

doi:10.3788/gzxb20184707.0714001

不同气压环境对飞秒激光在铬膜表面诱导周期性条纹结构的影响

刘琦¹, 张楠¹, 杨建军^{1,2}

(1 南开大学 电子信息与光学工程学院 现代光学研究所, 天津 300350)

(2 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 长春 130033)

摘 要: 实验研究了蓝色飞秒激光(1 kHz, 50 fs, 400 nm)在 10^5 Pa(标准气压)和 10^{-3} Pa 两种不同气压环境下, 在单晶硅衬底的金属铬膜表面形成亚波长(~ 250 nm)一维周期性条纹结构的情况, 分析比较了入射激光能流、样品扫描速度、样品薄膜厚度等参数对表面条纹结构的影响。结果表明, 10^{-3} Pa 的真空环境可以有效改善铬膜表面亚波长条纹结构的形成质量; 随着铬膜厚度的减小(100 ~ 25 nm), 表面条纹质量逐渐提高, 但当铬膜太薄(≤ 25 nm)时材料表面易出现烧蚀不均匀现象; 另外, 随着飞秒激光能流密度的降低或扫描速度的增大, 条纹结构的周期将会减小, 此时条纹之间的沟槽内逐渐出现纳米线分布。

关键词: 超快激光; 亚波长结构; 超快激光加工; 薄膜; 真空环境

中图分类号: O437

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2018)07-0714001-7

Effects of Ambient Air Pressure on Femtosecond Laser Induced Periodic Ripple Structure on Chromium Films

LIU Qi¹, ZHANG Nan¹, YANG Jian-jun^{1,2}

(1 Institute of Modern Optics, School of Electronic Information and Optical Engineering, Nankai University, Tianjin 300350, China)

(2 Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China)

Abstract: The formation of one dimensional periodic subwavelength (~ 250 nm) ripple structures on the surface of Si-based Cr film was investigated by irradiation of blue femtosecond laser pulses (1 kHz, 50 fs, 400 nm) under different ambient air pressures of 10^5 Pa (or 1 atm) and 10^{-3} Pa. The effects of the experimental parameters such as the incident laser energy fluence, the sample scanning speed and the film thickness, on the development of the surface ripple structures were compared. The results demonstrate that the quality of the surface structures can be effectively improved either by the low air pressure of 10^{-3} Pa or by reducing the thickness of Cr film (100 ~ 25 nm), however, the uneven ablation may be appeared when the Cr film is too thin (≤ 25 nm). Moreover, with decreasing the laser energy fluence or increasing the scanning speed, the spatial period of the ripple structures tends to become smaller, accompanied by the nanowires growth inside the grooves of the ripple structures.

Key words: Ultrafast laser; Subwavelength structures; Ultrafast lasers processing; Thin films; Vacuum environment

OCIS Codes: 140.3390; 310.6628; 320.7090

基金项目: 国家自然科学基金(No. 11674178), 天津市自然科学基金(No. 17JCZDJC37900)资助

第一作者: 刘琦(1993-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为飞秒激光与物质相互作用. Email: TJliuqi_67@163.com

导 师: 张楠(1981-), 男, 副研究员, 博士, 主要研究方向为飞秒激光烧蚀超快动力学及应用. Email: zhangn@nankai.edu.cn

通讯作者: 杨建军(1970-), 男, 教授, 博士, 主要研究方向为激光辅助的微纳米制备技术. Email: jjyang@nankai.edu.cn

收稿日期: 2018-02-26; 录用日期: 2018-04-10

<http://www.photon.ac.cn>

0714001-1

0 引言

周期性表面微纳结构能够有效改变材料表面的物化性质,如光学^[1]、电学^[2]、亲疏水性^[3-4]、疏油性^[5]以及生物相容性^[6]等,故在材料表面快速制备周期性微纳米结构的研究具有重要的应用价值.通过大量研究,人们发现单束飞秒激光可在多数金属^[7]、介质材料^[8]和半导体^[9]表面诱导产生周期性亚波长甚至深亚波长的光栅状条纹结构^[10-12],其排列方向大部分垂直于入射线偏振光的电场方向.条纹结构的周期与入射光中心波长密切相关^[13],其形貌尺寸还受到包括激光能流、脉冲宽度、脉冲数目和入射角等激光参数^[14],材料自身性质和实验环境^[15]等的影响.2005年,BESNER S等使用飞秒激光在真空和空气环境下照射硅^[16],发现了真空环境下形成的坑状结构更加平滑干净;2016年,研究者们分别在不同气压环境下使用飞秒激光在金属钛(Ti)和 MoS₂表面上制备出了亚波长和深亚波长周期性条纹结构^[17-18],发现条纹结构的形貌尺寸对气压有依赖性,且真空下条纹结构非常规整.一般用入射激光与材料表面等离子体波干涉^[19-21]的理论模型对飞秒激光诱导产生周期性条纹结构的物理机制进行解释.此外,金属铬非常坚硬,不易氧化且具有很高的耐腐蚀性,在光刻掩模板方面具有广泛应用^[22];同时,由于金属薄膜表面平整光滑,可以有效降低甚至消除材料表面粗糙度对于周期性表面结构形成的影响,从而探索发现高质量表面微纳结构形成的物理机制.研究真空环境下利用短波长飞秒激光制备更小周期表面结构的方法对于获得材料在可见光波段的超表面结构具有重要意义^[23].

本文使用中心波长为 400 nm 的线偏振飞秒激光在空气和真空两种环境下辐照硅基铬膜,研究对周期性条纹结构产生影响的实验参数;在真空环境条件下对不同厚度的铬膜进行实验,分析比较铬膜厚度和入射激光参数对条纹结构产生的影响情况.

1 实验装置和方法

图 1 为实验装置示意图,其中所用光源是一台掺钛蓝宝石飞秒激光放大系统(HP-Spitfire 50, Spectra-Physics Inc.),它可产生中心波长为 800 nm、脉冲宽度为 50 fs、重复频率为 1 kHz 的水平线偏振高斯激光脉冲序列,最大单脉冲能量为 2 mJ,脉冲能量由中性密度滤光片调节.飞秒激光首先经 BBO 晶体(第一类相位匹配)倍频后经过滤波片获得中心波长为 400 nm 的飞秒激光,然后让其透过 K9 玻璃窗片进入真空腔内,并由焦距为 31 mm 的 4×物镜聚焦正入射到硅基衬底的铬(Cr)膜样品表面.实验在真空腔内进行,真空腔内气压可调节至 10⁻³ Pa.

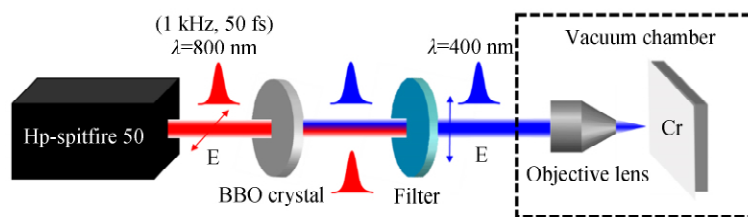


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic of the experiment setup

样品放置在三维电动平移台(WNSC 400, 北京微纳光科有限公司)上,通过计算机控制平移台的运动(精度为 1 μm).实验中,样品表面位于飞秒激光焦点前方 0.8 mm 处.硅基衬底的铬膜样品是通过采用磁控溅射法在单晶硅(100)表面溅射金属铬膜获得,其中单晶硅衬底的厚度为 0.5 mm,金属铬膜的厚度分别为 25 nm、50 nm 和 100 nm.飞秒激光加工后样品的表面形貌通过采用扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)(VE 9800, KEYENCE Inc.)进行观测.

2 实验结果和分析

2.1 400 nm 线偏振飞秒激光诱导产生表面周期性亚波长条纹结构

实验中,当入射激光脉冲能流为 $F=4 \text{ mJ/cm}^2$ 和 2 mJ/cm^2 时,分别在 10⁵ Pa 和 10⁻³ Pa 两种气压环境下分析比较铬膜表面形成周期性条纹结构的情况,相应的 SEM 照片如图 2 所示,其中双箭头 E 表示飞秒激

光偏振方向, 单箭头 V 表示飞秒激光扫描方向. 由于实验中条纹结构形成对激光能流的变化非常敏感, 故无法使用相同激光能流在不同气压环境下均形成周期性条纹结构, 2.2 节中出现不同能流情况也是类似原因. 由图 2 可见, 在这两种实验环境下样品表面形成的条纹结构方向均垂直于入射飞秒激光的偏振方向. 同时, 从右侧的放大图可以看到两者形貌有显著的区别. 与 10^5 Pa 环境下的结果相比较, 在 10^{-3} Pa 环境下样品表面形成条纹结构的分布变得更加规整, 周期性更好, 条纹结构的分裂和扭曲现象有所减弱, 且表面附着的纳米颗粒明显减少, 此时条纹周期约为 $\Lambda = 275$ nm, 条纹间沟槽宽度约为 $w = 90$ nm. 由于条纹周期大于入射光波长的一半, 因此, 此处形成的条纹属于低空间频率条纹. 而在 10^5 Pa 环境下形成条纹结构的分布规整性较差, 无法准确判断其条纹周期及沟槽宽度.

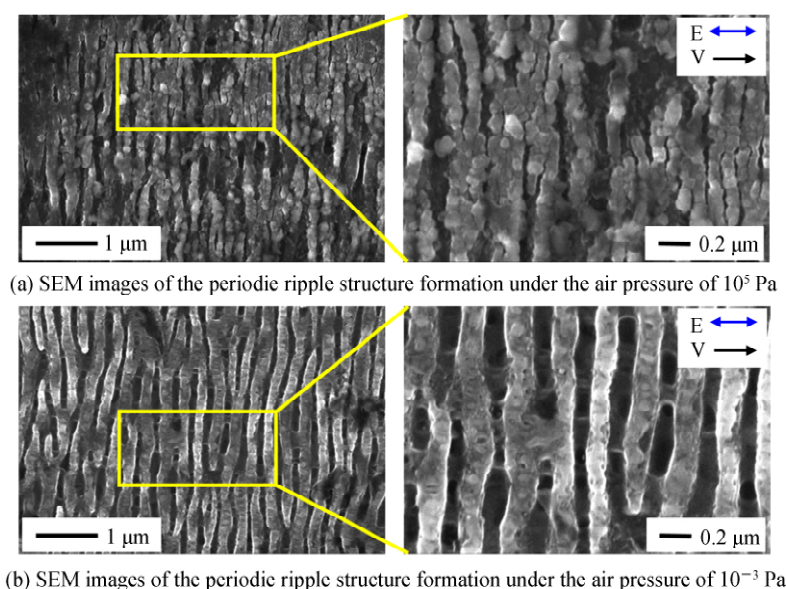
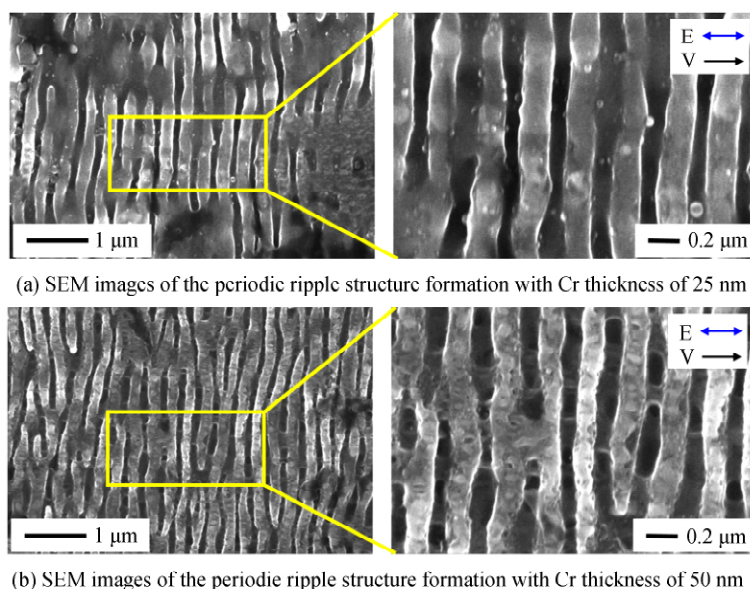


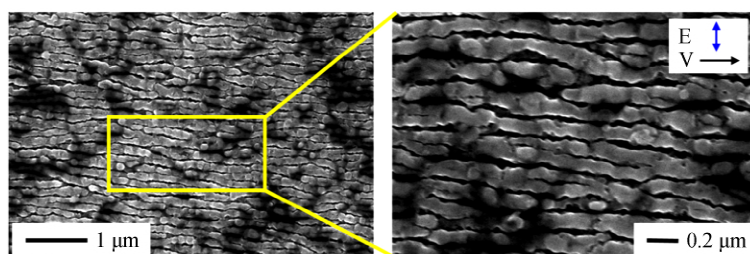
图 2 飞秒激光在不同气压环境下在铬膜表面诱导形成的周期性条纹结构

Fig. 2 SEM images of the femtosecond laser-induced periodic ripple structures on chromium film surface under different ambient air pressures

2.2 铬膜厚度对表面周期性亚波长条纹结构的影响

由实验结果可知: 与大气环境相比较, 在真空环境下使用 400 nm 飞秒激光在铬膜表面能够诱导产生规整度较高的周期性条纹结构. 在 10^{-3} Pa 气压环境下, 飞秒激光在不同厚度铬膜表面诱导产生周期性条纹结构的 SEM 照片如图 3 所示, 其中厚度为 25 nm 和 50 nm 的铬膜表面对应的飞秒激光能流为 $F = 2$ mJ/cm², 厚度 100 nm 的铬膜表面对应的飞秒激光能流为 $F = 2.6$ mJ/cm². 从图 3(a) 中可以发现 25 nm 厚度铬膜表





(c) SEM images of the periodic ripple structure formation with Cr thickness of 100 nm

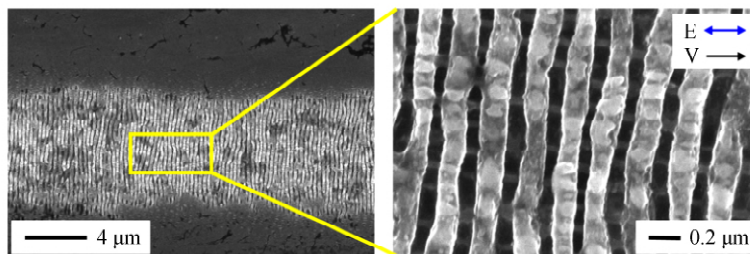
图 3 在 10^{-3} Pa 真空环境下, 飞秒激光在不同厚度铬膜表面诱导形成周期性条纹结构的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of the femtosecond laser-induced ripple structure on the chromium film surface with different thicknesses under the air pressure of 10^{-3} Pa

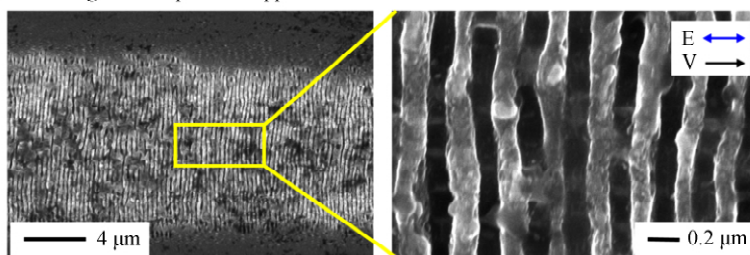
面的周期性条纹结构存在明显的不均匀分布现象, 即在部分区域未形成条纹结构, 只出现一些凸起纳米颗粒状结构. 由图 3(b) 可见, 当铬膜厚度增加到 50 nm 时, 铬膜表面的不均匀现象几乎消失, 光束辐照区域内均可形成周期性条纹结构. 随着铬膜厚度进一步增加至 100 nm, 条纹结构与 25 nm 和 50 nm 厚的铬膜上的情况相比出现明显变化, 即条纹周期和沟槽宽度均明显减小, 且均匀性变差. 在铬膜表面飞秒激光与其激发的表面等离子体波发生干涉后形成一个周期性的温度场, 该温度场部分能量向下通过硅衬底传播, 另一部分能量沿着条纹结构表面传播. 相较而言, 较厚的铬膜沿条纹结构表面传播的热量更多^[24-25], 这些热量对周期性的温度场造成干扰, 进而影响了条纹结构的形成, 导致厚度 100 nm 的铬膜表面形成的条纹结构弯曲、断裂、不规整现象严重, 这同样可以解释空气环境下无法形成规整条纹的现象, 与真空环境相比, 铬膜表面的空气吸收了部分热量, 该部分热量主要集中在铬膜表面区域流动, 同样对周期性温度场造成干扰, 进而影响条纹结构的形成. 综上所述, 在铬膜厚度为 50 nm 时最适宜形成分布较为均匀的周期性亚波长条纹结构.

2.3 激光能流和扫描速度对亚波长周期性表面条纹结构的影响

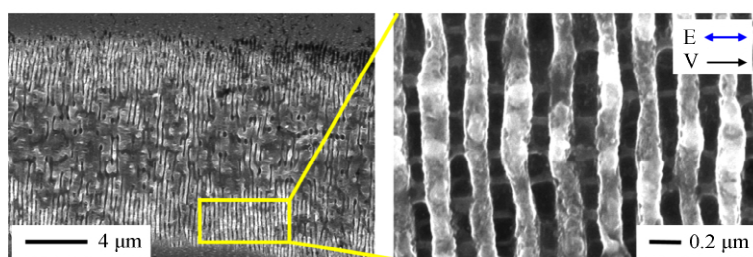
图 4 为在 10^{-3} Pa 气压环境下, 不同能流的飞秒激光在 50 nm 厚度的铬膜表面形成周期性条纹结构的 SEM 照片, 此时扫描速度为 0.005 mm/s. 实验结果表明, 当入射飞秒激光能流低于 1.9 mJ/cm^2 时, 铬膜表面无法形成周期性条纹结构. 当飞秒激光能流达到 $F=1.9 \text{ mJ/cm}^2$ 时, 如图 4(a), 铬膜表面刚好可以形成均匀分布较好的周期性亚波长条纹结构; 同时, 从右侧放大图中可以看到条纹结构之间的沟槽内形成了一些垂直于条纹排列方向的纳米线结构, 同时条纹脊上也出现了大量纳米颗粒的沉积, 此时条纹周期约为 $\Lambda=240 \text{ nm}$, 条纹间沟槽宽度约为 $w=67 \text{ nm}$. 当激光能流稍有增加达到 $F=2 \text{ mJ/cm}^2$ 时, 从图 4(b) 中可以看到光束辐照区域中心部分已出现因过度烧蚀而导致条纹破坏的区域, 从其右侧放大图中可以看到, 该激光能流下条纹结构之间沟槽内无纳米线结构产生, 同时条纹脊上的纳米颗粒分布减少, 此时条纹周期约为 $\Lambda=274 \text{ nm}$, 条纹间沟槽宽度约为 $w=100 \text{ nm}$. 图 4(c) 为激光能流增加到 $F=2.2 \text{ mJ/cm}^2$ 时形成的条纹结构, 此时作用



(a) SEM images of the periodic ripple structure formation with the laser fluence of 1.9 mJ/cm^2



(b) SEM images of the periodic ripple structure formation with the laser fluence of 2 mJ/cm^2

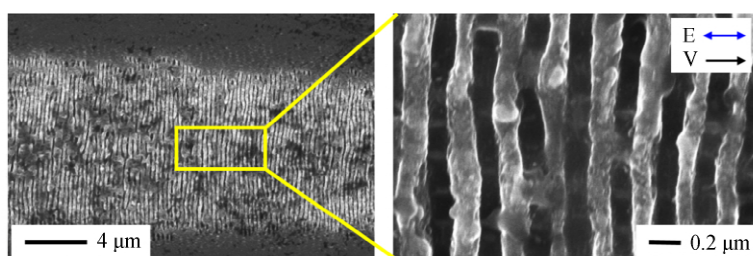


(c) SEM images of the periodic ripple structure formation with the laser fluence of 2.2 mJ/cm^2

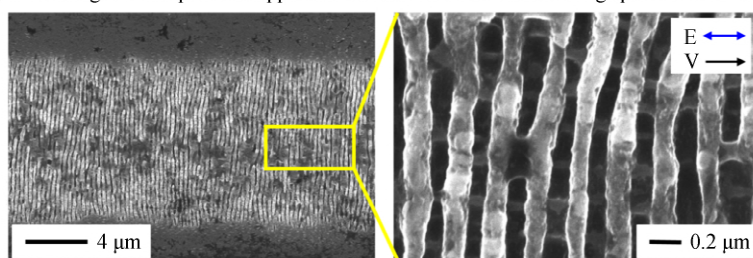
图 4 在 10^{-3} Pa 真空环境下,不同能流的飞秒激光在厚度为 50 nm 的铬膜表面诱导产生周期性条纹结构的 SEM 照片
Fig. 4 SEM images of the periodic ripple structure formation on the chromium film surface with 50 nm thickness under the air pressure of 10^{-3} Pa , when the incident femtosecond laser pulses have different energy fluences

区域中间部分已无条纹结构出现,只在激光辐照区域的边缘出现条纹结构;由于光斑边缘区域能量较低,条纹沟槽内的纳米线结构再次显现,且条纹脊上纳米颗粒的沉积也较图 4(b)有所增加.激光能流的增加导致更多的能量作用于铬膜表面,条纹结构脊上的纳米颗粒与条纹间沟槽内形成的纳米线结构均被更多的烧蚀去除,同时也有更多的金属铬材料被去除,从而导致条纹间沟槽宽度 w 增加.

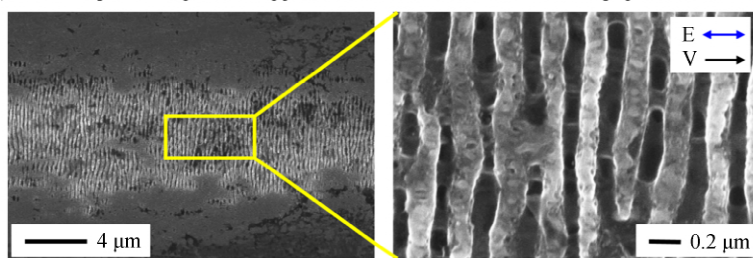
在 10^{-3} Pa 真空环境下,使用能流为 $F=2 \text{ mJ/cm}^2$ 的飞秒激光对厚度为 50 nm 的铬膜表面进行加工时,不同扫描速度导致形成周期性条纹结构的 SEM 照片如图 5 所示.随着扫描速度的增加,光斑作用区域中间部分烧蚀程度逐渐减弱;当扫描速度增加到 0.1 mm/s 时,部分区域开始出现未有条纹结构形成的现象;从右侧放大图可以发现,周期性条纹的沟槽宽度从约 $w=120 \text{ nm}$ 逐渐减小到约 $w=90 \text{ nm}$,且沟槽内的纳米线结构逐渐出现,条纹脊上附着的纳米颗粒逐渐增多.随着扫描速度增大,作用在铬膜表面单位面积脉冲个数减少且累积激光能量降低,从而导致对样品表面的材料去除效果下降,故扫描速度加快时条纹间沟槽宽度较小,且沟槽内纳米线开始逐渐出现.



(a) SEM images of the periodic ripple structure formation at the scanning speed of 0.005 mm/s



(b) SEM images of the periodic ripple structure formation at the scanning speed of 0.01 mm/s



(c) SEM images of the periodic ripple structure formation at the scanning speed of 0.1 mm/s

图 5 在 10^{-3} Pa 真空环境下,不同扫描速度的飞秒激光在厚度为 50 nm 铬膜表面诱导产生周期性条纹结构的 SEM 照片
Fig. 5 SEM images of the periodic ripple structure formation on the chromium film surface with 50 nm thickness under the pressure of 10^{-3} Pa , when the incident femtosecond laser pulses have different scanning speeds

3 结论

实验中通过采用中心波长为 400 nm 的飞秒激光分别在空气和真空环境条件下辐照硅基铬膜表面,制备形成了亚波长量级的周期性条纹结构,条纹方向垂直于激光偏振方向. 研究发现不同的气压环境对条纹结构形成及其规整性分布有显著影响. 同时发现在真空环境下,厚度较薄的铬膜表面容易形成更加规整的条纹结构. 最后研究了真空气压和铬膜厚度不变时,在铬膜表面诱导出形成周期性条纹结构的形貌特征随激光能流和扫描速度的变化,其中激光能流密度约 1.9 mJ/cm^2 时,实验发现条纹结构之间的沟槽内出现了方向垂直于条纹排列方向的纳米线结构. 研究结果证明了真空环境对条纹结构形成质量的改善作用,下一步期望能够将该研究拓展到其他多种金属、半导体等薄膜或者块体材料,寻求真空环境对提高飞秒激光诱导表面微纳结构规整性的物理规律及其对材料性能的依赖关系,为未来制备纳米量级高质量周期性表面结构的研究提供新的有效途径.

参考文献

- [1] QIAO Hong-zhen, YANG Jian-jun, WANG Fei, *et al.* Femtosecond laser direct writing of large-area two-dimensional metallic photonic crystal structures on tungsten surfaces[J]. *Optics Express*, 2015, **23**(20): 26617–26627.
- [2] TONKIKH A A, VOLOSHINA E N, WERNER P. Structural and electronic properties of epitaxial multilayer h-BN on Ni(111) for spintronics applications[J]. *Scientific Reports*, 2016, **6**: 23547.
- [3] CALDERON M M, RODRIGUEZ A, PONTE A D, *et al.* Femtosecond laser fabrication of highly hydrophobic stainless steel surface with hierarchical structures fabricated by combining ordered microstructures and LIPSS[J]. *Applied Surface Science*, 2016, **374**: 81–89.
- [4] BARBERAGLOU M, ZORBA V, PAGOZIDIS A, *et al.* Electrowetting properties of micro/nanostructured black silicon[J]. *Langmuir*, 2010, **26**(15): 13007–13014.
- [5] YONG Jia-le, CHEN Feng, YANG Qing. Femtosecond laser controlled wettability of solid surfaces[J]. *Soft Matter*, 2015, **11**(46): 8897–8906.
- [6] KULKARNI M, MAZARE A, GONGADZE E, *et al.* Titanium nanostructures for biomedical applications[J]. *Nanotechnology*, 2015, **26**(6): 062002.
- [7] QI Li-tao, NISHII K, NAMBAL Y. Regular subwavelength surface structures induced by femtosecond laser pulses on stainless steel[J]. *Optics Letters*, 2009, **34**(12): 1846–1848.
- [8] CHEN F, ALDANA J R V D. Optical waveguides in crystalline dielectric materials produced by femtosecond-laser micromachining[J]. *Laser Photonics Review*, 2014, **8**(2): 251–275.
- [9] KULADEEP R, SAHOO C, RAO D N. Direct writing of continuous and discontinuous sub-wavelength periodic surface structures on single-crystalline silicon using femtosecond laser[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, **104**(22): 222103.
- [10] DUFFT D, ROSENFELD A, DAS S K, *et al.* Femtosecond laser-induced periodic surface structures revisited: A comparative study on ZnO[J]. *Journal of Applied Physics*, 2009, **105**(3): 034908.
- [11] HASHIDA M, IKUTA Y, MIYASAKA Y, *et al.* Simple formula for the interspaces of periodic grating structures self-organized on metal surfaces by femtosecond laser ablation[J]. *Applied Physics Letters*, 2013, **102**(17): 174106.
- [12] BONSE J, KRUGER J, HOHM S, *et al.* Femtosecond laser-induced periodic surface structures[J]. *Journal of Laser Applications*, 2012, **24**(4): 042006.
- [13] YASUMARU N, MIYAZAKI K, KIUCHI J. Femtosecond-laser-induced nanostructure formed on hard thin films of TiN and DLC[J]. *Applied Physics A*, 2003, **76**(6): 983–985.
- [14] SHIMOTSUMA Y, KAZANSKY P G, QIU J R, *et al.* Self-organized nanogratings in glass irradiated by ultrashort light pulses[J]. *Physical Review Letters*, 2003, **91**(24): 247405.
- [15] DERRIEN T J Y, KOTER R, KRUGER J, *et al.* Plasmonic formation mechanism of periodic 100-nm-structures upon femtosecond laser irradiation of silicon in water[J]. *Journal of Applied Physics*, 2014, **116**(7): 074902.
- [16] BESNER S, DEGORCE J Y, KABASHIN A V, *et al.* Influence of ambient medium on femtosecond laser processing of silicon[J]. *Applied Surface Science*, 2005, **247**(1–4): 163–168.
- [17] PAN Yu-song, YANG Ming, LI Yu-mei, *et al.* Threshold dependence of deep- and near-subwavelength ripples formation on natural MoS₂ induced by femtosecond laser[J]. *Scientific Reports*, 2016, **6**: 19571.
- [18] SHAZIA B, NISAR A, SHAHID R M, *et al.* Effect of fluence and ambient environment on the surface and structural modification of femtosecond laser irradiated Ti[J]. *Chinese Physics B*, 2016, **25**(1): 018101.
- [19] GOLOSOVA E V, EMEL' YANOV V I, IONIN AA, *et al.* Femtosecond laser writing of subwave one-dimensional quasiperiodic nanostructures on a titanium surface[J]. *Jetp Letters*, 2009, **90**(2): 107–110.
- [20] ZHAO Q Z, MALZER S, WANG L J. Formation of subwavelength periodic structures on tungsten induced by ultrashort laser pulses[J]. *Optics Letters*, 2007, **32**(13): 1932–1934.

- [21] HUANG Min, ZHAO Fu—li, CHENG Ya, *et al.* Origin of laser—induced near—subwavelength ripples: interference between surface plasmons and incident laser[J]. *Acs Nano*, 2009, **3**(12): 4062—4070.
- [22] ARDITO M, BOSCHIS L, PALUMBO R, *et al.* Fabrication of phase masks, for fiber grating printing, using EBL and CHF_3 RIE[J]. *Microelectronic Engineering*, 1999, **46**(1): 251—254.
- [23] LUO Xian—gang. Principles of electromagnetic waves in metasurfaces[J]. *Science China Physics, Mechanics & Astronomy*, 2015, **58**(9): 594201.
- [24] JIN J S, LEE J S, KWON O. Electron effective mean free path and thermal conductivity predictions of metallic thin films[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, **92**(17): 171910.
- [25] ZHU Li—dan, SUN Fang—yuan, ZHU Jie, *et al.* Nano—metal film thermal conductivity measurement by using the femtosecond laser pump and probe method[J]. *Chinese Physics Letters*, 2012, **29**(6): 066301.

Foundation item: The National Natural Science Foundation of China (No. 11674178), Natural Science Foundation of Tianjin (No. 17JCZDJC37900)

引用格式: LIU Qi, ZHANG Nan, YANG Jian—jun. Effects of Ambient Air Pressure on Femtosecond Laser Induced Periodic Ripple Structure on Chromium Films[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2018, **47**(7):0714001

刘琦,张楠,杨建军. 不同气压环境对飞秒激光在铬膜表面诱导周期性条纹结构的影响[J]. *光子学报*, 2018, **47**(7):0714001