

УДК 681.7.026

Фемтосекундная лазерная запись в полимерах: перспективы для интегральной фотоники

Воробьев Дмитрий Даниилович dd.vorobev@samobl.ru
Комшин Александр Сергеевич komshin_as@mail.ru
SPIN-код: 4523-1465

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

Аннотация. В работе представлен обзор современных достижений, с акцентом на механизмы взаимодействия лазерного излучения с полимерами, такими как PMMA, PDMS, COP, PMP и PS. Обзор охватывает ключевые работы в области фемтосекундной лазерной записи на примере метода трехмерного оптического хранения данных, нелинейных оптических процессов для формирования трехмерных структур в прозрачных полимерах (PMMA и PDMS), и др.

Ключевые слова: фемтосекундная лазерная запись, полимеры, интегральная фотоника, микроструктуры, оптические свойства

Metrology and interchangeability

Vorobyev Dmitriy Daniilovich dd.vorobev@samobl.ru
Komshin Aleksander Sergeevich komshin_as@mail.ru
SPIN-code: 4523-1465

BMSTU, Moscow, Russia

Abstract. This paper presents an overview of current advances, focusing on the mechanisms of laser interaction with polymers such as PMMA, PDMS, COP, PMP, and PS. The review covers key studies in the field of femtosecond laser recording, including three-dimensional optical data storage, nonlinear optical processes for forming three-dimensional structures in transparent polymers (PMMA and PDMS), and more.

Keywords: femtosecond laser writing, polymers, integrated photonics, microstructures, optical properties

Введение. Интегральная фотоника, ориентированная на функционализацию объемных материалов, стремительно развивается, что приводит к возрастанию интереса к поиску новых материалов для оптоэлектроники. В частности, полностью неорганические прозрачные диэлектрики, такие как различные виды стекол и кристаллов, становятся перспективными платформами для излучения, передачи и модуляции света в широком диапазоне длин волн. Ожидается, что интегральные фотонные элементы и системы следующего поколения будут базироваться на 3D микро- и наноструктурах, созданных в диэлектриках — оптических волноводах, разветвителях, фотонных кристаллах и элементах памяти — с целью удовлетворения растущего спроса на интегральные оптические устройства [1].

Материалы и методы. В исследовании Гарвардского университета [2] был предложен метод трехмерного оптического хранения данных с помощью фемтосекундного лазера (Ti:Sapphire), генерирующего импульсы длительностью 100 фс, длиной волны 780 нм и энергией до 0,5 мкДж. Импульсы лазера создавали в прозрачных материалах субмикронные зоны с измененным показателем преломления через «микровзрывы» в фокальной области, вызванный комбинацией многофотонного поглощения и лавинной ионизации. При этом высокая пиковая интенсивность фемтосекундных импульсов создавала экстремальные температуры и давления в фокальной области, вытесняя материал из центра и формируя область с пониженной плотностью (пустоты) и окружающей её зоной уплотненного материала. Это объясняет наличие выступов или углублений (в зависимости от уровня полировки) замеченных при сканировании.

Значения контраста показателя преломления (Δn) находились в диапазоне от 0,05 до 0,45, что, как отмечается, на порядок выше, чем в фотополимерах ($\Delta n \approx 8 \cdot 10^{-3}$) или фоторефрактивных материалах ($\Delta n \approx 10^{-6}$). Это открывало перспективы для создания высокоплотных и долговременных носителей информации.

Работа [3] демонстрирует возможности нелинейных оптических процессов для формирования трехмерных структур в прозрачных полимерах. В данном исследовании методом фемтосекундной лазерной записи (при длине волны 800 нм) были созданы микроструктуры в полимерах PMMA и PDMS. Указанные полимеры выбраны в качестве исследуемых материалов, поскольку первый широко применяется в оптических волокнах, а второй отличается гибкостью и биосовместимостью. Основным механизмом записи основывался на нелинейном многофотонном поглощении, инициирующее модификацию материала ниже оптической щели.

Результаты работы демонстрируют возможность формирования высококачественных структур (линии, решетки, фотонные кристаллы) с контролируемыми оптическими свойствами. Ширина структур варьировалась от 5 до 80 мкм в зависимости от параметров обработки. Структурные изменения анализировались с помощью микро-Раман-, УФ-видимой и флуоресцентной спектроскопии. Для определения производительности структур оценивались такие оптические свойства как, эффективность дифракции и изменения показателя преломления. PDMS показал преимущество в создании гладких дифракционных решеток. При этом эффективность дифракции первого порядка в PDMS превзошла эффективность, полученную в работе [4]. Работа подтверждает возможность формирования трехмерных структур в прозрачных полимерах при помощи нелинейных оптических процессов.

В работе [5] исследовались линейные и нелинейные оптических свойств фотополимерных смол для прямой лазерной записи (DLW), основанной на многофотонной поляризации. Исследование направлено на оценку пригодности таких полимеров как акрилатные смолы (SR1-SR6) и коммерческие материалы (IP-S, IP-Dip), для применения в широкополосных нелинейных фотонных устройствах.

Экспериментальная установка включала фемтосекундный лазер Yb:KGW (длина волны 1030 нм, длительность импульса 220 фс) с оптическим параметрическим усилителем, поляризаторы, четвертьволновые пластины и двухфазный синхронный усилитель.

Основными измеряемыми параметрами в рамках данного исследования явились нелинейный показатель преломления n_2 , коэффициент двухфотонного поглощения β , дисперсию групповой скорости (GVD) и критерии качества (W , FOM2PA). Акриловые смолы и коммерческие полимеры IP-S и IP-Dip обладают преимуществом перед широко применяющимся диоксидом кремния в части нелинейных оптических свойств. Устойчивость к однофотонному и двухфотонным поглощениям демонстрируют полученные значения W и FOM2PA. NER-метод обеспечил подтверждение низкого уровня нелинейного поглощения путем более точное по сравнению с классическими методами измерение n_2 и β . Результаты приведенного исследования подчеркивают универсальность полимеров в DLW и их потенциал для создания передовых фотонных устройств.

Данное исследование дополняет существующие работы в области фемтосекундной прямой лазерной записи. Например, работа [6] описывает создание дифракционных оптических элементов в полимерах, подчеркивая их потенциал для оптических структур. Аналогично в [7] исследуют двухфотонную полимеризацию для создания сложных 3D-микроструктур, что подтверждает универсальность полимеров в DLW.

Работа [8] посвящена исследованию люминесцентных свойств высококонтрастных фазовых структур, созданных в серебряно-фосфатных стеклах состава $(\text{Ag}_2\text{O})_x-(\text{P}_2\text{O}_5)_{1-x}$ ($x = 35\%, 45\%, 55\%$) с использованием фемтосекундного лазерного излучения. Основной целью работы является изучение влияния параметров лазерной записи на оптические и люминесцентные характеристики структур, а также анализ эффекта фотовыцветания под действием непрерывного лазерного излучения. Установлено, что структуры обладали люминесценцией, связанной с дырочными центрами на атомах кислорода, возникающими при разрыве связей O^--Ag^+ с образованием атомарного серебра. Наблюдаемое фотовыцветание при облучении непрерывным лазером (532 нм, 20 мВт) связано с реорганизацией структуры и окислением атомов серебра ($\text{Ag}^0 \rightarrow \text{Ag}^+$). Исследование демонстрирует возможность создания высококонтрастных фазовых структур с управляемыми люминесцентными свойствами, зависящими от параметров лазерного воздействия, но указывают на необходимость повышения их стабильности, что подчеркивает необходимость дальнейшей оптимизации для повышения стабильности структур и минимизации эффекта фотовыцветания.

Статья [9] посвящена исследованию построчной записи волоконных Брэгговских решеток (ВБР) в нефоточувствительных оптических волокнах с использованием фемтосекундного лазерного излучения. Целью является демонстрация возможности создания ВБР с заданными спектрально-оптическими характеристиками в стандартных волокнах и изучение их свойств для применения в волоконно-оптических сенсорах и спектральных фильтрах.

Метод построчной записи позволил формировать структуры (решетки) с заданными (расчетными) размерами и контролируемыми спектральными характеристиками без применения специальных фоточувствительных материалов. С помощью оптического интеррогатора были получены спектры отражения, где пики лежат в диапазоне 1546–1550 нм при теоретически определенной резонансной длине волны 1550 нм. При этом спектры содержали дополнительные пики, свидетельствующие о неоднородности решеток, к которым в соответствии с [9] относят нестабильность энергии лазерных импульсов, недостаточно равномерное перемещение волокна по осям X и Y и неправильная ориентация плоскости образца.

Несмотря на наблюдаемую неоднородность структур, технология перспективна для создания волоконно-оптических сенсоров и спектральных фильтров.

В работе [10] исследовалось создание объемных дифракционных решеток в полимерах методом фемтосекундной лазерной записи (400 нм). Результаты показали, что наибольшая дифракционная эффективность достигнута в РМР (45 %, $\Delta n = 4,9 \times 10^{-4}$) и СОР (34 %, $\Delta n = 4,2 \times 10^{-4}$), тогда как в РММА она составила 11 % ($\Delta n = 2,3 \times 10^{-4}$), в РС — 2% ($\Delta n = 1,0 \times 10^{-4}$), в РММІ — 3% ($\Delta n = 1,2 \times 10^{-4}$). В PS изменения показателя преломления не наблюдались, а при увеличении энергии возникали рассеянные повреждения. Наибольшие изменения показателя преломления зафиксированы в полимерах с низкой плотностью, таких как РМР (0,89 г/см³) и СОР (1,01 г/см³), что объясняется их способностью к изменению плотности (сжатию) под воздействием лазера. Особенности химической структуры PS, включающей бензольное кольцо, являются причиной отсутствия структурных изменений, поскольку многофотонное поглощение приводит к флуоресценции. Исследование демонстрирует четкую корреляцию между плотностью полимера и величиной изменения показателя преломления (Δn), определяющей дифракционную эффективность.

Декларируется, что технология ФЛЗ на длине волны 400 нм демонстрирует перспективность для создания компактных и эффективных ДОО в полимерах, особенно в низкоплотных материалах. Однако ограничения, такие как низкая эффективность в некоторых полимерах, например PS, требуют дальнейшей оптимизации параметров лазера, включая длину волны и длительность импульса.

Результаты. Проведенный анализ современных исследований демонстрирует значительные успехи в области фемтосекундной лазерной записи в полимерах для фотонных применений. Полимеры, благодаря своей оптической прозрачности, биосовместимости и доступности, представляют собой перспективные материалы для фемтосекундной лазерной записи (ФЛЗ). Технология позволяет создавать сложные структуры, такие как оптические волноводы, дифракционные решетки и т. д., без повреждения поверхности материала. Это делает ФЛЗ особенно привлекательной для приложений в фотонике. Исследования подтверждают, что ФЛЗ является мощным ин-

струментом для трехмерной интеграции фотонных структур, способствуя разработке прочных и компактных устройств.

Обсуждение полученных результатов. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности ФЛЗ для создания различных фотонных компонентов. Высокие значения Δn и дифракционной эффективности в полимерах связаны с различными механизмами модификации. Исследования нелинейных оптических процессов позволили глубже понять механизмы формирования микроструктур в таких материалах, как PMMA и PDMS. Работы ученых, приведенные в данной статье, демонстрируют в том числе то, что ФЛЗ способна создавать высококонтрастные структуры с субмикронным разрешением. Отдельно следует отметить, что преимущества полимеров, такие как оптическая прозрачность, гибкость и экономичность, делают их пригодными для широкого спектра приложений (от телекоммуникаций до биомедицины). Возможность создания сложных трёхмерных структур без повреждения поверхности материала дополнительно расширяет их применимость в разработке передовых фотонных устройств.

Тем не менее, остаются вызовы, такие как оптимизация параметров лазера для минимизации структурных неоднородностей [9], повышение стабильности изготовленных структур при длительном воздействии света (фотовыцветание) [8], и ограниченную эффективность в некоторых материалах [10]. Вопреки существующей способности технологии производить точные и эффективные фотонные компоненты, остается нерешенным вопрос метрологического обеспечения таких процессов.

Заключение. Фемтосекундная лазерная запись в полимерах является инновационным подходом, радикально расширяющим возможности создания трехмерных микроструктур для интегральной фотоники. Приведенный в данной работе обзор современных исследований демонстрирует, что ФЛЗ позволяет широкую номенклатуру оптических элементов (волноводы, дифракционные решетки и элементы памяти) с субмикронным разрешением, без повреждения поверхностей различных материалов.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по государственному заданию FSFN-2025-0009.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

- [1] Кудряшов С.И., Рупасов А.Е., Красин Г.К. и др. Фемтосекундная лазерная запись в диэлектриках для микро- и квантово-оптических применений: актуальные задачи, основные принципы, результаты. *XI Междунар. семинар по волоконным лазерам: матер.* Новосибирск, Институт автоматизации и электрометрии СО РАН, 2024, с. 232–233. <https://doi.org/10.31868/RFL.2024.232-233>
- [2] Glezer E.N., Milosavljevic M., Huang L., Finlay R.J., Her T.H., Callan J.P., Mazur E. Three-dimensional optical storage inside transparent materials. *Opt Lett.*, 1996, vol. 21 (24). <https://doi.org/10.1364/ol.21.002023>
- [3] Deepak K., Raavi S.S.K., Rao D., Soma V.R. Femtosecond laser written microstructures in PMMA and PDMS at 800 nm for photonic applications. *28th International Congress on Laser*

- Materials Processing, Laser Microprocessing and Nanomanufacturing*, 2009, pp. 1499–1506. <https://doi.org/10.2351/1.5061521>
- [4] Deepak K.L.N., Venugopal Rao S., Narayana Rao D. Femtosecond laser-fabricated microstructures in bulk poly(methylmethacrylate) and poly(dimethylsiloxane) at 800 nm towards lab-on-a-chip applications. *Pramana — J. Phys.*, 2010, vol. 75, pp. 1221–1232. <https://doi.org/10.1007/s12043-010-0210-9>
- [5] Cunha R., Valverde J.V.P., De Boni L., Misoguti L., Mendonça C.R. Nonlinear Refraction and Absorption in Polymers Used for Femtosecond Direct Laser Writing. *ACS Omega*, 2024, vol. 10 (1), pp. 1440–1447. <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c09152>
- [6] Watanabe W., Mochizuki H. Femtosecond laser direct writing of diffractive optical elements in polymers. *Proceedings of SPIE — the International Society for Optical Engineering*, 2010, vol. 7585. <https://doi.org/10.1117/12.840357>
- [7] Yang D., Liu L., Gong Q., Li Y. Rapid Two-Photon Polymerization of an Arbitrary 3D Microstructure with 3D Focal Field Engineering. *Macromol Rapid Commun.*, 2019, vol. 40(8), art. no. e1900041. <https://doi.org/10.1002/marc.201900041>
- [8] Ольшин П.К., Киреев А.А., Васильева А.А. и др. Фемтосекундная лазерная запись в серебряно-фосфатных стеклах. *Уникальные исследования XXI века*, 2015, № 8 (8), с. 147–152. EDN: UHXPLX
- [9] Черников А.С., Кочуев Д.А., Хорьков К.С. и др. Построчная запись брэгговских решеток в нефоточувствительных оптических волокнах фемтосекундным лазерным излучением *Перспективные технологии в средствах передачи информации — ПТСПИ-2019. XIII Междунар. науч.-техн. конф.: матер.* Владимир, Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых, 2019, т. 2, с. 46–48. EDN: FGYUWM
- [10] Ozeki Y. Fabrication of Diffractive Optical Elements in Polymers by 400-Nm Femtosecond Laser Pulses. *Journal of Laser Micro/Nanoengineering*, 2012, vol. 7, no. 1. <https://doi.org/10.2961/JLMN.2012.01.0011>