

МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРЫ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ФЕМТОСЕКУНДНОГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2009 г. М. А. Лесик; А. В. Аверина; А. А. Шимко; А. А. Маньшина, канд. физ.-мат. наук

Научно-исследовательский институт лазерных исследований Санкт-Петербургского государственного университета, Санкт-Петербург

E-mail: rita-lesik@yandex.ru

В работе исследовались структурные изменения, индуцированные лазерным излучением с длиной волны $\lambda = 800$ нм, длительностью импульса $\tau = 100$ фс и частотой повторения $f = 80$ МГц в объемных образцах стеклообразных полупроводников. В результате работы были созданы волноводные структуры в стеклах As_2S_3 и $0,15(\text{Ga}_2\text{S}_3)-0,85(\text{GeS}_2):\text{Er}^{3+}$ ($C(\text{Er}^{3+}) = 1,2$ ат %) при различных условиях лазерного воздействия (способ записи, скорость и количество сканирований). Структурные изменения, индуцированные фемтосекундным лазерным излучением, в образце стекла As_2S_3 были исследованы методом комбинационного рассеяния.

Коды OCIS: 160.4760, 190.4180.

Поступила в редакцию 04.10.2008.

Введение

На данный момент устройства ‘оптической памяти’ считаются наиболее перспективными при разработке и создании систем хранения информации. В таких устройствах оптическое излучение используется для записи и/или считывания информации, при этом достигаются высокие плотности записи и скорости считывания.

Использование ультракороткого лазерного излучения для индуцирования структурных изменений оптических материалов позволяет минимизировать термические эффекты и достичь высокого пространственного разрешения. Это открывает новые возможности создания элементной базы для интегральной оптики, оптической записи информации высокой плотности, а также делает возможным создание диагностических приборов (на основе *lab-on-a-chip*) для экспрессных исследований в химии, биологии, медицине.

Использование лазерных импульсов фемтосекундного диапазона позволяет инициировать значительные структурные изменения вещества за счет нелинейных процессов, развивающихся вследствие высоких интенсивностей лазерного излучения, и, как результат, изменять оптические свойства материалов в микро- и даже наноразмерных областях [1, 2]. Механизм образования структурных изменений под воздействием фемтосекундного лазерного излучения, а также степень изменения оптических характеристик в значительной мере определяются параметрами излучения и свойствами материала. При этом считается, что в основе метода лазерной записи лежит многофотонное поглощение, приво-

дящее к локальной ионизации и, как результат, к структурным изменениям вещества в области лазерного воздействия. Таким образом, нелинейный метод позволяет реализовать структурные изменения в объеме материала, т. е. делает возможным создание элементов интегральной оптики с трехмерной архитектурой.

Возможность достижения высоких плотностей мощности (до 10^{21} Вт/см²) при использовании фемтосекундного лазерного излучения позволяет реализовать нелинейную лазерную запись практически в любых типах оптических материалов, например, не только в стеклах (ZBLAN, кварцевых, фосфатных, халькогенидных и проч.) и в полимерах, но и в кристаллических матрицах (LiNbO_3 , CaF_2 , алмаз).

Несмотря на большое количество проведенных к настоящему времени работ по этой тематике остается открытым вопрос оптимизации параметров лазерного излучения, а также минимизации размеров структурных изменений в прозрачных материалах. Исследования в этой области позволят добиться управляемого изменения оптических характеристик и найти материалы, наиболее перспективные для реализации на их основе оптической записи информации, создания оптической памяти, устройств интегральной оптики и многого другого.

В данной работе структурные изменения создавались в объемных образцах полупроводников – халькогенидных стеклах (ХГС) [3]. ХГС относятся к классу стеклообразных систем на основе халькогенов: сера, селен, теллур. Они входят в число материалов, перспективных для применения в каче-

стве оптических сред для создания элементов интегральной оптики и оптоэлектроники, для изготовления волоконно-оптических кабелей, датчиков и переключателей. Кроме того, на основе халькогенидных стекол, активированных редкоземельными ионами, могут быть созданы эффективные микролазеры, усилители, преобразователи излучения инфракрасного диапазона.

ХГС обладают уникальными свойствами, например, данный класс стекол характеризуется широкой областью прозрачности, при этом изменением состава можно добиться значительного смещения границ области прозрачности. Также особенностями ХГС являются хорошая растворимость халькогенидов редкоземельных элементов, высокий показатель преломления и возможность фотоиндуцированных изменений структуры.

В данной работе в качестве среды для “записи информации” были выбраны халькогенидные стекла в первую очередь благодаря их склонности к изменению структуры под воздействием лазерного излучения. Кроме того, характерный для ХГС высокий показатель преломления позволяет надеяться на создание структур, обладающих хорошими волноводными свойствами. Запись волноводных структур в ХГС, активированных ионами редкоземельных элементов, позволит создавать компактные планарные усилители, которые могут быть использованы как элементы интегральной оптики.

Описание эксперимента

Для создания структурных изменений в объемных образцах ХГС системы As–S и Ga–Ge–S:Er³⁺ в качестве источника лазерного излучения использовался твердотельный лазер на титановом сапфире с накачкой Ag⁺ лазером, генерирующий последовательность импульсов длительностью 100 фс, частотой повторения 80 МГц. Длина волны лазерного излучения на Ti-сапфире составляет 800 нм. Для фокусирования фемтосекундного лазерного излучения в объеме образца использовался микрообъектив с увеличением 40[×]. Образец помещался на различные типы подвижек, обеспечивающих равномерное перемещение относительно лазерного луча (с общими пределами по скорости от 1 мм/мин и до 1 м/с).

При непрерывном сканировании сфокусированным лазерным лучом в объеме материала можно создавать волноводные структуры со сложной геометрией, разветвители и проч. В данной работе создавались структуры двух типов: при перемещении образца перпендикулярно и параллельно лазерному излучению (перпендикулярная и параллельная геометрии записи соответственно).

Все структуры были получены при фиксированной длительности импульса и частоте следования. При этом варьировались мощность лазерного излучения, скорость и число сканирований.

Особенность структурных изменений, вызванных лазерным излучением, в стекле As₂S₃ исследовалась методом комбинационного рассеяния. Спектры снимались при комнатной температуре в геометрии обратного рассеяния на рамановском спектральном комплексе *BRUKER Senterra*, оснащенный конфокальным микроскопом. В качестве источника лазерного излучения использовался встроенный однододовый полупроводниковый лазер на основе AsGa, генерирующий излучение на $\lambda = 785$ нм, мощность излучения W не превышала 10 мВ. Лазерный луч фокусировался в пятно диаметром 5 мкм. Исследования проводились для волноводной структуры, записанной при однократном сканировании и в области далекой от зоны воздействия.

Экспериментальные результаты

На первом этапе было исследовано влияние геометрии записи на свойства структур. В образце стекла 0,15(Ga₂S₃)–0,85(GeS₂):Er³⁺ ($C(\text{Er}^{3+}) = 1,2$ ат %) были получены структурные изменения при фиксированных $W = 200$ мВт и скорости сканирования образца $V = 1$ мм/мин.

На рис. 1а представлена волноводная структура, которая была получена при параллельном перемещении образца относительно лазерного луча. Ее ширина составляет 12 мкм. При использовании перпендикулярной геометрии записи характер индуцированных изменений кардинально изменился (рис. 1б). Обнаружено, что модифицированная

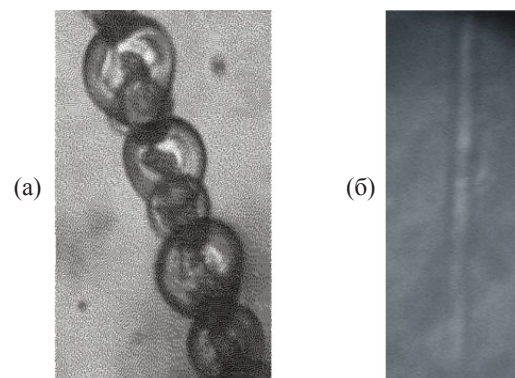


Рис. 1. Микрофотографии волноводных структур, записанных в образце стекла 0,15(Ga₂S₃)–0,85(GeS₂):Er³⁺ ($C(\text{Er}^{3+}) = 1,2$ ат %). а – при параллельной геометрии, б – при перпендикулярной геометрии.

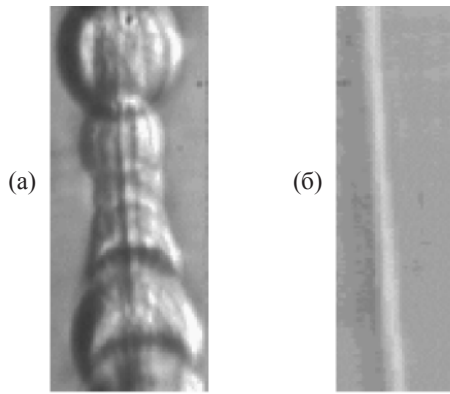


Рис. 2. Микрофотографии структур, созданных в As_2S_3 при перпендикулярной записи со скоростями сканирования: а – 3 см/мин, б – 3 см/с.

область – неоднородная по ширине; наличие сферических элементов может свидетельствовать о тепловых эффектах, возникающих в процессе записи. Ширина полученной структуры составляет 7–14 мкм. Как видно из рис. 1, геометрия записи оказывает большое влияние на параметры полученных структур.

На следующем этапе было исследовано влияние скорости сканирования на свойства структур.

На рис. 2 представлена микрофотография структур, полученных при перпендикулярной геометрии записи и $W = 150$ мВт, но при различных V : 3 см/мин и 3 см/с. Волноводная структура, записанная при меньшей скорости (шириной примерно 10 мкм), имеет неоднородный характер как и структура на рис. 1а. Однако при увеличении скорости перемещения удалось создать ровную структуру, ширина которой составляет 2 мкм. Сферическая симметрия получившихся структур явно указывает на тепловую природу механизма, вызывающего фотоструктурные модификации.

Проявление тепловых эффектов обусловлено высокой f (80 МГц), что приводит к накоплению энергии и локальному плавлению стекла с последующим затвердеванием в зоне пятна фокусировки лазерного луча. Природа механизма этих структурных модификаций в образце объясняется тем, что при используемой частоте следования импульсов происходит кумулятивный нагрев стекла до температуры плавления не только непосредственно в зоне лазерного воздействия, но и за пределами сфокусированного лазерного пятна, что приводит к значительному увеличению структурных изменений.

Обнаружено, что скорость сканирования влияет на морфологию структур. Т. е. увеличение скорости перемещения образца делает возможным создание однородных волноводов в стеклах.

Кроме того, была проведена серия экспериментов по исследованию влияния количества сканирований на структурные изменения в образцах.

Волноводные структуры создавались при фиксированных параметрах лазерного излучения в образце системы As–S: $\tau = 100$ фс, $f = 80$ МГц, $W = 150$ мВт и $V = 95$ см/с при числе сканирований 75, 150 и 300. Образец закреплялся на специальном диске с электроприводом, в результате чего удалось добиться высоких скоростей сканирования. Из микрофотографии на рис. 3 видно, что при увеличении числа сканирований заметно увеличивается контрастность структур, а ширина остается одинаковой – 5 мкм. Из этого можно предположить, что количество сканирований влияет на степень изменения показателя преломления.

На рис. 4 представлены спектры комбинационного рассеяния. ХГС системы As–S формируются из пирамидальных структурных единиц $As-S_{3/2}$, характеризующихся колебаниями с частотой 345 cm^{-1} в спектрах комбинационного рассеяния. Полосы в областях 168, 189, 223, 236 cm^{-1} связаны с различными типами колебаний гомополярных связей As–As. Колебания в области 494 cm^{-1} обусловлены наличием гомополярных связей S–S, а колебательные полосы 155 и 474 cm^{-1} – кольцами S_8 . Как видно из графика, в спектре стекла в результате лазерного воздействия интенсивность на частоте 345 cm^{-1} значительно убывает, т. е. происходит уменьшение числа дефектных связей As–S. Однако на частотах 236 и 494 cm^{-1} в модифицированной области стекла про-

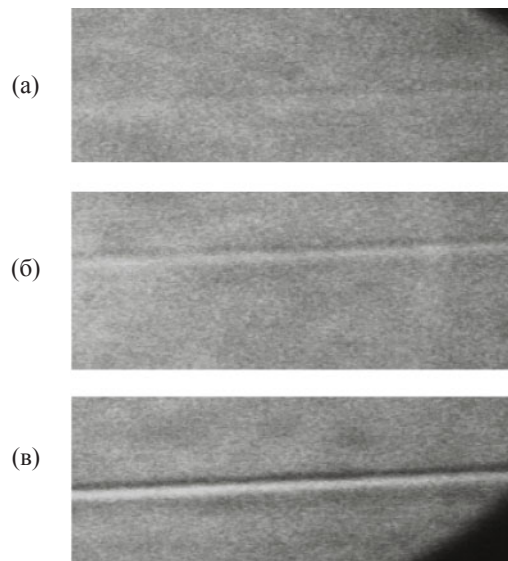


Рис. 3. Волноводные структуры в As_2S_3 при скорости сканирования 95 см/с с числом сканирований (сверху вниз): а – 75, б – 150, в – 300.

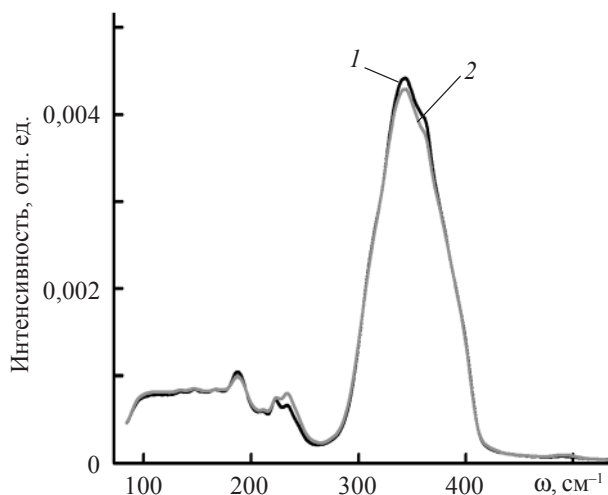


Рис. 4. Спектр комбинационного рассеяния стекла As_2S_3 . 1 – вне зоны воздействия лазерного излучения, 2 – в облученной зоне.

исходит рост числа связей As–As и S–S соответственно. Таким образом, при воздействии лазерного излучения сначала происходит разрыв связей As–S и затем в результате реорганизации образуются гомополярные связи типа As–As и S–S. Из этого можно сделать вывод, что изменение химической структуры исследуемого стекла под воздействием фемтосекундного лазерного излучения происходит в результате фотохимического (либо термического) разрыва связей As–S и формирования дефектных связей S–S и As–As.

Заключение

В ходе работы была проведена серия экспериментов по индуцированию структурных изменений и созданию волноводных структур под воздействи-

ем фемтосекундного лазерного излучения в объемных образцах халькогенидных стекол $0,15(Ga_2S_3)-0,85(GeS_2):Er^{3+}$ ($C(Er^{3+}) = 1,2$ ат%) и As_2S_3 . Исследовано влияние геометрии записи, скорости и количества сканирований на морфологию структур.

Обнаружено, что полученные волноводные структуры зависят от геометрии записи, скорости перемещения образца относительно лазерного излучения, а также от количества сканирований. Были созданы волноводные структуры в ХГС $0,15(Ga_2S_3)-0,85(GeS_2):Er^{3+}$ ($C(Er^{3+}) = 1,2$ ат%) при различной геометрии записи. Показано, что способ перемещения образца относительно лазерного луча влияет на морфологию структур. Также были созданы волноводные структуры в ХГС As_2S_3 при различных скоростях сканирования. Таким образом, увеличение скорости перемещения образца делает возможным создание качественных волноводов в стеклах.

Исследовано влияние лазерного излучения на структуру стекла системы As–S. Обнаружено, что в результате воздействия лазерного излучения происходит разрыв связей типа As–S и образование гомополярных связей As–As и S–S.

ЛИТЕРАТУРА

1. Povolotskiy A., Shimko A., Manshina A. 2D and 3D laser writing for integrated optical elements creation // Proceedings of WFOPC2005, Mondello (Palermo), Italy, 2005. P. 196–202.
2. Cheng Ya, Sugioka K., Midorikawa K. Microfabrication of 3D hollow structures embedded in glass by femtosecond laser for Lab-on-a-chip applications // Applied Surface Science. 2005. № 248. P. 172–176.
3. Коломиец Б.Т., Горюнова Н.А. Полупроводниковые свойства халькогенидных стекол // ЖТФ. 1955. Т. 25. № 6. С. 984–994.