Письма в ЖЭТФ, том 115, вып. 5, с. 297 – 303 © 2022 г. 10 марта

Двухфотонная лазерная литография активных резонаторных микроструктур

А. И. Майдыковский[+], Е. А. Мамонов[+], Н. В. Митетело[+], С. Сориа[× 1)], Т. В. Мурзина[+ 2)]*

[+]*Физический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия*

[*]*Факультет физики, Национальный исследовательский университет "Высшая школа экономики", 109028 Москва, Россия*

[×]*CNR-IFAC, Istituto di Fisica Applicata "Nello Carrara", Consiglio Nazionale delle Ricerche, via Madonna del Piano 10, I50019 Sesto Fiorentino (FI), Italy*

Поступила в редакцию 26 января 2022 г.
После переработки 31 января 2022 г.
Принята к публикации 31 января 2022 г.

Создание активных флуоресцентных микроструктур с заданными параметрами является важной задачей интегральной оптики. Одним из наиболее эффективных методов изготовления таких микроструктур является метод лазерной двухфотонной литографии. Однако большинство используемых в данной технологии полимеров обладают относительно низким квантовым выходом флуоресценции. В данной работе исследованы свойства резонаторных микроструктур, полученных указанным методом из гибридных полимеров с добавлением различных красителей. Продемонстрирована возможность формирования качественных микроструктур из активированных полимеров, сохранение их люминесцентных свойств после полимеризации в поле интенсивного лазерного излучения, а также снижение экспозиции лазерной двухфотонной литографии на 2 порядка при наличии в полимере красителя Кумарин-1. Методом нелинейной оптической микроскопии показано, что в микрорезонаторных структурах на основе полимера с красителем реализуется пространственное распределение рассеяного излучения флуоресценции, соответствующее возбуждению резонаторных мод или мод шепчущей галереи.

DOI: 10.31857/S1234567822050044

Создание микроструктур с точно заданными геометрическими параметрами является важной частью таких активно развивающихся областей науки, как интегральная оптика, биофотоника и многие другие [1–4]. Двухфотонная лазерная литография (ДФЛЛ) является одним из методов формирования подобных структур, хорошо зарекомендовавшим себя при создании микрорезонаторов, оптических микроэлементов (микропризм и микролинз), волноводов и проч. [5–10]. Основным достоинством этого метода является выраженная локальность области воздействия по сравнению с другими видами оптической литографии, что позволяет обеспечить разрешение менее 50 нм при использовании в качестве излучения накачки лазера ближнего ИК-диапазона [11]. Активное развитие ДФЛЛ привело к появлению ряда способов, позволяющих более точно контролировать качество поверхности и форму получаемой микроструктуры, что особенно важно для микрорезонаторов мод шепчущей галереи (МШГ) [12].

Одним из основных ограничений технологии ДФЛЛ для формирования литографии микроструктур в качестве активных фотонных микроструктур, т.е. структур, в которых заданные эффекты происходят на частотах, отличных от частоты излучения накачки, является низкий квантовый выход флуоресценции исходного полимера. Очевидное решение этой проблемы состоит в добавлении в полимер красителей или флуоресцирующих наночастиц (например, квантовых точек), которые и будут являться активным веществом в микроструктуре. К настоящему времени с использованием такого подхода был изготовлен ряд структур, таких как полый цилиндр из акрилатного полимера с добавлением красителя Родамин Б [13] и др. [5, 14].

Аналогичный метод был применен при производстве активных микроструктур на основе полимера OrmoComp [15], относящегося к классу гибридных (органических-неорганических) полимеров и являющегося одним из наиболее перспективных для ДФЛЛ [16]. При печати данным полимером, активированным красителем Пирометен 597, уже были получены микрорезонаторы в виде дисков с диаметром около

1)S. Soria.
2)e-mail: murzina@mail.ru

50 мкм и с добротностью более 10^6 [17], что является хорошим показателем для резонаторов такого размера. В данной работе методом двухфотонной лазерной литографии из полимера OrmoComp изготовлен ряд микроструктур различной формы с характерными размерами до 25 мкм с красителями Кумарин-1, смеси Родамина-640 и Родамина-590 (в дальнейшем упоминаются как микроструктуры с добавлением Родамина) в равных массовых концентрациях, выявлены особенности двухфотонной печати для полимера с различными красителями и продемонстрированы нелинейные люминесцентные свойства данных структур.

Метод ДФЛЛ был реализован при использовании в качестве накачки излучения фемтосекундного титан-сапфирового лазера Avesta Tif-DP с прямой диодной накачкой, длиной волны 780 нм, частотой повторения импульсов 80 МГц и их длительностью 60 фс. С помощью зеркал излучение накачки через телескоп с коэффициентом увеличения 0.5 направлялось на акустооптический модулятор, затем дифрагировавший луч проходил через телескоп с коэффициентом увеличения 5, совмещенный с пространственным фильтром, и попадал на X-Y гальваносканер, расположенный в фокусе 4F-системы с коэффициентом увеличения 2. Во втором фокусе этой системы находилась входная линза иммерсионного объектива Nikon Plan APO 60x с числовой апертурой 1.4, закрепленного на пьезотрансляторе с диапазоном перемещения 40 мкм. 4F-система располагалась вертикально, оптическая система обеспечивала итоговый коэффициент увеличения, позволяющий согласовать диаметр пучка и размер входной апертуры объектива. Над объективом располагался 3-х координатный столик, перемещавшийся с помощью шаговых двигателей, на котором размещалось покровное стекло Thorlabs CG15CH с каплей или пленкой жидкого полимера для печати микроструктур. Область четкой печати с помощью гальваносканера составляла $100 \times 100 \times 40$ мкм, диаметр вокселя составлял 0.4 мкм, его высота – 1 мкм.

Смешивание красителя с полимером OrmoComp осуществлялось с помощью проявителя OrmoDev, который представляет собой смесь двух растворителей, изопропанола и изобутилметилкетона, в котором хорошо растворяются использованные в работе красители. Раствор OrmoDev с красителем смешивался с OrmoComp в соотношении 1 : 2 по массе. Покровное стекло предварительно выдерживалось 30 минут в растворе "пиранья" для очистки, затем помещалось на столик центрифуги с пленкой воды и высушивалось методом центрифугирования в инертной атмосфере. Затем на поверхность сухой подложки, вращавшейся со скоростью 3000 об/мин, наносился усилитель адгезии (праймер) OrmoPrime08; центрифугирование праймера проводилось в течение 30 с, затем структура высушивалась при 150 °C в течение 15 мин. Результирующая пленка праймера имела субмикронную толщину. После этого на покровное стекло с праймером проводилось нанесение и центрифугирование раствора полимера с красителем (также при скорости 3000 об/мин, 30 с), с последующим высушиванием при 80 °C в течение 15 мин. В результате мы получали пленку суммарной толщиной 10–15 мкм, пригодную для ДФЛЛ.

Были изготовлены пленки с концентрацией красителя в полимере OrmoComp по массе: Родамин (0.04) и Кумарин-1 (0.083). В процессе двухфотонной лазерной печати были определены дозы излучения для качественной полимеризации микроструктур, которые составили для чистого OrmoComp $4 \cdot 10^{-5}$ Дж/воксель, с красителем Родамин $4 \cdot 10^{-5}$ Дж/воксель, с красителем Кумарин-1 $5 \cdot 10^{-7}$ Дж/воксель. Печать проходила при мощности излучения накачки от 0.7 до 10 мВт в перетяжке, скорость печати составляла от 50 до 1000 мкм/с в зависимости от типа красителя, шаг печати в латеральной плоскости составлял 0.2–0.4 мкм, шаг между слоями – 0.2–0.5 мкм.

Следует отметить, что добавление в полимер OrmoComp красителя Кумарин-1 приводит к снижению примерно на два порядка по величине значения экспозиции, требуемой для двухфотонной полимеризации при ДФЛЛ, по сравнению с полимером без красителя, что можно использовать для увеличения

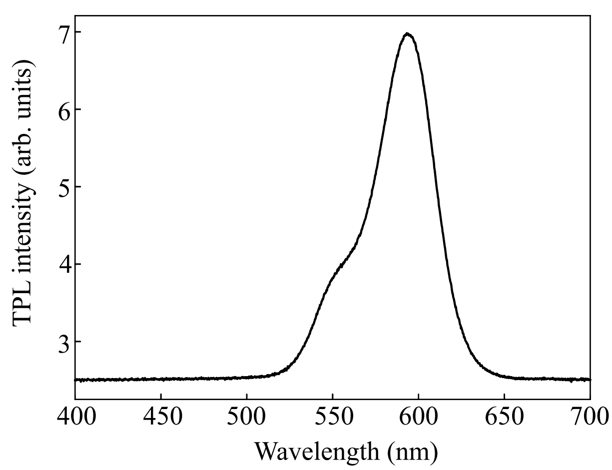

Рис. 1. Спектр двухфотонной флуоресценции микроструктур из полимера OrmoComp с добавлением Родамина при накачке лазерным излучением с длиной волны 800 нм

скорости печати структур. В присутствии других изученных красителей (Родамин, а также Кумарин-30) данный эффект не наблюдается. Следует предположить, что это связано с увеличением поглощения OrmoComp, активированного красителем Кумарин-1, полоса поглощения которого практически совпадает с полосой поглощения фотоинициатора основного полимера [18, 19]. В этом случае возможна эффективная передача оптического возбуждения от красителя к фотоинициатору, что снижает необходимую дозу облучения ДФЛЛ. Данное наблюдение перспективно для развития высокоскоростных методов двухфотонной лазерной литографии.

Для изучения линейных и нелинейных оптических свойств полученных микроструктур использовалась установка, аналогичная описанной в работе [20]. В качестве излучения накачки использовалось перестраиваемое сигнальное излучение параметрического генератора света Avesta TOPOL-1050-C на длинах волн 800 и 700 нм с длительностью импульса 150 фс и частотой повторения 70 МГц, или излучение диодного лазера с длиной волны 405 нм; таким образом, была реализована возможность двухфотонного и однофотонного возбуждения ФЛ соответственно. Фокусировка зондирующего излучения на микроструктуру в область с диаметром около 1 мкм осуществлялась объективом Mitutoyo Plan Apo 100x с числовой апертурой 0.7. Такой же объектив использовался для сбора излучения флуоресценции от исследуемой структуры. При регистрации детектировалось или все излучение интегрально фотоэлектронным умножителем, или с разрешением по спектру сигнала спектрометром. При использовании в качестве накачки диодного лазера и возбуждении в структуре однофотонной флуоресценции, перед детектором дополнительно ставились фокусирующая линза и диафрагма, обеспечивавшие сбор сигнала из области на образце диаметром около 1 мкм. Исследования проводились в схеме "на пропускание" при фокусировке зондирующего излучения на верхнюю (дальнюю от подложки и ближайшую к лучу накачки) поверхность структуры.

На рисунке 1 показан спектр двухфотонной флуоресценции (при накачке лазером с длиной волны 800 нм) микроструктур из полимера с добавлением красителя Родамин. Спектральный максимум соответствует длине волны 600 нм, аналогичные результаты наблюдаются и для однофотонной флуоресценции.

На рисунке 2 приведены карты интенсивности двухфотонной флуоресценции в микродиске и микро-пятиугольнике толщиной 5 мкм, указывающие на однородность распределения красителя в структуре. Видна геометрическая правильность объектов и их соответствие изначальной модели. Форма изготовленных структур предполагает возможность возбуждения в них резонаторных мод различных видов, таких как моды шепчущей галереи, так называемые bow-tie-моды (галстук-бабочка) или аналоги, и др.

Одним из способов обнаружения таких мод является анализ распределения рассеянного излучения флуоресценции [21]. Для данных структур такое распределение было получено с использованием CCD-камеры в схеме "на пропускание". Из рисунке 3a и b видно, что в микроцилиндре наблюдается усиление сигнала флуоресценции вблизи края структуры, что ожидаемо и типично для МШГ. В случае микропятиугольника (рис. 3b) следует отметить как возрастание интенсивности флуоресценции возле краев структуры, так и наличие более сложного внутреннего распределения сигнала ближе к ее центру. Отметим, что приведенные на рис. 3b карты флуоресценции получены при возбуждении центра микроструктур; изменение геометрии оптического возбуждения приводит к незначительным отличиям карт распределения флуоресценции в микропятиугольнике.

На рисунках 3c и d приведены результаты расчета распределения модуля электрического поля на частоте накачки в структурах с параметрами, соответствующими экспериментальным. Приведены два наиболее типичных расчетных распределения, так как из-за отсутствия спектральной селективности у CCD-камеры на экспериментальной фотографии в пятиугольнике видна суперпозиция возбуждаемых резонаторных мод. Можно отметить, что для микропятиугольника наблюдаются два основных вида резонаторных мод: (i) МШГ, распространяющиеся по периметру структуры, и (ii) моды типа bow-tie, связанные с циркуляцией излучения внутри структуры при отражении от части боковых граней пятиугольника. Одновременное возбуждение этих мод определяет вид рассеянного излучения флуоресценции.

Аналогичные исследования были выполнены для микроструктур, изготовленных из полимера OrmoComp с добавлением красителя Кумарин-1; в этом случае двухфотонные процессы изучались при накачке излучением с длиной волны 700 нм, для которого коэффициент поглощения на удвоенной частоте имеет большую величину. Соответствующий спектр двухфотонной флуоресценции представлен на рис. 4. Видно, что максимум интенсивности расположен вблизи длины волны 450 нм, результаты для однофотонной флуоресценции аналогичны.

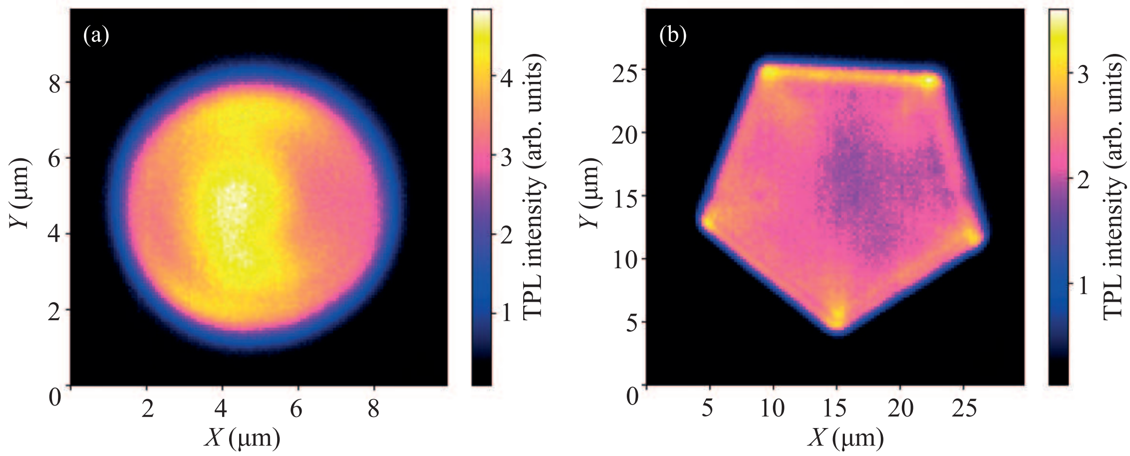

Рис. 2. (Цветной онлайн) Карты распределения интенсивности двухфотонной флуоресценции в микродиске (a) и микропятиугольнике (b) из полимера OrmoComp с добавлением Родамина, полученные методом нелинейно-оптической микроскопии при длине волны накачки 800 нм

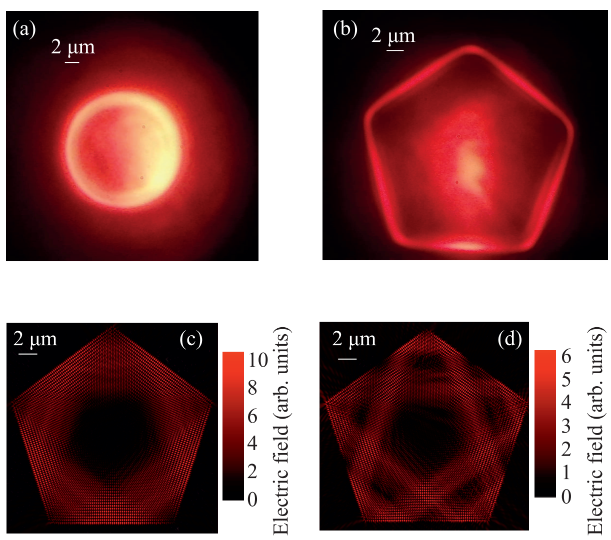

Рис. 3. (Цветной онлайн) Рассеяние излучения флуоресценции в цилиндре (точка возбуждения на краю цилиндра) и микропятиугольнике (точка возбуждения в центре) из полимера OrmoComp с добавлением Родамина (a), (b), рассчитанные пространственные распределения электрического поля в микропятиугольнике (c) и (d)

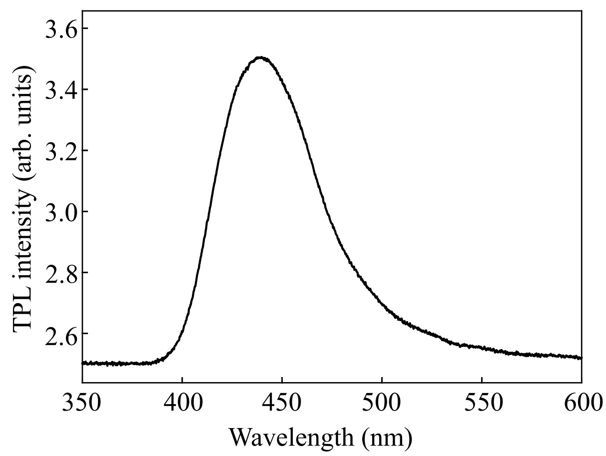

Рис. 4. Спектр двухфотонной флуоресценции микроструктур из полимера OrmoComp с добавлением Кумарина-1

Из данной смеси полимера с красителем были изготовлены микроструктуры различных форм: полые шестиугольники и цилиндры, пятиугольники, диски. Картирование интенсивности двухфотонной флуоресценции (рис. 5) показало однородность распределения красителя в полимеризованной структуре и соответствие полученных геометрических параметров заданным в 3D модели. Пространственные распределения рассеянного излучения однофотонной флуоресценции в микродисках и микропятиугольнике также косвенно подтвердили возбуждение резонаторных мод (рис. 6).

Одной из особенностей структур на основе красителей является их фотовыцветание, т.е. снижение эффективности флуоресценции в присутствии мощного облучения, что ограничивает возможности применения соответствующих материалов в фотонике [22]. Для изучения одно- и двухфотонного фотовыцветания мы изучили кинетики флуоресценции изготовленных микроструктур на основе полимеров с различными красителями. Измерения проводились для трех длин волн: 405 нм для однофотонного фотовыцветания, 700 или 800 нм для двухфотонного фотовыцветания, для достижения более эффективного

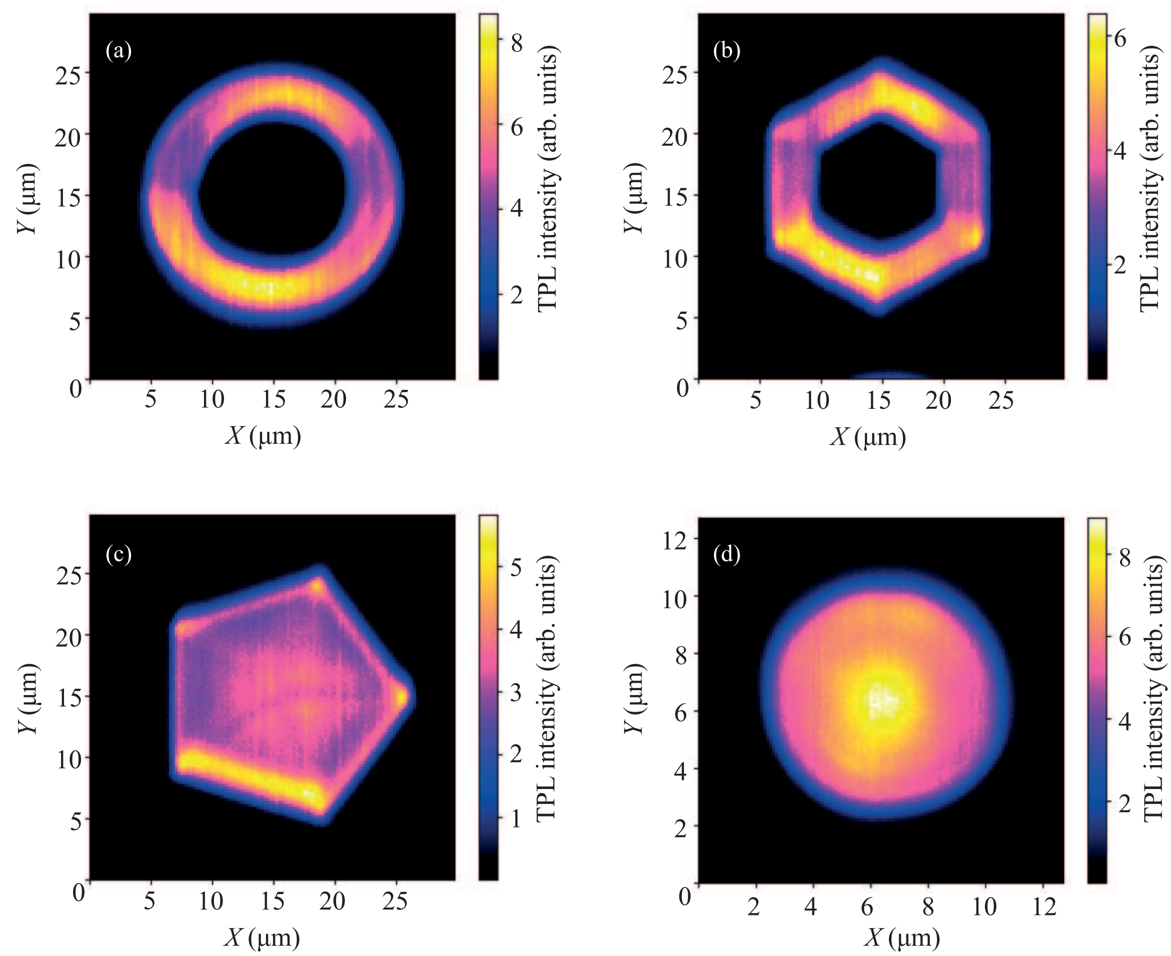

Рис. 5. (Цветной онлайн) Пространственное распределение излучения двухфотонной флуоресценции в полом цилиндре (a), полом шестиугольнике (b), пятиугольнике (c) и диске (d) из полимера OrmoComp с добавлением Кумарина-1

Таблица 1. Параметры фотовыцветания для полимера OrmoComp с Родамином

λ_{pump}	405 нм	700 нм	800 нм
B, отн. ед.	3.54	1.70	3.06
A_1, отн. ед.	7.55	1.57	3.83
γ_1, c^{-1}	0.31	0.26	0.23
A_2, отн. ед.	7.50	1.58	3.60
γ_2, c^{-1}	0.04	0.033	0.027

Таблица 2. Параметры фотовыцветания для полимера OrmoComp с Кумарином-1

λ_{pump}	405 нм	700 нм	800 нм
B, отн. ед.	0.4	0.5	1.44
A_1, отн. ед.	3.12	0.44	2.85
γ_1, c^{-1}	0.47	0.23	0.29
A_2, отн. ед.	1.79	0.9	3.46
γ_2, c^{-1}	0.055	0.026	0.034

поглощения на удвоенной частоте каждого из красителей. Типичные кривые приведены на рис. 7. Для аппроксимации экспериментальных данных была использована двухэкспонентная зависимость:

$$I(t) = B + \sum_{i=1,2} A_i e^{-\gamma_i t}, \qquad (1)$$

где константы γ_i характеризуют скорость фотовыцветания.

Полученные в результате значения коэффициентов для Родамина представлены в табл. 1, для Кумарина-1 в таблице 2.

Данные аппроксимации показывают более низкую скорость фотодеградации Родамина по по сравнению с Кумарином-1, а также существенно больший квантовый выход после одинакового времени экспозиции (при сходных массовых концентрациях красителей).

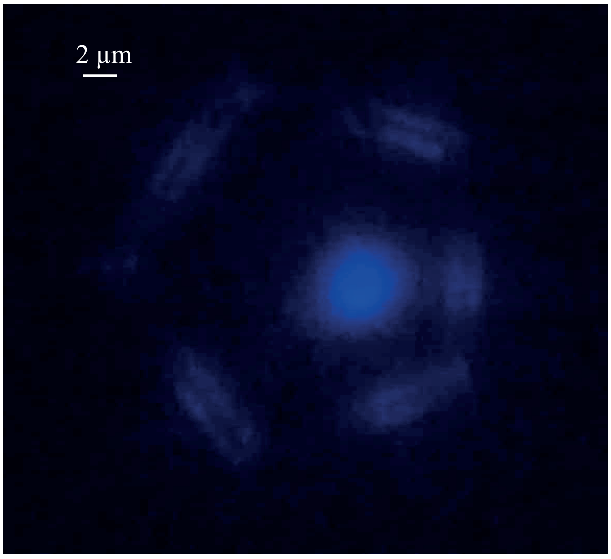

Рис. 6. (Цветной онлайн) Рассеяние излучения флуоресценции в микропятиугольнике (точка возбуждения в центре) из полимера OrmoComp с добавлением Кумарина-1

Таким образом, экспериментально продемонстрирована возможность формирования активных микроструктур на основе полимера OrmoComp с красителями Кумарин-1 и смеси Родамина-640 и Родамина-590 методом двухфотонной лазерной литографии. Экспериментально показано, что добавление в основной полимер OrmoComp красителя Кумарин-1 снижает практически на два порядка по величине экспозицию, необходимую для использования в методе ДФЛЛ для OrmoComp без добавок. Представлена реализация метода, позволяющая изготавливать резонаторные микроструктуры, в которых возбуждение резонаторных мод возможно за счет однофотонной или двухфотонной флуоресценции красителя, внедренного в полимер.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований и Национального Исследовательского Совета Италии # 20-52-7819, а также Междисциплинарной научно-образовательной школы Московского университета “Фотонные и квантовые технологии. Цифровая медицина”.

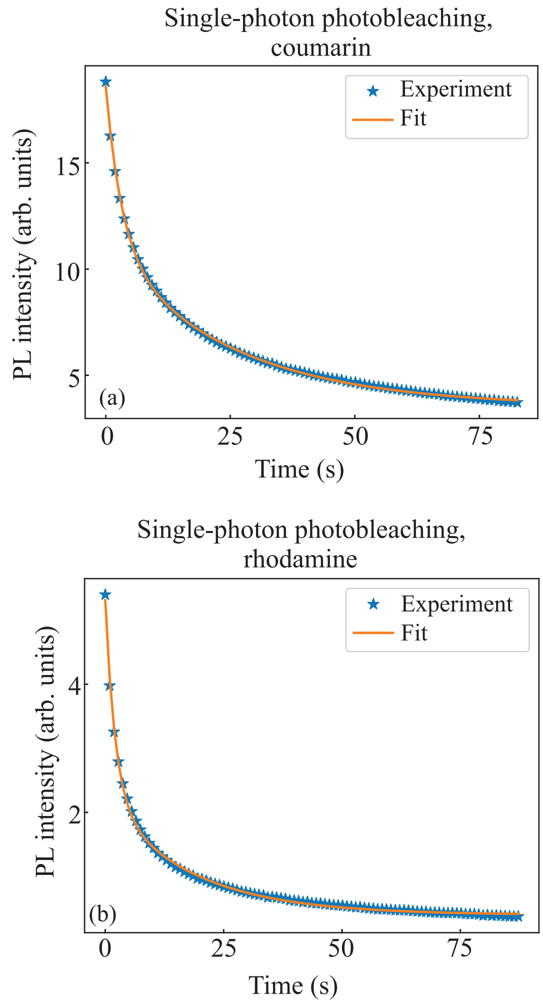

Рис. 7. (Цветной онлайн) Кривые однофотонного фотовыцветация для полимера OrmoComp с Родамином (a) и Кумарином (b) с аппроксимацией двухэкспонентной зависимостью

1. *Optically Induced Nanostructures: Biomedical and Technical Applications*, ed. by K. König and A. Ostendorf, De Gruyter, Berlin, Boston (2015).
2. I. I. Shishkin, M. V. Rybin, K. B. Samusev, M. F. Limonov, R. V. Kiyan, B. N. Chichkov, Yu. S. Kivshar’, and P. A. Belov, JETP Lett. **99**, 531 (2014).
3. P. Tonkaev and Yu. Kivshar’, JETP Lett. **112**, 615 (2020).
4. Т. Р. Волк, Я. В. Боднарчук, Р. В. Гайнутдинов, Л. С. Коханчик, С. М. Шандаров, Письма в ЖЭТФ **113**, 797 (2021).
5. A. J. G. Otuka, N. B. Tomazio, K. T. Paula, and C. R. Mendonça, Polymers **13**, 1994 (2021).
6. A. K. Nguyen and R. J. Narayan, Mater. Today **20**, 314 (2017).
7. M. Lyubomirskiy, F. Koch, K. A. Abrashitova, V. O. Bessonov, N. Kokareva, A. Petrov, F. Seiboth, F. Wittwer, M. Kahnt, M. Seyrich, A. A. Fedyanin, C. David, and C. G. Schroer, Opt. Express **27**, 8639 (2019).
8. M. I. Sharipova, T. G. Baluyan, K. A. Abrashitova, G. E. Kulagin, A. K. Petrov, A. S. Chizhov, T. B. Shatalova, D. Chubich, D. A. Kolymagin,

A. G. Vitukhnovsky, V. O. Bessonov, and A. A. Fedyanin, Opt. Mater. Express **11**, 371 (2021).
9. I. Shishkin, K. Samusev, M. Rybin, M. F. Limonov, Yu. S. Kivshar', A. Gaidukeviciute, R. V. Kiyan, and B. N. Chichkov, JETP Lett. **95**, 457 (2012).
10. M. Tromayer, P. Gruber, A. Rosspeintner, A. Ajami, W. Husinsky, F. Plasser, L. González, E. Vauthey, A. Ovsianikov, and R. Liska, Sci. Rep. **8**, 17273 (2018).
11. M. Emons, K. Obata, T. Binhammer, A. Ovsianikov, B. N. Chichkov, and U. Morgner, Opt. Mater. Express **2**, 942 (2012).
12. X. Zhou, Y. Hou, and J. Lin, AIP Advances **5**, 030701 (2015).
13. N. B. Tomazio, L. D. Boni, and C. R. Mendonca, Sci. Rep. **7**, 8559 (2017).
14. D. S. Correa, L. De Boni, A. J. Otuka, V. Tribuzi, and C. R. Mendonca, *Two-photon polymerization fabrication of doped microstructures*, InTech, London (2012), v. 30.
15. G. Gruetzner, J. Klein, M. Vogler, and A. Schleunitz, *UV-curable hybrid polymers for optical applications: technical challenges, industrial solutions, and future developments*, in *Advanced Fabrication Technologies for Micro/Nano Optics and Photonics VII*, ed. by G. von Freymann, W. V. Schoenfeld, and R. C. Rumpf, International Society for Optics and Photonics, SPIE (2014), v. 8974, p. 19–30.
16. A. Ovsianikov, A. Gaidukeviciute, B. N. Chichkov, M. Oubaha, B. D. MacCraith, I. Sakellari, A. Giakoumaki, D. Gray, M. Vamvakaki, M. Farsari, and C. Fotakis, Laser Chemistry **2008**, 493059 (2008).
17. T. Grossmann, S. Schleede, M. Hauser, T. Beck, M. Thiel, G. von Freymann, T. Mappes, and H. Kalt, Opt. Express **19**, 11451 (2011).
18. G. Jones, W. R. Jackson, C. Y. Choi, and W. R. Bergmark, J. Phys. Chem. **89**, 294 (1985).
19. https://www.microresist.de/en/produkt/ormocomp/.
20. V. V. Pradeep, N. Mitetelo, M. Annadhasan, M. Popov, E. Mamonov, T. Murzina, and R. Chandrasekar, Adv. Opt. Mater. **8**, 1901317 (2020).
21. S. Butler, H. Jiang, J. Lin, and A. Neogi, Adv. Opt. Mater. **5**, 1600804 (2017).
22. M. Popov, E. Mamonov, N. Mitetelo, K. Zhdanova, J. Ravi, R. Chandrasekar, and T. Murzina, Opt. Lett. **45**, 4622 (2020).