Письма в ЖЭТФ, том 113, вып. 10, с. 650 – 654

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/см^2 [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 дефектов – 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 ($SiO_2 > 95\,\%$, средний размер пор $\sim$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 $\lambda_{las} = 515$ нм, длительностью импульса $\tau \approx 300$ фс, максимальной энергией в импульсе ВГ $E_{max} = 4$ мкДж в TEM_{00}-моде в одноимпульсном режиме. Лазерное излучение фокусировалось на поверхность образцов через микрообъектив Levenhuk с числовой апертурой 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).

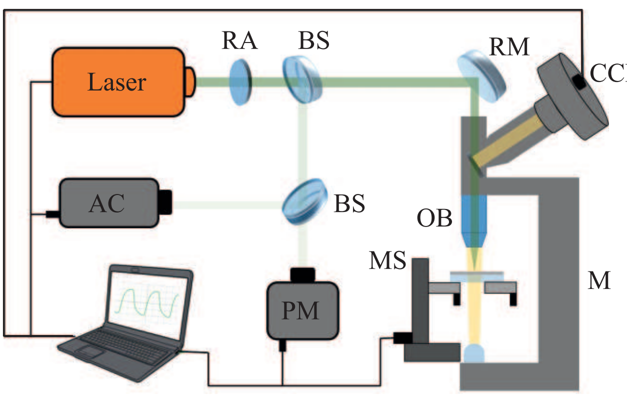

Рис. 1. (Цветной онлайн) Схема экспериментальной установки. RA – отражающий ослабитель; BS – делитель пучка; RM – отражающее зеркало; AC – автокоррелятор; PM – измеритель мощности; OB – микрообъектив для фокусировки лазерного излучения; M – оптический микроскоп; CCD – цифровая CCD камера; MS – моторизированная 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 $\sim 100 \times 50$ мкм^2 проводился 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 ($\lambda_{las} = 515$ нм) на поверхности нанопористого стекла при фокусировке объективом с NA = 0.65 в зависимости от энергии лазерного излучения были сформированы серии одиночных кратеров (рис. 2a), 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. 2b) 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 $F_{abl} = E_{abl}/\pi w_0^2$, которое в нашем случае для $E_{abl} = (65 \pm 6)$ нДж составило $F_{abl} = (4.2 \pm 0.4)$ Дж/см^2 (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, $E_{las} = 41-72$ нДж) были сформировано 5 массивов нанорешеток с характерным размером области $\sim 100 \times 50$ мкм^2 (рис. 3a). Оптическая микроскопия в режиме скрещенных поляризаторов демонстрирует различия в фазовых свойствах объектов (рис. 3a). СЭМ-изображения сформированных областей (рис. 3b, c) показывают наличие на поверхности нанорешеток с периодом штрихов $\Lambda \sim 100-150$ 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 $K \geq 1/\lambda_{las}$ (решетки с околоволновыми периодами) [16], так и, при нормальном падении лазерного излучения, между коротковолновыми поверхностными плазмонами с противонаправленными волновыми векторами и одинаковыми высокими волновыми числами $K \gg 1/\lambda_{las}$ (глубоко-субволновые решетки) [17]. Пороговым условием возбуждения поверхностных плазмонов и плазмон-поляритонов является равенство $\mathrm{Re}[\varepsilon^*] = -\mathrm{Re}[\varepsilon_{AIR}]$ [18], где $\mathrm{Re}[\varepsilon^*]$ – действительная часть диэлектрической проницаемости возбужденного диэлектрика

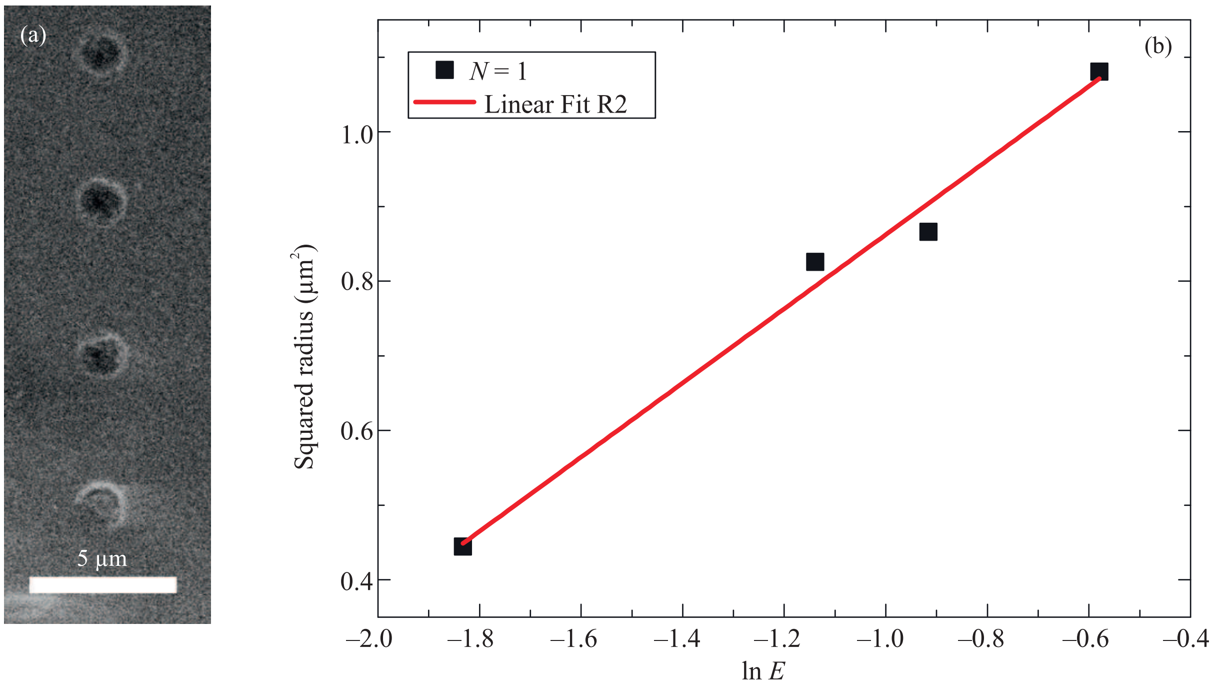

Рис. 2. (Цветной онлайн) СЭМ-изображение одноимпульсных кратеров на поверхности нанопористого стекла, сформированных лазерными импульсами с энергией 160 нДж и фокусировке объективом NA = 0.65 (a); зависимость $R^2 - \ln E$ серий одноимпульсных кратеров в диапазоне энергий лазерного излучения 160–560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

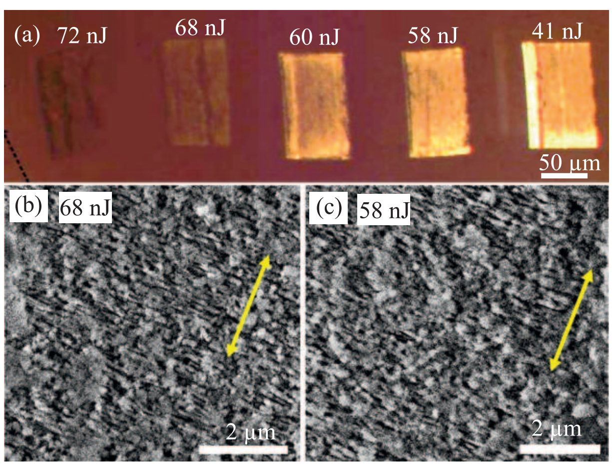

Рис. 3. (Цветной онлайн) (a) – Оптические снимки в скрещенных поляризаторах массивов нанорешеток (100×50 мкм^2), сформированных лазерными импульсами с энергией в импульсе $E_{\mathrm{las}} = 41{-}72$ нДж ($F = 2.7{-}4.7$ Дж/см^2) при фокусировке микрообъективом с NA = 0.65; (b), (c) – СЭМ-изображения 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)

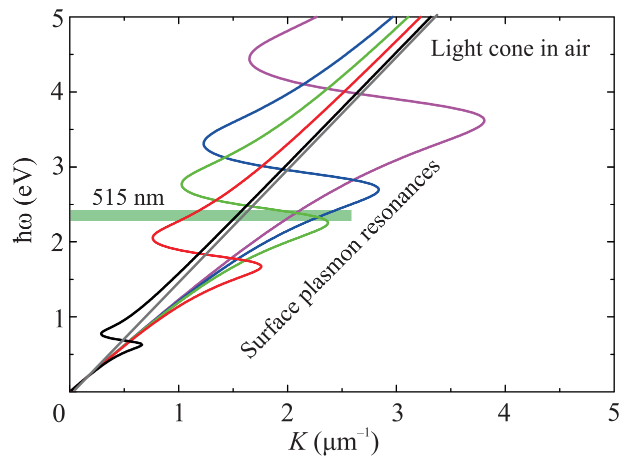

Рис. 4. (Цветной онлайн) Дисперсионные кривые для поверхностных электромагнитных волн на фотовозбужденной поверхности пористого стекла при различных плотностях электрон-дырочной плазмы: 1.8×10^{22} см$^{-3}$ (фиолетовая кривая); 1×10^{22} см$^{-3}$ (синяя кривая); 7×10^{21} см$^{-3}$ (зеленая кривая);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

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

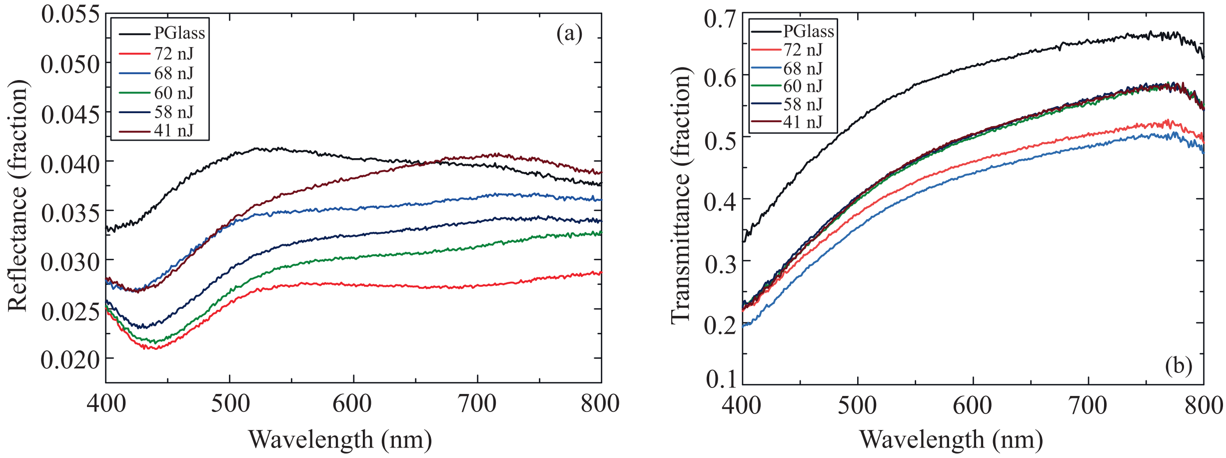

Рис. 5. (Цветной онлайн) Спектры оптического отражения (a) и пропускания (b) массивов нанорешеток на поверхности нанопористого стекла (PGlass на графиках), записанных при разных энергиях лазерных импульсов: 72, 68, 60, 58 и 41 нДж ($F = 4.7$, 4.2, 3.9, 3.8, 2.7 Дж/см^2)

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 ($\sim 10/\omega_{\rm pl}$) [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. 5a) 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 $E_{\rm las} = 41$ нДж, показывает незначительное (~ 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 ≈ 100–150 нм.

Аналогично, спектры оптического пропускания в диапазоне 400–800 нм (рис. 4b) 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 $E_{\rm las} = 60$ нДж и $E_{\rm las} = 58$ нДж (рис. 3a) значения коэффициента пропускания практически идентичны.

Соответственно, сформированные под действием лазерных УКИ нанорешетки с периодом $\Lambda \sim \sim 100-150$ 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 ($\Lambda \sim \sim 100-150$ 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 уменьшением 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. Khmelnitsky, Appl. Phys. B **111**(3), 419 (2013).