Письма в ЖЭТФ, том 105, вып. 11, с. 693 – 699 © 2017 г. 10 июня

Формирование нано- и микроструктур в тонкой прозрачной фоточувствительной пленке оксида меди (I) при фемтосекундном лазерном воздействии

*П. А. Данилов[+], Д. А. Заярный[+], А. А. Ионин[+], С. И. Кудряшов[+*1)], Е. П. Литовко[+×], Н. Н. Мельник[+], А. А. Руденко[+], И. Н. Сараева[+], С. Ф. Уманская[+*], Р. А. Хмельницкий[+]*

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

[*]*Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ, 115409 Москва, Россия*

[×]*Московский физико-технический институт (государственный университет), 141701 Долгопрудный, Россия*

Поступила в редакцию 10 апреля 2017 г.
После переработки 4 мая 2017 г.

Воздействие жесткофокусированного фемтосекундного лазерного излучения видимого диапазона на тонкую прозрачную нанокристаллическую пленку оксида меди (I) на стеклянной подложке в доабляционном режиме приводит не только к восстановлению ее сплошности путем перекристаллизации, но и, по-видимому, к восстановлению ионов меди до металлического коллоидного состояния путем однофотонного поглощения и последующего термохимического разложения (диспропорционирования). Частичная или сквозная абляция в области лазерного фокуса в пленке, а также ее доабляционная оптически-контрастная модификация из-за формирования коллоидных наночастиц меди или отжига (переплавления) материала позволяют потенциально использовать этот хорошо известный материал, взятый в тонкопленочной форме, как новую оптическую платформу для прямой записи метаповерхностей оптического и ИК-диапазонов, а также тонкопленочных сенсорных плазмонных или диэлектрических наноструктур.

DOI: 10.7868/S0370274X1711008X

1. В последние годы на смену традиционным объемным прозрачным диэлектрическим оптическим элементам, в которых набег фазы осуществляется по толщине элемента, активно предлагаются искусственные планарные, оптически-прозрачные тонкопленочные (в один субмикронный слой) наноструктурные металл-диэлектрические или исключительно диэлектрические метаповерхности [1–3], изменяющие фазу волны скачком в резонансных условиях и демонстрирующие эффекты преобразования поляризации (линейная в круговую и наоборот), полного пропускания и отражения света, мелкомасштабной фокусировки и др. [1–9]. В первом случае, метаповерхности формируются в виде регулярных анизотропных массивов из единичных металлических и диэлектрических наноэлементов (мета-атомов, например – наностержней серебра и нитрида кремния [4]), взятых с определенным соотношением их субволновых толщин. Во втором случае, диэлектрические метаповерхности обычно представляют собой регулярные решетки резонансных субволновых диэлектрических наночастиц [2, 8] или субволновых отожженых участков аморфной/кристаллической пленки (phase-change material, PCM) с хорошим фазовым контрастом [3, 9]. При этом, несмотря на то, что метаповерхности оптического и ИК-диапазонов уже успешно использованы в прототипах некоторых оптических устройств [10–12] в виде единичных лабораторных микромасштабных структур – фактически, на уровне иллюстрации modus operandi, их более широкое применение в перспективе может быть ограничено высокой стоимостью, трудоемкостью и экологическими условиями фабрикации в рамках современных технологий лазерной, электронной или ионной нанолитографии [1–12]. Поэтому, ввиду очевидной перспективности планарной оптики на базе метаповерхностей для создания ультракомпактных и многофункциональных оптоэлектронных устройств большое фундаментальное значение и практический интерес представляют разработка новых физических принципов и самих фоточувствительных материалов (так называемых оптических платформ) для высокопроизводительной и гибкой фабрикации различных – металл-

1)e-mail: sikudr@lebedev.ru

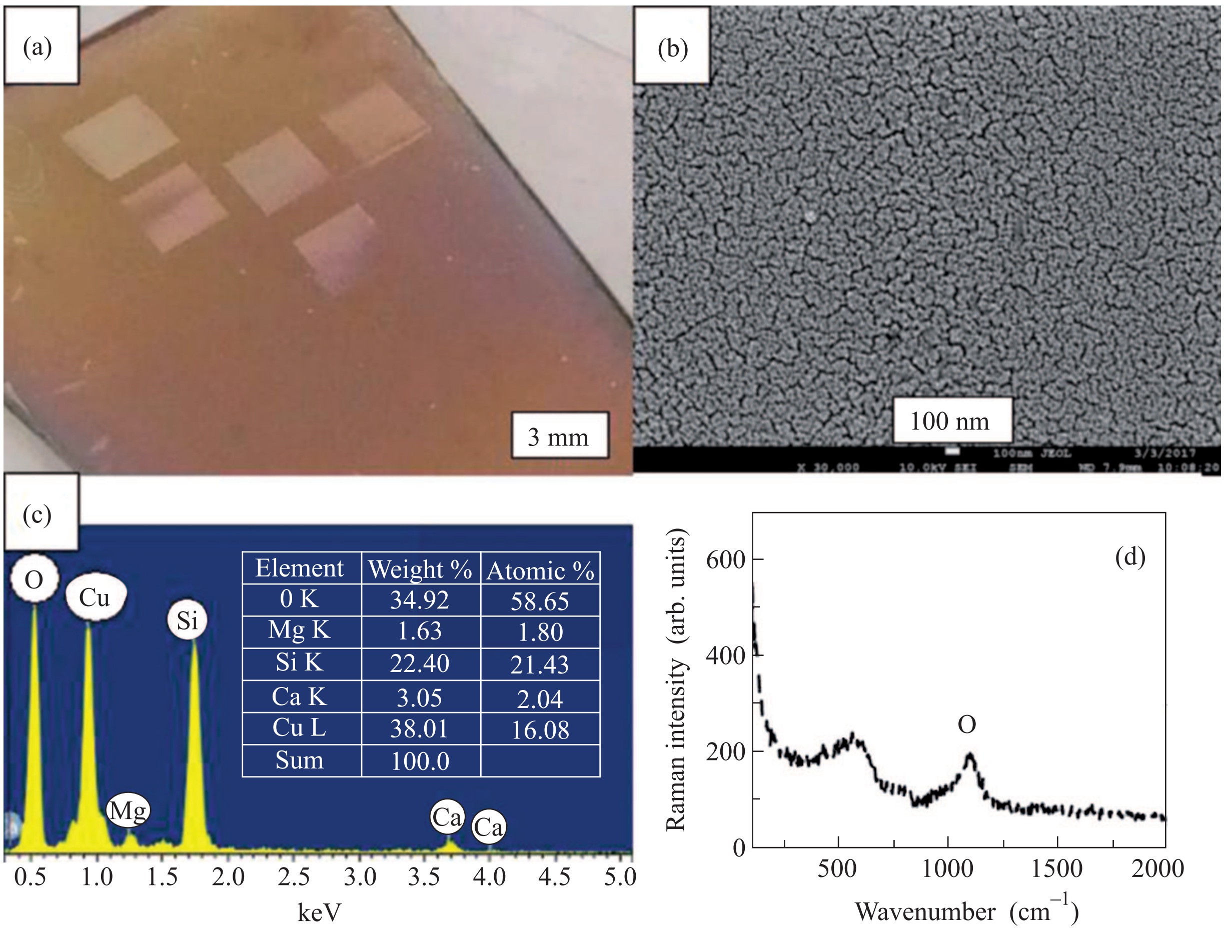

Рис. 1 (Цветной онлайн). Оптический (a) и СЭМ (b) снимки поверхности пленки оксида меди. (c) – Данные ЭДРС-анализа – спектр и таблица содержания элементов, (d) КРС-спектр пленки оксида меди, где метка O обозначает полосу обертонов

диэлектрических и диэлектрических – метаповерхностей.

В качестве одного из возможных новых вариантов нанофабрикации метаповерхностей, на наш взгляд, может выступать метод фемтосекундной лазерной записи изображений из металлических коллоидов внутри объемных стекол [13–15], который до сих пор не нашел существенного применения, кроме декоративного (запись объемных цветовых изображений, аналогичных витражам). Механизм процесса записи связывался преимущественно с фото-индуцированным восстановлением легирующих ионов плазмонных металлов (серебра, золота, меди) в стеклах до металлического и агрегированного (кластерного) состояний в результате захвата заряда свободных носителей [13–15]. По сравнению с объемными стеклами с достаточно сложным процессом легирования, в качестве тонкопленочного фоточувствительного материала ввиду простоты его реактивного (путем окисления атомов меди в кислороде) газофазного напыления интересно и удобно выбрать оксид меди (I), который также может при нагревании или под давлением претерпевать обратимую реакцию диспропорционирования вида [16]:

$$Cu_2O \rightarrow CuO + Cu, \qquad (1)$$

с выделением атомов меди, которые, по аналогии с объемными стеклами [13–15], при условиях неравновесной закалки могут формировать металлические коллоиды с наноплазмонными свойствами. Кроме того, оксид меди (I) является традиционным материалом для исследования экситонов и гибридных экситон-поляритонов [17], а в последнее время также успешно использовался для поверхностно-усиленной спектроскопии [18, 19]. Указанные выше возможности, а также дополнительные возможности разнопланового легирования оксида меди (I) на стадии напыления и впоследствии введения разных наполнителей (красителей, наночастиц нелинейных материалов) в поры его тонкой пленки позволяют потенциально рассматривать этот хорошо известный материал в тонкопленочной форме как новую оптическую платформу для формирования и интеграции плазмонных, диэлектрических и других структур нанофотоники.

В настоящей работе исследованы возможности и механизмы фемтосекундной лазерной модификации тонкой прозрачной пленки оксида меди (I) при варьировании плотности энергии лазерного излучения, в том числе – возможности формирования (записи) плазмонных и диэлектрических структур.

2. В наших исследованиях осаждение пленок проводились на свежих образцах коммерческих предметных стекол из силикатного стекла марки К-8, дополнительно очищенных обработкой в ультразвуковой ванне DR-LQ13 в растворе поверхностно-активного вещества WeberMS в течение 5 мин и предварительной плазменной очисткой в установке магнетронного напыления SC7620 (Quorum Technologies). Напыление происходило в течение 180 с в атмосфере аргона (давление ≈ 20 Па, остаточное давление воздуха ≈ 2 Па) путем магнетронного распыления медной фольги, предварительно очищенной путем кратковременного распыления. Полученная пленка толщиной около $h \approx 0.2$ мкм визуально имела характерную для оксида меди (I) окраску – красно-коричневую в отражении и зеленую в пропускании, а также островковую нанокристаллическую структуру (рис. 1a, b), установленную при помощи сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JEOL 7001F. Оксидный характер пленки при магнетронном распылении медной мишени в присутствии остаточного давления воздуха подтверждался путем энергодисперсионного рентгено-спектрального химического микроанализа (ЭДРС) с использованием модуля INCA (Oxford Instruments) электронного микроскопа (см. рис. 1c) и комбинационного рассеяния света при возбуждающей длине волны 488 нм КРС-микроскопа U-1000 (Jobyin Yvon) (см. рис. 1d). В частности, в КРС-спектре были обнаружены общие характеристические полосы закиси меди (I) Cu_2O в районе 600–650 см$^{-1}$ [20].

Лазерное облучение свежих участков пленки осуществлялись на стенде для лазерного нано/микроструктурирования [21] с использованием одиночных фемтосекундных импульсов второй гармоники волоконной лазерной установки Satsuma (Amplitude Systemes) с активной средой, легированной ионами иттербия: длина волны второй гармоники – 515 нм, длительность на полувысоте – 200 фс, максимальная энергия в импульсе – 4 мкДж в TEM$_{00}$-моде, частота следования импульсов – 0–2 МГц. Лазерное излучение через делительное зеркало с пропусканием 50 % фокусировалось на поверхность образца в воздухе через объектив микроскопа с умеренной числовой апертурой $\mathrm{NA} = 0.25$ в пятно с $1/e$-радиусом по интенсивности $R_{1/e} \approx 2.2$ мкм. Образцы размещали на трехкоординатной моторизированной трансляционной платформе с минимальным шагом 150 нм и перемещались от импульса к импульсу. Визуализацию рельефа облученной поверхности пленок проводились методом СЭМ. Спектры пропускания пленки на стеклянной подложке – до и после лазерного облучения – снимались в диапазоне 500–1200 нм с помощью многофункционального спектрометра Vertex V-70 (Bruker).

3. Одноимпульсное лазерное воздействие на поверхность тонкой оксидной пленки толщиной в диапазоне пиковой (в центре фокального пятна) плотности энергии $F_0 \approx 0.04-7$ Дж/см^2 приводит к образованию сквозных – до стеклянной подложки – кратеров с полным удалением пленки (рис. 2a). По мере роста плотности энергии кратер монотонно увеличивается в размерах (см. рис. 2b) – в частности, в диапазоне до 3.4 Дж/см^2 квадрат радиуса кратера хорошо аппроксимируется линейной зависимостью в координатах $R^2 - \ln E$ с угловым наклоном $R^2_{\mathrm{ABL}} \approx 5.2 \pm 0.2$ мкм^2, так что эффективный радиус абляции $R^2_{\mathrm{ABL}} \approx 2.2 \pm 0.1$ мкм^2 отлично согласуется с расчетным и экспериментально подтвержденным значением $1/e$-радиуса фокального пятна $R_{1/e} \approx 2.1$ мкм [21]. Совпадение значений эффективного радиуса абляции и лазерной фокусировки указывает на линейный ($\propto F_0$) процесс вложения энергии лазерного излучения в данный диэлектрический материал (в противном случае для гауссовых пучков $R_{\mathrm{ABL}} \propto R_{1/e}/\sqrt{k}$, где k – степень нелинейности фотопроцесса [22]). Пороговое значение плотности энергии для процесса абляции составляет $F_{\mathrm{ABL}} \approx \approx 0.064$ Дж/см^2, что на длине волны 515 нм с учетом коэффициента поглощения оксида меди (I) ($\alpha \approx \approx 1 \cdot 10^5$ см$^{-1}$) и коэффициента зеркального отражения пленки $R \approx 0.25$ для табулированных постоянных $n(0.5\,\text{мкм}) \approx 3.12$ и $k(0.5\,\text{мкм}) \approx 0.35$ [23] (для сравнения, экспериментально измеренное для оптически тонкой пленки значение составляет ≈ 0.2) обеспечивает объемную плотность энергии в пленке

$$\varepsilon \approx (1 - R)\alpha F_{\mathrm{ABL}} V_{\mathrm{M}}, \qquad (2)$$

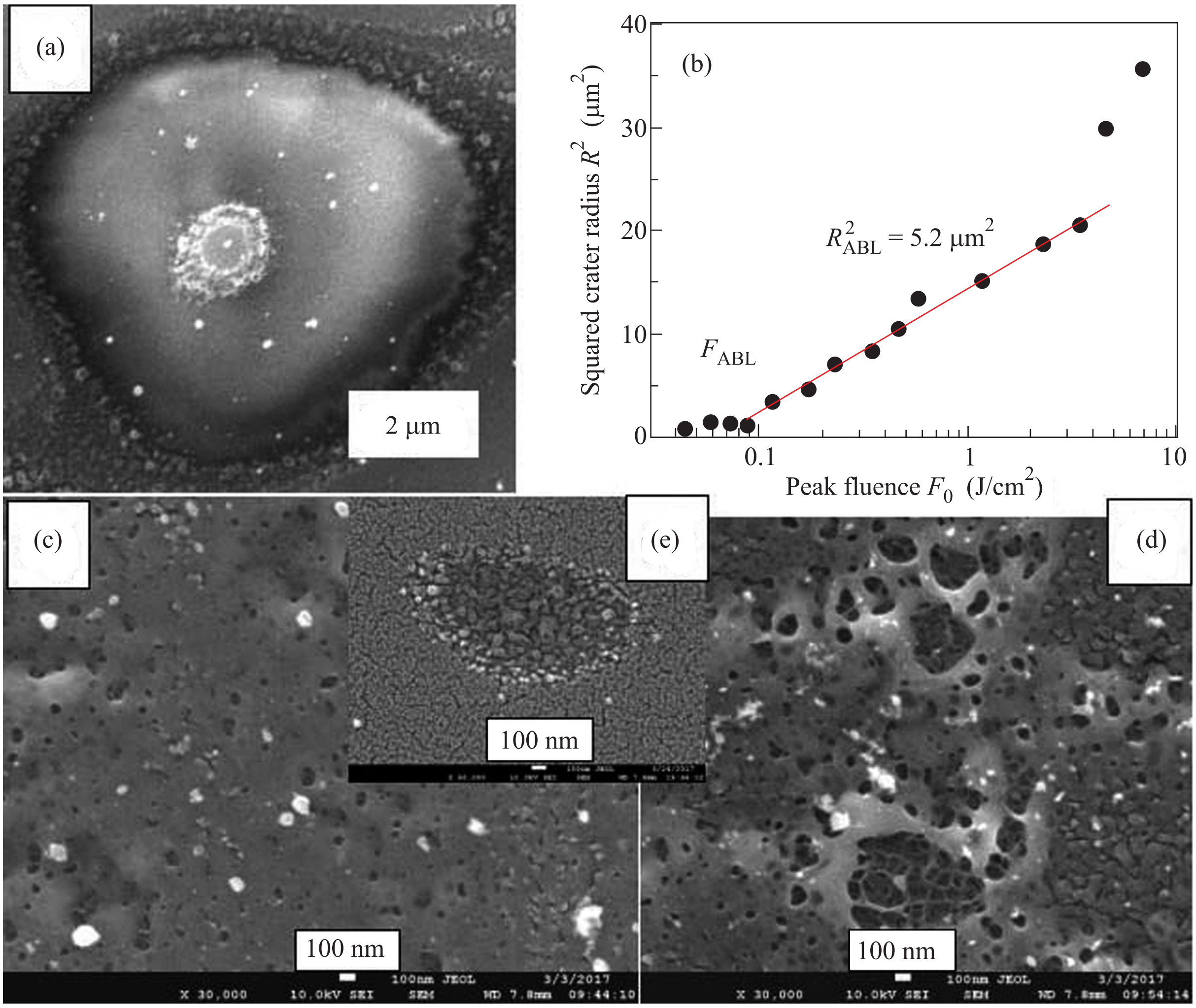

Рис. 2. (Цветной онлайн) (a) – СЭМ-снимок сквозного абляционного кратера на поверхности пленки оксида меди. (b) – Зависимость $R^2 - \ln F_0$ с угловым наклоном R^2_{ABL} и порогом FABL. СЭМ-снимки области переплава (c), вспенивания (d) и частичного оплавления/отжига (e) нанозернистой структуры пленки

на уровне $\varepsilon \approx (1.1{-}1.2) \cdot 10^5$ Дж/моль (для молярного объема оксида меди (I) $V_{\mathrm{M}} \approx 24\,\text{см}^3$/моль). Эта величина соответствует энтальпии расплава оксида меди (I) $\approx 0.95 \cdot 10^5$ Дж/моль при температуре плавления $1.2 \cdot 10^3\,^\circ$C, далее нагретого и разлагающегося при температуре выше $1.8 \cdot 10^3\,^\circ$C при достижении энтальпии $\approx 1.1 \cdot 10^5$ Дж/моль [24]. СЭМ-визуализация высокого разрешения для областей лазерного воздействия вблизи – чуть ниже – порога абляции подтверждает наличие тепловых эффектов переплавления/отверждения пленки (см. рис. 2c, e) в силу агрегации островковой структуры (см. рис. 1b), а также следами образования пузырей при распаде метастабильной расплавленной пленки или ее термическом разложении при температуре выше $1.8 \cdot 10^3\,^\circ$C (см. рис. 2d).

Наномасштабная детализация областей оплавления и вспенивания путем химического микроанализа методом ЭДРС при низких энергиях электронного пучка (≤ 5 кэВ), эффективно возбуждающего рентгеновскую флуоресценцию в пленке и практически не затрагивающего подложку, показывает, что даже при распаде сплошности пленки ее средний химический состав сохраняется близким к $\mathrm{Cu_2O}$ с антикорреляцией областей, обогащенных медью (нанокапли) и кислородом (рис. 3a). Однако, сами нанокапли переплавленного материала имеют состав – с учетом эффекта силикатной подложки – близкий к CuO (см. рис. 3b), что в совокупности указывает на диспропорционирование $\mathrm{Cu_2O}$ согласно уравнению (1). Поэтому можно предположить, что возможные коллоидные частицы либо не разрешаются при ЭДРС-

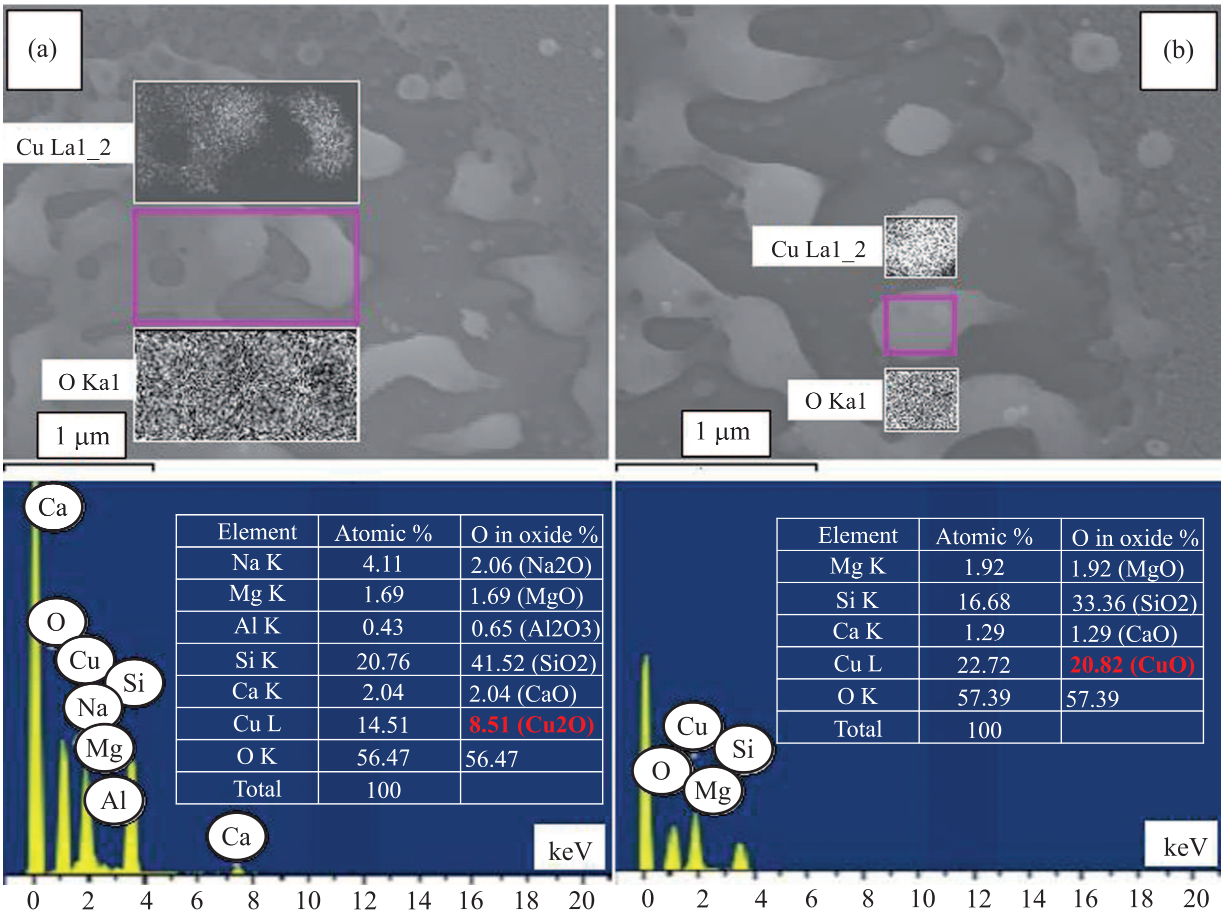

Рис. 3. (Цветной онлайн) СЭМ-снимки области переплавления и распада пленки с областями ЭДРС-анализа и соответствующими яркостными картами элементов по линиям меди Cu Lα1_2 и кислорода O Kα1 (a, b), ЭДРС-спектрами и таблицами содержания элементов (c, d) для участка, включающего несколько капель (a) и отдельную каплю (b). Стехиометрия оксида меди (в таблице) в обоих случаях рассчитана для стехиометрических оксидов других элементов

анализе, либо их сигналы как выбросы подавляются фильтрами программного обеспечения.

Вместе с тем, измерения оптического пропускания в диапазоне 500–900 нм также позволяют надежно зарегистрировать наличие в обработанной пленке коллоидных наночастиц меди (см. рис. 4). В частности, спектральные исследования коэффициента пропускания больших областей пленки (см. рис. 1a), обработанных в суб-абляционном режиме многоимпульсного ($N = 4$ импульса в точку) воздействия, показывают увеличение контраста минимума коэффициента пропускания в области 660–680 нм (см. рис. 4), который в меньшей степени проявляется и в исходной тонкой пленке ($h \approx 0.2$ мкм) и связан в значительной степени с интерференцией излучения в пленке (для обоих оксидов Cu_2O и CuO показатель преломления ≈ 2.8–2.9 [23]). Однако предполагаемое – с учетом сделанных выше оценок термо-химического разложения/диспропорционирования расплава оксида меди (I) до металлического состояния и данных ЭДРС-анализа переплавленных областей (см. рис. 3) – появление минимума коэффициента пропускания ввиду усиленного поглощения/рассеяния (экстинкции) медных наночастиц в области их локализованного плазмонного резонанса в данных спектрах надежно не идентифицируется, по-видимому, ввиду небольшой толщины пленки и невысокой степени протекания реакции диспропорционирования или даже ее обратимости в данных условиях.

Вместе с тем, поскольку в литературе существуют достаточно противоречивые сведения о спектральном положении такого резонанса для медных наночастиц (550–700 нм) [15, 25–27] – в том числе, возможно, в связи с его “красным” спектральным сдвигом в диэлектрических матрицах [28], в данной работе медные наночастицы были специально приготовлены для спектрального анализа в виде коллоидного раствора методом наносекундной лазерной

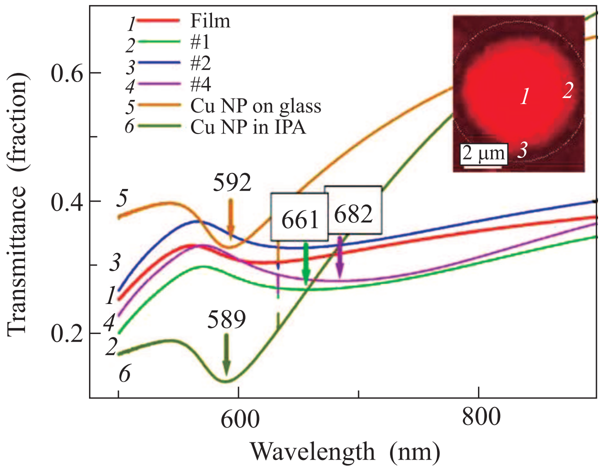

Рис. 4. (Цветной онлайн) Спектры коэффициента пропускания для пленки оксида меди (кривая *1*), обработанных областей на пленке (кривые *2*–*4*), $F_0 \approx 36$, 30 и 33 мДж/см^2 для $N = 4$, пленки из медных наночастиц на стеклянной подложке (кривая *5*) и коллоидного раствора медных наночастиц в изопропиловом спирте (кривая *6*). Стрелки с цифрами показывают положение плазмонного резонанса наночастиц для кривых *5*, *6* и минимума коэффициента пропускания для кривых *2*, *4*. Вставка: микро-снимок сквозного кратера (1), его периферии с частичным пороговым удалением/модификацией пленки (2) и внешнего темного кольца с минимумом пропускания (3, оттенено снаружи белым пунктирным кольцом) в проходящем красном свете

абляции твердой медной мишени в жидкости [29]. В качестве растворителя для коллоида был выбран изопропиловый спирт – во избежание существенного окисления наночастиц в более агрессивных жидких окислителях, например, в воде, а с другой стороны, во избежание науглероживания наночастиц в бескислородных органических растворителях. Спектры коэффициента пропускания в видимой области были сняты как непосредственно для полученного коллоидного раствора (см. рис. 4), так и для медных наночастиц, высаженных из него методом накапывания/высушивания на аналогичную стеклянную подложку. Положение минимума коэффициента пропускания в области локализованного плазмонного резонанса для медных наночастиц абляционного происхождения в воздухе (показатель преломления ≈ 1) на поверхности стеклянной подложки соответствует ≈ 592 нм, тогда как в спирте (показатель преломления ≈ 1.4 [30]) – ≈ 589 нм (см. рис. 4). С учетом эффекта диэлектрического окружения [28] ожидается, что для медных наночастиц, возникающих при фемтосекундном термохимическом разложении внутри оксидной пленки, положение резонанса будет несколько смещено в “красную” область (> 600 нм) по отношению к резонансу медных наночастиц в растворе или на стекле. Действительно, в проходящем красном свете микроснимки кратера и его периферии показывают в узкой области вне кратера присутствие темного кольца (см. рис. 4, вставку), соответствующего минимуму пропускания в данной спектральной области, что также можно связать с формированием таких коллоидных частиц.

4. Таким образом, в настоящей работе исследованы некоторые возможности формирований абляционных и неабляционных – с изменением фазового (переплавление/отжиг) или химического (формирование коллоидных наночастиц меди) состояний – нано- и микроструктур в тонкой прозрачной пленке оксида меди (I) на стеклянной подложке в результате однофотонного поглощения фемтосекундного лазерного излучения, намеренно сфокусированного нами микрообъективом с умеренной числовой апертурой NA = 0.25 для возможности не только электронно-, но и оптико-микроскопических исследований. Некоторые из таких структур были записаны позднее с использованием более жесткой фокусировки (NA = 0.65) и будут представлены в последующих работах. В совокупности, указанные возможности позволяют потенциально рассматривать этот материал в виде тонкой пленки как новую оптическую платформу для прямой записи метаповерхностей оптического и ИК-диапазонов, а также тонкопленочных сенсорных плазмонных или диэлектрических наноструктур.

Работа поддержана Российским научным фондом (проект # 15-19-00208). Химический микро-анализ выполнен С.И.К. в рамках Программы повышения конкурентоспособности НИЯУ МИФИ.

1. P. Genevet, F. Capasso, F. Aieta, M. Khorasaninejad, and R. Devlin, Optica **4**, 139 (2017).
2. A. I. Kuznetsov, A. E. Miroshnichenko, M. L. Brongersma, Y. S. Kivshar, and B. Luk’yanchuk, Science **354**, 2472 (2016).
3. A. Karvounis, B. Gholipour, K. F. MacDonald, and N. I. Zheludev, Appl. Phys. Lett. **109**, 051103 (2016).
4. R. Maas, J. Parsons, N. Engheta, and A. Polman, Nature Photonics **7**, 907 (2013).
5. S. Zhang, M.-H. Kim, F. Aieta, A. She, T. Mansuripur, I. Gabay, M. Khorasaninejad, D. Rousso, X. Wang, M. Troccoli, N. Yu, and F. Capasso, Opt. Exp. **24**, 18024 (2016).
6. S. Zhang, M.-H. Kim, F. Aieta, A. She, T. Mansuripur, I. Gabay, M. Khorasaninejad, D. Rouss, X. Wang,

M. Troccoli, N. Yu, and F. Capasso, Opt. Exp. **24**, 18024 (2016).

7. S. Guo, F. Sun, and S. He, JOSA B **33**, 1847 (2016).
8. Y. F. Yu, A. Y. Zhu, R. Paniagua-Dominguez, Y. H. Fu, B. Luk'yanchuk, and A. I. Kuznetsov, Las. Phot. Rev. **9**, 412 (2015).
9. Q. Wang, E. T. Rogers, B. Gholipour, C. M. Wang, G. Yuan, J. Teng, and N. I. Zheludev, Nature Photonics **10**, 60 (2016).
10. A. Y. Zhu, W.-T. Chen, M. Khorasaninejad, J. Oh, A. Zaidi, I. Mishra, R. C. Devlin, and F. Capasso, Appl. Phys. Lett. Photonics **2**, 036103 (2017).
11. W. T. Chen, A. Y. Zhu, M. Khorasaninejad, Z. Shi, V. Sanjeev, and F. Capasso, Nano Lett. (2017), DOI: 10.1021/acs.nanolett.7b00717. [Epub ahead of print].
12. M. Khorasaninejad, W. T. Chen, A. Y. Zhu, J. Oh, R. C. Devlin, C. Roques-Carmes, I. Mishra, and F. Capasso, IEEE J. Select. Topics in Quantum Electronics **23**, 1 (2017).
13. J. Qiu, M. Shirai, T. Nakaya, J. Si, X. Jiang, C. Zhu, and K. Hirao, Appl. Phys. Lett. **81**, 3040 (2002).
14. N. Marquestaut, Y. Petit, A. Royon, P. Mounaix, T. Cardinal, and L. Canioni, Adv. Func. Mater. **24**, 5824 (2014).
15. J. M. P. Almeida, V. Tribuzi, R. D. Fonseca, A. J. G. Otuka, P. H. D. Ferreira, V. R. Mastelaro, P. Brajato, A. C. Hernandes, A. Dev, T. Voss, D. S. Correa, and C. R. Mendonca, Opt. Mater. **35**, 2643 (2013).
16. И. Т. Белаш, Г. И. Пересада, Е. Г. Понятовский, Неорг. Матер. **13**, 666 (1977).
17. P. Yu and M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*, Springer-Verlag, Berlin (1996).
18. C. Qiu, L. Zhang, H. Wang, and C. Jiang, J. Phys. Chem. Lett. **3**, 651 (2012).
19. L. Jiang, T. You, P. Yin, Y. Shang, D. Zhang, L. Guo, and S. Yang, Nanoscale **5**, 2784 (2013).
20. Y. S. Gong, C. Lee, and C. K. Yang, J. Appl. Phys. **77**, 5422 (1995).
21. П. А. Данилов, Д. А. Заярный, А. А. Ионин, С. И. Кудряшов, Ч. Т. Х. Нгуен, А. А. Руденко, И. Н. Сараева, А. А. Кучмижак, О. Б. Витрик, Ю. Н. Кульчин, Письма в ЖЭТФ **103**, 617 (2016).
22. Д. А. Заярный, А. А. Ионин, С. И. Кудряшов, И. Н. Сараева, Е. Д. Старцева, Р. А. Хмельницкий, Письма в ЖЭТФ **103**, 350 (2016).
23. *Handbook of Optical Constants of Solids*, ed. by E. D. Palik, Academic Press, Orlando (1998).
24. И. С. Григорьев, Е. З. Мейлихов, *Физические величины*, Энергоатомиздат, М. (1991).
25. J.-Y. Bigot, J.-C. Merle, O. Cregut, and A. Daunois, Phys. Rev. Lett. **75**, 4702 (1995).
26. G. H. Chan, J. Zhao, E. M. Hicks, G. C. Schatz, and R. P. Van Duyne, Nano Lett. **7**, 1947 (2007).
27. P. K. Khanna, S. Gaikwad, P. V. Adhyapak, N. Singh, and R. Marimuthu, Mater. Lett. **61**, 4711 (2007).
28. V. Myroshnychenko, J. Rodríguez-Fernández, I. Pastoriza-Santos, A. M. Funston, C. Novo, P. Mulvaney, L. M. Liz-Marzan, and F. J. G. de Abajo, Chem. Soc. Rev. **37**, 1792 (2008).
29. P. A. Danilov, A. A. Ionin, S. I. Kudryashov, A. A. Rudenko, I. N. Saraeva, and D. A. Zayarny, Las. Phys. Lett. **14**, 056001 (2017).
30. В. М. Золотарев, В. Н. Морозов, Е. В. Смирнова, *Оптические постоянные природных и технических сред*, Химия, Ленинград (1984).