

激光与光电子学进展

超快激光制备硫系玻璃表面周期性纳米结构

于潇涵^{1,2}, 亓东锋^{1*}, 周文举³, 陈梦霞³, 沈祥³, 戴世勋³, 郑宏宇^{1**}

¹山东理工大学机械工程学院, 山东 淄博 255000;

²中国科学院上海光学精密机械研究所强场激光物理国家重点实验室, 上海 201800;

³宁波大学红外材料及器件实验室, 浙江 宁波 315211

摘要 硫系玻璃作为一种特殊的红外光学玻璃,在中红外波段光子器件领域应用中展现出巨大的优势。激光诱导周期性表面结构,其周期接近或小于入射激光波长,在红外微纳光学器件领域具有广阔的应用前景。首先,分别采用单点及激光直写两种加工方式系统地研究了飞秒激光在 As_2S_3 玻璃上诱导周期性结构随脉冲数量的演化过程。其次,对低脉冲数量及高脉冲数量下所形成的两种不同的周期性结构(低空间频率周期性结构及高空间频率周期性结构)的形成机制进行了系统地分析。最后,通过采用飞秒激光直写技术在 As_2S_3 玻璃表面制备出了大面积的周期性结构,并对该周期性结构的颜色特性进行了测试和探究。

关键词 飞秒激光; 硫系玻璃; As_2S_3 ; 周期性结构

中图分类号 TN249

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP202259.1516019

Fabrication of Periodic Nanostructures on the Surface of Chalcogenide Glass using Ultrafast Laser

Yu Xiaohan^{1,2}, Qi Dongfeng^{1*}, Zhou Wenju³, Chen Mengxia³, Shen Xiang³, Dai Shixun³, Zheng Hongyu^{1**}

¹School of Mechanical Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255000, Shandong, China;

²State Key Laboratory of High Field Laser Physics, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China;

³Laboratory of Infrared Materials and Devices, Ningbo University, Ningbo 315211, Zhejiang, China

Abstract As a special infrared optical glass, chalcogenide glass shows great advantages in the application of photonic devices in the mid-infrared band. Laser-induced periodic surface structures, whose periods are close to or less than the incident laser wavelength, have broad application prospects in fabricating micro-optical infrared devices that exceed the diffraction limit. This study investigates the evolution process of the periodic structure induced by femtosecond laser on As_2S_3 glass with a pulse number using two processing methods, single point and laser direct writing. First, the formation mechanism of two different periodic structures (low and high spatial frequencies) formed under low and high pulse numbers was analyzed. Then, a large-area periodic structure was fabricated on the surface of As_2S_3 glass using femtosecond laser direct writing technology, and the optical color properties of the periodic structure were tested and explored.

Key words femtosecond laser; chalcogenide glass; As_2S_3 ; periodic structures

1 引言

硫系玻璃材料具有优异的红外透过特性、高折射率、超高光学非线性、较低的声子能量和良好的光诱导效应等特性^[1-4],使之在红外光学器件、全光网络设备、

近红外传感器以及光波导等领域都有着巨大的应用前景^[5-7]。近年来,随着现代科技的蓬勃发展,光电子器件向着结构小型化、模块集成化、功能多元化及性能稳定化的多功能器件的方向发展,从而对精密加工技术提出了更高的要求。目前,主要的微纳工艺技术有电

收稿日期: 2022-04-26; 修回日期: 2022-05-05; 录用日期: 2022-06-20

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFE0199100)、山东省自然科学基金面上项目(ZR2021MF030)、浙江省自然科学基金面上项目(LY21F050002)

通信作者: *qidongfeng@sdut.edu.cn; **zhenghongyu@sdut.edu.cn

子束曝光^[8]、光学曝光^[9]、刻蚀技术^[10-11]、纳米压印^[12]和激光加工技术^[13-14]。其中,飞秒激光加工技术凭借其灵活的三维加工方式和能够在透明材料内进行加工的能力有效地弥补了常规微纳处理方法的缺陷,引起了广泛的研究热潮^[15-17]。

此外,利用飞秒激光加工硫系玻璃,能够产生许多独特的物理现象和应用,如飞秒激光诱导周期性表面结构(LIPSS)^[18-22]。LIPSS在激光与物质的相互作用领域是一个非常普遍的现象,能够在许多材料上产生,包括金属、半导体、电介质。这种结构对材料的光学性质和机械性能有明显的调控作用,在结构色、超疏水、拉曼增强等领域有着广泛的应用前景,目前已成为微纳研究领域中的热点之一。然而,相比于其他材料,在硫系玻璃上诱导这种亚波长的周期性结构还没有引起足够的关注。首先,为了获得理想的亚波长周期性结构,深入了解其演化过程至关重要。LIPSS主要被分为两种类型,包括低空间频率LIPSS(LSFL, $\Delta_{LSFL} \approx \lambda$)和高空间频率LIPSS(HSFL, $\Delta_{HSFL} \ll \lambda$)。LSFL目前被广泛接受的形成机制是入射波与表面等离激元(SPP)相互干涉的结果^[23-24]。但HSFL的形成机制仍存在疑问,到目前为止,国内外学者们已经提出了几种HSFL的形成机制,如自组织、二次谐波产生、库仑爆炸效应等^[23,25],但这些理论往往只能适用于某种特定的材料,而硫系材料上HSFL的形成理论仍然缺失。另一方面,在实际光电子器件的应用中往往需要对材料进行大面积的加工,激光直写技术为此提供了一种重要的技术手段,研究激光直写过程中LIPSS的形成过程对硫系材料微纳周期性结构的实际性应用具有重要的推进意义。

综上所述,本文首先研究了飞秒激光在 As_2S_3 玻璃上诱导周期性结构的形貌学演化过程,对比了不同能量密度及不同脉冲数量对周期性结构的影响,并对 As_2S_3 玻璃表面产生的两种类型的周期性结构进行了系统地解释。然后,基于飞秒激光直写技术在 As_2S_3 玻璃表面制备了大面积的周期性结构,研究了相邻激光脉冲的叠加作用对LIPSS的影响。最后,对其表面周期性结构的颜色效应进行了探究。本文对硫系玻璃的表面改性和可控性微纳结构的制备做了充足的理论和实验探究,提供了大量依据,同时也为推动硫系微光电子器件的发展和应用提供了思路。

2 实验方法与结果

2.1 飞秒激光诱导 As_2S_3 玻璃LIPSS的形貌学演变规律

实验采用的飞秒激光加工装置如图1所示。激光器为美国相干公司生产的钛宝石飞秒激光放大器系统,其中心波长为800 nm,频率1 kHz,脉宽130 fs。激光器发射出的飞秒激光依次经过快门、半波片、偏振分束镜(BS)、物镜(2.5×)等光学器件后聚焦到 As_2S_3

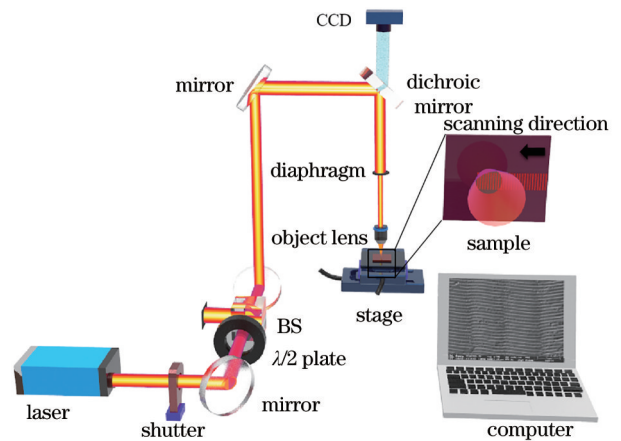


图1 飞秒激光直写加工系统

Fig. 1 Femtosecond laser direct writing system

玻璃样品表面,其中,快门用来控制激光脉冲通过的数量,半波片和偏振分束镜组合使用用来控制激光的功率。 As_2S_3 玻璃样品放置在一个电动三维位移台上,该位移台通过计算机控制软件可实现 x 、 y 、 z 轴方向的自由运动。

根据前人的研究经验可知,飞秒激光在材料上诱导周期性结构的形成条件为近激光烧蚀阈值且需要多个激光脉冲的叠加作用。因此我们在近烧蚀阈值(7.19 mJ/cm^2)条件下,选取了三组不同能量密度(5.16 mJ/cm^2 , 6.20 mJ/cm^2 , 8.26 mJ/cm^2)进行实验,并系统地研究了LIPSS随着脉冲数增加($N=5, 10, 20, 50, 100$),其表面发生的形貌演变过程,实验结果扫描电镜(SEM)图像如图2所示。从图2可以看出,当能量密度为 5.16 mJ/cm^2 [图2(k)~(o)]时,前5个脉冲辐照到材料表面后,没有产生任何形貌变化。随着脉冲数量的增加($N=10$),可以明显观察到激光辐照区域出现了一些与激光偏振方向垂直的低空间频率周期性结构(LSFL,其条纹周期平均值为693 nm)。随着脉冲数量继续增加到20个,诱导出的条纹结构变得更加明显,且结构区域有所扩大。当脉冲数 $N=50$ 时,激光辐照区域从陨坑外围分层次的向内凹陷,形成一些层状结构,这些层状结构的周期约为230 nm,其方向与激光的偏振方向垂直。当 $N=100$ 时,激光辐照区域整体呈现出一个倒锥形结构,且随着中心区域向内凹陷,由于层状结构的断裂,逐渐演化为与激光偏振方向垂直的纳米柱状结构。

能量密度为 6.20 mJ/cm^2 的表面周期性结构演化过程略有不同,如图2(f)~(j)所示。在脉冲数量 $N=5$ 时,激光辐照区域即产生了明显的周期性结构,除了有垂直于激光偏振方向的LSFL(694 nm)产生之外,还有与激光偏振方向平行的高空间频率周期性结构(其周期约为255 nm)产生。脉冲数 $N=10$ 的实验结果与此类似,只是周期性结构范围有所增加,同时与激光偏振平行的HSFL更加明显。当 $N=20$ 时,从激光

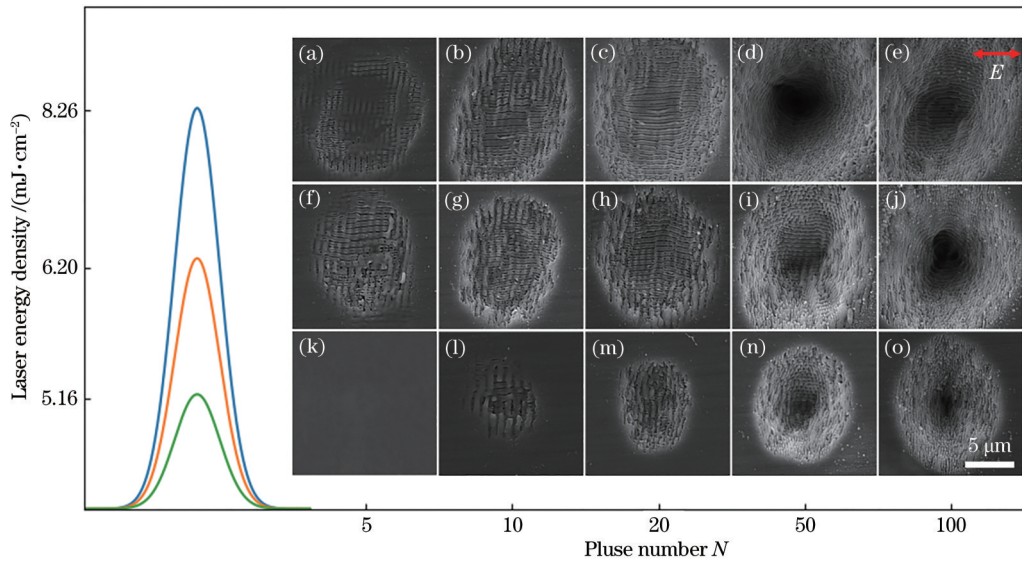


图 2 不同激光能量密度和脉冲数量下的 SEM 图像

Fig. 2 SEM images of different laser energy densities and pulse numbers

辐照区域可以明显看到,与激光偏振平行的 HSFL 占据了主导状态,而与激光偏振方向垂直的波纹结构逐渐消失,此时周期性结构的外围开始出现一些层状结构,表明激光辐照区域向内凹陷。当 N 增加到 50 和 100 时,激光辐照区域层状结构范围扩大,凹陷程度加深,与激光偏振方向平行的周期性结构范围又逐渐缩减。

能量密度 (8.26 mJ/cm^2) 大于 As_2S_3 玻璃的烧蚀阈值时的演化过程与之类似,如图 2(a)~(e) 所示。区别在于 LIPSS 的形成区域范围更广,同时形成所需的脉冲数量更少。由此可以推断,飞秒激光在 As_2S_3 玻璃上诱导出的周期性结构随脉冲数量的演变主要分为两种类型,包括低脉冲数量下占主导形态的与激光偏振方向垂直的 LSFL 以及较多脉冲数量下占主导形态的 HSFL。此外,在较高的脉冲数量 ($N=50, 100$) 下,激光辐照后的边缘区域出现许多周期性排列的层状结构及纳米柱状结构,这些结构的形成主要是脉冲数量过多限坑向内凹陷所致,在后文中不再予以考虑。

2.2 LSFL 和 HSFL 的形成机理研究

超快激光诱导周期性结构自出现以来其形成机理便引起了广泛的研究,目前主流的 LSFL 的形成理论是激光辐照到材料上产生的表面等离子激元与随后的激光脉冲发生干涉,并引起激光能量在材料表面的周期性分布所致。由于自由电子向晶格的能量转移,形成低空间频率周期性结构。其中,表面等离子激元的波长描述为

$$\lambda_s = \lambda \left(\frac{\epsilon'_s + \epsilon_d}{\epsilon'_s \epsilon_d} \right)^{1/2}, \quad (1)$$

式中: ϵ_d 是空气的介电常数 ($\epsilon_d \approx 1$); 此时 LSFL 的周期可以定义为 $\Delta = \lambda / ((\lambda/\lambda_s) \pm \sin \theta)$ [26-28], λ 是入射激

光的波长, θ 为激光入射角度。在正入射情况下 $\theta = 0^\circ$, 则有 $\Delta = \lambda_{\text{SPP}}$, 即 LSFL 的周期与表面等离子体波的波长相等。由于 LSFL 是入射激光作用到材料表面时激发的 SPP 与入射激光的干涉导致的, 所产生的 SPP 只以横磁 (TM) 模式存在, 其传播方向与激光的偏振方向平行, SPP 的传播以激发点为中心向外辐射, 在与光偏振垂直的方向没有偏振分量的存在, 因此不会形成 SPP, 能量也就不会在这个方向上周期性分布, 所形成的周期结构的波矢平行于激光偏振方向, 即周期性结构垂直于激光偏振方向。因此, 通过改变入射激光的偏振方向能够调控材料表面周期结构的方向。

而与激光偏振方向平行的 HSFL 到目前位置仍没有统一的解释, 这主要归因于不同的材料往往出现不同形貌、不同方向的 HSFL。为了深入了解 As_2S_3 玻璃材料上 HSFL 的形成机理, 利用数值模拟软件时域有限差分算法 (FDTD) 对其电场分布进行建模仿真, 图 3(a) 为低脉冲数量下已经形成的 LSFL, 其波纹的长度 l 、宽度 w 、高度 h 及沟槽的宽度 d 分别设置为 $4 \mu\text{m}$ 、 $0.4 \mu\text{m}$ 、 $0.16 \mu\text{m}$ 及 $0.3 \mu\text{m}$ 。从图 3(b) FDTD 仿真结果可以看出, 初始形成的 LSFL 会对随后的入射光场产生调制作用, 光场周期性地局域在沟槽内, 并且其排列方向与激光偏振方向平行。因此, 可以推断, 初始形成的 LSFL 在后续脉冲的辐照下, 在平行于激光偏振的方向上产生了分裂现象, 形成了 HSFL。最初分裂仅仅发生在沟槽的底部, 但随着脉冲数量的增加, 聚集在沟槽底部的光场逐渐向两边的波峰上延伸, 从而导致 LSFL 在平行于偏振方向上完全分裂, 底部的平行于偏振方向的 HSFL 逐渐成为主导形态, 而先存在的 LSFL 逐渐消失。

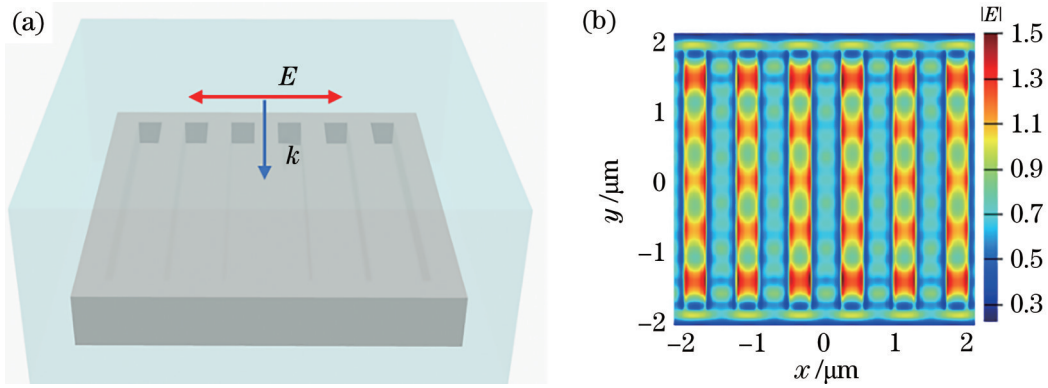


图 3 仿真结果。(a)初始形成的LSFL结构示意图;(b)材料表面的电场分布图

Fig. 3 Simulation results. (a) Schematic of initially formed LSFL structure; (b) electric field distribution on the material surface

2.3 飞秒激光直写大面积 LIPSS 结构

周期性结构在实际的光电子器件应用中往往需要进行大面积均匀统一的制备,而飞秒激光直写技术为此提供了一种快速有效的方式,因此,研究激光直写过程中 LIPSS 的形成对制备可控的纳米结构具有重要的意义。首先,本文研究不同激光扫描速度对亚波长周期性结构形成的影响。但由于 LIPSS 结构的形成受到激光光斑的大小以及光斑重叠率的影响,仅考虑激光直写扫描速度难以直观地反映出 LIPSS 结构的形成过程。因此,将激光扫描速度与激光能量密度的关系转变为激光脉冲重叠率与激光能量密度的关系,转换公式为

$$\varphi_{\text{pulse}} = \left(1 - \frac{v_0}{\omega f_p}\right) \times 100, \quad (2)$$

式中: φ_{pulse} 代表激光脉冲的重叠率; f_p 为重复频率; v_0 是扫描速度; ω 是光束直径,通过线性拟合法计算出结果为 $19.15 \mu\text{m}$ 。实验中,在 As_2S_3 材料烧蚀阈值之上选取 3 组不同的能量密度 ($8.03 \text{ mJ}/\text{cm}^2$, $9.59 \text{ mJ}/\text{cm}^2$, $18.11 \text{ mJ}/\text{cm}^2$),并分析其分别在不同激光脉冲重叠率下的周期性结构演化过程,实验结果如图 4 所示。从图 4 可以看出,当能量密度略高于材料烧蚀阈值

($8.03 \text{ mJ}/\text{cm}^2$),且重叠率为 0% 时,材料表面出现一个圆形的改性区域,区域中并没有周期性结构产生。随着重叠率的增加(47%),周期性条纹结构开始逐渐显现,但并没有生成连续的周期性结构,而是形成于激光辐照光斑的重叠区域。当重叠率为 63% 时,周期性结构出现在激光辐照的外围区域,整体呈现出环形分布。当重叠率增加到 74%~79% 时,在激光改性区域中出现连续的周期性条纹结构,此时形成的周期性结构已经非常规整。在激光能量密度较高($9.59 \text{ mJ}/\text{cm}^2$)时,趋势大体与此相似,与前面相比,激光脉冲辐照下形成的凹坑较深。而当重叠率为 63% 时,周期性条纹结构已大体显现,但显然此时的周期性结构并不均匀,在光斑外围重叠区域程度较深,光斑中心区域程度较浅。在重叠率为 74%~79% 时,形成了均匀的周期性结构。如果激光能量密度远远高于材料烧蚀阈值 ($18.11 \text{ mJ}/\text{cm}^2$),则在低重叠率照射后不存在周期性结构,该区域中的材料被去除并形成一个烧蚀坑。在重叠率为 63% 时,也可以清楚地看出相邻烧蚀坑之间的压印痕迹,并且不出现亚波长波纹结构。而在较高重叠率(79%)的情况下,亚波长周期性结构开始出现,但仅出现在上下边缘区域。

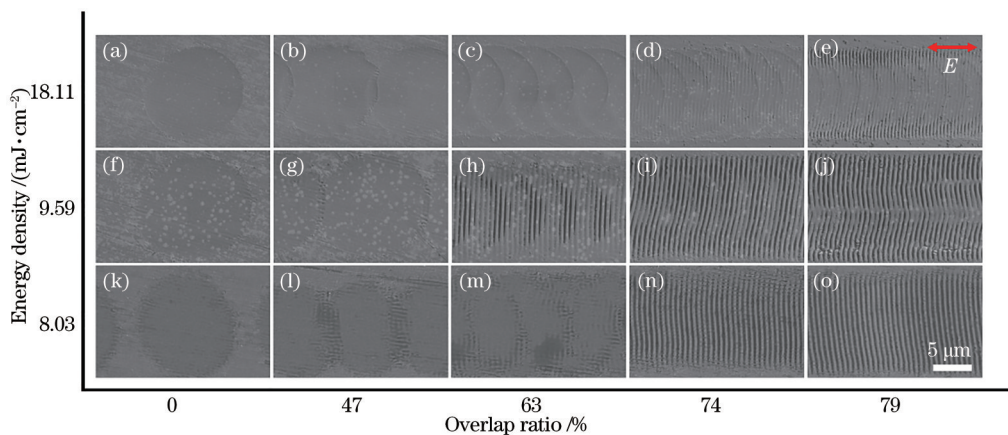


图 4 在不同重叠率及不同能量密度下,激光直写 As_2S_3 表面诱导 LSFL 的演化过程

Fig. 4 Evolution of laser direct writing induce LSFL on the surface of As_2S_3 with different overlap ratios and different energy densities

从以上分析可以看出,飞秒激光直写诱导周期性结构的演变过程与脉冲重叠率有着密切的联系。具有环形分布的周期性结构会优先在脉冲重叠区域处形成,并且随着能量密度的增加变得更为明显。这表明周期性结构的形成区域与激光光斑的强度分布密切相关,过低或过高的激光能量都不会导致周期性结构的形成。为便于分析,本文将上述实验现象转化为示意图,图 5(a)为两个具有适当且相同的能量密度的激光脉冲(红色和黑色实线圆环)所产生的亚波长周期结构分布。这两个脉冲的重叠区域可被划分为具有环形分布(图 5 蓝色阴影区域)的 LSFL 区域和中心

烧蚀区域(位于改性区域中心)。LSFL 的变化范围主要受两个因素的影响。首先,在较高的激光能量密度下,第一个脉冲产生的表面等离子体浓度增加,增强了第二个激光脉冲与表面等离子体波之间的干涉作用,进而导致 LSFL 的形成。其次,在较高的激光能量密度下,烧蚀区域的范围扩大,从而减小了 LSFL 的环形面积。这两种机制之间的竞争导致了波纹结构的面积随着激光能量的增加而扩大,随后又逐渐消失。而在较高的激光能量密度下,由于光斑中心的脉冲能量过强,周期性结构只能出现在激光直写后的上下边缘区域。

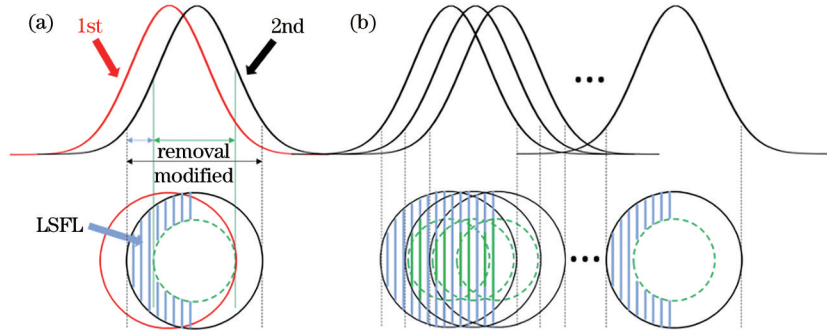


图 5 LSFL 形成过程示意图。(a)相邻两个激光脉冲直写 LSFL 的形成区域;(b)多个激光脉冲形成的 LSFL 结构图

Fig. 5 Schematic diagram of the formation process of LSFL. (a) Formation region of two adjacent laser pulses directly writing LSFL; (b) LSFL structure formed by multiple laser pulses

2.4 飞秒激光直写制备 As_2S_3 玻璃 LIPSS 的应用

飞秒激光加工表面微纳结构在超疏水、拉曼增强、结构色等领域有着潜在的应用前景。本文主要研究了飞秒激光在 As_2S_3 玻璃上诱导出的 LSFL 结构的一些反射、透射等光学特性。图 6 为飞秒激光在 2.5 倍物镜聚集下通过大面积扫描加工出的 LSFL (激光能量密度为 8.03 mJ/cm^2 , 重叠率为 79%)。通过肉眼观察可以发现,玻璃表面呈现出了亮丽的彩虹色现象,其颜色会随着观测角度的变化而发生变化,如图 6(a)~(c)所示。首先,在垂直入射状态下对其红外透射光谱(FTIR)进行测试[图 6(e)~(f)],测试发现,材料在从可见到近红外波段范围内($400 \text{ nm} \sim 2.5 \mu\text{m}$)的透射率有一定程度的衰减,而在 $5 \sim 12 \mu\text{m}$ 的中红外波段内出现一定程度的增强,因此,具有均匀 LSFL 的 As_2S_3 材料在中红外增强透射领域存在潜在的应用价值。

为了系统地研究白光入射角和 LSFL 结构方向对结构颜色造成的影响,采用自行搭建的颜色效应测试系统对其可见光谱进行测试,如图 7(a)所示。加工后的 As_2S_3 玻璃放置在一个角度可调的旋转台上,LED 光源以角度 α 入射,并分别以不同的旋转角度 φ 采集材料表面所发生的颜色变化,采用 CCD 相机以垂直于样品表面的方向收集获得的光谱信号,如图 7(b)~(f)所示。实验发现,随着旋转角度 φ 从 0° 旋转到 50° ,测得光谱信号的波长逐渐降低,显示出了明显的角度

敏感性。分析可知,飞秒激光在 As_2S_3 玻璃上诱导出的亚波长周期性结构(780 nm)与可见光波长相近,可将其看作亚波长光栅。亚波长光栅在可见光的辐照下会产生明显的衍射现象。根据光学理论可知,当光栅周期与入射光的波长相当时,会产生布拉格衍射,经光栅反射的入射光只会出零级和一级两个主要的衍射级次,此时可以将材料表面的光栅当作一种具有特殊折射率的光学薄膜。由于衍射效应的存在,可以根据入射角的变化得到不同颜色的反射光。理论模拟结果与实验结果大体一致,也印证了以上猜想,如图 7(b)~(f)所示。但两者仍有一定的偏差,主要归因于以下原因:1) LIPSS 本身在光栅均匀性方面存在固有的局限性,这种不均匀性会导致光调制的差异;2) 在材料表面分布的激光直写加工过程中,所产生的不规则纳米颗粒可以吸收或反射特定波长的光;3) 环境条件与测量系统之间的不一致等。

此外,采用激光直写方式制备出的大面积 LIPSS,能够通过对其加工位移平台的控制制备出不同的图案,图 8 为在 As_2S_3 玻璃材料上制备出的雪花状结构,该图案在可见光的辐照下,从不同的角度观测能够看到不同的颜色,同时避免了对其红外光学特性的影响。因此,利用这种方法可以将其应用在红外光学防伪领域中,在不影响玻璃红外波段透射率的前提下,用于制作红外玻璃的防伪光栅结构。

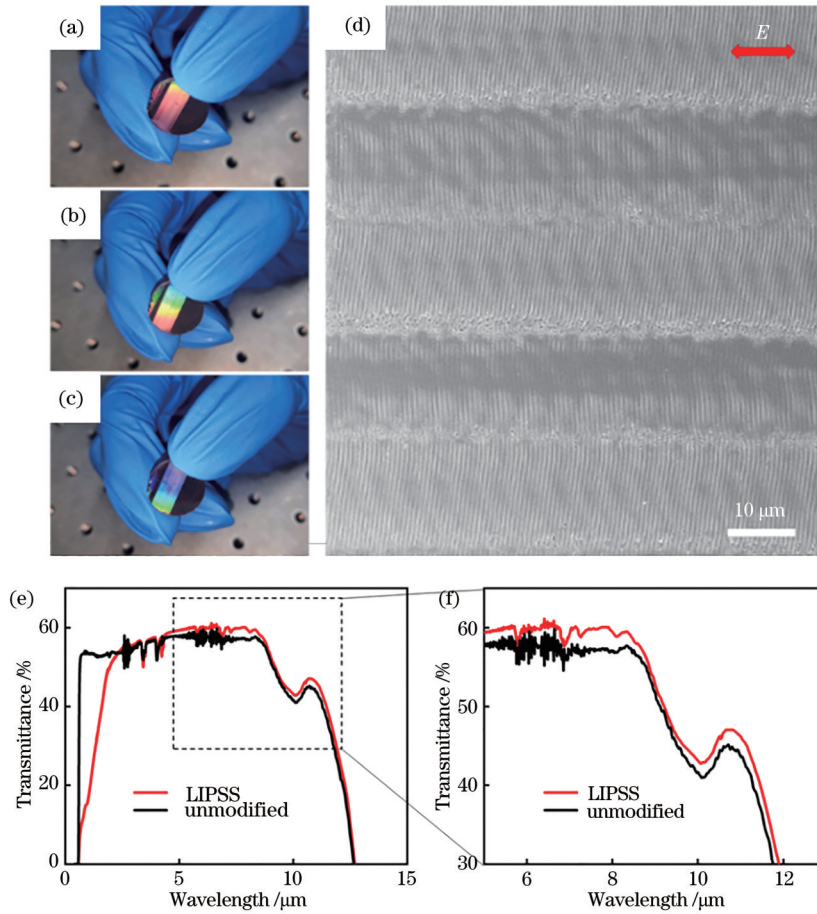


图 6 飞秒激光在 2.5 倍物镜聚集下通过大面积扫描加工出的 LSFL。(a)~(c) LSFL 在不同角度下呈现出的颜色效应;(d)大面积 LSFL 结构的 SEM 图像;(e)大面积 LSFL 结构的透射光谱;(f) 5~12 μm 波段局部放大图

Fig. 6 LSFL processed by femtosecond laser through large-area scanning under the focus of $2.5\times$ objective lens. (a)~(c) Color effect of LSFL at different angles; (d) SEM image of large-area LSFL structure; (e) transmission spectra of large-area LSFL structures; (f) partial enlarged view of the 5-12 μm band

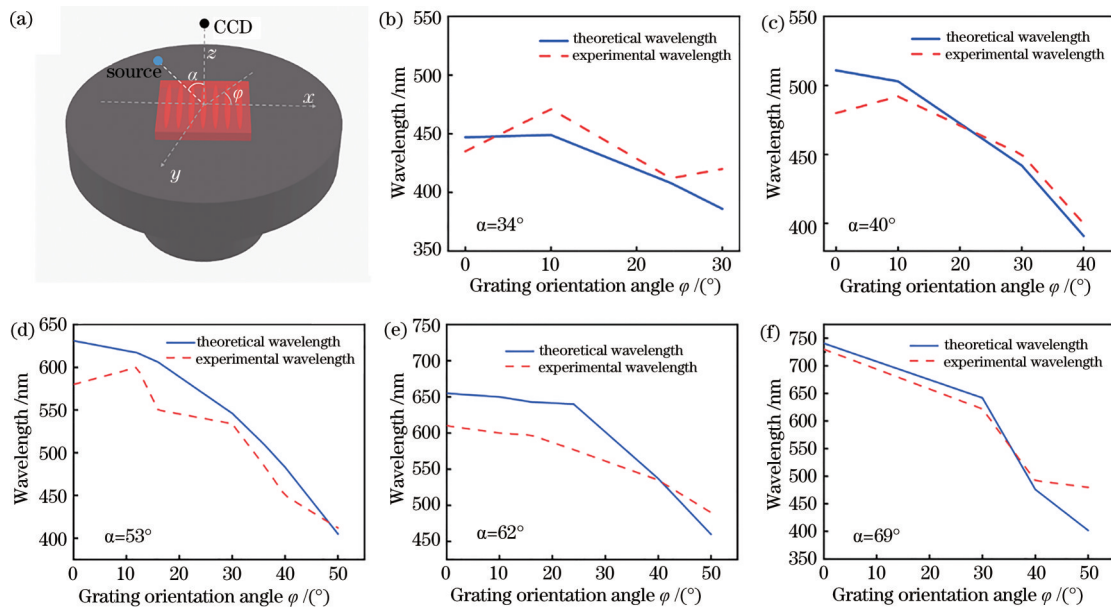


图 7 多角度衍射实验。(a)颜色测试系统示意图;(b)~(f)照明角度分别为 34° 、 40° 、 53° 、 62° 、 69° 时,不同旋转角度下对应的光谱
 Fig. 7 Multi-angle diffraction experiment. (a) Schematic diagram of the color test system; (b)~(f) when the illumination angle is 34° , 40° , 53° , 62° , and 69° , the corresponding spectra under different rotation angles

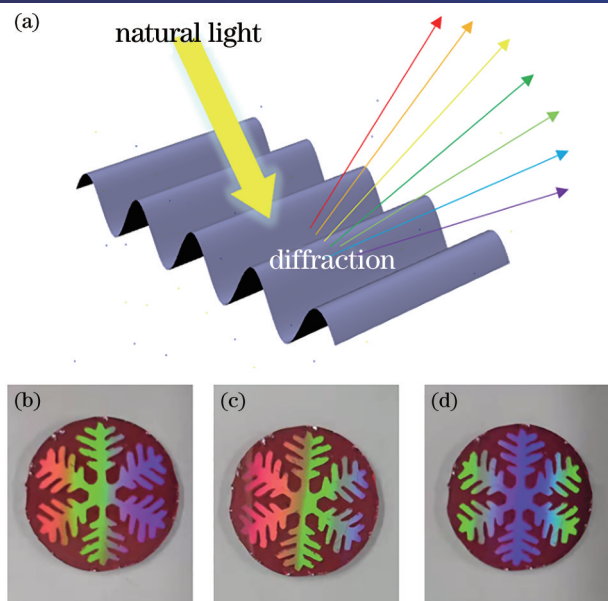


图 8 在 As_2S_3 玻璃材料上制备雪花状结构。(a) 自然光照射下周期性结构上所发生的衍射现象; (b)~(d) 不同角度下材料表面呈现不同的颜色效应

Fig. 8 Preparation of snowflake-like structures on As_2S_3 glass materials. (a) Diffraction phenomenon occurs when natural light irradiates the periodic structures; (b) - (d) material surface exhibits different color effects at different angles

3 结 论

本文系统地研究了飞秒激光在 As_2S_3 玻璃上诱导亚波长周期性结构的形成过程、机理及性能, 飞秒激光在 As_2S_3 玻璃上诱导亚波长周期性结构的演化过程大致可以分为 LSFL 和 HSFL 两个阶段。首先, LSFL 的形成是表面等离子激元与激光脉冲的干涉所导致的表面能量调制性沉积的结果。这种结构的存在又会对随后的激光光场进行调制, 引起激光偏振方向的分裂而形成 HSFL。其次, 激光直写诱导周期性结构的形成过程与激光的重叠率和能量密度有直接关系, 只有当重叠率范围在 65%~80% 时, 才能够形成良好的 LSFL。最后, 通过对所加工出的大面积周期性结构光学性能测试发现, 该结构在可见光波段展现出了明显的角度敏感性, 在中红外波段 (5~12 μm) 具有一定的增强透射效应。该研究工作作为今后硫系材料微纳光子器件的加工和应用提供了科学的参考依据。

参 考 文 献

- [1] Zou L E, He P P, Chen B X, et al. Nonlinear optical properties of $\text{As}_{20}\text{S}_{80}$ system chalcogenide glass using Z-scan and its strip waveguide under bandgap light using the self-phase modulation[J]. AIP Advances, 2017, 7(2): 025003.
- [2] Choi J W, Han Z H, Sohn B U, et al. Nonlinear characterization of GeSbS chalcogenide glass waveguides [J]. Scientific Reports, 2016, 6: 39234.
- [3] 吴国林, 冯赞, 汪俊, 等. 基于挤压技术的新型七芯超大数值孔径硫系玻璃光纤制备及其光学性能研究[J]. 光学学报, 2021, 41(10): 1006003.
Wu G L, Feng Z, Wang J, et al. Fabrication and optical properties of a novel seven-core high-NA chalcogenide glass fiber based on extrusion[J]. Acta Optica Sinica, 2021, 41(10): 1006003.
- [4] 付秀华, 王海峰, 张静, 等. 模压硫系玻璃元件红外增透膜的研制[J]. 光学学报, 2021, 41(20): 2031003.
Fu X H, Wang H F, Zhang J, et al. Development of infrared antireflection coating for molded chalcogenide glass elements[J]. Acta Optica Sinica, 2021, 41(20): 2031003.
- [5] Liu Y Y, Liao M S, Wang X, et al. Mid-infrared spectroscopy of novel Er^{3+} doped indium modified chalcogenide glasses[J]. Journal of Luminescence, 2017, 187: 1-8.
- [6] Cha D H, Kim H J, Hwang Y, et al. Fabrication of molded chalcogenide-glass lens for thermal imaging applications[J]. Applied Optics, 2012, 51(23): 5649-5656.
- [7] 张豪, 郭海涛, 许彦涛, 等. 用于红外激光传输的硫系玻璃光纤研究进展[J]. 中国激光, 2022, 49(1): 0101007.
Zhang H, Guo H T, Xu Y T, et al. Research progress in chalcogenide glass fibers for infrared laser delivery[J]. Chinese Journal of Lasers, 2022, 49(1): 0101007.
- [8] Taniguchi J, Tokano Y, Miyamoto I, et al. Preparation of diamond mold using electron beam lithography for application to nanoimprint lithography[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2000, 39(12B): 7070-7074.
- [9] Däschner W, Long P, Stein R, et al. Cost-effective mass fabrication of multilevel diffractive optical elements by use of a single optical exposure with a gray-scale mask on high-energy beam-sensitive glass[J]. Applied Optics, 1997, 36(20): 4675-4680.
- [10] Vieu C, Carcenac F, Pépin A, et al. Electron beam lithography: resolution limits and applications[J]. Applied Surface Science, 2000, 164(1/2/3/4): 111-117.
- [11] Apel P. Track etching technique in membrane technology [J]. Radiation Measurements, 2001, 34(1/2/3/4/5/6): 559-566.
- [12] Montelius L, Heidari B, Graczyk M, et al. Nanoimprint- and UV-lithography: Mix & Match process for fabrication of interdigitated nanobiosensors[J]. Microelectronic Engineering, 2000, 53(1/2/3/4): 521-524.
- [13] Kawamura K, Ogawa T, Sarukura N, et al. Fabrication of surface relief gratings on transparent dielectric materials by two-beam holographic method using infrared femtosecond laser pulses[J]. Applied Physics B, 2000, 71(1): 119-121.
- [14] 王翼猛, 管迎春. 飞秒激光诱导医用金属材料表面功能微纳结构的研究进展[J]. 中国激光, 2022, 49(10): 1002601.
Wang Y M, Guan Y C. Progress in preparation of medical functional surfaces by femtosecond laser-induced micro/nanostructures[J]. Chinese Journal of Lasers, 2022, 49(10): 1002601.
- [15] Cho S H, Kumagai H, Midorikawa K, et al. Fabrication

- of double cladding structure in optical multimode fibers using plasma channeling excited by a high-intensity femtosecond laser[J]. *Optics Communications*, 1999, 168(1/2/3/4): 287-295.
- [16] Kondo Y, Nouchi K, Mitsuyu T, et al. Fabrication of long-period fiber gratings by focused irradiation of infrared femtosecond laser pulses[J]. *Optics Letters*, 1999, 24(10): 646-648.
- [17] 王田宇, 卞进田, 李欣, 等. 激光诱导表面周期性结构对铜薄膜红外发射特性的改变[J]. *中国激光*, 2021, 48(4): 0401017.
Wang T Y, Bian J T, Li X, et al. Effect of laser induced periodic surface structures on infrared emission characteristics of copper films[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(4): 0401017.
- [18] Buividas R, Mikutis M, Juodkazis S. Surface and bulk structuring of materials by ripples with long and short laser pulses: recent advances[J]. *Progress in Quantum Electronics*, 2014, 38(3): 119-156.
- [19] Wang L P, Zhao M J, Qiu J L, et al. Metal organic framework-derived cobalt dicarboxylate as a high-capacity anode material for lithium-ion batteries[J]. *Energy Technology*, 2016, 5(4): 637-642.
- [20] 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.
- [21] Liang F, Vallée R, Chin S L. Mechanism of nanograting formation on the surface of fused silica[J]. *Optics Express*, 2012, 20(4): 4389-4396.
- [22] Bonse J, Rosenfeld A, Krüger J. On the role of surface plasmon polaritons in the formation of laser-induced periodic surface structures upon irradiation of silicon by femtosecond-laser pulses[J]. *Journal of Applied Physics*, 2009, 106(10): 104910.
- [23] 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.
- [24] Zhou G S, Fauchet P M, Siegman A E. Growth of spontaneous periodic surface structures on solids during laser illumination[J]. *Physical Review B*, 1982, 26(10): 5366-5381.
- [25] Höhm S, Rosenfeld A, Krüger J, et al. Femtosecond diffraction dynamics of laser-induced periodic surface structures on fused silica[J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 102(5): 054102.
- [26] Song J, Ye J Y, Lin X, et al. Discussion of the possible formation mechanism of near-wavelength ripples on silicon induced by femtosecond laser[J]. *Applied Physics A*, 2015, 118(3): 1119-1125.
- [27] Sipe J E, Young J F, Preston J S, et al. Laser-induced periodic surface structure. I. Theory[J]. *Physical Review B*, 1983, 27(2): 1141-1154.
- [28] Lin C G, Rüssel C, Dai S X. Chalcogenide glass-ceramics: functional design and crystallization mechanism[J]. *Progress in Materials Science*, 2018, 93: 1-44.