

# 飞秒激光与透明硬质材料的相互作用:从相变机理到永久光存储

刘姿廷<sup>1</sup>, 袁一鸣<sup>2</sup>, 李子越<sup>1</sup>, 龚伟<sup>1</sup>, 张栩<sup>1</sup>, 赵新景<sup>1</sup>, 王熠<sup>3</sup>, 李臻曈<sup>1</sup>, 王磊<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>吉林大学电子科学与工程学院, 集成光电子国家联合重点室, 吉林 长春 130012;

<sup>2</sup>吉林大学物理学院, 吉林 长春 130012;

<sup>3</sup>清华大学精密仪器系, 精密测试技术与仪器国家重点实验室, 北京 100084

**摘要** 随着大数据时代的来临,利用飞秒激光在透明硬质材料中写入数据形成永久光存储的技术成为大容量、长寿命冷数据的一种理想存储方案,具有广阔的应用前景。本文从飞秒激光永久光存储发展存在的问题出发,梳理了近20年来超快激光与透明硬质材料相互作用的机制,总结了飞秒激光诱导相变的类型和过程,展示了其在光存储方面的应用;同时,从写入速度和容量角度出发,介绍了最新的脉宽调制效应和热调制高重复频率直写技术,阐述了五维永久光存储目前面临的挑战以及可行的解决办法。

**关键词** 激光技术; 永久光存储; 超快激光加工; 光与物质相互作用; 相变

中图分类号 TN249

文献标志码 A

DOI: 10.3788/CJL230742

## 1 引言

从石头上的雕刻到纸张上的书写,再到目前的数字化信息存储,信息存储方式的演变昭示着人类文明的发展历程。进入21世纪以来,伴随着互联网、人工智能、云计算和云存储的兴起,数据的产生量呈现指数增长<sup>[1-3]</sup>,对数据存储的需求急剧增加。据国际数据公司(IDC)测算,到2025年,全球将产生175 ZB(1 ZB=10<sup>12</sup> GB)的数据总量<sup>[4]</sup>,其中约10%~15%的数据最终会演变成不需要频繁访问但需要长期保存的冷数据,如国家档案中心数据资料、人类文明大事记、自然科学成果等。

数据的存储有多种方式,机械硬盘(HDD)和固态硬盘(SSD)由于存储容量不断增加并且价格逐渐走低,逐渐占据了主流数据中心市场。然而,Google公司的数据显示<sup>[5]</sup>,在大量数据应用的环境下,磁盘阵列的硬盘损坏率极高,6块硬盘同时工作2年的存活率为54%,3年存活率仅为30%,12块硬盘同时工作5年的存活率则低至1%。此外,无论是HDD还是SSD,都容易受到强磁影响,需要额外进行防磁处理,而且它们运行时会产生大量的废热,需要精密空调提供恒温恒湿环境。通常,HDD的使用寿命平均只有5~8年,而SSD的寿命则更是低至2~3年。因此,为避免数据丢

失,在HDD和SSD的生命周期内要求每两到三年进行一次数据迁移<sup>[3]</sup>。苛刻的运行环境以及频繁的数据迁移带来了高能耗、高排放以及较多工业垃圾产生等问题<sup>[6]</sup>。开放数据中心委员会(ODCC)的测算数据显示,在数据中心加快建设部署的大背景下,2020年中国数据中心能耗总量为939×10<sup>8</sup> kW·h,碳排放量为64万吨。预计到2030年,中国数据中心能耗总量将达到3800×10<sup>8</sup> kW·h左右,碳排放增长率将超过300%<sup>[7]</sup>。高能耗导致HDD和SSD的总体持有成本(T.C.O)较高,因此,对于需要长时间存放的冷数据,磁带存储(TPE)是一种更好的方法。盒式磁带不易受到物理损坏,存储介质使用多年不轻易退磁,数据错误率也比HDD低4~5个数量级<sup>[8]</sup>。磁带盒可以简单地存放在机器人库的插槽中,不消耗电量<sup>[9]</sup>。然而,磁带对运行环境的要求较高,需要精密空调提供恒温恒湿环境,需要防磁、防尘,而且需要定期绕带。盒式磁带的使用寿命一般为10~30年<sup>[10-11]</sup>。

相比而言,光存储介质更耐用、更轻便、更省电,对环境要求更低,在20世纪80年代被发明后迅速流行,尤其是在国内引进蓝光等生产线后成为国内冷数据存储的主要方式之一。光存储是利用激光在感光材料表面通过改性刻划记录0、1来实现存储的。目前,采用405 nm激光光源和数值孔径为0.85的物镜,在蓝光光

收稿日期: 2023-04-18; 修回日期: 2023-06-27; 录用日期: 2023-07-03; 网络首发日期: 2023-07-25

基金项目: 山东省重点研发项目(2021CXGC010201)、国家自然科学基金(61825502, 61827826, 62175086)、吉林大学学科交叉融合创新项目(JLUXKJC2021ZZ15)、吉林省教育厅科学技术研究项目(JJKH20221003KJ)、吉林省科技发展计划项目(20220101107JC)

通信作者: \*leiwang1987@jlu.edu.cn

盘(BD)单面单层的盘面上可刻录 25~27 GB 的数据。然而,随着大数据时代的到来,尤其是考虑到降耗能、减耗材等方面的需求,光存储点尺寸由于衍射极限而难以继续缩小,导致光盘容量难以提升<sup>[12-15]</sup>。特别地,由于光盘上的有机感光材料老化,存储数据必须在 5~10 年内进行刷新,导致物耗以指数级数增加,数据迁移准确率大大降低。

从二维存储到三维存储(增加容量)、从有机存储到无机光存储(增加寿命),这是减小刷新率、降低物耗和能耗的重要发展趋势。利用具有极高峰值功率的超快激光在玻璃、蓝宝石、金刚石等硬质材料内部实现数据存储的飞秒激光光存储成为潜在的解决方案<sup>[16-18]</sup>。早在 1997 年,哈佛大学的 Glezer 等<sup>[8]</sup>就采用飞秒激光在熔融石英玻璃中通过微爆炸的方式实现了数据存储。自 2003 年以来,日本京都大学、英国南安普顿大学以及我国的清华大学、华中科技大学、吉林大学等科研院校相继推出了多维光存储技术<sup>[19-24]</sup>,日立公司、微软英国剑桥研发中心也推出了独特的超快激光光存储方案。然而,基于飞秒激光的光存储在写入速度、存储容量方面还无法达到产业化需求,最根本的原因在于超快作用机制的复杂性:不同的功率、脉冲数、脉宽会产生不同类型的相变,影响着存储单元的光学性质,导致复杂的折射率改变量和双折射特性。具体表现为所需的脉冲数从几十到几百,单脉冲能量从几十到几百纳焦,无法通过减小点间距和层间距来实现高密度存储,在有限的超快激光能量内无法通过分束实现高效加工,导致产业化难度激增。

为此,本文梳理了近 20 年来超快激光诱导透明硬质材料的相变机制,从电子激发开始,分析了光与物质的相互作用过程,总结了飞秒激光诱导相变的类型和作用过程,分别就 Type I、Type II、Type III、Type X、Type IV 等多种类型结构进行了讨论,并展示了其在光存储应用方面的初步应用;接着从写入速度和存储容量的角度出发,介绍了最新的脉宽调制效应和热调制

高重复频率直写技术;最后阐述了五维永久光存储目前面临的挑战以及可行的解决办法。

## 2 飞秒激光与透明硬质材料的相互作用

飞秒激光的脉宽极短,导致其功率密度极高,局域电场强度高达  $10^9$  V/m,这一数值可与氢原子核外电场强度相比拟<sup>[25]</sup>。飞秒激光与物质的相互作用具有非线性、非平衡等特征,自应用于材料加工以来就受到了广泛关注<sup>[26-27]</sup>。

在研究飞秒激光与透明介质的相互作用时,必须要综合考虑光子-电子、电子-电子、电子-晶格、晶格-晶格等多个作用体系。按照发生时间的先后,可简略地将上述过程总结为图 1(a)<sup>[28]</sup>。可以看出,超快激光与物质的相互作用横跨了飞秒到亚毫秒量级。

1) 光吸收和载流子激发。透明材料的禁带宽度通常要远大于单光子能量,因此,飞秒激光与透明介质相互作用一般会经历双光子甚至是多光子吸收过程,在几十到几百飞秒的超短脉冲辐照时间内,光能被转化为载流子(通常为电子)的动能和势能。然而,电子的弛豫时间通常只有几飞秒,激发的电子会进一步增强光子吸收,导致更多的电子“活化”。通常可通过半经典的能带理论将此过程分为 3 种机制<sup>[29]</sup>:①初期激发电子浓度较低,可只考虑价带顶对导带底的填充过程,即带间跃迁过程,此时电子的电离表现为多光子电离;②随着导带载流子浓度的增加,必须要考虑导带内电子的单光子吸收过程,即通过逆韧致辐射吸收过程实现雪崩电离等过程;③其他机制,如缺陷中的施主或受主的光吸收机制等。

特别地,光电离过程会受到激光峰值功率密度的严重影响,即:在带内光跃迁过程中,若单脉冲能量足够高,费米能级在带间填充过程中会导致能带倾斜,进而导致隧道电离发生。图 1(b)中的实线是根据 Keldysh 公式计算出的间隙宽度为 9 eV 的熔融石英的电离率与激光强度的依赖关系<sup>[30]</sup>。在弱场极限下,

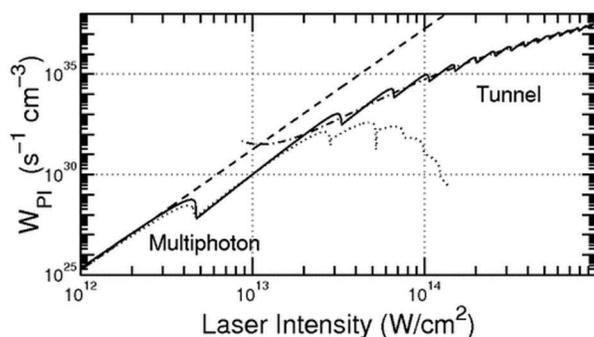
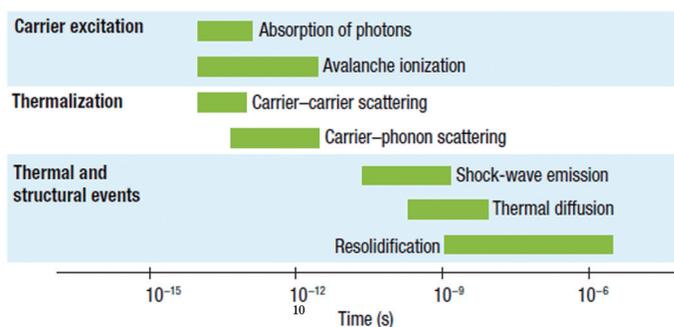


图 1 飞秒激光与物质相互作用。(a)飞秒激光激发固体内电子和晶格过程的时间尺度<sup>[28]</sup>;(b)根据 Keldysh 理论计算出的间隙宽度为 9 eV 的熔融石英的电离率与激光强度的依赖关系(实线),以及其与多光子近似(虚线)、隧道电离近似(点划线)的对比<sup>[30]</sup>

Fig. 1 Interaction between femtosecond laser and material. (a) Timescale of a femtosecond laser exciting electron and lattice processes in solid<sup>[28]</sup>; (b) ionization rate for fused silica with a gap of 9 eV from Keldysh's theory (solid line) as function of laser intensity, and their comparison between multiphoton ionization (dotted line) and tunnel ionization (dash-dotted line)<sup>[30]</sup>

Keldysh公式的理论计算值(实线)与多光子电离率(虚线)保持一致;在强场极限下,Keldysh公式的理论计算值趋近于隧道电离率(点划线)。多光子电离和隧道电离都是Keldysh普遍公式的极限情况,都具有明显的非线性阈值效应,可保证种子载流子在激光焦点中心产生。

多光子电离或隧道电离将价带的电子激发到导带,产生低能量的自由电子。低能量的自由电子通过逆韧致辐射线性地吸收能量,获得足够大的动能后与价带的电子发生碰撞,从而在导带内产生两个低能量电子。这一过程不断重复,使得自由电子的浓度呈指数形式增长。该过程被称为雪崩电离<sup>[31]</sup>。通常认为,当激光脉宽在 100 fs 以下时,雪崩电离的效应不显著<sup>[32-33]</sup>。

以上过程都可借鉴半导体材料中的电子激发过程进行理解。可以利用电子浓度的激发公式结合描述介电常数变化的 Drude 模型或者 Lorentz-Drude 模型表示上述过程,从而构建整个光吸收、电子激发到介电常数(复折射率)变化的过程。值得注意的是,上述 3 个过程在整个脉宽内也会彼此影响。材料性质(介电常数)、波长、脉宽等都会影响最终积累的电子浓度,这也为不同脉宽下的结构产生构建了一定的理论基础和调控基础。

2) 能量传导和结构成形。能量传导过程主要发生在光辐射消失后,积聚的高浓度自由电子通过共振传播、碰撞等最终将能量传递给晶格。这一过程根据能量的传递形式一般分为非热(能)传导和热(能)传导两种,其中:前者以载流子-载流子散射为主,在库仑力作用下发生库仑爆炸或等离子体效应,实现表面非热去除<sup>[28]</sup>;后者以晶格-晶格碰撞为主,导致晶格的部分体积变形或者间距变短,通过熔化、汽化、升华实现材料去除<sup>[34]</sup>。

具体而言,对于非热传导来说,由于飞秒激光与透明硬质材料的相互作用时间仅为几百飞秒,可在固体材料中激发出大量的电子,同时将大量价电子从成键态激发到反成键态,改变了原子间作用力,使电子和晶格远离平衡态,从而导致固体迅速转变成由原子核和外层电子以共同体形式组成的物质第四态——等离子体态,并在静电力作用下脱离表面形成材料去除。由于晶格在上述过程中没有经历熔化、汽化或者升华等的固液气相变化,热扩散较少,故而一般被称为冷加工<sup>[35]</sup>。近年来,随着对上述过程认识的加深,人们发现飞秒强电场还会诱导电子产生共有化振荡,形成等离子激元<sup>[36]</sup>,实现更精细的相变变化<sup>[37]</sup>。

对于热传导来说,很容易从热的微观本质是粒子的运动强度这一角度来理解。电子-晶格相互作用一般可通过电子对晶格温度传递的双温模型或者考虑光激发的改进双温模型来描述<sup>[35]</sup>,即:通过碰撞作用(热扩散),晶格离开平衡位置振动,并最终通过熔化、汽化、

升华的方式将能量转化为部分材料的动能,使材料脱离本体,形成烧蚀坑或者微爆炸。对于长脉宽的皮秒激光、纳秒激光甚至脉宽更长的激光来说,此过程占绝对主导;但对于短脉宽的飞秒激光来说,也不应忽视热作用的影响,尤其是在高重复频率下,由于晶格弛豫时间较长,热积累效应非常显著,成为各种改性和相变的主要因素。

对于其他作用类型,如冲击波、热扩散及重新固化/重结晶等,在特定的加工中也需要综合考虑。如在水中及溶液中,必须要考虑激光诱导的等离子冲击波的作用<sup>[37]</sup>,因为它也会导致材料形成缺陷<sup>[38-39]</sup>。特别需要指出的是,由于超快激光的作用一般都是多脉冲的,这些缺陷联合前序脉冲形成的微纳结构共同构成了所谓的“种子”结构,在后续脉冲的持续作用下,这些“种子”结构会经历不同于前序脉冲与物质作用的过程<sup>[40]</sup>,产生不同于单脉冲作用的新效果,从而形成超快激光改性/烧蚀的复杂图谱<sup>[34]</sup>,构成了激光与物质相互作用的孵化/演变过程<sup>[41]</sup>。

### 3 飞秒激光诱导结构的形成机制和应用

为了更具体化飞秒激光与透明材料的作用过程,笔者详细调研了飞秒激光诱导材料改性的过程及影响因素。可将飞秒激光诱导的结构类型分为以下 4 种:1) 正折射率变化类型(Type I 改性);2) 负折射率变化类型,通常为纳米光栅(Type II 改性);3) 以散射为主的改性类型,通常为微孔(Type III 改性)和微裂纹(Type IV 改性);4) 其他的过渡类型,如随机分布的纳米孔(Type X 改性)等。

当脉冲能量较小、脉宽较短时,根据脉冲的时间高斯性,即  $I = I_0 \exp(-t^2/\tau^2)$ ,能够达到强电离的作用时间较短,大量的瞬时电子产生并迅速扩散。由于光场的作用时间极短,无法对激发电子进行调控,而电子具有从高浓度区向低浓度区各向同性扩散的特性,带动晶格向外拉伸,形成均匀的晶格硫化区/缺陷区,导致原子间极化增强,折射率均匀增大,从而产生正的各向同性的均匀折射率变化<sup>[42]</sup>。此时形成的结构通常被称为 Type I 型结构。由于这种结构的散射作用很弱,但折射率改性较大,常用于制造低损耗波导<sup>[43-48]</sup>。随着脉冲能量增大和脉冲时间延长,介质内产生了一种周期性分布的条纹结构,其具有光学各向异性,并表现为负的折射率变化,通常被称为 Type II 型结构<sup>[19,49]</sup>。该结构可实现单点多比特信息的写入,具有极高的存储容量,且由于高温退火都很难消除该结构,证明其具有极高的环境耐受性,可以实现长期存储,在光存储中具有非常重要的应用<sup>[20]</sup>。当激光脉冲的能量更高时,激发的电子会迅速成为自由电子,导致激光光斑中心的库仑电场力

急剧增大,在正电排斥力的作用下,焦点区域的材料会发生爆炸产生微孔或微裂纹,即形成 Type III 结构<sup>[8,35,50]</sup>。通常,这类结构的光学衬度较高,易于观察,但散射作用也较强,垂直透过率分量较弱。除此之外,还有一些由以上两种或者三种类型并存的结构,如目前发现的几乎所有的 Type II 和 Type III/IV 结构,或者是一些类型的前期种子结构等,如 Type X、Type S 结构等。此外,若基于材料的不同进行分类,具体的结构类型又需要具体分析。为便于讨论,本文主要以石英玻璃为例来论述上述几种类型的结构。

### 3.1 Type I 型结构的形成机制和应用

当材料中沉积的光能达到化学键断裂或晶格结构破坏的能量阈值时,材料会发生一系列永久性的改变。1996 年, Davis 等<sup>[51]</sup>将 810 nm 飞秒激光聚焦于玻璃时发现了折射率增大的现象,并获得了 Type I 型结构。当飞秒激光脉冲的光强高于多光子电离阈值但低于自聚焦阈值时,介质就会发生光滑的材料改性,材料折射率呈均匀的正变化并伴随着暗化现象<sup>[49]</sup>,如图 2(b)所示。

Type I 型改性的原因目前还并不明确,尚未形成统一的解释,主流观点是光致色心。2011 年, Shimizu 等<sup>[52]</sup>利用光学显微镜观察发现激光照射产生的热膨胀引起的应力会诱发黏弹性变形,并改变辐照区域内的元素分布,如图 2(c)所示。在激光照射期间,当温度超过辐照区域的玻璃化转变温度时,就会产生较高浓度的缺氧中心(ODC),熔融二氧化硅中生成的 ODC (I) ( $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$ ) 会捕获自补孔 (self-trapped hole) 并形成纳米孔。另外, ODC 可以促进石英玻璃的压实,从而提高折射率<sup>[53]</sup>。激光诱导产生的色心具有热擦除性。将产生色心的样品在不同温度下进行退火处理,可以发现折射率减小且色心逐渐消失<sup>[54]</sup>。值得注意的是,色心消失后被加工样品的折射率依然比原样品大,这说明还有其他复杂机制导致了折射率增大。另一种解释是热效应。纯石英玻璃的密度随着温度升高而增大,并在 1800 K 时达到最大值<sup>[55]</sup>。Schaffer 等<sup>[56]</sup>利用重复频率为 25 MHz、脉宽为 30 fs、能量为 5 nJ 的激光脉冲经由数值孔径为 1.4 的物镜聚焦后加热玻璃,产生的激光直接作用于亚微米区域,如图 2(d)所示,通过热扩散效应产生了直径为 10  $\mu\text{m}$  的区域。如果此时快速冷却玻璃,则高密度的部分会被“冻结”,得到一个密度和折射率都相对较高的区域。分析结果显示,仅使用一种模型无法解释 Type I 型改性的形成,激光诱导透明介质产生 Type I 型改性是多种复杂过程共同作用的结果,具体形成原因仍然等待探索<sup>[52,55]</sup>。

飞秒激光的脉宽、能量、波长、重复频率、偏振状态、写入深度等各项加工参数决定了透明介质的改性效果<sup>[57-58]</sup>。Taylor 等<sup>[58]</sup>根据脉冲能量与脉冲持续时间之间的关系定义了材料改性的三个阶段。Stankevič

等<sup>[57]</sup>重点测量了 Type I 型改性对脉冲能量、聚焦深度和偏振状态的依赖性。激光在材料内部聚焦的深度以及扫描速率也会改变改性的类型。

飞秒激光诱导正折射率改变的 Type I 型改性已被广泛用来制备光波导等光电器件,如图 2(a)所示。它不像传统物理气相沉积和离子交换等技术那样制备光波导薄膜,可以直接将超快激光聚焦在材料内部进行光波导结构的写入,避开了传统方法的复杂工艺。1997 年, Miura 等<sup>[48]</sup>利用飞秒激光照射不同种类的玻璃,使玻璃内部发生 Type I 型改性,制备了功能与光纤相似的光波导。之后,关于 Type I 型波导的工作层出不穷,甚至在 2023 年 Yu 等<sup>[59]</sup>还将飞秒激光微加工与  $\text{CO}_2$  激光辐照相结合,在玻璃微通道中制备了具有自定义形状和尺寸的各种光流体波导以及具有小转弯半径的低损耗(0.78 dB/cm)弯曲液芯波导。基于 Type I 波导的三维集成特性,研究人员利用低损耗的三维 X 耦合器[如图 2(e)所示]制成了三维马赫-曾德尔干涉仪(MZI)型电光调制器,该电光调制器在光电集成电路方面具有很高的潜在应用价值<sup>[60]</sup>。此外, Mikutis 等<sup>[61]</sup>使用飞秒高斯-贝塞尔光束在熔融石英玻璃中制造了无需热处理、衍射效率高达 90% 的体积布拉格光栅(VBG),该方法能够在 1 h 内高效制造出可用于天体物理学光谱过滤器以及角选择滤波器的 VBG 等光学器件,极大地提高了制造效率,满足了工业制造所需的吞吐量。从理论上讲, X 耦合器可以通过改变两个直波导之间的夹角以及位移深度创造不同的耦合输出<sup>[59]</sup>,从而可能对光信号进行编码,实现简单的光存储。但是 Type I 型结构难以实现高的透过或反射衬度,而且改性区域较大,不利于数据阵列的密集排布,到目前为止尚未见到玻璃材料 Type I 型改性应用在光存储上的相关报道。金刚石等材料内形成的色心结构具有局域发光和吸收特性,在光存储方面具有潜在的应用价值<sup>[62]</sup>。

### 3.2 Type III/IV 型结构的形成机制和应用

利用更高功率的飞秒激光在透明材料内部可以诱导出微纳米结构<sup>[63]</sup>,如图 3(a)所示。1996 年, Davis 等<sup>[51]</sup>使用数值孔径为 0.65 的物镜在材料内部聚焦脉宽为 100 fs 的激光脉冲,得到了具有高折射率对比度的亚微米直径的改性区域,并在 1997 年首先提出了超短脉冲驱动微爆炸理论<sup>[8]</sup>。原子力显微镜观测和光学衍射测量结果显示,在微爆炸中形成了一个由致密物质包围的空隙结构。这可能是因为激光脉冲的强聚焦产生了高温高密度的等离子体,等离子体在 10 ps 时间内将多余的能量转移到晶格上,并在能量扩散或辐射逃逸之前加热晶格到  $10^6$  K,从而导致内部压强增大,迫使物质从爆炸中心向外扩散,形成了空隙结构。之后随着压强的快速降低和热扩散过程的进行,致密化形成的新物相被快速冻结,导致材料的折射率发生变化。随着研究的深入, Stankevič 等<sup>[64]</sup>给出了更加清晰

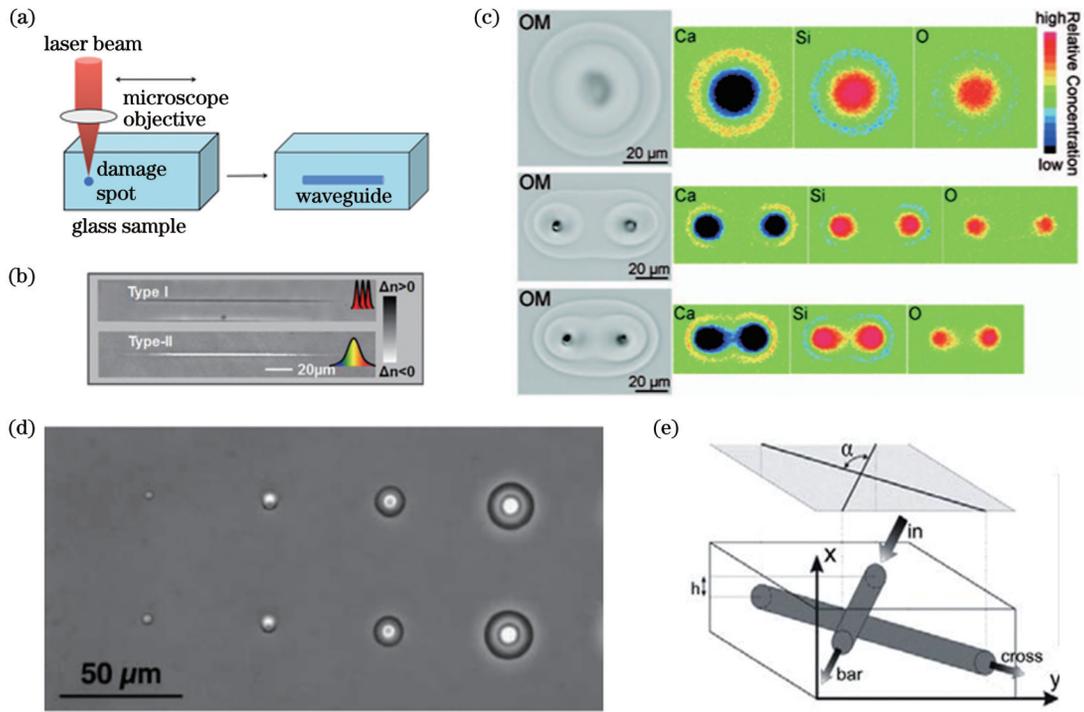


图 2 Type I 型结构的形成机制及应用。(a)通过激光改性所带来的折射率变化来直写波导;(b)Type I 型材料折射率呈均匀的正变化并伴随着暗化现象<sup>[49]</sup>;(c)元素分布的形成是由温度梯度驱动的扩散引起的热迁移导致的<sup>[52]</sup>;(d)重复频率为 25 MHz、脉宽为 30 fs、能量为 5 nJ 的激光经数值孔径为 1.4 的物镜聚焦后形成的结构<sup>[56]</sup>;(e)Type I 型改性形成的 X 定向耦合器<sup>[60]</sup>

Fig. 2 Forming mechanisms and applications of Type I structure. (a) Laser beam is used to modify the refractive index of the material to create the waveguide; (b) refractive index of Type I material shows a uniform positive change accompanied by darkening<sup>[49]</sup>; (c) element distribution caused by the heat transfer induced by temperature-gradient-driven diffusion<sup>[52]</sup>; (d) the structure is formed after the laser with repetition of 25 MHz, pulse width of 30 fs, energy of 5 nJ is focused by an objective lens with a numerical aperture of 1.4<sup>[56]</sup>; (e) X directional coupler formed by Type I modification<sup>[60]</sup>

的解释。当激光强度增加到材料的电离阈值以上时,中性物质转变为等离子体,等离子体以逆轆致辐射的方式(单光子吸收)有效地吸收入射光,导致等离子体迅速增强到饱和值,产生了一个具有高能量密度的区域。当吸收体积中的压力显著超过材料的弹性模量时,就会在相互作用区域产生强烈的激波,并且激波向外传播到周围的冷材料中。激波的传播伴随着波前固体材料的压缩和波后的减压,从而导致材料内部形成空隙结构和空隙结构外的材料致密化区。

利用飞秒激光微爆炸产生 Type III/IV 型结构为人工新高压相的制备提供了新策略。2013 年, Rapp<sup>[65]</sup>将单晶硅暴露于激光微爆炸引起的强冲击波中,实现了激光诱导的不透明材料的微爆炸,这表明超快激光脉冲可以为高压材料相的形成创造极端的压力和温度条件。2014 年, Buividas 等<sup>[66]</sup>发现飞秒激光在橄榄石中的紧密聚焦单脉冲产生的微爆炸可使橄榄石铁的 NEXAFS 光谱发生细微变化,即形成了具有不同化学键的新铁相,为制备新型晶体和非晶纳米材料以及超密度和超硬材料的形成提供了一条全新途径。2011 年, Vailionis 等<sup>[67]</sup>在蓝宝石内部通过飞秒激光诱导的微爆炸合成了一种全新的致密 BCC-Al 相,该相在快速淬火后以压缩状态存在,如图 3(d)所示。该研究为

在实验室条件下生成高密度多晶型物相以及研究热致密物质提供了新策略。2015 年, Rapp 等<sup>[68]</sup>利用超短激光诱导受限微爆炸方法引发了非平衡无序等离子体状态,首次在材料本体内产生了两种新的亚稳四方硅相。该实验表明固体内微爆炸诱导等离子体的超快速降压和热猝灭可以导致新的非平衡相变,从而产生了一系列新的亚稳终相。2020 年, Smillie 等<sup>[69]</sup>利用飞秒激光照射在硅中产生的微爆炸生成了多种高压硅同素异形体,证明了激光诱导微爆炸精确控制带隙工程的可行性。

微空隙结构还可以被应用于光子晶体的制造。2001 年, Sun 等<sup>[26]</sup>在 Ge 掺杂的二氧化硅中利用飞秒激光焦点处的多光子吸收效应,产生了折射率剧烈变化的空腔,并将之构建成了可与原子晶格比拟的光子晶格。2002 年, Juodkazis 等<sup>[70]</sup>基于超短激光脉冲对材料的非线性光学激发,讨论了基于全息记录和透明介电材料光致损伤这两种不同类型的三维激光微加工,并实现了 0.2~1 μm 尺度微结构的制备。2006 年, Zhou 等<sup>[71]</sup>使用飞秒激光诱导微爆炸方法在高折射率的 LiNbO<sub>3</sub> 晶体中成功地制备了三维光子晶体[如图 3(e)所示],并在透射光谱中观察到了抑制率为 30% 的光子带隙。2007 年, Zhou 等<sup>[72]</sup>采用飞秒激光诱导微爆炸

方法在透明高分子固体材料中制备了高质量的二维八重光子准晶体,并在 25 层结构中观察到了多阶带隙,其对基本带隙的抑制率高达 72%。

将飞秒激光在熔融石英内部诱导的微孔洞记录为“1”,将没有作用的区域记录为“0”[如图 3(b)所示],通过优化激光功率、点之间的间距以及点深度形成了多层光存储技术<sup>[73]</sup>。数据的读取是利用光学显微镜逐层扫描进行的。但是,使用光学显微镜观察多层记录的熔融二氧化硅时发现其他层中的点的图像显示为噪声,被读取层的图像质量降低。为了能够使用传统的光学显微镜简单地访问数字数据,日立公司等使用轮廓增强信号处理技术来减少来自其他层的噪声和伪影,即:准确读取记录在四层中每一层的数据,使用在不同焦点处拍摄的两个数据块图像来增强对比度。这种光存储媒介通过基于阿伦纽斯模型的热加速寿命测试被证明在室温下具有几乎永久的存储寿命。2012 年,日立公司与京都大学联合研究项目组通过在熔融

石英中记录四层数据,最终实现了 40 MB/inch<sup>2</sup>的记录密度,该值超过了 35 MB/inch<sup>2</sup>的 CD 的记录密度;该项目组于 2013 年通过在熔融石英中记录 26 层数据实现了与 DVD 相当的记录密度。

除了存储数字数据外,熔融石英存储技术还可以利用点来绘制字母、艺术品和照片,如图 3(c)所示。2014 年 11 月,日立公司使用该技术制作了一幅熔融石英玻璃石版画,其中包含有图像和未来 300 亿年的信息<sup>[74]</sup>,并由隼鸟 2 号火箭发射到太空中。书面语言、绘画、照片和录音等文化遗产都是应该为子孙后代保存的宝贵资产,使用具有高耐热、防水、抗辐射的材料可以将这些有价值的信息近乎永恒地保存。然而,过大的数据点导致数据存储密度较低,折射率改变量较大,光散射较大,很难实现多层数据读取,这些因素成为限制 Type III/IV 层结构应用的最大难题。特别地,加工的单脉冲能量也高达几百纳焦,甚至毫焦,很难结合并行扫描提高写入速度。

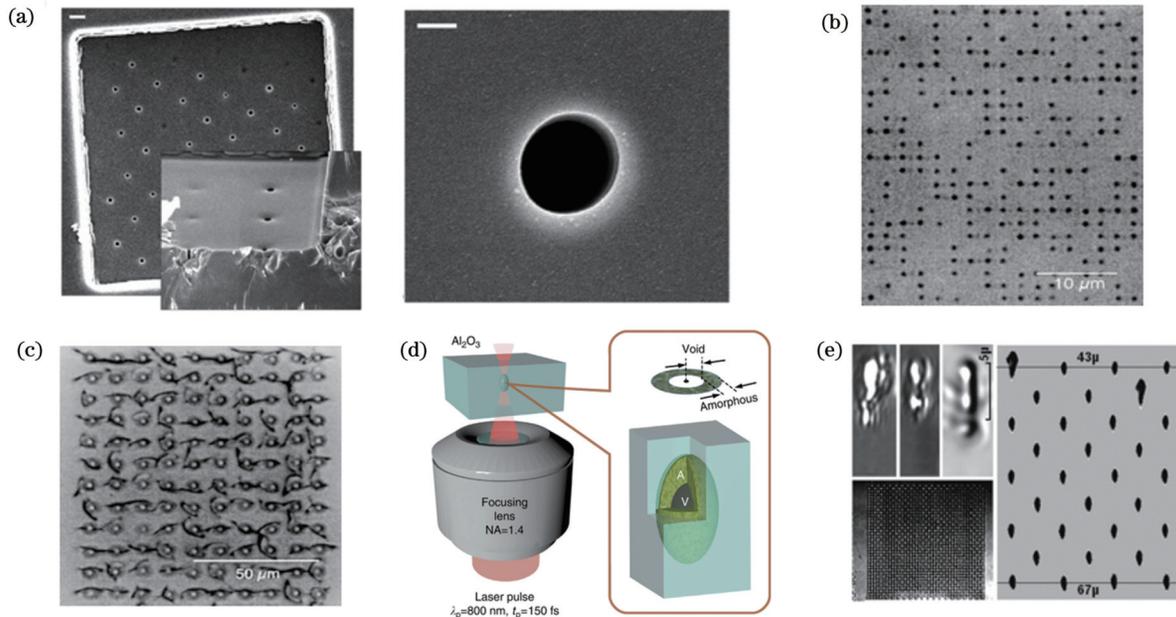


图 3 超快激光诱导的 Type III/IV 型结构。(a)蓝宝石中纳米孔横向截面的扫描电镜图像<sup>[63]</sup>; (b)将二进制数据存储在熔融二氧化硅内<sup>[73]</sup>; (c)将图像存储在熔融二氧化硅内<sup>[73]</sup>; (d)超短激光脉冲触发空间受限微爆炸生成高密度相<sup>[67]</sup>; (e)高折射率 LiNbO<sub>3</sub> 晶体中三维光子晶体的光学制备<sup>[71]</sup>

Fig. 3 Ultrafast laser-induced Type III/IV structures. (a) SEM images of the cross-section of nanopores in sapphires<sup>[63]</sup>; (b) storing binary data in molten silicon dioxide<sup>[73]</sup>; (c) storing images in molten silicon dioxide<sup>[73]</sup>; (d) ultrashort laser pulses triggering space-limited micro-explosion to form high density phases<sup>[67]</sup>; (e) optical preparation of three-dimensional photonic crystals in high refractive index LiNbO<sub>3</sub> crystals<sup>[71]</sup>

### 3.3 Type II 型结构的形成机制和应用

与 Type III 型结构的发现较为相似,人们发现飞秒脉冲改性区域具有双折射特性<sup>[75]</sup>。2003 年,京都大学的 Shimotsuma 等<sup>[19]</sup>发现这种改性区是由硅氧周期性变化的纳米光栅组成的,如图 4(a)所示。自纳米光栅被发现以来,众多研究人员对其形成机理进行了研究,并提出了入射光-极化子干涉模型<sup>[19]</sup>、纳米等离子体各向异性生长模型<sup>[58,76-77]</sup>、表面等离子共振模型<sup>[78]</sup>、

自陷激子(STEs)辅助演化模型<sup>[50,79-80]</sup>、共享电磁原子模型<sup>[81]</sup>等。

2003 年,京都大学的 Shimotsuma 等<sup>[19]</sup>提出了入射光-极化子干涉模型,如图 4(b)所示。该模型认为飞秒激光的入射光场与电子等离子体波的电场之间相互干涉,导致电子等离子体浓度周期性分布,从而诱导材料发生周期性变化,生成纳米光栅结构。2006 年, Bhardwaj 等<sup>[76]</sup>提出了纳米等离子体各向异性生长模型

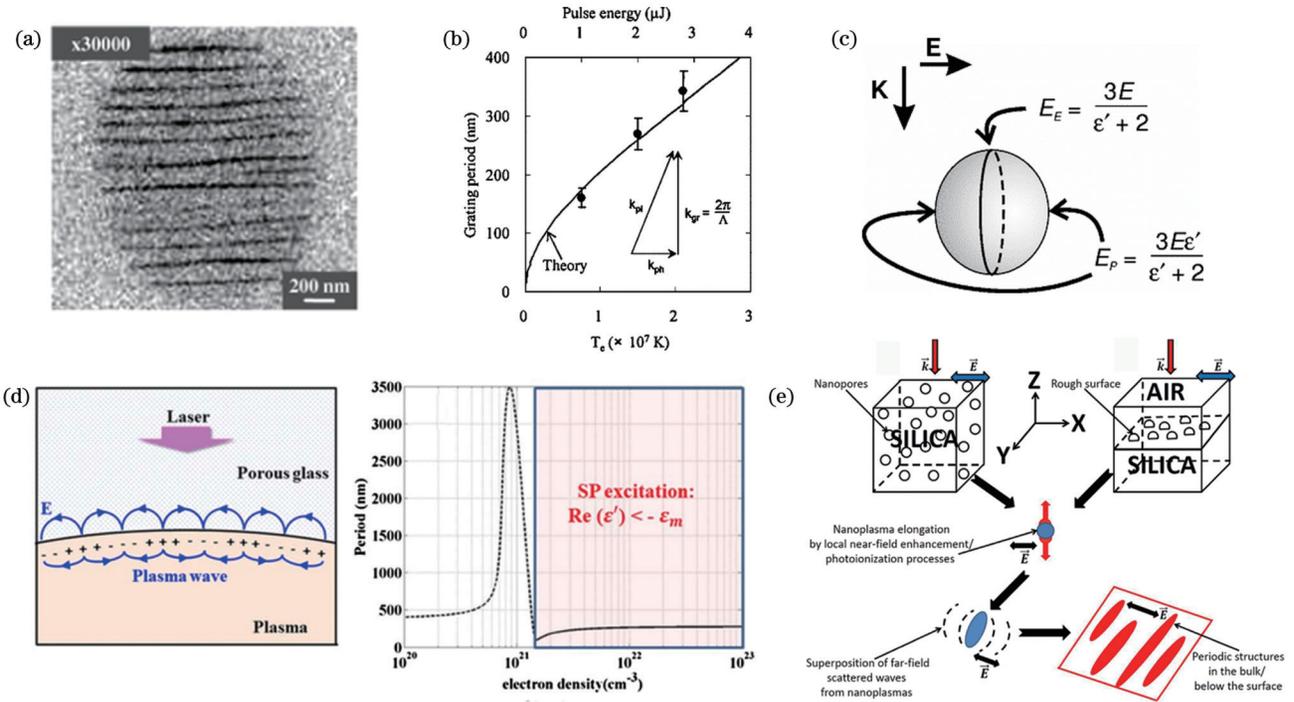


图 4 纳米光栅形成机制。(a)纳米光栅 SEM 图<sup>[19]</sup>；(b)入射光-极化子干涉模型<sup>[19]</sup>；(c)纳米等离子体各向异性生长模型<sup>[76]</sup>；(d)表面等离子共振模型<sup>[78]</sup>；(e)周期纳米结构电磁形成机制示意图<sup>[81]</sup>

Fig. 4 Formation mechanism of nano-grating. (a) SEM image of nano-grating<sup>[19]</sup>; (b) incident light-polaron interference model<sup>[19]</sup>; (c) anisotropic growth model of nano-plasma<sup>[76]</sup>; (d) surface plasmon resonance model<sup>[78]</sup>; (e) schematic diagram of electromagnetic formation mechanism of periodic nanostructures<sup>[81]</sup>

[如图 4(c)所示],即:线性偏振飞秒激光聚焦在熔融二氧化硅内,导致多光子电离,产生一些随机分布的电离中心,这些随机分布的电离中心随着后续脉冲数的增多逐渐演化成球形纳米等离子体;边界处的局部场在垂直于偏振的赤道平面内增强,同时在两极受到抑制,因此纳米等离子体在局部场增强的方向上加速生长。该模型解释了许多观测结果,并从局部场增强的角度解释了纳米平面的形成及其取向。Bhardwaj 等基于该模型推导出了纳米光栅结构的周期只与波长、折射率有关的结论。但是,由于等离子体的寿命远小于激光脉冲间隔时间,该模型无法解释后续脉冲与等离子体的相互作用。基于上述的等离子体理论,自陷激子(STEs)辅助演化模型认为:飞秒激光激发的自由电子被晶格捕获后形成自陷激子(STEs),自陷激子吸收后续脉冲的能量,使得处于自陷激子中的电子被激发到导带所需的能量降低,从而加速了纳米光栅结构的形成。

2015年,Liao 等<sup>[78]</sup>提出了表面等离子共振模型,如图 4(d)所示。他们发现飞秒激光辐照改性区域和未改性区域界面处的驻波等离子体激发促进了周期性纳米光栅的生长,此模型将体内纳米结构生长机制与先前发现的表面纳米波纹形成机制联系起来。同年,Liao 等<sup>[82]</sup>发现前期形成的纳米光栅可以使光发生干涉,进而使两个光栅面中间的光强最大,促使新的纳米光栅形成,从而使周期减半。这可用来解释之前实验

中观察到的纳米光栅远小于理论预测的现象。2016年,Rudenko 等<sup>[81]</sup>结合麦克斯韦方程、热力学模型及流体力学模型,利用初期形成的散射中心模拟计算了纳米光栅的形成过程[如图 4(e)所示],得出了如下结论:纳米光栅的形成是多种物理过程相互作用的结果,这些物理过程包括入射波和散射波的干涉、多重散射、局部场增强以及多光子电离驱动的累积过程;激光诱导的不均匀性在纳米光栅的形成过程中起到了非常重要的作用。

Type II 型结构具有双折射和可擦除等特点,在光存储和微光学元件等方面被广泛应用。利用光学原理的平行平板模型[如图 5(b)所示],可以将纳米光栅的双折射表示为

$$n_e = \sqrt{\frac{n_1^2 n_2^2}{f_1 n_2^2 + f_2 n_1^2}}, n_o = \sqrt{f_1 n_1^2 + f_2 n_2^2}, \quad (1)$$

其中,

$$f_1 = \frac{d}{\Lambda}, \quad (2)$$

$$f_2 = \frac{\Lambda - d}{\Lambda}, \quad (3)$$

式中: $n_e$ 为 e 光折射率; $n_o$ 为 o 光折射率; $n_1$ 为纳米光栅相对高浓度氧缺陷的薄层的折射率; $n_2$ 为纳米光栅厚层的折射率; $f_1$ 为折射率为  $n_1$  区域的填充系数; $f_2$ 为折射率为  $n_2$  区域的填充系数; $\Lambda$ 为纳米光栅的周期; $d$ 为纳米光栅相对高浓度氧缺陷的薄层的

厚度。

这种双折射区别于应力产生的双折射和晶体产生的双折射,故而又被称为“形式双折射”,它包含慢轴角度和光程延迟两个参数。定义光程延迟为

$$R = \Delta n \times L, \quad (4)$$

式中: $\Delta n = n_e - n_o$ ;  $L$  为双折射结构的纵向长度。

实验发现:光程延迟可以通过控制激光功率或者脉冲数来改变;而双折射的慢轴角度,即纳米光栅方向,可以通过激光的偏振方向进行控制。利用超快激光诱导材料产生的双折射效应,可以制备有别于传统动力学相位的几何相位棱镜、透镜和偏振转换器件。2021年,Xu等<sup>[83]</sup>在蓝宝石内部实现了双折射效应以及偏振转换器件和几何相位透镜。

2007年,Taylor等<sup>[84]</sup>发现了纳米光栅的可擦除重写特性:当飞秒激光的偏振方向改变时,旧的纳米光栅被擦除,同时被新的纳米光栅取代,且其方向完全由重写光束的偏振决定。纳米光栅可以重写 1000

次,而且其质量几乎没有退化。该特性使得纳米光栅在光存储领域具有非常广阔的发展前景。2014年,Zhang等<sup>[20]</sup>利用双折射相位延迟量和慢轴方位角构成了两个维度的参数调控,再结合空间  $X$ 、 $Y$ 、 $Z$  方向的三维调控,实现了 5 个维度的信息复用光存储技术<sup>[85]</sup>,如图 5(a)所示。该方案可将光存储容量从光盘的百 GB/盘的理论上限提升到百 TB/盘。Zhang等验证了采用该方案实现的存储媒介在高达 1000 °C 环境下的热稳定性,以及在常温下可达亿年的存储寿命。2017年,微软剑桥研发中心与南安普顿大学合作开发了面向云存储的石英光盘,它实现了 100 GB 的《超人》电影的五维光存储,并助力微软公司于 2019 年赢得 100 亿美元的美国国防存储项目资助,成为下一代存储介质的强有力候选者。2021年,吉林大学也开展了五维光存储技术的研究,制备出了写入吉林大学校史、吉林省省史的时间胶囊样品<sup>[21]</sup>,如图 5(c)所示。

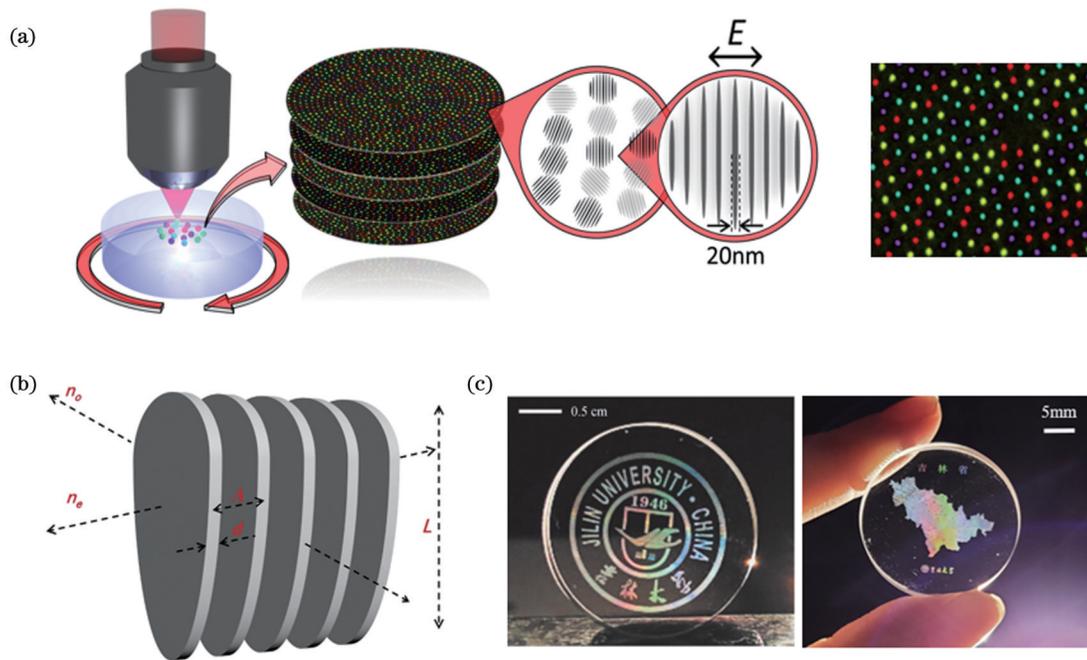


图 5 基于纳米光栅的五维光存储。(a)基于纳米光栅的五维光存储示意图<sup>[85]</sup>; (b)纳米光栅双折射模型; (c)时间胶囊样品照片<sup>[21]</sup>  
Fig. 5 Five-dimensional (5D) optical storage based on nanograting. (a) Schematic diagram of 5D optical storage based on nanograting<sup>[85]</sup>; (b) birefringence model of nanograting; (c) pictures of time capsule samples<sup>[21]</sup>

到目前为止,大部分 Type II 型结构都是由纳米光栅结构(头部,沿向激光传播方向)和一部分 Type I 型结构组成(尾部)的。特别地,纳米光栅负折射率的改变,尤其是激发等离子体的强反射作用,会导致纳米光栅纵向不连续,从而导致双折射误差增大、慢轴方位角精度变差<sup>[86]</sup>。无独有偶,大部分现有的 Type III / IV 型结构也会掺杂 Type II 和 Type I 型结构。结构的不纯导致改性体元的光学性质变得复杂并出现波动,器件的光学透过性能变差。这也是当前研究要解决的一个课题<sup>[87]</sup>。

### 3.4 Type X 型结构的形成机制及应用

虽然纳米光栅在光存储方面具有非常广阔的前景,但是加工过程中已形成结构对光的散射作用导致纵向纳米光栅结构不连续性,透过率约为 70% 左右,不利于百层甚至千层数据的写入。为此,必须要探索更低损耗的双折射结构,其中人们发现了一种新型的有 Type I 型向 Type II 型结构过渡的结构——Type X 型结构。

2020年,Sakakura等<sup>[88]</sup>报道了一种随机分布的纳米孔,它的散射损耗极低,在可见光范围内的透射率能达到 99%,在 0~330 nm 紫外光谱范围内的透射率高

于 90%。该结构是通过调节生成纳米光栅的脉宽得到的。图 6(a) 是双折射结构在不同脉宽下的双折射照片(左)和透射照片(右),激光在写入时偏振方向发生了旋转。当脉宽小于 250 fs 时,各向同性修饰具有正的折射率变化(I 型);随着脉冲持续时间增加,结构仍然可以保持高透过率,但开始出现依赖偏振的双折射现象(X 型);当脉宽大于 400 fs 后,在透射图像中可以看见明显的透射损耗,即 Type II 型结构开始产生。图 6(b)、(c) 分别是光程延迟量(蓝色圆圈)和透过率随脉冲密度和脉冲持续时间的变化曲线。图 6(d) 是不同脉冲数(50~400)下制备的结构的 SEM 图。可以看出:随着脉冲数从 120 增大到 150,纳米孔的密度逐渐增大,且孔在垂直于偏振方向被拉长,同时双折射的延迟量随着纳米孔密度的增加而增大;当脉冲数等于 200 时,纳米孔的形貌开始发生变化;当脉冲数大于 200 时,开始形成纳米平面,并有向纳米光栅结构演变

的趋势。这种各向异性、随机分布的纳米孔被命名为 Type X 型结构。根据不同脉冲数诱导的结构的 SEM 图可以推断出 Type X 结构的形成机制:先生成随机分布的纳米孔,当纳米孔达到一定数量后,后续脉冲开始对这些纳米孔进行垂直于偏振方向的拉伸。纳米孔的产生是因为激光照射二氧化硅内部且脉冲持续时间超过临界值,产生了瞬态缺陷对或自陷激子(STEs),而瞬态缺陷对由于雪崩电离产生的热电子碰撞电离和多光子吸收导致了氧原子的解离,最终生成了氧分子。该结构的产生条件介于 Type I 型结构和 Type II 型结构的产生条件之间。2020 年, Sakakura 等<sup>[88]</sup> 基于 Type X 型结构的双折射效应,制备了可以对左旋圆偏振光和右旋圆偏振光实现高效透过和聚焦的几何相位棱镜和透镜,真正实现了对光场偏振的控制。同时,利用 Type X 结构透过率更高的特性,可以实现 100 层无差错的五维光存储<sup>[89]</sup>。

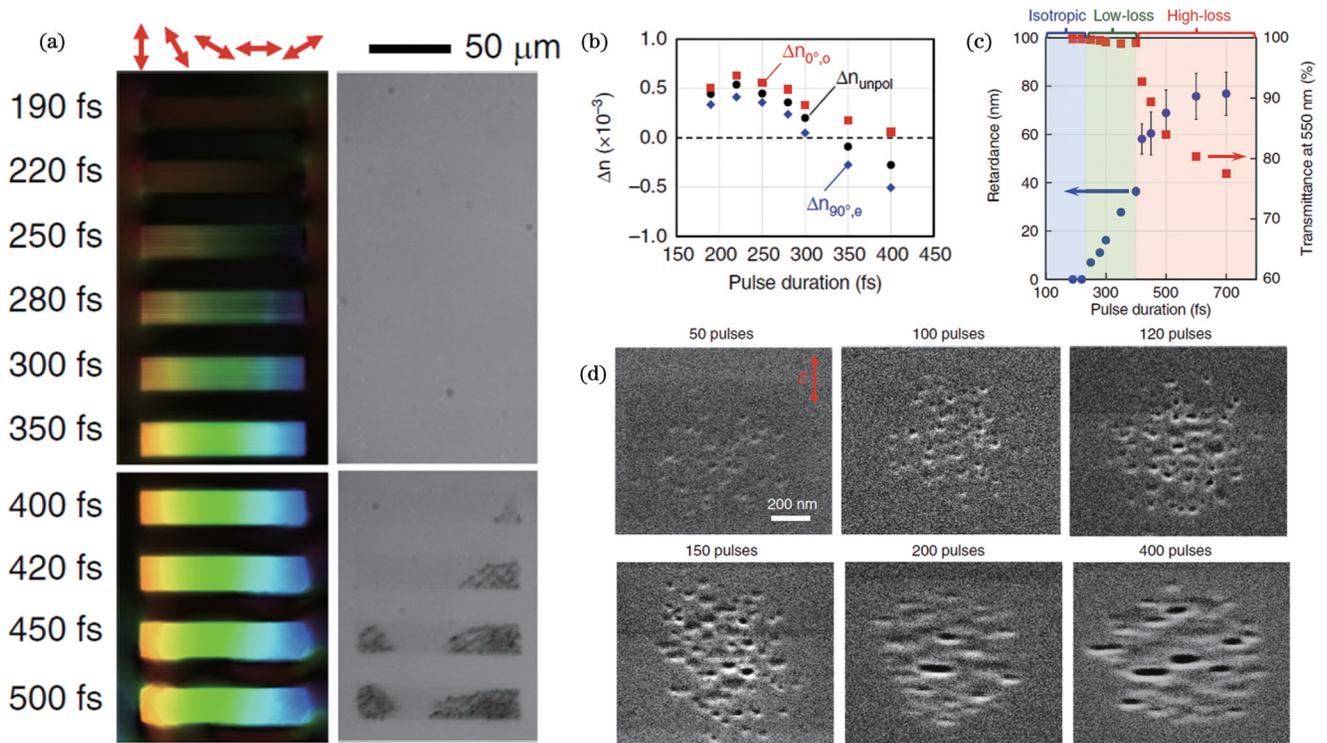


图 6 脉宽调制效应<sup>[88]</sup>。(a) 不同持续时间下写入的双折射结构的延迟图像(左)和透射图像(右);(b) 不同脉宽下写入的改性区域的折射率变化;(c) 不同脉宽对应的改性区域的延迟量和透射率;(d) Type X 和 Type II 型结构抛光刻蚀后的 SEM 图

Fig. 6 Pulse width modulation effect<sup>[88]</sup>. (a) Retardance (left) and transmission (right) images of birefringent structures written at different durations; (b) refractive index changes of modified regions written with different pulse widths; (c) retardance and transmittance of modified regions corresponding to different pulse widths; (d) SEM images of Type X and Type II structures after polishing and etching

### 3.5 Type S 型结构的形成机制及应用

如何提高写入速度和存储密度是石英光盘五维光存储面临的主要挑战,提高激光重复频率和减少单点脉冲数是关键。然而,脉冲间的热积累效应也会随着脉冲重复频率的提高而增加,甚至会导致材料局域熔化,影响纳米光栅的形成及双折射效果。

2021 年, Lei 等<sup>[86]</sup> 通过快速脉冲能量调制的方法

实现了 10 MHz 重复频率的双折射数据写入。具体做法<sup>[90]</sup>为:采用快速脉冲能量调制装置使前两个脉冲的能量稍大于微爆炸阈值,产生各向同性的纳米孔洞(尺寸约为 130 nm),然后通过低能量脉冲的近场增强效应[如图 7(c)所示]将纳米孔洞拉长为各向异性的纳米层状结构(尺寸约为 460 nm)[如图 7(e)所示],该结果被 Lei 等称为 Type S 型结构。这种方法最大限度地

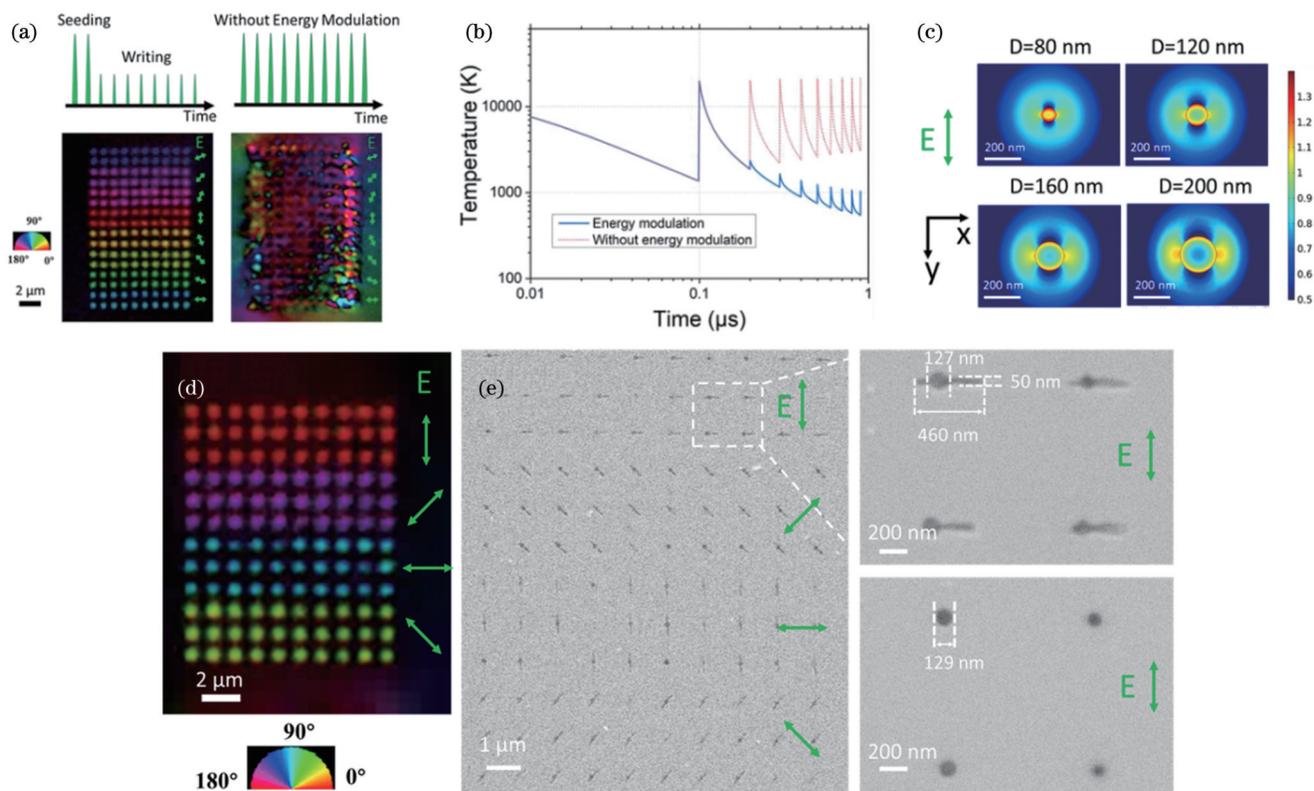


图 7 纳米光栅热调制<sup>[90]</sup>。(a)调制能量前后写入的双折射结构的对比;(b)焦点中心的温度演变模拟;(c)不同直径的纳米体周围的光强分布模拟;(d)2个种子脉冲和8个后续脉冲诱导的结构的双折射照片;(e)抛光和KOH刻蚀后的纳米层状结构的SEM图像

Fig. 7 Thermal modulation of nanograting<sup>[90]</sup>. (a) Comparison of birefringence structures before and after modulating energy; (b) simulation of temperature evolution in the focus center; (c) simulation of laser intensity distribution around nanocrystals with different diameters; (d) birefringence photo of the structures induced by two seed pulses and eight subsequent pulses; (e) SEM images of nano-layered structures after polishing and KOH etching

减少了飞秒脉冲带来的不必要的热效应,如图7(a)所示。图7(b)是模拟得到的激光光斑中心温度随时间的变化。可以看出:在脉冲能量调制前后,热积累作用的差异巨大。通过图7(d)所示的各向异性纳米层状结构的双折射照片可以看出,这些结构同样具有明显的双折射效应,适用于光存储。利用该方法进行三维光存储,每秒可写入 $10^6$ 个体素,信息存储速率达到225 Kbit/s,每盘的理论存储容量可达500 TB。

### 3.6 挑战与机遇

提高永久光存储写入速度和写入容量始终是飞秒激光三维光存储的重要方向,解决的手段有缩短曝光时间、减小单点脉冲数和缩小体素间的点间距和层间距。虽然近20年来人们对超快激光与物质的相互作用有了进一步的认识,而且对各种类型的结构进行了较深入的探索,但对飞秒激光击穿透明材料内部的机制认识得还不够清晰。现有的能用于光存储的Type II、Type X结构在产生过程中实际上还伴随着Type I型区域的产生,能量稍大或脉冲数过多时,Type III/IV型结构还会出现在纳米光栅区域中,这都会影响Type II结构相位延迟量的大小,进而对数据的存储精度产生很大影响。Type II型结构是如何产生的,如何

抑制Type II型结构产生过程中的Type I/III/IV等型结构,是当前亟须解决的两个难题。

2020年,Li等<sup>[41]</sup>针对纳米光栅是如何产生的提出了一种远场控制近场击穿的理论(O-FIB)。他们在实验中发现,光学近场的增强效应是形成纳米光栅的关键。单个脉冲只能形成尺寸为20~50 nm的烧蚀坑,但在下一个脉冲的照射下,受限于麦克斯韦方程组的电场连续性边界条件,光场会在垂直于偏振的方向上产生定向拉伸,使原来的圆形结构变成狭缝纳米结构;随着缝隙的拉伸,会产生类似于Slot-waveguide的光场调控,即在纳米狭缝两边形成次级增强结构,从而诱导产生次级纳米烧蚀孔。这两个烧蚀孔会在接下来的脉冲照射下继续上述过程,直到形成稳定的纳米光栅结构。他们进行了一个概念性验证,如图8(a)所示,先用稍高于阈值的激光能量诱导一个纳米小孔,接着降低脉冲能量,并沿着垂直于激光偏振的方向将纳米小孔进行拉伸。该技术可以实现400~50 nm衍射极限的纳米槽的分离。图8(b)是采用自由形式书写的纳米槽图案的双折射照片,不同的颜色代表不同的偏振方向。如果将远场控制近场击穿技术(O-FIB)应用于永久光存储领域,则不仅可以提高加工分辨率,缩小

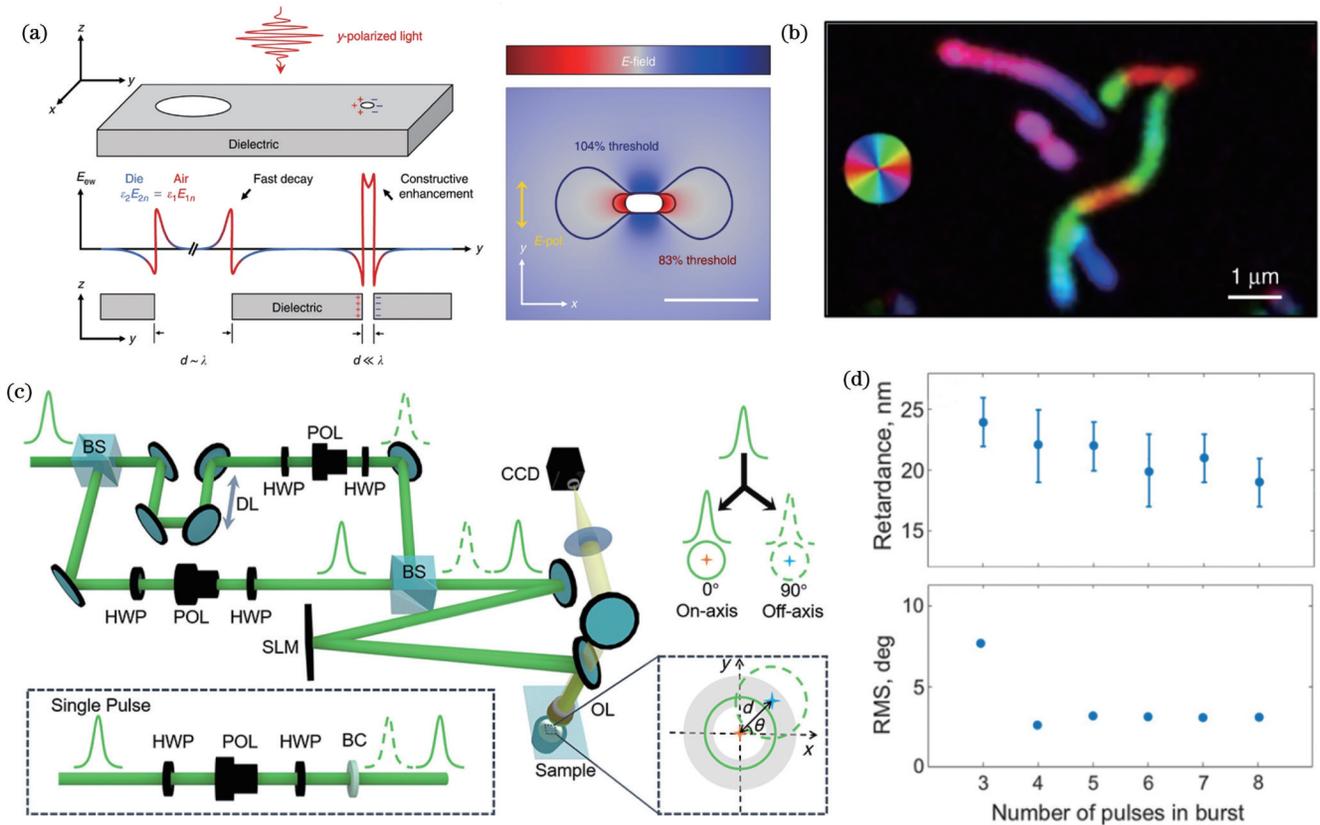


图8 纳米光栅永久光存储所面临的挑战的解决办法。(a)电场强度分布模拟图<sup>[41]</sup>;(b)利用远场控制近场击穿(OFIB)技术以自由形式书写的纳米槽的慢轴定向图(光源波长为546 nm,双折射延迟量为9 nm)<sup>[41]</sup>;(c)皮秒激光时空调控光路图<sup>[92]</sup>;(d)延迟量和脉冲数的关系<sup>[91]</sup>

Fig. 8 Solutions for the challenges which eternal optical storage is facing. (a) Simulations of the electric field intensity distribution<sup>[41]</sup>; (b) slow-axis orientation map of the free-form written nanogrooves by OFIB technology (the retardance at a wavelength of 546 nm is 9 nm)<sup>[41]</sup>; (c) schematic of picosecond laser space-time control optical path<sup>[92]</sup>; (d) relationship between retardance and pulse number<sup>[91]</sup>

体系间的点间距,解决容量问题,还可以降低烧蚀所需的能量。

除了光调制技术之外,还需要考虑材料本身的特性和未来的工业化需求。2018年,Fedotov等<sup>[91]</sup>将高硅酸盐纳米多孔玻璃作为材料,仅利用3个脉冲间隔为98 ns的飞秒激光脉冲诱导了具有均匀双折射效应的结构。同时,利用4个脉冲诱导出了双折射延迟量可达35 nm的结构,如图8(d)所示。相比于熔融二氧化硅,高硅酸盐纳米多孔玻璃的记录速率可以提高30倍。使用成本相对较低的皮秒激光代替飞秒激光也是实现工业化的重要途径。2021年,Yan等<sup>[92]</sup>通过操纵皮秒激光的空间和时间分布,在熔融二氧化硅中生成了各向异性的纳米结构,通过在光路中引入延迟线和空间光调制器(SLM),实现了3 μm的光束位移和高达660 ps的时间延迟,如图8(c)所示。这种方法可以简化光束操作过程,达到目前最快的数据记录速度。此外,这些各向异性纳米结构与激光的偏振无关,因而不再需要控制激光的偏振方向,仅通过操纵皮秒激光的时空特性就可生成具有任意3D方向的倾斜纳米结构。因此,未来可以考虑将偏振角作为新的维度,实现

六维光存储。

## 4 结束语

随着大数据时代的到来,飞秒激光永久光存储作为一种高容量、长寿命冷数据的存储方案,具有很大的发展潜力。光存储技术的基本存储单元是飞秒激光诱导透明硬质材料产生的微结构,因此,若要从根本上提升永久光存储媒介的性能,必须厘清各种结构的形成机制。为此,笔者梳理了近20年来各种飞秒激光诱导微结构形成机制的研究,阐述了纳米光栅双折射特性和永久光存储的原理。同时,针对提高写入速度和存储容量的脉宽调制方法和热调制方法进行了解释,总结了激光在不同种类玻璃中产生的微结构的分类。远场控制近场增强理论指导模型对于突破目前永久光存储的瓶颈具有一定的参考意义。通过时空调制皮秒激光,有望实现六维永久光存储。相信未来会有更多模型帮助人们解释飞秒激光诱导微结构的形成机制,优化纳米光栅的形成条件,提高永久光存储的写入速度和容量,从而加快超快激光永久光存储应用的商业化脚步。

## 参 考 文 献

- [1] Xu D Y. Multi-dimensional optical storage[M]. Singapore: Springer, 2016.
- [2] Trelles O, Prins P, Snir M, et al. Big data, but are we ready?[J]. *Nature Reviews Genetics*, 2011, 12(3): 224.
- [3] Gu M, Li X P, Cao Y Y. Optical storage arrays: a perspective for future big data storage[J]. *Light: Science & Applications*, 2014, 3(5): e177.
- [4] Reinsel D, Gantz J, Rydning D. The digitization of the world from edge to core[EB/OL]. [2023-03-02]. <https://www.seagate.com/files/www-content/our-story/trends/files/idc-seagate-data-age-whitepaper.pdf>.
- [5] Aggarwal N. Google cloud and seagate: transforming hard-disk drive maintenance with predictive ML[EB/OL]. [2023-02-03]. <https://cloud.google.com/blog/products/ai-machine-learning/seagate-and-google-predict-hard-disk-drive-failures-with-ml>.
- [6] Fleischer A S. Cooling our insatiable demand for data[J]. *Science*, 2020, 370(6518): 783-784.
- [7] 开放数据中心委员会. 数据中心算力碳效白皮书[EB/OL]. [2023-04-01]. <https://www.digitalelite.cn/h-nd-5407.html?groupId=-1>.  
Open Data Center Committee. Data center arithmetic carbon efficiency white paper[EB/OL]. [2023-04-01]. <https://www.digitalelite.cn/h-nd-5407.html?groupId=-1>.
- [8] Glezer E N, Mazur E. Ultrafast-laser driven micro-explosions in transparent materials[J]. *Applied Physics Letters*, 1997, 71(7): 882-884.
- [9] Lantz M. Why the future of data storage is (still) magnetic tape[EB/OL]. [2023-03-05]. <https://spectrum.ieee.org/why-the-future-of-data-storage-is-still-magnetic-tape>.
- [10] Gu M, Zhang Q M, Lamon S. Nanomaterials for optical data storage[J]. *Nature Reviews Materials*, 2016, 1(12): 16070.
- [11] Parisini T. Advanced control systems for data storage on magnetic tape: a long-lasting success story[J]. *IEEE Control Systems Magazine*, 2022, 42(4): 8-11.
- [12] 郑晨溪. 光存储技术研究进展[J]. *信息系统工程*, 2009(9): 20-23.  
Zheng C X. Research progress of optical storage technology[J]. *China CIO News*, 2009(9): 20-23.
- [13] Gu M, Li X P. The road to multi-dimensional bit-by-bit optical data storage[J]. *Optics and Photonics News*, 2010, 21(7): 28-33.
- [14] Liu Z W, Lee H, Xiong Y, et al. Far-field optical hyperlens magnifying sub-diffraction-limited objects[J]. *Science*, 2007, 315(5819): 1686.
- [15] van de Nes A S, Braat J M, Pereira S F. High-density optical data storage[J]. *Reports on Progress in Physics*, 2006, 69(8): 2323-2363.
- [16] Parthenopoulos D A, Rentzepis P M. Three-dimensional optical storage memory[J]. *Science*, 1989, 245(4920): 843-845.
- [17] Li X P, Chon J W M, Wu S H, et al. Rewritable polarization-encoded multilayer data storage in 2, 5-dimethyl-4-(p-nitrophenylazo)anisole doped polymer[J]. *Optics Letters*, 2007, 32(3): 277-279.
- [18] Buse K, Adibi A, Psaltis D. Non-volatile holographic storage in doubly doped lithium niobate crystals[J]. *Nature*, 1998, 393(6686): 665-668.
- [19] Shimotsuma Y, Kazansky P G, Qiu J R, et al. Self-organized nanogratings in glass irradiated by ultrashort light pulses[J]. *Physical Review Letters*, 2003, 91(24): 247405.
- [20] Zhang J Y, Gecevičius M, Beresna M, et al. Seemingly unlimited lifetime data storage in nanostructured glass[J]. *Physical Review Letters*, 2014, 112(3): 033901.
- [21] 王琳, 樊华, 李臻曠, 等. 基于飞秒激光诱导双折射效应的胶囊的制备(特邀)[J]. *光子学报*, 2021, 50(6): 0650105.  
Wang L, Fan H, Li Z Z, et al. Fabrication of time capsules by femtosecond laser-induced birefringence (Invited) [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2021, 50(6): 0650105.
- [22] Yan Z, Gao J C, Beresna M, et al. Near-field mediated 40 nm in-volume glass fabrication by femtosecond laser[J]. *Advanced Optical Materials*, 2022, 10(4): 2101676.
- [23] Shimotsuma Y, Sakakura M, Kazansky P G, et al. Ultrafast manipulation of self-assembled form birefringence in glass[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(36): 4039-4043.
- [24] Fedotov S S, Lipatiev A S, Presniakov M Y, et al. Laser-induced cavities with a controllable shape in nanoporous glass[J]. *Optics Letters*, 2020, 45(19): 5424-5427.
- [25] 钟敏霖, 范培迅. 激光纳米制造技术的应用(邀请论文)[J]. *中国激光*, 2011, 38(6): 0601001.  
Zhong M L, Fan P X. Applications of laser nano manufacturing technologies[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2011, 38(6): 0601001.
- [26] Sun H B, Xu Y, Juodkasis S, et al. Arbitrary-lattice photonic crystals created by multiphoton microfabrication[J]. *Optics Letters*, 2001, 26(6): 325-327.
- [27] Zhang Y C, Jiang Q L, Long M Q, et al. Femtosecond laser-induced periodic structures: mechanisms, techniques, and applications[J]. *Opto-Electronic Science*, 2022, 1(6): 220005.
- [28] Gattass R R, Mazur E. Femtosecond laser micromachining in transparent materials[J]. *Nature Photonics*, 2008, 2(4): 219-225.
- [29] Kaiser A, Rethfeld B, Vicanek M, et al. Microscopic processes in dielectrics under irradiation by subpicosecond laser pulses[J]. *Physical Review B*, 2000, 61(17): 11437-11450.
- [30] Sudrie L, Couairon A, Franco M, et al. Femtosecond laser-induced damage and filamentary propagation in fused silica[J]. *Physical Review Letters*, 2002, 89(18): 186601.
- [31] Yablonovitch E, Bloembergen N. Avalanche ionization and the limiting diameter of filaments induced by light pulses in transparent media[J]. *Physical Review Letters*, 1972, 29(14): 907-910.
- [32] Stuart B C, Feit M D, Herman S, et al. Nanosecond-to-femtosecond laser-induced breakdown in dielectrics[J]. *Physical Review B*, 1996, 53(4): 1749-1761.
- [33] Tien A C, Backus S, Kapteyn H, et al. Short-pulse laser damage in transparent materials as a function of pulse duration[J]. *Physical Review Letters*, 1999, 82(19): 3883-3886.
- [34] Gamaly E G. Femtosecond laser-matter interaction: theory, experiments, and applications[M]. New York: Jenny Stanford Publishing, 2011.
- [35] Chichkov B N, Momma C, Nolte S, et al. Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids[J]. *Applied Physics A*, 1996, 63(2): 109-115.
- [36] Barnes W L, Dereux A, Ebbesen T W. Surface plasmon subwavelength optics[J]. *Nature*, 2003, 424(6950): 824-830.
- [37] Huang M, Zhao F L, Cheng Y, et al. Origin of laser-induced near-subwavelength ripples: interference between surface plasmons and incident laser[J]. *ACS Nano*, 2009, 3(12): 4062-4070.
- [38] Schiffrin A, Paasch-Colberg T, Karpowicz N, et al. Optical-field-induced current in dielectrics[J]. *Nature*, 2013, 493(7430): 70-74.
- [39] Sokolowski-Tinten K, von der Linde D. Generation of dense electron-hole plasmas in silicon[J]. *Physical Review B*, 2000, 61(4): 2643-2650.
- [40] Bellouard Y, Champion A, McMillen B, et al. Stress-state manipulation in fused silica via femtosecond laser irradiation[J]. *Optica*, 2016, 3(12): 1285-1293.
- [41] Li Z Z, Wang L, Fan H A, et al. O-FIB: far-field-induced near-field breakdown for direct nanowriting in an atmospheric environment[J]. *Light: Science & Applications*, 2020, 9: 41.
- [42] Streltsov A M, Borrelli N F. Fabrication and analysis of a directional coupler written in glass by nanojoule femtosecond laser pulses[J]. *Optics Letters*, 2001, 26(1): 42-43.
- [43] Shah L, Arai A Y, Eaton S M, et al. Waveguide writing in fused silica with a femtosecond fiber laser at 522 nm and 1 MHz repetition rate[J]. *Optics Express*, 2005, 13(6): 1999-2006.
- [44] Nolte S, Will M, Burghoff J, et al. Ultrafast laser processing: new options for three-dimensional photonic structures[J]. *Journal of*

- Modern Optics, 2004, 51(16/17/18): 2533-2542.
- [45] Watanabe W, Asano T, Yamada K, et al. Wavelength division with three-dimensional couplers fabricated by filamentation of femtosecond laser pulses[J]. Optics Letters, 2003, 28(24): 2491-2493.
- [46] Salimnia A, Nguyen N T, Nadeau M C, et al. Writing optical waveguides in fused silica using 1 kHz femtosecond infrared pulses [J]. Journal of Applied Physics, 2003, 93(7): 3724-3728.
- [47] Chan J W, Huser T R, Risbud S H, et al. Waveguide fabrication in phosphate glasses using femtosecond laser pulses[J]. Applied Physics Letters, 2003, 82(15): 2371-2373.
- [48] Miura K, Qiu J R, Inouye H, et al. Photowritten optical waveguides in various glasses with ultrashort pulse laser[J]. Applied Physics Letters, 1997, 71(23): 3329-3331.
- [49] Stoian R, D'Amico C, Bhuyan M K, et al. Ultrafast laser photoinscription of large-mode-area waveguiding structures in bulk dielectrics[J]. Optics & Laser Technology, 2016, 80: 98-103.
- [50] Richter S, Heinrich M, Döring S, et al. Formation of femtosecond laser-induced nanogratings at high repetition rates[J]. Applied Physics A, 2011, 104(2): 503-507.
- [51] Davis K M, Miura K, Sugimoto N, et al. Writing waveguides in glass with a femtosecond laser[J]. Optics Letters, 1996, 21(21): 1729-1731.
- [52] Shimizu M, Sakakura M, Kanehira S, et al. Formation mechanism of element distribution in glass under femtosecond laser irradiation[J]. Optics Letters, 2011, 36(11): 2161-2163.
- [53] Lei Y H, Wang H J, Skuja L, et al. Ultrafast laser writing in different types of silica glass[J]. Laser & Photonics Reviews, 2023, 17(7): 2200978.
- [54] Streltsov A M, Borrelli N F. Study of femtosecond-laser-written waveguides in glasses[J]. Journal of the Optical Society of America B, 2002, 19(10): 2496-2504.
- [55] Shelby J E. Introduction to glass science and technology[M]. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1997.
- [56] Schaffer C B, García J F, Mazur E. Bulk heating of transparent materials using a high-repetition-rate femtosecond laser[J]. Applied Physics A, 2003, 76(3): 351-354.
- [57] Stankevič V, Karosas J, Račiukaitis G, et al. Investigation of the modifications properties in fused silica by the deep-focused femtosecond pulses[J]. Optics Express, 2023, 31(3): 4482-4496.
- [58] Taylor R, Hnatovsky C, Simova E. Applications of femtosecond laser induced self-organized planar nanocracks inside fused silica glass[J]. Laser & Photonics Review, 2008, 2(1/2): 26-46.
- [59] Yu J P, Xu J, Dong Q N, et al. Low-loss optofluidic waveguides in fused silica enabled by spatially shaped femtosecond laser assisted etching combined with carbon dioxide laser irradiation[J]. Optics & Laser Technology, 2023, 158: 108889.
- [60] Della Valle G, Osellame R, Laporta P. Micromachining of photonic devices by femtosecond laser pulses[J]. Journal of Optics A: Pure and Applied Optics, 2009, 11(1): 013001.
- [61] Mikutis M, Kudrius T, Šlekys G, et al. High 90% efficiency Bragg gratings formed in fused silica by femtosecond Gauss-Bessel laser beams[J]. Optical Materials Express, 2013, 3(11): 1862-1871.
- [62] Dhomkar S, Henshaw J, Jayakumar H, et al. Long-term data storage in diamond[J]. Science Advances, 2016, 2(10): e1600911.
- [63] Juodkazis S, Nishimura K. Laser-induced microexplosion confined in the bulk of a sapphire crystal: evidence of multimegabar pressures [J]. Physical Review Letters, 2006, 96(16): 166101.
- [64] Stankevič V, Račiukaitis G, Bragheri F, et al. Laser printed nanogratings: orientation and period peculiarities[J]. Scientific Reports, 2017, 7: 39989.
- [65] Rapp L. Laser applications in microelectronic and optoelectronic manufacturing (LAMOM) XVIII[EB/OL]. [2023-02-01]. <https://spie.org/PWL/conferencedetails/lamom?SSO=1>.
- [66] Buividas R, Gervinskas G, Tadich A, et al. Phase transformation in laser-induced micro-explosion in olivine (Fe, Mg)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>[J]. Advanced Engineering Materials, 2014, 16(6): 767-773.
- [67] Vaillonis A, Gamaly E G, Mizeikis V, et al. Evidence of superdense aluminium synthesized by ultrafast microexplosion[J]. Nature Communications, 2011, 2: 445.
- [68] Rapp L, Haberl B, Pickard C J, et al. Experimental evidence of new tetragonal polymorphs of silicon formed through ultrafast laser-induced confined microexplosion[J]. Nature Communications, 2015, 6: 7555.
- [69] Smillie L A, Niihori M, Rapp L, et al. Exotic silicon phases synthesized through ultrashort laser-induced microexplosion: characterization with Raman microspectroscopy[J]. Physical Review Materials, 2020, 4(9): 093803.
- [70] Juodkazis S, Kondo T, Mizeikis V, et al. Microfabrication of three-dimensional structures in polymer and glass by femtosecond pulses[EB/OL]. (2002-05-09)[2023-02-03]. <https://arxiv.org/abs/physics/0205025>.
- [71] Zhou G Y, Gu M. Direct optical fabrication of three-dimensional photonic crystals in a high refractive index LiNbO<sub>3</sub> crystal[J]. Optics Letters, 2006, 31(18): 2783-2785.
- [72] Zhou G Y, Gu M. Photonic band gaps and planar cavity of two-dimensional eightfold symmetric void-channel photonic quasicrystals[J]. Applied Physics Letters, 2007, 90(20): 201111.
- [73] Glezer E N, Milosavljevic M, Huang L, et al. Three-dimensional optical storage inside transparent materials[J]. Optics Letters, 1996, 21(24): 2023-2025.
- [74] HITACHI[EB/OL]. [2023-02-03]. [https://social-nnovation.hitachi/en/case\\_studies/rd\\_silica\\_glass/](https://social-nnovation.hitachi/en/case_studies/rd_silica_glass/).
- [75] Kazansky P G, Inouye H, Mitsuyu T, et al. Anomalous anisotropic light scattering in Ge-doped silica glass[J]. Physical Review Letters, 1999, 82(10): 2199-2202.
- [76] Bhardwaj V R, Simova E, Rajeev P P, et al. Optically produced arrays of planar nanostructures inside fused silica[J]. Physical Review Letters, 2006, 96(5): 057404.
- [77] Rajeev P P, Gertsvolf M, Hnatovsky C, et al. Transient nanoplasmonics inside dielectrics[J]. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 2007, 40(11): S273-S282.
- [78] Liao Y, Ni J L, Qiao L L, et al. High-fidelity visualization of formation of volume nanogratings in porous glass by femtosecond laser irradiation[J]. Optica, 2015, 2(4): 329-334.
- [79] Richter S, Heinrich M, Döring S, et al. Nanogratings in fused silica: formation, control, and applications[J]. Journal of Laser Applications, 2012, 24(4): 042008.
- [80] Dai Y, Wu G R, Lin X A, et al. Femtosecond laser induced rotated 3D self-organized nanograting in fused silica[J]. Optics Express, 2012, 20(16): 18072-18078.
- [81] Rudenko A, Colombier J P, Höhm S, et al. Spontaneous periodic ordering on the surface and in the bulk of dielectrics irradiated by ultrafast laser: a shared electromagnetic origin[J]. Scientific Reports, 2017, 7: 12306.
- [82] Liao Y, Pan W J, Cui Y, et al. Formation of in-volume nanogratings with sub-100-nm periods in glass by femtosecond laser irradiation[J]. Optics Letters, 2015, 40(15): 3623-3626.
- [83] Xu S A, Fan H A, Li Z Z, et al. Ultrafast laser-inscribed nanogratings in sapphire for geometric phase elements[J]. Optics Letters, 2021, 46(3): 536-539.
- [84] Taylor R S, Hnatovsky C, Simova E, et al. Femtosecond laser erasing and rewriting of self-organized planar nanocracks in fused silica glass[J]. Optics Letters, 2007, 32(19): 2888-2890.
- [85] Kazansky P G, Zhang J, Gecevičius M, et al. Recent advances in ultrafast laser nanostructuring: S-waveplate and eternal data storage [C] // 2014 Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO) - Laser Science to Photonic Applications, San Jose, CA, USA, 2014:1-2.
- [86] Lei Y H, Sakakura M, Wang L, et al. High speed ultrafast laser anisotropic nanostructuring by energy deposition control via near-field enhancement[J]. Optica, 2021, 8(11): 1365-1371.
- [87] Lei Y H, Wang H J, Shayeganrad G, et al. Ultrafast laser nanostructuring in transparent materials for beam shaping and data

- storage[J]. *Optical Materials Express*, 2022, 12(9): 3327-3355.
- [88] Sakakura M, Lei Y H, Wang L, et al. Ultralow-loss geometric phase and polarization shaping by ultrafast laser writing in silica glass[J]. *Light: Science & Applications*, 2020, 9: 15.
- [89] Wang H J, Lei Y H, Wang L, et al. 100-layer error-free 5D optical data storage by ultrafast laser nanostructuring in glass[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2022, 16(4): 2100563.
- [90] Zhang Z Y, Liu Z C, Wu D Z. Prediction of melt pool temperature in directed energy deposition using machine learning[J]. *Additive Manufacturing*, 2021, 37: 101692.
- [91] Fedotov S S, Okhrimchuk A G, Lipatiev A S, et al. 3-bit writing of information in nanoporous glass by a single sub-microsecond burst of femtosecond pulses[J]. *Optics Letters*, 2018, 43(4): 851-854.
- [92] Yan Z, Li P Y, Gao J C, et al. Anisotropic nanostructure generated by a spatial-temporal manipulated picosecond pulse for multidimensional optical data storage[J]. *Optics Letters*, 2021, 46(21): 5485-5488.

## Interaction Between Ultrafast Laser and Transparent Hard Materials: from Phase Change Mechanism to Eternal Optical Data Storage

Liu Ziting<sup>1</sup>, Yuan Yiming<sup>2</sup>, Li Ziyue<sup>1</sup>, Gong Wei<sup>1</sup>, Zhang Xu<sup>1</sup>, Zhao Xinjing<sup>1</sup>, Wang Yi<sup>3</sup>,  
Li Zhenze<sup>1</sup>, Wang Lei<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>*College of Electronic Science & Engineering, State Key Lab Integrated Optoelectronics, Jilin University, Changchun 130012, Jilin, China;*

<sup>2</sup>*College of Physics, Jilin University, Changchun 130012, Jilin, China;*

<sup>3</sup>*Department of Precision Instrument, State Key Lab Precision Measurement Technology & Instruments, Tsinghua University, Beijing 100084, China*

### Abstract

**Significance** Since the beginning of the 21st century, with the rise of the internet, artificial intelligence, cloud computing, and cloud storage, the amount of data generated has grown exponentially, thus leading to a sharp increase in the demand for data storage. According to the International Data Corporation (IDC), by 2025, the world is expected to produce a total of 175 ZB (1 ZB=10<sup>12</sup> GB) of data, of which approximately 10%–15% is expected to eventually evolve into cold data, which does not require frequent access but needs to be stored for a long time. Such data include the National Archives Center data, human civilization events, and scientific achievements.

Cold data can be stored in several ways, including in mechanical hard drives, solid-state drives, and tape storage. Among these, magnetic storage has problems, such as vulnerability to damage and high environmental requirements. In comparison, optical storage technology is durable, lighter, more energy-efficient, and has lower environmental requirements. Optical disk storage uses lasers to modify and engrave 0 and 1 on the surface of photosensitive materials to achieve storage. However, further reducing the point size of optical storage is challenging owing to the diffraction limit; consequently, increasing the capacity of optical disks is challenging.

A possible solution for increasing the storage capacity and reducing the refresh rate involves shifting from 2D storage to 3D storage, and from organic storage to inorganic optical storage. Femtosecond laser optical storage, which uses ultrafast lasers with extremely high peak powers to store data inside hard materials such as glass, sapphire, and diamond, has become a potential solution. Since 2003, several research institutions, including Kyoto University in Japan; the University of Southampton in the UK; and Tsinghua University, Huazhong University of Science and Technology, and Jilin University in China have introduced five-dimensional optical storage technology. Hitachi and Microsoft Research in Cambridge have also introduced unique ultrafast laser optical storage solutions.

However, femtosecond laser-based optical storage cannot meet industrial demands in terms of writing speed and storage capacity because of the complexity of the ultrafast action mechanism. Different powers, pulse numbers, and pulse widths produce different types of phase changes, thus affecting the optical properties of storage units and resulting in complex refractive index changes in the spatial distributions and birefringence properties. This correspondingly requires dozens or even hundreds of pulses, with pulse energies of tens to hundreds of nanojoules. Additionally, it prohibits both further reduction in the point spacing and interlayer spacing for high-density storage, and efficient processing through beam splitting with limited ultrafast laser energy, thus increasing the difficulty of industrialization. A study on the formation mechanism can offer ideas for accelerating the introduction of nanograting. Therefore, the formation mechanisms of the laser-induced modifications must be summarized.

**Progress** Herein, we reviewed nearly 20 years of ultrafast mechanisms of interaction between lasers and transparent hard materials. First, we analyzed the physical process of the interaction between the femtosecond laser and transparent hard materials on a timescale. To specify the interaction between the femtosecond laser and transparent materials, the modification process and influencing factors induced by the femtosecond laser were investigated in detail. Based on the different types of structures induced by the femtosecond laser, the structures were divided into positive refractive index changes (Type I), negative refractive index changes (Type II), and scattering-based modification types (Types III and IV). The formation mechanism and applications of each modified structure were

discussed, and the application of nanogratings to 5D optical storage, including the principles, progress, and prospects, was explained in detail.

However, some problems remain in optical data storage based on nanogratings, such as low storage capacity and slow data-writing speed, must be overcome. To compensate for the deficiencies of this technology, new types of structures, namely Types X and S, were proposed herein. Type X nanopores are randomly distributed and generated by laser pulse width modulation, and are transient states between Types I and II. These structures have very high transmittance, which is key for improving the storage capacity. Type S is an anisotropic nanolamella-like structure produced by fast pulse energy modulation, which can minimize unnecessary thermal effects caused by femtosecond pulses. These structures can improve the data writing speed.

Finally, we presented the challenges of 5D eternal optical storage as well as feasible solutions. Combined with the theory of far-field-induced near-field breakdown, the development of new materials is a promising research direction.

**Conclusions and Prospects** Eternal optical storage is a feasible solution for the demands of the big data era. However, the capacity and the writing speed both limit the practical use of this technology. Many researchers are attempting to overcome these problems and have made progress. We believe that external optical storage will be practical in the future.

**Key words** laser technique; eternal optical storage; ultrafast laser processing; the interaction between laser and materials; phase change