前沿领域综述

飞秒激光诱导自组织纳米周期结构 及其光学特性的研究进展^{*}

彭娜娜 霍燕燕 周侃 贾鑫 潘佳 孙真荣 贾天卿;

(华东师范大学精密光谱科学与技术国家重点实验室,上海 200062) (2012年12月3日收到:2013年1月2日收到修改稿)

飞秒激光具有超快、超强的特点. 飞秒激光微纳加工发展非常迅速. 本文综述了近十年来利用飞秒激光在金属、半导体、介质等各类材料中制备的纳米周期结构, 阐述了若干关于飞秒激光诱导纳米周期结构的物理机理的 观点. 讨论了基于偏振调制的多光束干涉在半导体表面制备纳米周期结构, 简要叙述了周期结构对材料光学特性的 影响.

关键词: 飞秒激光, 纳米周期结构, 多光束干涉, 光学特性 PACS: 42.65.Re, 78.47.J-, 81.16.Rf DOI: 10.7498/aps.62.094201

1 飞秒激光诱导周期条纹概述

1.1 长脉冲与连续激光诱导周期条纹

1965 年, Birnbaum 发现用连续激光照射铬、 砷化镓等半导体时, 在半导体表面产生了规则的条 纹^[1]. 从此, 激光诱导周期条纹结构引起了人们广 泛的关注. 利用连续脉冲和长脉冲激光照射金属、 半导体、电介质等材料时, 在材料表面形成了垂直 于激光偏振方向的周期条纹, 条纹周期与激光的波 长相近 (长周期条纹, 图 1(a))^[2]. 人们通常认为入射 光与材料表面散射光的干涉导致了长周期条纹的 产生. 条纹周期为: $d = \lambda/(1 \pm \sin \theta)$, 其中 λ 为激 光的波长, θ 为激光的入射角, 符号 "±"表示相对 于散射点位置表面散射光传播的两个不同方向^[3]. 1983 年, Sipe 等人^[2] 对这一理论进行了完善, 认为 周期结构的产生与材料表面粗糙程度有关.







* 国家自然科学基金 (批准号: 51132004, 11027403)、国家重大研究计划项目 (批准号: 2010CB923203, 2011CB808105) 和上海市自然科学基金 重点项目 (批准号: 11JC1403500, 10XD1401800) 资助的课题.

© 2013 中国物理学会 Chinese Physical Society

http://wulixb.iphy.ac.cn

[†]通讯作者. E-mail: tqjia@phy.ecnu.edu.cn

1.2 飞秒激光诱导周期纳米条纹

飞秒脉冲激光出现以后,飞秒激光与物质相互 作用得到了广泛的研究,发现了许多新现象^[4-7]. 利用飞秒激光照射半导体材料时,表面形成了周 期远小于激光波长的纳米条纹结构 (图 2(a)).条 纹周期约为激光波长的 1/10—1/3,称为短周期条 纹^[8-29].如线偏振光诱导垂直于偏振方向的纳米 条纹,圆偏振光诱导纳米颗粒^[26].条纹的周期与激 光波长和样品的折射率的关系: Λ = λ/2n, n 为材 料折射率 (图 2(b))^[11].实验研究发现纳米条纹周期 与入射角度无关.因此,这种短周期纳米条纹的形 成机理不同于长周期条纹的形成机理.

下面介绍飞秒激光在金属、半导体、介质等 各类材料表面诱导的纳米周期结构.



图 2 (a) 800 nm 飞秒激光在硒化锌表面诱导的周期条纹; (b) 条纹 周期与激光波长的依赖关系 (图片来自文献 [11])

金属 金属具有负折射率,在金属上制备纳米 结构可以得到纳米等离子体、拉曼表面增强等有 趣的现象. Vorobyev 等人用 800 nm, 60 fs 重复频率 为1 kHz 的飞秒激光脉冲在不同能量密度和脉冲 数下烧蚀1 mm 厚的金膜,得到了周期纳米结构,并 且发现在足够的能量密度和足够多的脉冲数照射 后,诱导的纳米结构可以使样品的吸收系数提高约 2 个数量级 ^[13].杨建军等人用 800 nm 飞秒激光照 射钛化镍合金,发现条纹周期随表面粗糙度的增加 而减小,随脉冲能量的增加而增大.条纹的周期主 要在 400—800 nm 范围内变化 ^[14].飞秒激光在金 属表面诱导的周期条纹通常都是长周期条纹,即条 纹周期与入射激光波长之比为 $0.4 < \Lambda/\lambda < 1$.最 近, Namba, Hou 等人分别利用 800 nm 飞秒激光在 不锈钢表面诱导了短周期 ($\Lambda \le 0.4\lambda$)的条纹,如图 3 所示.条纹周期小于 320 nm^[15,16].



图 3 (a) 不锈钢表面的长周期条纹; (b) 短周期条纹 (图中标尺: 2 μm, 图片来自文献 [16])

半导体 飞秒激光脉冲很容易在半导体上诱导纳米周期条纹,并且结构更加规则. Shen 等^[17]将硅置于水中,在 800 nm 飞秒激光照射下成功地 在样品表面制备出了 100 nm 左右的条纹结构. 如 果改变激光的偏振方向两次照射,可以在表面得 到直径 120 nm 的纳米棒. Huang 等人^[18] 用垂直偏 振的两束光交替照射氧化锌晶体表面,得到了尺寸 250—300 nm 的纳米方块(见图 4).

电介质 飞秒激光照射电介质时也会出现周期性纳米条纹结构. Costache 等用飞秒激光在氟化钙表面制备得到了纳米周期条纹结构,并且发现这些条纹结构具有激光偏振依赖性,条纹垂直激光偏振方向^[19]. Liang 等人研究了石英玻璃表面^[20,21]

的纳米光栅的周期与飞秒脉冲的关系,发现条纹的 周期随着激光脉冲能量的增加而减小.



图 4 800 nm 飞秒激光照射氧化锌晶体表面得到的纳米方块 (图片 来自文献 [18])



图 5 (a) 飞秒激光照射石英玻璃表面诱导纳米条纹结构; (b) 条 纹周期随照射激光脉冲能量和样品表面位置的关系 (图片来自文 献 [20])

2 飞秒激光诱导周期结构的物理机理

飞秒激光诱导周期条纹的机理是一个非常复 杂和艰深的课题. 很多小组提出了不同的理论模 型^[22-31],如干涉、自组织、库伦爆炸、二次谐波等.下面介绍几个比较有代表性的观点.

飞秒激光照射金属表面形成周期条纹的机理 受到了人们的广泛关注. Guo 等在金膜上得到了小 于激光波长的长周期纳米条纹结构, 他们认为纳 米结构的形成影响了表面等离激元的传播,使得空 气、金属交界处的有效介电常数的实部增大,从而 导致了条纹周期的减小^[31]. Huang 等^[28,29] 在总结 了多种实验结果后提出长周期条纹的形成包含两 个过程: 入射激光与其激发的表面等离激元相互作 用,在物质的表面形成了初始周期条纹.周期条纹 出现后,光栅诱导产生的表面等离激元与入射激光 耦合, 加速了条纹的生长. Hou 等^[16] 用 800 nm 的 飞秒激光照射不锈钢表面. 在表面诱导形成了规则 的长周期和短周期条纹,并且在短周期条纹形成的 过程中发现了分裂现象.他们认为是长周期条纹分 裂导致了短周期条纹的形成,并且短周期条纹的形 成与激光在金属表面诱导的局域等离激元与形状 共振有关.

Dufft 等^[32]用不同参数的飞秒激光照射氧化 锌及氧化钛表面,得到了长周期条纹和短周期条纹. 他们认为长、短周期条纹是入射光与表面散射光 的干涉形成的,且材料表面产生的二次谐波在其中 起到了重要作用. Jia 等^[33]用不同波长的超短脉冲 照射氧化锌晶体表面,发现当脉冲能量较大时,随 着激光脉冲的增加,产生的条纹周期从 λ 逐渐变 化为 λ/2n; 当脉冲能量远小于阈值时,条纹周期从 λ/10 趋近于 λ/2n,且规则的纳米条纹通常出现在 材料内层.他们采用抽运-探测技术测量了表层介 电常数的变化,并理论分析了激光照射过程中光场 的分布情况.结果表明,表面折射光、内部纳米等 离子体散射光及电子密度波相互作用诱导形成了 规则的短周期纳米条纹.

Shimotsuma 等^[22]用飞秒激光聚焦于石英内 部,在材料焦斑处观察被散射电子能谱,得到了不 同元素浓度分布的纳米条纹.他们认为是强激光 激发的电子密度波与入射激光的干涉导致了纳米 周期条纹的形成 (见图 6).Bhadwaj 等人^[25]研究 了石英内部纳米周期及条纹宽度,他们认为是局 域电场各向异性增强导致了纳米周期条纹的产生. Costache 等^[19]用飞秒激光照射电介质氟化钙和氟 化钡时,在其表面形成了纳米周期结构.他们认为 是飞秒激光照射电介质表面时产生的正离子向外 膨胀和喷发,导致电介质表面处于高度不平衡状态, 材料表面发生弛豫过程而形成了纳米周期条纹结构,即电介质材料的自组织过程导致了纳米周期条纹的形成.



图 6 (a) 800 nm 飞秒激光在石英玻璃中诱导的纳米条纹; (b) 入 射激光波矢 k_{ph} 与等离子体波矢 k_{pl} 干涉诱导光栅 k_{gr} (图片来自文 献 [22])

3 飞秒激光多光束干涉制备二维复合 纳米周期结构

一般情况下,双光束干涉只能制备一维光栅结构.但将激光干涉技术与飞秒激光诱导纳米结构结合在一起,在合适的脉冲数及能量下,可以制备二维周期结构.Jia等^[34]提出了利用偏振精密控制制备复合纳米周期结构的方法.用两束同偏振的飞秒激光干涉,不仅得到了一维光栅结构,同时在光栅结构中还嵌入了垂直于激光偏振方向的纳米周期微光栅结构(见图7(a)).保持激光的空间分布不变,仅改变两束光偏振方向的夹角,得到了不同指向的二维纳米周期结构(见图7(b),(c))、亚微米孔阵列结构(见图7(d))等许多非传统双光束干涉能够得到的纳米周期结构.

Jia 等^[35,36]研究了三光束飞秒激光干涉诱导的复合纳米周期结构.通过改变激光的偏振组合,如同偏振、偏振夹角 60°、120°等,在宽带隙半导

体材料碳化硅、氧化锌上得到了不同的二维纳米-微米复合周期结构.如用同偏振的三光束干涉,得 到了六角形分布的尺寸小于1μm的纳米光栅,宽 20 nm,长 500 nm的纳米线等(见图 8(a),(b)).用偏 振夹角 60°的三光束干涉,得到了辐射状分布的纳 米条纹、六角形的纳米花、纳米颗粒等(见图 8(c), (d)).这些结构的尺寸远小于激光的衍射极限,同时 大大丰富了激光加工的图案,有力推动了飞秒激光 纳米制备的发展.



图 7 双光束干涉在氧化锌晶体上制备的二维纳米-微米复合 周期结构 (图片来自文献 [34])



图 8 三光束干涉诱导表面周期结构的扫描电子显微图 (图中插图分别表示激光的偏振组合,图片来自文献 [36])

Jia 等^[35] 计算了三光束干涉的强度花样和偏 振花样,并与实验结果相比较,如图9所示.图9(a) 为碳化硅晶体表面三光束干涉得到的二维纳米-微 米复合结构,激光的偏振组合见左下角插图所示, 偏振两两之间夹角为120°.图9(b)为理论计算得到 的三光束干涉的光强分布,它决定了纳米-微米复合 结构中每个斑的分布.三光束干涉的偏振分布由偏 振度及偏振方向决定,图9(c)所示为三光束干涉偏 振度的分布,0表示线偏振,1表示圆偏振.由图可 知,在光强最强的六个点上,光场为圆偏振,因此能 够诱导得到纳米颗粒结构,如图 9(a)中六个白色圆 圈部分所示.在正六边形的三条对称轴上则为线偏 振光,从而在相应位置形成了纳米条纹结构 (见图 9(a)三条黑色虚线所示).图 9(d)所示合成光场的 偏振方向的分布.围绕斑的中心,偏振的角度旋转 了 360°.纳米条纹环绕凸起的斑呈环形,同样方向 改变了 360°.由实验和理论计算的结果可以知道, 光强干涉花样决定了所得到的长周期结构,而每个 周期中的纳米结构花样的变化是由干涉的偏振分 布决定的.



图 9 (a) 三光束干涉在碳化硅表面制备的纳米-微米复合结构. 偏振组合情况插图所示: (b)—(d) 干涉花样的理论计算结果; (b) 光强; (c) 偏振度; (d) 偏振方向 (图片来自文献 [35])

4 飞秒激光诱导周期结构对材料光学 特性的影响

Yang 等人^[37]发现飞秒激光在材料表面诱导 周期结构后,材料的反射和吸收率有很大的变化. Guo 等人^[38,39]发现当铝表面形成较规则的亚波长 周期条纹后,由于某些波段的光有较高的反射率, 而使铝呈现不同的颜色. Zhao 等^[40]研究了飞秒激 光在碳化硅晶体表面形成纳米条纹结构,发现其吸 收率提高到 40%以上. Jia 等^[41]用双光束飞秒激光 照射氧化锌晶体表面,得到了二维亚微米孔阵列, 发现其白光吸收率约为 90%,增强至未破坏氧化锌 表面的 3 倍以上. 表面周期结构引起了米散射,导 致反射率下降,缺陷吸收增强了材料的吸收率.

飞秒激光在材料表面诱导周期结构后,材料的 发光特性有了很大的提高. Guo 等人^[42]用飞秒激 光在金属钨丝表面制备周期条纹,发现其发光效率 提高了近 100%. Xiong 等人^[36]用 800 nm 的飞秒 激光在氧化锌晶体表面制备了复合周期纳米结构, 研究了这些纳米结构在 800 nm 飞秒激光照射下的 发光特性. 图 10 为飞秒激光三光束干涉制备的氧 化锌表面纳米-微米复合周期结构的显微发光照片. 与晶体表面相比,其带隙发光 (395 nm)强度提高了 7—10 倍,缺陷发光被明显抑制. 这些发光强度与化 学沉积方法制备的纳米线的发光强度相当. 他们进 一步研究了光致发光强度与激发光强度的依赖关 系,发现 800 nm 飞秒激光照射下氧化锌的带隙发 光是由双光子和三光子吸收共同作用产生的.



图 10 (a)—(d) 相应于图 8(a), (b), (e) 和 (f) 的显微发光图 (图片来自文献 [36])

Sudrie 等人^[43] 发现将飞秒激光聚焦到石英内部,在焦斑处的烧蚀区域产生了各向异性,表现为单轴双折射现象.Bricchi 等人^[44] 研究了单轴双折射现象的产生原因,将其归因于飞秒激光诱导纳米

条纹而导致的形状双折射, 慢轴 (快轴) 与纳米条 纹方向平行 (垂直). 这一现象可用于制备偏振光学 元件^[45], 已有小组在石英内部制备出了几种偏振 元件, 如波片^[46]、双折射菲涅耳圆盘^[47]等. 最近, Beresna 等人^[48]利用激光直写技术在石英内部制 备了偏振衍射光栅, 并对其偏振衍射特性进行了研 究. Shimotsuma 等人^[49]则利用飞秒脉冲在石英晶 体内部形成的形状双折射现象, 实现了可重复记录 的五维光存储.

5 总结与展望

飞秒激光能够在金属、半导体、透明介质中 诱导周期条纹.条纹周期与激光脉冲宽度、波长、 功率、照射脉冲数等激光条件;材料的介电常数、 热学特性;以及环境如空气、水等有关系.目前人 们对于飞秒激光诱导周期条纹的机理仍很不清楚, 仍处于现象的发现与积累阶段.研究周期条纹形成 机理的一个重要的方向是飞秒超快动力学,尤其是 近场显微条件下的超快动力学.飞秒激光诱导更小 周期(100 nm 甚至更小)的纳米结构也是未来一个 重要方向.随着飞秒激光诱导周期条纹结构的深入 发展,这些周期条纹结构在微光学元器件,如显微 发光、偏振光栅、光子晶体等的应用也将得到越 来越多的重视.

- [1] Birnbaum M 1965 J. Appl. Phys. 36 3688
- [2] Young J F, Preston J S, van Driel H M, Sipe J E 1983 Phys. Rev. B 27 1155
- [3] Emmony D C, Howson R P, Willis L J 1973 Appl. Phys. Lett. 23 598
- [4] Yong H, Zhang T Q, Wang S F, Gong Q H 2000 Acta Phys. Sin. 49 1292 (in Chinese) [杨宏, 张铁桥, 王树峰, 龚旗煌 2000 物理学报 49 1292]
- [5] Qiu J R, Jiang X W, Zhu C S, Gan F X 2001 Acta Phys. Sin. 50 871 (in Chinese) [邱建荣, 姜雄伟, 朱从善, 干福熹 2001 物理学报 50 871]
- [6] Lu P X, Yu W, He F 2003 Acta Phys. Sin. 52 1965 (in Chinese) [陆培祥, 余玮, 何峰 2003 物理学报 52 1965]
- [7] Zeng H D, Qu S L, Jiang X W, Qiu J R, Zhu C S, Gan X F 2003 Acta Phys. Sin. 52 2525 (in Chinese) [曾惠丹, 曲士良, 姜雄伟, 邱建荣, 朱 从善, 干福熹 2003 物理学报 52 2525]
- [8] Varel H, Wahmber M, Rosenfeld A, Ashkenasi D, Campbell E E B 1998 Appl. Surf. Sci. 127 128
- [9] Ozkan A M, Malshe A P, Railkar T A, Brown W D, Shirk M D, Molian P A 1999 Appl. Phys. Lett. 75 3716
- [10] Prodan E, Radloff C, Halas N J, Nordlander P 2003 Science 302 419
- [11] Jia T Q, Chen H X, Huang M, Zhao F L, Qiu J R, Li R X, Xu Z Z, He X K, Zhang J, Kuroda H 2005 *Phys. Rev.* B **72** 125429
- [12] Guo X D, Li R X, Hang Y, Xu Z Z, Yu B K, Ma H L, Sun X W 2007 Mater. Lett. 61 4583

- [13] Vorobyev A Y, Guo C L 2005 Phys. Rev. B 72 195422
- [14] Yang Y, Yang J J, Xue L, Guo Y, 2010 Appl. Phys. Lett. 97 141101
- [15] Qi L, Nishii K, Namba Y 2009 Opt. Lett. 34 1846
- [16] Hou S S, Huo Y Y, Xiong P X, Zhang Y, Zhang S A, Jia T Q, Sun Z R, Qiu J R, Xu Z Z 2011 J. Phys. D 44 505401
- [17] Shen M, Carey J E, Crouch C H, Kandyla M, Stone H A, Mazur E 2008 Nano Lett. 8 2087
- [18] Huang M, Zhao F L, Jia T Q, Cheng Y, Xu N S, Xu Z Z 2007 Nanotech. 18 505301
- [19] Costache F, Henyk M, Reif J 2002 Appl. Surf. Sci. 186 352
- [20] Liang F, Vallée R, Chin S L 2012 Appl. Phys. Lett. 100 251105
- [21] Liang F, Vallée R, Chin S L 2011 Opt. Express 20 4389
- [22] Shimotsuma Y, Kazansky P G, Qiu J R, Hirao K 2003 Phys. Rev. Lett. 91 247405
- [23] Yasumaru N, Miyazaki K, Kiuchi J 2003 Appl. Phys. A: Materials and Processing 76 983
- [24] Borowiec A, Haugen H K 2003 Appl. Phys. Lett. 82 4462
- [25] Bhardwaj V R, Simova E, Rajeev P P, Hnatovsky C, Taylor R S, Rayner D M, Corkum P B 2006 Phys. Rev. Lett. 96 057404
- [26] Dong Y Y, Molian P 2004 Appl. Phys. Lett. 84 10
- [27] Dufft D, Rosenfeld A, Das S K, Grunwald R, Bonse J 2009 J. Appl. Phys. 105 034908
- [28] Huang M, Zhao F L, Cheng Y, Xu N S, Xu Z Z 2009 ACS Nano 3 4060

- [29] Huang M, Zhao F L, Cheng Y, Xu N S, Xu Z Z 2009 Phys. Rev. B 79 125436
- [30] Wang J C, Guo C L 2005 Appl. Phys. Lett. 87 251914
- [31] Wang J C, Guo C L 2007 J. Appl. Phys. 102 053522
- [32] Dufft D, Rosenfeld A, Das S K, Grunwald R, Bonse J 2009 J. Appl. Phys. 105 034908
- [33] Jia X, Jia T Q, Zhang Y, Feng D H, Sun Z R, Qiu J R, Xu Z Z 2010 Opt. Lett. 35 1248
- [34] Jia T Q, Baba M, Suzuki M, Ganeev R A, Kuroda H, Qiu J R, Wang X S, Li R X, Xu Z Z 2008 Opt. Express 16 1874
- [35] Jia X, Jia T Q, Ding L E, Xiong P X, Deng L, Sun Z R, Wang Z G, Qiu J R, Xu Z Z 2009 Opt. Lett. 34 788
- [36] Xiong P X, Jia T Q, Jia X, Feng D H, Zhang S A, Ding L E, Sun Z R, Qiu J R, Xu Z Z 2011 New J. Phys. 13 023044
- [37] Yang Y, Yang J J, Liang C Y, Wang H S 2008 Opt. Express 16 11259
- [38] Vorobyev A Y, Guo C L 2008 Appl. Phys. Lett. 92 041914
- [39] Vorobyev A Y, Topkov A N, Gurin O V, Svich V A, Guo C L 2009 Appl. Phys. Lett. 95 121106

- [40] Zhao Q Z, Ciobanu F, Malzer S, Wang L J 2007 Appl. Phys. Lett. 91 121107
- [41] Jia X, Jia T Q, Zhang Y, Xiong P X, Feng D H, Sun Z R, Xu Z Z 2010 Opt. Express 18 14401
- [42] Vorobyev A Y, Makin V S, Guo C L 2009 Phys. Rev. Lett. 102 234301
- [43] Sudrie L, Franco M, Prade B, Mysyrowicz A 2001 Opt. Commun. 191 333
- [44] Bricchi E, Klappauf B G, Kazansky P G 2004 Opt. Lett. 29 119
- [45] Cheng G, Mishchik K, Mauclair C, Audouard E, Stoian R 2009 Opt. Express 17 9515
- [46] Ramirez L P R, Heinrich M, Richter S, Dreisow F, Keil R, Korovin A V, Peschel U, Nolte S, Tunnermann A 2010 Appl. Phys. A 100 1
- [47] Bricchi E, Mills J D, Kazansky P G, Klappauf B G 2002 Opt. Lett. 27 2200
- [48] Beresna M, Kazansky P G 2010 Opt. Lett. 35 1662
- [49] Shimotsuma Y, Sakakura M, Kazansky PG, Beresna M, Qiu J R, Miura K, Hirao K 2010 Adv. Mater. 22 4039

Comprehensive Survey for the Frontier Disciplines

The development of femtosecond laser-induced periodic nanostructures and their optical properties*

Peng Na-Na Huo Yan-Yan Zhou Kan Jia Xin Pan Jia Sun Zhen-Rong Jia Tian-Qing[†]

(State Key Laboratory of Precision Spectroscopy, Department of Physics, East China Normal University, Shanghai 200062, China) (Received 3 December 2012; revised manuscript received 2 January 2013)

Abstract

Micromaching by using femtosecond laser has been developing rapidly. This paper introduces the main developments in the last ten years on the formation mechanisms of periodic ripples in metals, semiconductors, and dielectrics induced by femtosecond lasers. By combining the methods of multi-beam interferences with the self-organized periodic nanostructures, two-dimensional periodic complex nanostructures can be fabricated on the surface of semiconductors. Compared with that of plane surface, the photoluminescence of nanostructures increases greatly.

Keywords: femtosecond laser, periodic nanostructures, multiple beam interference, photoluminescence

PACS: 42.65.Re, 78.47.J–, 81.16.Rf

DOI: 10.7498/aps.62.094201

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51132004, 11027403), the Major Research Plan of the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 2010CB923203, 2011CB808105), and the Shanghai Natural Science Foundation, China (Grant Nos. 11JC403500, 10XD1401800).

[†] Corresponding author. E-mail: tqjia@phy.ecnu.edu.cn