

文章编号: 0253-2239(2007)01-0105-6

飞秒激光在 6H SiC 晶体表面制备纳米微结构

吴晓君¹ 贾天卿^{1,2} 赵福利¹ 黄 敏¹ 陈洪新¹ 许宁生¹ 徐至展³

1 中山大学光电材料与技术国家重点实验室, 广州 510275
2 东京大学物性物理研究所, 千叶, 277-8581, 日本
3 中国科学院上海光学精密机械研究所强场激光物理国家重点实验室, 上海 201800

摘要: 激光诱导周期性纳米微结构在多种材料包括电介质、半导体、金属和聚合物中观察到。研究了 800 nm 和 400 nm 飞秒激光垂直聚焦于 6H SiC 晶体表面制备纳米微结构。实验观察到 800 nm 和 400 nm 线偏光照射样品表面分别得到周期为 150 nm 和 80 nm 的干涉条纹, 800 nm 圆偏振激光单独照射样品表面得到粒径约 100 nm 的纳米颗粒。偏振相互垂直的 800 nm 和 400 nm 激光同时照射晶体得到粒径约 100 nm 的纳米颗粒阵列, 该纳米阵列的方向随 400 nm 激光强度增加而向 400 nm 偏振方向偏转。利用二次谐波的观点对以上纳米结构的形成给出了解释。

关键词: 光学材料; 飞秒激光; SiC 晶体; 纳米阵列; 周期结构

中图分类号: TB34 文献标识码: A

Fabrication of Nanostructures on 6H SiC Crystal Induced by Femtosecond Laser

Wu Xiaojun¹ Jia Tianqing^{1,2} Zhao Fuli¹ Huang Min¹ Chen Hongxin¹
Xu Ningsheng¹ Xu Zhizhan³

1 State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275
2 Institute for Solid State Physics, University of Tokyo, 5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-8581, Japan
3 State Key Laboratory of High Field Laser Physics, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, the Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800

Abstract: Laser-induced periodic nanostructures have been observed in several kinds of material including dielectric, semiconductor, metal and polymer. Fabrication of nanostructures on 6H SiC crystal illuminated by 800 nm and 400 nm femtosecond laser is studied. Interference ripples with period of 150 nm and 80 nm are produced by linearly polarized 800 nm and 400 nm femtosecond pulses, respectively. Spherical nanoparticles with diameter about 100 nm are formed after irradiation with circularly polarized 800 nm femtosecond pulses. Alignment of nanoparticles about 100 nm is obtained after simultaneous irradiation with 400 nm and 800 nm linearly polarized femtosecond laser pulses. The direction of the alignment changes to the polarization direction of 400 nm incident laser pulses, along with the increase of its pulses energy. With the help of the second harmonic generation, the formation mechanisms of these nanostructures are discussed.

Key words: optical materials; femtosecond laser; SiC crystal; arrays of nanoparticles; periodic structures

1 引 言

线偏振激光垂直入射到半导体和介质材料表面, 可得到周期排列的条纹结构, 周期与入射激光波

长几乎相等, 方向与电场矢量方向垂直^[1~4]。通常认为这种结构是由入射激光与材料表面等离子体的散射光相干涉所形成^[2]。最近人们发现飞秒激光照

作者简介: 吴晓君(1983—), 女, 重庆人, 研究生, 主要从事超快速激光动力学过程研究。E-mail: vera.wu83@163.com

导师简介: 赵福利(1969—), 女, 吉林省公主岭人, 博士, 副教授, 硕士生导师, 主要从事超快速激光动力学过程研究。

E-mail: stszfl@zsu.edu.cn

收稿日期: 2006-02-21; 收到修改稿日期: 2006-06-17

射某些半导体、金属和介质材料表面会出现新的纳微结构^[5~7]。比如,线偏振飞秒激光照射金刚石及TiC等材料时出现周期远小于入射激光波长的短周期条纹结构^[8~15],圆偏振飞秒激光照射3C SiC及TiC后出现纳米颗粒^[12,13,16]。这些纳米结构的尺寸随入射激光波长而改变。这些发现提供了一种简便制备不同纳米结构的新方法。但纳米结构形成的物理过程还有待进一步的实验和理论研究。

本文用钛宝石飞秒激光器输出的单束激光脉冲垂直照射6H SiC晶体表面,得到了不同形貌的准周期的纳米结构。利用偏振互相垂直的400 nm和800 nm飞秒激光同时垂直照射SiC晶体,通过适当控制激光能量,发现在整个激光烧蚀斑处形成了整齐排列、粒径约为100 nm、周期约150 nm的纳米颗粒阵列。随着400 nm激光强度的增加,纳米点阵方向逐渐偏转到400 nm激光的偏振方向。讨论了这些纳米结构形成的物理机理。

2 实 验

钛宝石再生放大激光器(Hurricane, Spectra-Physics)输出中心波长800 nm,脉冲宽度130 fs,重复频率1 kHz,单脉冲能量0.7 mJ。通过KDP晶体倍频可得偏振方向与基频800 nm光相互垂直的400 nm线偏振光,利用1/4波片可将基频飞秒激光的偏振态转变为圆偏振,旋转格兰棱镜使得入射到样品表面的激光能量连续可调。实验所用样品为直

径50 mm,厚度1 mm,双面抛光的6H SiC圆片,放在计算机控制的三维精密平移台上。激光脉冲通过焦距为150 mm的石英透镜会聚到样品表面。飞秒激光作用后,将样品取下并依次浸在丙酮、酒精及去离子水中超声振荡,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成分用扫描电镜/X-射线能谱联用仪(XL-30FEG/DX-4I)表征,显微拉曼谱分析在微激光拉曼光谱仪(micro-Raman, RM2000)上进行。

3 结果及讨论

图1为800 nm线偏振飞秒激光照射下样品表面形貌的演化过程。单脉冲激光能量为20 μJ ,高于6H SiC晶体的烧蚀阈值(0.66 J/cm²)。当脉冲数较少时,在材料表面光斑形成了一些粒径约为50 nm的纳米颗粒[如图1(a)]。随脉冲数增加,在烧蚀斑的边缘处开始出现周期约为190 nm、平行于激光偏振方向的短周期条纹结构[图1(b)右边];中央则形成了方向相互垂直的长周期条纹。与激光偏振方向平行的干涉条纹周期约为600 nm,略小于激光波长,通常认为这种经典干涉条纹是基频光与沿表面传播的散射光相互作用形成的^[2]。与激光偏振方向垂直的条纹周期约为2.3 μm ,远大于入射激光波长,且其周期大小随脉冲数增加略有增加。Bonse等^[14]发现,飞秒激光照射InP晶体后,在一定条件下可以得到与短周期干涉条纹方向相垂直的条纹结

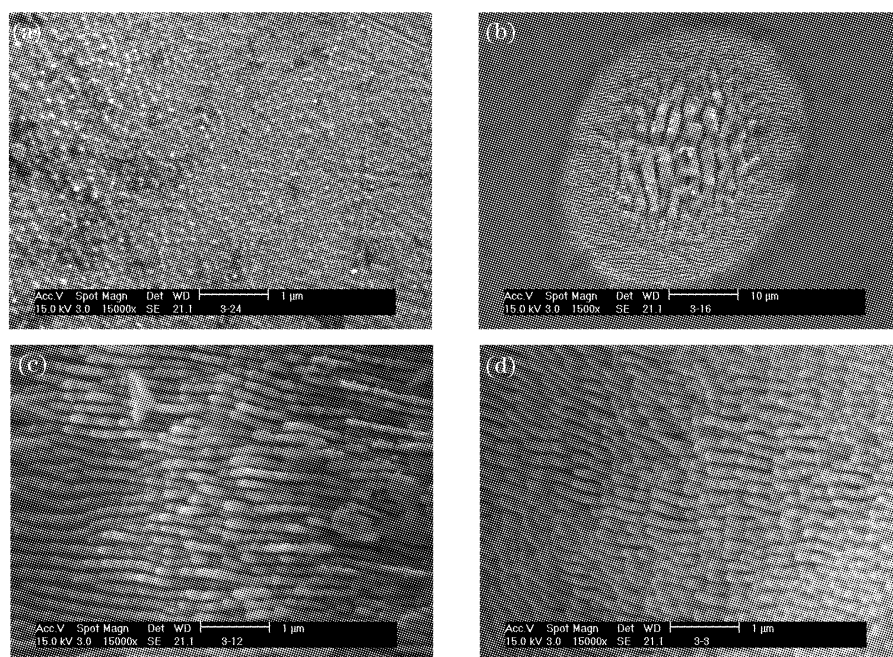


图1 800 nm线偏振飞秒激光照射下样品表面的演化过程(激光能量为20 μJ),脉冲数依次为:(a) 2,(b) 30,(c) 300,(d) 1000

Fig. 1 Evolvement process of the sample surface illuminated by linearly polarized 800 nm femtosecond laser

(20 $\mu\text{J}/\text{pulse}$), the pulse number are (a) 2, (b) 30, (c) 300, (d) 1000

构,条纹周期为 $2\sim 4\ \mu\text{m}$ 。这种条纹结构的形成机理不同于经典干涉条纹,有待于进一步的研究。当脉冲数达到 300 时,烧蚀斑边缘处短周期纳米结构的周期减小为 150 nm 左右,之后随脉冲增加,其周期基本不再变化[如图 1(c)];烧蚀斑中心的长周期条纹已基本被烧蚀掉,靠近边缘处与激光偏振方向平行的经典干涉条纹仍存在。当激光脉冲数达到 1000 时,长周期条纹都已被烧蚀掉,仅在边缘处得到短周期排列的纳米结构[如图 1(d)]。以上结果说明短周期排列的纳米结构是由一种新的干涉场决定的正反馈、自组织形成的过程。

纳米结构的排列与激光偏振方向平行,可以通过改变激光的偏振方向而改变条纹的方向。许多文献^[9,17]报道周期结构的排列垂直于激光的偏振方向,但最近在金刚石薄膜及偶氮苯聚合物表面也制备出了平行于入射激光偏振方向的条纹结构。

400 nm 线偏振飞秒激光照射 SiC 晶体,所得结果与 800 nm 照射类似。当激光能量较高时,在 SiC 晶体表面光斑中央得到的长周期干涉条纹方向与入射激光偏振方向垂直,排列周期与入射激光波长相近;在烧蚀斑的边缘处可以得到与入射激光偏振方向平行的、短周期结构的干涉条纹;而低能量飞秒激光照射时,整个烧蚀斑处仅发现短周期纳米结构,如图 2 所示。不同的是,此时得到的短周期结构的条纹周期仅为 80 nm 左右。

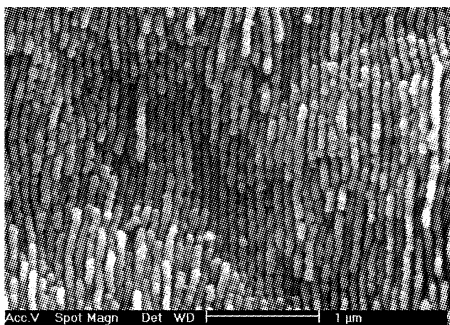


图 2 500 个 400 nm 线偏振激光脉冲照射后,样品表面的扫描电镜(SEM)图,激光单脉冲能量为 $0.9\ \mu\text{J}$

Fig.2 SEM image of the sample surface illuminated by 500 successive linearly polarized laser pulses with 400 nm wavelength, single pulse energy of $0.9\ \mu\text{J}$

对飞秒激光与 ZnSe 晶体相互作用的研究^[15]及 Borowiec 等^[10]在复合半导体材料的实验结果表明,无论入射激光光子能量大于或小于材料带隙,都可以在材料表面形成长周期的经典干涉条纹,只有当激光光子能量位于材料单光子吸收区时才能形成短周期排列的纳米结构。SiC 晶体室温下的带隙为

$2.9\ \text{eV}$,略小于 400 nm 激光的光子能量($3.1\ \text{eV}$)。但是 SiC 为间接带隙半导体,对 400 nm 光吸收率很低,因此仍可出现短周期排列的干涉条纹。

由于飞秒激光的峰值功率很高,在与固体材料相互作用时会发生很多非线性过程。在不同波长飞秒激光照射下得到的纳米棒的直径均远小于相应的入射激光的波长,二次谐波产生很有可能在这个过程中起着重要作用。推测入射激光在材料表面激发的二次谐波与表面散射光相互干涉诱导出纳米结构。二次谐波在样品中传输的波长为

$$\Lambda = \lambda / (2n), \quad (1)$$

其中 λ 是基频光在真空中的波长, n 是固体材料未被照射时的折射率。由(1)式计算得到 800 nm 激光和 400 nm 激光在 SiC 中形成的二次谐波波长分别为 148 nm 和 74 nm,与实验得到的纳米结构周期 150 nm 和 80 nm 非常接近。人们发现线偏振飞秒激光照射下,金刚石^[8,9]、TiN^[12]、InP^[14] 及 ZnSe^[15] 等材料表面都会出现较入射激光波长短很多的致密条纹结构,并且表面致密条纹周期略大于入射光在样品中二次谐波波长^[10,15]。文献^[10,14,15]也提出了飞秒激光在样品表面激发的二次谐波可能在形成纳米结构的过程中起重要作用。根据材料的介电常数与电子密度的依赖关系,计算了激光照射下导带电子的密度、能量沉^[17,18]。发现当激光强度接近破坏阈值时,自由电子密度达到 $10^{21}\ \text{cm}^{-3}$,材料的折射率开始明显降低。(1)式还可以很好地解释飞秒激光在 CaF_2 、 BaF_2 、 Al_2O_3 、石英玻璃等透明介质材料中诱导的纳米周期结构^[19,20]。

800 nm 圆偏振飞秒激光照射 SiC 晶体,当脉冲数较大时,样品表面得到了粒径分布较均匀的球状纳米颗粒,如图 3 所示。纳米颗粒的尺寸约为

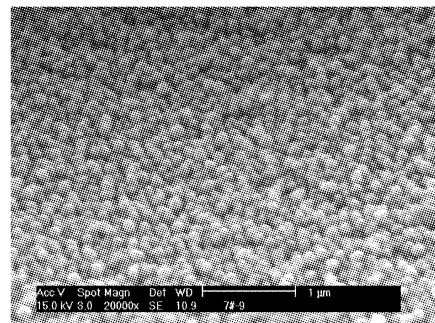
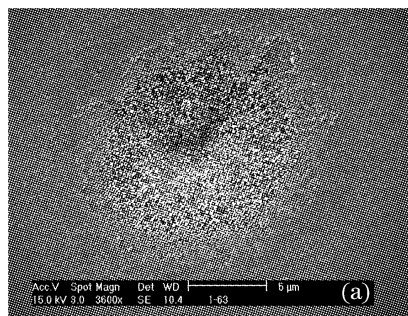


图 3 1000 个 800 nm 圆偏振激光脉冲照射后,样品表面的扫描电镜(SEM)图,激光单脉冲能量为 $4\ \mu\text{J}$

Fig.3 SEM image of sample surface illuminated by 1000 successive circularly polarized laser pulses with 800 nm wavelength, single pulse energy of $4\ \mu\text{J}$

100 nm,且不随激光能量而改变。这与 Dong 等^[16]在 3C SiC 薄膜表面得到的实验结果非常相近。通过研究不同脉冲数目激光照射下样品表面形貌的演化发现,圆偏振激光照射下,当脉冲数较少时,类似于线偏振激光照射,首先在烧蚀斑上形成稀疏排列、粒径约为 50 nm 的纳米颗粒。随脉冲数增加,在烧蚀斑中央处形成了方向垂直与入射激光偏振方向的干涉条纹,条纹周期与激光波长相近;边缘形成了周期约为 150 nm 左右的短周期的干涉条纹。随脉冲数进一步增加,长周期的干涉条纹逐渐被烧蚀掉,而短周期的条纹演化成为纳米颗粒。认为纳米颗粒的形成是由入射激光的圆偏振特性所致。因为入射激光可以分解为两个偏振方向相互垂直的线偏振光,



这两束线偏振光可分别诱导出两列方向相互垂直的干涉条纹,这两列互相垂直的干涉条纹的共同作用导致了纳米颗粒^[15]。

利用 400 nm 和 800 nm 两束飞秒激光同时照射样品表面,得到了形状规则、周期排列的纳米颗粒点阵,如图 4 所示。其中 400 nm 和 800 nm 激光的偏振态分别为 s 偏振和 p 偏振,单脉冲能量分别为 250 nJ 和 1750 nJ。颗粒尺寸为 100 nm 左右,排列周期约为 150 nm,与只用 800 nm 圆偏振光诱导的短周期条纹的周期相同。改变脉冲能量,发现当脉冲总能量小于 1.7 μJ 时,样品表面没有纳米点阵出现,而当总能量在 2.0~4.0 μJ 范围内时,在整个烧蚀坑上都会形成整齐排列的纳米阵列。

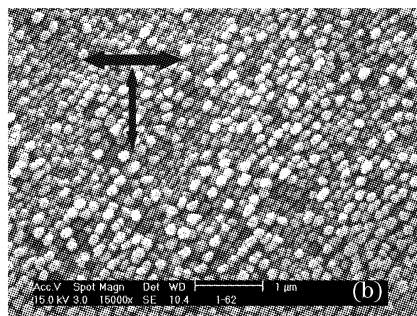


图 4 500 个 400 nm 和 800 nm 激光脉冲同时照射样品表面,得到的纳米点阵的扫描电镜(SEM)图。其单脉冲能量分别为 170 nJ 和 1830 nJ,偏振分别为水平方向和竖直方向,图(b)为图(a)的放大图

Fig. 4 SEM images of nanoparticles alignment induced simultaneously by 500 successive p-polarized 400 nm and s-polarized 800 nm laser pulses, single pulse energy of 170 nJ and 1830 nJ, respectively. (b) is the enlarged morphology of (a)

纳米颗粒点阵的形成是由 400 nm 和 800 nm 入射激光在样品表面诱导的短周期干涉条纹相互作用形成的。Tsutsumi 等^[17]利用两束 p 偏振光同时照射偶氮苯聚合物时,在样品表面得到了纳米颗粒点阵,并认为这是由方向相互垂直的表面弛豫光栅(SRG)同激光诱导干涉条纹(LIPSS)的共同作用形成的。另外,Horita 等^[21]发现,利用线偏振光照射 Si 薄膜表面可形成周期条纹,将样品旋转 90°,再用相同条件的激光照射,得到了纳米颗粒阵列,并认为这是由两次照射得到的相互垂直的条纹的相互作用形成的。

实验所得纳米点阵的方向是由 800 nm 激光在材料表面形成的二次谐波与 400 nm 入射激光的合成光的方向决定的。入射的 400 nm 激光在晶体中传播的波长与 800 nm 入射光在晶体中传播的二次谐波波长相同,所以它可以同二次谐波合成。根据图 3 所示的点阵方向推测二次谐波能量应为 200 nJ 左右,其偏振方向与 800 nm 激光相同。如果这个推测正确,可以预计当 400 nm 入射激光脉冲能量大于 1000 nJ 时,点阵的方向应接近 400 nm 偏振方向。实验结果如图 5

所示。只有 800 nm 偏振激光时,纳米结构的方向与其偏振方向平行[见图 5(a)]。当 400 nm 脉冲能量约为 100 nJ 时,在激光焦斑中心仅得到了少量的纳米颗粒,更多的是倾斜排列的干涉条纹,如图 5(b)所示。这种条纹与我们在 ZnSe 晶体上得到的纳米光栅结果非常类似^[15]。干涉条纹的出现是由于 400 nm 激光与 800 nm 的二次谐波的合成光同材料表面散射光相干涉的结果,合成光的方向决定了干涉条纹的方向是倾斜的。之所以没有形成大量纳米颗粒,是因为 400 nm 的激光能量太低。随着 400 nm 激光能量增加,它在表面诱导出的短周期干涉条纹与 800 nm 激光诱导的短周期干涉条纹相互作用,在样品表面获得了规则排列的纳米颗粒阵列,阵列方向随 400 nm 激光能量的增强而逐渐向其偏振方向偏转[如图 5(c)]。当 400 nm 入射激光能量增加到 1800 nJ 时,纳米结构方向与其偏振方向接近平行[如图 5(d)]。这进一步验证了是 400 nm 和 800 nm 入射激光诱导的短周期的干涉条纹共同作用导致了纳米颗粒阵列的形成。

对以上实验所得纳米条纹和纳米颗粒点阵结构

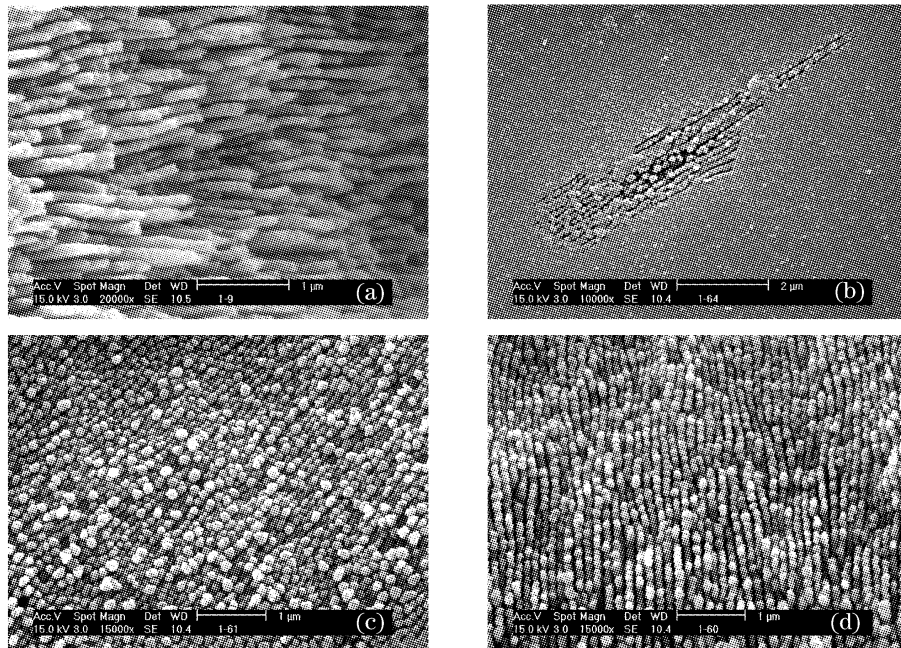


图 5 500 个激光脉冲照射下纳米点阵(条纹)方向随 400 nm 和 800 nm 激光能量变化的变化趋势。其单脉冲能量分别为：
(a) 0 μJ 和 4 μJ , (b) 100 nJ 和 1600 nJ, (c) 700 nJ 和 1900 nJ, (d) 1800 nJ 和 2200 nJ

Fig. 5 Laser excitation energy dependence of the direction evolvement of nanoparticle alignment with 500 successive laser pulses both at 400 nm and 800 nm. The single pulse energy is (a) 0 μJ and 4 μJ , (b) 100 nJ and 1600 nJ, (c) 700 nJ and 1900 nJ, (d) 1800 nJ and 2200 nJ, respectively

进行了能谱分析。与 SiC 晶体相比,纳米结构的化学成分没有发生改变。虽然实验是在空气中进行的,但没有出现氧化现象,这与 Dong 等^[16]在 3C SiC 薄膜表面得到的结果类似。显微拉曼谱结果表明,纳米结构的横声学声子模式(149 cm^{-1})、横光学声子模(766 cm^{-1})和纵光学声子模(788 cm^{-1})与晶体完全相同。此外,还发现了比较宽的非晶石墨声子峰($1400\sim 1500\text{ cm}^{-1}$)及非晶硅声子峰($\sim 480\text{ cm}^{-1}$),这些非晶成分可能是在库仑微爆炸过程中产生的分解产物 Si 和 C 在晶体表面凝固而成的。

4 总 结

用 400 nm 和 800 nm 线偏振飞秒激光分别垂直照射 SiC 晶体,在晶体表面均得到了长周期和短周期排列的干涉条纹,干涉条纹的周期随激光波长减小而减小。在 800 nm 圆偏振激光照射下,得到粒径约为 100 nm 的纳米颗粒。利用偏振互相垂直的 400 nm 和 800 nm 飞秒激光同时垂直照射 SiC 晶体,通过适当控制激光能量,在整个光斑区域得到整齐排列的、周期约 150 nm 的纳米点阵结构,纳米颗粒尺寸约为 100 nm。随着 400 nm 激光强度的增加,点阵方向逐渐偏转到 400 nm 激光的偏振方向。我们认为纳米颗粒阵列的形成是由 400 nm 和 800 nm 入射激光在样品表面诱导的短周期干涉条

纹相互作用所致,其方向由 800 nm 入射光的二次谐波与 400 nm 入射激光的合成光方向决定。

参 考 文 献

- 1 Milton Birnbaum. Semiconductor surface damage produced by ruby laser[J]. *J. Appl. Phys.*, 1965, **36**: 3688
- 2 N. R. Isenor. CO₂ laser-produced ripple patterns on Ni_xP_{1-x} surfaces[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1977, **31**(3): 148
- 3 H. M. van Driel, J. E. Sipe, Jeff F. Young. Laser-induced periodic surface structure on solids: a universal phenomenon[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1982, **49**(26): 1955
- 4 Zhou Guosheng, P. M. Fauchet, A. E. Siegman. Growth of spontaneous periodic surface structures on solids during laser illumination[J]. *Phys. Rev. B*, 1982, **26**(10): 5366
- 5 Yuan Yonghua, Liu Songhao, Sun Chengwei *et al.*. Study of the characteristics of the surface ripple on Si material irradiated by pulsed laser[J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(2): 239~242 (in Chinese)
袁永华,刘颂豪,孙承纬等. 脉冲激光辐照硅材料引起表面波纹的特性研究[J]. *光学学报*, 2004, **24**(2): 239~242
- 6 Xu Rongqing, Chen Xiao, Chen Jianping *et al.*. Shock wave and cavitation effects by laser ablation of metal in water[J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(12): 1643~1648 (in Chinese)
徐荣青,陈笑,陈建平等. 激光烧蚀水下金属产生冲击波和空泡效应的研究[J]. *光学学报*, 2004, **24**(12): 1643~1648
- 7 Man Baoyuan, Wang Xiangtai, Hu Xierong *et al.*. The analysis of emission produced by laser ablation of metal surface[J]. *Acta Optica Sinica*, 1997, **17**(2): 161~165 (in Chinese)
满宝元,王象泰,胡燮荣等. 激光烧蚀金属表面所产生的发射光谱分析[J]. *光学学报*, 1997, **17**(2): 161~165
- 8 A. M. Ozkan, A. P. Malshe, T. A. Railkar *et al.*. Femtosecond laser-induced periodic structure writing on diamond crystals and microclusters [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75**(23): 3716

- 9 Qihong Wu, Yurong Ma, Rongchuan Fang *et al.*. Femtosecond laser-induced periodic surface structure on diamond film [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **82**(11): 1703
- 10 A. Borowiec, H. K. Haugen. Subwavelength ripple formation on the surfaces of compound semiconductors irradiated with femtosecond laser pulses[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **82**(25): 4462
- 11 Yasuhiko Shimotsuma, Peter G. Kazansky, Jiarong Qiu *et al.*. Self-organized nanogratings in glass irradiated by ultrashort light pulses[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2003, **91**(24): 247405
- 12 N. Yasumaru, K. Miyazaki, J. Kiuchi. Femtosecond-laser-induced nanostructure formed on hard thin films of TiN and DLC [J]. *Appl. Phys. A*, 2003, **76**(6): 983~985
- 13 Pascale Rudolph, Wolfgang Kautek. Composition influence of non-oxidic ceramics on self-assembled nanostructures due to fs-laser irradiation [J]. *Thin Solid Films*, 2004, **453 ~ 454**: 537~541
- 14 J. Bonse, M. Munz, H. Sturm. Structure formation on the surface of indium phosphide irradiated by femtosecond laser pulses[J]. *J. Appl. Phys.*, 2005, **97**: 013538-1~013538-4
- 15 T. Q. Jia, H. X. Chen, M. Huang *et al.*. Formation of nanogratings on the surface of a ZnSe crystal irradiated by femtosecond laser pulses[J]. *Phys. Rev. B*, 2005, **72**: 125429-1~125429-4
- 16 Y. Dong, P. Molian. Femtosecond pulsed laser ablation of 3CSiC thin film on silicon[J]. *Appl. Phys. A*, 2003, **77**(6): 839~846
- 17 Naota Tsutsumi, Arata Fujihara. Pulsed laser induced spontaneous gratings on a surface of azobenzene polymer [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**(20): 4582~4585
- 18 T. Q. Jia, Z. Z. Xu, X. X. Li *et al.*. Microscopic mechanisms of ablation and micromachining of dielectrics by using femtosecond lasers [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **82**(24): 4382~4385
- 19 M. Henyk, N. Vogel, D. Wolfframm. Femtosecond laser ablation from dielectric materials; Comparison to arc discharge erosion[J]. *Appl. Phys. A*, 1999, **69**(Suppl.): S355~S358
- 20 F. Costache, M. Henyk, J. Reif. Surface patterning on insulators upon femtosecond laser ablation [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2003, **208~209**: 486~491
- 21 Susama Horita, Y. Nakata, A. Shimoyama. Alignment of grain boundary in a Si film crystallized by a linearly polarized laser beam on a glass substrate [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **78**(15): 2250