

06.1; 09.1

Оптические свойства золото-кремниевых структур вулканообразной формы, изготовленных с помощью фемтосекундного лазерного воздействия

© Е.Ю. Понкратова¹, Э.И. Агеев¹, М.В. Жуков², А.О. Ларин¹, И.С. Мухин^{3,4}, Д.А. Зуев¹¹ Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия² Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург, Россия³ Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет им. Ж.И. Алфёрова РАН, Санкт-Петербург, Россия⁴ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: eiageev@itmo.ru

Поступило в Редакцию 27 марта 2023 г.

В окончательной редакции 2 мая 2023 г.

Принято к публикации 2 мая 2023 г.

Экспериментально исследована фотолюминесценция вулканообразных гибридных структур, изготовленных на двухслойной пленке кремний–золото посредством облучения несколькими фемтосекундными лазерными импульсами на длине волны 1048 нм. Проанализированы внешняя геометрия и фазовый состав полученных структур при помощи атомно-силовой микроскопии и рамановской спектроскопии, соответственно. Найден порог разрушения и продемонстрирована стабильность широкополосной фотолюминесценции таких структур.

Ключевые слова: наноструктуры золото–кремний, облучение фемтосекундным лазером, широкополосная фотолюминесценция.

DOI: 10.21883/PJTF.2023.13.55728.19568

С момента первой демонстрации группами Накаты [1] и Чичкова [2] фемтосекундные лазерные импульсы дают прекрасную возможность для изготовления широкого спектра субволновых микроструктур в тонких металлических пленках на стеклянных подложках.

В общем случае воздействие малоинтенсивного острогофокусированного фемтосекундного лазерного импульса на поверхность тонкого металлического слоя вызывает термические напряжения в пленке, что приводит к образованию нанопустот параболической формы (нановыпуклостей) или (с увеличением энергии лазерного импульса) наноконусов и наноотверстий [3,4]. Большинство работ было посвящено геометрическим и размерным особенностям структур из благородных металлов и демонстрировало возможности настройки их резонанса за счет энергии импульса [5] или толщины пленки [6]. Упорядоченные массивы таких структур могут выступать в роли оптического сенсора [7], защитных меток [8] или нелинейных сред для генерации второй гармоники (ГВГ) [9]. Однако плазмонные материалы по своей природе обладают высокими потерями из-за нагрева на оптических частотах. При этом диссипативные потери диэлектрических материалов, таких как кремний и германий, обладающих высоким значением показателя преломления, пренебрежимо малы. Сочетание плазмонной и диэлектрической частей в одной гибридной наноструктуре позволит извлечь выгоду из обоих типов систем [10].

Наиболее простым способом создания гибридных структур является использование двухслойной пленки золото–кремний в качестве мишени для лазерного воздействия. В частности, различные металл-диэлектрические структуры демонстрируют как эффективную ГВГ, так и широкополосную фотолюминесценцию (ФЛ) в видимом диапазоне (например, гибридные наногубки [11] и другие лазерно-индуцированные структуры [12]). Как было показано ранее [13], при облучении на двухслойной пленке кремний–золото формируются нановыпуклости, которые при увеличении плотности мощности преобразуются в вулканообразную структуру. В настоящей работе для вулканообразных структур изучены внутренний состав с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС) в режиме сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (СПЭМ), а также внешняя геометрия — с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). При этом также продемонстрирована стабильность их широкополосной ФЛ.

Создание структур осуществлялось с помощью фемтосекундного лазерного источника ТЕМА-150 ($\lambda = 1048 \text{ nm}$, $\tau = 150 \text{ fs}$) с частотой повторения (RR) 1 Hz после селектора импульсов на основе ячейки Поккельса. Лазерные импульсы были сфокусированы на верхней поверхности пленки с помощью объектива Mitutoyo M Plan Apo NIR ($10\times$, $NA = 0.26$) в пятно с $1/e$ -диаметром $d \sim 4.9 \mu\text{m}$ со стороны

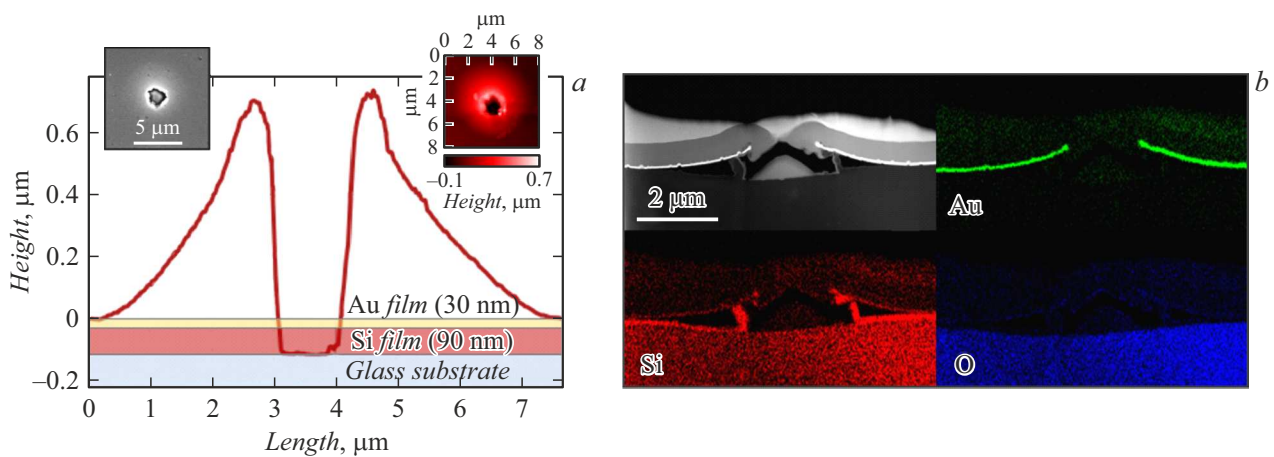


Рис. 1. *a* — профиль гибридной наноструктуры, полученный на основе данных АСМ. На вставках показаны СЭМ- и АСМ-изображения; *b* — СПЭМ-изображение поперечного сечения гибридной наноструктуры и ЭДРС-карты элементного состава.

подложки. Использовались двухслойные пленки Au (30 nm)/Si (90 nm) на стеклянной подложке. Формирование структуры происходило после пяти лазерных импульсов при поглощенной плотности энергии порядка $19 \pm 3 \text{ мДж/см}^2$.

Для характеристики морфологии и внешней геометрии полученных структур проводились СЭМ- и АСМ-исследования (рис. 1, *a*). АСМ-изображение получено на микроскопе Ntegra Aura в полуконтактном режиме с пассивной и активной системой виброзащиты и зондами серии HA_NC. Для исследования фазовых изменений кремниевого компонента структуры использовалась спектроскопия КР. Спектры регистрировались при возбуждении структур при помощи He–Ne-лазера с длиной волны 632.8 nm, излучение которого было сфокусировано на поверхность объективом Mitutoyo M Plan Apo NIR ($100\times$, $NA = 0.7$). Сигнал КР собирался тем же объективом и проецировался на CCD-матрицу DU 420A-OE 325 через спектрометр LabRam HR с дифракционной решеткой 600 lines/mm.

Для визуализации перераспределения золота и кремния из полученных структур с помощью сфокусированного ионного пучка микроскопа FEI Helio Nanolab 600i были изготовлены ламели и проведено ЭДРС-картирование элементного состава в СПЭМ-режиме на микроскопе JEOL ARM200 с детектором JEOL Centurio (рис. 1, *b*). Предварительно на поверхность образца был нанесен слой Pt для ее защиты во время резки. Для полученных вулканообразных структур в отличие от [4] не наблюдается эффекта радиального перераспределения толщины золотой пленки, что может быть связано с отрывом утолщенной части в центре рассматриваемой структуры.

Для характеристики нелинейно-оптических свойств полученных структур были проведены измерения сигналов ФЛ и ГВГ при накачке излучением лазерного источника ТЕМА-150 ($RR = 80 \text{ МГц}$). С помощью ослабителя мощность лазерного излучения варьировалась в

диапазоне 1–30 мW. Излучение фокусировалось объективом Mitutoyo M Plan Apo NIR ($100\times$, $NA = 0.7$). Сигналы ФЛ и ГВГ собирались тем же объективом, а отраженное излучение накачки блокировалось фильтром FELH 850, для регистрации спектров использовалась дифракционная решетка 150 lines/mm.

Из рис. 2, *a* видно, что исходная пленка Au/Si имеет широкополосный сигнал с пиком около 480 см^{-1} , что соответствует аморфной фазе. При формировании гибридных структур кремний начинает кристаллизоваться, что подтверждается интенсивным пиком КР вблизи 520 см^{-1} . В свою очередь модификация кристаллической структуры приводит к изменению оптических свойств (рис. 2, *b*) за счет инжекции горячих электронов и дырок, генерируемых в золоте в результате многофотонного поглощения в кремниевом компоненте с последующей рекомбинацией [14]. Исходная пленка излучает только слабый сигнал ГВГ на длине волны 524 nm. ГВГ запрещена в centrosymmetric материалах, таких как золото, однако эта симметрия может быть нарушена на поверхности и усилена некоторыми поверхностными дефектами [15]. Вулканообразная структура (рис. 2, *b*) дает гораздо более сильный сигнал как ГВГ, так и ФЛ. Возможной причиной этого является открытая центральная часть структуры, где излучение может выходить наружу без поглощения золотом.

На рис. 3, *a* показана эволюция спектров ФЛ гибридной структуры при различных мощностях накачки. Форма спектра стабильна до порога разрушения структуры при плотности энергии $\sim 7.9 \text{ мДж/см}^2$. Ниже этого значения интенсивность спектра непрерывно увеличивается с ростом накачки, а после повреждения структуры характерный вид спектра изменяется (штриховая линия на рис. 3, *a*). Судя по величине наклона зависимости интенсивности сигналов ГВГ и ФЛ от плотности энергии накачки (вставка на рис. 3, *a*), можно считать, что оба процесса происходят в результате двухфотонного поглощения. Поскольку стабильность оптического отклика

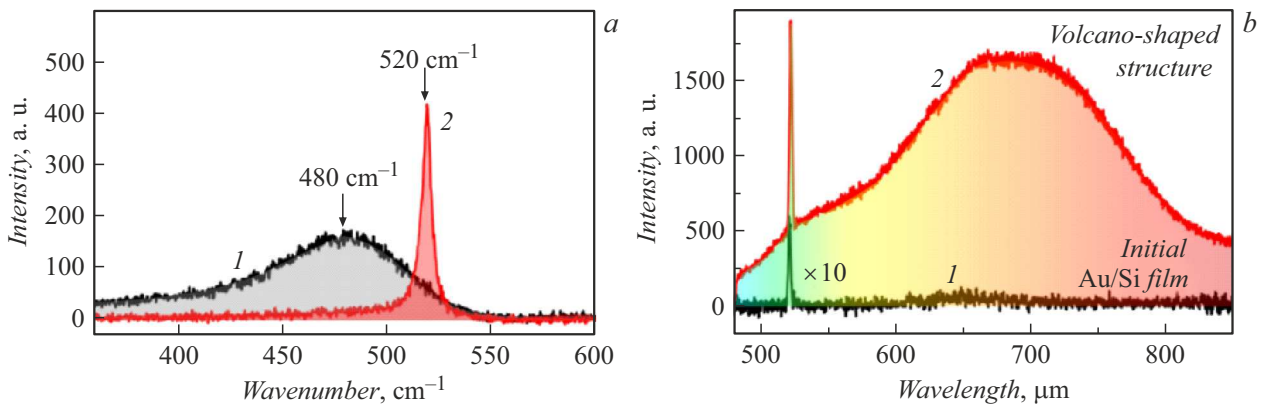


Рис. 2. Характерные спектры КР (а) и ФЛ/ГВГ (b) исходной пленки Au/Si (1) и вулканообразных структур (2).

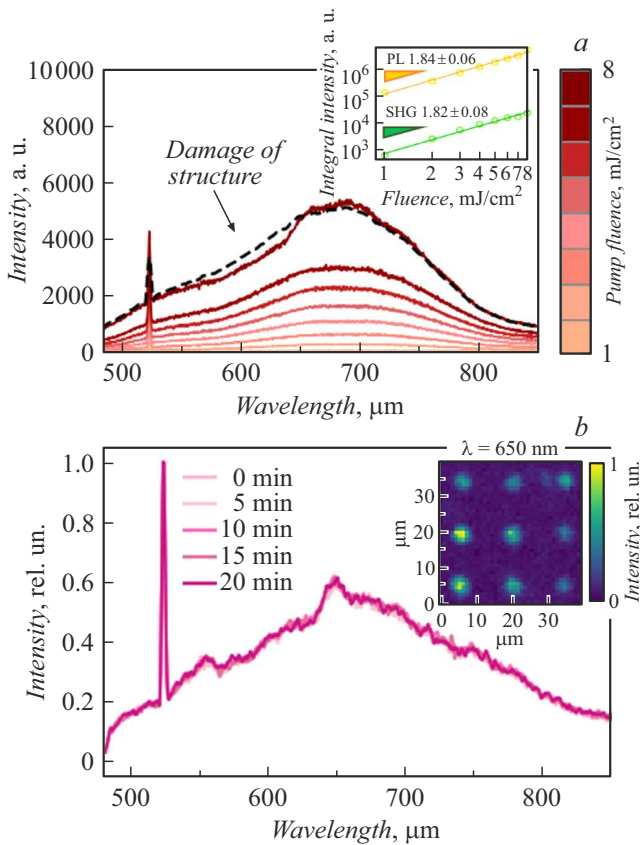


Рис. 3. а — спектры ФЛ вулканообразных структур при различной накачке. На вставке — зависимость интенсивности сигналов ГВГ и ФЛ от плотности энергии накачки. б — стабильность спектров ФЛ при плотности энергии накачки 4.9 mJ/cm^2 . На вставке — карта широкополосной ФЛ для 3×3 массива структур (при записи карты образец перемещался пьезоподвижками с шагом 500 nm для сбора сигнала ФЛ в каждой точке). Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи.

имеет большое значение для практического применения, были измерены спектры ФЛ в течение 20 min с

повторами каждые 5 min (рис. 3, б). Кроме того, чтобы исследовать стабильность изготовления и охарактеризовать нелинейное распределение сигнала вдоль полученных структур, был записан массив структур (вставка на рис. 3, б). Можно видеть, что более интенсивные сигналы широкополосной ФЛ обнаруживаются в центральной части структур с некоторыми различиями по интенсивности.

Таким образом, на двухслойной золото-кремниевой пленке были изготовлены гибридные вулканообразные структуры с сильным нелинейным оптическим откликом. Комбинация СЭМ-, СПЭМ-, КР- и АСМ-исследований с ЭДРС-картированием элементного состава показала, что первоначально аморфный кремний начинает кристаллизоваться, в то время как двухслойная пленка отделяется от подложки и в центре облучаемой области появляется отверстие. Гибридные структуры демонстрируют интенсивную широкополосную ФЛ в спектральном диапазоне 480–850 nm при лазерной накачке до порога повреждения 7.9 mJ/cm^2 , в то время как сигнал ФЛ сохраняет стабильность ниже этого значения. В заключение следует отметить, что массивы полученных структур перспективны в качестве эффективных нелинейных источников для различных приложений области визуализации биологических объектов и наноспектроскопии.

Благодарности

Авторы благодарят S. Bruyère (Institut Jean Lamour, CNRS — Université de Lorraine) за проведение СПЭМ/ЭДРС-измерений.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 19-79-10259, <https://rscf.ru/en/project/19-79-10259/>).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Y. Nakata, T. Okada, M. Maeda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, L1452 (2003). DOI: 10.1143/JJAP42.L1452
- [2] F. Korte, J. Koch, B.N. Chichkov, *Appl. Phys. A*, **79**, 879 (2004). DOI: 10.1007/s00339-004-2590-5
- [3] V.V. Zhakhovskii, N.A. Inogamov, Yu.V. Petrov, S.I. Ashitkov, K. Nishihara, *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 9592 (2009). DOI: 10.1016/j.apsusc.2009.04.082
- [4] X.W. Wang, A.A. Kuchmizhak, X. Li, S. Juodkasis, O.B. Vitrik, Yu.N. Kulchin, V.V. Zhakhovsky, P.A. Danilov, A.A. Ionin, S.I. Kudryashov, A.A. Rudenko, N.A. Inogamov, *Phys. Rev. Appl.*, **8**, 044016 (2017). DOI: 10.1103/PhysRevApplied.8.044016
- [5] D.V. Pavlov, A.Yu. Zhizhchenko, M. Honda, M. Yamanaka, O.B. Vitrik, S.A. Kulinich, S. Juodkasis, S.I. Kudryashov, A.A. Kuchmizhak, *Nanomaterials*, **9**, 1348 (2019). DOI: 10.3390/nano9101348
- [6] M. Reininghaus, D. Wortmann, Z. Cao, J.M. Hoffmann, T. Taubner, *Opt. Express*, **21**, 32176 (2013). DOI: 10.1364/OE.21.032176
- [7] A. Kuchmizhak, O. Vitrik, Yu. Kulchin, D. Storozhenko, A. Mayor, A. Mirochnik, S. Makarov, V. Milichko, S. Kudryashov, V. Zhakhovsky, N. Inogamov, *Nanoscale*, **8**, 12352 (2016). DOI: 10.1039/C6NR01317A
- [8] V. Lapidas, A. Zhizhchenko, E. Pustovalov, D. Storozhenko, A. Kuchmizhak, *Appl. Phys. Lett.*, **120**, 261104 (2022). DOI: 10.1063/5.0091213
- [9] A.B. Cherepakhin, D.V. Pavlov, I.I. Shishkin, P.M. Voroshilov, S. Juodkasis, S.V. Makarov, A.A. Kuchmizhak, *Appl. Phys. Lett.*, **117**, 041108 (2020). DOI: 10.1063/5.0016173
- [10] S. Kruk, M. Weismann, A.Yu. Bykov, E.A. Mamonov, I.A. Kolmychek, T. Murzina, N.C. Panoiu, D.N. Neshev, Yu.S. Kivshar, *ACS Photon.*, **2**, 1007 (2015). DOI: 10.1021/acsphotonics.5b00215
- [11] A.O. Larin, A. Nominé, E.I. Ageev, J. Ghanbaja, L.N. Kolotova, S.V. Starikov, S. Bruyère, T. Belmonte, S.V. Makarov, D.A. Zuev, *Nanoscale*, **12**, 1013 (2020). DOI: 10.1039/C9NR08952G
- [12] S.O. Gurbatov, V. Puzikov, D. Storozhenko, E. Modin, E. Mitsai, A. Cherepakhin, A. Shevlyagin, A.V. Gerasimenko, S.A. Kulinich, A.A. Kuchmizhak, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **15**, 3336 (2023). DOI: 10.1021/acsami.2c18999
- [13] E. Ponkratova, E. Ageev, P. Trifonov, P. Kustov, M. Sandomirskii, M. Zhukov, A. Larin, I. Mukhin, T. Belmonte, A. Nominé, S. Bruyère, D. Zuev, *Adv. Funct. Mater.*, **32**, 2205859 (2022). DOI: 10.1002/adfm.202205859
- [14] B.I. Afinogenov, A.N. Sofronov, I.M. Antropov, N.R. Filatov, A.S. Medvedev, A.S. Shorokhov, V.N. Mantsevich, N.S. Maslova, T. Kim, E. Jeang, I. Kim, M. Seo, K. Han, S. Bae, W. Joo, H. Yoo, V.O. Bessonov, A.A. Fedyanin, M.V. Ryabko, S.V. Polonsky, *Opt. Lett.*, **46**, 3071 (2021). DOI: 10.1364/OL.424834
- [15] A.V. Zayats, T. Kalkbrenner, V. Sandoghdar, J. Mlynek, *Phys. Rev. B*, **61**, 4545 (2000). DOI: 10.1103/PhysRevB.61.4545