

## Формирование микроструктур в $As_2S_3$ последовательностью фемтосекундных лазерных импульсов

А.П.Александров, А.А.Бабин, А.М.Киселев, Д.И.Кулагин, В.В.Ложкарев, А.Н.Степанов

*При облучении халькогенидного стекла  $As_2S_3$  последовательностью сфокусированных фемтосекундных лазерных импульсов с задающего генератора на кристалле Ti:сапфира в объеме образца сформированы структуры субмикронного размера с модифицированными оптическими свойствами. Минимальное время образования таких микроструктур не превышает 1 мкс. Предложена модель этого явления, основанная на двухфотонном поглощении лазерного излучения и локальном нагреве материала образца.*

**Ключевые слова:** халькогенидное стекло  $As_2S_3$ , фоторефрактивный эффект, фемтосекундные импульсы света.

Излучение лазеров с фемтосекундной длительностью импульсов широко используется в последние годы для воздействия на разнообразные материалы с целью получения структур микронного и субмикронного размеров [1–5]. Одно из преимуществ использования фемтосекундных импульсов заключается в подавлении теплопроводностных процессов и, как следствие, в уменьшении размеров получаемых структур. Отличительной особенностью фемтосекундного излучения является высокая интенсивность, позволяющая реализовывать нелинейные механизмы воздействия, что также дает возможность продвинуться в сторону минимизации размеров структур. Кроме того, нелинейные процессы (например, ионизация, двухфотонное поглощение) позволяют создавать трехмерные структуры [1, 2], что принципиально в таких приложениях, как фотонные кристаллы, трехмерная память и т.д.

В последние годы выполнен ряд работ, в которых высокоинтенсивные фемтосекундные лазерные импульсы использовались для получения объемных микроструктур в процессе фотополимеризации [1, 2] или при ионизации материала образца [4, 5]. Однако до сих пор остается широкий простор для исследований как оптимизации режимов воздействия, позволяющего достичь максимальной скорости «записи» структур, их микроминиатюризации, так и новых «нелинейных» материалов, дающих возможность оптимизировать процесс создания микроструктур.

В настоящей работе исследуется воздействие последовательности фемтосекундных лазерных импульсов на полупроводниковое халькогенидное стекло  $As_2S_3$ . Источником излучения являлся лазер на кристалле Ti:сапфир, генерирующий последовательность фемтосекундных импульсов длительностью  $\tau \approx 75$  фс со средней мощностью излучения  $P_{in} \leq 200$  мВт, частотой повторения  $F = 81$  МГц (энергия в импульсе  $W_p \leq 2.5$  нДж) и длиной волны излучения  $\lambda \approx 0.8$  мкм.

Лазерное излучение фокусировалось асферической линзой с фокусным расстоянием  $f = 6.24$  мм внутрь образца на глубину 0.3–0.8 мм. Диаметр пятна в фокусе линзы  $2r_0$ , оцененный исходя из измеренного диаметра падающего пучка, составлял 2.2 мкм, соответствующая релеевская длина  $l_R \approx 24$  мкм, что позволяло при максимальной падающей энергии получить в фокусе линзы интенсивность  $I \approx 10^{12}$  Вт/см<sup>2</sup>. Изменение интенсивности излучения в образце осуществлялось при помощи аттенюатора, состоящего из пластинки  $\lambda/2$  и поляризатора.

Образец, помещенный на трехкоординатный подвижной столик, представлял собой отполированный параллелепипед с размерами  $15 \times 15 \times 5$  мм. Оптико-механический модулятор находился перед образцом и обеспечивал регулирование времени облучения от нескольких наносекунд до десятков секунд с крутизной переднего фронта порядка наносекунды. Падающая и прошедшая через образец энергия лазерных импульсов контролировалась калиброванными фотодиодами с наносекундным временным разрешением. Появление в образце видимой области модифицированного вещества наблюдалось в оптический микроскоп. Время появления микроструктур определялось по изменению (уменьшению) амплитуды сигнала с фотодиода, измеряющего прошедшую энергию.

Если энергия падающих импульсов превышала некоторое пороговое значение, то при облучении образца из  $As_2S_3$  последовательностью сфокусированных фемтосекундных лазерных импульсов в нем появлялась область с измененным коэффициентом преломления, что наблюдалось в микроскоп. Возникновение подобных микроструктур сопровождалось уменьшением энергии лазерных импульсов, прошедших через образец. Время экспозиции, необходимое для появления подобных областей, зависело от энергии падающих импульсов и уменьшалось по мере ее роста. При длительности экспозиции, близкой к той, при которой появлялась модифицированная область, возникающая структура имела видимый диаметр  $d \leq 1$  мкм и длину вдоль направления распространения падающего излучения  $l = 4 - 5$  мкм. При увеличении длительности экспозиции область модификации начинала расти в сторону падающего излучения, посте-

ленно увеличиваясь в диаметре. Модификация материала образца носила необратимый характер и сохранялась также после окончания облучения.

При облучении образца из  $As_2S_3$  непрерывным излучением Ti:сапфирового лазера той же средней мощности видимые изменения в нем отсутствовали. В режиме воздействия на образец такими сериями фемтосекундных импульсов (с частотой повторения серий  $\sim 100$  Гц), что в течение одной серии образования микроструктур не происходило, появления областей с модифицированными свойствами также не наблюдалось. С увеличением же длительности одной серии появлялись микроструктуры. Это свидетельствует о том, что за время между сериями импульсов ( $\sim 10$  мс) происходит релаксация воздействия от одной серии.

На рис.1 представлена зависимость энергии первого импульса из последовательности, прошедшего через образец (пока область модификации еще не возникла), от энергии падающих импульсов. Видно, что по мере роста энергии падающего импульса эта зависимость все более отклоняется от линейной. Поскольку угол зрения приемной аппаратуры был большим, то рассеянное (по крайней мере, на не слишком большие углы) излучение перехватывалось; таким образом, наблюдаемое отклонение было связано с поглощением, которое достигало при максимальной падающей энергии  $\sim 40\%$ . Зависимость времени развития микроструктур с модифицированным веществом от энергии падающих импульсов изображена на рис.2 (сплошная линия на графике – зависимость  $\sim 1/W_p^2$ ). Отметим, что в наших экспериментах минимальное время образования микроструктур  $\tau_{\min}^{\text{exp}}$  оказалось порядка 300 нс (это соответствует серии из  $\sim 25$  фемтосекундных импульсов).

Для объяснения наблюдающихся в эксперименте настоящей работы результатов предлагается следующая модель. Вследствие двухфотонного поглощения лазерного излучения (ширина запрещенной зоны в  $As_2S_3$   $E_g \approx 2.55$  эВ, энергия кванта лазера  $\sim 1.55$  эВ) электроны из валентной зоны забрасываются в зону проводимости. В дальнейшем в ходе релаксации энергии в зоне проводимости и рекомбинации электронов обратно в валентную зону большая часть энергии, затраченной на ионизацию, переходит в тепло. Потери на люминесценцию при фотовозбуждении в  $As_2S_3$  при комнатной температуре несущественны [6].

Последовательное воздействие фемтосекундными

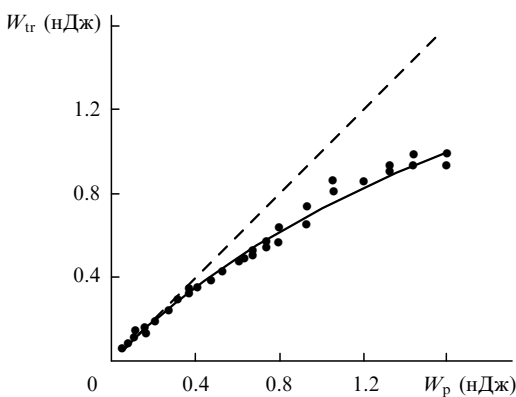


Рис.1. Экспериментальная зависимость энергии  $W_{tr}$  первого прошедшего импульса из последовательности от энергии падающих импульсов (точки) и ее аппроксимация (сплошная линия), а также линейная зависимость  $W_{tr} = W_p$  (штриховая линия).

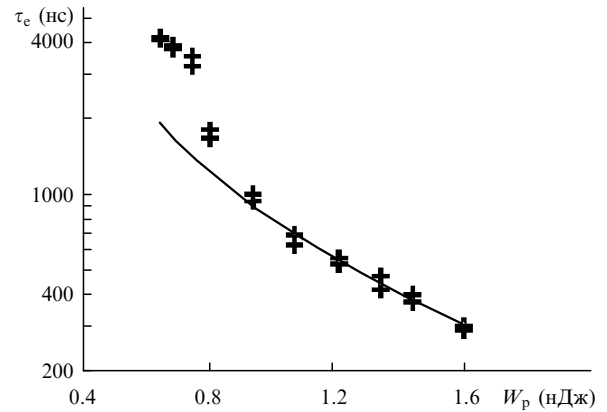


Рис.2. Экспериментальная зависимость времени развития микроструктур от энергии падающих импульсов (точки) и зависимость  $\sim 1/W_p^2$  (кривая).

импульсами приводит к локальному нагреву образца. Локальность тепловыделения обусловлена тем, что теплопроводное время  $\tau_T$  расплывания области выделения энергии с характерным размером  $r_0$  составляет  $\sim r_0^2/\chi \sim 5$  мкс, где  $\chi = 4 \cdot 10^{-4}$  кал/(см·К) – коэффициент температуропроводности  $As_2S_3$  [7]. Таким образом, теплопроводность несущественна для большей части экспериментальных данных рис.2. Появление видимых микроструктур связано, по нашим представлениям, с нагревом образца до температуры размягчения (плавления) халькогенидного стекла с его последующим застыванием. Наблюдаемые изменения оптических свойств определяются, по-видимому, появлением механических напряжений в материале образца в процессе размягчения и последующего застывания и (или) локальным изменением микроструктуры стекла при этом.

Для количественного сопоставления предложенной модели с экспериментом прежде всего найдем сечение двухфотонного поглощения, для чего воспользуемся экспериментальными данными, приведенными на рис.1. Для этого было выполнено численное моделирование распространения гауссова (по пространству и времени) пучка электромагнитного излучения в рамках параболического уравнения с учетом двухфотонного поглощения. Сравнение полученной в результате расчетов зависимости энергии прошедшего импульса от энергии падающего с экспериментальной зависимостью позволило определить сечение двухфотонного поглощения  $\delta_2$ . Оно оказалось равным  $\sim 8.5 \cdot 10^{-32}$  см<sup>4</sup>/Вт. В литературе обнаружить сечение двухфотонного поглощения для длины волны  $\lambda \approx 0.8$  мкм не удалось, однако полученное нами значение находится в разумном соответствии с известными значениями  $\delta_2$  для других длин волн:  $\delta_2 \approx 3.2 \cdot 10^{-32}$  см<sup>4</sup>/Вт для  $\lambda = 1.064$  мкм [8] и  $\delta_2 \approx 1.75 \cdot 10^{-29}$  см<sup>4</sup>/Вт для  $\lambda = 0.696$  мкм [9].

Оценим нагрев образца в области фокуса при двухфотонном поглощении. Число актов двухфотонного поглощения в единице объема в единицу времени пропорционально [10] сечению двухфотонного поглощения  $\delta_2$ , концентрации поглощающих молекул  $n_0$  и квадрату интенсивности в фокусе  $I_0$ . Тогда за время импульса  $\tau_p$  выделение энергии в единице объема в фокусе есть  $\Delta W \approx \delta_2 n_0 \tau_p I_0^2$ . При частоте повторения  $F$  скорость выделения энергии в единице объема

$$\frac{dW}{dt} \approx \delta_2 n_0 \tau_p I_0^2 F. \quad (1)$$

Образование наблюдаемых микроструктур в образце  $As_2S_3$  происходит, когда поглощенной энергии становится достаточно для нагрева материала до температуры размягчения (плавления)  $T_m$ . Тогда время образования микроструктур  $\tau_e$  может быть определено из полученного интегрированием (1) соотношения

$$\delta_2 n_0 \tau_p I_0^2 F \tau_e = c_p \rho T_m, \quad (2)$$

где  $c_p = 0.46$  Дж/(г·К) – удельная теплоемкость;  $\rho = 3.2$  г/см<sup>3</sup> – плотность  $As_2S_3$  [7]. Следующая из (2) зависимость  $\tau_e \sim 1/I_0^2 \sim 1/W_p^2$  изображена на рис.2 и при  $\tau_e \leq 1$  мкс хорошо соответствует экспериментальным точкам. Отклонение от обратной квадратичной зависимости при малой энергии падающих импульсов связано, по-видимому, с влиянием теплопроводностных потерь, приводящих к необходимости большего энергозклада и, следовательно, к большим временам образования микроструктур. Подставив в (2) максимальную энергию в импульсе  $W_p$ , получим  $\tau_e \approx 0.4$  мкс, что близко к экспериментальному значению  $\tau_{min}^{exp} = 0.3$  мкс (рис.2).

В рамках предложенной модели двухфотонного поглощения и последующего локального нагрева образца находит объяснение и экспериментальный факт отсутствия образования микроструктур при облучении образца непрерывным излучением (вследствие отсутствия двухфотонного поглощения). Теплопроводностное остывание фокальной области образца, происходящее между отдельными сериями фемтосекундных импульсов, объясняет отсутствие модификации материала образца при воздействии несколькими сериями импульсов, если энергия импульсов в серии меньше необходимой для получения модификации.

Таким образом, при использовании относительно простого задающего генератора фемтосекундных импульсов на Ti:сапфире при невысокой интенсивности сфокусированного лазерного излучения в образце из  $As_2S_3$  происходит образование структур из модифицированного вещества с субмикронными размерами. Время, за которое образуются микроструктуры, обратно пропорционально квадрату энергии лазерного импульса; в проведенных экспериментах оно было меньше микросекунды ( $\tau_{min}^{exp} \approx 0.3$  мкс). Предложенная модель основана на двухфотонном поглощении лазерного излучения и последующем локальном нагреве материала образца, и она позволила непротиворечивым образом объяснить весь имеющийся экспериментальный материал. Измеренное сечение двухфотонного поглощения на длине волны  $\lambda = 0.8$  мкм дало возможность получить количественное соответствие модели и экспериментальных данных.

Работа была выполнена при частичной поддержке РФФИ (гранты № 98-02-17013 и № 99-02-17257).

1. Maruo S., Nakamura O., Kawata S. *Optics Letts*, **22**, 132 (1997).
2. Witzgall G., Vrijen R., Yablonovich E. *Optics Letts*, **23**, 174 (1998).
3. Nolte S., Momma C., Kamlage G. et al. *Techn.Digest Ser. CLEO'98* (San Francisco, Ca, USA, Optical Society of America, 1998, v.6).
4. Glezer E., Mazur E. *Appl. Phys. Letts*, **71**, 882 (1997).
5. Homoelle D., Wielandy S., Gaeta A. et al. *Optics Letts*, **24**, 1311 (1999).
6. Фишер Р. В сб. «Аморфные полупроводники» (М., Мир, 1982, с.201).
7. www.amorphousmaterials.ru.
8. Rangel-Rojo R., Kosa T., Hajto E. et al. *Optics Comms*, **109**, 145 (1994).
9. Chumash V., Cojocar I., Fazio F. et al. In: 'Progress in Optics' (Elsevier Science, 1996, v.36, p.1).
10. Xu C., Webb W. *J.Opt.Soc.Amer.B*, **13**, 481 (1996).