

文章编号: 02527025(2007)052059228

综述

# 飞秒激光微加工: 激光精密加工领域的新前沿

何飞, 程亚

(中国科学院上海光学精密机械研究所强场激光物理国家重点实验室, 上海 201800)

**摘要** 飞秒激光微加工技术具有加工精度高、热效应小、损伤阈值低以及能够实现真正的三维微结构加工等优点, 这些特性是传统的激光加工技术所无法取代的。首先回顾了激光微加工和超短脉冲激光技术的发展历史, 然后介绍超短脉冲激光与金属和介质材料相互作用的机制, 接着阐述了飞秒激光直写、干涉和投影制备等各种加工方法的原理, 重点讨论飞秒激光在三维光子器件集成、微流体芯片制备及其在生化传感方面的应用等, 最后展望了飞秒激光微加工领域所面临的机遇和挑战, 指出了未来的研究方向。

**关键词** 超快光学; 飞秒激光; 光与物质相互作用; 微加工; 集成光学; 双光子聚合; 微流体; 纳米颗粒

中图分类号 TN 249 文献标识码 A

## Femtosecond Laser Micromachining: Frontier in Laser Precision Micromachining

HE Fei, CHENG Ya

(State Key Laboratory of High Field Laser Physics, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics,  
The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

**Abstract** Femtosecond laser micromachining enables fabrication of true three dimensional (3D) microstructures with high precision and low heat effect and damage threshold, showing unique advantages over the traditional laser micromachining technology. We first review the histories of laser microprocessing and ultrashort pulse laser technology, and then outline the mechanisms of the interactions of ultrashort laser pulse with metals and transparent media. Next, we introduce several major technical approaches in the field of femtosecond laser micromachining such as femtosecond laser direct writing, multibeam interference and projection patterning, as well as their applications in fabrication of 3D integrated optical devices, microfluidic chips, and chemical and biological sensors, etc. Lastly, we highlight the opportunities and challenges in the field, and suggest some directions for the future research.

**Key words** ultrafast optics; femtosecond laser; light-matter interaction; micromachining; integrated optics, two photon polymerization; microfluidics; nanoparticles

## 1 引言

### 1.1 激光加工技术简介

自1960年第一台红宝石激光器<sup>[1]</sup>问世以来, 人们就开始进行激光与材料相互作用的研究。经过40多年的发展, 为了满足不同的需要, 各种激光器应运而生并被广泛应用于工业加工和医疗领域<sup>[2]</sup>。激光波长覆盖几乎红外到极紫外波段, 脉冲宽度也

减小到几个光周期<sup>[3]</sup>。

激光加工可以克服其他加工技术的一些缺点, 如需要接触式加工(如传统机械加工)、昂贵的真空设备(X射线、电子束、离子束加工等)、无法加工致密材料(粒子束加工)和非平版样品(平版刻蚀技术)等<sup>[2]</sup>, 在工业加工领域备受青睐。连续和长脉冲激光主要依靠聚焦产生的高温来烧蚀材料, 热扩散范

收稿日期: 200703230; 收到修改稿日期: 200704224

作者简介: 何飞(1984), 男, 湖北人, 硕士研究生, 主要从事飞秒激光材料微加工方面的研究。E-mail: hef@siom.ac.cn

导师简介: 程亚(1971), 男, 上海人, 研究员, 长期从事飞秒激光与物质相互作用的基础与应用研究。

E-mail: ycheng245277@hotmail.com (通信作者)

围大,加工精度有限;准分子脉冲激光以其较短的波长(KrF: 248 nm, ArF: 193 nm)和脉冲宽度可以实现微米级尺度的精密加工<sup>[4]</sup>,但它需要用到腐蚀性气体,而且紫外激光对大多数材料不透明,因而使用上受到限制。当前,微制造技术的快速发展向加工尺度和精度提出了挑战)))需要将加工精度延伸到亚微米甚至纳米量级<sup>[5]</sup>,并且实现真正意义上的三维立体微加工。利用飞秒激光微加工技术有望克服上述传统激光加工技术所面临的各种困难,它可以突破光学微加工方法中由于衍射极限给加工精度带来的限制,并有能力直接在透明材料内部加工出真正的三维微结构。

### 1.2 超短激光脉冲技术

从激光诞生开始,为了产生短脉冲激光,人们发展了锁模技术。在20世纪70,80年代,染料激光器在这个领域扮演了重要角色(图1)<sup>[5]</sup>。1981年脉冲宽度突破100 fs(1 fs= 10<sup>-15</sup> s)<sup>[6]</sup>,它是通过在激光器的谐振腔内插入可饱和吸收材料来实现被动锁模的。这种技术最终将脉宽压缩到6 fs<sup>[3]</sup>。

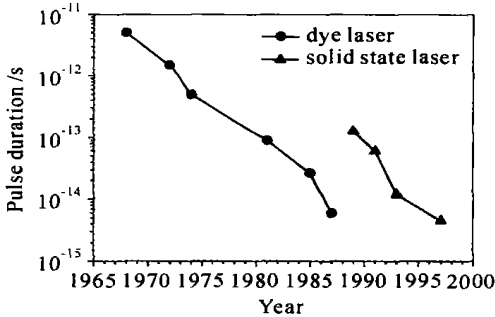


图1 超短激光脉冲发展趋势<sup>[5]</sup>

Fig. 1 Revolution towards ultrashort laser pulses<sup>[5]</sup>

提高到毫焦量级,重复频率也达到千赫兹量级。啁啾脉冲放大技术(图2)的基本原理是在脉冲放大之前在时域上对其展宽,以避免非线性效应或晶体损伤,然后将脉冲能量放大,最后利用光学元件(棱镜、光栅)对脉宽再压缩。

### 1.3 飞秒激光应用于微加工领域

飞秒激光脉冲具有极短的脉冲宽度和极高的峰值功率,与物质相互作用时呈现强烈的非线性效应,它主要依靠多光子吸收机制来加工一些长脉冲激光无法作用的透明材料。飞秒脉冲作用时间极短,热效应小(几乎可以忽略)<sup>[9]</sup>,因而可以大大提高加工精度。近红外区的飞秒激光又能避免紫外激光对大多数材料不透明的缺点,它可以深入透明材料内部在介观尺度上实现真正意义上的三维立体微加工。

本文将首先分析飞秒激光与物质相互作用的机制,然后归纳飞秒激光与材料作用产生的结构和性质变化以及各种飞秒激光微加工方法,最后介绍飞秒激光微加工技术在各个领域的应用。

## 2 飞秒激光与物质相互作用

飞秒激光与金属<sup>[10]</sup>、半导体、透明绝缘体<sup>[5]</sup>等材料作用的机制各不相同。金属材料存在大量的自由电子,具有良好的导电性和导热性,它对可见光和近红外光均具有吸收作用;半导体和透明介质原本不会吸收这一波段的光,但当飞秒激光的功率密度足够大时,便会因多光子电离而产生大量的电子气体,变成类似金属的光吸收体。因此将首先阐释飞秒激光与金属的作用机制,然后分析透明介质的光电离、库仑爆炸和热扩散过程。

### 2.1 飞秒激光与金属相互作用

由于绝大多数金属对可见光不透明,激光处理金属材料时能量首先沉积在穿透深度范围  $l_s = 1/\alpha$  ( $\alpha$ 为吸收系数)内。在光脉冲作用时间内能量逐渐转移到热扩散深度  $l_d = \sqrt{DS}$  ( $D$ 为热扩散系数, $S$ 为激光脉宽)<sup>[11]</sup>。对于长脉冲加工,  $l_d > l_s$ ,热扩散效应较明显。超短脉冲可以使  $l_d < l_s$ ,来不及扩散的能量会造成局部升温甚至材料气化。这一过程的热作用区极小,可以实现较高精度的加工。

更精确的模型表明,强激光与金属作用时自由电子瞬时被加热,高温电子通过碰撞将能量传递给其他低温的粒子。电子-电子的能量传递时间在100 fs量级,在这段时间热电子甚至能将能量传递到非激光作用区<sup>[12]</sup>。约100 fs时金属的晶格仍然保

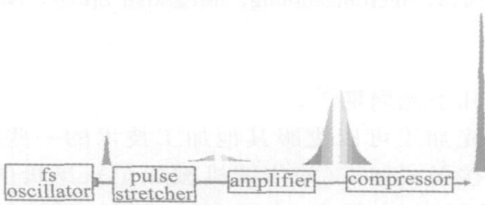


图2 啁啾脉冲放大技术示意图

Fig. 2 Schematic of chirped pulse amplification technique

20世纪90年代,全固态激光器逐渐取代复杂的染料激光器而占领市场(图1)。固态飞秒振荡器的突破与基于克尔效应自锁模技术的掺钛蓝宝石激光器<sup>[7]</sup>的发展是分不开的,它利用增益介质的自聚焦效应和光阑的损耗调制作用来压缩脉宽。伴随啁啾脉冲放大技术<sup>[8]</sup>的发展,单脉冲能量从纳焦量级

持低温,具有强电子-声子耦合作用的金属如Fe的弛豫时间(电子与晶格碰撞加热的时间) $S_p = 0.5 \text{ ps}$ ,其他弱电子-声子耦合作用的金属弛豫时间则更长,如Al和Cu的弛豫时间比Fe高1~2个量级<sup>[13]</sup>。飞秒激光的脉冲宽度远小于弛豫时间,在作用时间内电子和晶格分属不同的温度,需要用双温模型<sup>[14,15]</sup>代替经典热动力学模型,分别求解电子温度 $T_e$ 和离子温度 $T_i$ 的演化过程

$$C_e(T_e) \frac{dT_e}{dt} = K^{-1} T_e \frac{dT_e}{dt} + g(T_e, T_i) + A(r, t), \quad (1)$$

$$C_i \frac{dT_i}{dt} = g(T_e, T_i), \quad (2)$$

式中 $C_e$ 和 $C_i$ 分别为电子和晶格单位体积的比热容, $K$ 为热传导率, $A(r, t)$ 为与激光脉冲对应的热源项, $g$ 为电子-声子耦合常数。

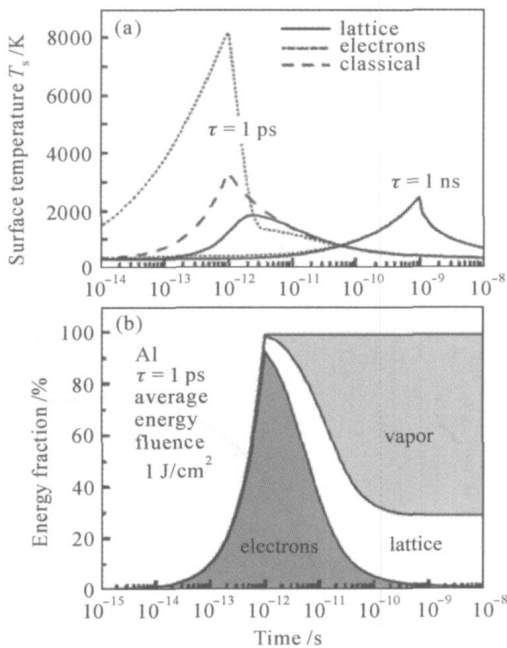


图3

(a) 皮秒和纳秒脉冲激光与铝作用时电子和晶格温度演化过程;  
(b) 皮秒脉冲与铝作用后能量在电子、离子和蒸气中的分布演化过程<sup>[10]</sup>

Fig. 3

(a) temporal evolution of the surface electrons and lattice temperature of aluminum when absorbing a laser pulse of 1 ps or 1 ns duration; (b) development of the energy fractions stored in the electronic and lattice systems as well as in the vapor during absorption of a laser pulse of 1 ps duration<sup>[10]</sup>

图3(a)为不同脉宽激光与铝作用时电子和晶格温度演化过程。纳秒激光脉宽远远大于铝的弛豫

时间( $S_p = 5 \text{ ps}$ ),双温模型的结果与经典模型基本一致;对于超短脉冲,电子和离子间较大的温度差异保持了约100 ps,在激光作用时间内电子被加热到极高温度,而离子的升温则被延迟到了5 ps(Al的弛豫时间)以后。当能量传递到晶格以后,形成的金属蒸气将会带走大部分热量,还有一部分热量仍然留在晶格里(图3(b)),这种热效应便会影响加工精度。

上述结果表明材料在超短脉冲作用时间内是冷0的,但在脉冲过后晶格温度仍会升高导致局部热效应。因此长脉冲( $S \gg S_p$ )和超短脉冲( $S < S_p$ )加工金属材料的区别在于长脉冲的热作用时间由激光脉宽决定,而超短脉冲则取决于材料属性即弛豫时间 $S_p$ 。这意味着使用超短脉冲加工时,热效应可以减小,但不能避免。进一步的分析表明,影响加工精度的主要因素包括电子-电子作用造成的热渗透、延迟的晶格升温导致的材料熔化和熔融物积累造成的重铸层加厚等<sup>[10]</sup>。

需要指出的是双温模型只适用于金属材料的情况。由于它不考虑材料的非线性吸收效应(多光子吸收和雪崩电离过程),如果用来计算宽带材料则有一定的误差<sup>[11]</sup>,需要发展新的理论<sup>[16,17]</sup>。

## 2.2 飞秒激光与介质相互作用

与加工金属材料不同,飞秒激光可以聚焦到透明材料内部进行三维加工。在透明介质中传输时,极高的场强会导致诸多非线性效应,如自聚焦、自相位调制、群速色散、白光超连续谱的产生等。聚焦后的飞秒脉冲能够在瞬间将作用区的物质变成等离子体,等离子体进一步吸收激光能量导致局部加热或光损伤。

### 2.2.1 多光子电离和雪崩电离

为了使激光的能量沉积在低吸收系数的材料(介质)中,必须使激光强度超过作用阈值。这时材料对光的非线性吸收作用会产生高温和高密度的电子气0,它们主要包括多光子电离和雪崩电离两个过程<sup>[18]</sup>。

1) 多光子电离:由于透明介质中束缚电子的电离势远大于单个近红外光子的能量,一般情况下不会吸收单个光子而电离。只有在极高的光子简并度下,半导体或介质的价带电子才可以同时吸收多个光子获得高于带隙的能量而发生电离,这一过程叫做多光子电离<sup>[19]</sup>。多光子电离几率与光强 $I$ 的 $k$ 次方成正比, $k$ 为价带电子跃迁至导带同时吸收的光子数目的最小值。

图 4 所示为水的多光子吸收过程<sup>[20]</sup>, 水分子的电离势 ( $E_{ion}$ ) 为 12.6 eV, 在液相条件下这一阈值减小到 6.5 eV, 对于波长为 780 nm 的超短脉冲, 需同时吸收 4 个光子, 才能将电子激发到准自由态。

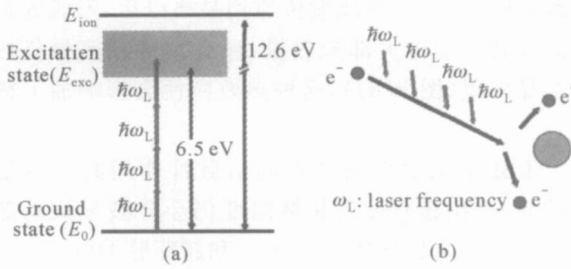


图 4

(a) 水分子同时吸收 4 个光子发生的多光子电离过程; (b) 自由电子通过逆向轫致辐射过程加速, 如果能量足够高, 这些电子还可以与其他原子发生碰撞电离<sup>[20]</sup>

Fig. 4

(a) multiphoton ionization occurred in water due to simultaneous absorption of 4 photons; (b) free electrons can be accelerated by inverse bremsstrahlung. If their kinetic energy is high enough, these electrons are able to ionize other atoms by collision<sup>[20]</sup>

这种将介质中的电子由价带激发到导带的非线性光电离过程还包括隧道电离, 即束缚电子还可以通过量子力学的隧道效应穿过势垒变为自由电子。事实上隧道电离和多光子电离过程可由同一体系描述, 并根据 Keldysh 参数  $C$  将两者区分开<sup>[21]</sup>

$$C = [I_p / (2U_p)]^{1/2}, \quad (3)$$

式中  $I_p$  为原子的电离势,  $U_p$  为原子的有质动能。 $C > 1$  时对应多光子电离过程,  $C < 1$  时对应隧道电离过程。两种电离方式的本质区别在于电子穿越势垒的时间与激光场的振荡周期之间的关系不同。

2) 雪崩电离: 在半导体或介质中总会有极少数的自由电子, 通过逆向轫致辐射过程<sup>[22]</sup> 吸收激光的能量, 这些自由电子又称为种子电子。当种子电子的动能大于束缚电子的电离势时, 如果它与原子碰撞则会发生碰撞电离并产生两个较低动能的自由电子。这一过程的重复发生将导致雪崩电离<sup>[23]</sup>, 如图 4(b) 所示。种子电子主要来源于物质不纯态的热激发或齐纳隧穿过程<sup>[24]</sup>, 也可以来自多光子电离所产生的自由电子。

通过多光子电离和雪崩电离作用产生的自由电子数密度  $Q$  的演化过程可描述为<sup>[25]</sup>

$$\frac{dQ(t)}{dt} = G_{MPI}(I, t) + G_{IB}(I, t)Q(t) - [gQ(t) + G_{ec}Q^2(t)], \quad (4)$$

式中  $G_{MPI}$  为多光子电离速率,  $G_{IB}$  为雪崩电离速率, 自由电子的减少是由扩散项  $gQ$  和复合项  $G_{ec}Q^2$  造成的。

图 5 为不同脉宽激光作用下自由电子数密度演化过程<sup>[25]</sup>。对长脉冲而言, 当激光强度超过一定的阈值时便会通过多光子电离产生种子电子, 一旦

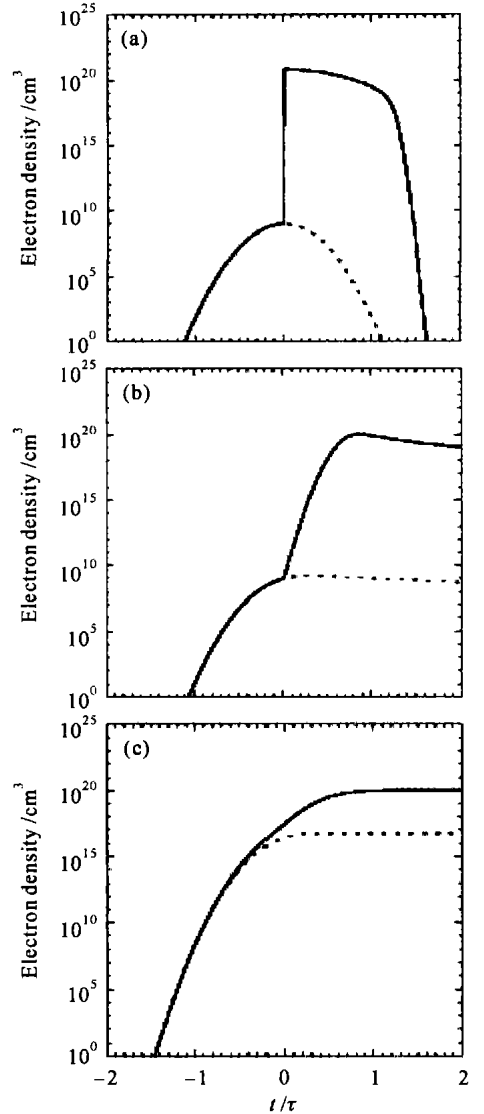


图 5 不同脉宽激光与水作用时自由电子数密度演化过程, 脉冲宽度依次为 6 ns (a), 30 ps (b), 100 fs (c) 实线表示总的电子数密度演化过程, 虚线表示多光子电离对自由电子数密度的贡献, 演化时间  $t$  归一化为脉冲宽度  $\tau$ <sup>[25]</sup>

Fig. 5 Evolution of the free electron density at breakdown threshold of pure water for different pulse durations: 6 ns (a), 30 ps (b), 100 fs (c) Besides the total free electron concentration (solid curve), the concentration due to multiphoton absorption alone (dotted curve) is plotted as a function of time. The time axis has been normalized to the laser pulse duration  $\tau$ <sup>[25]</sup>

雪崩电离开始, 电子数密度将迅速增加 9 个量级。对超短脉冲而言, 由于激光功率密度足够大, 多光子电离速率(正比于  $I^k$ ) 远大于雪崩电离速率。因此在长脉冲激光作用下 99% 的自由电子是由雪崩电离贡献的, 飞秒脉冲作用时多光子电离作用占明显优势。

飞秒激光进一步辐照等离子体区会导致自由电子的移动并激起等离子体波, 又叫做朗缪尔(Langmuir)波, 其频率满足关系<sup>[24]</sup>

$$X_p^2 = 4\pi Q^2 / m, \quad (5)$$

式中  $Q$  为电子数密度,  $e$  为电子电量,  $m$  为电子的约化质量。随着电离过程的进行  $X_p$  将会增大, 导致相对介电常数变小

$$E = 1_{\omega} (X_p / X)^2, \quad (6)$$

等离子体中的电场强度为  $E/E_0^{1/4[24]}$ 。因此当  $X_p$  接近激光频率  $X$  时, 局部电场便会发生共振增强, 直到所有的价带电子完全电离。当  $X_p > X$  时, 等离子体呈现强烈的吸收特性, 激光的穿透深度  $l_s$  满足<sup>[24]</sup>

$$\frac{c}{X_p} < l_s < \frac{c}{X_p(2XS)^{1/2}}, \quad (7)$$

式中  $c$  为光速。例如对于自由电子数密度为  $10^{23} \text{ cm}^{-3}$  的等离子体,  $l_s$  约为 30 nm。

### 2.2.2 库仑爆炸

超短脉冲与介质作用时峰值功率极大, 会造成激光作用区表层电子的逃逸, 离子保持相对低温并产生极高的净电荷密度和静电场。当材料中的静电力大于晶格间作用力时, 其化学键将会断裂并造成晶格的破坏, 这一作用机制叫做库仑爆炸<sup>[26]</sup>。理论和实验研究表明, 库仑爆炸现象仅发生于超短脉冲与介质相互作用时, 不会在金属或半导体中观察到。例如, 比较飞秒激光分别与介质( $\text{SiO}_2$ )、半导体(Si)和金属(Au)作用时的离子产率(图 6)发现, 介质中因发生库仑爆炸将在 100 fs 内产生大量的离子, 而金属和半导体中则要到各自的弛豫时间才产生大量离子, 直到晶格发生熔化。这种现象可用分层的电动力学模型来解释<sup>[27]</sup>。

飞秒激光诱导的各种现象还依赖于激光的能流密度或光强(图 7)<sup>[28]</sup>。例如, 固态介质材料在光强高于  $10^{14} \text{ W/cm}^2$  的飞秒激光作用下将会完全电离, 但如果激发光强在  $10^{12} \text{ W/cm}^2$  附近时, 这种高激发态的电子空穴会使晶格不稳定或趋于无序化, 从而在瞬间发生向液态转化的相变过程。由于这种晶格无序化发生的时间( $< 100 \text{ fs}$ )远远短于晶格加热所需时间(弛豫时间), 因此这种作用又叫做非热熔

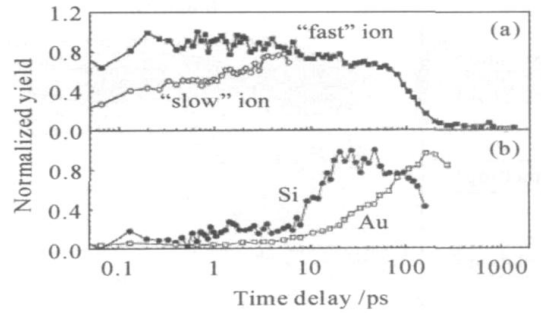


图 6 使用抽运-探测方法测量到的离子产率 (a)  $\text{SiO}_2$  中  $\text{Si}^+$  的产率; (b) Si 和 Au<sup>[27]</sup>

Fig. 6 Pump-probe measurement of ion yield (a) yield of  $\text{Si}^+$  from  $\text{SiO}_2$ ; (b) Si and Au<sup>[27]</sup>

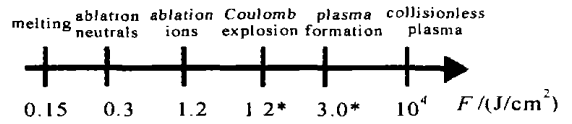


图 7 不同能流密度范围中的飞秒激光辐照硅表面时诱导的现象(\* 为文献[28]中实验结果)

Fig. 7 Overview of femtosecond laser-induced processes on the silicon surface in different fluence regimes (\* denoted experimental results of reference [28])

化<sup>[29]</sup>。

超短脉冲与介质相互作用时依然存在热扩散效应, 三温模型<sup>[17]</sup>可以描述超短脉冲与介质作用时的热扩散过程。它充分考虑了材料对光子的非线性吸收和电子-晶格作用, 利用能量的输运原理来解释载流子和晶格的温度, 以及飞秒激光对介质材料作用造成的电子和蒸气发射过程。该模型显示, 飞秒激光加工透明材料时, 激光能量沉积在光学趋肤层, 热效应极小。

综合上面的讨论可知, 超短激光脉冲与物质相互作用时所发生的各种现象与材料的性质、激光脉宽和强度有着密切的关系(图 8)<sup>[29]</sup>。以上仅阐释了超短激光脉冲与物质相互作用时的光和热效应, 在实际加工过程还会伴随由冲击波造成的力学应变作用<sup>[30, 31]</sup>。

## 3 飞秒激光微加工

### 3.1 飞秒激光微加工的特性

在飞秒激光微加工的过程中为了对材料造成烧蚀, 激光的能流密度必须超过某一特定的值, 这一临界能流密度就是激光的烧蚀阈值  $F_{th}$ <sup>[32~39]</sup>。对于特

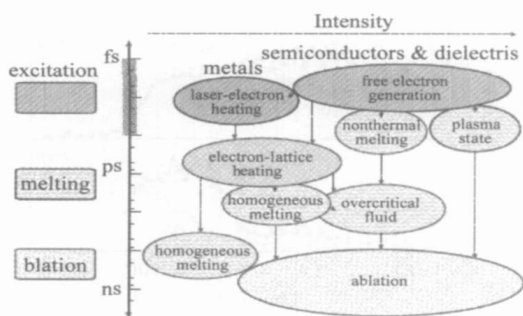


图 8 超短(~ 100 fs)激光脉冲与固体材料相互作用时,在不同的时间尺度和激光强度范围中发生的现象和过程<sup>[29]</sup>

Fig. 8 Typical timescales and intensity ranges of the phenomena and processes during and after irradiation of a solid with an ultrashort laser pulse of about 100 fs duration<sup>[29]</sup>

定的激光参数,烧蚀阈值由材料的光学(反射系数、吸收系数)和热力学性质(热扩散系数)决定<sup>[5]</sup>。

影响烧蚀阈值的一个重要参数则是脉冲宽度  $S$ 。对于脉冲宽度远大于电子-声子弛豫时间的长脉冲(纳秒或更长)激光,可以应用热扩散方程确定出<sup>[5]</sup>

$$F_{th} \propto W\sqrt{S} \quad (8)$$

对于金属材料,更精确的模型表明损伤阈值与  $\sqrt{DS}$  ( $D$  为热扩散系数)成正比例关系<sup>[32]</sup>。长脉冲作用机制主要是雪崩电离,因此其损伤阈值带有一定的统计特性。超短脉冲加工时损伤阈值比长脉冲激光低很多(图 9),而且加工区平整,热扩散作用小<sup>[18]</sup>。当激光脉冲宽度极窄( $< 5$  ps)时多光子电离起主要作用,这种电离过程是由材料的禁带宽度决定的,因而损伤阈值的统计特性逐渐减小,变得确

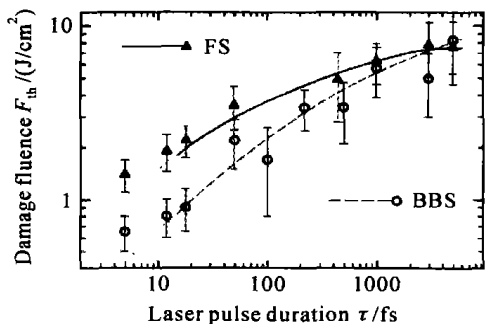


图 9 熔融石英(FS)和硼硅酸盐(BBS)玻璃的损伤阈值和脉冲宽度  $S$  的关系<sup>[18]</sup>

Fig. 9 Threshold fluence in FS and BBS versus pulse duration  $S$ <sup>[18]</sup>

定起来<sup>[33,34]</sup>。外层电子的电离势越低,光损伤阈值也越低<sup>[35]</sup>。此外,飞秒激光与某些透明聚合物材料作用时,损伤阈值还和脉冲作用次数  $N$  和孵化参数  $N$  有关<sup>[5,36]</sup>,表示为

$$F_{th}(N) = F_{th}(1)N^{N_0-1} \quad (9)$$

飞秒激光对材料的损伤阈值比长脉冲要低,适当控制其能流密度使其略高于损伤阈值,便可以使加工精度突破衍射极限。这一特性与高斯光束能流密度分布有关

$$F(r) = F_0 \exp(-2r^2/w_0^2) \quad (10)$$

式中  $F_0$  为归一化的能流密度,  $r$  为高斯光束的径向尺寸,  $w_0$  为高斯光束的束腰半径,束腰处的能流密度为  $F_0/e^2$ <sup>[5]</sup>。为了提高加工精度必须把光束会聚得尽可能小,可以使用较大数值孔径(NA)的物镜聚焦。根据瑞利准则,光束半径最小可到  $0.4 \sim 0.6\lambda/NA$ ,无法突破远场衍射极限<sup>[37]</sup>。只有当光强超过一定的损伤阈值  $F_{th}$  时(图 10),才能对材料造成烧蚀,烧蚀区的直径<sup>[38]</sup>为

$$D^2 = 2\lambda^2 \ln(F_0/F_{th}) \quad (11)$$

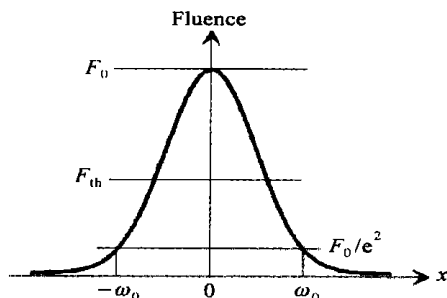


图 10 高斯光束的烧蚀阈值

Fig. 10 Ablation threshold of Gaussian beam

因此控制脉冲能流密度使  $F_0$  略大于  $F_{th}$ , 则只有中心很小区域能流密度超过损伤阈值,就可使加工精度突破衍射极限。目前已有报道获得低于 100 nm 以下的加工线度<sup>[24,40]</sup>。

### 3.2 飞秒激光微处理的结果

激光辐照介质材料时引起的变化按作用光强可以分为两类:当激光强度低于损伤阈值时会产生一些非破坏性的可逆相变,如光折变效应、色心形成和一些特殊玻璃(如硫系玻璃等)中的暗化效应等;当激光强度超过光损伤阈值时会引发材料不可逆的结构变化<sup>[41]</sup>。超短脉冲激光加工各种玻璃(石英玻璃、硼硅酸盐玻璃等)和透明聚合物(如 PDMA, SU2 8 等)时,目前研究得比较多的主要包括如下几类现象<sup>[42]</sup>: 1) 超过阈值的激光烧蚀造成的表面物理损

伤; 2) 微爆炸或冲击波形成的体内微孔结构; 3) 色心缺陷造成的暗化或着色现象; 4) 材料的致密化或其他原因导致的局部折射率修饰; 5) 单束飞秒激光作用引起的自组装周期结构等。通常飞秒激光诱导出的微结构是各种效应综合作用的结果, 很难用单一的机制解释清楚, 这种作用机制有待进一步研究。

### 3.2.1 激光烧蚀

将飞秒激光聚焦到样品表面或表面附近, 以高于损伤阈值的光强造成材料表面的物理损伤, 这是目前研究最多的一种现象<sup>[18, 24, 39]</sup>。这种烧蚀总是伴随着晶格的无定形化、熔融、重结晶、成核气化等过程而发生的, 在一些材料中还会产生条纹、气泡和微凸起等现象(图 11)<sup>[43]</sup>。材料表面的烧蚀形貌与单脉冲能量、脉冲作用次数、脉宽和偏振态等激光参数都有密切关系。

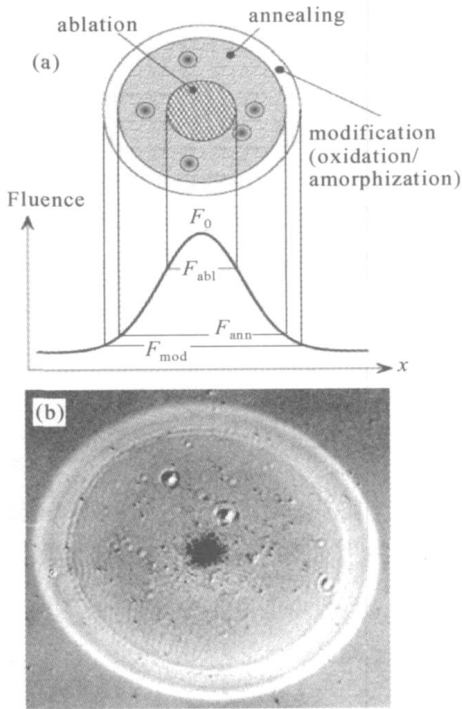


图 11

(a) 飞秒激光与硅作用时不同的能流密度阈值及其对应的物理过程; (b) 单个飞秒脉冲烧蚀硅样品的表面形貌的光学显微图像 (最外层圆环直径为 45  $\mu\text{m}$ )<sup>[43]</sup>

Fig. 11

(a) physical processes during the modification of silicon with femtosecond laser pulses and their threshold fluences; (b) optical micrograph of the silicon sample surface treated with a single laser pulse (the outermost ring has a diameter of 45  $\mu\text{m}$ )<sup>[43]</sup>

最近, 有人提出使用临界光强的超短脉冲可以实现纳米精度的加工(图 12), 它使用的激光强度在

介质材料光损伤阈值附近。这种光致损伤的机制也与以往的多光子电离有所不同, 他们认为这种机制中齐纳击穿和以齐纳击穿产生的电子为种子的雪崩电离过程占支配地位<sup>[24]</sup>。

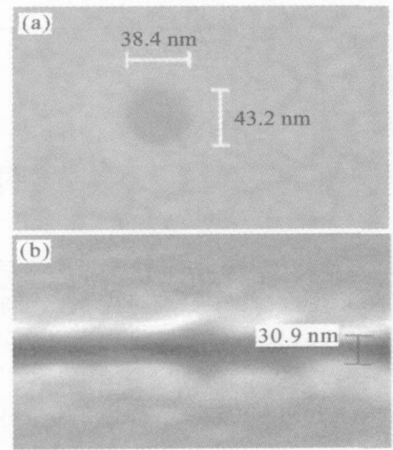


图 12 使用临界光强条件下的超短脉冲在玻璃上加工的纳米尺度的小孔(a)和微通道(b)<sup>[24]</sup>

Fig. 12 Nanometre scale hole (a) and microchannel fabricated (b) in glass by optics at critical intensity femtosecond laser pulses<sup>[24]</sup>

根据加工时的脉冲能量和加工方法可以分为点烧蚀、线(通道)烧蚀和大规模的体烧蚀。常用这些方法来对材料进行钻孔、切割和微通道结构的加工<sup>[44]</sup>。

### 3.2.2 微爆炸

将超过光损伤阈值的飞秒激光聚焦到透明材料体内会产生一些由致密材料包围的微腔结构, 其尺寸为 200~ 250 nm。一般认为这种结构的形成和自聚焦有关<sup>[40]</sup>。自聚焦现象会进一步减小飞秒激光高斯光束的束腰半径, 瞬间在极小的空间范围产生高温和高压, 这种压力的增长速率与材料的热膨胀系数和杨氏模量有关。据推测, 当这种压力超过固体材料能承受的强度值时便会产生冲击波, 在冲击波的作用下, 材料向周围迅速扩散从而形成微空结构。多数人则认为它是一种包括冲击波和稀疏波的综合效应<sup>[41, 45, 46]</sup>, 有关结果可根据能量守恒定律和质量守恒定律进行计算(图 13)。

还有一种导带电子理论认为激光聚焦中心导带电子数密度和平均动能极高, 并会在瞬间向周围扩散。激光作用停止后 200 fs 时, 净电荷密度可达  $10^{21} \sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ , 离子间巨大的排斥力将会导致微爆炸<sup>[47]</sup>。目前已在各种玻璃、透明聚合物材料、陶瓷

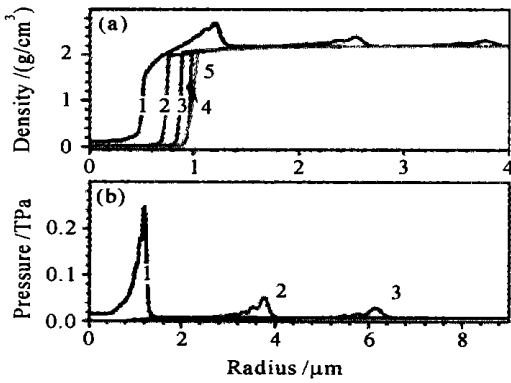


图 13 石英玻璃吸收 50 nJ 的飞秒激光能量后由冲击波引起的 (a) 密度 (1~ 5 分别对应 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9 ns) 和 (b) 压力 (1~ 3 对应 0.1, 0.5, 0.9 ns) 分布<sup>[41]</sup>

Fig. 13 Density profiles (a) behind the shock wave for later time moments of 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, and 0.9 ns (curves 1~ 5 respectively), and pressure profiles (b) for time moments of 0.1, 0.5, and 0.9 ns (curves 1~ 3, respectively), in a silica glass for the case of the absorbed energy of 50 nJ<sup>[41]</sup>

和各种晶体<sup>[48]</sup>中观察到微爆炸现象,但尚未在金刚石内观察到此现象。飞秒激光诱导材料体内微爆炸的机制有待进一步解释,这种现象为三维光子晶体<sup>[49]</sup>和三维光存储<sup>[50]</sup>器件的制备提供了新途径。

### 3.2.3 色心缺陷

早在 1964 年就发现掺 Nd 的玻璃在紫外光辐照下会产生新的色心<sup>[51]</sup>,通常认为光电离作用是产生色心的主要原因。玻璃中有许多缺陷,光电离可以产生自由电子和空穴,它们能够再次被缺陷能级陷俘,在禁带中产生新的能级。原本透明的介质材料便会对可见光和近紫外光产生一定的增强吸收<sup>[52]</sup>,使玻璃的透过率降低并呈现一定的颜色,这

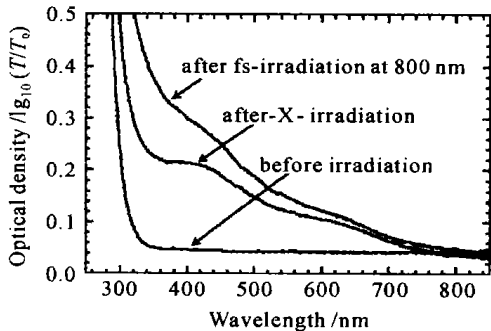


图 14 碱石灰玻璃在色心形成前后的吸收谱线<sup>[52]</sup>  
Fig. 14 Absorption spectra of soda lime glass before and after coloration<sup>[52]</sup>

种现象又叫做激光暗化。此外,纳秒脉冲的热电离也是一种产生自由载流子的方法<sup>[52]</sup>。

最近发现,近红外飞秒激光辐照掺杂的透明介质时也能产生色心(图 14)<sup>[53,54]</sup>。这时激光强度为  $10^{12}$  W/cm<sup>2</sup> 量级,它比材料的光损伤阈值和激光传播时的自聚焦阈值都要低,这种电离机制是多光子电离或雪崩电离。通常这种变色现象是可逆的,在 150 e 左右的温度下退火后色心便会消失,材料恢复到初始的透明状态。在一些特殊材料和激光参数条件下也有一些色心缺陷是持久的<sup>[52]</sup>。

### 3.2.4 折射率改变

1996 年人们发现飞秒激光分别辐照纯的和掺 Ge 的玻璃时会产生局部折射率升高的现象,并预言这种机制可以用来制作三维光子集成器件<sup>[55,56]</sup>。随后又在硼酸盐、磷酸盐、氟化物、硫系等多种玻璃中诱导折射率变化<sup>[57~60]</sup>。

绝大多数玻璃不会对近红外激光产生线性吸收,因此这种作用是多光子吸收过程。关于折射率变化的原因有许多理论和实验上的解释,一般认为<sup>[60,61]</sup>它是新色心产生、热效应、材料稠密化、应力等多种效应综合作用的结果。例如飞秒激光辐照 GaAs 所造成原子价态的变化会导致材料吸收系数  $\$A(X)\$ 的变化,根据 Kramers-Kronig 关系,折射率的变化为<sup>[62]</sup>$

$$\$n_{res}(X) = \frac{c}{4P} P \int_Q \frac{\$A(X) dX}{X^2 - X^2}, \quad (12)$$

式中 P 表示主值积分,  $\$n_{res}\$ 表示共振折射系数的变化。在飞秒激光作用下,材料中受激自由载流子的 Drude 贡献也会导致介电系数实部的变化<sup>[62]</sup>$

$$\$E \mu_{\omega} = \frac{4Pe^2}{X_{\omega}} \left[ \frac{2}{c} \frac{Q_c(t)}{m_c} + \frac{2}{v} \frac{Q_v(t)}{m_v} \right], \quad (13)$$

从而使折射率发生变化。(13) 式是对所有导带和价带中的载流子求和,下标 c, v 分别代表导带与价带,  $Q_v$  为能带中的载流子密度,  $m_{c,v}$  为相应的有效质量,  $X_{\omega}$  为实验中所用到的探测光子的频率。研究发现<sup>[63]</sup>,在松聚焦情况下通过改变聚焦透镜的数值孔径,可以改变飞秒激光作用区自由电子数密度,从而控制折射率变化。

折射率变化的大小与单脉冲能量、扫描速度、激光波长和脉冲宽度等均有关系<sup>[64]</sup>。激光在材料内部传播时,折射率变化区和飞秒激光成丝区是一致的。随着辐照时间的延长或脉冲能量的增大,变化区会向脉冲上游延伸<sup>[65]</sup>。最近报道,在一定条件下飞秒激光在水凝胶聚合物里面能诱导出高达 0.06 的



折射率变化<sup>[66]</sup>。在不同激光条件下, 飞秒激光还能够对不同成分的玻璃造成正的、负的或者不均匀的折射率修饰<sup>[67]</sup>。

### 3.2.5 自组装周期结构

早期曾在多种介质中观察到了激光诱导表面周期结构<sup>[68~70]</sup>, 通常认为它是由入射激光和材料表面散射波的干涉作用形成的, 并且与入射激光的偏振有关。此外飞秒激光聚焦在介质内部产生局域等离子体区, 激光在等离子体中传播的色散关系为<sup>[42]</sup>

$$X^2 = X_0^2 + \frac{c^2}{n^2} |k|^2, \quad (14)$$

$k$  为光波矢,  $n$  为等离子体的等效折射率。因此只有当激光频率超过电子等离子体波的频率时才能传播, 并且只有在偏振光方向的电子等离子体波才能和入射光波耦合。这种耦合作用随着入射光场和电子等离子体波中电磁场的干涉而增强, 并造成自由电子和玻璃内部结构的周期性调制(图 15)。根据动量守恒定律, 诱导的纳米光栅周期  $\Lambda$  满足

$$\Lambda = \frac{2P}{\sqrt{|k_p|^2} - \sqrt{|k|^2}}, \quad (15)$$

$k_p$  为等离子体波的波矢,  $P$  和电子温度和电子数密度是分不开的<sup>[42]</sup>。飞秒激光处理金属表面还能产生一些吸收增强的周期结构, 并有可能直接用作敏感的传感器和探测器<sup>[71]</sup>。

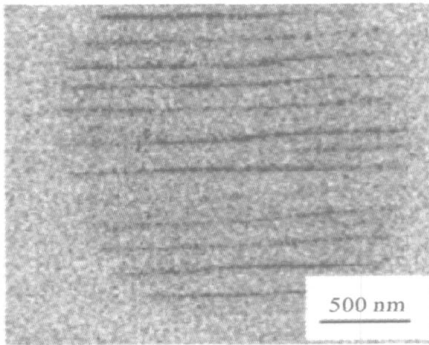


图 15 玻璃内部诱导的纳米光栅的背向散射电子图像  
Fig. 15 Back scattering electron image of nanograting structure induced in silicate glass

最近发现一些自组装周期结构并不能用这种干涉现象来解释。例如材料表面所形成的对激光波长和入射角并不敏感的周期形貌, 如凸起、粗细波纹、气泡和分形等结构(图 16), 这些结构的周期不依赖于激光波长<sup>[72]</sup>。又如使用 400 nm 波长的激光辐照所产生条纹的空间周期为 340~1900 nm 不等<sup>[73]</sup>。此外用圆偏振光也能在  $\text{CaF}_2$  表面诱导出随

机方向的无序的条纹, 周期远小于激光波长<sup>[74]</sup>, 推测它和材料表面强的温度梯度和脉冲电场以及库仑爆炸有关。

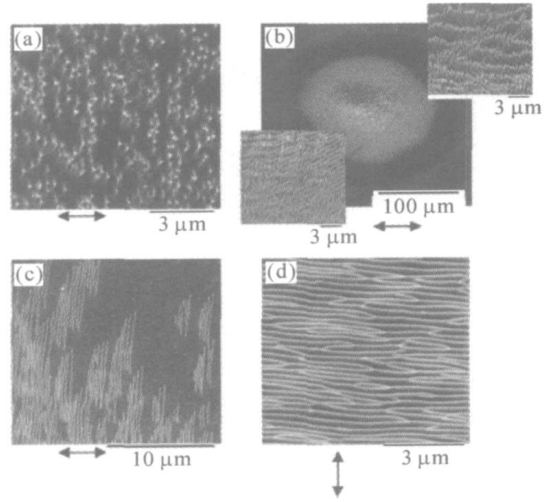


图 16 飞秒激光辐照  $\text{CaF}_2$  表面诱导的凸起(a), 粗细条纹(b), 气泡(c)和分形(d)等微周期结构<sup>[72]</sup>

Fig. 16 Different surface features found in  $\text{CaF}_2$  irradiated by femtosecond laser: (a) bumps; (b) fine and coarse ripples; (c) bubbles and (d) bifurcation<sup>[72]</sup>

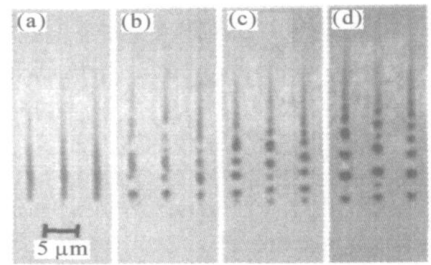


图 17 不同脉冲数的飞秒激光石英玻璃内部产生的微孔结构, 聚焦后的脉冲能量为 3 J, 脉冲数目依次为 (a) 1; (b) 2; (c) 4; (d) 8<sup>[75]</sup>

Fig. 17 Microscope images of some types of voids fabricated by different number of femtosecond laser pulses. The number of the 3 J focusing pulses is: (a) 1; (b) 2; (c) 4 and (d) 8<sup>[75]</sup>

还有一种由自聚焦和微爆炸共同作用产生的体内自组装周期性微孔结构(图 17), 它可以用来方便地制作光子晶体和光存储器件<sup>[75]</sup>。

除上述五种现象外, 飞秒激光辐照玻璃或其他透明材料还可造成激光修饰区对 HF 酸腐蚀速率的选择性<sup>[76~78]</sup>, 这一特性可以用来辅助微加工; 可以利用飞秒激光在一类聚合物中诱发双(多)光子聚合反应<sup>[79]</sup>, 制备各种三维微结构; 飞秒激光还可以用

于制备金属纳米粒子并控制其形状<sup>[80]</sup>等。飞秒激光诱导的这些现象将在后面详细介绍。此外,飞秒激光还可造成材料局部晶化<sup>[81]</sup>以及金刚石表面炭化<sup>[82]</sup>等各种光物理、化学反应。

### 3.3 飞秒激光微加工方法

飞秒激光微加工的实验技术手段主要包括直写、干涉和投影制备等方法。直写加工比较灵活且具有较高的自由度,常用于各种点、线扫描;干涉方法常用于加工多维空间周期结构;投影成型技术可以在材料表面制备任意形状的二维图案。

#### 3.3.1 直写

早期曾使用过染料激光器进行加工<sup>[83]</sup>,目前主流的飞秒激光微加工实验装置是商业化的掺钛蓝宝石的啁啾脉冲放大系统。具体激光参数包括:中心波长为800 nm左右,脉宽为几十到几百飞秒,单脉冲能量已达到毫焦量级,重复频率为 $1 \sim 10^3$  kHz量级可调谐。为了减小加工中热效应的累积,可将重复频率降得更低。

如图 18 所示,可以通过半波片和线偏振片的组合来调节脉冲能量。将样品放置在由计算机控制的三维精密平移(旋转)台上,飞秒激光通过物镜(对于极短脉冲要使用银反射镜)聚焦到样品表面或体内,加工过程可以通过 CCD 成像系统实时监控。

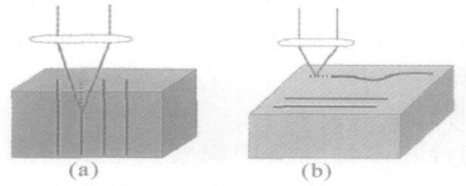


图 19 纵向直写(a)和横向直写(b)示意图<sup>[84]</sup>  
Fig. 19 Schematic of longitudinal writing (a) and transverse writing (b)<sup>[84]</sup>

纵向直写通常用于线扫描,由于焦斑光强分布的纵向深度一般比横向尺度大,激光修饰区的横截面纵横比较大。为了减小这种差别可以使用数值孔径比较大的物镜聚焦,或者在光束中添加其他光学元件调整脉冲强度的空间分布<sup>[86]</sup>。纵向直写又可分为自上表面向下扫描和自下表面向上扫描两种模式<sup>[87]</sup>。在纵向直写加工模式下,激光辐照区的横截面通常是圆形,但是自上而下进行纵向加工时飞秒激光束受烧蚀区的散射作用较大,会影响加工质量。

#### 3.3.2 干涉

飞秒激光在整个脉冲宽度内具有极好的相干性。当从同一光束分出的两束或两束以上的光束相干叠加时会形成强度周期性调制的电磁场,与材料作用时能产生相应的周期性微结构<sup>[88]</sup>。

脉冲时间越短,相干区域越小,对于两束夹角为H的光束,相干区的尺寸为<sup>[89]</sup>

$$L = cS / [\sin(H/2)], \quad (16)$$

干涉条纹的数量为<sup>[89]</sup>

$$N = 2cS / K_0, \quad (17)$$

式中  $K_0$  为真空中激光的波长。

通过飞秒激光双光束干涉、多光束干涉<sup>[90~93]</sup>结合多次曝光<sup>[94]</sup>和多层干涉<sup>[95]</sup>等技术可以在各种材料表面和体内制备一维、二维和三维等复杂周期结构。

##### 1) 双光束干涉

基本实验装置如图 20 所示,用分束镜将飞秒激光一分为二聚焦到样品上,通过调节平台和延时线观测空气中激发出来的三次谐波信号保证两束光在时间和空间上严格相干<sup>[96]</sup>。理论和实验表明<sup>[97,98]</sup>,当高强度的飞秒激光脉冲在各种气体(如空气、氩气等)中聚焦时会激发出三次谐波信号,可以利用这一现象来监测两个脉冲在时域上碰撞,保证其时间相干性。

当两光束以不同的交角 H 对石英玻璃干涉加工

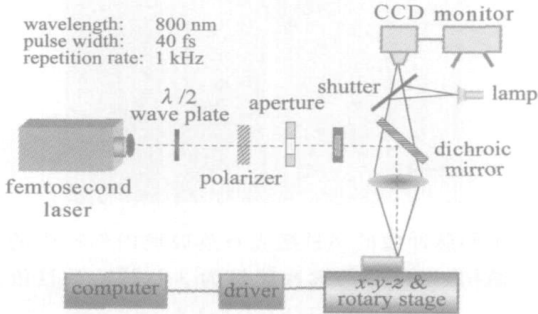


图 18 飞秒激光微加工实验装置图

Fig. 18 Experimental setup of femtosecond laser microfabrication

直写是飞秒激光微加工的基本方法,以下参数对飞秒激光直写加工有重要意义<sup>[84]</sup>: 1) 直写方向(图 19): 横向直写<sup>[56]</sup>和纵向直写<sup>[65,85]</sup>; 2) 脉冲重复频率: 通常认为几百到兆赫兹为低重复率,高于兆赫兹的为高重复率; 3) 脉冲能量: 通常认为单脉冲能量在纳焦量级的为低能量,微焦量级的为高能量; 4) 扫描速度:  $5 \sim 200$  Lm/s 为低速扫描,  $1 \sim 50$  mm/s 为快速扫描。

时会在表面形成不同空间周期 + 的光栅结构<sup>[96]</sup>

$$+ = K [ 2\sin(H 2) ], \quad (18)$$

调节激光强度, 可使这种微结构的线宽达到几十个纳米甚至更高精度(图 21)。

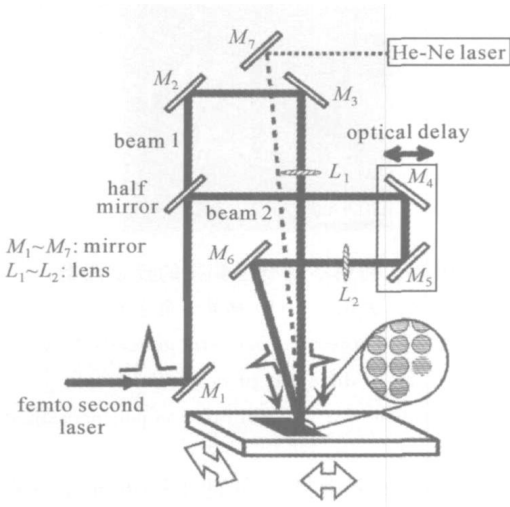


图 20 飞秒激光双光束干涉微加工装置示意图<sup>[96]</sup>  
Fig. 20 Schematic of two-beam interference of femtosecond pulses microfabrication<sup>[96]</sup>

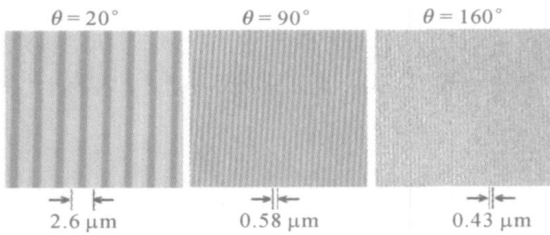


图 21 不同交角的两束飞秒激光干涉时在石英玻璃表面诱导不同周期的条纹<sup>[96]</sup>  
Fig. 21 Various periodic structures on silica glass surface induced by two-beam interference with different angles<sup>[96]</sup>

通过双光束干涉对材料进行方向不同的两次或多次曝光处理(即在第一次曝光产生光栅结构后将样品旋转一定的角度重复进行干涉)可以产生二维的纳米周期结构(图 22)<sup>[94]</sup>。这种技术非常适合制备光子晶体和量子点(线)阵列等一些结构尺度在 10~ 1000 nm 的周期微结构。

### 2) 多光束干涉

在光路中添加衍射光栅分束片可将飞秒激光分为多束, 通过透镜准直后再利用小孔阵列获得所需干涉场型并聚焦到样品表面或体内(图 23), 可以实现多光束干涉微加工<sup>[90~ 93]</sup>。

在具体操作时还可以在有些光束中插入玻璃片

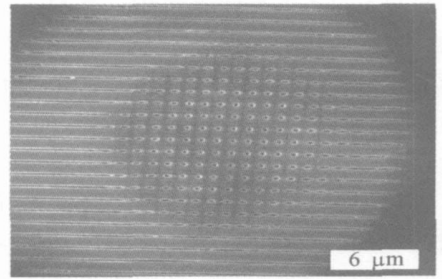


图 22 飞秒激光干涉两次曝光诱导出的二维周期结构<sup>[94]</sup>  
Fig. 22 Two-dimensional periodic structure induced by two-beam interference with double exposure<sup>[94]</sup>

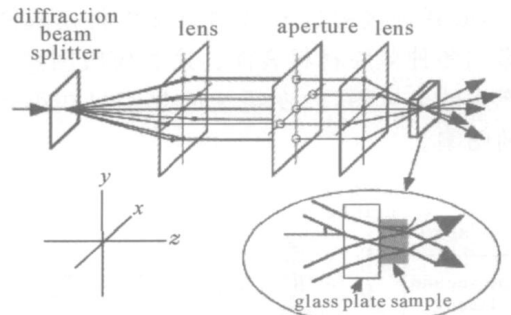


图 23 飞秒激光多光束干涉微加工示意图<sup>[90]</sup>  
Fig. 23 Schematic of multi-beam interference of femtosecond pulses microfabrication<sup>[90]</sup>

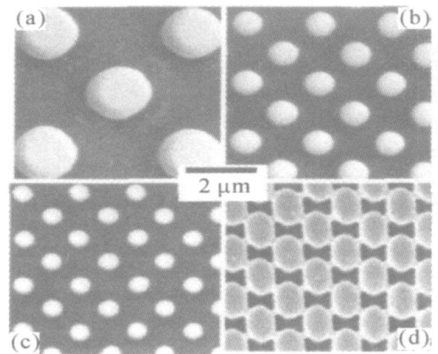


图 24 4束不同角度干涉的飞秒激光通过多光子聚合诱导的微结构: (a) 10.8 μm; (b) 21.9 μm; (c) 33.6 μm; (d) 33.6 μm(3束飞秒激光干涉)<sup>[92]</sup>  
Fig. 24 Top views of the fabricated structures by four-beam interference of fs pulses with interference angle (a) 10.8°, (b) 21.9°, (c) and (d) 33.6°. In (d) the number of interfering beams is reduced to three<sup>[92]</sup>

调节光束之间的相位差, 以获得不同的干涉强度分布, 从而加工出各种形貌的微结构。和双光束干涉相比, 多光束干涉微加工效率高, 可以一次性诱导二维或三维周期结构(图 24), 而且光路简单、稳定、

可调性强。

### 3.3.3 投影

投影光刻是一项应用于微电子和微机电系统 (MEMS) 的加工技术。它包括曝光、刻蚀、清洗等多个步骤, 可以制备纳米级的准三维结构。传统投影制备技术常使用连续波长或长脉冲激光作为光源, 热扩散效应会影响加工精度, 只能在一些具有光解离性能的聚合物中制备一些较大面积的图案<sup>[99]</sup>。

飞秒激光微加工技术最近也被广泛用于各种微结构的图案成形<sup>[99-102]</sup>。典型的光路是一个光学傅里叶变换系统(图 25), 长焦距透镜在前, 短焦距透镜在后, 或者直接通过显微物镜聚焦将模板图案缩微投影到各种薄膜材料表面。这些模版图案是由计算机产生的全息图, 改变透镜的焦距可获得不同放大率的图案。

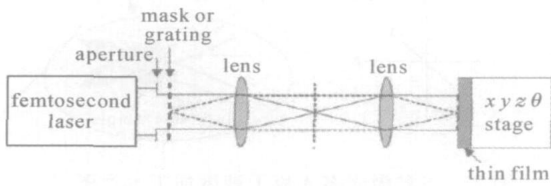


图 25 飞秒激光投影光刻加工装置示意图<sup>[99]</sup>

Fig. 25 Schematic of femtosecond laser pulses lithography<sup>[99]</sup>

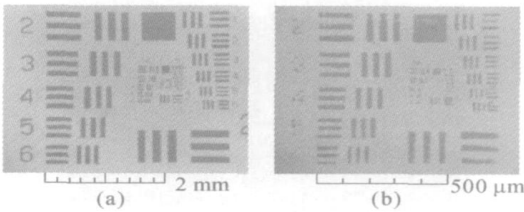


图 26 模版图案和金薄膜上的投影图案<sup>[99]</sup>

Fig. 26 Optical images of an original mask (a) and the structures generated on a gold thin film (b)<sup>[99]</sup>

根据飞秒激光诱导的各种现象, 这种投影加工技术也可以通过不同的作用机制来实现。例如可以通过飞秒激光烧蚀在金薄膜上雕刻出各种缩微图案(图 26)<sup>[100]</sup>, 利用飞秒激光诱导的晶化现象可以在无定形硅材料表面加工出二维图案(图 27(a))<sup>[101]</sup>, 还可以综合利用多光子聚合效应和传统的化学刻蚀技术在一些聚合物表面加工一些微型图案或字符(图 27(b))<sup>[102]</sup>。和传统的光刻技术相比, 这种多光子聚合光刻技术在刻蚀过程中不需要光掩模或显色剂, 并且效率和精度都有所提高。

以上仅描述了飞秒激光微加工的基本方法, 实

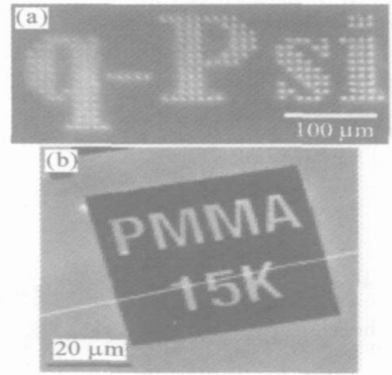


图 27 利用不同原理获得的投影图案

(a) 晶化<sup>[101]</sup>; (b) 多光子聚合<sup>[102]</sup>

Fig. 27 Projection patterns generated by different principles

(a) crystallization<sup>[101]</sup>; (b) multiphoton polymerization<sup>[102]</sup>

践中还可以在光束中插入各种不同的光学元件获得特殊处理效果: 通过添加微透镜阵列<sup>[103, 104]</sup>可以实现并行处理或直接加工出周期微结构; 在光束中添加象散透镜<sup>[105]</sup>或狭缝<sup>[86]</sup>对脉冲整形, 可以进一步提高加工性能。此外, 还可以通过一些辅助手段来优化加工过程, 例如在样品表面涂上一层透明的薄膜材料可以减少不必要的物理损伤, 提高加工边缘的平整度<sup>[106]</sup>等。

## 4 飞秒激光微加工应用

根据加工材料以及诱导现象的不同, 飞秒激光微加工技术在集成光学、双光子聚合、微流体器件加工和纳米颗粒制备等诸多领域都有重要应用。我们目前主要的工作包括使用飞秒激光在光敏玻璃材料中制备各种微光学元件和微流体器件, 并设法集成在同一块玻璃芯片上以应用于生物传感和生化分析等领域。

### 4.1 集成光学

#### 4.1.1 光通信器件

利用飞秒激光诱导透明材料局部折射率变化的现象, 可在样品内部制备光波导(图 28)<sup>[55, 107]</sup>、分束器<sup>[108]</sup>、耦合器<sup>[109]</sup>、多模干涉仪<sup>[110]</sup>等各种光子器件。加工过程较简单, 仅仅通过直写就可完成光波导器件的加工。此外, 采用飞秒激光直写<sup>[111]</sup>、干涉或者相位掩模技术还可在光纤中制备出光纤布拉格光栅结构<sup>[112, 113]</sup>。

在传统光通信领域, 许多光子学器件的制备基于硅基的平板光波线路技术, 如光栅波导阵列和 1

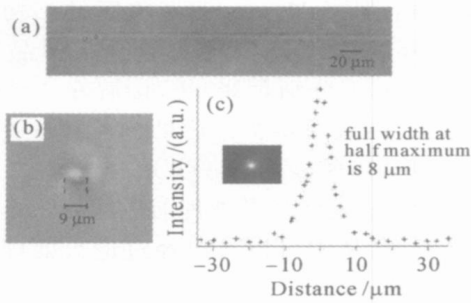


图 28

(a) 使用 1 LJ 的脉冲在石英玻璃内部写出的光波导; (b) 5 mm 长光波导的末端图像; (c) 使用 633 nm 光对光波导测试时的近场高斯分布场型<sup>[107]</sup>

Fig. 28

(a) waveguide written inside fused silica using 1 LJ femtosecond pulse energy; (b) image of the end face of a 5 mm long waveguide; (c) intensity distribution of the near-field pattern at 633 nm showing a Gaussian profile<sup>[107]</sup>

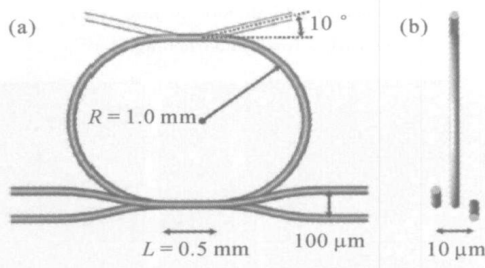


图 29 三维微环谐振器示意图

(a) 主视图; (b) 侧视图<sup>[116]</sup>

Fig. 29 Schematic of three-dimensional microring resonator

(a) top view; (b) side view<sup>[116]</sup>

光学分束器等已用于商业用途。这种技术使波导相互连接、光路插接和波导三维交叉变得灵活而方便, 而使用飞秒激光适当控制各种加工参数可以直接在平板光波线路上加工并连接部分平板光路, 并且连接损耗较小<sup>[114]</sup>。通过纵向移动样品, 还可以在材料内部不同深度制备各种微结构, 实现真正的三维光集成, 如三维光学耦合器、光学微环谐振器等<sup>[115, 116]</sup> (图 29)。这种器件制备简单灵活, 结构紧凑高度集成, 在光通信领域具有广泛应用。

#### 4.1.2 微光学元件

诸如微反射镜、微透镜、微光学分束器和微光源等微光学元件在玻璃(或其他透明介质)芯片上的集成, 也可以用飞秒激光微加工技术实现。

首先简单介绍飞秒激光加工光敏玻璃材料的机制<sup>[117, 118]</sup>。常使用的光敏玻璃为 Foturan 玻璃, 它

是由锂铝硅酸盐玻璃掺杂一定量的银(Ag)和铯(Ce)组成的, 通常可以用紫外(290~330 nm)光刻技术在 Foturan 玻璃表面制备微结构。在紫外光的辐照下  $\text{Ce}^{3+}$  失去一个电子变成  $\text{Ce}^{4+}$ , 一些银离子获得自由电子后变成银原子, 在随后的热处理过程中, 这些银原子会发生扩散和聚集并在大约 500 e 时形成团簇, 在 600 e 左右时偏硅酸锂开始以这些银原子团簇为晶核逐步形成微晶。由于晶态的偏硅酸锂 HF 酸中的腐蚀速率远高于玻璃基体, 因而它会优先被腐蚀掉, 留下激光雕刻过的痕迹。

由于紫外光会在样品表面发生共振吸收, 因此它仅能在样品表面制备出微结构。为了克服这一局限性, 人们开始使用 355 nm 的纳秒脉冲激光以及 400 nm 和 755 nm 的飞秒激光, 这些激光工作在非共振波段因而可以深入玻璃内部制备三维结构而不会对玻璃表面造成任何损伤, 这种作用机制正是焦点处高强度的光场所诱导的多光子效应。此外还发现, 飞秒激光在 Foturan 玻璃中诱导的光化学反应与紫外光有所不同, 因为在飞秒激光作用下即使没有  $\text{Ce}^{3+}$  也会形成银原子团簇<sup>[119]</sup>, 飞秒激光与 Foturan 玻璃的作用机制有待进一步研究。

我们用该技术在光敏玻璃内部加工出一个 45b 的微反射镜<sup>[118]</sup>。为了加工这种结构, 我们从玻璃材料的上表面开始进行逐次平行线扫描, 一直到样品的底部。扫描线之间的间隔为 15 μm, 考虑到样品的厚度为 2 mm, 共需扫描 140 次。样品经过飞秒激光辐照后, 随后进行热处理和化学腐蚀(约 1 h)。

对精密的光学元件而言, 空心结构的表面平整度显得尤为重要。由于热处理后的偏硅酸锂微晶必须生长到一定的尺寸(几个微米)才能形成可腐蚀的网络结构, 因此腐蚀后表面较粗糙。这种粗糙的表面会引起强烈的散射, 使反射光束损耗较大, 还不能直接用于微光学应用, 必须改善其表面性能, 使用退火处理可以有效解决这一问题。化学腐蚀后, 再次烘烤样品, 退火过程使用的温度比偏硅酸锂结晶的温度要稍低。首先以 5 e/min 的速度将温度提升到 570 e 并保持 5 h, 随后以 1 e/min 的速度将温度降低到 370 e。经过退火处理, 表面平均粗糙度由 81 nm 减小到 0.8 nm。

为了演示所制备的微反射镜的性能, 将样品侧面抛光并以 He-Ne 激光照射, 入射角 45b(满足全反射条件), 光路如图 30(a) 中的箭头所示。距离光敏玻璃样品 10 mm, 可用白纸板接收到反射光斑(图 30(b)), 由入射表面和出射表面的菲涅尔反射造成

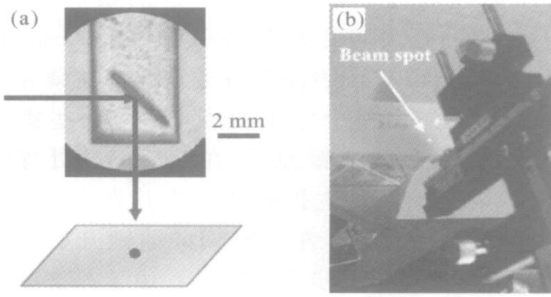


图 30

(a) 在光敏玻璃加工的三维微反射镜;

(b) 用白纸板接收到由微反射镜反射的光斑

Fig. 30

(a) three-dimensional micromirror fabricated inside the photosensitive glass; (b) a beam spot reflected by the fabricated micromirror on a white cardboard

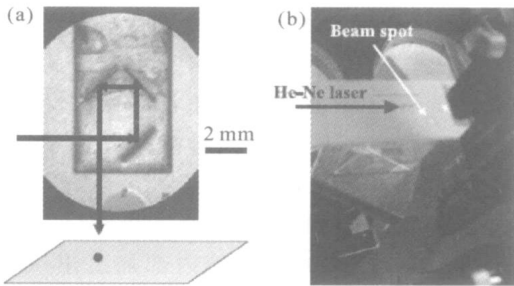


图 31

(a) 在光敏玻璃内部制备的微反射镜光路系统;

(b) 用白纸板接收到的反射光斑

Fig. 31

(a) microoptical circuit fabricated inside the photosensitive glass; (b) a beam spot reflected by the fabricated microoptical circuit on a white cardboard

的损耗为0.36 dB。如果使用1.55 μm波长的光源,估算微反射镜的反射损耗为0.24 dB。

进一步在光敏玻璃内部制作了一个由三个微反射镜构成的光路系统(图31),该光路仅集成在4 mm×5 mm的面积内(选择这一尺寸是由于He-Ne激光光束直径大于1 mm),而且很容易进一步提高集成度。经过三次全反射后入射光束转过270°,可以在距离样品5 mm的接收屏上观察到出射光点。通过估算,该微光学回路在1550 nm入射波长情况下的总损耗约为1.6 dB。

我们还使用相同的技术制作了一个半径为1 mm的微柱面透镜<sup>[120]</sup>。首先用聚焦飞秒激光束在光敏玻璃内部扫描出曲面结构,这一过程需要在玻璃样品中从上到下扫描出一系列相同半径的同心环

线,相邻环线间距为15 μm。为了将圆柱结构一分为二,还需沿环线的直径扫描。随后将样品先后在500 e和605 e下分别烘烤1 h,接着在10%的HF溶液中腐蚀1 h,最后将腐蚀后的样品再次在560 e温度下烘烤5 h以使表面进一步光滑。图32给出了微柱面透镜经过最终光滑处理前后的扫描电子显微镜(SEM)图像,从中可以看出经过退火处理后的表面要光滑得多。

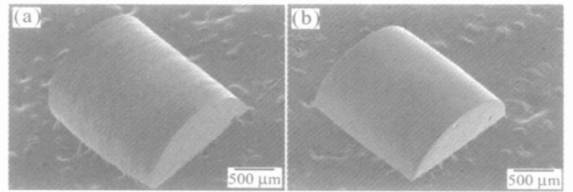


图 32 微柱面透镜的扫描电子显微镜图像

(a) 未经最终光滑处理; (b) 经过最终光滑处理

Fig. 32 SEM images of microoptical cylindrical lenses

(a) without a final smoothing step;

(b) with a final smoothing step

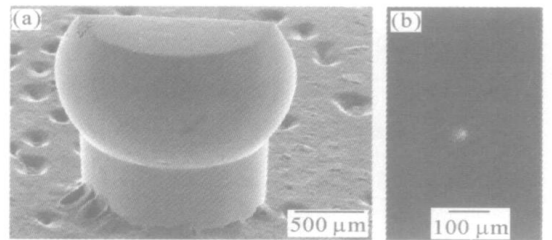


图 33

(a) 半球面透镜的 SEM 图像;

(b) He-Ne 光束通过微球面镜聚焦后的 CCD 图像

Fig. 33

(a) SEM image of a microoptical hemispherical lens; (b) CCD image of a He-Ne laser beam focused by the microoptical hemispherical lens

进一步还可以制作半球面透镜(半径为1 mm),它由一个柱面结构支撑(图33(a))<sup>[120]</sup>。这两种结构是在同一个步骤中完成的,只是在加工球面镜时扫描环线的半径随加工深度的不同而变化。光束通过微球面镜聚焦后的图像如图33(b)所示,光斑尺寸约为30 μm,并且是近似对称的。

使用这种方法也能在光敏玻璃内部制备衍射光栅<sup>[121]</sup>。首先在玻璃内部逐线扫描,在这一步中飞秒激光强度远低于能引起玻璃内部折射率变化的阈值(仅达到能发生多光子效应的光强以诱导光化学反应),使用He-Ne激光照射时观察不到衍射现象;然后将样品在520 e温度下烘烤3~18 h,此时会有

大量银原子析出, 引起局部折射率的变化<sup>[122]</sup>, 再次使用 HeNe 激光照射时会有明显的衍射现象(图 34)。

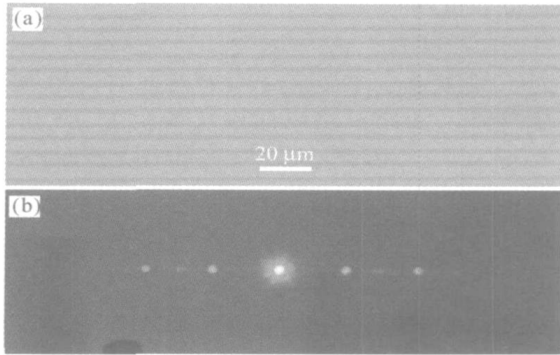


图 34

- (a) 光敏玻璃内部制备的光栅的显微图片(烘烤 18 h);  
(b) HeNe 激光照射下的衍射图样

Fig. 34

- (a) optical micrograph of a grating structure embedded in the photosensitive glass (the sample was baked for 18 h);  
(b) diffraction pattern of the grating with a HeNe laser beam

在这种技术中激光辐照引起玻璃折射率变化的大小与银原子在介质中所占的比例有关<sup>[123]</sup>, 可以通过计算光栅的衍射效率分别确定出 Foturan 玻璃折射率的变化和银原子的比例。随着烘烤过程的进行, 衍射效率不断提高并在 12 h 后逐渐趋于饱和(图 35), 折射率的改变和银原子的比例也会发生相应变化, 我们推测这是由于 12 h 后玻璃中的银离子逐渐耗尽而不能进一步生长出银原子造成的。

飞秒激光直写制备光栅尽管灵活可控、自由度较高, 但是需要逐线扫描, 加工效率很低, 通常使用较多的是干涉法。目前已在各种透明材料中制备出光栅结构<sup>[94, 95, 124]</sup>。衡量光栅质量的一个重要参数就是衍射效率, 目前已有报道<sup>[125]</sup> 基于飞秒微加工技术制备的光栅衍射效率可达 80%。

利用飞秒激光辐照光敏玻璃结合后期热处理和 HF 酸腐蚀的加工机制还可以在光敏玻璃芯片中嵌入悬空的光纤结构<sup>[78]</sup>(图 36)。首先用飞秒激光横向扫描光纤结构周围的区域, 单脉冲能量(通过物镜之后)为 525 nJ, 扫描速度为 200 Lm/s, 水平方向上相邻扫描平行线的间距为 2.5 Lm, 垂直方向上相邻平行线的间距为 10 Lm, 这是由于激光聚焦光斑沿光轴方向有所伸长, 这样扫描一根 8 mm 的光纤结构需要 55 min; 然后将曝光后的样品先后在 500 e 和 605 e 下分别烘烤 1 h, 以使辐照区形成偏硅酸锂结

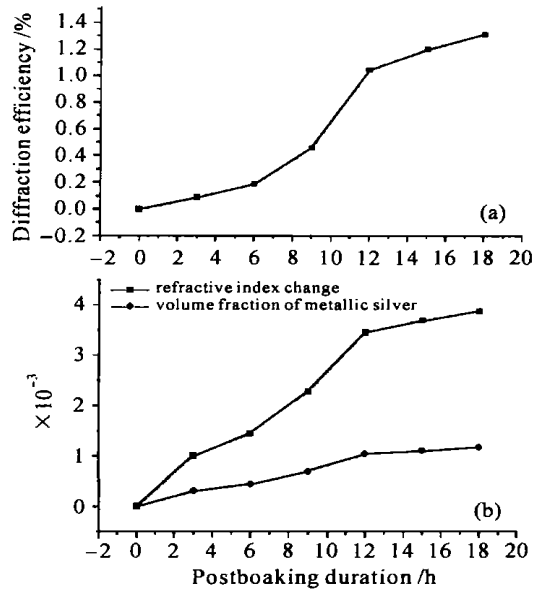


图 35

- (a) 平均一级衍射效率随烘烤时间的变化关系; (b) 折射率变化和银原子的比例随烘烤时间的变化关系

Fig. 35

- (a) averaged first-order diffraction efficiency as a function of postbaking duration; (b) the refractive index change and the volume fraction of metallic silver as a function of postbaking duration

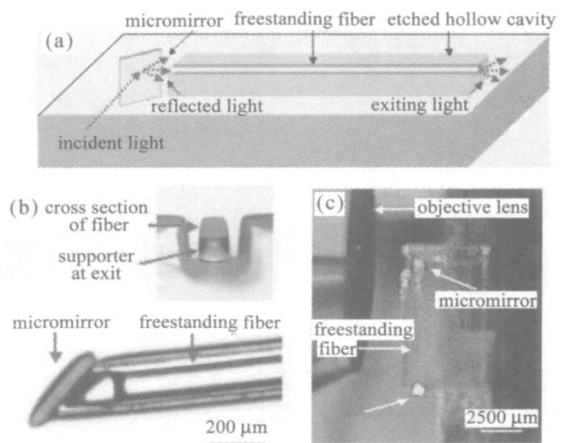


图 36

- (a) three-dimensional schematic of a freestanding optical fiber integrated with a micromirror fabricated on a glass chip (arrows show the laser incident direction and optical path of the coupling scheme); (b) optical micrograph of the top view of the freestanding fiber and the micromirror; (c) CCD image of the side coupling of a HeNe laser beam into the freestanding fiber through the micromirror

Fig. 36

- (a) three-dimensional schematic of a freestanding optical fiber integrated with a micromirror fabricated on a glass chip (arrows show the laser incident direction and optical path of the coupling scheme); (b) optical micrograph of the top view of the freestanding fiber and the micromirror; (c) CCD image of the side coupling of a HeNe laser beam into the freestanding fiber through the micromirror

晶;接着将样品在 5% 浓度的 HF 酸溶液中腐蚀 1 h 去掉激光修饰区的材料, 腐蚀过程是在超声清洗仪中进行的; 最后还需将刻蚀后的样品在 570 e 下再次烘烤 5 h, 使表面平滑。将 He- Ne 激光耦合到所制备的光纤中, 测量到其传输损耗约为 0.7 dB/cm。

这种独立的光纤结构可以很方便地和 4b 微反射镜集成在同一块玻璃芯片上(图 36(b)) 形成一个可折叠的光路系统(微反射镜按照前面的方法加工)。进一步, 我们加工出了一个更加复杂的光路系统, 它包括五根光纤, 两面微反射镜和一个微分束器(图 37)。其中的微分束器是由两面互相垂直的微反射镜组成的, 它将从左边第一根光纤入射的光束一分为二, 分别向上下两个光纤传播, 进一步反射后沿两根平行的/ 光纤臂0 出射。这种微型分束装置在可用于精确的生化分析, 可以用一根/ 光纤臂0 测量未知液体样品, 另一根/ 参考臂0 监测光源的波动变化。

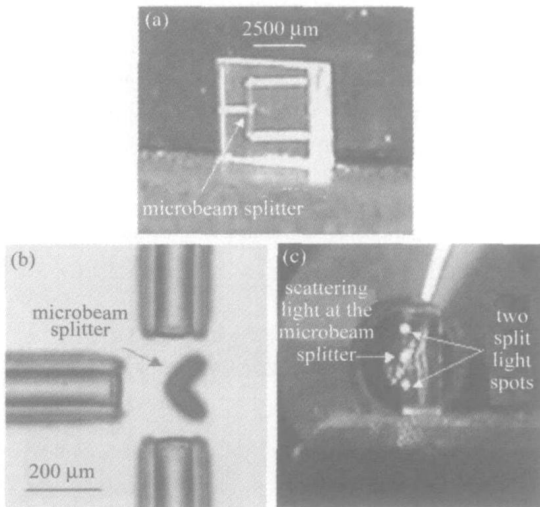


图 37

(a) 微光路光学照片; (b) 分束点处三根光纤和微光分束器的光学显微图像; (c) He-Ne 光入射耦合时, 微光路前端出射 CCD 图像, 可以看到微分束器的散射光和两光纤臂的出射光斑

Fig. 37

(a) photograph of the microoptical circuit; (b) optical micrograph of the splitting point which combines three fibers and one microbeam splitter; (c) front view image of the exiting surface of the structure, showing both the scattering light at the microbeam splitter and the two split light spots at the exits of the two fiber arms

除光敏玻璃外, 飞秒激光也可在其他材料中制备微光学元件, 例如可以在石英玻璃中加工出微型的菲涅尔透镜<sup>[126, 127]</sup>。总之, 飞秒激光辐照辅助后

期处理的加工方法可以在玻璃样品中制备出各种类型的微型光学元件并可以很方便地将它们集成在同一块芯片上, 这些器件在生物传感和生化分析等领域具有潜在应用<sup>[78, 120, 128]</sup>。

#### 4. 1. 3 光子晶体

光子晶体是一种具有空间周期性结构的人工电磁介质材料。这种空间周期仅为光波长量级, 它的光子带隙特性可以用来制作诸如 90b 弯折的光波导、高 Q 值谐振腔、负折射材料、超棱镜等<sup>[129~ 132]</sup> 光子学器件, 是下一代光通信技术的基本材料。光子晶体的制备(尤其是制备具有完全带隙的三维光子晶体)仍然有一定的困难, 目前主要是利用颗粒自组装<sup>[133, 134]</sup>、电子束或粒子束刻蚀、全息光刻<sup>[135, 136]</sup> 等技术, 但这些技术工艺复杂且难以制作可见光波段的光子晶体。飞秒激光微加工技术为光子晶体的制备带来 b 生机。

利用飞秒激光直写技术并选择合适的聚焦条件可以在掺杂 ZnS 的玻璃<sup>[137]</sup> 介质内部诱导较大的折射率改变, 形成周期性三维/ 木堆0 结构的光子晶体。此外, 飞秒激光诱导的微爆炸现象也可以在玻璃(图 38)<sup>[138]</sup> 和高分子<sup>[139~ 142]</sup> 等透明材料内部形成由致密材料包围的微空腔结构。然后按照一定周期规律逐层排列这些微空腔, 可以形成空间三维点阵, 用来制备禁带中心波长在近红外(1.55 μm) 和可见光波段的二维和三维光子晶体。与传统的颗粒自组制备技术相比该方法工艺简单、可控性好, 可望提供制作各种功能复杂的光子器件的新手段。

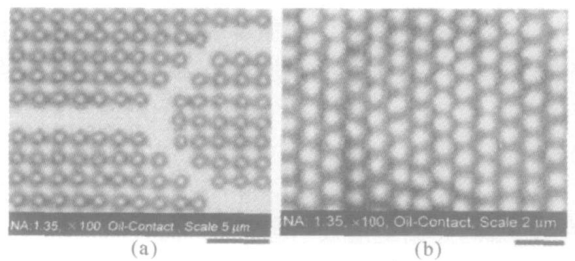


图 38 飞秒激光在掺 Ge 的二氧化硅材料内制作的 (a) Y 形波导结构和 (b) 面心立方三维光子晶体<sup>[138]</sup>

Fig. 38 (a) Y2branch waveguide and (b) face2centered2 cubic thre2dimensional photonic crystal fabricated with femtosecond laser pulse in Ge2doped silica<sup>[138]</sup>

更加有效的方法是飞秒激光干涉加工<sup>[92, 93]</sup>, 此法适合快速、大面积的制备。此外, 飞秒激光诱导的周期自组装微孔现象也可用于简单光子晶体器件的制备<sup>[75]</sup>。



#### 4.1.4 三维光存储

传统二维光学数据存储系统的存储容量依赖于激光在光盘上聚焦点的尺寸大小,为了增大容量必须设法减小记录点的尺寸,但无法突破衍射极限。使用短波长蓝光仅能将存储容量提高2~3倍,如果波长短于200 nm则会被空气强烈吸收。三维光存储系统可以通过在存储介质的不同平面记录数据信息来提高存储容量<sup>[143]</sup>。利用飞秒激光在介质体内诱导出的亚微米尺寸的微孔结构可以实现三维光存储(图39)<sup>[50, 144-146]</sup>。

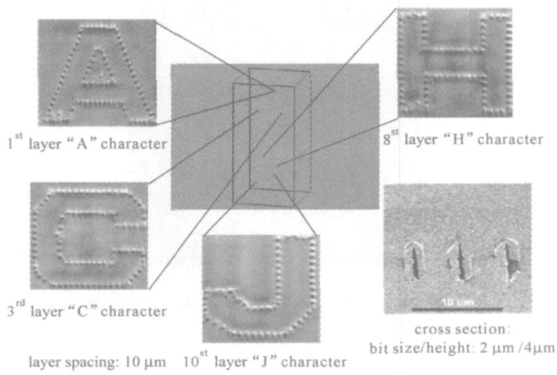


图39 飞秒激光在玻璃内部10个不同深度层记录的字母A~J,不同记录层的间距为10 Lm,字符尺寸大小为2 Lm,高度为4 Lm<sup>[146]</sup>

Fig. 39 Ten layers of characters from / A0 to / J0 recorded by a femtosecond laser irradiation inside a glass substrate with a layer spacing of 10 Lm, bit size and height of 2 Lm and 4 Lm<sup>[146]</sup>

介质中记录数据位的大小由飞秒激光与物质的非线性吸收作用确定,并且飞秒激光在介质中传输时的自聚焦现象会进一步减小束腰半径,介质内部发生的微爆炸过程会将作用区局限在更小空间。为了避免数据信息之间的串扰,数据记录平面间的距离必须超过 $Z_0(K) = 1.22^2 PnK NA^{2[37]}$ 。例如在石英中记录数据位的尺寸大小仅为0.6 Lm,高度0.5 Lm,存储容量可达100 GBits/cm<sup>3</sup>。使用更好的激光记录系统和记录介质来缩小记录点的尺寸和记录层的空间距离可以进一步提高存储容量。

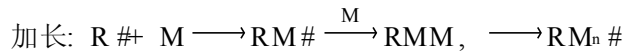
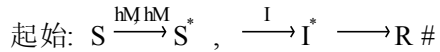
以往的三维光存储介质包括各种光敏聚合物和光折变晶体等,这些材料稳定性不好,不允许高速写入数据,并且不能在具有双折射特性的材料中进行畸变补偿<sup>[37]</sup>。在许多三维光存储系统的报道中由于记录数据位图像的对比度低,必须使用差分干涉对比显微系统或共焦显微系统读出数据<sup>[147, 148]</sup>。而

飞秒激光可以广泛地和各种玻璃、晶体、透明聚合物材料相互作用,因而可以克服上述缺点。并且这种方法记录的数据图像有较强的明暗对比度,仅用简单的光学显微系统就能将数据读出。

#### 4.2 双光子聚合

聚焦后的飞秒激光可以在液态的单体聚合物中诱发双光子聚合反应,形成一些亚微米量级的微结构<sup>[149-151]</sup>。由于双光子吸收几率正比于激光功率的平方,光聚合作用仅发生在激光焦点附近极小的范围内。激光扫描过的地方会形成固化的骨架结构,去掉未经固化的液态树脂后这些结构仍然存在,非常适用于三维立体微结构的制备。

当飞秒激光聚焦到液态树脂材料中时,树脂分子中的光敏基团通过双光子吸收作用到达激发态,这些激发态的基团会发射覆盖紫外到可见光波段的荧光。单体分子中具有良好光化学反应性质的光起始因子I吸收荧光产生一些起始基团,这些起始基团与单体分子或低聚物分子反应生成单体基团,这种结构通过链式反应不断加长,直到两个基团发生反应才会终止反应<sup>[152, 153]</sup>。整个双光子聚合作用过程可用如下三步来描述<sup>[79]</sup>:



上述三步描述了光敏因子S,光起始因子I,起始基团R#和单体分子M之间的相互反应,其中S\*和I\*分别表示通过双光子吸收后的激发态的光敏因子和光起始子。

飞秒激光双光子聚合微加工精度同样可以突破衍射极限,适当控制激光强度使其略高于双光子聚合作用阈值可以加工出尺寸大小仅为120 nm的体素,它远远小于相应波长的衍射极限尺寸(~460 nm)。此外体素尺寸大小还和单脉冲能量以及曝光时间有一定的关系<sup>[152]</sup>。

单点曝光体素是利用双光子聚合技术制作微结构的基本单位,利用激光扫描可以将预先设计好的CAD图形写入聚合物中,主要有两种模式)))线栅扫描和轮廓扫描(又叫矢量扫描)<sup>[153]</sup>。在线栅扫描模式下,微结构中的所有体素均被激光扫描到,而在轮廓扫描中聚焦光束仅扫描微结构体的轮廓体素,因此具有较高效率。纳米复制印刷技术就是利用线栅扫描模式在玻璃基底上制备出复杂的二维图案,即将二色位图通过编码转化为像素矩阵(白色像素

用 0 表示, 黑色像素用 1 表示), 图 40 描述了这种制备过程。

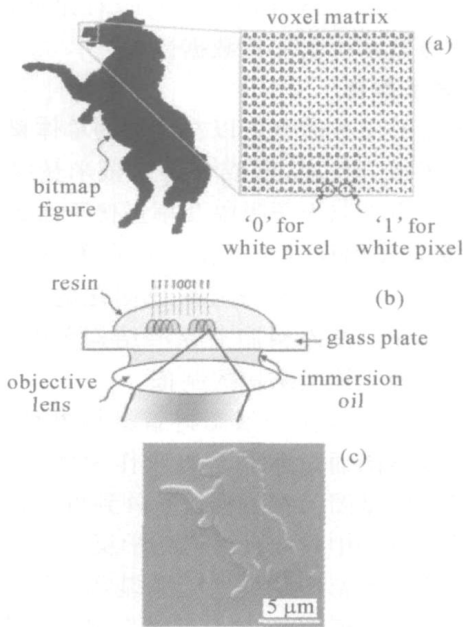


图 40

(a) 马 0 位图的体素编码转换; (b) 光栅扫描纳米复制印刷过程: 激光束在样品中逐行扫描, / 10 表示有激光辐照, / 00 表示没有激光辐照; (c) 复制图案的扫描电子显微镜图像<sup>[153]</sup>

Fig. 40

(a) the bitmap file of a horse is transformed into a voxel matrix; (b) vector model scan procedure: a laser beam is scanned along the row of the voxel matrix; a / 10 indicates that the laser beam is on and a / 00 for the laser beam absent off; (c) SEM image of the replicated figure<sup>[153]</sup>

三维微结构的制备通过二维结构的逐层叠加得到, 即待前一层结构固化后移动平移台以调整聚焦深度, 整个三维结构可以用这种方法逐层加工完成。为了使制备出来的立体结构能够在空气或液体环境中很好地支撑在基底上, 可以用汞灯辐照进一步固化以避免发生形变<sup>[152]</sup>。利用这种方法还可以加工出许多各种各样的三维微结构<sup>[152]</sup>(图 41)。为了进一步提高加工效率, 一些简单的三维结构还可以用微透镜阵列来实现并行处理, 即可以同时制备许多个相同的微结构<sup>[104, 154]</sup>。

双光子聚合微加工技术能够制备三维立体结构的优点自然使人们想到利用它来制备一些具有光机电功能的微纳米器件, 如可伸缩的微弹簧、光波导器件、光子晶体、三维光存储、三维微诊断器件等<sup>[150, 155~158]</sup>。

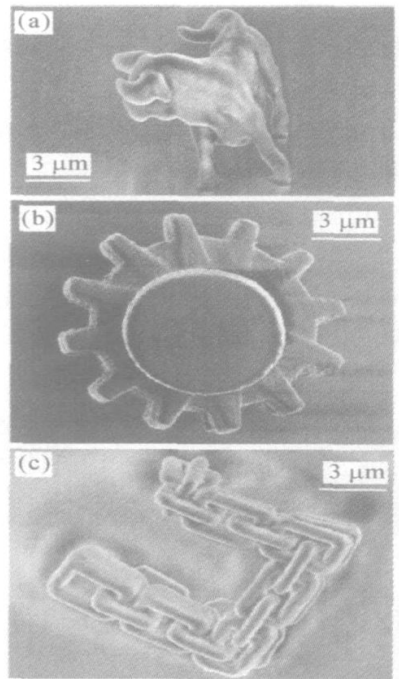


图 41 双光子聚合方法制备的立体结构扫描电子显微镜图像

(a) 微型公牛; (b) 微齿轮; (c) 微链<sup>[152]</sup>

Fig. 41 SEM images of stereo structures fabricated by polymerization method

(a) microbull; (b) micro gearwheel; (c) microchain<sup>[152]</sup>

### 4.3 微流体器件

在生物、化学、材料等领域中, 经常需要对流体进行操作, 如 DNA 样品的制备、聚合酶链式反应、电泳检测等操作都是在液相环境中进行。如果要将样品制备、生化反应、结果检测等步骤集成到生物芯片上, 则实验所用流体的量就从毫升、微升级降至皮升或纳升级, 这时功能强大的微流体装置就显得必不可少。与宏观流体系统类似, 微流体系统所需的器件也包括微泵、阀、混合器、过滤器、分离器等<sup>[128]</sup>。

以往微流体器件的制备方法主要是光刻技术, 使用较多的是透明聚合物材料 PDMS, 这种基于成型的软刻蚀方法仅能在材料表面制备一些二维结构<sup>[159]</sup>。为了突破这一局限性, 可以使用辅以多层浮雕或多层二维平板结构堆叠的方法, 然而前者并非真正的三维制备方法, 后者制备繁琐并且精度较低, 甚至一些商用器件如锥形毛细玻璃管就不能用这种软刻蚀方法制备。

飞秒激光微加工技术可以在透明材料的表面或体内实现微米甚至亚微米精度的加工, 并已经广泛

用于各种微流体器件的制备, 例如可以通过飞秒激光烧蚀在材料表面加工出微通道然后盖上一层盖片<sup>[160]</sup>。由于玻璃具有高的透过率, 低的荧光特性以及良好的生物学表面, 因而它是最佳的基底材料<sup>[159]</sup>。将飞秒激光的焦点从样品表面移向体内, 目前已可以在石英玻璃内制备出直径仅为2 Lm的微毛细管<sup>[161]</sup>, 光束中添加象散透镜可以使微通道的横截面为圆形<sup>[159]</sup>。

微通道是微流体器件的重要组成部分, 目前对使用飞秒激光加工三维微通道的研究主要包括以下四个方面<sup>[87]</sup>: 1) 在石英或硅酸盐玻璃内部钻孔加工微通道, 整个制备过程是在空气中进行的; 2) 辅水或其他液体的飞秒激光微加工技术; 3) 飞秒激光辐照光敏玻璃后对样品进行焙烧、腐蚀、退火等后期处理; 4) 飞秒激光辐照石英玻璃后直接使用 HF 酸腐蚀。在空气环境中对材料打孔需要较高脉冲能量(> 100 LJ), 并且只能沿轴向加工微通道, 孔的内壁平整性较差。辅助以水(或其他液体)的飞秒激光微加工技术可以将碎屑移除以防阻塞, 即通过水的流入驱散碎屑减小材料的再沉积和阻塞<sup>[161, 162]</sup>, 这种方法甚至不需要后期的热处理或湿法腐蚀等技术就可以在材料内部制备出具有微通道和微腔结构, 但这种方法只能加工一些比较短的微通道。

为了制备具有高纵横比、内壁光滑和较长的微通道通常使用激光辐照辅以选择性 HF 酸腐蚀的制备技术, 研究较多的是各种玻璃材料, 如石英玻璃和硅酸盐玻璃(如 BK7)等<sup>[87]</sup>。在石英玻璃中, 激光辐照区的形貌决定着选择性腐蚀的速率, 使用超过光损伤阈值的激光辐照材料会形成各种有序(线偏振光作用所致)或无序(椭圆偏振光作用所致)的纳米损伤结构, 它们允许腐蚀液浸入并在辐照区和非辐照区产生较大的腐蚀速率差。由于飞秒激光辐照作用不能在 BK7 玻璃中形成类似的纳米结构, 激光辐照区和非辐照区的腐蚀速率差较小, 不足以加工出较长以及具有较高纵横比的微通道。

我们的工作主要是在光敏玻璃中制备各种微流体器件<sup>[128]</sup>, 即前面提到的第三类微通道制备方法。在实验中, 常用的飞秒激光的波长、脉宽和重复频率分别为775 nm, 140 ? 5 fs和1 kHz, 使用 20 倍的物镜聚焦, 数值孔径为0.46。但是在其他的飞秒激光参数下同样可以对光敏玻璃进行改性。样品经过飞秒激光辐照后还需进行一系列可编程控制的热处理, 先以5 e/min的速度升温到500 e, 此温度下持续1 h后再以3 e/min的速度升温到605 e并持续1 h,

这时激光曝光的地方出现偏硅酸锂结晶。当样品温度降至室温时, 将其放入浓度为 10% 的 HF 酸溶液中进行超声波清洗, 激光辐照区偏硅酸锂的腐蚀速率与未经激光辐照区的腐蚀速率之比约为 43B1。最终将在玻璃内部形成空心微结构, 它们在微全分析系统和芯片实验室中均有广泛应用。

图 42 是在光敏玻璃内部制作的 Y 分支微流体通道结构<sup>[117]</sup>。在制备过程中使用的脉冲能量密度为 78 mJ/cm<sup>2</sup>, 扫描速度为 510 Lm/s。将激光辐照后的样品焙烧后使用浓度为 10% 的 HF 酸溶液连续腐蚀 55 min 便可得到这种结构。从微通道的横截面图像可以看出, 它的宽度和纵横比分别为 17 Lm 和 4.2, 这种椭圆的横截面形状是由聚焦激光的空间强度分布造成的。由于这种面型情况下两种混合溶液的接触面较宽, 会增大化学反应速率, 因而不适用于微全分析系统, 所以控制微通道横截面型显得比较重要。一般使用高倍数的物镜聚焦可以减小微通道的纵横比, 但其工作距离很小, 制备起来较困难。更好的办法是在光束中插入狭缝或象散透镜<sup>[86, 105]</sup>, 对脉冲强度的空间分布作适当整形处理, 可以使加工出来的微通道横截面趋于圆形。

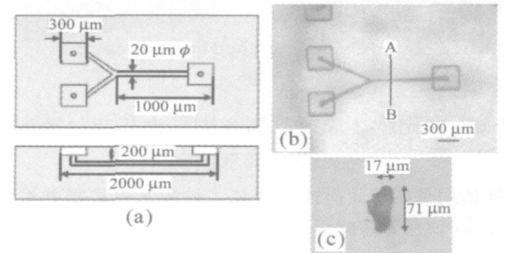


图 42

(a) 水平方向 Y 分支微通道结构示意图, 微通道(b)制备结构和 (c)横截面(沿(b)图中 AB 方向切开)的照片

Fig. 42

(a) schematic of the horizontal Y2branch microchannel structure, photos of the fabricated structure (b), and cross2section of the microchannel (c) that was mechanically cut along the A2B line in (b)

两种不同的溶液在该微流体装置中的混合也在图 42 中得到演示, 在这个实验中分别将蓝色和红色墨水注入左边上下两个微单元, 它们在注射器抽运的作用下一同流入右侧的微单元, 混合后变成紫色。因此这种结构可以用做微反应器。

光敏玻璃内部垂直方向微流体结构也已制备出来(图 43)。在这种结构中两个 300 Lm @300 Lm 的微结构单元位于样品表面 200 Lm 以下, 另外一个

300 Lm @300 Lm 的微结构单元位于样品表面 1500 Lm 以下, 它们都具有注射口并通过微通道连接起来。它们是在与前面相同的激光辐照和热处理过程后使用浓度为 10% 的 HF 酸溶液腐蚀 75 min 制得的, 为减小微通道纵横比, 激光辐照的过程中使用了一个 0.2 mm 宽的狭缝。

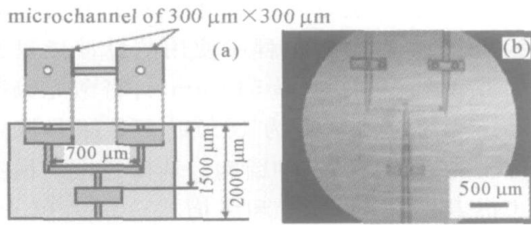


图 43 垂直微流体通道结构的(a) 示意图和 (b) 侧面光学显微图像

Fig. 43 (a) Schematic of vertical microfluidic structure and (b) optical micrograph of side view of the fabricated vertical microfluidic structure

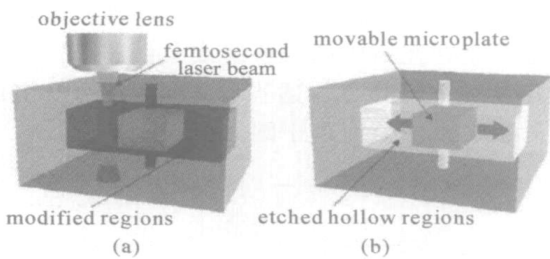


图 44 在光敏玻璃内部制备可自由移动的微板块装置示意图

(a) 较暗的颜色区域表示使用聚焦飞秒激光束扫描并烘烤后的修饰区; (b) 使用 HF 酸腐蚀后(a) 中的暗色区域被完全移除在玻璃内部留下一个空腔(玻璃板块可以在其中自由移动)

Fig. 44 Experimental scheme for fabricating a freely movable microplate inside photosensitive glass

(a) dark regions inside the glass are exposed with a scanning focused femtosecond laser beam, and then baked to form the modified regions; (b) after wet etching in a HF solution, the dark regions in (a) are completely removed and a glass microplate is left in a hollow chamber embedded in the glass (this glass microplate can move inside the hollow chamber freely)

在微全分析系统中还必须集成诸如微阀、混合器和抽运泵等微机械器件来控制化学试剂的反应和流动, 并且需要这类微器件能在微流体中自由移动。利用现有技术已制造出可移动的微板块结构, 图 44 是在光敏玻璃内部制作的微可移动微板块示意图。首先使用飞秒激光扫描并烘烤, 辐照区的颜色变暗, 由于扫描范围较大, 为缩短扫描时间我们将激光能流

密度增大到  $170 \text{ mJ/cm}^2$ , 扫描速度增大到  $2 \text{ mm/s}$ ; 接着将样品在 HF 酸中腐蚀后, 暗色区域被完全移除, 空腔中留下一个可移动的玻璃微板块。

图 45 给出了一个制备好的微流体器件原型, 它通过移动微板块来控制反应试剂的流向。当压缩空气从左端的开口注入时, 微板块右移, 从中间注入的试剂只能流向左侧的微腔体 A 中; 当压缩空气从右端的开口注入时, 微板块左移, 试剂流入 B 中。因此这种微板块实际上相当于控制微流体的开关阀, 可以利用现有技术将它做得更小。除这种微阀结构外, 其他器件像微涡轮、微齿轮等也可用这种方法制备。

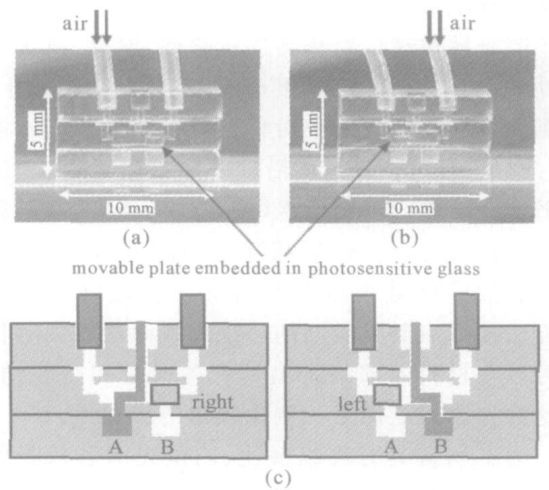


图 45 使用可移动微板块控制试剂流向的微流体器件原型

(a) 向左侧注入压缩空气, 微板块移向右边; (b) 向右侧注入压缩空气, 微板块移向左边; (c) 演示微流体器件功能的模型图

Fig. 45 Prototype of a microfluidic device with a freely movable microplate

(a) by infusing the compressed air from the left opening of the top part, the microplate moves to right side; (b) as the compressed air is infused from the right opening of the top part, the microplate moves to left side; (c) schematic of the function of the microfluidic device

在微全分析系统中, 经常要对同一芯片上的反应产物进行连续取样分析, 需要用到吸收谱和荧光测量等光学方法。因此微光学元件在玻璃芯片上的集成就显得尤为重要。4.1.2 小节中已介绍了在光敏玻璃中制备微反射镜和各种微型透镜的过程。三维微流体器件和三维微光学器件可以使用统一的方法制备, 它们在同一芯片上的集成也变为现实。我们使用类似的技术手段在光敏玻璃中制成了微流体激光器<sup>[163]</sup>, 它可以作为荧光检测和光谱吸收分析

等芯片实验室应用的光源。图 46 是所制备的微流体激光器的显微图像和光路示意图: 四个 45° 的微反射镜垂直嵌入玻璃中构成了微光学谐振腔, 在玻璃表面 400 μm 以下制备了一个微流体腔, 激光染料可以通过中心的微通道流入微腔, 微通道的平均直径为 80 μm, 微腔的宽度为 800 μm; 当在微腔中注入激光染料 Rh6G 并以波长 532 nm 的 Nd:YAG 激光抽运时就会有激光产生, 其中光束是通过四面角反射镜的全反射来回传播形成谐振的。由于加工精度有限, 微反射镜的表面不能加工得绝对光滑, 两面反射镜间的角度也不能做到绝对精确, 因此光束在环形腔内经过多次反射后, 会有一小部分光从反射镜内表面沿切向输出。

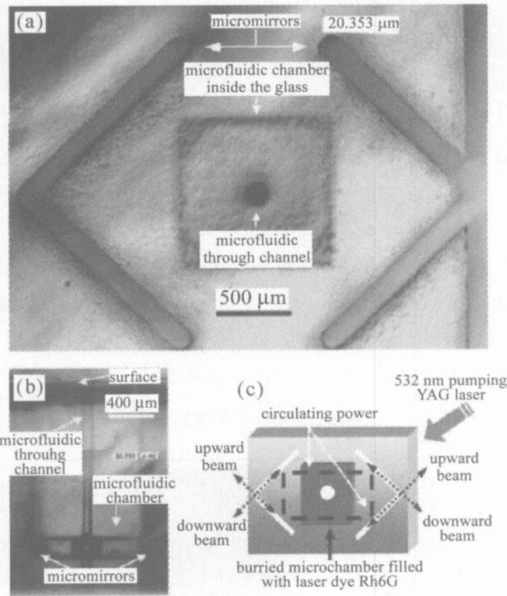


图 46

(a) 微流体激光器和 (b) 微流体腔和微通道;  
(c) 微流体激光器的光路示意图

Fig. 46

(a) top view of the microfluidic laser, (b) side view of the microfluidic chamber and through channel, (c) illustration of the light path of the microfluidic laser

为演示微流体激光器激光产生过程, 使用针孔注射器向微腔中注入浓度为 0.02 mol/L 的 Rh6G 溶液 (溶剂为酒精), 然后使用脉宽为 5 ns, 重复频率为 15 Hz 的 Nd:YAG 倍频激光脉冲进行抽运, 当抽运功率超过激光阈值时便可清楚地看到有激光从输出端发射出来, 图 47 给出了不同抽运光强下的激发光谱图。

将两个微流体腔顺序加工在光敏玻璃内部还可以制备出能发射不同波长激光的双色激光器, 它们

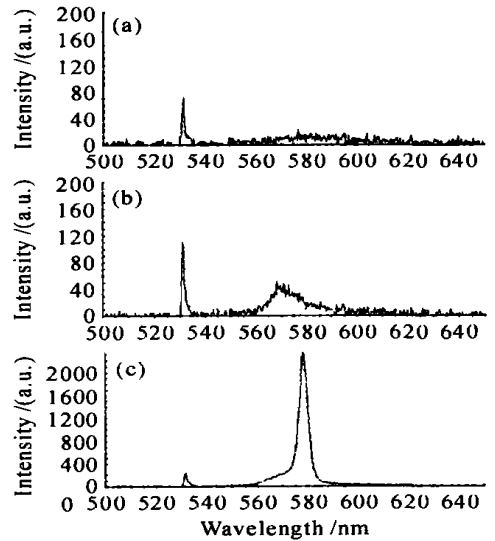


图 47 在抽运能流密度依次为 (a) 0.46 mJ/cm<sup>2</sup>, (b) 1.66 mJ/cm<sup>2</sup> 和 (c) 4.49 mJ/cm<sup>2</sup> 的微流体激光频谱图, 中心波长为 532 nm 的谱峰来源于散射的抽运光

Fig. 47 Spectra of microfluidic laser at pumping energy flux of (a) 0.46 mJ/cm<sup>2</sup>, (b) 1.66 mJ/cm<sup>2</sup>, and (c) 4.49 mJ/cm<sup>2</sup>. The peaks centered at 532 nm are from the scattered pumping light

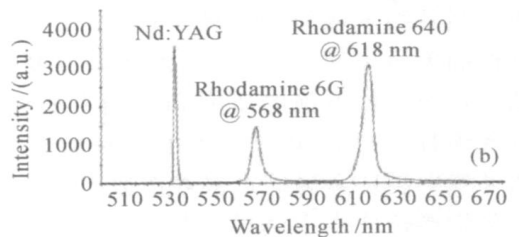
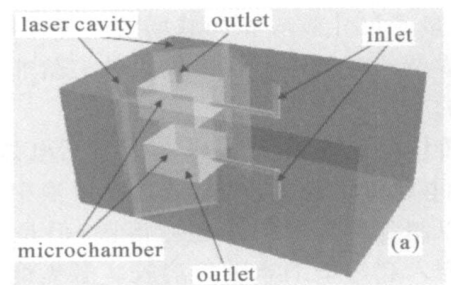


图 48 双色微流体激光器的 (a) 三维结构示意图和 (b) 激发频谱图, 分别使用 Rh6G (568 nm) 和 Rhodamine 640 (618 nm) 作为激光染料

Fig. 48 (a) Three-dimensional schematic of dual-color microfluidic laser; (b) measured spectrum of the dual-color laser using Rh6G (568 nm) and Rhodamine 640 (618 nm) laser dyes as lasing media

可以使用同一抽运光源进行抽运。如图 48(a) 所示, 它有两个相互分离的微流系统, 向两个微腔分别注入不同的激光染料(Rhodamine640 和 Rh6G), 当使用 Nd:BYAG 倍频激光脉冲抽运时, 会观察到两种不同颜色的激光同时从玻璃样品的不同位置发射出来, 图 48(b) 给出了激发光的频谱图。由于在同一玻璃芯片中可以加工出多个微流腔体, 如果向每一个微腔中注入不同的激光染料就可以制备出覆盖可见光波段的微型激光器阵列, 它将在芯片实验室器件中得到广泛应用。

上述这些微流体芯片和微光学元件(4.1.2 节) 可以使用飞秒激光微加工技术在光敏玻璃中统一制备, 并且方便地集成在同一片玻璃样品内部构成各种微全分析系统和芯片实验室装置。它们将广泛用于基因和蛋白组分析、医疗诊断、药物开发、环境监测和新材料合成等领域<sup>[128]</sup>。

#### 4.4 纳米颗粒制备

尺寸大小在 1~100 nm 之间(相当于分子尺寸大小)的颗粒称为纳米颗粒, 它们具有很大的表面积/体积比, 可用作催化剂、生物反应中光学检测标记等<sup>[80, 164]</sup>。金属纳米颗粒还会显示出依赖于尺寸的量子特性, 其物理特性可用一些介于经典物理和量子物理之间的理论来描述, 由于近表面等离子体共振、量子尺寸效应和局域场效应等作用, 金属纳米颗粒掺杂的玻璃会呈现出极大的三阶非线性系数和超快的非线性响应<sup>[165, 166]</sup>。

传统的纳米颗粒合成方法包括电弧放电、气相沉积、电化学沉积等方法, 通过在溶液中发生还原反应可以制备贵金属纳米颗粒溶胶, 但是反应中副产物的介入会污染纳米颗粒溶胶。激光烧蚀固体材料已经成为制备纳米颗粒的有效手段, 由于制备过程是在可控的无污染环境中进行, 因此可以制备高纯度的纳米颗粒。这方面的研究和应用主要包括: 1) 在真空或惰性气体环境中制备纳米颗粒<sup>[167, 168]</sup>; 2) 在液态环境中制备金属纳米颗粒溶胶<sup>[169~171]</sup>; 3) 在金属氧化物掺杂玻璃中诱导出的金属纳米颗粒/三维空间的选择性析出<sup>[164, 172, 173]</sup>。

根据报道, 在惰性气体环境中使用激光烧蚀硅材料可以形成纳米团簇并可沉积在基底材料上制成纳米薄膜结构<sup>[174, 175]</sup>, 飞秒激光与固体材料作用制备纳米颗粒的物理机制并不完全清楚, 一般推测是由非热熔效应或等离子体升温烧蚀固体靶形成的<sup>[169]</sup>。纳米颗粒的形状和尺寸还强烈依赖于激光能流密度和脉宽, 并且是可控的<sup>[176]</sup>。另一方面在

液相环境中通过激光烧蚀金属固体靶可以有效地制备金属纳米颗粒溶胶<sup>[177]</sup>, 在纯水环境中可以制备出尺寸相对较大(20~300 nm)且尺寸分布方差较大(50~300 nm)的颗粒, 这是由激光烧蚀后期纳米团簇的聚集作用以及大块固体靶的喷射形成的。此外, 向水溶液中添加表面活性剂可以显著减小纳米颗粒的尺寸, 这是由于表面活性剂会覆盖在纳米团簇表面并阻止进一步的聚集作用。向水中添加环糊精已制备出平均尺寸为 2 nm 的金纳米颗粒(图 49), 与表面活性剂相比这种物质不会覆盖在颗粒表面, 因而更加适用于生物化学领域的应用<sup>[80]</sup>。

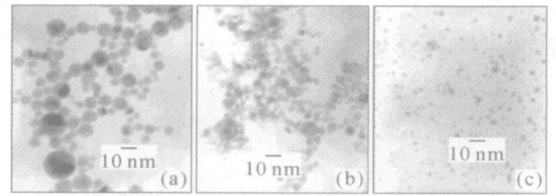


图 49 飞秒激光在不同浓度的  $\beta$ -cyclodextrin( $\beta$ CD) 水溶液中制备的 Au 纳米颗粒的 TEM 图像 (a) 0.1 mM  $\beta$ CD; (b) 1 mM  $\beta$ CD; (c) 10 mM  $\beta$ CD, 单激光脉冲能量为 0.8 J<sup>[80]</sup>

Fig. 49 TEM images of gold particles prepared by femtosecond laser ablation in (a) 0.1 mM; (b) 1 mM; (c) 10 mM  $\beta$ -cyclodextrin ( $\beta$ CD). The laser pulse energy was 0.8 J<sup>[80]</sup>

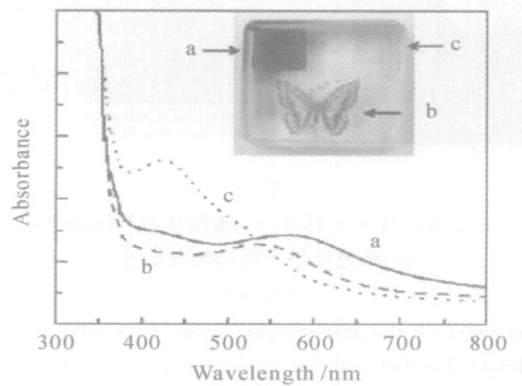


图 50 不同强度飞秒激光辐照掺 Au<sup>3+</sup> 玻璃后的吸收谱 (a) 6.5@10<sup>13</sup> W/cm<sup>2</sup>; (b) 6.5@10<sup>14</sup> W/cm<sup>2</sup>; (c) 5@10<sup>16</sup> W/cm<sup>2</sup>, 插图为在掺 Au<sup>3+</sup> 玻璃内部写入的彩色图案<sup>[42]</sup>

Fig. 50 Absorption spectra of Au<sup>3+</sup> 2doped silicate glass irradiated with different laser intensities (a) 6.5@10<sup>13</sup> W/cm<sup>2</sup>; (b) 6.5@10<sup>14</sup> W/cm<sup>2</sup>; (c) 5@10<sup>16</sup> W/cm<sup>2</sup>. The inset shows the images drawn inside the Au<sup>3+</sup> 2doped glass sample<sup>[42]</sup>

飞秒激光辐照还可在掺杂金、银等金属氧化物的玻璃内部诱导相应金属纳米颗粒<sup>[178]</sup>。与传统

的熔融、离子注入、离子交换、溅射和溶胶-凝胶法等<sup>[179]</sup>技术相比,这种方法可空间选择性地控制玻璃中金属纳米颗粒的尺寸和分布。作用机理在于飞秒激光辐照材料激发电子,使玻璃中金属离子还原,诱导缺陷结构,降低其成核和结晶活化能,在后期的热处理过程中晶核会聚集生长最终形成金属纳米颗粒。

金属纳米粒子掺杂的玻璃具有强的和超快的非线性特性,可用来制作超快限幅器、全光开关和光学双稳器件等<sup>[165,166]</sup>。通过飞秒激光辐照结合热处理还可以在一块玻璃样品上实现多色显示(图 50),该方法有望应用于透明材料内部的三维彩色显示,超高密度光存储等<sup>[42]</sup>。

除上述介绍的各种应用外,飞秒激光微加工技术还可应用于外科手术以及昂贵或危险物品的加工,例如可用于眼角膜切割手术<sup>[180]</sup>,生物细胞解剖<sup>[181]</sup>,光掩模版修复<sup>[182]</sup>,不同透明材料空间选择性接合<sup>[183]</sup>等医学和工业应用领域。

## 5 前景展望

飞秒激光微加工技术已成为当代微制造领域的研究热点,它在微电子、微光学、微机电系统和生物医学等领域均已展露出重要应用前景,并体现出无可取代的优势。在此特地指出该前沿研究领域中的若干重大挑战性问题,以及与这些问题密切相关的几个研究方向。

首先,超短超强激光脉冲与物质相互作用的机制并非完全清楚,飞秒激光与各类材料、特别是在透明材料的内部发生相互作用过程中的一系列新现象仍未得到普遍认同的解释。

其次,虽然目前飞秒激光微加工的加工精度已经超过衍射极限的限制,可以达到亚微米乃至百纳米量级,进一步提高飞秒激光微加工的加工精度仍然是该领域孜孜以求的目标。一个艰巨的挑战是将飞秒激光微加工的精度提高到 10 nm 的量级,这将对纳米技术、信息技术、生物技术等一系列应用领域产生重大影响。

此外,当前的三维飞秒激光微加工技术主要是基于激光直写方案,采用逐点扫描的方法形成复杂的三维图案,需要耗费较长的时间。这一缺陷已经成为阻碍飞秒激光微加工技术产业化应用的一个主要因素。发展新的三维激光微加工技术,显著提高加工效率,将有力推动飞秒微加工领域的工业化步

伐。

飞秒激光微加工领域的蓬勃发展也向飞秒激光技术本身的发展提出了新的挑战。特别是针对工业应用的要求,目前迫切需要高重复频率、高平均功率、波长与脉冲宽度可调,且结构稳定、易于操作、价格低廉的新型飞秒激光器。当前世界上的主要飞秒激光器厂家均投入大量研发力量和资金进行上述飞秒激光器新产品的开发。

综上所述,尽管飞秒激光微加工技术发展至今,仅有短短十余年的历史,却已经形成了一个引人注目的研究领域。毋庸置疑,当前飞秒激光微加工技术已经成为激光精密微加工领域中最重要、最前沿的研究方向之一。当前,该研究领域的发展正处在如日中天的阶段,一方面,原有的成果已经在逐步产业化;而另一方面,该领域中新的研究分支与研究成果仍然层出不穷,显示出极其旺盛的生命力。

**致谢** 作者由衷感谢中国科学院上海光学精密机械研究所强场激光物理国家重点实验室孙海轶助理研究员阅读全文并提出宝贵意见。

## 参 考 文 献

- 1 T. Maiman. Stimulated optical radiation in ruby [J]. *Nature* 1960, 187(4736): 493~ 494
- 2 W. Steen. *Laser Material Processing* [M]. New York: Springer Verlag, 1991
- 3 R. Fork, C. Cruz, P. C. Becker et al.. Compression of optical pulses to six femtoseconds by using cubic phase compensation [J]. *Opt. Lett.*, 1987, 12(7): 483~ 485
- 4 Y. Chen, K. Naessens, R. Baets et al.. Ablation of transparent materials using excimer lasers for photonic applications [J]. *Opt. Rev.*, 2005, 12(6): 427~ 441
- 5 J. Kruger, W. Kautek. Ultrashort pulse laser interaction with dielectrics and polymers [J]. *Adv. Polym. Sci.*, 2004, 168: 247~ 289
- 6 R. Fork, B. Greene, C. Shank. Generation of optical pulses shorter than 0.1 psec by colliding pulse mode locking [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1981, 38(9): 671~ 672
- 7 D. Spence, P. Kean, W. Sibbett. 60fs pulse generation from a selfmode-locked Ti:sapphire laser [J]. *Opt. Lett.*, 1991, 16(1): 42~ 45
- 8 D. Strickland, G. Mourou. Compression of amplified chirped optical pulses [J]. *Opt. Commun.*, 1985, 56(3): 219~ 221
- 9 M. Shirk, P. Molian. A review of ultrashort pulsed laser ablation of materials [J]. *J. Laser Appl.*, 1998, 10(1): 18~ 28
- 10 A. Ruf, F. Dausinger. Interaction with metals [J]. *Topics Appl. Phys.*, 2004, 96: 105~ 113
- 11 Y. Yao, H. Chen, W. Zhang. Time scale effects in laser material removal: a review [J]. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, 2005, 26(26): 598~ 608
- 12 S. Nolte, C. Momma, H. Jacobs et al.. Ablation of metals by ultrashort laser pulses [J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1997, 14(10): 2716~ 2722
- 13 B. H. ttner, G. Rohr. On the theory of ps and sub2ps laser pulse interaction with metals. surface temperature [J].

- Appl. Surf. Sci., 1996, 103(3): 269~ 274
- 14 J. Fujimoto, J. Liu, E. Ippen. Femtosecond laser interaction with metallic tungsten and nonequilibrium electron and lattice temperatures [J]. Phys. Rev. Lett., 1984, 53(19): 1837~ 1840
  - 15 B. Chichkov, C. Momma, S. Nolte et al.. Femtosecond, picosecond, and nanosecond laser ablation of solids [J]. Appl. Phys. A, 1996, 63(2): 109~ 115
  - 16 M. Shirk, P. Molian. A review of ultrashort pulsed laser ablation of materials [J]. J. Laser Appl., 1998, 10(1): 18~ 28
  - 17 T. Choi, C. Grigoriopoulos. Plasma and ablation dynamics in ultrafast laser processing of crystalline silicon [J]. J. Appl. Phys., 2002, 92(9): 4918~ 4925
  - 18 M. Lenzen, J. Kruger, S. Sartania et al.. Femtosecond optical breakdown in dielectrics [J]. Phys. Rev. Lett., 1998, 80(18): 4076~ 4079
  - 19 G. Mainfray, C. Manus. Multiphoton ionization of atoms [J]. Rep. Prog. Phys., 1991, 54(10): 1333~ 1372
  - 20 H. Lubatschowski, A. Heisterkamp. Interaction with biological tissue [J]. Topics Appl. Phys., 2004, 96: 91~ 104
  - 21 L. V. Keldysh. Ionization in the field of a strong electromagnetic wave [J]. Sov. Phys. JETP, 1965, 20(5): 1307~ 1314
  - 22 J. Lindl. Development of the indirect-drive approach to inertial confinement fusion and the target physics basis for ignition and gain [J]. Phys. Plasmas, 1995, 2(11): 3933~ 4024
  - 23 J. Posthumus. The dynamics of small molecules in intense laser fields [J]. Rep. Prog. Phys., 2004, 67(5): 623~ 665
  - 24 A. Joglekar, H. Liu, E. Meyhofer et al.. Optics at critical intensity: Applications to nanomorphing [J]. Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 2004, 101(16): 5856~ 5861
  - 25 J. Noack, A. Vogel. Laser-induced plasma formation in water at nanosecond to femtosecond time scales: Calculation of thresholds, absorption coefficients and energy density [J]. IEEE J. Quantum. Electron., 1999, 35(8): 1156~ 1167
  - 26 T. Ditmire, J. Tisch, E. Springate et al.. High-energy ions produced in explosions of superheated atomic clusters [J]. Nature, 1997, 386(6620): 54~ 56
  - 27 R. Stoian, A. Rosenfeld, D. Ashkenasi et al.. Surface charging and impulsive ion ejection during ultrashort pulsed laser ablation [J]. Phys. Rev. Lett., 2002, 88(9): 97603~ 97606
  - 28 W. Roeterdink, L. Juurlink, O. Vaughan et al.. Coulomb explosion in femtosecond laser ablation of Si(111) [J]. Appl. Phys. Lett., 2003, 82(23): 4190~ 4192
  - 29 B. Rethfeld, K. Sokolowski, D. Derlinde et al.. Timescales in the response of materials to femtosecond laser excitation [J]. Appl. Phys. A, 2004, 79(46): 767~ 769
  - 30 N. Bulgakova. Rarefaction shock wave: Formation under short pulse laser ablation of solids [J]. Phys. Rev. E, 2001, 63(4): 046311
  - 31 A. Borowiec, D. Bruce, D. Cassidy et al.. Imaging the strain fields resulting from laser micromachining of semiconductors [J]. Appl. Phys. Lett., 2003, 83(2): 225~ 227
  - 32 E. Matthias, M. Reichling, J. Siegel et al.. The influence of thermal diffusion on laser ablation of metal films [J]. Appl. Phys. A, 1994, 58(2): 129~ 136
  - 33 B. Stuart, M. Feit, S. Herman et al.. Optical ablation by high-power short-pulse lasers [J]. J. Opt. Soc. Am. B, 1996, 13(2): 459~ 468
  - 34 M. Lenzen, F. Krausz, J. Kruger et al.. Photoablation with sub-210 fs laser pulses [J]. Appl. Surf. Sci., 2000, 154: 11~ 16
  - 35 M. Watanabe, Y. Kuroiwa, S. Ito. Study of femtosecond laser ablation of multicomponent glass [J]. Reports Res. Lab. Asahi Glass Co., Ltd., 2005, 55: 27~ 31
  - 36 S. Baudach, J. Bonse, J. Kruger et al.. Ultrashort pulse laser ablation of polycarbonate and polymethylmethacrylate [J]. Appl. Surf. Sci., 2000, 154: 555~ 560
  - 37 M. Watanabe, H. Sun, S. Juodkakis et al.. Three-dimensional optical data storage in vitreous silica [J]. Jpn. J. Appl. Phys., 1998, 37(Part 2, 12B): L1527~ L1530
  - 38 J. Liu. Simple technique for measurements of pulsed Gaussian beam spot sizes [J]. Opt. Lett., 1982, 7(5): 196~ 198
  - 39 B. Stuart, M. Feit, S. Herman et al.. Nanosecond to femtosecond laser-induced breakdown in dielectrics [J]. Phys. Rev. B, 1996, 53(4): 1749~ 1761
  - 40 E. Glezer, E. Mazur. Ultrafast laser driven microexplosions in transparent materials [J]. Appl. Phys. Lett., 1997, 71(7): 882~ 884
  - 41 E. Gamaly, S. Juodkakis, K. Nishimura et al.. Laser-matter interaction in the bulk of a transparent solid: Confined microexplosion and void formation [J]. Phys. Rev. B, 2006, 73(21): 214101
  - 42 Y. Shimotsuna, K. Hirao, P. Kazansky et al.. Three-dimensional micro and nano-fabrication in transparent materials by femtosecond laser [J]. Jpn. J. Appl. Phys., 2005, 44(Part 1, 7A): 4735~ 4748
  - 43 J. Bonse, S. Baudach, J. Kruger et al.. Femtosecond laser ablation of silicon: modification thresholds and morphology [J]. Appl. Phys. A, 2002, 74(1): 19~ 25
  - 44 P. Tsai, B. Friedman, A. Ifarraguerri et al.. All-optical histology using neurotechnique ultrashort laser pulses [J]. Neuron, 2003, 39(1): 27~ 41
  - 45 S. Juodkakis, H. Misawa, T. Hashimoto et al.. Laser-induced microexplosion confined in a bulk of silica: Formation of nanovoids [J]. Appl. Phys. Lett., 2006, 88(20): 201909
  - 46 S. Sundaram, C. Schaffer, E. Mazur. Microexplosions in tellurite glasses [J]. Appl. Phys. A, 2003, 76(3): 379~ 384
  - 47 T. Jia, Z. Xu, X. Li et al.. Microscopic mechanisms of ablation and micromachining of dielectrics by using femtosecond lasers [J]. Appl. Phys. Lett., 2003, 82(24): 4382~ 4384
  - 48 G. Zhou, M. Gu. Anisotropic properties of ultrafast laser-driven microexplosions in lithium niobate crystal [J]. Appl. Phys. Lett., 2005, 87(24): 24110721~ 24110723
  - 49 G. Zhou, M. Gu. Direct optical fabrication of three-dimensional photonic crystals in a high refractive index LiNbO3 crystal [J]. Opt. Lett., 2006, 31(18): 2783~ 2785
  - 50 K. Yamasaki, S. Juodkakis, S. M. Watanabe et al.. Recording by microexplosion and two-photon reading of three-dimensional optical memory in polymethylmethacrylate films [J]. Appl. Phys. Lett., 2000, 76(8): 1000~ 1002
  - 51 F. Gan. Laser Materials [M]. Singapore: World Scientific, 1995. 314
  - 52 J. Dickinson, S. Orlando, S. Avanesyan et al.. Color center formation in soda lime glass and NaCl single crystals with femtosecond laser pulses [J]. Appl. Phys. A, 2004, 79(46): 859~ 864
  - 53 D. Du, X. Liu, G. Kom et al.. Laser-induced breakdown by impact ionization in SiO2 with pulse widths from 7 ns to 150 fs [J]. Appl. Phys. Lett., 1994, 64(23): 3071~ 3073
  - 54 O. Efimov, K. Gabel, S. Garnov et al.. Color center generation in silicate glasses exposed to infrared femtosecond pulses [J]. J. Opt. Soc. Am. B, 1998, 15(1): 193~ 199
  - 55 K. Davis, K. Miura, N. Sugimoto et al.. Writing waveguides in glass with a femtosecond laser [J]. Opt. Lett., 1996, 21(21): 1729~ 1731
  - 56 D. Homoelle, S. Wielandy, A. Gaeta et al.. Infrared photosensitivity in silica glasses exposed to femtosecond laser pulses [J]. Opt. Lett., 1999, 24(18): 1311~ 1313



- 57 C. Schaffer, A. Brodeur, J. Garcia et al.. Micromachining bulk glass by use of femtosecond laser pulses with nanojoule energy [J]. *Opt. Lett.*, 2001, 26(2):93~95
- 58 K. Miura, J. Qiu, H. Inouye et al.. Photowritten optical waveguides in various glasses with ultrashort pulse laser [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, 71(23):3329~3331
- 59 D. Homoelle, S. Wielandy, A. Gaeta et al.. Infrared photosensitivity in silica glasses exposed to femtosecond laser pulses [J]. *Opt. Lett.*, 1999, 24(18):1311~1313
- 60 A. Streltsov, F. Borrelli. Study of femtosecond laser written waveguides in glasses [J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 2002, 19(10):2496~2504
- 61 Zhou Qinling, Liu Liying, Xu Lei et al.. Femtosecond laser induced darkening and refractive index change in K9 glass [J]. *Chinese J. Lasers*, 2005, 32(1):119~122  
周秦岭, 刘丽英, 徐雷等. 飞秒激光辐照 K9 玻璃引起的暗化和折射率变化[J]. *中国激光*, 2005, 32(1):119~122
- 62 F. Ganikhanov, K. Burr, D. Hilton et al.. Femtosecond optical pulse induced absorption and refractive index changes in GaAs in the midinfrared [J]. *Phys. Rev. B*, 1999, 60(12):8890~8896
- 63 M. Kamata, M. Obara. Control of the refractive index change in fused silica glasses induced by a loosely focused femtosecond laser [J]. *Appl. Phys. A*, 2004, 78(1):85~88
- 64 H. Guo, H. Jiang, Y. Fang et al.. The pulse duration dependence of femtosecond laser induced refractive index modulation in fused silica [J]. *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, 2004, 6(8):787~790
- 65 K. Yamada, W. Watanabe, T. Toma et al.. In situ observation of photoinduced refractive index changes in filaments formed in glasses by femtosecond laser pulses [J]. *Opt. Lett.*, 2001, 26(1):19~21
- 66 L. Dinga, R. Blackwell, J. K. nzerb et al.. Large refractive index change in silicon based and non silicon based hydrogel polymers induced by femtosecond laser micro machining [J]. *Opt. Express*, 2006, 14(24):11901~11909
- 67 V. Bhardwaj, E. Simova, P. Corkum et al.. Femtosecond laser induced refractive index modification in multicomponent glasses [J]. *J. Appl. Phys.*, 2005, 97(8):083102
- 68 H. M. van Driel, J. E. Sipe, J. F. Young. Laser induced periodic surface structure on solids: a universal phenomenon [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1982, 49(26):1955~1958
- 69 J. E. Sipe, J. F. Young, J. S. Preston et al.. Laser induced periodic surface structure. II. Theory [J]. *Phys. Rev. B*, 1983, 27(2):1141~1154
- 70 S. E. Clark, D. C. Emmony. Ultraviolet laser induced periodic surface structures [J]. *Phys. Rev. B*, 1989, 40(4):2031~2041
- 71 A. Vorobyev, C. Guo. Effects of nanostructure covered femtosecond laser induced periodic surface structures on optical absorbance of metals [J]. *Appl. Phys. A*, 2007, 86(3):321~324
- 72 F. Costache, M. Henyk, J. Reif. Surface patterning on insulators upon femtosecond laser ablation [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2003, 208:486~491
- 73 G. Seifert, M. Kaempfe, F. Syrowatka et al.. Self organized structure formation on the bottom of femtosecond laser ablation craters in glass [J]. *Appl. Phys. A*, 2005, 81(4):799~803
- 74 O. Varlamova, F. Costache, J. Reif et al.. Self organized pattern formation upon femtosecond laser ablation by circularly polarized light [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2006, 252:4702~4706
- 75 E. Toratani, M. Kamata, M. Obara. Self fabrication of void array in fused silica by femtosecond laser processing [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 87(17):171103
- 76 A. Zewail. Femtochemistry: Atomic scale dynamics of the chemical bond [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2000, 104(24):5660~5694
- 77 R. Taylor, C. Hnatovsky, E. Simova et al.. Femtosecond laser fabrication of nanostructures in silica glass [J]. *Opt. Lett.*, 2003, 28(12):1043~1045
- 78 Y. Cheng, K. Sugioka, K. Midorikawa. Freestanding optical fibers fabricated in a glass chip using femtosecond laser micromachining for lab on a chip application [J]. *Opt. Express*, 2005, 13(18):7225~7232
- 79 S. Maruo, O. Nakamura, S. Kawata. Three dimensional microfabrication with two photon absorbed photopolymerization [J]. *Opt. Lett.*, 1997, 22(2):132~134
- 80 A. Kabashin, M. Meunier, C. Kingston et al.. Fabrication and characterization of gold nanoparticles by femtosecond laser ablation in an aqueous solution of cyclodextrins [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107(19):4527~4531
- 81 B. Fissette, F. Busque, J. Degorce et al.. Three dimensional crystallization inside photosensitive glasses by focused femtosecond laser [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 88(9):091104
- 82 C. Wang, K. Ho, M. Shirk et al.. Laser Induced Graphitization on a Diamond (111) Surface [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2000, 85(19):4092~4095
- 83 W. Kautek, J. Kruger. Femtosecond pulse laser ablation of metallic, semiconducting, ceramic and biological materials [C]. *SPIE*, 1994, 2207:600~611
- 84 C. Florea, K. Winick. Fabrication and Characterization of Photonic Devices Directly Written in Glass Using Femtosecond Laser Pulses [J]. *J. Lightwave Technol.*, 2003, 21(1):246~253
- 85 J. Chan, T. Huser, S. Risbud et al.. Waveguide fabrication in phosphate glasses using femtosecond laser pulses [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 82(15):2371~2373
- 86 Y. Cheng, K. Sugioka, K. Midorikawa et al.. Control of the cross sectional shape of a hollow microchannel embedded in photostructurable glass by use of a femtosecond laser [J]. *Opt. Lett.*, 2003, 28(1):55~57
- 87 C. Hnatovsky, R. Taylor, E. Simova et al.. Fabrication of microchannels in glass using focused femtosecond laser radiation and selective chemical etching [J]. *Appl. Phys. A*, 2006, 84(2):47~61
- 88 Zhao Quanzhong, Qiu Jianrong. Femtosecond Laser induced functional microstructures [J]. *Physics*, 2005, 34(9):660~665  
赵全忠, 邱建荣. 飞秒激光相干场诱导材料功能微结构[J]. *物理*, 2005, 34(9):660~665
- 89 A. Maznev, T. Crimmins, K. Nelson. How to make femtosecond pulses overlap [J]. *Opt. Lett.*, 1998, 23(17):1378~1380
- 90 T. Kondo, S. Matsuo, S. Juodkakis et al.. Femtosecond laser interference technique with diffractive beam splitter for fabrication of three dimensional photonic crystals [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, 79(6):725~727
- 91 J. KleinWiele, J. Bekesi, P. Simon. Submicron patterning of solid materials with ultraviolet femtosecond pulses [J]. *Appl. Phys. A*, 2004, 79(4):775~778
- 92 T. Kondo, S. Matsuo, S. Juodkakis. Multiphoton fabrication of periodic structures by multibeam interference of femtosecond pulses [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 82(17):2578~2580
- 93 J. KleinWiele, P. Simon. Fabrication of periodic nanostructures by phase controlled multiple beam interference [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 83(23):4707~4709
- 94 K. Kawamura, N. Sarukura, M. Hirano. Periodic nanostructure array in crossed holographic gratings on silica glass by two interfered infrared femtosecond laser pulses [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, 79(9):1228~1230

- 95 Y. Li. Holographic fabrication of multiple layers of grating inside soda-lime glass with femtosecond laser pulses [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 80(9):1508~1510
- 96 M. Hirano, K. Kawamura, H. Hosono. Encoding of holographic grating and periodic nanostructure by femtosecond laser pulse [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2002, 197: 688~698
- 97 S. Backus, J. Peatross, Z. Zeek et al.. 10fs, 2mu J ultraviolet pulses generated by third-harmonic conversion in air [J]. *Opt. Lett.*, 1996, 21(9):665~667
- 98 G. Marcus, A. Zigler, Z. Henis. Third-harmonic generation at a atmospheric pressure in methane by use of intense femtosecond pulses in the tight-focusing limit [J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1999, 16(5):792~800
- 99 Y. Nakata, T. Okada, M. Maeda. Lithographical laser ablation using femtosecond laser [J]. *Appl. Phys. A*, 2004, 79(426):1481~1483
- 100 Y. Kuroiwa, N. Takeshima, Y. Narita et al.. Arbitrary micropatterning method in femtosecond laser microprocessing using diffractive optical elements [J]. *Opt. Express*, 2004, 12(9):1908~1915
- 101 G. Lee, S. Song, Y. Lee et al.. Arbitrary surface structuring of amorphous silicon films based on femtosecond laser-induced crystallization [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 89(15):151907
- 102 D. Higgins, T. Everett, A. Xie et al.. High-resolution direct-write multiphoton photolithography in poly(methylmethacrylate) films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 88(18):184101
- 103 S. Matsuo, S. Juodkazis, H. Misawa. Femtosecond laser microfabrication of periodic structures using a microlens array [J]. *Appl. Phys. A*, 2005, 80(4):683~685
- 104 H. Sun, S. Kawata. Multiple-spot parallel processing for laser micromanufacturing [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 86(4):044102
- 105 G. Cerullo, R. Osellame, S. Taccheo et al.. Femtosecond micromachining of symmetric waveguides at 1.5 μm by astigmatic beam focusing [J]. *Opt. Lett.*, 2002, 27(21):1938~1940
- 106 D. Kawamura, A. Takita, Y. Hayasaki et al.. Method for reducing debris and thermal destruction in femtosecond laser processing by applying transparent coating [J]. *Appl. Phys. A*, 2006, 82(3):523~527
- 107 J. Chan, T. Huser, S. Risbud et al.. Modification of the fused silica glass network associated with waveguide fabrication using femtosecond laser pulses [J]. *Appl. Phys. A*, 2003, 76(3):367~372
- 108 J. Woo, S. Lee, J. Chung. Fabrication of photonic devices directly written within glass using a femtosecond laser [J]. *Opt. Express*, 2005, 13(11):4224~4229
- 109 A. Streltsov, N. Borrelli. Fabrication and analysis of a directional coupler written in glass by nanjoule femtosecond laser pulses [J]. *Opt. Lett.*, 2001, 26(1):42~44
- 110 W. Watanabe, Y. Note, K. Itoh. Fabrication of multimode interference waveguides in glass by use of a femtosecond laser [J]. *Opt. Lett.*, 2005, 30(21):2888~2890
- 111 A. Martinez, M. Dubov, I. Khrushchev et al.. Direct writing of fibre Bragg gratings by femtosecond laser [J]. *Elect. Lett.*, 2004, 40(19):1170~1172
- 112 A. Dragomir, D. Nikogosyan, K. Zagorulko et al.. Inscription of fiber Bragg gratings by ultraviolet femtosecond radiation [J]. *Opt. Lett.*, 2003, 28(22):2171~2173
- 113 C. Smelser, D. Grobnc, S. Mihailov. Generation of pure two-beam interference grating structures in an optical fiber with a femtosecond infrared source and a phase mask [J]. *Opt. Lett.*, 2004, 29(15):1730~1732
- 114 Y. Nasu, M. Kohtoku, Y. Hibino. Low-loss waveguides written with a femtosecond laser for flexible interconnection in a planar light-wave circuit [J]. *Opt. Lett.*, 2005, 30(7):723~725
- 115 W. Watanabe, T. Asano, K. Yamada et al.. Wavelength division with three-dimensional couplers fabricated by filamentation of femtosecond laser pulses [J]. *Opt. Lett.*, 2003, 28(24):2491~2493
- 116 A. Kowalevicz, V. Sharma, E. Ippen et al.. Three-dimensional photonic devices fabricated in glass by use of a femtosecond laser oscillator [J]. *Opt. Lett.*, 2005, 30(9):1060~1062
- 117 M. Masuda, K. Sugioka, Y. Cheng et al.. 3D microstructuring inside photosensitive glass by femtosecond laser excitation [J]. 76(5): *Appl. Phys. A*, 2003, 76(5):857~860
- 118 Y. Cheng, K. Sugioka, K. Midorikawa et al.. Three-dimensional microoptical components embedded in photosensitive glass by a femtosecond laser [J]. *Opt. Lett.*, 2003, 28(13):1144~1146
- 119 T. Hongo, K. Sugioka, H. Niino et al.. Investigation of photoreaction mechanism of photosensitive glass by femtosecond laser [J]. *J. Appl. Phys.*, 2005, 97(6):063517
- 120 Y. Cheng, H. Tsai, K. Sugioka et al.. Fabrication of 3D microoptical lenses in photosensitive glass using femtosecond laser micromachining [J]. *Appl. Phys. A*, 2006, 85(1):11~14
- 121 Y. Cheng, K. Sugioka, M. Masuda et al.. Optical gratings embedded in photosensitive glass by photochemical reaction using a femtosecond laser [J]. *Opt. Express*, 2003, 11(15):1089~1096
- 122 N. Garcia, E. Ponizovskaya, J. Xiao. Zero permittivity materials: Band gaps at the visible [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 80(7):1120~1122
- 123 R. Madrigal, L. Blaya, M. Ulibarrena et al.. Diffraction efficiency of unbleached phase and amplitude holograms as a function of volume fraction of metallic silver [J]. *Opt. Commun.*, 2002, 201(46):279~282
- 124 K. Kaneko, H. Sun, X. Duan et al.. Two-photon photoreduction of metallic nanoparticle gratings in a polymer matrix [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 83(7):1426~1428
- 125 N. Takeshima, Y. Narita, S. Tanaka et al.. Fabrication of high-efficiency diffraction gratings in glass [J]. *Opt. Lett.*, 2005, 30(4):352~354
- 126 E. Bricchi, J. Mills, P. Kazansky et al. Birefringent Fresnel zone plates in silica fabricated by femtosecond laser machining [J]. *Opt. Lett.*, 2002, 27(24):2200~2202
- 127 W. Watanabe, D. Kuroda, K. Itoh. Fabrication of Fresnel zone plate embedded in silica glass by femtosecond laser pulses [J]. *Opt. Express*, 2002, 10(19):978~983
- 128 K. Sugioka, Y. Cheng, K. Midorikawa. Three-dimensional micromachining of glass using femtosecond laser for lab-on-a-chip device manufacture [J]. *Appl. Phys. A*, 2005, 81(1):1~10
- 129 S. Noda, K. Tomoda, N. Yamamoto et al.. Full three-dimensional photonic bandgap crystals at near-infrared wavelengths [J]. *Science*, 2000, 289(5479):604~606
- 130 M. Loncar, D. Nedeljkovic, T. Doll et al.. Waveguiding in planar photonic crystals [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 77(13):1937~1939
- 131 J. Joannopoulos, P. Villeneuve, S. Fan. Photonic crystals: putting a new twist on light [J]. *Nature*, 1997, 386(6621):143~149
- 132 K. Srinivasan, P. Barclay, O. Painter et al.. Experimental demonstration of a high quality factor photonic crystal

- microcavity [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 83(10): 1915~1917
- 133 W. Lee, S. Pruzinsky, P. Braun. Multiphoton polymerization of waveguide structures within three dimensional photonic crystals [J]. *Adv. Mater.*, 2002, 14(4): 271~274
- 134 Y. Ye, S. Badilescu, V. Truong. Large-scale ordered macroporous SiO<sub>2</sub> thin films by a template directed method [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 81(4): 616~618
- 135 M. Campbell, D. Sharp, M. Harrison et al.. Fabrication of photonic crystals for the visible spectrum by holographic lithography [J]. *Nature*, 2000, 404(6773): 53~56
- 136 C. Ullal, M. Maldovan, E. Thomas et al.. Photonic crystals through holographic lithography: Simple cubic, diamond-like, and gyroid-like structures [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 84(26): 5434~5436
- 137 N. Takeshima, Y. Narita, T. Nagata et al.. Fabrication of photonic crystals in ZnS-doped glass [J]. *Opt. Lett.*, 2005, 30(5): 537~539
- 138 H. Sun, Y. Xu, S. Juodkazis et al.. Arbitrary-lattice photonic crystals created by multiphoton microfabrication [J]. *Opt. Lett.*, 2001, 26(6): 325~327
- 139 G. Zhou, M. Ventura, M. Straub et al.. In-plane and out-of-plane bandgap properties of a two-dimensional triangular polymer-based void channel photonic crystal [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 84(22): 4415~4417
- 140 G. Zhou, M. Ventura, M. Vanner et al.. Use of ultrafast laser-driven microexplosion for fabricating three-dimensional void-based diamond-lattice photonic crystals in a solid polymer material [J]. *Opt. Lett.*, 2004, 29(19): 2240~2242
- 141 G. Zhou, M. Ventura, M. Gu et al.. Photonic bandgap properties of void-based body centered-cubic photonic crystals in polymer [J]. *Opt. Express*, 2005, 13(12): 4390~4396
- 142 G. Zhou, M. Ventura, M. Vanner et al.. Fabrication and characterization of face-centered-cubic void dots photonic crystals in a solid polymer material [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 86(1): 011108
- 143 D. Parthenopoulos, P. Rentzepis. Three-Dimensional Optical Storage Memory [J]. *Science*, 1989, 245(4920): 843~845
- 144 E. Glezer, M. Milosavljevic, L. Huang et al.. Three-dimensional optical storage inside transparent materials [J]. *Opt. Lett.*, 1996, 21(24): 2023~2025
- 145 J. Qiu, K. Miura, K. Hirao. Three-dimensional optical memory using glasses as a recording medium through a multiphoton absorption process [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1998, 37(Part 1, 4B): 2263~2266
- 146 M. Hong, B. Yanchuk, S. Huang et al.. Femtosecond laser application for high capacity optical data storage [J]. *Appl. Phys. A*, 2004, 79(426): 791~794
- 147 Y. Martin, S. Rishton, H. Wickramasinghe. Optical data storage read out at 256 Gbits/in(2) [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, 71(1): 1~3
- 148 T. Wilson, Y. Kawata and S. Kawata. Readout of three-dimensional optical memories [J]. *Opt. Lett.*, 1996, 21(13): 1003~1005
- 149 H. Sun, S. Matsuo, H. Misawa. Three-dimensional photonic crystal structures achieved with two-photon absorption photopolymerization of resin [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 74(6): 786~788
- 150 B. Cumpston, S. Ananthave, S. Barlow DL et al.. Two-photon polymerization initiators for three-dimensional optical data storage and microfabrication [J]. *Nature*, 1999, 398(6722): 51~54
- 151 W. Zhou, S. Kuebler, K. Braun et al.. An efficient two-photon-generated photoacid applied to positive-tone 3D microfabrication [J]. *Science*, 2002, 296(5570): 1106~1109
- 152 H. Sun, S. Kawata. Two-photon laser precision microfabrication and its applications to micro-nano devices and systems [J]. *J. Lightwave Technol.*, 2003, 21(3): 624~633
- 153 K. Lee, D. Yang, S. Park et al.. Recent developments in the use of two-photon polymerization in precise 2D and 3D microfabrications [J]. *Polym. Adv. Technol.*, 2006, 17(2): 72~82
- 154 F. Formanek, N. Takeyasu, T. Tanaka et al.. Three-dimensional fabrication of metallic nanostructures over large areas by two-photon polymerization [J]. *Opt. Express*, 2006, 14(2): 800~809
- 155 J. Serbin, A. Egbert, A. Ostendorf et al.. Femtosecond laser-induced two-photon polymerization of inorganic-organic hybrid materials for applications in photonics [J]. *Opt. Lett.*, 2003, 28(5): 301~303
- 156 M. Straub, M. Gu. Near-infrared photonic crystals with high-order bandgaps generated by two-photon photopolymerization [J]. *Opt. Lett.*, 2002, 27(20): 1824~1826
- 157 C. Reinhardt, S. Passinger, B. Chichkov. Laser-fabricated dielectric optical components for surface plasmon polaritons [J]. *Opt. Lett.*, 2006, 31(9): 1307~1309
- 158 K. Komatsu, J. Ishihara, O. Sugojaru et al.. Fabrication of calixarene derivative optical waveguide using two-photon assisted polymerization method [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2006, 45(Part 1, 1B): 479~482
- 159 V. Maselli, R. Osellame, G. Cerullo et al.. Fabrication of long microchannels with circular cross section using astigmatically shaped femtosecond laser pulses and chemical etching [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 88(19): 191107
- 160 M. Giridhar, K. Seong, A. Schilgen et al.. Femtosecond pulsed laser micromachining of glass substrates with application to microfluidic devices [J]. *Appl. Opt.*, 2004, 43(23): 4584~4589
- 161 Y. Iga, T. Ishizuka, W. Watanabe et al.. Characterization of microchannels fabricated by in-water ablation of femtosecond laser pulses [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2004, 43(Part 1, 7A): 4207~4211
- 162 R. An, Y. Li, Y. Dou et al.. Water-assisted drilling of microfluidic chambers inside silica glass with femtosecond laser pulses [J]. *Appl. Phys. A*, 2006, 83(1): 27~29
- 163 Y. Cheng, K. Sugioka, K. Midorikawa. Microfluidic laser embedded in glass by three-dimensional femtosecond laser microprocessing [J]. *Opt. Lett.*, 2004, 29(17): 2007~2009
- 164 Meng Xiangeng, Zhao Chongjun, Qiu Jianrong. Applications of femtosecond laser in preparation of metal nanoparticles and material micro-processing [J]. *Laser & Electronics Progress*, 2004, 41(4): 48~52
- 孟宪庚, 赵崇军, 邱建荣. 飞秒激光在金属纳米材料制备和材料微结构加工中的应用 [J]. *激光与光电子学进展*, 2004, 41(4): 48~52
- 165 R. Philip, G. Kumar, N. Sandhyarani et al.. Picosecond optical nonlinearity in monolayer-protected gold, silver, and gold-silver alloy nanoclusters [J]. *Phys. Rev. B*, 2000, 62(19): 13160~13166
- 166 H. Liao, R. Xiao, H. Wang et al. Large third-order optical nonlinearity in Au:TiO<sub>2</sub> composite films measured on a femtosecond time scale [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 72(15): 1817~1819
- 167 S. Eliezer, N. Eliaz, E. Grossman et al.. Nanoparticles and nanotubes induced by femtosecond lasers [J]. *Laser Part. Beams*, 2005, 23(1): 15~19
- 168 S. Amoroso, G. Ausanio, R. Bruzzese et al.. Femtosecond laser pulse irradiation of solid targets as a general route to

- nanoparticle formation in a vacuum [J]. *Phys. Rev. B*, 2005, 71(3): 033406
- 169 A. Kabashin, M. Meunier. Synthesis of colloidal nanoparticles during femtosecond laser ablation of gold in water [J]. *J. Appl. Phys.*, 2003, 94(12): 7941~ 7943
- 170 S. Kwiet, D. Starr, A. Grujic et al.. Femtosecond laser induced desorption of water from silver nanoparticles [J]. *Appl. Phys. B*, 2005, 80(1): 115~ 123
- 171 J. Sylvestre, A. Kabashin, E. Sacher et al.. Femtosecond laser ablation of gold in water: influence of the laser-produced plasma on the nanoparticle size distribution [J]. *Appl. Phys. A*, 2005, 80(4): 753~ 758
- 172 J. Qiu, X. Jiang, C. Zhu et al.. Optical properties of structurally modified glasses doped with gold ions [J]. *Opt. Lett.*, 2004, 29(4): 370~ 372
- 173 S. Qu, J. Qiu, C. Zhao et al. Metal nanoparticle precipitation in periodic arrays in Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped glass by two interfered femtosecond laser pulses [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 84(12): 2046~ 2048
- 174 D. Geohegan, A. Puzos, G. Duscher et al.. Time-resolved imaging of gas phase nanoparticle synthesis by laser ablation [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 72(23): 2987~ 2989
- 175 A. Kabashin, J. Sylvestre, S. Patskovsky et al.. Correlation between photoluminescence properties and morphology of laser-ablated Si/SiO<sub>x</sub> nanostructured films [J]. *J. Appl. Phys.*, 2002, 91(5): 3248~ 3254
- 176 S. Link, C. Burda, B. Nikoobakht et al.. Laser-induced shape changes of colloidal gold nanorods using femtosecond and nanosecond laser pulses [J]. *Phys. Chem. B*, 2000, 104(26): 6152~ 6163
- 177 A. Fojtik, A. Henglein. Laser ablation of film and suspended particles in a solvent—formation of cluster and colloid solutions [J]. *Phys. Chem.*, 1993, 97(2): 252~ 254
- 178 J. Qiu, M. Shirai, T. Nakaya et al.. Space-selective precipitation of metal nanoparticles inside glasses [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 81(16): 3040~ 3042
- 179 Zeng Huidan, Qiu Jianrong, Gan Fuxi. Preparation and optical properties of functional nanoparticles doped glasses [J]. *J. Chin. Ceram. Soc.*, 2003, 31(10): 974~ 980  
曾惠丹, 邱建荣, 干福熹. 纳米功能颗粒掺杂玻璃的制备及光学特性[J]. *硅酸盐学报*, 2003, 31(10): 974~ 980
- 180 T. Juhasz, F. Loesel, R. Kurtz et al.. Corneal Refractive Surgery with Femtosecond Lasers [J]. *IEEE J. Select. Topics Quantum Elect.*, 1999, 5(4): 902~ 910
- 181 A. Heisterkamp, I. Maxwell, E. Mazur et al.. Pulse energy dependence of subcellular dissection by femtosecond laser pulses [J]. *Opt. Express*, 2005, 13(10): 3690~ 3696
- 182 K. Venkatakrishnan, B. Ngoi, P. Stanley et al.. Laser writing techniques for photomask fabrication using a femtosecond laser [J]. *Appl. Phys. A*, 2002, 74(4): 493~ 496
- 183 W. Watanabe, S. Onda, T. Tamaki et al.. Space-selective laser joining of dissimilar transparent materials using femtosecond laser pulses [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 89(2): 021106