

三光束飞秒激光干涉在 GaP, ZnSe 表面诱导 二维复合纳米-微米周期结构^{*}

熊平新 贾 鑫 贾天卿[†] 邓 莉 冯东海 孙真荣 徐至展[‡]

(精密光谱科学与技术国家重点实验室, 华东师范大学物理系, 上海 200062)

(2009 年 2 月 17 日收到, 2009 年 4 月 13 日收到修改稿)

报道了三光束飞秒激光干涉在 GaP 和 ZnSe 晶体表面诱导二维复合纳米-微米周期结构. 改变三束光的偏振组合方式, 可以得到不同的纳米-微米复合结构. 理论计算了相应偏振条件下光场强度分布、椭圆度分布和偏振方向分布. 实验和理论计算结果表明, 烧蚀斑上的微米长周期结构是由三光束干涉的强度花样决定, 短周期纳米结构是由光场的偏振干涉花样决定. 这些研究在纳米材料制备、超高密度光存储以及材料特性周期性调制等方面有很大的应用前景.

关键词: 纳米周期结构, 飞秒激光, 多光束干涉, 半导体

PACC: 4262A, 8116D, 8116N, 8160C

1. 引言

近年来, 人们采用胶体有序自组装、激光直写以及全息光刻等技术制备周期结构^[1-10]. 激光干涉技术由于加工时间短、周期结构体积大而获得了广泛应用. 激光干涉技术是利用多束激光的干涉在感光材料上形成周期性图样. 通过改变激光束的数量和排列方式可以形成各种二维和三维的周期结构. 2001 年以来, Kondo 等人采用多光束飞秒激光干涉的方法获得了一维、二维和三维的周期结构^[11], 干涉花样由光场强度的周期分布决定.

由于飞秒激光具有超短脉冲、超高能量且热扩散效应较低等特征, 能够在固体材料中进行快速、精确的微纳米加工而被广泛应用. 连续照射飞秒激光脉冲可以在半导体和电介质上诱导周期远小于激光波长的短周期纳米结构^[12-16], 线偏振光诱导纳米条纹, 条纹方向垂直于激光的偏振方向. 圆偏振光照射半导体可以在烧蚀斑上得到纳米颗粒^[17].

本文在单束、两束飞秒激光诱导纳米周期结构的基础上^[18], 进一步研究了三光束飞秒激光干涉制备二维复合纳米-微米周期结构. 通过改变三束光的偏振方向, 在 ZnSe 和 GaP 晶体表面诱导出不同的正六边形分布的二维复合纳米-微米周期结构. 通过理论计算干涉花样上光场强度分布、椭圆度分布和偏振方向分布, 很好地解释了复合纳米-微米周期结构的形成.

2. 实验装置

图 1 是三光束干涉诱导二维周期结构的实验装置图. 实验采用钛宝石再生放大激光器 (Hurricane, Spectra-Physics) 输出激光中心波长为 800 nm, 重复频率 1 kHz, 脉宽 60 fs, 单脉冲能量 0.8 mJ. 激光束经过一个半波片和格兰棱镜调整能量和偏振后, 由两个分束片分为强度相同的三束光 A, B, C. 其中, A, B 两束光各自经过一个延迟线. 利用三个二分之一波片调节三束光的偏振方向, 并用焦距为 250 mm

^{*} 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2006CB806006 和 2006CB921105), 上海市曙光学者项目(批准号: 07SG25), 浦江人才项目研究经费(批准号: P060405), 教育部新世纪人才计划和创新团队(批准号: NCET-04-0420), 博士点基金(批准号: 20050269011)和上海市科学技术委员会项目(批准号: 08JC1408400, 06DJ14008 和 06QH14003)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: tqjia@phy.ecnu.edu.cn

[‡] 通讯联系人. E-mail: zzzu@mail.shenc.ac.cn

的透镜会聚到样品表面 O 点. 三光束时间零点由 BBO 产生的和频信号确定. 三光束的位置在空间呈正三角形, 任意两光束之间的夹角 $\theta = 14.8^\circ$. GaP 晶

体和 ZnSe 晶体厚度约为 1.5 mm, 双面光学抛光, 放置于计算机控制的三维精密平移台上. 飞秒激光脉冲照射后, 将样品取下并依次浸在酒精和纯净水中

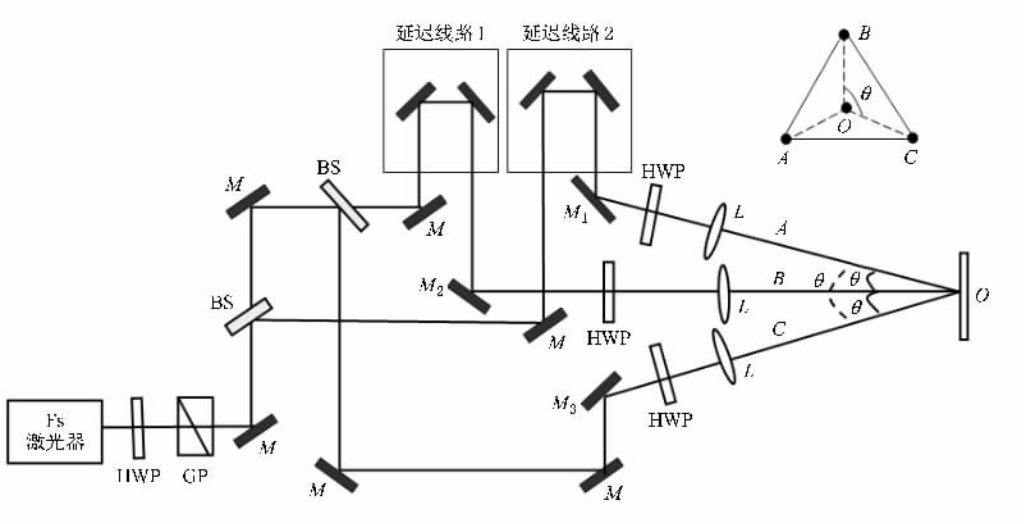


图 1 三光束干涉诱导二维周期结构的实验装置图(HWP 为半波片 ,GP 为格兰棱镜 ,BS 为分束片 ,M 为反射镜 ,L 为透镜. 右上角的插图为三光束的空间位置示意图)

超声振荡, 去掉样品表面激光烧蚀形成的沉积物. 样品表面烧蚀形貌及纳米结构用扫描电子显微镜 (SEM) 表征.

3. 结果与讨论

改变三束光的偏振组合方式, 控制脉冲能量和照射时间, 除了与传统的三光束干涉相同的正六边形结构外^[19], 我们还得到了与传统三光束干涉不同

的结构. 图 2 显示三光束偏振方向均竖直时在 ZnSe 和 GaP 表面形成的二维复合纳米-微米周期结构的 SEM 图像. 三光束的偏振方向如图 2(a) 右上角插图所示. 在烧蚀斑上形成正六边形的周期结构, 周期约为 $3.12\ \mu\text{m}$. 左下角插图是一个孔内部结构的放大图. 与以往的多光束干涉形成的二维周期性排列的孔不同, 孔中出现了类似单光束飞秒激光诱导形成的自组织纳米条纹结构^[15, 16], 其排列方向与激光偏振方向相垂直, 条纹周期约为 200 nm.

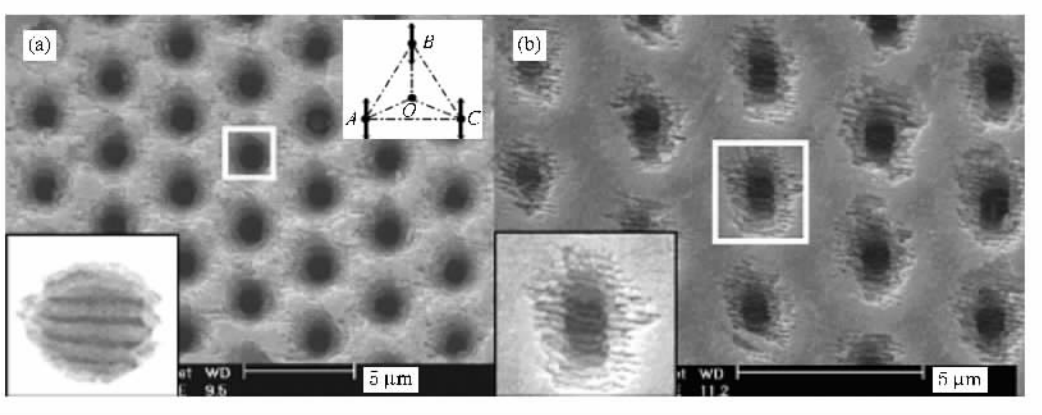


图 2 三光束偏振方向均为竖直时形成二维周期性结构的 SEM 图像 (a) 样品为 ZnSe, 单脉冲能量为 $2.4\ \mu\text{J}$, 烧蚀时间为 0.4 s (b) 样品为 GaP, 单脉冲能量为 $0.6\ \mu\text{J}$, 烧蚀时间为 0.25 s (a) 右上角插入图为三光束偏振方向示意图 (a) 和 (b) 中左下角插图是白框中孔的放大图)

旋转三个二分之一波片,使三束光的偏振方向两两之间成 60° 夹角(如图 3(a)插图所示),在样品表面制备出了新的复合纳米-微米周期结构.图 3 为在 GaP 表面形成二维周期结构的 SEM 图像.二维结构的斑正中心处未被烧蚀,周围烧蚀强烈,呈一个凸起.凸起的斑形成二维正六边形的长周期结构(周期

约为 $3.12 \mu\text{m}$).在每个斑上出现向四周辐射的纳米条纹,且每个斑周围有六个烧蚀最深的点,在其内部可看到纳米颗粒(如图 3(b)所示).

在经过能量为 $2.5 \mu\text{J}$ 的脉冲照射 0.5 s 后,在 ZnSe 晶体表面得到了相同的复合纳米-微米周期结构(如图 4 所示).

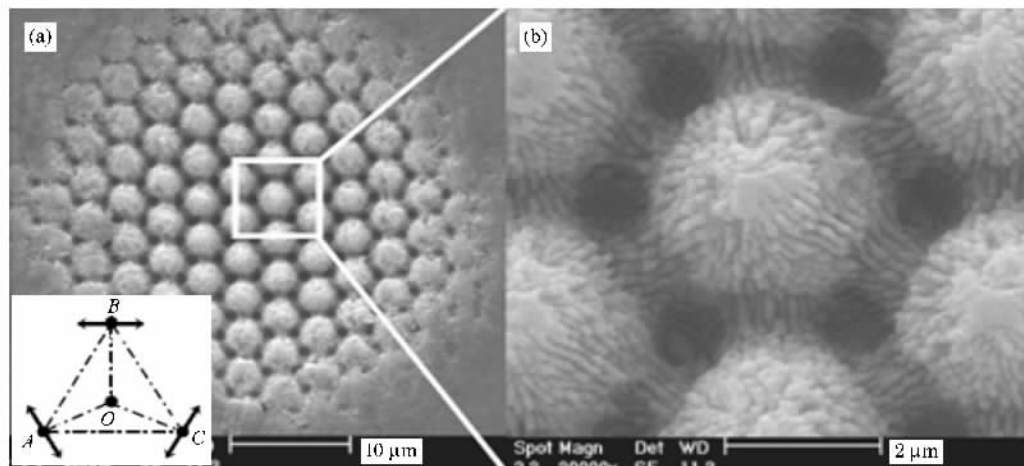


图 3 三光束偏振方向相互成 60° 夹角时在 GaP 表面形成二维周期结构的 SEM 图像 (a)烧蚀斑的整体图((a)左下角插入图为三光束偏振方向示意图.激光单脉冲能量为 $1.4 \mu\text{J}$,烧蚀时间为 1 s) (b)对图(a)白框内区域的放大图

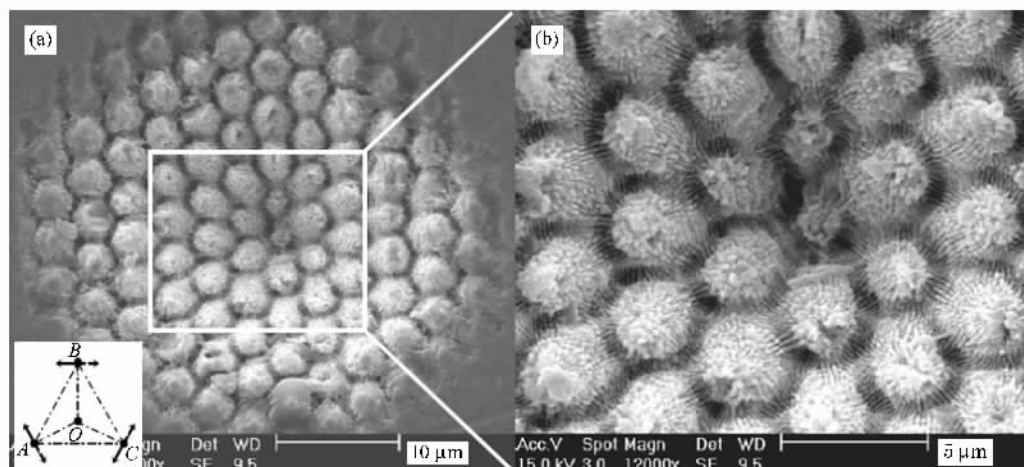


图 4 三光束偏振方向相互成 60° 夹角时在 ZnSe 表面形成二维周期结构的 SEM 图像 (a)烧蚀斑的整体图((a)左下角插入图为三光束偏振方向示意图.激光单脉冲能量为 $2.5 \mu\text{J}$,烧蚀时间为 0.5 s) (b)对图(a)白框内区域的放大图

为了解释复合纳米-微米周期结构的形成,我们理论计算了三光束不同偏振组合的光场强度分布、椭圆度分布和偏振方向分布.在计算过程中,我们假定三光束均为平面波,满足琼斯矢量

$$E_m(r) = E_{0m} \cdot \exp(i(\omega t + k_m r_m + \varphi_{0m})) \begin{pmatrix} \cos\theta_m \\ \sin\theta_m \end{pmatrix},$$

($m = A, B, C$), θ_m 为光的偏振方向与 x 轴的夹角.每束光在各自的偏振方向上电场强度均设为 1,初

相位 φ_{0m} 设为 0 ,通过三光束在干涉面上不同点的矢

量合成来进行理论计算.

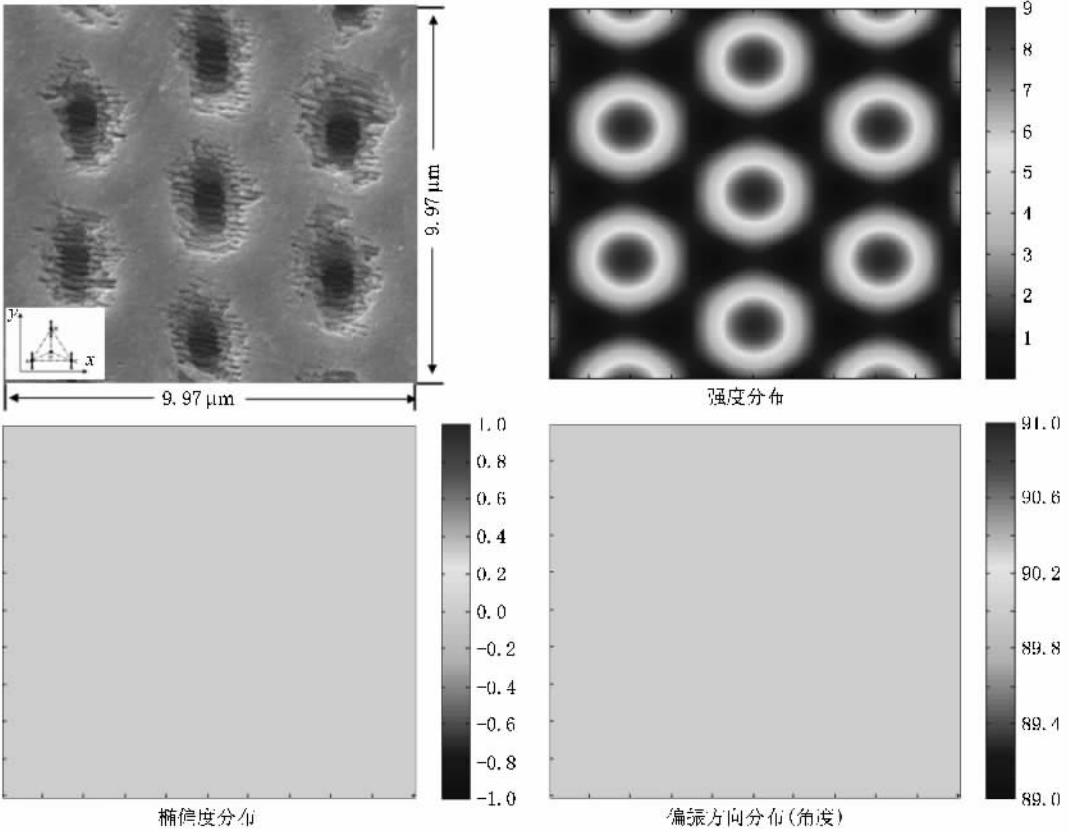


图 5 同偏振理论计算图 (a) GaP 表面 $9.97 \mu\text{m} \times 9.97 \mu\text{m}$ 烧蚀区域的 SEM 图像 (b) (c) 和 (d) 分别为光场强度分布、椭圆度分布和偏振方向分布

图 5 为三光束同偏振的理论计算结果.图 5 (a) 为 GaP 表面一烧蚀面积为 $9.97 \mu\text{m} \times 9.97 \mu\text{m}$ 的区域.理论计算所得的光场强度分布如图 5 (b) 所示 ,干涉花样呈正六边形分布 ,周期为 $3.12 \mu\text{m}$,与实验值 $3.11 \mu\text{m}$ 相符合 ,且计算所示光场强度分布与图 5 (a) 所得 GaP 表面各处的烧蚀程度相符.因此 ,图 5 (a) 所示长周期微米结构由三光束干涉的强度花样决定.图 5 (c) 为同一个区域内光场的椭圆偏度分布 ,其中 0 和 1 分别对应为线偏振光和圆偏振光.整个烧蚀面上偏振度分布均为 0 ,即为线偏振光 ,对应能够诱导垂直于光场偏振方向的纳米条纹.为了计算光场的偏振方向 ,我们用光场的偏振方向与 x 轴的夹角 α 来表示 ,其理论计算结果如图 5 (d) 所示 .决定偏振方向分布的 α 角度在整个烧蚀面上均为 90° ,所以在烧蚀最深的每个正六边形的中心出现了水平排列的纳米条纹(如图 5 (a) 所示).因此 ,图 5 (a) 所示短周期纳米结构由三光束干涉的偏振花样决定.

对于三光束偏振方向相互成 60° 夹角的情况 ,我

们也做了光场强度分布、椭圆度分布和偏振方向分布的理论计算.图 6 为三光束偏振方向相互成 60° 夹角时的理论计算结果.图 6 (a) 为 ZnSe 表面一烧蚀面积为 $6.6 \mu\text{m} \times 5.7 \mu\text{m}$ 的区域.理论计算所得的光场强度分布如图 6 (b) 所示 ,干涉花样呈正六边形分布 ,周期为 $3.12 \mu\text{m}$,与实验值 $3.11 \mu\text{m}$ 相符合 ,且计算所示光场强度分布与图 6 (a) 所得 ZnSe 表面各处的烧蚀程度相符.因此 ,图 6 (a) 所示长周期微米结构由三光束干涉的强度花样决定.图 6 (c) 为同一个区域内光场的椭圆偏度分布.近圆偏振光对应分布在图 6 (a) 中正六边形的六个顶点处 ,在这些顶点处能形成纳米颗粒^[17].正六边形的三条对称轴上为线偏振光 ,对应能够诱导纳米条纹.其余区域为椭圆偏振光线 ,能够诱导短周期的纳米条纹.为了计算光场的偏振方向和椭圆偏振光的主轴方向 ,我们用椭圆主轴与 x 轴的夹角 α 来表示 ,其理论计算结果如图 6 (d) 所示 . 0° 和 180° 用图一种颜色表示.六边形的三条对边中心连线上 , α 值分别为 120° , 0° 和 60° ,对应图 6 (a) 的相应位置形成垂直于这些偏振方向的纳

米条纹.依次类推,围绕一个六边形的正中心 α 角旋转 360° ,对应图 6(a)中每个凸起上出现呈辐射状排列的纳米条纹.因此,图 6(a)所示短周期纳米结构

由三光束干涉的偏振花样决定.理论计算的光场强度分布、椭偏度分布和偏振方向分布很好地说明了实验所得的复合纳米-微米周期结构.

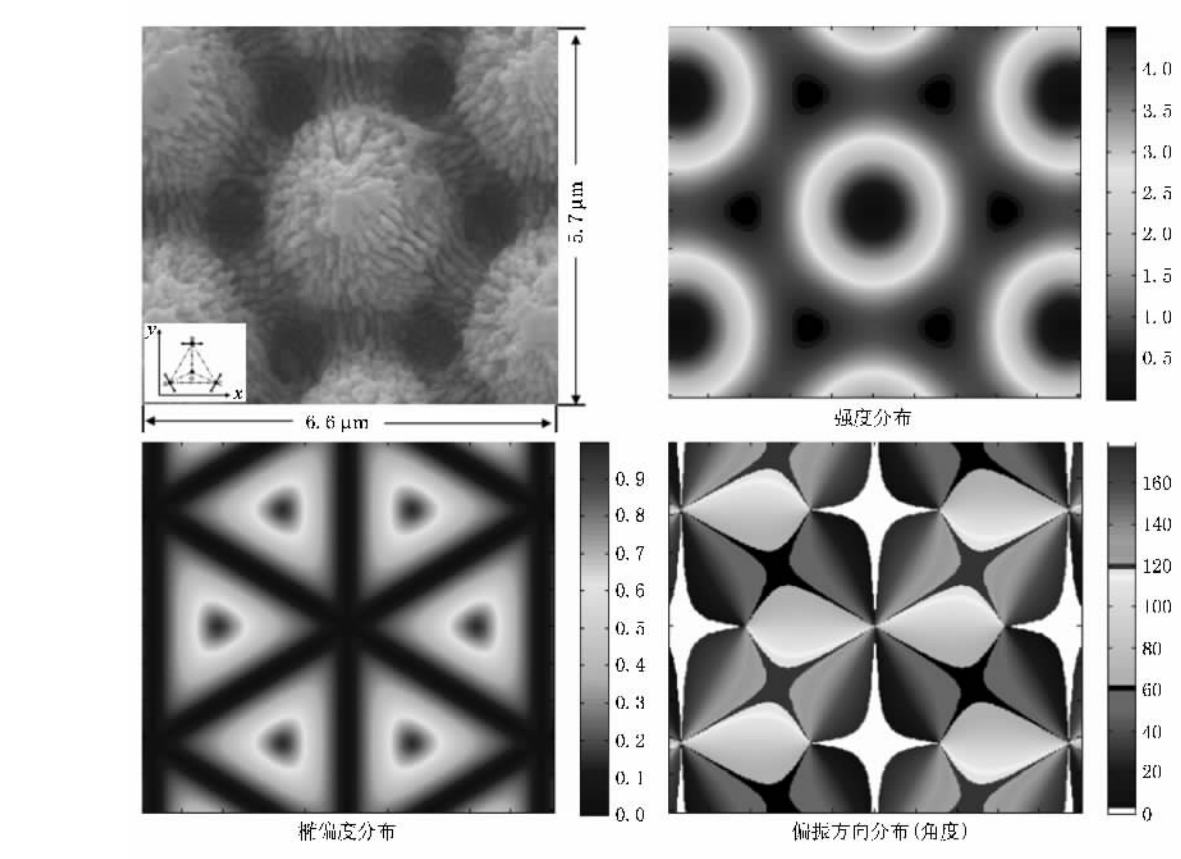


图 6 三光束偏振方向相互成 60° 夹角时的的理论图 (a) ZnSe 表面 $6.6\text{ }\mu\text{m}\times 5.7\text{ }\mu\text{m}$ 烧蚀区域的 SEM 图像 (b), (c) 和 (d) 分别为光场强度分布、椭偏度分布和偏振方向分布

4. 结 论

本文研究了不同偏振组合下三光束飞秒激光干涉实验制备多种复合纳米-微米周期结构.对三光束

干涉的光强、椭偏度和偏振方向分布的理论计算结果表明,长周期微米结构是由光场强度干涉花样决定,短周期纳米结构是由光场的偏振分布决定的.理论计算结果很好地解释了复合纳米-微米周期结构的形成.

[1] Si J H , Qiu J R , Zhai J F , Shen Y Q , Hirao K 2002 *Appl . Phys . Lett .* **80** 359

[2] Qian G D , Guo J Y , Wang M Q , Si J H , Qiu J R , Hirao K 2003 *Appl . Phys . Lett .* **83** 2327

[3] Li Y , Cui H B , Qi F J , Yang H , Gong Q H 2008 *Nanotechnology* **19** 375304

[4] Ma H L , Yang J Y , Lu B , Ma G H 2007 *Chin . Phys .* **16** 3328

[5] Wang X , Xu J F , Su H M , He Y J , Jiang S J , Wang H Z , Zeng Z H , Chen Y L 2002 *Acta Phys . Sin .* **51** 527 (in Chinese) [王霞、许剑锋、苏慧敏、何拥军、江绍基、汪河洲、曾兆华、陈用烈 2002 物理学报 **51** 527]

[6] Yu B H , Dai N L , Wang Y , Li Y H , Ji L L , Zheng Q G , Lu P X 2007 *Acta Phys . Sin .* **56** 582 [in Chinese] [余本海、戴能利、王英、李玉华、季玲玲、郑启光、陆培祥 2007 物理学报 **56** 582]

[7] Campbell M , Sharp D N , Harrison M T , Denning R G , Turberfield A J 2000 *Nature* **404** 53

[8] Lai N D , Liang W P , Lin J H , Hsu C C , Lin C H 2005 *Opt . Express* **13** 9605

[9] Divliansky I B , Shishido A , Khoo I C , Mayer T S , Pena D , Nishimura S , Keating C D , and Mallouk T E 2001 *Appl . Phys . Lett .* **79** 3392

[10] Kondo T , Juodkazis S , Mizeikis V , Misawa H , Matsuo S 2006 *Opt .*

- Express* **14** 7943
- [11] Kondo T , Matsuo S , Juodkazis S , Misawa H 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 725
- [12] Huang M , Zhao F L , Jia T Q , Cheng Y , Xu N S , Xu Z Z 2007 *Nanotechnology* **18** 505301
- [13] Borowiec A , Haugen H K 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 4462
- [14] Yasumaru N , Miyazaki K , Kiuchi J 2003 *Appl. Phys. A* **76** 983
- [15] Shimotsuma Y , Kazansky P G , Qiu J R , Hirao K 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 247405
- [16] 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
- [17] Dong Y Y , Molian P 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 10
- [18] Jia T Q , Baba M , Suzuki M , Ganeev R , Kuroda H , Qiu J R , Wang X S , Li R X , Xu Z Z 2008 *Opt. Express* **16** 1874
- [19] Choi B T , Jang J H , Ullal C K , LeMieux M C , Tsukruk V V , Thomas E L 2006 *Adv. Funct. Mater.* **16** 1324

Two-dimensional complex nano-micro patterning on GaP and ZnSe surface created by the interference of three femtosecond laser beams^{*}

Xiong Ping-Xin Jia Xin Jia Tian-Qing[†] Deng Li Feng Dong-Hai Sun Zhen-Rong Xu Zhi-Zhan[‡]

(State Key Laboratory of Precision Spectroscopy , Department of Physics , East China Normal University , Shanghai 200062 , China)

(Received 17 February 2009 ; revised manuscript received 13 April 2009)

Abstract

In this paper , we reported the two-dimensional periodic nano-micro complex structures on GaP and ZnSe crystals surface created by the interference of three femtosecond laser beams . Different types of nano-patterns were obtained by arranging the laser polarization combination of the three beams . In order to understand the formation of these nanopatterns , we theoretically calculated the distributions of laser intensity and polarization . The experimental and theoretical results indicate that the long periodic microstructures are determined by the interferential intensity pattern , and the short periodic nanostructures were determined by the interferential polarization pattern . These researches have huge potential applications in nanopatterning of semiconductors and dielectrics .

Keywords : periodic nanostructures , femtosecond laser , multi-beam interference , semiconductor

PACC : 4262A , 8116D , 8116N , 8160C

^{*} Project supported by the National Major Fundamental Research Program of China (Grant Nos. 2006CB806006 and 2006CB921105) , the " Dawn " Program of Shanghai Education Commission (Grant No. 07SG25) , Shanghai Pujiang (Grant No. P060405) , New Century Excellent Talents in University of Ministry of Education of China (Grant No. NCET-04-0420) , the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant No. 20050269011) , the Shanghai Committee of Science and Technology , China (Grant Nos. 08JC1408400 , 06DJ14008 and 06QH14003) .

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

[‡] Corresponding author . E-mail : zzzu@mail.shenc.ac.cn