

УДК 666.1:666.266.6

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРЕШЕТОК И ПЕРЕЗАПИСЬ ДВУЛУЧЕПРЕЛОМЛЯЮЩИХ СТРУКТУР В НАНОПОРИСТОМ СТЕКЛЕ

© 2023 г. С. С. Федотов¹*, А. С. Липатьев¹, Т. О. Липатьева¹,
Ю. В. Михайлов¹, С. В. Лотарев¹, И. С. Глебов¹, В. Н. Сигаев¹

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

*e-mail: fedotov.s.s@muctr.ru

Поступила в редакцию 08.12.2022 г.

После доработки 20.01.2023 г.

Принята к публикации 23.01.2023 г.

Изучена динамика развития структуры двулучепреломляющих лазерно-индуцированных модификаций в нанопористом стекле в зависимости от количества записывающих фемтосекундных импульсов. Обнаружена трансформация эллиптической полости, вытянутой перпендикулярно поляризации записывающего лазерного пучка, в двулучепреломляющую нанорешетку, которая сопровождается увеличением фазовой задержки. Продемонстрирована возможность перезаписи структур путем изменения ориентации их медленной оси двулучепреломления, что обуславливает перспективность применения высококремнеземистых нанопористых стекол в качестве носителей информации с возможностью перезаписи.

Ключевые слова: нанопористое стекло, двулучепреломление формы, лазерная микрообработка, фемтосекундный лазер

DOI: 10.31857/S0002337X23060155, **EDN:** EIXRGN

ВВЕДЕНИЕ

Нанопористое стекло (НПС) известно с тех пор, когда фирмой Corning была разработана промышленная технология стекол с контролируемым размером пор Вусог [1], характеризующихся губчатой структурой со сквозной пористостью. В основе технологии получения таких стекол лежит процесс метастабильной ликвации, в результате которого получается материал, состоящий из двух взаимопроникающих фаз: высококремнеземистой и натриевооборотной. Натриевооборотная фаза является химически нестойкой и может быть удалена под действием неорганических кислот (HCl, HNO₃, H₂SO₄). В результате кислотной обработки формируется открытая разветвленная пористая структура. НПС нашло применения в изготовлении наночистот, подложек биологических препаратов [2], в качестве материала для изготовления элементов микрооптики [3, 4] и др.

В качестве объекта микромодифицирования пучком фемтосекундного (ФС) лазера НПС привлекло внимание исследователей относительно недавно. В.П. Вейко и др. продемонстрировали формирование уплотненных, непроницаемых каналов, которые могут быть использованы в качестве как физических барьеров для жидкостей и газов [5], так и волноводных структур [6], в т.ч.

обладающих сенсорными функциями [7]. Авторами [8] продемонстрирована возможность формирования в НПС нанорешеток, а также наноразмерных полых каналов [9, 10].

В РХТУ им. Менделеева выполнен цикл исследований ФС лазерного модифицирования НПС, направленных на изучение феномена возникновения микрообластей с локальным поляризационно-управляемым двулучепреломлением [11, 12]. Впервые возникновение двулучепреломления формы в стеклах под действием ФС-импульсов было продемонстрировано для кварцевого стекла [13]. Для его формирования требовалось сравнительно большое количество импульсов (более 100), а сама двулучепреломляющая структура состояла из нанопериодически расположенных дефектных слоев и была названа нанорешеткой (nanograting), причем ориентация нанорешетки жестко определяется направлением колебаний вектора электрического поля лазерного пучка. Анизотропия формы нанорешетки обуславливает ее двулучепреломление по типу одноосного отрицательного кристалла [14]. Позднее на основе нанорешеток была продемонстрирована технология оптической памяти с неограниченным сроком службы, уплотненной за счет многоуровневого кодирования [15]. В 2018 г. было показано, что для формирования поляри-

зационно-управляемых двулучепреломляющих структур с заметной фазовой задержкой в НПС требуется всего 3–4 импульса [11], а временной интервал между этими импульсами может быть сокращен до ~100 нс [12]. Впоследствии было выяснено, что при таких условиях формируется не нанорешетка, а полость с эллиптическим сечением и зоной уплотнения вокруг нее, а главная ось эллипса перпендикулярна поляризации лазерного пучка [16]. В той же работе была показана динамика формирования такой полости под действием 1–3 лазерных импульсов. Основным преимуществом использования НПС для записи информации представляется возможность на порядок или более повысить скорость и плотность записи информации за счет формирования двулучепреломляющих субмикронных структур без заметных механических напряжений и связанного с ними паразитного двулучепреломления в окружающей полость стекле [11, 12].

В данной работе мы продолжили исследование эволюции двулучепреломляющих структур в НПС, формирующихся под действием лазерного пучка, в зависимости от количества записываемых импульсов. Другой основной целью работы является изучение возможности их перезаписи.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все эксперименты выполнены на натриевоборосиликатном стекле марки ДВ-1. Ликвация стекла проводилась в муфельной печи при температуре 530°C в течение 72 ч. Травление осуществлялось в растворе 3Н серной кислоты в автоклаве при температуре 150°C до полного вытравливания натриевооборотной фазы. В результате было получено стекло со средним размером пор 11–14 нм по данным БЭТ и пористостью 29%. Для лазерного модифицирования использовался ФС-регенеративный усилитель Pharos SP (Light Conversion Ltd.), генерирующий импульсы длительностью 180 фс с частотой следования 1 МГц на длине волны 1030 нм. Лазерный пучок фокусировался в образец НПС с помощью объектива Olympus 50X с числовой апертурой 0.65. Расчетный диаметр перетяжки пучка составлял ~1.2 мкм. Излучение было сфокусировано на глубину 30 мкм от верхней поверхности образца, установленного на прецизионном трехкоординатном трансляционном столе AVL1000 (Aerotech Inc.). Энергия каждого лазерного импульса составляла 50 нДж у поверхности образца, а количество импульсов, которыми записывалась одна модифицированная микрообласть, изменялось от 4 до 100.

Для оценки фазовой задержки и ориентации медленной оси двулучепреломления в записанных лазером областях использовалась система количественного анализа двулучепреломления Abris (CRi). Срезы двулучепреломляющих мик-

рообластей были проанализированы с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), выполненной на приборе JEOL F7100 в режиме детектирования вторичных электронов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее нами было показано, что модифицирование структуры НПС начинается уже после первого импульса, приводящего к образованию полости круглого сечения и области уплотнения вокруг нее [15]. Последующие импульсы, согласно данным [15], приводят к вытягиванию полости в направлении, перпендикулярном плоскости поляризации лазерного пучка. В данной работе были сформированы массивы точек, записанных 4, 10, 20, 50 и 100 импульсами. Для удобства подготовки образца с целью изучения его структуры методом СЭМ запись массивов точек для каждого количества записываемых импульсов проводилась со сдвигом каждого следующего массива на 1 мкм в глубину образца (вдоль направления распространения лазерного пучка). Далее образец полировали и выводили модифицированные области на поверхность. Полученная после полировки поверхность была металлизирована платиной.

На рис. 1 представлены полученные с помощью СЭМ изображения двулучепреломляющих областей. На изображениях СЭМ области скопления электрического заряда имеют повышенную яркость (белый цвет), что связано с попаданием в полость оксида церия, применявшегося в ходе полировки образца при выводе структур на поверхность. Отклонения в поперечных размерах структур могут наблюдаться не только из-за различного количества записываемых импульсов, но и в связи с разной степенью вывода записанной структуры к поверхности образца. После воздействия 4 импульсами образуется эллиптическая полость, что согласуется с ранее полученными результатами [15]. При этом по бокам вблизи от полости можно видеть углубления малого поперечного размера, которые при увеличении количества импульсов трансформируются в отдельные четко выраженные наноплоскости, параллельные главной оси исходной эллиптической нанополости. Дальнейшее увеличение числа импульсов приводит к вытягиванию и сужению полости, а также к появлению дополнительных наноплоскостей и уменьшению периода между ними (рис. 1б–1г). При этом распределение величины периода неоднородно по направлению распространения лазерного пучка и существенно зависит от числа импульсов. Особенно это проявляется при относительно большом количестве импульсов (более 50). Так, для нанорешетки, сформированной 10 импульсами, период нанорешетки составляет 300–350 нм. В случае записи 50 или 100 импульсами, период составляет 110–250 нм для обоих режимов.

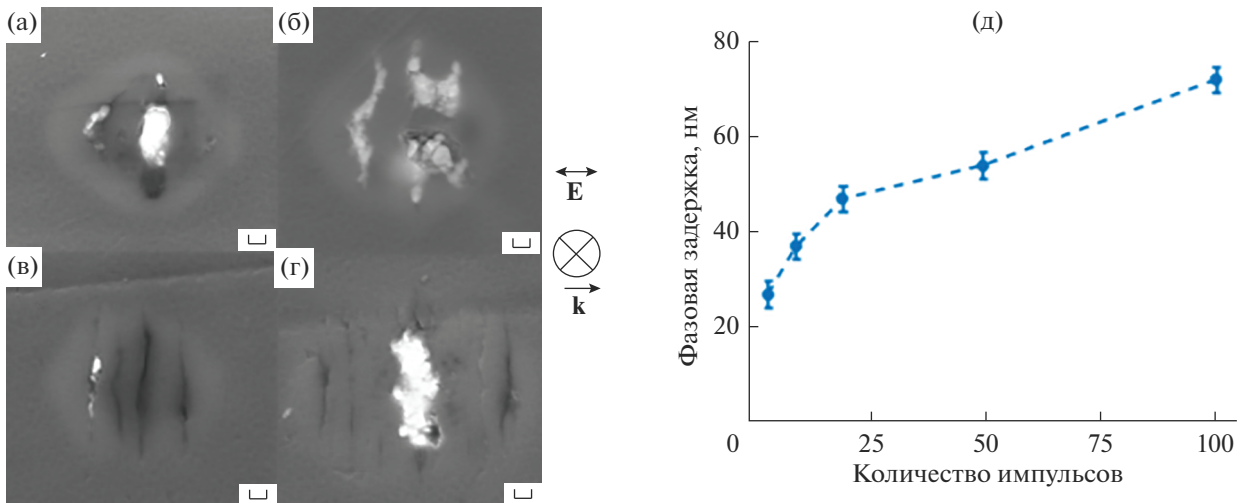


Рис. 1. Электронные микрофотографии лазерно-индуцированных модификаций в НПС после воздействия 4 (а), 10 (б), 50 (в), 100 импульсами (г); д – зависимость фазовой задержки от количества импульсов (масштабный отрезок соответствует 100 нм).

Развитие структуры модифицированной области от полости к нанорешетке, структурно аналогичной нанорешеткам в кварцевом стекле, сопровождается ростом фазовой задержки (рис. 1д) от 27 до 75 нм. Данный рост обусловлен прежде всего увеличением количества наноплоскостей и уменьшением периода между ними. При этом с увеличением количества воздействующих импульсов рост фазовой задержки замедляется, что согласуется с ранее полученными данными [14], согласно которым ход кривой роста фазовой задержки в НПС при увеличении числа записывающих импульсов сближался с ходом кривой для кварцевого стекла и практически совпадал с ним, когда это число превышало 3×10^4 импульсов. В работах, посвященных формированию нанорешеток в кварцевом и нанопористом стеклах, включая как экспериментальные [8, 17], так и теоретические работы [18], динамика формирования таких структур при увеличении количества импульсов сводится к образованию скопления наноразмерных неоднородностей, которые далее выстраиваются в периодическую структуру, формируя пористые нанослои, перемежающиеся более плотными слоями кварцевого стекла. В нашем случае наблюдается иная картина, когда развитая периодическая структура формируется из исходной единичной полости. Ключевым процессом является вытягивание полости под действием линейно-поляризованного лазерного пучка, происходящее за счет эффекта ближнеполюсного усиления поля. Данный эффект заключается в усилении поля вокруг полости в направлении, перпендикулярном поляризации лазерного пучка, из-за чего в этом направлении наблюдается большая степень ионизации материала и возникновение анизотропного распределения давления, что ведет к

вытягиванию полости [15, 17, 19]. Последующие появление и развитие внутренней структуры параллельных наноплоскостей являются более сложным процессом, требующим отдельного изучения.

Важным вопросом для разработки технологии оптической памяти является возможность перезаписи наноструктур с изменением характеристик двулучепреломления. В рамках проверки данной возможности нами записан массив точек с помощью четырех лазерных импульсов с поляризацией 0° , далее в модифицированные области подавались лазерные импульсы с теми же энергией и частотой следования, но с поляризацией 90° . На рис. 2 представлены динамика изменения величины фазовой задержки в процессе перезаписи, а также соответствующие псевдоцветовые карты ориентации медленной оси двулучепреломляющих структур. Можно видеть, что стирание исходной структуры происходит уже после первого импульса с новой поляризацией: фазовая задержка резко уменьшается, а также практически полностью стирается ориентация медленной оси исходной структуры. После второго импульса фазовая задержка все еще невелика, однако модификация приобретает ориентацию, определяемую поляризацией перезаписывающего пучка. Дальнейшее увеличение числа перезаписывающих импульсов постепенно ведет к формированию структуры с новой ориентацией медленной оси. Четырех лазерных импульсов достаточно для полной перезаписи структуры, при этом фазовая задержка достигает уровня исходной модификации. Данный процесс перезаписи обладает очевидным сходством с перезаписью нанорешеток в кварцевом стекле [20], однако, как и запись исходной двулучепреломляющей структуры, происходит существенно быст-

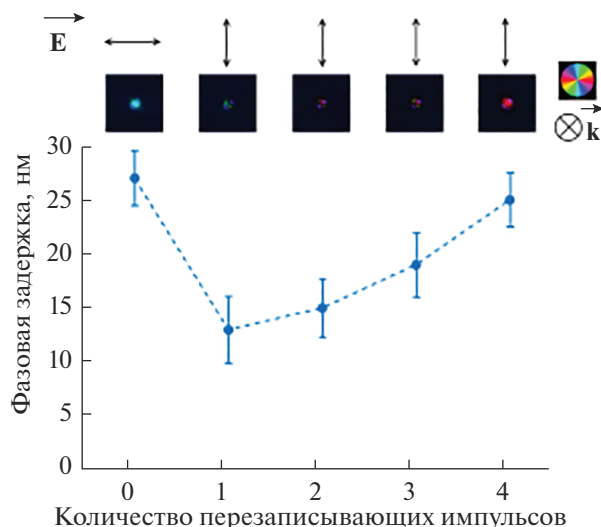


Рис. 2. Зависимость фазовой задержки от количества перезаписывающих импульсов и соответствующие псевдоцветовые карты, ориентации медленной оси двулучепреломления модифицированных областей НПС: \vec{k} – направление распространения записывающего пучка, \vec{E} – плоскость поляризации лазерного пучка.

рее: для полной перезаписи нанорешетки в кварцевом стекле в проводившихся ранее экспериментах [20] требовалось 1500 импульсов при том, что частота их следования равнялась 100 кГц, что на порядок ниже, чем в настоящей работе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что под действием четырех ФС-лазерных импульсов в НПС формируется эллиптическая полость, главная ось которой ориентирована перпендикулярно поляризации записывающего лазерного пучка. После воздействия десяти лазерных импульсов наблюдается формирование периодической структуры, подобной структуре нанорешеток, ранее продемонстрированных для многих оксидных стекол. Дальнейшее увеличение количества воздействующих лазерных импульсов приводит к развитию периодической структуры: увеличению количества наноплоскостей и уменьшению периода между ними. Данный процесс сопровождается увеличением фазовой задержки: при увеличении количества импульсов от 4 до 100 фазовая задержка увеличивается от 27 до 75 нм.

Впервые продемонстрирована возможность перезаписи двулучепреломляющих структур в нанопористом стекле с изменением ориентации медленной оси. Полная перезапись структуры происходит под действием четырех лазерных импульсов, т.е. того же количества, которое понадобилось для записи исходной структуры. Это число более чем на

два порядка меньше ранее полученного для кварцевого стекла.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант РНФ № 22-79-10231).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Аналитические исследования методом СЭМ выполнены с использованием научного оборудования ЦКП НИЦ “Курчатовский институт”-ИРЕА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hood H.P., Nordberg M.E. US Patent 2106744. 1934.
2. Janowski F., Enke D. Porous Glasses. Part of Handbook of Porous Solids. N.Y.: Wiley-VCH, 2002.
3. Антропова Т.В., Вейко В.П., Костюк Г.К., Гирсова М.А., Анфимова И.Н., Чуйко В.А., Яковлев Е.Б. Особенности формирования планарных микрооптических элементов на подложках из пористого стекла под действием лазерного излучения и последующего спекания // Физика и химия стекла. 2012. Т. 38. № 6. С. 699–717.
4. Xia J., Chen D., Qiu J., Zhu C. Rare-Earth-Doped Silica Microchip Laser Fabricated by Sintering Nanoporous Glass // Opt. Lett. 2005. V. 30. № 1. P. 47–49. <https://doi.org/10.1364/OL.30.000047>
5. Veiko V.P., Zakoldaev R.A., Sergeev M.M., Danilov P.A., Kudryashov S.I., Kostyuk G.K., Sivers A.N., Ionin A.A., Antropova T.V., Medvedev O.S. Direct Laser Writing of Barriers with Controllable Permeability in Porous Glass // Opt. Express. 2018. V. 26. № 21. P. 28150–28160. <https://doi.org/10.1364/OE.26.028150>
6. Lijing Z., Zakoldaev R.A., Sergeev M.M., Petrov A.B., Veiko V.P., Alodjants A.P. Optical Sensitivity of Waveguides Inscribed in Nanoporous Silicate Framework // Nanomaterials. 2021. V. 11. P. 123 1–14. <https://doi.org/10.3390/nano11010123>
7. Lijing Z., Zakoldaev R.A., Sergeev M.M., Veiko V.P. Fluorescent Bulk Waveguide Sensor in Porous Glass: Concept, Fabrication, and Testing // Nanomaterials. 2020. V. 10. P. 2169. 1–12. <https://doi.org/10.3390/nano10112169>
8. Liao Y., Ni J., Qiao L., Huang M., Bellouard Y., Sugioka K., Cheng Y. Formation of Nanogratings in a Porous Glass Immersed in Water by Femtosecond Laser Irradiation // Laser Applications in Microelectronic and Optoelectronic Manufacturing (LAMOM) XX. 2015. V. 9350. P. 93500G. <https://doi.org/10.1117/12.2076905>
9. Liao Y., Cheng Y., Liu C., Song J., He F., Shen Y., Chen D., Xu Z., Fan X., Wei X., Sugioka K., Midorikawa K. Direct Laser Writing of sub-50 nm Nanofluidic Channels Buried in Glass for Three-Dimensional Micro-Nanofluidic Integration // Lab Chip. 2013. V. 8. P. 1626–1631. <https://doi.org/10.1039/C3LC41171K>
10. Liao Y., Song J., Li E., Luo Y., Shen Y., Chen D., Xu Z., Sugioka K., Midorikawa K. Rapid Prototyping of Three-Dimensional Microfluidic Mixers in Glass by

- Femtosecond Laser Direct Writing // *Lab Chip*. 2012. V. 12. P. 746–749.
<https://doi.org/10.1039/C2LC21015K>
11. *Lipatiev A.S., Fedotov S.S., Okhrimchuk A.G., Lotarev S.V., Vasetsky A.M., Stepko A.A., Shakhgildyan G.Yu., Piyanzina K.I., Glebov I.S., Sigaev V.N.* Multilevel data writing in nanoporous glass by a few femtosecond laser pulses // *Appl. Opt.* 2018. V. 57. P. 978–982.
<https://doi.org/10.1364/AO.57.000978>
 12. *Fedotov S.S., Okhrimchuk A.G., Lipatiev A.S., Stepko A.A., Piyanzina K.I., Shakhgildyan G.Yu., Glebov I.S., Lotarev S.V., Sigaev V.N.* 3-Bit Writing of Information in Nanoporous Glass by a Single Sub-Microsecond Burst of Femtosecond Pulses // *Opt. Lett.* 2018. V. 43. P. 851–854.
<https://doi.org/10.1364/OL.43.000851>
 13. *Shimotsuma Y., Kazansky P.G., Qiu J., Hirao K.* Self-Assembled Nanogratings in Glass Irradiated by Ultrashort Light Pulses. *Physical Review Letters* // *Phys. Rev. Lett.* 2003. V. 91. P. 247405.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.247405>
 14. *Bricchi E., Klappauf B.G., Kazansky P.G.* Form Birefringence and Negative Index Change Created by Femtosecond Direct Writing in Transparent Materials // *Opt. Lett.* 2004. V. 29. P. 119–121.
<https://doi.org/10.1364/OL.29.000119>
 15. *Zhang J., Gecevicius M., Beresna M., Kazansky P.G.* Seemingly Unlimited Lifetime Data Storage in Nanostructured Glass // *Phys. Rev. Lett.* 2014. V. 112. P. 033901.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.112.033901>
 16. *Fedotov S.S., Lipatiev A.S., Presniakov M.Yu., Shakhgildyan G.Yu., Okhrimchuk A.G., Lotarev S.V., Sigaev V.N.* Laser-Induced Cavities with a Controllable Shape in Nanoporous Glass // *Opt. Lett.* 2020. V. 45. P. 5424–5427.
<https://doi.org/10.1364/OL.398090>
 17. *Sakakura M., Lei Y., Wang L., Yu Y., Kazansky P.G.* Ultralow-Loss Geometric Phase and Polarization Shaping by Ultrafast Laser Writing in Silica Glass // *Light Sci. Appl.* 2020. V. 9. P. 1–10.
<https://doi.org/10.1038/s41377-020-0250-y>
 18. *Rudenko A., Colombier J.-P., Itina T.E.* From Random Inhomogeneities to Periodic Nanostructures Induced in Bulk Silica by Ultrashort Laser // *Phys. Rev. B.* 2016. V. 93. P. 075427.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.075427>
 19. *Bhardwaj V.R., Simova E., Rajeev P.P., Hnatovsky C., Taylor R.S., Rayner D.M., Corkum P.B.* Optically Produced Arrays of Planar Nanostructures inside Fused Silica // *Phys. Rev. Lett.* 2006. V. 96. P. 057404.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.057404>
 20. *Taylor R.S., Hnatovsky C., Simova E., Rajeev P.P., Rayner D.M., Corkum P.B.* Femtosecond Laser Erasing and Rewriting of Self-Organized Planar Nanocracks in Fused Silica Glass // *Opt. Lett.* 2007. V. 32. P. 2888–2890.
<https://doi.org/10.1364/OL.32.002888>