Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук

На правах рукописи

Чжу Цзяци

Модификация оптических свойств биосовместимых полимеров ультракороткими лазерными импульсами

Специальность 1.3.19 –

Лазерная физика

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

кандидат технических наук

Гулина Юлия Сергеевна

Москва – 2026

Оглавление

Введение....4

Глава 1. Обзор литературы....12

1.1 Взаимодействие ультракоротких лазерных импульсов с прозрачными средами ...12

1.2 Нелинейное поглощение....13

1.2.1 Многофотонное поглощение....14

1.2.2 Многофотонная и туннельная ионизация....16

1.2.3 Лавинная ионизация....18

1.2.4 Поглощение свободными носителями....20

1.3 Нелинейная рефракция в прозрачных средах....21

1.4 Нелинейно-оптические параметры и модификация оптических свойств ПММА и ПДМС....23

1.4.1 Биомедицинские применения ПММА и ПДМС....23

1.4.2 Нелинейно-оптические параметры ПММА и ПДМС....28

1.4.3 Локальное изменение показателя преломления в объёме ПММА и ПДМС 33

1.4.4 Лазерно-индуцированный свеллинг полимеров....36

Выводы по главе 1....42

Глава 2. Материалы и методы исследования....44

2.1 Материалы....44

2.1.1 Полиметилметакрилат и Полидиметилсилоксан....44

2.1.2 Спектры пропускания и определение ширины запрещённой зоны 44

2.2 Лазерная система....46

2.3 Экспериментальные установки....47

2.3.1 Установка для z-x сканирования....47

2.3.2 Установка для внутриобъёмной лазерной модификации....49

2.3.3 Установка для лазерного свеллинга....50

2.3.4 Цифровая голографическая микроскопия....53

2.3.5 Конфокальная сканирующая микроспектроскопия....54

2.4 Обработка данных и оценка погрешностей 55

2.4.1 Обработка данных z-сканирования.....55

2.4.2 Обработка данных цифровой голографической микроскопии 56

2.4.3 Оценка погрешностей.....57

Выводы по главе 2 58

Глава 3. Фемтосекундная лазерная модификация оптических свойств ПММА и ПДМС 60

3.1 Нелинейное поглощение и нелинейная рефракция ПММА и ПДМС.....60

3.1.1 Порядки и коэффициенты многофотонного поглощения ПММА и ПДМС.60

3.1.2 Зависимость нелинейного поглощения от длительности импульса. 64

3.1.3 Нелинейный показатель преломления и критическая мощность самофокусировки 66

3.1.4 Конкуренция многофотонной и лавинной ионизации 74

3.2 Модификация показателя преломления ПММА и ПДМС УКИ видимого и ближнего ИК диапазона 80

3.2.1 Запись массивов модифицированных линий 80

3.2.2 Фазовые характеристики модифицированных областей 82

3.2.3 Спектроскопическая характеризация модифицированных областей.....84

3.2.4 Механизм смены знака изменения показателя преломления Δn 87

3.2.5 Оценка возможности практического применения для коррекции оптической силы интраокулярных линз 89

Выводы по главе 3 91

Глава 4. Резонансный лазерный свеллинг ПММА и ПДМС в среднем инфракрасном диапазоне 94

4.1 Физические механизмы лазерно-индуцированного свеллинга биосовместимых полимеров 94

4.1.1 Свеллинг ПММА в сравнении с ПДМС и гидрофобным акрилом.....94

4.1.2 Динамика формирования структур и оценка температурного режима.....97

4.1.3 Влияние длины волны на эффективность свеллинга 101

4.2 Управление геометрией рельефно-фазовых структур и их применение 104

4.2.1 Зависимость формы и размеров структур от параметров лазерного воздействия 104

4.2.2 Разделение вкладов поверхностной и объёмной модификации 115

4.2.3 Эффекты взаимного влияния при многопроходной записи и их учёт для создания фазовых элементов 120

Выводы по главе 4 123

Заключение 126

Благодарности 127

Список сокращений 128

Публикации автора по теме диссертации 129

Список литературы 131

Введение

Биосовместимые полимеры, такие как полиметилметакрилат (ПММА) и полидиметилсилоксан (ПДМС), находят широкое применение в современной медицине и биотехнологиях. ПММА с момента первой имплантации интраокулярной линзы (ИОЛ), выполненной Harold Ridley в 1949 году, используется в офтальмологии, костных цементах, зубных протезах и краниопластике [1, 2]. ПДМС благодаря своей эластичности и химической инертности применяется в мягких имплантатах, нейроинтерфейсах и микрофлюидных устройствах [3, 4]. Оба материала имеют клинически подтверждённую биосовместимость и длительный опыт использования в контакте с тканями человека [5, 6, 7, 8].

Для изготовления функциональных элементов в таких полимерах – каналов, линз, поверхностных и объёмных микроструктур – требуется их прецизионная локальная модификация, включающая изменение оптических свойств или контролируемое удаление материала, что может быть реализовано методом фемтосекундной лазерной микрообработки [9, 10, 11, 12]. Сверхкороткая длительность фемтосекундных лазерных импульсов значительно меньше времени электрон-фононной релаксации (около 1 – 10 пс), что обеспечивает высоколокализованное поглощение энергии в электронной подсистеме и существенное подавление зоны термического влияния [11, 12, 13], позволяя достигать субмикронной и даже нанометровой точности обработки. Когда энергия фотона меньше ширины запрещённой зоны материала (для ПММА около 4,5 эВ [14], для ПДМС около 5,2–5,3 эВ [15, 16, 17]), поглощение осуществляется через нелинейные процессы, включая многофотонное поглощение, туннельную и лавинную ионизацию [18, 19, 20, 21]. Переход между многофотонным и туннельным режимами ионизации описывается параметром Келдыша γ [22, 23]. В пределе $\gamma \gg 1$ скорость фотоионизации пропорциональна N-й степени интенсивности света [23]. Ключевыми параметрами, количественно описывающими эти нелинейные процессы, являются коэффициент многофотонного поглощения β_N, нелинейный показатель преломления n_2 и критическая мощность самофокусировки P_{cr}, которые совместно определяют эффективность взаимодействия лазерного излучения с материалом, пространственную локализацию и конечный результат модификации [24, 25, 26].

Актуальность и степень разработанности темы исследования

Измерение нелинейно-оптических параметров обычно проводится методом z-сканирования, разработанным Sheik-Bahae с соавторами в 1990 году [26]. Данный метод позволяет одновременно определять коэффициент нелинейного поглощения и нелинейный показатель преломления путём измерения изменения пропускания тонкого образца при его перемещении через фокальную плоскость. Corrêa с соавторами провели теоретический анализ кривых z-

сканирования для процессов трёх-, четырёх- и пятифотонного поглощения, показав, что нелинейный отклик пропускания существенно зависит от порядка процесса [27]. Однако классическое z-сканирование при высоких энергиях импульсов может приводить к необратимому накоплению дефектов в полимерах, вызывая асимметричные искажения кривых пропускания [14, 15]. В связи с этим необходима разработка усовершенствованных экспериментальных методов для устранения влияния накопительных эффектов на результаты измерений.

Систематические данные о нелинейно-оптических параметрах ПММА и ПДМС до настоящего времени отсутствовали. Для ПММА на пикосекундном масштабе (1064 нм, 10 пс) был установлен механизм трёхфотонного поглощения [28], однако количественные измерения β_N и n_2 в фемтосекундном диапазоне не проводились [14, 29]. Для ПДМС порядок многофотонного поглощения не был подтверждён экспериментально [30, 31]. Различие ширины запрещённой зоны этих двух материалов приводит к разным порядкам многофотонного поглощения при одинаковой длине волны, что создаёт основу для систематического сравнения, однако такие исследования ранее не выполнялись.

Влияние длительности импульса на нелинейное поглощение было систематически исследовано на примере плавленого кварца. Порог оптического пробоя SiO_2 немонотонно зависит от длительности импульса [32], причём минимум порога наблюдается вблизи 500 фс [33]. Коэффициент лавинной ионизации возрастает с укорочением импульса, что указывает на то, что лавинный процесс остаётся эффективным при длительностях, которые в классической теории считаются слишком малыми [34]. Для ПММА и ПДМС аналогичные исследования в широком диапазоне длительностей 250 – 2500 фс не проводились, и полная эволюционная кривая коэффициента нелинейного поглощения в зависимости от длительности импульса остаётся неизвестной.

Лазерно-индуцированное изменение показателя преломления является ключевым физическим механизмом для записи объёмных оптических элементов. Для полимерных материалов сложность данной задачи обусловлена тем, что знак и величина изменения показателя преломления зависят от конкуренции различных механизмов [35, 36, 37]. В литературе для ПММА сообщались противоречивые результаты: изменение показателя преломления Δn может быть как положительным, так и отрицательным [35, 37, 38, 39, 40, 41, 42], причём в одном поперечном сечении знак Δn может меняться на противоположный [40], а модифицированная область может эволюционировать в течение примерно 20 минут после записи [35]. Baum с соавторами показали, что эффективность модификации зависит от сочетания длительности импульса и длины волны [36, 37]. Для ПДМС исследований существенно меньше.

Watanabe с соавторами в условиях 800 нм и 100 фс при слабой фокусировке получили $\Delta n = 2{,}3\times10^{-4}$ [43]. Boisvert с соавторами при 515 нм, 250 фс и 101 кГц обнаружили, что Δn чистого ПДМС составляет лишь около 7×10^{-4} [44]. Однако ни в одном из перечисленных исследований не была систематически изучена эволюция Δn во всём диапазоне длительностей от 250 до 2500 фс, а также не была установлена прямая связь между зависимостью нелинейного поглощения от длительности импульса и изменением знака Δn.

Помимо объёмной модификации показателя преломления, лазерно-индуцированное вспучивание (свеллинг) представляет собой альтернативный подход к микроструктурированию поверхности полимеров, отличный от абляции [45, 46]. Лазерно-индуцированное вспучивание позволяет формировать на поверхности полимера выпуклые структуры оптического качества, при этом процесс включает лишь локальное размягчение и вязкое перераспределение материала, а получаемая поверхность достигает шероховатости оптического качества без последующей обработки [45, 46, 47]. Ранние работы по свеллингу ПММА проводились с использованием красителей и наносекундных ультрафиолетовых (УФ) импульсов [48, 49, 50] и находили применение при изготовлении микрофлюидных пресс-форм [51]. Эффективная модификация нелегированных полимеров может быть реализована за счёт резонансного поглощения в среднем инфракрасном (ИК) диапазоне (3 – 4 мкм), которое соответствует колебаниям связей C-H [52, 53]; при уменьшении мощности ниже порога абляции возможно формирование выпуклых структур [52]. При резонансном поглощении в среднем ИК-диапазоне изменение рельефа поверхности и изменение показателя преломления в объёме происходят одновременно. Однако до настоящего времени многопараметрическое рабочее окно этого процесса (мощность, скорость сканирования, размер пятна, число проходов) для нелегированного ПММА не было систематически исследовано, а количественная связь между условиями облучения, высотой профиля и фазовым набегом отсутствовала.

Таким образом, на сегодняшний день отсутствует системное понимание физических механизмов, определяющих нелинейно-оптический отклик и лазерно-индуцированную модификацию биосовместимых полимеров ПММА и ПДМС в широком диапазоне параметров фемтосекундного облучения. Решение данных фундаментальных задач является необходимым условием для перехода к контролируемому, предсказуемому и технологически воспроизводимому лазерному формированию микрооптических компонентов биомедицинского назначения, что определяет научную и практическую актуальность настоящей работы.

Цель и задачи диссертационной работы

Цель работы: выявить физические механизмы, определяющие нелинейно-оптический отклик и локальную модификацию оптических свойств биосовместимых полимеров ПММА и

ПДМС при воздействии ультракоротких импульсов в широком диапазоне длин волн (от видимого до среднего ИК) и длительностей (250–2500 фс), и на их основе разработать методы контролируемого лазерного формирования микрооптических элементов с заданными характеристиками. Для достижения поставленной цели были требовалось решить следующие задачи:

1. Экспериментально исследовать ключевые параметры нелинейно-оптического взаимодействия (порядок многофотонного процесса, коэффициенты нелинейного поглощения β_N, нелинейный показатель преломления n_2 и критическую мощность самофокусировки P_{cr}) ПММА и ПДМС с ультракороткими лазерными импульсами с длинами волн 515 нм и 1030 нм с варьируемой длительностью 250–2500 фс.

2. Установить зависимость коэффициента нелинейного пропускания ультракоротких лазерных импульсов с длинами волн 515 нм и 1030 нм от их длительности для ПММА и ПДМС, выявить общие закономерности и их связь с механизмами ионизации.

3. Установить зависимости размера, положения и оптических характеристик (коэффициент пропускания, величина изменения показателя преломления) модифицированных лазерным излучением с длинами волн 515 нм и 1030 нм областей в объеме данных материалов от параметров лазерных импульсов (энергия, длительность, частота следования).

4. На основе экспериментально полученных характеристик модифицированных областей определить режимы лазерной обработки, обеспечивающие формирование внутриобъемных фазовых элементов с заданным распределением показателя преломления, и оценить принципиальную возможность их использования для коррекции оптической силы интраокулярных линз.

5. Установить зависимости геометрических параметров (высоты, ширины и формы профиля) и фазовых характеристик поверхностных микроструктур, формируемых в ПММА при резонансном поглощении фемтосекундных импульсов среднего ИК–диапазона (3,0–3,7 мкм) на колебательных переходах С–Н–связей, от параметров облучения (мощность, размер пятна, скорость сканирования, число проходов), и оценить принципиальную возможность использования таких структур для элементов дифракционной оптики.

Научная новизна:

1. Получены количественные данные о коэффициентах многофотонного поглощения и нелинейном показателе преломления для биосовместимых полимеров ПММА и ПДМС на длинах волн 515 нм и 1030 нм в широком диапазоне длительностей импульсов (250–2500 фс). Установлены порядки многофотонного поглощения для каждого из материалов на обеих длинах

волн.

2. Установлен немонотонный характер зависимости эффективного нелинейного поглощения от длительности импульса в диапазоне 250–2500 фс, показано, что данная закономерность является общей для ПММА и ПДМС.

3. Предложена и апробирована модифицированная схема z-x-сканирования, позволяющая корректно измерять собственные нелинейно-оптические параметры материалов с низким порогом фотомодификации за счет разделения вкладов фотовозбуждения и накопления фотоиндуцированных дефектов.

4. Установлены механизмы и количественные критерии смены знака лазерно-индуцированного изменения показателя преломления (фотохимическое повышение и термическое понижение плотности) в ПММА и ПДМС, с определением критических длительностей импульса для ближнего ИК и видимого диапазонов.

5. Экспериментально реализован и систематически исследован процесс лазерного свеллинга нелегированного ПММА при облучении фемтосекундными импульсами среднего ИК-диапазона (3,0–3,7 мкм) в доабляционном режиме. Установлены количественные зависимости высоты и ширины формируемых прозрачных выпуклых структур от параметров облучения (мощность, расфокусировка, скорость сканирования, число проходов), что обеспечивает предсказуемое управление их геометрией без фотохимической деструкции материала.

Практическая значимость

Разработанный метод управления знаком и величиной лазерно-индуцированного изменения показателя преломления на основе варьирования длительности импульса позволяет создавать объёмные структуры с пространственно-модулированным показателем преломления для применений в интегральной оптике и микрофлюидике.

Определённые в работе режимы лазерной записи позволяют обосновать возможность формирования в объёме интраокулярной линзы фазового элемента типа линзы Френеля с оптической силой 1 дптр на апертуре 6 мм, что может быть использовано для постоперационной коррекции оптической силы интраокулярной линзы без замены имплантата.

Метод резонансного лазерного свеллинга в среднем ИК-диапазоне позволяет создавать биосовместимые поверхностные фазовые микрооптические элементы без введения в материал фотосенсибилизаторов.

Предложенная модифицированная схема z-x-сканирования может быть применена для измерения нелинейно-оптических характеристик других прозрачных сред с низким порогом фотомодификации.

Положения, выносимые на защиту

1. При фиксированной пиковой интенсивности ультракоротких лазерных импульсов максимальное уменьшение нормированного коэффициента пропускания ПММА и ПДМС немонотонно зависит от длительности импульса в диапазоне от 250 до 2500 фс; наблюдаемая зависимость описывается конкуренцией процессов многофотонной и лавинной ионизации, плазменного экранирования и релаксации свободных носителей.

2. Изменение оптических свойств прозрачных биосовместимых полимеров (ПММА и ПДМС) фемтосекундными импульсами ближнего ИК диапазона (1030 нм) зависит от их длительности и обусловлено сменой доминирующего механизма ионизации: при использовании коротких импульсов (250 – 500 фс) преобладает многофотонная ионизация, что приводит к фотохимическим локальным структурным изменениям в полимерной матрице с уплотнением материала и ростом показателя преломления; переход к длинным импульсам (≥ 750 фс) активирует механизм лавинной ионизации, обеспечивающий значительный рост плотности электронной плазмы и последующий нагрев, что вызывает тепловое расширение и разуплотнение полимерной матрицы с формированием областей с пониженным показателем преломления.

3. В доабляционном режиме резонансного поглощения фемтосекундного излучения (3,2–3,5 мкм) на колебательных переходах C–H-связей ПММА формируются оптически прозрачные поверхностные структуры с управляемой геометрией рельефа (высота до 2,7 мкм, фазовый сдвиг до 12 рад на длине волны 633 нм) без фотохимической деструкции, что обусловлено нагревом полимера выше температуры стеклования и перераспределением вязкого расплава.

Достоверность результатов

Достоверность полученных результатов обеспечивается воспроизводимостью экспериментальных данных, которые были получены с использованием отработанных методик и современного оборудования. Теоретические модели хорошо согласуются с полученными экспериментальными данными.

Личный вклад автора

Все результаты, вошедшие в диссертацию, получены автором лично либо при ее непосредственном участии. Автор самостоятельно выполнила экспериментальные исследования нелинейного пропускания и внутриобъёмной модификации показателя преломления ПММА и ПДМС, а также обработала полученные в них данные. Анализ и интерпретация результатов проводились в равной степени совместно с научным руководителем и другими соавторами. Автор принимала непосредственное участие в подготовке статей и представляла полученные научные результаты на конференциях. Программы для расчетов параметров нелинейного пропускания на

основе экспериментальных данных и построения пространственно-временной численной модели нелинейно-оптического взаимодействия на основе совместного решения уравнений радиальной дифракции, керровской самофокусировки, многофотонного поглощения, поглощения свободными носителями и кинетического уравнения для плотности носителей были написаны автором самостоятельно.

Апробация работы

Результаты лично представлены на следующих 5 научных конференциях:

1. «Experimental study of modifications induced by ultrashort laser pulses in bulk of biocompatible polymers», VIII Международная конференция по сверхбыстрым оптическим явлениям – UltrafastLight-2024, 30.09.2024 – 04.10.2024, Москва.

2. «Nonlinear absorption of femtosecond laser pulses in PMMA», XL Международная конференция по взаимодействию интенсивных потоков энергии с веществом (ELBRUS 2025), 03.03.2025 – 08.03.2025, Эльбрус, Кабардино-Балкария.

3. «Experimental study of nonlinear optical interaction of femtosecond laser pulses with PMMA», IX Международная конференция по сверхбыстрым оптическим явлениям – UltrafastLight-2025, 29.09.2025 – 03.10.2025, Москва.

4. «Study of nonlinear optical properties in PDMS under femtosecond laser pulse interaction», IX Международная конференция по сверхбыстрым оптическим явлениям – UltrafastLight-2025, 29.09.2025 – 03.10.2025, Москва.

5. «Nonlinear optical interaction of 1030-nm ultrashort laser pulses with biocompatible polymers», XLI Международная конференция по взаимодействию интенсивных потоков энергии с веществом (ELBRUS 2025), 01.03.2026 – 06.03.2026, Эльбрус, Кабардино-Балкария.

Результаты, составившие основу диссертационного исследования, получены при поддержке гранта Российского научного фонда № 25-22-00488.

Результаты, вошедшие в диссертационную работу, докладывались на научных семинарах ФИАН – в частности, на семинаре Центра лазерных и нелинейно-оптических технологий и на семинаре Отделения квантовой радиофизики им. Н. Г. Басова.

Публикации

Основные результаты диссертации опубликованы в 6 статьях в журналах, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus, и 3 материалах научных конференций. Список публикаций приведен на страницах 129–130.

Структура и объём диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитированной литературы из 136 наименований. Объём диссертации составляет 142 страницы, включая 82 рисунков.

В первой главе приводится обзор фундаментальных физических механизмов взаимодействия фемтосекундных лазерных импульсов с прозрачными средами, включая многофотонное поглощение, туннельную ионизацию, лавинную ионизацию, поглощение свободными носителями и нелинейную рефракцию, а также обобщается современное состояние исследований нелинейно-оптических параметров и лазерной модификации ПММА и ПДМС.

Во второй главе описаны экспериментальные материалы, фемтосекундная лазерная система, установка для z-x-сканирования, аппаратура для внутриобъёмной лазерной записи, методы цифровой голографической микроскопии и конфокальной микроспектроскопии.

В третьей главе представлены результаты измерений нелинейного поглощения и нелинейной рефракции ПММА и ПДМС на длинах волн 515 нм и 1030 нм в диапазоне длительностей импульсов 250–2500 фс, установлена эволюционная кривая эффективного нелинейного поглощения в зависимости от длительности импульса и на основе оценок параметра Келдыша и кинетического уравнения для плотности носителей построена трёхстадийная физическая картина. На этой основе показана зависимость знака и величины лазерно-индуцированного изменения показателя преломления Δn от длительности импульса, а с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния и фотолюминесценции установлено, что смена доминирующего механизма ионизации при различных длительностях импульса определяет знак Δn. В заключительной части главы оценена возможность записи фазовых элементов типа линзы Френеля с использованием положительного и отрицательного Δn.

В четвёртой главе исследованы физические механизмы и технологические параметры резонансного лазерного свеллинга ПММА в среднем ИК-диапазоне (3,0-3,7 мкм), показано влияние мощности, скорости сканирования, величины расфокусировки и числа проходов на высоту, ширину и форму формируемых выпуклых структур. Путём боковой фазовой визуализации разделены вклады поверхностного рельефа и объёмного изменения показателя преломления, а также продемонстрирована фазовая дифракционная решётка, изготовленная с использованием данного метода.

В заключении обобщены основные результаты и предложены направления дальнейших исследований.

Глава 1. Обзор литературы

1.1 Взаимодействие ультракоротких лазерных импульсов с прозрачными средами

Ультракороткие лазерные импульсы длительностью от фемто- до пикосекунд при острой фокусировке в объём прозрачной среды позволяют сжать фокальное пятно до микронных размеров, вследствие чего интенсивность светового поля в области фокуса достигает значений порядка ГВт/см^2 и ТВт/см^2. В прозрачных диэлектриках, включая плавленый кварц и ПММА, заполненная электронами валентная зона отделена от свободной зоны проводимости запрещённой зоной шириной E_g. Если энергия падающего фотона меньше этой величины ($\hbar\omega < E_g$), электрон не может перейти из валентной зоны в зону проводимости при поглощении одного фотона. По этой причине взаимодействие ультракоротких импульсов с прозрачной средой нельзя описать только законами линейной оптики [9, 10]. Оно осуществляется по нелинейному механизму, при котором энергия высоколокализованно вкладывается в малый объём вблизи фокуса без повреждения поверхности материала, что создаёт физическую основу для трёхмерной обработки материалов с субдифракционным разрешением.

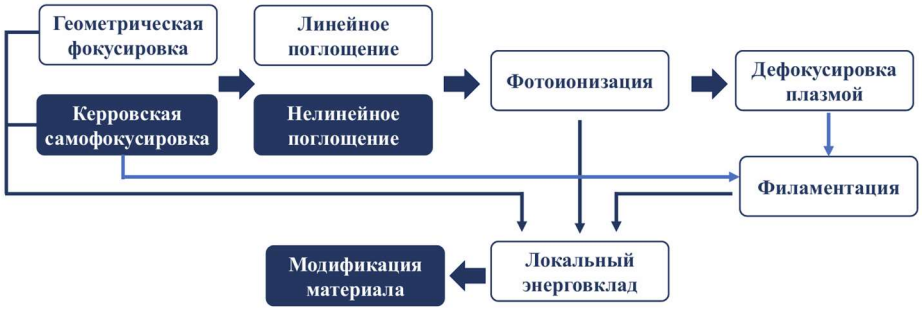


Рисунок 1.1 – Механизм взаимодействия фемтосекундного лазерного излучения с прозрачным диэлектриком

По временной шкале физические процессы, сопровождающие взаимодействие фемтосекундного излучения с прозрачным материалом, охватывают широкий диапазон от фемто- до микросекунд. Если вести отсчёт от момента прихода импульса, эти процессы развиваются последовательно, в соответствии со своими характерными временами. Возбуждение носителей заряда происходит на фемтосекундной шкале, передача энергии от электронов решётке на пикосекундной шкале (около 1пс), формирование ударной волны на наносекундной шкале, а тепловая диффузия продолжается вплоть до микросекунд. При достаточно высокой энергии эти процессы в конечном итоге приводят к необратимым структурным изменениям материала [13]. Длительность субпикосекундного импульса меньше времени электрон-фононного рассеяния (около 1 пс), поэтому импульс успевает закончиться прежде, чем электроны начнут передавать энергию решётке. Вклад энергии и тепловая диффузия оказываются разнесены во времени, что

позволяет свести к минимуму зону термического влияния за пределами фокуса и существенно повысить точность обработки [11, 12]. В случае длинных импульсов пиковая интенсивность ниже, а затравочные электроны возникают преимущественно за счёт теплового возбуждения или дефектов и примесей в объёме материала, а не в результате нелинейной ионизации. Вследствие этого процесс носит случайный характер, а зона термического влияния оказывается заметно шире [18].

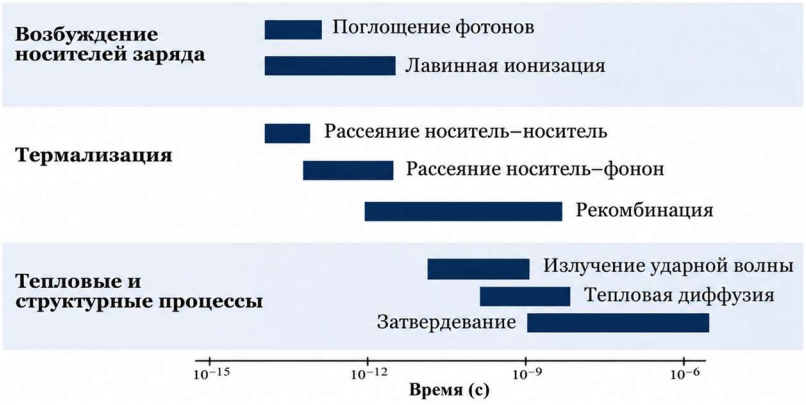


Рисунок 1.2 – Временные масштабы физических процессов при взаимодействии фемтосекундных лазерных импульсов с прозрачным материалом

Для биосовместимых полимеров, таких как ПММА и ПДМС, подобный способ обработки имеет особое значение. Порог разрушения полимерных материалов по интенсивности обычно по меньшей мере на порядок ниже, чем у стёкол, поэтому модификация достигается уже при сравнительно низких энергиях импульса. Понимание механизмов нелинейного поглощения, характерных временных масштабов и ключевых управляющих параметров этого процесса позволяет дать теоретическую основу для оптимизации технологий лазерной модификации биосовместимых полимеров. Количественная характеризация основных нелинейных параметров, в первую очередь коэффициентов многофотонного поглощения, является ключевым шагом для перехода от эмпирической обработки к предсказуемой.

1.2 Нелинейное поглощение

В широкозонных диэлектриках энергия одного фотона на рабочей длине волны заметно меньше ширины запрещённой зоны материала ($h\upsilon < E_g$), поэтому сечение линейного поглощения крайне мало. Однако при острой фокусировке фемтосекундного импульса, когда интенсивность достигает 10^{12}–10^{13} Вт/см², вероятность одновременного поглощения нескольких фотонов существенно возрастает. В таких сильных полях вклад энергии обеспечивается совокупностью нелинейно-оптических процессов, в ходе которых в области фокуса постепенно формируется электронно-дырочная плазма. К этим процессам относятся фотоионизация, лавинная ионизация и поглощение свободными носителями. В настоящем разделе

последовательно рассмотрены три важнейших микроскопических механизма (Рисунок 1.3) и закономерности изменения их относительного вклада в зависимости от параметров импульса.

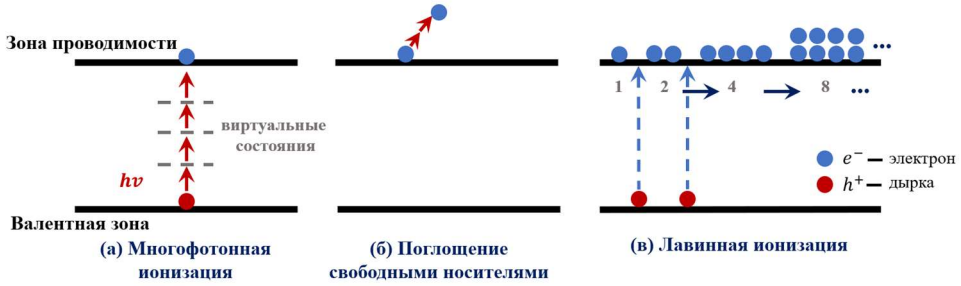


Рисунок 1.3 – Механизмы нелинейного поглощения в прозрачных диэлектриках

1.2.1 Многофотонное поглощение

Многофотонным поглощением называют нелинейно-оптический процесс, при котором электрон прозрачной среды одновременно поглощает два или более фотонов и переходит из основного состояния в возбуждённое либо в зону проводимости (Рисунок 1.4). Согласно квантовой теории излучения, процесс многофотонного поглощения описывается с помощью представления о виртуальных промежуточных состояниях [54]. При взаимодействии молекулы с сильным световым полем система переходит в конечное состояние не напрямую, а через виртуальное промежуточное состояние, которое представляет собой суперпозицию всех собственных состояний системы, кроме начального и конечного, взятых с определёнными весами. В соответствии с принципом неопределённости время пребывания системы в таком виртуальном состоянии стремится к нулю, поэтому поглощение нескольких фотонов по существу является единым одновременным квантовым переходом, а не последовательным каскадным процессом [5]. С точки зрения зонной теории [55], в прозрачных диэлектриках при энергии падающего фотона меньше ширины запрещённой зоны однофотонное поглощение запрещено. Однако при чрезвычайно высокой плотности потока фотонов, которую обеспечивает фемтосекундный лазер, электрон может через виртуальные состояния одновременно захватить несколько фотонов и совершить переход из валентной зоны в зону проводимости. Именно высокая локализация такого нелинейного поглощения в области фокуса позволяет фемтосекундному лазеру осуществлять селективную обработку прозрачных материалов в объёме.

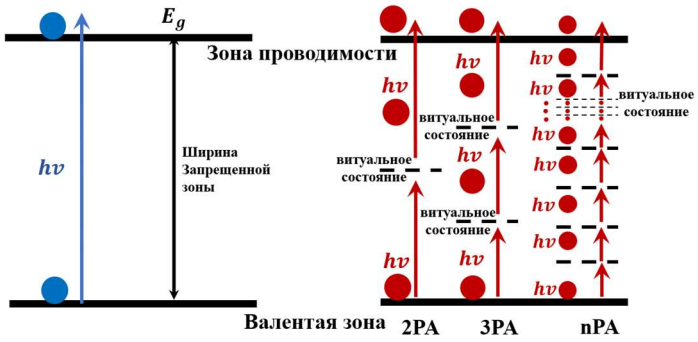


Рисунок 1.4 – Схема механизма многофотонного поглощения

Скорость перехода при *N*-фотонном поглощении пропорциональна *N*-й степени интенсивности. Если обозначить через σ сечение *N*-фотонного поглощения, то скорость перехода можно записать как σI^N [19]. Соответственно, ослабление интенсивности вдоль направления распространения описывается выражением [56]

$$\frac{dI(z)}{dz} = -\alpha_0 I(z) - \beta_n I^N(z) \tag{1.1}$$

где β_N - коэффициент n-фотонного поглощения, *N* - порядок многофотонного процесса. Порядок многофотонного поглощения *N* определяется соотношением между энергией фотона и шириной запрещённой зоны, переход становится возможным, когда суммарная энергия *N* фотонов не меньше ширины запрещённой зоны,

$$N \cdot h\upsilon \geq E_g \tag{1.2}$$

поэтому порядок процесса многофотонного поглощения равен наименьшему целому числу, удовлетворяющему условию (1.2),

$$N = [E_g / h\upsilon] + 1 \tag{1.3}$$

В диапазоне от ближнего ИК до видимого света порядок многофотонного поглощения широкозонных диэлектриков и полимеров обычно составляет от 2 до 5 [44, 57]. На примере двух исследуемых в настоящей работе биосовместимых полимеров, ширина запрещённой зоны которых составляет соответственно E_g(ПММА)≈4,7эВ и E_g(ПДМС)≈5,3эВ, по формуле (1.3) можно оценить порядок многофотонного поглощения при различных длинах волн возбуждения. Для сравнения, более широкозонный плавленый кварц (E_g ≈ 4,6 - 9 эВ) в ближнем ИК и видимом диапазонах требует для преодоления запрещённой зоны от 3 до 7 фотонов, его коэффициенты трёх- и семифотонного поглощения были систематически измерены в экспериментах по z-сканированию [58, 59], что подтверждает универсальность соотношений (1.2) - (1.3). Экспериментально коэффициент *N*-фотонного поглощения β_N определяется методом z-

сканирования с открытой апертурой [60]. Теоретический анализ формы кривых z-сканирования для процессов различного порядка (N = 3,4,5) [61] показывает, что отклик нелинейного пропускания существенно зависит от порядка процесса.

1.2.2 Многофотонная и туннельная ионизация

Плотность плазмы определяется скоростью затравочных процессов, к которым относятся многофотонная и туннельная ионизация (Рисунок 1.5). Единое теоретическое описание фотоионизации в поле сильной электромагнитной волны было предложено Келдышем [22]. Многофотонная и туннельная фотоионизация определяются как два предельных режима одного и того же физического явления, а именно ионизации в переменном электромагнитном поле. Переход от многофотонной ионизации к туннельной характеризуется безразмерным параметром адиабатичности (γ – параметр Келдыша). Через амплитуду напряжённости лазерного поля E записывается в виде [19]

$$\gamma = \frac{\omega\left(2m^* E_g\right)^{1/2}}{eE} \tag{1.4}$$

где e – заряд электрона, m^* – эффективная масса электрона, ω – круговая частота лазерного излучения. Через интенсивность в фокусе I_0 его можно выразить следующим образом [23]

$$\gamma = \frac{\omega}{e}\sqrt{\frac{m^* c n_0 \varepsilon_0 E_g}{I_0}} \tag{1.5}$$

где ε_0 – электрическая постоянная, n_0 – линейный показатель преломления среды, c – скорость света в вакууме. Физически параметр Келдыша характеризует отношение частоты лазерного поля к характерной частоте туннелирования электрона сквозь потенциальный барьер и разделяет фотоионизацию на два предельных режима (Рисунок 1.5). При $\gamma \gg 1$ (на практике часто принимают $\gamma \geq 1{,}5$ [62]) реализуется режим многофотонной ионизации, поле осциллирует слишком быстро, электрон не успевает протуннелировать за один полупериод, и переход осуществляется за счёт одновременного поглощения нескольких фотонов. При $\gamma \ll 1$ реализуется режим туннельной ионизации, сильное поле изгибает барьер настолько, что электрон может напрямую туннелировать в зону проводимости. Вблизи $\gamma \approx 1$ находится переходная область, где вклады обоих механизмов сопоставимы.

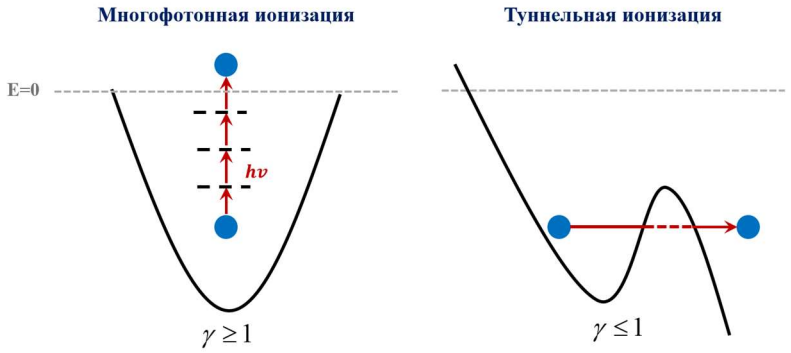


Рисунок 1.5 – Режимы фотоионизации: многофотонная и туннельная ионизация

Значение теории Келдыша состоит не только в том, что параметр γ разделяет два предельных режима, но и в том, что она даёт единое аналитическое выражение для скорости фотоионизации, плавно связывающее многофотонный и туннельный каналы. В квазиклассическом приближении скорость фотоионизации в единице объёма записывается в виде

$$W_{PI} = \frac{2\omega}{9\pi}\left(\frac{\sqrt{1+\gamma^2}}{\gamma}\frac{m^*\omega}{\hbar}\right)^{3/2} Q\left(\gamma, \frac{E_g^{**}}{\hbar\omega}\right) \times exp\left\{-\pi\left(\frac{E_g^{**}}{\hbar\omega}+1\right)\left[K\left(\frac{\gamma}{\sqrt{1+\gamma^2}}\right) - E\left(\frac{\gamma}{\sqrt{1+\gamma^2}}\right)\right] / E\left(\frac{\gamma}{\sqrt{1+\gamma^2}}\right)\right\}, \quad (1.6)$$

где E_g^{**} - эффективная ширина запрещённой зоны, $K(\xi)$ и $E(\xi)$ - полные эллиптические интегралы первого и второго рода соответственно, Q - предэкспоненциальный множитель, содержащий интеграл Доусона [23]. Следует отметить, что в показатель экспоненты входит не статическая ширина запрещённой зоны E_g, а зависящая от напряжённости поля эффективная ширина

$$E_g^{**} = \frac{2}{\pi} E_g \frac{\sqrt{1+\gamma^2}}{\gamma} E\left(\frac{\gamma}{\sqrt{1+\gamma^2}}\right) \quad (1.7)$$

Эффективная ширина запрещённой зоны E_g^{**} возрастает с увеличением напряжённости поля (то есть с уменьшением γ). Это связано с пондеромоторной энергией, приобретаемой электроном в переменном электромагнитном поле, которая повышает эффективный порог ионизации. При этом минимальное число фотонов, необходимое для ионизации, может увеличиваться при достижении соответствующих пороговых значений интенсивности. В пределе $\gamma \gg 1$ выражение (1.6) переходит в степенную зависимость скорости фотоионизации от интенсивности излучения, $W_{PI} \propto I^N$, что соответствует многофотонному режиму, рассмотренному в разделе 1.2.1. В противоположном пределе $\gamma \ll 1$ скорость фотоионизации характеризуется сильной экспоненциальной зависимостью от напряжённости электрического поля, соответствующей туннельной ионизации. Таким образом, многофотонная ионизация представляет собой

предельный случай теории Келдыша при $\gamma \gg 1$, когда интенсивность поля относительно мала и фотоионизация может быть описана степенной зависимостью от интенсивности излучения.

Режим ионизации определяется совместно интенсивностью и длиной волны. Туннельная ионизация происходит в особо интенсивных лазерных полях, при длительностях лазерных импульсов $\tau < 10$ фс или интенсивностях $I_0 > 10^{14}$ Вт/см² [63]. При острой фокусировке разброс интенсивности в разных точках фокального объёма может приводить к тому, что γ пробегает широкий диапазон значений (от значительно больших единицы до меньших единицы), поэтому строгое моделирование плотности плазмы часто требует применения полного выражения Келдыша (1.6), а степенное описание с фиксированным порядком N является его приближением в области малых интенсивностей многофотонного предела [23].

1.2.3 Лавинная ионизация

Многофотонная ионизация поставляет в зону проводимости затравочные свободные электроны. При достаточно высокой интенсивности и достаточно большой длительности импульса важный вклад в рост концентрации носителей вносит лавинная (ударная) ионизация [6, 22]. Механизм лавинной ионизации включает два циклически повторяющихся этапа (Рисунок 1.3в). Уже находящийся в зоне проводимости свободный электрон постепенно поглощает энергию лазерного поля за счёт обратного тормозного излучения (поглощения свободными носителями) и накапливает кинетическую энергию. Накопив относительно дна зоны проводимости энергию порядка ширины запрещённой зоны, свободный электрон при столкновении может перевести другой электрон из валентной зоны в зону проводимости. Этот механизм называют ударной ионизацией. В результате один электрон превращается в два, каждый из которых снова начинает накапливать энергию, и концентрация носителей нарастает лавинообразно [21].

Затравочные электроны, необходимые для запуска лавины, могут иметь разное происхождение в зависимости от длительности импульса. При фемтосекундных импульсах затравочные электроны поставляются многофотонной ионизацией, поэтому процесс носит детерминированный и воспроизводимый характер. При длинных импульсах (наносекундных, пикосекундных) затравочные электроны возникают преимущественно за счёт теплового возбуждения и ионизации примесей и дефектных состояний, вследствие чего пробой имеет случайный характер, а его порог существенно зависит от чистоты материала [18]. В более общем виде временная эволюция концентрации носителей $\rho(t)$, возбуждаемых фемтосекундным лазером в прозрачной среде, описывается обобщённым кинетическим уравнением, учитывающим три процесса: фотоионизацию, лавинную ионизацию и рекомбинацию [44]

$$\frac{d\rho(t)}{dt} = W_{PI}\big(E(t)\big) + W_{AV}\big(E(t),\rho(t)\big) - W_R(\rho(t),t) \quad (1.8)$$

где W_{PI} – скорость фотоионизации, W_{AV} – скорость лавинной ионизации, W_R – скорость рекомбинации электронов. Для импульсов фемто- и пикосекундной длительности (менее примерно 10 пс) рекомбинацией можно пренебречь, а лавинный член можно записать в виде $W_{AV}\big(E(t),\rho(t)\big) = \beta(E)\rho(t))$, где *β(E)* - коэффициент лавинной ионизации [57]. Тогда уравнение упрощается до

$$\frac{d\rho(t)}{dt} = W_{PI}(E(t)) + \beta(E)\rho(t) \quad (1.9)$$

Здесь первый член W_{PI} обеспечивает засев плазмы затравочными электронами, второй член *β(E)ρ(t)* отвечает за лавинное умножение носителей. Когда преобладает лавинный член, концентрация нарастает во времени приблизительно экспоненциально, что и является причиной резкого роста поглощения при достижении порога лавинного пробоя. Для материалов, в которых потери свободных носителей за счёт самозахвата и рекомбинации сопоставимы по времени с длительностью импульса (например, плавленый кварц), необходимо сохранять и раскрывать член рекомбинации W_R в уравнении (1.8).

Многофотонная и лавинная ионизация действуют не изолированно: первая обеспечивает засев плазмы, вторая осуществляет её лавинное умножение [64]. Относительный вклад этих механизмов зависит от длительности импульса. При коротких импульсах время взаимодействия мало, лавина не успевает развиться в полной мере, и генерация носителей определяется преимущественно многофотонной ионизацией. С увеличением длительности импульса роль лавинного умножения возрастает. При дальнейшем увеличении длительности многофотонная ионизация подавляется вследствие электрон-фононных столкновений, а лавинная ионизация выходит на насыщение и ограничивается плазменной дефокусировкой. На Рисунке 1.6 количественно сопоставлена эволюция электронной плотности для импульса длительностью 100фс в трёх случаях: только многофотонная ионизация, многофотонная и лавинная ионизация, а также многофотонная и лавинная ионизация с учётом захвата носителей. При учёте только многофотонной ионизации плотность оказывается сравнительно низкой, при добавлении лавины плотность резко возрастает и может достигать критического значения, учёт же самозахвата и захвата носителей приводит к частичному подавлению плотности.

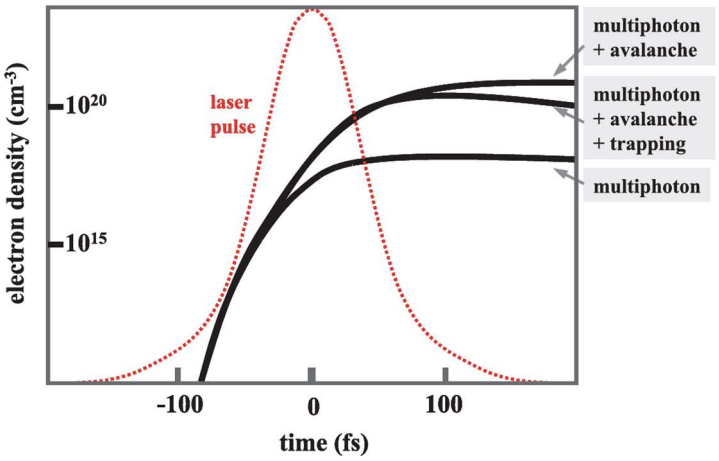


Рисунок 1.6 – Эволюция электронной плотности при длительности импульса 100 фс в трёх режимах возбуждения и релаксации [19]

1.2.4 Поглощение свободными носителями

Образующаяся в области фокуса электронная плазма становится эффективным поглотителем лазерного излучения, свободные электроны зоны проводимости поглощают энергию светового поля за счёт обратного тормозного излучения (поглощения свободными носителями). Коэффициент поглощения свободными носителями α_{fc} связан с мнимой частью показателя преломления κ, $\alpha_{fc} = 2\omega\kappa/c$, а комплексный показатель преломления $\tilde{n} = n + i\kappa$, в свою очередь, связан с откликом плазмы через диэлектрическую функцию [19, 65, 66]. В модели Друде диэлектрическая функция записывается в виде

$$\tilde{\varepsilon} = 1 - \omega_p^2\left[\frac{{\tau_e}^2}{1 + \omega^2{\tau_e}^2} + i\frac{{\tau_e}^2}{\omega\tau(1 + \omega^2{\tau_e}^2)}\right] \quad (1.10)$$

где τ_e – время электронных столкновений (рассеяния), обычно составляющее субфемтосекундную величину. Плазменная частота ω_p определяется концентрацией носителей N, $\omega_p = (e^2N/\varepsilon_0 m^*)^{1/2}$. Из модели Друде следует, что сечение поглощения свободными носителями пропорционально квадрату длины волны ($\propto \lambda^2$), поэтому чем больше длина волны, тем сильнее нагрев электронной подсистемы плазмой. Когда концентрация электронов возрастает настолько, что плазменная частота становится сравнимой с частотой лазера ($\omega_p \sim \omega$), значительная часть оставшейся энергии импульса поглощается плазмой; в связи с этим вводится критическая концентрация электронов [67]

$$N_{cr} = \varepsilon_0 m^* \omega^2/e^2 \quad (1.11)$$

Критическую концентрацию можно непосредственно оценить по формуле (1.11), например, для ближнего ИК-диапазона при использовании эффективной массы $m^* \approx m_e$, то $N_{cr} \approx 1{,}0 \times$

$10^{21} cm^{-3}$ [1, 36]. Поскольку $N_{cr} \propto 1/\lambda^2$ при уменьшении длины волны вдвое критическая концентрация возрастает примерно в четыре раза. Когда концентрация носителей приближается к N_{cr}, среда становится сильно поглощающей и сильно отражающей, что соответствует оптическому пробою и необратимой модификации материала [68]. Помимо поглощения, плазма оказывает и рефракционное воздействие на пучок. При выполнении соответствующего условия $\omega_p/\omega \ll 1$ обусловленная плазмой поправка к действительной части показателя преломления составляет [67]

$$n = n_0 - N/(2n_0 N_{cr}) \tag{1.12}$$

Плазма понижает показатель преломления, поскольку электронная плотность максимальна на оси пучка, там же показатель преломления снижается сильнее всего, и плазма действует как рассеивающая линза, вызывая дефокусировку, которая противодействует керровской самофокусировке. Динамическое равновесие этих двух эффектов ограничивает достижимую концентрацию носителей и локализует область вклада энергии, а при определённых условиях приводит к филаментации. Плазменное экранирование и дефокусировка ограничивают достижимые пиковую интенсивность и плотность носителей и являются одной из важных причин насыщения нелинейного поглощения при длинных импульсах.

1.3 Нелинейная рефракция в прозрачных средах

Распространение мощного фемтосекундного импульса в прозрачной среде сопровождается нелинейным эффектом, при котором показатель преломления изменяется с интенсивностью излучения. Когда интенсивность достигает 10^{12}–10^{13}Вт/см², смещение связанных зарядов перестаёт быть пропорциональным напряжённости поля, и наведённую поляризацию приходится разлагать в степенной ряд по электрическому полю [68, 69]

$$P = \varepsilon_0[\chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)}E^3 + \ldots] \tag{1.13}$$

где $\chi^{(n)}$ - нелинейная восприимчивость N-го порядка. Для изотропных сред с центром инверсной симметрии, таких как жидкости, стёкла, а также аморфные полимеры ПММА и ПДМС, восприимчивости чётного порядка ($\chi^{(2)}$) в электродипольном приближении обращаются в нуль, поэтому доминирующий нелинейный вклад определяется восприимчивостью третьего порядка $\chi^{(3)}$ [69, 70]. Действительная часть $\chi^{(3)}$ отвечает за нелинейную рефракцию, мнимая часть за двухфотонное поглощение, поэтому в материале на одной и той же длине волны они, как правило, проявляются совместно. В приближении мгновенного отклика показатель преломления среды изменяется линейно с интенсивностью, что представляет собой оптический эффект Керра

$$n = n_0 + n_2 I \tag{1.14}$$

где n_2 – коэффициент нелинейной рефракции (нелинейный показатель преломления), связанный с действительной частью восприимчивости третьего порядка. В системе СИ эту связь можно записать как [70]

$$n_2 = 3\,Re\,\chi^{(3)}/(4\varepsilon_0 c {n_0}^2) \tag{1.15}$$

У большинства прозрачных диэлектриков и полимеров $n_2 > 0$, поэтому в области максимальной интенсивности показатель преломления повышается, и среда действует подобно собирающей линзе. Полученные в ранних работах на пикосекундных и наносекундных импульсах значения нелинейного показателя преломления оказывались завышенными; расхождение обусловлено главным образом дополнительным вкладом медленных механизмов, таких как электрострикция и тепловые эффекты [69, 71].

Физическая природа нелинейного показателя преломления n_2 определяется совокупностью механизмов с различными временами отклика. Электронный вклад обусловлен ангармоническим искажением облака связанных электронов в сильном поле, реализуется через виртуальные состояния, практически безынерционен, имеет время отклика порядка фемтосекунд и преобладает при возбуждении одиночным фемтосекундным импульсом [68]. Ориентационный вклад обусловлен выстраиванием анизотропных молекул или групп вдоль направления поля, а его нелинейное время отклика составляет порядка пикосекунд. Электрострикционный вклад обусловлен локальным уплотнением среды в области градиента интенсивности, а время его установления определяется скоростью звука и составляет порядка наносекунд [68]. Тепловой вклад обусловлен изменением показателя преломления вследствие нагрева среды при поглощении энергии; для полимеров величина dn/dT обычно отрицательна, этот вклад инерционен и накапливается при высокой частоте повторения импульсов [68]. Стоит дифференцировать электронный отклик через виртуальные состояния, являющийся мгновенным, с процессами заселения реальных возбуждённых состояний, таких как поглощение из возбуждённого состояния, не являющимися мгновенными и имеющими эффективность, зависящую от длительности импульса [70]. При обработке и измерениях, проводимых одиночными фемтосекундными импульсами с низкой частотой повторения, решающую роль играет практически безынерционный электронный вклад, тогда как медленные механизмы не успевают установиться за время действия импульса, а между импульсами не происходит накопления тепла.

Когда мощность лазера превышает некоторое критическое значение, наведённая керровская линза преодолевает дифракционную расходимость и происходит самофокусировка пучка.

Критическая мощность самофокусировки для гауссова пучка составляет [24]

$$P_{cr} \approx 3{,}77\lambda^2/(8\pi n_0 n_2). \quad (1.16)$$

При $P>P_{cr}$ самофокусировка приводит к непрерывному росту интенсивности на оси, что усиливает нелинейное поглощение и генерацию плазмы. В свою очередь, плазменная дефокусировка противодействует коллапсу пучка. Динамическое равновесие этих двух эффектов определяет пространственную локализацию модифицированной области и при подходящих условиях может приводить к формированию протяжённого филамента [25]. При выборе энергии импульса и геометрии фокусировки необходимо учитывать критическую мощность самофокусировки, чтобы неконтролируемая самофокусировка не искажала форму модифицированной области и не снижала воспроизводимость обработки.

Таким образом, нелинейное поглощение (мнимая часть $\chi^{(3)}$), нелинейная рефракция (действительная часть $\chi^{(3)}$) и определяемая ими конкуренция между самофокусировкой и плазменной дефокусировкой непосредственно влияют на процесс управляемой локальной модификации биосовместимых полимеров под действием фемтосекундного лазерного излучения.

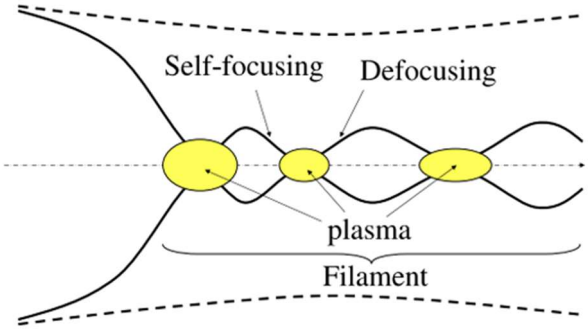


Рисунок 1.7 – Чередование самофокусировки и дефокусировки пучка при распространении. Сплошными кривыми обозначен диаметр интенсивного ядра, пунктирной линией — среднеквадратичный радиус всего пучка. Длина филамента соответствует участку, в пределах которого повторяются эти циклы [25].

1.4 Нелинейно-оптические параметры и модификация оптических свойств ПММА и ПДМС

1.4.1 Биомедицинские применения ПММА и ПДМС

Полимеры являются наиболее широко применяемым классом материалов в биомедицинской инженерии. Биосовместимость определяется как способность материала выполнять требуемую функцию в биологической среде, вызывая при этом приемлемую ответную реакцию организма [54]. Полиметилметакрилат (ПММА) и полидиметилсилоксан (ПДМС)

представляют собой два типичных биосовместимых полимера, оба имеют клинически подтверждённую историю длительного использования в качестве материалов для имплантатов и устройств, контактирующих с тканями человека [5, 6, 7, 55]. Выбор этих двух материалов обусловлен комплексом взаимосвязанных факторов: клинической востребованностью, физическими свойствами материалов, механизмами лазерного взаимодействия и методологической независимостью, а не является следствием простой экспериментальной доступности.

ПММА, один из первых синтетических полимеров, применённых в имплантационной хирургии. С момента первой имплантации ИОЛ из ПММА, выполненной Harold Ridley в 1949 году [1], спектр применения ПММА в медицине и стоматологии охватывает ключевые клинические области, включая костные цементы, базисы съёмных зубных протезов, краниопластику и искусственные хрусталики глаза [2]. Даже после появления гидрофильных и гидрофобных акриловых сополимеров [8], ПММА по-прежнему широко используется для изготовления монолитных жёстких ИОЛ, а также является основным материалом для гаптических элементов большинства современных трёхчастных ИОЛ.

В фундаментальных исследованиях ПММА также является базовым материалом для изучения лазерно-индуцированного изменения показателя преломления (LIRIC). В 2006 году Ding с соавторами впервые сообщили о фемтосекундном лазерно-индуцированном изменении показателя преломления до 0,06 в гидрогелевых полимерах [38], в 2016 году Sahler с соавторами успешно записали рефракционную корректирующую структуру в коммерческой ИОЛ [55]. Важно отметить, что исследования лазерной модификации ПММА имеют полный замкнутый клинический контур востребованности. Согласно клинической статистике [59], примерно у 25,7% пациентов после стандартной факоэмульсификации сферическая рефракционная ошибка превышает 0,5 дптр, у 28% пациентов после лазер-ассистированной хирургии наблюдается ошибка того же уровня, а примерно 37,8% пациентов с катарактой имеют предоперационный астигматизм более 1 дптр, который не может быть полностью скорректирован при имплантации стандартных монофокальных ИОЛ. Эта группа пациентов является прямым бенефициаром неинвазивной лазерной коррекции оптической силы ИОЛ после имплантации. В 2017 году Bille с соавторами с помощью трёх взаимодополняющих методов (лазерно-индуцированной флуоресцентной микроскопии, рамановской микроскопии и когерентной антистоксовой рамановской микроскопии) раскрыли фотоиндуцированный гидролизный механизм изменения показателя преломления в ПММА [2]. Фемтосекундный лазер через двухфотонное возбуждение молекул УФ-поглотителя инициирует гидролиз сложноэфирных связей с образованием карбоксильных и гидроксильных групп, после чего молекулы воды в течение 24-72 часов

диффундируют в модифицированную область, формируя водородные связи и вызывая отрицательное изменение показателя преломления. В 2020 году Sola и Cases исследовали запись дифракционных решёток в ИОЛ из ПММА под действием фемтосекундного лазера с длиной волны 520 нм [72]. В 2019 году Железняк с соавторами [19] впервые сообщили о клинических испытаниях LIRIC на роговице человека. Пяти псевдофакичным пациентам в центральную зону роговицы с помощью фемтосекундного лазера (405 нм, время экспозиции 82 с) была записана дифракционная бифокальная волна мощностью +2,5 дптр. При наблюдении в течение недели не было обнаружено воспалительных явлений, помутнений или изменений толщины роговицы. В 2021 году Возняк с соавторами [56] на живых кроличьих роговицах подтвердили биосовместимость LIRIC, записав френелевскую градиентную линзу с мощностью +2,5 дптр на площади 4,5 мм. В течение 12 недель не наблюдалось персистирующего апоптоза клеток, дифференцировки миофибробластов, изменений иннервации роговицы или снижения плотности эндотелиальных клеток. Это на биологическом уровне установило безопасность LIRIC как неабляционного, неразрушающего метода рефракционной коррекции. В 2023 году Транка с соавторами [58] с помощью острийно-усиленного фемтосекундного лазерного поля (790 нм, энергия одиночного импульса менее 0,5 нДж) достигли поперечного разрешения модификации показателя преломления ПММА менее 200 нм, что примерно в четыре раза превышает разрешение предыдущих аналогичных работ, и с помощью s-SNOM количественно измерили изменение показателя преломления Δn до -0,2, отнеся механизм к локальной фотодеполимеризации. В 2024 году Возняк с соавторами [59] систематически сравнили четыре лазерные модальности (405 нм (высокочастотный и низкочастотный режимы), 800 нм, 1035 нм) в гидрогелях и кроличьих роговицах с точки зрения мультифотонной масштабной зависимости, подтвердив, что низкочастотный режим 405 нм обеспечивает максимальный фазовый сдвиг при минимальной средней мощности, однако диапазон 1035 нм имеет преимущество с точки зрения порога безопасности для сетчатки. Это сравнение послужило прямым экспериментальным обоснованием для выбора в настоящем исследовании промышленной Yb-фемтосекундной лазерной системы с длиной волны 1030 нм. Что касается микроскопического механизма прямой модификации ПММА, Кудряшов с соавторами [73] в условиях плотной фокусировки (1030 нм, 250 фс) с помощью комбинированной характеризации (измерения собственного пропускания, конфокальной фотолюминесценции, рамановской спектроскопии и цифровой голографической микроскопии) впервые представили количественные результаты положительного изменения показателя преломления $\Delta n = +(4–10)\times10^{-4}$ в ПММА и указали на восьмифотонное поглощение (с энергией возбуждения около 9,7 эВ, что соответствует потенциалу ионизации мономера метилметакрилата) как на доминирующий фотофизический механизм, а также показали, что плазменное поглощение выше порога (плотность более 5×10^{20} см$^{-3}$) приводит к локальному

повышению температуры свыше температуры равновесной полимеризации ПММА *Tp* ≈ 220°C, инициируя макроскопическую деполимеризацию и появление колебательной полосы C=C при 1640 см⁻¹.

Важно подчеркнуть, что описанный выше механизм реализуется исключительно в режиме низкой частоты повторения импульсов (≤1 кГц). При переходе в термический режим (частота повторения >10 кГц) в ПММА и гидрофобном акриле наблюдаются деполимеризация, кипение и пиролиз образовавшегося мономера, приводящие к формированию разреженных областей с отрицательным изменением показателя преломления, случайным неоднородностям и возможному образованию цитотоксичных продуктов распада. Случайный характер возникающих неоднородностей и вероятность образования токсичных продуктов делают термический режим малопригодным как для изготовления биосовместимых оптических элементов, так и для постоперационной коррекции ИОЛ.

Однако, в отличие от ПММА, исследования в области фемтосекундного лазерно-индуцированного изменения показателя преломления в объёме ПДМС пошли по иному пути. Ещё в 2009 году Чо с соавторами [61] на чистом ПДМС в объёме материала при длине волны 800 нм, длительности импульса 130 фс, числовой апертуре 0,85 в одноимпульсном режиме достигли изменения показателя преломления 2×10^{-3}, доказав тем самым принципиальную осуществимость данного направления. Однако последующие исследования показали, что получение высокого и стабильного изменения показателя преломления в чистом ПДМС остаётся сложной задачей. Буавер с соавторами [22] обнаружили, в условиях многоимпульсного сканирования при 515 нм, 250 фс, 101 кГц изменение показателя преломления чистого ПДМС составляет лишь около 7×10^{-4}, и только после легирования ПДМС соединениями германия (Ge) его удалось повысить до 4×10^{-3}. Важно отметить, что в использованном в этой работе диапазоне параметров (101–606 кГц, 1,65–165 нДж) излучение с длиной волны 1030 нм приводило к обугливанию ПДМС, и эффективная модификация показателя преломления достигалась только при 515 нм [22]. С помощью рамановской спектроскопии они предложили механизм изменения показателя преломления: он обусловлен связыванием Ge с углеродом, что влияет на метильные группы и вызывает возмущение деформации основной цепи C–Si–C, приводящее к локальному уплотнению материала. Однако в работе не представлены рамановские спектры чистого ПДМС до и после облучения, а высокая частота повторения (101 кГц) могла привести к тому, что вклад фотохимических и термических эффектов в наблюдаемое изменение показателя преломления оказался смешанным. В то же время большинство исследований по фемтосекундной обработке ПДМС, таких как ранние работы Вулфа с соавторами [39] по поверхностной абляционной паттернизации, Чжана с соавторами [74] по формированию микроотверстий, а также недавние

работы Насери с соавторов [60] по формированию многопульсных внутриобъёмных полостных массивов, относятся к субтрактивным методам (абляция, удаление материала) либо к образованию макроскопических пустот. Таким образом, прямая фемтосекундная лазерная модификация нелегированного чистого ПДМС с целью получения контролируемого, стабильного и оптически прозрачного изменения показателя преломления по-прежнему заслуживает систематического исследования.

Физическая природа этой трудности определяется прежде всего принципиальным различием температур стеклования материалов, T_g (ПММА) = 85–125°C, тогда как T_g(ПДМС) ≈ -120°C. При комнатной температуре ПДМС уже находится в высокоэластичном состоянии, что приводит к значительно большим обратимым изменениям показателя преломления при лазерном нагреве и затрудняет фиксацию перманентных структурных изменений. В отличие от ПММА, для которого переход через T_g при лазерном нагреве и обратно при охлаждении обеспечивает механизм “замораживания” лазерно-индуцированной деформации, в ПДМС вследствие его постоянного нахождения в эластичном состоянии подобный механизм фиксации отсутствует. Этот анализ подчёркивает, что систематическое измерение параметров нелинейного поглощения ПДМС в одинаковых условиях с ПММА имеет самостоятельную ценность для понимания пределов применимости механизмов нелинейной модификации в материалах с различными термомеханическими характеристиками.

Сопоставление ПММА и ПДМС в качестве объектов исследования имеет научную ценность, превышающую изучение каждого материала по отдельности. Эти два материала образуют контрастную пару по ключевым физическим свойствам: ПММА, линейный аморфный термопластичный полимер с шириной запрещённой зоны около 4,5 эВ [14]. ПДМС, сшитый эластомер на основе силоксановой связи Si–O–Si с шириной запрещённой зоны около 5,17 эВ [15]. Это различие приводит к разным порядкам многофотонного поглощения при одной и той же длине волны возбуждения, формируя контрольную группу для перекрёстной верификации теории многофотонной ионизации. Это позволяет настоящему исследованию ответить на ключевой физический вопрос: является ли механизм фемтосекундного лазерно-индуцированного изменения показателя преломления в биосовместимых полимерах универсальным, то есть материал-независимым, или, напротив, какие закономерности являются материал-независимыми, а какие материал-специфичными. Следует также отметить, что ПММА и ПДМС образуют контрастную пару не только по ширине запрещённой зоны, но и по термомеханическим характеристикам, критически важным для фиксации лазерно-индуцированных изменений: температура стеклования ПММА T_g = 85–125°C существенно превышает комнатную, тогда как T_g (ПДМС) ≈ −120°C, а температура плавления кристаллитов T_m (ПДМС) ≈ −40°C. Это

принципиальное различие определяет разный характер лазерного отклика двух материалов и делает их методологически ценной парой для разделения нелинейно-оптических и термомеханических вкладов в наблюдаемую модификацию. С клинической точки зрения ПММА представляет жёсткие имплантаты (например, искусственные хрусталики глаза), а ПДМС, мягкие имплантаты (например, нейроинтерфейсы и имплантируемые сенсоры), что в совокупности охватывает два основных направления применения медицинских полимеров.

1.4.2 Нелинейно-оптические параметры ПММА и ПДМС

С момента создания Шейх-Бахаэ и др. метода z-сканирования [26] он широко применяется для измерения коэффициентов нелинейного поглощения β_N и нелинейного показателя преломления n_2 материалов различных классов, при этом значения n_2 для разных материальных систем различаются на много порядков, от полупроводников до стёкол и органических материалов [75]. Поскольку z-сканирование чувствительно ко всем нелинейным механизмам (двухфотонному поглощению, поглощению из возбуждённых состояний, поглощению свободными носителями в полупроводниках, электрострикции, а также тепловым и накопительным эффектам), для выделения чисто электронного керровского отклика обычно используют фемтосекундные импульсы с низкой частотой следования либо выявляют и вычитают вклад тепловых эффектов и возбуждённых состояний путём изменения длительности импульса и частоты следования [76]. Для ПММА и ПДМС, двух широкозонных полимеров, широко применяемых в биомедицинских фотонных устройствах, систематическая количественная характеризация до сих пор отсутствует.

В настоящем исследовании в качестве двух рабочих длин волн фемтосекундного лазера выбраны 1030 нм и 515 нм. Используется иттербиевая (Yb) твердотельная фемтосекундная лазерная система (ТЕТА-20, Avesta Project, Россия) в качестве источника излучения. Данная система генерирует излучение основной гармоники с длиной волны 1030 нм и позволяет с помощью нелинейного кристалла получать вторую гармонику 515 нм. Длина волны 1030 нм является стандартной для промышленной фемтосекундной лазерной микрообработки и представляет современную технологическую платформу. Длина волны 515 нм, будучи второй гармоникой, может быть получена на той же лазерной системе, что непосредственно соответствует наиболее реалистичному сценарию будущего технологического трансфера. С точки зрения оптических свойств материалов и физики многофотонных процессов обе длины волн лежат в окнах оптической прозрачности как ПММА, так и ПДМС. ПММА имеет сильное поглощение в УФ-области, обусловленное электронными переходами карбонильной группы (C=O) [77]. Выше 380 нм ПММА переходит в плато высокого пропускания в видимом и ближнем ИК-диапазонах, что подтверждается экспериментальными спектрами пропускания Kudryashov с

соавторами в диапазоне 200-1200 нм [73]. В диапазоне 0,42-1,62 мкм Beadie с соавторами провели систематические измерения показателя преломления и дисперсии ПММА с абсолютной точностью менее 2×10^{-4} и привели данные по дисперсии ПММА на длинах волн выше 1,1 мкм [78]. В этом спектральном диапазоне Kaino с помощью спектров потерь в полимерных оптических волокнах идентифицировал слабые полосы поглощения, обусловленные обертонами колебаний C-H (расположенные около 622, 670, 740 и 840 нм), между которыми существуют несколько окон низких потерь [79].

Для ПДМС нижняя граница окна оптической прозрачности составляет около 220 нм и определяется электронными переходами связей Si-O (энергия связи около 4,6 эВ) и Si-CH_3 (около 3,2 эВ) [3]. Выше 220 нм ПДМС входит в область высокого пропускания в видимом и ближнем ИК-диапазонах. Schneider с соавторами [80] в диапазоне 400–1770 нм экспериментально исследовали пропускание двух распространённых рецептур ПДМС (Sylgard 184 и RTV615) и привели значения показателя преломления на длинах волн 405, 532 и 635 нм. Cai с соавторами в диапазоне 400–2400 нм идентифицировали полосы поглощения, обусловленные обертонами колебаний C–H метильных групп CH_3, простирающиеся от $6\nu_1$ (около 620 нм) до $2\nu_1$ (около 1746 нм) [28]. Таким образом, выбранные в настоящем исследовании длины волн 1030 нм и 515 нм как в ПММА, так и в ПДМС лежат в области общего высокого пропускания и находятся между указанными выше положениями полос поглощения обертонов C-H. Данный выбор гарантирует пренебрежимо малое линейное поглощение на рабочих длинах волн, что является необходимым условием для измерения чистых нелинейных параметров (коэффициентов многофотонного поглощения, нелинейного показателя преломления n_2) методом z-сканирования [26], а также обеспечивает, чтобы измеренные в дальнейшем порядки многофотонного поглощения чётко отражали собственный нелинейно-оптический отклик материалов без искажений, связанных с линейным поглощением.

После подтверждения того, что обе рабочие длины волн находятся в области низкого линейного поглощения ПММА и ПДМС, можно на основе соотношения между энергией фотона и шириной запрещённой зоны $N \cdot h\nu \geq E_g$ проанализировать порядки многофотонного поглощения для обоих материалов на двух длинах волн. Ожидаемые порядки многофотонного поглощения сведены в таблицу 1.

Материал	**E_g**	**λ = 1030 nm**	**λ = 515 nm**
ПММА	~ 4.5 эВ	N = 4	N = 2
ПДМС	~ 5.2 эВ	N = 5	N = 3

Таблица 1.1 – Ожидаемые порядки многофотонного поглощения ПММА и ПДМС на длинах волн 1030 нм и 515 нм

Выбор длин волн охватывает четыре различных порядка многофотонного поглощения (N = 2, 3, 4, 5). Stuart с соавторами создали единую теоретическую рамку многофотонной и лавинной ионизации при фемтосекундном лазерно-индуцированном пробое диэлектриков [81], а Schaffer с соавторами [82] исследовали пробой и повреждение объёма прозрачных материалов при плотной фокусировке фемтосекундных лазерных импульсов. Эти работы показали, что порядок многофотонного поглощения N является ключевым параметром, определяющим нелинейное поведение поглощения материала и порог пробоя. Correa с соавторами в теоретическом анализе Z-сканирования для N = 3, 4, 5 дополнительно показали, что отклик нелинейного пропускания материала существенно различается при разных порядках многофотонного поглощения, подтверждая ключевую роль N в измерениях методом Z-сканирования [27]. Следовательно, систематическое сравнение нелинейно-оптических откликов при разных значениях N на одних и тех же биосовместимых полимерах имеет важное значение для проверки универсальности указанных выше теоретических рамок применительно к различным материалам и для предоставления базовых данных для последующего проектирования технологических процессов лазерной микрообработки, основанных на физике многофотонных процессов.

Что касается других спектральных диапазонов, используемых для сверхбыстрой лазерной обработки полимеров, помимо 1030 нм и 515 нм. Для вакуумного ультрафиолета (длина волны короче примерно 200 нм), например, F_2-лазеров или синхротронного излучения, энергия фотона превышает ширину запрещённой зоны ПММА и ПДМС, и взаимодействие переходит в режим однофотонного линейного поглощения, что выходит за рамки физики многофотонных процессов. Длина волны 193 нм (ArF-эксимерный лазер) попадает в УФ-полосу поглощения ПДМС (менее 220 нм) и относится к однофотонному линейному поглощению; глубина проникновения крайне мала, что ограничивает применение исключительно поверхностной абляционной холодной обработкой и не позволяет реализовать объёмную трёхмерную многофотонную модификацию [3]. Основная гармоника Ti:Sapphire-лазера (800 нм) и её вторая гармоника (400 нм) ранее были стандартным выбором для фемтосекундной лазерной микрообработки. Однако длины волн 800 нм и 1030 нм в обоих полимерах лежат в ближней ИК-области многофотонного возбуждения и относятся к одному физическому классу. В то же время благодаря преимуществам Yb-систем в эффективности, стабильности и стоимости, Ti:Sa-системы в области промышленной фемтосекундной лазерной микрообработки постепенно вытеснены Yb-системами с длиной волны 1030 нм [83, 84]. Что касается среднего ИК-диапазона 3,2-3,5 мкм, он соответствует области сильного резонансного поглощения фундаментальных колебательных мод C-H в ПММА и ПДМС, где механизм взаимодействия определяется линейным поглощением и поверхностными тепловыми эффектами, что относится к иному физическому классу по сравнению с рассматриваемой в данном разделе объёмной многофотонной нелинейной модификацией.

Исследованию эффекта поверхностного набухания биосовместимых полимеров в этом спектральном диапазоне посвящена глава 4 настоящей диссертации. Таким образом, для цели объёмной многофотонной нелинейной модификации длины волн 1030 нм и 515 нм не только физически удовлетворяют обоим условиям, нахождению в окнах прозрачности материалов и охвату нескольких порядков многофотонного поглощения, но и являются наиболее рациональным выбором с точки зрения совместимости с промышленной лазерной платформой и перспектив технологического трансфера.

Для ПММА на пикосекундном масштабе получены определённые результаты. При воздействии импульсов длительностью 10 пс с длиной волны 1064 нм основным механизмом нелинейного поглощения является трёхфотонное поглощение [85]. В этой же работе установлено, что коэффициент нелинейного поглощения не является строго материальной константой, а непрерывно возрастает с увеличением числа накопленных импульсов M в одной и той же облучаемой точке (Рисунок 1.8). Такой эффект инкубации отмечался для целого ряда сред [86], что означает, что без устранения предварительного повреждения, вызванного накоплением импульсов, непосредственно измеряемое значение β_N будет систематически отклоняться от собственного значения материала. На фемтосекундном масштабе четырёхфотонное поглощение импульсов длительностью 200 фс с перестройкой в диапазоне 700-1000 нм использовалось для калибровки при визуализации распределения ближнего поля плазмонных наноструктур, при этом суммарная энергия четырёх фотонов соответствует краю полосы поглощения ПММА при 213 нм, однако целью этой работы являлась визуализация ближнего поля, и количественное определение самого коэффициента нелинейного поглощения не проводилось [87]. Таким образом, в области фемтосекундных импульсов ближнего ИК диапазона надёжные количественные данные о коэффициентах многофотонного поглощения β_N и нелинейном показателе преломления n_2 ПММА до сих пор отсутствуют.

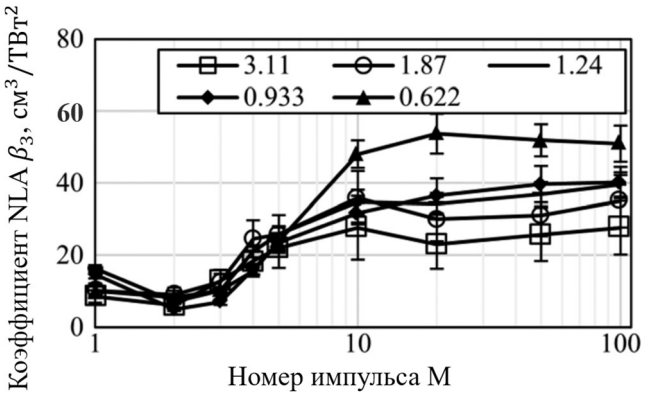


Рисунок 1.8 – Эффект накопления (инкубации) нелинейно-оптического отклика: зависимость коэффициента трёхфотонного поглощения ПММА α_3 от числа импульсов M при различных пиковых интенсивностях ([85])

Количественных исследований ПДМС ещё меньше. Alshehri и Bhardwaj измерили нелинейное пропускание ПДМС импульсами длительностью 45 фс с длиной волны 800 нм и определили только пороговую плотность энергии, при которой пропускание испытывает ступенчатое падение, не проводя количественной характеризации природы и коэффициентов этого процесса поглощения [30]. В другой работе объектом исследования служил ПДМС, предварительно набухший в органическом растворителе. С использованием z-сканирования при длине волны 532 нм и пикосекундной длительности импульсов были определены характеристики нелинейной рефракции и поглощения третьего порядка, в частности для системы ПДМС/толуол и других подобных композитов [31]. В данном случае на измеренный отклик влияет введённый растворитель; кроме того, применялись пикосекундные импульсы. Поэтому эти результаты не описывают непосредственно фемтосекундный отклик исходного ПДМС. Порядок многофотонного поглощения нелегированного ПДМС при фемтосекундном возбуждении, а также коэффициенты β_N и n_2 количественно не описаны.

Влияние длительности импульса на нелинейное поглощение не является новым вопросом для широкозонных сред, соответствующие закономерности установлены главным образом на плавленом кварце как эталонной системе. Ещё в 1994 году Ду и соавторы сообщили о немонотонном изменении порогового потока оптического пробоя F_{th} SiO_2 при 780 нм с длительностью импульса, при этом со стороны коротких импульсов приближённо выполняется $F_{th} \propto \tau_p^{-1}$, вблизи пикосекундного диапазона наблюдается минимум, а со стороны длинных импульсов зависимость переходит в $F_{th} \propto \tau_p^{1/2}$ (Рисунок. 1.9а) [32]. Тьен и др. локализовали этот минимум вблизи 500 фс [33]. Раджив и др. не опирались на порог разрушения, а измеряли нелинейное поглощение непосредственно при фокусировке внутрь плавленого кварца, и по результатам раздельной аппроксимации кривых пропускания для каждой длительности в диапазоне 43-1260 фс получили кажущийся коэффициент лавинной ионизации α_{av}, обнаружив, что α_{av} возрастает при укорочении импульса (Рисунок 1.9б), причём единое значение α_{av} не позволяет одновременно описать все кривые [34]. Авторы связывают это с тем, что сильное поле снижает эффективный порог ударной ионизации, вследствие чего лавина остаётся эффективной при длительностях, которые в классической теории считаются слишком малыми. По существу, это означает зависимость коэффициента лавинной ионизации от интенсивности излучения, что даёт экспериментальное основание для записи лавинного члена в выражении (1.9) в виде зависящего от поля коэффициента *β(E)*.

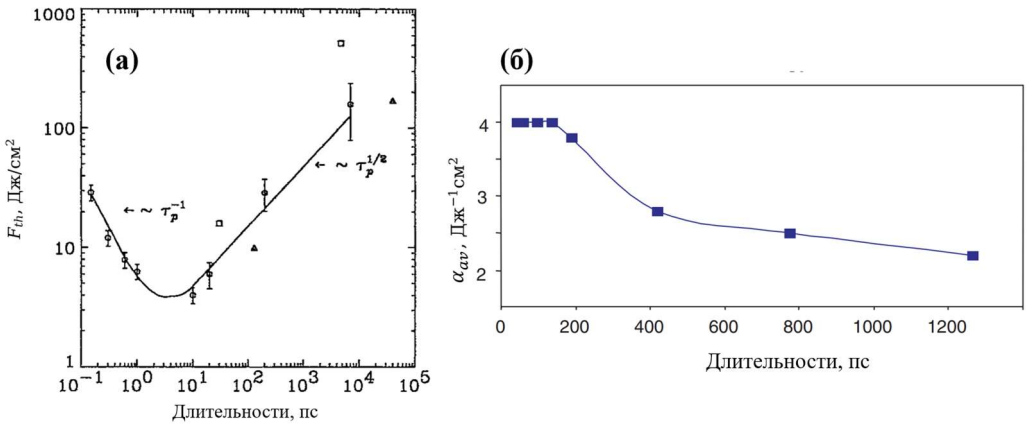


Рисунок 1.9 – Влияние длительности импульса на нелинейное поглощение в плавленом кварце: (а) порог оптического пробоя SiO_2 (780 нм) со сменой масштабного закона от τ_p^{-1} к $\tau_p^{1/2}$ ([84]); (б) кажущийся коэффициент лавинной ионизации, возрастающий при укорочении импульса, что указывает на полевую зависимость лавинного процесса ([34])

Несмотря на то, что сам метод z-сканирования достаточно хорошо разработан, имеющиеся измерения для ПММА и ПДМС ограничены отдельными условиями с одной длиной волны и одной длительностью импульса. Для ПММА порядок поглощения определён только на пикосекундном масштабе, а значения β_N и n_2 в фемтосекундном диапазоне отсутствуют. Для ПДМС систематически не подтверждён и сам порядок многофотонного поглощения. Ширина запрещённой зоны этих двух материалов и соответствующие ей порядки многофотонного поглощения различны, однако прямое сравнение при одинаковых экспериментальных условиях до сих пор не проводилось, как и систематическое исследование эволюции нелинейных параметров с длительностью импульса. Именно эти параметры определяют положение и масштаб области энерговклада в зоне фокусировки и составляют базовые данные, необходимые для определения технологического окна прецизионной лазерной модификации биосовместимых полимеров.

1.4.3 Локальное изменение показателя преломления в объёме ПММА и ПДМС

Ключевым условием записи фазовых оптических структур в объёме полимера является управляемость локального изменения показателя преломления Δn. В отличие от абляции, целью которой является удаление материала, такая модификация требует, чтобы модифицированная область оставалась оптически прозрачной после записи, а знак и величина Δn были управляемыми, воспроизводимыми и стабильными во времени. Имеющиеся работы показывают, что знак Δn может меняться на противоположный в пределах одного сечения модифицированной области [40], его величина может продолжать изменяться после записи [75, 76], а возможность получения прозрачных структур без оптического пробоя зависит от длительности и энергии, а

также от частоты следования импульсов [36, 88, 89].

Наведение положительного изменения показателя преломления в объёме полимера не является общей закономерностью. Зубир и др. импульсами с длиной волны 800 нм, частотой следования 25 МГц, длительностью 30 фс и энергией 20 нДж через микрообъектив с NA 0,25 выполнили продольную вдоль оптической оси запись в ПММА толщиной 12 мм и наблюдали в дифференциальном интерференционно-контрастном микроскопе круглое сечение модифицированной области диаметром около 25 мкм, в котором центральная зона (область I) и кольцевая зона (область II) имеют изменения показателя преломления противоположного знака, отрицательное в центре и положительное в кольце, с максимальным значением в кольце $\Delta n \approx 2\times10^{-3}$ (Рисунок 1.10) [40]. Поскольку волноведение возможно только внутри кольца с повышенным показателем преломления, такая структура функционально представляет собой трубчатый волновод и несовместима с волноводами со сплошной сердцевиной. При килогерцовых частотах следования в большинстве работ сообщается о положительном Δn одного знака. Сова и др. импульсами 800 нм длительностью 85 фс с частотой 1 кГц при формировании пучка щелевой диафрагмой записали в ПММА волновод со сплошной сердцевиной и симметричным сечением с максимальным значением $\Delta n = 4{,}6\times10^{-4}$ и связали повышение показателя преломления с уменьшением объёма и уплотнением материала вследствие разрыва связей при многофотонной и лавинной ионизации [42].

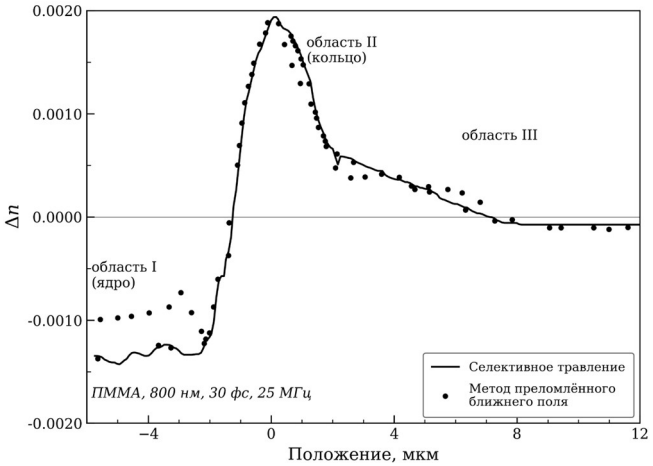


Рисунок 1.10 – Профиль изменения показателя преломления поперёк волновода, записанного в объёме ПММА импульсами 800 нм, 30 фс при частоте следования 25 МГц: область I – ядро, область II – кольцо, область III – исходный материал ([40])

Распределение знака изменения показателя преломления не является конечным состоянием. Ватанабэ и соавторы импульсами 800 нм длительностью 85 фс с частотой 1 кГц и энергией 185 нДж через микрообъектив с NA 0,55 выполнили поперечную запись волноводов на глубине 200 мкм под поверхностью ПММА и проследили их изменение во времени. Сразу после записи

возникала структура с тёмной сердцевиной и светлым кольцом, подобная описанной в [40], а примерно через 20 минут модифицированная область целиком переходила к положительному изменению показателя преломления одного знака. Авторы связывают эту эволюцию с постепенным снятием растягивающих напряжений в центре и сжимающих напряжений вокруг него после теплового расплавления в области фокусировки [35]. Продолжающееся после записи изменение Δn связывают также с диффузией наружу образующегося под действием излучения мономера [41], поэтому значения Δn, приводимые в разных работах, сопоставимы только при указании момента измерения.

Ключевым параметром, определяющим механизм энерговклада, является длительность импульса. При увеличении длительности от десятков фемтосекунд до пикосекундного диапазона доминирующая роль многофотонной ионизации постепенно переходит к поглощению свободными носителями и лавинной ионизации. Для поверхностной абляции пороговый поток монотонно возрастает с длительностью импульса, тогда как для модификации в объёме эта зависимость немонотонна, самофокусировка и дефокусировка на плазме приводят к появлению минимума порога в субпикосекундной области [32, 33]. Го и соавторы записывали решётки в плавленом кварце импульсами 800 нм длительностью 130-500 фс и установили, что структуры с изменением показателя преломления без трещин удаётся получить только при длительности менее 230 фс. При увеличении длительности от 130 до 230 фс порог разрушения заметно снижается, а порог модификации возрастает, и в координатах длительности и энергии импульса они ограничивают конечную рабочую область. Величина модификации также возрастает при укорочении импульса и составляет $1{,}6\times10^{-3}$ и $5{,}8\times10^{-4}$ при 130 и 210 фс соответственно [88].

В полимерах действие длительности импульса связано с длиной волны. Баум и соавторы [36] записывали дифракционные решётки в чистом ПММА на двух длинах волн 800 и 387 нм и восстанавливали изменение показателя преломления по эффективности дифракции в первый порядок. При фиксированном потоке 0,14 Дж/см² эффективность записи на 800 нм монотонно снижается при увеличении длительности от 45 до 210 фс и заметно ослабевает при τ свыше 100 фс, при этом порог объёмного разрушения с ростом длительности понижается, а доступный интервал энергий сужается (Рисунок 1.11). На 387 нм оптимальная длительность, напротив, приходится примерно на 180 фс. Наклон зависимости эффективности дифракции от накопленного потока в двойных логарифмических координатах составляет 2,9 и 2,0 для двух длин волн, что соответствует трёхфотонному поглощению на 800 нм и двухфотонному поглощению на 387 нм [36]. Эффективность модификации определяется не длительностью импульса самой по себе, а сочетанием длительности и длины волны по отношению к ширине запрещённой зоны материала.

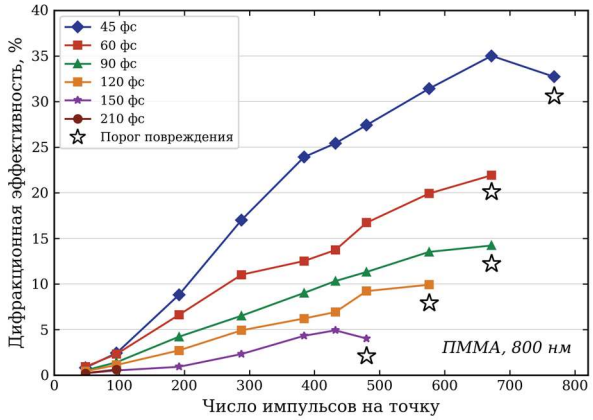


Рисунок 1.11 – Зависимость дифракционной эффективности решёток, записанных в ПММА при 800 нм, от числа импульсов на точку для длительностей 45-210 фс; звёздочками отмечены пороги оптического повреждения ([36])

Исследований ПДМС существенно меньше. Watanabe и др. импульсами 800 нм длительностью 100 фс при слабой фокусировке записали в ПДМС объёмную решётку толщиной 300 мкм и по эффективности дифракции получили $\Delta n = 2{,}3\times10^{-4}$, а также сравнили ПММА и полиметакрилимид при одинаковых условиях фокусировки и энергии. Модификация показателя преломления в ПДМС достигается при более высоких скоростях сканирования, а механизм модификации отнесён к наложению фотоиндуцированной диссоциации связей Si–CH_3 и процессов термического разложения [43].

В целом исследования модификации ПММА и ПДМС в объёме ограничены по охвату параметров, подавляющее большинство работ выполнено на длине волны 800 нм титан-сапфирового лазера и её гармониках. По длительности импульса систематические исследования ПММА доведены до 210 фс [36], а для ПДМС не выходят за 150 фс [43, 90], то есть все они относятся к области коротких импульсов с доминированием многофотонной ионизации. Сам знак Δn в ПДМС остаётся нерешённым вопросом [43], а эти два материала никогда не исследовались параллельно в полностью одинаковых условиях записи, поэтому невозможно разделить, какие закономерности являются общими для двух биосовместимых полимеров, а какие обусловлены различием их ширины запрещённой зоны и термомеханических свойств. Данные в указанных интервалах параметров и прямое сравнение двух материалов в одинаковых условиях необходимы для определения технологического окна записи фазовых структур в объёме биосовместимых полимеров.

1.4.4 Лазерно-индуцированный свеллинг полимеров

Лазерно-индуцированный свеллинг представляет собой локальное вспучивание полимера при воздействии лазерного излучения с интенсивностью ниже порога его разрушения, которое

приводит к формированию выпуклых структур на поверхности. Если при лазерной абляции форма изделия создаётся за счёт удаления материала, то при свеллинге материал не удаляется: происходит только локальное размягчение и перераспределение, а общее его количество сохраняется. Поэтому поверхность сразу приобретает шероховатость оптического качества и не нуждается в последующей обработке, например, во влажном травлении [45, 47]. Этот метод перспективен для изготовления биосовместимых микрооптических элементов с поверхностями произвольной формы; его уже применяли для создания фотонных приборов, планарных оптических систем, бионических структур, имитирующих фасеточный глаз насекомых, и других миниатюрных систем формирования изображения [91].

Значительное внимание уделялось формированию массивов микролинз на поверхности полиметилметакрилата с красителем наносекундными лазерными импульсами УФ и видимого диапазонов, при этом введение красителя одновременно повышает поглощение лазерного излучения полимером и способствует более сильному объёмному расширению за счёт газообразных продуктов фотолиза [48, 49]. Чтобы преодолеть ограничение высоты выпуклости, связанное с порогом абляции [88], метод доработали за счет модификации образца с обратной стороны и нанесения гибкого покровного слоя, который удерживал газообразные продукты внутри полимерной матрицы и не давал им выходить наружу [50, 92] (Рисунок 1.12). Присущим этому подходу недостатком является необходимость использования красителя. Для сочетания ПММА и метилового красного длины волн излучения, пригодные для модификации, ограничены интервалом от 400 до 550 нм, что соответствующим образом ограничивает и рабочий спектральный диапазон получаемых микрооптических элементов (Рисунок 1.12 (д)).

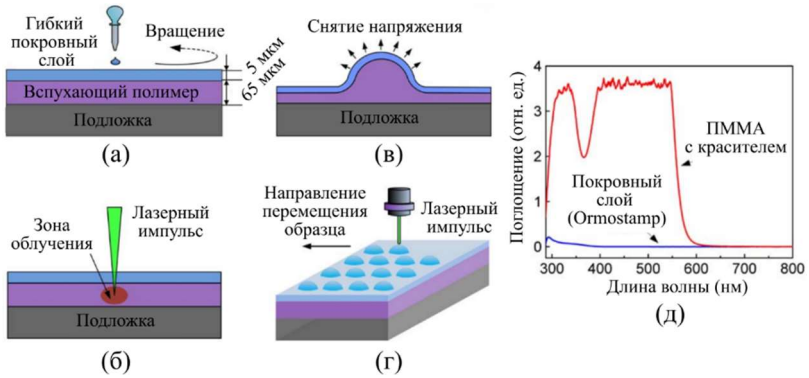


Рисунок 1.12 – Схема изготовления массива микролинз методом лазерно-индуцированного свеллинга ([50]): а) Нанесение слоя вспухающего полимера (ПММА с красителем метиловый красный) и гибкого покровного слоя (Ormostamp); б) Облучение лазером; в) Формирование выпуклости со стороны гибкого покровного слоя за счет снятия напряжения; г) Изготовление массива микролинз при перемещении образца; д) Спектр поглощения вспухающего полимера и покровного слоя

Описанным методом ограниченного свеллинга получены микролинзы со сферическим профилем высотой до 22 мкм и отношением высоты к диаметру от 0,15 до 0,3, с поверхностью оптического качества и без разрушения покровного слоя (Рисунок 1.13). Увеличение объёма за счёт газообразных продуктов фотолиза одновременно приводит к образованию под покровным слоем большого числа микропузырьков, вследствие чего внутренняя часть микролинз имеет пористую структуру, отчётливо видимую на изображениях СЭМ после удаления покровного слоя (Рисунок 1.13 (г)). Поэтому получение требуемой высоты микролинз без заметного снижения пропускания требует подбора параметров лазерного воздействия, а также толщин вспухающего и покровного слоёв, что затрудняет применение метода для формирования фазовых элементов со сложным рельефом путём сканирования по произвольной траектории.

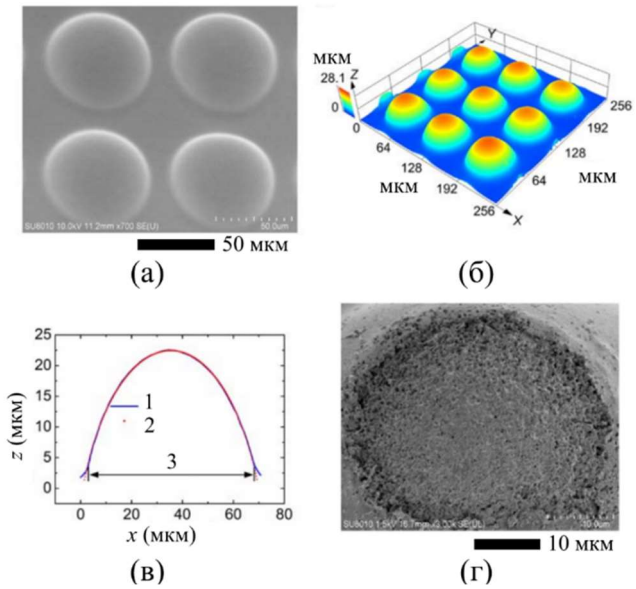


Рисунок 1.13 – Характеристики получаемых массивов микролинз ([50]): а) Изображение микролинз, полученное СЭМ; б) Карта рельефа микролинз, измеренного при помощи лазерного сканирующего конфокального микроскопа; в) Поперечное сечение этой карты (1) и аппроксимация сферическим профилем (2) в пределах зоны (3); г) Изображение пористой структуры под поверхностью микролинзы, полученное СЭМ

В области микрофлюидики дорожки, записываемые УФ лазером на поверхности ПММА, используются для изготовления пресс-форм устройств из полидиметилсилоксана, причём применение водяного охлаждения позволило увеличить высоту выпуклых структур примерно до 100 мкм [93] (Рисунок 1.14). Однако сохраняющиеся под дорожками микропузырьки также ограничивают оптическое применение таких структур.

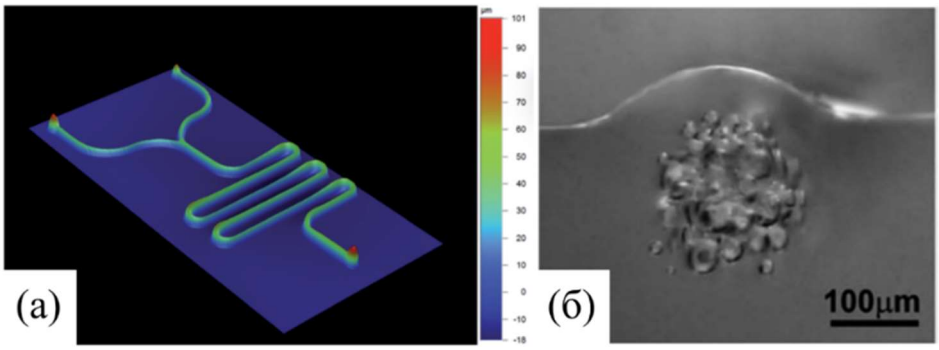


Рисунок 1.14 – Получение выпуклых структур в виде линий на поверхности ПММА ([51]): а) Карта рельефа пресс-формы для микрофлюидного устройства; б) Изображение поперечного сечения выпуклой дорожки

Нелегированные полимеры могут эффективно модифицироваться за счёт полосы резонансного поглощения в среднем ИК диапазоне (от 3 до 4 мкм), соответствующей валентным колебаниям связей C–H. Основанные на этом механизме исследования, поначалу были связаны с лазерной абляцией: с её помощью в ПММА, полипропилене и ряде других полимеров создавали канавки глубиной порядка 100 мкм [52, 53], сравнение результатов воздействия волоконного лазера 3,44 мкм и CO_2 лазера приведено на Рисунке 1.15. Практическая значимость этого направления возрастает по мере развития мощных волоконных лазеров данного диапазона [94], такие источники составляют конкуренцию CO_2 лазерам в области обработки поверхности. Часть данных работы [52] показывает, что при снижении мощности модифицирующего излучения возможно формирование выпуклых структур, то есть до достижения критической мощности, соответствующей порогу абляции, существует область режимов лазерно-индуцированного свеллинга.

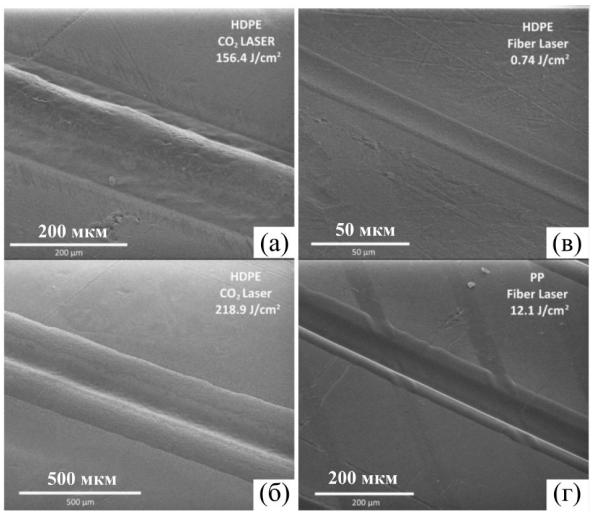


Рисунок 1.15 – Изображения канавок на поверхности полиэтилена и полипропилена, полученные СЭМ ([52]): а) Полиэтилен, CO_2 лазер; б) Полиэтилен, CO_2 лазер; в) Полиэтилен, волоконный лазер (3,44 мкм); г) Полипропилен, волоконный лазер (3,44 мкм)

Фототермические процессы, наводимые фемтосекундными импульсами и непрерывным излучением среднего ИК диапазона, помимо деформации поверхности вызывают также объёмную модификацию оптических свойств полимера [95]. При облучении непрерывным излучением с длиной волны 3425 нм под поверхностью ПММА формировалась приповерхностная область с понижением показателя преломления до $\Delta n \approx -1\times10^{-3}$, по периферии которой вследствие расширения материала в зоне термического влияния присутствовала окаймляющая полоса с повышенным показателем преломления, соответствующие распределения и сечения по глубине приведены на Рисунке 1.16. Это показывает, что в условиях резонансного поглощения в среднем ИК диапазоне изменение рельефа поверхности и изменение показателя преломления в объёме происходят одновременно.

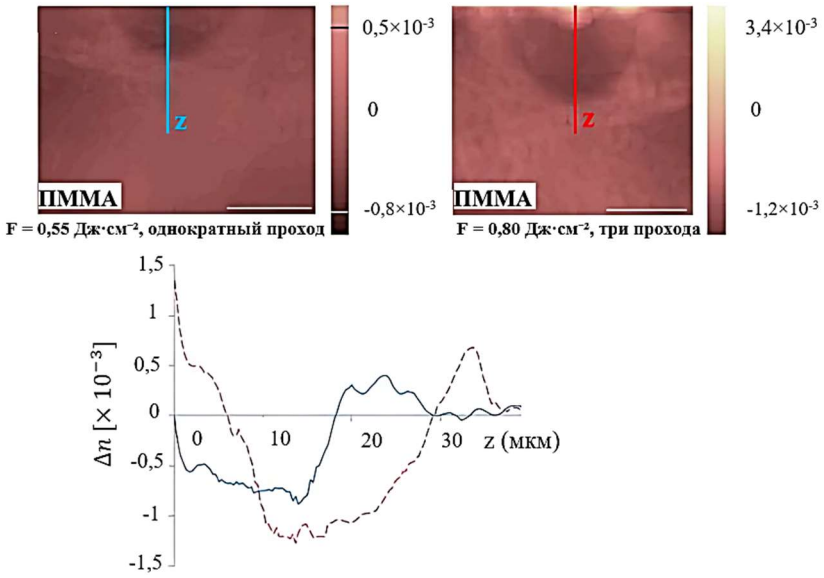


Рисунок 1.16 – Карты изменения показателя преломления в областях под дорожками, сформированными лазером при разных плотностях энергии и разном числе проходов, а также соответствующие им поперечные сечения [95]

Такая объёмная модификация показателя преломления использовалась для прямой записи канальных волноводов вблизи поверхности ПММА и поликарбоната [95] (Рисунок 1.17). В этой работе сам наведённый лазером рельеф не использовался, волноведение обеспечивала область с пониженным показателем преломления под записанной дорожкой или часть объёма под этой областью.

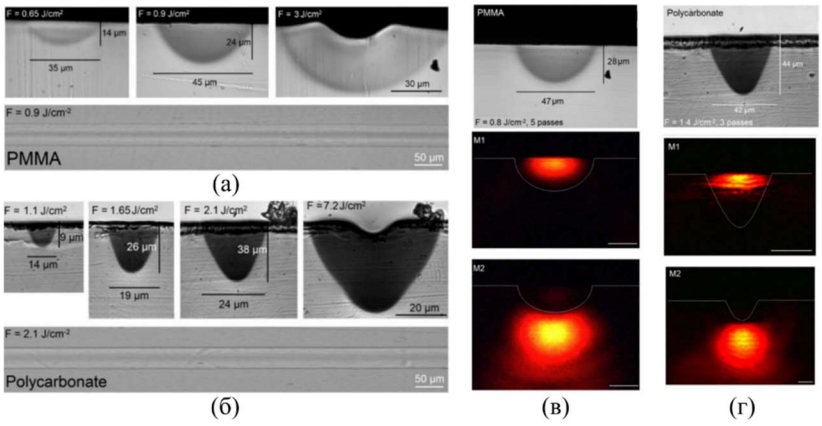


Рисунок 1.17 – Изображения структур, записанных вблизи поверхности ПММА и поликарбоната, и распространение по ним лазерного излучения (633 нм) ([95]): а) ПММА, поперечные сечения (вверху), вид сверху (внизу); б) Поликарбонат; в) ПММА, поперечные сечения (вверху), распространение излучения (внизу); г) Поликарбонат

Лазерно-индуцированный свеллинг является методом, который позволяет целенаправленно менять форму и оптические характеристики широкого круга биосовместимых полимеров. Он может как заменять, так и дополнять фотополимеризацию и фотосшивание, используемые в настраиваемых УФ-излучением интраокулярных линзах [6], а также изменение показателя преломления в гидрогелевых контактных линзах [96] и другие методы модификации полимеров [35, 41, 43, 90]. Использование лазеров с длиной волны, попадающей в полосу резонансного поглощения полимера в среднем ИК диапазоне, позволяет отказаться от введения красителей и изготавливать прозрачные оптические элементы, работающие в видимом и ближнем ИК диапазонах. Имеющиеся работы направлены главным образом на запись массивов микролинз, метод перспективен также для получения фазовых элементов с произвольным рельефом за счёт формирования рельефа поверхности. Для биосовместимых элементов, находящихся в непосредственном контакте с клетками и тканями, особенно важно использование режима свеллинга, сохраняющего оптическое качество поверхности и другие её свойства, без перехода в режим абляции, сопровождающийся удалением материала и увеличением шероховатости.

Поскольку процессы взаимодействия излучения с веществом сами по себе сложны, характеристики формируемых структур зависят одновременно от нескольких параметров лазерного воздействия и от свойств материала. Из-за этого возникает необходимость детального изучения режимов воздействия, которые являются многопараметрическими и зависят от материала. К настоящему времени отсутствует комплексное определение границ многопараметрического рабочего окна в условиях резонансного поглощения в среднем ИК диапазоне, а также количественное разделение вкладов деформации поверхности и объёмной

модификации, тогда как именно это необходимо для применения метода к прецизионному изготовлению фазовых оптических элементов.

Выводы по главе 1

В настоящей главе рассмотрены физические основы взаимодействия ультракоротких лазерных импульсов с прозрачными средами. Основное внимание уделено нелинейному поглощению, нелинейной рефракции и лазерно-индуцированному изменению показателя преломления в широкозонных диэлектрических материалах, в частности в биосовместимых полимерах ПММА и ПДМС. Изложенный материал служит теоретической основой для последующего экспериментального исследования и анализа полученных результатов.

В первом разделе описаны механизмы энерговклада при взаимодействии фемтосекундных импульсов с прозрачными средами. Поскольку энергия одиночного фотона меньше ширины запрещённой зоны материала, линейное поглощение пренебрежимо мало, а энерговклад определяется нелинейными процессами, включая многофотонное поглощение, туннельную ионизацию, лавинную ионизацию и поглощение свободными носителями. Порядок многофотонного поглощения N определяется отношением ширины запрещённой зоны к энергии фотона. При повышении интенсивности излучения возрастает вклад туннельной ионизации; переход между режимами многофотонной и туннельной ионизации описывается параметром Келдыша. Лавинная ионизация обеспечивает размножение носителей за счёт ударной ионизации после поглощения энергии свободными электронами; кинетическое уравнение описывает конкуренцию между фотоионизацией, лавинным умножением и рекомбинацией. Коэффициент поглощения свободными носителями определяется моделью Друде и пропорционален плотности электронов и квадрату длины волны. При приближении плотности носителей к критической концентрации плазменное поглощение и отражение резко возрастают, что соответствует оптическому пробою.

В области нелинейной рефракции рассмотрены два конкурирующих механизма, а именно изменение показателя преломления за счёт оптического эффекта Керра и плазменная дефокусировка. Динамическое равновесие между ними определяет характер самофокусировки пучка. Критическая мощность самофокусировки является ключевым параметром, определяющим возможность нелинейной самофокусировки пучка.

На основе изложенных теоретических представлений выполнен обзор исследований оптических свойств и лазерной модификации биосовместимых полимеров ПММА и ПДМС. ПММА (E_g≈4,74 эВ, T_g≈85–125°C) как жёсткий имплантационный материал широко исследован в отношении лазерно-индуцированного изменения показателя преломления, однако количественные данные ограничены отдельными длинами волн и длительностями импульсов,

систематические исследования отсутствуют. ПДМС (E_g≈5,17 эВ, T_g≈−120°C) как эластомерный материал систематически не охарактеризован с точки зрения нелинейно-оптических параметров; имеющиеся работы по модификации ПДМС сосредоточены в основном на поверхностной абляции и изготовлении микрофлюидных устройств, тогда как управляемость и стабильность объёмного изменения показателя преломления остаются нерешёнными. Существенное различие этих материалов по ширине запрещённой зоны и температуре стеклования создаёт основу для сопоставительного анализа взаимосвязи между нелинейно-оптическим откликом и термомеханическими свойствами.

В главе также рассмотрены микроскопические механизмы лазерно-индуцированного изменения показателя преломления. При коротких импульсах доминирует фотохимический процесс, обусловленный многофотонным поглощением, при котором деполимеризация основной цепи и перестройка сегментов в ПММА приводят к положительному изменению показателя преломления. При длинных импульсах преобладают лавинная ионизация и тепловые эффекты, вызывающие термическое разрыхление материала и отрицательное изменение показателя преломления. Кроме того, в обзор включён метод лазерно-индуцированного поверхностного вспучивания полимеров, основанный на резонансном поглощении в среднем ИК-диапазоне и представляющий собой перспективный подход для микроструктурирования поверхности полимеров.

Таким образом, в существующих исследованиях сохраняются систематические пробелы в отношении нелинейно-оптических параметров ПММА и ПДМС. Прямое сопоставление двух материалов в идентичных экспериментальных условиях не проводилось, зависимость нелинейных параметров от длительности импульса не установлена, связь между механизмом смены знака изменения показателя преломления и длительностью импульса не выявлена. Указанные нерешённые вопросы определяют основные научные задачи, решаемые в экспериментальной части настоящей диссертации.

Глава 2. Материалы и методы исследования

2.1 Материалы

В настоящей работе в качестве объектов исследования выбраны два типичных биосовместимых полимера, полиметилметакрилат (ПММА) и полидиметилсилоксан (ПДМС). Они представляют, соответственно, жёсткие и мягкие имплантационные материалы и образуют контрастную пару по ключевым физическим свойствам, ширине запрещённой зоны и температуре стеклования, что делает их удобной парой для изучения механизмов многофотонной ионизации и разделения нелинейно-оптического и термомеханического вкладов в наблюдаемую модификацию. Научное обоснование выбора этих материалов (клиническая востребованность, сопоставление физических свойств, механизмы лазерного взаимодействия и методологическая независимость) подробно изложено в разделе 1.4, в настоящем разделе приводятся лишь характеристики использованных образцов, их физические свойства и способ изготовления.

2.1.1 Полиметилметакрилат и Полидиметилсилоксан

В экспериментах использовались образцы из промышленного экструдированного листового ПММА толщиной 1 мм с оптически полированной поверхностью. ПММА представляет собой линейный аморфный термопластичный полимер с шириной запрещённой зоны E_g ≈4,74эВ и температурой стеклования T_g =85–125°C. Величина запрещённой зоны определяет характер многофотонного поглощения в ближнем ИК- (1030 нм, энергия фотона около 1,2эВ) и видимом (515 нм, энергия фотона около 2,41эВ) диапазонах. Перед проведением измерений методом z-x сканирования поверхность образцов подвергалась очистке для снижения влияния поверхностного рассеяния на результаты измерения пропускания.

Толщина отверждённых образцов ПДМС составляла 3,2 мм. ПДМС представляет собой сшитый эластомер на основе силоксановой основной цепи Si-O-Si с шириной запрещённой зоны E_g≈5,17эВ и температурой стеклования $T_g \approx -120$ °C. Поскольку его запрещённая зона больше, чем у ПММА, при одной и той же длине волны возбуждения ему соответствует более высокий порядок многофотонного поглощения; кроме того, его температура стеклования существенно ниже комнатной, вследствие чего при комнатной температуре материал находится в высокоэластичном состоянии.

2.1.2 Спектры пропускания и определение ширины запрещённой зоны

Спектры пропускания использованных образцов ПММА и ПДМС (Рисунок 2.1) показывают, что на двух рабочих длинах волн 1030 нм и 515 нм, линейное поглощение пренебрежимо мало, что обеспечивает корректность последующего измерения чистых нелинейно-оптических параметров (коэффициентов многофотонного поглощения β_N ,

нелинейного показателя преломления n_2) методом z-x сканирования.

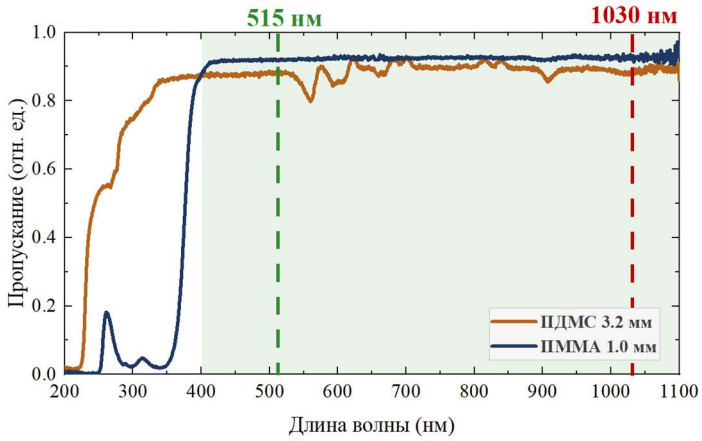


Рисунок 2.1 – Экспериментально измеренные спектры пропускания образцов ПММА и ПДМС

Ширину запрещённой зоны E_g определяли по спектрам пропускания методом Таука [98]. Для разрешённых прямых оптических переходов использовали соотношение:

$$(\alpha h\upsilon)^2 = C_T(h\upsilon - E_g) \quad (2.1)$$

Здесь α – спектральный коэффициент линейного поглощения, $h\upsilon$ – энергия фотона (υ – оптическая частота), C_T – коэффициент пропорциональности. При расчёте α учитывали толщину образца и потери на отражение.

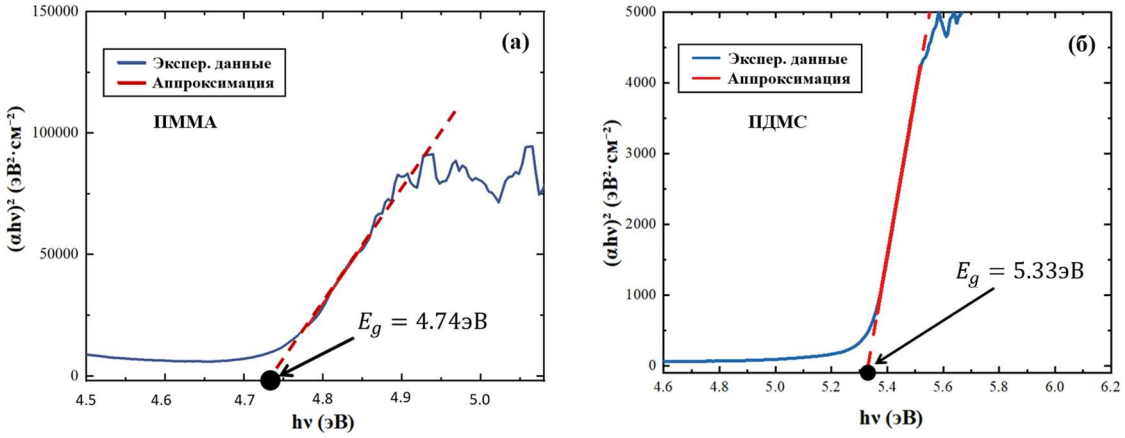


Рисунок 2.2 – Определение ширины запрещённой зоны ПММА (а) и ПДМС (б) по спектру пропускания методом Таука. Линейная экстраполяция прямолинейного участка зависимости $(\alpha h\nu)^2$ от энергии фотона $h\nu$ к нулю даёт значение прямой запрещённой зоны E_g = 4,74 Эв(ПММА) и E_g = 5,33 Эв (ПДМС)

2.2 Лазерная система

В качестве источника излучения во всех экспериментах с фемтосекундными лазерными импульсами использовалась твердотельная иттербиевая (Yb) фемтосекундная лазерная система ТЕТА (Avesta-Project, Россия). На основе данной системы были получены три требуемых рабочих диапазона длин волн, 1030нм, 515нм и 3,2–3,5 мкм (Рисунок 2.3), причём излучение 515 нм формировалось внешним модулем генерации второй гармоники AFsG-A-1030 (Avesta, Россия) за счёт процесса фазового синхронизма в нелинейном кристалле, а излучение 3,2–3,5 мкм с оптическим параметрическим генератором PARUS (Avesta, Россия). Центральная длина волны основной гармоники ТЕТА-20 составляет λ = 1030±3нм. Выходное излучение системы линейно поляризовано, пространственное распределение соответствует основной поперечной моде TEM_{00}, показатель качества пучка $M^2 < 1{,}25$, диаметр пучка на выходе составляет 5 ± 0,5 мм (по уровню интенсивности $1/e^2$). Максимальная средняя выходная мощность достигает 20 Вт, максимальная энергия одиночного импульса превышает 1 мДж, максимальная частота следования импульсов до 200 кГц. В настоящей работе при измерении нелинейно-оптических коэффициентов методом z-x сканирования использовались частоты 2 и 5 Гц, а при внутриобъёмной лазерной записи 100 Гц. Плавная перестройка длительности импульсов обеспечивается встроенным в систему компрессором на дифракционных решётках с электромеханическим приводом, с помощью компьютерного управления изменяется расстояние между двумя дифракционными решётками компрессора, что изменяет остаточный чирп выходного импульса и, следовательно, его длительность при практически неизменной энергии импульса. Контроль длительности импульсов осуществлялся интерферометрическим автокоррелятором ASF-30 (Avesta, Россия) с аппроксимацией автокорреляционной функции гауссовой функцией. В экспериментах на длинах волн 1030 и 515 нм длительность импульсов варьировалась в диапазоне от 250 до 2500 фс.

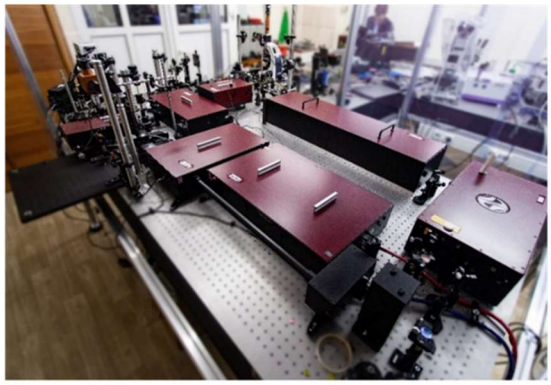


Рисунок 2.3 – Общий вид лазерной системы ТЕТА

Излучение среднего ИК-диапазона обеспечивалось оптическим параметрическим генератором (ОПГ) PARUS (Avesta, Россия), интегрированным с лазерной системой ТЕТА-20 и накачиваемым основным излучением 1030 нм. Модуль работает на основе параметрического

преобразования частоты в нелинейных кристаллах с возможностью дополнительной генерации удвоенной и разностной частот, что обеспечивает широкую спектральную перестройку от ультрафиолетового до среднего ИК-диапазона. В экспериментах по лазерному свеллингу поверхности ПММА использовался диапазон длин волн λ = 3,015–3,732 мкм при длительности импульсов τ = 150 фс и частоте следования 10 кГц.

2.3 Экспериментальные установки

2.3.1 Установка для z-x сканирования

Измерение коэффициентов нелинейного поглощения β_N и нелинейного показателя преломления n_2 в объёме ПММА и ПДМС проводилось методом z-x сканирования. Излучение 1030 нм/ 515 нм окусировалось линзой в объём образца (Рисунок 2.4), образец устанавливался на двух взаимно ортогональных моторизованных трансляционных столиках (Standa 8MT173), обеспечивающих независимое перемещение вдоль оси z (направление распространения) и оси x (перпендикулярно оптической оси). Прошедшее через образец излучение после переменной диафрагмы регистрировалось фотодиодным детектором (Ophir PD10-C) как зависимость энергии от положения образца вдоль оси z. В качестве фокусирующей оптики использовалась линза из фторида кальция (CaF_2) с фокусным расстоянием f' = 200/300мм, диаметр гауссова пятна в фокусе для излучения 1030 нм (по уровню $1/e^2$) составлял $d \approx$ 50/70 мкм. Размер фокального пятна определялся путём регистрации поперечного распределения интенсивности лазерного пучка ПЗС-матрицей цифровой камеры Levenhuk D870T 8M в нескольких положениях вдоль оси z с последующей аппроксимацией гауссовой функцией. Кроме того, рэлеевская длина z_R и соответствующий радиус пятна ($z_R = \pi\omega_0{}^2/\lambda$) могут быть определены из кривой z-сканирования в схеме с закрытой апертурой (формула приведена в главе 3), результаты обоих методов согласуются между собой.

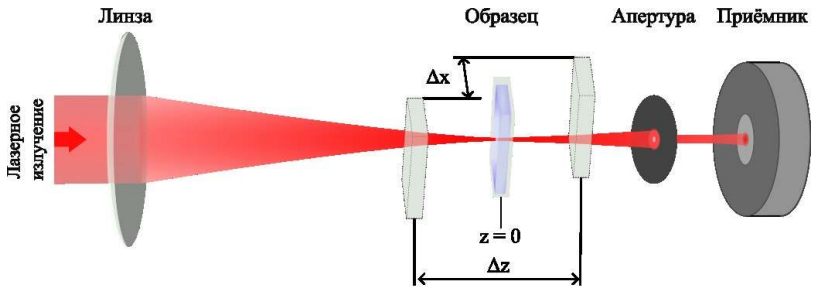


Рисунок 2.4 – Схема экспериментальной установки z-сканирования (открытая и закрытая апертура)

При проведении традиционного z-сканирования в ПММА (красные кривые на Рисунке 2.5) при больших энергиях импульсов длительностью 250, 500 и 1000 фс вблизи фокуса в объёме образца возникают необратимо модифицированные области, приводящие к дополнительному

поглощению и рассеянию, вследствие этого после прохождения образцом фокальной плоскости пропускание не восстанавливается до исходного уровня, кривая сканирования приобретает выраженную асимметричную форму, что приводит к завышению коэффициента многофотонного поглощения. Для устранения указанных накопительных эффектов в настоящей работе применена усовершенствованная схема z-x сканирования, одновременно с равномерным перемещением образца вдоль оси z (v_z = 200 мкм/с) образец также равномерно перемещается вдоль оси x (v_x = 100мкм/с). При выполнении условия $v_x/\nu \geq d$ (где ν - частота следования импульсов, d - диаметр фокального пятна) области воздействия двух соседних импульсов в образце пространственно не перекрываются, и каждый импульс падает на нетронутую, ранее не облучённую область образца. Это обеспечивает, что измеренное пропускание определяется исключительно нелинейным взаимодействием данного импульса с исходным материалом, и кривая сканирования восстанавливает симметричную форму относительно фокальной плоскости (синяя кривая на Рисунке 2.5).

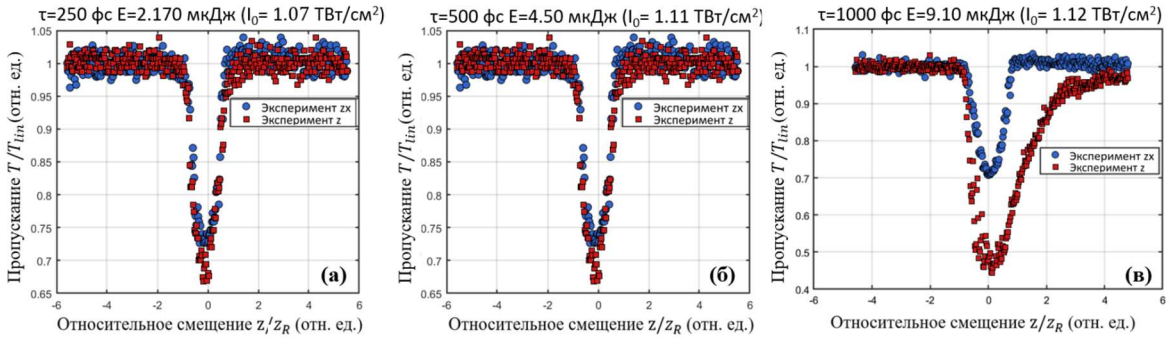


Рисунок 2.5 – Кривые z-сканирования и z-x сканирования

В работе использовались две конфигурации параметров z-x сканирования, соответствующие двум задачам исследования:

(а) При фиксированной длительности импульсов τ = 250 фс измерялось нелинейное пропускание T при различных энергиях импульсов, для определения порядка нелинейного поглощения N, коэффициента N-фотонного поглощения β_N и нелинейного показателя преломления n_2. Частота следования импульсов ν = 2 Гц, образцы ПММА (толщина 1 мм) и ПДМС (толщина 3,2 мм) перемещались одновременно вдоль оси z (при 1030нм v_z = 200 мкм/с, при 515нм v_z = 312, 5 мкм/с) и оси x (v_x = 100 мкм/с), энергия импульсов E_0 варьировалась в диапазоне от 0,25 до 9 мкДж. В схеме с закрытой апертурой радиус диафрагмы r_a = 0,75 mm, что соответствует линейному пропусканию апертуры $S \approx 0{,}1$.

(б) При фиксированной пиковой интенсивности в фокусе измерялось нелинейное пропускание при различных длительностях импульсов, для исследования зависимости нелинейного поглощения и нелинейного показателя преломления от длительности импульса.

Длительность импульсов варьировалась в диапазоне 250–2500 фс, чему соответствовало возрастание энергии импульсов от 1,58 до 15,86 мкДж.

В обеих конфигурациях применялись схемы с открытой и закрытой апертурой (Рисунок 2.6). При открытой апертуре диафрагма существенно шире светового пятна, поэтому практически всё излучение, прошедшее через образец, достигает детектора. В такой конфигурации изменение пропускания определяется главным образом нелинейным поглощением, что позволяет найти порядок N и коэффициенты β_N. При закрытой апертуре пучок ограничивается диафрагмой с малым линейным пропусканием ($S \approx 0{,}1$). В этом случае регистрируемое пропускание чувствительно преимущественно к фазовым искажениям, возникающим в образце вследствие нелинейной рефракции, и служит для определения n_2. Измерения с открытой и закрытой апертурой проводились последовательно на одном и том же участке образца при одинаковых параметрах для исключения влияния флуктуаций параметров лазерного излучения.

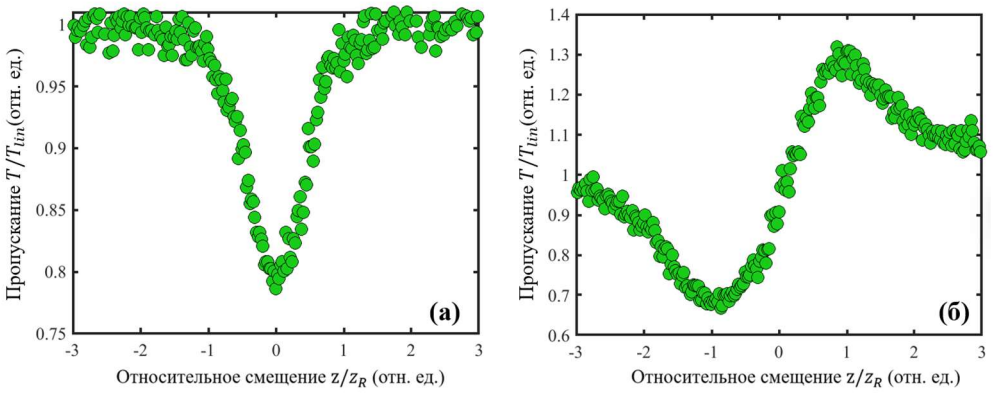


Рисунок 2.6 – Экспериментальные зависимости нормированного пропускания ПММА от относительного положения образца z/z_R, полученные методом z-x-сканирования при длине волны 1030 нм, энергии импульса 1597 нДж и длительности импульса 250 фс: (а) с открытой апертурой; (б) с закрытой апертурой.

2.3.2 Установка для внутриобъёмной лазерной модификации

В ходе внутриобъёмной лазерной модификации в образцах ПММА и ПДМС создавались области с наведённым изменением показателя преломления Δn. Для их записи использовали установку, схема которой приведена на Рисунке 2.7, лазерные импульсы с длинами волн 1030 и 515 нм после элемента регулировки энергии (НФПК) фокусировались микрообъективом (*NA*=0,25, радиус пятна по уровню *1/e²* при 1030 нм $\omega_0 = 2{,}4\mu m$, при 515 нм $\omega_0 = 1{,}8\mu m$) в объём ПММА и ПДМС на глубину 200–300 мкм. Образец размещался на трёхкоординатном моторизованном трансляционном столике, для предотвращения эффектов теплового накопления использовалась низкая частота следования импульсов 100 Гц. Образец равномерно перемещался

вдоль оси x со скоростью v_x = 500 мкм/с, в результате чего в объёме образца формировались протяжённые вдоль оси x линейные области модификации длиной 500 мкм с шагом 30 мкм. В процессе лазерного облучения модифицированные области образца визуализировались в проходящем свете с помощью цифровой ПЗС-камеры (Levenhuk D870T 8M).

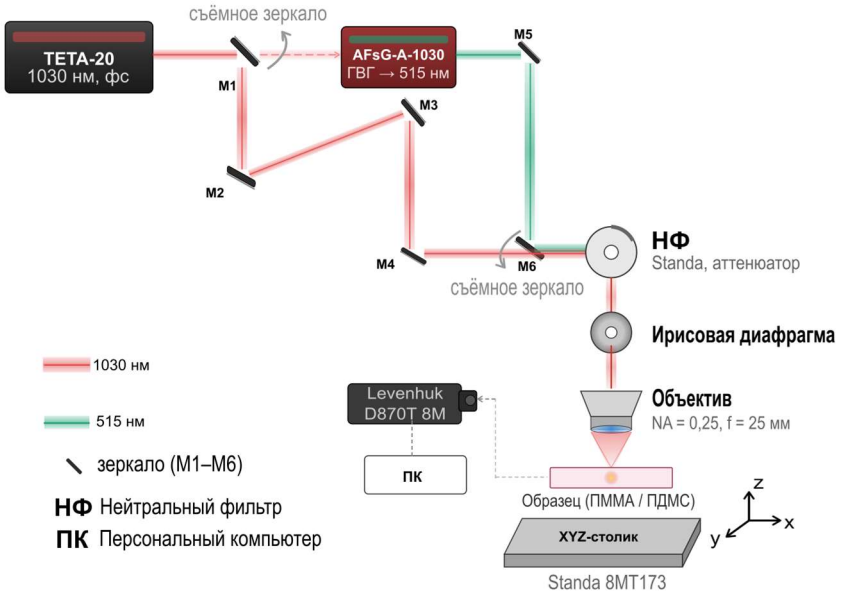


Рисунок 2. 7– Схема установки для внутриобъёмной лазерной модификации

Регулировка энергии импульсов осуществлялась кольцевым нейтральным светофильтром переменной плотности (кольцевой НФ). Диапазон энергий импульсов при 1030 нм составлял E = 0,1–3,3 мкДж, при 515 нм, E = 0,1–6,0 мкДж. Для образцов ПММА использовались длительности импульсов 250, 500, 750, 1000 и 2500 фс, для образцов ПДМС, 250, 500, 750, 1000 и 2000 фс.

2.3.3 Установка для лазерного свеллинга

Эксперименты по лазерному свеллингу проводились для формирования на поверхности образцов ПММА гладких выпуклых микроструктур (свеллинг, вспучивание) за счёт резонансного поглощения излучения среднего ИК-диапазона. В отличие от внутриобъёмной модификации показателя преломления при 1030 и 515 нм, свеллинг осуществляется в режиме воздействия ниже порога абляции. Излучение фокусируется вблизи поверхности образца, а за счёт резонансного поглощения материалом излучения среднего ИК-диапазона (длина волны λ = 3–4 мкм) возникает локальный фототермический эффект, приводящий к объёмному расширению нагретой области и формированию на поверхности постоянных выпуклых структур. В экспериментальной установке (Рисунок 2.8) локальная лазерная запись модификаций совмещена с системой оперативного (in-situ) цифрового голографического интерферометрического контроля.

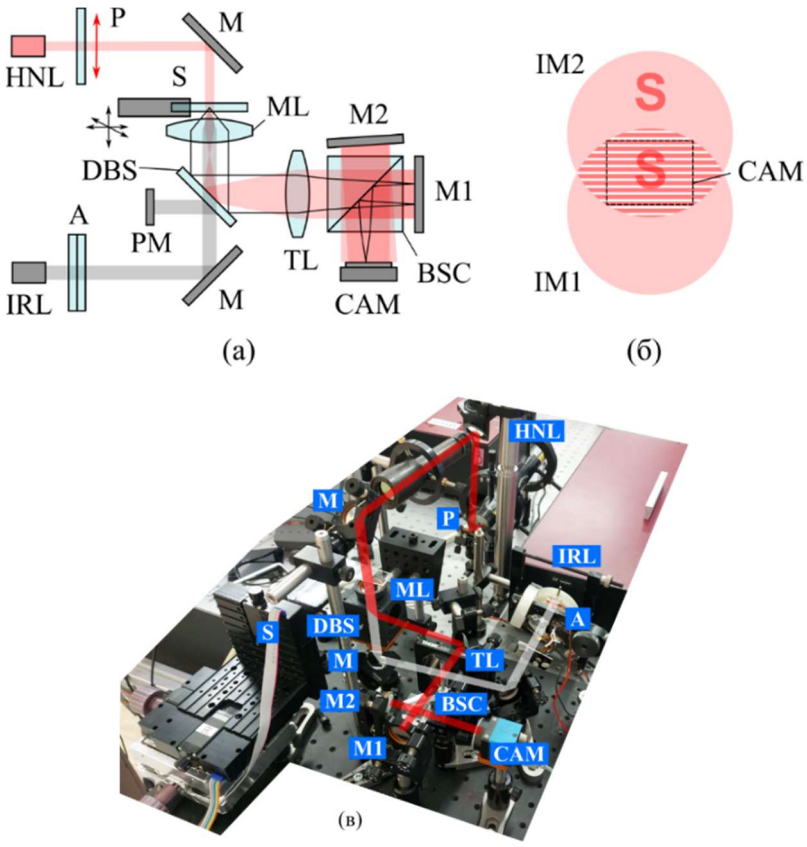


Рисунок 2.8 – Экспериментальный стенд для прямой лазерной записи и интерферометрических измерений in situ: а) Схема экспериментального стенда и его фотография в): A– аттенюатор; IRL– источник фемтосекундных ИК лазерных импульсов; P– поляризатор; M, M1, M2– зеркала; HNL– гелий-неоновый лазер; DBS– дихроичный светоделитель; S– образец на моторизованном 3D-позиционирующем столике; PM– измеритель мощности; ML– основной объектив; TL– тубусная линза; BSC– светоделительный куб; CAM– камера; б) Вид плоскости изображения: IM1 и IM2 – изображения для лучей, отраженных от зеркал M1 и M2 соответственно; буквой ‘S’ также обозначена область лазерной модификации в плоскости изображения

Источником излучения среднего ИК-диапазона служила твердотельная иттербиевая фемтосекундная лазерная система (ТЕТА-20, Avesta-Project, Россия) в сочетании с дополнительным оптическим параметрическим усилителем ОПУ «Парус», обеспечивавшим в заданном спектральном диапазоне импульсы длительностью τ = 150 фс (по полувысоте) при частоте следования до 10 кГц. Мощность излучения регулировалась аттенюатором, после чего пучок фокусировался вблизи поверхности образца асферической линзой из CaF_2 с фокусным расстоянием f' = 20 мм. Радиус пучка в фокальной плоскости по уровню $1/e^2$ составлял $\omega_0 \approx 14$ мкм. Образец, пластина недопированного промышленного ПММА толщиной 1 мм, устанавливался на трёхкоординатном моторизованном трансляционном столике (Prior) с компьютерным управлением, размещённом на наклоняемом основании с трёхточечной

регулировкой для обеспечения перпендикулярности поверхности образца оптической оси. Для формирования на поверхности линейных структур образец перемещался в горизонтальной плоскости со скоростью 0,01 ‒ 1 мм/с вдоль заданной траектории. Мощность лазерного излучения изменялась в диапазоне $P = 1$ ‒ 10 мВт (в фокальной плоскости , при частоте 10 кГц,) и измерялась пироэлектрическим измерителем мощности 3A-P (Ophir Optronics Solutions), соответствующие энергии импульсов составляли $E = 0{,}1$–$1{,}0$ мкДж, а пиковые интенсивности в фокусе $I_0 = 0{,}2$– $2{,}0$ ТВт/см². Спектр излучения среднего ИК-диапазона измерялся с помощью монохроматора-спектрографа MS 7504i (SOL Instruments, Беларусь) с детектором HgCdTe (126-MCT-13-1.0, InfraRed Associates, США) и использовался для расчёта коэффициента линейного поглощения α_0 и оптической длины проникновения L. В условиях эксперимента было получено $\alpha_0 \approx 1130$ см$^{-1}$, $L \approx 9$ мкм, что сравнимо с радиусом фокального пятна r_0.

Следует отметить, что в настоящей работе длина волны излучения ОПУ намеренно не настраивалась точно на пик резонансного поглощения (около 3,39 мкм). Это связано с тем, что при работе на пике поглощения объём лазерного воздействия оказывается меньше ($L < 5$ мкм), а по мере снижения порога абляции сужается диапазон мощностей, при которых формируются гладкие структуры, и одновременно уменьшается максимально достижимая высота лазерно-индуцированных структур свеллинга. Поэтому основная рабочая длина волны выбиралась вблизи пика резонанса, а не точно на нём, что обеспечивает более широкое окно управляемых параметров свеллинга.

Процесс лазерной записи сопровождался оперативным (in-situ) контролем методом цифровой голографической микроскопии (ЦГМ) на основе схемы интерферометра Майкельсона с общим ходом лучей, с источником зондирующего излучения в виде гелий-неонового лазера с длиной волны 633 нм. Как показано в правой части схемы установки, зондирующее излучение после светоделительного куба (BSC) отражалось двумя зеркалами M1 и M2: зеркало M1 формировало изображение модифицированной лазером области образца (IM1), зеркало M2 и изображение немодифицированной чистой области (IM2), оба изображения накладывались на сенсоре камеры (CAM), образуя интерференционную картину. Благодаря общему ходу лучей объектная и опорная волны проходят практически одинаковый оптический путь, вследствие чего схема нечувствительна к вибрациям окружающей среды и пригодна для оперативного контроля процесса свеллинга. Камера регистрировала интерференционные картины со скоростью 30 кадров/с для анализа эволюции рельефа поверхности во время лазерного воздействия и после него. Зарегистрированные интерференционные картины обрабатывали в пространственно-частотной области: выполняли цифровую перефокусировку методом углового спектра и вычитание плоского фона, чтобы восстановить распределения амплитуды и фазы.

После окончания лазерной записи распределения фазы и высоты рельефа поверхности образца дополнительно измеряли двумя офлайн-методами: (а) ЦГМ (см. раздел 2.3.4) – для получения фазовых карт, а также трёхмерным оптическим профилометром Sensofar S neox – для измерения топографии высоты поверхности. Вся обработка экспериментальных данных проводилась в MATLAB с помощью алгоритмов, разработанных при участии автора.

2.3.4 Цифровая голографическая микроскопия

Для количественной характеризации изменения показателя преломления Δn в области лазерной модификации использовалась цифровая голографическая микроскопия (ЦГМ), с помощью которой проводилось офлайн-измерение образцов после завершения записи (Рисунок 2.9). Установка основана на схеме двухлучевого интерферометра Маха–Цендера. Источником зондирующего излучения служил гелий-неоновый лазер (ЛГН-207Б, $\lambda = 633$ нм, мощность 1мВт). Зондирующее излучение разделялось на два пучка, один в качестве объектного проходил через образец, другой служил опорным; в плоскости изображения оба пучка вновь совмещались, образуя интерференционную картину (голограмму). Оптическая схема формирования изображения образца состояла из микрообъектива (NA = 0,25, 10× - 0,55) и тубусной линзы (фокусное расстояние f' = 150 мм), интерференционные картины регистрировались ПЗС-камерой (MER-132-30UM, Daheng Imaging, КНР).

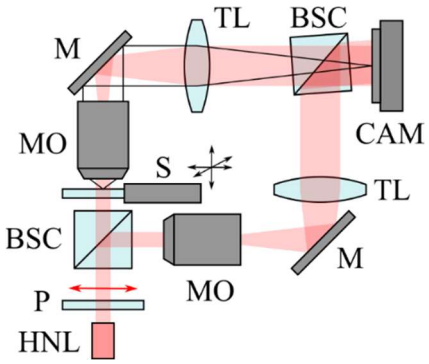


Рисунок 2.9 – Схема экспериментального стенда для ЦГМ на основе двухлучевого интерферометра Маха-Цендера: HNL – гелий-неоновый лазер; P – поляризатор; MO – микрообъектив; M – зеркало; TL – тубусная линза; BSC – светоделительный куб; S – образец на трехкоординатном позиционирующем столике;CAM – камера

Извлечение фазовой информации из зарегистрированных камерой интерференционных картин осуществлялось следующим образом. Сначала в пространственно-частотной области голограмма фильтровалась оптимально подобранным фильтром Баттерворта, что позволяло восстановить распределения амплитуды и фазы объектной волны. Для получения наиболее резкого изображения каждой области модификации голограммы дополнительно перефокусировали численно методом углового спектра. Это требовалось из-за того, что при

изменении энергии импульса менялась глубина расположения модифицированной зоны. Для плоскопараллельных образцов из фазовой карты модифицированной области вычиталась фазовая карта немодифицированной области того же образца, что позволяло устранить остаточные аберрации, вносимые оптическими элементами схемы. При отклонении волнового фронта более чем на одну длину волны (то есть при разности фаз более 2π) для восстановления развёрнутой фазы применялся алгоритм развёртки фазы, в результате чего получалось непрерывное распределение фазы $\Delta\varphi$.

По измеренной фазовой задержке $\Delta\varphi$ рассчитывалось изменение показателя преломления Δn модифицированной области по соотношению $\Delta n = \Delta\varphi\lambda/(2\pi L)$, где λ - длина волны зондирующего излучения (633 нм), L - эффективная длина модифицированной области вдоль направления распространения излучения (продольный размер). Продольный размер L модифицированной области определялся по распределению интенсивности флуоресценции, измеренному методом конфокальной люминесцентной визуализации, описанным в разделе 2.3.5.

2.3.5 Конфокальная сканирующая микроспектроскопия

Пространственные размеры модифицированных областей и изменения их химической структуры характеризовались с помощью конфокального сканирующего микроскопа-спектрометра (Confotec MR520, SOL Instruments, Беларусь) (Рисунок 2.10) при возбуждении непрерывным лазерным излучением с λ = 532 нм с использованием МО 40×, *NA*=0,75, что обеспечивало поперечное пространственное разрешение около 1 мкм, продольное около 10 мкм, и спектральное разрешение около 3см$^{-1}$ (<0,1 нм).



Рисунок 2.10 – Конфокальный сканирующий микроскоп-спектрометр Confotec MR520

Трёхмерная визуализация фотолюминесценции (ФЛ) использовалась для определения положения и геометрических размеров модифицированных областей. Дефекты, индуцированные лазерной модификацией в объёме полимера, вызывают локальное усиление люминесценции; поэтому послойное сканирование интенсивности ФЛ в плоскости *xy* с последующим восстановлением трёхмерного распределения по глубине позволяет чётко выделить контур модифицированной области и определить её поперечные и продольные размеры. Продольный

размер использовался при расчёте изменения показателя преломления Δn структур, записанных в объёме образца.

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) использовалась для анализа изменений химической структуры в модифицированных областях. Сопоставление спектров КРС модифицированной области и исходного материала позволяет выявить изменения молекулярной структуры, вызванные лазерным воздействием. Для ПММА появление в спектре КРС модифицированной области полосы вблизи 1640 $см^{-1}$ соответствует образованию двойных связей C=C и характеризует процесс деполимеризации ПММА под действием лазерного излучения. Для ПДМС изменение химической структуры модифицированной области характеризуется изменением интенсивности полос КРС, связанных с метильными группами (CH_3) (конкретное волновое число контролируемой полосы CH_3 для ПДМС: деформационные колебания CH_3 около 1410 $см^{-1}$ либо валентные колебания CH_3 в области 2900–2970 $см^{-1}$)

2.4 Обработка данных и оценка погрешностей

2.4.1 Обработка данных z-сканирования

Обработка экспериментальных кривых z-сканирования выполнялась в среде MATLAB с использованием разработанных автором скриптов. Для каждой экспериментальной кривой с открытой апертурой (ОА) измеренное пропускание нормировалось на линейное пропускание, определяемое как среднее значение энергии в области вдали от фокальной плоскости ($z \gg z_R$), с использованием первых 10 – 20 точек каждой сканирующей кривой (общее число точек в кривой составляло 160–250)

$$T_{OA}(z) = \frac{E_{OA}(z)}{E_{OA}^{lin}},$$
$$E_{OA}^{lin} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} E_{OA}(z_i), \quad (2.2)$$

где $E_{OA}(z)$ – энергия, зарегистрированная детектором при положении образца z, E_{OA}^{lin} – средняя энергия в области линейного пропускания ($z \gg z_R$), N – число точек, участвующих в усреднении, $T_{OA}(z)$ – нормированное пропускание. Для экспериментальных кривых с закрытой апертурой (СА) проводилась аналогичная нормировка.

Теоретическое пропускание $T_{OA}(z)$ рассчитывалось путём двумерного численного интегрирования I_{in} и I_{out} по формулам (3.2)–(3.4). С использованием этой прямой модели в качестве функции аппроксимации, параметр β_N подбирался путём нелинейной аппроксимации экспериментальных кривых ОА методом наименьших квадратов с помощью функции lsqcurvefit при задании начального приближения и границ параметра. Порядок нелинейности N

фиксировался по критерию $N \cdot h\nu \geq E_g$ и принимался равным минимальному целому числу, удовлетворяющему этому условию.

Начальное приближение для нелинейного показателя преломления n_2 определялось по методу пик-впадина: по разности пропускания ΔT_{P-V} экспериментальной кривой СА с использованием формулы (3.6.2) находилась абсолютная фаза $|\Delta\Phi_0|$, которая затем подставлялась в формулу (3.5) для получения начальной оценки n_2. С использованием этого значения в качестве начального приближения и при подстановке коэффициента многофотонного поглощения, полученного из независимой аппроксимации кривой ОА при той же длительности импульса, в качестве известной константы в формулу (3.7), проводилась оптимизация только по параметру n_2 путём нелинейной аппроксимации нормированного пропускания экспериментальных кривых СА методом наименьших квадратов с помощью функции lsqcurvefit.

2.4.2 Обработка данных цифровой голографической микроскопии

Обработка голограмм выполнялась в среде MATLAB. Зарегистрированные интерферограммы предварительно нормировались по квантилям 0,01 и 0,99 для компенсации неравномерности освещения.

Восстановление комплексной амплитуды объектной волны производилось методом пространственно-частотной фильтрации. В Фурье-спектре голограммы выделялся боковой максимум, соответствующий объектной волне, с использованием круглого фильтра с угловой апертурой $d_\alpha \approx 0{,}02$ рад. Фильтр выполнялся в виде фильтра Баттерворта 10-го порядка для подавления высокочастотных шумов. Для подавления интерференционных полос, вызванных отражениями в оптической системе, в пространственно-частотной области применялись дополнительные фильтры (notch filters) размером 0,02 от размера изображения; положение фильтров выбиралось вручную на спектре референтной области и затем применялось к спектру объектной области.

Цифровая перефокусировка выполнялась методом углового спектра с шагом 1 мм в интервале от -40 до +60 мм относительно положения, соответствующего максимальной резкости изображения. Выбор оптимальной плоскости фокусировки осуществлялся вручную с помощью графического интерфейса, позволяющего последовательно перебирать плоскости фокусировки. После выбора плоскости фокусировки фазовая карта модифицированной области нормировалась вычитанием фазы в выбранной пользователем точке за пределами модифицированной области для устранения остаточных аберраций оптической системы

$$\varphi_{corr}(x, y) = \varphi(x, y) - \varphi(x_0, y_0), \tag{2.3}$$

где $\varphi(x, y)$ - восстановленное исходное распределение фазы, $\varphi_{corr}(x, y)$ - скорректированное

распределение фазы, $\varphi(x_0, y_0)$ - координаты точки в немодифицированной области образца. После нормировки значения фазы приводились к диапазону (-π, π). Для каждой записанной линии фазовая задержка $\Delta\varphi$ определялась как среднее значение экстремумов распределения фазы в 2–3 поперечных сечениях вдоль линии.

2.4.3 Оценка погрешностей

Неопределённости аппроксимации коэффициента многофотонного поглощения β_n и нелинейного показателя преломления n_2 оценивались по ковариационной матрице параметров, полученной при нелинейной аппроксимации методом наименьших квадратов в программной среде MATLAB. Доверительные интервалы рассчитывались в асимптотическом нормальном приближении для уровня доверия 95%

$$\delta X = 1{,}96\sqrt{diag\left[\frac{RSS}{V}(J^T J)^{-1}\right]}, X = \beta_n, n_2, \tag{2.4}$$

где *RRS* - сумма квадратов невязок в точке сходимости, *V* - число степеней свободы (число точек данных минус число оцениваемых параметров), J - матрица Якоби аппроксимирующей функции. Если указанное вычисление было невозможно, в качестве интервальной оценки принималось $\pm 10\%$ от значения аппроксимации. Данные доверительные интервалы отражают лишь разброс экспериментальных точек относительно теоретической кривой и не включают дополнительную систематическую неопределённость, обусловленную калибровкой интенсивности и другими факторами.

Погрешность нелинейного показателя преломления n_2 определялась аналогичным образом. Статистическая погрешность оценивалась из разброса значений, полученных при аппроксимации кривых СА при различных энергиях импульса в пределах рабочего окна прозрачной модификации. Систематическая погрешность обусловлена неопределённостью калибровки интенсивности и размера пятна, а также неопределённостью аппроксимации в случае больших нелинейных фазовых набегов. Типичная относительная погрешность n_2 составила $\delta n_2/n_2 \approx 5$–10%.

Погрешность изменения показателя преломления Δn оценивалась из неопределённости измерения фазовой задержки $\Delta\varphi$ по формуле

$$\delta(\Delta n) = \frac{\lambda}{2\pi L} \cdot \delta(\Delta\varphi), \tag{2.5}$$

где $\lambda = 633$нм - длина волны зондирующего излучения. Погрешность измерения фазы $\delta(\Delta\varphi)$ определялась из флуктуаций фазового фона в немодифицированной области и не превышала $\pm 0{,}1$ рад. Продольный размер модифицированной области L изменялся в диапазоне от 30 до

200 мкм в зависимости от условий записи, вследствие чего абсолютная погрешность Δn составляла от $0{,}5 \times 10^{-4}$ до 3×10^{-4}.

Выводы по главе 2

В главе подробно описаны использованные материалы, лазерная система, экспериментальные установки и методы обработки данных, что обеспечивает достоверность и воспроизводимость результатов последующих экспериментов.

В качестве объектов исследования выбраны два типичных биосовместимых полимера, а именно ПММА (промышленный экструдированный лист толщиной 1 мм) и ПДМС (изготовленный методом отверждения эластомер толщиной 3,2 мм). Различие их ширины запрещённой зоны обеспечивает разные порядки многофотонного поглощения при одной и той же длине волны возбуждения, что создаёт основу для сопоставительного анализа. Спектры пропускания подтверждают пренебрежимо малое линейное поглощение на рабочих длинах волн 1030 и 515 нм, что удовлетворяет условиям корректного измерения нелинейно-оптических параметров.

В качестве источника излучения используется иттербиевая твердотельная фемтосекундная лазерная система ТЕТА-20 с центральной длиной волны 1030 нм. Длительность импульсов перестраивается от 250 до 2500 фс, а частота их следования составляет 2 Гц–200 кГц. Излучение 515 нм генерируется с помощью модуля генерации второй гармоники (AFsG-A-1030), а средний ИК-диапазон 3,0-3,7 мкм с помощью оптического параметрического генератора (PARUS), что обеспечивает проведение экспериментов в двух различных физических режимах, а именно в режиме многофотонного возбуждения и в режиме резонансного поглощения.

Основным методом измерения нелинейно-оптических коэффициентов является z-x сканирование, представляющее собой усовершенствованную схему традиционного z-сканирования. За счёт одновременного перемещения образца вдоль осей z и x каждый лазерный импульс воздействует на новый, ранее не облучённый участок образца, что полностью устраняет дефекты, вызванные накоплением импульсов при традиционном z-сканировании. Это позволяет определить собственные значения коэффициента многофотонного поглощения β_N и нелинейного показателя преломления n_2 материала. Обработка данных основана на уравнениях распространения в приближении тонкого образца, по кривым с открытой апертурой (ОА) выполняется аппроксимация β_N, по кривым с закрытой апертурой (СА), содержащим вклад как поглощения, так и рефракции, выполняется аппроксимация n_2. Эффективный размер фокального пятна определяется из соотношения $z_{P-V} = 1{,}717 z_R$ по кривой с закрытой апертурой, что позволяет избежать систематических погрешностей, связанных с прямыми геометрическими измерениями.

Эксперименты по объёмной модификации показателя преломления выполнены с использованием микрообъектива (*NA* = 0,25) для фокусировки фемтосекундных импульсов на глубину 200-300 мкм внутри образца при частоте следования 100 Гц и скорости сканирования 500 мкм/с, в результате чего в объёме ПММА и ПДМС записаны массивы модифицированных линий. Фазовое распределение модифицированных областей измерено методом цифровой голографической микроскопии, изменения химической структуры охарактеризованы методом конфокальной сканирующей микроспектроскопии. Изменение показателя преломления Δn в модифицированной области рассчитано по фазовой задержке $\Delta\varphi$ и продольному размеру L по формуле $\Delta n = \frac{\Delta\varphi\lambda}{2\pi L}$. Все значения Δn измерены на 21-е сутки после записи для обеспечения стабильности результатов после завершения процессов старения.

При обработке данных погрешности аппроксимации β_N и n_2 оценены по ковариационной матрице (95% доверительный интервал), погрешность Δn определена из флуктуаций фазового фона (±0,1 рад) и неопределённости продольного размера. Типичная относительная погрешность β_N составляет 5–10%, n_2 составляет 5–10%, абсолютная погрешность Δn составляет около $(0{,}5–3)\times10^{-4}$.

Разработанные в главе методы экспериментов и обработки данных обеспечивают точность и воспроизводимость последующих измерений и служат надёжной экспериментальной основой для исследований, представленных в главах 3 и 4.

Глава 3. Фемтосекундная лазерная модификация оптических свойств ПММА и ПДМС

3.1 Нелинейное поглощение и нелинейная рефракция ПММА и ПДМС

В данном разделе с использованием установки z–x-сканирования (Рисунок 2.3-2.5) проведены измерения коэффициентов многофотонного поглощения и нелинейного показателя преломления ПММА и ПДМС. Получены экспериментальные зависимости коэффициентов нелинейного поглощения β_N, нелинейного показателя преломления n_2, а также критической мощности самофокусировки P_{cr} в диапазоне длительностей импульсов 250-2500 фс при двух рабочих длинах волн 1030 и 515 нм. Как указано в разделе 2.3.1, классическое z-сканирование при высоких энергиях импульсов приводит к возникновению необратимых дефектов внутри материала, что подтверждается появлением пика C=C при 1640 см$^{-1}$ в спектрах КРС (Рисунок 3. 1), свидетельствующего о деполимеризации ПММА, и вызывает асимметрию кривых пропускания. Поэтому все представленные данные получены по схеме z–x-сканирования, позволяющей устранить накопительные эффекты, а симметрия экспериментальных кривых уже была продемонстрирована на Рисунке 2.4.

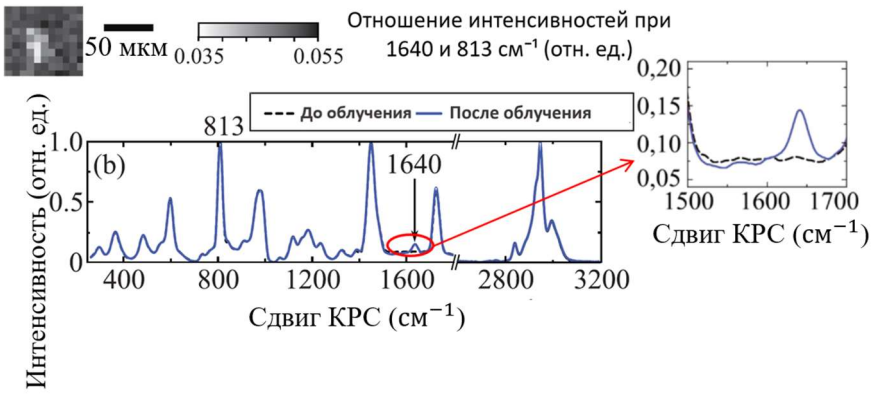


Рисунок 3.1 – Сравнение спектров КРС до и после облучения. Появление пика при 1640 см$^{-1}$, соответствующего связям C=C, подтверждает образование дефектов, связанных с деполимеризацией ПММА.

3.1.1 Коэффициенты многофотонного поглощения ПММА и ПДМС

Основные параметры нелинейно-оптического взаимодействия определяются методом z-сканирования на основе измерения пропускания тонкого образца ($L \ll z_R$ [60]) при его перемещении относительно фокальной плоскости гауссова пучка:

$$T(z) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} P_T(\Delta\Phi_0(z,t))dt}{S\int_{-\infty}^{\infty} P_{in}(t))dt} \quad (3.1)$$

где $P_T(\Delta\Phi_0(z,t))$ - мощность, регистрируемая детектором при наличии фазовых искажений $\Delta\Phi_0$, $P_{in}(t)$ - мощность излучения падающего на образец, S – линейное пропускание апертуры детектора, определяемое как $S = 1 - exp(-2r_a^2/w_a^2)$ (r_a и w_a – радиусы апертуры и пучка в плоскости детектора в линейном режиме соответственно). Измерения проводятся в два этапа. При полностью открытой апертуре ($S \to 1$) изменение пропускания обусловлено исключительно нелинейным поглощением, что позволяет определить его природу и коэффициент многофотонного поглощения. При использовании апертуры конечного размера ($S \leq 0.1$) изменение пропускания в основном определяется фазовыми искажениями, вызванными нелинейной рефракцией, что даёт возможность вычислить нелинейный показатель преломления.

Сначала мы провели измерение в схеме z-x скан с открытой апертурой (ОА) при τ = 250 фс для ПММА и ПДМС на длинах волн 1030 нм и 515 нм при различных энергиях импульсов. Нормированное пропускание T/T_{lin} (где T_{lin} - коэффициент пропускания в линейном режиме, учитывающий линейное поглощение и потери на отражение на границах воздух-материал) было проанализировано в предположении доминирования *N*-фотонного поглощения. Аппроксимация экспериментальных данных проводилась с использованием следующего выражения

$$T_{OA}(z) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty}\int_{0}^{\infty} 2\pi r I_{out}(r,z,t)drdt}{\int_{-\infty}^{\infty}\int_{0}^{\infty} 2\pi r I_{in}(r,z,t)drdt} \tag{3.2}$$

где $I_{in}(r,z,t)$ - пространственно-временное распределение интенсивности фокусированного гауссова пучка,

$$I_{in}(r,z,t) = \frac{I_0}{1+\frac{z^2}{z_R^2}} exp(-\frac{4\,ln(2)t^2}{\tau^2}) exp(-\frac{2r^2}{w_0^2(1+z^2/z_R^2)}) \tag{3.3}$$

Здесь $I_0 = \frac{4\sqrt{ln\,2}E_0}{\pi^{3/2}w_0^2\tau}$ - пиковая интенсивность в фокальной плоскости. Входящая в выражение (3.1) интенсивность излучения $I_{out}(r,z,t)$ после прохождения тонкого образца толщиной *L* определяется следующим выражением,

$$I_{out}(r,z,t) = \frac{I_{in}(r,z,t)\,exp(-\alpha_0 L)(1-R)^2}{\left[1+(n-1)\beta_n L_{eff}(1-R)^{n-1}I^{n-1}(r,z,t)\right]^{1/(n-1)}}, \tag{3.4}$$

где α_0 - линейный коэффициент поглощения, *R* - коэффициент отражения Френеля на границе воздух-образец $R = \left|\frac{n_0-1}{n_0+1}\right|^2$, $L_{eff} = 1 - exp(-\alpha_0 L)/\alpha_0$ - эффективная толщина образца [97].

Для длины волны 1030 нм на Рисунке 3.2 показано, что в ПММА в диапазоне интенсивностей I_0 < 0,65 ТВт/см² (E_0 < 1,6 мкДж) основным механизмом ослабления излучения

может быть четырёхфотонное поглощение с коэффициентом $\beta_4 = 35 \pm 5$ см^5/ТВт^3. Это согласуется с шириной запрещённой зоны ПММА $E_g \approx 4{,}74$ эВ, поскольку энергия одного фотона составляет около 1,21 эВ, и четырёх фотонов (4 × 1,21 эВ ≈ 4,84 эВ) достаточно для перехода через запрещённую зону. Для ПДМС (Рисунок 3.3) в диапазоне $I_0 \leq 0{,}27$ ТВт/см^2 поглощение обусловлено пятифотонным процессом с коэффициентом $\beta_5 = 750 \pm 90$ см^7/ТВт^4. Этот результат подтверждается определением ширины запрещённой зоны ПДМС $E_g = 5{,}33$ эВ. Энергии пяти фотонов (5 × 1,21 эВ ≈ 6,05 эВ) достаточно для преодоления запрещённой зоны, что подтверждает обоснованность пятифотонного механизма.

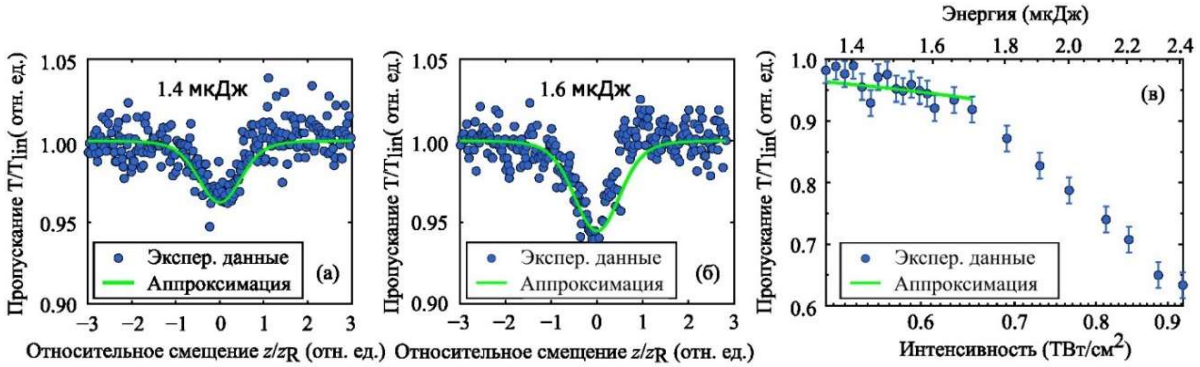


Рисунок 3.2 – Зависимости нелинейного (нормированного) коэффициента пропускания образца ПММА от смещения относительно фокальной плоскости для схемы с открытой апертурой при энергиях импульса 1,4 мкДж (а) и 1,6 мкДж (б). Зависимость минимальной величины нелинейного коэффициента пропускания от энергии импульса и соответствующей пиковой интенсивности (в), символы – экспериментальные данные, сплошная линия – аппроксимация в предположении четырёхфотонного поглощения. Длина волны 1030 нм, длительность импульса 250 фс

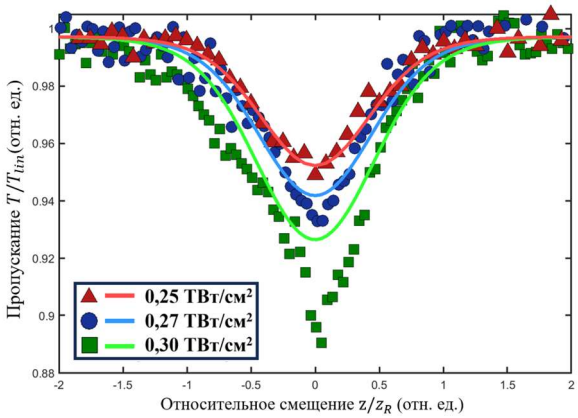


Рисунок 3.3 – Зависимости нелинейного (нормированного) коэффициента пропускания образца от смещения относительно фокальной плоскости при пиковых интенсивностях I = 0,25; 0,27 и 0,30 ТВт/см^2 (символы – экспериментальные данные, сплошные линии - аппроксимации) для схемы с открытой апертурой.

Следует отметить, что при превышении указанных значений интенсивности (для ПММА I_0 > 0,65 ТВт/см², для ПДМС I_0 > 0,30 ТВт/см²) измеренное снижение пропускания заметно превосходит аппроксимирующую кривую, даваемую моделью с одним N-фотонным поглощением, на Рисунке 3.1 (в), а на Рисунке 3.2 при интенсивности 0,35 ТВт/см² теоретическая кривая лежит выше экспериментальных точек. Поскольку все измерения данного раздела выполнены по схеме z–x сканирования, каждая точка соответствует необлучённой области и накопленные повреждения образца исключены, это отклонение вероятнее связано с переходным вкладом, а именно с плазменным поглощением на плотной плазме, образуемой в фокальной области свободными электронами многофотонной ионизации, а не с рассеянием на постоянных дефектах. Для ПММА при превышении локальной температурой равновесной температуры деполимеризации T_p≈ 220 °C к этому может добавляться дополнительное рассеяние излучения на структурных дефектах, возникающих при необратимой деполимеризации. Таким образом, на длинах волн 1030нм (Рисунок 3.3) и 515 нм(Рисунок 3.5) мы ограничили область корректной аппроксимации β_N ограничена нами меньшими интенсивностями.

На длине волны 515 нм тем же методом при фиксированной длительности 250 фс для ПММА (Рисунок 3.4) в диапазоне энергий импульса 738-1395 нДж при I_0 ≤ 0,33 ТВт/см² (E_0<0,83мкДж) механизмом нелинейного поглощения является двухфотонное поглощение с β_2 = 7,2 см/ТВт. Для ПДМС в диапазоне I_0 < 0,1 ТВт/см² наблюдается трёхфотонное поглощение с β_3 = 80 ± 7 см³/ТВт².

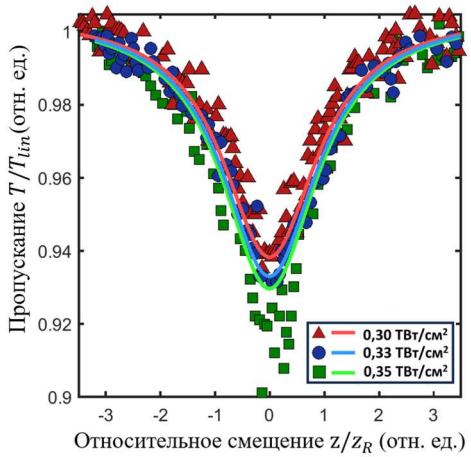


Рисунок 3.4 – Зависимости нелинейного (нормированного) коэффициента пропускания образца от смещения относительно фокальной плоскости при пиковых интенсивностях I = 0,30; 0,33 и 0,35 ТВт/см^2 (символы – экспериментальные данные, сплошные линии - аппроксимации) для схемы с открытой апертурой.

В настоящей работе в одной и той же экспериментальной системе достигнуто полное покрытие порядков многофотонного поглощения N = 2–5 (таблица. 3.1), что даёт

систематическую основу для рассматриваемого далее влияния порядка N на зависимость нелинейного поглощения от длительности импульса.

Материал	Длина волны (нм)	N-фотонов	β_N	Диапазон интенсивности (ТВт/см²)
ПММА	1030	4	β_4 = 35 см⁵/ТВт³	≤ 0.65
ПММА	515	2	β_2 = 7 см/ТВт	≤ 0.33
ПДМС	1030	5	β_5 = 750 см⁷/ТВт⁴	≤ 0.27
ПДМС	515	3	β_3 = 80 см³/ТВт²	< 0.1

Таблица 3.1 – Порядок многофотонного поглощения N и коэффициенты нелинейного поглощения β_N ПММА и ПДМС на длинах волн 515 нм и 1030 нм при длительности импульса 250 фс

3.1.2 Зависимость нелинейного поглощения от длительности импульса

Затем при фиксированной пиковой интенсивности с увеличением длительности импульса (250, 350, 450, 500, 550, 650, 750, 850, 1000, 1500, 2000, 2500 фс) синхронно повышалась энергия импульса и измерялась зависимость максимального изменения пропускания в конфигурации с открытой апертурой $\Delta T_{OA} = 1 - (T/T_{lin})_{min}$ от длительности импульса.

При 1030 нм и фиксированной интенсивности I_0 = 0,58 ТВт/см² для ПММА в схеме с открытой апертурой величина ΔT_{OA} с ростом длительности изменяется немонотонно, сначала возрастая, затем спадая и выходя на постоянное значение (Рисунок 3.5). Максимум достигается вблизи 450 фс, в интервале 450-1500 фс наблюдается спад, а свыше 1500 фс зависимость выходит на плато с незначительным снижением.

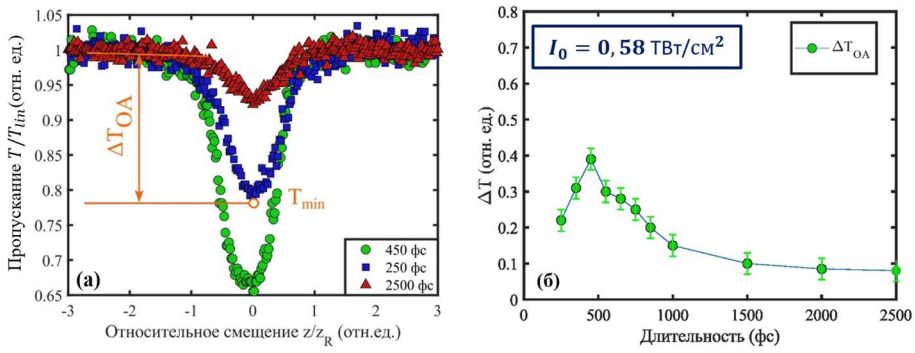


Рисунок 3.5 − (а) Зависимости нелинейного (нормированного) коэффициента пропускания образца ПММА от относительного смещения образца для длительностей импульсов 250, 450 и 2500 фс для схемы с открытой апертурой. (б) Зависимость изменения коэффициента пропускания образца ΔT для схемы с открытой апертурой от длительности импульса. (длина волны 1030 нм)

При 1030 нм и I_0 = 0,27 ТВт/см² для ПДМС в эксперименте с открытой апертурой величина ΔT_{OA} быстро возрастает от 0,072 при 250 фс до 0,266 при 350 фс, в интервале 350-550 фс удерживается на высоком уровне около 0,25, затем в интервале 550-1500 фс заметно снижается, а свыше 1500 фс выходит на постоянное значение (Рисунок 3.6).

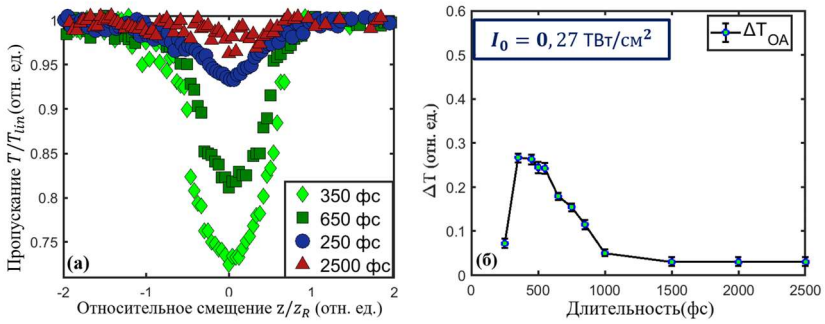
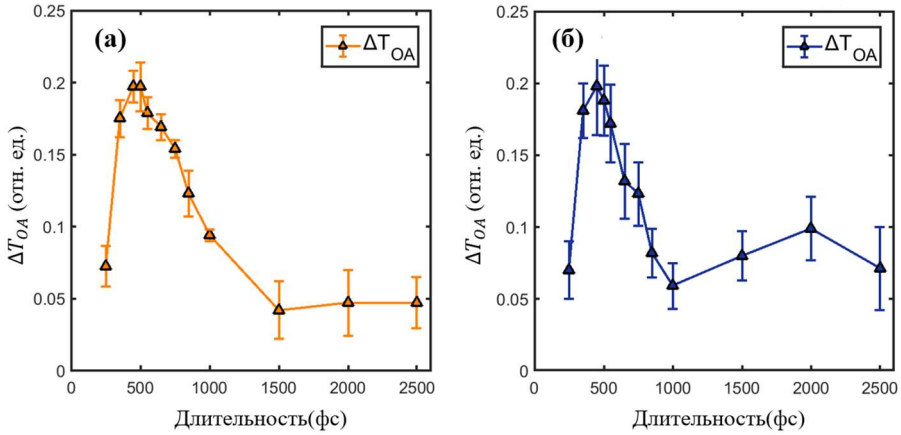


Рисунок 3.6 – Зависимости нелинейного (нормированного) коэффициента пропускания образца ПДМС от смещения относительно фокальной плоскости при длительностях импульсов τ = 250, 350, 650 и 2500 фс для схемы с открытой апертурой (а). Зависимость изменения максимального изменения коэффициента пропускания образца ΔT_{OA} для схемы с открытой апертурой от длительности импульса (б) (длина волны 1030 нм)

Для длины волны 515 нм ПДМС и ПММА также демонстрируют немонотонную зависимость от длительности импульса, максимум поглощения для обоих материалов приходится на τ ≈ 500 фс, а амплитуда поглощения ПДМС при этой длительности в несколько раз превышает значения при 250 и 1000 фс, что показывает, что такое немонотонное поведение не является особенностью какого-либо одного материала, а представляет собой общее явление для длины волны 515 нм.



а) ПММА; б) ПДМС

Рисунок 3.7 – Зависимость изменения максимального изменения коэффициента пропускания образца ΔT_{OA} для схемы с открытой апертурой от длительности импульса. (длина волны 515 нм)

Приведённые четыре группы результатов показывают, что, несмотря на различие порядков многофотонного поглощения ПММА и ПДМС и различие энергий фотона на двух длинах волн, общий вид зависимости амплитуды их нелинейного поглощения от длительности импульса весьма схож. Следует отметить, что в деталях между двумя материалами сохраняются некоторые различия, например при 1030 нм максимум ΔT_{OA} для ПММА приходится примерно на 450 фс, тогда как для ПДМС в интервале 350-550 фс формируется-на высоком уровне, что может быть связано с различием порядков многофотонного поглощения этих материалов (четыре фотона против пяти) и с различием пороговой плотности затравочных электронов, необходимой для совместного усиления при лавинной ионизации. Несмотря на это различие в деталях, за таким немонотонным поведением стоит общий физический механизм, не зависящий от материала и длины волны, единое объяснение которого дано в разделе 3.1.4 на основе теоретических представлений о фотоионизации из разделов 1.2.2-1.2.3.

3.1.3 Нелинейный показатель преломления и критическая мощность самофокусировки

В схеме z-x сканирования с закрытой апертурой ($S \approx 0{,}1$) измеренная кривая нормированного пропускания имеет характерную форму с минимумом V перед фокальной плоскостью и максимумом P за ней. При доминировании керровской нелинейности, связанной с действительной частью $\chi^{(3)}$, набег фазы, возникающий в образце вследствие нелинейной рефракции, составляет,

$$\Delta\Phi_0 = akn_2 I_0 L_{eff} \tag{3.5}$$

где $k = 2\pi/\lambda$, а для гауссова пучка $a = 1/\sqrt{2}$. Расстояние между пиком и впадиной экспериментальной кривой (Рисунок 3.10 (а)) z_{P-V} и размах пропускания ΔT_{P-V} удовлетворяют соотношениям [60],

$$z_{P-V} = 1.717 z_R \tag{3.6.1}$$

$$\Delta T_{P-V} \approx 0.406(1-S)^{0.25}|\Delta\Phi_0| \tag{3.6.2}$$

Подставляя измеренные z_{P-V} и ΔT_{P-V} в выражения (3.6.1), (3.6.2) и (3.5), можно определить z_R и n_2, а по определению $w_0 = \sqrt{\lambda z_R/\pi}$ задать и откалибровать размер фокального пятна. Следует отметить, что в настоящей работе предпочтение отдано размеру пятна, восстановленному из самой кривой с закрытой апертурой, а не только геометрической оценке фокусировки или прямому измерению камерой, описанным в разделе 2.3.1. При фокусировке фемтосекундных импульсов дисперсионное уширение и пространственно-временная связь, вносимая линзой с конечным числом Френеля, приводят к отклонению распределения поля в

фокальной области от идеального гауссова пучка, вследствие чего между размером пятна, измеренным геометрически камерой, и эффективным пятном, реально участвующим в нелинейном взаимодействии, возможно систематическое расхождение [15], тогда как соотношение между z_{P-V} и z_R для кривой с закрытой апертурой представляет собой самосогласованную оценку эффективного размера пятна в рамках теории нелинейного распространения и лучше подходит для извлечения n_2 совместно с выражением (3.5). Полученное таким образом значение $w_0 \approx 24$ мкм ($f = 200$ мм, $\lambda = 1030$ нм) хорошо согласуется с результатом измерения камерой из раздела 2.3.1 ($d \approx 50$ мкм), что подтверждает согласие двух методов.

В общем случае, когда вклад одновременно дают нелинейная рефракция и N-фотонное поглощение, полное теоретическое выражение для нормированного пропускания T_{CA} в эксперименте с закрытой апертурой в зависимости от смещения образца имеет вид [99],

$$T_{CA}(z) = 1 - \frac{kn_2 I_0 L}{\sqrt{2}((z/z_R)^2 + 1)} \frac{(1-S)^{\mu}}{S} sin(\xi) - \frac{\beta_N I_0^{N-1} L}{N^{3/2}((z/z_R)^2 + 1)^{N-1} S} (1 - (1-S)^{\eta} cos(\zeta)), \quad (3.7)$$

где

$$\mu = \frac{2((z/z_R)^2 + 3)}{(z/z_R)^2 + 9},$$

$$\xi = \frac{4(z/z_R)\, ln(1-S)}{(z/z_R)^2 + 9},$$

$$\eta = \frac{N\left((z/z_R)^2 + 2N - 1\right)}{(z/z_R)^2 + (2N-1)^2},$$

$$\zeta = \frac{2N(N-1)(z/z_R)}{(z/z_R)^2 + (2N-1)^2} ln(1-S).$$

Это выражение одновременно учитывает вклад в пропускание с закрытой апертурой нелинейной рефракции (через n_2) и нелинейного поглощения (через β_N). При поточечной аппроксимации экспериментальной кривой теоретическая кривая (красная линия) на рис. 3.8 для эксперимента с закрытой апертурой при длине волны 1030 нм и длительности 250 фс рассчитана по этому выражению, $n_2 = (7.6 \pm 0.4) \times 10^{-16}$ см^2/Вт, достоверность аппроксимации теоретической кривой к измеренным данным составляет $R^2 \geq 0{,}95$. Следует отметить, что измеренный в данном разделе нелинейный показатель преломления лежит в том же порядке величины, что и приводимые в литературе значения для других прозрачных сред, для плавленого кварца, стекла BK7 и стекла SF6 значения n_2 составляют около $2{,}6\times10^{-16}$, $3{,}0\times10^{-16}$ и 20×10^{-16} см^2/Вт соответственно [75]. По значению n_2, рассчитанному из измерений z–x-сканирования с закрытой

апертурой, далее вычисляется критическая мощность самофокусировки,

$$P_{cr} = 3.77\lambda^2/(8\pi n_0 n_2) \quad (3.8)$$

На Рисунке 3.8 (в) приведены экспериментальные точки зависимости ΔT_{P-V} от интенсивности I₀, красная линия соответствует аппроксимирующей кривой, рассчитанной по выражению (3.6.2) в предположении доминирования вклада керровской нелинейности, погрешность аппроксимации не превышает 3%. Поскольку оценка ΔT_{P-V} сама по себе отвечает вкладу действительной части нелинейной восприимчивости третьего порядка, а эта аппроксимирующая кривая при $I_0 \leq$ 0,6 ТВт/см² в пределах погрешности согласуется с экспериментальными данными, можно считать, что в этом диапазоне интенсивностей керровская нелинейность является доминирующим механизмом нелинейной рефракции. При дальнейшем повышении интенсивности теоретическая оценка систематически ниже измеренных значений ΔT_{P-V}, что, вероятнее всего, обусловлено вкладом нелинейной рефракции более высоких порядков.

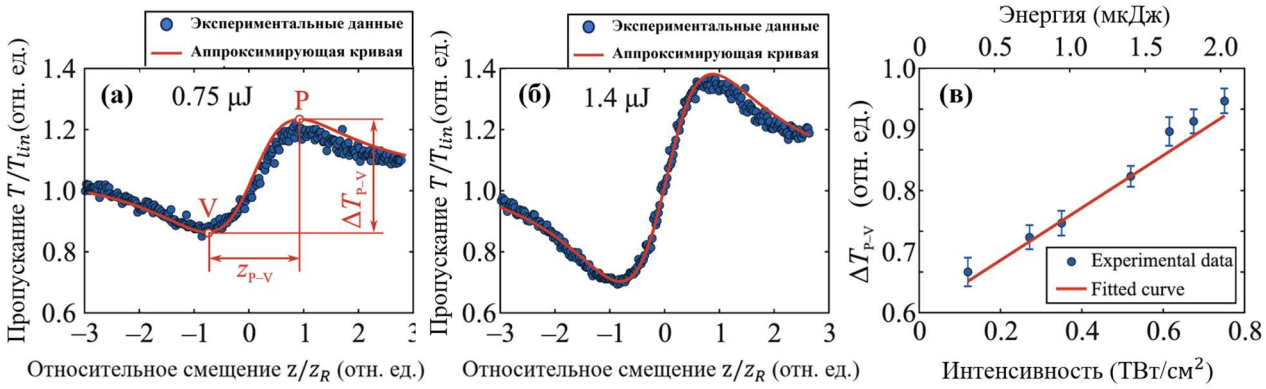


Рисунок 3.8 – Зависимости нелинейного (нормированного) коэффициента пропускания образца ПММА от смещения относительно фокальной плоскости для схемы с закрытой апертурой при энергии импульса 0,75 мкДж (а) и 1,4 мкДж (б), (в) – зависимости максимальной разницы в пропускании ΔT_{P-V} от энергии импульса и соответствующей пиковой интенсивности: экспериментальные данные и аппроксимации для нелинейного показателя преломления третьего порядка.

Далее на двух длинах волн 1030 и 515 нм при фиксированной интенсивности (значения интенсивности те же, что и в разделе 3.1.2, посвящённом зависимости нелинейного поглощения от длительности импульса) выполнены измерения и расчёты по схеме с закрытой апертурой для длительностей от 250 до 2500 фс.

На Рисунке 3.9 (б) и Рисунок 3.9 (б) приведены зависимости ΔT_{P-V} от длительности импульса в эксперименте с закрытой апертурой при длине волны 1030 нм для ПММА (I_0 = 0,58

ТВт/см²) и ПДМС (I_0 = 0,27 ТВт/см²) соответственно. Для обоих материалов ΔT_{P-V} имеет немонотонный вид, сходный с ΔT_{OA} из раздела 3.1.2. Величина ΔT_{P-V} для ПММА с ростом длительности также достигает максимума вблизи 450 фс, затем снижается и свыше 1500 фс выходит на плато. Величина ΔT_{P-V} для ПДМС образует более широкое плато на высоком уровне в интервале 350–550 фс и затем постепенно снижается. Следует отметить, что как непосредственно измеряемая в эксперименте с закрытой апертурой величина ΔT_{P-V} по существу представляет собой смешанный отклик, в который вносят вклад одновременно нелинейная рефракция и нелинейное поглощение, поэтому положение её максимума по длительности импульса несколько отличается от положения максимума собственного n_2, извлекаемого далее из аппроксимирующей модели.

При длине волны 1030 нм и I_0 = 0,58 ТВт/см² значение n_2 для ПММА имеет максимум в интервале 350–500 фс (порядка 7×10^{-4} см²/ТВт), затем с ростом длительности снижается и при 2500 фс достигает порядка 5×10^{-4} см²/ТВт. Рассчитанная по выражению (3.8) величина P_{cr} ведёт себя противоположным образом, достигая в том же интервале длительностей минимума и затем постепенно возрастая (Рисунок 3.9 (в, г)).

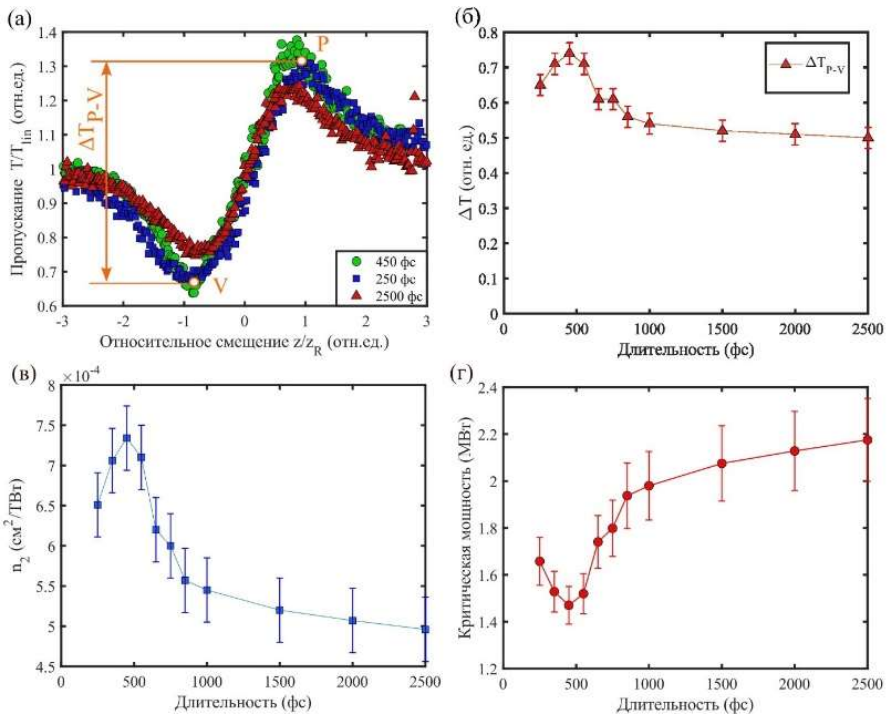


Рисунок 3.9 – (а) Зависимости нелинейного (нормированного) коэффициента пропускания образца ПММА на длине волны 1030 нм от относительного смещения образца для длительностей импульсов 250, 450 и 2500 фс для схемы с закрытой апертурой. (б) – Зависимость изменения коэффициента пропускания образца ΔT для схемы с закрытой апертурой (б), величины нелинейного показателя преломления (в) и критической мощности самофокусировки (г) от длительности импульса.

На Рисунке 3.10 (в, г) значение n_2 для ПДМС (1030 нм, I_0 = 0,27 ТВт/см²) также изменяется немонотонно, максимум приходится на 500 фс и составляет n_2 = 4,6×10⁻⁴ см²/ТВт, чему соответствует $P_{cr} \approx 2{,}4 \pm 0{,}4$ МВт.

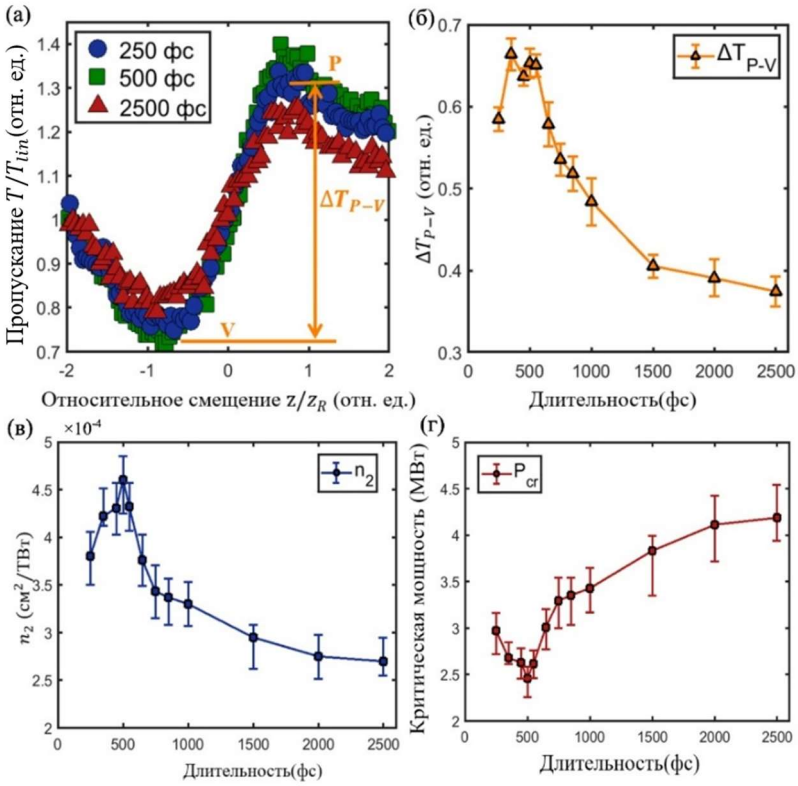


Рисунок 3.10 – (а) Зависимости нелинейного (нормированного) коэффициента пропускания образца ПДМС от смещения относительно фокальной плоскости при длительностях импульсов 250, 500 и 2500 фс с длиной волны 1030 нм для схемы с закрытой апертурой. Зависимость изменения коэффициента пропускания образца ΔT_{P-V} для схем с закрытой апертурой от длительности импульса (б) и аналогичные зависимости величины нелинейного показателя преломления n_2 (в) и критической мощности самофокусировки (г).

На длине волны 515 нм аналогичные измерения при закрытой апертуре были проведены для ПММА, на основе которых определены нелинейный показатель преломления n_2 и соответствующая критическая мощность самофокусировки P_{cr}. Из данных, представленных на Рисунке 3.11, видно, что нелинейный показатель преломления ПММА на длине волны 515 нм также демонстрирует зависимость от длительности импульса, причём общий характер этой зависимости качественно сходен с наблюдавшимся на 1030 нм, однако между ними имеются и различия, например, положение максимума может смещаться, что отражает влияние длины волны и энергии фотона на нелинейно-оптический отклик материала. Что касается ПДМС на 515 нм, то для него в закрытой апертуре были получены экспериментальные данные лишь для трёх длительностей импульса (Рисунок 3.12) в силу ограничений, связанных с более ранним этапом

измерений. Тем не менее эти результаты дают предварительную экспериментальную информацию о зависимости n_2 от длительности импульса. Наблюдаемое изменение нелинейного показателя преломления с ростом длительности качественно согласуется как с данными открытой апертуры, так и с закономерностями, установленными на 1030 нм. Однако из-за малого числа экспериментальных точек полная эволюционная кривая и точное положение максимума n_2 для ПДМС на 515 нм требуют дополнительного исследования в будущем.

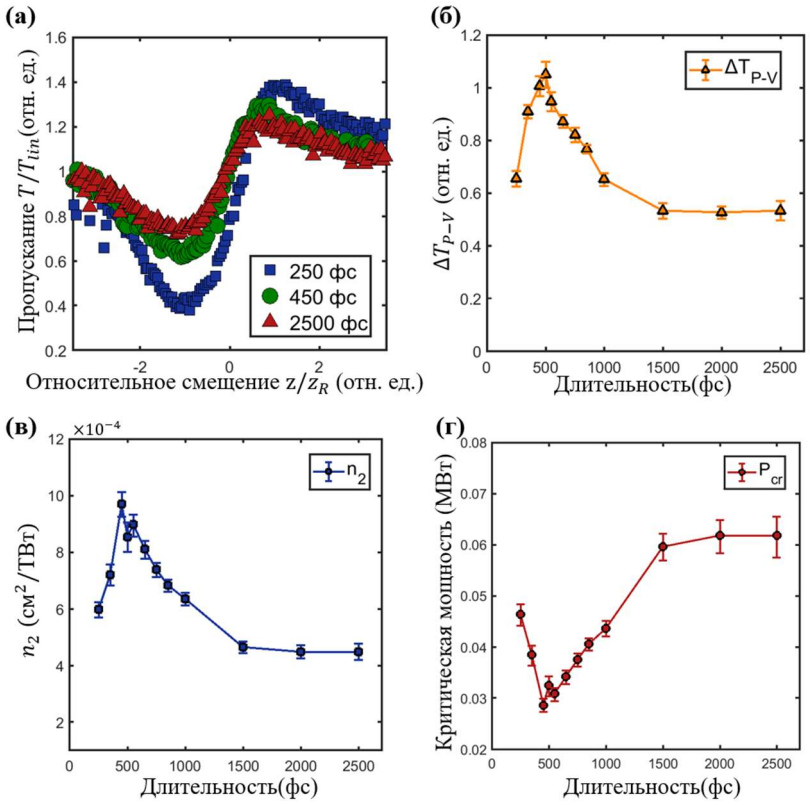


Рисунок 3.11 – (а) Зависимости нелинейного (нормированного) коэффициента пропускания образца ПММА от смещения относительно фокальной плоскости при длительностях импульсов 250, 450 и 2500 фс с длиной волны 515 нм для схемы с закрытой апертурой. Зависимость изменения коэффициента пропускания образца ΔT_{P-V} для схем с закрытой апертурой от длительности импульса (б) и аналогичные зависимости величины нелинейного показателя преломления n_2 (в) и критической мощности самофокусировки (г).

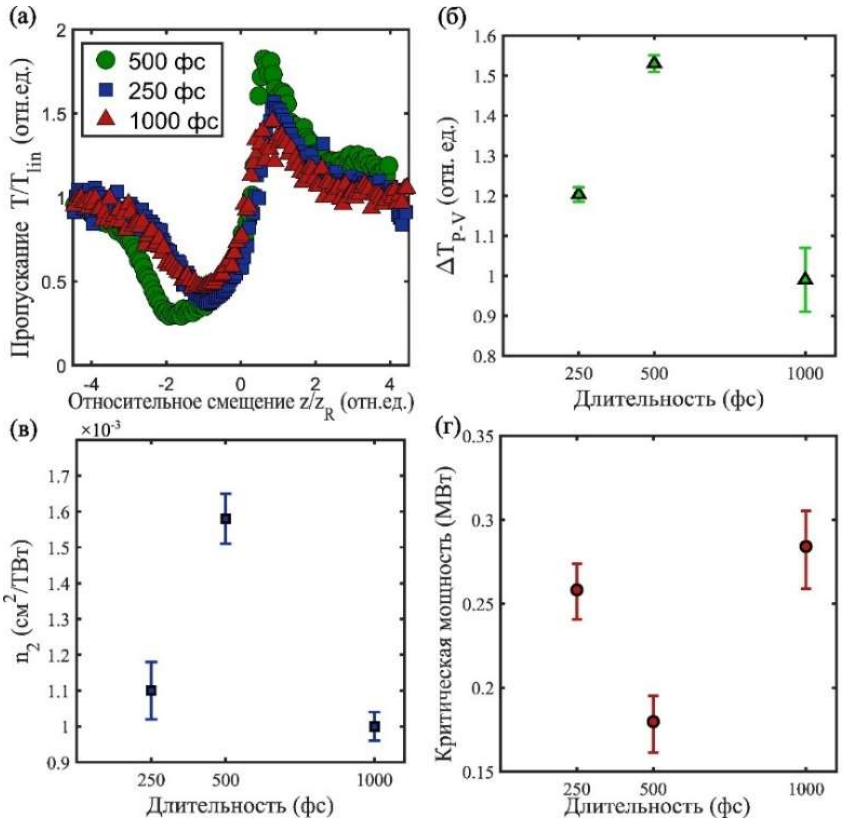


Рисунок 3.12 – (а) Зависимости нелинейного коэффициента пропускания образца ПДМС на длине волны 515 нм от относительного смещения образца для длительностей импульсов 250, 500 и 1000 фс для схемы с закрытой апертурой. (б) - Зависимость изменения коэффициента пропускания образца ΔT для схемы с закрытой апертурой (б), величины нелинейного показателя преломления (в) и критической мощности самофокусировки (г) от длительности импульса.

Для независимой проверки надёжности значения n_2, полученного аппроксимацией кривых z–x-сканирования с закрытой апертурой, для ПММА при фиксированных условиях 1030 нм и 250 фс микрообъективом с NA 0,25 излучение фокусировалось внутрь образца на глубину около 400 мкм и записывалась серия линейных модифицированных областей. Образец перемещался вдоль оси x со скоростью v_x = 200 мкм/с при частоте следования импульсов ν = 100 Гц, каждой модифицированной линии соответствовала фиксированная энергия импульса E_0 в диапазоне 0,4-2,9 мкДж. Затем с помощью конфокального сканирующего микроскопа-спектрометра для каждой модифицированной линии было выполнено трёхмерное картирование спектров ФЛ и КРС и получены изображения продольного профиля интенсивности ФЛ в плоскости *yz*, перпендикулярной направлению сканирования (Рисунок 3.15 (а)), что позволило определить действительное положение модифицированной области относительно линейной фокальной плоскости.

Когда пиковая мощность импульса *P* превышает критическую мощность самофокусировки P_{cr}, керровская самофокусировка приводит к тому, что пучок сходится ещё до достижения

линейной фокальной плоскости, и образующийся нелинейный фокус смещается относительно линейного фокуса в направлении, противоположном направлению распространения падающего излучения, это явление и представляет собой нелинейный сдвиг фокуса [69]. Поскольку положение реально модифицируемой области материала определяется нелинейным, а не линейным фокусом, оценка положения модифицированной области только по геометрии линейной фокусировки даёт систематическую погрешность. Расчёт нелинейного сдвига фокуса z_{sf} по измеренным n_2 и P_{cr} с последующим сравнением с измеренным положением модифицированной области позволяет независимо проверить значение n_2. Смещение нелинейного фокуса относительно линейного z_{sf} рассчитывается по следующей формуле,

$$z_{sf} = \frac{\frac{1}{2}k(I_0)w^2}{\sqrt{\frac{P}{P_{cr}} - 1} + \frac{2z_f}{k(I_0)w_0^2}} \tag{3.9}$$

где $k(I_0) = \frac{2\pi}{\lambda}n(I_0)$ – зависящее от интенсивности волновое число, w - радиус пучка перед образцом, z_f - расстояние от линейного фокуса до передней поверхности образца. На Рисунке 3.13 (б) приведено рассчитанное по измеренным n_2 и P_{cr} с помощью выражения (3.9) смещение нелинейного фокуса относительно линейного z_{sf} при варьировании энергии импульса в диапазоне 0,4-2,9 мкДж. С ростом энергии импульса модифицированная область смещается относительно линейной фокальной плоскости в сторону падающего излучения, максимальное смещение составляет около 150 мкм, что хорошо согласуется с теоретической оценкой. Такая перекрёстная проверка расчётного смещения и измеренного положения подтверждает, что полученное в настоящей работе методом аппроксимации кривых с закрытой апертурой значение $n_2 = (7{,}6 \pm 0{,}4) \times 10^{-4}$ см²/ТВт физически самосогласовано и надёжно.

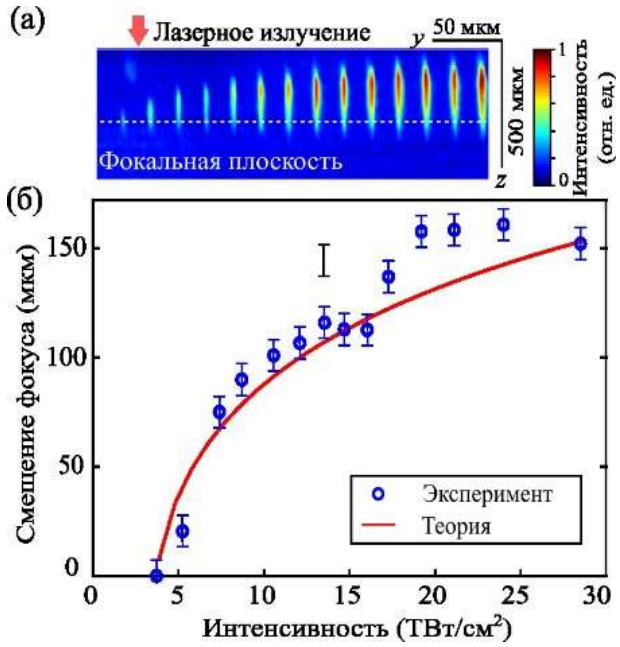


Рисунок 3.13 – (а) Карты интенсивности ФЛ модифицированных импульсами с различными энергиями областей; стрелкой указано направление лазерного излучения, белой пунктирной линией – положение линейного фокуса. (б) - Зависимости экспериментально измеренных положений максимумов интенсивности ФЛ и расчетного нелинейного смещения фокуса от пиковой интенсивности.

3.1.4 Конкуренция многофотонной и лавинной ионизации

На основе теоретических представлений о многофотонной и туннельной ионизации из раздела 1.2.2 и о лавинной ионизации из раздела 1.2.3 первой главы в настоящем разделе даётся единое количественное физическое объяснение результатов экспериментов z–x-сканирования с открытой и закрытой апертурой для ПММА и ПДМС на длинах волн 1030 и 515 нм, приведённых в разделах 3.1.1-3.1.3.

Сначала по выражению (1.5) оценён параметр Кельдыша γ для каждого из экспериментальных условий. Для ПДМС (1030 нм, $I_0 \approx 0{,}27$ ТВт/см², $E_g = 5{,}33$ эВ) получено $\gamma \approx 16{,}7$, что соответствует режиму с преобладанием многофотонной ионизации. Для ПММА (1030 нм, $I_0 \approx 0{,}58$ ТВт/см², $E_g \approx 4{,}5$–5 эВ) получено $\gamma \approx 10$, что однозначно соответствует области многофотонной ионизации. Это согласуется с определёнными нами механизмами пятифотонного поглощения для ПММА и четырёхфотонного поглощения для ПДМС. Видно, что независимо от материала и длины волны минимальное число фотонов N, необходимое для многофотонной ионизации, определяется выражением (1.3), что является прямым следствием перехода теории Кельдыша из раздела 1.2.2 в предельном случае $\gamma \gg 1$ к степенному закону $W_{PI} \propto I^N$.

На основании изложенного результаты экспериментов z-x сканирования с открытой и закрытой апертурой обобщены в виде трёх стадий эволюции с длительностью импульса τ,

физические процессы которых описываются выражением (1.8) [13, 19]. Следует отметить, что в разделе 1.2.3 указывалось на возможность пренебречь членом рекомбинации для импульсов короче 10 пс и перейти тем самым к выражению (1.9), однако диапазон сканирования по длительности в настоящей работе простирается до 2,5 пс, что находится на границе применимости этого допущения. В области коротких импульсов ($\tau \leq$ 350–450 фс) ионизация определяется многофотонным членом W_{PI}, главную роль играет первое слагаемое в правой части уравнения (1.8), эффективность образования затравочных электронов быстро возрастает с увеличением длительности, вследствие чего быстро возрастают нелинейное поглощение и n_2. В области средних длительностей ($\tau \approx$ 350-550 фс) вклад лавинного члена W_{AV} становится сравнимым с W_{PI}, затравочные электроны за время действия импульса успевают завершить лавинное умножение, и совместное действие этих процессов приводит к максимуму или плато эффективности поглощения и n_2, чему соответствует плотность электронно-дырочной плазмы, близкая к максимально достижимой при данной длительности. В области длинных импульсов ($\tau \geq$ 550–2500 фс) при высокой плотности носителей многофотонная ионизация подавляется вследствие частых столкновений, одновременно уже сформированная вблизи фокуса плазма вызывает дефокусировку и экранирование для последующей части импульса, что совместно приводит к снижению реальной интенсивности в фокусе, кроме того, для носителей, образующихся на заднем фронте импульса, существует процесс рекомбинации (член рекомбинации W_R в правой части выражения (1.8)), дополнительно ограничивающий накопление плотности носителей, и совместное действие этих трёх факторов приводит к снижению нелинейного поглощения и n_2 и в конечном счёте к их насыщению. Поскольку при 1030 нм значение ρ_{cr} ниже, а плазменное поглощение сильнее, этим объясняется и отмеченная в разделе 3.1.1 тенденция, при которой пороговые интенсивности для данных при 515 нм систематически ниже, чем при 1030 нм, где вклад плазмы в нелинейное поглощение относительно менее существен.

Для количественной проверки описанной физической картины на основе выражения (1.8) построена полная пространственно-временная численная модель. На сетке (r,z,t) совместно решаются уравнения радиальной дифракции, керровской самофокусировки, многофотонного поглощения и поглощения свободными носителями, а также кинетическое уравнение для плотности носителей. В приближении медленно меняющейся амплитуды и скалярного поля распространение огибающей светового поля $A(r, z, t)$ описывается нелинейным уравнением Шрёдингера [25]

$$\frac{\partial A}{\partial z} = \frac{i}{2k}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right)A + ik\Delta n_{NL}A - \frac{1}{2}(\alpha_{MPA} + \alpha_{FCA})A \qquad (3.10)$$

где $k = n_0\omega/c$ - волновое число в среде. Правая часть уравнения последовательно описывает дифракцию, фазовую модуляцию, обусловленную нелинейным показателем преломления, а также потери энергии за счёт многофотонного поглощения и поглощения свободными носителями. В системе уравнений для распространения фемтосекундных филаментов [25] упрощённая модель дифракции–Керра–плазмы (уравнение 28) и расширенная модель с учётом многофотонного поглощения и поглощения свободными носителями (уравнения 39–43) приведены раздельно, в настоящей работе эти два подхода объединены в одно уравнение.

Поправка к нелинейному показателю преломления включает вклад керровской самофокусировки и плазменной дефокусировки [67]

$$\Delta n_{NL}(r,z,t) = n_2(\tau)I(r,z,t) - \frac{\rho_e(r,z,t)}{2n_0\rho_{cr}} \tag{3.11}$$

где $n_2(\tau)$ непосредственно задаётся измеренными в эксперименте по z-сканированию с закрытой апертурой значениями (Рисунок 3.11(в)), $\rho_e(r,z,t)$ - плотность лазерно-индуцированных свободных носителей. Критическая плотность плазмы определяется моделью Друде [18, 25]

$$\rho_{cr} = \frac{\varepsilon_0 m^* \omega^2}{e^2} \tag{3.12}$$

Коэффициент многофотонного поглощения принимается по стандартному определению метода z-сканирования [26]

$$\alpha_{MPA} = \beta_N I^{N-1} \tag{3.13}$$

Поправка на насыщение ионизации $(1 - \rho_e/\rho_{at})$ здесь не учитывается. В условиях настоящей работы пиковая плотность носителей ($10^{17} – 10^{18}$ см$^{-3}$) примерно на 4-5 порядков ниже молекулярной плотности ($\sim 10^{21}$ см$^{-3}$), поэтому данная поправка пренебрежимо мала.

Коэффициент поглощения свободными носителями также определяется моделью Друде [18, 25, 100]

$$\alpha_{FCA} = \frac{e^2\rho_e\tau_c}{\varepsilon_0 m^* n_0 c(1+\omega^2\tau_c^2)} \tag{3.14}$$

Эволюция плотности носителей $\rho_e(r,z,t)$ описывается кинетическим уравнением [18, 25, 101]

$$\frac{\partial \rho_e}{\partial t} = W_{PI}(I) + \alpha_{av} \cdot I(t) \cdot \rho_e(t) - \frac{\rho_e(t)}{\tau_{rec}} \tag{3.15}$$

где коэффициент лавинной ионизации α_{av} и время рекомбинации τ_{rec} обрабатываются как независимые параметры; рекомбинационный член взят в форме одноэкспоненциальной релаксации. Скорость фотоионизации непосредственно определяется из закона сохранения энергии [18]

$$W_{PI}(I) = \frac{\beta_N I^N}{N\hbar\omega} \tag{3.16}$$

В расчётах эффективная масса электрона принята $m^* = m_e$, время электронных столкновений $\tau_c = 1$ фс [81]. Следует отметить, что в полной модели Друде член плазменной дефокусировки должен содержать множитель $(1 + \omega^2\tau_c^2)^{-1}$. В условиях настоящей работы $\omega\tau_c \approx 1{,}83$, этот множитель составляет около 0,23, то есть в используемом приближении слабых столкновений интенсивность плазменной дефокусировки завышена примерно в 4 раза по сравнению с полной моделью. Поскольку это завышение влияет лишь на абсолютную величину дефокусировки, но не меняет доминирующую физическую картину конкуренции самофокусировки и дефокусировки, а основные выводы настоящей работы (положение максимума, тенденции изменения) нечувствительны к этому параметру, данное упрощение оставлено без изменения. Коэффициент лавинной ионизации, время электронных столкновений и другие параметры взяты из опубликованных диапазонов измерений для однотипных широкозонных сред (плавленый кварц и др.). Литературные значения коэффициента лавинной ионизации α_{av} заметно различаются — от 0,14–0,31 см²/Дж [16] до 9–11 см²/Дж [102, 103, 104]. В наших условиях численная проверка показывает, что при изменении α_{av} в этом диапазоне (в пересчёте примерно от 1×10^{11} до 1×10^{13} см^2/(ТВт · с)) расчётные значения ΔT_{OA} практически не изменяются, поэтому расхождение литературных данных не влияет на выводы настоящей работы. Время рекомбинации принято $\tau_{rec} = 10$ фс, тогда как в литературе для плавленого кварца приводится диапазон времён релаксации электрон-дырочной плазмы 50-220 фс [105, 106, 107]. Оператор радиальной дифракции дискретизирован по неявной схеме Кранка–Николсона. Для проверки корректности численного метода результаты моделирования распространения гауссова пучка в вакууме сравнивались с аналитическим решением $w(z) = w_0\sqrt{1 + (z/z_R)^2}$ ($z_R = \pi w_0^2 n_0/\lambda$), относительная погрешность составила менее 5×10^{-4}, что подтверждает точность реализации дифракционной части. Временное интегрирование плотности носителей выполнено по полунеявной схеме, что устранило проблему численной расходимости, возникавшую в полностью явной схеме при малых значениях τ_{rec}, и обеспечило устойчивость

расчётов во всём диапазоне параметров.

Результаты на Рисунке 3.14 показывают, что модель количественно воспроизводит абсолютные значения ΔT_{OA} при 250 и 1000 фс и правильно предсказывает появление максимума нелинейного поглощения вблизи 450 фс, а также согласуется по положению с измеренными при разных длительностях значениями n_2 (Рисунок 3.9 (в)), что подтверждает, что определяющим фактором положения этого максимума является конкуренция самофокусировки и динамики носителей.

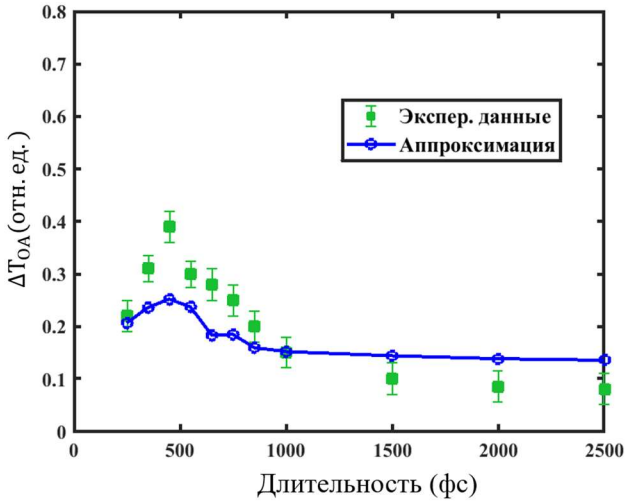


Рисунок 3.14 – Сравнение рассчитанной и измеренной зависимостей максимального изменения коэффициента пропускания ΔT_{OA} для схемы с открытой апертурой от длительности импульса в ПММА. Символы – экспериментальные данные, сплошная линия – расчёт по пространственно-временной численной модели. Длина волны 1030 нм, I_0 = 0,58 ТВт/см²

Следует отметить, что в области максимума (350–550 фс) и на хвосте длинных импульсов ($\tau \geq 1500$ фс) у модели сохраняется систематическая невязка. Отклонение в области максимума может быть связано с границами применимости самой теории z-сканирования с закрытой апертурой, поскольку использованные в настоящей работе для определения n_2 аналитические выражения основаны на приближении возмущений второго порядка [99], точность которого ограничена в области больших нелинейных набегов фазы, а интервал 350 – 550 фс как раз соответствует минимуму P_{cr}, и в области наиболее сильного нелинейного отклика значение n_2, получаемое аппроксимацией кривых с закрытой апертурой, оказывается заниженным при сильной самофокусировке. Измеренные значения n_2 вблизи области максимума были скорректированы на 25–35 %, и численные результаты показывают, что после введения такой поправки модель хорошо согласуется с измеренными ΔT_{OA} во всей области максимума, однако вследствие отсутствия независимой проверки теории с закрытой апертурой более высокого порядка эта поправка не включена в модель и оставлена для дальнейшей работы. Причина

невязки на хвосте длинных импульсов до конца не ясна, введение квадратичного (Auger-типа) члена рекомбинации носителей было проверено и не позволило заметно уменьшить эту невязку, что показывает, что простой механизм рекомбинации, зависящий от плотности, не является её основной причиной. Кроме того, был проверен возможный вклад термооптического эффекта, поскольку при больших длительностях непрерывное многофотонное поглощение и поглощение свободными носителями вызывают локальный нагрев в области фокуса, который через термооптический коэффициент ПММА $dn/dT = -1{,}3\times10^{-4}$ K^{-1} (измеренное значение в диапазоне от −20 до 90 °C [93]) даёт дополнительную поправку к показателю преломления. Численная проверка с использованием двухступенчатой модели передачи энергии от электронов к фононам показывает, что этот механизм позволяет снизить расчётное значение при 2500 фс с 0,136 примерно до 0,11, что ближе к измеренному 0,08, однако этот эффект понижает ΔT_{OA} во всём диапазоне длительностей, и при его введении по отдельности (без наложения описанной выше поправки к n_2 в области максимума) отклонение от измеренных данных в интервале 250–1000 фс, напротив, возрастает, что ухудшает согласие в целом. Это показывает, что термооптический эффект может быть одной из причин невязки на хвосте длинных импульсов, но сам по себе её не объясняет, и, как и поправка к n_2 в области максимума, этот механизм не включён в окончательную модель настоящей диссертации, а выяснение его конкретной природы оставлено для дальнейших исследований.

Кроме того, анализ спектров излучения, прошедшего через образцы, показывает, что вследствие того, что толщина образца меньше длины Рэлея, связанное с самофокусировкой уширение с красным смещением не наблюдается. В спектрах прошедшего излучения для импульсов длительностью 500 и 1000 фс на 515 нм присутствует слабая асимметрия с синим смещением, что указывает на некоторое образование плазмы в фокальной области при этих условиях и согласуется с результатом раздела 3.1.2, где максимум поглощения приходится на область вблизи 500 фс.

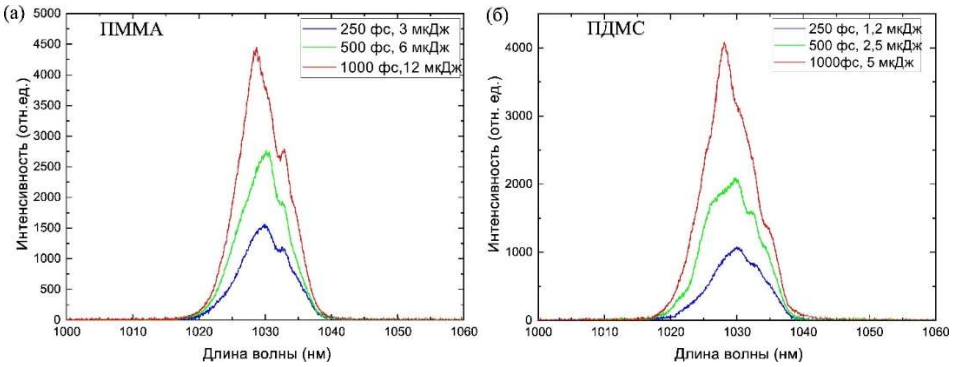


Рисунок 3.15 – Спектры прошедших через образцы ПММА (а) и ПДМС (б) импульсов с длиной волны 1030 нм с различной длительностью.

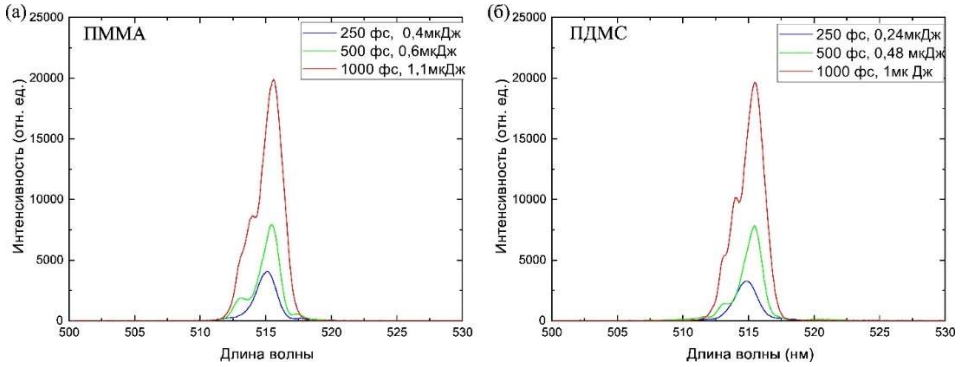


Рисунок 3.16 – Спектры прошедших через образцы ПММА (а) и ПДМС (б) импульсов с длиной волны 515 нм с различной длительностью.

Таким образом, при фиксированной интенсивности эффективные коэффициенты нелинейного поглощения ПММА и ПДМС изменяются с длительностью импульса немонотонно. Возрастание в области коротких импульсов, максимум или плато в промежуточной области и спад с последующим насыщением в области длинных импульсов обусловлены сменой доминирующего механизма ионизации с многофотонной на лавинную и совместно модулируются релаксацией носителей и эффектом плазменного экранирования.

3.2 Модификация показателя преломления ПММА и ПДМС УКИ видимого и ближнего ИК диапазона

В настоящем разделе исследуется наведённое фемтосекундным лазерным излучением изменение показателя преломления ПММА и ПДМС на длинах волн 1030 нм и 515 нм в диапазоне длительностей 250-2500 фс, основное внимание уделено влиянию длительности импульса на величину и знак наведённого изменения показателя преломления Δn, и на этой основе установлена закономерность, согласно которой порог смены знака Δn определяется совместно длительностью импульса и длиной волны. В предыдущем разделе при тех же материалах, длинах волн и длительностях импульса была определена закономерность эволюции нелинейного поглощения с длительностью импульса и её связь с конкуренцией многофотонной и лавинной ионизации. Настоящий раздел продолжает эту логику и связывает указанную конкуренцию с фазовыми характеристиками модифицированных областей и изменением их химической структуры, объединяя механизмы поглощения, модификацию показателя преломления и оценку возможности практического применения в единую схему анализа.

3.2.1 Запись массивов модифицированных линий

Массивы модифицированных линий в объёме ПММА и ПДМС записывались на трёхкоординатной подвижной платформе при условиях фокусировки, описанных в экспериментальной части раздела 2.3.2. Образец сканировался в плоскости, перпендикулярной направлению пучка, со скоростью v_x = 500 мкм/с при частоте следования импульсов 100 Гц,

вследствие чего расстояние между точками воздействия соседних импульсов составляло около 5 мкм. Каждая линия записывалась при фиксированной энергии импульса E_0 (0,1–6мкДж) и состояла из ряда слабо перекрывающихся отдельных точек, что обеспечивало формирование непрерывного и однородного модифицированного трека (Рисунок 3.19 (а)). Для длины волны 1030 нм набор длительностей составлял τ = 250, 500, 750, 1000, 2500 фс, для 515 нм τ = 250, 500, 750, 1000, 2000 фс. При одной и той же длительности последовательно в порядке возрастания энергии записывалась серия линий с различными E_0, что позволяло определить эволюцию результата модификации с энергией при данной длительности. Диапазон выбора энергии E_0 для каждой длительности охватывал область от появления различимых следов модификации до оптическог пробоя, характеризующегося резким ростом рассеяния и резким падением пропускания. Поэтому интервал сканирования по энергии, соответствующий каждой длительности, сам по себе является прямой мерой технологического окна управляемой прозрачной модификации при этой длительности.

На Рисунке 3.17 и на Рисунке 3.18 показано, что при записи импульсами с длиной волны 1030 нм и длительностью τ = 250 фс устойчивая модификация с образованием оптически прозрачных линий достигается в широком диапазоне энергий, в ПММА примерно при $E_0 \approx$ 0,4–1,9 мкДж, в ПДМС примерно при $E_0 \approx$ 0,8–3 мкДж. С увеличением τ рабочее энергетическое окно заметно сужается, и оптический пробой возникает уже при меньших E_0. Для ПДМС при $\tau \geq$ 1000 фс все записанные линии обнаруживают признаки пробоя, и устойчивая прозрачная модификация более не достигается. Запись массивов модифицированных линий на длине волны 515 нм проводилась аналогичным образом (Рисунок 3.20)

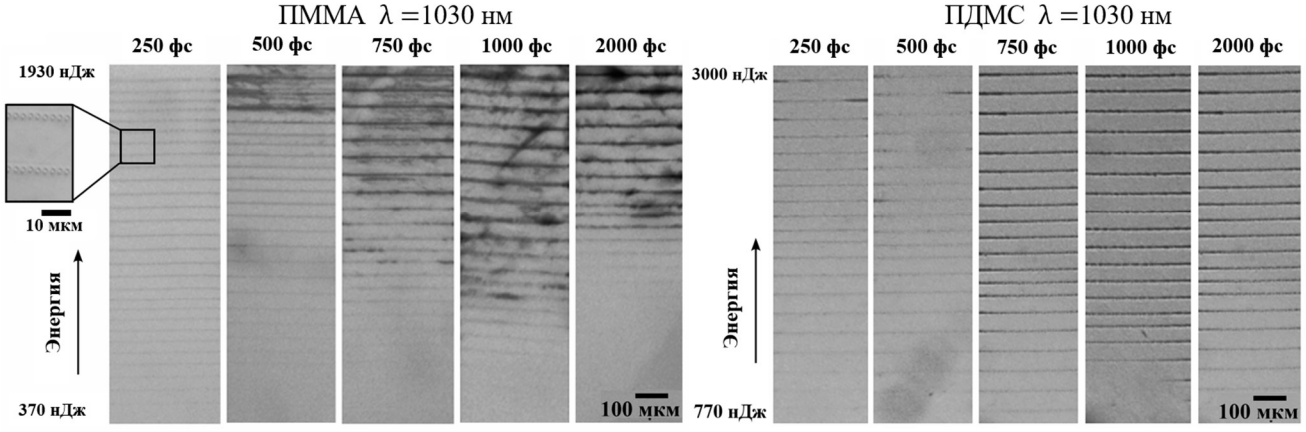


Рисунок 3.17 – Оптические изображения модифицированных областей (линий) в ПММА (а) и ПДМС (б), записанных лазерными импульсами с длительностями 250–2500 фс с длиной волны 1030 нм с различной энергией (направление возрастания указано стрелкой)

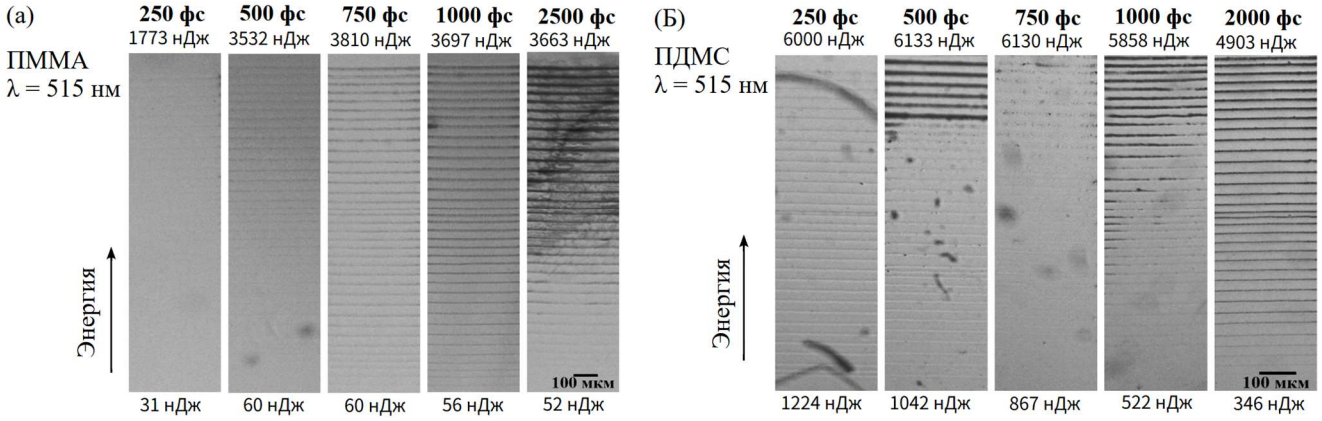


Рисунок 3.18 – Оптические изображения модифицированных областей (линий) в ПММА (а) и ПДМС (б), записанных лазерными импульсами с длительностями 250–2500 фс с длиной волны 515 нм с различной энергией (направление возрастания указано стрелкой)

3.2.2 Фазовые характеристики модифицированных областей

Распределение фазы в модифицированных областях получено с помощью установки ЦГМ, описанной в разделе 2.4.1 (Рисунок 2.8). Для каждой зарегистрированной интерферограммы (Рисунок 3.19 (а)), последовательно выполнялись фильтрация в пространственно-частотной области и цифровая перефокусировка методом углового спектра, после чего из восстановленной фазовой карты вычиталась фазовая карта немодифицированной области образца на той же глубине (Рисунок 3.19 (б)) для компенсации остаточных аберраций самой оптической системы [108, 109].

Для каждой записанной линии величина изменения фазы $\Delta\varphi$ определялась как среднее значений экстремумов распределения фазы в нескольких поперечных сечениях вдоль линии, причём такой экстремум обычно соответствует центру поперечного распределения фазы. Величина $\Delta\varphi$ отражает пиковое значение поперечного распределения фазы в модифицированной области и одновременно за счёт усреднения вдоль линии устраняет неизбежные случайные флуктуации при записи отдельных точек, представляя общий уровень результата модификации при данных длительности и энергии. Наведённое лазером изменение показателя преломления в ПММА и ПДМС завершается не в момент записи, а продолжает нарастать в течение примерно двух последующих недель и затем стабилизируется, этот процесс накопления и старения согласуется с наблюдениями более ранней работы [110]. Поэтому для обеспечения сопоставимости измеренных $\Delta\varphi$ при разных длительностях и энергиях все приведённые в настоящем разделе значения $\Delta\varphi$ и рассчитанные по ним Δn получены при измерениях на 21-е сутки после записи.

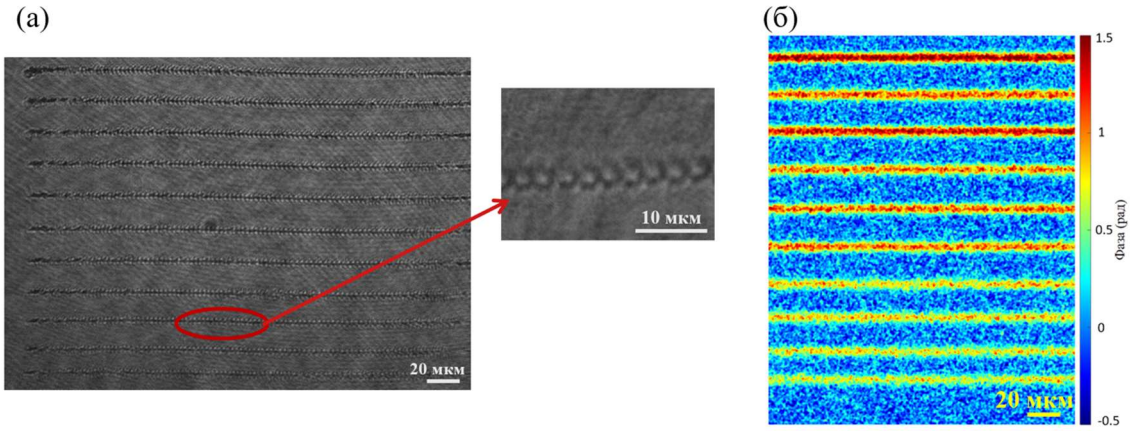


Рисунок 3.19 – Зарегистрированное изображение и рассчитанная фазовая карта

Для длины волны 1030 нм смена знака $\Delta\varphi$ в объёме обоих материалов, ПММА и ПДМС, определяется длительностью импульса. Для ПММА (Рисунок 3.20 (а)) при 250 и 500 фс наведённая фазовая задержка положительна и с ростом энергии увеличивается до $\Delta\varphi \approx +1{,}8$ рад. При длительности 750 фс и более знак меняется на отрицательный, максимальное абсолютное значение не превышает 0,75 рад, при этом рабочий диапазон энергий заметно сужается, и при 1000 и 2500 фс лишь отдельные линии сохраняют оптическую прозрачность. Для ПДМС на той же длине волны (Рисунок 3.20 (б)) положительная фазовая задержка до +1,5 рад наблюдается при $\tau \leq 500$ фс, при $\tau = 750$ фс знак меняется на отрицательный со значением до −0,5 рад, а при $\tau \geq 1000$ фс все записанные линии сопровождаются признаками пробоя, поэтому фазовый сдвиг для них не оценивался.

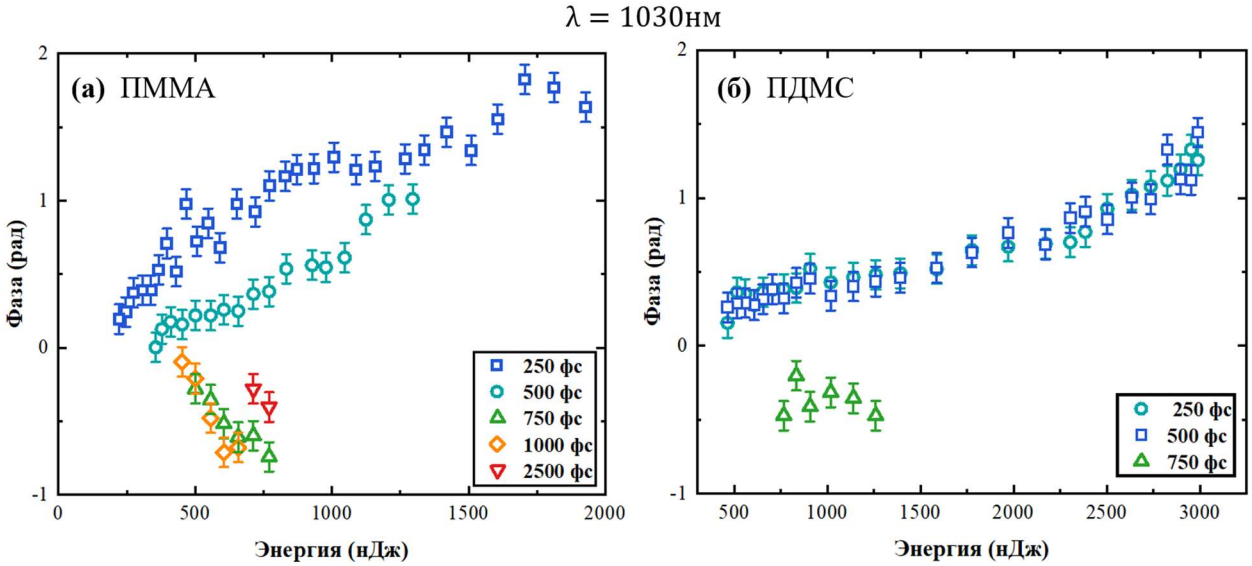


Рисунок 3.20 – Зависимости максимальной фазового сдвига модифицированных областей в а) ПММА и б) ПДМС от энергии лазерных импульсов варьируемой длительности с длиной 1030нм

При переходе к длине волны 515 нм (Рисунок 3.21) общая закономерность сохраняется, однако порог смены знака заметно смещается в сторону больших длительностей. Отрицательное изменение фазы для обоих материалов возникает только при $\tau \geq 2000$ фс, при меньших длительностях, включая $\tau = 1000$ фс, положительная фазовая задержка сохраняется в широком диапазоне энергий, и лишь для ПДМС при $\tau = 1000$ фс этот диапазон несколько сужается.

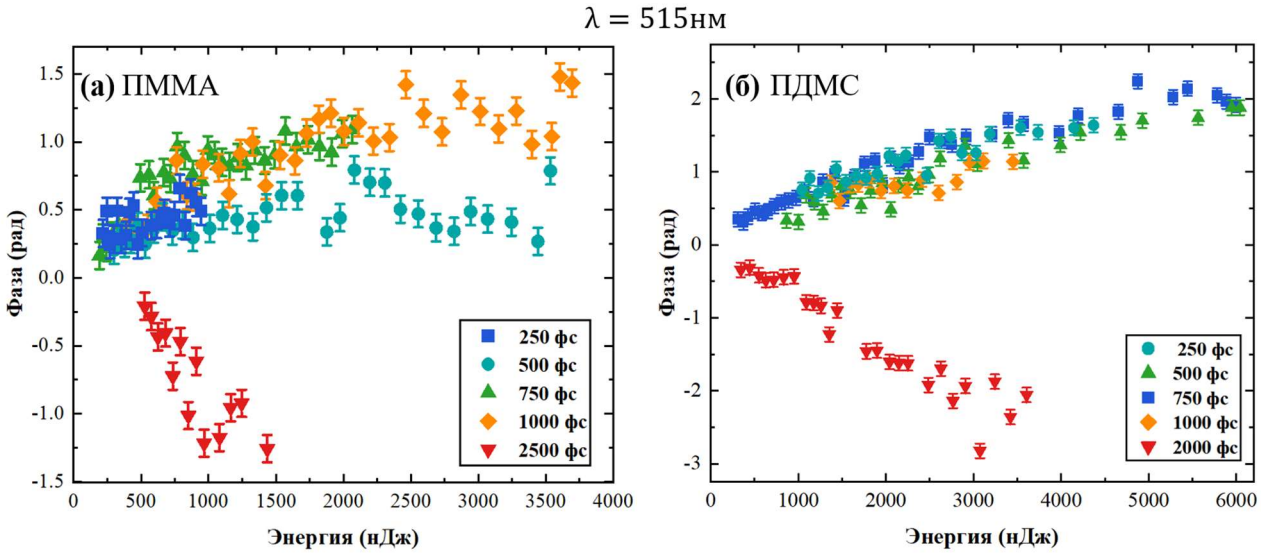


Рисунок 3.21 – Зависимости максимальной фазового сдвига модифицированных областей в а) ПММА и б) ПДМС от энергии лазерных импульсов варьируемой длительности с длиной 515нм

3.2.3 Спектроскопическая характеризация модифицированных областей

Для дальнейшего установления физико-химической природы смены знака $\Delta\varphi$ методом конфокальной сканирующей микроспектроскопии, описанным в разделе 2.4.2, для линий, записанных при различных длительностях и энергиях импульса, выполнено трёхмерное сканирование спектров ФЛ и КРС, а массив спектров КРС методом многомерного разрешения кривых (MCR) разложен на две компоненты, соответствующие исходному немодифицированному и модифицированному материалу, что позволило локализовать области с изменившейся химической структурой и выделить их характеристические полосы (Рисунок 3.24).

Для ПММА длительностям 250-500 фс соответствует интервал с положительным $\Delta\varphi$, и в спектрах КРС модифицированной области появляются три полосы 835, 1405 и 1640 см$^{-1}$ (Рисунок 3.24 (а)), которые относятся к колебаниям групп $=CH_2$ и C=C [111, 112, 113] и являются характеристическими полосами мономера и олигомерных фрагментов. Эта положительная фазовая задержка коррелирует с интенсивностью полос второй компоненты, отвечающей модифицированному материалу, а также со слабым широкополосным сигналом ФЛ с

максимумом вблизи 650 нм, причём этот сигнал ФЛ с ростом энергии от линии к линии заметно усиливается при приближении к оптическому пробою (Рисунок 3.24 (в) [73, 114]). Совокупность этих спектроскопических признаков показывает, что модификация в интервале 250-500 фс обусловлена главным образом фотоиндуцированным разрывом и деполимеризацией карбонильных боковых групп основной цепи полимера под прямым действием многофотонного поглощения, то есть сверхбыстрым фотохимическим процессом, происходящим в пределах времени электрон-фононной релаксации [115, 116], продукты которого сопровождаются перестройкой и сшиванием сегментов цепи, что приводит к увеличению локальной плотности и вносит вклад в положительное Δn [35, 36, 37].

При $\tau \geq 750$ фс Δn становится отрицательным, интенсивность полосы 1640 $см^{-1}$ заметно ослабевает вплоть до практически неразличимой, что показывает, что фотоиндуцированная деполимеризация уже не является доминирующим механизмом на этой стадии. Модификация в этом случае в большей степени проявляется как локальное термическое понижение плотности вследствие нагрева плазмой. При дальнейшем увеличении энергии до значений, близких к порогу оптического пробоя, в материале происходит более глубокое разрушение структуры, и такие области пробоя по своей физической природе уже отличаются от прозрачных модифицированных областей по обе стороны от них, поэтому в технологическом отношении их следует избегать.

Для ПДМС в интервале 250-500 фс наблюдается положительное изменение Δn, при этом в спектрах КРС не обнаруживается заметных изменений характеристических полос, подобных наблюдаемым в ПММА, и не регистрируется надёжно различимого изменения сигнала ФЛ, что показывает, что положительное Δn на этой стадии обусловлено главным образом физической перестройкой и локальным сшиванием полимерных цепей под действием излучения, а не значительным разрывом химических связей, в отличие от механизма фотохимической деполимеризации, наблюдаемого в ПММА. Вблизи 750 фс Δn меняет знак на отрицательный, в спектрах КРС выделяются две компоненты (Рисунок 3.24 (б)) и появляется широкополосная ФЛ, подобная наблюдаемой в ПММА. По сравнению с первой компонентой, отвечающей немодифицированному материалу, во второй компоненте полосы, соответствующие колебаниям групп CH_3 и $Si–CH_3$, заметно ослаблены или исчезают, что указывает на термическую деструкцию метильных боковых групп, тогда как характеристические полосы основной цепи Si-O-Si (488 $см^{-1}$) и Si-C (616, 709 $см^{-1}$) остаются выраженными [117], что свидетельствует о сохранении каркаса основной цепи Si-O в целом. При $\tau \geq 1000$ фс области оптического пробоя обнаруживают такие же особенности спектрального разложения, и записанные линии в основном сопровождаются оптическим пробоем.

На Рисунке 3.22 приведены указанные характерные спектроскопические данные, результаты MCR-разложения спектров КРС и профили интенсивности ФЛ вдоль линии для ПММА при 250 фс (типичный случай положительного Δn) и для ПДМС при 750 фс (типичный случай появления отрицательного Δn). Тенденции изменения спектров при остальных длительностях описаны в тексте выше и не иллюстрируются отдельными рисунками.

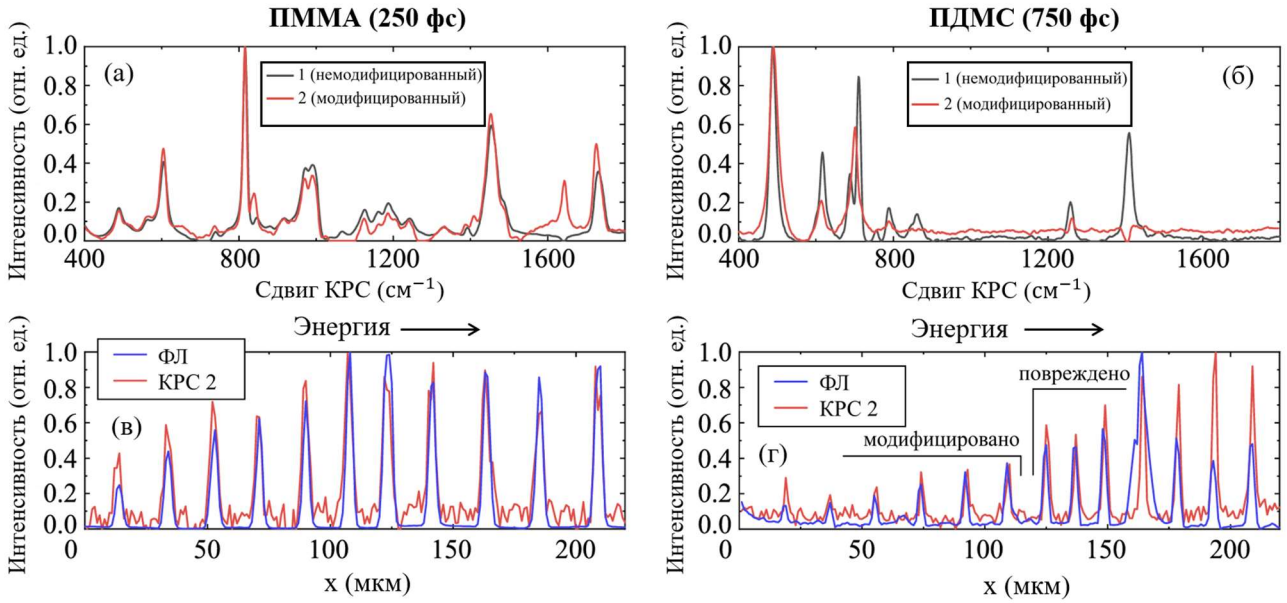


Рисунок 3.22 – Разложение спектров комбинационного рассеяния, измеренных в окрестности модифицированных областей в ПММА (а) и в ПДМС (б), на две компоненты, соответствующие исходному (1) и изменённому (2) материалу. Поперечные профили сигнала ФЛ и компоненты (2) для ПММА (в) и ПДМС (г) с указанием прозрачных линий (модифицированных) и оптического пробоя (повреждённых). Данные приведены для модификации излучением с λ = 1030 нм и τ = 250 фс (ПММА) и 750 фс (ПДМС), направление возрастания энергии импульса для поперечных профилей (в, г) показано стрелкой.

С учётом размеров модифицированных областей, определённых трёхмерным сканированием ФЛ, поперечный размер составляет около 2-10 мкм, продольный вдоль оптической оси около 30–200 мкм, и оба возрастают с увеличением энергии (Рисунок 3.23). Изменение показателя преломления Δn на оси записанной линии оценивается по изменению фазы $\Delta\varphi$ и продольному размеру модифицированной области L,

$$\Delta n = \frac{\Delta\varphi\lambda}{2\pi L} \tag{3.17}$$

где λ = 633 нм - длина волны зондирующего излучения ЦГМ. Строго говоря, выражение (3.10) даёт изменение показателя преломления на зондирующей длине волны 633 нм, которое в предположении пренебрежимо малой дисперсии приближённо представляет Δn на рабочей длине

волны (1030 или 515 нм). Для λ = 1030 нм полученные значения Δn составляют около (3–12)×10⁻⁴ при τ = 250 фс и (2-8)×10⁻⁴ при τ = 500 фс, а при $\tau \geq$ 750 фс переходят в (−10…−2)×10⁻⁴. Для ПДМС при $\tau \leq$ 500 фс Δn составляет около (4–15)×10⁻⁴, а при $\tau \geq$ 750 фс переходит в (−6…−3)×10⁻⁴. Для длины волны 515 нм вследствие относительно меньшего продольного размера модифицированной области количественный расчёт Δn в настоящей работе пока не проводился, однако знак $\Delta\varphi$ и характер его изменения такие же, как при 1030 нм.

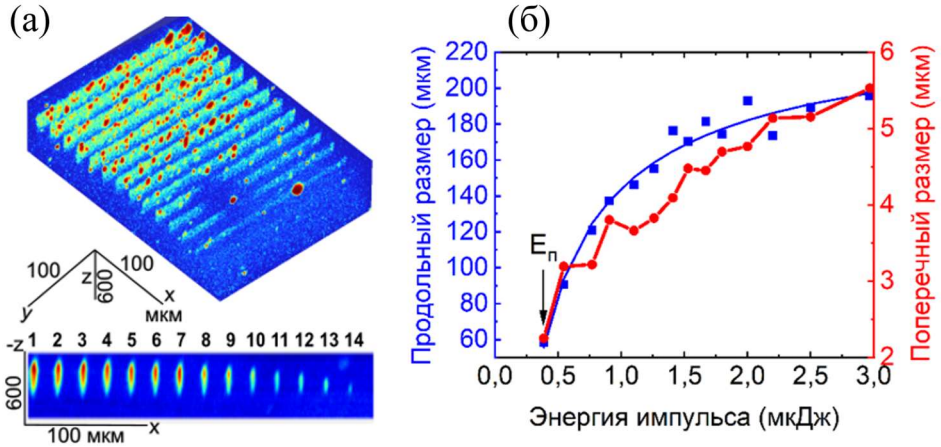


Рисунок 3.23 – Трёхмерное распределение интенсивности ФЛ в модифицированных областях ($\lambda_{возб}$ = 532 нм) и зависимости их поперечного и продольного размеров (полная ширина на половине высоты) от энергии импульса

3.2.4 Механизм смены знака изменения показателя преломления Δn

В разделе 3.1.4 на основе теории Кельдыша (выражение (1.5)) и кинетического уравнения для плотности носителей (выражение (1.8)) эволюция нелинейного поглощения ПММА и ПДМС с длительностью импульса на длинах волн 1030 и 515 нм была обобщена в виде трёх стадий, коротких импульсов с доминированием многофотонной ионизации, промежуточных длительностей с проявлением вклада лавинной ионизации и длинных импульсов с доминированием плазменного экранирования и тепловых эффектов. Для всех использованных в настоящем разделе 3.2 значений τ и соответствующих им пиковых интенсивностей оценённый по выражению (1.5) параметр Кельдыша γ больше единицы, что показывает преобладание многофотонной, а не туннельной ионизации во всём исследованном диапазоне. Смена знака наведённого изменения показателя преломления Δn при записи модификации фемтосекундным лазером в объёме ПММА и ПДМС является прямым проявлением этой конкуренции механизмов в такой конкретной измеряемой величине, как модификация показателя преломления. Следует отметить, что максимум нелинейного поглощения, измеренный методом z–x-сканирования при 515 нм, также приходится на область вблизи 500 фс, однако это измерение требует, чтобы отклик материала оставался практически ненакопительным и не сопровождался постоянными

структурными изменениями, и отражает мгновенную эффективность поглощения одиночного импульса как собственный параметр материала. Смена же знака Δn соответствует конечному структурному состоянию, достигаемому материалом после накопительного облучения при намеренном перекрытии соседних импульсов, и определяется тем, достигает ли накопленный энерговклад порога, при котором доминируют тепловые эффекты. Эти две величины относятся к разным уровням описания, поэтому положения порогов не обязаны совпадать.

Для коротких импульсов (250-500 фс) многофотонное поглощение избирательно возбуждает валентные электроны определённых химических связей полимера, например C–C и C–H, что приводит к их прямому разрыву и образованию свободных радикалов за время, заметно меньшее характерного времени электрон-фононной релаксации (менее 100-200 фс) [115, 116]. Для ПММА этим сверхбыстрым фотохимическим процессом являются деполимеризация и перестройка сегментов цепи, отражённые в спектрах КРС полосой 1640 $см^{-1}$ и другими полосами. Для ПДМС он проявляется главным образом как физическая перестройка сегментов цепи и локальное сшивание. Указанные процессы вместе с последующим сшиванием сегментов и увеличением плотности [32, 111], а также с длительной механической релаксацией, при которой материал после фотоиндуцированного расширения стягивается к центру [35], совместно обеспечивают наблюдаемое на этой стадии положительное Δn. С увеличением τ и переходом к промежуточным и длинным импульсам вклад лавинной ионизации в плотность носителей возрастает и выходит на насыщение, а уже сформированная вблизи фокуса плазма через электрон-фононную релаксацию передаёт энергию полимерной матрице, вызывая локальный нагрев и термически обусловленное разрыхление, эффект которого противоположен фотохимическому уплотнению на стадии коротких импульсов, что в итоге приводит к смене знака Δn на отрицательный. Тем самым наблюдаемые пороги смены знака вблизи 750 фс (1030 нм) и 2000 фс (515 нм) соответствуют тем интервалам длительностей, в которых согласно разделу 3.1.4 механизм ионизации сменяется с многофотонного на лавинно-тепловой.

Смещение порога смены знака с длиной волны связано с различием чувствительности вероятности многофотонной ионизации к интенсивности излучения. При $\gamma \gg 1$ скорость фотоионизации переходит в степенную зависимость от интенсивности $W_{PI} \propto I^{N}$, где N - минимальное число поглощаемых фотонов, необходимое для ионизации. Поскольку значение N, требуемое для достижения ширины запрещённой зоны материала при заданной длине волны, уменьшается с увеличением длины волны, при 1030 нм требуемое N выше, чем при 515 нм (табл. 3-1). Чувствительность вероятности многофотонной ионизации к изменению интенсивности определяется величиной N, и чем больше N, тем быстрее убывает вероятность ионизации при снижении интенсивности. Как видно из Рисунок 3.22, с ростом τ верхняя и нижняя границы

рабочего энергетического окна снижаются, что означает снижение соответствующей пиковой интенсивности с ростом τ. Поскольку при 1030 нм требуемое число фотонов N больше, при снижении интенсивности с ростом τ вероятность многофотонной ионизации при 1030 нм убывает заметно быстрее, чем при 515 нм. Это означает, что многофотонный фотохимический канал, определяющий положительное Δn на стадии коротких импульсов, при 1030 нм с ростом τ быстрее уступает место лавинно-тепловым процессам, тогда как при 515 нм этот канал сохраняется до больших значений τ. Этим объясняется заметное смещение порога смены знака Δn при 515 нм в область $\tau \geq 2000$ фс.

Таким образом, скорость накопления плазменных и тепловых эффектов при 515 нм заметно ниже, чем при 1030 нм, и для достижения уровня энерговклада, необходимого для смены знака Δn, требуется большее τ, что является непосредственной причиной заметного смещения порога смены знака при 515 нм в область $\tau \geq 2000$ фс. Кроме того, коэффициент лавинной ионизации и поглощение свободными носителями в плазме приближённо пропорциональны λ^2 [73], вследствие чего при одинаковой длительности импульса вклад тепловых эффектов при 1030 нм сильнее, чем при 515 нм, что дополнительно усиливает различие порогов смены знака на двух длинах волн.

3.2.5 Оценка возможности практического применения для коррекции оптической силы интраокулярных линз

Полученные выше размеры модифицированных областей, поперечный 2–10 мкм и продольный 30–200 мкм, и величина Δn порядка 10^{-4}–10^{-3} позволяют оценить возможность применения данного метода для коррекции оптической силы ИОЛ. В качестве примера рассмотрена коррекция оптической силы 1 дптр при диаметре рабочей области 6 мм, что является стандартным диаметром оптической зоны серийных ИОЛ (Рисунок 3.26 (а)) [118]. Если идеальный скорректированный волновой фронт представляет собой сферу радиуса R, то относительно нескорректированного плоского волнового фронта разность хода в точке с радиальной координатой r равна стрелке прогиба сферы относительно плоскости,

$$\Delta L = R - R\,cos(arcsin(r/R)) \tag{3.18}$$

где R - радиус кривизны волнового фронта. Разность хода ΔL, необходимая для формирования сферического волнового фронта, связана с изменением фазы $\Delta\varphi$ следующим соотношением,

$$\Delta\varphi = 2\pi\Delta L/\lambda \tag{3.19}$$

Для коррекции оптической силы 1 дптр требуемый радиус кривизны волнового фронта составляет R = 1 м, и при зондирующей длине волны ЦГМ λ = 633 нм рассчитаны распределения

ΔL и $\Delta\varphi$ по радиальной координате r (Рисунок 3.26 (б)). На краю по радиусу максимальная разность хода составляет $\Delta L \approx 4{,}5$ мкм, чему соответствует $\Delta\varphi \approx 45$ рад. Если реализовывать эту разность хода путём однородного изменения показателя преломления материала по всей толщине, то при типичной толщине ИОЛ около 0,5 мм требуемое изменение показателя преломления составляет $\Delta n \approx 1\times10^{-2}$, что на один-два порядка выше измеренных в настоящей работе значений Δn (порядка 10^{-4}–10^{-3}), поэтому коррекция оптической силы за счёт непрерывной модуляции показателя преломления данным методом непосредственно нереализуема.

Для нашего случая практически реализуемым вариантом является фазовый элемент дифракционного типа в виде линзы Френеля. Ограничение $\Delta\varphi$ диапазоном $[-\pi/2, \pi/2]$ рад и свёртка фазы с периодом 2π (Рисунок 3.24 (в)) переводят исходно непрерывно изменяющуюся фазу большого размаха в периодическую структуру локальной фазовой модуляции. Для элемента Френеля диаметром 6 мм с оптической силой 1 дптр необходимое число радиальных зон Френеля составляет около 45 рад/π = 15, а ширина самой внешней зоны составляет около $\Delta r \approx \lambda R/2r \approx$ 100мкм. Полученный в экспериментах настоящей работы поперечный размер модифицированных линий 2-10 мкм заметно меньше минимальной ширины зоны и поэтому не является ограничением по пространственному разрешению, так что запись такого дифракционного фазового элемента данным методом теоретически возможна. Далее, для снижения требуемой глубины фазовой модуляции в отдельной области структуры расчётный диапазон фазы можно ограничить значениями $[-\pi/4, \pi/4]$ рад, при этом минимальная ширина зоны уменьшается примерно до 50 мкм, что по-прежнему больше размеров модифицированных областей, полученных в настоящей работе, и позволяет свести необходимую многослойную запись к однослойной.

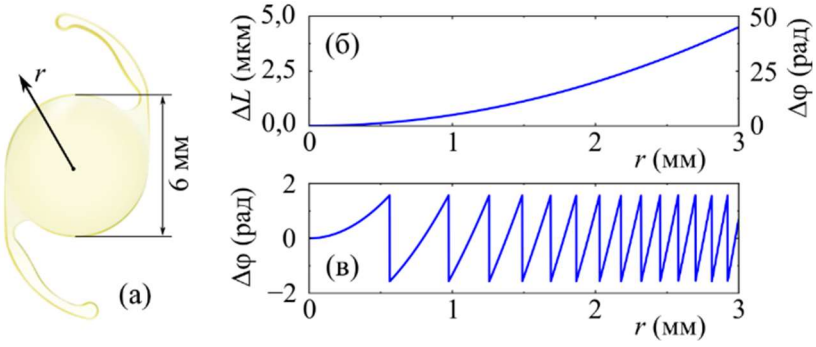


Рисунок 3.24 – Результаты расчетов для записи дифракционно-фазового элемента, корректирующего оптическую силу ИОЛ: а) Внешний вид ИОЛ; б) Требуемая зависимость разности хода ΔL (левая шкала) и фазы $\Delta\varphi$ (правая шкала) от радиальной координаты r для создания оптической силы 1 дптр; в) Фазовый профиль $\Delta\varphi$ дифракционного элемента типа линзы Френеля с оптической силой 1 дптр

Рассчитанные фазово-геометрические соотношения ранее уже использовались для оценки возможности записи дифракционных элементов такого типа в ПММА и в ряде серийных материалов ИОЛ при длине волны 1557 нм и фиксированной длительности 250 фс [119]. Продвижение на этой основе означает, что при записи одного и того же дифракционного фазового элемента можно выбирать как условия записи с положительным Δn, так и условия с отрицательным Δn, что даёт дополнительную степень свободы при проектировании дифракционных фазовых структур. Например, за счёт сочетания областей с положительным и отрицательным Δn можно повысить фазовый контраст либо гибко выбирать технологические параметры исходя из окна прозрачной модификации конкретного материала при различных τ.

Выводы по главе 3

В главе на основе единой экспериментальной методологии, включающей z-x сканирование и цифровую голографическую микроскопию, проведено систематическое исследование нелинейного поглощения, нелинейной рефракции и индуцированного изменения показателя преломления ПММА и ПДМС в диапазоне длительностей импульсов 250-2500 фс при двух длинах волн, 1030 и 515 нм. Полученные результаты получили единое физическое объяснение, и на их основе выполнена оценка возможности практического применения.

Применение схемы z-x сканирования, в которой каждый импульс воздействует на необлучённую область образца, позволило исключить искажения кривых пропускания, связанные с накоплением повреждений при традиционном z-сканировании, и определить порядки и коэффициенты многофотонного поглощения обоих материалов в одинаковых экспериментальных условиях. На длине волны 1030 нм ПММА в диапазоне $I_0 < 0{,}65$ ТВт/см² демонстрирует четырёхфотонное поглощение с коэффициентом $\beta_4 = 35 \pm 5$ см⁵/ТВт³. ПДМС при $I_0 \leq 0{,}27$ ТВт/см² демонстрирует пятифотонное поглощение с $\beta_5 = 750 \pm 90$ см⁷/ТВт⁴. На длине волны 515 нм механизмами являются двухфотонное поглощение для ПММА ($\beta_2 = 7{,}2$ см/ТВт) и трёхфотонное для ПДМС ($\beta_3 = 80 \pm 7$ см³/ТВт²). В рамках одной экспериментальной системы достигнуто полное покрытие порядков многофотонного поглощения $N = 2$–5, что создаёт систематическую основу для изучения влияния порядка N на зависимость нелинейного поглощения от длительности импульса. При превышении указанных диапазонов интенсивностей экспериментальное снижение пропускания оказывается более сильным, чем предсказывает модель одного N-фотонного поглощения; это отклонение связано с дополнительным поглощением на плотной плазме, формируемой свободными электронами в фокальной области.

При фиксированной пиковой интенсивности и изменении длительности импульса обнаружено немонотонное поведение эффективного нелинейного поглощения для обоих материалов на обеих длинах волн, а именно рост в области коротких импульсов, формирование

максимума или плато в промежуточной области (350-550 фс), спад и насыщение в области длинных импульсов. Эта закономерность не зависит от порядка поглощения и длины волны, что указывает на наличие общего физического механизма. Аналогичный немонотонный характер обнаружен для ΔT_{P-V}, измеренного в схеме с закрытой апертурой. На основе этих данных определён нелинейный показатель преломления: при 1030 нм и 250 фс $n_2 = (7{,}6 \pm 0{,}4)\times10^{-4}$ см²/ТВт, который достигает максимума в интервале 350–500 фс, тогда как критическая мощность самофокусировки P_{cr} достигает минимума в том же интервале. Нелинейный сдвиг фокуса, рассчитанный по измеренным n_2 и P_{cr}, согласуется с положением модифицированных областей, определённым методом трёхмерной ФЛ-визуализации (максимальное смещение около 150 мкм), что подтверждает корректность аппроксимации кривых с закрытой апертурой.

На основе оценок параметра Келдыша и кинетического уравнения для плотности носителей немонотонное поведение обобщено в виде трёх стадий, зависящих от длительности импульса. При коротких импульсах доминирует многофотонная ионизация, в промежуточной области вклад лавинного члена становится сравнимым с многофотонным и их совместное действие приводит к максимуму, в области длинных импульсов спад и насыщение обусловлены плазменным экранированием, подавлением многофотонной ионизации и рекомбинацией носителей. Построенная пространственно-временная численная модель правильно воспроизводит положение максимума нелинейного поглощения (вблизи 450 фс) при 1030 нм для ПММА, подтверждая, что конкуренция самофокусировки и динамики носителей является определяющим фактором положения максимума. Систематические невязки модели в области максимума и на длиннопульсном хвосте связаны соответственно с приближением второго порядка теории закрытой апертуры и термооптическим эффектом; их конкретные причины оставлены для дальнейших исследований.

Эксперименты по модификации показывают, что знак индуцированного изменения показателя преломления Δn также определяется длительностью импульса. При 1030 нм и $\tau \leq 500$ фс Δn положительно и составляет 10^{-4}–10^{-3}, при $\tau \geq 750$ фс знак меняется на отрицательный. При 515 нм порог смены знака заметно сдвигается в сторону больших длительностей, до $\tau \geq 2000$ фс. Спектры КРС и фотолюминесценции показывают, что в области положительного Δn в ПММА появляются характеристические полосы мономерных и олигомерных фрагментов (835, 1405, 1640 см$^{-1}$), что свидетельствует о фотоиндуцированном разрыве боковых цепей и деполимеризации под действием многофотонного поглощения с последующей перестройкой и уплотнением сегментов. В ПДМС в этой области преобладают физическая перестройка цепей и локальное сшивание. В области отрицательного Δn полосы деполимеризации исчезают, в ПДМС

происходит термическая деструкция метильных боковых групп при сохранении основной цепи Si-O, а модификация определяется термическим разрыхлением, вызванным нагревом плазмой. Смещение порога смены знака в сторону больших длительностей при 515 нм обусловлено более сильной зависимостью вероятности многофотонной ионизации от интенсивности при большем числе необходимых фотонов, а также пропорциональностью коэффициента лавинной ионизации и поглощения свободными носителями квадрату длины волны.

На основе полученных размеров модифицированных областей (поперечный 2–10 мкм, продольный 30–200 мкм) и величины Δn выполнена оценка возможности применения данного метода для коррекции оптической силы интраокулярных линз. Для оптической зоны диаметром 6 мм и коррекции 1 дптр требуемое изменение показателя преломления при непрерывной модуляции составляет $\Delta n \approx 1\times10^{-2}$, что на 1-2 порядка превышает измеренные значения, поэтому прямая реализация невозможна. Однако при использовании фазового элемента дифракционного типа, а именно линзы Френеля с фазовой свёрткой, необходимое число зон составляет около 15, а минимальная ширина зоны значительно превышает поперечный размер модифицированных линий, что не накладывает ограничений по пространственному разрешению. Возможность управления знаком Δn предоставляет дополнительную степень свободы при проектировании дифракционных фазовых структур.

На основе полученных результатов могут быть даны следующие практические рекомендации. Для записи областей с положительным изменением показателя преломления в ПММА и ПДМС на 1030 нм рекомендуется использовать длительности импульсов 250–500 фс, что обеспечивает $\Delta n \sim 10^{-4}$–10^{-3} при минимальных оптических потерях. Для получения отрицательного Δn следует переходить к длительностям ≥750 фс (1030 нм) или ≥2000 фс (515 нм). При записи фазовых элементов типа линзы Френеля с апертурой 6 мм и оптической силой 1 дптр поперечный размер модифицированных областей (2–10 мкм) не является ограничивающим фактором.

Глава 4. Резонансный лазерный свеллинг ПММА и ПДМС в среднем инфракрасном диапазоне

4.1 Физические механизмы лазерно-индуцированного свеллинга биосовместимых полимеров

В настоящем разделе с использованием установки для in situ интерферометрических измерений методом ЦГМ и метода разложения фазового профиля, описанных во второй главе, проведён сравнительный анализ отклика биосовместимых полимеров ПММА, ПДМС и гидрофобного акрилового ИОЛ при одинаковых условиях лазерного облучения. С привлечением оценки температурного поля установлена связь между условиями начала свеллинга и температурой стеклования материала T_g. С помощью времяразрешённых измерений фазового профиля в процессе лазерного воздействия обратимый термооптический эффект и процесс необратимой деформации разделены по времени. Одновременно оценено влияние расстройки длины волны лазерного излучения относительно пика поглощения ПММА на глубину проникновения, объём размягчённой области и диапазон параметров управляемого свеллинга.

4.1.1 Свеллинг ПММА в сравнении с ПДМС и гидрофобным акрилом

Для выяснения того, как явление лазерного свеллинга проявляется в различных биосовместимых полимерах в режиме резонансного поглощения в среднем ИК диапазоне (3-4 мкм), в настоящем разделе при одинаковых экспериментальных условиях (λ = 3,23 мкм, τ = 150 фс, 10 кГц) проведено сравнительное исследование пластин нелегированного ПММА, листового эластомера ПДМС и трёх серийных ИОЛ. Этими тремя серийными ИОЛ являются Hanita (модель OPAB-130, материал ПММА, с УФ фильтром), Alcon (модель SA60AT, гидрофобный сополимер акрилата и метакрилата AcrySof) и Clareon (модель CNA0T0, гидрофобный сополимер акрилата и метакрилата, с УФ и синим фильтром). В эксперименте использовался интерферометр общего хода типа Майкельсона, описанный во второй главе. Изменение фазы образца регистрировалось в реальном времени в процессе лазерного облучения с частотой 30 кадров в секунду.

На Рисунке 4.1 приведены поперечные фазовые профили, зарегистрированные для пластины ПММА и ИОЛ Hanita при различной мощности P_L = 1–10 мВт через 5 с после выключения лазера. К этому моменту быстро релаксирующая обратимая термооптическая составляющая фазового отклика практически исчезает, поэтому сохраняющийся фазовый сдвиг характеризует преимущественно необратимую модификацию материала. Согласно виду фазовых кривых для ПММА (Рисунок 4.1 (а)), при меньшей мощности $P_L \leq$ 2,9 мВт после выключения лазера фаза возвращается к исходному уровню, присутствует только обратимое изменение

объёмного показателя преломления, что указывает на отсутствие постоянных структурных изменений материала. При увеличении мощности до $P_L \approx 2{,}9$ мВт появляется отрицательный постоянный фазовый сдвиг менее 0,5 рад, однако выпуклый рельеф на поверхности не наблюдается. При дальнейшем увеличении мощности до $P_L \geq 3{,}4$ мВт фазовая кривая приобретает выраженный положительный выпуклый вид, амплитуда которого монотонно возрастает с мощностью, что указывает на начало формирования и постепенный рост поверхностной структуры свеллинга. При более высокой мощности $P_L > 6$ мВт на образце появляются непрозрачные области повреждения, и ЦГМ не позволяет получить пригодный фазовый сигнал.

ИОЛ Hanita (на основе ПММА) демонстрирует сходную последовательность отклика (Рисунок 4.1 (б)), пороговая мощность начала свеллинга несколько выше ($P_L = 3{,}8$ мВт), при $P_L \geq 4{,}9$ мВт раньше появляется центральный провал и происходит переход к режиму абляции. На пластине ПММА центральный провал до наступления повреждения не наблюдался, поэтому достижимые на ИОЛ высота выпуклости и максимальное изменение фазы ограничены. Пороговые мощности возникавнения свеллинга для двух образцов близки ($P_L = 3{,}4$-$3{,}8$ мВт), пороговые мощности повреждения с потерей прозрачности также близки ($P_L = 6{,}9$-$7{,}4$ мВт), и это различие может быть связано с изменением расфокусировки вследствие разного способа установки образцов, из-за чего действительный размер лазерного пятна на поверхности ИОЛ несколько увеличивается, что изменяет плотность энергии и распределение области нагрева.

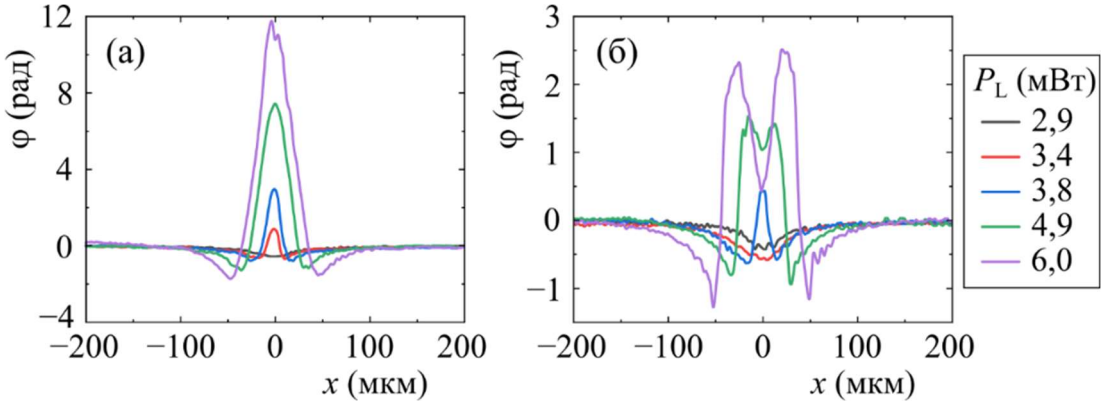


Рисунок 4.1 – Фазовые профили модифицированной области через 5 с после лазерного воздействия при различной мощности излучения P_L: а) ПММА; б) ИОЛ Hanita (HN)

На Рисунке 4.2 представлен отклик ПДМС и гидрофобного акрилового ИОЛ Clareon при тех же экспериментальных условиях (Alcon демонстрирует сходное поведение). В отличие от ПММА, для этих двух материалов в широком диапазоне мощности $P_L = 0{,}4$-$8{,}2$ мВт формирование постоянных выпуклых структур не наблюдается. Их изменение фазы проявляется преимущественно как обратимый отрицательный сдвиг, при включении лазера отрицательная

фаза возрастает, а после выключения возвращается к исходному уровню. Такое поведение характерно для обратимого термооптического изменения показателя преломления, вызванного локальным нагревом материала. Максимальная амплитуда отрицательной фазы для ПДМС достигает -85 рад, для гидрофобного акрилового ИОЛ -50 рад. Только при P_L = 6–6,4 мВт у гидрофобного акрилового ИОЛ после выключения лазера остаётся отрицательная постоянная фаза менее 0,5 рад. При $P_L \geq 6{,}9$ мВт происходит необратимое повреждение, сопровождающееся потерей прозрачности, на рис. 4.2 (б) кривая P_L = 6,9 мВт при $t > 1$ с обнаруживает осцилляции фазы.

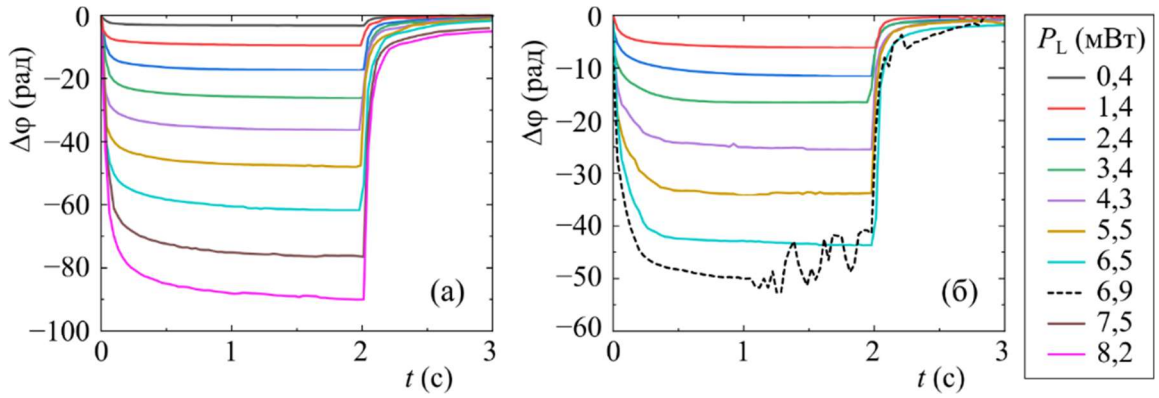


Рисунок 4.2 – Зависимости максимального отрицательного изменения фазы от времени после начала воздействия при различной мощности лазерного излучения: а) ПДМС; б) ИОЛ Clareon (CL)

На Рискунке. 4.3 обобщены зависимости от мощности двух характеристик фазового отклика исследованных образцов, максимального отрицательного фазового сдвига, наблюдаемого во время лазерного воздействия, и остаточного положительного фазового сдвига, регистрируемого через 5 с после выключения лазера. Форма маркеров дополнительно указывает на тип остаточной модификации материала. Из Рисунка 4.3 (а) видно, что для пластины ПММА и ИОЛ Hanita на основе ПММА зависимости максимального отрицательного фазового сдвига от мощности практически совпадают. После появления свеллинга при P_L = 3,4 мВт ивозникает остаточный положительный фазовый сдвиг, связанный с формированием поверхностной выпуклости. С дальнейшим увеличением мощности его величина возрастает заметно быстрее, чем модуль отрицательного фазового сдвига, наблюдаемого во время облучения и связанного преимущественно с обратимым термооптическим откликом нагретого объёма. Для всех исследованных материалов максимальный отрицательный фазовый сдвиг нелинейно увеличивается по модулю с ростом мощности, зависимость близка к квадратичной.

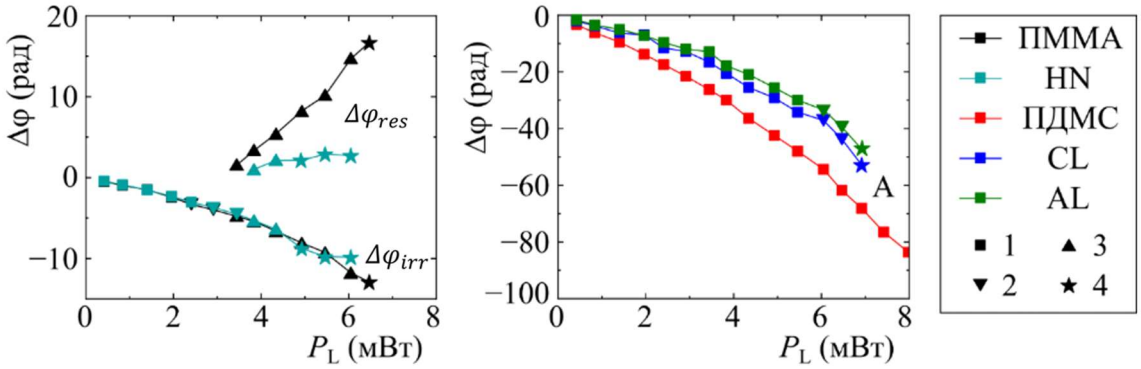


Рисунок 4.3 – Зависимости максимального изменения фазы во время модификации и после нее для различных материалов пластин и ИОЛ. $\Delta\varphi_{irr}$– максимальное отрицательное изменение фазы во время модификации; $\Delta\varphi_{res}$ – максимальное постоянное положительное изменение фазы (через 5 с после лазерного воздействия); 1 – нет постоянной модификации; 2 – отрицательное изменение фазы; 3 – положительное изменение фазы; 4 – переход в режим абляции или повреждение материала

Приведённые результаты показывают, что в использованном в настоящей работе диапазоне параметров резонансного поглощения в среднем ИК диапазоне устойчивая и управляемая запись поверхностных структур свеллинга достигается только для ПММА и ИОЛ на его основе. ПДМС и гидрофобный акрил демонстрируют более сильную обратимую модуляцию объёмного показателя преломления, однако постоянный поверхностный рельеф в них не формируется. Физическая причина этого рассмотрена в следующем разделе в связи с температурой стеклования.

4.1.2 Динамика формирования структур и оценка температурного режима

Результаты предыдущего раздела показывают, что при лазерном воздействии фазовый отклик ПММА содержит как обратимую составляющую, связанную с нагревом материала, так и остаточную составляющую, обусловленную формированием поверхностного рельефа. Для разделения этих вкладов были проанализированы времяразрешённые фазовые профили, зарегистрированные методом in situ ЦГМ. Измеряемый поперечный фазовый профиль в каждый момент времени представлялся в виде суммы двух составляющих. Первая составляющая аппроксимировалась широкой псевдофойгтовской функцией; её экстремальное значение обозначено как *A* (рисунок 4.4в). Эта составляющая соответствует пространственно протяжённому отрицательному фазовому сдвигу, связанному преимущественно с обратимым термооптическим изменением показателя преломления в нагретом объёме материала. Вторая, деформационная, составляющая описывалась разностью двух гауссовых функций (рисунок 4.4г). Её положительный максимум и отрицательный минимум обозначены соответственно как *B* и *C*. Параметры *B* и *C* характеризуют изменение формы поверхности при развитии лазерно-

индуцированного свеллинга.

Лазерное облучение осуществлялось в интервале от $t = 0$ до $t = 2$с. После выключения лазера термооптическая составляющая быстро релаксирует, тогда как деформационная составляющая сохраняется. Поэтому фазовый профиль, зарегистрированный при $t = 2{,}475$с, отражает преимущественно остаточную деформацию поверхности. В дальнейшем обозначения A, B и C используются для соответствующих параметров разложения фазового профиля, определённых выше.

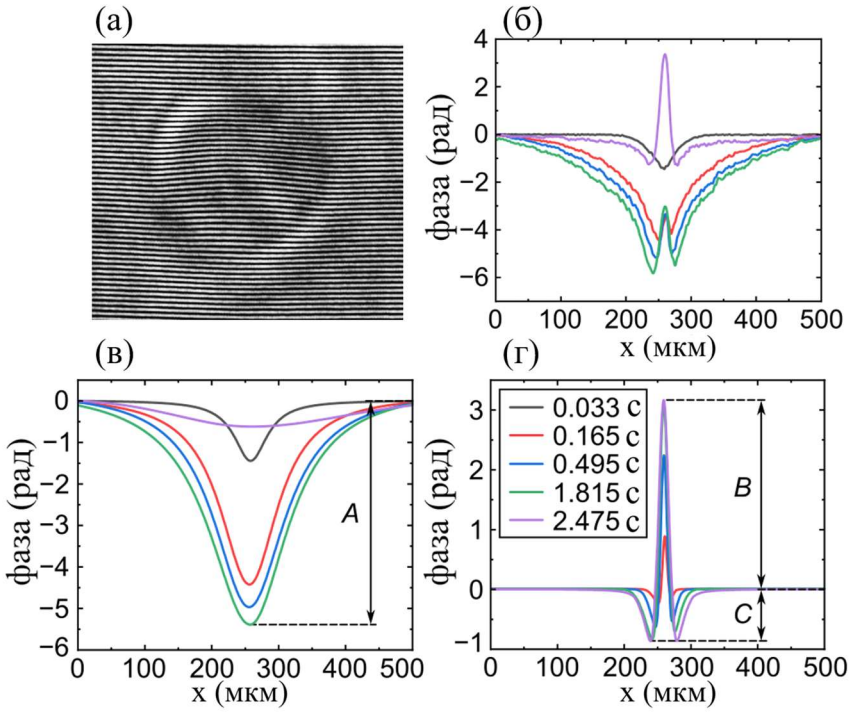


Рисунок 4.4 – Результаты in situ измерений методом ЦГМ во время лазерного воздействия: а) Интерференционное изображение; б) Поперечные фазовые профили модифицированных лазером областей в различные моменты времени после начала (0 с) лазерного воздействия; в) выделенная термооптическая составляющая фазового профиля с параметром A; г) выделенная деформационная составляющая фазового профиля с параметрами B и C.

На Рисунке 4.5 представлены временные зависимости параметров разложения A, B и C, определённых по схеме, показанной на рисунке 4.4, при мощности лазерного излучения P_L = 2, 3,8 и 5 мВт. При P_L = 2 мВт (Рисунок 4.5 (а)) присутствует только параметр A, характеризующий термооптическую составляющую фазового профиля. Величина $|A|$ после включения лазера примерно за 0,1 с быстро возрастает и выходит на плато, а после выключения спадает с сопоставимым характерным временем. При P_L = 3,8 мВт (Рисунок 4.5 (б)) уже происходит свеллинг и появляется постоянная модификация, то есть параметры $|B|$ и $|C|$, нарастание которых заметно медленнее, чем у $|A|$ (около 0,5 с), при этом отношение$|B|/|C|$в процессе

формирования структуры остаётся приблизительно постоянным. При P_L = 5 мВт (Рисунок 4.5 (в)) абсолютные значения параметров $|A|$, $|B|$ и $|C|$ возрастают, нарастание $|B|$ во времени становится более крутым, а $|B|/|C|$ увеличивается по сравнению с P_L = 3,8 мВт, что свидетельствует об изменении формы деформационной составляющей фазового профиля при увеличении мощности лазерного излучения. Формирование положительного максимума B и отрицательного минимума C деформационной составляющей можно объяснить в рамках одного из возможных механизмов, предложенного в работе [125]. Согласно этой модели, при лазерном нагреве приповерхностного слоя на фоне средней температуры, оценка которой приведена ниже, возникает кратковременный скачок температуры, приводящий к генерации волны разгрузки и перемещению размягчённого материала. Если рассматривать размягчённый полимер как почти несжимаемую вязкую жидкость, то увеличение его размера в направлении, перпендикулярном поверхности, должно сопровождаться уменьшением поперечных размеров для сохранения объёма. В результате рядом с выпуклостью формируется канавка, что и отражается в наличии отрицательного минимума C. Образование пузырей в растянутой жидкости, которое могло бы привести к увеличению объёма, в данном случае не происходит, что согласуется с наблюдаемой формой деформационной составляющей фазового профиля.

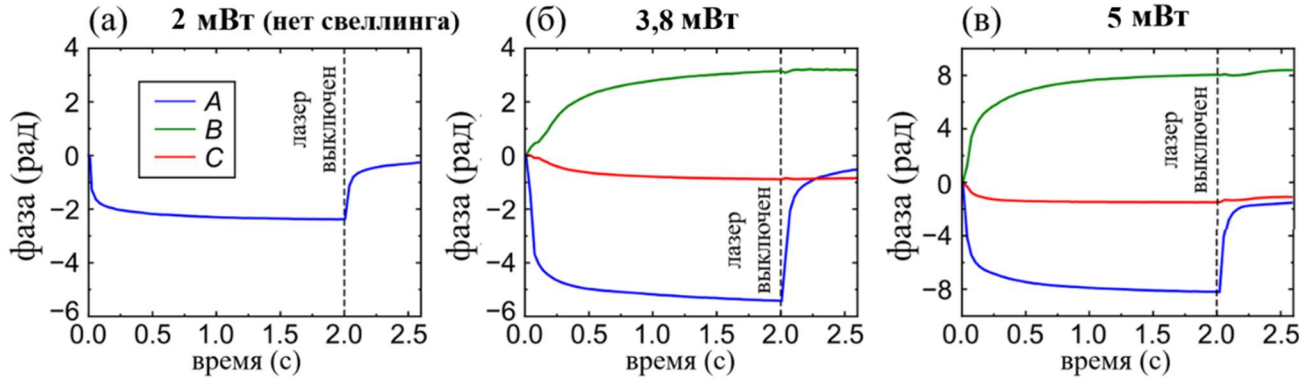


Рисунок 4.5 – Зависимости параметров разложения фазового профиля от времени для различных мощностей лазерного излучения: а) P_L = 2 мВт; б) P_L = 3,8 мВт; в) P_L = 5 мВт

Показанный на Рисунке 4.4 (в) радиус по уровню e^{-1} отрицательного фазового профиля в процессе облучения при t = 2с значительно меньше теоретического радиуса $r =$ 100мкм теплового расплывания, рассчитанного по объёмному коэффициенту температуропроводности материала

$$r_{th} = \sqrt{2D_T t} \approx 670 \text{ мкм}, \quad (4.1)$$

где $D_T = 1{,}11 \times 10^{-7}$ м^2/с - коэффициент температуропроводности ПММА при 23 °C [52, 120]. Действительная область накопления тепла и модификации материала значительно меньше диапазона, ожидаемого при чисто тепловом расплывании, и физическое объяснение этого

различия может быть дано через соотношение между локальным температурным полем, создаваемым лазерным нагревом, и температурой стеклования T_g каждого из материалов. Для оценки распределения температуры в области фокусировки лазерного излучения использована упрощённая модель нагрева среды гауссовым пучком [121]. В стационарном приближении распределение температуры ΔT_{max} может быть представлено в виде

$$\Delta T(x, y, z) = a\, exp[-(x^2 + y^2)/r^2] \,/\, cosh(\, z/b), \tag{4.2}$$

где r и b - характерные размеры по уровню e^{-1} в поперечном и продольном направлениях, из фазовой карты при наблюдении сбоку следует $r \approx 100$ мкм и $b \approx 45$ мкм (Рисунок 4.22). На этой основе максимальное изменение фазы в центре $\Delta\varphi_{max}$ может быть оценено как

$$\Delta\varphi_{max} = \Delta T_{max}(dn/dT)(b\pi^2/\lambda). \tag{4.3}$$

Термооптический коэффициент ПММА в интервале температур $T = -20$-90°C составляет $dn/dT = -1{,}3\times10^{-4}$ 1/°C [37]. Подставляя соответствующее пороговой мощности свеллинга $P_L \approx$ 3,8 мВт экспериментальное значение $\Delta\varphi_{max} \approx$ -5,5 рад при зондирующей длине волны λ = 633 нм, получаем $\Delta T_{max} \approx 85$ °C. Эта температура как раз попадает в интервал температуры стеклования ПММА (T_g = 85–125 °C [122, 123, 124]). Поэтому резкое снижение скорости расширения нагретой области при 0,1–0,15 с (Рисунок 4.5) и сохраняющийся затем её малый размер $r < r_{th}$ связаны с достижением в центре пятна T_g, разворачиванием полимерных цепей и поглощением ими тепла [124], что совпадает с началом свеллинга и вследствие размягчения материала способствует его перераспределению. Производная dn/dT при T > T_g также возрастает, поэтому значительный рост $\Delta\varphi_{max}$ при более высокой мощности лазера обусловлен относительно более медленным ростом ΔT_{max}. Действительный радиус области отрицательного изменения показателя преломления в процессе облучения определяется областью, в которой температура превышает T_g и которая тем самым ограничивает эффективное тепловое расплывание [124], а не только объёмным коэффициентом температуропроводности. Ширина области медленного остывания после окончания лазерного воздействия, уже близкой к комнатной температуре, приближается к r_{th} (t = 2,5 с, Рисунок 4.4 (в)).

Следует подчеркнуть, что полученная величина $\Delta T_{max} \approx 85\ ^\circ$ C представляет собой среднюю температуру в области нагрева. На фоне этой средней температуры во время действия лазерного импульса может возникать кратковременный скачок температуры, который, как отмечалось выше, обеспечивает перемещение вещества за счёт генерации волны разгрузки [125]. Тем не менее такой кратковременный нагрев не приводит к деполимеризации ПММА. Рассчитанная средняя температура в режиме свеллинга существенно ниже температуры

объёмной деполимеризации ПММА ($\approx$ 220 °C [126]), однако эта величина относится к равновесным условиям. При кратковременном повышении температуры необходимо анализировать неравновесные процессы: для деполимеризации требуется время, а также образование радикалов, поскольку деполимеризация является радикальным процессом. Поэтому отсутствие химических изменений по данным спектроскопии КРС согласуется с кратковременным характером лазерного воздействия.

Различие, состоящее в том, что в ПММА формируются постоянные выпуклые структуры, а в ПДМС и гидрофобном акриловом ИОЛ возникают только обратимые изменения, связано прежде всего с различием температур стеклования этих материалов. Для ПММА T_g = 85-125 °C, для гидрофобного акрилового ИОЛ T_g = 10–15 °C [58, 127], для ПДМС T_g ≈ -120 °C [128]. При экспериментальной температуре 20–25 °C последние два материала уже находятся в высокоэластическом состоянии, что одновременно приводит к заметно большему обратимому изменению показателя преломления и к тому, что образующаяся при лазерном нагреве приповерхностная размягчённая область не создаёт резкой границы свойств с окружающей матрицей, вследствие чего тепловое расширение получает возможность разгружаться вглубь. Начало свеллинга в ПММА и закрепление выпуклой структуры на поверхности после остывания можно связать с обратимым переходом нагретого объёма выше T_g при нагреве и снова ниже T_g при остывании, тогда как в двух других материалах такой переход не происходит. ПММА не содержит кристаллической фазы, и температура растворения кристаллов и плавления T_m для него не определена. Величина T_m также может являться одним из ключевых параметров, определяющих, можно ли методом лазерного свеллинга сформировать на поверхности полимера рельефно-фазовые элементы.

4.1.3 Влияние длины волны на эффективность свеллинга

Отстройка длины волны лазерного излучения от полосы резонансного поглощения материала увеличивает глубину проникновения излучения и через изменение размеров нагретой области и достижимой температуры влияет на формирование рельефно-фазовых структур. Для оценки этого фактора при скорости сканирования 300 мкм/с и мощности P_L = 6–20 мВт длина волны изменялась в диапазоне 3–3,7 мкм, и на поверхности ПММА записывались такие же линейные структуры.

Приведённые на Рисунке 4.6 длины волн являются номинальными длинами волн настройки ОПУ, действительное положение пика спектра излучения может от них отличаться. Основная полоса поглощения ПММА (чёрная кривая на Рисунке 4.6) соответствует валентным колебаниям связей C-H, лежит в интервале 3,2-3,5 мкм с пиком поглощения около 3,39 мкм. Данные различных источников о коэффициенте поглощения согласуются по форме спектра, но заметно

различаются по абсолютной величине, пиковый коэффициент поглощения при λ = 3,39 мкм составляет от 2260 см⁻¹ [48, 92] до 760 см⁻¹ [129], вследствие чего оценки глубины проникновения L различаются втрое. В условиях настоящего эксперимента интервалом, в котором спектр лазерного излучения существенно перекрывается с полосой резонансного поглощения и эффективность фототермического преобразования максимальна, является λ = 3234-3415 нм, причём наилучшее перекрытие достигается при λ = 3298 нм. Чтобы при изменении длины волны радиус лазерного пятна на поверхности образца оставался примерно неизменным, использованный в настоящем разделе радиус пятна несколько больше, чем в экспериментах раздела 4.2.1, поэтому значения мощности P_L, соответствующие сменам режимов, в настоящем разделе в целом выше.

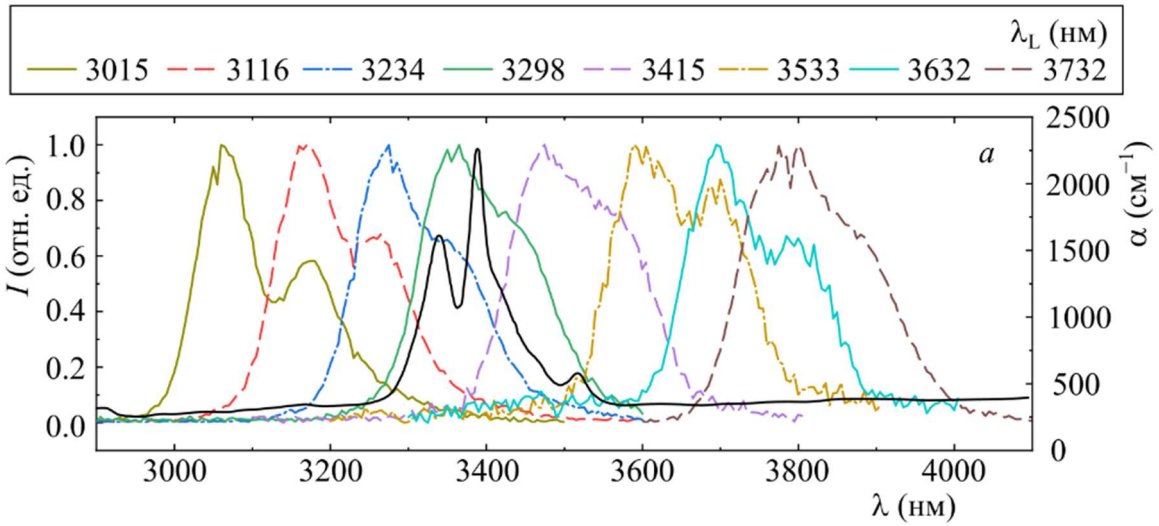


Рисунок 4.6 – Спектры излучения лазера (цветные кривые, λ=3015-3732 нм, левая шкала) и спектр поглощения ПММА (черная кривая, правая шкала, по данным [52, 95, 129])

Для серии экспериментов, проведенных с несколько меньшим размером пятна, на Рисунке 4.7 приведены оптические изображения линий и поперечные сечения фазовых профилей для трёх характерных длин волн. При наибольшем поглощении на 3298 нм (Рисунок 4.7 (а), (г)) уже при P_L = 9,5 мВт возникает структура в форме буквы «М» с провалом в центре и валиками по краям, что указывает на переход в режим абляции, а при увеличении мощности до P_L = 12,3 мВт происходит карбонизация и появляются непрозрачные области. При отстройке от центра полосы поглощения к 3415 нм (Рисунок 4.7 (б), (д)) при P_L = 6,9 мВт модифицированные дорожки сохраняют гауссов профиль, при P_L = 10,3 мВт в центре фазового профиля появляется различимый провал, а при P_L = 12,9 мВт начинают возникать случайно расположенные тёмные пятна. При значительной отстройке от полосы поглощения к 3015 нм (Рисунок 4.7 (в), (е)) режим свеллинга начинается при заметно большей мощности, а выпуклый профиль сохраняется вплоть до P_L = 20 мВт без потемнения.

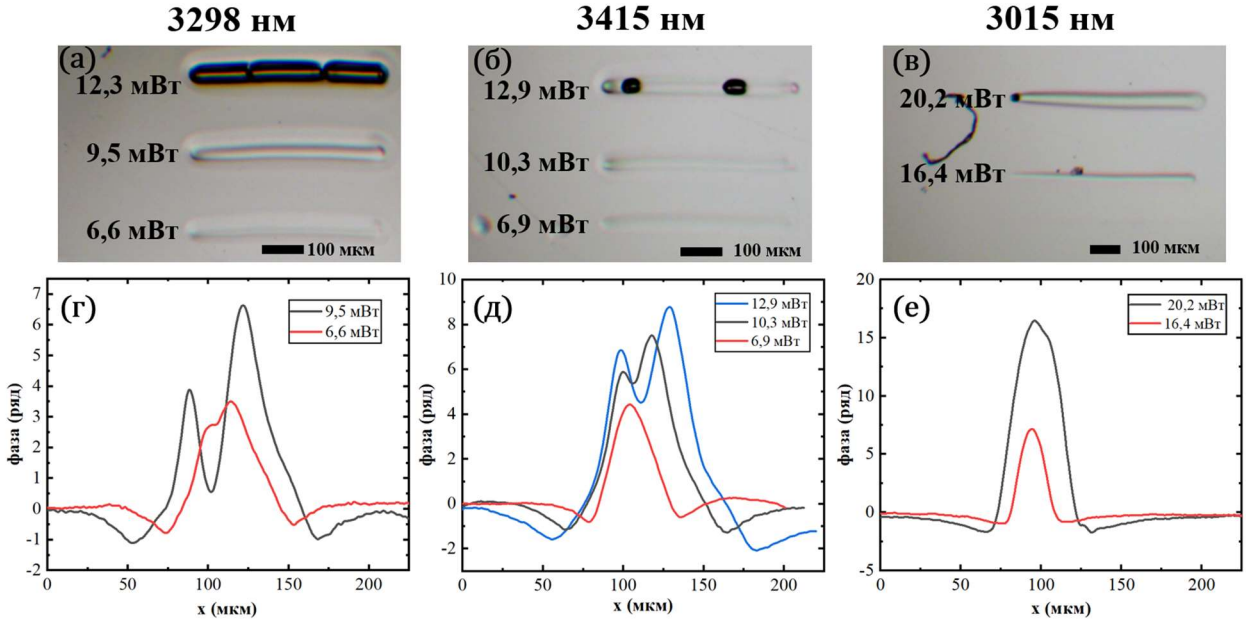


Рисунок 4.7 – Записанные лазером линии на поверхности ПММА: а), б), в) - фрагменты оптических изображений; г), д), е) - поперечные сечения фазовых карт; а), г) λ= 3298 нм; б), д) λ = 3415 нм; в), е) λ= 3015 нм

На Рисунке 4.8 приведена зависимость максимального изменения фазы от длины волны излучение, при этом соединённые одним цветом метки соответствуют одинаковым значениям P_L при разных длинах волн (P_L ≈ 7, 10, 12 и 15 мВт). Для длин волн 3298 и 3415 нм, спектры лазерного излучения существенно перекрываются с полосой резонансного поглощения ПММА, энергия лазерного излучения сильно поглощается в очень тонком приповерхностном слое (усреднённый по λ коэффициент поглощения α > 1300 см$^{-1}$, глубина проникновения L < 8 мкм [16, 50]), и как начало свеллинга, так и переход к абляции с появлением центрального «провала» происходят при меньших P_L (отмечены кружками на Рисунке 4.8). Быстрый рост температуры в центральной области и относительно малый объём нагретого, размягчённого и доступного для перераспределения материала ограничивают дальнейший рост высоты структуры в режиме свеллинга и при дальнейшем повышении мощности создают риск карбонизации. Несмотря на более высокую эффективность фототермического преобразования, рабочее окно параметров записи фазовых элементов при таких длинах волн оказывается более узким, а возможности управления формой поверхностной структуры более ограниченными. При меньшем спектральном перекрытии с полосой поглощения ПММА, например 3116 и 3533 нм, глубина проникновения L увеличивается, распределение температуры становится более плавным, объём размягчённой области возрастает, и удаётся получить выпуклые структуры без провала в центре с увеличенным изменением фазы ($\Delta\varphi_{max}$ > 10 рад), причём при всех значениях мощности до появления центрального провала их ширина W остаётся приблизительно постоянной. Дальнейшее уменьшение коэффициента поглощения α (3632 и 3732 нм) приводит к снижению

максимальной температуры нагрева, и при использованной максимальной мощности P_L = 15 мВт переход в режим свеллинга уже не происходит, формируется только отрицательное постоянное изменение фазы. В итоге принятая в настоящем исследовании лазерного свеллинга длина волны 3234 нм представляет собой компромисс между эффективностью лазерного нагрева и диапазоном регулирования высоты выпуклых структур в режиме управляемого свеллинга, который необходим для записи зонированных фазовых элементов.

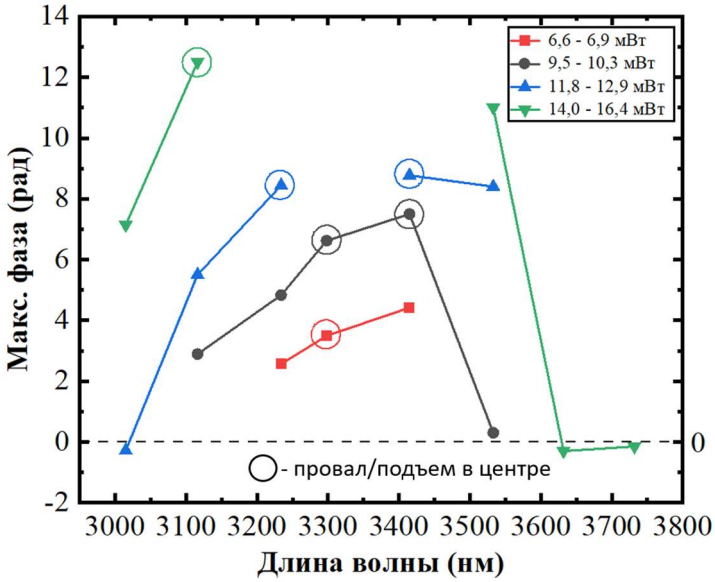


Рисунок 4.8 – Зависимость максимального изменения фазы от длины волны излучения ОПУ в диапазоне 3015-3732 нм при разных значениях мощности.

4.2 Управление геометрией рельефно-фазовых структур и их применение

В настоящем разделе оценивается влияние мощности лазера, скорости сканирования, расфокусировки, числа проходов, направления сканирования и размера пятна на ширину структур и максимальное изменение фазы. На основе измерений распределения показателя преломления в боковой проекции и данных спектроскопии КРС разделяются вклады поверхностной деформации и объёмной модификации в фазовый сдвиг прошедшего излучения.

Кроме того, рассматривается способ формирования структур с плоской вершиной за счёт управления распределением энергии в лазерном пучке, анализируется взаимное влияние соседних дорожек при последовательной построчной записи и демонстрируется формирование синусоидальной фазовой решётки.

4.2.1 Зависимость формы и размеров структур от параметров лазерного воздействия

В настоящем разделе оценивается влияние параметров лазерного воздействия, мощности излучения P_L, скорости сканирования v, числа проходов K, положения фокуса относительно поверхности образца Δz и размера пятна на поверхности, на характеристики модифицированных

областей. Выпуклые структуры записывались на поверхности ПММА сканированием с постоянной скоростью, в качестве основных характеристик использовались максимальное изменение фазы $\Delta\varphi_{max}$ и ширина W, определяемая по поперечному фазовому профилю как его полная ширина на уровне половины максимального фазового сдвига (FWHM).

В данной серии экспериментов длина волны лазера ОПУ специально не настраивалась точно на пик резонансного поглощения ПММА (Рисунок 4.9). При этом усреднённый по спектру коэффициент поглощения составлял α = 900–1100 см$^{-1}$, а глубина оптического проникновения L = 9–11 мкм, что сопоставимо с радиусом сфокусированного на поверхности лазерного пятна $\omega_0 \approx 10$ мкм. В максимуме полосы поглощения коэффициент поглощения достигает 2260 см$^{-1}$, L уменьшается до значений менее 5 мкм. При этом снижается порог абляции и сужается диапазон мощностей, в котором возможно формирование гладких структур, что ограничивает максимально достижимую высоту выпуклого рельефа. Согласно [95], при резонансном воздействии в области λ = 3,42 мкм фемтосекундное импульсное и непрерывное лазерное излучение приводят к сходному характеру модификации ПММА. Авторы связывают это с преобладанием резонансного линейного поглощения и фототермического механизма взаимодействия. Поэтому в настоящей работе в качестве единственного энергетического параметра использована средняя мощность P_L, а влияние частоты следования импульсов и их длительности не анализировалось.

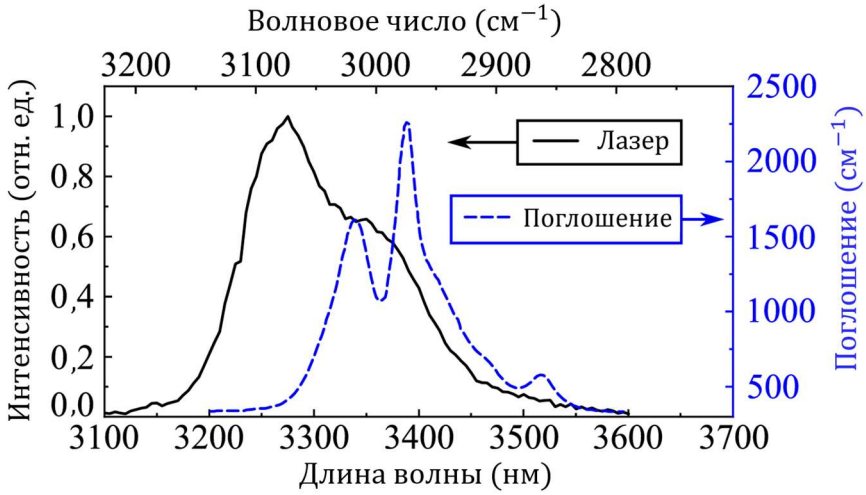


Рисунок 4.9 – Спектр излучения фемтосекундного ИК лазера (черный, левая шкала) и спектр поглощения образца ПММА (из [86, 89], синий, правая шкала)

На Рисунке 4.10 приведены фрагменты оптических изображений (в оттенках серого) и соответствующие фазовые карты (в псевдоцветах, вид сверху) линий, записанных при положении фокуса вблизи поверхности образца, частоте следования импульсов 10 кГц, скорости v = 300 мкм/с и различной мощности P_L. Анализ усреднённых поперечных профилей фазовых

карт (Рисунок 4.11 (а)) и зависимостей максимального изменения фазы $\Delta\varphi_{max}$ и ширины фазового профиля W от мощности P_L (Рисунок 4.11 (б)) позволяет выделить три режима модификации. Режим I представляет собой режим управляемого свеллинга, в котором $\Delta\varphi_{max}$ растёт с P_L примерно линейно, а профиль близок к гауссову. Режим II является переходным, в нём W увеличивается, а $\Delta\varphi_{max}$ изменяется незначительно. В режиме III в центре дорожки появляется провал, что указывает на переход к режиму абляции.

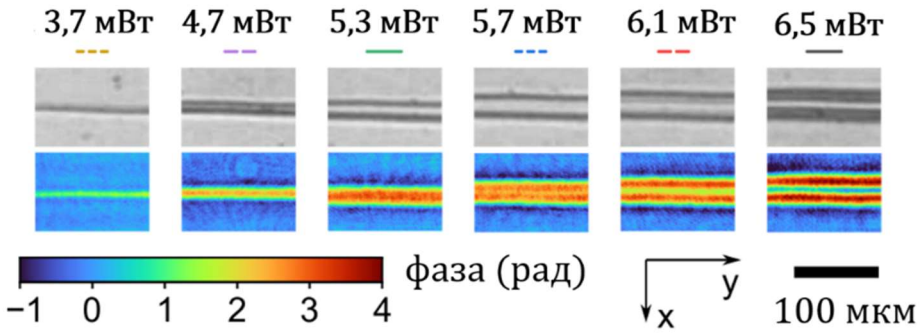


Рисунок 4.10 – Фрагменты оптических изображений (сверху, в оттенках серого) и фазовые карты (внизу, в псевдоцветах) записанных дорожек на поверхности ПММА при различной мощности лазера

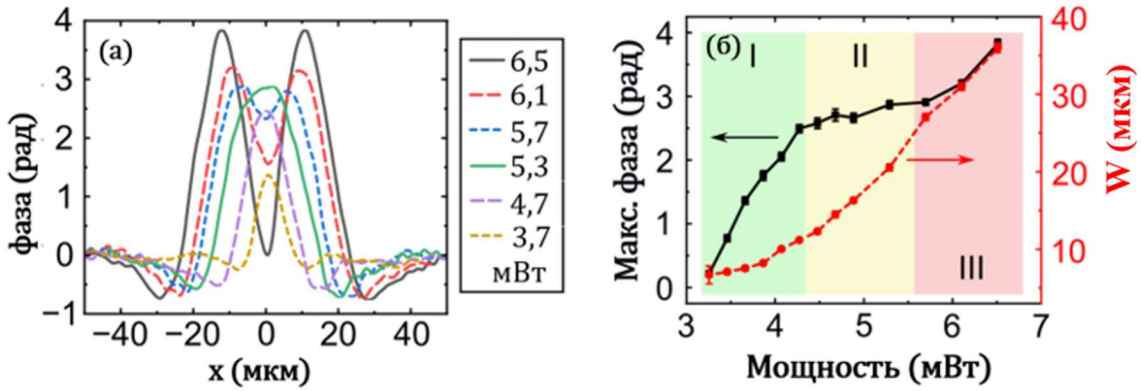


Рисунок 4.11 – Фазовые задержки для модифицированных при различной мощности лазера областей в ПММА: а) Поперечные сечения фазовых карт; б) Зависимости максимального изменения фазы (черный, левая шкала) и ширины фазового профиля W (красный, правая шкала) от мощности с тремя режимами воздействия
(I – свеллинг; II – переходный; III – абляционный)

Смена режимов определяется изменением размеров приповерхностной области размягчения, в которой температура превышает T_g и возрастает эластичность материала. Увеличение поперечного размера и глубины области размягчения меняет баланс между расширением нагретого и размягчённого полимера и его перераспределением под действием сил поверхностного натяжения [48, 51, 92]. В режиме I преобладает расширение, и высота

выпуклости растёт с P_L линейно. В режиме II область размягчения уже значительно расширена в поперечном направлении, и перераспределение материала приводит к тому, что дополнительный объём идёт преимущественно на уширение дорожки, а не на увеличение её высоты, вследствие чего W возрастает, а $\Delta\varphi_{max}$ выходит на насыщение. При дальнейшем увеличении P_L материал в центре начинает испаряться и удаляться с образованием кратера, то есть наступает режим III.

Надёжность использования $\Delta\varphi_{max}$ в качестве характеристики высоты выпуклости установлена сравнением фазовых карт $\Delta\varphi$, измеренных методом ЦГМ, и карт высоты Δh, измеренных 3D профилометром. При пересчёте по соотношению $\Delta\varphi = (2\pi/\lambda)\cdot\Delta h\cdot(n-1)$ (n = 1,489 - показатель преломления немодифицированного ПММА при λ = 633 нм) значения различаются примерно на 10 %, и это различие обусловлено объёмом с отрицательным изменением показателя преломления под выпуклой дорожкой, пространственное распределение которого приведено в разделе 4.2.2. Таким образом, в режиме управляемого свеллинга изменение фазы прошедшего излучения определяется главным образом высотой дорожки и может регулироваться изменением P_L . Влияние остальных параметров лазерного воздействия по изменению далее двумя величинами, $\Delta\varphi_{max}$ и W.

Скорость сканирования определяет время пребывания лазерного излучения в данной точке поверхности t и соответственно влияет на максимальную температуру T_{max} и размеры области размягчения. Приведённые на рис. 4.12 зависимости $\Delta\varphi_{max}$ и W от v = 10–300 мкм/с при мощности 3,7 мВт показывают, что с ростом v время воздействия на определённую область материала сокращается, вкладываемая плотность энергии снижается и высота структуры уменьшается [51]. Это явление непосредственно связано с отношением времени тепловой диффузии ко времени лазерного воздействия [52, 53]. По результатам времяразрешённых измерений установлено, что при t > 0,5 с дальнейший рост деформационной составляющей, связанной со свеллингом, становится незначительным. Для характерного размера области лазерного воздействия этот временной масштаб соответствует скоростям сканирования порядка 40-60 мкм/с. При скоростях сканирования ниже этого диапазона время пребывания лазерного излучения в локальной области превышает характерное время насыщения процесса свеллинга, поэтому дальнейшее снижение v приводит лишь к слабому увеличению $\Delta\varphi_{max}$

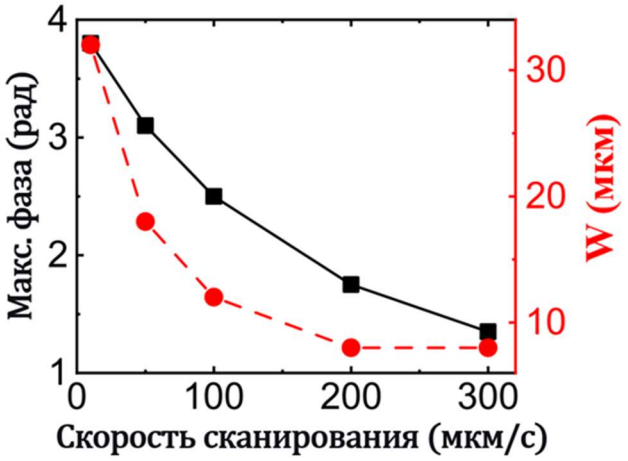


Рисунок 4.12 – Зависимости максимального изменения фазы (черный, левая шкала) и ширины фазового профиля *W* (красный, правая шкала) на поверхности ПММА от скорости сканирования

Увеличение расфокусировки Δz приводит к расширению пятна на поверхности и вследствие снижения плотности энергии и достигаемой температуры в центре области лазерного нагрева уменьшает высоту и ширину получаемых структур. При фиксированной мощности 4,1 мВт и скорости сканирования 300 мкм/с на Рисунке 4.13 и 4.14 приведены соответственно оптические и фазовые изображения линий и поперечные сечения фазовых карт, полученные при Δz в диапазоне от -200 до +200 мкм ($\Delta z > 0$ отвечает положению фокуса внутри образца).

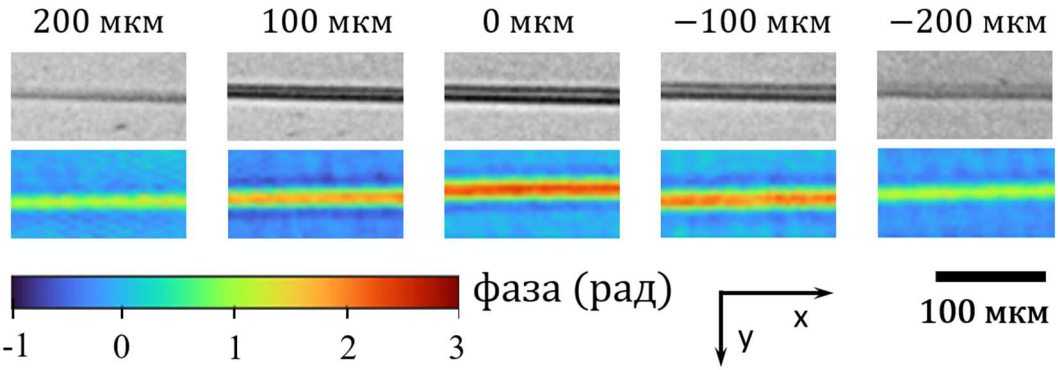


Рисунок 4.13 – Фрагменты оптических изображений (сверху, в оттенках серого) и фазовые карты (снизу, в псевдоцветах) записанных дорожек на поверхности ПММА при различном положении фокуса

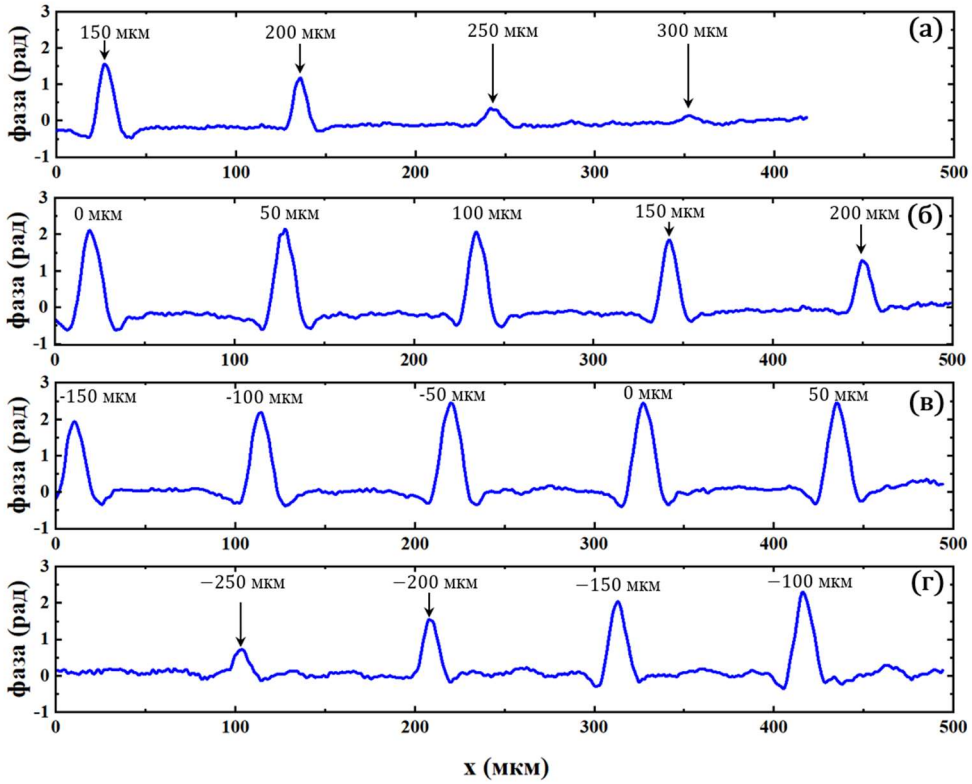


Рисунок 4.14 – Поперечные сечения фазовых карт в зависимости от положения фокуса: а) Δz = 150–300 мкм; б) Δz = 0–200 мкм; в) Δz от −150 до 50 мкм; г) Δz от −250 до −100 мкм

Как видно из Рисунка 4.15, при мощности 4,1 мВт и скорости сканирования 300 мкм/с величины $\Delta\varphi_{max}$ и W распределены квазисимметрично относительно поверхности образца $\Delta z \approx 0$. При положении фокуса вблизи поверхности вносимая фаза достигает максимума около 2,3 рад, а максимальная ширина дорожки составляет около 11 мкм. В диапазоне $\Delta z = \pm 50$ мкм параметры деформации поверхности изменяются менее чем на 5 %, и этот интервал задаёт допуск на продольное смещение образца в процессе записи. Зависимость формы структур от расфокусировки обусловлена изменением распределения энергии лазерного излучения в приповерхностном поглощающем слое ($L \approx 10$ мкм), которое определяется размером пятна на поверхности образца [51].

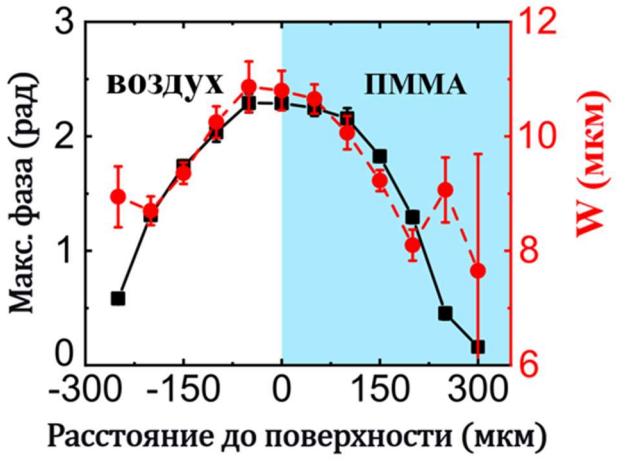


Рисунок 4.15 – Зависимости максимального изменения фазы (черный, левая шкала) и ширины фазового профиля W (красный, правая шкала) от положения фокуса

Повторное сканирование по одной и той же траектории при мощностях 3,3 и 4,1 мВт и скорости сканирования 300 мкм/с позволяет увеличить $\Delta\varphi_{max}$ без заметного увеличения W. На Рисунке 4.16 приведены оптические изображения, фазовые карты линий и их профили, полученные при мощности 3,3 мВт для различного числа проходов (K = 1–20).

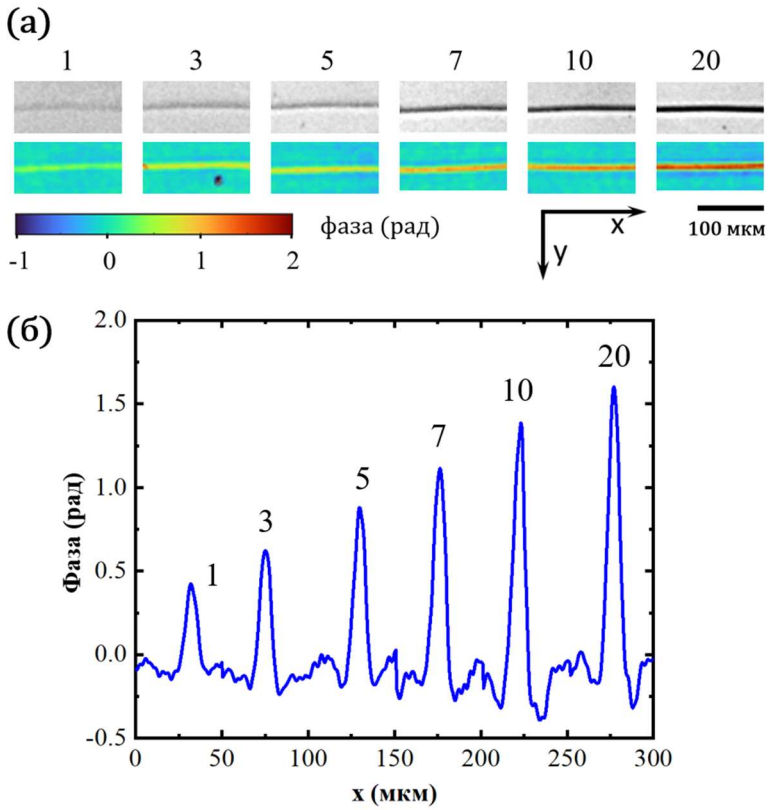


Рисунок 4.16 – Изображения и фазовые профили записанных дорожек на поверхности ПММА при различном количестве проходов и мощности лазера P_L = 3,3 мВт: а) Фрагменты оптических изображений (сверху, в оттенках серого) и фазовые карты (внизу, в псевдоцветах); б) Поперечные сечения

На Рисунке 4.17 приведены зависимости $\Delta\varphi_{max}$ и W от числа проходов K при двух мощностях, 3,3 и 4,1 мВт, обе из которых сначала растут примерно линейно, затем выходят на равновесие, а после определённого числа проходов эффективность вложения энергии снижается. При 3,3 мВт $\Delta\varphi_{max}$ возрастает с 0,46 рад при K = 1 до 1,5 рад при K = 10. Далее рост замедляется и при K = 20 составляет 1,92 рад, тогда как ширина дорожки всё время остаётся в пределах 6,9–7,5 мкм. При более высокой мощности P_L = 4,1 мВт относительный рост $\Delta\varphi_{max}$ с K меньше, значение увеличивается с 2,3 рад при K = 1 до 2,8 рад при K = 4 (прирост 27 %) и до 2,95 рад при K = 7, при этом ширина дорожки возрастает с 9,5 до 11,5 мкм. Заметное снижение эффективности роста $\Delta\varphi_{max}$ с увеличением K показывает, что объём материала, доступный для формирования выпуклости, ограничен размерами области размягчения, и это ограничение при более высокой мощности наступает раньше. Таким образом, число проходов также может служить параметром управления формой дорожки, однако эффективность накопления зависит от остальных параметров, прежде всего от мощности лазера.

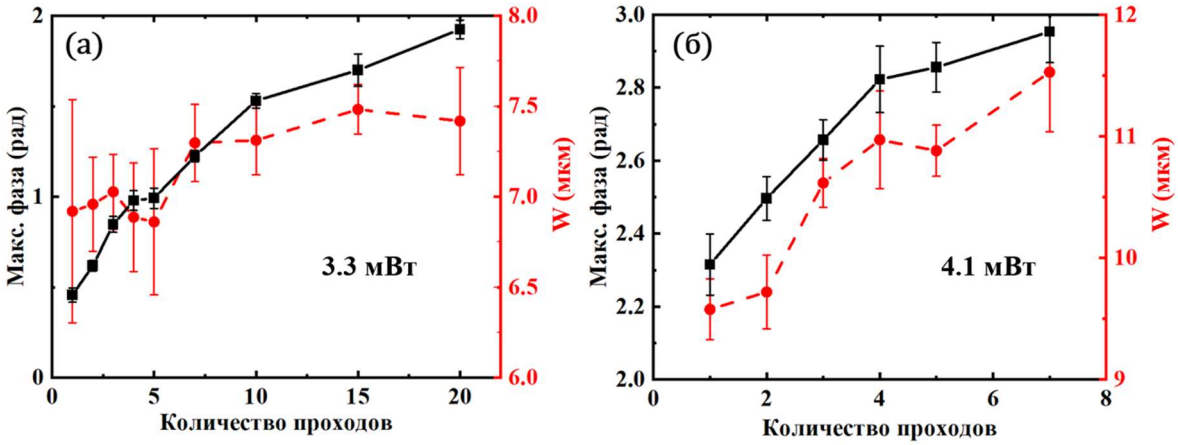


Рисунок 4.17 – Зависимости максимального изменения фазы (черный, левая шкала) и ширины фазового профиля W (красный, правая шкала) от количества проходов: (а) P_L = 3,3 мВт; (б) P_L = 4,1 мВт

Для оценки чувствительности процесса к направлению сканирования и общей воспроизводимости лазерной записи при 4,1 мВт и v = 300 мкм/с дорожки записывались вдоль двух противоположных горизонтальных направлений (обозначены 1 и 2) и двух противоположных вертикальных направлений (обозначены 3 и 4) (Рисунок 4.18 (а)), а по поперечным сечениям фазовых карт (Рисунок 4.18 (б, в)) получены значения $\Delta\varphi_{max}$ и W для каждого направления (Рисунок 4.19). Два маркера для каждого направления на рисунке соответствуют двум экспериментам, проведённым в разные дни, разброс значений получен по 5 записанным дорожкам длиной 10 мм, из которых исключены по 1 мм с каждого конца, где возможна нестабильность из-за включения и выключения лазера и разгона и торможения позиционера.

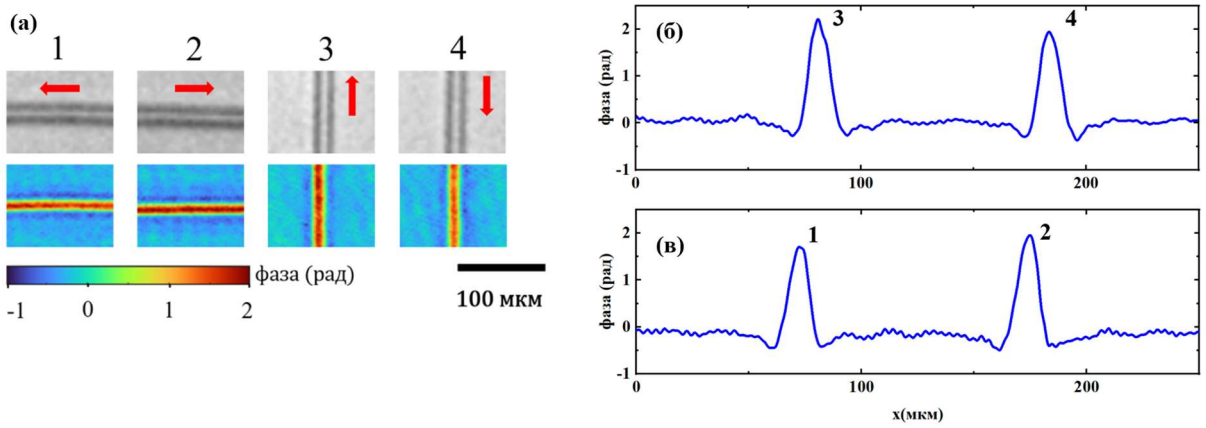


Рисунок 4.18 – Записанные дорожки на поверхности ПММА при различном направлении сканирования: а) Фрагменты оптических изображений (сверху, в оттенках серого) и фазовые карты (внизу, в псевдоцветах). Цифрами 1, 2, 3 и 4 обозначены направления сканирования; б) Поперечные сечения фазовых карт при вертикальном направлении сканирования (3 – вверх, 4 – вниз); в) То же при горизонтальном направлении (1 – налево, 2 – направо)

Из Рисунка 4.19 видно, что максимальные значения фазы сосредоточены в интервале 1,7–2,1 рад, а ширина в интервале 9,2-10,6 мкм, что показывает малое отклонение формы линий по всей их длине и хорошую воспроизводимость повторных экспериментов при наличии некоторой зависимости от направления. Среднее значение ширины структур при вертикальном сканировании (направления 3 и 4) 10,4 мкм несколько выше среднего значения при горизонтальном сканировании (направления 1 и 2) 9,4 мкм. Такая асимметрия, вероятнее всего, вызвана небольшой эллиптичностью или астигматизмом лазерного пучка, которые не были полностью устранены, несмотря на использование апертурной диафрагмы. Кроме того, флуктуации параметров между прямым и обратным ходом вдоль одной оси могут отражать влияние динамических характеристик системы позиционирования, например, действительной скорости сканирования, или отклонения положения образца относительно пучка. Малый разброс параметров линий при равномерном движении подтверждает устойчивость процесса модификации в режиме свеллинга и возможность получения рельефных структур с заданными характеристиками.

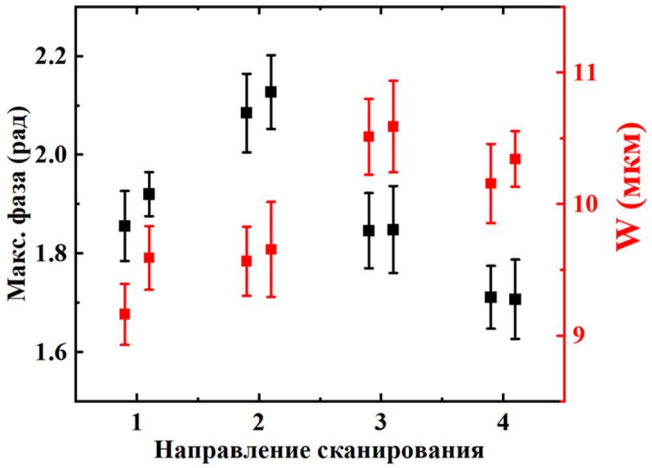


Рисунок 4.19 – Зависимости максимального изменения фазы (черный, левая шкала) и ширины фазового профиля W (красный, правая шкала) от направления сканирования: 1 – горизонтально, налево; 2 – направо; 3 – вертикально, вверх; 4 – вниз

Полученные результаты показывают, что изменение одного управляющего параметра при неизменных остальных (мощности лазера, скорости сканирования, размера пятна, числа проходов и других) позволяет регулировать высоту и ширину формируемых на поверхности полимера структур. Согласованное изменение нескольких параметров расширяет возможности получения заданного профиля дорожки, однако требует определения области допустимых сочетаний параметров, при которых лазерное воздействие остаётся в доабляционном. Для этого проведены эксперименты с согласованным изменением формы пятна и распределения энергии на поверхности образца за счёт использования диафрагмы и изменения мощности лазера.

Одновременное увеличение радиуса пятна r_0 и повышение мощности приводят к расширению области перераспределения нагретого материала и позволяют значительно увеличить высоту получаемых выпуклых структур без перехода в режим абляции. При увеличении r_0 примерно до 20 мкм и повышении мощности с 9,1 до 14,7 мВт для записанных дорожек достигается $\Delta\varphi_{max} > 7$ рад и W до 80 мкм, при этом их поперечный профиль остаётся близким к гауссову (Рисунок 4.20). Согласованное управление мощностью и фокусировкой позволяет регулировать ширину и высоту линий, не изменяя их формы.

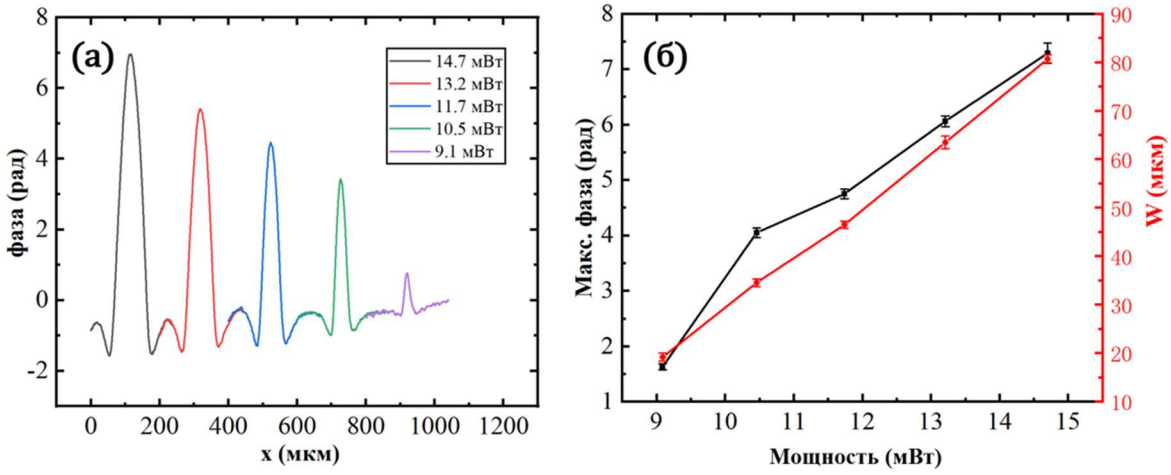


Рисунок 4.20 – Форма и размеры записанных дорожек на поверхности ПММА при одновременном повышении мощности лазера и увеличении радиуса лазерного пятна: а) Поперечные сечения фазовых карт; б) Зависимости максимального изменения фазы (черный, левая шкала) и ширины фазового профиля *W* (красный, правая шкала) дорожек от мощности

Перечисленные параметры изменяют высоту и ширину выпуклых структур, поперечный профиль которых всё время остаётся колоколообразным. Такие применения, как зонированные фазовые элементы типа линзы Френеля, требуют получения относительно плоского распределения высоты в пределах заданной ширины, для чего необходимо активно управлять распределением энергии в сечении лазерного пучка, а доступными для этого средствами являются щелевая диафрагма, цилиндрическая линза, формирователь пучка и более сложные методы на основе пространственного модулятора света. С помощью щелевой диафрагмы и цилиндрической линзы формировался эллиптический пучок, пятно которого уширено в направлении, перпендикулярном направлению сканирования, и при фиксированной мощности 11,7 мВт структуры записывались вдоль двух взаимно ортогональных направлений. Их фазовые карты приведены на Рисунке 4.21 (а). Соответствующие поперечные сечения (Рисунок 4.21 (б)) показывают, что при сканировании вдоль одного направления формируется профиль, близкий к гауссову, а при сканировании вдоль перпендикулярного направления формируется профиль с плоской вершиной шириной около 100 мкм.

Поперечный профиль выпуклых структур определяется не только термодинамическим откликом материала, но и может проектироваться за счёт изменения пространственного распределения падающей энергии. Использование таких профилей с управлением их шириной позволяет записывать зонированные фазовые элементы типа линзы Френеля.

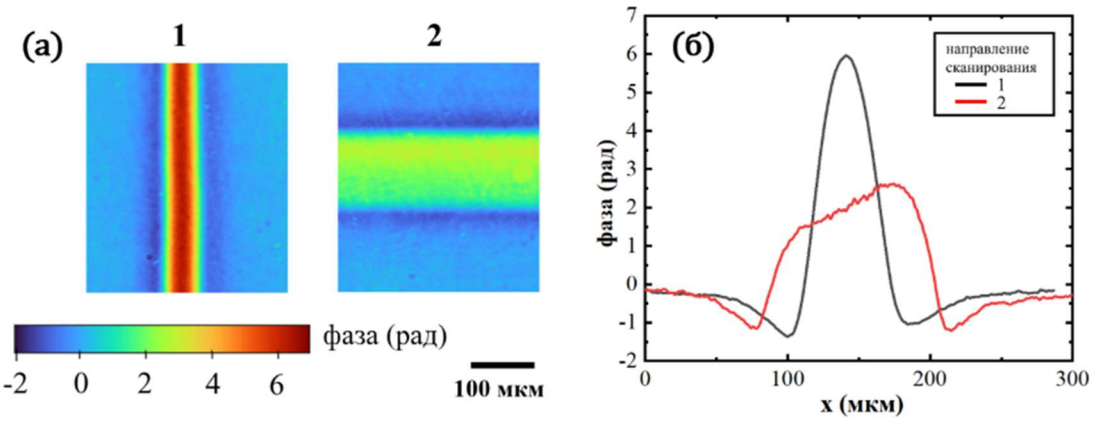


Рисунок 4.21 – Фазовые профили записанных лазером дорожек на поверхности ПММА при эллиптичном пятне и различном направлении сканирования: а) Фрагменты фазовых карт; б) Поперечные сечения; 1 – вертикальное направление сканирования; 2 – горизонтальное направление сканирования

В исследованном в настоящем разделе диапазоне параметров вносимое выпуклыми структурами изменение фазы регулируется примерно от 0,5 до 7 рад, что соответствует высоте примерно от 0,1 до 1,4 мкм, а ширина регулируется в пределах от 7 до 100 мкм. Структуры, полученные в режиме свелинга, обладают оптическим качеством. Согласно фазовым картам, их вид практически не зависит от поляризации излучения He–Ne лазера, проходящего через образец, и они остаются неизменными в течение двух недель после лазерного воздействия. Амплитудные карты показывают, что падение пропускания в зоне лазерной обработки пренебрежимо мало. Сформированные выпуклые дорожки гладкие и не содержат рассеивающих микропузырьков и заметных остаточных механических напряжений.

4.2.2 Разделение вкладов поверхностной и объёмной модификации

Для разделения вкладов изменения рельефа поверхности и объёмной модификации в фазовый сдвиг прошедшего излучения аналогичные дорожки были записаны на боковой грани пластины ПММА толщиной 1 мм при лине волны 3234 нм, мощности 3,9 мВт и скорости сканирования 300 мкм/с. Для них были зарегистрированы оптические изображения в проходящем белом свете и фазовые карты при наблюдении сбоку (рисунок 4.22). Изображение вида сбоку (Рисунок 4.22 (в)) и фазовая карта (Рисунок 4.22 (г)) показывают, что под записанной линией существует область модификации материала, поперечный и продольный размеры которой в несколько раз превышают ширину выпуклой дорожки на поверхности.

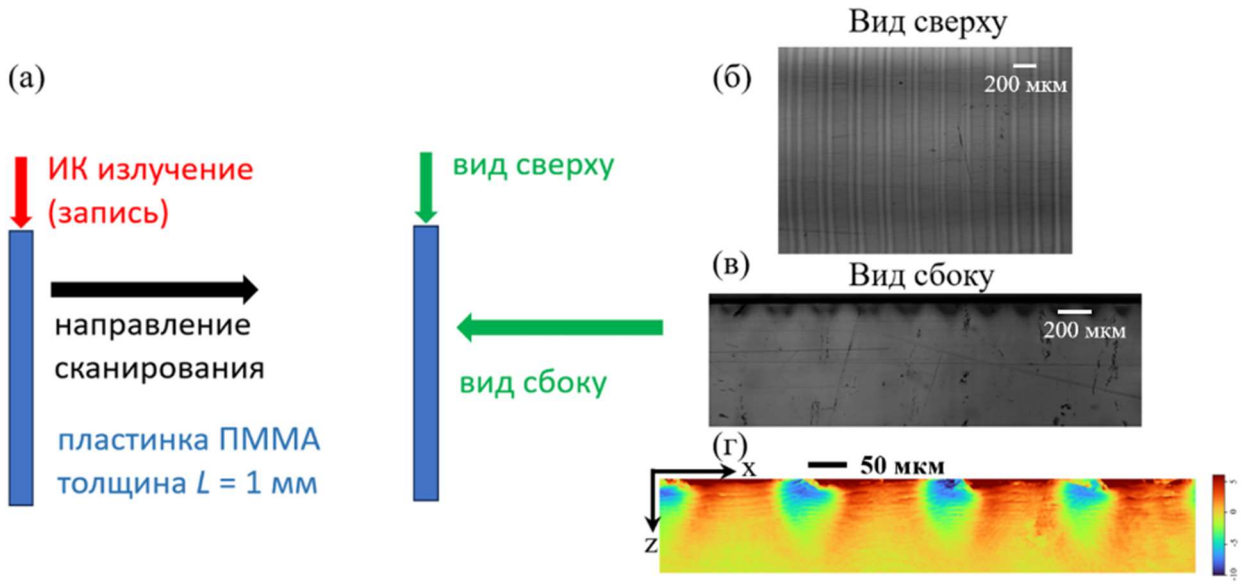


Рисунок 4.22 – Схема и результаты эксперимента по лазерной записи линий на поверхности ПММА и регистрации изображений сверху и сбоку: а) Схема эксперимента; б) Фрагмент оптического изображения записанных линий, вид сверху; в) То же, вид сбоку; г) Фазовая карта записанных линий, вид сбоку

В допущении постоянства фазового профиля вдоль направления линии сканирования и толщины образца 1 мм данные фазовой карты пересчитаны в распределение изменения показателя преломления Δn (Рисунок 4.23). В режиме свеллинга (3,9 мВт) под дорожкой образуется центральная область с отрицательным Δn, экстремальное значение которого достигает -8×10^{-4}, а вокруг неё расположена окаймляющая полоса с положительным Δn, достигающим $+4\times10^{-4}$. Вызванное лазерным нагревом расширение в центральной области приводит к снижению плотности и показателя преломления, а вокруг неё образуется кольцо сжатого материала с повышенным показателем преломления. В работе [95] при облучении ПММА на 3425 нм была получена подобная приповерхностная область с $\Delta n \approx -1\times10^{-3}$ (Рисунок 1.16), вследствие расширения материала в зоне термического влияния, по периферии которой также присутствовала граница с положительным изменением показателя преломления, при этом в ПММА этот эффект слабее, чем в поликарбонате. Совокупность этих результатов подтверждает универсальность механизма объёмной модификации показателя преломления в полимерах вследствие фототермического расширения.

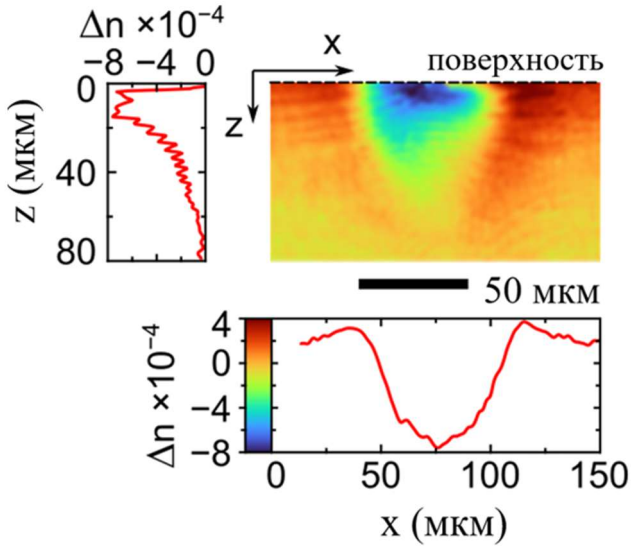


Рисунок 4.23 – Карта (в псевдоцветах) изменений показателя преломления в образце ПММА (вид сбоку) под лазерно-модифицированной дорожкой и ее поперечные сечения

Затем методом наименьших квадратов фазовые карты, измеренные методом ЦГМ, были совмещены с картами высоты, измеренными 3D профилометром (Рисунок 4.24 (а)), при этом рассматриваемые дорожки и точечные структуры получены при одинаковых экспериментальных условиях, а точечные структуры соответствуют случаю воздействия лазера в одной точке без перемещения образца.

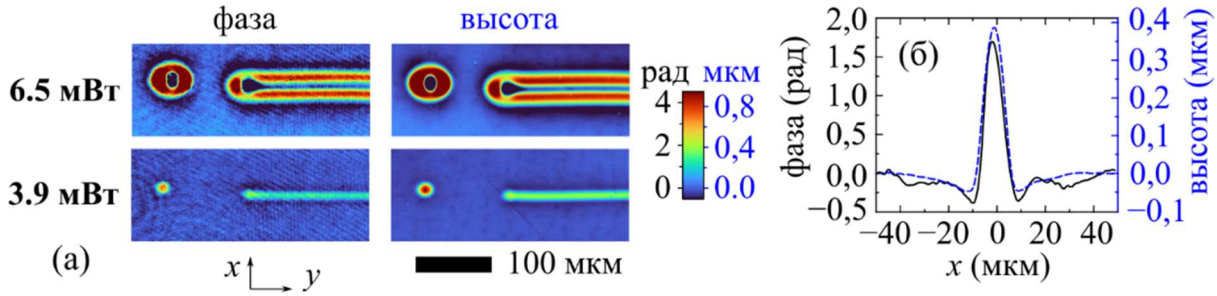


Рисунок 4.24 – Сравнение результатов измерений фазы и высоты записанных лазером выпуклых дорожек, полученных с помощью ЦГМ и профилометра: а) Карты фазы и высоты дорожек и точек (вид сверху) при мощности 6,5 и 3,9 мВт, полученные с помощью ЦГМ (фаза, слева) и профилометра (высота, справа); б) Поперечные профили фазы (черный, левая шкала) и высоты (синий, правая шкала) для дорожки, записанной при мощности лазера 3,9 мВт.

Значения фазы и высоты, приведенные на Рисунке 4.24, пересчитаны друг в друга и сопоставлены с использованием показателя преломления немодифицированного ПММА n=1,489 (λ=633 нм). Вследствие наличия отрицательного Δn под дорожкой на Рисунке 4.24 (б) и Рисунке 4.25 максимальное изменение фазы, рассчитанное по карте высоты, выше значения, непосредственно измеренного методом ЦГМ. При мощности 3,9 мВт разность фаз между ними составляет 0,2 рад (Рисунок 4.24 (б)), что соответствует разности хода около 20 нм на длине

волны 633 нм. Эта разность должна быть равна фазе, вносимой областью объёмной модификации, и интеграл, рассчитанный по распределению Δn в центре Рисунка 4.23, по порядку величины согласуется с 0,2 рад, что показывает взаимную согласованность результатов двух методов измерения.

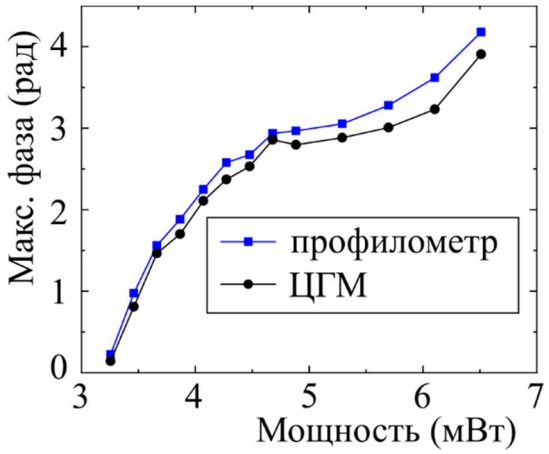


Рисунок 4.25 – Зависимость максимального изменения фазы, измеренной методом ЦГМ и рассчитанной по картам высоты выпуклого поверхностного рельефа с профилометра, от мощности лазерного излучения

Для всех дорожек, записанных в режиме свеллинга, вклад объёмной модификации с отрицательным Δn в максимальное изменение фазы составляет около 10 %, поэтому определяющей является поверхностная модификация, которую и следует учитывать в первую очередь при проектировании фазовых элементов, создаваемых методом лазерного свеллинга. Этот результат также подтверждает надёжность использования $\Delta\varphi_{max}$ в качестве характеристики высоты выпуклости в разделе 4.2.1.

При анализе карт распределения показателя преломления и профилей высоты отмечено также, что вокруг поверхностной выпуклой дорожки присутствует небольшая область с отрицательным изменением высоты (Рисунок 4.24 (б)), поперечный размер которой сравним с объёмом лазерного воздействия на виде сбоку на Рисунке 4.23 и значительно превышает ширину самой выпуклой дорожки. Это позволяет очертить область, участвующую в размягчении полимера и в перераспределении материала под действием сил поверхностного натяжения, которую необходимо учитывать при последовательной записи соседних дорожек и которая подробно рассматривается в разделе 4.2.4.

Спектры КРС, измеренные в области лазерной модификации ПММА, не обнаруживают заметных изменений ни в основном характеристическом интервале полимера 250-1800 $см^{-1}$ (Рисунок 4.26 (а)), ни в области больших волновых чисел 2600-3200 $см^{-1}$ (Рисунок 4.26 (б)). Поэтому лазерный свеллинг не сопровождается фотохимическими изменениями в виде

фотоиндуцированого разрыва карбонильных боковых групп или образования связанных с мономером ненасыщенных связей C=C, проявляющихся в виде колебательной полосы 1640 см$^{-1}$ [37, 114] и наблюдавшихся при модификации, описанной в третьей главе. Этот результат также согласуется с выводом раздела 4.1.2, сделанным на основе оценки температуры: в режиме контролируемого свеллинга максимальная температура не достигает температуры объёмной деполимеризации ПММА (≈220 °C [126]).

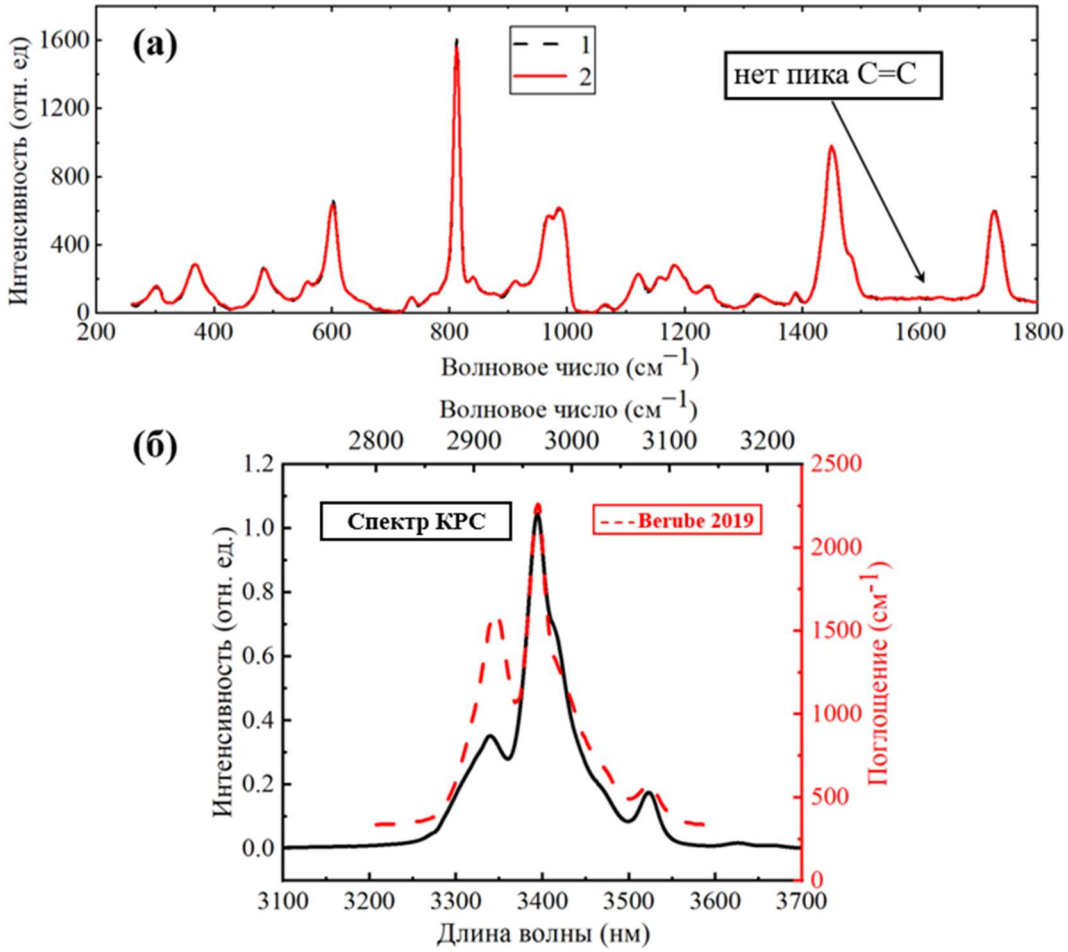


Рисунок 4.26 – Анализ лазерно-индуцированных изменений в ПММА методом спектроскопии КРС: а) Спектры КРС модифицированного и немодифицированного ПММА в диапазоне 250–1800 см$^{-1}$; б) Спектр КРС в диапазоне 3100–3700 см$^{-1}$ (черный, левая шкала) и спектр поглощения образца ПММА (по данным из [89], красный, правая шкала);

1 – немодифицированная область, 2 – модифицированная область

Модификация полимера в режиме свеллинга позволяет изменять форму поверхности и объёмные оптические свойства ПММА, сохраняя при этом его собственные химические свойства и биосовместимость. Этим она отличается от исследованной в третьей главе модификации показателя преломления в объёме излучением ближнего ИК диапазона, которая сопровождается выраженными фотохимическими процессами.

4.2.3 Эффекты взаимного влияния при многопроходной записи и их учёт для создания фазовых элементов

Наличие уже существующей модифицированной области внутри зоны лазерного размягчения и перераспределения материала влияет на высоту и ширину формируемых в режиме свеллинга выпуклых структур на поверхности. Для исследования этого влияния при длине волны 3234 нм, мощности 4,1 мВт и скорости сканирования 300 мкм/с на поверхности ПММА последовательно записывались пары линий с расстоянием между их центрами от 0 до 40 мкм. Оптические изображения и фазовые карты на Рисунке 4.27 показывают, что с увеличением расстояния между центрами фазовые профили двух линий постепенно разделяются, высота второй дорожки непрерывно возрастает, и взаимное влияние линий ослабевает.

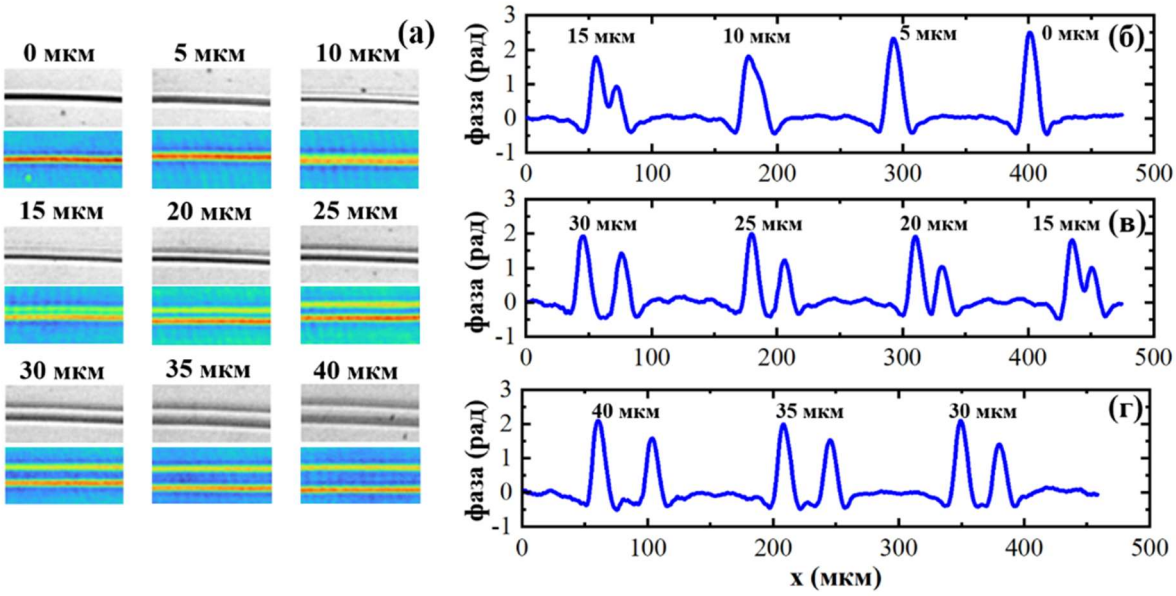


Рисунок 4.27 – Пары линий, записанных лазером на поверхности ПММА, при различных расстояниях между ними: а) Фрагменты оптических изображений (сверху, в оттенках серого) и фазовые карты (внизу, в псевдоцветах); б, в, г) Поперечные сечения фазовых карт

На Рисунке 4.28 приведены максимальные значения фазы для двух линий при различных расстояниях между ними. При расстоянии 0 мкм запись двух линий технологически эквивалентна двум проходам по одной и той же траектории, максимальная фаза при этом составляет 2,4 рад, что выше значения 2,1 рад для одиночной дорожки при той же мощности (Рисунок 4.11 (б)). При небольших расстояниях менее 10 мкм две выпуклые дорожки сливаются в одну, ширина которой превышает ширину одиночной дорожки. При расстоянии между дорожками 10 мкм высота полученной при слиянии дорожки 1,7 рад заметно ниже, чем 2,1 рад для записанной ранее первой дорожки, что показывает ограниченность перераспределения материала в области, где выпуклость уже сформирована. Высота первой дорожки перестаёт

заметно изменяться после записи второй при расстоянии более 25 мкм, и это расстояние означает, что центр первой дорожки уже вышел за пределы области значительного отрицательного изменения высоты, окружающей вторую выпуклую дорожку в процессе её формирования. Пик второй дорожки становится различимым отдельно начиная с расстояния 15 мкм, и его амплитуда при увеличении расстояния с 15 до 40 мкм возрастает с 1,1 до 1,7 рад, однако так и не достигает амплитуды одиночной изолированной дорожки. Это показывает, что в процессе записи первой дорожки свойства материала в области размягчения уже необратимо изменились, вследствие чего для второй дорожки недостаёт материала, достаточного для её свеллинга и формирования выпуклой структуры.

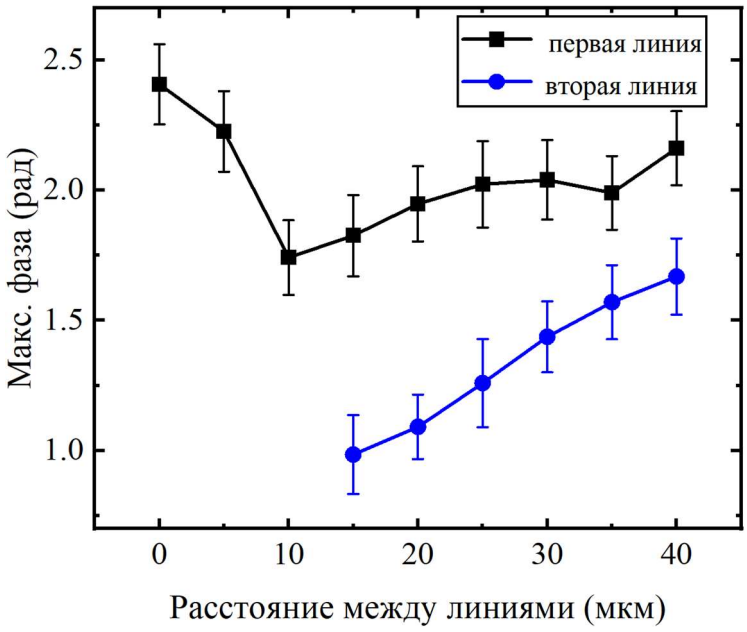


Рисунок 4.28 – Зависимости максимального изменения фазы от расстояния между дорожками

В предыдущем разделе показано, что лазерное воздействие формирует под поверхностью объёмную область термомеханического воздействия поперечным размером от 50 до 100 мкм, что в несколько раз превышает ширину формируемой на поверхности выпуклости. При записи следующей дорожки внутри уже модифицированной области, когда расстояние между центрами меньше 50 мкм, высота вновь формируемой структуры снижается, и это показывает, что вся область воздействия участвует в перераспределении материала при свеллинге. В настоящем исследовании постоянные структурные изменения материала в области лазерного воздействия ограничены изменением показателя преломления, но влияние наведённой лазером модификации на последующий процесс свеллинга указывает на возможное одновременное изменение локальных термомеханических свойств, что требует дальнейшего изучения. Поэтому при записи сложных рельефно-фазовых структур необходимо оценивать взаимное влияние записываемых

линий и с помощью соответствующих расчётов и пробной записи определять поправки к параметрам лазерного воздействия, необходимые для получения заданного рельефа.

Для оценки взаимного влияния структур при записи рельефно-фазовых элементов при тех же параметрах с фиксированным шагом последовательно записывалось несколько линий, заполняющих область на поверхности ПММА, полученные фазовые карты и профили приведены на Рисунке 4.29. Для всех записанных областей с шагом между дорожками d = 5, 7 и 10 мкм отчётливо наблюдается повышенное значение фазы у первой дорожки, составляющее для всех структур от 1,6 до 1,7 рад, с последующим быстрым спадом и выходом на плато, которому при d = 5, 7 и 10 мкм соответствуют значения 0,36, 0,32 и 0,2 рад, а у последней дорожки наблюдается небольшой подъём. Это обусловлено перераспределением материала при записи каждой последующей дорожки, которое, с одной стороны, несколько снижает высоту предыдущей дорожки, а с другой стороны приводит к тому, что сама эта дорожка, записываемая внутри уже модифицированной области, имеет заметно меньшую высоту, чем одиночная изолированная дорожка. Поэтому для получения модифицированной области с одинаковой высотой необходимо постепенно повышать мощность для каждой последующей дорожки, компенсируя её потерю высоты относительно первой дорожки, до выравнивания высот всех линий. Другим вариантом является применение показанного в разделе 4.2.1 способа изменения распределения энергии в пятне, позволяющего записывать область шириной до 100 мкм за одно сканирование.

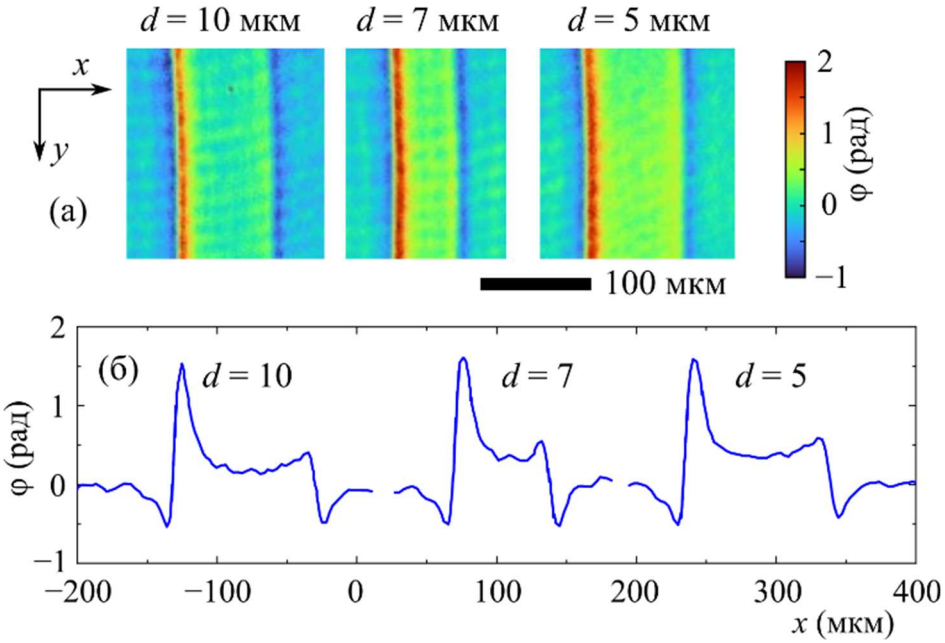


Рисунок 4.29 – Фазовые карты и профили записанных лазером структур на поверхности ПММА при различном шаге d между дорожками: а) Фазовые карты (вид сверху); б) Поперечные сечения фазовых карт

Равновесный режим записи линий достижим также при больших значениях шага d между

дорожками и может использоваться для записи других функциональных дифракционных фазовых структур. При d = 20 мкм и тех же параметрах лазерного воздействия записана фазовая дифракционная решётка, профиль которой аппроксимируется синусоидальной функцией (Рисунок 4.30). Самая верхняя дорожка записана первой, её максимальное значение фазы 1,75 рад немного ниже значения 2,1 рад для изолированной дорожки при той же мощности, в то время как остальные дорожки достаточно точно соответствуют синусоидальному профилю с амплитудой ±0,65 рад (ЦГМ) или ±138 нм (оптический профилометр), а положение нулевой дорожки близко к уровню поверхности немодифицированного образца. Формируемые при записи каждой дорожки области объёмной модификации соединяются друг с другом, образуя под решёткой однородную область с отрицательным Δn, вклад которой в максимальное изменение фазы составляет менее 5 %.

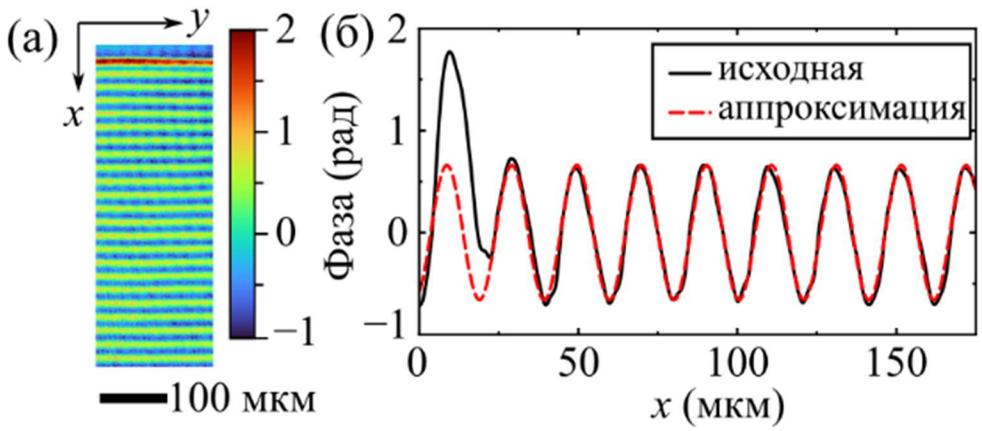


Рисунок 4.30 – Фазовая карта и профиль записанной лазером дифракционной решетки на поверхности ПММА: а) Фазовая карта (вид сверху); б) Поперечное сечение фазовой карты (черный) вместе с аппроксимацией синусоидальным профилем (красный)

Учёт взаимного влияния модифицированных областей и выбор мощности и шага между дорожками в пределах рабочего окна режима управляемого свеллинга позволяют осуществлять запись фазовых оптических элементов на основе биосовместимых полимеров, например дифракционной решётки с синусоидальным профилем на поверхности ПММА. Полученные результаты открывают возможность изготовления биосовместимых рельефно-фазовых дифракционных микроэлементов из ПММА, в частности ИОЛ с индивидуализированным профилем.

Выводы по главе 4

В диапазоне резонансного поглощения среднего ИК-диапазона проведено сравнительное исследование нелегированного ПММА, ПДМС и серийных интраокулярных линз с целью оценки возможности реализации управляемого лазерно-индуцированного свеллинга и формирования рельефно-фазовых структур. В диапазоне мощности от 0,4 до 8,2 мВт постоянные выпуклые

структуры образовались только в ПММА и в интраокулярных линзах на его основе, тогда как ПДМС и гидрофобные акриловые интраокулярные линзы обнаружили только обратимое изменение объёмного показателя преломления, соответствующее отрицательное изменение фазы для которых заметно больше, чем для ПММА. С помощью измерений методом цифровой голографической микроскопии in situ и разложения фазового профиля определён порог начала свеллинга по мощности, составляющий от 3,4 до 3,8 мВт. Согласно оценке по упрощённой модели распределения температуры при нагреве гауссовым пучком, этому порогу соответствует температура в центре пятна 85 °C, что согласуется с интервалом температуры стеклования ПММА. Начало свеллинга и фиксация выпуклой структуры после охлаждения могут быть связаны с обратимым переходом нагреваемого объёма, при котором при нагреве температура поднимается выше температуры стеклования, а при охлаждении опускается снова ниже неё, тогда как в двух других материалах, температура стеклования которых ниже комнатной, этот процесс не происходит.

Степень спектрального перекрытия лазерного излучения с полосой резонансного поглощения определяет глубину проникновения и диапазон мощности, в котором реализуется управляемый свеллинг. При большом перекрытии с полосой поглощения начало свеллинга и появление центрального провала происходят при меньшей мощности, поэтому диапазон мощности между этими двумя режимами сужается. При значительной отстройке от полосы поглощения эффективность нагрева снижается, и при используемой максимальной мощности переход в режим свеллинга уже не наблюдается. При длине волны 3234 нм сохраняется достаточная эффективность нагрева и одновременно достаточно широкий диапазон мощности для управления высотой выпуклых структур.

Комплексно оценено влияние мощности лазера, скорости сканирования, расфокусировки, числа проходов, направления сканирования и размера пятна на геометрию структур и выделены три режима модификации, управляемый свеллинг, переходный и абляционный. В режиме управляемого свеллинга достигнуто регулирование изменения фазы от 0,5 до 7 рад и ширины структур от 7 до 100 мкм, полученные выпуклые дорожки гладкие и прозрачные, не содержат рассеивающих микропузырьков и значительных остаточных механических напряжений. При расфокусировке в пределах плюс-минус 50 мкм параметры структур изменяются менее чем на 5 %, и этот интервал задаёт допуск на продольное смещение образца в процессе записи.

По измерениям распределения показателя преломления в виде сбоку, а также по сравнению фазы, полученной методом цифровой голографической микроскопии и оптическим профилометром, количественно разделены вклады деформации поверхности и объёмной модификации. Под дорожкой существует область с понижением показателя преломления до

8×10^{-4}, вклад которой в максимальное изменение фазы составляет около 10 %, а остальные примерно 90 % обусловлены изменением высоты поверхности, поэтому проектирование фазовых элементов должно основываться прежде всего на расчёте профиля поверхности. Спектры КРС модифицированных областей не обнаруживают заметных изменений, что показывает отсутствие фотохимических изменений при управляемом свеллинге и согласуется с полученным из оценки температуры выводом о том, что максимальная температура ниже температуры объёмной деполимеризации.

Лазерное воздействие формирует под поверхностью объёмную область термомеханического воздействия с характерным поперечным размером от 50 до 100 мкм, и при расстоянии между центрами соседних линий меньше этого размера высота записываемых позднее структур заметно снижается. В равновесном режиме записи с шагом 20 мкм изготовлена фазовая дифракционная решётка с синусоидальным профилем и амплитудой ±0,65 рад, вклад соединённых между собой областей объёмной модификации под решёткой в максимальное изменение фазы составляет менее 5 %.

Во всех экспериментах настоящей главы получены гладкие и оптически прозрачные выпуклые дорожки и дорожки с плоской вершиной, расположенные вдоль произвольных траекторий, шириной от 7 до 100 мкм и высотой до 2,7 мкм, что соответствует изменению фазы при наблюдении сверху около 12 рад, причём без введения красителей, вследствие чего полученные элементы могут работать в видимом и ближнем ИК диапазонах. Предложенный метод может быть распространён на полимеры с температурой стеклования выше комнатной. Для кристаллических полимеров формирование области размягчения может определяться температурой растворения кристаллов и плавления, а для материалов с температурой стеклования ниже температуры окружающей среды метод неприменим.

На основе полученных результатов могут быть даны следующие практические рекомендации. Для формирования поверхностных структур методом свеллинга в ПММА оптимальным является режим с мощностью лазера 3,4–6,0 мВт на длине волны 3,23 мкм, обеспечивающий гладкий гауссов профиль без перехода в режим абляции.

Заключение

В диссертационной работе проведено систематическое исследование нелинейно-оптических свойств биосовместимых полимеров ПММА и ПДМС при взаимодействии с ультракороткими лазерными импульсами и на этой основе разработаны подходы к управляемой локальной модификации их оптических свойств.

1. Экспериментально определены параметры нелинейного поглощения фемтосекундных импульсов в ПММА и ПДМС. На длине волны 1030 нм в ПММА наблюдается четырёхфотонное поглощение с коэффициентом β_4 = 35 см^5/ТВт^3, а в ПДМС – пятифотонное с коэффициентом β_5 = 750 см^7/ТВт^4. На длине волны 515 нм в ПММА и ПДМС основными механизмами являются двух– и трёхфотонное поглощение с коэффициентами β_2 = 7,2 см/ТВт и β_3 = 80 см^3/ТВт^2 соответственно. Установлено, что максимальное уменьшение нормированного коэффициента пропускания немонотонно зависит от длительности импульса в диапазоне 250–2500 фс вследствие смены доминирующего механизма ионизации с многофотонной на лавинную.

2. Установлено, что знак и величина лазерно-индуцированного изменения показателя преломления Δn в ПММА и ПДМС определяются конкуренцией фотохимического и термомеханического механизмов. Длительность импульса управляет знаком Δn. Положительное изменение показателя преломления достигается при $\tau \leq 500$ фс, а отрицательное при $\tau \geq 750$ фс. Для ПММА достигнуто положительное изменение $\Delta n = 3\times10^{-4} – 1{,}2\times10^{-3}$ и отрицательное Δn от $–1\times10^{-3}$ до $–2\times10^{-4}$. Для ПДМС достигнуто положительное изменение $\Delta n = 4\times10^{-4} – 1{,}5\times10^{-3}$ и отрицательное Δn от $–6\times10^{-4}$ до $–3\times10^{-4}$. На длине волны 515 нм переход от положительного к отрицательному Δn наблюдается при больших длительностях ($\tau \geq 2000$ фс), что обусловлено более слабой зависимостью вероятности многофотонной ионизации от интенсивности при меньшем числе необходимых фотонов, а также пропорциональностью коэффициента лавинной ионизации и поглощения свободными носителями квадрату длины волны.

3. На основе установленных режимов лазерной записи показана возможность формирования в объёме интраокулярной линзы дифракционно-фазового элемента типа линзы Френеля (оптическая сила 1 дптр, апертура Ø 6 мм) для постоперационной коррекции оптической силы.

4. Установлено, что в доабляционном режиме резонансного поглощения фемтосекундного излучения (3,2–3,5 мкм) на колебательных переходах С–Н-связей ПММА формируются оптически прозрачные поверхностные микропрофили с управляемым гауссовым рельефом (высота до 2,7 мкм, фазовый сдвиг до 12 рад на длине волны 633 нм) без фотохимической деструкции.

Благодарности

За окном Москва, кажется, снова готовится встретить долгую зиму. Оглядываясь на эти годы, проведенные в России, за окном всё так же дует ветер и идёт снег, но в моей душе остаются лишь благодарность и благоговение.

Прежде всего, я хочу поблагодарить Кудряшова Сергея Ивановича за предоставленную мне возможность учиться в аспирантуре в ФИАН. За эти годы его контроль макронаправления и поддержка платформенными ресурсами стали важной гарантией того, что я смогла спокойно завершить учебу.

Самую глубокую благодарность я приношу моему научному руководителю Гулиной Юлии Сергеевне. За эти четыре года мы были практически неразлучны. Она не только была для меня проводником, который вводил меня в курс дела, помогал редактировать статьи и подталкивал меня двигаться вперед, но и стал моей духовной опорой на чужбине. У нее светлый ум и чуткое сердце, в ней сочетаются нежность, с которой она меня принимает, и стойкость, с которой она продолжает идти вперед в науке. Это влияние будет продолжаться в моей будущей работе.

Я благодарю всех коллег из лаборатории. Спасибо Данилову П. А., Горевому А. В., Долженко Н. И., Пахольчуку П. П., Рупасову А. Е., Римской Е. Н., Кузьмину Е. В., Красину Г. К., Чэнь Цзяцзюню, Помазкину Д. А. (имена не в порядке очерёдности) и другим за помощь в экспериментах и работе. Объем текста ограничен, и я не могу перечислить имена всех, но, как гласит китайская пословица: «Из троих идущих один обязательно будет моим учителем». У каждого коллеги я многому научилась.

Путь в науке одинок и долог. Но как мне повезло, что рядом всегда есть теплое сопровождение. Я благодарю свою маму за поддержку и заботу. Я благодарю папу, которого уже нет с нами. Хотя ты не смог своими глазами увидеть этот момент, тот жизненный фундамент, который вы мне дали, позволяет мне иметь мужество встречать все штормы и волны в жизни. Я благодарю своего мужа, моего лучшего друга, мою любовь. В этом мире, полном перемен, мы день и ночь рядом и сражаемся плечом к плечу. Я благодарю собаку Юри за то, что он непрерывно меня исцеляет. И в конце я благодарю храбрую себя. Нам трудно в настоящем судить, действительно ли мы идем правильным путем; чаще всего мы можем лишь, сомневаясь, продолжать принимать решения, признавая свою ограниченность. Но отовсюду — это и есть путь вперед. Смело иди вперед.

Список сокращений

УКИ	Ультракороткие лазерные импульсы
ИОЛ	Интраокулярная линза
ПММА	Полиметилметакрилат
ПДМС	Полидиметилсилоксан
ЦГМ	Цифровая голографическая микроскопия
КРС	Комбинационное рассеяние света
ФЛ	Фотолюминесценция
ИК	Инфракрасный
УФ	Ультрафиолетовый
ОПГ	Оптический параметрический генератор
ОПУ	Оптический параметрический усилитель
НФ	Нейтральный светофильтр
ПЗС	Прибор с зарядовой связью
MCR	Многомерное разрешение кривых
NA	Числовая апертура (Numerical Aperture)
LIRIC	Лазерно-индуцированное изменение показателя преломления
ОА	Схема с открытой апертурой (Z-сканирование)
СА	Схема с закрытой апертурой (Z-сканирование)

Публикации автора по теме диссертации

Статьи в рецензируемых изданиях:

A1: Нелинейное поглощение ультракоротких лазерных импульсов с длиной волны 1030 нм в полиметилметакрилате / Ю. С. Гулина, **Ц. Чжу**, А. В. Горевой, Н. И. Долженко, П. А. Данилов, Е. Н. Римская, С. И. Кудряшов // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2025. – Т. 122, No 1. – С. 36-42. (Nonlinear absorption of 1030-nm ultrashort laser pulses in polymethyl methacrylate / Y. S. Gulina, **J. Zhu**, A. V. Gorevoy, N. I. Dolzhenko, P. A. Danilov, E. N. Rimskaya, S. I. Kudryashov // JETP Letters. – 2025. – Vol. 122, No. 1. – P. 32-38.) – DOI 10.1134/S0021364025607055

A2: Влияние длительности ультракоротких лазерных импульсов с длиной волны 1030 нм на их нелинейное поглощение в полиметилметакрилате / Ю. С. Гулина, **Ц. Чжу**, А. В. Горевой, Н. И. Долженко, П. А. Данилов // Краткие сообщения по физике ФИАН. – 2025. – Т. 52, No 12. – С. 83-90. (Pulsewidth-Dependent Nonlinear Absorption of 1030-nm Ultrashort Laser Pulses in Polymethylmethacrylate / Y. S. Gulina, **J. Zhu**, A. V. Gorevoy, N. I. Dolzhenko, P. A. Danilov // Bulletin of the Lebedev Physics Institute. – 2025. – Vol. 52, No. 12. – P. 629-634.) – DOI: 10.3103/S1068335625603541

A3: Исследование нелинейно-оптических свойств полидиметилсилоксана при взаимодействии с фемтосекундными лазерными импульсами с длиной волны 1030 нм / **Ц. Чжу**, Ю. С. Гулина, А. В. Горевой, Н. И. Долженко // Квантовая электроника. – 2026. – Т. 56, No 1. – С. 22-26. (A Study of the Nonlinear Optical Properties of Polydimethylsiloxane Interacting with 1030 nm Femtosecond Laser Pulses / **J. Zhu**, Yu. S. Gulina, A. V. Gorevoy, N. I. Dolzhenko // Bulletin of the Lebedev Physics Institute. – 2026. – Vol. 53, No. Suppl 2. – P. S120-S126.) – DOI 10.3103/S1068335626600579

A4: Модификация оптических свойств биосовместимых полимеров ультракороткими лазерными импульсами ближнего ИК диапазона / Ю. С. Гулина, А. В. Горевой, Н. А. Смирнов, П. П. Пахольчук, Е. Н. Римская, **Ц. Чжу**, С. Н. Шелыгина, К. Б. Першин, А. Ю. Цыганков, С. И. Кудряшов // Квантовая электроника. -2025. – Т. 55, No 11. – С. 723-728. (Modifying the optical properties of biocompatible polymers with ultrashort near-infrared laser pulses / Yu. S. Gulina, A. V. Gorevoy, N. A. Smirnov, P. P. Pakholchuk, E. N. Rimskaya, **J. Zhu**, S. I. Kudryashov // Bulletin of the Lebedev Physics Institute. – 2025. – Vol. 52, No. Suppl 13. – P. S1368-S1375.) – DOI: 10.3103/S1068335625604789

A5: Резонансный лазерный свеллинг полиметилметакрилата в среднем инфракрасном диапазоне для производства биосовместимых фазовых микрооптических элементов / А. В.

Горевой, Н. А. Смирнов, П. П. Пахольчук, Е. Н. Римская, Ю. С. Гулина, **Ц. Чжу**, Г. Х. Султанова, С. В. Прокудин, К. Б. Першин, А. Ю. Цыганков, С. И. Кудряшов // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2025. – Т. 122, No 12. – С. 798-804. (Mid-Infrared Resonant Laser Swelling of Polymethylmethacrylate for Production of Biocompatible Phase Micro-Optic Elements / A. V. Gorevoy, N. A. Smirnov, P. P. Paholchuk, E. N. Rimskaya, Yu. S. Gulina, **J. Zhu**, S. I. Kudryashov // JETP Letters. – 2025. – Vol. 122, No. 12. – P. 804-809.) – DOI: 10.1134/S0021364025609017

А6: Изменение показателя преломления ПММА и ПДМС ультракороткими лазерными импульсами с варьируемой длительностью / Ю. С. Гулина, **Ц. Чжу,** А. В. Горевой, Н. И. Долженко, Е. Н. Римская, С. И. Кудряшов // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2026. – Т. 124, вып. 6. – с. 441 – 449. – DOI: 10.7868/S3034576626090156

Публикации в материалах российских и международных научных конференций:

B1. Experimental study of modifications induced by ultrashort laser pulses in bulk of biocompatible polymers / Y. S. Gulina, A. V. Gorevoy, **J. Zhu,** G. K. Krasin, P. A. Danilov, N. A. Smirnov, A. E. Rupasov, E.N. Rimskaya, S. N. Shelygina, I.N. Saraeva, S. I. Kudryashov, K.B. Pershin, A. Iu. Tsygankov // VIII Международная конференция по сверхбыстрым оптическим явлениям – UltrafastLight–2024. – P. 133

B2. Experimental study of nonlinear optical interaction of femtosecond laser pulses with PMMA / Y. S. Gulina, **J. Zhu**, A. V. Gorevoy, N. I. Dolzhenko, P. A. Danilov, E. N. Rimskaya and S. I. Kudryashov // IX Международная конференция по сверхбыстрым оптическим явлениям – UltrafastLight–2025. – P. 115

B3. Study of nonlinear optical properties in PDMS under femtosecond laser pulse interaction / **J. Zhu**, Y. S. Gulina, A. V. Gorevoy, N. I. Dolzhenko, P. A. Danilov and S. I. Kudryashov // IX Международная конференция по сверхбыстрым оптическим явлениям – UltrafastLight–2025. – P. 134.

Список литературы

1. Apple, D. J. Harold Ridley and the invention of the intraocular lens / D. J. Apple, J. Sims // Survey of Ophthalmology. — 1996. — Vol. 40, No. 4. — P. 279–292.

2. PMMA: an essential material in medicine and dentistry / R. Q. Frazer, R. T. Byron, P. B. Osborne [et al.] // Journal of Long-Term Effects of Medical Implants. – 2005. – Vol. 15, No. 6. – P. 629–639.

3. Cold laser micro-machining of PDMS as an encapsulation layer for soft implantable neural interface / M. Wang, Y. Zhang, J. Bin [et al.] // Micromachines. – 2022. – Vol. 13, No. 9. – P. 1484.

4. Wolf, M. P. PDMS with designer functionalities—Properties, modifications strategies, and applications / M. P. Wolf, G. B. Salieb-Beugelaar, P. Hunziker // Progress in Polymer Science. – 2018. – Vol. 83. – P. 97–134.

5. Zafar, M. S. Prosthodontic applications of polymethyl methacrylate (PMMA): An update / M. S. Zafar // Polymers. — 2020. — Vol. 12, No. 10. — P. 2299.

6. Recent advances of intraocular lens materials and surface modification in cataract surgery / C. Luo, H. Wang, X. Chen [et al.] // Frontiers in Bioengineering and Biotechnology. – 2022. – Vol. 10. – P. 913383.

7. Microfluidic technologies for wearable and implantable biomedical devices / Z. Wang, A. Shah, H. Lee [et al.] // Lab on a Chip. – 2025. – Vol. 25, No. 18. – P. 4542–4576.

8. Tetz, M. New hydrophobic IOL materials and understanding the science of glistenings / M. Tetz, M. R. Jorgensen // Current Eye Research. — 2015. — Vol. 40, No. 10. — P. 969–981.

9. Gattass, R. R. Femtosecond laser micromachining in transparent materials / R. R. Gattass, E. Mazur // Nature Photonics. — 2008. — Vol. 2, No. 4. — P. 219–225.

10. Schaffer, C. B. Laser-induced breakdown and damage in bulk transparent materials induced by tightly focused femtosecond laser pulses / C. B. Schaffer, A. Brodeur, E. Mazur // Measurement Science and Technology. — 2001. — Vol. 12, No. 11. — P. 1784–1794.

11. Liu, X. Laser ablation and micromachining with ultrashort laser pulses / X. Liu, D. Du, G. Mourou // IEEE Journal of Quantum Electronics. — 2002. — Vol. 33, No. 10. — P. 1706–1716.

12. Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids / B. N. Chichkov, C. Momma, S. Nolte [et al.] // Applied Physics A. – 1996. – Vol. 63, No. 2. – P. 109–115.

13. Sundaram, S. K. Inducing and probing non-thermal transitions in semiconductors using femtosecond laser pulses / S. K. Sundaram, E. Mazur // Nature Materials. — 2002. — Vol. 1, No. 4. — P. 217–224.

14. Structural, bandgap analysis, electrical properties, and photocatalytic applications of PMMA/Nd2O3 composite membranes: towards multifunctional materials for optoelectronic and environmental applications / M. I. Mohammed, I. S. Yahia, D. Elfiky [et al.] // Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials. – 2024. – Vol. 34, No. 2. – P. 848–863.

15. Synthesis of Diisocyanate-Containing Thiophenes and Their Use in PDMS-Based Segmented Polymers / M. Grübel, S. Meister, U. Schulze [et al.] // Macromolecular Chemistry and Physics. – 2016. – Vol. 217, No. 1. – P. 59–71.

16. Borah, B. Correlation between the thickness and properties of the ethanol treated GO–PDMS based composite materials / B. Borah, G. Rajitha, R. K. Dash // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. — 2018. — Vol. 29, No. 23. — P. 20216–20224.

17. Atta, A. Influence of ion irradiation on the surface properties of silver-coated flexible PDMS polymeric films / A. Atta, E. Abdeltwab // Brazilian Journal of Physics. — 2022. — Vol. 52, No. 1. — P. 3.

18. Nanosecond-to-femtosecond laser-induced breakdown in dielectrics / B. C. Stuart, M. D. Feit, S. Herman [et al.] // Physical Review B. – 1996. – Vol. 53, No. 4. – P. 1749–1761.

19. Dynamics of femtosecond laser interactions with dielectrics / S. S. Mao, F. Quéré, S. Guizard [et al.] // Applied Physics A. – 2004. – Vol. 79, No. 7. – P. 1695–1709.

20. Yablonovitch, E. Avalanche ionization and the limiting diameter of filaments induced by light pulses in transparent media / E. Yablonovitch, N. Bloembergen // Physical Review Letters. — 1972. — Vol. 29, No. 14. — P. 907.

21. Bloembergen, N. Laser-induced electric breakdown in solids / N. Bloembergen // IEEE Journal of Quantum Electronics. — 1974. — Vol. 10, No. 3. — P. 375–386.

22. Keldysh, L. V. Ionization in the field of a strong electromagnetic wave / L. V. Keldysh // J Exp Theor Phys (USSR). – 1964. – Vol. 47. –P. 1945.

23. Влияние числовой апертуры на режим фокусировки ультракоротких лазерных импульсов в объем синтетического алмаза / Ю. С. Гулина, Ц. Чжу, Г. К. Красин [и др.] // Оптика и спектроскопия. — 2024. — Т. 132, № 1. — С. 21–26.

24. Marburger, J. H. Self-focusing: theory / J. H. Marburger // Progress in Quantum Electronics. — 1975. — Vol. 4. — P. 35–110.

25. Couairon, A. Femtosecond filamentation in transparent media / A. Couairon, A. Mysyrowicz // Physics Reports. — 2007. — Vol. 441, No. 2–4. — P. 47–189.

26. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam / M. Sheik-Bahae, A.

A. Said, T.-H. Wei [et al.] // IEEE Journal of Quantum Electronics. – 1990. – Vol. 26, No. 4. – P. 760–769.

27. Z-scan theoretical analysis for three-, four- and five-photon absorption / D. S. Corrêa, L. De Boni, L. Misoguti [et al.] // Optics Communications. – 2007. – Vol. 277, No. 2. – P. 440–445.

28. Optical absorption in transparent PDMS materials applied for multimode waveguides fabrication / D. K. Cai, A. Neyer, R. Kuckuk [et al.] // Optical Materials. – 2008. – Vol. 30, No. 7. – P. 1157–1161.

29. Alotaibi, B. M. Surface modifications and optical studies of irradiated flexible PDMS materials / B. M. Alotaibi, A. Atta, M. M. Abdel-Hamid // Surface Innovations. – 2024. – Vol. 12, No. 1–2. – P. 73–83.

30. Alshehri, A. M. Transmission based measurements of femtosecond laser induced nonlinear absorption inside polymers / A. M. Alshehri, V. R. Bhardwaj // Optical Materials. — 2016. — Vol. 62. — P. 512–517.

31. Introducing Optical Nonlinearity in PDMS Using Organic Solvent Swelling / S. R. Bongu, M. Buchmüller, D. Neumaier [et al.] // Optics. – 2024. – Vol. 5, No. 1. – P. 66–75.

32. Laser-induced breakdown by impact ionization in SiO2 with pulse widths from 7 ns to 150 fs / D. Du, X. Liu, G. Korn [et al.] // Applied Physics Letters. – 1994. – Vol. 64, No. 23. – P. 3071–3073.

33. Short-pulse laser damage in transparent materials as a function of pulse duration / A. C. Tien, S. Backus, H. C. Kapteyn [et al.] // Physical Review Letters. – 1999. – Vol. 82, No. 19. – P. 3883–3886.

34. Field dependent avalanche ionization rates in dielectrics / P. P. Rajeev, M. Gertsvolf, P. B. Corkum [et al.] // Physical Review Letters. – 2009. – Vol. 102, No. 8. – P. 083001.

35. hree-dimensional waveguides fabricated in poly(methyl methacrylate) by a femtosecond laser / W. Watanabe, S. Sowa, T. Tamaki [et al.] // Japanese Journal of Applied Physics. – 2006. – Vol. 45, No. 8L. – P. L765–L767.

36. Pulse-duration dependency of femtosecond laser refractive index modification in poly(methyl methacrylate) / A. Baum, P. J. Scully, W. Perrie [et al.] // Optics Letters. – 2008. – Vol. 33, No. 7. – P. 651–653.

37. Photochemistry of refractive index structures in poly(methyl methacrylate) by femtosecond laser irradiation / A. Baum, P. J. Scully, M. Basanta [et al.] // Optics Letters. – 2007. – Vol. 32, No. 2. – P. 190–192.

38. Large refractive index change in silicone-based and non-silicone-based hydrogel polymers

induced by femtosecond laser micro-machining / L. Ding, R. Blackwell, J. F. Kunzler [et al.] // Optics Express. – 2006. – Vol. 14, No. 24. – P. 11901–11909.

39. Customization of poly(dimethylsiloxane) stamps by micromachining using a femtosecond-pulsed laser / D. B. Wolfe, J. B. Ashcom, J. C. Hwang [et al.] // Advanced Materials. – 2003. – Vol. 15, No. 1. – P. 62–65.

40. Femtosecond laser fabrication of tubular waveguides in poly(methyl methacrylate) / A. Zoubir, C. Lopez, M. Richardson [et al.] // Optics Letters. – 2004. – Vol. 29, No. 16. – P. 1840–1842.

41. High-speed uniform parallel 3D refractive index micro-structuring of poly(methyl methacrylate) for volume phase gratings / D. Liu, Z. Kuang, W. Perrie [et al.] // Applied Physics B. – 2010. – Vol. 101. – P. 817–823.

42. Symmetric waveguides in poly(methyl methacrylate) fabricated by femtosecond laser pulses / S. Sowa, W. Watanabe, T. Tamaki [et al.] // Optics Express. – 2006. – Vol. 14, No. 1. – P. 291–297.

43. Writing Speed Dependency of Femtosecond Laser Refractive Index Modification in Poly(dimethylsiloxane) / W. Watanabe, K. Matsuda, S. Hirono [et al.] // Journal of Laser Micro/Nanoengineering. – 2012. – Vol. 7, No. 2. – P. 171–175.

44. Calculations and experimental demonstration of multi-photon absorption governing fs laser-induced damage in titania / M. Jupé, L. O. Jensen, A. Melninkaitis [et al.] // Optics Express. – 2009. – Vol. 17, No. 15. – P. 12269–12278.

45. Singh, S. S. Fabrication of microchannel on polycarbonate below the laser ablation threshold by repeated scan via the second harmonic of Q-switched Nd:YAG laser / S. S. Singh, A. Khare, S. N. Joshi // Journal of Manufacturing Processes. – 2020. – Vol. 55. – P. 359–372.

46. Femtosecond laser induced surface swelling in poly-methyl methacrylate / F. Baset, K. Popov, A. Villafranca [et al.] // Optics Express. – 2013. – Vol. 21, No. 10. – P. 12527–12538.

47. Maskless fabrication of concave microlens arrays on silica glasses by a femtosecond-laser-enhanced local wet etching method / F. Chen, H. Liu, Q. Yang [et al.] // Optics Express. – 2010. – Vol. 18, No. 19. – P. 20334–20343.

48. The formation of convex microstructures on the surface of polymeric materials under laser irradiation / A. Yu. Malyshev, N. A. Agareva, O. A. Mal'shakova [et al.] // Journal of Optical Technology. – 2007. – Vol. 74, No. 9. – P. 641–646.

49. Micro-lens arrays generated by UV laser irradiation of doped PMMA / F. Beinhorn, J. Ihlemann, K. Luther [et al.] // Applied Physics A: Materials Science & Processing. – 1999. – Vol. 68,

No. 6. – P. 709–713.

50. Fabrication of large curvature microlens array using confined laser swelling method / J. Shao, Y. Ding, H. Zhai [et al.] // Optics Letters. – 2013. – Vol. 38, No. 16. – P. 3044–3046.

51. Fabrication of molds for PDMS microfluidic devices by laser swelling of PMMA / E. Joanni, J. Peressinotto, P. S. Domingues [et al.] // RSC Advances. – 2015. – Vol. 5. – P. 25089–25096.

52. Resonant polymer ablation using a compact 3.44 μm fiber laser / C. Frayssinous, V. Fortin, J.-P. Bérubé [et al.] // Journal of Materials Processing Technology. – 2018. – Vol. 252. – P. 813–820.

53. Mid-Infrared Resonant Ablation of PMMA / S. Naithani, A. Grisard, D. Schaubroeck [et al.] // Journal of Laser Micro/Nanoengineering. – 2014. – Vol. 9, No. 2. – P. 147–152.

54. Biocompatibility of polymethylmethacrylate resins used in dentistry / R. Gautam, R. D. Singh, V. P. Sharma [et al.] // Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials. – 2012. – Vol. 100, No. 5. – P. 1444–1450.

55. Creation of a refractive lens within an existing intraocular lens using a femtosecond laser / R. Sahler, J. F. Bille, S. Enright [et al.] // Journal of Cataract & Refractive Surgery. – 2016. – Vol. 42, No. 8. – P. 1207–1215.

56. Determination of the time dependence of n2 in air / J. F. Ripoche, G. Grillon, B. Prade [et al.] // Optics Communications. – 1997. – Vol. 135, No. 4–6. – P. 310–314.

57. Sahoo, A. All-optical investigations of intense femtosecond pulse ionization in transparent dielectrics with applications / A. Sahoo, P. P. Rajeev, S. Krishnan // Journal of Optics. — 2022. — Vol. 24, No. 6. — P. 064004.

58. Экспериментальное исследование нелинейного поглощения ультракоротких лазерных импульсов в плавленом кварце / Ю. С. Гулина, Ц. Чжу, А. Е. Рупасов [и др.] // Краткие сообщения по физике. – 2026. – № 6. – С. 3–13.

59. Truth in Nonlinearity: Measurement of n2 and Multiphoton Absorption Coefficients in Fused Silica from 420 to 1600 nm / P. A. Danilov, J. Zhu, Yu. S. Gulina [et al.] // Doklady Physics. – 2026. – Vol. 71, No. 2. – P. 45–49.

60. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam / M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. H. Wei [et al.] // IEEE Journal of Quantum Electronics. – 1990. – Vol. 26, No. 4. – P. 760–769.

61. Z-scan theoretical analysis for three-, four- and five-photon absorption / D. S. Corrêa, L. De Boni, L. Misoguti [et al.] // Optics Communications. – 2007. – Vol. 277, No. 2. – P. 440–445.

62. Osellame, R. Femtosecond laser micromachining: photonic and microfluidic devices in

transparent materials / R. Osellame, G. Cerullo, R. Ramponi (eds.). — Berlin : Springer, 2012. — Vol. 123. — 469 p.

63. Ferris C. Theoretical Modeling of Laser-Induced Absorption Phenomena in Optical Materials : master's thesis / C. Ferris. – Lincoln : University of Nebraska–Lincoln, 2014.

64. Rethfeld, B. Unified model for the free-electron avalanche in laser-irradiated dielectrics / B. Rethfeld // Physical Review Letters. — 2004. — Vol. 92, No. 18. — P. 187401.

65. Ashcroft, N. W. Solid state physics / N. W. Ashcroft, N. D. Mermin. – New York : Holt, Rinehart and Winston, 1976. – 826 p.

66. Yu, P. Y. Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties / P. Y. Yu, M. Cardona. – Berlin : Springer, 2005. – 639 p.

67. Shen, Y. R. The principles of nonlinear optics / Y. R. Shen. — New York : Wiley, 1984. — 575 p.

68. Sutherland, R. L. Handbook of nonlinear optics / R. L. Sutherland. — New York : CRC Press, 2003. — 971 p.

69. Boyd, R. W. Nonlinear optics / R. W. Boyd, A. L. Gaeta, E. Giese // Springer Handbook of Atomic, Molecular, and Optical Physics. — Cham : Springer International Publishing, 2008. — P. 1097–1110.

70. Liaros, N. The characterization of absorptive nonlinearities / N. Liaros, J. T. Fourkas // Laser & Photonics Reviews. — 2017. — Vol. 11, No. 5. — P. 1700106.

71. Buckland, E. L. Electrostrictive contribution to the intensity-dependent refractive index of optical fibers / E. L. Buckland, R. W. Boyd // Optics Letters. — 1996. — Vol. 21, No. 15. — P. 1117–1119.

72. Sola, D. High-repetition-rate femtosecond laser processing of acrylic intra-ocular lenses / D. Sola, R. Cases // Polymers. — 2020. — Vol. 12, No. 1. — P. 242.

73. Photo-physical mechanism of near-IR femtosecond laser-induced refractive-index change in PMMA / S. Kudryashov, Y. Gulina, P. Danilov [et al.] // Optics Letters. – 2025. – Vol. 50, No. 1. – P. 129–132.

74. Processing and profile control of microhole array for PDMS mask with femtosecond laser / X. Zhang, Z. Yao, Z. Hou [et al.] // Micromachines. – 2022. – Vol. 13, No. 2. – P. 340.

75. Nonlinear refraction and absorption: mechanisms and magnitudes / D. N. Christodoulides, I. C. Khoo, G. J. Salamo [et al.] // Advances in Optics and Photonics. – 2010. – Vol. 2, No. 1. – P. 60–200.

76. Liaros, N. The characterization of absorptive nonlinearities / N. Liaros, J. T. Fourkas // Laser & Photonics Reviews. — 2017. — Vol. 11, No. 5. — P. 1700106.

77. Rai, V. N. Optical properties (UV-Vis and FTIR) of gamma irradiated polymethyl methacrylate (PMMA) / V. N. Rai, C. Mukherjee, B. Jain // arXiv preprint arXiv:1611.02129. — 2016.

78. Refractive index measurements of poly(methyl methacrylate) (PMMA) from 0.4–1.6 μm / G. Beadie, M. Brindza, R. A. Flynn [et al.] // Applied Optics. – 2015. – Vol. 54, No. 31. – P. F139–F143.

79. Kaino, T. Influence of water absorption on plastic optical fibers / T. Kaino // Applied Optics. — 1985. — Vol. 24, No. 23. — P. 4192–4195.

80. Process and material properties of polydimethylsiloxane (PDMS) for Optical MEMS / F. Schneider, J. Draheim, R. Kamberger [et al.] // Sensors and Actuators A: Physical. – 2009. – Vol. 151, No. 2. – P. 95–99.

81. Nanosecond-to-femtosecond laser-induced breakdown in dielectrics / B. C. Stuart, M. D. Feit, S. Herman [et al.] // Physical Review B. – 1996. – Vol. 53, No. 4. – P. 1749–1761.

82. Schaffer, C. B. Laser-induced breakdown and damage in bulk transparent materials induced by tightly focused femtosecond laser pulses / C. B. Schaffer, A. Brodeur, E. Mazur // Measurement Science and Technology. – 2001. – Vol. 12, No. 11. – P. 1784–1794.

83. Ultrafast laser processing of materials: from science to industry / M. Malinauskas, A. Žukauskas, S. Hasegawa [et al.] // Light: Science & Applications. – 2016. – Vol. 5, No. 8. – P. e16133.

84. Sugioka, K. Ultrafast lasers—reliable tools for advanced materials processing / K. Sugioka, Y. Cheng // Light: Science & Applications. — 2014. — Vol. 3, No. 4. — P. e149.

85. Heberle, J. Nonlinear absorption measurements of intraocular lens polymers by integrating Z-scan / J. Heberle, T. Häfner, M. Schmidt // Journal of Laser Applications. — 2016. — Vol. 28, No. 2. — P. 022604.

86. Energy deposition and incubation effects of nonlinear absorption of ultrashort laser pulses in dielectrics / Z. Guo, K. Hu, T. Cao [et al.] // Optics Express. – 2022. – Vol. 30, No. 7. – P. 10317–10328.

87. Near-field mapping of plasmonic antennas by multiphoton absorption in poly(methyl methacrylate) / G. Volpe, M. Noack, S. S. Aćimović [et al.] // Nano Letters. – 2012. – Vol. 12, No. 9. – P. 4864–4868.

88. The pulse duration dependence of femtosecond laser induced refractive index modulation in fused silica / H. Guo, H. Jiang, Y. Fang [et al.] // Journal of Optics A: Pure and Applied Optics. – 2004. – Vol. 6, No. 8. – P. 787–790.

89. Femtosecond laser microstructuring for polymeric lab-on-chips / S. M. Eaton, C. De Marco, R. Martinez-Vazquez [et al.] // Journal of Biophotonics. – 2012. – Vol. 5, No. 8–9. – P. 687–702.

90. Kallepalli, D. L. N. Fabrication and optical characterization of microstructures in poly(methylmethacrylate) and poly(dimethylsiloxane) using femtosecond pulses for photonic and microfluidic applications / D. L. N. Kallepalli, N. R. Desai, V. R. Soma // Applied Optics. – 2010. – Vol. 49, No. 13. – P. 2475–2489.

91. Artificial Compound Eyes Prepared by a Combination of Air-Assisted Deformation, Modified Laser Swelling, and Controlled Crystal Growth / J. Li, W. Wang, X. Mei [et al.] // ACS Nano. – 2019. – Vol. 13, No. 1. – P. 114–124.

92. Rapid fabrication of microlens arrays on PMMA substrate using a microlens array by rear-side picosecond laser swelling / J. Li, W. Wang, X. Mei [et al.] // Optics and Lasers in Engineering. – 2020. – Vol. 126. – Art. 105872.

93. Refractive-index variations in PMMA due to laser irradiation / J. M. Cariou [et al.] // Applied Optics. – 1986. – Vol. 25. – P. 334–336.

94. Long wavelength operation of a dysprosium fiber laser for polymer processing / M. R. Majewski, G. Bharathan, A. Fuerbach [et al.] // Optics Letters. – 2021. – Vol. 46, No. 3. – P. 600–603.

95. Direct Inscription of on-surface waveguides in polymers using a mid-IR fiber laser / J.-P. Bérubé, C. Frayssinous, J. Lapointe [et al.] // Optics Express. – 2019. – Vol. 27, No. 21. – P. 31013–31022.

96. Multiphoton scaling of femtosecond laser-induced refractive index change (LIRIC) in hydrogels and rabbit cornea / K. T. Wozniak, Z. A. Manning, R. Huang [et al.] // Biomedical Optics Express. – 2024. – Vol. 15, No. 11. – P. 6242–6258. – DOI: 10.1364/BOE.537705.

97. Van Stryland, E. W. Z-scan technique for nonlinear materials characterization / E. W. Van Stryland, M. Sheik-Bahae // Materials Characterization and Optical Probe Techniques: A Critical Review. — SPIE, 1997. — Vol. 10291. — P. 488–511.

98. Tauc, J. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium / J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu // Physica Status Solidi (b). — 1966. — Vol. 15, No. 2. — P. 627–637.

99. Determination of the nonlinear refractive index in multiphoton absorbers by Z-scan measurements / B. Gu, K. Lou, J. Chen [et al.] // Journal of the Optical Society of America B. – 2010. – Vol. 27, No. 11. – P. 2438–2442.

100. Raĭzer, Y. P. Heating of a gas by a powerful light pulse / Y. P. Raĭzer // Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics. — 1965. — Vol. 21. — P. 1009.

101. Gulley, J. R. Ultrafast laser-induced damage and the influence of spectral effects / J. R. Gulley // Optical Engineering. — 2012. — Vol. 51, No. 12. — P. 121805.

102. Femtosecond optical breakdown in dielectrics / M. Lenzner, J. Krüger, S. Sartania [et al.] // Physical Review Letters. – 1998. – Vol. 80, No. 18. – P. 4076–4079.

103. Ultrafast electron dynamics in femtosecond optical breakdown of dielectrics / M. Li, S. Menon, J. P. Nibarger [et al.] // Physical Review Letters. – 1999. – Vol. 82, No. 11. – P. 2394–2397.

104. Complete characterization of a plasma mirror for the production of high-contrast ultraintense laser pulses / G. Doumy, F. Quéré, O. Gobert [et al.] // Physical Review E. – 2004. – Vol. 69, No. 2. – P. 026402.

105. Measurement of the collision time of dense electronic plasma induced by a femtosecond laser in fused silica / Q. Sun, H. Jiang, Y. Liu [et al.] // Optics Letters. – 2005. – Vol. 30, No. 3. – P. 320–322.

106. Diagnose parameters of plasma induced by femtosecond laser pulse in quartz and glasses / Q. Sun, H. Jiang, Y. Liu [et al.] // Frontiers of Physics in China. – 2006. – Vol. 1, No. 1. – P. 67–71.

107. Femtosecond pulse damage and predamage behavior of dielectric thin films / M. Mero, J. Liu, A. Sabbah [et al.] // Laser-Induced Damage in Optical Materials: 2002 and 7th International Workshop on Laser Beam and Optics Characterization. – SPIE, 2003. – Vol. 4932. – P. 202–215.

108. Fast autofocusing in digital holography using the magnitude differential / M. Lyu, C. Yuan, D. Li [et al.] // Applied Optics. – 2017. – Vol. 56, No. 13. – P. F152–F157.

109. Single-shot multiwavelength digital holography using Bragg diffraction of light by several ultrasound waves / O. Polschikova, A. Machikhin, A. Gorevoy [et al.] // Journal of the Optical Society of America A. – 2022. – Vol. 39, No. 2. – P. A79–A85.

110. Accumulation cross-over and aging of local PMMA refractive-index change by 1030-nm femtosecond laser pulses / S. Kudryashov, A. Gorevoy, Y. Gulina [et al.] // Optics & Laser Technology. – 2025. – Vol. 190. – Art. 113265.

111. Bertoluzza, A. Raman spectra of intraocular lenses before and after implantation in relation to their biocompatibility / A. Bertoluzza [et al.] // Journal of Raman Spectroscopy. — 1987. — Vol. 18, No. 2. — P. 151–152.

112. Raman spectroscopy: A technique for estimating extent of polymerization in PMMA / F. Pallikari, G. Chondrokoukis, M. Rebelakis [et al.] // Materials Research Innovations. – 2001. – Vol. 4, No. 2–3. – P. 89–92.

113. Spectral normalisation by error minimisation for prediction of conversion in solvent-free

catalytic chain transfer polymerisations / S. J. Richardson, I. Blakey, K. J. Thurecht [et al.] // RSC Advances. – 2016. – Vol. 6, No. 73. – P. 69484–69491.

114. Accumulation cross-over and aging of local PMMA refractive-index change by 1030-nm femtosecond laser pulses / S. Kudryashov, A. Gorevoy, Y. Gulina [et al.] // Optics & Laser Technology. – 2025. – Vol. 190. – Art. 113265.

115. Mechanisms of three-dimensional structuring of photo-polymers by tightly focussed femtosecond laser pulses / M. Malinauskas, A. Zukauskas, G. Bickauskaite [et al.] // Optics Express. – 2010. – Vol. 18, No. 10. – P. 10209–10221.

116. Papazoglou, D. G. Ultrafast electron and material dynamics following femtosecond filamentation induced excitation of transparent solids / D. G. Papazoglou, D. Abdollahpour, S. Tzortzakis // Applied Physics A. — 2014. — Vol. 114, No. 1. — P. 161–168.

117. Interference effects in micro-Raman spectroscopy enable mapping of chemical gradients on an elastomer surface / D. T. N. Rathnayake, N. Malik, S. Milone [et al.] // The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2024. – Vol. 15, No. 33. – P. 8467–8476.

118. Mihalics, S. Evaluation der postoperativen axialen Linsenposition und Refraktion einer hydrophoben einteiligen Intraokularlinse / S. Mihalics, M. Stattin // Spektrum der Augenheilkunde. – 2023. – Vol. 37, No. 4. – P. 85–91.

119. Modifying the optical properties of biocompatible polymers with ultrashort near-infrared laser pulses / Y. S. Gulina, A. V. Gorevoy, N. A. Smirnov [et al.] // Bulletin of the Lebedev Physics Institute. – 2025. – Vol. 52, Suppl. 13. – P. S1368–S1375.

120. Klein, R. Laser Welding of Plastics: Materials, Processes and Industrial Applications / R. Klein. – Weinheim : Wiley-VCH, 2011. – 288 p.

121. Loza, P. Temperature distribution in a uniform medium heated by linear absorption of a Gaussian light beam / P. Loza, D. Kouznetsov, R. Ortega // Applied Optics. — 1994. — Vol. 33, No. 18. — P. 3831–3836.

122. Refractive-index variations in PMMA due to laser irradiation / J. M. Cariou [et al.] // Applied Optics. – 1986. – Vol. 25. – P. 334–336.

123. Micro-lens arrays generated by UV laser irradiation of doped PMMA / F. Beinhorn, J. Ihlemann, K. Luther [et al.] // Applied Physics A. – 1999. – Vol. 68, No. 6. – P. 709–713.

124. Mathur, V. Thermal response of polystyrene/poly methyl methacrylate (PS/PMMA) polymeric blends / V. Mathur, K. B. Sharma // Heat and Mass Transfer. – 2016. – Vol. 52. – P. 2901–2911.

125. Малышев, А. Ю. Модель лазерного свеллинга полимеров при воздействии наносекундных импульсов / А. Ю. Малышев, Н. М. Битюрин // Квантовая электроника. – 2005. – Т. 35, № 9. – С. 825–830.

126. Zhao, H. Y. Equilibrium free-radical polymerization of methyl methacrylate under nanoconfinement / H. Y. Zhao, S. L. Simon // Polymer. — 2015. — Vol. 66. — P. 173–178

127. Jung, G. B. Physicochemical and surface properties of acrylic intraocular lenses and their clinical significance / G. B. Jung, K.-H. Jin, H.-K. Park // Journal of Pharmaceutical Investigation. – 2017. – Vol. 47, No. 5. – P. 453–460.

128. Utrera-Barrios, S. Revisiting the Thermal Transitions of Polydimethylsiloxane (PDMS) Elastomers: Addressing Common Misconceptions with Comprehensive Data / S. Utrera-Barrios, L. Yu, A. L. Skov // Macromolecular Materials and Engineering. — 2025. — Vol. 310, No. 8. — Art. 2500075.

129. Infrared spectra of the main optical properties of poly(methyl methacrylate) thin films / M. L. Strugariu, S. G. Șerban, A. M. Berdie [et al.] // Polymer Bulletin. – 2024. – Vol. 81, No. 12. – P. 11257–11271.

130. Features of self-assembly of opal-like structures based on poly(methyl methacrylate) submicron dispersions / O. V. Shabanova, M. A. Korshunov, I. V. Nemtsev [et al.] // Nanotechnologies in Russia. – 2016. – Vol. 11, No. 9–10. – P. 633–639.

131. Wu, A. Q. Femtosecond laser absorption in fused silica: Numerical and experimental investigation / A. Q. Wu, I. H. Chowdhury, X. Xu // Physical Review B. — 2005. — Vol. 72, No. 8. — P. 085128.

132. Zolotarev, V. M. Optical constants of industrial polymers in the IR region / V. M. Zolotarev, B. Z. Volchek, E. N. Vlasova // Optics and Spectroscopy. – 2006. – Vol. 101, No. 5. – P. 716–723.

133. Customization of microfluidic devices using femtosecond laser micromachining / T. N. Kim, A. Groisman, D. Kleinfeld [et al.] // Frontiers in Optics. – Optica Publishing Group, 2003. – P. ThCC4.

134. Bonding of PMMA to silicon by femtosecond laser pulses / F. M. C. Capodacqua, A. Volpe, C. Gaudiuso [et al.] // Scientific Reports. – 2023. – Vol. 13, No. 1. – Art. 5062. Nature

135. Machining of sub-micron holes using a femtosecond laser at 800 nm / P. P. Pronko, S. K. Dutta, J. A. Squier [et al.] // Optics Communications. – 1995. – Vol. 114, No. 1–2. – P. 106–110.

136. Femtosecond laser microstructuring and refractive index modification applied to laser and photonic devices / M. C. Richardson, A. Zoubir, C. Rivero [et al.] // Micromachining Technology for Micro-Optics and Nano-Optics II. – SPIE, 2004. – Vol. 5347. – P. 18–27.