

Формирование нанорешеток на поверхности нанопористого стекла под действием фемтосекундных лазерных импульсов видимого диапазона

П. А. Данилов^{+*1)}, С. И. Кудряшов^{+*}, А. Е. Рупасов^{+*}, Н. А. Смирнов^{+*}, Е. А. Олейничук⁺, А. С. Ривнюк[×], Р. А. Заколдаев^{*}

⁺ Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия

^{*} Университет ИТМО, 197101 С.-Петербург, Россия

[×] Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), 141700 Долгопрудный, Россия

Поступила в редакцию 12 апреля 2021 г.

После переработки 12 апреля 2021 г.

Принята к публикации 20 апреля 2021 г.

На поверхности нанопористого силикатного стекла под действием остросфокусированного лазерного излучения с длиной волны 515 нм и длительностью 300 фс сформированы периодические наноструктуры с периодом ~ 100 –150 нм, визуализированные методом сканирующей электронной микроскопии. Спектроскопия отражения/пропускания полученных наноструктур в видимом диапазоне обнаруживает их антиотражающий эффект.

DOI: 10.31857/S1234567821100037

1. Микро-оптические устройства на основе наноразмерных периодических структур показателя преломления (нанорешеток), сформированных в прозрачных материалах под действием лазерных импульсов ультракороткой длительности (УКИ), широко применяются в зонных пластинах Френеля [1], преобразователях поляризации лазерного пучка [2–4], фазовых пластинах [4, 5], а также используются при записи голограмм [6]. Ранее, на базе нанорешеток была реализована пятимерная оптическая память с использованием дополнительных координат – фазового сдвига и азимутального угла [7, 8].

Формирование контрастных нанорешеток с ориентацией штрихов, перпендикулярной поляризации лазерного излучения [9], происходит при умеренных интенсивностях УКИ ~ 10 ТВт/см² [10], а их параметрами можно гибко управлять за счет варьирования длины волны, длительности, энергии лазерных импульсов, в том числе – частоты следования и направления сканирования [11]. Механизмы формирования нанорешеток связываются с интерференцией падающего лазерного излучения и плазменной волны [9], формированием экситонов и их автолокализацией с образованием точечных кислородных де-

фектов – кислородно-дефицитных центров (*oxygen-deficient centers* – ODC) [5].

В последнее десятилетие в нанофотонике для прямой лазерной записи волноводов, оптофлюидных сенсоров и других микрооптических элементов стали широко использоваться нанопористые силикатные стекла [12, 13], представляющие собой благодаря более высокому контрасту показателя преломления и низкой массовой плотности более удобную адаптивную среду для локальной оптической и структурной модификации посредством уплотнения или разрушения [14]. Однако при формировании поверхностных структур под действием ультракоротких лазерных импульсов исходный нанорельеф и пористость этих материалов может оказывать существенное влияние при возбуждении и демпфировании поверхностных плазмонов, возникновении “горячих” точек электромагнитного поля, инициировании нанотрещин, кумулятивном накоплении дефектов и т.п. Данные эффекты до сих пор не исследовались в силу трудностей наноразмерной визуализации диэлектрических поверхностей методами электронной микроскопии.

В настоящей работе исследованы пороговые значения модификации поверхности нанопористого силикатного стекла в одноимпульсном и многоимпульсном режиме воздействия фемтосекундных (300 фс) лазерных импульсов видимого диапазона (длина вол-

¹⁾e-mail: danilovpa@lebedev.ru

ны – 515 нм). Околопороговые режимы модификации использовались для формирования поверхностных самоорганизованных нанорешеток с субволновыми периодами $\Lambda \sim 100$ нм. Полученные структуры проанализированы методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и оптической спектроскопии отражения/пропускания.

2. В наших исследованиях облучение поверхности нанопористого силикатного стекла ($\text{SiO}_2 > 95\%$, средний размер пор ~ 10 нм, пористость 30%) проводилось на стенде для прецизионного лазерного структурирования [15]. В качестве источника излучения использовалась вторая гармоника (ВГ) волоконного иттербиевого фемтосекундного лазера Satsuma с длиной волны $\lambda_{\text{las}} = 515$ нм, длительностью импульса $\tau \approx 300$ фс, максимальной энергией в импульсе ВГ $E_{\text{max}} = 4$ мкДж в ТЕМ₀₀-режиме в одномимпульсном режиме. Лазерное излучение фокусировалось на поверхность образцов через микрообъектив Levenhuk с числовой апертурой $\text{NA} = 0.65$ в пятно с радиусом $R_{1/e} \approx 1.6 \pm 0.1$ мкм, соответственно. Образец закреплялся на трехкоординатной моторизированной шаговой трансляционной платформе (Standa) с минимальным шагом перемещения 150 нм (рис. 1).

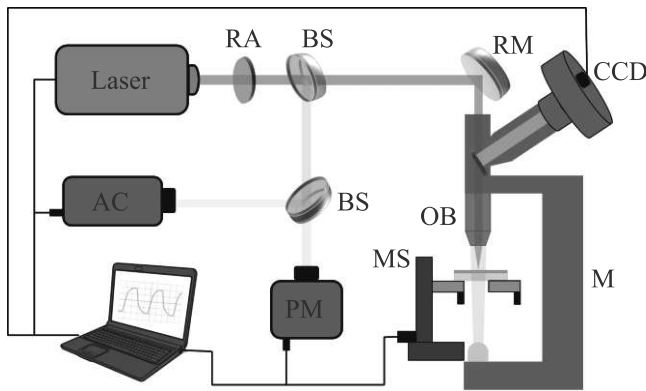


Рис. 1. (Цветной онлайн) Схема экспериментальной установки. RA – отражающий ослабитель; BS – делитель пучка; RM – отражающее зеркало; AC – автокорректор; PM – измеритель мощности; OB – микрообъектив для фокусировки лазерного излучения; M – оптический микроскоп; CCD – цифровая CCD камера; MS – моторизованная платформа

Морфология поверхности после лазерной обработки анализировалась при помощи оптического микроскопа Altami 6 и сканирующего электронного микроскопа (Tescan MIRA). Микроанализ оптического отражения/пропускания массивов поверхностных нанорешеток размером $\sim 100 \times 50$ мкм² прово-

дился на микроскопе-спектрометре ЛОМО МСФУ-К в диапазоне 400–800 нм и минимальным диаметром фотометрируемой области ~ 2 мкм. Калибровка спектрометра осуществлялась для образца сравнения – плавленого кварца (КУ-1).

3. Для определения пороговых значений плотности энергии фемтосекундных (300 фс) лазерных импульсов ($\lambda_{\text{las}} = 515$ нм) на поверхности нанопористого стекла при фокусировке объективом с $\text{NA} = 0.65$ в зависимости от энергии лазерного излучения были сформированы серии одиночных кратеров (рис. 2а), размеры которых проанализированы с помощью сканирующей электронной микроскопии.

Линейная аппроксимация зависимости квадрата радиуса кратера от натурального логарифма энергии лазерного импульса ($R^2 - \ln E$) (рис. 2б) позволяет оценить радиус фокусировки (на уровне $1/e^2$ в случае гауссовского пучка) w_0 и соответствующее пороговое значение E_{abl} формирования структур. Таким образом, были оценены значение пороговой плотности энергии абляции $F_{\text{abl}} = E_{\text{abl}}/\pi w_0^2$, которое в нашем случае для $E_{\text{abl}} = (65 \pm 6)$ нДж составило $F_{\text{abl}} = (4.2 \pm 0.4)$ Дж/см² (при $w_0 = 0.70 \pm 0.06$ мкм).

Далее, с учетом найденных пороговых значений энергии лазерных импульсов, преимущественно в подпороговом режиме воздействия УКИ на поверхности нанопористого стекла в ходе сканирования ($v = 25$ мкм/с, $\nu = 250$ кГц, период $\Delta = 0.625$ мкм, $E_{\text{las}} = 41\text{--}72$ нДж) были сформировано 5 массивов нанорешеток с характерным размером области $\sim 100 \times 50$ мкм² (рис. 3а). Оптическая микроскопия в режиме скрещенных поляризаторов демонстрирует различия в фазовых свойствах объектов (рис. 3а). СЭМ-изображения сформированных областей (рис. 3б, в) показывают наличие на поверхности нанорешеток с периодом штрихов $\Lambda \sim 100\text{--}150$ нм.

В общем случае, образование поверхностных периодических структур может быть связано с интерференцией как между падающей электромагнитной волной (источником света) и поверхностной рассеянной электромагнитной (плазмон-поляритонной) волной с волновым числом $K \geq 1/\lambda_{\text{las}}$ (решетки с околоволновыми периодами) [16], так и, при нормальном падении лазерного излучения, между коротковолновыми поверхностными плазмонами с противоположенными волновыми векторами и одинаковыми высокими волновыми числами $K \gg 1/\lambda_{\text{las}}$ (глубоко-субволновые решетки) [17]. Пороговым условием возбуждения поверхностных плазмонов и плазмон-поляритонов является равенство $\text{Re}[\varepsilon^*] = -\text{Re}[\varepsilon_{\text{AIR}}]$ [18], где $\text{Re}[\varepsilon^*]$ – действительная часть диэлектрической проницаемости возбужденного диэлектрика

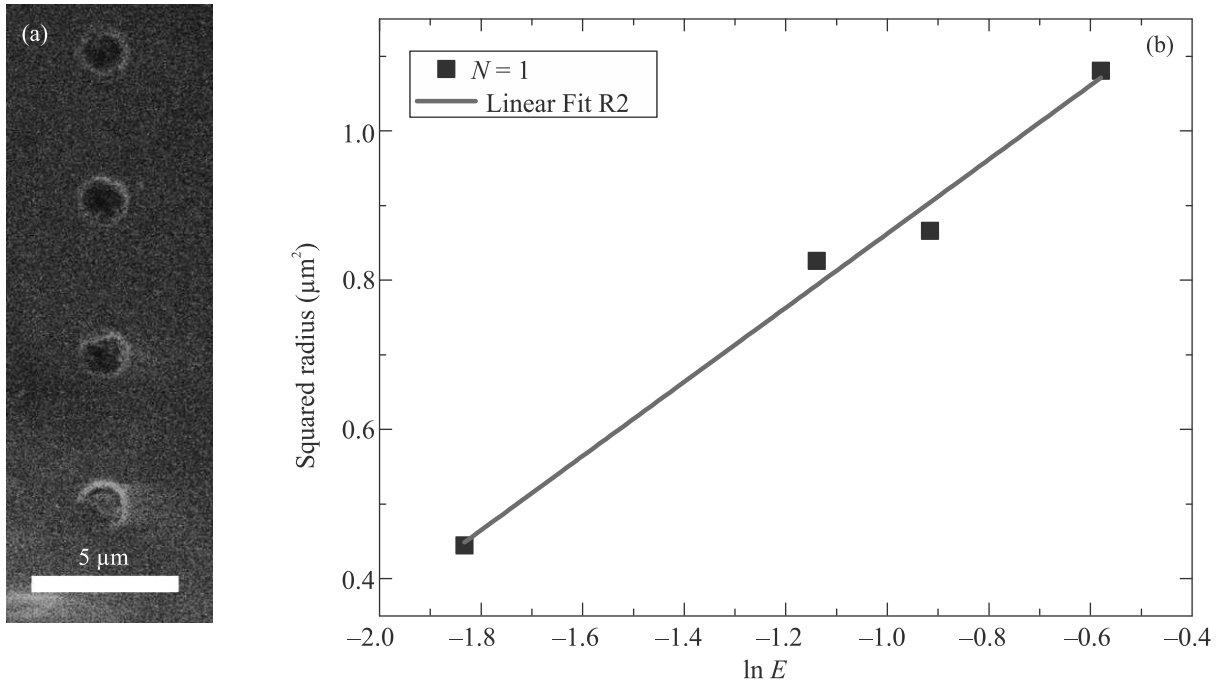


Рис. 2. (Цветной онлайн) СЭМ-изображение одноимпульсных кратеров на поверхности нанопористого стекла, сформированных лазерными импульсами с энергией 160 нДж и фокусировке объективом NA = 0.65 (a); зависимость $R^2 - \ln E$ серий одноимпульсных кратеров в диапазоне энергий лазерного излучения 160–560 нДж ($F = 10.4 - 36.4$ Дж/см²) при тех же условиях фокусировки (b)

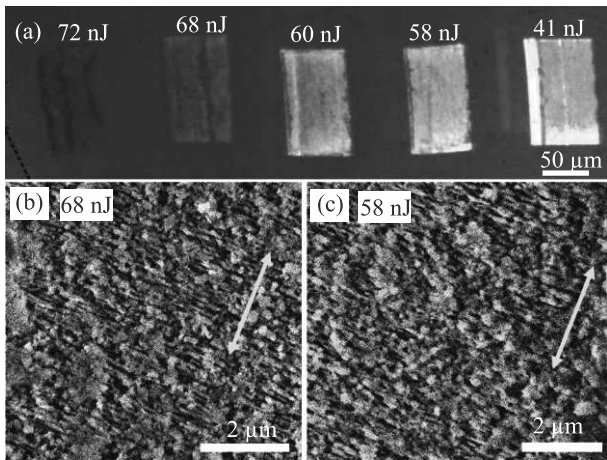


Рис. 3. (Цветной онлайн) (a) – Оптические снимки в скрещенных поляризаторах массивов нанорешеток (100 × 50 мкм²), сформированных лазерными импульсами с энергией в импульсе $E_{\text{las}} = 41 - 72$ нДж ($F = 2.7 - 4.7$ Дж/см²) при фокусировке микрообъективом с NA = 0.65; (b), (c) – СЭМ-изображения нанорешеток с периодом $\Lambda \sim 100 - 150$ нм в массивах $E = 68$ нДж (b) и $E = 58$ нДж (c), желтая вертикальная стрелка указывает направление сканирования и направление поляризации лазерного излучения (совпадает с направлением сканирования)

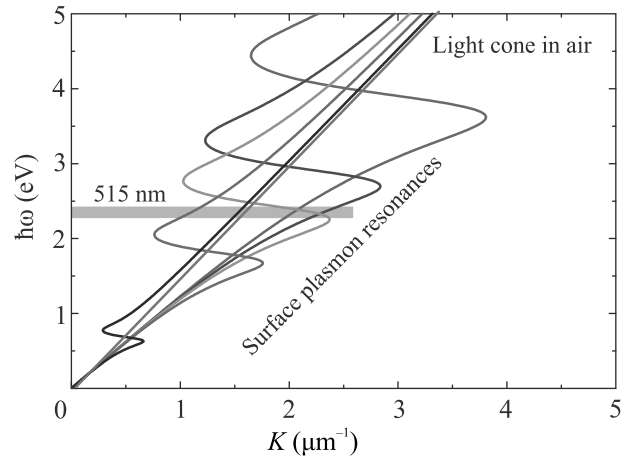


Рис. 4. (Цветной онлайн) Дисперсионные кривые для поверхностных электромагнитных волн на фотовозбужденной поверхности пористого стекла при различных плотностях электрон-дырочной плазмы: 1.8×10^{22} см⁻³ (фиолетовая кривая); 1×10^{22} см⁻³ (синяя кривая); 7×10^{21} см⁻³ (зеленая кривая); 4×10^{21} см⁻³ (красная кривая); 1×10^{21} см⁻³ (черная кривая)

($\epsilon = n_0(515 \text{ нм})^2 \approx 2.25$ [19]) и $\epsilon_{\text{AIR}} \approx 1$, соответствующая критическая плотность электрон-дырочной плазмы, обеспечивающая описываемую моделью Друде металлизацию материала, составля-

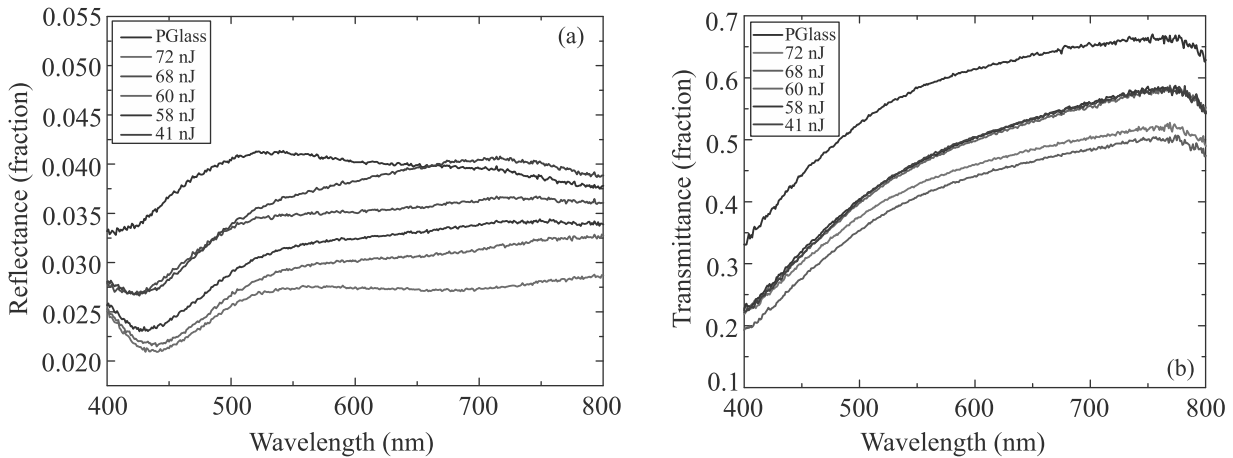


Рис. 5. (Цветной онлайн) Спектры оптического отражения (а) и пропускания (б) массивов нанорешеток на поверхности нанопористого стекла (PGlass на графиках), записанных при разных энергиях лазерных импульсов: 72, 68, 60, 58 и 41 нДж ($F = 4.7, 4.2, 3.9, 3.8, 2.7$ Дж/см²)

ет $\approx (5-6) \times 10^{21}$ см⁻³ для 515 нм. С учетом данных параметров, а также массы электрона в зоне проводимости, равной массе свободного электрона, и частоте рассеяния носителей порядка плазменной частоты ($\sim 10/\omega_{pi}$) [20], по аналогии с работой [21], были рассчитаны дисперсионные соотношения для поверхностных электромагнитных волн на фотовозбужденной поверхности пористого стекла при различных плотностях электрон-дырочной плазмы (рис. 4).

Расчеты показали, что для длины волны 515 нм поверхностный плазмонный резонанс на фотовозбужденной поверхности пористого стекла достигается при плотности плазмы $\geq 7 \times 10^{21}$ см⁻³, а волновое число существенно демпфированных плазмонов составляет при этом $K \approx 2.4$ мкм⁻¹ (рис. 4). Соответственно, период интерференционной стоячей волны достигает $1/2K \approx 200$ нм, что также хорошо согласуется с экспериментальными данными (100–150 нм).

Спектры отражения массивов в области 400–800 нм (рис. 5а) демонстрируют практически монотонный характер уменьшения соответствующего коэффициента, по сравнению с немодифицированным нанопористым стеклом, по мере роста энергии лазерных импульсов до 72 нДж. В красной области спектра (> 650 нм) квадратная область, записанная при энергии $E_{las} = 41$ нДж, показывает незначительное ($\sim 4\%$) повышение коэффициента отражения. Далее, в области длин волн 410–440 нм в спектрах отражения наблюдается уменьшение соответствующего коэффициента на 20–30% в зависимости от энергии импульса при лазерной обработке, что согласуется с известным эффектом антиотражения для поверхностных нанорешеток с периодом $\approx \lambda/4$ [21–23], т.е.

в данном случае, порядка 100 нм – в согласии с их измеренным периодом $\approx 100-150$ нм.

Аналогично, спектры оптического пропускания в диапазоне 400–800 нм (рис. 4б) демонстрируют монотонный рост соответствующего коэффициента по мере увеличения длины волны до ~ 800 нм. Для квадратных областей пропускание по сравнению с немодифицированным нанопористым стеклом уменьшается с ростом энергии в импульсе от 41 до 72 нДж. Кроме того, для светлых в скрещенных поляризаторах областей с $E_{las} = 60$ нДж и $E_{las} = 58$ нДж (рис. 3а) значения коэффициента пропускания практически идентичны.

Соответственно, сформированные под действием лазерных УКИ нанорешетки с периодом $\Lambda \sim 100-150$ нм на поверхности нанопористого стекла демонстрируют дифракционную модуляцию света в видимом диапазоне длин волн, а в синей области спектра (410–440 нм) образуют антиотражающее покрытие.

4. В заключение, впервые на поверхности нанопористого силикатного стекла фемтосекундными лазерными импульсами видимого диапазона варьируемой энергии записаны периодические ($\Lambda \sim 100-150$ нм) нанорешетки поверхностного рельефа. Формирование таких структур, перпендикулярных направлению поляризации излучения, связывается с возбуждением поверхностного плазмонного резонанса при плотности плазмы $\geq 7 \times 10^{21}$ см⁻³ и интерференцией поверхностных плазмонов с противоположными волновыми векторами. Анализ оптических свойств нанорешеток в видимом диапазоне демонстрирует антиотражающий эффект с уменьше-

нием соответствующего коэффициента отражения на 20–30 % в области 410–440 нм, ожидаемый для таких нанорешеток.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект # 20-71-10103).

1. E. Bricchi, J.D. Mills, P.G. Kazansky, and J.J. Baumberg, *Opt. Lett.* **27**(24), 2200 (2002).
2. M. Beresna, M. Gecevičius, P.G. Kazansky, and T. Gertus, *Appl. Phys. Lett.* **98**(20), 201101 (2011).
3. I.B. Sohn, H.K. Choi, Y.C. Noh, J. Kim, and M.S. Ahsan, *Appl. Surf. Sci.* **479**, 375 (2019).
4. M. Sakakura, Y. Lei, L. Wang, and P. G. Kazansky, *Light Sci. Appl.* **9**(1), 1 (2020).
5. S. Richter, M. Heinrich, S. Döring, A. Tünnermann, S. Nolte, and U. Peschel, *J. Laser Appl.* **24**(4), 042008 (2012).
6. W. Cai, A.R. Libertun, and R. Piestun, *Opt. Express* **14**(9), 3785 (2006).
7. J. Zhang, M. Gecevičius, M. Beresna, and P.G. Kazansky, *Phys. Rev. Lett.* **112**(3), 033901 (2014).
8. Y. Shimotsuma, M. Sakakura, P.G. Kazansky, M. Beresna, J. Qiu, K. Miura, and K. Hirao, *Adv. Mater.* **22**(36), 4039 (2010).
9. Y. Shimotsuma, P.G. Kazansky, J. Qiu, and K. Hirao, *Phys. Rev. Lett.* **91**(24), 247405 (2003).
10. K. Sugioka and Y. Cheng, *Light Sci. Appl.* **3**(4), e149 (2014).
11. B. Zhang, X. Liu, and J. Qiu, *J. Materiomics* **5**(1), 1 (2019).
12. Z. Lijing, R.A. Zakoldaev, M.M. Sergeev, and V.P. Veiko, *Nanomaterials* **10**(11), 2169 (2020).
13. Z. Lijing, R. A. Zakoldaev, M. M. Sergeev, A. B. Petrov, V. P. Veiko, and A. P. Alodjants, *Nanomaterials* **11**(1), 123 (2021).
14. V.P. Veiko, S.I. Kudryashov, M.M. Sergeev, R.A. Zakoldaev, P.A. Danilov, A.A. Ionin, T.V. Antropova, and I.N. Anfimova, *Laser Phys. Lett.* **13**(5), 055901 (2016).
15. P.A. Danilov, D.A. Zayarny, A.A. Ionin, S.I. Kudryashov, T.T.H. Nguyen, A.A. Rudenko, I.N. Saraeva, A.A. Kuchmizhak, O.B. Vitrik, and Yu.N. Kulchin, *JETP Lett.* **103**(8), 549 (2016).
16. J.E. Sipe, J.F. Young, J.S. Preston, and H.M. van Driel, *Phys. Rev. B* **27**(2), 1141 (1983).
17. S.I. Kudryashov, A.A. Nastulyavichus, I.N. Saraeva, A.A. Rudenko, D.A. Zayarny, and A.A. Ionin, *Appl. Surf. Sci.* **519**, 146204 (2020).
18. V. V. Klimov, *Nanoplasmonics*, CRC press, Boca-Raton (2014).
19. E.D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids*, Academic press, San Diego (1998).
20. R.H. Groeneveld, R. Sprik, and A. Lagendijk, *Phys. Rev. B* **51**(17), 11433 (1995).
21. S.I. Kudryashov, A.O. Levchenko, P.A. Danilov, N.A. Smirnov, A.A. Rudenko, N.N. Melnik, N.I. Busleev, and A.A. Ionin, *Appl. Phys. Lett.* **115**(7), 073102 (2019).
22. V.P. Korol'kov, A.A. Ionin, S.I. Kudryashov, L.V. Seleznev, D.V. Sinitsyn, R.V. Samsonov, A.I. Maslii, A. Zh. Medvedev, and B.G. Gol'denberg, *Quantum Electron.* **41**(4), 387 (2011).
23. A.A. Ionin, Y.M. Klimachev, A.Y. Kozlov, S.I. Kudryashov, A.E. Ligachev, S.V. Makarov, L.V. Seleznev, D.V. Sinitsyn, A.A. Rudenko, and R.A. Khmel'nitsky, *Appl. Phys. B* **111**(3), 419 (2013).