

Распределение центров окраски NBOHC в двулучепреломляющих микротреках, индуцированных лазерным излучением в объёме плавленого кварца

© А.Е. Рупасов, Г.К. Красин, Ю.С. Гулина, И.Д. Матяев, С.И. Кудряшов

Физический институт им. П.Н. Лебедева,
Москва, Россия

e-mail: rupasovan@lebedev.ru

Поступила в редакцию 07.02.2025 г.

В окончательной редакции 28.03.2025 г.

Принята к публикации 02.06.2025 г.

В исследовании впервые изучено распределение немостиковых кислородно-дырочных центров окраски NBOHC внутри двулучепреломляющих микротреков в плавленом кварце и проведено его сопоставление с их пространственной структурой. Выявлена полоса фотолюминесценции с пиком на длине волны 650 nm, соответствующая формированию центров NBOHC, и определена зависимость ее интеграла от координаты вдоль микротрека. По сигналу фотолюминесценции этих центров обнаружена микронная структура в сечении микротрека. Установлена зависимость величины двулучепреломления микротреков ($\Delta n \sim 10^{-3}$) от плотности энергии импульса. По спектрам комбинационного рассеяния установлены механизмы модификации плавленого кварца.

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

DOI: 10.61011/OS.2025.06.60919.7595-25

Введение

В настоящее время активно исследуется и разрабатывается технология лазерной записи микротреков в объёме прозрачных твёрдых диэлектриков с применением ультракоротких импульсов. Отличительной чертой таких микротреков является эффект двулучепреломления. Двулучепреломляющие микротреки представляют собой стабильные изменения в материале, которые формируются вдоль оси распространения излучения [1]. Данный эффект обусловлен наличием упорядоченной субмикронной подструктуры с периодом меньше длины волны индуцирующего лазерного излучения [2–5]. Подструктура образована областями уплотнения и разуплотнения материала, с сопутствующим формированием центров окраски [6,7].

Метод лазерной записи двулучепреломляющих микроструктур лежит в основе разработки оптической памяти [8–10], создания оптических элементов, таких как поляризационные компоненты [11], волновые фазовые пластины [12], микрофильтры [13], фотонные компоненты и устройства [14–17]. Однако при формировании двулучепреломляющих микроструктур в плавленом кварце возникает проблема — появление центров окраски, что снижает прозрачность полученной структуры [18]. Это существенно ограничивает возможности практического применения данных технологий.

В рамках настоящей работы было проведено исследование распределения немостиковых кислородных дырочных центров вдоль двулучепреломляющих микротреков в зависимости от плотности энергии индуцирующего

лазерного излучения. Полученные результаты были сопоставлены с субволновой подструктурой микротреков, визуализированной при помощи сканирующей электронной микроскопии. Фотолюминесценция NBOHC-центров показала наличие микронной структуры вдоль волнового вектора индуцирующего излучения.

Эксперимент

В основе экспериментальной установки (рис. 1), которая использовалась для записи двулучепреломляющих структур, лежит лазерная система Satsuma. Её основой является волоконный иттербиевый лазер с длиной волны 1030 nm. В рамках эксперимента использовалось лазерное излучение, которое фокусировалось при помощи микрообъектива с числовой апертурой $NA = 0.45$ в

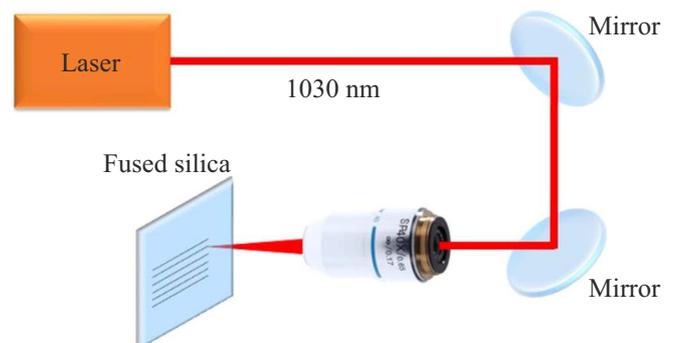


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

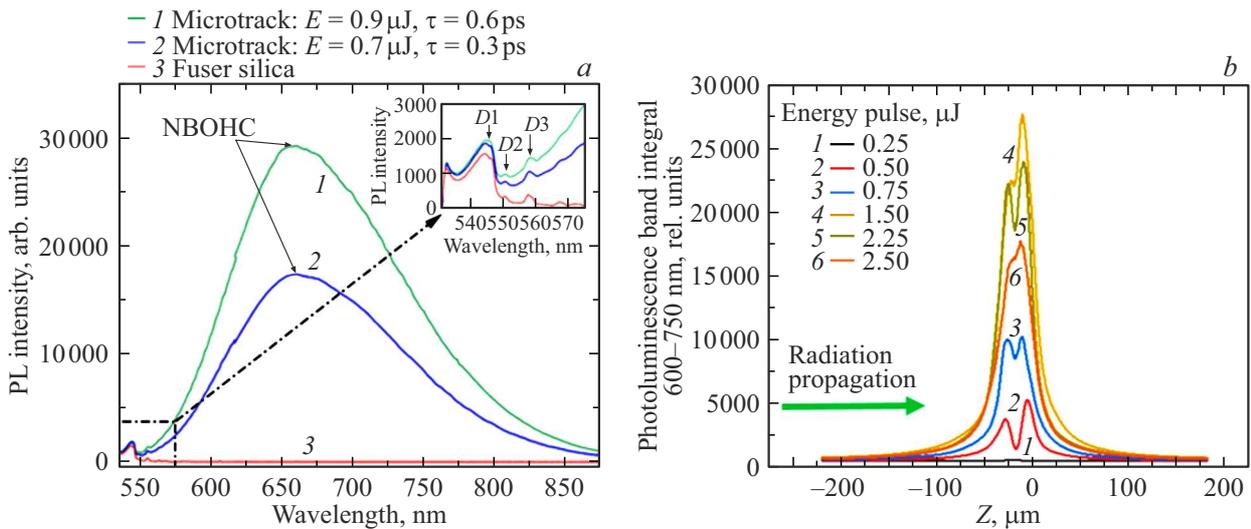


Рис. 2. (а) Спектры фотолюминесценции и КР двулучепреломляющих микротреков в плавленом кварце ($\Lambda = 1030$ nm, 100 kHz, $\tau = 0.3$ ps). (б) Зависимость интеграла полосы 600–750 nm спектра фотолюминесценции от координаты вдоль микротрека.

фокальное пятно с радиусом по уровню энергии $1/e^2$ примерно $w_0 \sim 2 \mu\text{m}$ и длиной Рэлея $Z_R \approx 12 \mu\text{m}$.

Излучение фокусировалось в объёме образца из плавленого кварца на глубине $100 \mu\text{m}$. Образец имел форму параллелепипеда размером $20 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$ и был закреплён на трёхкоординатной моторизированной платформе. Эксперимент проводился со следующими параметрами: частота импульсов — 100 kHz, скорость перемещения образца $300 \mu\text{m/s}$. Длительность импульсов составляла 0.3 и 0.6 ps, а энергия варьировалась от 0.1 до $3 \mu\text{J}$.

Анализ характеристик двулучепреломления в записанных областях проводился с применением поляризметрической системы Thorlabs, работающей на длине волны 633 nm [19]. Чтобы сравнить параметры двулучепреломления со сформированной подструктурой микротреков, были проведены структурные исследования.

Образец с записанными областями двулучепреломляющих микротреков был разрезан поперёк для визуализации микротреков в сечении. Для этого использовалась алмазная дисковая пила DAD 3220 (DISCO), а затем полировка на машине PM5 (Logitech) с использованием абразивов из корунда размером 3– $10 \mu\text{m}$ и наночастиц оксида кремния размером 25 nm.

Для визуализации микротреков применялся сканирующий электронный микроскоп Tescan Vega 3. Конфокальный лазерный сканирующий микроскоп с лазерным источником на длине волны 532 nm использовался для изучения фотолюминесценции и комбинационного рассеяния.

Результаты

Были сняты спектры фотолюминесценции в области формирования двулучепреломляющих микротреков, за-

писанных импульсами с длительностью 0.3 и 0.6 ps и энергиями 0.7 и $0.9 \mu\text{J}$ соответственно, при возбуждении лазером на длине волны 532 nm (рис. 2, а). На вставке увеличен фрагмент спектра с характерными для плавленого кварца пиками комбинационного рассеяния D1 (495 cm^{-1} , 546 nm), D2 (606 cm^{-1} , 549 nm) и D3 (805 cm^{-1} , 556 nm), отвечающими за мостиковые связи Si-O-Si. Относительные интенсивности пиков КР отражают уплотнение или разуплотнение плавленого кварца [20]. Как видно из графиков фотолюминесценции в модифицированной и немодифицированной области, в области формирования двулучепреломляющих микротреков возрастает интенсивность сигнала фотолюминесценции на длине волны 650 nm, причем интенсивность сигнала для более длинных импульсов почти в 2 раза выше, несмотря на практически одинаковую энергию (рис. 2, а). Это может быть связано с формированием немостиковых кислородно-дырочных центров (=Si-O', NBOHC) — лазерно-индуцированных центров окраски [6,7].

Для сопоставления пространственной подструктуры двулучепреломляющего микротрека с наведенной разницей показателей преломления была получена зависимость интеграла полосы 600–750 nm фотолюминесценции от координаты вдоль микротрека (рис. 2, б). Выбор данного спектрального диапазона был обусловлен используемой в спектрометре дифракционной решеткой. Из графиков интеграла сигнала люминесценции от координаты можно оценить, как происходит структурная модификация (формирование центров окраски NBOHC) вдоль двулучепреломляющего микротрека, которая, в свою очередь, отвечает за наведение анизотропного эффекта, т.е. эффекта двулучепреломления. Так, с ростом энергии импульса индуцирующего излучения происходит переопределение интенсивности фотолюминесцен-

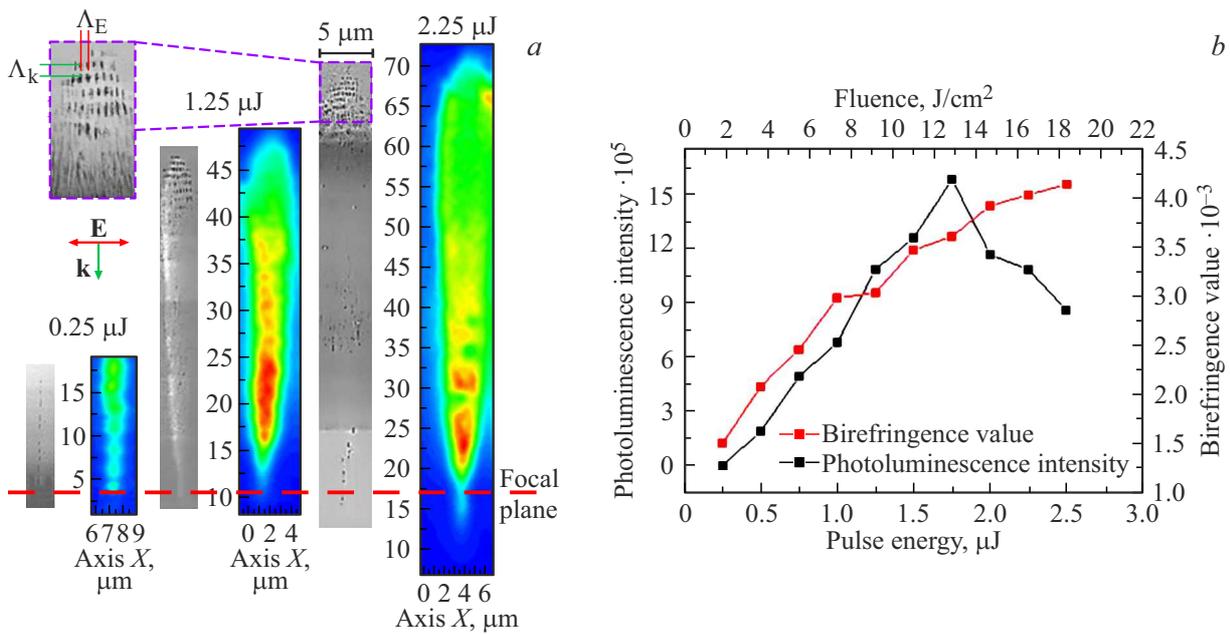


Рис. 3. (a) Карты сечений микротреков, отражающие распределение фотолюминесценции NBOHC-центров при возбуждении лазером на длине волны 532 nm, и изображения сечения микротреков, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии. (b) Зависимость светимости фотолюминесценции и величины двулучепреломления от пороговой плотности энергии импульса.

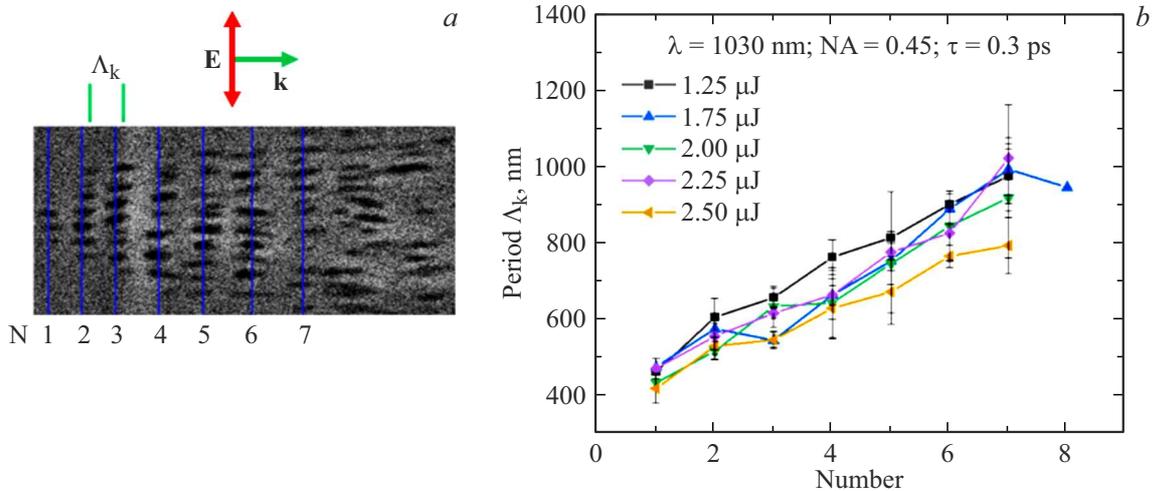


Рис. 4. (a) СЭМ-изображение подструктуры микротрека вдоль волнового вектора. (b) Зависимость величины периодов микротрека Λ_k от номера периода для различных энергий импульса.

ции центров окраски вдоль микротрека, при этом центры окраски NBOHC распределены неоднородно вдоль микротрека.

Визуализация сечений микротреков была выполнена с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и конфокального сканирующего лазерного микроскопа. Изображения, полученные методом СЭМ, демонстрируют наличие субмикронной подструктуры двулучепреломляющих микротреков с периодами вдоль волнового вектора Λ_k и вдоль вектора напряжённости Λ_E индуцирующего лазерного излучения. Конфокальная

микроскопия позволяет выявить распределение центров окраски в микротреках. Для микротреков максимум сигнала приходится на предфокальную область, а по мере удаления от фокальной плоскости интенсивность фотолюминесценции центров уменьшается, что связано с формированием сложной продольно-поперечной пространственной субволновой подструктуры вдоль микротрека (рис. 3, a).

В рамках исследования была изучена зависимость между светимостью фотолюминесценции $S = \int_0^L I_{pl}(l)dl$ и величиной двулучепреломления $\Delta n = \Gamma/L$, где Γ — оп-

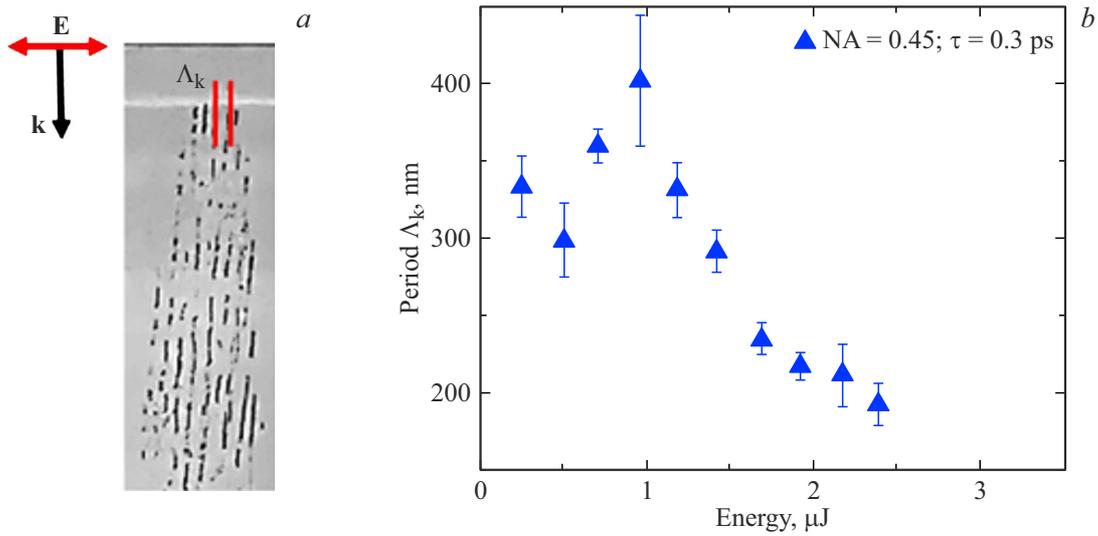


Рис. 5. (a) СЭМ-изображение подструктуры микротрека вдоль вектора напряжённости электрического поля. (b) Зависимость величины периодов микротрека Λ_E от энергии импульса.

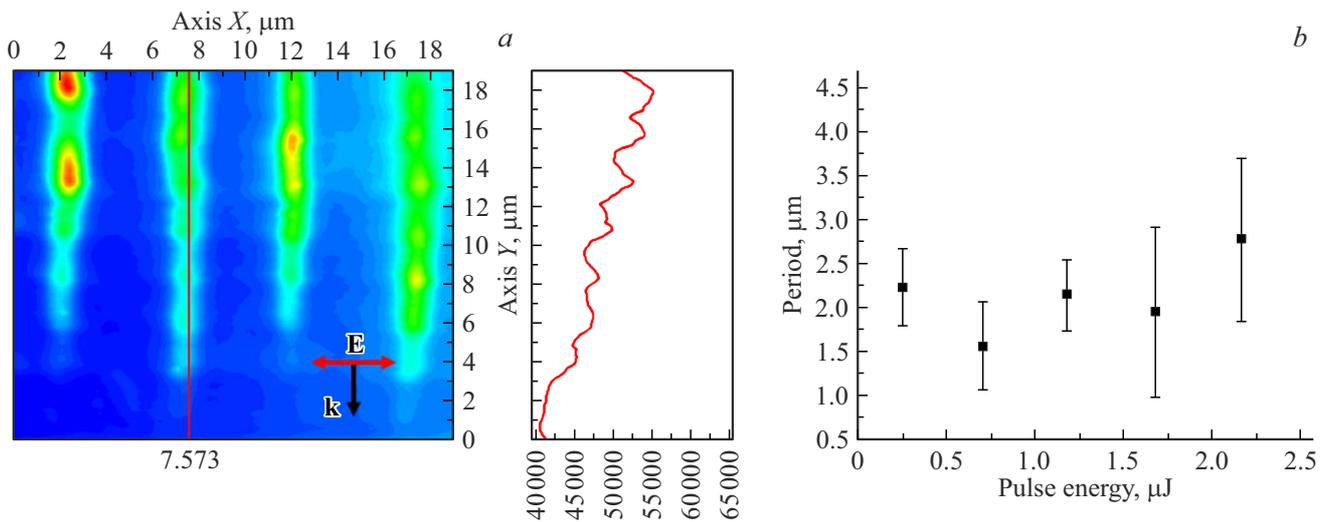


Рис. 6. (a) Профиль фотолуминесцирующего микротрека: графическое изображение, каждая точка на котором является интегралом полосы фотолуминесценции в диапазоне 600–750 nm. (b) Зависимость периодов фотолуминесценции от энергии импульса.

тическая разность хода, пересчитанная из фазового сдвига. В рамках исследования была проведена оценка длины микротрека L в зависимости от плотности энергии лазерного импульса. Для этого использовался сигнал фотолуминесценции по полувысоте от координаты (рис. 2, b). В результате было обнаружено, что при превышении пороговой плотности энергии в $15 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ наблюдается спад светимости фотолуминесценции (рис. 3, b). Это указывает на то, что с увеличением плотности энергии выше определённого порога происходит уменьшение светимости фотолуминесценции центров окраски NВОНС. Кроме того, было установлено, что величина двулучепреломления плавно увеличивается с ростом пороговой плотности энергии импульса, индуцирующего

двулучепреломляющие структуры. Этот результат свидетельствует о том, что увеличение плотности энергии приводит к формированию более выраженных двулучепреломляющих структур.

Были проанализированы периоды подструктуры микротреков вдоль волнового вектора Λ_k (рис. 4) и вдоль вектора напряжённости Λ_E (рис. 5) индуцирующего электрического поля в зависимости от энергии в импульсе [21]. В процессе исследования было выявлено, что период двулучепреломляющих микротреков, ориентированных вдоль волнового вектора, не является постоянным. Это наблюдение может быть связано с неоднородным распределением плотности плазмы в материале, которая вносит отрицательный вклад в ди-

электрическую проницаемость вещества [22,23]. Примечательно, что обнаруженные периоды практически не зависят от энергии импульса индуцирующего лазерного излучения и находятся в субмикронном диапазоне. Этот факт указывает на то, что процесс формирования микротреков и их характеристики определяются не только энергией лазерного импульса, но и другими факторами, такими как распределение плотности плазмы и свойства материала.

Были получены псевдоцветовые карты сечения фотолюминесценции центров окраски NBOHC интеграла полосы фотолюминесценции 600–750 nm, в которых наблюдается формирование микронных периодов вдоль волнового вектора (рис. 6). При визуализации с помощью сканирующей электронной микроскопии период структур составляет менее микрона и находится в субмикронном диапазоне. При визуализации двулучепреломляющих микротреков в сечении с помощью конфокального микроскопа-спектрометра формируется структура с микронным периодом вдоль направления волнового вектора.

Данный эффект не может быть связан с самофокусировкой и дефокусировкой вдоль распространения лазерного излучения в плавленом кварце, которую ранее интерпретировали моделью движущихся фокусов [24,25], при превышении критической мощности самофокусировки ($P > P_{cr}$) [26]. Для плавленого кварца при наших условиях её значение, полученное из выражения $P_{cr} = 3.77 \times \lambda^2 / (8\pi n_0 n_2)$ [24,25], составляет 2.8 MW. Периодическая структура формируется вдоль распространения излучения при мощности ниже критических мощностей самофокусировки; минимальное значение мощности составляло 0.83 MW, хотя стоит учитывать, что теории самофокусировки для остросфокусированных импульсов так и не были разработаны, в уравнении для критической мощности самофокусировки не учтено влияние числовой апертуры [27]. В ниобате лития ранее наблюдали сверхкритическую электронно-дырочную плазму в филаментах. Она вызывает возбуждение плазмон-поляритонов на границе с невозбуждённым диэлектриком, что приводит к наноплазменной модуляции плотности плазмы. Соответствующие материальные брэгговские решётки были отпечатаны в кристаллическом ниобате лития [28].

Заключение

В рамках исследования впервые было изучено распределение центров окраски NBOHC внутри микротреков. В области формирования двулучепреломляющих микротреков выявлена полоса фотолюминесценции с пиком на длине волны 650 nm, которая связана с формированием не мостиковых кислородно-дырочных центров (=Si-O', NBOHC). Также была сопоставлена пространственная структура двулучепреломляющих микротреков, которые были записаны в объёме плавленого кварца в режиме

жёсткой фокусировки ультракороткими лазерными импульсами с длиной волны 1030 nm и длительностью 0.3 и 0.6 ps при варьруемой энергии импульсов. В результате получена зависимость интеграла спектра фотолюминесценции от координаты вдоль микротрека, которая отражает структурные изменения вдоль него. Кроме того, обнаружена микронная структура вдоль волнового вектора при визуализации центров окраски NBOHC в сечении микротрека, которая формируется ниже критической мощности самофокусировки. В рамках исследования была определена зависимость величины двулучепреломления микротреков от плотности энергии импульса, которая составляет порядка $\Delta n \sim 10^{-3}$. По спектрам комбинационного рассеяния установлены физические механизмы модификации плавленого кварца в области формирования двулучепреломляющих микротреков и их субволновой подструктуры, выявлены трансформации пиков $D1$ (495 cm^{-1} , 546 nm), $D2$ (606 cm^{-1} , 549 nm) и $D3$ (805 cm^{-1} , 556 nm), отвечающие за мостиковые связи Si-O-Si.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-72-10076).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] E. Bricchi, B.G. Klappauf, P.G. Kazansky. *Opt. Lett.*, **29** (1), 119 (2004). DOI: 10.1364/ol.29.000119
- [2] Y. Shimotsuma, P.G. Kazansky, J. Qiu, K. Hirao, *Phys. Rev. Lett.*, **91** (24), 247405 (2003). DOI: 10.1103/physrevlett.91.247405
- [3] R. Taylor, C. Hnatovsky, E. Simova. *Laser Photonics Rev.*, **2** (1–2), 26 (2008). DOI: 10.1002/lpor.200710031
- [4] W. Yang, E. Bricchi, P.G. Kazansky, J. Bovatsek, A.Y. Arai. *Opt. Exp.*, **14** (21), 10117 (2006). DOI: 10.1364/oe.14.010117
- [5] V.R. Bhardwaj, E. Simova, P.P. Rajeev, C. Hnatovsky, R.S. Taylor, D.M. Rayner, P.B. Corkum. *Phys. Rev. Lett.*, **96** (5), 057404 (2006). DOI: 10.1103/physrevlett.96.057404
- [6] H.B. Sun, S. Juodkakis, M. Watanabe, S. Matsuo, H. Misawa, J. Nishii. *J. Phys. Chem. B*, **104** (15), 3450 (2000). DOI: 10.1021/jp992828h
- [7] K. Mishchik, C. d'Amico, P.K. Velpula, C. Mauclair, A. Boukenter, Y. Ouerdane, R. Stoian. *J. Appl. Phys.*, **114**(13), 133502(2013). DOI: 10.1063/1.4822313
- [8] H. Wang, Y. Lei, L. Wang, M. Sakakura, Y. Yu, G. Shayeganrad, P.G. Kazansky. *Laser Photonics Rev.*, **16** (4), 2100563 (2022). DOI: 10.1002/lpor.202100563
- [9] Z. Wang, B. Zhang, Z. Wang, J. Zhang, P.G. Kazansky, D. Tan, J. Qiu. *Adv. Mater.*, **35** (47), 2370344(2023). DOI: 10.1002/adma.202303256
- [10] J. Gao, X.J. Zhao, Z. Yan, Y. Fu, J. Qiu, L. Wang, J. Zhang. *Adv. Func. Mater.*, **34** (11), 2306870 (2024). DOI: 10.1002/adfm.202306870

- [11] Y. Shimotsuma, M. Sakakura, P.G. Kazansky, M. Beresna, J. Qiu, K. Miura, K. Hirao. *Adv. Mater.*, **22** (36), 4039(2010). DOI: 10.1002/adma.201000921
- [12] M. Beresna, M. Gecevičius, P.G. Kazansky, T. Gertus. *Appl. Phys. Lett.*, **98** (20), 562 (2011). DOI: 10.1063/1.3590716
- [13] S.I. Kudryashov, P.A. Danilov, A.E. Rupasov, M.P. Smayev, N.A. Smirnov, V.V. Kesaev, S.A. Gonchukov. *Laser Phys. Lett.*, **19** (6), 065602(2022). DOI: 10.1088/1612-202X/ac6806.
- [14] J.D. Mills, P.G. Kazansky, E. Bricchi, J.J. Baumberg. *Appl. Phys. Lett.*, **81** (2), 196 (2002). DOI: 10.1063/1.1492004
- [15] F. Flamini, L. Magrini, A.S. Rab, N. Spagnolo, V. D'ambrosio, P. Mataloni, R. Osellame. *Light Sci. Appl.*, **4** (11), e354(2015). DOI: 10.1038/lsa.2015.127
- [16] R. Osellame, H.J. Hoekstra, G. Cerullo, M. Pollnau. *Laser & Photon. Rev.*, **5** (3), 442(2011). DOI: 10.1002/lpor.201000031
- [17] R. Stoian, C. D'amico, Y. Bellouard, G. Cheng. *Ultrafast Laser Nanostructuring: The Pursuit of Extreme Scales*. (Springer International Publishing, Cham, 2023), p. 1053. DOI: 10.1007/978-3-031-14752-4
- [18] G. Shayeganrad, X. Chang, H. Wang, C. Deng, Y. Lei, P.G. Kazansky. *Opt. Exp.*, **30** (22), 41002(2022). DOI: 10.1364/oe.473469
- [19] S.B. Mehta, M. Shribak, R. Oldenbourg. *J. Opt.*, **15** (9), 094007(2013). DOI: 10.1088/2040-8978/15/9/094007
- [20] J. Burgin, C. Guillon, P. Langot, F. Vallée, B. Hehlen, M. Foret. *Phys. Rev. B*, **78** (18), 184203(2008). DOI: 10.1103/physrevb.78.184203
- [21] Ю.С. Гулина, А.Е. Рупасов, Г.К. Красин, Н.И. Буслеев, И.В. Гриценко, А.В. Богацкая, С.И. Кудряшов. *Письма в ЖЭТФ*. **119** (9), 638(2024). DOI: 10.31857/S1234567824090027
- [22] A. Couairon, L. Sudrie, M. Franco, B. Prade, A. Mysyrowicz (2005). *Phys. Rev. B*, **71** (12), 125435(2005). DOI: 10.1103/physrevb.71.125435
- [23] A. Couairon, A. Mysyrowicz. *Phys. Rep.*, **441** (2–4), 47(2007). DOI: 10.1016/j.physrep.2006.12.005
- [24] Н.И. Липатов, А.А. Маненков, А.М. Прохоров. *Письма в ЖЭТФ*, **11**, 444(1970).
- [25] S. Tzortzakis, L. Sudrie, M. Franco, B. Prade, A. Mysyrowicz, A. Couairon, L. Bergé. *Phys. Rev. Lett.*, **87** (21), 213902(2001). DOI: 10.1103/PhysRevLett.87.213902
- [26] S.I. Kudryashov, P.A. Danilov, E.V. Kuzmin, Y.S. Gulina, A.E. Rupasov, G.K. Krasin, A.A. Ionin. *Opt. Lett.*, **47** (14), 3487(2022). DOI: 10.1364/ol.462693
- [27] Б.Г. Горшков. *Метод МБР в квантовой электронике и лазерное разрушение. Труды ФИАН* (Наука, М., 1982), с. 81.
- [28] S. Kudryashov, P. Danilov, A. Gorevoy, V. Kovalov, M. Kosobokov, A. Akhmatkhanov, V. Shur. *Photon.*, **10** (12), 1316(2023). DOI: 10.3390/photronics10121316