

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный
исследовательский центр Институт прикладной физики Российской академии наук»
(ИПФ РАН)

**НАУЧНЫЙ ДОКЛАД
ОБ ОСНОВНЫХ РЕЗУЛЬТАТАХ ПОДГОТОВЛЕННОЙ
НАУЧНО-КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЫ (ДИССЕРТАЦИИ)**

**«Исследование возможности создания элементов микрофотоники и оптоэлектроники
ИК диапазона на базе нелинейно-оптических халькогенидных стекол при
воздействии фемтосекундного лазерного излучения»**

Аспирант: Ромашкин Александр Владимирович

(подпись аспиранта)

Научный руководитель:

Степанов Андрей Николаевич, д.ф.-м.н.,
зав. лаб. 331 ИПФ РАН

(подпись научного руководителя)

Направление подготовки:

03.06.01 Физика и астрономия

Направленность (профиль) подготовки:

01.04.21 Лазерная физика

Форма обучения: очная

Нижний Новгород
2018

Общая характеристика работы

Актуальность темы

Халькогенидные стекла — это стеклообразные полупроводники, которые представляют из себя сплавы халькогенов — элементов 16 группы периодической таблицы химических элементов (сера S, селен Se, теллур Te) — с элементами 14й или 15й групп (германий Ge, кремний Si, мышьяк As). Халькогенидные стекла обладают рядом выдающихся свойств, в частности, обладают широким окном прозрачности (от видимой вплоть до средней инфракрасной области спектра в зависимости от состава стекла). Халькогенидные стекла представляют из себя конденсированное состояние вещества, структура которого не может быть описана повторяющейся в пространстве решеткой. Решетка халькогенидных стекол не затвердевает и изотропна во всем пространстве. Халькогенидные стекла (и стекла в принципе) характеризуются так называемым интервалом стеклования, который может быть установлен различными методами, например, методами дифференциально-сканирующей калориметрии. Слабая связь типа ван-дер-Ваальса между цепями халькогенидных стекол обуславливает их мягкость и пластичность. В жидком состоянии цепи ориентированы случайным образом. При быстром охлаждении резко повышается вязкость вещества до того, как цепи успевают переориентироваться. Таким образом возникает стеклообразное состояние вещества. Такое состояние, по сути, характеризуется двумя температурами: температурой стеклования, когда расплав остужается и переходит в стеклообразную фазу и температурой «расстекловывания», которой характеризуется переход в жидкую фазу. На практике измеряют именно температуру расстекловывания, так как имеют дело с уже готовым веществом в стеклообразной фазе. Эта температура составляет порядка $2/3$ от температуры плавления вещества [1]. Но в большинстве случаев авторы не разделяют эти две температуры и говорят о них как о температуре стеклования. Линейный показатель преломления, а также параметры нелинейности (нелинейный коэффициент преломления, сечение двухфотонного поглощения) довольно велики для этого типа материалов [2], они могут довольно сильно варьироваться в зависимости от состава стекла [3] и способа его синтеза. В работе [4] показано, что значение нелинейного коэффициента преломления n_2 в стеклах системы As – Se на четыре порядка выше, чем для кварца. Совокупность описанных свойств обеспечивает халькогенидным материалам широкое применение [5], как в виде объемных образцов, так и в виде тонких пленок, а также волокон. В частности, этот класс материалов является многообещающим для применения при оптической передаче информации [6, 7], измерений в инфракрасном диапазоне длин волн [8, 9], создании оптических запоминающих устройств [10]. Исследование нелинейных свойств и их связь с микроскопической структурой стекла представляет собой отдельную задачу, для решения которой применяют различные методы [3], например, z-сканирование [11] или метод нелинейного фазового контраста [12]. Применение фемтосекундного лазерного излучения при воздействии на халькогенидные материалы открывает широкие перспективы по модификации этих материалов [13] и созданию на этой основе элементов фотоники [14], высокодобротных резонаторов [15],

изготовлению оптических волокон [16].

Таким образом, направление исследования фемтосекундной многоимпульсной лазерной модификации халькогенидных образцов различных составов (в частности, двойных и тройных систем содержащих элементы S, Se, Te) за счет нелинейных эффектов и создание на их базе волноводных микроструктур является актуальным и оставляет простор для дальнейших исследований.

Цель работы

Целью настоящей работы является формирование структур с измененным показателем преломления в халькогенидных стеклах, а также исследование возможностей создания элементов микрофотоники и оптоэлектроники ИК диапазона на базе нелинейно-оптических халькогенидных стекол при воздействии фемтосекундного лазерного излучения. В связи с этим данная работа была направлена на решение нескольких задач:

1. Исследование нелинейных свойств стекол состава Ge – S, допированных йодом, с использованием метода нелинейного фазового контраста Цернике при переносе изображения амплитудного объекта малой толщины.
2. Исследование модификации объемных и пленочных халькогенидных стекол двойных систем состава $As_{50}S_{50}$, As_2S_3 , As_2Se_3 и тройных систем состава $As_{30}Se_{60}Te_{10}$, $As_{12}S_{23}Se_{65}$ при воздействии последовательности фемтосекундных лазерных импульсов, и изучение возможности оптического микроструктурирования указанных материалов.
3. Построение феноменологической модели на основе уравнения теплопроводности, описывающей модификацию халькогенидных образцов на основе нагрева среды в результате двухфотонного поглощения при воздействии последовательности фемтосекундных лазерных импульсов.

Научная новизна

1. Разработан метод измерения нелинейного показателя преломления оптических образцов, основанный на нелинейной модификации фазоконтрастного метода Цернике с использованием фемтосекундных лазерных импульсов и быстрой керровской нелинейности. Путем сравнения контраста изображения амплитудного объекта с использованием контрольного и исследуемого образцов нами был измерен нелинейный показатель преломления в образце халькогенидного стекла $Ge_{25}S_{65}I_{10}$. Разработанный нами метод позволяет получать количественную информацию о нелинейном показателе преломления за один лазерный импульс.
2. По итогам исследования был определен порог модификации для объемных и пленочных халькогенидных образцов различных составов двойных и тройных систем, облучаемых последовательностью фемтосекундных лазерных импульсов

3. По итогам исследования модификации объемных и пленочных халькогенидных стекол двойных систем состава $As_{50}S_{50}$ при воздействии последовательности фемтосекундных лазерных импульсов были созданы каналы с измененным показателем преломления, найдено распределение показателя преломления поперек канала и обнаружено, что при повышении энергии лазерных импульсов знак изменения показателя преломления последовательно меняется с отрицательного на положительный.
4. На основе феноменологической модели уравнения теплопроводности, показано, что в результате двухфотонного поглощения при воздействии последовательности фемтосекундных лазерных импульсов происходит нагрев модифицируемой области до температуры плавления, в результате чего меняются оптические свойства модифицируемой области. Численные оценки показывают хорошее согласие феноменологической модели с экспериментальными данными.

На защиту выносятся следующие основные положения:

1. Нелинейный коэффициент преломления может быть измерен путем сравнения контраста изображения в оптической схеме при использовании образца в качестве нелинейного фазового фильтра с контрастом изображения, полученного для образца с известным коэффициентом преломления.
2. При превышении пороговых значений по энергии в импульсе фемтосекундного лазерного излучения в халькогенидных стеклах возможно создание устойчивой модификации показателя преломления. Пороговые значения составляют 0.06 нДж для стекла $As_{50}S_{50}$, 0.12 нДж для $As_{30}Se_{60}Te_{10}$, 0.40 нДж для As_2Se_3 , полученного методом PECVD, 0.51 нДж для As_2Se_3 , полученного методом CVD, 0.04 нДж для $As_{12}S_{23}Se_{65}$.
3. При воздействии фемтосекундного лазерного излучения с центральной длиной волны 800 нм (энергия в импульсе до 0.64 нДж) на образцы тонких пленок халькогенидных стекол системы As – S (при их линейном перемещении) возможно формирование модифицированных областей в виде протяженных каналов с измененным показателем преломления, знак которого зависит от энергии падающего излучения.

Личный вклад автора.

Работа была выполнена автором под руководством А. Н. Степанова. Все представляемые результаты получены автором самостоятельно или при его непосредственном участии. Эксперименты были проведены совместно с А. А. Мурзаневым. Настройка фемтосекундного лазерного генератора осуществлялась А. М. Киселевым. Установка для модификации и позиционирования образцов была собрана автором лично. Эксперименты по формированию микроканалов в

халькогенидных стеклах проводились совместно с А. А. Мурзаневым. Интерферометрические измерения были проведены совместно с А. И. Корытиным и А. А. Мурзаневым. Исследования спектров комбинационного рассеяния света (КРС) и профиля поверхности методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) проводились совместно с А. В. Неждановым под руководством А. И. Машина (ННГУ им. Н. И. Лобачевского). Обработка результатов проводилась автором лично. Интерпретация полученных данных, а также численные оценки с использованием тепловой модели модификации халькогенидных стекол проводились под руководством А. Н. Степанова.

Апробация работы.

Изложенные в работе результаты обсуждались на семинарах отделения нелинейной динамики и оптики ИПФ РАН. Также часть результатов работы была представлена на конкурсе молодых ученых ИПФ РАН в 2018 году.

Основные результаты и положения работы доложены на международных конференциях: X международная конференция молодых ученых и специалистов «Оптика-2017» г. Санкт-Петербург, 18th International Conference on Laser Optics (ICLO 2018) г. Санкт-Петербург, на конференции молодых ученых, проводимой в г. Нижний Новгород и области в 2018 году: Нелинейные волны (г. Бор), конкурс молодых ученых 2018 год (ИПФ РАН, г. Нижний Новгород).

По теме работы опубликовано: 1 монография, 4 статьи в реферируемых российских и зарубежных журналах, 3 тезиса докладов на конференциях.

Структура работы

Работа состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы. Общий объем работы составляет 52 страницы, включая 43 рисунка. Список публикаций автора по теме работы содержит 8 наименований, список литературы содержит 85 наименований.

Краткое содержание работы

Во **введении** обоснована актуальность работы, дан краткий обзор литературы, сформулированы цели и задачи работы. Также дана информация об апробации работы, и приведены положения выносимые на защиту.

Цель работы заключается в формировании микроструктур с измененным показателем преломления в халькогенидных стеклах, а также исследование возможностей создания элементов микрофотоники и оптоэлектроники ИК диапазона на базе нелинейно-оптических халькогенидных стекол при воздействии последовательности фемтосекундных лазерных импульсов.

Первая глава посвящена относительному измерению нелинейного показателя преломления по контрасту изображения амплитудного объекта. В **разделе 1.1** и **разделе 1.2** дано описание фемтосекундного лазерного комплекса, и приведено описание синтеза образцов. **Раздел 1.3** посвящен методу измерения нелинейного показателя преломления оптических образцов, основанный на нелинейной модификации фазоконтрастного метода Цернике с использованием фемтосекундных

лазерных импульсов и быстрой керровской нелинейности. Путем сравнения контраста изображения амплитудного объекта с использованием контрольного и исследуемого образцов (см. рис. (1)) нами был измерен нелинейный показатель преломления в образце халькогенидного стек-

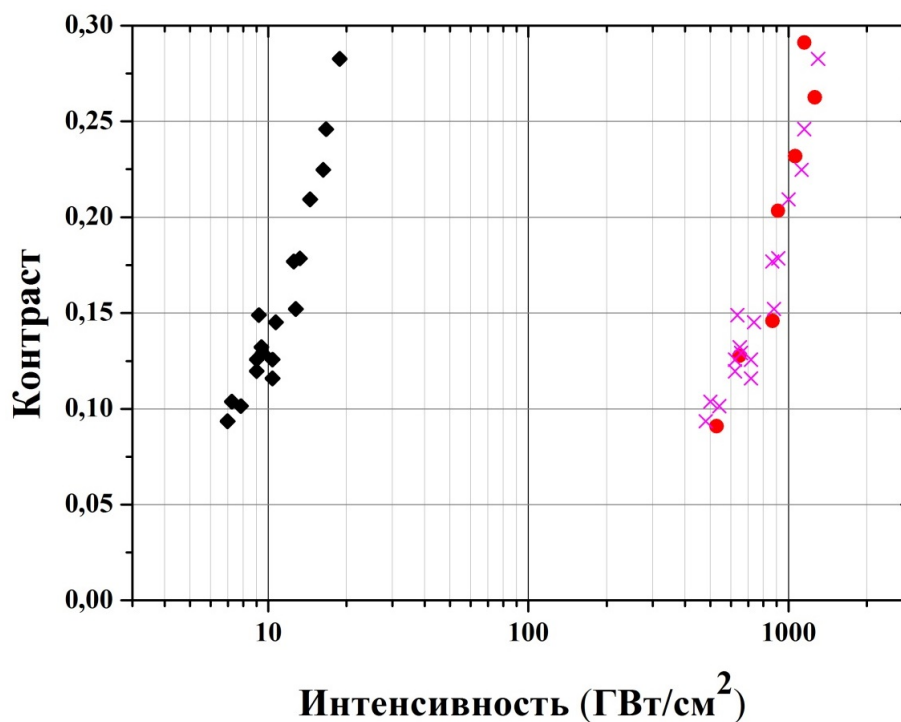


Рис. 1. Зависимости контраста изображения амплитудного объекта от интенсивности лазерного излучения: халькогенидное стекло (черный), плавленый кварц (красный), халькогенидное стекло с учетом перенормировки по оси интенсивности (розовый)

ла $\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}\text{I}_{10}$. Данный метод позволяет получать количественную информацию о нелинейном показателе преломления за один лазерный импульс. Результаты данной главы были опубликованы в статье [А3].

Вторая глава посвящена исследованию модификации халькогенидных стекол последовательностью фемтосекундных лазерных импульсов. В **разделе 2.1** исследуется модификация халькогенидного пленочного образца состава $\text{As}_{50}\text{S}_{50}$. Было показано, что величина изменения показателя преломления данного образца зависит от энергии лазерных импульсов (см. рис. (2)). При малой энергии изменение показателя преломления оказывается отрицательным. Это связано с тем, что в процессе лазерного облучения на малой энергии химический состав вещества не изменяется, но материал образца размягчается, что приводит к локальному увеличению толщины пленки. Тем самым локально плотность вещества уменьшается, вследствие чего уменьшается и показатель преломления. При увеличении энергии помимо увеличения толщины пленки в халькогенидном стекле происходят структурные изменения, что приводит к перераспределению химических связей, и знак изменения коэффициента преломления становится положительным. Структурные изменения подтверждаются данными спектров комбинационного рассеяния (КРС).

В **разделе 2.2** исследуется модификация объемных и пленочных халькогенидных образцов

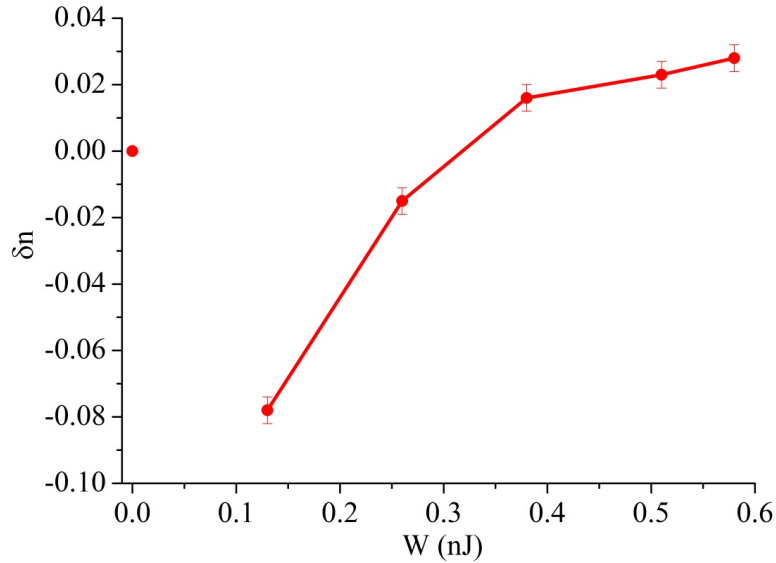


Рис. 2. Зависимость величины изменения показателя преломления пленки халькогенидного стекла от энергии фемтосекундных лазерных импульсов, время экспозиции 48 ms

двойных систем состава As_2S_3 , As_2Se_3 и тройных систем состава $\text{As}_{30}\text{Se}_{60}\text{Te}_{10}$, $\text{As}_{12}\text{S}_{23}\text{Se}_{65}$. Для данных образцов были исследованы пороги модификации, оценено изменение показателя преломления.

Третья глава посвящена построению феноменологической модели для описания модификации халькогенидных образцов последовательностью фемтосекундных лазерных импульсов. Каждый одиночный лазерный импульс по мере распространения сквозь образец локально нагревает его за счет линейного и нелинейного поглощения до некоторой температуры. Далее, вплоть до прихода следующего лазерного импульса, происходит остывание образца. Затем по приходу следующего лазерного импульса данный процесс повторяется. При достижении температуры плавления материала, образец модифицируется — происходят структурные (перераспределение химических связей) и механические (локальное увеличение толщины пленки образца) изменения. Нагрев до температуры плавления происходит за счет двухфотонного поглощения энергии. Рассматривается два случая: нестационарная и стационарная задача.

В разделе 3.1 рассматривается нестационарная задача. Решается уравнение теплопроводности с начальными и граничными условиями

$$\frac{\partial U(r, t)}{\partial t} - \kappa^2 \nabla^2 U(r, t) = f(r, t), \quad (1)$$

где $\kappa^2 = \gamma / (c\rho)$ — коэффициент температуропроводности, γ — коэффициент теплопроводности материала, c — теплоёмкость, ρ — плотность вещества, а

$$f(r, t) = \frac{F(r, t)}{c\rho},$$

где F — функция источника тепла, имеющего размерность $\text{Вт}/\text{см}^3$. Сначала рассматривается двухимпульсный случай, распределение температуры нагрева на оси образца от времени которого

приведено на рис. (3) При пренебрежении изменениями в начальных условиях удается составить

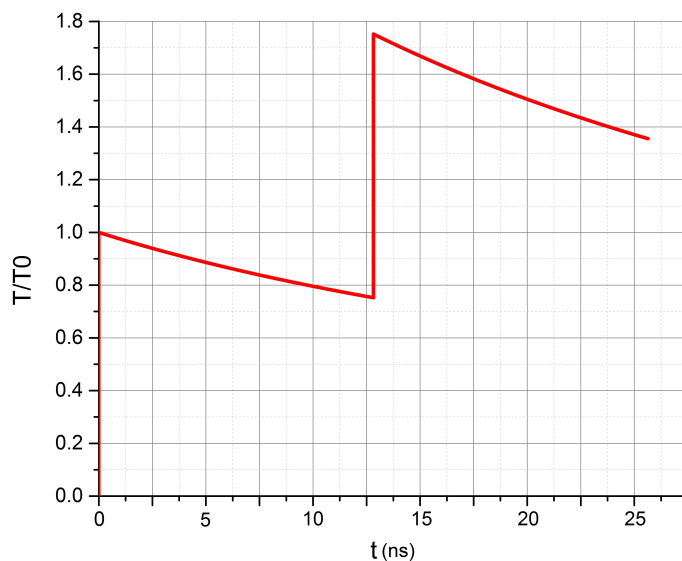


Рис. 3. Распределение температуры нагрева на оси образца в зависимости от размерного времени геометрическую прогрессию для нагрева на оси образца, из которой удастся оценить то, насколько образец остывает в промежутке между импульсами. Оказывается, что остывание образца до прихода импульса происходит лишь на 20% от изначально нагретой предыдущим импульсом температуры. Поэтому в **разделе 3.2** рассматривается стационарный случай, в котором на основе стационарного уравнения теплопроводности проведена оценка температуры нагрева образца последовательностью лазерных импульсов за счет двухфотонного поглощения в объемном образце As_2S_3 . Эта температура оказывается равной 500 К. Из литературы известно, что для объемного образца As_2S_3 температура плавления составляет около 580 К, а температура стеклования составляет величину порядка 2/3 температуры плавления [1] и приблизительно равна 480 К [17]. Эти данные хорошо согласуются с проведенной нами оценкой. Результаты главы вошли в монографию [A1], а также опубликованы в статье [A4]. Кроме того докладывались на международных конференциях [A5 – A8].

В **заключении** сформулированы основные результаты, полученные в данной работе.

Основные результаты работы

1. Был предложен и реализован метод измерения нелинейного показателя преломления оптических образцов, основанный на нелинейной модификации фазоконтрастного метода Цернике с использованием фемтосекундных лазерных импульсов и быстрой керровской нелинейности. Путем сравнения контраста изображения амплитудного объекта с использованием контрольного и исследуемого образцов нами был измерен нелинейный показатель преломления в образце халькогенидного стекла $Ge_{25}S_{65}I_{10}$. Данный метод позволяет получать количественную информацию о нелинейном показателе преломления за один лазерный импульс.

2. Показано, что при модификации халькогенидных стекол существует энергетический порог, ниже которого модификация полностью отсутствует или наблюдается эффект временного потемнения, который спустя некоторое время пропадает, а при превышении энергетического наблюдается необратимая модификация.
3. Показано, что в халькогенидных образцах посредством воздействия последовательности фемтосекундных лазерных импульсов возможно создание протяженных структур с измененным показателем преломления, знак которого по мере увеличения энергии лазерных импульсов меняется с отрицательного на положительный.
4. Построена феноменологическая модель, описывающая порог модификации халькогенидных стекол на основе нагрева среды в результате двухфотонного поглощения при воздействии последовательности фемтосекундных лазерных импульсов. На основе построенной модели получены оценки температуры нагрева образца, которые соответствуют экспериментальным наблюдаемым порогам модификации.

Список публикаций автора по теме выпускной работы:

- [A1] Воротынцев В. М., Мочалов Л. А., Степанов А. Н., Воротынцев А. В., Корытин А. И., Мурзанев А. А., Ромашкин А. В. «Получение высокочистых халькогенов, халькогенидов и их лазерная модификация»: монография, изд. НГТУ им. Р. Е. Алексеева, Н. Новгород, 2017.
- [A2] Romashkin A.V., Murzanev A.A., Lobanov A.S., Mochalov L.A., Korytin A.I., Stepanov A.N. «Compositional Dependence of the Nonlinear Optical Properties of Glasses in the GexS100-xI10 System», *Journal of Applied Spectroscopy*, 83, 6 – 16, 2016, с. 276 – 277.
- [A3] А. А. Мурзанев, А. И. Корытин, Д. И. Кулагин, А. В. Ромашкин, А. Н. Степанов, «Метод измерения нелинейного показателя преломления по контрасту изображения амплитудного объекта в оптической схеме с фазовыми фильтрами Цернике на основе электронной керровской нелинейности», *Квантовая электроника*, 47:3 (2017), 245 – 247 [*Quantum Electron.*, 47:3 (2017), 245–247].
- [A4] Ромашкин А. В., Мурзанев А. А., Киселев А. М., Корытин А. И., Кудряшов М. А., Нежданов А. В., Мочалов Л. А., Машин А. И., Степанов А. Н. «Структурная модификация плёнки халькогенидного стекла состава $As_{50}S_{50}$ фемтосекундным лазерным излучением», *Оптика и спектроскопия*, 2018, том 124, вып. 5, стр. 706 – 712.
- [A5] Aleksey Nezhdanov, Leonid Mochalov, Dmitry Usanov, Mikhail Kudryashov, Alexander Logunov, Andrey Stepanov, Aleksey Murzanev, Alexey Korytin, Alexander Romashkin, Dominik Dorosz and Aleksandr Mashin «Structure and optical properties of PECVD-prepared As-Se-Te chalcogenide films designed for IR optical applications», *Proc. of SPIE Vol. 10683 106833K-1*, 2018.

- [A6] Ромашкин А. В., Мурзанев А. А., Киселёв А. М., Корытин А. И., Степанов А. Н. «Структурная модификация объёмных образцов халькогенидных стёкол фемтосекундным лазерным излучением» сб. тр. X межд. конф. «Оптика-2017», г. С.-Петербург.
- [A7] А. В. Ромашкин, А. А. Мурзанев, А. М. Киселев, А. И. Корытин, А. И. Машин, А. Н. Степанов «Фемтосекундная структурная модификация тонкой плёнки халькогенидного стекла состава $As_{50}S_{50}$ », сб. тезисов докладов, научная школа Нелинейные волны – 2018, 26 фев. – 4 мар. 2018, г. Нижний Новгород.
- [A8] A. V. Romashkin, A. A. Murzanev, A. M. Kiselev, A. I. Korytin, M. A. Kudryashov, A. V. Nezhdanov, A. I. Mashin, A. N. Stepanov «Structural modification of $As_{50}S_{50}$ chalcogenide film by femtosecond laser radiation», ICLO 2018, 4 – 8 июля 2018, г. Санкт-Петербург.

Список литературы

- [1] A. V. Kolobov, J. Tominaga. *Chalcogenides. Metastability and Phase Change Phenomena*. Springer, 2012.
- [2] V. Kokorina. *Glasses for Infrared Optics*. 256 p. CRC Press, 1996.
- [3] D. A. Yashunin, A. P. Velmuzhov, A. V. Nezhdanov, A. A. Murzanev, Yu. A. Malkov, M. A. Kudryashov, A. I. Mashin, L. A. Mochalov, A. S. Lobanov, A. I. Korytin, A. V. Vorotyntsev, V. M. Vorotyntsev, A. N. Stepanov. B: *Journal of Non-Crystalline Solids* 453 (2016), с. 84.
- [4] K. Ogusu, J. Yamasaki, S. Maeda, M. Kitao, M. Minakata. B: *Optics Letters* 29.3 (2004), с. 265.
- [5] A. Zakery, S. R. Elliott. B: *Journal of Non-Crystalline Solids* 330.1 (2003), с. 1.
- [6] J. M. Harbold, F. O. Ilday, F. W. Wise, J. S. Sanghera, V. Q. Nguyen, L. B. Shaw, I. D. Aggarwal. B: *Optics Letters* 27.2 (2002), с. 119.
- [7] C. Meneghini, A. Villeneuve. B: *Journal of the Optical Society of America* 15.12 (1998), с. 2946.
- [8] P. Lucas, D. Le Coq, C. Juncker, J. Collier, D. E. Boesewetter, C. Boussard-Pledel, B. Bureau, M. R. Riley. B: *Applied Spectroscopy* 59.1 (2005), с. 1.
- [9] A. Ganjoo, H. Jain, C. Yu, J. Irudayaraj, C. Pantano. «Detection and fingerprinting of pathogens: Mid-IR biosensor using amorphous chalcogenide films». B: *Journal of Non-Crystalline Solids* 354 (2008), с. 2757.
- [10] A. V. Kolobov, J. Tominaga. B: *J. Mater. Sci. Mater. Electron* 14 (2003), с. 677.
- [11] T. Wang, X. Gai, W. Wei, R. Wang, Z. Yang, X. Shen, S. Madden, B. Luther-Davies. B: *Optical Materials Express* 4.5 (2014), с. 1011.
- [12] Murzanev A. A., Korytin A. I., Kulagin D. I., Romashkin A. V., Stepanov A. N. B: *Quantum Electronics* 47.3 (2017), с. 245.
- [13] Davis K. M., Miura K., Sugimoto N., Hirao K. B: *Optics Letters* 21.21 (1996), с. 1729.
- [14] Popescu A., Miclos S., Savastru D., Savastru R., Ciobanu M., Popescu M., Lorinczi A., Sava F., Velea A., Jipa F., Zamfirescu M. B: *J. Optoelectronic. Adv. Mater.* 11.11 (2009), с. 1874.
- [15] Levy S., Klebanov M., Zadok A. B: *Photonics Research* 3.3 (2015), с. 63.
- [16] Le Coq D., Caulier O., Bychkov E., Troles J., Masselin P. B: *Transparent Optical Networks (ICTON)*. Под ред. IEEE. 17th International Conference on Transparent Optical Networks. ICTON, 2015, с. 1.

- [17] A. Kolobov. *Photo-Induced Metastability in Amorphous Semiconductors*. 436 pages. Wiley, 2003.