Письма в ЖЭТФ, том 109, вып. 5, с. 294 – 300

Физико-химические механизмы наноструктурирования стекла фемтосекундными лазерными импульсами с использованием селективного травления

А. М. Шахов[1]), *А. А. Астафьев, В. А. Надточенко*

Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 16 ноября 2018 г.
После переработки 23 ноября 2018 г.
Принята к публикации 26 декабря 2018 г.

Представлено исследование процессов при наноструктурировании стекла под действием одиночных жестко сфокусированных фемтосекундных лазерных импульсов с использованием селективного химического травления в растворе щелочи. Продемонстрировано создание структур с шириной до 50 нм, выявлена зависимость морфологии и размеров получаемых структур от параметров лазерного излучения и времени травления. Измерения флуоресценции стекла при варьировании поляризации и энергии лазерного импульса в широких пределах позволили обнаружить характер процессов нелинейного поглощения в образце. Полученные данные проливают свет на физико-химические процессы в стекле, приводящие к селективному химическому травлению, и демонстрируют преимущества данного метода над методом простой лазерной обработки стекла для создания сложных структур с субдифракционным разрешением.

DOI: 10.1134/S0370274X19050035

Создание двухмерных и трехмерных структур контролируемой геометрии в твердых материалах представляет непосредственный интерес для нанотехнологий и микроэлектроники, позволяя получать материалы с принципиально новыми свойствами для применения в сверхточных устройствах. Использование сверхкоротких лазерных импульсов для целей структурирования материалов представляет большой научный интерес, так как позволяет создавать структуры с нанометровым разрешением в оптически прозрачных твердых и полимерных материалах [1–3] и открывает возможности по созданию сложных микрофлюидных систем [4]. Для задач, включающих структурирование стекла, может быть применена технология селективного лазерного травления в щелочи, которая основана на большей скорости травления обработанных лазером участков стекла, позволяющая с большой эффективностью создавать объемные сложные структуры [5]. Эта технология используется как для получения каналов сложной геометрии в стекле [6, 7], так и для сенсорных устройств с интегрированными оптическими микрорезонаторами для измерений оптическими методами [8], а также для субдифракционного структурирования поверхности стекла [9]. Последний метод является наиболее перспективным направлением, так как позволяет улучшить разрешение за счет одновременного применения эффектов нелинейного поглощения лазерных импульсов в материале и селективного химического травления. Применение стеклянных микросфер, работающих как микролинзы при освещении лазером и фокусирующих излучение в область субдифракционного размера, позволяет дополнительно расширить метод фемтосекундного лазерного структурирования материалов с селективным химическим травлением. Было продемонстрировано разрешение, достигающее 70 нм для стекла для структур произвольной геометрии [10]. В работах [9, 10] ограниченное внимание было уделено исследованию физико-химических основ структурирования в ближнем поле микрочастиц, а также не было продемонстрировано создание крупномасштабных структур сложной геометрии с применением технологии субдифракционного структурирования материала. Вопросы, связанные с возможностью применения селективного химического травления и спектральной модуляции фемтосекундных импульсов, также не были рассмотрены.

В данной работе подробно исследуются физико-химические механизмы образования субдифракционных структур на поверхности боросиликатного стекла, созданных с использованием нелинейного поглощения фемтосекундных лазерных импульсов и селективного лазерного травления стекла. Демонстри-

[1])e-mail: physics2007@yandex.ru

руется зависимость глубины и ширины структур, получаемых на поверхности стекла, от плотности энергии фемтосекундных импульсов, а также от времени травления в разогретом растворе KOH. Полученные результаты позволяют сделать фундаментальные выводы об особенностях и механизмах субдифракционного структурирования стекла.

На поверхности боросиликатного покровного стекла (Menzel Glaser, 18 × 18 мм) создавались структуры при воздействии одиночными усиленными фемтосекундными импульсами (рис. 1). Фемтосекундные импульсы, длительностью 30 фс

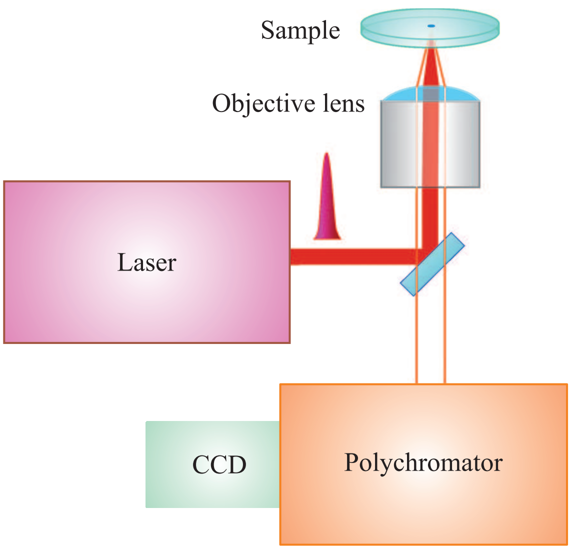

Рис. 1. (Цветной онлайн) Схема установки по структурированию стекла и анализу флуоресценции

с частотой повторения 80 МГц и средней мощностью 2 Вт из Ti:Sapphire генератора (Tsunami, Spectra-Physics), накачиваемого зеленым непрерывным Nd:YVO_4 лазером на длине волны 532 нм (Millennia Prime 6sJ, Spectra-Physics), заводились в ячейку Поккельса (в составе селектора импульсов Avesta OG8/50, контраст $>1000:1$), которая управлялась по внешнему сигналу с частотой до 1 кГц и позволяла воздействовать на образец одиночными лазерными импульсами. Экстракция одиночных лазерных импульсов производилась за счет приложения короткого (4–5 нс на полувысоте) высоковольтного импульса к ячейке Поккельса. Далее лазерный пучок заводился в самодельный 4-х проходной усилитель, позволяющий получать импульсы с энергией до 10 мкДж на выходе. Задержка высоковольтного импульса на ячейке Поккельса настраивалась с помощью фотоэлектронного умножителя (ФЭУ), регистрирующего одиночные лазерные импульсы после усилителя. Подстройка производилась так, чтобы лазерный импульс имел максимальную амплитуду при отсутствии импульсов-сателлитов на частоте фемтосекундного осциллятора, чем гарантировался чистый одноимпульсный режим воздействия на стекло.

Призменный компрессор (SF-11) на выходе из усилителя использовался для компенсации дисперсии групповой скорости света в оптических элементах и подстраивался для полной компенсации дисперсии и получения длительности лазерных импульсов 30 фс в фокусе объектива. Далее пучок проходил через поляризационный аттенюатор мощности, состоящий из полуволновой пластины и поляризационного куба, и заводился в инвертированный исследовательский микроскоп Olympus IX71 через диэлектрический фильтр FESH0750 (Thorlabs), установленный под углом 45°. Отраженный от фильтра пучок далее попадал в масляно-иммерсионный объектив микроскопа $100\times1.4NA$ (Olympus) и фокусировался на поверхность стекла, противоположную объективу. При этом пучок расширялся перед объективом так, чтобы он полностью заполнял его входную апертуру (8 мм) и фокусировался в дифракционно-ограниченную перетяжку. Диаметр перетяжки $D_0 = 2w_0 = 1.22\lambda/NA = 700$ нм, а длина перетяжки $l = D_0(3 - 2\cos\alpha - \cos 2\alpha)^{1/2}/(1-\cos\alpha)$, где $\alpha = \arcsin(NA/n)$, $n = 1.51$ – показатель преломления стекла, для $NA = 1.4$ имеем $\alpha = 68°$ и $l = 1930$ нм [11]. Люминесценция стекла при возбуждении одиночными фемтосекундными импульсами собиралась тем же объективом и проходила через фильтр FESH0750, который пропускал диапазон от 390 до 750 нм. Далее люминесценция попадала в систему регистрации, состоящую из полихроматора (Acton SP300i) и спектроскопической камеры Princeton Instruments PI-MAX 2, работающей в стробоскопическом режиме синхронно с лазерными импульсами. Решетка полихроматора и камера были настроены так, что на матрице регистрировался диапазон от 400 до 700 нм, чтобы полностью исключить возможную засветку от возбуждающих люминесценцию фемтосекундных импульсов. Также сбор флуоресценции производился в новой точке на поверхности стекла для каждого последующего импульса, чтобы исключить действие выцветания и изменения морфологии поверхности образца. В итоге регистрировался накопленный интегральный сигнал люминесценции, попадающий на матрицу камеры.

После воздействия на образец одиночными фемтосекундными импульсами, образец помещался в 1М раствор KOH и травился при температуре 100 °C.

Для исследования зависимости ширины и глубины наноструктур на поверхности стекла один и тот же образец сканировался с помощью атомно-силовой головки (АСМ) с разрешением до 10 нм после обработки фемтосекундным лазером до обработки в щелочи. Далее сканирование поверхности образца проводились каждый раз после последовательных циклов травления длительностью 3, 3, 6, 12 и 24 мин в щелочи, таким образом, максимальное время травления составляло 48 мин.

В результате воздействия фемтосекундных лазерных импульсов, сфокусированных объективом на поверхность стекла, образовывались структуры, которые были представлены либо кратерами сложной формы, либо приподнятыми над поверхностью вздутиями – свеллингом (рис. 2a). На рисунке 3a приведена зависимость ширины структур на поверхности стекла от времени травления образца в растворе КОН для разных плотностей энергии в лазерном импульсе (флюенса). Ширина оценивалась как среднее

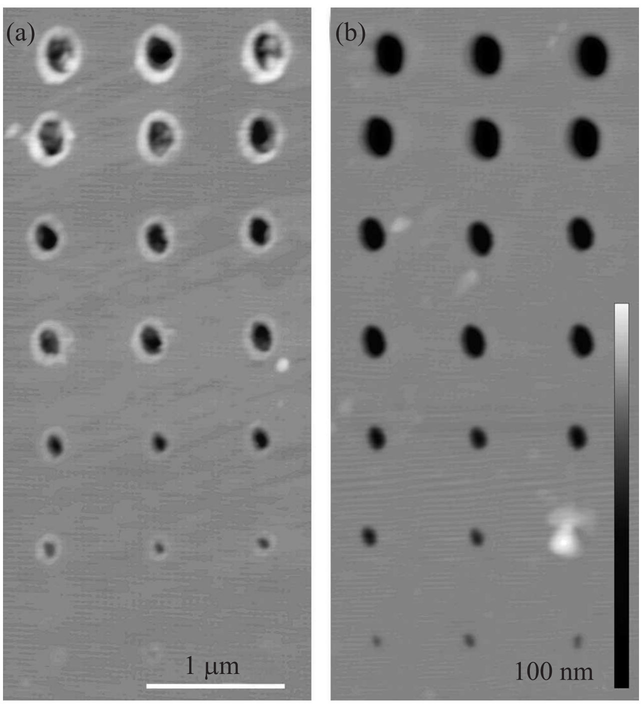

Рис. 2. АСМ изображения массивов из кратеров на поверхности боросиликатного стекла: (a) – после воздействия одиночными лазерными импульсами с разной энергией до травления; (b) – после дополнительного химического травления в КОН (10 мин). Флюенс возрастал снизу вверх от 1.5 до 3 Дж/см^2 и наблюдался рост глубины и ширины кратеров наряду с образованием более заметного окаймления. Полный размер цветовой шкалы, отображающей глубину структур, составляет 100 нм

значение ширины структуры на полувысоте. На рисунке 3b представлена аналогичная зависимость глубины структур от времени травления образца в щелочи. Образование структур на поверхности стекла носило пороговый эффект, что проявлялось в отсутствии видимых изменений морфологии поверхности стекла при плотности энергии в фокальной плоскости ниже определенного значения. В данном случае пороговое значение флюенса в жестко сфокусированном одиночном фемтосекундном импульсе составляло около 1.3 Дж/см^2.

Вследствие взаимодействия со стеклом лазерного импульса, имеющего флюенс немного выше порогового, на поверхности образца появлялось вздутие – так называемый свеллинг поверхности (рис. 3c). Свеллинг, как правило, не изменял исходную шероховатость поверхности и был представлен симметричными выпуклыми структурами на поверхности без видимых на АСМ трещин (рис. 2a). Далее, по мере увеличения плотности энергии, в центре вздутия возникало углубление, которое росло в глубину и ширину, приводя к образованию кратера с заметно приподнятыми над поверхностью краями (рис. 2a, 3d). Такая форма кратера обусловлена выбросом вещества (абляцией), при этом видимые трещины на поверхности стекла не детектировались АСМ. Изначальная ширина структур на полувысоте, образованных при воздействии лазера без травления, была заметно больше ширины структур, подвергшихся минимальному травлению в щелочи. Этот результат объясняется сложным профилем абляционных кратеров на поверхности стекла после лазерного воздействия, имеющих внешнюю выпуклую кайму (рис. 2a). Обработка стекла в щелочи приводила к достаточно быстрому стравливанию как вздутий (свеллинга) на поверхности образца, так и края кратера для случая воздействия лазерного импульса с большей энергией и последующему увеличению глубины кратера в несколько раз от исходной (рис. 3d). По мере увеличения времени травления происходил дальнейший рост глубины кратера до насыщения, которое происходило после 30 мин травления почти при всех энергиях в лазерном импульсе, формирующем исходные структуры на поверхности стекла. Однако время травления для насыщения по глубине кратеров возрастало с увеличением энергии фемтосекундного импульса. При этом травление во всех случаях приводило к сглаживанию неровностей на поверхности стела (рис. 2b).

Из рисунка 3 очевидны практические преимущества химического травления для наноструктуриро-

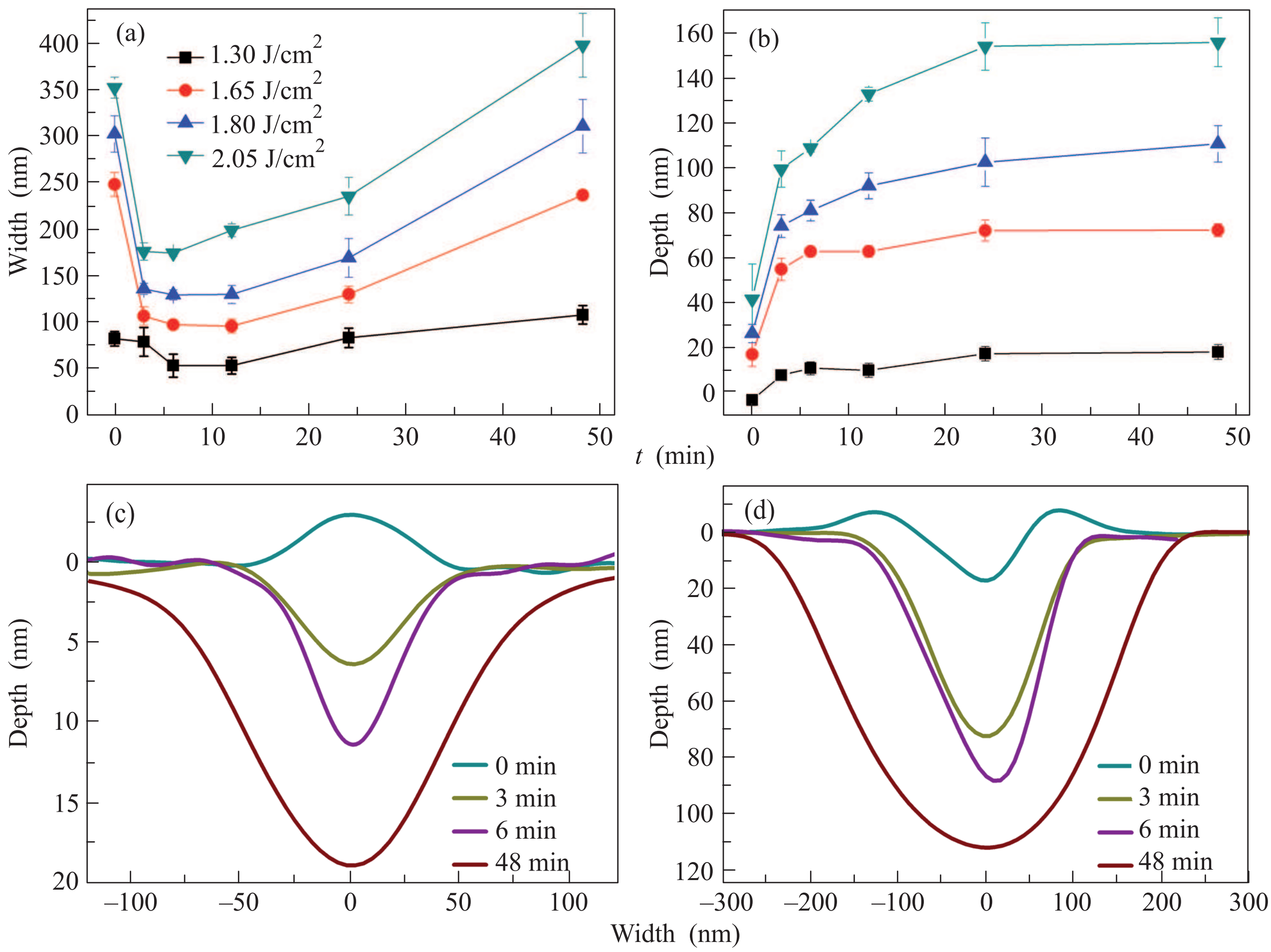

Рис. 3. (Цветной онлайн) (a), (b) – Зависимость ширины и глубины структур на поверхности стекла от времени травления в KOH для разных флюенсов лазерного импульса. Усреднение по серии из 10 измерений, показано среднеквадратичное отклонение. (c), (d) – Изменение профиля поверхности в месте воздействия лазерного импульса от времени травления в KOH для лазерного флюенса 1.3 Дж/см^2 (c) и 1.8 Дж/см^2 (d). Отрицательная глубина для (a) и (b) соответствует случаю, когда есть только свеллинг поверхности

вания. Хотя освещение фемтосекундными лазерными импульсами само по себе позволяло создавать структуры субдифракционного размера на поверхности в результате свеллинга или абляции, постобработка в щелочи значительно улучшала отношение глубины к ширине и пространственное разрешение. Помимо этого, полученные при травлении кратеры имели более регулярную и воспроизводимую форму в сравнении со структурами, образующимися при лазерной абляции и свеллинге. Из представленных данных можно сделать вывод, что для получения оптимального разрешения и отношения глубины к ширине время травления не должно превышать 10 мин. Для фиксированного времени травления наблюдалась монотонная зависимость ширины и глубины получаемых после травления структур от флюенса фемтосекундного импульса, воздействующего на образец (рис. 4). Обе величины первоначально росли почти линейно с увеличением флюенса до 2–2.5 Дж/см^2, после чего их рост замедлялся. С другой стороны расчетное пересечение функции с осью флюенса для графика глубины кратеров происходило раньше, чем для графика ширины. Это приводит к тому, что достигается минимальная ширина в 30–40 нм, но при практически нулевой глубине. В то же время при субдифракционной ширине кратеров можно добиться их существенной глубины и ее отношения к ширине при плотности энергии более ~ 2 Дж/см^2 за счет использования селективного травления в щелочи.

Анализ данных на рис. 3 показывает, что образование кратеров в стекле после травления в растворе щелочи связано с измененной морфологией поверхности при воздействии фемтосекундным лазе-

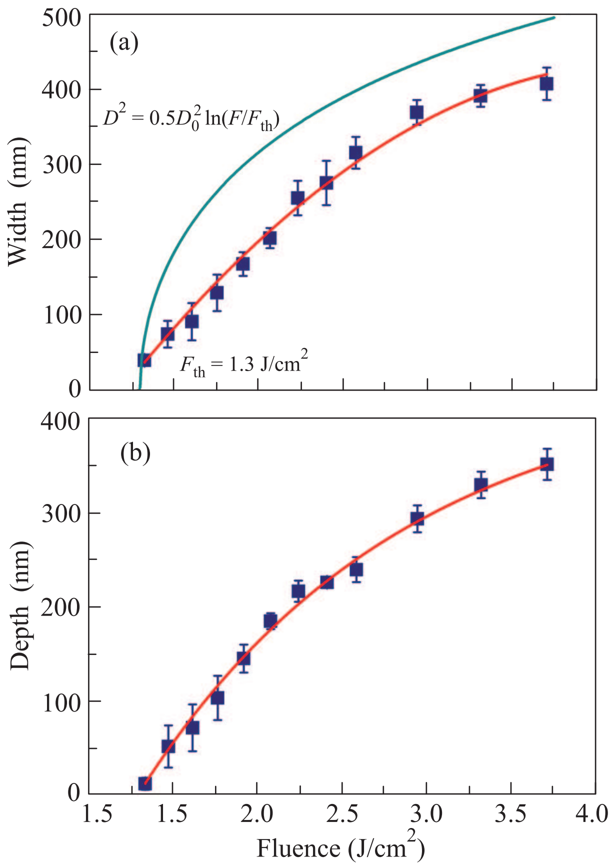

Рис. 4. (Цветной онлайн) Зависимость ширины (a) и глубины (b) кратеров от плотности энергии лазерного импульса для фиксированного времени травления (10 мин). (a) – Представленная нелинейная зависимость, которая имела бы место при пороговом эффекте ($D_0 = 700$ нм)

ром (свеллинг, кратеры на поверхности). В случаях, когда с помощью АСМ не детектировалось изменение морфологии облученного образца до травления, то наличие каких-либо структур на поверхности образца не наблюдалось и после химического травления при любой его продолжительности. Другим интересным результатом является насыщение глубины кратеров (рис. 3b), получаемых после селективного химического травления для флюенса в лазерном импульсе менее 2 Дж/см^2. При реальной длине лазерной перетяжки в образце порядка микрона регистрируемая глубина структур была более чем на порядок меньше (10–30 нм) даже после продолжительного травления в KOH.

Порог структурирования для импульсов с круговой поляризацией был примерно в 1.2 раза больше, чем для импульсов с линейной поляризацией, что указывает на существенный вклад многофотонного поглощения, эффективность которого зависит от поляризации [12]. В качестве индикатора количества поглощенной энергии мы использовали также интенсивность фотолюминесценции стекла при возбуждении фемтосекундными импульсами. В допороговом режиме основной вклад в люминесценцию вносили примесные и дефектные уровни в запрещенной зоне стекла, на которых захватывались возбужденные электроны из зоны проводимости, а в надпороговом происходил быстрый рост интенсивности люминесценции, вызванный свечением плазмы большой плотности, возникающей при оптическом пробое стекла. Близкое совпадение порогов структурирования диэлектриков и порога свечения плазмы характерно для лазерных импульсов малой длительности [13, 14]. Как видно из рис. 5, зависимость интен-

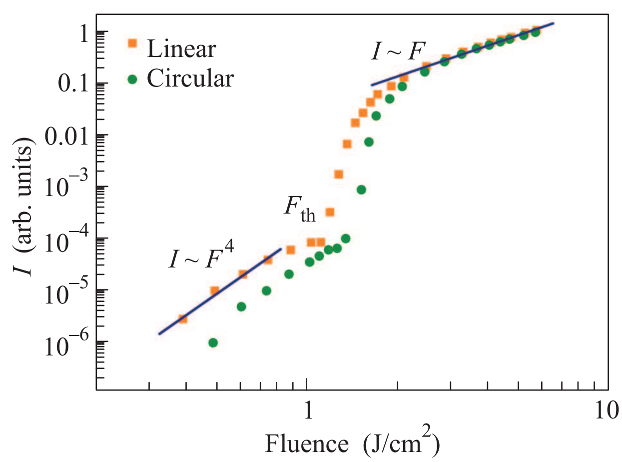

Рис. 5. (Цветной онлайн) Зависимость интенсивности флуоресценции стекла под действием фемтосекундных лазерных импульсов от флюенса для линейной и круговой поляризации лазерных импульсов

сивности люминесценции от флюенса первоначально следовала степенному закону с показателем степени 4, но затем выходила на насыщение, определяемое полным заполнением дефектных уровней. Ниже насыщения интенсивность люминесценции можно было считать пропорциональной концентрации электронной плазмы, возникающей при возбуждении электронов в зону проводимости стекла, таким образом, поглощение лазерных импульсов было процессом четвертого порядка. Интенсивность люминесценции для круговой поляризации была в разы меньше чем для линейной при равном флюенсе, также и порог люминесценции плазмы для круговой поляризации оказался большим примерно в 1.2 раза. Оба наблюдения подтверждают, что фотоионизация и образование электронной плазмы в стекле в значительной степени контролируется процессами многофотонного поглощения. При этом характерный размер плазмы может быть найден возведением распределения интенсивности в степень фотонности процесса поглощения: $n_p \sim I^4$, а $I \sim \exp(-8x^2/D_0^2)$, тогда концентрация плазмы $n_p \sim \exp(-32x^2/D_0^2)$ в то же время $n_p \sim \sim \exp(-8x^2/d_p^2)$, таким образом $d_p = D_0/2 = 350$ нм.

Детальное рассмотрение зависимости ширины структур после селективного химического травления от плотности энергии в лазерном импульсе показывает, что в надпороговом режиме зависимость носит линейный характер. Однако при пороговом эффекте (вблизи пересечения с осью плотности энергии) и при Гауссовом распределении интенсивности лазера в фокусе объектива данная зависимость должна носить сильно нелинейный характер [9] и определяться соотношением:

$$D^2 = 0.5D_0^2 \ln(F/F_{\mathrm{th}}), \tag{1}$$

где F_{th} – пороговый флюенс, а $D_0 = 700$ нм – диаметр перетяжки [15]. Физический смысл этого соотношения состоит в том, что структурирование происходит в области пучка, в которой интенсивность излучения превышает порог лазерного повреждения. Формула (1) определяет возможность создания структур с размером, много меньшим фокального пятна при флюенсе, близком к пороговому, но в то же время означает, что даже небольшие вариации энергии импульса оказывают сильное влияние на размер структур и регулярность структурирования. Обнаруженная нами линейная зависимость размера создаваемых лазером структур от флюенса (рис. 4) позволяет более эффективно контролировать размеры получаемых в результате лазерного селективного травления структур, а также повысить регулярность и снизить зависимость от параметров структурирующего лазера.

Анализ экспериментальных данных показывает, что при лазерном структурировании происходит модификация свойств приповерхностного слоя стекла. Глубина этого слоя и ширина модифицированной области являлись существенно меньшими размеров фокальной области, в которой происходило образование электронной плазмы большой плотности в результате нелинейной лазерной ионизации. При флюенсе, близком к порогу структурирования, глубина модифицированного слоя могла достигать всего нескольких нанометров. Мы полагаем, что эффект модификации был связан с возникновением термомеханических напряжений в стекле при импульсном разогреве [16] в результате релаксации создаваемой при фотоионизации электронной плазмы. Взаимодействие волны сжатия со свободной поверхностью материала способно приводить к появлению сильных напряжений растяжения в приповерхностном слое [17]. Эти напряжения в сочетании с нагревом вызывали необратимую деформацию и изменение плотности приповерхностного слоя, приводящую к возникновению выпуклости (свеллинга). Изменения плотности и другие эффекты термических напряжений приводили к более быстрой скорости травления лазерно-модифицированной приповерхностной области и появлению кратера после обработки в KOH. Подобная картина не только согласуется с тем, что свеллинг поверхности после лазерного воздействия необходим для селективного травления, но и показывает, что свеллинг обусловлен снижением объемной плотности стекла за счет термо- и механических явлений, а не образованием полости [18]. Образование подобной полости сразу бы проявилось как пороговая и резкая зависимость глубины получаемых кратеров от энергии лазерного импульса. После стравливания обработанного слоя происходило характерное насыщение глубины протравленного кратера в результате неселективного и более медленного травления немодифицированного материала стекла. При достаточно большой амплитуде напряжений, превышающих предел прочности материала, могло также происходить локальное разрушение и выброс обломков стекла, проявлявшееся как образование абляционного кратера [16, 17, 19]. Размер лазерно-модифицированной приповерхностной области определяется распространением возникающих при импульсном разогреве волн напряжения в материале. Пороговая модель структурирования, предполагающая, что лазерное повреждение материала зависит исключительно от локального значения интенсивности излучения, оказывается в этом случае неприменимой, что и обуславливает отклонение наших результатов от формулы (1).

В работе был продемонстрирован метод получения нанократеров с шириной до 50 нм на поверхности боросиликатного стекла под действием остросфокусированных фемтосекундных лазерных импульсов и селективного химического травления. Основным механизмом селективного травления стекла являются термомеханические эффекты в приповерхностном слое, возникающие в результате импульсного разогрева при нелинейном поглощении лазерного излучения высокого порядка. Подобные явления приводят к свеллингу поверхности и образованию лазерно-модифицированной области с измененной плотностью и повышенной скоростью травления в щелочи. Термомеханическая природа лазерного структурирования обуславливает линейную зависимость размеров образованных при селективном травлении кратеров от энергии импульса в отличие от общепринятой модели пороговой интенсивности. Таким образом, метод лазерного наноструктурирования стекла с использованием химического травления позволяет получать наноструктуры с поперечными размерами до десятков нанометров с высокой степенью воспроизводимости и контроля над размерами.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, соглашение # 17-73-10430, с использованием оборудования Центра коллективного пользования "Анализ химических, биологических систем и природных материалов: масс-спектральная микроскопия и фемтосекундная лазерная микроскопия-спектроскопия" (# 506694) на базе Института химической физики РАН.

1. S. Nolte, C. Momma, H. Jacobs, A. Tunnermann, B. N. Chichkov, B. Wellegehausen, and H. Welling, J. Opt. Soc. Am. B **14**, 10 (1997).
2. F. Korte, J. Serbin, J. Koch, A. Egbert, C. Fallnich, A. Ostendorf, and B. N. Chichkov, Appl. Phys. A **77**, 2 (2003).
3. R. R. Gattass and E. Mazur, Nat. Photon. **2**, 4 (2008).
4. J. Krüger and W. Kautek, *Ultrashort Pulse Laser Interaction with Dielectrics and Polymers, Polymers and Light*, ed. by T. K. Lippert, Springer, Berlin, Heidelberg (2004), v. 168, p. 247.
5. C. Hnatovsky, R. S. Taylor, E. Simova, P. P. Rajeev, D. M. Rayner, V. R. Bhardwaj, and P. B. Corkum, Appl. Phys. A **84**, 1 (2006).
6. S. Kiyama, S. Matsuo, S. Hashimoto, and Y. Morihira, J. Phys. Chem. C **113**, 27 (2009).
7. Y. Bellouard, A. Said, M. Dugan, and P. Bado, Opt. Express **12**, 10 (2004).
8. J. Song, J. Lin, J. Tang, Y. Liao, F. He, Z. Wang, L. Qiao, K. Sugioka, and Y. Cheng, Opt. Express **22**, 12 (2014).
9. A. P. Joglekar, H.-H. Liu, E. Meyhöfer, G. Mourou, and A. J. Hunt, PNAS **101**, 16 (2004).
10. A. Shakhov, A. Astafiev, A. Gulin, and V. Nadtochenko, ACS Appl. Mater. Interfaces **7**, 49 (2015).
11. A. Vogel, J. Noack, G. Hüttman, and G. Paltauf, Appl. Phys. B **81**, 8 (2005).
12. V. V. Temnov, K. Sokolowski-Tinten, P. Zhou, A. El-Khamhawy, and D. von der Linde, Phys. Rev. Lett. **97**, 23 (2006).
13. B. C. Stuart, M. D. Feit, A.M. Rubenchik, B. W. Shore, and M. D. Perry, Phys. Rev. Lett. **74**, 12 (1995).
14. H. Varel, D. Ashkenasi, A. Rosenfeld, R. Herrmann, F. Noack, and E. E. B. Campbell, Appl. Phys. A **62**, 3 (1996).
15. N. Sanner, O. Utéza, B. Bussiere, G. Coustillier, A. Leray, T. Itina, and M. Sentis, Appl. Phys. A **94**, 4 (2009).
16. A. M. Shakhov, A. A. Astafiev, N. N. Denisov, F. E. Gostev, I. V. Shelaev, A. N. Titov, and V. A. Nadtochenko, Quantum Electron. **44**, 9 (2014).
17. L. V. Zhigilei and B. J. Garrison, J. Appl. Phys. **88**, 3 (2000).
18. K. Cvecek, I. Miyamoto, and M. Schmidt, Opt. Express **22**, 13 (2014).
19. H. Haofeng, W. Xiaolei, and Z. Hongchen, J. Phys. D: Appl. Phys. **44**, 13 (2011).