

Формирование и оптические свойства нанорешеток на поверхности фторида кальция, генерируемых при фемтосекундном лазерном воздействии

© А.Е. Рупасов^{1,2}, П.А. Данилов^{1,2}, А.А. Ионин¹, Н.А. Смирнов^{1,2}, С.И. Кудряшов^{1,2}, А.А. Руденко¹, А.Н. Путилин¹, Р.А. Заколдаев²

¹ Физический институт им. П.Н. Лебедева,
119991 Москва, Россия

² Университет ИТМО,
197101 Санкт-Петербург, Россия

e-mail: jkljnb16@gmail.com

Поступила в редакцию 28.03.2021 г.

В окончательной редакции 28.03.2021 г.

Принята к публикации 27.04.2021 г.

Фемтосекундное лазерное структурирование диэлектриков является актуальной задачей для создания оптических элементов. В данной работе выполнялось фемтосекундное лазерное наноструктурирование поверхности фторида кальция с образованием самоорганизующихся периодических решеток, которые обладают субволновым периодом порядка 200 и 350 нм. В процессе работы была установлена зависимость периода структур от длины волны лазерного излучения, подтвержденная результатами моделирования. Структуры показывают уменьшение пропускания во всем видимом диапазоне преимущественно из-за дифракции и рассеяния света.

Ключевые слова: прямая лазерная запись, фемтосекундные лазерные импульсы, поверхностные функциональные нано- и микрооптические структуры, дифракция.

DOI: 10.21883/OS.2021.08.51204.1998-21

Введение

В последние годы активно развивается область прямой лазерной записи оптических и других функциональных элементов в объеме и на поверхности широкозонных диэлектриков. При взаимодействии лазерного импульса с материалом происходит процесс нелинейного поглощения. Для того чтобы реализовать процесс нелинейного поглощения, напряженность электрического поля в лазерном импульсе должна быть сопоставима с полем, которое связывает электроны в атомах [1–3]. Чтобы достичь такой напряженности поля, требуется высокая интенсивность лазерного излучения. Под воздействием фемтосекундных лазерных импульсов в зависимости от параметров излучения можно получить различные модификации в диэлектриках. К таким структурам относятся области уплотнения и разуплотнения материала, создание точечных дефектов и т.д. [4,5]. Лазерная обработка диэлектрика находит свое применение в таких приложениях как запись волноводов [6], изготовление двулучепреломляющих элементов [7], трехмерная оптическая память [8], а также в новых областях как голографические записи [9] и 5D оптическая память [10]. Различия заключаются в плотности вкладываемой лазерной энергии, которая была оценена в работе [11], для получения периодических нанорешеток [12], формирования полых нанопор [13] или сверления микроканалов [14] с различным количеством удаления абляционного материала.

Фторид кальция — широкозонный диэлектрик, который обладает достаточно низким показателем преломления ($n \approx 1.4$), при этом имеет достаточно высокую оптическую прозрачность в широком спектральном диапазоне 0.15–9 мкм. Это делает его более перспективным материалом по сравнению со стеклом (пропускание от 0.2–1.2 мкм) для создания на его основе оптических элементов путем прямой фемтосекундной лазерной записи.

В данной работе рассматривается формирование в флюорите самоорганизующихся периодических наноструктур, период которых напрямую связан с длиной волны лазерного излучения. Нанометровые решетки имеют потенциальное применение в плазмонике, фотонике, оптоэлектронике и биооптических устройствах. Тип структуры, в том числе зависит от поляризации лазерного излучения. Для получения вытянутых периодических структур поляризация лазерного излучения должна быть сонаправлена с направлением сканирования. Различают несколько типов получаемых модификаций. В работе [15] на поверхности фторида кальция были получены структуры с периодом порядка длины волны — 625 нм, а в нашей работе мы хотим рассказать о лазерном формировании субволновых решеток, период которых может быть порядка 200 или 350 нм. Механизмы образования поверхностных структур в металлах, диэлектриках, полупроводниках основаны на различных

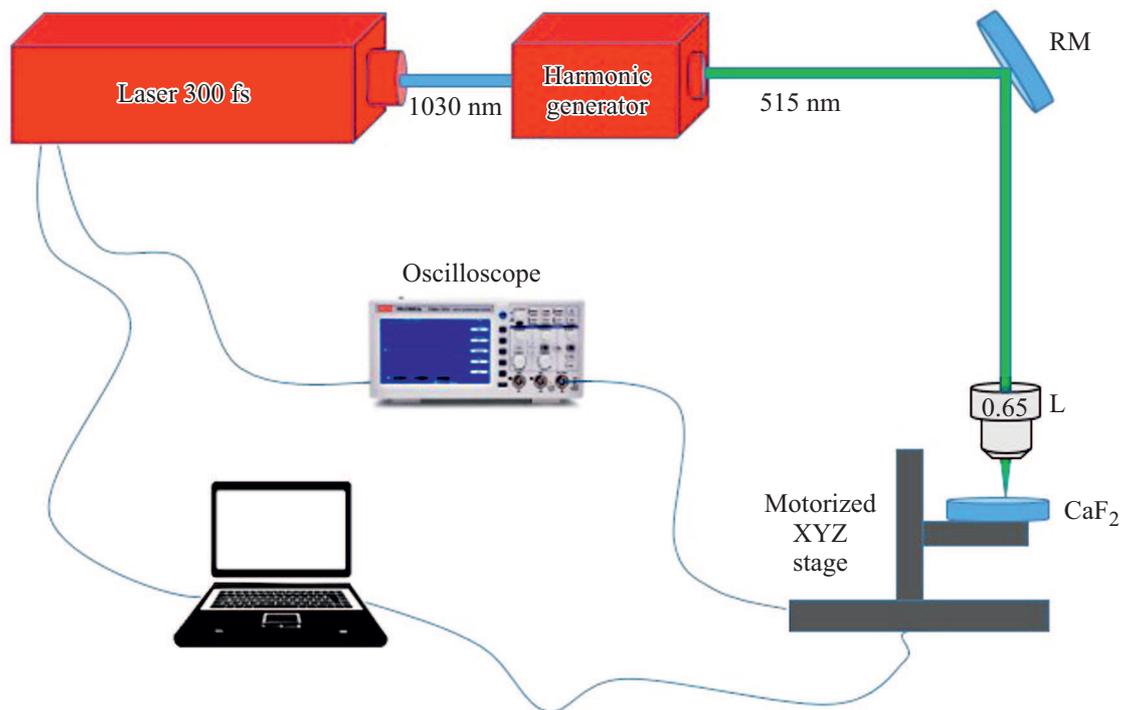


Рис. 1. Схематическая иллюстрация экспериментальной установки: Laser — лазер Satsuma; Harmonic generator — оптический генератор второй гармоники (515 нм); RM — отражающее зеркало; L — микрообъектив с числовой апертурой $NA = 0.65$; Motorized XYZ stage — трехосевая моторизованная платформа Standa; Oscilloscope — осциллограф, для синхронизации моторизованной подвижки и лазера.

теориях, однако не существует достаточного понимания механизма их образования.

Ранее в кратком сообщении [16] мы представили экспериментальные данные о возможности формирования решеток под действием лазерного импульса. Настоящую работу дополняем данными об оптических свойствах материала и предполагаемыми возможными механизмами образования решеток, с применением численного моделирования, которые хорошо согласуются с результатами эксперимента.

Экспериментальная часть

Источником фемтосекундных лазерных импульсов была лазерная система Satsuma [17], основной является иттербиевый волоконный лазер. Установка включает в себя генератор, многопроходный усилитель, выходной компрессор и акустооптический модулятор. В лазере используется диод накачки с длиной волны 850 нм. Управление осуществляется через контрольную панель или программу управления на внешнем компьютере. Экспериментальная установка позволяет получать импульсы длительностью 300 fs, частотой до 500 kHz. На выходе системы энергия в импульсе составляет до $10 \mu\text{J}$ для длины волны 1030 нм, а для 515 нм до $3.5 \mu\text{J}$.

В рамках данной работы структуры были записаны на поверхности фторида кальция излучением с длиной

волны 515 и 1030 нм с помощью фемтосекундной лазерной установки Satsuma. Лазерное излучение фокусировалось с помощью объектива микроскопа с числовой апертурой 0.65 (рис. 1) на поверхность в пятно радиусом $R_{1/e} = 1.8 \pm 0.2 \mu\text{m}$ для длины волны 515 нм и гауссовым пространственным распределением по энергии. Запись выполнялась при нормальном падении излучения и различных ориентациях линейной поляризации лазерного излучения относительно направления сканирования. Изменение поляризации импульсов выполнялось с помощью поворота полуволновых пластинок.

Образец представляет собой пластинку (срез монокристалла, с кубической решеткой 111) фторида кальция толщиной 2 мм и диаметром 15 мм. Пластинка крепилась на держателе с регулировкой угла наклона, держатель был установлен на моторизованной трехосевой платформе Standa. Структуры были записаны в области $100 \times 100 \mu\text{m}$. При записи периодических микроструктур оптимальная энергия в импульсе составляла 64 nJ. Для достижения лучшей однородности структуры число импульсов в точку должно превышать 10 000. В таких режимах обработки были использованы скорости записи от 20 до $100 \mu\text{m/s}$.

Для получения наномасштабного изображения поверхности использовался автоэмиссионный растровый электронный микроскоп JSM-7001F (JEOL). В высоковакуумном микроскопе используется катод Шоттки,

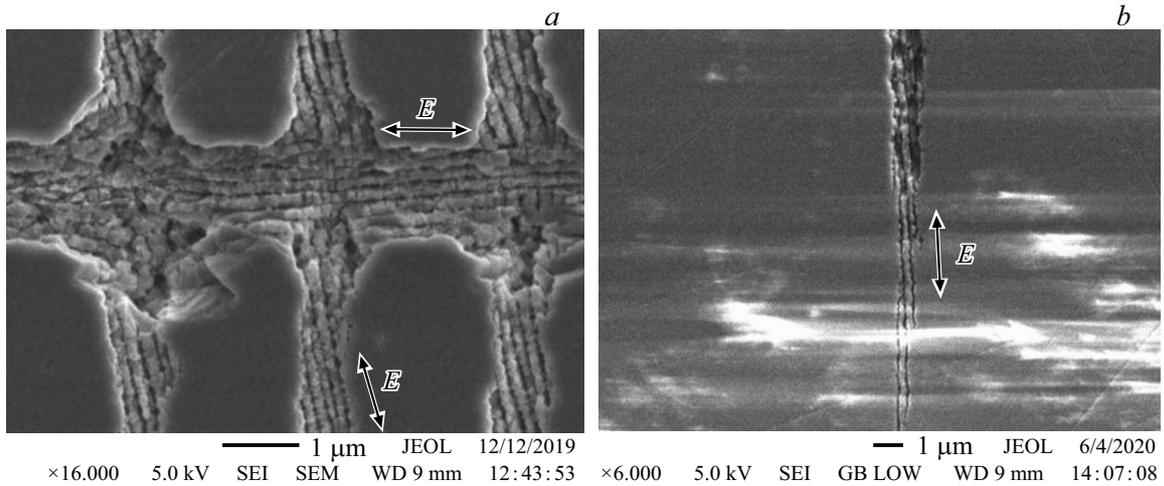


Рис. 2. Снимки СЭМ поверхностных структур на CaF₂, записанных при обработке на длине волны 515 (a) и 1030 nm (b).

позволяя добиться разрешения порядка 2 nm. При исследовании диэлектрических образцов возникают сложности с зарядом поверхности. Для решения данной проблемы применялись следующие методы: запыление поверхности образца тонкой пленкой металла; использование EBSD-детектора; применение низких ускоряющих напряжений < 5 keV и токов меньше 30 pA.

С помощью микроскопа-спектрофотометра ЛОМО МСФУ-К с объективом с числовой апертурой NA = 0.65 и диафрагмой 0.1 mm были измерены спектры отражения и пропускания модифицированных участков в видимом спектральном диапазоне. В качестве источника света использовалась галогеновая лампа.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

1. Топография наноструктур

Методами сканирующей электронной микроскопии были получены снимки периодических поверхностных самоорганизующихся структур, записанных на поверхности фторида кальция с помощью фемтосекундного лазера для двух длин волн 515 и 1030 nm (рис. 2).

При длине волны лазерного излучения в 515 nm период структур составляет в пределе от 150 до 250 nm (рис. 2, a), а при длине волны в 1030 nm период структур составляет от 300 до 400 nm (рис. 2, b). Могут быть получены скрещенные решетки (рис. 2, a), при повороте поляризации на 90° период решетки сохраняется. В случае использования радиальной и азимутальной поляризации период структур может отличаться, как было показано в работе [18].

В общем случае образование поверхностных периодических структур может быть связано с интерференцией как между падающей электромагнитной волной

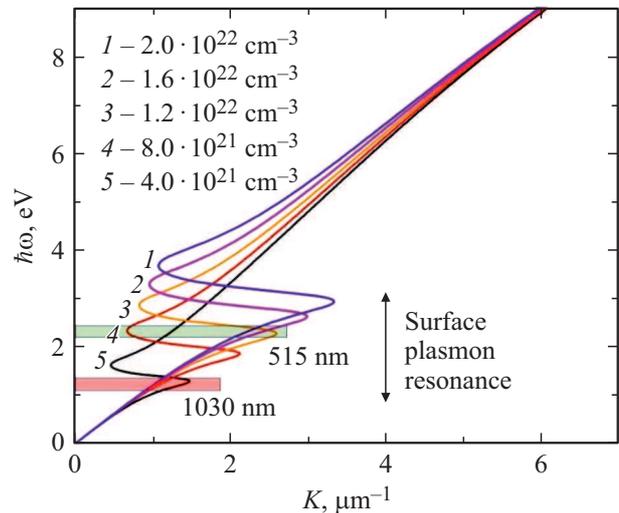


Рис. 3. Дисперсионные кривые для поверхностных электромагнитных волн на фотовозбужденной поверхности фторида кальция при различных плотностях электрон-дырочной плазмы.

(источником света) и поверхностной рассеянной электромагнитной (плазмон-поляритонной) волной с волновым числом $K \geq 1/\lambda_{\text{las}}$ (решетки с околотоволновыми периодами) [19], 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) [20]. Пороговым условием возбуждения поверхностных плазмонов и плазмон-поляритонов является равенство $\text{Re}[\epsilon_{\text{CaF}_2}^*] = -\text{Re}[\epsilon_{\text{AIR}}]$ [21], где $\text{Re}[\epsilon_{\text{CaF}_2}^*]$ — действительная часть диэлектрической проницаемости возбужденного флюорита [22] и $\epsilon_{\text{AIR}} \approx 1$, а соответствующая критическая плотность электрон-дырочной плазмы, обеспечивающая описываемую моделью Друде

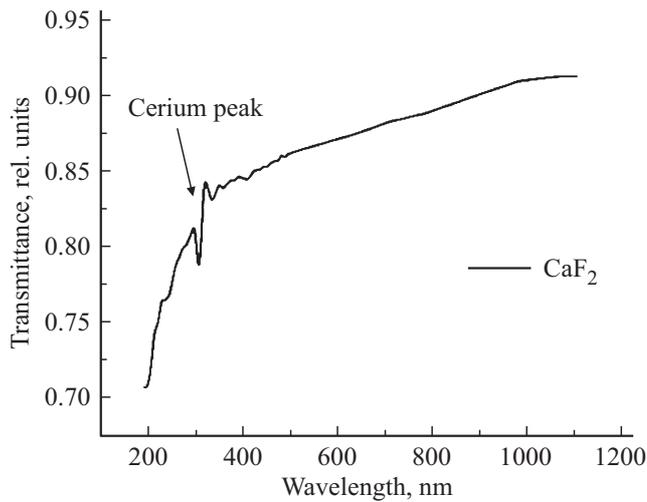


Рис. 4. Спектр пропускания пластинки фторида кальция.

металлизацию материала, составляет $\approx 8 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ для 515 nm и $\approx 2 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ для 1030 nm [11]). С учетом данных параметров, а также массы электрона в зоне проводимости, равной массе свободного электрона, и частоте рассеяния носителей порядка плазменной частоты ($\sim 10/\omega_{\text{pl}}$) [23], по аналогии с работой [24] были рассчитаны дисперсионные соотношения для поверхностных электромагнитных волн на фотовозбужденной поверхности фторида кальция при различных плотностях электрон-дырочной плазмы (рис. 3). Данная модель справедлива для двух однородных полубесконечных сред. Если рассматривать фотовозбужденный слой диэлектрика конечной толщины, то условия возбуждения меняются, что потребует правок в законы дисперсии [25].

Расчеты показали, что с ростом плотности электрон-дырочной плазмы поверхностный плазмонный резонанс

двигается вверх по энергии кванта и для длины волны 1030 nm достигается при плотности плазмы менее $4 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, а волновое число существенно демпфированных плазмонов [20] составляет при этом $K \leq 1.5 \mu\text{m}^{-1}$ (рис. 3). В результате интерференции поверхностных плазмонов это дает период интерференционной стоячей волны поля на поверхности $1/2K \geq 350 \text{ nm}$, что хорошо согласуется с экспериментально наблюдаемым периодом нанорешеток от 300 до 400 nm. Аналогично для длины волны 515 nm поверхностный плазмонный резонанс достигается при плотности плазмы выше $8 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, а волновое число существенно демпфированных плазмонов составляет при этом $K \approx 2.5 \mu\text{m}^{-1}$ (рис. 3). Соответственно период интерференционной стоячей волны достигает $1/2K \approx 200 \text{ nm}$, что также хорошо согласуется с экспериментальными данными (от 150 до 250 nm). Результаты моделирования показывают, что при использовании третьей (343 nm, 3.5 eV) и четвертой (257 nm, 4.6 eV) гармоник фемтосекундного лазерного излучения для широкозонного флюорита с пренебрежимым межзонным поглощением на этих длинах волн в рамках того же механизма интерференции поверхностных плазмонов можно получить нанорешетки с периодами $\sim 100 \text{ nm}$.

2. Спектроскопия

Спектр пропускания исходного образца (рис. 4) был измерен с помощью спектрофотометра СФ-2000. Исходя из полученных данных можно сделать выводы, что в образце присутствуют примеси редкоземельных ионов.

В спектре пропускания наблюдается полоса поглощения на 302 nm [26], пики в этой области являются характерными для ионов Ce^{2+} и Ce^{3+} . Церий является типичной примесью флюорита. Вероятно, в процессе роста кристалла шихта была недостаточно очищена,

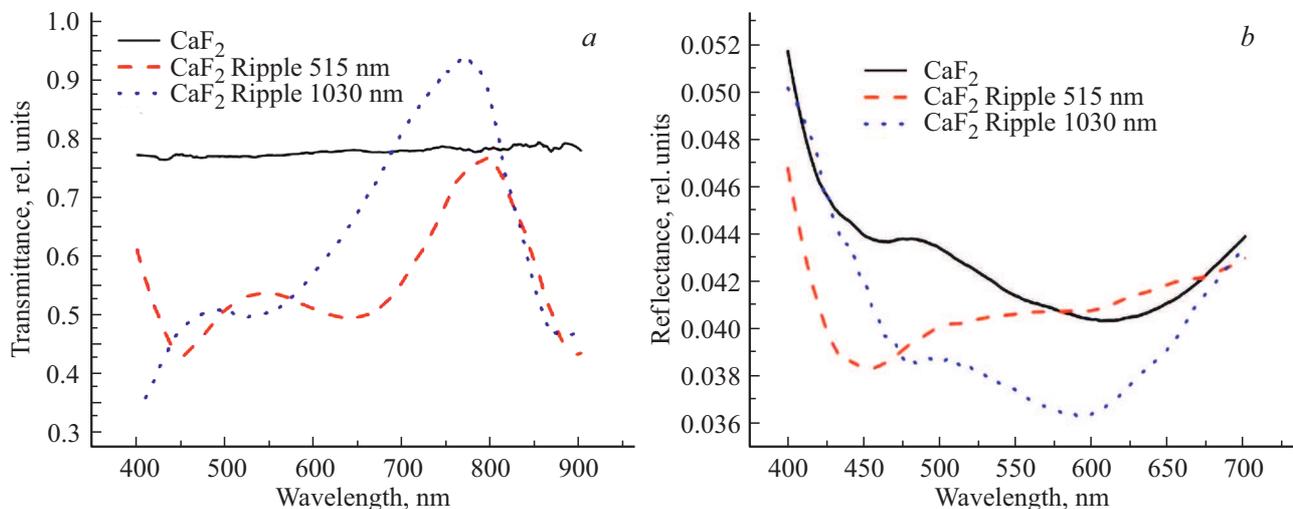


Рис. 5. Спектры пропускания (a) и отражения (b) участков модифицированных областей, записанных на поверхности фторида кальция при линейном направлении вектора поляризации.

в результате чего был получен кристалл $\text{CaF}_2:\text{Ce}$ с неизвестной концентрацией Ce.

С помощью диафрагмы размером 0.1 mm с разрешением $2.5\ \mu\text{m}$ была выполнена оптическая микроскопия отражения и пропускания на модифицированных участках по сравнению с эталонной необработанной поверхностью.

Значительно уменьшился коэффициент пропускания модифицированного участка в синей области, это можно связать с рассеянием света из-за абляционной эрозии поверхности. В красной области спектрального диапазона наблюдается оптическое просветление (рис. 5, *a*). Напротив, в спектрах отражения (рис. 5, *b*) для структур наблюдается уменьшение отражательной способности в видимом спектральном диапазоне. Исходя из спектральных данных можно сказать, что на структурах возникает изменение коэффициента пропускания и отражения, которые связаны с дифракцией и рассеянием света на получаемых решетках.

Заключение

В этой работе мы исследовали возможность создания самоорганизующихся структур, которые могут обладать оптическими эффектами, на поверхности фторида кальция при фемтосекундной лазерной обработке. Период получаемых нанометровых структур хорошо согласуется с расчетным для дисперсионных кривых. Исходя из экспериментальных данных и результатов численного моделирования можно сделать выводы о том, что механизм образования субволновых решеток действительно связан с интерференцией между поверхностными плазмонами. Оптические эффекты при пропускании можно связать с дифракцией света на решетке и рассеянием света из-за абляционной эрозии поверхности.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-71-10103).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Sudrie L., Couairon A., Franco M., Lamoureaux B., Prade B., Tzortzakis S., Mysyrowicz A. // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 89. N 18. P. 186601.
- [2] Tien A.C., Backus S., Kapteyn H., Murnane M., Morou G. // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 82. N 19. P. 3883.
- [3] Gattass R., Mazur E. // Nature Photon. 2008. V. 2. P. 219–225. doi 10.1038/nphoton.2008.47
- [4] Giridhar M. S., Seong K., Schülzgen A., Khulbe P., Peyghambarian N., Mansuripur M. // Appl. Opt. 2004. V. 43. N 23. P. 4584–4589.
- [5] Shimotsuma Y., Kazansky P.G., Qiu J., Hirao K. // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 91. N 24. P. 247405.
- [6] Chen F., de Aldana J.R.V. // Las. Phot. Rev. 2014. V. 8. N 2. P. 251–275.
- [7] Shimotsuma Y., Sakakura M., Kazansky P.G., Beresna M., Qiu J., Miura K., Hirao K. // Advan. Mat. 2010. V. 22. N 36. P. 4039–4043.
- [8] Hong M.H., Luk'Yanchuk B., Huang S. M., Ong T.S., Van L.H., Chong T.C. // App. Phys. A. 2004. V. 79. N 4. P. 791–794.
- [9] Drevinskas R., Kazansky P.G. // APL Phot. 2017. V. 2. N 6. P. 066104.
- [10] Zhang J., Gecevičius M., Beresna M., Kazansky P.G. // Phys. Rev. Lett. 2014. V. 112. N 3. P. 033901.
- [11] Kudryashov S., Danilov P., Rupasov A., Khonina S., Nalimov A., Ionin A., Krasin G., Kovalev M. // Opt. Mat. Exp. 2020. V. 10. N 12. P. 3291–3305.
- [12] Zhang J., Gecevičius M., Beresna M., Kazansky P.G. // CLEO: Science and Innovations. Opt. Soc. of America, 2013. P. CTh5D. 9.
- [13] Chen T., Zhang G., Wang Y., Li X., Stoian R., Cheng G. // Micromach. 2020. V. 11. N 7. P. 671.
- [14] Zhao X., Shin Y.C. // Appl. Phys. A. 2011. V. 104. N 2. P. 713–719.
- [15] Bashir S., Rafique M.S., Husinsky W. // Nuc. Inst. and Meth. in Phys. Res. Sec. B: Beam Inter. with Mat. and Atoms. 2012. V. 275. P. 1–6.
- [16] Rupasov A.E., Danilov P.A., Kudryashov S.I. // J. Phys.: Conf. Ser. 2020. V. 1692. N 1. P. 012011.
- [17] Rupasov A.E., Danilov P.A., Smaev M.P., Kovalev M.S., Zolot'ko A.S., Ionin A.A., Kudryashov S.I. // Opt. Spectrosc. 2020. V. 128. P. 928–931.
- [18] Papadopoulos A., Skoulas E., Tsihidis G.D., Stratakis E. // Appl. Phys. A. 2018. V. 124. N 2. P. 1–12.
- [19] Sipe J.E., Young J.F., Preston J.S., van Driel H.M. // Phys. Rev. B. 1983. V. 27. N 2. P. 1141.
- [20] Kudryashov S.I., Nastulyavichus A.A., Saraeva I.N., Rudenko A.A., Zayarny D.A., Ionin A.A. // Appl. Surf. Sci. 2020. V. 519. P. 146204.
- [21] Klimov V. // Nanoplasmonics, CRC press, 2014.
- [22] Palik E.D. // Handbook of optical constants of solids, Academic press, 1998. V. 3.
- [23] Groeneveld R.H.M., Sprink R., Lagendijk A. // Phys. Rev. B. 1995. V. 51. N 17. P. 11433.
- [24] Kudryashov S.I., Levchenko A.O., Danilov P.A., Smirnov N.A., Rudenko A.A., Melnik N.N., Busleev N.I., Ionin A.A. // Appl. Phys. Lett. 2019. V. 115. N 7. P. 073102.
- [25] Martsinovskii G.A., Shandybina G.D., Smirnov D.S., Zaboltnov S.V., Timoshenko V.Y., Kashkarov P.K. // Opt. Spectrosc. 2008. V. 105. N 1. P. 67–72.
- [26] Cheng Y., Wang Y., Teng F., Dong H., Chen L., Mu J., Miao H. // Mat. Res. Exp. 2018. V. 5. N 3. P. 036206.