

Э. И. АГЕЕВ, В. П. ВЕЙКО, К. К. КИЕУ

МОДИФИКАЦИЯ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНОЙ СТЕКЛОКЕРАМИКИ „ФОТУРАН“ УЛЬТРАКОРОТКИМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ

Рассмотрен процесс лазерно-индуцированной модификации фоточувствительного стеклокерамического материала импульсами пикосекундной длительности для второй гармоники YAG:Nd-лазера, а также проведено сравнение данного процесса с инфракрасным фемтосекундным воздействием.

Ключевые слова: лазерно-индуцированная модификация, пикосекундные импульсы, фоточувствительная стеклокерамика, Фотуран.

Введение. Первые фоточувствительные стеклокерамические материалы (ФСК) появились в конце 1940-х гг. [1]. С момента своего создания они привлекают к себе внимание благодаря уникальной возможности управлять структурно-фазовыми переходами в таких материалах посредством фотоактивации, а также благодаря высоким значениям модуля Юнга и коэффициента пропускания в видимом диапазоне, хорошей химической стабильности и т.д. В состав ФСК входит фотосенсибилизатор, который, поглощая УФ-излучение, осуществляет генерацию фотоэлектронов. В процессе термической обработки данные фотоэлектроны восстанавливают ионы металлов до атомов, что приводит в результате к образованию кластеров металлических наночастиц, на которых затем происходит осаждение кристаллической фазы. Этот механизм широко известен (подробнее см., например, в [2]). При термической обработке изменения в материале происходят только в областях, подвергшихся предварительному облучению. Благодаря подобному двухступенчатому процессу обработки можно управлять такими свойствами ФСК, как оптическая прозрачность, устойчивость материала к химическому травлению. В [3] было показано, что при воздействии излучения импульсного УФ-лазера максимальная глубина создаваемых структур может достигать 1500 мкм (т.е. они располагаются вблизи поверхности). Воздействие излучения CO₂-лазера вызывает быстрые и обратимые фазовые переходы в стеклокерамике, но вследствие сильного поглощения кварца на длине волны 10,6 мкм также позволяет создавать только поверхностные структуры [4].

При получении трехмерных структур необходимо, чтобы материал был прозрачным для рабочей длины волны, а взаимодействие излучения с веществом происходило бы только в области фокусировки. Данный процесс возможен в случае ультракоротких лазерных импульсов вследствие нелинейных процессов многофотонного поглощения. Другим значительным преимуществом такого воздействия является повышение точности обработки [5]. При ис-

пользовании фемтосекундных лазерных импульсов на длине волны $\lambda=800$ нм продемонстрирована возможность создания различных устройств для биотехнологии [6], микрооптики [7], химии [8] и многих других. Однако основной особенностью таких исследований, позволяющей получать трехмерные структуры, как и в случае применения УФ-излучения, остается значительная разница в скоростях травления кристаллической и аморфной фаз, отношение между которыми может достигать 22 [3]. Более подробно механизмы взаимодействия фемтосекундного лазерного излучения с ФСК рассмотрены в работах [9, 10]. Для длины волны $\lambda=10,6$ мкм также существуют технологии создания различных микрооптических устройств [11, 12].

В настоящей работе впервые экспериментально продемонстрирована возможность кристаллизации Фотурана (производства фирмы Shott), аналога российского стекла ФС-1, лазерными импульсами пикосекундной длительности на длине волны 532 нм.

Эксперимент. В качестве материала во всех экспериментах использовался ФСК Фотуран. Это литий-алюмосиликатное стекло, состоящее из SiO_2 , Li_2O , Al_2O_3 и K_2O , а также содержащее стабилизирующие оксидные добавки. В качестве фотоактивного компонента выступает церий, а роль центров нуклеации играет серебро. Более подробно свойства Фотурана рассмотрены в работе [2].

Для облучения использовалась вторая гармоника пикосекундного YAG:Nd-лазера (PL2143, EXPLA), частота следования импульсов 10 Гц, длительность импульса 30 пс, максимальная энергия в импульсе до 15 мДж. Фокусировка пучка осуществлялась $10\times$ объективом с фокусным расстоянием 16 мм и $\text{NA}=0,25$. При контроле энергии лазерного излучения были использованы френелевский ослабитель для точного управления и встроенное усиление лазера — для грубого. Измерение энергии лазера проводилось до и после образца при помощи одноканального измерителя мощности и энергии Gentec SOLO 2 вместе с измерительной головкой Gentec QE25. Для точного позиционирования образца использовалась система из автоматических координатных столиков, управляемых микрошаговым контроллером (производства Standa). Схема также позволяла осуществлять позиционирование объектива вдоль оси X для точной фокусировки лазерного излучения, диаметр пятна в фокусе составлял примерно 15 мкм.

Термическая обработка после лазерного облучения проводилась по стандартному режиму [13]. Затем получаемые структуры были исследованы методами оптической микроскопии и спектроскопии.

Обсуждение результатов. Первая серия экспериментов была выполнена по следующей схеме: фокусировка излучения осуществлялась на глубине порядка 500 мкм внутри материала, затем пучок смещался параллельно поверхности при различных значениях скорости сканирования и плотности энергии облучения. На рис. 1 представлены линейные шаблоны, записанные в Фотуране при скорости сканирования 0,01, 0,05 и 0,10 мм/с (a — слева направо и b — справа налево) и плотности энергии облучения $\varepsilon=8$ Дж/см² до (a) и после (b) термообработки; мощность лазерного излучения 0,14 Вт. Как и ожидалось, после термообработки облученные области приобретают коричневый оттенок, в то время как необлученные и по-прежнему аморфные области не претерпевают каких-либо изменений.

Полученные экспериментальные зависимости представлены на рис. 2 и 3. На рис. 2 показана зависимость толщины линии b после термообработки от плотности энергии облучения при различных скоростях сканирования (1 — $v = 0,01$; 2 — $0,05$; 3 — $0,10$ мм/с); на рис. 3 — от скорости сканирования при различных значениях плотности энергии облучения (1 — $\varepsilon = 26,8$; 2 — $39,5$; 3 — $54,7$; 4 — $70,1$; 5 — $86,7$; 6 — $104,2$; 7 — 116 Дж/см²).

Для сравнения кристаллических структур, образующихся при пикосекундных и фемтосекундных воздействиях, аналогичным образом внутри Фотурана были записаны линейные шаблоны при фемтосекундном облучении (средняя мощность облучения в диапазоне от 2 до 10 мВт, длительность импульса 100 фс, частота следования импульсов 1 кГц). Последующая

термообработка этих образцов была проведена в двух различных режимах: первый — нагрев до 500 °С со скоростью 5 °С/мин, выдержка при данной температуре в течение 1 часа; затем нагрев до 605 °С со скоростью 3 °С/мин и аналогичная выдержка с последующим естественным охлаждением до комнатной температуры (рис. 4, а), второй включал себя выдержку в течение 6 ч при температуре 520 °С (рис. 4, б).

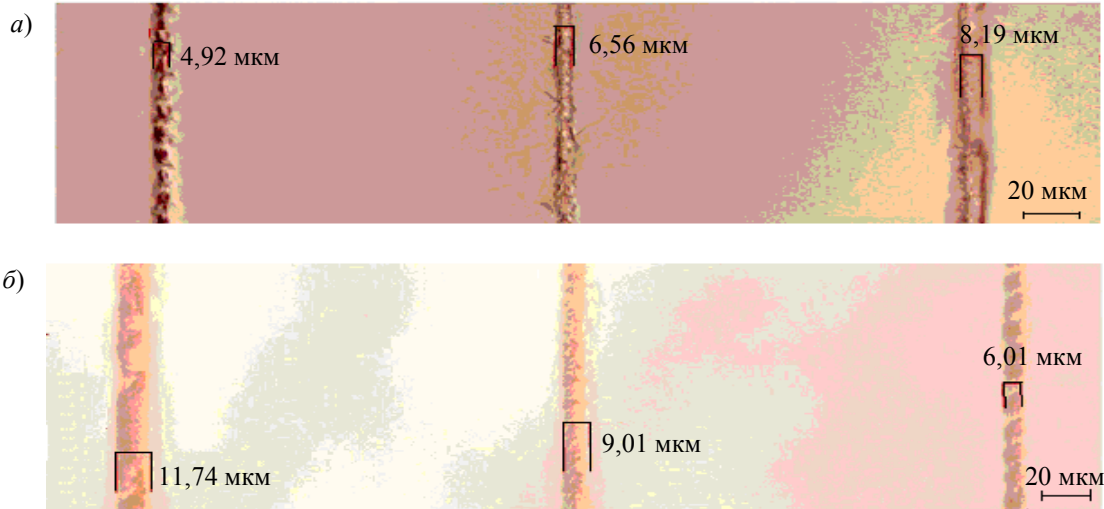


Рис. 1

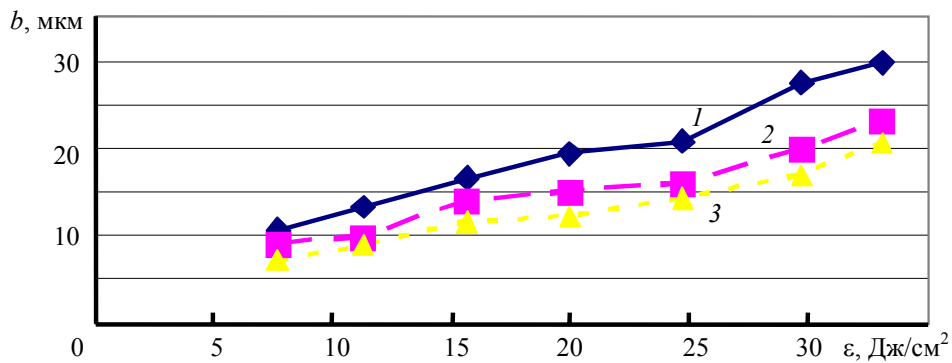


Рис. 2

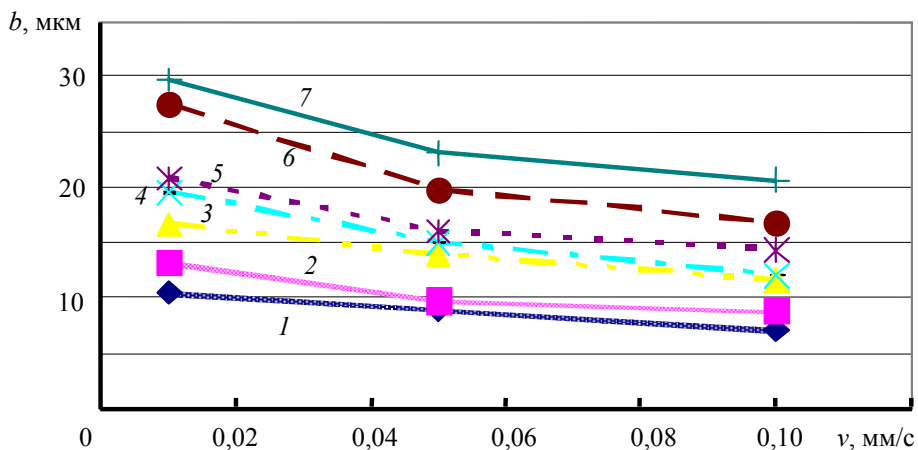


Рис. 3

Толщина линий составляет порядка 10 и 30 мкм для рис. 4, а и б соответственно.

Необходимо отметить, что результаты, представленные на рис. 4, а находятся в хорошем соответствии с результатами, полученными в статье [9] для фемтосекундной кристаллизации. Следует обратить внимание, что для учета различной длительности импульса необходим

переход от плотности энергии к плотности мощности. Рис. 4, б демонстрирует такую же тенденцию для размеров области кристаллизации, как и в работе [14], для образцов, подвергавшихся травлению в 8 %-ной плавиковой кислоте, а именно — увеличение размеров с ростом энергии облучения. Это подтверждает, что структуры, возникающие при воздействии пикосекундного лазера на длине волны 532 нм, имеют схожее происхождение с получаемыми при облучении ИК фемтосекундным лазером.

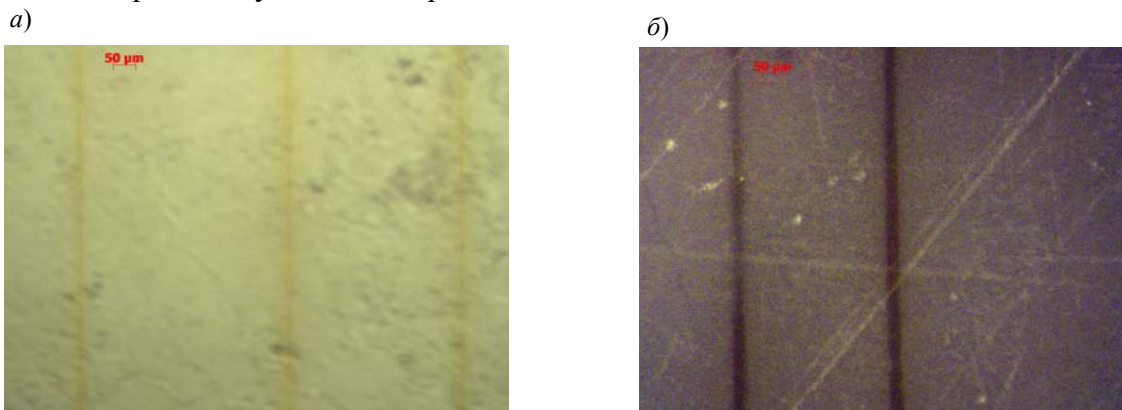


Рис. 4

Для демонстрации возможности создания расположенных в объеме материала структур при помощи данного метода был проведен дополнительный эксперимент. Образцы Фотурана были отполированы с торца, через который осуществлялся ввод излучения в материал. При перемещении образца область фокусировки излучения смещалась от заднего торца к переднему, и наоборот. Таким образом, была показана возможность создания структур, расположенных на глубине от 1 до 5 мм от поверхности.

Согласно [15], облучение фемтосекундным лазером приводит к генерации свободных фотоэлектронов за счет последовательного межзонного возбуждения через энергетические состояния, соответствующие дефектам в материале, таким образом, общее число фотонов, участвующих в этой фотореакции, равняется 6. Энергия фотонов в случае облучения пикосекундным лазером на длине волны 532 нм соответствует 2,33 эВ; и для промежуточного возбуждения на примесной энергетический уровень $3,6 \pm 0,3$ эВ [16] требуется как минимум 2 фотона, и еще 2 фотона для перехода в зону проводимости.

На рис. 5 приведены спектры пропускания исходного материала и образцов Фотурана (τ — коэффициент пропускания), кристаллизованных при различных значениях плотности энергии (1 — исходное стекло; 2 — $\epsilon = 19,6$; 3 — 29,4; 4 — 42,2; 5 — 62,3 Дж/см²).

Из рисунка видно, что оптические свойства Фотурана также могут быть изменены в соответствии с параметрами воздействия. Вероятно, различным значениям плотности энергии соответствуют различные размеры возникающих структур, поскольку рассеяние света в основном определяется характеристиками кристаллитов.

Выводы. На основе фазового перехода от аморфного к кристаллическому были получены микроструктуры внутри ФСК Фотуран за счет локального воздействия пикосекундных импульсов для второй гармоники YAG:Nd-лазера с последующей температурной обработкой.

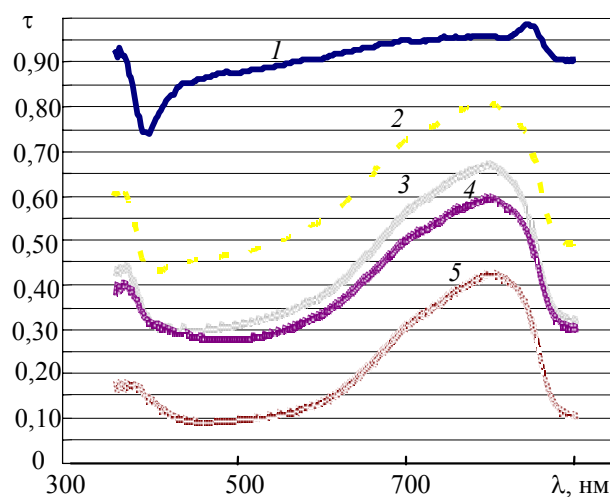


Рис. 5

Показано, что путем контроля таких параметров обработки, как плотность энергии облучения и скорость сканирования, в материале могут быть получены расположенные в объеме материала структуры, размерами и оптическими свойствами которых также можно управлять. Данный метод может найти применение в области биотехнологий, оптики или для создания микрожидкостных устройств.

По-видимому, в основе механизма взаимодействия в случае воздействия пикосекундных лазерных импульсов на длине волны 532 нм с энергией кванта 2,33 эВ лежит двухфотонное поглощение, обеспечивающее образование Ce^{3+} ионов. Данный процесс требует меньшей энергии для осуществления кристаллизации, чем в случае ИК фемтосекундного облучения вследствие более высокой вероятности реализации процессов многофотонного поглощения для длины волны 532 нм.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 10-02-00208-а и Государственного контракта № П1134.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Stookey S. D.* Photosensitive Glass // *Ind. Eng. Chem.* 1949. Vol. 41, N 4. P. 856—861.
2. *Livingston F. E., Helvajian H.* Photophysical processes that lead to ablation-free microfabrication in glass-ceramic materials // *3D laser microfabrication. Principles and Applications*, Weinheim: WILEY-VCH, 2006. P. 287—339.
3. *Hansen W. W., Janson S. W., Helvajian H.* Direct-write UV-laser microfabrication of 3D structures in lithium-aluminosilicate glass // *Proc. SPIE.* 1997. Vol. 2991. P. 104—112.
4. *Veiko V. P., Nikonorov N. V., Skiba P. A.* Phase-structural modification of glass-ceramic induced by laser radiation // *J. Opt. Technol.* 2006. Vol. 73, N 6. P. 419—424.
5. *Gattas R. R., Mazur F.* Femtosecond laser micromachining in transparent materials // *Nature Photonics.* 2008. Vol. 2. P. 219—225.
6. *Cheng Y., Sugioka K., Midorikawa K.* Microfabrication of 3D hollow structures embedded in glass by femtosecond laser for Lab-on-a-chip applications // *Appl. Surface Sci.* 2005. Vol. 248. P. 172—176.
7. *Cheng Y., Sugioka K., Midorikawa K., Masuda M., Toyoda K., Kawach M., Shihoyama K.* Three-dimensional micro-optical components embedded in photosensitive glass by a femtosecond laser // *Optics Lett.* 2003. Vol. 28, N 13. P. 1144—1146.
8. *Dietrich T. R., Freitag A., Scholz R.* Production and characteristics of microreactors made from glass // *Chem. Eng. Technol.* 2005. Vol. 28, N 4. P. 1—7.
9. *Fisette B., Busque F., Degorce J.-Y., Meunier M.* Three-dimensional crystallization inside photosensitive glasses by focused femtosecond laser // *Appl. Phys. Lett.* 2006. Vol. 88. P. 091 104.
10. *Kim J., Berberoglu H., Xu X.* Fabrication of microstructures in photoetchable glass ceramic using excimer and femtosecond lasers // *J. Microlithography, Microfabrication and Microsystems.* 2004. Vol. 3. P. 478—485.
11. *Veiko V. P., Kieu Q. K., Nikonorov N. V., Shur V. Ya., Luches A., Rho S.* Laser-induced modification of glass-ceramics microstructure and applications // *Appl. Surface Sci.* 2005. Vol. 248. P. 231—237.
12. *Veiko V. P., Kostyuk G. K., Nikonorov N. V., Rachinskaya A. N., Yakovlev E. B., Orlov D. V.* Fast and reversible phase-structure modifications of glass-ceramic materials under CO_2 -laser action // *Proc. SPIE.* 2007. Vol. 6606. P. 66 060Q.
13. *Masuda M., Sugioka K., Cheng Y., Aoki N., Kawachi M., Shihoyama K., Toyoda K., Helvajian H., Midorikawa K.* 3-D microstructuring inside photosensitive glass by femtosecond laser excitation // *Appl. Phys. A.* 2003. Vol. 76. P. 857—860.
14. *Cheng C. W., Chen J. S., Lee P. X., Chien C. W.* Fabrication of microstructures in Foturan glass using infrared femtosecond laser pulses and chemical etching // *Optics and Lasers in Engineering.* 2010. Vol. 48. P. 811—815.
15. *Hongo T., Sujioka K., Niino H., Cheng Y., Masuda M., Miyamoto I., Takai H., Midorikawa K.* Investigation of photoreaction mechanism of photosensitive glass by femtosecond laser // *J. Appl. Phys.* 2005. Vol. 97. P. 063 617.

16. *Fisette B., Meunier M.* Three-dimensional microfabrication inside photosensitive glasses by femtosecond laser // *J. of Laser Micro/Nanoengineering*. 2006. Vol. 1, N 1. P. 7—11.

Сведения об авторах

- Эдуард Игоревич Агеев** — Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, кафедра лазерных технологий и экологического приборостроения; младший научный сотрудник;
E-mail: ageeved@gmail.com
- Вадим Павлович Вейко** — д-р техн. наук, профессор; Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, кафедра лазерных технологий и экологического приборостроения; зав. кафедрой;
E-mail: veiko@lastech.ifmo.ru
- Кхань Киок Киеу** — канд. техн. наук; Университет Аризоны, США

Рекомендована
программным комитетом Конференции

Поступила в редакцию
08.09.10 г.