

УДК 536.42; 539.213.27

ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННАЯ МОДИФИКАЦИЯ СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Э.И. Агеев, Н.В. Иванова

Научный руководитель – д.т.н., профессор В.П. Вейко

Рассмотрены принципы и современное состояние дел в области лазерно-индуцированной модификации фотоструктурируемых стеклокерамик. Предложена концепция создания оптической памяти на основе фазовых переходов в фотоструктурируемой стеклокерамике, индуцированных лазерным воздействием.

Ключевые слова: фемтосекундный лазер, фотоситалл, стеклокерамика, оптическая память

Введение

Фотоситаллы или фотоструктурируемые стеклокерамики (ФС) представляют собой подкласс традиционных стеклокерамических (СК) материалов, в которых можно локально управлять структурно-фазовыми изменениями посредством фотовозбуждения, которое является более предпочтительным, чем термическая обработка. Несмотря на применение термической обработки, преобразования материала происходят строго на участках, подвергшихся предварительному облучению. Физические и химические свойства, изменением которых можно последовательно управлять посредством предварительной экспозиции, включают в себя, например, оптическое пропускание, сопротивление материала и восприимчивость к химическому травлению.

В последние годы интерес к ФС поддерживается на высоком уровне в связи с исследованиями, продемонстрировавшими широкие возможности лазерно-индуцированной модификации таких материалов на основе фазовых переходов от аморфного к кристаллическому состоянию и наоборот, что вместе с последующей операцией химического травления образовавшихся структур позволяет разрабатывать технологии по изготовлению специфических устройств, область применения которых простирается от биотехнологий [1] и оптоэлектроники [2] до аэрокосмического приборостроения [3] и создания микрореакторов [4]. Создания трехмерного изображения в матрице стекла таких материалов стало возможным с появлением нано- и фемтосекундных лазеров УФ диапазона. Создание таких лазеров позволило заменить ими УФ лампы, ранее использовавшиеся для воздействия на ионы серебра, которые играют роль центров кристаллизации в процессе формирования кристаллических структур.

Также ряд интересных приложений процессов лазерной локальной модификации ФС продемонстрирован при формировании микрооптических элементов: линзовых растров, голографических решеток и т.п. [5], причем аморфизация ФС происходит под воздействием ИК излучения CO₂-лазера [6].

Модификация ФС импульсами фемтосекундной длительности

За последние тридцать лет на Западе были разработаны 3 ФС: Fotoform, созданный Corning Glass Corporation, Corning New York, США; PEG3, синтезированный Noya Corporation of Tokyo, Япония; Foturan (Фотуран), созданный Schott Corporation of

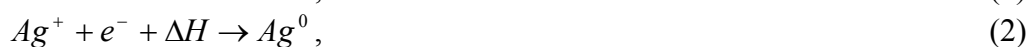
Mainz, Германия. Фотуран – единственная ФС, которая коммерчески доступна на сегодняшний день.

Фотуран – это литий-алюмосиликатное стекло, в котором в качестве светочувствительной компоненты выступает церий в составе Ce_2O_3 (0,01–0,04 вес.%), а роль центров нуклеации играет серебро, Ag_2O (0,05–0,15 вес.%).

Лазерно-индуцированная модификация свойств СК материалов является важным и актуальным вопросом современных исследований. В основе взаимодействия лазерных импульсов фемтосекундной длительности с ФС лежат 2 механизма: резонансное и нелинейное поглощение.

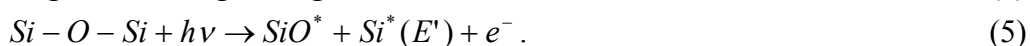
Резонансное поглощение

Фотоиницируемый процесс (формирование скрытого изображения) и последующее «закрепление» экспозиции (формирование постоянного изображения) происходит в несколько стадий [7]. После экспонирования активным излучением $\lambda < 350$ нм возникают фотоионизированные ионы церия, а также электроны, захватываемые примесными уровнями (дефектами) (1). Эти захватывающие (примесные) уровни соответствуют скрытому изображению и связаны с примесными дырочными центрами и центрами окраски. Затем происходит термическая обработка, чтобы преобразовать скрытое изображение в закреплённое постоянное изображение. Процесс нуклеации (зародышеобразования) происходит посредством захвата электронов примесными ионами серебра (2). В течение термической обработки кластеры атомов серебра собираются и нуклеируют, образуя кластеры Ag нанометрового размера (3). Образование кластеров металлов соответствует «закреплению» экспозиции и формированию постоянного изображения в стеклянной матрице. Затем происходит осаждение метасиликата лития на серебре.



Нелинейное поглощение

Также взаимодействие импульсов лазерного излучения фемтосекундной длительности на длине волны, лежащей вне зоны поглощения фотосенсибилизатора, происходит за счет процессов многофотонного поглощения [8]. Кроме того, возникающие ионы серебра (центры кристаллизации) могут сенсибилизировать сами себя (4), а поглощение излучения может приводить к образованию дырочных центров немостикового кислорода в стеклянной матрице, также сопровождающемуся генерацией электронов (5).



Реализация того или иного механизма нелинейного поглощения, по-видимому, определяется плотностью мощности падающего излучения [7].

Примеры

В основе создания различных устройств за счет лазерно-индуцированной модификации ФС фемтосекундными лазерными импульсами лежат следующие технологические этапы.

- (1) Облучение фемтосекундным лазером ($\lambda=290\text{--}300$ нм). Запись скрытого 3D изображения внутри стекла.
- (2) Термообработка ($500\text{--}600^{\circ}\text{C}$). Проявление измененных областей.

- (3) Травление в плавиковой кислоте (10% раствор HF). Облученные области полностью вытравливаются, внутри стекла возникает полая 3D микроструктура.

Наиболее яркими примерами, иллюстрирующими применение данной технологии, являются работы группы RIKEN, Япония (К. Sugioka) в области разработок микроаналитических систем, включающих в себя гидравлические, оптические и др. элементы (Рис. 1).

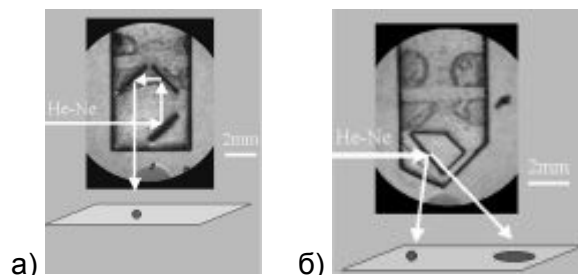


Рис. 1. Микрофотографии оптического канала (а) и делителя пучка (б), изготовленных в Фотурани (стрелками показан оптический путь) [2]

А также исследования, проводимые в Aerospace Corporation, США (Н. Helvajian), целью которых является изготовление наносателлитов и MEMS устройств (Рис. 2).

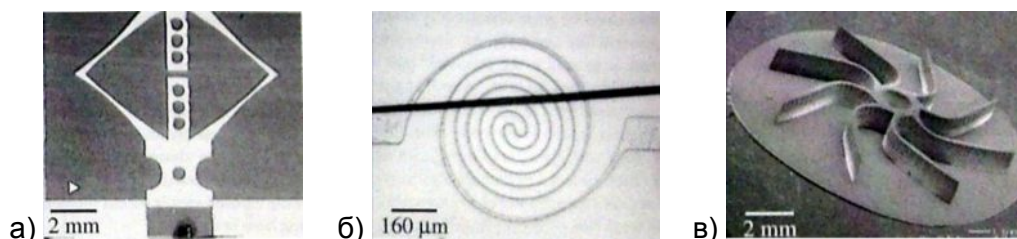


Рис. 2. Фотографии некоторых сложных структур, созданных в Фотурани: вилочная пружина (а); цилиндрическая пружина нагревательного элемента с лежащим для сравнения человеческим волосом (б); роторная турбина с лопатками (в) [7]

Оптическая память на основе фазовых переходов

Рассмотренная выше технология может быть успешно использована для разработки и создания устройств нанофотоники, скорость обработки данных в которых будет составлять порядка ТГц [9]. Что, в свою очередь, потребует появления переключателей и элементов памяти, размеры которых должны составлять порядка 10–100 нм [10], для обработки и хранения информации в устройствах нанофотоники. В качестве данных переключателей и элементов памяти могут быть использованы лазерно-индуцированные фазовые переходы в ФС.

Далее будет представлен краткий обзор современного состояния дел в области оптической памяти на основе фазовых переходов.

Оптическая память на основе фазовых переходов в халькогенидных стеклах

Фазовый переход от кристаллического к аморфному состоянию в тонких пленках широко используется для оптического хранения данных. В настоящее время в качестве сред для записи используются халькогенидные стекла, например, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST).

В оптическом диске бит информации представлен как аморфное пятно в кристаллической тонкой пленке. Лазерное излучение обеспечивает локальный нагрев освещенной области. Когда температура достигает точки плавления, кристаллический материал переходит в расплав и после остывания становится аморфным. Отражательная способность кристаллической области обычно выше, чем аморфной метки, таким образом, считывание записанной информации реализовано путем

фокусировки лазерного луча значительно меньшей мощности на метку и измерения пропускания в аморфной и кристаллической областях. В перезаписываемом оптическом диске можно стереть ранее записанный бит информации, т.е., аморфные метки, нагревая аморфный материал до температуры рекристаллизации (стеклования), используя тот же самый сфокусированный лазерный луч, но с меньшей интенсивностью, чем в случае с записью, таким образом, аморфная метка рекристаллизуется, и устраняется оптический контраст между меткой и соседними кластерами.. Весь процесс может быть многократно повторен [11].

Чтобы достичь высоких скоростей передачи данных, процесс перехода фазы должен проходить за очень короткий временной интервал. Практически, скорость передачи данных в перезаписываемых носителях на основе фазовых переходов ограничена временем, необходимым для стирания (повторной кристаллизации) аморфных меток, т.к. время для создания метки (аморфизации) обычно очень мало, 30–50 нс. Также необходимо учитывать возможность частичной рекристаллизации после плавления при создании аморфной метки, что возможно, в случае если соседние слои имеют относительно низкую скорость охлаждения. Такая частичная кристаллизация снижает различия в оптических свойствах между аморфной меткой и кристаллизованным материалом, а также приводит к возникновению относительно больших нерегулярных кристаллических структур на периферии аморфных областей. Это в свою очередь увеличивает рассеивание света и, соответственно, уровень шума при считывании информации [12].

Под действием импульса фемто- и пикосекундной длительности, материал испытывает большие температурные градиенты ($\sim 10^9$ °C/м), и скорости нагревания/охлаждения достигают значения порядка 10^{10} °C/с, которые трудно реализовать другими методами. Кроме того, если длительность импульса меньше характерного времени диффузии в записываемом слое, то вся энергия импульса пойдет на повышение температуры. В этом смысле, фазовые переходы, индуцированные коротким по длительности импульсом, являются уникальными и выгодными; например, аморфные метки, созданные коротким импульсом более однородны по краям по сравнению с метками, записанными длинным импульсом (Рис. 3), что ведет к уменьшению шумов во время считывания.

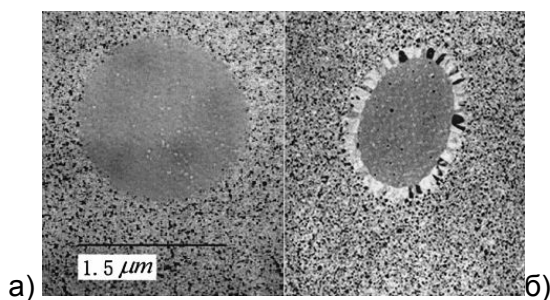


Рис. 3. Изображения аморфных меток, полученные с помощью электронного микроскопа (на просвет), для различных длительностей импульса: (а) – 510 пс, (б) – 500 нс [13]

Однако, применение фемто/пикосекундного импульса в настоящее время ограничивается стоимостью, размером и сложностью обслуживания соответствующих лазеров.

Оптическая память на основе фазовых переходов в наночастицах металлов

Концепция оптической памяти на основе фазовых переходов в наночастицах металлов также базируется на свойстве бистабильности фазового состояния и, как следствие, возникающем изменении оптических свойств среды для записи. Данный тип

памяти обладает высокими характеристиками: размером элемента порядка десятков нанометров, энергии переключения порядка фемто-джоулей и временем переключения до пикосекунд [14].

Оптическая память на основе фазовых переходов в ФС

Как показано выше, в настоящее время фемтосекундные лазеры широко используются для модификации прозрачных материалов. Благодаря процессам многофотонного поглощения, взаимодействие между лазерным излучением фемтосекундной длительности и материалом, происходит только около точки фокусировки, без взаимодействия с поверхностью. Таким образом, существует возможность локальной реверсивной записи информации (с высокой плотностью) на основе фазового перехода из аморфного состояния в кристаллическое в ФС под действием лазерного излучения.

В качестве первого этапа разработки соответствующей технологии была осуществлена одноуровневая запись фемтосекундным лазером в объеме с длительным проявлением. Образцы были получены К. Киеу, Корнельский университет, США, под руководством В.П. Вейко, СПбГУ ИТМО, Россия. В качестве источника облучения был использован фемтосекундный Ti:Sapphire лазер (длительность импульса ~ 100 фс, частота 1 кГц, средняя мощность $\sim 2\text{--}10$ мВт).

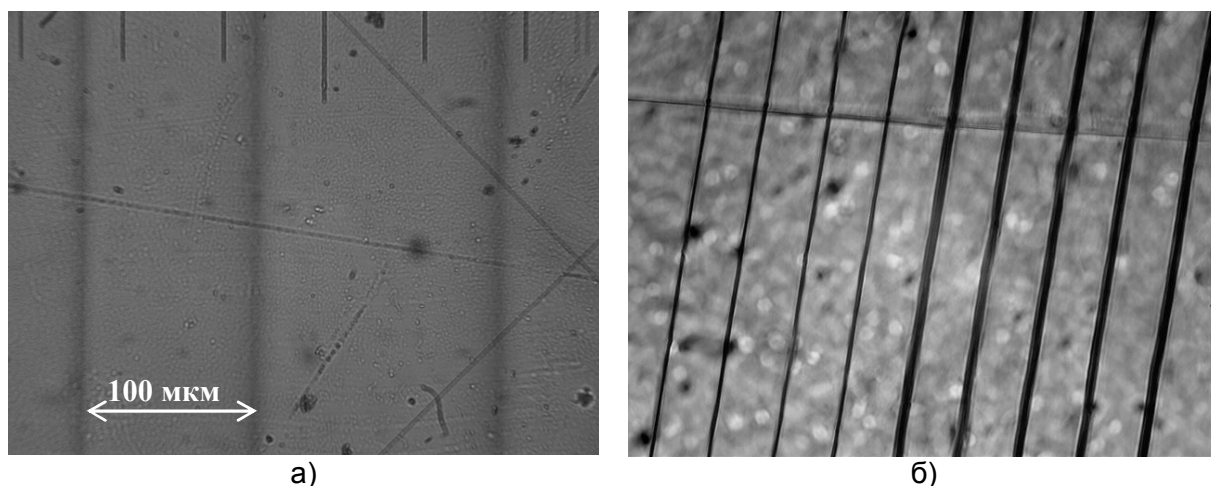


Рис. 4. Одноуровневая фемтосекундная запись в объеме: (а) ФС-1; (б) Фотуран. Кристаллизованные области являются более темными

Считывание данных, записанных подобным образом, может быть легко реализовано в рамках современных технологий компьютерных оптических дисков. Дальнейшее развитие данной технологии связано с определением минимально возможных размеров зоны воздействия и переходом к многослойной записи.

Для исключения длительного по времени этапа термопроявления необходимо создать центры поглощения на длине волны, для которой основной материал является прозрачным, т.е. осуществить локальную кристаллизацию одновременно с фемтосекундной записью информации, что позволит создать переключатели и элементы памяти, подходящие для устройств нанофотоники.

Заключение

В данной статье представлено краткое рассмотрение современного развития технологий лазерно-индуцированной модификации ФС, являющихся одними из наиболее перспективных в области реализации специальных устройств для нужд оптоэлектроники, аэрокосмического приборостроения, исследований в области

биотехнологий и др. Также предложена концепция по созданию оптической памяти на основе лазерно-индуцированных фазовых переходов в ФС.

Литература

1. Cheng Y., 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. – V. 248. – P. 172–176.
2. Cheng Y., Sugioka K., Midorikawa K., Masuda M., Toyoda K., Kawachi M., Shihoyama K. Three-dimensional micro-optical components embedded in photosensitive glass by a femtosecond laser // *Optics Letters*. – 2003. – V. 28. – №13 – P. 1144–1146.
3. Fuqua P., Janson S.W., Hansen W.W., Helvajian H. Fabrication of true 3D microstructures in glass/ceramic materials by pulsed UV laser volumetric techniques // *Proceeding SPIE*. – 1999. – V. 3618. – P. 213–219.
4. Dietrich T.R., Freitag A., Scholz R. Production and characteristics of microreactors made from glass // *Chem. Eng. Technol.* – 2005. – V. 28. – №4. – P. 1–7.
5. Veiko V.P., Kieu Q.K., Nikonorov N.V. Laser modification of glass-ceramics structure and properties: a new view to traditional materials // *Proceeding SPIE*. – 2004. – V. 5662. – P. 119–128.
6. Veiko V.P., Kostyuk G.K., Nikonorov N.V., Rachinskaya A.N., Yakovlev E.B., Orlov D.V. Fast and reversible phase-structure modifications of glass-ceramic materials under CO₂-laser action // *Proceeding SPIE*. – 2007. – V. 6606. – P. 66060Q-1–66060Q-10.
7. Livingston F.E., Helvajian H. Photophysical processes that lead to ablation-free microfabrication in glass-ceramic materials // *3D laser microfabrication. Principles and Applications*. – Weinheim. – WILEY-VCH. – 2006. – P. 287–339.
8. Livingston F.E., Adams P.M., Helvajian H. Influence of cerium on the pulsed UV nanosecond laser processing of photostructurable glass ceramic materials// *Applied Surface Science*. – 2005. – V. 247. – P. 526–536.
9. Zia R., Schuller J.A., Chandran A., Brongersma M.L. Plasmonics: the next chip-scale technology // *Materials Today*. – 2006. – V. 9. – P. 20–27.
10. Baba T. Photonic Crystals: Remember the light // *Nature Photonics*. – 2007. – V. 1. – P. 11–12.
11. Kieu K., Narumi K., Mansuripur M., Investigation of crystallization and amorphization dynamics of phase-change thin films by subnanosecond laser pulses // *Applied Optics*. – 2006. – V. 45. – Issue. 30 – P. 7826–7831.
12. Yamada N., Ohno E., Nishuichi K., Akahira N., Rapid phase transition of GeTe-Sb₂Te₃ pseudobinary amorphous thin films for an optical disk memory// *J. Appl. Phys.* – 1991. – V. 69. Issue 5. – P. 2849–2856.
13. Peng C., Mansuripur M. Amorphization Induced by Subnanosecond Laser Pulses in Phase-Change Optical Recording Media // *Applied Optics*. – 2004. – V. 43. – Issue. 22– P. 4367–4375.
14. Денисюк А.И. Оптическая память на основе фазовых переходов в наночастицах металлов // *Проблемы когерентной и нелинейной оптики*. – СПб: СПбГУ ИТМО. – 2008. – С. 52–58.