Письма в ЖЭТФ, том 110, вып. 11, с. 759 – 764 © 2019 г. 10 декабря

Оптические и структурные эффекты при многоимпульсной интерференционной фемтосекундной лазерной фабрикации метаповерхностей на тонкой пленке аморфного кремния

С. И. Кудряшов[+∇1)], *П. А. Данилов*[+∇], *А. П. Порфирьев*[×∘], *А. А. Руденко*[+], *Н. Н. Мельник*[+], *А. А. Кучмижак*[*∇], *О. Б. Витрик*[*∇], *А. А. Ионин*[+]

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

[*]*Дальневосточный федеральный университет, 690041 Владивосток, Россия*

[×]*Институт систем обработки изображений РАН – филиал Федерального научно-исследовательского центра "Кристаллография и фотоника" РАН, 443001 Самара, Россия*

[∘]*Самарский национальный исследовательский университет им. академика С. П. Королёва, 443086 Самара, Россия*

[∇]*Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН, 690041 Владивосток, Россия*

Поступила в редакцию 23 октября 2019 г.
После переработки 6 ноября 2019 г.
Принята к публикации 6 ноября 2019 г.

Экспериментально исследовано формирование микромасштабных гексагональных массивов нано-отверстий (метаповерхностей) в пленке гидрогенизированного аморфного кремния толщиной 50 нм путем трехлучевой интерференции фемтосекундных лазерных импульсов видимого диапазона (длина волны – 515 нм) в зависимости от экспозиции пленки. Характеризация массивов методами сканирующей электронной и оптической микроскопии, а также микроспектроскопии оптического пропускания и отражения показывает постепенное испарительное формирование в кремниевой пленке нано-отверстий и метаповерхности в целом по мере роста числа лазерных импульсов при их фиксированной энергии, с одновременным ростом объемного содержания кристаллической фазы согласно данным микроспектроскопии комбинационного рассеяния света.

DOI: 10.1134/S0370274X19230103

1. Гидрогенизированный аморфный кремний (a-Si) с полосой прозрачности (>400 нм), соответствующей оптическому диапазону, рассматривается как перспективный материал для создания оптических волноводов с низкими потерями [1], соединителей (интерконнекторов) [2], нелинейно-оптических устройств сверхбыстрого переключения [3] и структурных наноэлементов метаповерхностей [4]. В настоящее время оптические и нелинейно-оптические устройства на базе a-Si формируются комбинированным методом напыления и литографии, который совместим с КМОП-технологиями (КМОП – комплементарная структура металл-оксид-полупроводник) построения интегральных микросхем и соответствующей схемотехникой, однако, имеет и сопутствующие недостатки – дороговизну, значительный уровень химических загрязнений, недостаточная гибкость. С другой стороны, в последние годы активно развиваются высокопроизводительные микротехнологии лазерного наноструктурирования [5–8], позволяющие формировать в разумные сроки с помощью прецизионного воздействия фемтосекундных лазерных импульсов с высокой частотой повторения большие массивы плазмонных микроэлементов сложной формы. В то же время, физические принципы фемтосекундной лазерной фабрикации единичных диэлектрических микроэлементов [9, 10] и их больших массивов – как вопросы взаимодействия излучения с веществом [11, 12], так и сопутствующие технические проблемы – пока еще находятся в стадии активной разработки. В частности, в случае пленок a-Si при многоимпульсном воздействии препятствующими факторами являются нежелательная структурная модификация (например, кристаллизация) и субабляционное разрушение/наноструктурирование пленок и отдельных нано-элементов участками лазерного пучка с субабляционной плотностью энергии [13, 14], разрушение диэлектрических наноэлементов вследствие тепловой нагрузки и другие факторы, которые еще только предстоит установить.

[1)]e-mail: kudryashovsi@lebedev.ru

В настоящей работе с помощью оптических и структурных методов впервые исследовались экспериментальные условия формирования больших упорядоченных массивов нано-отверстий (метаповерхностей) в пленке аморфного кремния в интерференционном пространственном поле трех мультиплексированных по пространству и синхронизованных по времени фемтосекундных лазерных импульсов.

2. Многоимпульсное трехлучевое интерференционное наноструктурирование пленок аморфного кремния (a-Si) на стеклянных предметных стеклах, размещенных на трехкоординатной моторизованной платформе, выполнялось с помощью оптической схемы (рис. 1a), где источником излучения выступали ультракороткие (длительность по полувысоте – 0.3 пс) лазерные импульсы видимого диапазона (УКИ, центральная длина волны – 515 нм) волоконного лазера. Лазерные импульсы TEM_{00}-моды мультиплексировались в гексагональную структуру бинарным дифракционным оптическим элементом на базе плавленого кварца (рис. 1b, c), затем три лишних пучка обрезались диафрагмой, а оставшиеся фокусировались на кремниевую пленку микрообъективом с числовой апертурой $NA = 0.65$ (рис. 1a). Трехлучевая интерференционная запись осуществлялась на свежих участках пленки при фиксированной максимальной энергии исходных импульсов около 3 мкДж и варьируемой экспозиции $N = 1{-}5 \cdot 10^3$ импульсов.

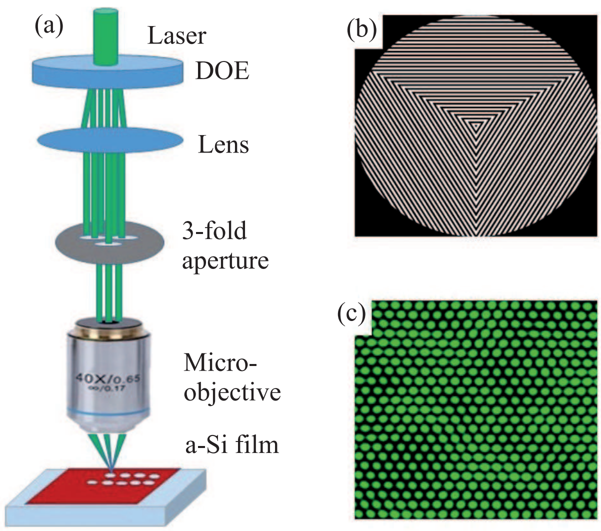

Рис. 1. (Цветной онлайн) (a) – Оптическая блок-схема трехлучевой интерференционной записи метаповерхностей с мультиплексированием фемтосекундного лазерного импульса дифракционным оптическим элементом (ДОЭ, DOE). (b) – Фазовый профиль бинарного дифракционного оптического элемента для мультиплексирования лазерного излучения. (c) – Экспериментальное распределение интенсивности излучения в схеме трехлучевой интерференции

Пленки гидрогенизированного a-Si толщиной 50 нм напылялись плазмохимическим методом из газообразного моносилана при температуре 800 K на стеклянные предметные стекла. Спектры комбинационного рассеяния света (рис. 2a), снятые при комнатной температуре на длине волны возбуждающего лазерного излучения 488 нм с использованием микроскопа U-1000 (Jobin Yvon), демонстрируют основную известную полосу a-Si около 475 см$^{-1}$ (уширенная TO-полоса [15]). Спектроскопия пропускания в диапазоне 350–600 нм, выполненная с использованием спектрофотометра СФ-2000, показала быстрый рост коэффициента пропускания пленки в диапазоне 400–500 нм с интерференционным минимумом пропускания и интерференционным максимумом отражения в области 400 нм (рис. 2b), а также высокое поглощение на длине волны УКИ с коэффициентом $\alpha(515\,\text{нм}) \approx 4 \cdot 10^5$ см$^{-1}$. Предварительная визуализация массивов нано-отверстий в пленках a-Si осуществлялась с помощью оптического микроскопа Альтами-6, а более детальные исследования структуры массивов проводились методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, микроскоп JEOL 7001F). Микро-спектроскопия оптического пропускания и отражения массивов в диапазоне 400–900 нм – как всего массива (область порядка 25 мкм для размера апертуры 500 мкм и микро-объектива 20×), так и отдельных его ячеек (область порядка 2.5 мкм для размера апертуры 100 мкм и микро-объектива 40×) — проводилась с помощью микроскопа-спектрометра МФУК.

3. Экспозиция пленки a-Si толщиной 50 нм тремя интерферирующими пучками с небольшим числом импульсов $N = 1$–10 показывает формирование гексагонального массива как нанократеров, так и сквозных нано-отверстий диаметром 300–500 нм (рис. 3, 4), за счет неполной пространственной однородности интерференционной картины, связанной как с неоднородностью профиля исходной TEM_{00}-моды, так и, в основном, с определенным несовершенством пространственной поперечной юстировки использованной простой оптической схемы. При дальнейшем росте экспозиции в диапазоне $N \approx 50{-}1 \cdot 10^2$ сквозные наноотверстия проявляются практически по всей области интерференции при сохранении периода структуры около 1.5 мкм (рис. 3), причем низкая скорость проявления отверстий указывает на медленный испарительный характер удаления пленки этой

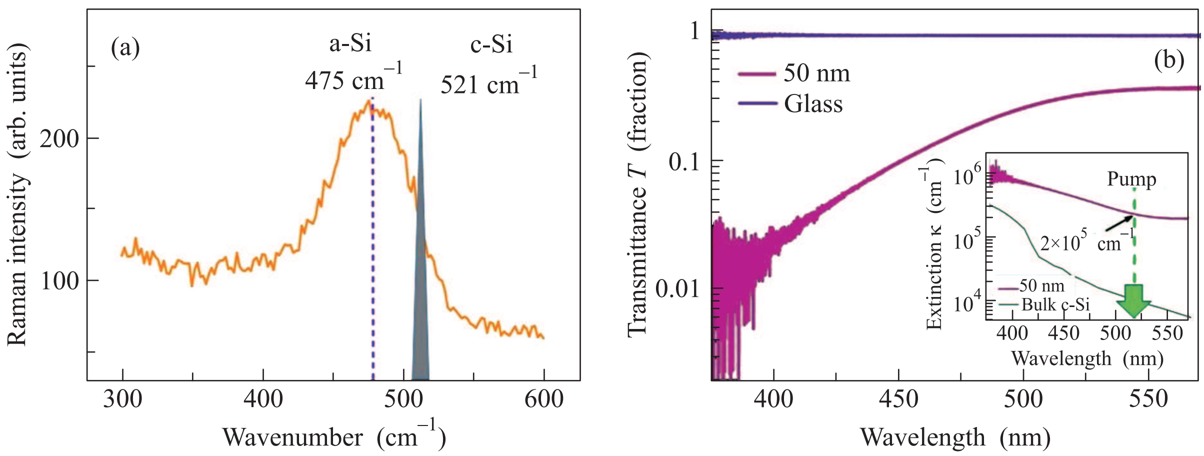

Рис. 2. (Цветной онлайн) (a) – КРС-спектр пленки a-Si толщиной 50 нм. (b) – Спектры пропускания и коэффициента экстинкции (вставка) данной пленки a-Si

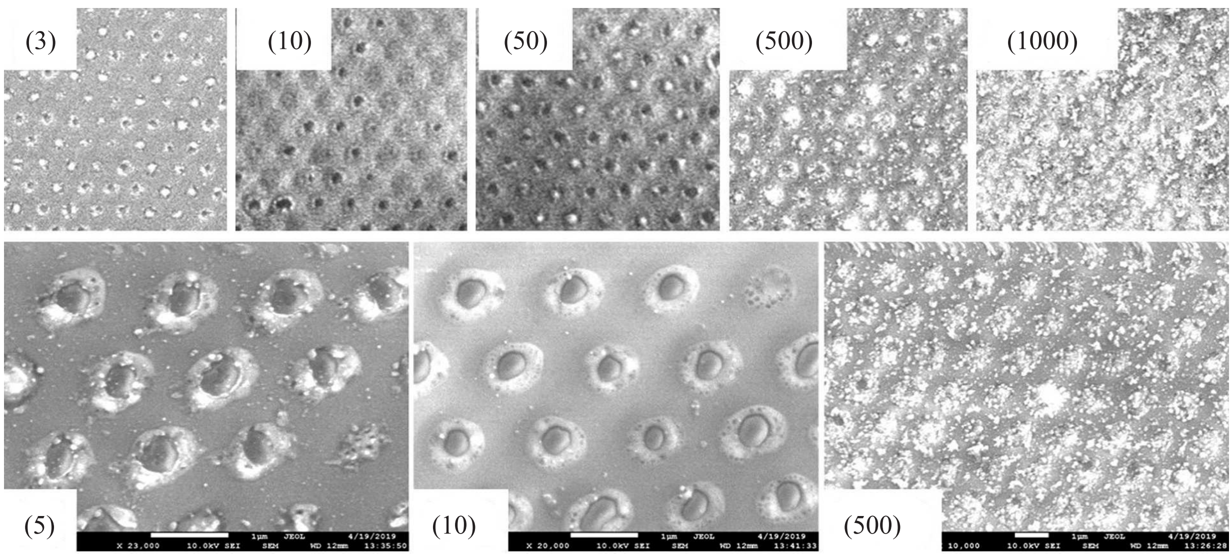

Рис. 3. Снимки СЭМ массивов нано-отверстий в пленке a-Si толщиной 50 нм при разных экспозициях: верхний ряд – 3–1000 импульсов (размер снимка – 10 × 10 мкм), нижний ряд – 3, 10 и 500 импульсов (размерная метка – 1 мкм)

сравнительно небольшой толщины. Далее, при $\mathrm{N} > 5 \cdot 10^2$ происходит заплавление и запыление нано-отверстий при сохранении локального гексагонального порядка расположения областей модификации, что скорее указывает на внутренние причины разрушения нано-отверстий (возможно, плазмонного характера или в результате случайного перерассеяния на неоднородностях структуры), а не на неустойчивость интерференционной картины по механическим причинам.

Аналогично, спектры пропускания и отражения массивов нано-отверстий в диапазоне 400–900 нм (рис. 4) демонстрируют крайне слабые изменения соответствующих коэффициентов при экспозициях $\mathrm{N} < 5 \cdot 10^2$ (чуть более заметные для коэффициента отражения в силу двойного прохода излучения в структуре), что характеризует суб-волновой характер отверстий и сверх-волновой период структуры в данном спектральном диапазоне. При более сильной экспозиции $\mathrm{N} > 5 \cdot 10^2$ по всему спектру происходит рост пропускания и спад отражения, что можно связать как с увеличением диаметра нано-отверстий (противоречит данным СЭМ на рис. 3), так и отжигу всей структуры в области интерференции, убирающего “хвосты” поглощения, связанные с дефектными состояниями в запрещенной зоне кристаллического кремния (см. вставку на рис. 2b). На оптических микроснимках массивов в режимах пропускания и отражения также хорошо заметна инверсия окраски отверстий для $\mathrm{N} > 5 \cdot 10^2$ (рис. 4).

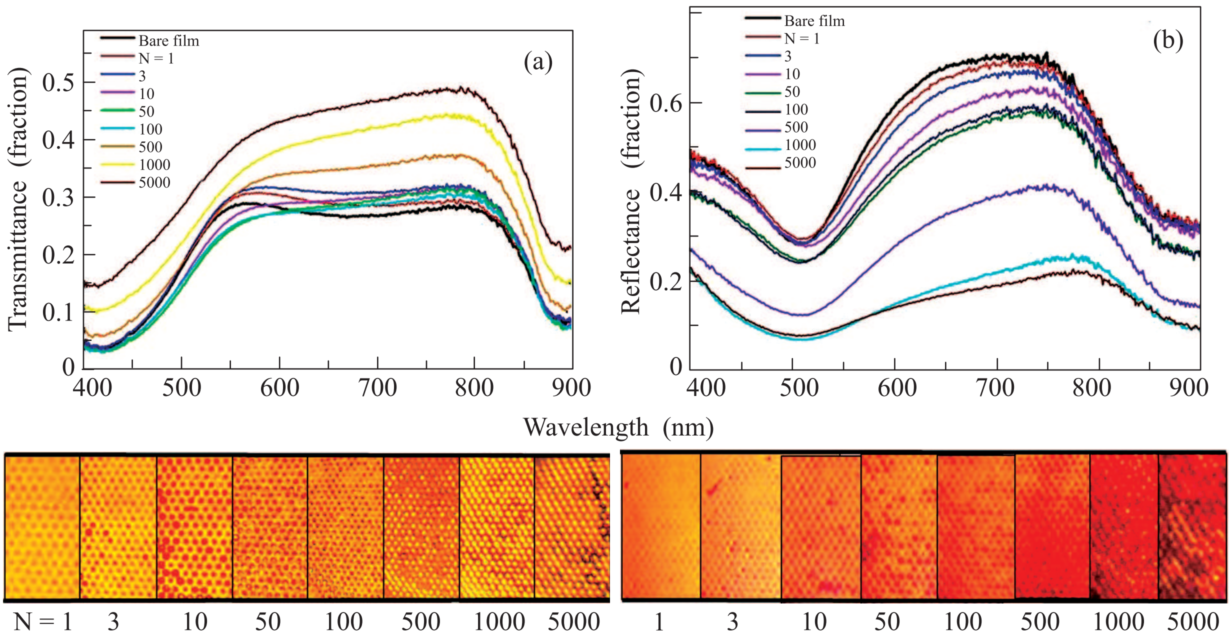

Рис. 4. (Цветной онлайн) Спектры оптического пропускания (a) и отражения (b) массивов нано-отверстий в пленке a-Si толщиной 50 нм при разных экспозициях N, указанных на вкладках; внизу – оптические микроснимки данных массивов в зависимости от N в пропускании и отражении соответственно

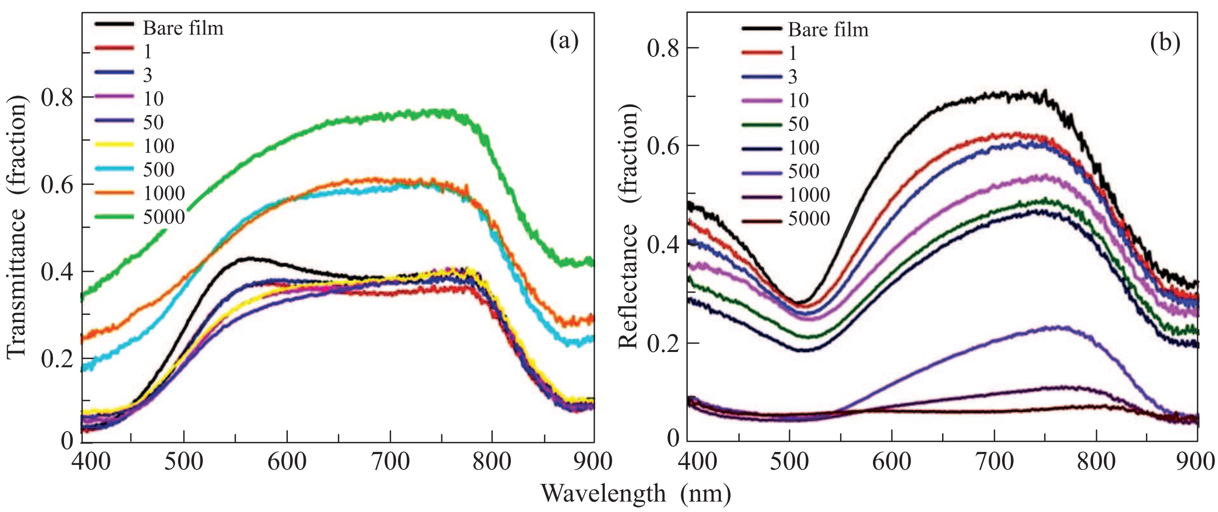

Рис. 5. (Цветной онлайн) Спектры оптического пропускания (a) и отражения (b) отдельных ячеек массивов нано-отверстий в пленке a-Si толщиной 50 нм при разных экспозициях N, указанных на вкладках

Более детальная характеризация спектров пропускания и отражения массивов нано-отверстий в диапазоне 400–900 нм на уровне отдельных гексагональных ячеек показывает более заметные изменения как коэффициента пропускания, так и коэффициента отражения при сохранении тех же особенностей их спектров (рис. 5).

Наблюдаемые изменения оптических характеристик массивов наноотверстий становятся более понятными после анализа структуры материала массивов методом микроскопии КРС (рис. 6). Экспозиция с количеством импульсов $N \approx 1 \cdot 10^2$ дает на фоне широкой полосы аморфного кремния с пиком в области 475 см$^{-1}$ сильный смещенный пик нанокристаллического кремния при 517.0 ± 0.3 см$^{-1}$ и полушириной около 11 см$^{-1}$ (рис. 6a) с размером кристаллита порядка 3–5 нм [16]. При большей экспозиции $N \approx 1 \cdot 10^3$ (рис. 6b) пик нанокристаллического кремния появляется на фоне полосы аморфного материала как при съемке центральной области мас-

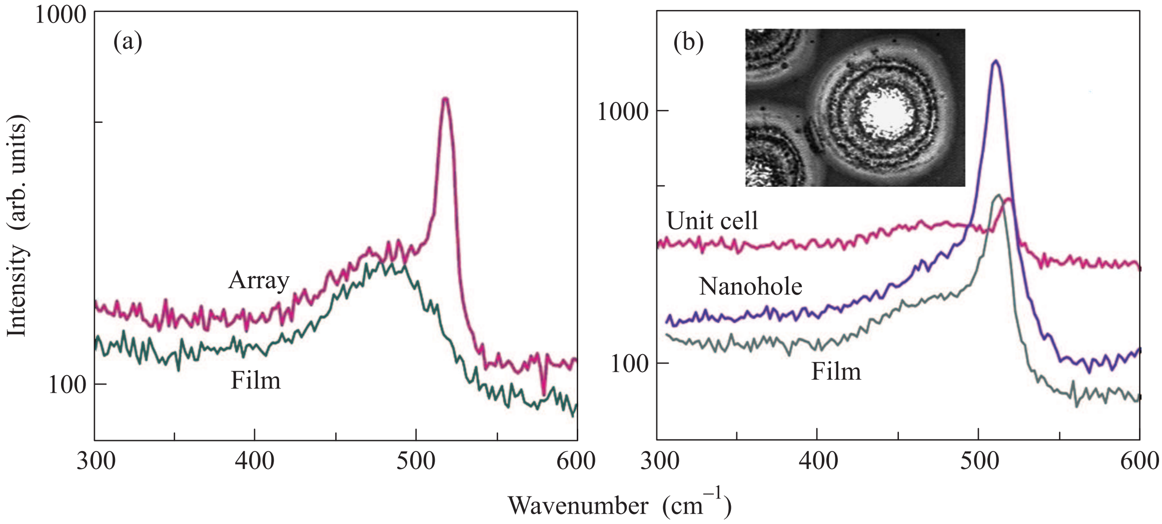

Рис. 6. (Цветной онлайн) КРС-спектры кремния вне массива (*film*) и внутри массива (*array*) наноотверстий, внутри элементарной ячейки (*unit cell*), нано-отверстия (*nanohole*) и по его периферии (*film2*) при экспозиции $N \approx 1 \cdot 10^2$ (a) и $1 \cdot 10^3$ (b) импульсов. Вставка: микроснимок неоднородной структуры нано-отверстий в пропускании (расстояние между центрами отверстий – около 2 мкм)

сива (зондируемая область размером около 25 мкм), так и материала между отверстиями. Зондирование сложной кольцеобразной структуры наноотверстий, полученной при больших экспозициях, показывает доминирующий пик нанокристаллического кремния практически без фона сигнала аморфного материала (рис. 6b). Наблюдаемый отжиг материала пленки в области формирования массива наноотверстий отчасти объясняет представленное выше кумулятивное изменение его оптических характеристик по мере роста лазерной экспозиции.

В результате многоимпульсная интерференционная фемтосекундная лазерная запись массивов субволновых наноотверстий в пленке аморфного кремния позволяет с помощью простой трехлучевой оптической схемы успешно формировать многоэлементные массивы нано-отверстий с размером до 300 нм (несмотря на высокую скорость амбиполярной диффузии плотной электрон-дырочной плазмы на масштабах 100–200 нм в a-Si [17]) с сохранением регулярной упаковки участков модификации пленки даже после нескольких тысяч импульсов, то есть с сохранением долговременной устойчивости интерференционной картины; при этом контрастность интерференционной картины достаточна, чтобы избежать формирования периодических поверхностных наноструктур [13, 14]. При широкополосной оптической характеризации (400–2000 нм) массив, формируемый при экспозиции $N \approx 50$, демонстрирует помимо интерференционного минимума отражения вблизи 500 нм (рис. 4, 5) также резкий минимум в области 1.2 мкм (не показан), связанный, по-видимому, с коллективной (дифракционной) модой массива. Однако сильная экспозиция с числом импульсов $N \approx 10^3$ не улучшает, а разрушает массивы на уровне отдельных наноотверстий, по-видимому, вследствие неоднородного отжига материала пленки в области интерференции и нарастающего рассеяния лазерного излучения на неоднородной структуре вблизи отверстий.

4. Таким образом, в данной работе исследованы оптические и структурные процессы при формировании гексагональных массивов нано-отверстий (метаповерхностей) в тонкой пленке гидрогенизированного аморфного кремния методом трехлучевой интерференции мультиплексированных фемтосекундных лазерных импульсов видимого диапазона при различных экспозициях. Установлен оптимальный режим записи таких массивов (метаповерхностей) при промежуточных лазерных экспозициях и отмечена деградация оптических, а также структурных характеристик массивов при избыточной экспозиции.

Работа поддержана грантом Российского научного фонда (проект # 16-12-10165).

1. M. J. A. de Dood, A. Polman, T. Zijlstra, E. W. J. M. van der Drift, J. Appl. Phys. **92**(2), 649 (2002).
2. K. Narayanan and S. F. Preble, Opt. Exp. **18**(9), 8998 (2010).
3. K. Narayanan, A. W. Elshaari, and S. F. Preble, Opt. Exp. **18**(10), 9809 (2010).

4. M. R. Shcherbakov, P. P. Vabishchevich, A. S. Shorokhov, K. E. Chong, D. Y. Choi, I. Staude, A. E. Miroshnichenko, D. E. Neshev, A. A. Fedyanin, and Y. S. Kivshar, Nano Lett. **15**(10), 6985 (2015).
5. Д. А. Заярный, А. А. Ионин, И. В. Киселева, С. И. Кудряшов, С. В. Макаров, А. А. Руденко, И. А. Тимкин, Р. А. Хмельницкий, Ч. Т. Х. Нгуен, Письма в ЖЭТФ **100**(5), 332 (2014).
6. S. Syubaev, A. Zhizhchenko, A. Kuchmizhak, A. Porfirev, E. Pustovalov, O. Vitrik, Yu. Kulchin, S. Khonina, and S. Kudryashov, Opt. Exp. **25**(9), 10214 (2017).
7. S. I. Kudryashov, P. A. Danilov, A. P. Porfirev, I. N. Saraeva, T. H. T. Nguyen, A. A. Rudenko, R. A. Khmelnitskii, D. A. Zayarny, A. A. Ionin, A. A. Kuchmizhak, S. N. Khonina, and O. B. Vitrik, Appl. Surf. Sci. **484**, 948 (2019).
8. П. А. Данилов, Д. А. Заярный, А. А. Ионин, С. И. Кудряшов, А. А. Руденко, А. А. Кучмижак, О. Б. Витрик, Ю. Н. Кульчин, В. В. Жаховский, Н. А. Иногамов, Письма в ЖЭТФ **104**(11), 780 (2016).
9. I. Shishkin, A. Polushkin, E. Tiguntseva, A. Murzin, B. Stroganov, Y. Kapitonov, S. Kulinich, A. Kuchmizhak, and S. Makarov, Appl. Phys. Exp. **12**(12), 122001 (2019); https://doi.org/10.7567/1882-0786/ab4b1b.
10. П. А. Данилов, Д. А. Заярный, А. А. Ионин, С. И. Кудряшов, Е. П. Литовко, Н. Н. Мельник, А. А. Руденко, И. Н. Сараева, С. Ф. Уманская, Р. А. Хмельницкий, Письма в ЖЭТФ **105**(11), 693 (2017).
11. S. Makarov, S. I. Kudryashov, I. Mukhin, A. Mozharov, V. Milichko, A. Krasnok, and P. A. Belov, Nano Lett. **15**(9), 6187 (2015).
12. Н. А. Смирнов, С. И. Кудряшов, П. А. Данилов, А. А. Руденко, А. А. Ионин, А. А. Настулявичус, Письма в ЖЭТФ **108**(6), 393 (2018).
13. Д. В. Амасев, М. В. Хенкин, R. Drevinskas, А. Г. Казанский, P. Kazansky, ЖТФ **87**(6), 909 (2017).
14. D. V. Shuleiko, F. V. Potemkin, I. A. Romanov, I. N. Parhomenko, A. V. Pavlikov, D. E. Presnov, S. V. Zabotnov, A. G. Kazanskii, and P. K. Kashkarov, Laser Phys. Lett. **15**(5), 056001 (2018).
15. Z. Zeng, Q. Zeng, W. L. Mao, and S. Qu, J. Appl. Phys. **115**, 103514 (2014).
16. G. Faraci, S. Gibilisco, P. Russo, A. R. Pennisi, and S. La Rosa, Phys. Rev. B **73**(3), 033307 (2006).
17. P. Danilov, A. Ionin, R. Khmelnitskii, I. Kiseleva, S. Kudryashov, N. Melnik, A. Rudenko, N. Smirnov, and D. Zayarny, Appl. Surf. Sci. **425**, 170 (2017).