

In situ supercontinuum nanopatterning of silicon surface by femtosecond laser super-filaments

S. I. Kudryashov^{+*1)}, L. V. Seleznev⁺, A. A. Rudenko⁺, A. A. Ionin⁺

⁺Lebedev Physical Institute, 119991 Moscow, Russia

^{*}National Research Nuclear University MEPhI, 115409 Moscow, Russia

Submitted 15 November 2018
Resubmitted 15 November 2018
Accepted 6 December 2018

DOI: 10.1134/S0370274X19030032

In many optically tunable materials, possessing energy bandgaps (dielectrics, semiconductors or semimetals) or narrow high-density electronic *d*-bands buried within broad lower-density *s*-bands (e.g., transition metals), intense ultrashort laser excitation induces, via instantaneous electron-hole plasma (EHP) photogeneration, almost prompt changes of their dielectric function [1] and the related transient renormalization of the corresponding surface plasmon-polaritons (SPP) dispersion curves. Such dynamic renormalization, through prompt frequency blue-shifting of SPP dispersion curves as a result of the increasing and saturating electronic excitation level during the exciting fs-laser pulse [2], makes possible dynamical excitation of any specific – either plasmonic, or polaritonic – SPP modes at any given optical laser wavelength. So far, this dynamic SPP tunability effect was non-selectively, but rather successfully used in large-scale *threshold-like* fs-laser fabrication of near- and sub-wavelength periodic surface nanogratings (nanoripples, nanoscale laser-induced periodical surface structures – nano-LIPSS), which are eventually finding novel applications as functional surface nanotextures for photonic devices and smart (self-cleaning) surface coatings.

In this Letter we report, to our knowledge, the first calculations of SPP dispersion relationships for fs-laser photo-excited surface of silicon, which are based on its experimentally derived transient optical constants. These calculations predict, besides the common non-selective high-fluence excitation of surface polaritons, the opportunity of selective low-fluence fs-laser excitation of transient narrow surface plasmon resonances (SPR) with ultimately short wavelengths and maximum electric field amplitudes, highly beneficial for interferential fabrication of sub-wavelength relief gratings. These predictions are illustrated by on fs-laser surface

nanopatterning through near-wavelength efficient excitation of strong-field surface plasmons, interfering with each other in a counter-propagation geometry and thus yielding in 100-nm surface relief gratings, by means of intense white-light (supercontinuum, SC) femtosecond pulses, generated inside multiple infrared (IR) fs-laser filaments within the thin immersion water layer on the silicon surface. This novel excitation scheme provides easy, robust and dynamic tracking of the dynamically blue-shifting SPR of the photo-excited silicon, opening new experimental modalities for its ultimate surface nanopatterning.

White-light SC radiation was generated in a multi-filamentation regime by 744-nm, 110-fs laser pulses focused by a spherical silica lens (25-mm aperture, 50-mm focal length) into distilled water inside a cell with silica glass windows (Fig. 1, inset a), for highly supercritical peak pulse powers of 0.5–40 GW well above the critical self-focusing power ≈ 3 MW at 800 nm in water [3]. The exiting SC radiation detected behind the glass cell in a transmission mode exhibits versus increasing peak laser power strong spectral (500–900 nm) (Fig. 1) and angular broadening, comparing to the initial laser bandwidth and angular spectra envisioned for the low super-critical peak pulse power of 5 MW and at the 0.8-GW peak pulse power slightly above the SC generation threshold of 0.4 GW (Fig. 1). The spectrally-integrated SC yield, excluding the laser bandwidth region, approaches 70 % at the 10-GW pulse power, in agreement with calorimetric measurements 50 %-power in the blue (< 700 nm) and red (> 800 nm) SC shoulders.

Surface nanopatterning was performed in linearly polarized by 744-nm, 110-fs laser pulses focused by the spherical silica lens either onto the dry silicon wafer surface, or inside a 3–4 millimeter-thick water layer above the silicon sample (Fig. 1, inset e), respectively. One-dimensional surface gratings with the period $\Lambda_{\text{air},1} = 0.42 \pm 0.01 \mu\text{m}$ and grating ridges perpendicular to

¹⁾e-mail: sikudr@sci.lebedev.ru

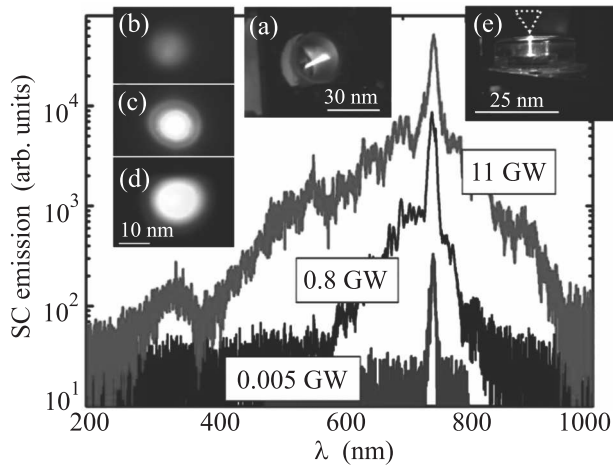


Fig. 1. (Color online) Characteristics of SC radiation generated in water by IR femtosecond laser pulses in the multi-filamentation regime. Main plot: SC spectra at peak fs-laser powers of 0.005 (the initial laser spectrum), 0.8 and 11 GW. Insets: (a) – the image of SC radiation exiting the water-filled glass cell as a result of multi-filamentation; (b)–(d) – images of the spectrally and angularly broadened SC radiation at these peak fs-laser powers; (e) – the water-filled uncovered glass cuvette for surface nanopatterning with the SC (light) column in the water layer atop the buried silicon wafer

the laser polarization vector (the “normal” gratings [4]) were visualized on the silicon surface at the laser fluence $F \approx 0.2 \text{ J/cm}^2$, while at higher fluences $F > 0.35 \text{ J/cm}^2$ more coarse (near-wavelength) normal gratings with the period $\Lambda_{\text{air},2} = 0.61 \pm 0.02 \mu\text{m}$ were observed. This rising fluence dependence of Λ_{air} is in agreement with the previous experimental observations and with the fluence-dependent EHP-driven blue shifting of the SPP dispersion curves.

To catch and strictly follow the dynamically blue-shifting shorter-wavelength plasmonic resonances, providing their quasi-continuous, selective and highly efficient excitation during the fs-laser pump pulse, broadband electromagnetic radiation of fs or short ps duration was put forward as the SPP excitation source [5]. Intense white-light (full width at half maximum (FWHM) $\approx 600\text{--}800 \text{ nm}$ without the much more intense laser bandwidth region) SC radiation (Fig. 1) generated inside a 3–4 mm thick distilled water layer atop the horizontal silicon wafer surface in a glass cell by 744-nm, 110-fs multi-GW focused pulses in a multi-filamentation regime, photo-excites both the wafer and broad continuum of its SPP modes. For the SC spectra extending in the range of 600–800 nm, the SPP electric field provides

on the photo-excited wet Si surfaces very intense surface plasmons with the shortest wavelengths, while the large SC spectral width supports the quasi-continuous targeting of the blue-shifting SPR for $\rho_{\text{eh}} \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. As a result, the excited counterpropagating strong-field surface plasmons may interfere with each other, inducing a transient electric field standing wave pattern, which may be imprinted into the Si surface relief. Indeed, under such SC excitation of the wet Si surface, normally-oriented one-dimensional surface gratings with the period $\Lambda_{\text{wat},1} = 0.12 \pm 0.01 \mu\text{m}$ were fabricated. This grating period is twice lower, than the minimal predicted surface plasmon wavelength $\approx 0.21 \mu\text{m}$, and five times lower, than the grating period $\Lambda_{\text{wat},2} = 0.52 \pm 0.03 \mu\text{m}$ fabricated under the narrow-bandwidth IR pump fs-laser radiation through the common “laser photon–surface polariton” interaction. This may indicate that under these conditions of the SPR dynamic tracking and quasi-continuous feeding by the fs SC radiation, the transient interference of the counter-propagating surface plasmons on the photo-excited Si predominates over the “fs-laser photon–surface plasmon” interference owing to the strong surface plasmon electric field, exceeding the laser one.

In conclusion, we have for the first time predicted ultimately short ($\approx 100 \text{ nm}$) wavelengths for plasmons on silicon surfaces photo-excited by IR femtosecond laser pulses and demonstrated their selective, highly efficient and robust experimental excitation by femtosecond *in situ* white-light super-continuum radiation, envisioned through sub-diffraction Si surface nanopatterning.

Full text of the paper is published in JETP Letters journal. DOI: 10.1134/S0021364019030032

1. P. A. Danilov, A. A. Ionin, S. I. Kudryashov, S. V. Makarov, A. A. Rudenko, P. N. Saltuganov, L. V. Seleznev, V. I. Yurovskikh, D. A. Zayarny, and T. Apostolova, *ЖЭТФ* **147**, 1098 (2015).
2. T. Apostolova, A. A. Ionin, S. I. Kudryashov, L. V. Seleznev, and D. V. Sinitsyn, *Opt. Eng.* **51**, 121808 (2012).
3. V. P. Kandidov, O. G. Kosareva, I. S. Golubtsov, W. Liu, A. Becker, N. Akozbek, C. M. Bowden, and S. L. Chin, *Appl. Phys. B* **77**, 149 (2003).
4. S. A. Akhmanov, V. I. Emel'yanov, N. I. Koroteev, and V. N. Seminogov, *Sov. Phys. Usp.* **28**, 1084 (1985).
5. Russian patent “Method and apparatus for sub-diffractive one- and two-dimensional nanopatterning of materials surfaces”, RU # 2534454, priority from 12.04.13.

Высокотемпературная сверхпроводимость частиц графита внедренного в полистирол

А. Н. Ионов⁺¹⁾, М. П. Волков⁺, М. Н. Николаева*

⁺Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, 194021 С.-Петербург, Россия

*Институт высокомолекулярных соединений, 199004 С.-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 23 ноября 2018 г.

После переработки 23 ноября 2018 г.

Принята к публикации 23 ноября 2018 г.

Для композита графит–полистирол исследованы зависимости магнитного момента от температуры и магнитного поля. Показано, что для магнитного момента частиц графита наблюдается характерная для сверхпроводников зависимость от магнитного поля, причем в том же температурном интервале, где ранее в таком же композите наблюдалась джозефсоновская вольт-амперная характеристика.

DOI: 10.1134/S0370274X19030044

Одной из основных характеристик материалов, обладающих сверхпроводящими свойствами, является джозефсоновский вид вольт-амперной характеристики (ВАХ), что отличает их от нормальных металлов, где наблюдается омическая ВАХ. Ранее в [1, 2] сообщалось, что в углерод/полимерном композите [3] наблюдается джозефсоновский вид ВАХ вплоть до температур, превышающих комнатную.

Исследованный композит представлял собой матрицу из полистирола, в которую были внедрены тонкие плоские частицы графита длиной несколько микрон с концентрацией 3 весовых процента. Частицы графита представляли собой сборку из многослойного графена, в которой, как известно, отдельные графеновые слои связаны друг с другом силами Ван-дер-Ваальса. Характерной особенностью композита являлось то, что между графеновой сборкой, а именно, между ее крайними графеновыми поверхностями и краями отдельных графеновых слоев были искусственно созданы ковалентные связи с макромолекулами полимера (в нашем случае это был полистирол) [3, 4]. Было сделано предположение, что сверхпроводимость в углерод/полимерном композите возникла из-за деформационных напряжений, которым подвергались многослойные графеновые частицы (*flakes*) со стороны макромолекул полистирола как следствие их разных термических коэффициентов расширения [2].

В настоящей работе для композита, что исследовался в работах [1, 2], проведено измерение зависимостей магнитного момента (M) от температуры и маг-

нитного поля с целью обнаружения эффекта Мейснера, т.е. уменьшения магнитного момента композита при увеличении магнитного поля.

Магнитные измерения образцов проводились на вибрационном магнитометре комплекса PPMS-9 (Quantum Design) в интервале температур 2–400 К и магнитных полей $0 \div \pm 10$ Тл. Измеряемый магнитометром магнитный момент композита M_{comp} состоит из 3 вкладов: 1) результирующего магнитного момента от всех частиц графита в композите M_{carbon} ; 2) магнитного момента полистирола M_{pol} ; 3) магнитного момента держателя образца M_{holder} . Чтобы определить магнитный момент всех частиц графита M_{carbon} , надо из магнитного момента композита M_{comp} вычесть магнитный момент полистирола M_{pol} и магнитный момент держателя. При отсутствии магнитных примесей частицы графита и полистирол должны быть диамагнетиками, как и держатель образцов, входящий в комплектацию магнитометра.

На рисунке 1 представлены температурные зависимости удельных магнитных моментов для:

- 1) композита при $H = 0$ и $H = 0.1$ Тл;
- 2) полистирола при $H = 0.1$ Тл;
- 3) держателя образца при $H = 0.1$ Тл.

Как видно из рис. 1: i) магнитный момент держателя образца M_{holder} мал и не зависит от температуры; ii) магнитный момент полистирола M_{pol} при $H = 0.1$ Тл положительный и также почти не зависит от температуры; iii) магнитный момент композита имеет отрицательное значение при всех температурах. Здесь необходимо отметить, что отрицатель-

¹⁾e-mail: ionov@tuch.ioffe.ru

ное значение магнитного момента²⁾, как известно, характерно для сверхпроводников при охлаждении в поле $H < H_c$ и $T < T_c$.

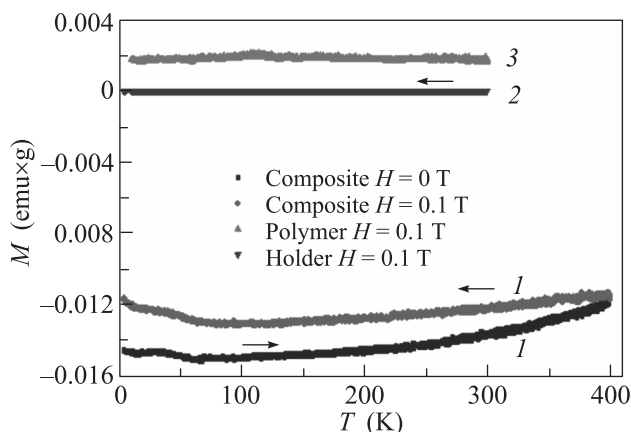


Рис. 1. (Цветной онлайн) Температурные зависимости удельного магнитного момента для: 1 – композита (черные квадраты $H = 0$ Тл; красная точка $H = 0.1$ Тл); 2 – держателя образцов (синий перевернутый треугольник $H = 0.1$ Тл); 3 – полимера–полистирола (зеленый треугольник)

В области температур $T < 75$ К уменьшение диамагнетизма, по-видимому, обусловлено ростом парамагнитного вклада от частиц графита, поскольку магнитные моменты полистирола и держателя образца, как это видно из рис. 1, от температуры не зависят.

Для дальнейшего анализа рассмотрим зависимость магнитного момента композита от магнитного поля. На рисунке 2 показана зависимость M_{comp} от H для $T = 300$ К, аналогичные зависимости наблюдаются во всем температурном интервале $5 \div 400$ К.

Как видно из рис. 2, M_{comp} состоит из диамагнитной части и гистерезисной составляющей ферромагнитного типа, которая возрастает с понижением T .

Представляющая для нас интерес гистерезисная часть M_{comp} приведена на рис. 3 после вычитания диамагнитной составляющей, в которой имелись вклады как от M_{holder} , так и M_{pol} . Здесь необходимо отметить, что при исследовании зависимости $M_{\text{holder}}(H, T)$ нами наблюдался только диамагнетизм, в то же время, аналогичные исследования удельного магнитного момента полистирола показали, что помимо диамагнитной составляющей у него имеется и парамагнитный вклад, который показан также на рис. 3 после вычитания соответствующей диамагнитной части.

²⁾ Диамагнитный сигнал не может быть связан с остаточным полем сверхпроводящего соленоида, так как оно менее 0.01 Тл.

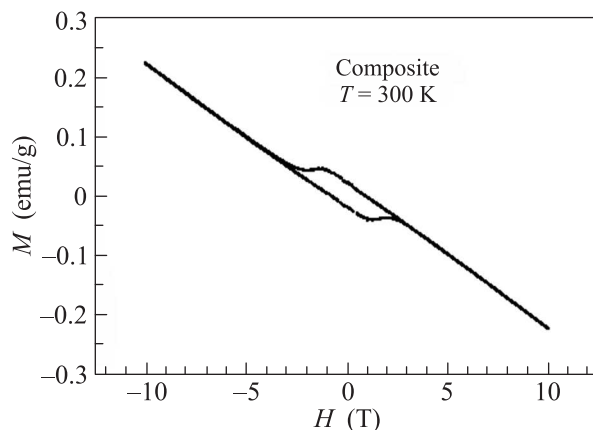


Рис. 2. Зависимость удельного магнитного момента от магнитного поля для полимер-углеродного композита при $T = 300$ К. Типичная зависимость для всего исследованного температурного интервала

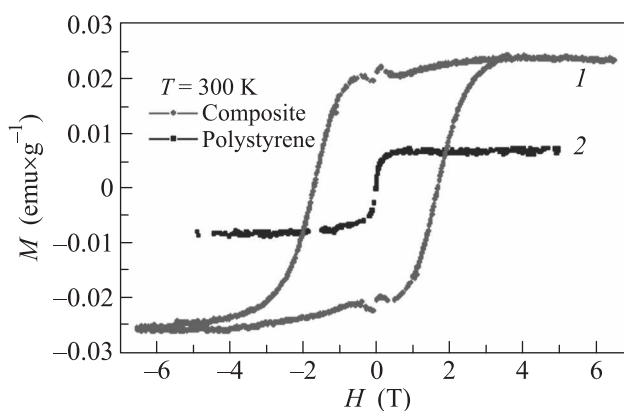


Рис. 3. (Цветной онлайн) Зависимость удельного магнитного момента от магнитного поля для: 1 – полимер-углеродного композита (красные точки); 2 – полистирола (черные квадраты) при $T = 300$ К после вычитания их соответствующих диамагнитных компонент

Удельный магнитный момент полистирола M_{pol} имеет значительную величину в сравнении с M_{comp} и его вклад необходимо вычитать при определении магнитного момента углерода M_{carbon} в композите. Парамагнитная примесь в полистироле может быть связана с общепринятым в промышленности способом получения стирола, где происходит высокотемпературный контакт с металлическими (ферромагнитными) катализаторами.

На рисунке 4 показана зависимость M_{carbon} от H при температуре 300 К, вычисленная с учетом весового вклада полистирола в композит (97 %):

$$M_{\text{carbon}}(\text{emu}) = M_{\text{comp}}(\text{emu} \times \text{g}^{-1}) \times W_{\text{comp}}(\text{g}) - M_{\text{pol}}(\text{emu} \times \text{g}^{-1}) \times 0.97W_{\text{comp}}.$$

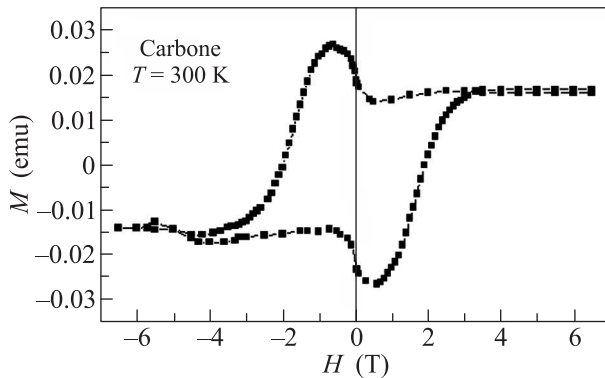


Рис. 4. Зависимость результирующего магнитного момента для частиц графита от магнитного поля, полученная после вычитания из композита парамагнитного вклада от полистирола при $T = 300$ К с учетом весового вклада полистирола в композит. Типичная зависимость для всего исследованного температурного интервала

Для удобства графической иллюстрации вес (W) композита был принят равным 1 г.

Уменьшение $M_{\text{carbon}}(\text{emu})$ с увеличением магнитного поля до критического значения $H_c \approx 0.5$ Тл указывает на сверхпроводящие свойства частиц графита, находящихся в ковалентной связи с полистиролом. При этом сверхпроводящие свойства наблюдаются в том же температурном интервале, где ранее наблюдался джозефсоновский вид ВАХ [1, 2]. Здесь следует также отметить, что верхняя температура наблюдения эффекта сверхпроводимости $T_c \sim 400$ К, в нашем случае, близка к T_c , при которой наблюдались незатухающие токи в тонкодисперсном пиролитическом графите в результате захвата магнитного потока [5].

Причина возникновения сверхпроводимости в частицах графита, который состоит изборок многослойного графена, может быть связана с деформацией сдвига, поворота одного слоя графена относительно другого из-за сильной связи с полистиролом, который, как известно, имеет отличный от частиц графита коэффициент термического расширения/сжатия. В результате этого в области интерфейса между графеновыми слоями возникают плоские энергетические зоны, которые могут приводить к высокотемпературной, комнатной сверхпроводимости [6–11]. Предположение о роли деформации в появлении сверхпроводимости согласуется и с результатами работы [12], в которой наблюдался эффект не классической сверхпроводимости с $T_c = 1.7$ К в сэндвиче из двух слоев графена, повернутых на некоторый угол относительно друг друга. Необычность сверхпроводимости заключа-

лась в том, что плотность состояний для носителей тока была на порядки меньше плотности состояний классического сверхпроводника, имеющего такую же T_c .

Кроме того, многочисленные наблюдения, сделанные за многие годы, косвенно указывающие на наличие сверхпроводящих свойств в пиролитическом графите вплоть до комнатной температуры [13, 14], могут быть объяснены неконтролируемыми и, следовательно, плохо воспроизводимыми от образца к образцу напряжениями. Например, за счет внутренних дефектов [15], приводящих к сдвигу или повороту соседних графеновых слоев относительно друг друга.

В заключение также отметим, что гистерезис, наблюдаемый в не допированных углеродных материалах в области высоких температур, может быть обусловлен исключительно эффектом сверхпроводимости, а не эффектом ферромагнитного упорядочения [16].

1. A. N. Ionov, *Tech. Phys. Lett.* **41**(7), 651 (2015).
2. A. N. Ionov, *J. Low. Temp. Phys.* **185**, 515 (2016).
3. M. N. Nikolaeva, A. N. Bugrov, T. D. Anan'eva, and A. T. Dideikin, *Russ. J. Appl. Chem.* **87**(8), 1151 (2014).
4. M. N. Nikolaeva, T. D. Anan'eva, A. N. Bugrov, A. T. Dideikin, and E. M. Ivankova, *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics* **8**(2), 266 (2017).
5. М. Саад, И. Ф. Гильмутдинов, А. Г. Киямов, Д. А. Таяурский, С. И. Никитин, Р. В. Юсупов, *Письма в ЖЭТФ* **107**(1), 4 (2018).
6. R. Bistrzter and A. H. MacDonald, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **108**(30), 12233 (2011).
7. N. B. Kopnin, T. T. Heikkilä, and G. E. Volovik, *Phys. Rev. B* **83**(1–4), 220503 (2011).
8. T. Heikkilä, N. B. Kopnin, and G. Volovik, *JETP Lett.* **94**, 233 (2011).
9. P. D. Esquinazi, T. T. Heikkilä, Y. V. Lysogorskiy, D. A. Tayurskii, and G. E. Volovik, *Pis'ma v ZhETF* **100**(5), 374 (2014).
10. A. Bianconi and T. Jarlborg, *Nov. Supercond. Mater.* **1**, 37 (2015).
11. G. E. Volovik, *JETP Lett.* **107**, 516 (2018).
12. Y. Cao, V. Fatemi, S. Fang, K. Watanabe, T. Taniguchi, E. Kaxiras, and P. Jarillo-Herrero, *Nature* **556**, 43 (2018).
13. K. Antonowicz, *Nature* **247**, 358 (1974).
14. P. D. Esquinazi, C. E. Precker, M. Stiller, T. R. S. Cordeiro, J. Barzola-Quiquia, A. Setzer, and W. Böhlmann, *Quantum Stud.: Math. Found.* **5**, 41 (2018).
15. F. Arnold, J. Nyéki, and J. Saunders, *JETP Lett.* **107**(9), 577 (2018).
16. N. Kheirabadi, A. Shafiekhani, and M. Fathipour, *Superlattices and Microstructures* **74**, 123 (2014).