

Фоторегистрация множественной филаментации фемтосекундного лазерного излучения в полиметилметакрилате, допированном 2,2-дифторо-4-(9-антрацил)-6-метил-1,3,2-диоксаборином

Ю.Н.Кульчин, О.Б.Витрик, А.А.Чехленок, А.Ю.Жижченко, Д.Ю.Проценко, А.Г.Мирочник, Лю Жуоху

Исследованы процессы филаментации фемтосекундного лазерного излучения с $\lambda = 800$ нм и длительностью ~ 42 фс в полиметилметакрилате (ПММА), допированном 2,2-дифторо-4-(9-антрацил)-6-метил-1,3,2-диоксаборином, и фотомодификации данного материала под его воздействием. Показано, что множественная филаментация наблюдается при энергии импульса свыше 5 мкДж, а при энергии 1.5 мДж она сопровождается генерацией суперконтинуума. Средняя длина филаментов в ПММА составляет 9 мм, их диаметр равен ~ 10 мкм. При плотности мощности излучения $\sim 10^{12}$ Вт/см² в исследуемом материале происходит запись картины филаментов за счет двухфотонных фотохимических процессов. Регуляризация, достигнутая в картине записанных филаментов, обусловлена предварительной фотомодификацией материала непрерывным излучением с $\lambda = 400$ нм.

Ключевые слова: множественная филаментация, двухфотонное поглощение, фотомодификация, фемтосекундные импульсы, суперконтинуум.

1. Введение

В настоящее время большой интерес исследователей вызывает процесс множественной филаментации мощных сверхкоротких (пико- и фемтосекундных) лазерных импульсов в нелинейных средах, который заключается в пространственном перераспределении энергии лазерного излучения в набор протяженных нитевидных образований [1]. Хотя явление филаментации не до конца изучено, оно уже начало находить практическое применение при решении задач лазерного зондирования, флуоресцентной и эмиссионной спектроскопии, для передачи электромаг-

нитного излучения [2], а также для микромодификации оптических параметров твердых тел [3]. В последнем случае филаменты, возникающие в прозрачных твердых веществах, приводят к необратимым локальным микромодификациям материала. Это явление может быть использовано для создания элементов микрооптики [4], причем здесь особенно интересны среды, в которых в результате внедрения фотоактивных молекул в диэлектрическую матрицу значительно снижается порог фотомодификации коэффициентов преломления или поглощения по сравнению с порогом разрушения материала. По-видимому, в качестве матрицы удобнее всего выбирать полимеры, в структуру которых легко внедрить молекулы фотоактивной примеси. Например, таким материалом может служить полиметилметакрилат (ПММА), допированный соединениями β -дикетонатов дифторида бора (AntBF_2) и способный эффективно изменять показатель преломления (ПП) под действием излучения с $\lambda = 400$ нм [5]. Поскольку данная длина волны равна половине длины волны излучения фемтосекундного титан-сапфирового лазера, появляется возможность фотомодификации композиции «ПММА + AntBF_2 » под действием излучения этого лазера в результате двухфотонного поглощения. Представляется, что фемтосекундные световые импульсы будут проникать внутрь полимерной композиции на значительную глубину, а их филаментация приведет к образованию протяженных нитевидных структур ПП внутри рассматриваемого материала. В результате предварительного облучения образцов «ПММА + AntBF_2 » пространственно-модулированным непрерывным излучением с $\lambda = 400$ нм в них могут быть заранее записаны фазовые маски (решетки). Это, как следует из работы Кандидова [6], позволяет ожидать регуляризации в распределении филаментов, что особенно интересно с точки зрения создания дифракционных оптических элементов.

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

О.Б.Витрик. Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН, Россия, 690041 Владивосток, ул. Радио, 5; Дальневосточный федеральный университет, Россия, 690950 Владивосток, ул. Суханова, 8; e-mail: oleg_vitrik@mail.ru

А.А.Чехленок. Институт автоматики 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: alexeyche88@gmail.com

Д.Ю.Проценко. Институт автоматики 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

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

Lyu Guohui. Electronic Engineering College, Heilongjiang University, China

Поступила в редакцию 17 июня 2013 г., после доработки – 6 октября 2013 г.

Поскольку процессы филаментации лазерных импульсов в композиции ПММА с β -дикетонатами дифторида бора и его фотомодификации под действием филаментов ранее не изучались, это и является объектом исследования данной работы.

2. Эксперимент

Для получения исследуемого полимерного материала 0.06 г хелата бора (ХБ – 2,2-дифторо-4-(9-антрацил)-6-метил-1,3,2-диоксаборин) [7] смешивали с 0.005 г перекиси бензоила и затем полученную смесь растворяли в 8 мл форполимера ПММА [8]. Раствор фильтровали, обезгаживали и нагревали при 60 °С в течение 20 ч. Полученный в результате этих операций полимер выдерживали 4 ч при температуре 40 °С, а затем из него изготавливали образцы в виде пластинок длиной 3 см, шириной 1.5 см и толщиной 3 мм.

На рис.1 представлены спектр поглощения полученных образцов и зависимость их ПП от дозы экспозиции модифицирующим излучением с $\lambda = 400$ нм. Из рисунков

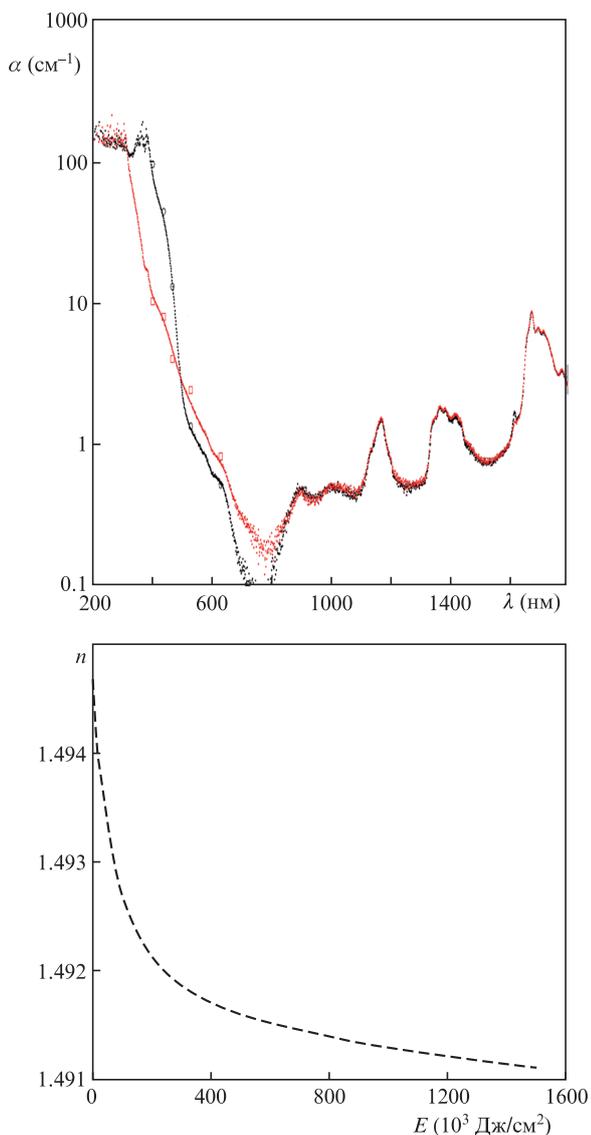


Рис.1. Спектр поглощения образцов «ПММА + AntBF₂» (а) и зависимость ПП от дозы экспозиции модифицирующим излучением с $\lambda = 400$ нм (б).

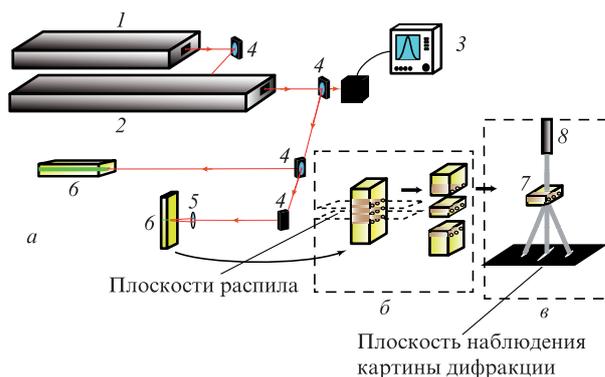


Рис.2. Схема экспериментальной установки для записи филаментов (1 – генератор фемтосекундного излучения ($\lambda = 800$ нм); 2 – регенеративный усилитель; 3 – автокоррелятор; 4 – зеркала; 5 – линза; 6 – образец (а), процедура извлечения плоского фрагмента образца с модифицированными областями (б) и схема считывания результата записи дифракционным способом (7 – выпиленный фрагмент; 8 – непрерывный лазер ($\lambda = 500$ нм)) (в).

следует возможность эффективного поглощения данными образцами мощных световых импульсов с $\lambda = 800$ нм с последующим изменением ПП материала образцов в результате двухфотонных процессов. Мощные импульсы с $\lambda = 800$ нм формируются на выходе лазерного комплекса (рис.2,а), состоящего из фемтосекундного генератора Tsunami 1 и регенеративного усилителя Spitfire Pro 2 (Spectra Physics). Полуширина спектра излучаемого лазера $\Delta\lambda_{\text{FWHM}} = 50$ нм, энергия импульса варьируется от 2.5 мкДж до 2.5 мДж, диаметр пучка составляет 8 мм. Длительность импульсов (~ 42 фс) контролируется автокоррелятором 3 (Newport–Spectra Physics PulseScout Autocorrelator SP LR). Вначале несфокусированные световые импульсы вводятся в торец образца 6 вдоль длинной стороны последнего, при этом длина лазерного трека составляет 3 см. При энергии импульса свыше 5 мкДж ($I = 2.4 \times 10^8 \text{ Вт/см}^2$) в материале наблюдается множественная филаментация, сопровождаемая люминесценцией. Из фотографии картины люминесценции (рис.3,а) видно, что в образце наблюдаются такие же явления (исчезновение филаментов из-за уширения диаметра, перефокусировки и т. п.), как и в других материалах [9]. Средняя длина филаментов составляет 9 мм, их диаметр, измеренный вблизи входной грани образца, равен ~ 10 мкм. Интересно, что при энергии импульса менее 1.5 мДж ($I = 7 \times 10^{10} \text{ Вт/см}^2$) генерации суперконтинуума в исследуемой среде при использовании рассмотренной геометрии эксперимента не наблюдается. Генерация суперконтинуума, по современным представлениям, во многом связана с процессами ионизации среды, которые вносят существенный вклад в нелинейный отклик среды и тем самым влияют на спектральную, временную и пространственную динамику ла-

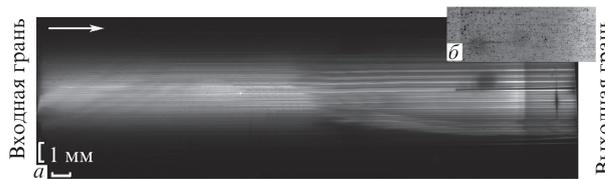


Рис.3. Картина люминесценции (а) и микроразрушений (б) материала под действием фемтосекундных импульсов с $\lambda = 800$ нм при $I = 6.5 \times 10^9 \text{ Вт/см}^2$. Стрелкой показано направление распространения лазерного пучка.

зерного импульса [10–12]. В связи с этим мы полагаем, что в диапазоне энергий импульса 5 мкДж – 1.5 мДж имеет место известный из литературы безионизационный режим филаментации [13–15]. При энергии свыше 1.5 мДж на выходе из образца наблюдается генерация суперконтинуума (вставка на рис.4,а). Спектр суперконтинуума представлен на этом же рисунке. Одновременно с генерацией суперконтинуума на расстоянии 1.5 см от входного торца возникает множество микровспышек, обусловленных, по-видимому, локальной ионизацией вещества из-за вторичной фокусировки лазерного излучения. После этого в соответствующих местах наблюдаются области разрушения (пробоя) материала образца с характерными размерами ~50 мкм (см. рис.3,б).

На рис.4,б представлен спектр люминесценции образца под действием фемтосекундных импульсов с $\lambda = 800$ нм

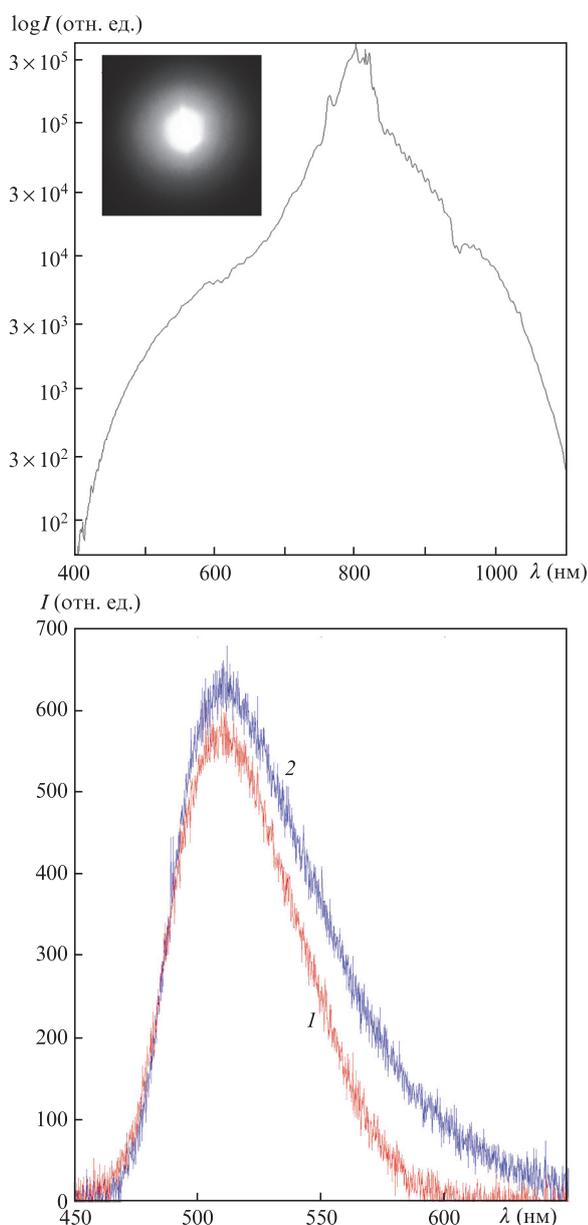


Рис.4. Спектр суперконтинуума, возникающий вследствие взаимодействия излучения с «ПММА + AntBF₂» (а), и спектры люминесценции образца под действием фемтосекундных импульсов с $\lambda = 800$ нм (1) и непрерывного излучения с $\lambda = 400$ нм в процессе его фотомодификации (2) (б).

(кривая 1). Для сравнения на этом же рисунке (кривая 2) представлен спектр люминесценции этого же образца, наблюдаемый в процессе его фотомодификации излучением с $\lambda = 400$ нм. Хорошее совпадения кривых позволяет предположить, что под действием излучения с $\lambda = 800$ нм в материале проходят такие же фотохимические процессы, как и в случае однофотонного поглощения. Однако наблюдать результаты изменения ПП вследствие облучения образца однократными несфокусированными фемтосекундными импульсами не удается. По-видимому, это связано с тем, что максимальной (7×10^{10} Вт/см²) плотности мощности света, достигаемой при рассматриваемом способе облучения, оказывается недостаточно. В связи с этим в дальнейших экспериментах используется линза с фокусным расстоянием 500 мм, собирающая излучение на входной грани образца в пятно диаметром ~400 мкм. Столь большой диаметр пятна объясняется тем, что образец находится на расстоянии 475 мм от линзы, т.е. немного ближе фокуса. Образец б при этом расположен таким образом, чтобы импульс распространялся вдоль его короткой стороны; при этом длина лазерного трека не превышает 3 мм (см. рис.2). Было установлено, что при таком способе освещения образца оптического пробоя не происходит до тех пор, пока плотность мощности $I \leq 2 \times 10^{12}$ Вт/см². Если интенсивность превышает данное значение, то оптический пробой наблюдается непосредственно вблизи входной грани образца, а не на удалении от неё, как в случае несфокусированного излучения.

Для подтверждения предположения о фотомодификации материала образца при использовании рассматриваемой геометрии эксперимента (в случае $I \sim 10^{12}$ Вт/см², что несколько ниже порогового для пробоя значения) образец распиливается в той области, где при его облучении наблюдалась люминесценция, так, чтобы получилась тонкая пластинка (см. рис.2,б). При освещении пластинки излучением непрерывного полупроводникового лазера с $\lambda = 500$ нм (см. рис.2,в) в дальней зоне наблюдения возникает дифракционная картина в виде горизонтальных линий (рис.5,а), что свидетельствует о формировании квазипериодической структуры ПП внутри образца. При этом положение главных дифракционных максимумов отвечает периоду структуры ~10 мкм, что соответствует картине филаментации лазерного излучения. Однако непосредственно наблюдать эту структуру не удается, поскольку амплитуда изменения ПП недостаточна. По-видимому, механизм фотоиндуцированного изменения ПП в исследуемом материале обусловлен способностью молекул AntBF₂ к самоагрегации [16] в полимерной матрице под действием светового излучения, как это имеет место для других β -дикетонатов дифторида бора [17]. Для увеличения подвижности люминофора в полимере в композицию «ПММА + AntBF₂» вводится пластификатор (дибутилфталат). В результате такого изменения химического состава материала записанные при $I \sim 10^{12}$ Вт/см² структуры оказываются хорошо заметными в прошедшем свете при выборе соответствующего угла подсветки образца. На фотографии, сделанной с использованием микроскопа Нюх КН-7700 (рис.5,б) видно, что пространственное распределение записанных структур имеет вид вытянутых нитей, т.е. соответствует картине множественной филаментации излучения на этапе записи. Видно также, что расстояние от входной грани до начала формирования филамента не превышает 0.1 мм, и все филаменты достигают противоположной грани без изменения диаметра.

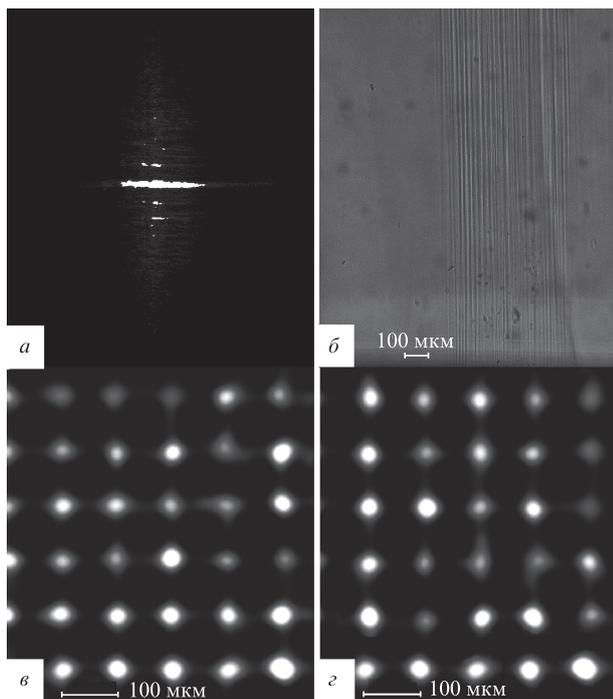


Рис.5. Дифракционная картина, получаемая при освещении пластинки фотомодифицированного материала непрерывным когерентным излучением с $\lambda = 500$ нм (а), структуры ПП материала, сформированные под действием фемтосекундных импульсов (вид сбоку) (б) и результат регистрации картины филаментов на входной (в) и выходной (г) гранях образца (контраст несколько усилен при обработке изображения).

При этом диаметр филаментов оказывается таким же (10 мкм), как и в случае несфокусированного излучения.

Для проверки возможности достижения регулярности в распределении филаментов образец подвергался предварительной модификации, во время которой в нем записывалась глубокая фазовая решетка. Это достигалось путем освещения входной грани образца интерференционным полем двух скрещенных лазерных пучков, получаемых делением пучка излучения одномодового лазера с мощностью $P \sim 30$ мВт и $\lambda = 400$ нм. После нескольких минут экспозиции образец поворачивался таким образом, чтобы штрихи второй решетки располагались перпендикулярно первой. В результате записанная решетка имела квадратную (100×100 мкм) ячейку, такую же, как и у поглощающей сетки, используемой в работе [18]. Глубина решетки определяется глубиной проникновения модифицирующего излучения с $\lambda = 400$ нм и составляет 2 мм. Поскольку апертура записанной решетки по порядку величины совпадает с диаметром пучка излучения используемого титан-сапфирового лазера, в дальнейших экспериментах по модификации ПП образца фемтосекундными импульсами фокусирующая линза не использовалась. Чтобы скомпенсировать падение плотности мощности, экспозиция материал была значительно увеличена путем его длительного освещения (в течение 30 мин) при частоте следования несфокусированных фемтосекундных импульсов 1 кГц и энергии импульса 2.5 мДж. Приве-

денная на рис.5,в микрофотография входной грани образца иллюстрирует результат микромодификации материала в данном случае. На этом рисунке модифицированные области имеют вид круглых светлых пятен на темном фоне, что достигается при выборе соответствующего угла подсветки образца. Фотография выходной грани, приведенная на рис.5,г, схожа с предыдущей. Это позволяет утверждать, что модифицированные области пронизывают образец от передней до задней грани, т.е. в нем формируются цилиндрические структуры ПП. Следовательно, записанная в образце дополнительная непоглощающая решетка создает искажения фронта для пучка излучения титан-сапфирового лазера, которые обеспечивают формирование упорядоченной квадратной матрицы филаментов.

Таким образом, установлено, что при облучении «ПММА + AntBF₂» фемтосекундным лазерным излучением с $\lambda = 800$ нм реализуется запись множественной филаментации за счет двухфотонных фотохимических процессов. При этом вследствие предварительной фотомодификации материала непрерывным излучением с $\lambda = 400$ нм может быть получена регулярная картина записанных филаментов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 13-02-12404_офи_м2, 12-02-91177) (Совместный проект РФФИ и ГФЕН)) и ДВО РАН (12-II-CO-02-008 ДВО РАН, 12-I-П24-14 ДВО РАН).

- Berge L., Skupin S., Lederer F. *Phys. Rev. Lett.*, **92** (22), 225002 (2004).
- Kasparian J., Rodrigues M., Mejean G., et al. *Science*, **301** (5629), 61 (2003).
- Davis K.M., Miura K., Sugimoto N., Hirao K. *Opt. Lett.*, **21** (21), 1729 (1996).
- Yamada K., Watanabe W., Kintaka K., et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42** (11), 6916 (2003).
- Кульчин Ю.Н., Витрик О.Б., Жижченко А.Ю., Мирошник А.Г., Федоренко Е.В. *Оптика и спектроскопия*, **112**, 562 (2012).
- Kandidov V.P., Dormidonov A.E., Kosareva O.G., et al. *Appl. Phys. B*, **87**, 29 (2007).
- Fedorenko E.V., Bukvetskii B.V., Mirochnik A.G., Shlyk D.H., Tkacheva M.V., Karpenko A.A. *J. Lumines.*, **130**, 756 (2010).
- Кухарский М., Линдеман Я., Мальчевский Я., Рабек Т. *Лабораторные работы по химии и технологии полимерных материалов* (М.: Химия, 1965 с. 227–229).
- Schroeder H., Chin S.L. *Opt. Commun.*, **234**, 399 (2004).
- Желтиков А.М. *УФН*, **176** (6), 623 (2006).
- Кандидов В.П., Косарева О.Г., Колтун А.А. *Квантовая электроника*, **33** (1), 69 (2003).
- Berge L., Skupin S. *Phys. Rev. Lett.*, **92** (22), 225002 (2004).
- Béjot P., Kasparian J. *Phys. Rev. Lett.*, **104**, 103903 (2010).
- Kasparian J., Sole J., Richard M., Wolf J.-P. *Appl. Phys. B*, **79**, 947 (2004).
- Echain G. M., Couairon A. *Appl. Phys. B*, **79**, 379 (2004).
- Fedorenko E.V., Bukvetskii B.V., Mirochnik A.G., Shlyk D. H., Tkacheva M.V., Karpenko A.A. *J. Lumines.*, **130** (5), 756 (2010).
- Мирошник А.Г., Федоренко Е.В., Шлык Д.Х. *Журн. физич. химии*, **81** (11), 2096 (2007).
- Kosareva O.G., Ngyen T., Panov N.A., et al. *Opt. Commun.*, **267**, 511 (2006).