

# Модификация ультракороткими импульсами нового полимерного фоторегистрирующего материала на основе ПММА, допированного 2,2-дифторо-4-(9-антрацил)-6-метил-1,3,2-диоксаборином

Ю.Н.Кульчин, А.Ю.Майор, Д.Ю.Проценко, А.Ю.Жижченко, С.С.Голик, М.Ю.Бабий, А.Г.Мирочник

*Исследованы особенности модификации нового фоторегистрирующего материала на основе ПММА, допированного 2,2-дифторо-4-(9-антрацил)-6-метил-1,3,2-диоксаборином. В исследуемом материале происходит запись распределения филаментов за счет двухфотонных фотохимических процессов. Достигнута объёмная модификация материала в режиме филаментации без генерации суперконтинуума с возможностью её упорядочения путём предварительной фотомодификации приповерхностного слоя материала.*

**Ключевые слова:** филаментация, двухфотонная фотомодификация, фемтосекундные импульсы.

## 1. Введение

В настоящее время весьма актуальным направлением исследований является формирование заданных микро-структурированных объектов, востребованных в целом ряде различных прикладных направлений, в частности для создания волноводных структур [1, 2], дифракционных решеток [3], микрорезонаторов [4] и микроинтерферометров [5], фотонных кристаллов [6] и т. д. На практике для реализации данных микро-структур применяются различные методы электронной [7] и ионно-лучевой [8] литографии, существенным недостатком которых является многоэтапность производства при создании трёхмерных оптических структур, а также высокая стоимость и конструктивная сложность применяемого оборудования.

Оптимальной альтернативой электронно-лучевой и ионной литографии, благодаря относительно высокой

производительности, является использование для формирования микро-модифицированных объектов различных оптических методов, в которых основным инструментом является лазерный источник [9]. Данный подход позволяет осуществлять непосредственную модификацию материала в ходе взаимодействия лазерного излучения с веществом, в результате чего возможны изменения его оптических характеристик (таких как показатель преломления и коэффициент поглощения) или проявление процессов оптического пробоя. При лазерной микро-модификации материала перспективно использование высокоинтенсивного импульсного излучения фемтосекундной длительности, которое за счёт многофотонных явлений позволяет осуществлять модификацию материала как в приповерхностном слое, так и на значительной глубине, не вызывая при этом термического разрушения. Формирование в ходе распространения УКИ в оптически прозрачных средах филаментных структур с высокой пространственно-временной локализацией энергии открывает новые возможности для формирования заданных объёмных микро-модифицированных объектов.

Для реализации этих возможностей требуются фоторегистрирующие материалы, которые отвечали бы критериям механической прочности, простоты синтеза и относительно невысокой стоимости. Ранее [10] мы сообщали о создании полимерного материала на основе полиметилметакрилата (ПММА), допированного новым производным антрацена – 2,2-дифторо-4-(9-антрацил)-6-метил-1,3,2-диоксаборином (AntBF<sub>2</sub>), в котором возможна лазерная объёмная запись фазовых нитевидных структур с использованием механизмов нелинейного (двухквантового) поглощения фемтосекундного лазерного излучения [11]. В настоящей работе данный материал исследуется с целью определения порогов модификации с последующей записью объёмных фазовых решёток в его структуре для формирования упорядоченной картины отдельных филаментов и дальнейшей двухфотонной фотомодификации материала.

**Ю.Н.Кульчин, А.Ю.Жижченко.** Институт автоматки и процессов управления ДВО РАН, Россия, 690041 Владивосток, ул. Радио, 5; e-mail: g89leksig@mail.ru

**А.Ю.Майор.** Институт автоматки и процессов управления ДВО РАН, Россия, 690041 Владивосток, ул. Радио, 5; Морской государственный университет им. Г.И.Невельского, Россия, 690059 Владивосток, ул. Верхнепортовая, 50а; e-mail: mayor@iacp.dvo.ru

**Д.Ю.Проценко.** Институт автоматки и процессов управления ДВО РАН, Россия, 690041 Владивосток, ул. Радио, 5; Морской государственный университет им. Г.И.Невельского, Россия, 690059 Владивосток, ул. Верхнепортовая, 50а; Дальневосточный федеральный университет, Россия, 690950 Владивосток, ул. Суханова, 8; e-mail: dima.prsk@mail.ru

**С.С.Голик.** Институт автоматки и процессов управления ДВО РАН, Россия, 690041 Владивосток, ул. Радио, 5; Дальневосточный федеральный университет, Россия, 690950 Владивосток, ул. Суханова, 8; e-mail: golik\_s@mail.ru

**М.Ю.Бабий.** Дальневосточный федеральный университет, Россия, 690950 Владивосток, ул. Суханова, 8

**А.Г.Мирочник.** Институт химии ДВО РАН, Россия, 690022 Владивосток, просп. 100-летия Владивостока, 159; e-mail: mirochnik@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 29 января 2015 г., после доработки – 26 февраля 2015 г.

## 2. Эксперимент

Для модификации материала использовалась экспериментальная установка, схема которой приведена на рис. 1. Лазерный комплекс 1, состоящий из генератора фемтосекундных импульсов Tsunami и усилителя Spitfire 40F-1k-5W (Spectra Physics), генерировал импульсы излучения длительностью 42–160 фс с центральной длиной волны 800 нм и полушириной спектра  $\Delta\lambda = 35$  нм. Диаметр пучка составлял 6 мм. В зависимости от условий эксперимента частота следования импульсов могла варьироваться от 4 до 1000 Гц. Аттенюатор 2, состоящий из полуволновой пластинки и поляризационного куба, позволял плавно изменять мощность исходного излучения. С помощью системы зеркал 3 лазерный пучок заводился в микроскоп, внутри которого находилось делительное зеркало 4, направляющее излучение на объектив 5 с увеличением  $50\times$  и числовой апертурой 0.8. Далее сфокусированное излучение выводилось на образец 6, пространственное положение которого задавалось созданной автоматизированной системой микропозиционеров Thorlabs MAX 302 7, управляемой компьютером 8. Распределение интенсивности излучения по сечению пучка регистрировалось CCD-камерой 9. Фооновая подсветка осуществлялась лампой накаливания 10. Для более контрастного отображения получаемых модификаций был использован полупроводниковый лазер 11 с длиной волны 650 нм, излучение которого также заводилось в объектив 5.

На рис. 2 представлены полученные экспериментально пороговые энергии оптического пробоя для изучаемого материала (ПММА + AntBF<sub>2</sub> и чистый ПММА) в зависимости от глубины фокусировки лазерного излучения внутри образцов. Вблизи поверхности наблюдается более высокий порог оптического пробоя образца чистого ПММА. С увеличением глубины фокусировки в допированном ПММА происходит рост энергии падающего излучения, требуемой для формирования процессов оптического пробоя, относительно энергии в чистом ПММА. В

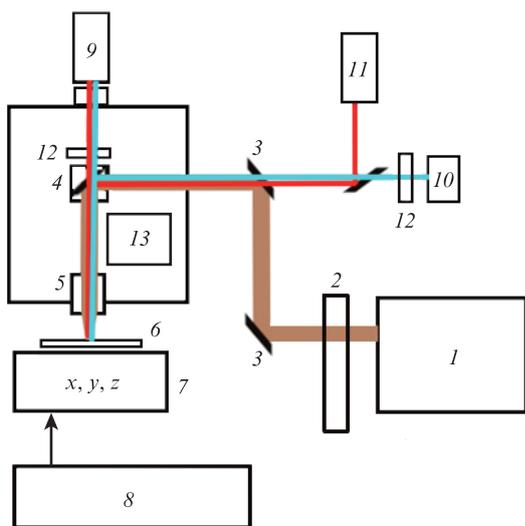


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для формирования микроструктур:

1 – лазерный комплекс Spitfire 40F-1k-5W+Tsunami; 2 – аттенюатор; 3 – зеркала; 4 – делительное зеркало; 5 – объектив; 6 – образец; 7 – подвижка Thorlabs MAX 302; 8 – компьютер; 9 – CCD-камера; 10 – лампа накаливания; 11 – полупроводниковый лазер ( $\lambda = 650$  нм); 12 – фильтры; 13 – микроскоп.

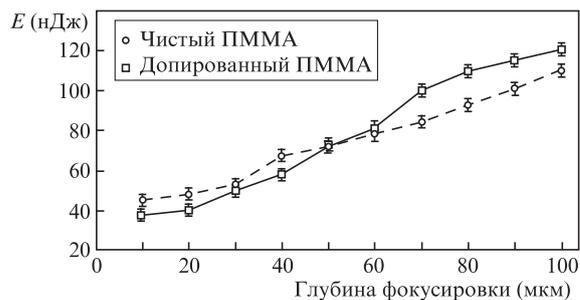


Рис. 2. Пороговые энергии оптического пробоя ПММА и ПММА + AntBF<sub>2</sub> в зависимости от глубины фокусировки лазерного излучения внутри образцов для излучения на длине волны 800 нм при длительности импульсов 42 фс.

среднем при глубинах фокусировки, превышающих 70 мкм, порог оптического пробоя допированного ПММА в 1.15 раза превышает аналогичный параметр для чистого ПММА. Это обусловлено увеличением коэффициента линейного поглощения допированного ПММА в области 800 нм [11]. В свою очередь дополнительным фактором, влияющим на пороги оптического пробоя, может служить изменение нелинейно-оптических характеристик вследствие внедрения в матрицу ПММА соединений AntBF<sub>2</sub>. Для определения влияния допирующей компоненты была создана автоматизированная экспериментальная установка на основе метода z-сканирования (рис. 3) [12].

Источником излучения служил тот же лазерный комплекс, что и на рис. 1. Длительность входного импульса контролировалась автокоррелятором 2. УКИ фокусировались на образец линзой с фокусным расстоянием  $F = 200$  мм, при этом интенсивность излучения в фокусе варьировалась путём изменения тока накачки лазера. После прохождения образца лазерный пучок разделялся на два с помощью светового делителя 9. Интенсивность излучения, прошедшего через исследуемый образец, измерялась в канале А, канал В использовался для регистрации интенсивности опорного излучения. Метод z-сканирования основан на анализе изменения распределения интенсивности в дальней зоне лазерного пучка, ограниченного диафрагмой 11. Изменение интенсивности обусловлено возникновением нелинейной рефракции в образце при его перемещении в области фокусировки вдоль направления распространения излучения. В эксперименте получают характерные зависимости нормализованного пропуска-

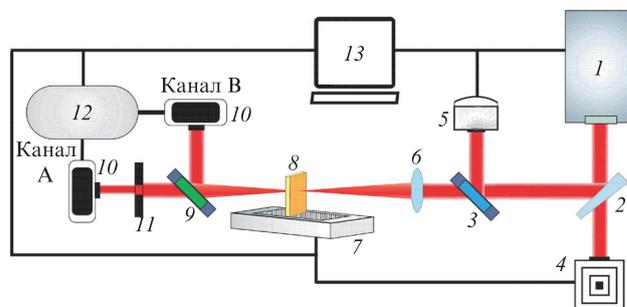


Рис. 3. Экспериментальный комплекс для измерения нелинейно-оптических коэффициентов методом z-сканирования:

1 – лазерный комплекс Spitfire 40F-1k-5W+Tsunami; 2 – клиновидная пластина; 3 – откидное зеркало; 4 – автокоррелятор; 5 – измеритель мощности; 6 – линза с фокусным расстоянием 200 мм; 7 – микроподвижка; 8 – образец; 9 – делитель пучка; 10 – фотодиоды; 11 – ирисовая диафрагма; 12 – осциллограф TDS 2024B Tektronix; 13 – компьютер.

ния излучения образцом в зависимости от его положения  $z$  в области перетяжки. Величина перепада нормализованного пропускания линейно зависит от нелинейного набега фазы на выходе образца, при этом нелинейный показатель преломления [12]

$$n_2 = \frac{\Delta T \lambda}{0.406(1 - S)^{0.25} 2\pi I_0 L},$$

где  $\Delta T$  – величина нормированного перепада кривой пропускания;  $\lambda$  – длина волны излучения (м);  $I_0$  – интенсивность падающего излучения (Вт/см<sup>2</sup>);  $L$  – толщина образца (м);  $S$  – коэффициент пропускания диафрагмы. Полученное в ходе эксперимента распределение нормированного пропускания для допированного ПММА представлено на рис.4. Для чистого ПММА было получено  $n_2 = 3.2 \times 10^{-16}$  см<sup>2</sup>/Вт. При внедрении в ПММА AntBF<sub>2</sub> нелинейный показатель преломления снижается до  $2.8 \times 10^{-16}$  см<sup>2</sup>/Вт, что несущественно в пределах ошибки 10% и не влияет на процесс самофокусировки. Коэффициент двухфотонного поглощения для этих образцов составил соответственно  $7.9 \times 10^{-12}$  и  $5.4 \times 10^{-11}$  см/Вт.

При увеличении длительности импульса падающего излучения от 42 до 160 фс в случае ПММА + AntBF<sub>2</sub> вблизи поверхности наблюдается повышение порога до 60 нДж. На глубине 100 мкм порог возрастает до 230 нДж. Зависимость пороговой энергии оптического пробоя от глубины фокусировки для первой и второй гармоник излучения титан-сапфирового лазера представлена на рис.5. Существенное повышение порогов оптического пробоя на длине волны 400 нм связано с ослаблением излучения

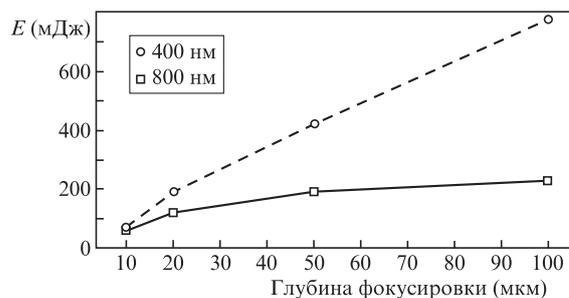


Рис.5. Пороговые энергии оптического пробоя ПММА + AntBF<sub>2</sub> в зависимости от глубины фокусировки лазерного излучения внутри образцов при длительности импульсов 160 фс.

в образцах вследствие его поглощения фоторегистрирующей добавкой AntBF<sub>2</sub> [11].

Под действием одиночных импульсов с энергией, близкой к порогу оптического пробоя, формируются модификации со следующими пространственными характеристиками: для длины волны 800 нм средний диаметр кратера 1–1.2 мкм, глубина модифицированной области 8–12 мкм (рис.6); для длины волны 400 нм диаметр 0.8–1 мкм, глубина 6.5–8.5 мкм. При воздействии на образец, перемещающийся относительно лазерного пучка с помощью микропозиционеров 7 (см. рис.1), импульсами с частотой следования 1 кГц глубина модифицированной области уменьшалась до 2–3 мкм (рис.7).

Для импульсов излучения на длине волны 800 нм длительностью 160 фс с частотой следования 1 кГц определены пороги оптического пробоя в зависимости от энергии в импульсе, скорости перемещения образца и глубины расположения фокуса объектива. Это позволило модифи-

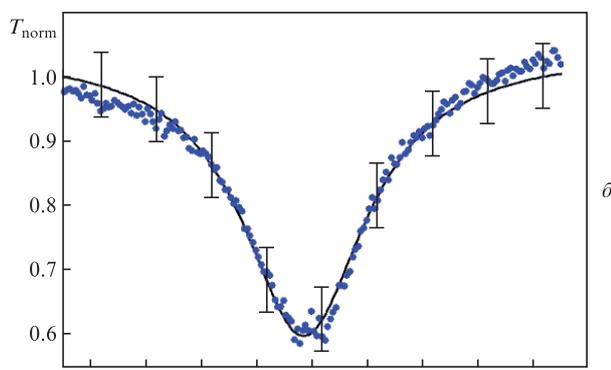
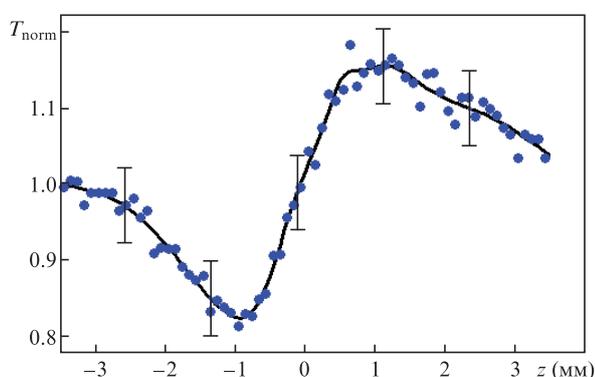


Рис.4. Экспериментальные данные и аппроксимирующие кривые для нормированного пропускания излучения образцом ПММА + AntBF<sub>2</sub>: а – пучок ограничен диафрагмой; б – диафрагма отсутствует.

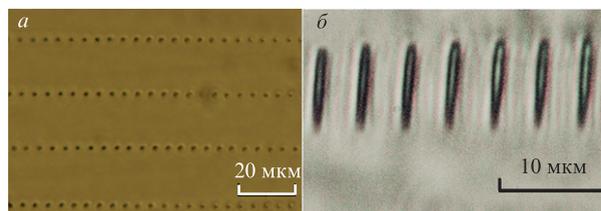


Рис.6. Модификации образцов ПММА + AntBF<sub>2</sub>, сформированные одиночными импульсами излучения на длине волны 800 нм при энергии, близкой к порогу оптического пробоя – вид сверху (а) и сбоку (по глубине) (б).

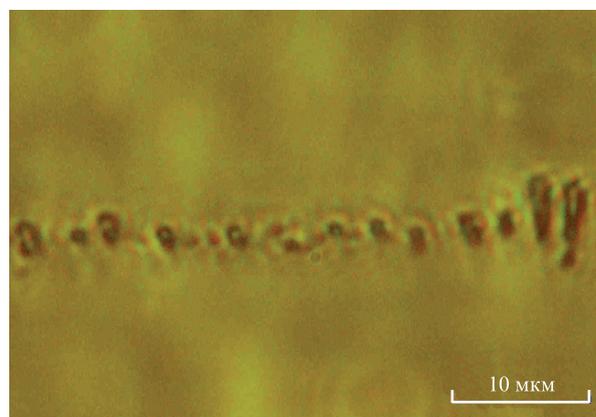


Рис.7. Модификации образцов ПММА + AntBF<sub>2</sub>, сформированные последовательно импульсами излучения с частотой 1 кГц на длине волны 800 нм движущимся пучком при энергии импульса вблизи (выше) порога оптического пробоя (вид сбоку).

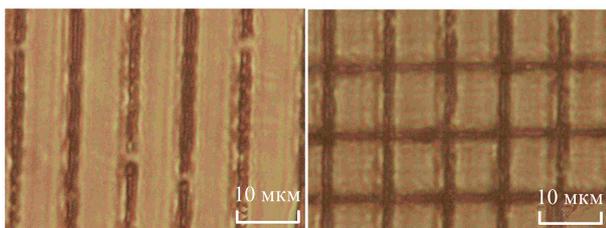


Рис.8. Модификации образцов ПММА + AntBF<sub>2</sub>, сформированные последовательно импульсами с частотой 1 кГц на длине волны 800 нм движущимся пучком при энергии вблизи (ниже) порога оптического пробоя (вид сверху).

цировать материал без оптического пробоя на глубину более 100 мкм с шириной области 2 мкм (рис.8). При рассмотрении этой модификации под прямым углом к оси пучка модифицирующего излучения видимых изменений не наблюдалось. Модификация представляет собой фазовую структуру, вытянутую вдоль пучка, подобно модификации при оптическом пробое (рис.6,б). При глубине 50 мкм и скорости движения образца 50 мкм/с для модификации необходима энергия импульса 170 нДж, что равно 90% от порога оптического пробоя. При данных условиях в автоматическом режиме была сформирована объёмная пространственная решётка размером 1 × 1 мм с шагом 10 мкм (рис.9). При использовании более коротких импульсов излучения модификация без оптического пробоя была крайне неустойчивой и в результате оптического пробоя переходила в точечную модификацию, аналогичную представленной на рис.7.

В ходе распространения высокоинтенсивных фемтосекундных лазерных импульсов с энергией, превышающей критическую для самофокусировки, можно наблюдать распад исходного импульса вследствие неустойчивости Беспалова–Таланова [13] и формирование светящихся тонких нитей с высокой энергетической локализацией – филаментов. Одним из способов достижения их пространственной регуляризации является периодическая пространственная модуляция фазы светового поля в поперечном сечении пучка [14]. Матричная структура (рис.9), сформированная в образце ПММА + AntBF<sub>2</sub>, была использована в качестве такого фазового модулятора для пространственной регуляризации процесса филаментации. В работе [11] продемонстрировано наличие филаментации без

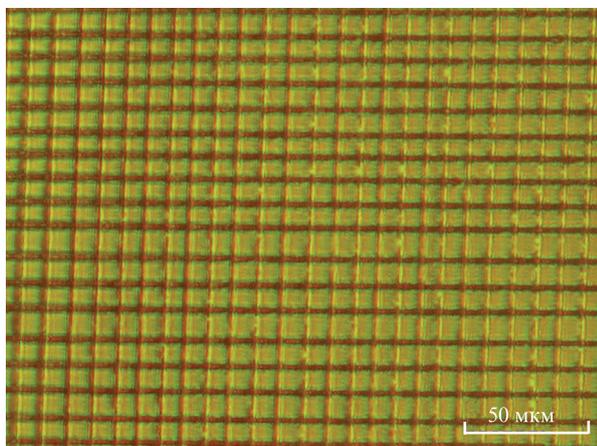


Рис.9. Матричная структура с шагом 10 мкм, полученная в образце ПММА + AntBF<sub>2</sub> при модификации в отсутствие оптического пробоя.

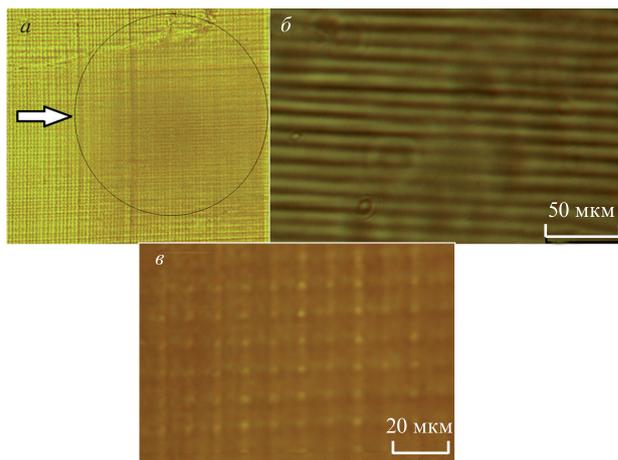


Рис.10. Объёмная структурированная модификация образца ПММА + AntBF<sub>2</sub> в отсутствие оптического пробоя:

*a* – фотография образца после воздействия излучения; *б* – объёмная упорядоченная модификация (вид сбоку); *в* – объёмная упорядоченная модификация (вид сверху).

генерации суперконтинуума (СК) в образце ПММА + AntBF<sub>2</sub>. При превышении энергией падающего излучения порога генерации СК, его свечение продолжается в течение нескольких минут, после чего наблюдается исчезновение СК, связанное с разрушением материала.

В начале эксперимента параметры подбирались таким образом, чтобы интенсивность падающих импульсов соответствовала предпороговым условиям генерации СК. Модифицированная область подвергалась воздействию УКИ длительностью 42 фс с частотой следования 100 Гц. Для согласования диаметра пучка с размерами сформированной матричной структуры использовалась длиннофокусная линза ( $F = 1$  м). Расстояние от фокальной плоскости до входной грани образца было равно 875 мм, экспозиция составляла 3 ч. В результате под действием отдельных филаментов без оптического пробоя была получена объёмная упорядоченная двухфотонная фотохимическая модификация материала (рис.10). Её период соответствовал периоду матричной структуры (фазового модулятора). Модифицированная область находится от неё на глубине до 4 мм, оптимальная контрастность сохраняется до глубины 1.5 мм. Затем энергия импульсов была увеличена до появления устойчивого СК (слегка выше порога генерации СК). Экспозиция составила 1 ч. Под действием оптического пробоя была получена объёмная упорядоченная модификация материала, пространственно локализованная на глубине 80–110 мкм от матричной структуры (рис.11).

### 3. Выводы

Установлены энергии падающего излучения, определяющие пороги оптического пробоя образца ПММА + AntBF<sub>2</sub> для основной частоты и второй гармоники излучения фемтосекундного титан-сапфирового лазера в зависимости от глубины фокусировки. В приповерхностном слое материала под действием сфокусированного лазерного излучения на длине волны 800 нм получена устойчивая модификация без оптического пробоя, с помощью которой на глубине 50 мкм была сформирована матрица с шагом 10 мкм. При облучении образца слабофокусированными (менее 0.5°) лазерными импульсами с

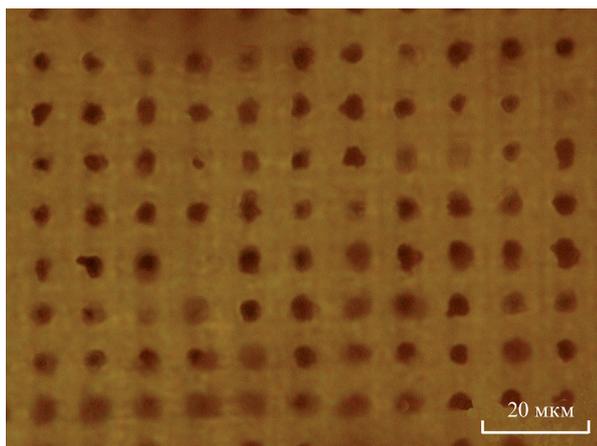


Рис.11. Объёмная структурированная модификация образца при оптическом пробое.

интенсивностью вблизи (или ниже) порога генерации СК через сформированную матрицу получена упорядоченная объёмная фотомодификация материала отдельными филаментами. Установлено, что при превышении порога генерации СК возникают упорядоченные модификации оптическим пробоем, пространственно локализованные на глубине 80–110 мкм от матричной структуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН «Экстремальные световые поля и их приложения» и гранта РФФИ «Соглашение» № 14-50-00034 (исследованы пороги, размеры и форма модификаций оптическим пробоем).

1. Washburn A.L., Bailey R.C. *Analyst.*, **136**, 2 (2011).
2. Smit M., Van der Tol J., Hill M. *Laser Photon. Rev.*, **6**, 1 (2012).
3. Yamada K., Watanabe W., Nishii J., Itoh K.J. *Appl. Phys.*, **93**, 1889 (2003).
4. Monat C., Domachuk P., Eggleton B.J. *Nature Photon.*, **1**, 2 (2007).
5. Vahala K.J. *Nature*, **424**, 6950 (2003).
6. Joannopoulos J.D., Johnson S.G., Winn J.N., Meade R.D. *Photonic Crystals: Molding the Flow of Light* (Princeton: Princeton Univ. Press, 2011).
7. Broers A.N., Hoole A.C.F., Ryan J.M. *Microelectronic Eng.*, **32**, 1 (1996).
8. Watt F., Bettiol A.A., Van Kan J.A., Teo E.J., Breese M.B.H. *Intern. J. Nanosc.*, **4**, 3 (2005).
9. Juodkazis S., Mizeikis V., Misawa H. *J. Appl. Phys.*, **106**, 5 (2009).
10. Кульчин Ю.Н., Витрик О.Б., Жижченко А.Ю., Мирочник А.Г., Федоренко Е.В. *Оптика и спектроскопия*, **112**, 4 (2012).
11. Кульчин Ю.Н., Витрик О.Б., Чехленок А.А., Жижченко А.Ю., Прошенко Д.Ю., Мирочник А.Г., Жуох Л. *Квантовая электроника*, **43**, 12 (2013).
12. Sheik-Bahae M., Said A., Wei T., et al. *IEEE J. Quantum Electron.*, **26**, 760 (1990).
13. Беспалов В.И., Таланов В.И. *Письма в ЖЭТФ*, **3**, 12 (1966).
14. Кандидов В.П., Акзобек Н., Скалора М. *Квантовая электроника*, **34**, 879 (2004).