

## Взаимодействие фемтосекундного лазерного излучения с халькогенидными стеклами различного состава

© А.Е. Рупасов<sup>1</sup>, П.А. Данилов<sup>1</sup>, А.А. Ионин<sup>1</sup>, Н.А. Смирнов<sup>1</sup>, С.И. Кудряшов<sup>1</sup>, Р.А. Хмельницкий<sup>1</sup>, С.Н. Шелыгина<sup>1</sup>, А.О. Левченко<sup>1</sup>, В.С. Ширяев<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Физический институт им. П.Н. Лебедева,  
119991 Москва, Россия

<sup>2</sup> Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых,  
603951 Нижний Новгород, Россия

e-mail: jkljnb16@gmail.com

Поступила в редакцию 20.12.2021 г.

В окончательной редакции 20.12.2021 г.

Принята к публикации 30.12.2021 г.

Исследовано взаимодействие фемтосекундного лазерного излучения с длиной волны 1030 nm с халькогенидными стеклами различного состава. Экспериментально установлена зависимость оптического пропускания халькогенидных стекол от энергии в импульсе и частоты. Установлены составы стекол для их применения в качестве оптической среды для лазерной микрообработки в инфракрасном диапазоне. Показано, что для спектральных исследований алмаза в ближнем и среднем ИК диапазонах наиболее подходящей оптической средой является стекло Ge<sub>7</sub>Se<sub>93</sub>.

**Ключевые слова:** прямая лазерная запись, фемтосекундные лазерные импульсы, халькогенидные стекла, оптические материалы ИК диапазона.

DOI: 10.21883/OS.2022.04.52271.53-21

### Введение

В последние десятилетия халькогенидные стекла (ХС), т.е. материалы на основе сульфидов, селенидов или теллуридов мышьяка и германия, привлекают значительный исследовательский интерес из-за их уникальных оптических свойств. ХС характеризуются высоким пропусканием в ИК области (от 0.6 до 25  $\mu\text{m}$ , в зависимости от состава), низким значением энергии фононов (250–350  $\text{cm}^{-1}$ ), высокой химической стойкостью, низкой склонностью к кристаллизации, высокими линейным и нелинейным показателями преломления [1,2]. Линейный показатель преломления сильно зависит от состава стекла и изменяется от 2.04 для стеклообразного дисульфида германия до значений 3.0 и выше для стекол, обогащенных теллуром. Халькогенидные стекла обладают большой нелинейностью третьего порядка, низким коэффициентом двухфотонного поглощения и отсутствием поглощения на свободных носителях в фоточувствительной области. Эта уникальная комбинация свойств является почти идеальной для фотонных устройств, открывает возможность для создания новых элементов и систем нелинейной и интегральной оптики — ИК оптических волоконных лазеров и усилителей, высокоскоростных переключателей, рамановских лазеров, конверторов частот и генераторов суперконтинуума [3–6].

Существование широкого диапазона возможных стеклообразующих систем различных химических составов и хорошей устойчивостью к кристаллизации позволяет

получать стекла с такими оптическими свойствами, как высокая нелинейность, низкие оптические потери в ИК диапазоне, хорошая светочувствительность, которые можно оптимизировать для фотонных применений. Кроме того, ХС чувствительны к поглощению электромагнитного излучения, проявляя при освещении различные фотоиндуцированные эффекты; таким образом, они являются отличным кандидатом для изготовления фотонных устройств фемтосекундной лазерной записью. Также ХС могут служить в качестве оптической среды для лазерной обработки (фемтосекундными импульсами) и спектральных исследований в ИК диапазоне некоторых материалов, например алмаза.

Однако одним из недостатков ХС является их относительно низкая лучевая прочность. В частности, ХС могут подвергаться катастрофическому повреждению при воздействии лазерных импульсов высокой интенсивности. При лазерном воздействии необходимо предотвращать порог повреждения халькогенидных стекол. Порог повреждения зависит от свойств материала (состав стекла и его примесная и фазовая чистота, состояние поверхности) и от параметров лазера (частота повторения импульсов, длительность и длина волны). Так, в работе [7] было показано резкое увеличение порога абляции стекла As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> при уменьшении длительности микроимпульса. Пороги повреждения фемтосекундным лазером халькогенидных стекол изучены в основном на коммерчески доступных As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, а также на некоторых составах стекол систем Ge–As–S и Ge–As–Se [7–11]. Было установлено, что при облучении стекол систем

Толщина образцов

Sample	Se	$\text{Ga}_{1.3}\text{Ge}_{24.4}\text{As}_{13.2}\text{Se}_{55.1}$	$\text{Ga}_{3.5}\text{Ge}_{20.75}\text{Sb}_{10.75}\text{Se}_{65}$	$\text{As}_2\text{S}_3$	$\text{As}_{36}\text{Se}_{64}$	$\text{As}_{41}\text{S}_{32}\text{Se}_{27}$
Thickness, mm	1.1	3.26	4.08	5.26	3.345	3.01
Sample	$\text{Ge}_7\text{Se}_{93}$	$\text{Ge}_{19}\text{Se}_{81}$	$\text{Ge}_{18}\text{As}_{22}\text{S}_{60}$	$\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$	$\text{Ge}_{25}\text{As}_{15}\text{Se}_{60}$	$\text{Ge}_{17.7}\text{Sb}_{10.1}\text{Se}_{65.8}\text{In}_{2.5}\text{I}_{3.9}$
Thickness, mm	4.35	2.78	3.15	7.47	1.6	5.01
Sample	$\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$	$\text{As}_{40}\text{S}_{50}\text{Se}_{10}$	$\text{As}_{40}\text{S}_{10}\text{Se}_{50}$	$\text{As}_{40}\text{S}_{20}\text{Se}_{40}$	$\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30}$	$\text{As}_{40}\text{S}_{40}\text{Se}_{20}$
Thickness, mm	8.18	0.064	0.065	0.05	0.055	0.055

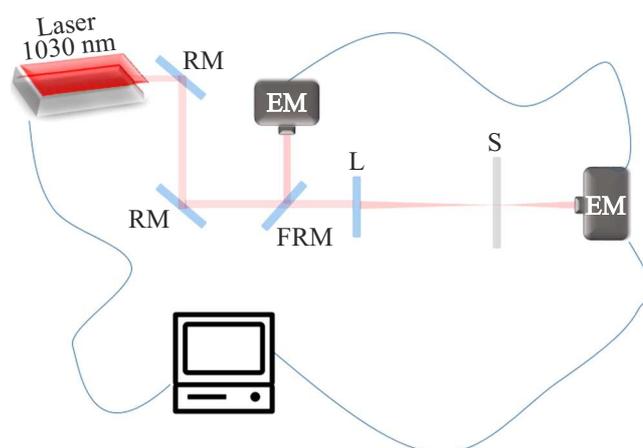
Ge–As–S и Ge–As–Se фемтосекундными лазерными импульсами порог повреждения растет с увеличением концентрации Ge, т.е. с увеличением температуры стеклования.

В настоящей работе рассматривается взаимодействие фемтосекундного лазерного излучения с наиболее типичными представителями аморфных халькогенидов, включая различные стехиометрические соотношения. Установлена зависимость пропускания стекол от энергии в импульсе. Основной целью нашей работы является поиск оптимальных составов, обладающих высоким порогом повреждения при взаимодействии с фемтосекундными лазерными импульсами. Халькогенидные стекла с показателем преломления, близким к показателю преломления алмаза, могут использоваться в качестве иммерсионных сред для видимого и ближнего ИК диапазонов, в которых расположены все полосы поглощения и флуоресценции точечных дефектов в алмазе. Халькогенидные составы обеспечат возможность идентификации именно неограниченных алмазов по их спектральным характеристикам, в том числе с пространственным разрешением, по характерному распределению дефектов, а также возможность лазерной модификации внутреннего объема алмаза, в том числе с целью его подписи.

### Экспериментальные установки

Для исследований были взяты образцы особо чистых халькогенидных стекол различных составов. Образцы были получены плавлением исходной шихты в вакуумированных кварцевых ампулах с использованием специальных химико-дистилляционных методов очистки исходных компонентов и стеклообразующего сплава [2,12–14]. Содержание примесей в стеклах составляло: водород и кислород —  $< 1 \cdot 10^{-5}$  мас%, углерод —  $< 2 \cdot 10^{-6}$  мас%, кремний —  $< 4 \cdot 10^{-5}$  мас%, переходные металлы —  $< 1 \cdot 10^{-5}$  мас%.

Исследование образцов выполнялось с помощью волоконного фемтосекундного лазера Satsuma [15] на основе легированного ионами иттербия ( $\text{Yb}^{3+}$ ) волокна. Основная длина волны лазерного излучения  $\lambda = 1030$  nm с длительностью импульса  $\tau \sim 300$  fs. Диапазон энергии в импульсе варьирует в диапазоне от 10 nJ до 10  $\mu$ J. Осуществлять управление можно как через контроль-



**Рис. 1.** Схема экспериментальной установки. RM — отражающие зеркала; FRM — откидное зеркало для измерения энергии падающих импульсов; L — линза с фокусным расстоянием 200 мм; S — облучаемый образец; EM — измерители энергии лазерных импульсов.

ную панель, так и с использованием управляющей программы на внешнем компьютере. Для контроля мощности падающего лазерного излучения и измерения коэффициента нелинейного поглощения использовались измерители мощности и энергии лазерных импульсов Ophir с цифровым интерфейсом JUNO и программным обеспечением StarLab.

Экспериментальная схема измерений коэффициента нелинейного пропускания представлена на рис. 1. Импульсы основной гармоники фемтосекундного волоконного лазера на частоте 10 kHz направлялись на помещенный в фокус линзы (200 мм, диаметр пятна  $\sim 60 \mu\text{m}$ ) образец. При данных условиях фокусировки поверхность и объем мишеней не подвергались разрушению, пробой поверхности наблюдался на нескольких образцах при энергиях лазерных импульсов, близких к максимальным. Прошедшее излучение фиксировалось измерителем энергии лазерных импульсов PD-10-C (Ophir) с цифровым интерфейсом JUNO в среде StarLab. Для контроля падающей энергии непосредственно перед образцом располагалось откидное зеркало, которое позволяло направить лазерный пучок в другой измеритель Ophir.

Образцы представляют собой набор пластинок различной толщины, значения которой приведены в таблице. Пластины были закреплены на держателе с регулировкой угла наклона, держатель был установлен на трехкоординатной трансляционной платформе с минимальным шагом перемещения 150 нм.

Измерения коэффициента линейного пропускания в видимом и ближнем ИК диапазонах проводились с использованием спектрофотометра СФ-2000 (ОКБ Спектр, Россия). В ИК диапазоне измерение спектров пропускания выполнялось с помощью ИК фурье-спектрометра Bruker Vertex (Германия).

## Экспериментальные результаты и их обсуждение

### Спектроскопия

Для обработки алмазов предполагается использовать лазерное излучения ближнего ИК диапазона (1030 нм), это означает, что стекла должны обладать достаточно высоким коэффициентом пропускания на применяемой длине волны лазерного излучения. Спектры пропускания стекол в видимом и ближнем ИК диапазонах 200–1100 нм показаны на рис. 2.

Коэффициент линейного пропускания  $T$  большинства образцов для длины волны 1030 нм лежит в диапазоне 40–70%. Наилучшим пропусканием в интересующей нас области являются образцы  $\text{Ga}_{1.3}\text{Ge}_{24.4}\text{As}_{13.2}\text{Se}_{55.1}$ ,  $\text{Ga}_{3.5}\text{Ge}_{20.75}\text{Sb}_{10.75}\text{Se}_{65}$ ,  $\text{Ge-Sb-S}$ ,  $\text{Ge}_{17.7}\text{Sb}_{10.1}\text{Se}_{65.8}\text{In}_{2.5}\text{I}_{3.9}$ ,  $\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30}$ ,  $\text{As}_{40}\text{S}_{40}\text{Se}_{20}$ ,  $\text{As}_{40}\text{S}_{50}\text{Se}_{10}$  с пропусканием выше 50%.

Основные полосы поглощения, дефектов и люминесценции алмаза лежат в диапазоне от 2 до 7 мкм. Особенно привлекательно для работы в ИК диапазоне выглядит стекло состава  $\text{Ge}_7\text{Se}_{93}$ , спектр пропускания которого показан на рис. 3 в сопоставлении со спектром пропускания алмаза. Это стекло обладает высоким оптическим пропусканием в широком спектральном диапазоне (800–4000  $\text{cm}^{-1}$  или 2,5–12,5 мкм) и близким к алмазу показателем преломления  $\sim 2.4$  [16].

### Измерения коэффициента нелинейного пропускания ИК стекол

Нелинейные свойства материалов могут проявляться в виде насыщения поглощения или многофотонных процессов взаимодействия лазерного излучения с веществом мишени. При прохождении лазерных импульсов на длине волны 1030 нм образцы  $\text{Ge}_{18}\text{As}_{22}\text{S}_{60}$  и  $\text{As}_2\text{S}_3$  сильно искажают форму и направление распространения прошедшего излучения, поэтому далее они не рассматриваются.

При интенсивностях  $> 100 \text{ GW/cm}^2$  происходит резкий спад пропускания  $\text{Ge}_{25}\text{As}_{15}\text{Se}_{60}$  (рис. 4, а). Зависимость пропускания  $\text{Ge}_7\text{Se}_{93}$  от интенсивности имеет излом при  $> 600 \text{ GW/cm}^2$ , однако при  $\sim 700 \text{ GW/cm}^2$

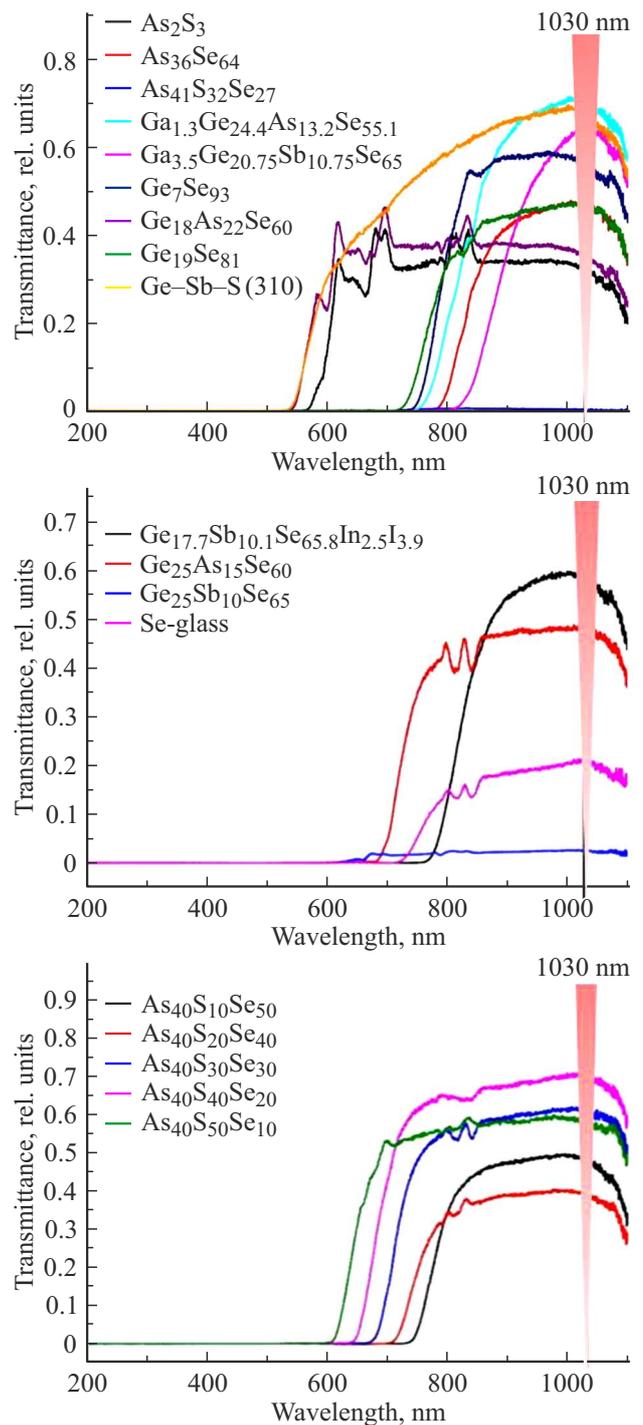
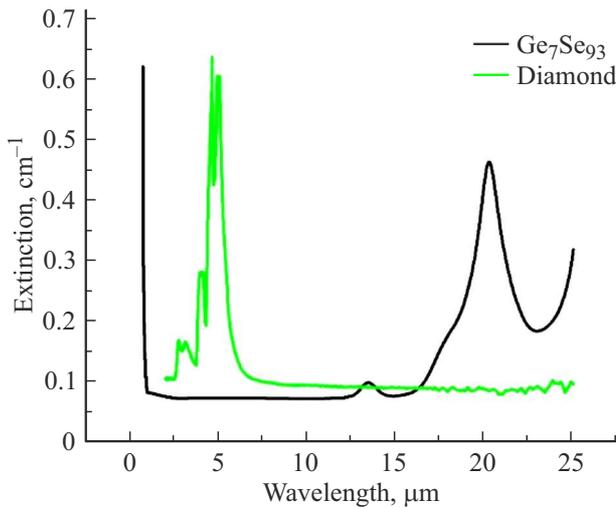


Рис. 2. Спектры пропускания халькогенидных стекол с различным химическими и стехиометрическими соотношениями.

для него наблюдается пробой поверхности. Иммерсионные составы  $\text{Ge-Sb-S}$ ,  $\text{Ge}_{17.7}\text{Sb}_{10.1}\text{Se}_{65.8}\text{In}_{2.5}\text{I}_{3.9}$  по нелинейному пропусканию и поглощению имеют выраженную нелинейность при интенсивности выше  $300 \text{ GW/cm}^2$ .

Свойства стекол  $\text{Ga}_{1.3}\text{Ge}_{24.4}\text{As}_{13.2}\text{Se}_{55.1}$  и  $\text{Ga}_{3.5}\text{Ge}_{20.75}\text{Sb}_{10.75}\text{Se}_{65}$  (рис. 4, б) схожи с описанными



**Рис. 3.** Спектры пропускания в ИК диапазоне, полученные с помощью ИК фурье-спектрометра Bruker Vertex.

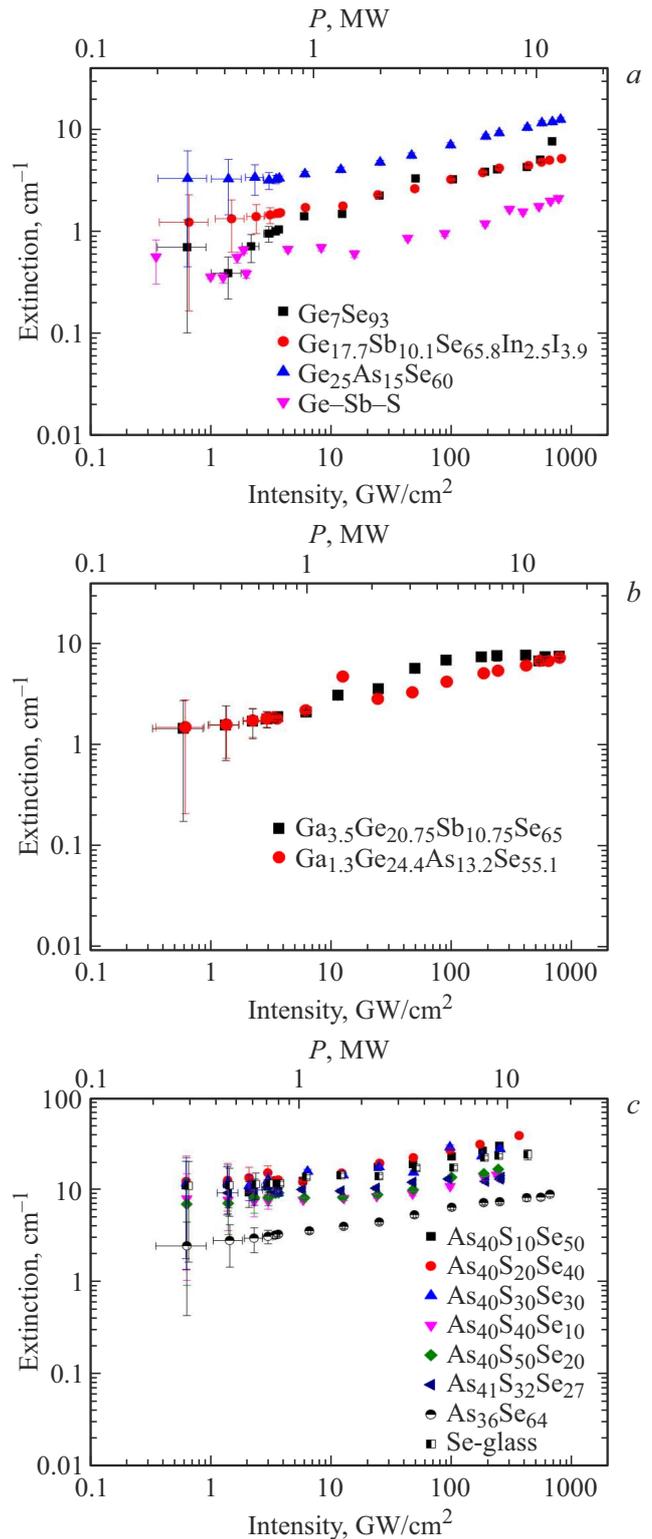
выше; коэффициент пропускания незначительно изменяется при интенсивностях более 10 GW/cm<sup>2</sup>.

Далее рассмотрим ИК стекла, содержащие As, S и Se в разных пропорциях. Нелинейное пропускание для образцов As<sub>36</sub>Se<sub>64</sub>, As<sub>41</sub>S<sub>32</sub>Se<sub>27</sub>, As<sub>40</sub>S<sub>10</sub>Se<sub>50</sub>, As<sub>40</sub>S<sub>20</sub>Se<sub>40</sub>, As<sub>40</sub>S<sub>30</sub>Se<sub>30</sub>, As<sub>40</sub>S<sub>40</sub>Se<sub>20</sub>, As<sub>40</sub>S<sub>50</sub>Se<sub>10</sub> и Se-стекло (рис. 4, c). Коэффициент экстинкции у S-содержащих стекол заметно выше, чем у рассмотренных ранее, что свидетельствует о более сильном (> 20–30 cm<sup>-1</sup>) поглощении лазерного излучения и, как следствие, более сильному нагреву поверхности мишеней. Пробой достигается при интенсивностях > 400 GW/cm<sup>2</sup> при частоте падающих импульсов 10 kHz.

ИК стекло без серы As<sub>36</sub>Se<sub>64</sub> по поглощению излучения сравнимо с Ge- и Ga-содержащими стеклами, рассмотренными выше. Коэффициент экстинкции образца селенового стекла (Se-стекло) > 20 cm<sup>-1</sup> при интенсивностях ~ 200 GW/cm<sup>2</sup>, что схоже с группой стекол с As, S и Se в составе.

### Заключение

Обобщив все полученные результаты, можно сделать вывод о привлекательности материала Ge<sub>7</sub>Se<sub>93</sub> для применения в качестве оптической среды для исследований алмаза в ближнем и среднем ИК диапазонах. Материал обладает хорошим пропусканием и близким показателем преломления к алмазу: ~ 2.4 и 2.39 на длине волны 1030 nm соответственно, что делает его оптимальным кандидатом в качестве иммерсионного состава для спектральных исследований алмаза. Однако стоит отметить, что халькогенидные составы обладают относительно низкими линейными коэффициентами пропускания в совокупности с сильным поглощением при достижении интенсивности лазерного излучения порядка 100 GW/cm<sup>2</sup> на рабочей длине волны 1030 nm,



**Рис. 4.** Коэффициенты экстинкции ИК стекол в зависимости от интенсивности лазерных импульсов с длиной волны 1030 nm.

что накладывает ограничения как на энергетические параметры лазерного излучения, так и на время точечного лазерного воздействия.

## Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда 21-79-30063.

Образцы халькогенидных стекол получены в рамках государственного задания 0095-2019-0007.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] J.S. Sanghera, I.D. Aggarwal. *J. Non-Cryst. Sol.*, **256–257**, 6–16 (1999).
- [2] V. Shiryaev, M. Churbanov. *Chalcogenide glasses: preparation, properties and applications*. Ed. by J.-L. Adam and X. Zhang, (Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials: Nr 44. Oxford, Cambridge, Philadelphia, New Delhi, 2014), Ch. 1, p. 3–35
- [3] A. Zakery, S.R. Elliot. *Optical Nonlinearities in Chalcogenide Glasses and their Application*. (Springer, 2007).
- [4] V.S. Shiryaev, M.V. Sukhanov, A.P. Velmuzhov, E.V. Karakolina, T.V. Kotereva, G.E. Snopatin, B.I. Denker, B.I. Galagan, S.E. Sverchkov, V.V. Koltashev, V.G. Plotnichenko. *J. Non-Cryst. Sol.*, **567**, 120939 (2021).
- [5] S.O. Leonov, Y. Wang, V. S. Shiryaev, G.E. Snopatin, B.S. Stepanov, V.G. Plotnichenko, E. Vicentini, A. Gambetta, N. Coluccelli, C. Svelto, P. Laporta, G. Galzerano. *Opt. Lett.*, **45**, 1346–1349 (2020).
- [6] A. Lemiere, R. Bizot, F. Desevedavy, G. Gadret, J.-C. Jules, P. Mathey, C. Aquilina, P. Bejot, F. Billard, O. Faucher, B. Kibler, F. Smektala. *Res. in Phys.*, **26**, 104397 (2021).
- [7] P. Hari, J. Adair, N. Tolk, J. Sanghera, I. Aggarwal. *J. Non-Cryst. Sol.*, **352**, 2430–2433 (2006).
- [8] A. Zoubir, M. Richardson, C. Rivero, A. Schulte, C. Lopez, K. Richardson, N. Ho, Real Vallee. *Opt Lett.*, **29** (7), 748–750 (2004).
- [9] Q. Zhang, H. Lin, B. Jia, L. Xu, M. Gu. *Opt. Express*, **18** (7), 6885–6890 (2010).
- [10] M. Zhang, T. Li, Y. Yang, H. Tao, X. Zhang, X. Yuan, Y. Zhiyong. *Opt. Mater. Express*, **9** (2), 555–561 (2019).
- [11] Z. Liang, Y. Dandan, W. Leilei, Z. Jianghui, Z. Qian, X. Min, Z. Peiqing, D. Shixun. *Opt. Mater.*, **85**, 220–225 (2018).
- [12] V.S. Shiryaev, M.F. Churbanov, G.E. Snopatin, F. Chenard. *Opt. Mater.*, **48**, 222–225 (2015).
- [13] V.S. Shiryaev, E.V. Karakolina, T.V. Kotereva, M.F. Churbanov, A.P. Velmuzhov, M.V. Sukhanov, L.A. Ketkova, N.S. Zernova, V.G. Plotnichenko, V.V. Koltashev. *J. Lumin.*, **183**, 129–134 (2017).
- [14] M.F. Churbanov, V.S. Shiryaev, A.I. Suchkov, A.A. Pushkin, V.V. Gerasimenko, R.M. Shaposhnikov, E.M. Dianov, V.G. Plotnichenko, V.V. Koltashev, Yu.N. Pyrkov, J. Lucas, J.-L. Adam. *Inorg. Mater.*, **43** (4), 506–512 (2007).
- [15] A.E. Rupasov, P.A. Danilov, M.P. Smaev, M.S. Kovalev, A.S. Zolot'ko, A.A. Ionin, S.I. Kudryashov. *Opt. Spectrosc.*, **128** (7), 928–931 (2020).
- [16] E.D. Palik. *Handbook of Optical Constants of Solids* (Academic Press, Orlando, 1998).