

# Формирование микроструктур на поверхности карбазолосодержащего азополимера под действием лазерных пучков

Н.А. Ивлиев<sup>1,2</sup>, В.В. Подлипнов<sup>1,2</sup>, Д.В. Нестеренко<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт систем обработки изображений РАН - филиал ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Молодогвардейская 151, Самара, Россия, 443001

<sup>2</sup>Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Московское шоссе 34А, Самара, Россия, 443086

**Аннотация.** В настоящей работе описан синтез и измерены оптических характеристик азополимера на основе поли-N-эпоксипропилкарбазола и хромофора 4-(4-нитрофенилазо)-анилина. Показаны закономерности в формировании поверхностных микроструктур под действием гауссова пучка, сфокусированного на пленке синтезированного полимера. Продемонстрировано анизотропное формирование поверхностных микроструктур при линейной поляризации лазерного излучения. Изучена зависимость образования микроструктуры с увеличением плотности мощности пучка, а также экспериментально исследованы нелинейные оптические эффекты, возникающих в структуре азополимера под действием высоко-интенсивного лазерного луча. Описаны нелинейные топографические эффекты, возникающие при образовании микроструктур при помощи пучков с линейной и эллиптической поляризацией.

## 1. Введение

Структурированные лазерные пучки [1], в том числе с вихревой фазовой сингулярностью, широко используются в различных областях оптики, например, в микроскопии [2-4], обработке материалов [5-8] и оптическом микроманипулировании [9-11]. Новые явления и свойства поля, наблюдаемые благодаря внедрению таких пучков, характеризуются более высокой производительностью по сравнению с классическими типами пучков. Структурированные пучки могут быть сформированы с использованием пространственных модуляторов света (ПМС) [12-14], которые обеспечивают динамическое формирование поля в эксперименте. Однако, сравнительно большой размер пикселя в ПМС ограничивает пространственное разрешение формы поля. Независимость от разрешения обеспечивается при использовании анизотропных кристаллов [15-17]. Наиболее эффективное формирование пучков с заданным фазовым распределением достигается с помощью дифракционных оптических элементов (ДОЭ) [18]. Однако ДОЭ, как пассивные оптические компоненты, не поддерживают динамическое изменение оптических характеристик формы пучка.

Проблема создания пространственного и временного распределения электрического поля без привязки к пиксельной сетке может быть решена путем динамического формирования рельефа поверхности в полимерных пленках полиметакрилата, легированных азокрасителем DR-1 (Sigma-Aldrich) [19, 20]. Фотоизомеризация молекул азокрасителя по энергии поглощенного

света приводит к фотоиндуцированному двулучепреломлению и дихроизму [21], которые делают азомолекулы с динамически изменяющимися свойствами. Сочетание вышеупомянутых особенностей материалов и свойств пучка может привести к созданию новых оптических устройств, таких как перезаписываемая оптическая память [22], голографическая микроскопия с высоким разрешением [23], системы на основе полного оптического управления [24]. Это актуализирует исследования в области синтеза и изучения свойств тонких пленок азополимера. В работе [25] было представлено исследование голографической записи поверхности рельефа решеток в новом азополимере на основе карбазола. Указанный полимер продемонстрировали высокую эффективность в качестве регистрирующей среды.

В данной работе экспериментально изучено фотоиндуцированное формирование одиночных микроструктур в тонких пленках карбазолсодержащего азополимера, с использованием пучков Гаусса линейной и эллиптической поляризацией.

## 2. Методы и материалы

Образцами для экспериментов являются подложки стекла типа К8 с нанесённым на их поверхность азополимером, полученным путём взаимодействия 340 мг поли-N-эпоксипропилкарбазола [26] с 34 мг 4-(4-нитрофенилазо)-анилина в кипящем толуоле (2 мл) в течении 3-х часов. Для получения последнего был использован хромофор дисперсный оранжевый DO-3 (Sigma-Aldrich) с 90% красителя. Результирующий раствор, содержащий 30% массовой доли азокрасителя, был отфильтрован и нанесен на подложку методом центрифугирования.

Толщины высушенных образцов измерялись профилометром (P16+, KLA Tencor). Спектры поглощения пленки толщиной 1600 нм в ультрафиолетовой и видимой областях, полученные спектрометром (MS7504, Solar TII), представлены на рисунке 1.

Как видно из графика, высокое поглощение полученный азополимер имеет в области спектра от фиолетового до зеленого цвета.

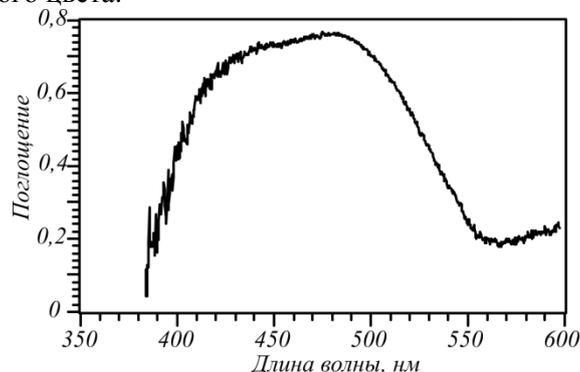
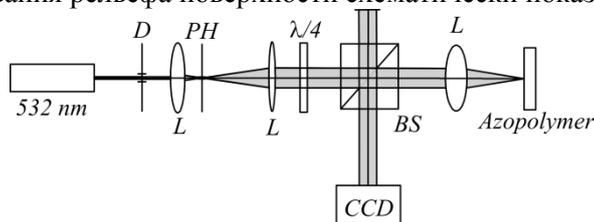


Рисунок 1. Спектр поглощения тонкой плёнки азополимера. Толщина плёнки 1600 нм.

## 3. Формирование поверхностного рельефа при помощи облучения пучком Гаусса различной поляризацией

Динамика формирования поверхностного микрорельефа в пленках азополимера, индуцированных остро сфокусированным гауссовым пучком различной интенсивности, исследована в работах [19, 20]. Фотоизомеризация азо-молекул лазерным излучением и релаксационные процессы индуцируют анизотропную подвижность молекул полимера вдоль направления поляризации. Оптические градиентные силы вытягивают молекулы полимеры вдоль одного преимущественного направления. В данных работах была продемонстрирована асимметрия поверхностных микроструктур под влиянием лазерного излучения с линейной поляризацией при плотности мощности порядка нескольких десятков мВт/см<sup>2</sup>. Сформированный микрорельеф показал преимущества смещения полимера вдоль направления от центра к краям с образованием двух возвышений к краям и полым в центре. В работе [27] также показаны поверхностные микроструктуры, сформированные под воздействием лазерного излучения с большей интенсивностью (325-865 Вт/см<sup>2</sup>). Они обладают асимметричными

удлиненными вершинами, которые увеличивают свою высоту за счет увеличения плотности мощности. Целью настоящей работы является исследование влияния поляризационных состояний и доз лазерного гауссова пучка на топографию пленок азополимера. Оптическая установка для формирования рельефа поверхности схематически показана на рисунке 2.



**Рисунок 2.** Оптическая установка для формирования микроструктур в пленках азополимера гауссовыми пучками.

В экспериментальных исследованиях был использован одномодовый линейно поляризованный лазер с длиной волны 532 нм. Лазерное излучение, проходя через диафрагму (D), расширилось коллиматором, состоящим из двух линз (L) и пинхола (PH). Четвертьволновая пластина ( $\lambda/4$ ) применялась для управления состоянием поляризации пучка. Неполяризованный делитель пучка и высокоскоростная камера использовались для управления положением сфокусированного на образце лазерного пятна. Объектив перед образцом характеризовался значением числовой апертуры, равной 0,15.

С помощью описанной установки осуществлена запись единичных микронеровностей воздействием лазерных пучков с линейной и эллиптической поляризацией. Мощность пучка варьировалась в диапазоне 500-3180 Вт/см<sup>2</sup>. Время записи каждой структуры составляло 180 с. После записи сформированный микрорельеф измерялся с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver Pro-M, NT-MDT.

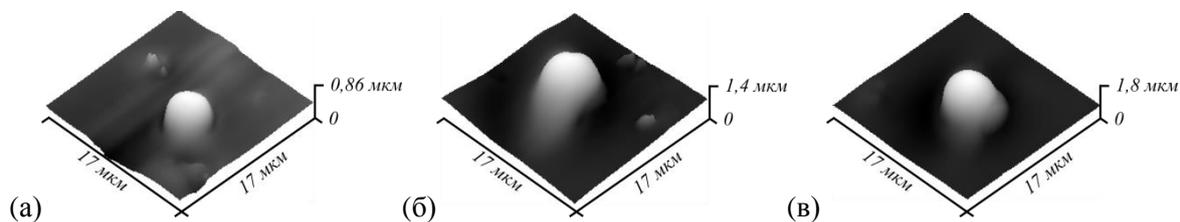
Изображения поверхностного микрорельефа, образованные в результате воздействия сфокусированных гауссовых пучков с эллиптической поляризацией, близкой к круговой, показаны на рисунке 3.

На рисунке 3а поверхностный микрорельеф представляет собой возвышение, имеющее более протяженное основание вдоль одной оси симметрии. Вдоль ортогональной оси симметрии основание возвышения сильно сжато за счет образования у основания локальных понижений рельефа.

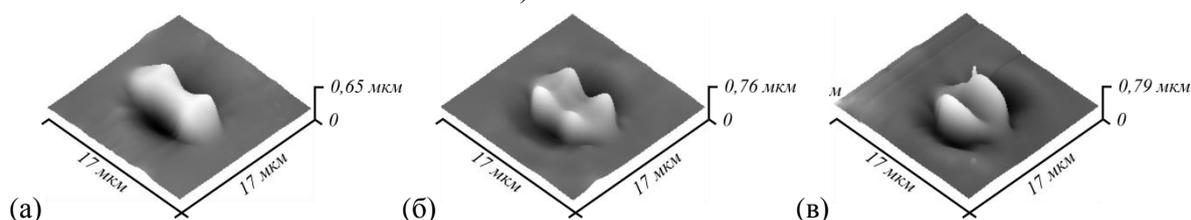
Такое поведение можно объяснить на основе асимметрии колебаний во всех направлениях поперечных компонент электрического поля [28-30]. Увеличение плотности мощности приводит к увеличению высоты микроструктуры, расширению размера областей локальных понижений и их глубины.

Особенно интересные эффекты наблюдаются при воздействии лазерного пучка с линейной поляризацией (рисунок 4). Поверхностная микроструктура, показанная на рисунке 4, является асимметричной и имеет удлиненный профиль в разрезе, перпендикулярном направлению поляризации. Данная асимметрия материала азополимера была ранее упомянута в работах [19, 20]. Структура, показанная на рисунке 4, имеет более сложную форму. На возвышении (рисунок 4а) наблюдается формирование двух дополнительных возвышений на начальной стадии, которые аналогичны соответствующим микроструктурам в работе [27]. По бокам от этой структуры расположены две полости асимметричной формы, имеющие более резкий край со стороны близкой к центру. При увеличении плотности мощности до 3000 Вт/см<sup>2</sup> поверхностная микроструктура становится еще более сложной (рисунок 4б), где на возвышении можно увидеть четыре дополнительных пика. В центре между ними мы видим яму, образованную на начальном этапе, которая становится более выраженной при увеличении плотности мощности (рисунок 4в). Однозначно говорить о зависимости высоты микроструктуры от плотности мощности невозможно из-за образования микроструктур различной формы. В области поверхностного облучения сфокусированным гауссовым пучком наблюдается конкуренция между процессами образования выступов и канавок. Отсутствие

осевой симметричной топографии и появление вершин после симметричного освещения гауссовым пучком можно представить, как нелинейную зависимость высоты от дозы излучения.



**Рисунок 3.** Поверхностный рельеф полимерной пленки после лазерного облучения с эллиптически поляризованным состоянием: при интенсивности: а)  $550 \text{ Вт/см}^2$ , б)  $1100 \text{ Вт/см}^2$ , в)  $1500 \text{ Вт/см}^2$ .



**Рисунок 4.** Поверхностный рельеф полимерной пленки после лазерного облучения с линейно поляризованным состоянием: при интенсивности: а)  $1100 \text{ Вт/см}^2$ , б)  $3000 \text{ Вт/см}^2$ , в)  $3180 \text{ Вт/см}^2$ .

Существенное различие микроструктур, сформированных при помощи пучков с линейной и эллиптической поляризациями может быть частично объяснено поляризационными эффектами. Вероятно, как показано в работах [19, 20], при формировании микрорельефа оказывает влияние на продольную и поперечную компоненты электрического поля. Однако, в данном эксперименте при числовой апертуре значительно меньшей, чем 0,7 влияние продольной компоненты незначительно. Можно сделать предположение о большем влиянии поперечных компонент [28-30].

#### 4. Заключение

В статье описывается синтез и оптические характеристики азополимера на основе поли-N-эпоксипропилкарбазола и хромофора 4-(4-нитрофенилазо)-анилина. В ходе экспериментов с ним были получены поверхностные микроструктуры под влиянием сфокусированного поляризованного гауссова лазерного пучка высокой плотности мощности. Обнаружена сильная зависимость формы поверхностного рельефа от интенсивности облучения линейной поляризации. Открытые эффекты образования рельефа под воздействием лазерного излучения являются интересным и важным для дальнейших экспериментальных и теоретических исследований. Первоначальные попытки теоретического объяснения образования таких асимметричных структур были проведены в работе [27]. Однако, как было показано в [19, 20], фотоиндуцированное образование поверхностных микроструктур не может быть объяснено механизмом поверхностной деформации, вызванной градиентом силы оптического поля. Новые результаты, полученные в ходе экспериментов, показали нелинейность процессов перемещения молекул материала азополимера под воздействием света, моделирование которого является сложной задачей. Эксперимент с отдельным пучком особенно имеет значение для выявления латерального массопереноса полимерных цепочек и для уменьшения фазового сдвига рельефа поверхности решётки относительно интерференционной картины, так как такое поведение может быть в эксперименте по записи решётки. Это может дать значительный импульс к развитию таких областей, как голографическая оптическая память, голографическая поляризационная микроскопия и т.д., где могут быть использованы полностью оптически управляемые полимерные материалы.

## 5. Литература

- [1] Andrews, D.L. *Structured Light and Its Applications: An Introduction to Phase-Structured Beams and Nanoscale Optical Forces* / D.L. Andrews. – London: Academic, 2008. – 341 p.
- [2] Hell, S.W. Breaking the diffraction resolution limit by stimulated-emission-depletion fluorescence microscopy / S.W. Hell, J. Wichmann // *Opt. Lett.* – 1994. – Vol. 19. – P. 780-782.
- [3] Bernet, S. Quantitative imaging of complex samples by spiral phase contrast microscopy / S. Bernet, A. Jesacher, S. Furhapter, C. Maurer, M. Ritsch-Marte // *Opt. Express.* – 2006. – Vol. 14(9). – P. 3792-3805.
- [4] Aakhte, M. SSPIM: a beam shaping toolbox for structured selective plane illumination microscopy / M. Aakhte, E.A. Ehsan, H.A.J. Muller // *Scientific Reports.* – 2018. – Vol. 8. – P. 10067
- [5] Hnatovsky, C. Polarization-dependent ablation of silicon using tightly focused femtosecond laser vortex pulses / C. Hnatovsky, V.G. Shvedov, N. Shostka, A.V. Rode, W. Krolikowski // *Opt. Lett.* – 2012. – Vol. 37. – P. 226-228.
- [6] Anoop, K.K. Femtosecond Laser Surface Structuring of Silicon Using Optical Vortex Beams Generated by a q-plate / K.K. Anoop, A. Rubano, R. Fittipaldi, X. Wang, D. Paparo, A. Vecchione, S. Amoroso // *Appl. Phys. Lett.* – 2014. – Vol. 104. – P. 241604.
- [7] Syubaev, S. Direct laser printing of chiral plasmonic nanojets by vortex beams / S. Syubaev, A. Zhizhchenko, A. Kuchmizhak, A. Porfirev, E. Pustovalov, O. Vitrik, Yu. Kulchin, S. Khonina, S. Kudryashov // *Optics Express.* – 2017. – Vol. 25(9). – P. 10214-10223.
- [8] Pushkarev, D. Effect of phase front modulation on the merging of multiple regularized femtosecond filaments / D. Pushkarev, D. Shipilo, A. Lar'kin, E. Mitina, N. Panov, D. Uryupina, A. Ushakov, R. Volkov, S. Karpeev, S. Khonina, O. Kosareva, A. Savel'ev // *Laser Phys. Lett.* – Vol. 150(4). – 2018. – P. 045402.
- [9] Arlt, J. Atom guiding along Laguerre-Gaussian and Bessel light beams / J. Arlt, T. Hitomi, K. Dholakia // *Appl. Phys.* – 2000. – Vol. 71. – P. 549-554.
- [10] McGloin, D. Interfering Bessel beams for optical micromanipulation / D. McGloin, V. Garcés-Chavez, K. Dholakia // *Opt. Lett.* – 2003. – Vol. 28(8). – P. 657-659.
- [11] Soifer, V.A. Optical microparticle manipulation: advances and new possibilities created by diffractive optics / V.A. Soifer, V.V. Kotlyar, S.N. Khonina // *Phys. Part. Nucl.* – 2004. – Vol. 35. – P. 733-766.
- [12] Reicherter, M. Optical particle trapping with computer-generated holograms written on a liquid-crystal display / T. Haist, E.U. Wagemann, H.J. Tiziani // *Opt. Lett.* – 1999. – Vol. 24. – P. 608-610.
- [13] Скиданов, Р.В. Оптическая микроманипуляция с использованием бинарного динамического модулятора света / Р.В. Скиданов, С.Н. Хонина, В.В. Котляр // *Компьютерная оптика.* – 2008. – Vol. 32(4). – P. 361-365.
- [14] Ostrovsky, A.S. Generation of the “perfect” optical vortex using a liquid-crystal spatial light modulator / A.S. Ostrovsky, C. Rickenstorff-Parrao, V. Arrizón // *Opt. Lett.* – 2013. – Vol. 38. – P. 534-536.
- [15] Khilo, N.A. Transformation of the order of Bessel beams in uniaxial crystals / N.A. Khilo, E.S. Petrova, A.A. Ryzhevich // *Quantum Electronics.* – 2001. – Vol. 31(1). – P. 85-89.
- [16] Fadeyeva, T.A. Spatially engineered polarization states and optical vortices in uniaxial crystals / T.A. Fadeyeva, V.G. Shvedov, Y.V. Izdebskaya, A.V. Volyar, E. Brasselet, D.N. Neshev, A.S. Desyatnikov, W. Krolikowski, Y.S. Kivshar // *Opt. Express.* – 2010. – Vol. 18 (10). – P. 10848-10863.
- [17] Khonina, S.N. Polarization conversion under focusing of vortex laser beams along the axis of anisotropic crystals / S.N. Khonina, S.V. Karpeev, V.D. Paranin, A.A. Morozov // *Physics Letters A.* – 2017. – Vol. 381. – P. 2444-2455.
- [18] Безус, Е.А. Дифракционная оптика и нанофотоника / Е.А. Безус, Д.А. Быков, Л.Л. Досколович, А.А. Ковалев, В.В. Котляр, А.Г. Налимов, А.П. Порфирьев, Р.В. Скиданов, В.А. Сойфер, С.С. Стафеев, С.Н. Хонина, под ред. В.А. Сойфера. – М.: Физматлит, 2014. – 608 с.

- [19] Sekkat, Z. Laser nanofabrication in photoresists and azopolymers / Z. Sekkat, S. Kawata // *Laser & Photonics Reviews*. – 2014. – Vol. 1. – P. 1-26.
- [20] Ishitobi, H. The anisotropic nanomovement of azo-polymers / H. Ishitobi, M. Tanabe, Z. Sekkat, S. Kawata // *Optics Express*. – 2007. – Vol. 15. – P. 652-659.
- [21] Rochon, P. Optically induced and erased birefringence and dichroism in azoaromatic polymers / P. Rochon, J. Gosselin, A. Natansohn, S. Xie // *Applied Physics Letters*. – 1992. – Vol. 60. – P. 4-5.
- [22] Lee, M.J. Photo-responsive polymers and their applications to optical memory / M.J. Lee, D.H. Jung, Y.K. Han // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. – 2006. – Vol. 444. – P. 41-50.
- [23] Achimova, E. Noise minimised high resolution digital holographic microscopy applied to surface topography / E. Achimova, V. Abaskin, D. Claus, G. Pedrini, I. Shevkunov, V. Katkovnik // *Computer Optics*. – 2018. – Vol. 42(2). – P. 267-272. DOI: 10.18287/2412-6179-2018-42-2-267-272.
- [24] Chida, T. Transient grating formation in azo-doped polymer and its application to DNA-based tunable dye laser / T. Chida, Y. Kawabe // *Optical Materials*. – 2014. – Vol. 36. – P. 778-781.
- [25] Meshalkin, A. Direct photoinduced surface relief formation in carbazole-based azopolymer using polarization holographic recording / A. Meshalkin, S. Robu, E. Achimova, A. Prisacar, D. Shepel, V. Abaskin, G. Triduh // *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. – 2016. – Vol. 18. – P. 763-768.
- [26] Andries, A. Application of carbazole-containing polymer materials as recording media / A. Andries, V. Abaskin, E. Achimova, A. Meshalkin, A. Prisacar, S. Sergeev, S. Robu, L. Vlad // *Phys. Status Solidi A*. – 2011. – Vol. 208. – P.1837-1840.
- [27] Bian, S. Photoinduced surface deformations on azobenzene polymer films / S. Bian, J.M. Williams, D.Y. Kim, L. Li, S. Balasubramanian, J. Kumar, S. Tripathy // *Journal of Applied Physics*. – 1999. – Vol. 86. – P. 4498-4508.
- [28] Khonina, S.N. Optimization of focusing of linearly polarized light / S.N. Khonina, I. Golub // *Optics Letters*. – 2011. – Vol. 36. – P. 352-354.
- [29] Khonina, S.N. Experimental demonstration of the generation of the longitudinal E-field component on the optical axis with high-numerical-aperture binary axicons illuminated by linearly and circularly polarized beams / S.N. Khonina, S.V. Karpeev, S.V. Alferov, D.A. Savelyev, J. Laukkanen, J. Turunen // *Journal of Optics*. – 2013. – Vol. 15. – P. 74-79.
- [30] Khonina, S.N. Time behavior of focused vector beams / S.N. Khonina, I. Golub // *Journal of the Optical Society of America A*. – 2016. – Vol. 33. – P. 1948-1954.

### **Благодарности**

Данная работа была выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант №18-07-01470) в части формирования структуры на поверхности азополимера и Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН (соглашение № 007-ГЗ/Ч3363/26) в части оптических измерений.

## Formation of microstructures on the surface of a carbazole-containing azopolymer by the action of Bessel beams

N.A. Ivliev<sup>1,2</sup>, V.V. Podlipnov<sup>1,2</sup>, D.V. Nesterenko<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Image Processing Systems Institute of RAS - Branch of the FSRC "Crystallography and Photonics" RAS, Molodogvardejskaya street 151, Samara, Russia, 443001

<sup>2</sup>Samara National Research University, Moskovskoe Shosse 34A, Samara, Russia, 443086

**Abstract.** Experimentally investigated the optical effects emerging in the azopolymer structure by the action of Bessel beams. Topographic effects arising during the formation of microstructures by means of linearly and elliptically polarized beams were described.