# 10

# Самоорганизующиеся субволновые периодические решетки на поверхности кварцевого стекла

© С.А. Бибичева<sup>1,2</sup>, А.Е. Рупасов<sup>1,3</sup>, П.А. Данилов<sup>1,3</sup>, А.А. Ионин<sup>1</sup>, Н.А. Смирнов<sup>1,3</sup>, С.И. Кудряшов<sup>1,3</sup>, С.Н. Шелыгина<sup>1</sup>, Р.А. Заколдаев<sup>3</sup>

 <sup>1</sup> Физический институт им. П.Н. Лебедева, 119991 Москва, Россия
 <sup>2</sup> МГТУ им. Н.Э. Баумана, 105005 Москва, Россия
 <sup>3</sup> Университет ИТМО, 197101 Санкт-Петербург, Россия
 e-mail: Sofiyabibi@mail.ru

Поступила в редакцию 20.12.2021 г. В окончательной редакции 20.12.2021 г. Принята к публикации 30.12.2021 г.

> Исследовано взаимодействие фемтосекундных лазерных импульсов с поверхностью кварцевого стекла. В результате интерференции между падающим излучением и поверхностными плазмон-поляритонами наблюдалось образование самоорганизующихся субволновых периодических структур с периодом 250 nm. Выявлена минимальная энергия в импульсе, при которой запись происходит без абляции поверхности.

Ключевые слова: прямая лазерная запись, фемтосекундные лазерные импульсы, кварц, нанорешетки.

DOI: 10.21883/OS.2022.04.52272.58-21

# Введение

В последние годы активно развивается область прямой лазерно-оптической записи функциональных элементов в объеме и на плоскости широкозонных диэлектриков [1]. В процессе взаимодействия лазерного импульса с материалом происходит нелинейное поглощение [2]. Как известно, для реализации нелинейного рассеяния напряженность электрического поля лазерного импульса должна быть сопоставима с напряженностью поля, связывающего электроны в атомах. Чтобы добиться такого уровня напряженности, необходима очень высокая интенсивность лазерного излучения. В зависимости от параметров излучения можно получить разные модификации в диэлектриках [3-5]: области уплотнения или разуплотнения материала, точечные дефекты и т.д. Применение лазера в обработке диэлектриков используется в таких областях, как запись волноводов [6], изготовление двулучепреломляющих элементов [7], трехмерная оптическая память [8], как голографическая запись, 5D оптическая память и 3D голографическая память [9,10].

Кварцевое стекло — отличный материал для производства оптических компонентов для видимой и ближней инфракрасной (ИК) областей спектра. Их эксплуатация возможна до температуры 950°С при условии отсутствия термоудара [11]. Кварцевые стекла широко применяются в производстве высококачественных оптических изделий от простых линз до сложных элементов с многослойными диэлектрическими покрытиями, например светоделителей. Обладая достаточной инертностью ко многим веществам, в том числе практически ко всем кислотам, кварцевые стекла также находят свое применение в агрессивной окружающей среде. Диэлектрические свойства вместе с очень большой электрической восприимчивостью и низкой теплопроводностью в широком диапазоне температур помогают использовать их в качестве термо- и электроизоляторов.

В настоящей работе рассматривается возможность создания на кварцевом стекле поверхностных дифракционных решеток с субволновым периодом при прямой фемтосекундной лазерной записи массивов микролиний.



**Рис. 1.** Схема экспериментальной установки, использованной для записи поверхностных структур: RM — зеркала, L — линза с фокусным расстоянием 200 mm.



**Рис. 2.** Оптические изображения участка поверхности кварца с записанными линиями, полученные без поляризаторов (*a*) и в скрещенных поляризаторах (*b*). На снимках указаны значения энергии записывающих импульсов: 20, 22, 24 пJ.



**Рис. 3.** СЭМ-изображения результатов записи на поверхности кварца с помощью фемтосекундного лазера при энергии импульса 48 (*a*), 40 (*b*), 32 (*c*), 24 (*d*), 22 nJ (*e*).

# Экспериментальные установки

Установка, использованная для записи поверхностных структур, включает в себя генератор, многопроходный усилитель, выходной компрессор и акустооптический модулятор (рис. 1). Источником фемтосекундных лазерных импульсов была лазерная система Satsuma [12] на основе иттербиевого волоконного лазера с накачкой излучением светодиода с максимумом мощности на длине волны 850 nm. Управление осуществляется через программу на внешнем компьютере. Центральная длина волны генерируемого излучения 1030 nm, длительность импульсов 300 fs. На выходе системы максимальная энергия в импульсе может составлять до 10 µJ.

Серии линий длиной около  $200\,\mu$ т были записаны со скоростью  $20\,\mu$ т/s при значениях энергии импульсов 20-48 nJ и частоте их повторения 100 kHz. Для записи использован объектив с числовой апертурой NA = 0.65.

Для получения микромасштабного изображения поверхности использовался высоковакуумный автоэмиссионный растровый электронный микроскоп TESCAN VEGA 3 с вольфрамовым катодом.

Исследование химического и фазового составов материалов с субмикронным разрешением по площади и глубине выполнялось методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) с помощью конфокального сканирующего рамановского микроскопа Confotec MR350. Поверхностные структуры были исследованы при возбуждении лазерной линией 532 nm пространственной области размером  $1 \mu$ m, задаваемым числовой апертурой объектива NA = 0.75.

# Экспериментальные результаты и их обсуждение

## Оптические снимки

Оптические снимки записанных на поверхности кварца линий, полученные без поляризаторов и в скрещенных поляризаторах, показаны на рис. 2. При пороговой энергии записывающих импульсов 20 nJ образуются периодические поверхностные структуры без кратера. При энергиях импульсов, превышающих порог повреждения поверхности, происходит откольная абляция с образованием кратера и выносом частиц стекла (свечение в скрещенных поляризаторах, рис. 2, b).

#### Сканирующая электронная микроскопия

Методами сканирующей электронной микроскопии были получены снимки неразличимых на оптических снимках периодических самоорганизующихся структур, записанных на поверхности кварца с помощью фемтосекундного лазера (рис. 3). Пространственный период этих структур составляет около 250 nm. Их появление связано с интерференцией между падающим фемтосекундным лазерным излучением и поверхностными плазмонполяритонами  $K \ge 1/\lambda_{las}$  (решетки с околоволновыми периодами) [13,14]. Для возникновения поверхностных плазмон-поляритонов диэлектрическая проницаемость должна быть отрицательной. Поскольку при фотовозбуждении кварца происходит его металлизация, диэлектрическая проницаемость кварца становится отрицательной [15].

**Рис. 4.** Спектры КР необработанной поверхности и структуры с периодом ~ 250 nm, созданной импульсами с энергией 22 nJ.

# Комбинационное рассеяние

Спектроскопия КР является эффективным методом для определения структурных модификаций в стекле. Основной особенностью спектра КР кварцевого стекла является широкая полоса с центром  $\sim 420 \, {\rm cm^{-1}}$ , связанная с раскачиванием и изгибом связи Si–O–Si. Полосы при 478, 605 и 805 cm<sup>-1</sup> отражают колебательные движения атомов кислорода в четырех- и трехчленных кольцевых структурах [16].

Для оценки модификаций в стекле после фемтосекундной лазерной обработки было выполнено КРсканирование в области поверхностных структур. Полоса 478 ст<sup>-1</sup> относится к трехчленным кольцевым связям в решетке кварца (рис. 3). Изменение в соотношении между амплитудами пиков на 420 и 478 ст<sup>-1</sup> можно связать с фотоиндуцированными разрывами напряженных мостиковых связей Si-O-Si.

# Заключение

В этой работе мы продемонстрировали возможность создания самоорганизующихся структур с субволновым периодом на поверхности кварца при фемтосекудной лазерной обработке. Период получаемых субмикронных структур составил порядка 250 nm. В работе были определены пороговые режимы структурирования поверхности кварцевого стекла, при которых не происходит откольная абляция. Исходя из результатов спектроскопии КР можно сделать выводы об изменении концентрации кольцевых связей кислорода в кварце и области модификации.

# Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-71-10103).



## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

# Список литературы

- R. Woods-Robinson, Y. Han, H. Zhang, T. Ablekim, I. Khan, K.A. Persson, A. Zakutayev. Chem. Rev., **120** (9), 4007–4055 (2020). DOI: 10.1021/acs.chemrev.9b00600
- D.V. Kartashov, A.V. Kirsanov, A.M. Kiselev, A.N. Stepanov, N.N. Bochkarev, Yu.N. Ponomarev, B.A. Tikhomirov. Opt. Exp., 14 (17), 7552-7558 (2006).
   DOI: 10.1364/OE.14.007552
- [3] N. Sanner, O. Utéza, B. Bussiere, G. Coustillier, A. Leray, T. Itina, M. Sentis. Appl. Phys. A, 94 (4), 889–897 (2009) DOI: 10.1007/s00339-009-5077-6
- [4] K.I. Popov, C. McElcheran, K. Briggs, S. Mack, L. Ramunno. Opt. Exp., 19 (1), 271–282 (2011).
- DOI: 10.1364/OE.19.000271
- [5] S. Gräf Clemens, K. Frank, A. Müller. Materials, 10 (8), 933 (2017). DOI: 10.3390/ma10080933
- [6] A.A. Khalil, P. Lalanne, J.-P. Berube, Y. Petit, R. Vallee, L. Canioni. Opt. Exp., 27 (22), 31130-31143 (2019).
   DOI: 10.1364/OE.27.031130
- S.S. Fedotov, A.G. Okhrimchuk, A.S. Lipatiev, A.A. Stepko, K.I. Piyanzina, G.Yu. Shakhgildyan, M.Yu. Presniakov, I.S. Glebov, S.V. Lotarev, V.N. Sigaev. Opt. Lett., 43 (4), 851–854 (2018). DOI: 10.1364/OL.43.000851
- [8] K. Miura, J. Qiu, S. Fujiwara, S. Sakaguchi, K. Hirao. Appl. Phys. Lett., 80 (13), (2002).
- [9] B. Eggleton, B. Luther-Davies, K.N. Richardson. Nat. Photon., 5 (3), 141–148 (2011).
- [10] F. Brückerhoff-Plückelmann, J. Feldmann, C.D. Wright, H. Bhaskaran, W.H. Pernice. J. Appl. Phys., **129** (15), 151103 (2021). DOI: 10.1063/5.0042549
- [11] A.P. Velmuzhov, M.V. Sukhanov, M.F. Churbanov, T.V. Kotereva. Inorg. Mat., 54 (9), 925–930 (2018).
- [12] 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)
   DOI: 10.1134/S0030400X20070188
- J. Wu, Y. Zhang, L.QiLi, Y. Ren, Q. Lu, L. Wand, F. Chen. Results in Physics, 21, 103814 (2021).
   DOI: 10.1016/j.rinp.2021.103814
- [14] S. Kudryashov, A. Levchenko, P.A. Danilov, N. Smirnov, A.A. Rudenko, N. Melnik, N. Busleev, A.A. Ionin. Appl. Phys. Lett., **115** (7), 073102 (2019). DOI: 10.1063/1.5114630
- [15] P.A. Danilov, S.I. Kudryashov, A.E. Rupasov, N.A. Smirnov, E.
  A. Oleynichuk , A.S. Rivnyukc, R.A. Zakoldaev. JETP Lett., 113 (10), 622–625 (2021).
   DOI: 10.1134/S0021364021100052
- [16] S.O. Kucheyev, S.G. Demos. Appl. Phys. Lett., 82 (26), 3230 (2003).