

Памяти профессора В.Н.Баграташвили (1947–2018 гг.)

Термоплазмонное лазерно-индуцированное жидкостное травление сапфира

М.Ю.Цветков, Н.В.Минаев, А.А.Акованцева, П.С.Тимашев, А.Э.Муслимов, В.М.Каневский

Для микроструктурирования такого твердого и сложного в обработке материала как сапфир предлагается использовать технологию термоплазмонного лазерно-индуцированного жидкостного травления. В предлагаемой технологии поглощающей лазерное излучение средой служат наночастицы серебра, получающиеся из прекурсора ($AgNO_3$) и обеспечивающие значительное поглощение лазерного излучения благодаря наличию плазмонного поглощения с формированием существенно локализованной области с экстремально высокими температурами и давлениями. Такой подход позволяет обрабатывать сапфир как в «мягком» режиме с созданием структур в нанометровом диапазоне размеров, так и в «жестком» режиме, позволяющем формировать «глубокие» структуры со скоростями травления до нескольких микрометров за импульс и большим аспектным отношением. Показана возможность формирования в сапфире (в надпороговом режиме) периодических структур.

Ключевые слова: лазерно-индуцированное жидкостное травление, сапфир, термоплазмоника, микроструктурирование, лазерно-индуцированные периодические структуры.

1. Введение

Синтетический сапфир (Al_2O_3) все более широко используется в микро- и оптоэлектронике, в машино- и приборостроении, в медицине. Высокая оптическая однородность и прозрачность сапфира в широком диапазоне длин волн, малые остаточные напряжения, радиационная стойкость сочетаются с хорошими механическими, термоокислительными и диэлектрическими свойствами, обеспечивающими работу сапфировых изделий в условиях высоких температур и давлений, в контакте с агрессивными средами [1, 2].

Весьма востребованным является получение микрорельефа на поверхности сапфира. Микроструктурирование сапфира может быть использовано при создании подложек для светоизлучающих структур [3], антиотражающих покрытий для излучения дальнего ИК диапазона [4] и других структур для задач микроэлектроники, фотоники, микрофлюидики [5]. В то же время обработка сапфира (механическая, ультразвуковая, химическая) представляет собой достаточно сложную задачу из-за его высокой твердости и химической стойкости. В последние годы, помимо традиционных методов, развиваются технологии

лазерной обработки сапфира, в частности под действием фемтосекундных лазерных импульсов с последующим химическим травлением (см., напр., [6–8]).

Одним из перспективных методов микроструктурирования оптически прозрачных материалов является метод лазерно-индуцированного жидкостного травления (ЛИЖТ) (рис.1) [9]. Он, в частности, уже использовался для лазерно-индуцированного травления сапфира (см., напр., [10–13]). При реализации этого процесса высокоинтенсивное лазерное излучение *1* фокусируется на заднюю поверхность прозрачного образца *3*, которая находится в кювете *8*, заполненной сильно поглощающей жидкостью *7*. В области фокусировки *4*, на поверхности раздела образец/жидкость, происходит целая серия процессов, таких как нелинейное поглощение излучения, поглощение на дефек-

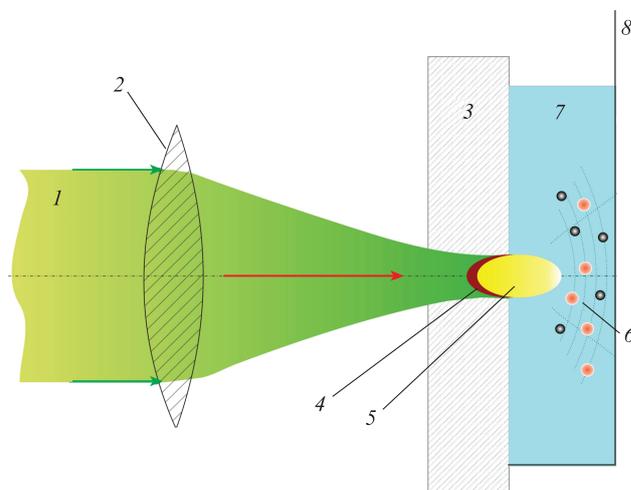


Рис.1. Блок-схема процесса ЛИЖТ:

1 – лазерный пучок; *2* – объектив; *3* – сапфировая пластинка; *4* – область травления; *5* – плазменный выброс; *6* – распространяющиеся ударные волны и разлетающиеся наночастицы; *7* – поглощающая жидкость; *8* – разборная кювета.

М.Ю.Цветков, Н.В.Минаев, А.А.Акованцева. Институт фотонных технологий ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Россия, 108840 Москва, Троицк, ул. Пионерская, 2; e-mail: mtsvet52@mail.ru

П.С.Тимашев. Институт регенеративной медицины Первого Московского государственного медицинского университета им. И.М.Сеченова, Россия, 119991 Москва, ул. Трубецкая, 8; Институт фотонных технологий ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Россия, 108840 Москва, Троицк, ул. Пионерская, 2; Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН, Россия, 119991 Москва, ул.Косыгина, 4; e-mail: timashev.peter@gmail.com

А.Э.Муслимов, В.М.Каневский. Институт кристаллографии ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Россия, 119333, Москва, Ленинский просп., 59; e-mail: amuslimov@mail.ru, kanev@crys.ras.ru

Поступила в редакцию 2 октября 2018 г., после доработки – 19 октября 2018 г.

тах, фотохимические, термические и гидродинамические процессы, формирование сверхкритической среды, кавитация, плавление, испарение и др. [14–16]. Эти процессы приводят к формированию на интерфейсе жидкость/твердое тело существенно локализованной области с экстремально высокими температурой и давлением, а создаваемые при этом сильные градиенты температуры и давления способствуют выносу вещества из зоны травления. Доминирующие механизмы ЛИЖТ, скорость удаления материала и параметры формируемых микроструктур определяются типом материала, составом жидкости и параметрами импульсного лазерного излучения.

И здесь, с нашей точки зрения, существенный вклад в развитие ЛИЖТ-микроструктурирования мог бы внести подход, основанный на использовании в качестве поглощающей среды наночастиц, в которых возможно возникновение плазмонного резонанса (см. наши работы [17–19]). При воздействии лазерного излучения на наночастицы металлов электрическое поле световой волны возбуждает в металле коллективные осцилляции электронов проводимости, называемые поверхностными плазмонами [20]. На определенных оптических частотах подобные осцилляции возбуждаются резонансно со значительными смещениями зарядов и генерированием локальных электромагнитных полей. В течение значительного времени возникающие при этом плазмонное поглощение и последующее увеличение температуры наночастиц рассматривались как не столь существенный эффект, и только недавно стало уделяться внимание тому, что резонансное поглощение света делает металлические наночастицы идеальными источниками тепла и обеспечивает беспрецедентные пути реализации термически-индуцируемых явлений, локализованных в зоне взаимодействия лазерного излучения с плазмонной средой [21, 22].

В настоящей работе показаны возможности использования термоплазмонного ЛИЖТ (ТП ЛИЖТ) с AgNO_3 в качестве прекурсора наночастиц серебра для лазерной микрообработки сапфира. Обсуждается вклад в микроструктурирование сапфира процессов, которые происходят в условиях, характерных для сверхкритических сред. Продемонстрированы различные типы сформированных структур. Показано, что в данном процессе в результате восстановления прекурсора формируются наночастицы серебра (AgNЧ).

2. Эксперимент

Принципиальная схема проведения эксперимента и соответствующая установка описаны в наших работах [23, 24], посвященных исследованию различных режимов травления оптического стекла. В качестве образцов использовались полированные с двух сторон сапфировые подложки базисной ориентации диаметром 50.8 мм и толщиной ~ 0.45 мм, которые получали из монокристаллов сапфира, выращенных методом Киропулоса–Мусатова [25]. Заготовки подложек вырезали алмазными пилами и коронками, при их шлифовке и механической полировке использовали абразивные порошки или инструмент на основе алмаза и карбида бора. Двухстороннюю химико-механическую полировку подложек проводили на полиуретановом притире суспензией на основе силиказоля. Все операции завершали отмывкой заготовок и измерением контролируемых параметров. В частности, рельеф и шероховатость поверхности после механической об-

работки измеряли механическим профилометром, а после химико-механической полировки – с использованием атомно-силовой микроскопии и рентгеновского рассеяния.

Для травления образцов использовали излучение твердотельного лазера с диодной накачкой ТЕСН-527 Basic (Лазер-компакт, Россия) с длиной волны 527 нм, длительностью лазерного импульса $\tau = 5$ нс, максимальной энергией в импульсе $E = 250$ мкДж, линейной поляризацией 100:1 и расходимостью менее 3 мрад. Подлежащую травлению пластинку устанавливали в качестве передней стенки разборной кюветы, которую заполняли рабочей жидкостью – насыщенным 5-молярным водным раствором нитрата серебра (AgNO_3), лазерно-индуцированное разложение которого обеспечивает появление в системе сильно поглощающих наночастиц серебра и эффекта термоплазмоники. Кювету с образцом и рабочей жидкостью помещали на трехкоординатную подвижку 8MT167-100 (Standa) с точностью позиционирования не хуже 2 мкм. Для фокусировки излучения на заднюю поверхность пластины использовали 10-кратный объектив LMH-10X-532 (Thorlabs) с $NA = 0.25$. Пучок лазерного излучения с гауссовым профилем распределения интенсивности и с заданными энергетическими и геометрическими параметрами (см. ниже) с помощью дихроичного зеркала направляли на объектив и фокусировали на интерфейс жидкости с поверхностью прозрачного сапфирового образца. Визуальный экспресс-контроль кратеров и каналов, формируемых в процессе ТП ЛИЖТ-экспериментов, проводили на основе изображений, получаемых через дихроичное зеркало с помощью USB-камеры EXCCD00300KMA (TourTek) при освещении его белым светом от осветителя. Это обеспечивало точную юстировку образца, а также возможность наблюдения обрабатываемой поверхности в процессе травления.

Эксперименты по лазерно-плазмонному микроструктурированию образцов сапфира проводили при частоте следования импульсов 1 кГц и энергиях лазерного излучения до 25 мкДж в импульсе. Образец облучали как сфокусированным (задняя плоскость пластины в области перетяжки лазерного пучка), так и расфокусированным (перетяжка пучка сдвигалась в поглощающую жидкость на расстоянии до 20 мкм) пучком. Параметры фокусировки гауссова лазерного пучка определяются диаметром пучка перед фокусирующей линзой, а также ее параметрами [26]. В нашем случае диаметр пучка изменялся от 1.4 до 4 мм. Это позволило сформировать вблизи фокуса на границе образца с поглощающей жидкостью области со следующими параметрами: диаметр перетяжки лазерного пучка 3.4–9.6 мкм (по уровню $1/e$), длина перетяжки от ~ 30 до ~ 300 мкм. При смещении фокуса диаметр пучка в области травления увеличивался вплоть до 20 мкм. Плотность энергии Φ в условиях эксперимента достигала 30 Дж/см².

Эксперименты по формированию кратеров проводили при варьировании Φ и N (число воздействующих импульсов лазерного излучения), а также при сдвиге перетяжки лазерного пучка относительно задней поверхности пластины. Каналы формировались при скорости сканирования лазерного пучка по поверхности образца 8–140 мкм/с.

Геометрию, форму и характеристики поверхности формируемых в образцах микроструктур изучали с использованием оптической, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ). Оптические изображения лазерных структур при различных плотностях энергии лазерных импульсов получали с

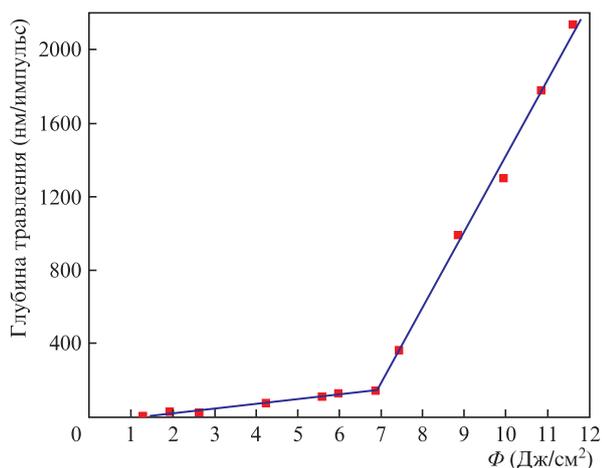


Рис.2. Зависимость глубины травления кратеров за импульс от плотности энергии лазерного излучения.

использованием оптического микроскопа HRM-300 (Huvitz, Корея) с функциями трехмерной визуализации топографии поверхности и оптического профилометра Contour GT-K (Bruker). СЭМ-изображения получали с помощью сканирующих электронных микроскопов Phenom ProX и Jeol JCM-6000 Plus при ускоряющих напряжениях 10 кВ. Для получения АСМ-изображений использовали сканирующую зондовую нанолaborаторию «ИНТЕГРА-Терма» (НТ-МДТ, Россия) с применением кремниевых кантилеверов (Veeco RTESP) с резонансной частотой 300–360 кГц и радиусом кривизны острия кантилевера менее 5 нм. Сканирование проводили в полуконтактной моде на воздухе при постоянной амплитуде (топография). Спектры экстинкции рабочей жидкости регистрировали с помощью спектрометра Cary 50 (Varian).

3. Результаты эксперимента

При реализации процесса ТП ЛИЖТ на поверхности сапфировой пластины были сформированы кратеры и каналы как при фокусировке пучка на интерфейс образца с

поглощающей жидкостью, так и при смещении фокуса относительно интерфейса в жидкую среду. Были исследованы характеристики формируемых структур в зависимости от плотности энергии лазерного излучения, числа воздействующих импульсов и/или скорости сканирования. По зависимости глубины травления кратеров за импульс от плотности лазерной энергии при облучении последовательностью из 200 импульсов был определен порог ТП ЛИЖТ сапфира Φ_{thr} , который в нашем случае составил ~ 1.5 Дж/см² (рис.2).

Обнаружено, что по мере изменения плотности энергии лазерного излучения происходят существенные изменения морфологии и скорости травления поверхности, что позволяет выделить два режима обработки, аналогичные режимам абляции сапфира сверхкороткими импульсами, «мягкий» ($\Phi \leq 7$ Дж/см²) и «жесткий» [27].

3.1. Травление вблизи порога и формирование лазерно-индуцированных периодических кольцевых поверхностных структур

Достаточно интересная картина наблюдалась при создании в сапфировых пластинках каналов в случае минимального превышения порога структурирования. На рис.3,а,б представлены АСМ-изображения каналов шириной ~ 6 мкм, полученных в результате сканирования гауссова лазерного пучка при 10 проходах. Исходно, при минимальном превышении порога, происходит удаление поверхностного, нарушенного слоя вещества [28]. В нашем случае глубина такого слоя достигает 15 нм. Далее, по мере повышения плотности энергии, в центральной части канала начинается постепенное формирование лазерно-индуцированных периодических поверхностных структур (ЛИППС).

В нашем случае ЛИППС имеют концентрическую структуру. Они образуются при интенсивностях лазерного излучения, лежащих в достаточно узком диапазоне в области плотностей энергии 1.5–2 Дж/см². Период ЛИППС составляет 0.4–0.7 мкм, что довольно близко к длине волны воздействующего лазерного излучения. Причем при их

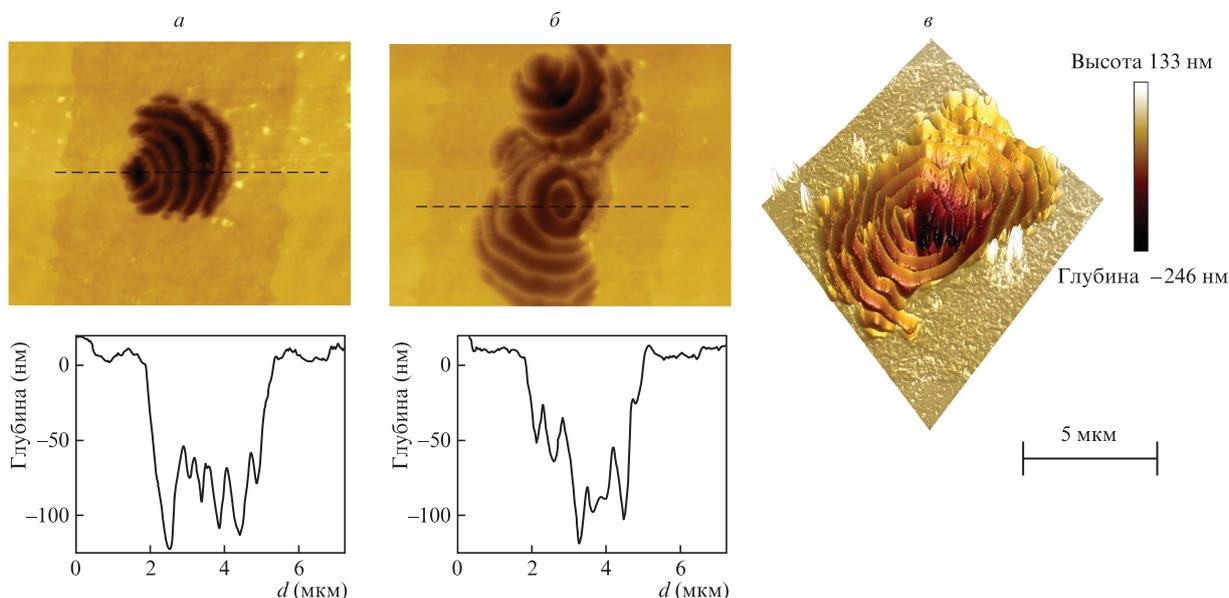


Рис.3. АСМ-изображения и соответствующие профили микроструктур на сапфире, полученные по мере увеличения плотности лазерной энергии (а, б), а также 3D АСМ-изображение кратера (в).

формировании могут проявляться неоднородности структуры и поверхности образца. Аналогичные периодические структуры были получены при формировании в сапфире кратеров в результате облучения образца как сфокусированным, так и расфокусированным пучком (рис.3,б).

«Классические» ЛИППС (см., напр., обзор [29] и ссылки в нем) получают обычно при воздействии коротких лазерных импульсов (пико- и фемтосекундных) и ориентированы перпендикулярно или параллельно направлению поляризации лазерного излучения. Они создаются под действием импульсов лазерного излучения различной длительности и в разных материалах. В частности, подобные структуры были сформированы в плавном кварце при облучении импульсами длительностью 600 фс в ЛИЖТ-геометрии [30].

В то же время, опубликован ряд работ, в которых наблюдались концентрические ЛИППС, или, как их еще называют, лазерно-индуцированные периодические кольцевые поверхностные структуры (ЛИПКПС) (см., напр., [31–35]), аналогичные полученным нами. Мы предполагаем, что на процессы формирования подобных структур влияют, скорее всего, интерференция лазерного излучения, возникающая при взаимодействии излучения с веществом [33] (см. п.4.2) в сочетании с возможными процессами массопереноса и самоорганизации в тонком расплавленном поверхностном слое на границе сапфира с поглощающей средой [31] (см. п.4.3).

3.2. «Мягкий» и «жесткий» режимы травления с использованием наносекундного лазерного излучения

Геометрия травления определяется параметрами исходного пучка и фокусирующей оптики [26, 36], в частности для диаметра сфокусированного пучка справедливо соотношение

$$w = \left(\frac{4\lambda}{\pi}\right)\left(\frac{F}{D}\right),$$

а длина перетяжки

$$b = \left(\frac{8\lambda}{\pi}\right)\left(\frac{F}{D}\right)^2,$$

где λ – длина волны лазерного излучения; F – фокусное расстояние объектива; D – исходный размер лазерного пучка.

На начальном этапе в области «мягкого» травления формируются кратеры и каналы, геометрия которых определяется гауссовым профилем лазерного пучка (рис.4). Скорости травления в этой области составляют несколько десятков нанометров за импульс. При незначительном превышении порога диаметр сформированного кратера (канала) d_0 лишь слегка превышает диаметр сфокусированного пучка w . По мере увеличения плотности энергии и/или числа лазерных импульсов глубина кратера (канала) постепенно растет с одновременным незначительным (до 1.5 раза) увеличением диаметра.

При переходе в область «жесткого» травления ($\Phi \geq 7$ Дж/см²) с ростом Φ начинается быстрый рост глубины травления за импульс, которая достигает и даже превышает ~ 1 мкм/импульс. При этом формируются гладкие

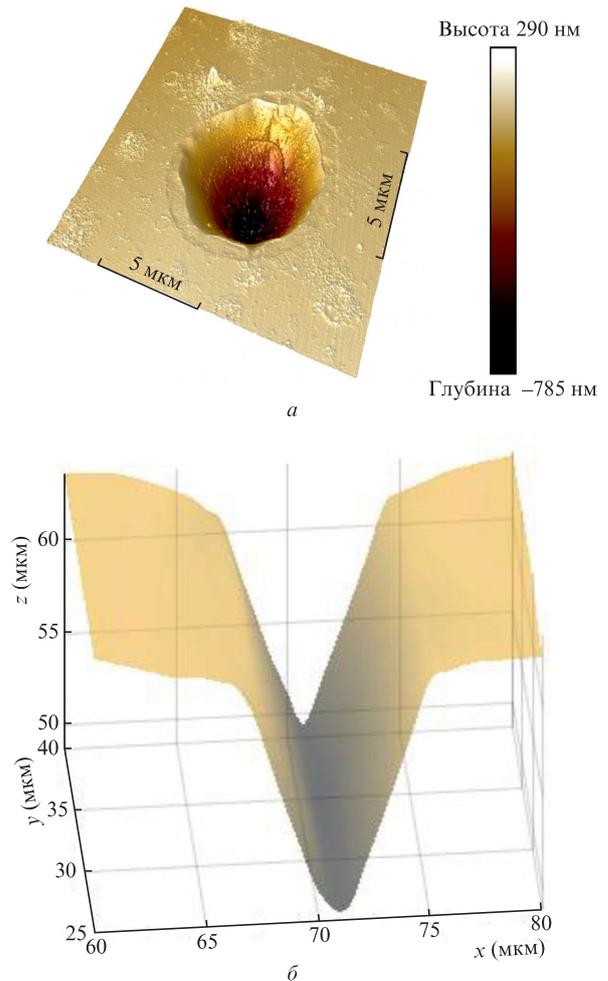


Рис.4. 3D изображения кратера (а) и канала (б) в области «мягкого» травления, полученные с использованием АСМ и оптического микроскопа соответственно.

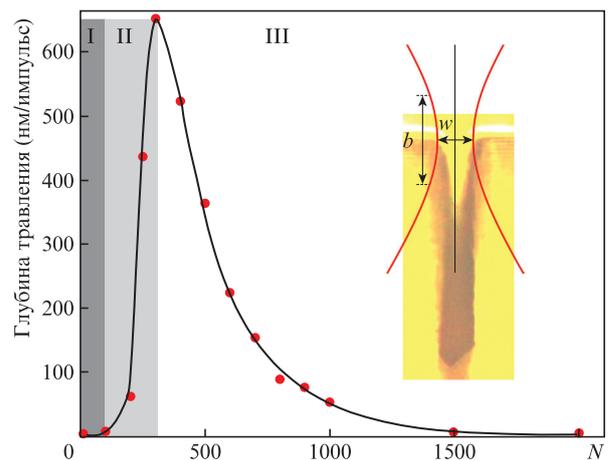


Рис.5. Типичная зависимость глубины травления за импульс от числа импульсов N при неподвижном фокусе для режима «жесткого» травления. На вставке – взаимное положение каустики лазерного пучка и сформированного канала.

кратеры и каналы глубиной до 200 мкм с достаточно большим (свыше 10) аспектным отношением.

Анализируя глубину травления за импульс при неподвижном фокусе для режима «жесткого» травления можно выделить несколько областей. Схематично они показаны

на рис.5 (представленная зависимость получена в начале области плотностей энергии «жесткого» травления при $\Phi \sim 7.2$ Дж/см² и $w \sim 7$ мкм; следует отметить, что конкретные значения глубин травления могут сильно меняться в зависимости от плотности энергии лазерного излучения и параметров пучка).

На начальном этапе травления (область I) наблюдается период инкубации, связанный с формированием AgНЧ из прекурсора и образованием поглощающего слоя (см. п.4.1). На этом этапе (при воздействии нескольких десятков импульсов) идет наработка поглощающих наночастиц. Травления при этом практически не происходит.

По мере роста поглощения среды (область II) скорость травления выходит на уровень, определяемый плотностью энергии лазерного излучения (см. рис.2). При гауссовом распределении интенсивности лазерного излучения в центре пучка обеспечивается «жесткий» режим травления, а ближе к периферии (стенки кратера) – более «мягкий» режим, что позволяет формировать гладкую поверхность боковых стенок кратера.

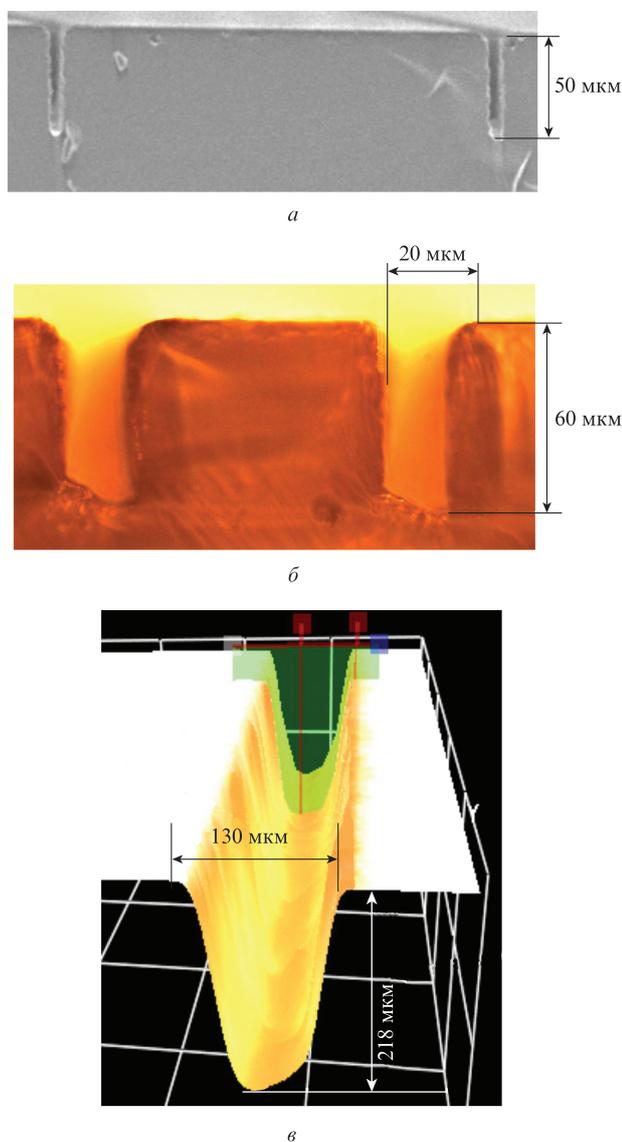


Рис.6. Изображения каналов, сформированных в «жестком» режиме, полученные с использованием СЭМ (а) и оптического (б) микроскопов, а также 3D изображение канала, образовавшегося при сканировании лазерного пучка в поперечном сечении (в).

При больших глубинах кратеров (каналов) в области III наблюдается уменьшение скорости травления, связанное с тем, что перетяжка лазерного пучка сдвигается из области наиболее интенсивного травления (отметим, что в настоящей работе мы использовали режимы без сканирования пучка по глубине). При этом меняется геометрия травления, стенки кратеров (каналов) становятся практически вертикальными (рис.6,а,б); это связано с тем, что пучок в области травления расширяется, его профиль становится более гладким, а интенсивность уменьшается [37]. В конце концов, плотность лазерной энергии падает в области травления ниже пороговой и процесс травления постепенно останавливается.

Предварительные эксперименты, проведенные с использованием телецентрического объектива F-Theta (Ronar-Smith, Сингапур) с фокусным расстоянием 110 мм показали, что при более гладкой и протяженной каустике пучка зависимость глубины травления от числа импульсов практически линейная.

Для получения кратеров с диаметрами до $(2-3)d_0$ использовались режимы травления в условиях расфокусированного лазерного пучка. Для получения более широких каналов лазерный пучок проходил вдоль них несколько раз с небольшим смещением в перпендикулярном направлении (рис.6,в).

При существенном повышении плотности энергии важную роль начинают играть фотомеханические процессы [38], которые вызывают формирование трещин и сколов, что приводит, в конце концов, к получению структур неадекватного качества и к их разрушению.

4. Обсуждение

При воздействии сфокусированного лазерного излучения на заднюю поверхность образца, находящуюся в контакте с сильно поглощающей жидкостью, формируется существенно локализованная область с экстремально высокими температурами и давлениями (см. рис.1) [9, 19], что сопровождается многочисленными физико-химическими процессами, приводящими к лазерно-индуцированному травлению материала образца. При соответствующем выборе траекторий движения лазерного пучка (здесь мы ограничимся рассмотрением метода прямого лазерного рисования) и тщательном подборе параметров процесса можно осуществить микроструктурирование поверхности образца в соответствии с заданным дизайном.

Физико-химия ЛИЖТ определяется термодинамикой процессов взаимодействия лазерного излучения со средой (которые при этом проходят различные фазовые состояния) и во многом схожа с абляцией наночастиц в жидкости [39, 40].

Основные стадии ТП ЛИЖТ включают в себя поглощение лазерного излучения раствором плазмонного прекурсора, фототермические процессы формирования сильно локализованной среды с плазмонными наночастицами, сверхбыстрый нагрев раствора и диэлектрика до экстремально высоких температур, переход вещества в сверхкритическое состояние, лазерно-индуцированный выброс материала образца с образованием микроструктур на его поверхности. Удаление материала образца сопровождается гидродинамическими процессами, при которых вещество выносится из зоны травления и постепенно остывает; в результате формируются наночастицы и кластеры

из них, которые остаются в толще жидкости и на поверхности обрабатываемого материала.

4.1. Формирование плазменной среды

При взаимодействии водного раствора нитрата серебра с интенсивным лазерным излучением запускается механизм восстановления прекурсора до наночастиц серебра. Лазерное излучение инициирует образование в растворе активных интермедиатов, приводящих к формированию атомов серебра Ag [41, 42], с постепенным переходом от отдельных атомов к наночастицам серебра [43, 44].

В начале лазерного облучения наблюдается период «инкубации», когда процесс лазерно-индуцированного травления практически не происходит, а идет активное восстановление из прекурсора наночастиц серебра. Далее формируется пик плазмонного поглощения с максимумом вблизи $\lambda \approx 430$ нм и широким длинноволновым крылом (см. рис.5,с в [17]), что свидетельствует о появлении в рабочей жидкости наночастиц серебра сферической и квазисферической формы со средними диаметрами ~ 50 нм и значительным разбросом по размерам [45].

По мере увеличения размера наночастиц пик плазмонного поглощения сдвигается в длинноволновую область. При этом первые, «затравочные» импульсы воздействующего лазерного излучения формируют центры дополнительного «плазмонного» поглощения, процесс лавинообразно развивается и уже через некоторое время выходит на стационарный режим. Таким образом, на границе с обрабатываемой поверхностью образца формируется область с высокой концентрацией «плазмонных» наночастиц. При этом значительное количество наночастиц осажается на поверхности обрабатываемой сапфировой пластины и в порах формируемых микроструктур.

Для удаления наночастиц после окончания процесса мы использовали азотную кислоту, смешанную с водой в соотношении 1:3. Для обеспечения ее доступа в поры с большим аспектным отношением использовали обработку в ультразвуковой ванне, после чего образцы промывали в деионизованной воде.

4.2. Механизмы ЛИЖТ

Лазерное излучение практически полностью поглощается в тонком слое среды, содержащей «плазмонные» наночастицы, на границе с поверхностью сапфира. Подобный сильно локализованный источник тепла с большим энерговыделением на интерфейсе твердое тело – жидкость инициирует термические, термохимические и гидродинамические процессы, которые подобны процессам, сопровождающим абляцию материала образца в жидкой среде [39, 40].

Реализуются механизмы, аналогичные случаю углеводородного ЛИЖТ, когда в результате разложения органической жидкости формируется сильно поглощающий лазерное излучение слой углерода и обеспечиваются скорости травления от единиц до сотен нанометров за импульс [9, 46–48]. Преимуществом термоплазмонного ЛИЖТ является то, что длина волны лазерного излучения попадает в полосу плазмонного резонанса наночастиц и формируется поглощающая среда, обеспечивающая скорости травления, по крайней мере на порядок большие (при тех же условиях проведения эксперимента).

Интерес представляют механизмы, приводящие к формированию ЛИПКПС в надпороговом режиме. Сапфир, как и любой другой материал, имеет дефекты, которые и служат источниками тепловыделения и сферических волн рассеяния [49]. При формировании каналов подобные «затравки» возникают в центральной части канала, в области максимума плотности энергии лазерного излучения. По мере повышения плотности энергии Φ их число постепенно растет (см. рис.3,а и б) и начинается процесс лазерно-индуцированного травления вещества с формированием кратеров [24, 39]. Точечные «источники» рассеяния замещаются рассеивающими поверхностями кратеров. При этом геометрия кратера определяет концентрационную картину интерференции лазерного излучения. Вариант формирования подобной картины для случая фемтосекундной лазерной абляции рассмотрен в [33].

4.3. Термодинамика процессов травления

Точное описание механизмов ТП-ЛИЖТ является достаточно сложным. При этом могут иметь место многочисленные процессы, характер и эффективность которых зависят от параметров лазерного излучения, протекающие одновременно в различных точках лазерного пятна. В качестве аналогии можно рассматривать процессы лазерной абляции в жидкой среде [39, 40]. Как правило, для описания этих процессов используются методы термодинамики [50, 51] и молекулярной динамики [52].

В общем случае поглощение лазерного излучения приводит к формированию горячих носителей (электронов или электронно-дырочных пар), которые в результате эмиссии фононов нагревают исходно холодные ионы с достижением равновесия через времена 10^{-12} – 10^{-11} с [38]. Этот временной масштаб является существенно важным. Он устанавливает границу между преимущественно тепловыми и преимущественно нетепловыми путями взаимодействия лазерного излучения с веществом, разделяя диапазоны «длинных» и «коротких» импульсов [38]. Для случая наносекундных импульсов равновесие между электронами и фононами превалирует по окончании стадии нагрева, и фазовые изменения могут рассматриваться как тепловой процесс, включающий квазиравновесные термодинамические состояния. При этом временные параметры процесса плазмонного лазерно-индуцированного травления определяются взаимодействием области с высокой концентрацией «плазмонных» наночастиц как целого с окружающей средой – поверхностью обрабатываемого диэлектрика.

В литературе рассматриваются три типа термических процессов, которые могут приводить к отделению вещества на границе твердое тело – жидкость в подобных условиях: нормальное испарение, нормальное кипение и «взрывное кипение» [39, 53]. При этом нормальное кипение реализуется в случае длинных (сотни микросекунд и больше) лазерных импульсов и в наносекундном диапазоне длительностей не успевает развиваться [53].

При умеренных интенсивностях излучения реализуется механизм нормального испарения [54], при котором происходит удаление атомов и молекул с поверхности твердого тела. Причем в случае импульсного лазерного нагрева (в отличие от медленного нагрева) этот режим может сохраняться и при достаточно высоких температурах и давлениях (режим сверхнагрева) [53, 55]. Мы пред-

полагаем, что в нашем случае он соответствует режиму «мягкого» травления.

В надпороговых условиях, в достаточно узком диапазоне воздействующих плотностей лазерной энергии ($1.5\text{--}2\text{ Дж/см}^2$), мы наблюдали на поверхности сапфира создание периодических структур – ЛИПКПС. Стоит отметить, что при формировании подобных структур, наряду с интерференцией световых волн (см. п.4.2), возможно влияние процессов массопереноса и самоорганизации, возникающих под действием интерферирующего лазерного излучения на поверхности обрабатываемого материала в тонком слое на границе материала с поглощающей средой (см., напр., [56, 57]). В указанных работах приведены оценки, показывающие, что под воздействием периодически распределенной лазерной энергии в расплавленном поверхностном слое могут возникать термокапиллярные потоки, которые приводят к перераспределению расплавленного материала на обрабатываемой поверхности. Эти процессы вызывают формирование характерных периодических картин ЛИПКПС (период структур $\Lambda \sim \lambda$), которые «замораживаются» по окончании процесса лазерного воздействия наносекундной длительности.

С повышением плотности энергии лазерного излучения, в нашем случае при $\Phi \geq 7\text{ Дж/см}^2$, вследствие поглощения лазерного излучения «плазмонными» наночастицами, их нагрева и последующей передачи тепла прилегающей среде происходит быстрый нагрев микрообъема поглощающей жидкости и приповерхностной зоны образца, который сопровождается формированием сверхкритической воды (критические параметры для воды $T_c = 647.1\text{ К}$, $P_c = 22.1\text{ МПа}$) [58, 59], плавлением, кипением и испарением материала образца. Вещество резко переводится в около- и закритическое состояния (для сапфира $T_c = 5335\text{ К}$ [60]). Происходит переход от нормального испарения к «взрывному кипению», или, другими словами, происходит «фазовый взрыв» [39, 61]. С нашей точки зрения, указанные процессы отвечают режиму «жесткого» травления. При этом подвергнутая лазерному воздействию среда переводится в состояние сверхкритического флюида, температуры могут достигать нескольких тысяч кельвинов, а давления могут составлять несколько гигапаскалей [62]. Здесь следует отметить, что сверхкритическая вода может играть существенную роль в процессе лазерного травления. Известно, что, в отличие от воды «обычной», она является высокорекреакционной [63, 64], при этом могут существенно сокращаться времена обмена энергией между компонентами среды [65].

Изучение указанных, а также сопутствующих им процессов (например, толщины поглощающего слоя плазмонных наночастиц) требуют как выполнения оценок температуры и давления среды, находящейся в экстремальных условиях, так и проведения измерений с высоким временным разрешением непосредственно в процессе эксперимента, например методами теневой высокоскоростной съемки [66], что и планируется нами в дальнейшем.

Вследствие наличия в области лазерного воздействия больших градиентов температуры и давления вещество, находящееся в состоянии плазмы, начинает расширяться. На временных масштабах $10^{-10}\text{--}10^{-7}\text{ с}$ формируется «плазменный выброс», который способствует выносу вещества из зоны травления [39]. По окончании лазерного импульса давление и температура среды падают и преобладающее влияние начинают оказывать гидродинамические про-

цессы (формирование и схлопывание пузырьков, ударные волны), которые приводят к удалению материала образца из зоны травления. Происходят процессы нуклеации и формирования наночастиц и нанокластеров [39].

5. Перспективы метода

Разработанный подход обеспечивает возможности создания различных функциональных микроструктур для разнообразных применений. В качестве примера на рис. 7 показана матрица, изготовленная для создания прототипов структурированных биоподложек.

Метод ЛИЖТ позволяет формировать воспроизводимые структуры с варьируемыми параметрами и шероховатостью масштаба единиц микрон, что соответствует структурам, влияющим на функциональную активность клеток [67]. Структуры, созданные на искусственном сапфире, будут обладать значительными преимуществами, прежде всего стабильностью (связанной с возможностью многократного применения и отмычки), хорошим средством к клеткам и высокой оптической прозрачностью. Разработка 3D подложек для культивирования клеток и анализа их пролиферации, дифференцировки и формирования межклеточных контактов в перспективе позволит создавать модели различных тканей в системе Lab-on-a-Chip [68].

Создание 2D структур требует тщательного подбора условий фокусировки, использования при лазерном рисовании многих проходов лазерного пучка с различными скоростями и геометриями сканирования [28, 69]. При этом появляется возможность формирования структур с различной геометрией и качеством поверхности (волнистость, шероховатость), что позволит, например, исследовать адгезию клеточных структур при решении тех или иных биомедицинских задач (создание микрочипов). Для этого предполагается использование различных режимов формирования микроструктур в виде каналов, систем каналов и/или площадок.

Таким образом, в настоящей работе продемонстрированы возможности использования метода термоплазмонного ЛИЖТ для микроструктурирования такого перспективного, но в то же время твердого и сложного в обработке оптического материала, как сапфир. Выявлены различные режимы травления сапфира: режим мягкого травления со скоростями до нескольких десятков нанометров за импульс, обеспечивающий создание структур с малым аспектным отношением, но с высоким качеством поверх-

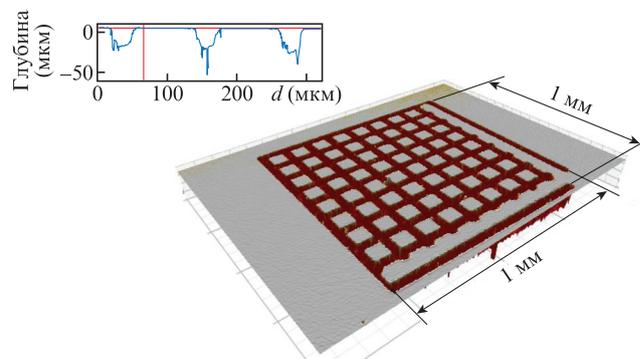


Рис. 7. 3D изображение решетки каналов размером $1 \times 1\text{ мм}$, сформированной на сапфировой пластинке (на вставке – пример профиля).

ности, и «жесткий» режим с существенно более высокими скоростями травления, микроны за импульс, обеспечивающий формирование каналов с высоким аспектным отношением и структур из них. Отработана технология изготовления нескольких базовых структур, на основе чего рассматриваются возможности различных применений данной технологии.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 18-02-00420 А) в части создания установки лазерного микроструктурирования и (гранты № 18-29-06056 МК; 16-29-11763 офи-м) в части исследования процессов травления сапфира при сверхкритических температурах. Работа поддержана также грантом РНФ № 14-33-00017-П в части создания аппаратуры при работе со сверхкритическими температурами и давлениями и Федеральным агентством научных организаций (соглашение № 007-ГЗ/ЧЗ363/26) в части развития технологий микроструктурирования. Авторы благодарят А.П.Свиридова за полезные обсуждения, Д.А.Фокина и А.Г.Шубного – за помощь в проведении измерений.

- Добровинская Е.Р., Литвинов Л.А., Пищик В.В. *Энциклопедия сапфира* (Харьков: изд-е Института монокристаллов, 2004).
- Sapphire: Structure, Technology, and Application*. Ed. by I. Tartaglia (New York: Nova Sci. Publ., 2013).
- Kuna L., Haase A., Reil F., Sommer C., Krenn J.R., Hartmann P., Pachler P., Tasch S., Wenzl F.P. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, **15**, 1250 (2009).
- Matsumura T., Young K., Wen Q., Hanany S., Ishino H., Inoue Y., Hazumi M., Koch J., Suttman O., Schütz V. *Appl. Opt.*, **55**, 3502 (2016).
- Теплова Т.Б., Самерханова А.С. *Горный информационно-аналитический бюллетень № 10* (М.: Горная книга, 2006, с.339).
- Hörstmann-Jungemann M., Gottman J., Keggenhoff M. *J. Laser Micro/Nanoeng.*, **5**, 145 (2010).
- Li Q.-K., Yu Y.-H., Wang L., Cao X.-W., Liu X.-Q., Sun Y.-L., Chen Q.-D., Duan J.-A., Sun H.-B. *IEEE Photon. Techn. Lett.*, **28**, 1290 (2016).
- Liu M., Hu Y., Sun X., Wang C., Zhou J., Dong X., Yin K., Chu D., Duan J. *Appl. Phys. A*, **123**, 99 (2017).
- Zimmer K., Ehrhardt M., Böhme R. *Laser-Induced Backside Wet Etching: Processes, Results, and Applications, in: Laser Ablation in Liquids: Principles and Applications in the Preparation of Nanomaterials*. Ed. G. Yang (Singapore: Pan Stanford Publ., 2012).
- Dolgaev S.I., Lyalin A.A., Simakin A.V., Shafeev G.A. *Appl. Surf. Sci.*, **96–98**, 491 (1996).
- Долгаев С.И., Карасев М.Е., Кулевский Л.А., Симакин А.В., Шафеев Г.А. *Квантовая электроника*, **31**, 593 (2001) [*Quantum Electron.*, **31**, 593 (2001)].
- Ding X., Sato T., Kawaguchi Y., Niino H. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, L176 (2003).
- Pissadakis S., Böhme R., Zimmer K. *Opt. Express*, **15**, 1428 (2007).
- Niino H., Yasui Y., Ding X., Narazaki A., Sato T., Kawaguchi Y., Yabe A. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **158**, 179 (2003).
- Vass C., Budai J., Schay Z., Hopp B. *J. Laser Micro/Nanoeng.*, **5**, 43 (2010).
- Zimmer K., Böhme R., Ehrhardt M., Rauschenbach B. *Appl. Phys. A*, **101**, 405 (2010).
- Tsvetkov M.Yu., Yusupov V.I., Minaev N.V., Timashev P.S., Golant K.M., Bagratashvili V.N. *Las. Phys. Lett.*, **13**, 106001 (2016).
- Цветков М.Ю., Юсупов В.И., Тимашев П.С., Голант К.М., Минаев Н.В., Баграташвили В.Н. *Российские нанотехнологии*, **6**, 69 (2017).
- Цветков М.Ю., Минаев Н.В., Акованцева А.А., Пудовкина Г.И., Тимашев П.С., Цыпина С.И., Юсупов В.И., Муслимов А.Э., Буташинов А.В., Каневский В.М., Баграташвили В.Н. *Сверхкритические флюиды: теория и практика*, **12**, 68 (2017).
- Kreibig U., Vollmer M. *Optical Properties of Metal Clusters* (New York: Springer-Verlag, 1995).
- Govorov A.O., Richardson H.H. *Nanotoday*, **2**, 30 (2007).
- Baffou G., Quidant R. *Laser Photon. Rev.*, **7**, 171 (2013).
- Tsvetkov M.Yu., Yusupov V.I., Minaev N.V., Akovantseva A.A., Timashev P.S., Golant K.M., Chichkov B.N., Bagratashvili V.N. *Opt. Las. Technol.*, **88**, 17 (2017).
- Цветков М.Ю., Юсупов В.И., Тимашев П.С., Голант К.М., Минаев Н.В., Цыпина С.И., Баграташвили В.Н. *Сверхкритические флюиды: теория и практика*, **11**, 14 (2016).
- Муслимов А.Э., Асадчиков В.Е., Буташинов А.В., Власов В.П., Дерябин А.Н., Рошин Б.С., Сульянов С.Н., Каневский В.М. *Кристаллография*, **61**, 703 (2016).
- Siegman A.E. *Lasers* (Mill Valley, Cal: Univ. Sci. Books, 1986).
- Ashkenasi D., Stoian R., Rosenfeld A. *Appl. Surf. Sci.*, **154–155**, 40 (2000).
- Wei X., Xie X.Z., Hu W., Huang J.F. *Intern. J. Opt.*, Article ID 238367 (2012); doi:10.1155/2012/238367 (2012).
- Buividas R., Mikutis M., Juodkazis S. *Progr. Quantum Electron.*, **38**, 119 (2014).
- Böhme R., Vass C., Hopp B., Zimmer K. *Nanotechnol.*, **19**, 495301 (2008).
- Ma F., Yang J., Zhu X., Liang C., Wang H. *Appl. Surf. Sci.*, **256**, 3653 (2010).
- Nayak B.K., Gupta M.C. *Opt. Las. Eng.*, **48**, 966 (2010).
- Liu Y., Brelet Y., He Z., Yu L., Forestier B., Deng Y., Jiang H., Houard A. *Appl. Phys. Lett.*, **102**, 251103 (2013).
- Sun W., Qi H., Fang Z., Yu Z., Liu Y., Yi K., Shao J. *Opt. Express*, **22**, 2948 (2014).
- Sun W., Qi H., Fang Z., Yu Z., Yi K., Shao J. *Appl. Surf. Sci.*, **309**, 79 (2014).
- <http://assets.newport.com/pdfs/e3872.pdf>
- Olson R.W., Swope W.C. *J. Appl. Phys.*, **72**, 3686 (1992).
- Lorazo P., Lewis L.J., Meunier M. *Phys. Rev. B*, **73**, 134108 (2006).
- Amendola V., Meneghetti M. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 3027 (2013).
- Yan Z., Chrisey D.B. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, **13**, 204 (2012).
- Sakamoto M., Fujistuka M., Majima T. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, **10**, 33 (2009).
- Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. *Успехи химии*, **80**, 635 (2011).
- Kreibig U., Gartz M., Hilger A., Hövel H., Quinten M., Wagner D. in: *Functional Properties of Nanostructured Materials* (Eds by R. Kassing et al.) (Dordrecht, Netherlands: Springer, 2005, p.75).
- Цветков М.Ю., Баграташвили В.Н., Панченко В.Я., Рыбалтовский А.О., Самойлович М.И., Тимофеев М.А. *Российские нанотехнологии*, **6**, 109 (2011).
- Khlebtsov N.G., Dykman L.A. *J. Quantitat. Spectroscopy & Radiat. Transfer*, **111**, 1 (2010).
- Zimmer K., Böhme R. *Laser Chem.*, Article ID 170632 (2008); doi:10.1155/2008/170632 (2008).
- Simakin A.V., Loubnin E.N., Shafeev G.A. *Appl. Phys. A*, **69**, S267 (1999).
- Симакин А.В., Лубнин Е.Н., Шафеев Г.А. *Квантовая электроника*, **30**, 263 (2000) [*Quantum Electron.*, **30**, 263 (2000)].
- Bloembergen N. *Appl. Opt.*, **12**, 661 (1973).
- Скрипов В.П., Сеницын Е.Н., Павлов П.А., Ермаков Г.В., Муратов Г.Н., Буланов Н.В., Байдаков В.Г. *Теплофизические свойства жидкостей в метастабильном состоянии. Справочник* (М.: Атомиздат, 1980).
- Мартынюк М.М. *Фазовые переходы при импульсном нагреве* (М.: изд-во УДН, 1999).
- Zhigilei L.V., Garrison B.J. *Appl. Phys. A*, **69**, S75 (1999).
- Miotello A., Kelly R. *Appl. Phys. A*, **69**, S67 (1999).
- Bulgakova N.M., Bulgakov A.V. *Appl. Phys. A*, **73**, 199 (2001).
- Song K.H., Xu X. *Appl. Surf. Sci.*, **127–129**, 111 (1998).
- Tsibidis G.D., Barberoglou M., Loukakos P.A., Stratikis E., Fotakis C. *Phys. Rev. B*, **86**, 115316 (2012).
- Ben-Yakar A., Harkin A., Ashmore J., Byer R.L., Stone H.A. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **40**, 1447 (2007).
- Weingärtner H., Franck E.U. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 2672 (2005).
- Горбатый Ю.Е. *Сверхкритические флюиды: теория и практика*, **2**, 40 (2007).
- Ashkenasi D., Rosenfeld A., Varel H., Wähmer M., Campbell E.E.B. *Appl. Surf. Sci.*, **120**, 65 (1997).
- Мартынюк М.М. *Физика горения и взрыва*, **13**, 213 (1977).
- Yang G.W. *Progr. Mater. Sci.*, **52**, 648 (2007).
- Karásek P., Grym J., Roth M., Planeta J., Foret F. *Lab. Chip.*, **15**, 311 (2015).
- Cansell F., Aumonier C. *J. Supercrit. Fluids*, **47**, 508 (2009).
- Franjic K., Miller R.J.D. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 5225 (2010).
- Pushkin V., Bychkov A.S., Karabutov A.A., Potemkin F.V. *Laser Phys. Lett.*, **15**, 065401 (2018).
- Kuznetsova D. et al. *Biofabrication*, **9**, 025009 (2017).
- Samiei E., Tabrizian M., Hoorfar M. *Lab. Chip.*, **16**, 2376 (2016).
- Huang M., Zhao F., Cheng Y., Xu N., Xu Z. *Opt. Express*, **16**, 19354 (2008).