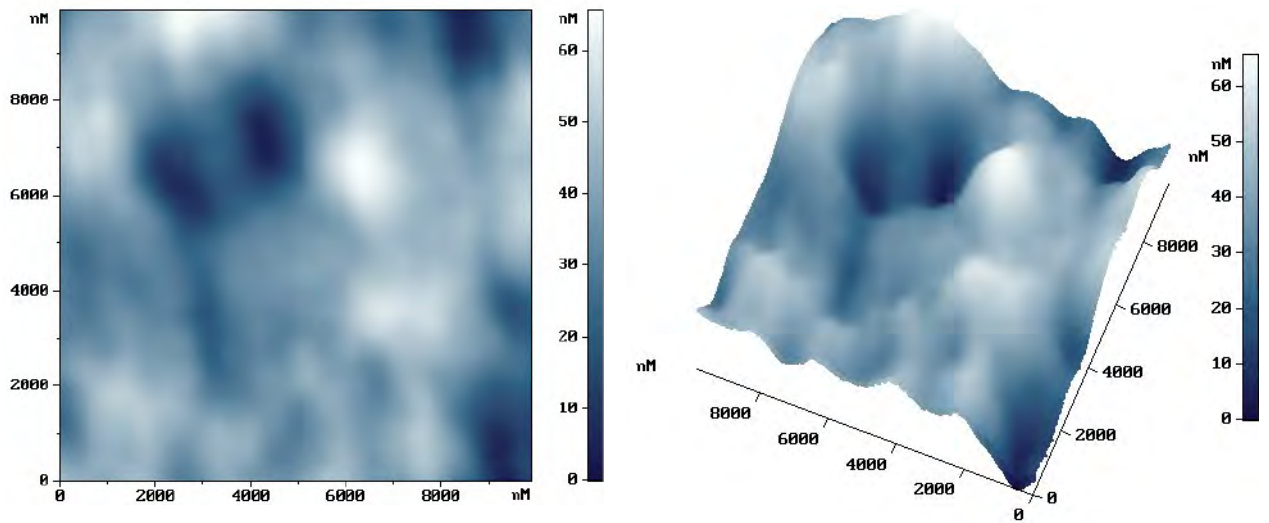


Рисунок 4.24 – 2D (слева) и 3D (справа) изображения АСМ исследования рельефа на поверхности титана в центральной области пятна облучения AgF-лазером ( $\lambda=193$  нм. 20 импульсов;  $5 \text{ Дж/см}^2$ , частота 10 Гц)

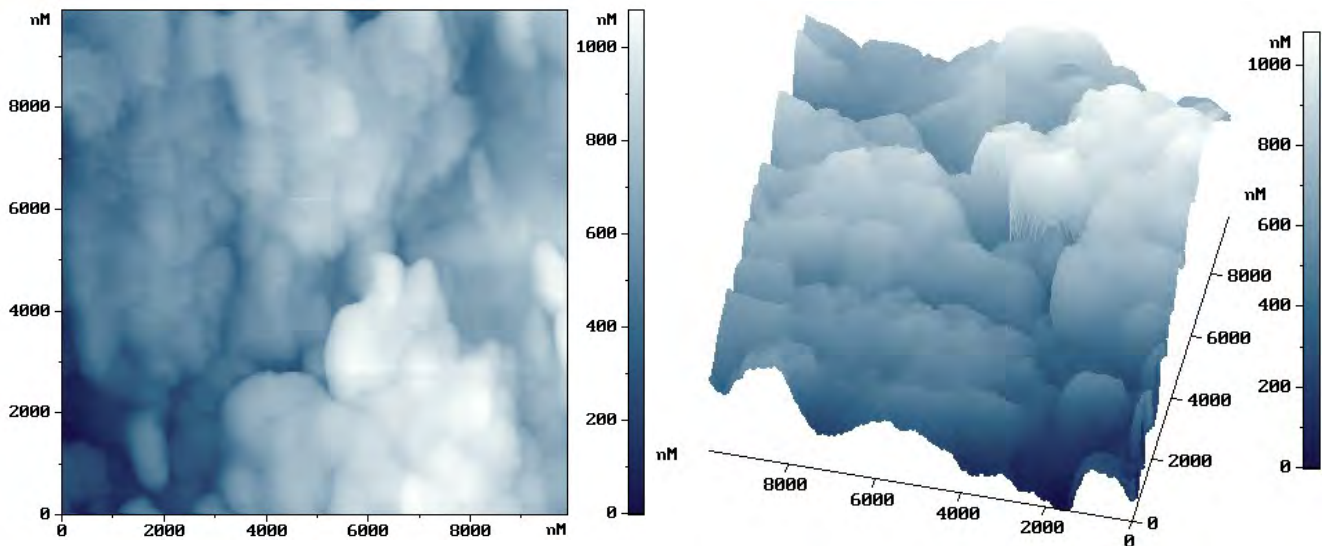


Рисунок 4.25 – 2D (слева) и 3D (справа) изображения АСМ исследования рельефа типа (в) на поверхности титана в периферийной низкоинтенсивной области на краю зоны расплава пятна облучения AgF-лазером ( $\lambda=193$  нм. 20 импульсов;  $5 \text{ Дж/см}^2$ , частота 10 Гц).

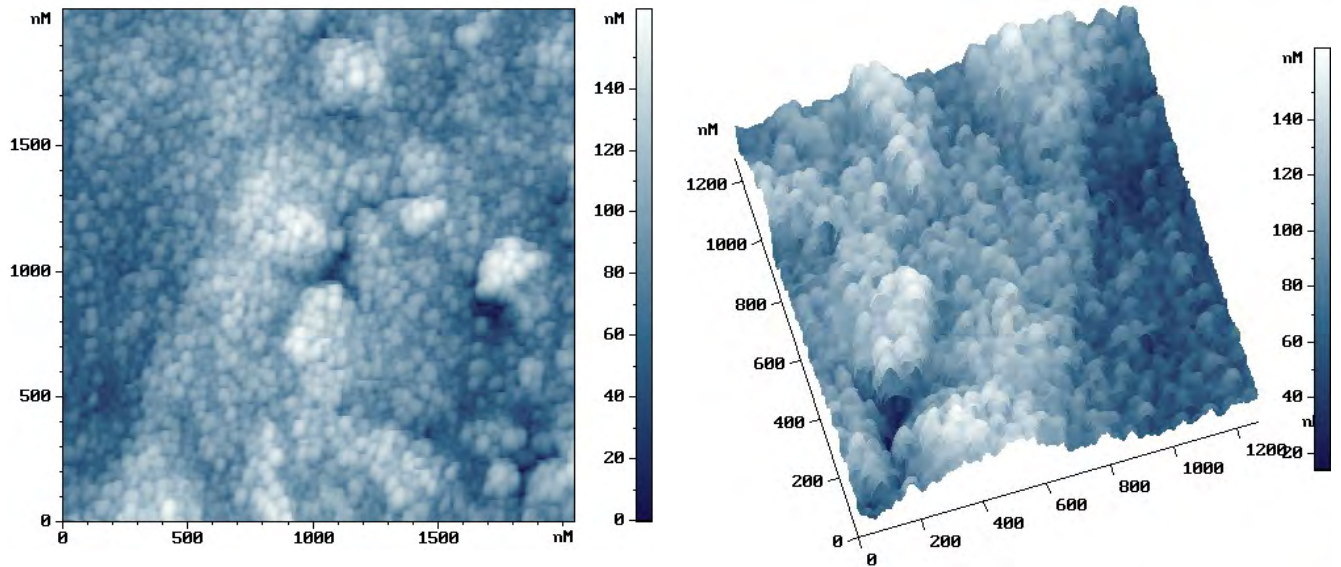


Рисунок 4.26 – 2D (слева) и 3D (справа) изображения АСМ исследовании рельефа типа (г) на поверхности титана в периферийной низкоинтенсивной области пятна облучения ArF-лазером.

На рисунке 4.27 представлена исходная необлученная поверхность титана. На которой видна шероховатость с характерными размерами вдоль поверхности видна шероховатость с характерными размерами вдоль поверхности 200-500 нм и высотой 40-50 нм, а также шероховатость в виде выпуклостей с размерами вдоль поверхности около 100 нм и высотой 20 нм.

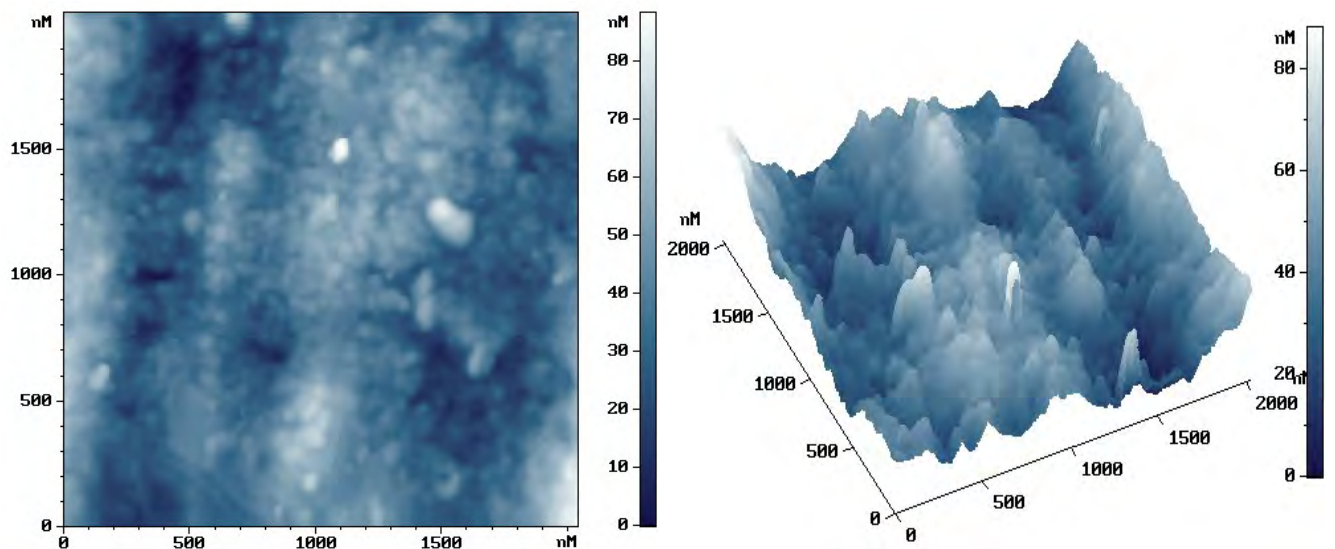


Рисунок 4.27 – 2D (слева) и 3D (справа) изображения АСМ исследовании рельефа исходной необлученной поверхности титана.

На рисунках 4.28, 4.29, 4.30 и 4.31 приведены изображения АСМ исследований рельефа поверхности титана после облучения 30 импульсами твердотельного лазера с длиной волны излучения 355 нм в неподвижном пятне, средняя плотность энергии в импульсе  $8,3 \text{ Дж/см}^2$ , частота повторения импульсов 10 Гц. На рисунке 4.28 показана поверхность титана в центральной зоне пятна облучения. Как и в случае облучения длиной волны 193 нм (рис.2.4), на поверхности виден слегка волнистый рельеф с периодом около 2 мкм и высотой. На нем хаотически рассеяны структуры конической и округлой формы с размерами вдоль поверхности от 100 до 800 нм и высотой до 500 нм. Возможно, их появление обусловлено пространственными неоднородностями исходной поверхности. В периферийной низкоинтенсивной области пятна облучения на краю зоны расплава (рисунок 4.29) видно формирование характерного волнообразного рельефа с периодом около 1 мкм и высотой до 500 нм. Рисунке 4.30, в периферийной низкоинтенсивной области пятна облучения за зоной лазерного расплава, видно формирование периодических борозд периодом 500 нм и высотой до 100 нм, а также структур пирамидальной и конических форм с размерами от 200 нм до 1 мкм

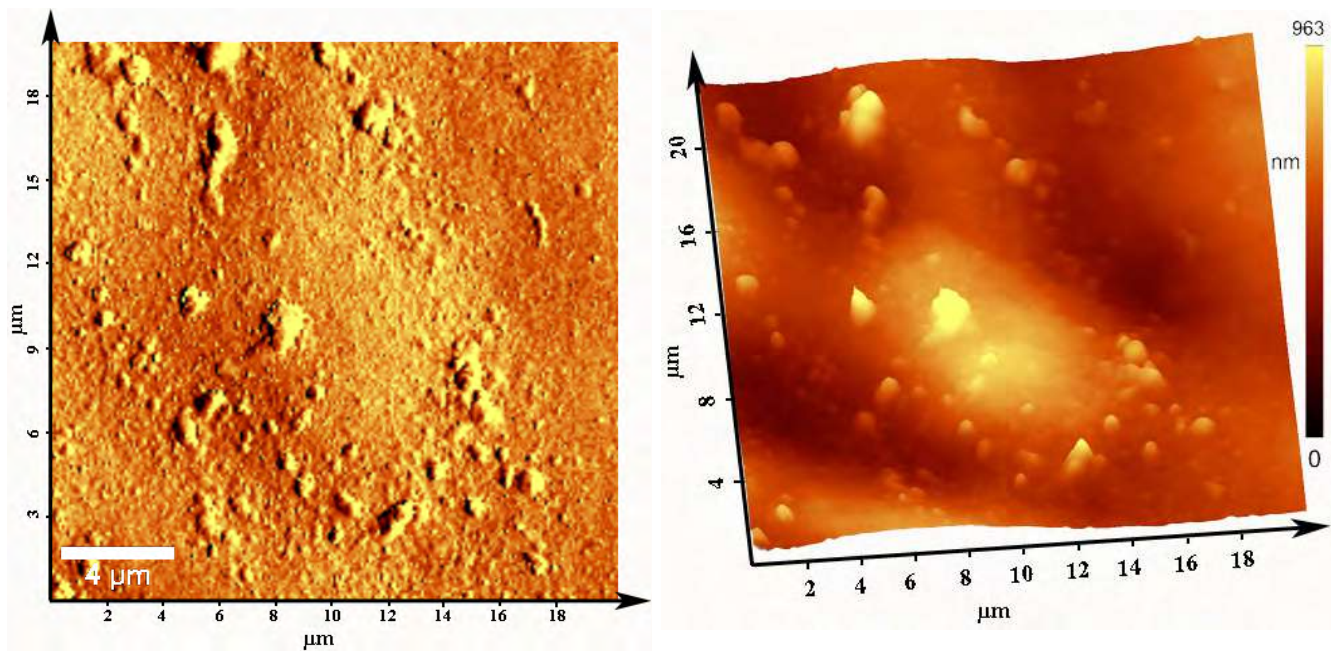


Рисунок 4.28 - 2D (слева) и 3D (справа) изображения АСМ исследования рельефа на поверхности титана в центральной части пятна облучения твердотельным лазером. ( $\lambda = 355 \text{ нм}$ . 30 импульсов;  $8,3 \text{ Дж/см}^2$ , частота 10 Гц).

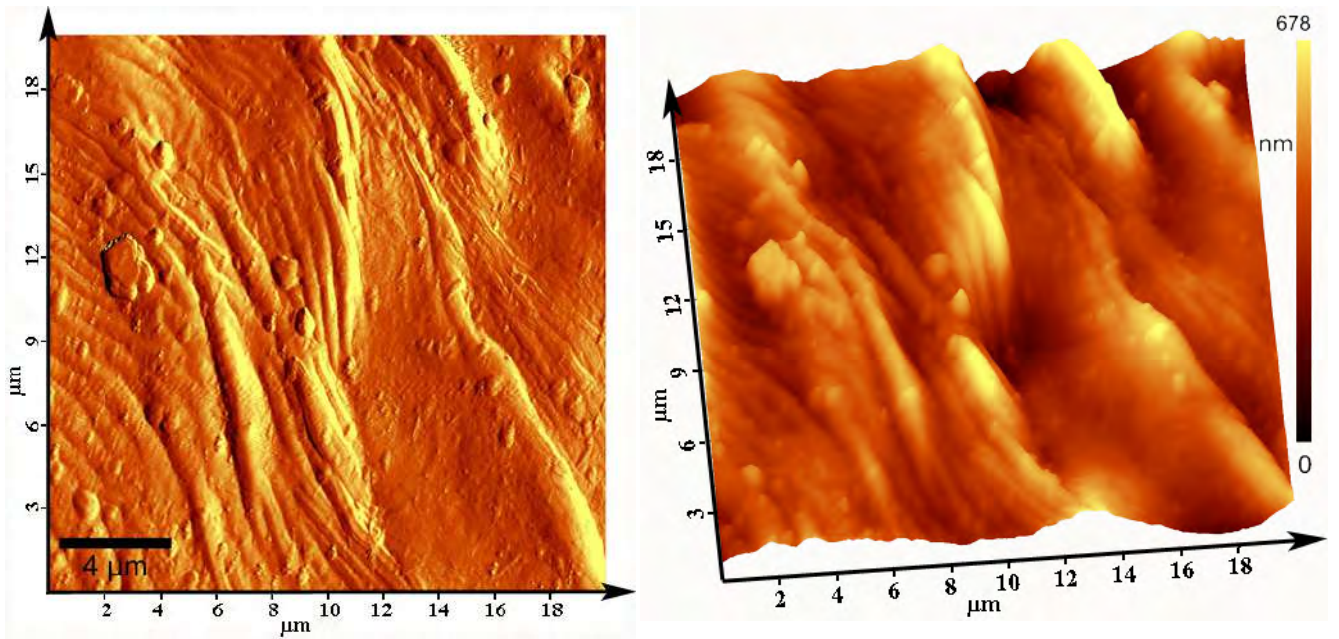


Рисунок 4.29 – 2D (слева) и 3D (справа) изображения АСМ исследования рельефа на поверхности титана в периферийной (на краю зоны расплава) области пятна облучения твердотельным лазером ( $\lambda = 355$  нм, 30 импульсов;  $8.3$  Дж/см<sup>2</sup>, частота 10 Гц).

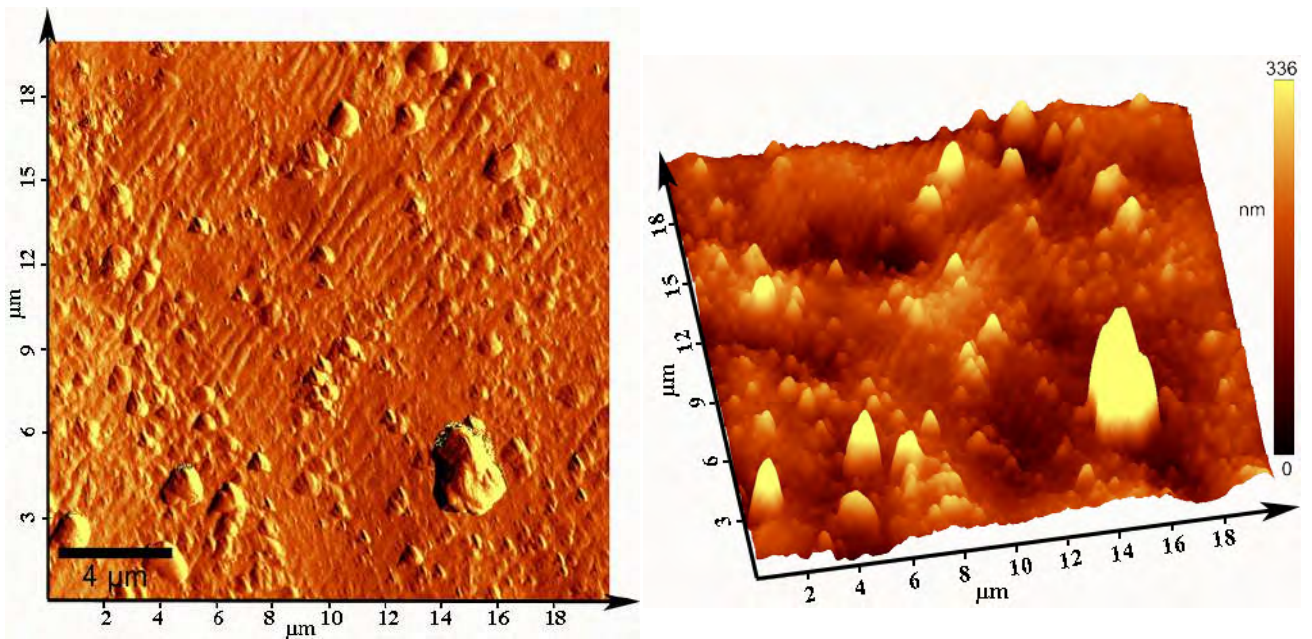


Рисунок 4.30 – 2D (слева) и 3D (справа) изображения АСМ исследования рельефа на поверхности титана в периферийной (за зоной расплава) области пятна облучения твердотельным лазером ( $\lambda = 355$  нм, 30 импульсов;  $8.3$  Дж/см<sup>2</sup>, частота 10 Гц).

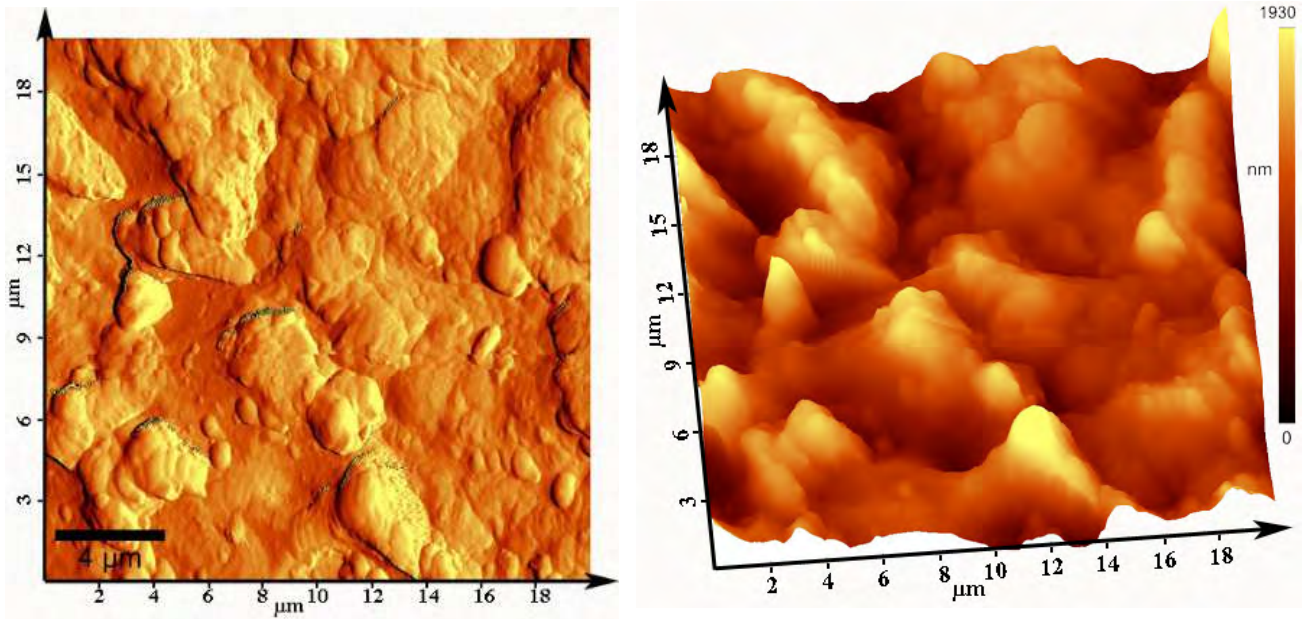


Рисунок 4.31 - 2D (слева) и 3D (справа) изображения АСМ исследования рельефа на поверхности титана на границе пятна облучения твердотельным лазером ( $\lambda = 355$  нм, 30 импульсов;  $8.3$  Дж/см<sup>2</sup>, частота 10 Гц).

и высотой до 200 нм. На краю пятна облучения (рисунок 4.31) видно формирование холмообразного рельефа с размерами 1 – 5 мкм и высотой до 2 мкм. Если сравнивать результаты облучения титана лазерами с длинами волн 193 нм и 355 нм, то можно заметить, что в последнем случае образуются более крупные структуры. Поскольку глубина поглощения излучения и длина тепловой диффузии для обоих случаев примерно одинаковы (см. табл. 2.2), то вероятно, наличие более крупных структур обусловлено большей плотностью энергии числом импульсов облучения.

На рисунках 4.32 и 4.33 представлены изображения АСМ исследования рельефа поверхности титана после облучения 700 импульсами лазера на парах меди с длиной волны излучения 510 нм и 578 нм, в неподвижном пятне. Энергия в импульсе 0,8 мДж, частота повторения импульсов 12 кГц. Из рисунка 4.32 видно, что в центральной зоне пятна облучения образуется волнообразный периодичный рельеф с размерами около 2 мкм и высотой до 800 нм. В периферийной же зоне (см. рисунок 4.33) крупномасштабный рельеф в виде холмов конической формы с размерами от 4 мкм до 8 мкм с высотой до 500 нм. Возможно, что наличие этой периодичности связано с начальным бороздообразным рельефом, который не

удаляется полностью при абляции материала поверхности излучением лазера на парах меди, а приобретает более сложную квазипериодическую форму при многократном (700 импульсов) лазерном воздействии.

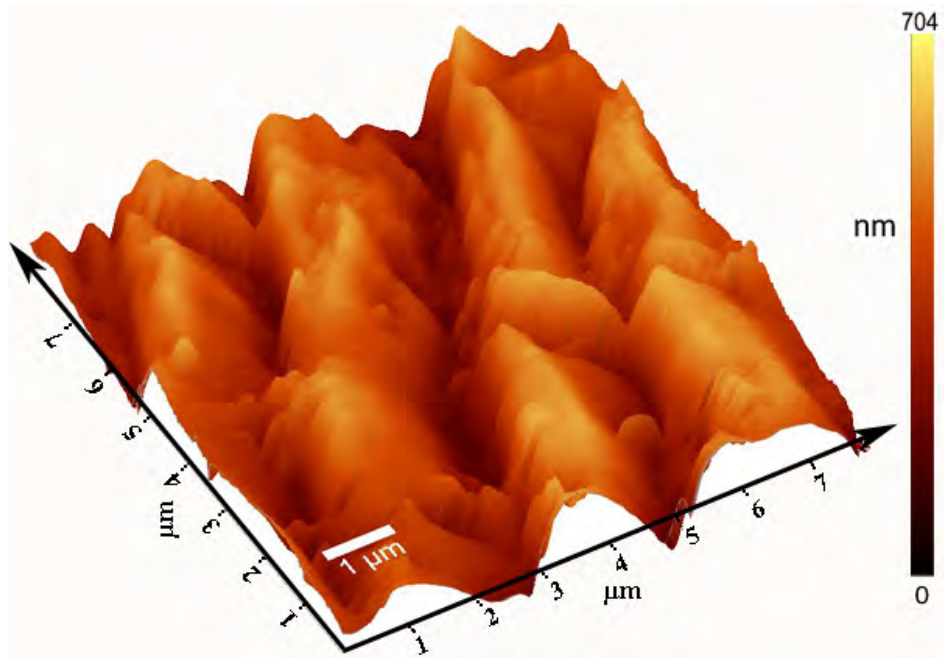


Рисунок 4.32 – 3D изображение АСМ исследования рельефа на поверхности титана в центральной области пятна облучения лазером на парах меди (700 импульсов; 0,8 мДж; частота 12 кГц)

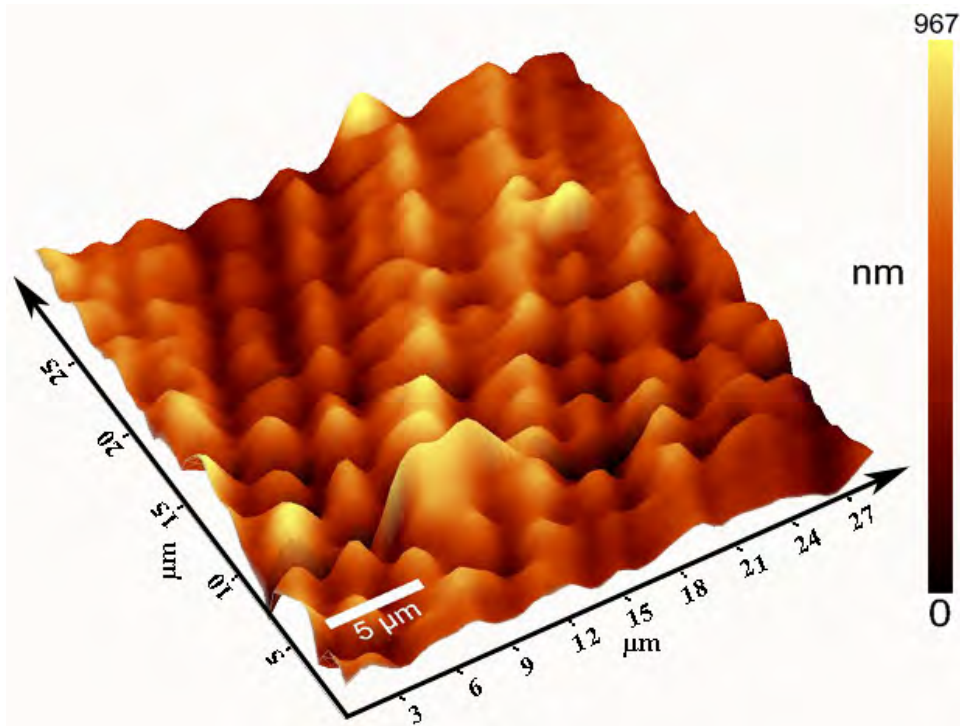


Рисунок 4.33 – 3D изображение АСМ исследования рельефа на поверхности титана в периферийной области пятна облучения лазером на парах меди (700 импульсов; 0,8 мДж; частота 12 кГц)

#### **4.4. Получение субмикро и наноструктур на поверхности при облучении наносекундными лазерными импульсами сканированием лазерного пучка**

Эксперименты по многократному облучению поверхности образцов одиночным сканирующим лазерным пучком проводились в соответствии с разработанной методикой. Ниже приводятся результаты исследования поверхности с помощью АСМ.

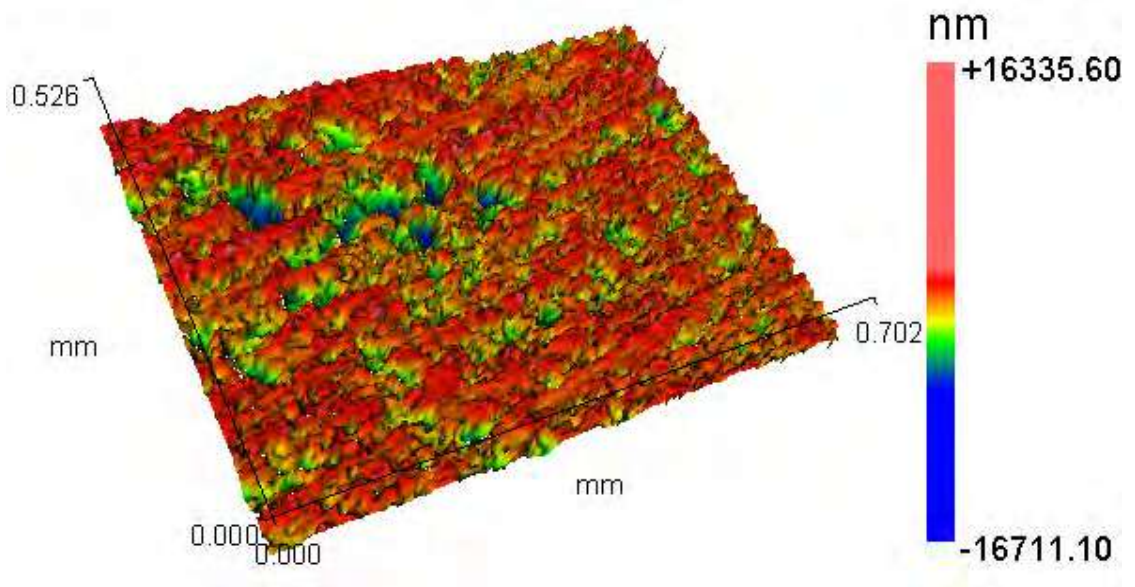
Возможными методами уменьшения трения поверхностей являются нанесение специальных покрытий (аморфные углеродные пленки, сверхтвердые нанокompозиты, покрытия из CrN, E-NiB), использование смазочных средств и структурированные поверхности. Однако также можно использовать лазерную обработку одиночным сканирующим пучком для получения структурированных поверхностей с улучшенными трибологическими свойствами.

В качестве электроизоляционного покрытия (ЭИП), поверхность которого необходимо модифицировать, использовалось покрытие толщиной 0,4 мм из оксида алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Amperit 740.001).

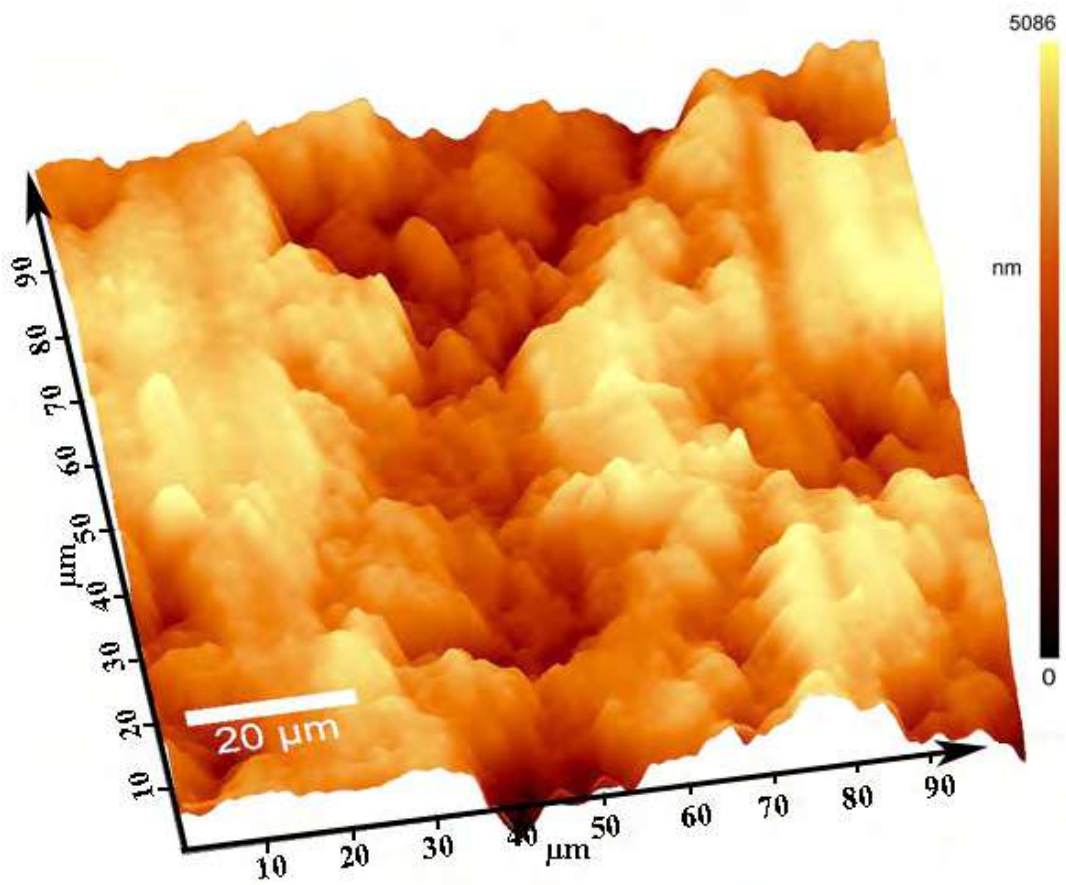
*Облучение поверхности ЭИП импульсами твердотельного лазера с длиной волны 355 нм. Площадь сечения пучка и радиус лазерного пучка для твердотельного лазера следующие:  $S_0 = \pi r_0^2 \approx 144760$  (мкм<sup>2</sup>),  $r_0 \approx 215$  (мкм).*

На рисунке 4.34 а) представлена профилометрия необлученной поверхности ЭИП из  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Видна шероховатая поверхность с неравномерно расположенными микропорами. Измерение шероховатости дает величину около 1.5 мкм. Следует отметить, что проведение измерений на облученной поверхности используемых керамических покрытий с помощью профилометра было проблематичным вследствие сильного рассеяния света обработанной поверхностью. Поэтому для изучения полученных на ЭИП рельефов использовался атомно-силовой микроскоп, который имеет большее разрешение (рисунок 4.34 б). На рисунке 4.35 приведена фотография оптического изображения пограничной области между облученной и необлученной поверхностями, которые чётко различаются.





а)



б)

Рисунок 4.34 – а) Трёхмерный профиль и б) 3D АСМ изображение рельефа необлучённой поверхности образца ЭИП.

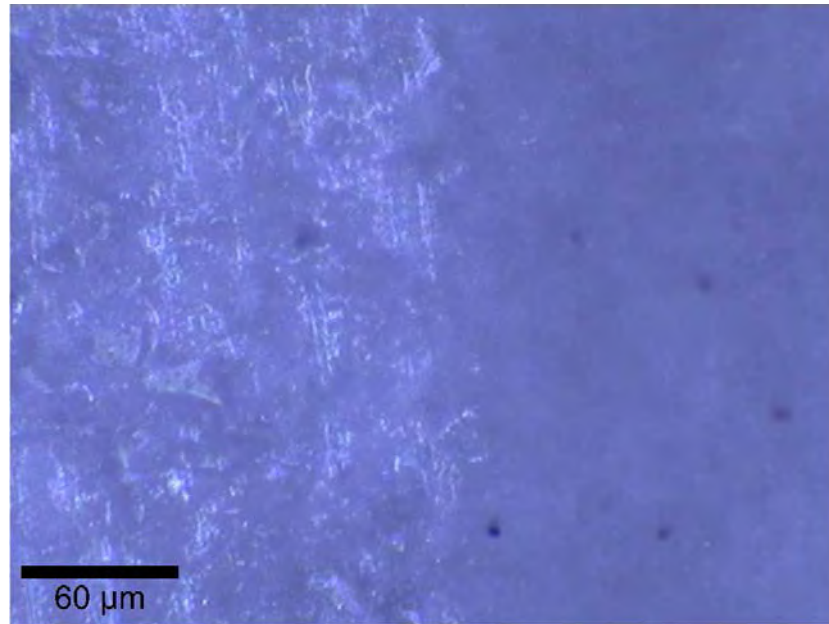


Рисунок 4.35 – Фотография границы необлученной (слева) и обработанной (справа) поверхности ЭИП из оксида алюминия.

При низкой плотности энергии в  $0,2 \text{ Дж/см}^2$  и невысокой скорости сканирования одиночным лазерным пучком  $0,25 \text{ мм/с}$  наблюдаются выпуклые холмообразные структуры диаметром от 5 до 15 мкм высотой 1-2 мкм (рисунок 4.36). Аспектное отношение для таких структур равно приблизительно 0.2. Видно формирование структурированной поверхности, которая отличается от исходной, что может привести к изменению трибологических свойств поверхности и требует специальных испытаний по определению коэффициента трения.

Подходящей для таких исследований также является поверхность, полученная при более высокой плотности энергии  $0,7 \text{ Дж/см}^2$  и той же скорости сканирования. Что приводит к увеличению поперечных размеров холмообразных структур до 15-20 мкм, а также высоты до 3-4 мкм, причем аспектное отношение остается таким же – 0.2.

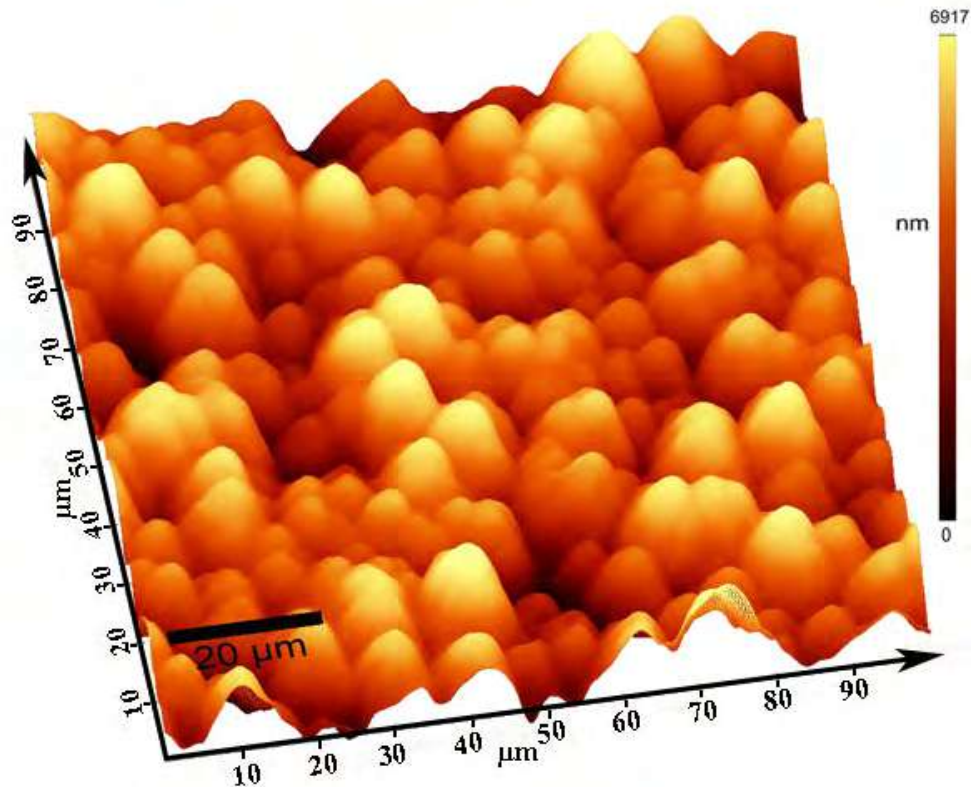


Рисунок 4.36 – 3D изображения АСМ исследования рельефа на поверхности ЭИП из оксида алюминия после облучения сканированием пучка твердотельного лазера ( $\lambda = 355$  нм, 0,25 мм/с, 0,2 Дж/см<sup>2</sup>, частота 100 Гц)

При дальнейшем увеличении плотности энергии до 1,2 Дж/см<sup>2</sup> поперечные размеры поверхностных структур становятся больше 100 мкм, а перепад высот у такого поверхностного рельефа достигает 20 мкм. В связи с этим слишком высокие плотности энергии являются нецелесообразными.

При увеличении скорости сканирования до 1 мм/с и низкой плотности энергии 0,2 Дж/см<sup>2</sup> наблюдаются выпуклые холмообразные структуры с поперечными размерами от 3 мкм до 15 мкм и высотой около 2 мкм (рисунок 4.37). Форма и размеры структур схожи параметрами рельефа, полученного при скорости сканирования в 0,25 мм/с.

Дальнейшее увеличение плотности энергии до 1,1 Дж/см<sup>2</sup> приводит к сглаживанию вершин конусов и формированию выпуклых округлых структур

(рисунок 4.38). Поперечные размеры полученных структур варьируются от 5 до 10 мкм, высота их выравнивается и составляет несколько микрометров. Округлая форма микроструктур, вероятно, может привести к изменению трибологических свойств поверхности и является подходящей для прикладных исследований.

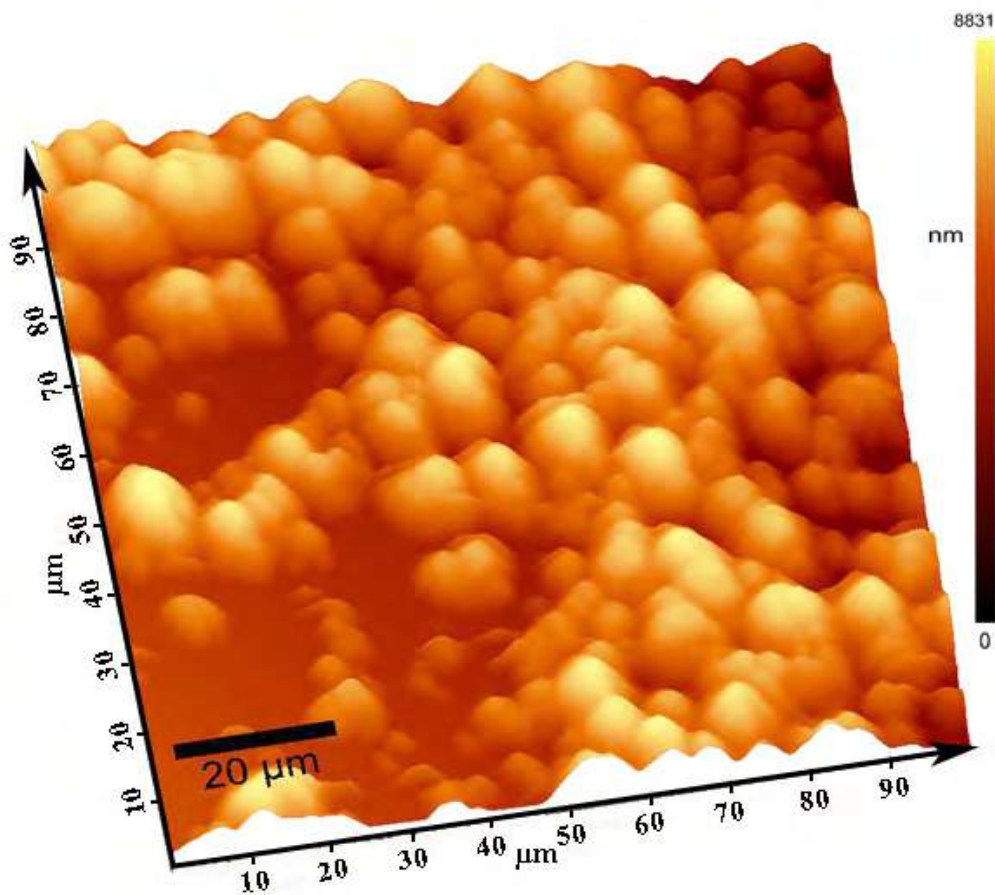


Рисунок 4.37 – 3D изображения АСМ исследования рельефа на поверхности ЭИП из оксида алюминия после облучения сканированием пучка твердотельного лазера ( $\lambda = 355$  нм, 1 мм/с, 0,2 Дж/см<sup>2</sup>, частота 100 Гц).

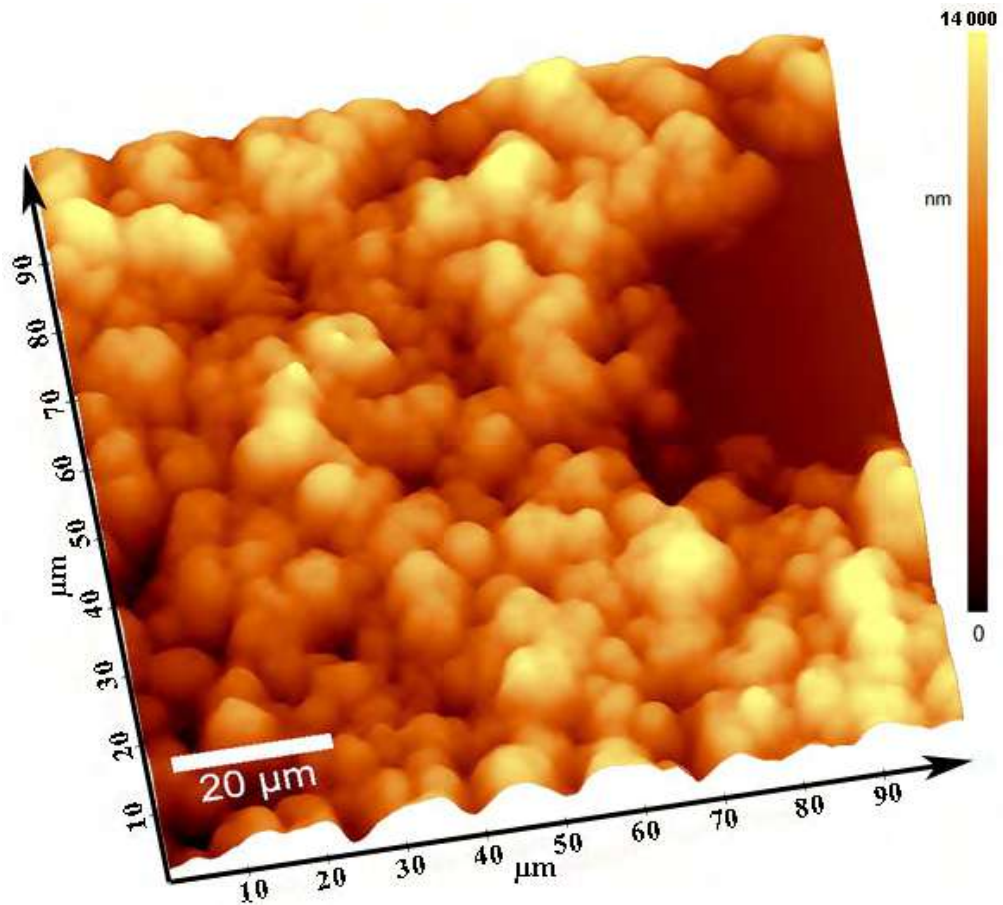


Рисунок 4.38 – 3D изображения АСМ исследования рельефа на поверхности ЭИП из оксида алюминия после облучения сканированием пучка твердотельного лазера ( $\lambda = 355$  нм, 1 мм/с, 1,1 Дж/см<sup>2</sup>, частота 100 Гц).

Облучение при плотности энергии 1,1 Дж/см<sup>2</sup> но при меньшей скорости сканирования 0,25 мм/с дает рельеф в виде кластеров из выпуклых структур с поперечными размерами структур от 10 до 30 мкм (рисунок 4.39). Причем, чем выше плотность энергии тем больше размеры.

Ещё более высокая плотность энергии 1,9 Дж/см<sup>2</sup> приводит к формированию кластеров из выпуклых округлых структур. Такие кластеры имеют поперечные размеры около 20 мкм. С увеличением энергии увеличивается и средняя шероховатость поверхности от 700 нм (необлученная поверхность) до 3000 нм при 1,9 Дж/см<sup>2</sup>. В связи с этим дальнейшее увеличение энергии становится нецелесообразным.

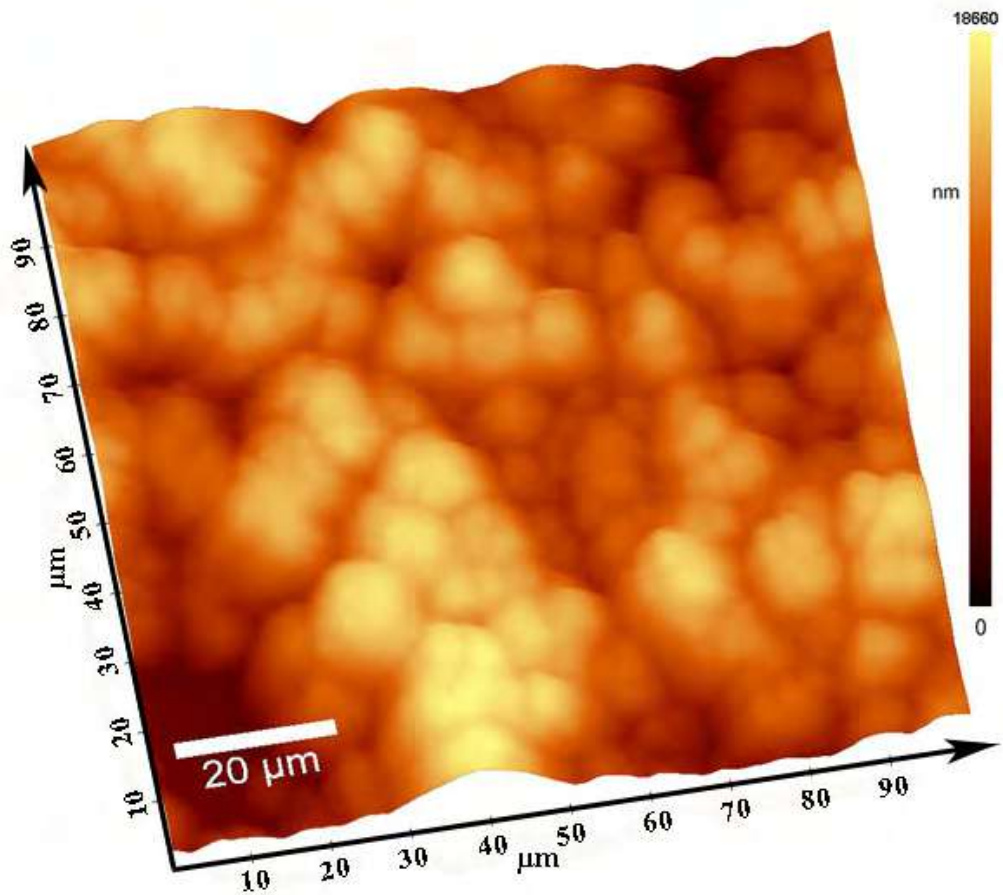


Рисунок 4.39 – 3D изображения АСМ исследования рельефа на поверхности ЭИП из оксида алюминия после облучения сканированием пучка твердотельного лазера ( $\lambda = 355$  нм, 0,25 мм/с, 1,1 Дж/см<sup>2</sup>, частота 100 Гц).

*Облучение поверхности ЭИП импульсами эксимерного ArF-лазера на длине волны 193 нм при частоте 100 Гц привело к следующим результатам. При облучении с плотностью энергии в импульсе до 6 Дж/см<sup>2</sup> на поверхности материала, как и в случае облучениями импульсами твердотельного лазера, наблюдался практически неизменный по сравнению с исходной поверхностью рельеф (рисунок 4.40). В некоторых местах крупной шероховатости видно образование мелких выпуклых структур размером до 2 мкм. При высоких плотностях энергии в импульсе, около 10 Дж/см<sup>2</sup>, большие выступы размером 20-50 мкм, определяющие крупную шероховатость поверхности, остаются, но их склоны и вершины покрыты мелкими выпуклыми структурами с поперечными*

размерами 2-3 мкм (рисунок 4.41). Вследствие того, что излучение с длиной волны 157 нм значительно сильнее поглощается чем излучение 355 нм (см. Табл. 2.2), модификация поверхности происходит в тонком субмикронном поверхностном слое, образуя мелкомасштабные структуры. Однако, в случае использования *ArF*-лазера даже при достижении плотностей энергии 10 Дж/см<sup>2</sup> не происходило существенного изменения крупной шероховатости поверхности.

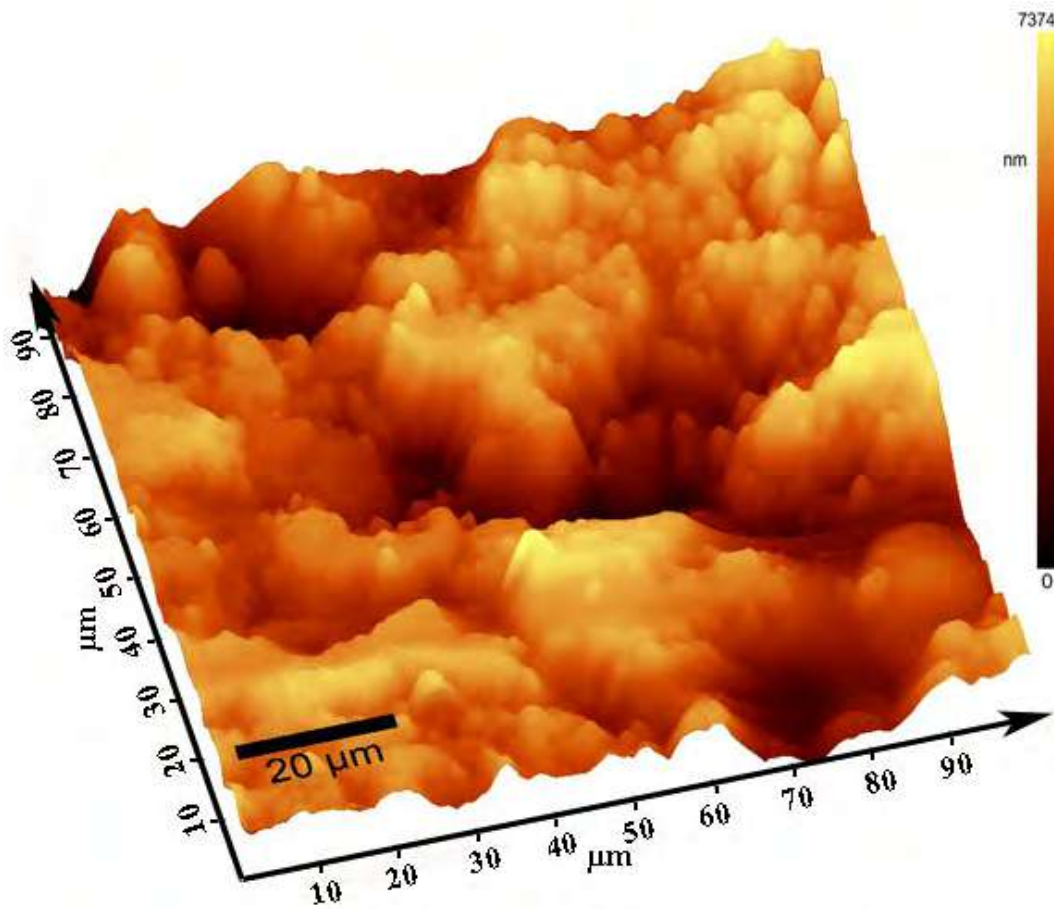


Рисунок 4.40 – 3D изображения АСМ исследовании рельефа на поверхности ЭИП из оксида алюминия после облучения сканированием пучка ArF- лазера ( $\lambda= 193$  нм, 1 мм/с, 6 Дж/см<sup>2</sup>, частота 100 Гц).

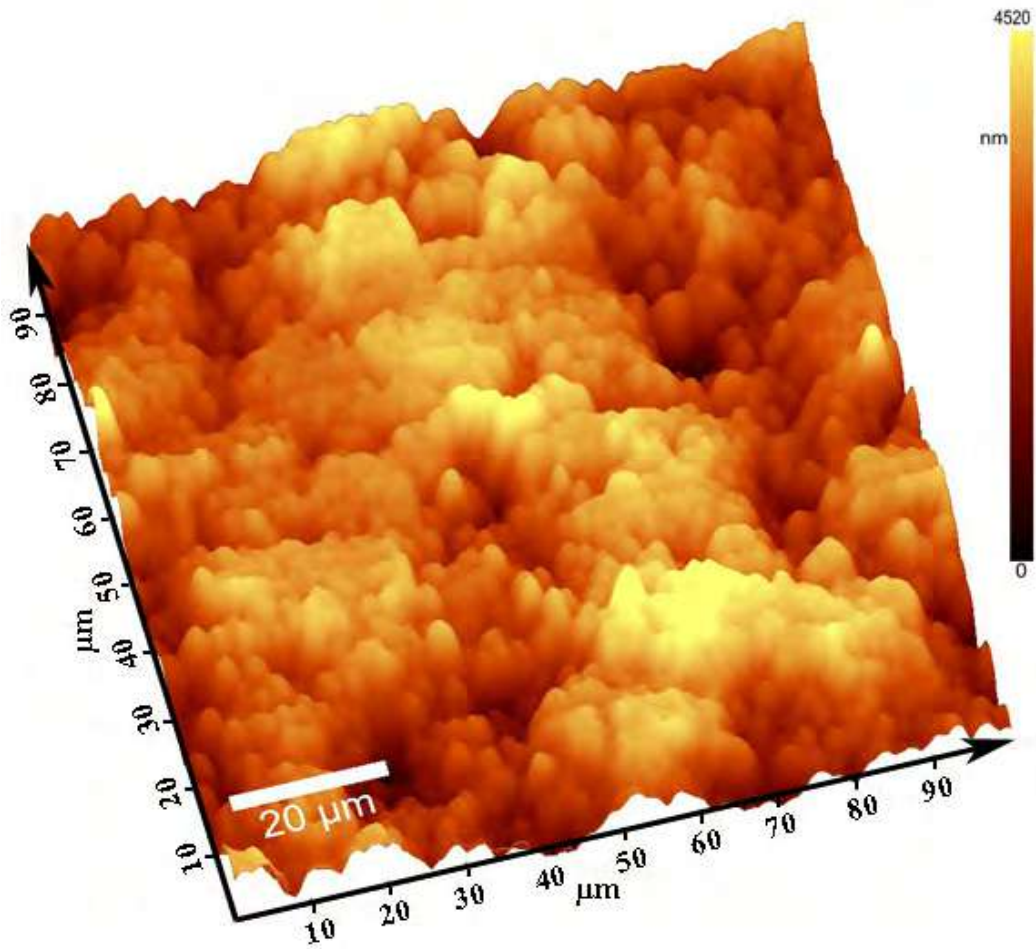


Рисунок 4.41 – 3D изображения АСМ исследовании рельефа на поверхности ЭИП из оксида алюминия после облучения сканированием пучка ArF- лазера ( $\lambda = 193$  нм, 1 мм/с, 10 Дж/см<sup>2</sup>, частота 100 Гц).

В заключении четвертой главы диссертационной работы приведем полученные в ней основные результаты:

1. Экспериментально показана возможность формирования субмикро- и наноструктур на поверхности германия, никеля, силицида платины, нитрида кремния, нержавеющей стали и титана путем облучения одним пучком излучения ArF-, Nd:YAG- лазеров и лазера на парах меди при неподвижном пятне облучения на поверхности с числом импульсов облучения от 10 до 1000 импульсов и изменении плотности энергии лазерного пучка в пределах от 2 Дж/см<sup>2</sup> до 10 Дж/см<sup>2</sup>.



2. Экспериментально обнаружено увеличение характерного периода образующихся нанорельефов с возрастанием лазерной интенсивности облучения при прямом лазерном наноструктурировании поверхности германия, никеля, силицида платины, нитрида кремния, нержавеющей стали и титана путем многократного облучения одним пучком излучения ArF- лазера.
3. С использованием методов атомно-силовой микроскопии в зоне облучения поверхности твердых тел наносекундными лазерными импульсами с длинами волн 193 нм, 355 нм, 510 и 578 нм обнаружено образование микро- и субмикронных структур волнообразной и выпуклой форм, в том числе периодических структур с периодом порядка одного микрона и наноструктур пирамидальной формы, а также обнаружены наноструктуры необычной формы - в виде гексагональных ячеек на германии и в виде эллиптических нанократеров на нержавеющей стали.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключении диссертационной работы приведем полученные в ней основные результаты:

1. Впервые разработана и создана экспериментальная установка, предназначенная для практической реализации и исследования метода прямого лазерного наноструктурирования поверхности твердых материалов, которая позволяет облучать одним или двумя синхронизированными пучками излучения импульсно-периодических ArF-, Nd:YAG- лазеров или лазера на парах меди с длительностью импульсов от 5 до 20 нс и плотностью энергии до 10 Дж/см<sup>2</sup>, а также обладает возможностью регулировать время задержки между импульсами и число лазерных импульсов с разными длинами волн в заданных пределах как в неподвижном пятне, так и при его сканировании по поверхности.
2. Теоретически и экспериментально обоснована эффективность использования наносекундных источников излучения с длинами волн 193 нм (эксимерный ArF-лазер), 355 нм (твердотельный Nd:YAG-лазер), 510 нм, 578 нм (лазер на парах меди) в сочетании с методом прямого лазерного наноструктурирования для получения субмикро- и микроструктур с контролируемыми параметрами при облучении поверхности твердых тел.
3. Предложен и экспериментально реализован метод увеличения длительности импульсов излучения электроразрядного эксимерного лазера с использованием накачки активной среды в режиме периодически затухающего напряжения на разрядном промежутке. Достоинство метода - возможность улучшения характеристик лазерного излучения без изменения основных параметров оптического резонатора и электрической системы накачки лазера.
4. Экспериментально исследованы зависимости энергии и длительности лазерного излучения электроразрядного KrF-лазера с максимальной выходной энергией до 30 мДж от параметров напряжения накачки, состава и давления

газовых смесей в разрядном промежутке и показано, что за счет изменения этих параметров указанный выше метод позволяет увеличивать длительность лазерных импульсов с 15 нс до 45 нс не приводя к существенным потерям выходной энергии лазера.

5. Экспериментально обнаружено увеличение характерного периода образующихся нанорельефов с возрастанием лазерной интенсивности облучения при прямом лазерном наноструктурировании поверхности германия, никеля, силицида платины, нитрида кремния, нержавеющей стали и титана путем многократного облучения одним пучком излучения ArF-лазера.
6. С использованием методов атомно-силовой микроскопии в зоне облучения поверхности твердых тел наносекундными лазерными импульсами с длинами волн 193 нм, 355 нм, 510 нм обнаружено образование микро- и субмикронных структур волнообразной и выпуклой форм, в том числе периодических структур с периодом порядка одного микрона и наноструктур пирамидальной формы, а также обнаружены наноструктуры необычной формы - в виде гексагональных ячеек на германии и в виде эллиптических нанократеров на нержавеющей стали.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Münzer H.-J., Mosbacher M., Bertsch M., et al. Local Field Enhancement Effects for Nanostructuring of Surfaces. // *J. Microscopy*. 2001. V. 202. P. 129.
2. Denk, W. Pohl, D.W. Near-field optics: microscopy with nanometer-size fields. // *J. Vac. Sci. Technol.* 1991, B, 9, P 510-513.
3. Martin, O.J.F., Girard, Ch. Controlling and tuning strong optical field gradients at a local probe microscope tip apex. // *Appl. Phys. Lett.* 1997, 70, P 705-707.
4. Demming, F., Jersch, J., Dickmann, K. & Geshev, P.I. Calculation of the field enhancement on laser-illuminated scanning probe tips by the boundary element method. // *Appl. Phys. B*, 1998, 66, P 593-598.
5. Gorbunov, A.A., Pompe, W. Thin film nanoprocessing by laser/STM combination. // *Phys. Stat. Sol. (A)*, 1994, 145, P 333-338.
6. Dickmann, K., Jersch, J. Nanostructuring with laser radiation by field enhancement in the nearfield of a STM tip. // *Laser Optoelektronik*, 27, P 76-83.
7. Boneberg, J., Münzer, H.-J., Tresp, M., Ochmann, M., Leiderer, P. The mechanism of nanostructuring upon nanosecond laser irradiation of a STM-tip. // *Appl. Phys. A*, 67, P 381-384.
8. Boneberg, J., Tresp, M., Ochmann, M., Münzer, H.-J., Leiderer, P. Time-resolved measurements of the response of a STM tip upon illumination with a nanosecond pulse. // *Appl. Phys. A*, 1998b, 66, P 615-619.
9. Mosbacher, M., Chaoui, N., Siegel, J., Dobler, V., Solis, J., Boneberg, J., Afonso, C.N., Leiderer, P. A comparison of dry and steam laser cleaning of Si wafers. // *Appl. Phys. A*, 1999, 69, P 331-334.
10. Mosbacher, M., Münzer, H.-J., Zimmermann, J., Solis, J., Boneberg, J. & Leiderer, P. Optical field enhancement effects in laser assisted particle removal. // *Appl. Phys. A*. 2001, 72, P 41-44.

11. Burmeister, F., SchaÈfle, C., Keilhofer, B., Bechinger, C., Boneberg, J., Leiderer, P. From mesoscopic to nanoscopic surface structures: lithography with colloid monolayers. // *Adv. Mater.* 1998, 10, P 495-497.
12. Vestentoft K., Olesen J.A., Christensen B.H., Balling P. Nanostructuring of Surfaces by Ultra-short Laser Pulses. // *Appl. Phys. A.* 2005. V. 80. P. 493.
13. Wang Z.B., Hong M.H., Luk'yanchuk B.S., et al. Parallel Nanostructuring of GeSbTe Film with Particle Mask. // *Appl. Phys. A.* 2004. V. 79. P. 1603.
14. Вейко В.П., Дышловенко С.С. Лазерное микроструктурирование поверхностей // *Научно-технический вестник Санкт-Петербургского государственного института точной механики и оптики (технического университета)*. 2001. № 4. С. 119.
15. Вейко В.П. Лазерное микроформообразование (физические основы, применения, проблемы и перспективы). // *Известия Академии наук. Серия физика*. 2001. Т. 65. № 6.
16. Fernandez A., Nguyen H.T., Britten J.A. et al. // *J. Vac. Sci. Technol.* 1997. Vol. B15 (3). P. 729 -735.
17. Fernandez A., Bedrossian P.J., Baker S.L. et al. // *IEEE Trans. on Magn.* 1996. Vol. 32. N 5. P. 4472- 4474.
18. Smith H.I. // *Physica E11*. 2001. P.104-109.
19. Алексеев А.М., Веревкин Ю.К., Востоков Н.В. и др. // *Письма в ЖЭТФ*. 2001. Т. 73. Вып. 4. С. 214–219.
20. Kawamura K., Sarukura N., Hirano M., et al. Periodic Nanostructure Array in Crossed Holographic Gratings on Silica Glass by Two Interfered Infrared-Femtosecond Laser Pulses. // *Appl. Phys. Lett.* 2001. V. 79. P. 1228.
21. Веревкин Ю.К., Бронникова Н.Г., Королихин В.В., и др. Образование Двумерных периодических наноструктур на плавленом кварце, полиимиде и поликристаллическом алмазе при импульсной четырехволновой интерференционной лазерной модификации. // *ЖТФ*. 2003. Т. 73. С. 99.

22. Nakata Y., Okada T., Maeda M. Generation of Nanosized Materials by Processing of Thin Film by Interfering Femtosecond Laser Beams. // Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng., 2004. V. 5662. P. 749
23. В.А. Шмаков. Образование наноструктур на поверхности твёрдого тела при воздействии мощного лазерного излучения. // Доклады Академии наук, том 416, № 1, с.1-3 (2007).
24. Savas T.A., Farhoud M., Smith H.I. et al. // J. Appl. Phys.1999. Vol. 85. N 8. P. 6160-6162.
25. Zheng M., Yu M., Liu Y. et al. // Appl. Phys. Lett. 2001.Vol. 79. N 16. P. 2606-2608.
26. Phillips H.M., Callahan D.L., Sauerbrey R. // Appl. Phys.1992. Vol. A54. P. 158-165.
27. Pelissier S., Biauc D., Andrews M.P. et al. // Appl. Opt. 1999.Vol. 38. N 32. P. 6744-6748.
28. Ezaki M., Kumagai H., Toyoda K. et al. // Jap. J. Appl. Phys.1993. Vol. 32. Pt 1. N 3a. P. 1308-1311.
29. McClelland J.J., Scholten R.E., Gupta R., Celotta R.J. Laser-Focused Atomic Deposition. // Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng. 1994. V. 2125. P. 324.
30. Timp G. et al. Focusing an Atomic Beam with Nanometer Resolution using a Laser. // Physical Review Letters. 1992. 96, P. 1636.
31. Grigalinas V., et al. Laser pulse assisted nanoimprint lithography. // Thin Solid Films 2004. P.453–454
32. Gorbunov A.A., Pompe W. Thin Film Nanoprocessing by Laser/STM Combination. // Phys. Status Solidi. A. 1994. V. 145. P. 333.
33. Jersch J., Demming F., Dickmann K. Nanostructuring with Laser Radiation in the Nearfield of a Tip from a Scanning Force Microscope // Appl. Phys. A. 1996. V. 64. P. 29.
34. Huang S.M., Hong M.H., Lu Y.F., Luk'yanchuk B.S., et al. Pulsed-Laser Assisted Nanopatterning of Metallic Layers Combined with Atomic Force Microscopy. // J. Appl. Phys. 2002. V. 91. P. 3268

35. Wang X., Lu Y. Solidification and Epitaxial Regrowth in Surface Nanostructuring with Laser-Assisted Scanning Tunneling Microscope. // *J. Appl. Phys.*, 2005. V. 98. P. 114304
36. Bhushan B. *Scanning probe Microscopy in Nanoscience and Nanotechnology*, vol 3 Chapter 1. - Springer, Berlin, 2013
37. Макаров С.В. Нано- и микроструктурирование поверхности металлов и полупроводников в воздухе при воздействии фемтосекундных лазерных импульсов: дис. канд. физ.-мат. наук 01.04.21 / Макаров Сергей Владимирович. – М. 2014. – 149 с.
38. Лапшин К.Э., Обидин А.З., Токарев В.Н., Хомич В.Ю., Шмаков В.А., Ямщиков В.А. Прямое лазерное наноструктурирование поверхности алмазных пленок и керамики нитрида кремния наносекундными импульсами излучения F<sub>2</sub>-лазера. // *Российские нанотехнологии*. 2007. Т.2, № 11-12. С. 50-57.
39. Завестовская И.Н. Лазерное наноструктурирование поверхности материалов // *Квантовая Электроника*. 2010. Т. 40. С. 942.
40. Королев Д.Н., Волков А.Е. Образование нановыделений при распаде пересыщенных твердых растворов в треках быстрых тяжелых ионов. // *ЖТФ*, 2004, 74, С 64-68.
41. Hoffmann P., Utke I., Perentes A., et al. Comparison of fabrication methods of sub-100nm nano-optical structures and devices. // *Proc. SPIE*, 2005, 5925, 592506-1–592506-15
42. Kai D., Knobbe E.T., Parkhill R.L., Yinmin W. Surface texturing of aluminum alloy 2024-T3 via femto- and nanosecond pulse excimer laser irradiation. // *IEEE J. Selected Topics in Quant. El.*, 2000, 6, P 689-695
43. Costache F., Kouteva-Arguirova S., Reif J. Sub-damage threshold femtosecond laser ablation from crystalline Si: surface nanostructures and phase transformation. // *Appl. Phys.A*. 79, 2004, P 1429-1432
44. Ostendorf A., Koch J., Korte F., Chichkov B.N. Nanostructuring of solids with femtosecond laser pulses. // *Proc. SPIE*, 2004, 5448, P 1-6

45. Vorobyev A.Y., Guo C. Enhanced absorptance of gold following multipulse femtosecond laser ablation. // *Phys. Rev. B*, 2005, 72, 195422-195426
46. Henley S.J., Carey J.D., Silva S.R.P. Pulsed-laser-induced nanoscale island formation in thin metal-on-oxide films. // *Phys. Rev. B*, 2005, 72, 195408-195417
47. Заботнов С.В., Головань Л.А., Остапенко И.А., и др. Фемтосекундное наноструктурирование кремниевых поверхностей. // *Письма в ЖЭТФ*, 2006, 83, С 76-79
48. Заведеев Е.В., Петровская А.В., Симакин А.В. и др. Образование наноструктур при лазерной абляции серебра в жидкостях. // *Квантовая электроника*, 2006, 36, С 978-981
49. Ахманов С.А., Емельянов В.И., Коротеев Н.И., Семиногов В.Н. Воздействие мощного лазерного излучения на поверхность полупроводников и металлов: нелинейно-оптические эффекты и нелинейно-оптическая диагностика. // *Успехи физических наук*, 1985, Т 147, № 4, С 675-745
50. Young J. F., Preston J. S., Driel H. M., et al. Laser-induced periodic surface structure. II. Experiments on Ge, Si, Al, and brass. // *Physical Review B*, 1983, 27(2), P.1155-1172.
51. Dolgaev S. I., Lavrishev S. V., Lyalin A. A., Simakin A. V., Voronov V. V., and Shafeev G. A. Formation of conical microstructures upon laser evaporation of solids. // *Appl. Phys. A*, 2001, V 73(2), P. 177–181
52. Коротеев Н.И., Шумай И.Л. Физика мощного лазерного излучения/ М: Наука -1991 – 312 с.
53. Вейко В.П. Технологические лазеры и лазерное излучение. — СПб: СПбГУ ИТМО, 2007. 52 с.
54. Tokarev V.N., Vasil'Yeva N.V., Cheshev E.A., Bezotosnyi V.V., Khomich V.Yu., Mikolutskiy S.I. Optimization of plasma effect in laser drilling of high aspect ratio microvias. // *Laser Physics*. 2015. Т. 25. № 5. С. 056003.
55. Tokarev V.N., Shmakov V.A., Yamschikov V.A., Khasaya R.R., Mikolutskiy S.I., Khomich V.Y. Suppression of laser plasma melting side walls in laser drilling high aspect ratio microvias. // *Congress Proceedings 29th International Congress on*



- Applications of Lasers and Electro-Optics, ICALEO 2010. Anaheim, CA, 2010. P. 966-975.
56. Лапшин К.Э., Обидин А.З., Токарев В.Н., Хомич В.Ю., Шмаков В.А., Ямщиков В.А. Формирование наноструктур на поверхности нитрида кремния под воздействием излучения F<sub>2</sub>-лазера. // Физика и химия обработки материалов. 2008. Т. 1. С. 43-49.
  57. Лапшин К.Э., Обидин А.З., Токарев В.Н., Хомич В.Ю., Шмаков В.А., Ямщиков В.А. Прямое лазерное наноструктурирование поверхности алмазных пленок и керамики нитрида кремния наносекундными импульсами излучения F<sub>2</sub>-лазера. // Российские нанотехнологии. 2007. Т.2, № 11-12. С. 50-57.
  58. Шмаков В.А. Силовая оптика. — М.: Наука, 2004. 318 с.
  59. Токарев В.Н., Хомич В.Ю., Шмаков В.А., Ямщиков В.А. Формирование наноструктур при лазерном плавлении поверхности твёрдых тел. // Доклады Академии наук. 2008. Т. 419 (6). С. 754–758.
  60. Миколуцкий С.И., Хомич В.Ю., Шмаков В.А., Ямщиков В.А. Зарождение и рост наноструктур на поверхности твердого тела, оплавленного лазерным импульсом. // Российские нанотехнологии. 2011. Т. 6. № 11-12. С. 65-69.
  61. Миколуцкий С.И., Хомич В.Ю., Ямщиков В.А., Токарев В.Н., Шмаков В.А. Исследование процессов формирования наноструктур на поверхности материалов под действием излучения ArF-лазера. // Успехи прикладной физики. 2013. Т. 1. № 5. С. 548-552.
  62. Khomich V.Yu., Mikolutskiy S.I., Shmakov V.A., Yamshchikov V.A. Model of nanostructure formation on solid surface melted by laser pulse. // Proceedings of the International Conference "Nanomaterials: Applications and Properties" ed. by A. D. Pogrebnyak, A. Grigonis, T. V. Lyutyu. 2012. С. 159-162.
  63. Khomich V.Yu., Mikolutskiy S.I., Shmakov V.A., Urlichich Yu.M., Yamshchikov V.A. Nanostructure formation on solid surface melted by laser pulse. // Advanced Laser Technologies 2012 edited by B. Neuenschwander, V. Romano, P. Cam, P. Schwaller, M. Schmid, S. Pilz, S. Pimenov. 2012. С. 179-180.

64. Mikolutskiy S.I., Khomich V.Yu., Shmakov V.A., Tokarev V.N., Yamshchikov V.A. Formation and growing of nanostructure on solid surface melted by laser pulse. // Abstract Book 8th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies - NN11. 2011. P. 333.
65. Хомич В.Ю., Шмаков В.А. Образование наноструктур на поверхности твердых тел при лазерном оплавлении. // Доклады Академии наук. 2011. Т. 438. № 4. С. 460-464.
66. Khomich V.Yu., Shmakov V.A. Formation of nanostructures on the surface of solids during laser melting. // Doklady Physics. 2011. Т. 56. № 6. P. 309-313. .
67. Mikolutskiy S.I., Khomich V.Y., Yamshchikov V.A., Shmakov V.A. Formation and growth of nanostructures on the surface of solids melted by laser pulses. // Nanotechnologies in Russia, 2011, Т. 6. № 11-12. P. 733-738.
68. Khomich V.Yu., Mikolutskiy S.I., Shmakov V.A., Yamshchikov V.A. Formation of nanostructures on solid surface melted by laser pulse. // In Book: New ideas for industry NANOFAIR 2012. edited by Schaub B. and Gartner A. 2012. P. 214.
69. Токарев В.Н., Хомич В.Ю., Шмаков В.А., Ямщиков В.А. Возможность прямого лазерного наноструктурирования поверхности без оплавления материала. // Физика и химия обработки материалов. 2008. Т. 4. С. 18-25.
70. Tokarev V.N., Semenov A.Yu., and Konov V.I., in: // Proc. of Laser Advanced Materials Processing Conference (LAMP'92), (Naoka, Japan, 1992) Vol.2. P.1067.
71. Бонч-Бруевич А.М., Либенсон М.Н. Нерезонансная лазеротермия в процессах взаимодействия интенсивного излучения с веществом. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1982. Т.46. С. 1104-1118.
72. Ursu I., Mihailescu I.N., Nistor L.C., Teodorescu V.S., Prokhorov A.M., Konov V.I., Ralchenko V.G. Growth and dissolution of oxide-films during laser-assisted combustion of Ti and Zr. // Applied Physics Letters. 1987. Vol. 50 (10). P. 563-565.
73. Dyer P.E., Jenkins S.D., Sidhu J. Novel method for measuring excimer laser ablation thresholds of polymers. // Applied Physics Letters. 1988. Vol. 52. P. 1880.

74. Khasaya R.R., Khomich V.Yu., Mikolutskiy S.I., Nebogatkin S.V., Shmakov V.A., Tokarev V.N., Yamshchikov V.A. Direct laser surface nanostructuring without material melting. // Book of abstracts 3rd International Workshop on Laser-Matter Interaction 2012. WLMII', 2012. P. 61.
75. Nebogatkin S.V., Khomich V.Yu., Leonov D.I., Shmakov V.A., Tokarev V.N., Yamshchikov V.A. Formation of nanostructures on the surface of superhard materials by nanosecond radiation of F<sub>2</sub> laser. // Abstract Book: 8-th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies - NN11 2011. P. 302.
76. Weisbuch F., Tokarev V.N., Lazare S., et al. Millimeter-long Nanofibers of PMMA Spun at Super-High Speed by Ablation with a Single Pulse of a KrF Excimer Laser. // Applied Physics A. 2002. Vol. 75. P. 677.
77. Weisbuch F., Tokarev V.N., Lazare S., et al. Millimeter Long PMMA Nanofibers - a New Form of Material Removal in Laser Ablation. // Thin Solid Films. 2004. Vol. 453. P. 394.
78. Tokarev V.N., Lazare S., Belin C., Débarre D. Viscous flow and ablation pressure phenomena in nanosecond UV laser irradiation of polymers. // Applied Physics A. 2004. Vol.79. P.717-720.
79. Tokarev V.N. Viscous liquid expulsion in nanosecond UV laser ablation: From “clean” ablation to nanostructures. // Laser Physics. 2006. Vol. 16 (9). P. 1291-1307.
80. Хомич В.Ю., Шмаков В.А. Образование периодических наноразмерных структур на поверхности твердых тел при фазовых и структурных превращениях. // Доклады Академии наук. 2012. Т. 446 (3). С. 1.
81. Гапонов-Грехов А.В., Ломов А.С., Осипов Г.В., Рабинович И.И. В сб.: Нелинейные волны. Динамика и эволюция. — М.: Наука, 1989, с.61-83.
82. Ганин Д.В., Миколуцкий С.И., Токарев В.Н., Хомич В.Ю., Шмаков В.А., Ямщиков В.А. Образования микронных и субмикронных структур на поверхности диоксида циркония при наносекундном лазерном воздействии. // Квантовая электроника. 2014. Т. 44. № 4. С. 317-321.

83. Khomich V.Yu., Mikolutskiy S.I., Urlichich Y.M., Shmakov V.A., Tokarev V.N., Galstyan A.M., Malinskiy T.V., Ganin D.V. Formation of submicron structures on the surface of zirconium dioxide under illumination of nanosecond laser. // *Inorganic Materials: Applied Research*. 2013. Т. 4. № 3. P. 201-204.
84. Хомич В.Ю., Урличич Ю.М., Шмаков В.А., Токарев В.Н., Галстян А.М., Миколуцкий С.И., Ямщиков В.А. Формирование субмикронных структур на поверхности диоксида циркония при воздействии наносекундного лазерного излучения. // *Физика и химия обработки материалов*. 2012. № 6. С. 15-19.
85. Khomich V.Yu., Mikolutskiy S.I., Shmakov V.A., Urlichich Yu.M. Nanostructure formation on the solid surface under the action of intense laser radiation. // In Book: *Advanced Laser Technologies 2012* edited by B. Neuenschwander, V. Romano, P. Cam, P. Schwaller, M. Schmid, S. Pilz, S. Pimenov. 2012. С. 33-34.
86. Tokarev V.N., Shmakov V.A., Yamschikov V.A., Khasaya R.R., Mikolutskiy S.I., Nebogatkin S.V., Khomich V.Yu. Review of the methods of direct laser nanostructuring of materials. // *Congress Proceedings 29th International Congress on Applications of Lasers and Electro-Optics, ICALEO 2010*. Anaheim, CA, 2010. P. 1257-1265.
87. Tokarev V.N., Shmakov V.A., Khasaya R.R., Yamshchikov V.A., Khomich V.Yu. Direct laser nanostructuring of the material surface by the 193 nm and 248 nm wavelength irradiation. // *Book of abstracts 7th International conference on Nanosciences & Nanotechnologies (NN10) 2010*. P. 87.
88. Разработка физических основ новых эффективных безмасочных методов наноструктурирования поверхности сверхтвердых керамик и алмазных пленок при помощи облучения наносекундным F<sub>2</sub>-лазером. отчет о НИР № 02.513.12.0022 от 04.08.2008 (Министерство образования и науки РФ) /Хомич В.Ю.
89. Хомич В.Ю., Шмаков В.А. Механизмы и модели прямого лазерного наноструктурирования материалов. // *Успехи физических наук*. 2015. Т. 185. № 5. С. 489-499.

90. Khomich V.Yu., Shmakov V.A. Mechanisms of direct laser nanostructuring of materials. // *Physics-Uspekhi*. 2015. T. 58. № 5. C. 455-465.
91. Khasaya R.R., Khomich V.Yu., Shmakov V.A., Tokarev V.N., Yamshchikov V.A. Material surface nanostructuring by VUV and UV nanosecond irradiation. // *Abstract Book. 8th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies - NN11. 2011, P. 20*
92. *Annual Review of Nano Research Vol. 2* // Eds G. Cao, C. J. Brinker - Singapore: World Scientific, 2008 – P. 622
93. Rao C.N.R., Biswas K. Characterization of Nanomaterials by Physical Methods. // *Annu. Rev. Anal. Chem.* 2009, 2, P. 435
94. Zhang J. Z. et al. *Self-assembled Nanostructures* – New York: Kluwer Acad./Plenum Publ., 2003.
95. Cao G. *Nanostructures & Nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications.* – London: Imperial College Press, 2004.
96. Liu G-Y., Xu S., Qian Y. Nanofabrication of Self-Assembled Monolayers Using Scanning Probe Lithography // *Acc. Chem. Res.* 2000, 33, P 457
97. Wang ZL *Transmission Electron Microscopy of Shape-Controlled Nanocrystals and Their Assemblies.* // *J. Phys. Chem. B* , 2000, 104, P 1153
98. Wang Z L, Poncharal P, Van de Heer W A. – *Microscopy Microanalysis* 6, 224, 2000.
99. Goldstein J I et al. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis* 2nd ed. – New York: Plenum Press, 1992.
100. Wang Z L *Characterization of Nanophase Materials* – Weinheim: Wiley-VCH, 2000.
101. Kaufmann E N (Ed.-in-Chief) *Characterization of Materials Vol. 2* – Hoboken, NJ: John Wiley and Sons, 2003.
102. Hosokawa M et al. (Eds) *Nanoparticle Technology Handbook* – Amsterdam: Elsevier, 2007, P. 269.
103. Williams D B, Carter C B *Transmission Electron Microscopy: a Textbook for Materials Science.* – New York: Plenum Press, 1996.

104. Wang Z. L. Structural analysis of self-assembling nanocrystal superlattices. // *Advanced Materials*, 1998, 10, P 13 – 30.
105. Iijima S., Ichihashi T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter// *Nature*, 1993, 363, P 603.
106. Binnig G., Rohrer H., Gerber Ch., and Weibel E. Tunneling through a controllable vacuum gap. // *Appl. Phys. Lett.* 1982, 40, P 178.
107. Binnig G, RohrerH. Scanning Probe Microscopy: From Sublime to Ubiquitous. // *Rev. Mod. Phys.* 1987, 59, P. 615
108. Liu K., Avouris P., Bucchignano J., Martel R., Sun S., and Michl J. Simple fabrication scheme for sub-10 nm electrode gaps using electron-beam lithography. // *Applied Physics Letters*, 2002, 80(5), P 865-867
109. Mitsuishi, K., Shimojo M., Han M., and Furuya K. Electron-beam-induced deposition using a subnanometer-sized probe of high-energy electrons. // *Applied Physics Letters*, 2003, 83(10), P 2064-2066
110. B van Dorp J., B van Someren W.F., Hagen C.W. and Kruit P. Approaching the resolution limit of nanometer- scale electron beam-induced deposition. // *Nano Letters*, 2005, 5(7), P. 1303-1307
111. Phaneuf M.W. Applications of focused ion beam microscopy to materials science specimens. // *Micron*, 1999, 30(3), P. 277-288
112. Tseng A.A. Recent developments in micromilling using focused ion beam technology. // *Journal of Micromechanics & Microengineering*, 2004, 14(4), P 15-34
113. Cabrini S., Carpentiero A., Kumar R., Businaro L., and et all. Focused ion beam lithography for two dimensional array structures for photonic applications. // *Microelectronic Engineering*, 2005, 78-79, P. 11-15
114. Young R.J., Cleaver J.R.A. and Ahmed H. Characteristics of gas-assisted focused ion beam etching. // *Journal of Vacuum Science & Technology*, 1993, B11(2), P. 234-241
115. Lee M-K., Kuo K-K. Gas-assisted focused ion beam etching of indium-tin oxide film. // *Japanese Journal of Applied Physics*, 2008, 47(1), P. 347-350

116. Sadki E.S., Ooi S., Hirata K. Focused-ion-beam-induced deposition of superconducting nanowires. // *Applied Physics Letters*, 2004, 85(25), P. 6206-6208
117. Xia Y., and Whitesides G.M. Soft lithography. // *Annual Review of Material Science*, 1998, 28, P.153-184
118. Rogers J.A. and Nuzzo R.G. Recent progress in soft lithography. // *Materials Today*, 2005, 8(2), P. 50-56
119. Jeon, S, Park J-U, Cirelli R, Yang S, Heitzman CE, Braun PV, Kenis PJA, and Rogers JA. // *Proceedings of National Academy of Sciences*, 2004, 101(34), P. 12428-12433
120. Sotomayor Torres C.M., Zankovych S., Seekamp J., Kam A.P., Clavijo C. Cedeño, Hoffmann T., et al. Nanoimprint lithography: an alternative nanofabrication approach. // *Materials Science & Engineering C*, 2003, 23(1-2), P. 23-31
121. Guo L.J. Recent progress in nanoimprint technology and its applications. // *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2004, 37(11), P. R123-R141
122. Wang J., Sun X., Chen L., and Chou S.Y. // Direct nanoimprint of submicron organic light-emitting structures, *Applied Physics Letters*, 1999, 75(18), P. 2767-2769
123. Hoff J.D., Cheng L-J., Meyhöfer E., Guo L.J., Hunt A.J. // Nanoscale protein patterning by imprint lithography, *Nano Letters*, 2004, 4(5), P. 853-857
124. Truskett V.N. and Watts M.P.C. // Trends in imprint lithography for biological applications, *Trends in Biotechnology*, 2006, 24(7), P. 312-317
125. Belotti M., Torres J., Roy E., Pépin A., Gerace D., et al. Fabrication of SOI photonic crystal slabs by soft UV-nanoimprint lithography. // *Microelectronic Engineering*, 2006, 83(4-9), P. 1773-1777
126. Choy K.L. Chemical vapour deposition of coatings. // *Progress in Materials Science*, 2003, 48, P. 57-170
127. Pan Z.W., Xie S.S., Chang B.H., Sun L.F., Zhou W.Y., Wang G. Direct growth of aligned open carbon nanotube by chemical vapor deposition. // *Chemical Physics Letters*, 1999, 299(1), P. 97-102

128. Lee C.J., Kim D.W., Lee T.J., Choi Y.C., et al. Synthesis of aligned carbon nanotubes using thermal chemical vapor deposition. // *Chemical Physics Letters*, 1999, 312(5-6), P. 461-468
129. Pung S-Y., Choy K-L., Hou X. and Shan. C. Preferential growth of ZnO thin films by the atomic layer deposition technique. // *Nanotechnology*, 2008, 19, P. 435609(1-8)
130. Matsui S, Kaito T, Fujita J, Komuro M, Kanda K, and Haruyama Y. Three-dimensional nanostructure fabricated by focused-ion-beam chemical vapor deposition. // *Journal of Vacuum Science & Technology*, 2000, B18(6), 3181-3184
131. Mattox D.M. // *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing* – Westwood, NJ: Noyes Publications 1998.
132. Singh J. and Wolfe D.E. Review: Nano and macro-structured component fabrication by electron beam physical vapor deposition (EB-PVD). // *Journal of materials Science*, 2005, 40(1), P. 1-26
133. Salaita, K, Wang Y, and Mirkin CA. Applications of dip-pen nanolithography. // *Nature Nanotechnology*, 2007, 2, P. 145-155
134. Baeuerle D., Luk'yanchuk B. S., Pigmayer K. On the reaction kinetics in laser-induced pyrolytic chemical processing// *Appl. Phys. A*, 1990, 50, P 385.
135. Basting D. *Excimer Laser Technology* //Guttngen: Lambda Physik AG, 2001. P. 292
136. Dyer P.E., Jenkins S.D., Sidhu J. Development and origin of conical structures on XeCl laser ablated polyimide. // *Appl. Phys. Lett.*, 1986, 49, P 453.
137. Miotello A., Kelly R. Critical assessment of thermal models for laser sputtering at high fluences. // *Appl. Phys. Lett.* 1995. Vol. 67, № 24. P. 3535–3537.
138. Linde D. von der, Schüler H. Breakdown threshold and plasma formation in femtosecond laser–solid interaction. // *J Opt Soc Am B*. 1996. Vol. 13, № 1. P. 216–222.
139. Kolasinski K.W. Solid structure formation during the liquid/solid phase transition // *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2007. Vol. 11, № 5–6. P. 76–85.



140. Железнов Ю.А., Малинский Т.В., Миколуцкий С.И., Хасая Р.Р., Хомич Ю.В., Ямщиков В.А. Обработка поверхности титана наносекундным лазерным излучением. // Письма о материалах. 2014. Т. 4. № 1 (13). С. 45-48.
141. Heat transfer 9th ed. Boston [Mass.] - London :: McGraw-Hill, 2002, P. 2002.
142. Palik E.D. Handbook of Optical Constants of Solids, Volumes I, II, and III: Subject Index and Contributor Index. – Elsevier Science & Tech, 1985.
143. Pfliegling W. et al. Laser-assisted modification of polymers for microfluidic, micro-optics, and cell culture applications.// Proceedings of Photonics West. 2007. Vol. 6459. P. 645907–645907–12.
144. Железнов Ю.А., Малинский Т.В., Миколуцкий С.И., Хасая Р.Р., Хомич Ю.В., Ямщиков В.А., Токарев В.Н. Экспериментальная установка по микро- и наноструктурированию поверхности твердых тел лазерным излучением. // Прикладная физика. 2014. № 3. С. 83-87.
145. Nagai S., Takehisa K., Enami T., Nishisaka T., Fujimoto J., Wakabayashi O., Muzoguchi H., Takahashi A. Development of a 2 kHz F<sub>2</sub> Laser for 157 nm Lithography. // Jpn. J. Appl Phys. 1999. Vol. 38, part 1, No. 12B. P.7013-7016., 43. 43.
146. Govorkov S.V., Vogler K.V., Voss F., Patzel R. Beam delivery system for molecular fluorine (F<sub>2</sub>) laser. // US Patent: US 6,327,290 B1. 2001.
147. Атежев В.В., Вартапетов С.К., Жуков А.Н., Курзанов М.А., Обидин А.З., Ямщиков В.А. Условия эффективного возбуждения электроразрядного F<sub>2</sub>-лазера. // Квантовая электроника. 2003. Том 33. №. 8. С.677-683.
148. Shershunova E.A., Khomich V.Yu., Yamschikov V.A. Effective excitation of F<sub>2</sub> – laser (157 nm) at active medium reduced to 3 bar pressure. // XII International Conference on Laser Optics Technical Program. 2006. С. 45.
149. Хомич В.Ю., Ямщиков В.А. Влияние концентрации молекулярного фтора на выходные характеристики электроразрядного F<sub>2</sub> – лазера. // Исследовано в России. 2006. Т. 9. С. 1414-1422.

150. Вартапетов С.К., Жигалкин А.А., Лапшин К.Э., Обидин А.З., Хомич В.Ю., Ямщиков В.А. Исследования электроразрядного ВУФ лазера на молекулярном фторе. // Квантовая электроника. 2006. Т. 36. № 5. С. 393-398.
151. Khomich V.Yu., Yamschikov V.A., Vartapetov S.K., Zhigalkin A.A., Lapshin K.E., Obidin A.Z. Study of an electric-discharge molecular fluorine VUV laser. // Quantum Electronics. 2006. Т. 36. № 5. P. 393-398.
152. Хомич В. Ю., Ямщиков В. А. Оптимизация условия возбуждения вакуумного ультрафиолетового лазера на молекулярном фторе. – Российская акад. наук, Центр научного приборостроения Ин-та проблем электрофизики. Москва, 2004. (Препринт)
153. Разработка физических основ новых эффективных безмасочных методов наноструктурирования протяженных площадей поверхностей ряда технологических материалов при помощи облучения наносекундными лазерами. отчет о НИР № 02.740.11.0411 от 30.09.2009 (Федеральное агентство по науке и инновациям) /Хомич В.Ю.
154. Разработка технологии лазерной обработки поверхности заготовок под сварку: отчет о НИР/ Хомич В.Ю и др. – Москва: ИЭЭ РАН, 2015. – 167 с.
155. Хомич В.Ю., Ямщиков В.А. Основы создания систем электроразрядного возбуждения мощных CO<sub>2</sub>-, N<sub>2</sub>- И F<sub>2</sub>-лазеров. – Москва, 2014.
156. Хомич В.Ю., Ямщиков В.А. Получение предельно однородного объемного самостоятельного разряда в газовых смесях мощных CO<sub>2</sub>- лазеров. // В сборнике: Физика низкотемпературной плазмы сборник материалов всероссийской (с международным участием) конференции. 2014. С. 162-165.
157. Хомич В.Ю., Ямщиков В.А. Образование плазменных неоднородностей и поиск возможностей их полного подавления в объемном самостоятельном разряде. // Прикладная физика. 2011. № 1. С. 43-51.
158. Мошкунев С.И., Небогаткин С.В., Ребров И.Е., Хомич В.Ю., Ямщиков В.А. Система прокачки газовых смесей лазеров с использование высокочастотного барьерного разряда. // Квантовая электроника. 2011. Т. 41. № 12. С. 1093-1097

159. Moshkunov S.I., Nebogatkin S.V., Rebrov I.E., Khomich V.Yu., Yamshchikov V.Ya. Gas mixture circulation system in laser using a high-frequency barrier discharge. // *Quantum Electronics*. 2011. Т. 41. № 12. P. 1093-1097.
160. Khomich V.Yu., Rebrov I.E., Yamshchikov V.A. Electrodynamical flow induced by dielectric barrier discharge for gas laser circulation system. // *Book of abstract HAKONE 14. The 14th International Symposium on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry (HAKONE XIV)*. 2014. P. 78.
161. Yamshchikov V.A., Khasaya R.R., Khomich V.Yu., Urlichich Yu.M. New circulation system of laser gas mixtures. – *Advanced Laser Technologies 2012* edited by B. Neuenschwander, V. Romano, P. Cam, P. Schwaller, M. Schmid, S. Pilz, S. Pimenov. 2012. P. 244-245.
162. Khomich V.Y., Yamschikov V.A. Runaway electron beams in the gas discharge for UV nitrogen laser excitation. // *Plasma Physics Reports*. 2011. Т. 37. № 13. P. 1145-1155.
163. Хомич В.Ю., Ямщиков В.А. Развитие методов получения пучков убегающих электронов для накачки газовых лазеров, генерирующих УФ-излучение. // *Прикладная физика*. 2010. № 6. С. 77-88.
164. Иванов Е.В., Малашин М.В., Мошкунов С.И., Хомич В.Ю., Грязнов О.В. Генератор накачки эксимерного лазера на основе высоковольтного твердотельного коммутатора. // *Прикладная физика*. 2008. № 5. С. 32-34.
165. Иванов Е.В., Мошкунов С.И., Хомич В.Ю. Генератор высоковольтных наносекундных импульсов на основе биполярных транзисторов с изолированным затвором. – *Препринт ИПЭФ РАН.* - М., 2004. – 50с
166. Мошкунов С.И., Ребров И.Е., Хомич В.Ю. Управление электрооптическим затворами с помощью биполярных транзисторов с изолированным затвором. // *Успехи прикладной физики*. 2013. Т. 1. № 5. С. 630-635.
167. Khomich V.Yu., Malashin M.V., Moshkunov S.I., Rebrov I.E., Shershunova E.A. Solid-state system for copper vapor laser excitation. // *EPE Journal (European Power Electronics and Drives Journal)*. 2013. Т. 23. № 4. P. 51-54.

168. Rebrov I.E., Khomich V.Yu., Leonov D.I., Malashin M.V., Moshkunov S.I. Copper vapor laser (510 and 578 nm wavelengths) for micro processing and nanostructuring of superhard materials. // Abstract Book 8th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies - NN11 2011. P. 281.
169. Малашин М.В., Мошкунов С.И., Хомич В.Ю. Система накачки лазера на парах меди на основе составного твердотельного коммутатора. // В сборнике: Лазеры на парах металлов Сборник трудов симпозиума. 2010. С. 64.
170. Малашин М.В., Мошкунов С.И., Хомич В.Ю. Генератор накачки лазера на парах меди на основе высоковольтного твердотельного коммутатора. // Прикладная физика. 2010. № 5. С. 102-107.
171. Malashin M.V., Moshkunov S.I., Shershunova E.A., Khomich V.Yu. High voltage solid-state pumping source for excimer laser. // Book of abstracts. 17th International Conference on Advanced Laser Technologies ALT`09 2009. P. 67.
172. Иванов Е.В., Малашин М.В., Мошкунов С.И., Хомич В.Ю. Лазер на парах меди с полностью твердотельной системой накачки. // В сборнике: Лазеры на парах металлов Сборник трудов симпозиума. 2008. С. 42.
173. Иванов Е.В., Мошкунов С.И., Хомич В.Ю. Магнитотранзисторный генератор питания лазера на парах меди. // Приборы и техника эксперимента. 2006. № 1. С. 88-90.
174. Ivanov E.V., Moshkunov S.I., Khomich V.Yu. Magnetotransistor generator for powering a copper vapor laser. // Instruments and Experimental Techniques. 2006. Т. 49. № 1. P. 80-82.
175. Е. В. Иванов, С. И. Мошкунов, В. Ю. Хомич. Исследование системы накачки лазера на парах меди, созданной на основе твердотельного коммутатора. – Российская акад. наук, Ин-т электрофизики и электроэнергетики. Москва, 2005. (Препр.)
176. Железнов Ю.А., Сисакян И.Н., Темнов С.И., Хомич В.Ю. Внутррезонаторные абберации лазера на парах меди и способ компенсации их адаптивной системой фазового сопряжения. // Известия Российской академии наук. Серия физическая. 1992. Т. 56. № 9. С. 204-209.

177. Khomich V.Yu., Syssakyan I.N., Temnov S.N., Zheleznov Yu.A. Copper-Vapor laser intracavity aberrations and technique of compensating by adaptive system. // Progress in Biomedical Optics and Imaging. 1992. Т. 1625. С. 296-299.
178. Вартапетов С.К., Грязнов О.В., Малашин М.В., Мошкунев С.И., Небогаткин С.В., Хасая Р.Р., Хомич В.Ю., Ямщиков В.А. Электроразрядный ВУФ лазер с твердотельным генератором накачки. // Квантовая электроника 39, № 8 , 2009 стр. 714-718
179. Хомич В.Ю. Разработка, создание и исследование охлаждаемых оптических элементов лазеров: диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук / Центральное конструкторское бюро уникального приборостроения АН СССР. - Москва, 1990.
180. Хомич В.Ю. Разработка, создание и исследование охлаждаемых оптических элементов лазеров: автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора физико-математических наук / Центральное конструкторское бюро уникального приборостроения АН СССР. Москва, 1990.
181. Апполонов В.В., Бочкарь Е.П., Заславский В.Я., Хомич В.Ю. Ответвитель лазерного пучка на основе фазовой дифракционной решетки. // Квантовая электроника. 1979. Т. 6. № 3. С. 615-618.
182. Apollonov V.V., Bockhar E.P., Zaslavskii V.Ya., Khomich V.Yu. Laser beam coupler using a phase diffraction grating. // Quantum Electronics. 1979. Т. 9. № 3. С. 369-371.
183. Höhm S., Herzlieba M., Rosenfeld A., Krüger J., Bonse J. Laser-induced periodic surface structures on fused silica upon cross-polarized two-color double-fs-pulse irradiation. // Applied Surface Science, 2015, 336, P. 39–42
184. Höhm S., Herzlieba M., Rosenfeld A., Krüger J., Bonse J.. Dynamics of the formation of laser-induced periodic surface structures (LIPSS) upon femtosecond two-color double-pulse irradiation of metals, semiconductors, and dielectrics. // Applied Surface Science № 374. 2016. P. 331–338

185. Buividasa R., Mikutisc M., Juodkazis S. Surface and bulk structuring of materials by ripples with long and short laser pulses: Recent advances. // *Progress in Quantum Electronics* 2014, 38, P.119–156
186. Shershunova E.A., Malashin M.V., Moshkunov S.I., Yamschikov V.A., Khomich V.Y. Two methods of pumping for excimer laser pulsy-stretching. // *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering Ser. "17th International School on Quantum Electronics: Laser Physics and Applications"* 2013. С. 87700C-1-87700C-8.
187. Malashin M., Moshkunov S., Khomich V., Shershunova E., Yamschikov V. Two methods of pumping for excimer laser pulsy-stretching. // *Book of abstracts. 17th International School on Quantum Electronics:"Laser physics and applications"* 2012. С. 51.
188. Мошкунув С.И., Хомич В.Ю., Ямщиков В.А. Увеличение длительности излучения ArF- лазера с твердотельным генератором накачки. // *Квантовая электроника*. 2011. Т. 41. № 4. С. 366-369.
189. Moshkunov S.I., Khomich V.Y., Yamshchikov V.A. Elongation of the pulse duration of ArF-laser with solid-state pump generator. // *Quantum Electronics*. 2011. Т. 41. № 4. P. 366-369.
190. Malashin M.V., Khasaya R.R., Khomich V.Yu., Yamschikov V.A. Possibility of increasing of the excimer lasers emission time duration. // *Book of abstracts. 17th International Conference on Advanced Laser Technologies ALT`09* 2009. P. 66.
191. R. R. Khasaya, M. V. Malashin, V. Yu. Khomich, V. A. Yamschikov. Possibility of increasing of the excimer lasers emission time duration. // *Proceedings of ILLA&LTL* 2009, March 2010, P 205-216