

# 退火对有机玻璃内飞秒激光制备的光学结构的影响

庞博<sup>1</sup>, Patricia Scully<sup>2</sup>, Anca Taranu<sup>2</sup>, Alisdair Macpherson<sup>2</sup>

<sup>1</sup>中航工业北京航空制造工程研究所, 北京 100024;

<sup>2</sup>曼彻斯特大学, 曼彻斯特 M13 9PL, 英国

**摘要** 使用飞秒激光,采用激光直写技术在有机玻璃(PMMA)内部写出折射率变化( $\Delta n$ )的光学结构,制备得到了体光栅,将一组体光栅置于室温,另一组进行退火处理。通过试验对比两组样品,探索了退火处理对 $\Delta n$ 的影响机理。试验结果表明:退火未对光学结构的物理尺寸造成明显影响,但造成了拉曼光谱中 $1640\text{ cm}^{-1}$ 拉曼峰强度的增加,对应于 $\Delta n$ 的增大;飞秒激光在PMMA内产生的折射率变化的光学结构不够稳定, $\Delta n$ 随着时间的延长会缓慢增大,退火处理会加快 $\Delta n$ 的增大。

**关键词** 激光加工; 超快光学; 飞秒激光; 折射率变化; 退火; 有机玻璃; 拉曼光谱

中图分类号 O437 文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP54.051403

## Effect of Annealing on Optical Structures Fabricated by Femtosecond Laser Irradiation Inside Polymethyl Methacrylate

Pang Bo<sup>1</sup>, Patricia Scully<sup>2</sup>, Anca Taranu<sup>2</sup>, Alisdair Macpherson<sup>2</sup>

<sup>1</sup>AVIC Beijing Aeronautical Manufacturing Technology Research Institute, Beijing 100024, China;

<sup>2</sup>University of Manchester, Manchester M13 9PL, United Kingdom

**Abstract** An optical structure with refractive index change ( $\Delta n$ ) is written out inside polymethyl methacrylate (PMMA) by a femtosecond laser with laser direct writing technique, and the volume gratings are fabricated. One group of volume gratings is kept at room temperature, and the other group is annealed. By the experimental comparison between the two groups, the effect mechanism of annealing on  $\Delta n$  is explored. The experimental results show that, there exists no obvious difference in feature size of optical structure caused by annealing, and the intensity of Raman peak at  $1640\text{ cm}^{-1}$  is increased as a consequence of annealing, which corresponds to the increase of  $\Delta n$ . Meanwhile, optical structures with refractive index change inside PMMA induced by femtosecond lasers are not stable. The  $\Delta n$  value increases slowly with the increase of time, and annealing treatment can accelerate this increase.

**Key words** laser technique; ultrafast optics; femtosecond laser; refractive index change; annealing; polymethyl methacrylate; Raman spectrum

**OCIS codes** 140.7090; 220.4000; 320.7130

## 1 引言

近年来,数据存储、光学通信和光学传感技术发展快速,因此对光学器件的需求也日益增长<sup>[1]</sup>。飞秒激光因其冷加工特性,在光学精细微纳加工领域日益受到重视,在国内得到了飞速发展。赵全忠等<sup>[2]</sup>基于一维双温扩散模型分析了飞秒激光与金属相互作用的超快机制,研究了飞秒激光在加工光电倍增管电极、修复光刻掩模、诱导白炽灯丝阵列微孔等工业领域的应用。胡梦宁等<sup>[3]</sup>用有限差分法对飞秒激光在金属铝表面烧蚀过程的温度场进行了三维数值模拟,发现激光能量密度和脉冲个数是影响小孔形貌的主要因素,且多脉冲烧蚀阈值明显低于单脉冲烧蚀阈值。董明明等<sup>[4]</sup>分析了飞秒激光在多种透明介质中诱导折射率改变的机

收稿日期: 2016-11-21; 收到修改稿日期: 2017-01-09

作者简介: 庞博(1983—),男,博士,工程师,主要从事光与物质相互作用及激光器设计方面的研究。

E-mail: Pang.Bo@outlook.com

理,介绍了波导器件制备的试验进展和波导性能优化技术。邢松龄等<sup>[5]</sup>发现通过选择适当的飞秒激光脉冲能量和打孔速率,可在石英玻璃中获得深径比大于 25:1且孔形较好、无明显裂纹的长直微孔。刘爽等<sup>[6]</sup>使用飞秒激光在钛蓝宝石晶体中横向刻写了双线形波导,实现的最大折射率增加量为  $1.9 \times 10^{-4}$ ,传输损耗为 1.82 dB/cm。吴东江等<sup>[7]</sup>采用线扫描-面减薄的工艺手段,研究飞秒激光脉冲能量对石英玻璃表面烧蚀线槽形貌的影响,并以此为基础发现当烧蚀线重叠率为 80%时,可实现最小的表面粗糙度。林喆等<sup>[8]</sup>研究了飞秒激光能量密度和扫描速率对石墨烯切割的影响,得到了飞秒激光切割单层和多层石墨烯的能量密度阈值,分别为  $1.0 \text{ J/cm}^2$  和  $0.8 \text{ J/cm}^2$ ,最优的激光扫描速率为  $100 \text{ mm/s}$ ;同时,还通过拉曼光谱分析得到了飞秒激光切割石墨烯的机理,为氧化烧蚀机理。

飞秒激光具有峰值功率高的特点,聚焦后可以在透明材料内部产生非线性吸收效应,从而能够写出边缘光滑的精细三维光学机构<sup>[4,9-10]</sup>。研究表明,400 nm 的飞秒脉冲激光经过聚焦后,可以在有机玻璃(PMMA)内部造成二阶非线性效应<sup>[11]</sup>,从而引发一系列的化学和热学反应,最终产生折射率变化( $\Delta n$ )<sup>[12]</sup>。根据这一发现,可以使用飞秒激光在 PMMA 内部写出光学波导、透射光栅、分光器等光学器件,并使集成光路板、光学芯片等概念成为可能。近年来,对这一领域已有一些基础的研究<sup>[11-14]</sup>,然而对于该技术的大规模工业应用,仍有一些问题亟待解决。

一般来讲,退火处理是用来释放应力、改变材料特性的一种方法。对于 PMMA 而言,有研究表明,退火处理可以增大  $\Delta n$ <sup>[15]</sup>。本文设计试验探索了退火造成  $\Delta n$  增加的机理,同时探索了退火对  $\Delta n$  稳定性的影响。

## 2 试 验

### 2.1 试验步骤

采用激光直写技术和相同的写作参数,在 6 块 PMMA 样品内部写入  $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$  的体光栅,光栅周期为  $20 \mu\text{m}$ 。将 6 块样品分为两组:一组放置在室温条件下;另一组放入高低温箱中,温度设置为  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ (低于 PMMA 玻璃化温度),保温 130 h。使用光学显微镜对比两组样品的物理维度;使用拉曼光谱映射分析两组样品的化学成分;测量光栅第一级的衍射效率,对比计算两组样品的  $\Delta n$ 。

### 2.2 激光直写光栅

激光直写是将飞秒激光聚焦在 PMMA 样品内部,通过控制样品的移动,写出光学结构。图 1 为激光直写体光栅的示意图。

试验中所选用的激光为飞秒激光,其出光直径为 8 mm,波长为 800 nm,脉冲宽度为 120 fs,重复频率为 1 kHz,光束质量因子为 1.2。激光进入会聚透镜前,首先经过偏硼酸钡(BBO)倍频晶体,将 800 nm 的光束转变为 400 nm 与 800 nm 的混合光束。然后,通过三个对 400 nm 高反、对 800 nm 高透的  $45^\circ$  反射镜,将混合光束中 800 nm 的激光滤掉。最后,400 nm 的飞秒激光通过透镜会聚在样品内部。通过移动样品,得到设计的  $\Delta n$  光学结构。本文使用 400 nm 激光而非 800 nm 激光作为主光源,是因为 400 nm 激光的单个光子能量是 800 nm 激光的 2 倍。400 nm 激光在 PMMA 内部的双光子吸收系数比 800 nm 激光在 PMMA 内部的三光子吸收系数高<sup>[16]</sup>。同等条件下,400 nm 飞秒激光在 PMMA 内部的损伤阈值高于 800 nm 飞秒激光的;同时在不破坏 PMMA 的情况下,400 nm 飞秒激光产生的  $\Delta n$  数值比 800 nm 的大一个数量级<sup>[16]</sup>。

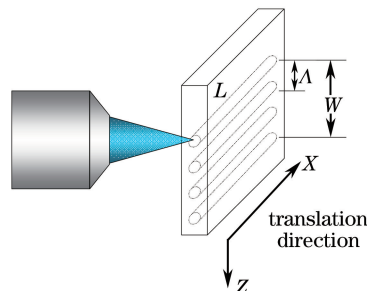


图 1 激光直写体光栅示意图

Fig. 1 Schematic diagram of laser direct writing of volume gratings

如图 1 所示,当激光处于发射状态时,控制样品沿 X 轴扫描,写出一条  $\Delta n$  光学结构。当激光闭合时,控制样品沿 Z 轴移动,移动的距离为光栅的周期  $\Lambda$ 。这样反复开合激光扫描即可得到体光栅。试验制备的体光栅尺寸为  $2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ ,光栅周期为  $20\text{ }\mu\text{m}$ ,对应图 1,即  $L$  和  $W$  均取  $2\text{ mm}$ , $\Lambda$  取  $20\text{ }\mu\text{m}$ 。每个光栅由 100 条  $\Delta n$  结构组成,每条  $\Delta n$  结构需来回扫描 8 次。透镜选用的是尼康公司的数值孔径为 0.45 的显微镜镜头。假设激光为基横模高斯光,计算得出其经过透镜聚焦后,在空气中束腰直径为  $0.33\text{ }\mu\text{m}$ ;将激光聚焦在 PMMA 内,其束腰直径为  $0.49\text{ }\mu\text{m}$ 。然而,这只是一个近似的计算,只能得出束腰直径量级上的概念。本文使用的激光并非完美的基横模高斯光,因而,在实际操作中,聚焦处的光斑直径必然大于上述计算数值。其他写作参数有:写作速率  $0.35\text{ mm/s}$ ,激光功率  $100\text{ }\mu\text{W}$ ,聚焦深度  $200\text{ }\mu\text{m}$ 。

### 2.3 拉曼光谱映射

根据试验目的,需要一种无需破坏样品就能探测化学组成变化的检测方法。因此,本文采用了拉曼光谱映射来进行化学组成的分析。研究表明,在经过飞秒激光照射后,碳碳双键的含量有所上升。因此,在本文对 PMMA 的拉曼映射中,着重关注两个拉曼峰,一个在  $1640\text{ cm}^{-1}$ ,一个在  $1725\text{ cm}^{-1}$ 。 $1640\text{ cm}^{-1}$  拉曼峰代表碳碳双键( $\text{C}=\text{C}$ ),其只存在于甲基丙烯酸甲酯(MMA)单体与 PMMA 长链两端的末端基中; $1725\text{ cm}^{-1}$  拉曼峰代表碳氧双键( $\text{C}=\text{O}$ ),其存在于 PMMA 长链的每一小段内。

试验所选用的拉曼光谱仪为 Horiba Jobin Yvon 公司的 T6400 型拉曼光谱仪。光谱仪的光源为连续激光,中心波长为  $532\text{ nm}$ 。光线通过共聚焦系统会聚在样品内部,最大聚焦深度为  $380\text{ }\mu\text{m}$ 。Hirono 等<sup>[15]</sup>没有观测到退火对  $\Delta n$  结构的化学组成产生影响,仅对  $\Delta n$  结构中一点测量了拉曼光谱,因此在实际测量过程中,拉曼光谱的激光会聚点有可能没有落在  $\Delta n$  结构上。为了避免这种失误,本文采用两种拉曼映射方式:一种是沿着垂直于  $\Delta n$  结构线方向进行扫描,保证扫描区域与  $\Delta n$  结构线相交;另一种是对一个大小为  $2.5\text{ }\mu\text{m} \times 5\text{ }\mu\text{m}$  的区域进行扫描,并保证此区域内有  $\Delta n$  结构线。为了取得扫描时间与精度的平衡,扫描步长选择  $1\text{ }\mu\text{m}$ 。

### 2.4 衍射效率测量法及 $\Delta n$ 数值的计算

衍射效率测量法是得到  $\Delta n$  数值的一种简单直接的方法,这种方法不需要破坏样品,计算精度满足需求。文中的光栅都为拉曼-纳斯衍射光栅,应选用如下公式计算  $\Delta n$  数值<sup>[17]</sup>:

$$\eta_1 = J_1^2\left(\frac{2\pi d \Delta n}{\lambda}\right), \quad (1)$$

式中  $\eta_1$  是  $\pm 1$  级的衍射效率, $d$  为体光栅厚度, $\lambda$  为激光波长, $J_1$  为一阶第一类普通贝塞尔函数。记录数据时应确保  $+1$  级和  $-1$  级的衍射效率相同,这样就保证了氦氖激光光束垂直于体光栅入射。

## 3 结 果

### 3.1 两组光栅物理尺寸的对比

为了叙述方便,把置于室温中的一组光栅记为组 1,置于高低温箱的一组光栅记为组 2。

图 2 分别为两组光栅局部的显微镜图像。经过测量统计,组 1 的线宽为  $(3.70 \pm 0.12)\text{ }\mu\text{m}$ ,组 2 的线宽为  $(3.70 \pm 0.11)\text{ }\mu\text{m}$ 。两组光栅的周期同为  $(20.00 \pm 0.00)\text{ }\mu\text{m}$ 。由此可见,在横向的维度上,两组光栅的物理尺寸没有任何区别。

两组光栅纵向厚度分别为  $(25.76 \pm 1.26)\text{ }\mu\text{m}$  和  $(26.00 \pm 1.74)\text{ }\mu\text{m}$ 。可见在纵向厚度这个维度上,经过退火处理的光栅有一个微小的增长( $0.9\%$ )。然而,考虑到光学显微镜的误差较大,测量统计误差为这个增长的  $6\sim 8$  倍,实际有无此增长很难界定。对照 Hirono 等<sup>[15]</sup>的观察结果得出结论,退火处理并未使 PMMA 内的  $\Delta n$  结构发生明显的物理尺寸上的变化。

### 3.2 两组光栅拉曼光谱的对比

#### 3.2.1 PMMA 中的拉曼映射

对 PMMA 样品中未被飞秒激光照射的区域和已被飞秒激光照射的区域进行采样,得到图 3 所示的拉曼光谱。

如图 3 所示, $1725\text{ cm}^{-1}$  的拉曼峰强度相同。飞秒激光照射区域的  $1640\text{ cm}^{-1}$  拉曼峰强度显著高于未被

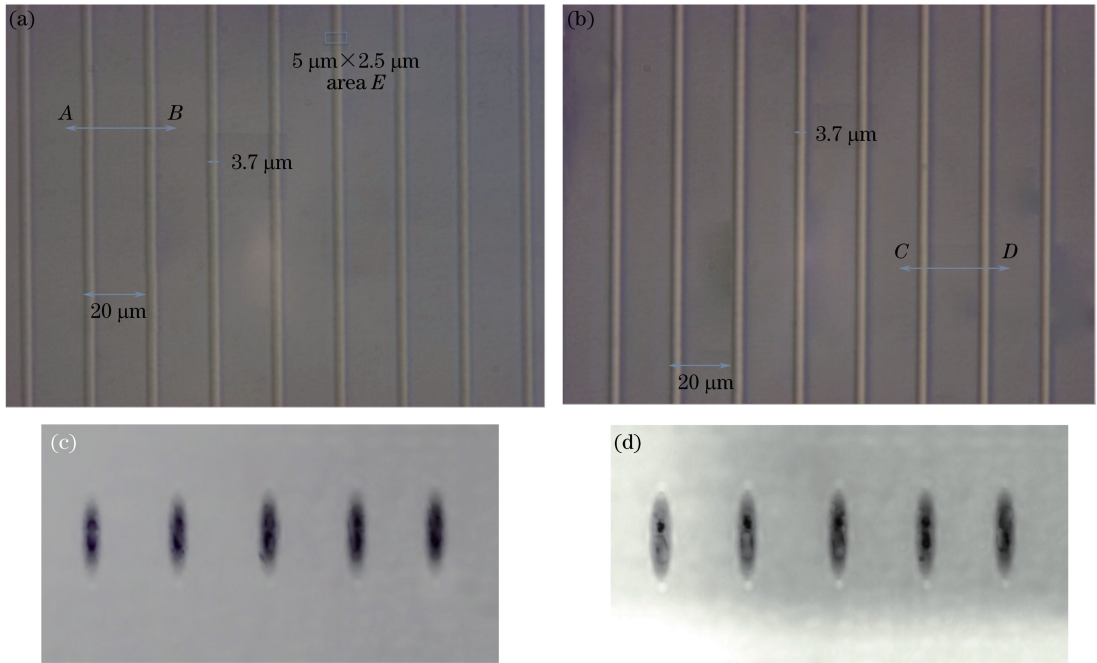


图2 两组光栅的显微镜图片。(a)组1的俯视图;(b)组2的俯视图;(c)组1的截面图;(d)组2的截面图  
Fig. 2 Microscope images of two groups of gratings. (a) Top view of group 1; (b) top view of group 2; (c) cross-section view of group 1; (d) cross-section view of group 2

照射区域的。这就说明,  $1640\text{ cm}^{-1}$ 拉曼峰强度能够对应 PMMA 内的折射率数值。此外,  $1640\text{ cm}^{-1}$ 拉曼峰的强度代表了  $\text{C}=\text{C}$  的含量。飞秒激光照射后,  $1640\text{ cm}^{-1}$ 拉曼峰的强度升高, 也就说明了飞秒激光照射后,  $\text{C}=\text{C}$  的含量增多, 这也意味着飞秒激光会导致 PMMA 的长链被破坏, 形成新的较短的 PMMA 链。

图4显示了图2(a)中样品的拉曼映射图像。图4(a)为A点到B点的拉曼映射图像, 可见图中  $1725\text{ cm}^{-1}$ 拉曼峰的强度, 不论任何位置都为一定值。而对于  $1640\text{ cm}^{-1}$ 的拉曼峰, 则有两个明显的波峰, 对应了  $\Delta n$  结构。图4(b)为对区域E扫描所得的  $\text{C}=\text{C}$  拉曼映射图像, 可见红色区域的强度明显比周边区域要高, 对应了  $\Delta n$  结构。

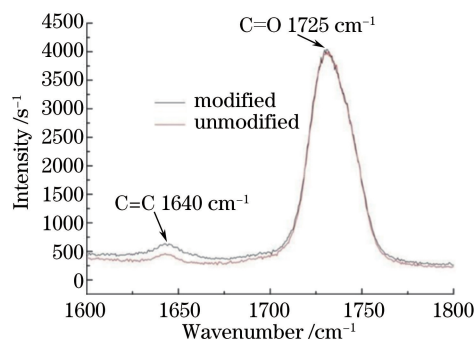


图3 未被飞秒激光照射区域和已被飞秒激光照射区域的拉曼光谱

Fig. 3 Raman spectra of unmodified and modified areas by femtosecond laser irradiation

由以上讨论可知, 拉曼映射可以有效探测  $\Delta n$  结构。  $1640\text{ cm}^{-1}$ 拉曼峰的强度代表了  $\text{C}=\text{C}$  的含量, 对应  $\Delta n$  大小; 而  $1725\text{ cm}^{-1}$ 拉曼峰的强度不受飞秒激光照射的影响, 保持不变。

飞秒激光经过聚焦后, 峰值功率密度大, 在材料内部产生了多光子非线性效应, 造成了  $\text{C}=\text{C}$  含量的变化。本文  $400\text{ nm}$  飞秒激光在 PMMA 中产生的非线性效应为双光子非线性效应, 两个光子的能量将 PMMA 长链结构中的  $\text{CH}_2-\text{C}$  打破, 从而形成了新的  $\text{C}=\text{C}$ <sup>[16]</sup>。

### 3.2.2 两组光栅中 $1640\text{ cm}^{-1}$ 拉曼峰强度的对比

经过 3.2.1 节的讨论, 可只把  $1640\text{ cm}^{-1}$ 拉曼峰的强度即  $I_{\text{C}=\text{C}}$  作为重点进行比较。不同时间段内, 拉曼



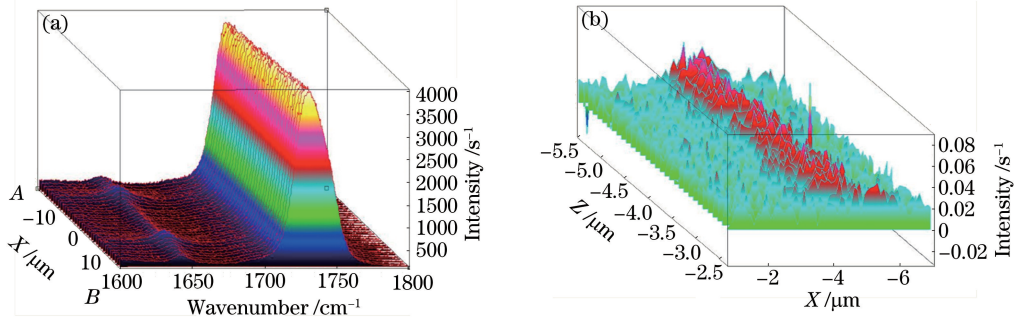


图4 拉曼映射图像。(a)图2(a)中线AB;(b)图2(a)中区域E的C=C

Fig. 4 Raman mapping images. (a) Line AB in Fig. 2 (a); (b) C=C at area E in Fig. 2 (a)

光谱仪的激光强度无法保持绝对相等,然而  $1725\text{ cm}^{-1}$  拉曼峰的强度保持不变。因此,可使用不同时间段内  $1725\text{ cm}^{-1}$  拉曼峰的强度作为基准,来对  $I_{\text{C}=\text{C}}$  进行归一化处理。

两组光栅的  $I_{\text{C}=\text{C}}$  随时间变化如图5所示,无论是否经过退火处理,光栅的  $I_{\text{C}=\text{C}}$  都随着时间的延长而增大。对两组数据进行线性拟合,拟合的可决系数均大于0.9,因此可认为,对于两组光栅,  $I_{\text{C}=\text{C}}$  随着时间的延长均为线性增长。同时,经过退火处理光栅的  $I_{\text{C}=\text{C}}$  均高于处于室温状态下光栅的。因此,退火处理会造成PMMA内部飞秒激光照射区域的化学组成发生变化,具体来说,退火会造成  $\Delta n$  结构的C=C含量增加。同时,因为  $I_{\text{C}=\text{C}}$  对应  $\Delta n$  的大小,可以判断退火处理会增大  $\Delta n$ 。另外,组2的  $I_{\text{C}=\text{C}}$  增长的速率快于组1的,推测长时间范围内PMMA光学结构的  $\Delta n$  数值是不稳定的,且退火处理会加快  $\Delta n$  的增长。

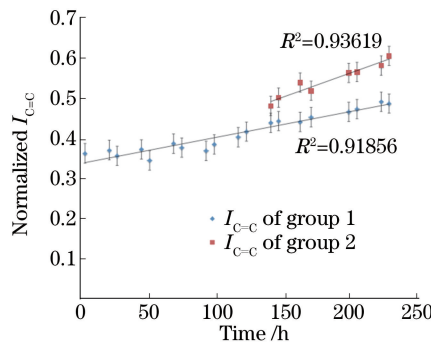


图5 两组光栅的  $I_{\text{C}=\text{C}}$  随时间变化

Fig. 5 Change of  $I_{\text{C}=\text{C}}$  of two groups of gratings with time

### 3.3 两组光栅 $\Delta n$ 数值的对比

对两组光栅测量第一级衍射效率,第一组光栅的  $\pm 1$  级衍射效率为  $(1.9 \pm 0.3)\%$ ,第二组光栅的  $\pm 1$  级衍射效率为  $(4.6 \pm 0.3)\%$ 。

取光栅厚度为  $26.00\text{ }\mu\text{m}$ ,根据衍射效率计算其对应的  $\Delta n$  数值,结果如图6所示。经过退火处理的光栅,其  $\Delta n$  数值比室温状态下光栅的高  $(58.3 \pm 5.6)\%$ 。这个结果符合3.2.2节中的推论。

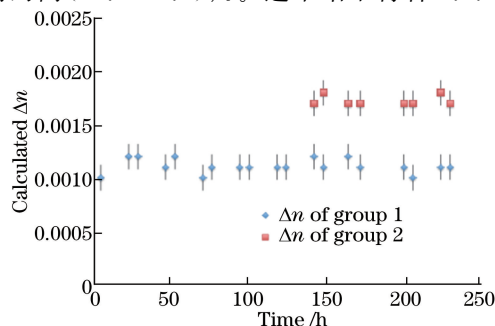


图6 两组光栅的  $\Delta n$  数值随时间的变化

Fig. 6 Change of  $\Delta n$  value of two groups of gratings with time

然而,两组光栅的  $\Delta n$  数值随时间的延长都未见明显的变化趋势,这不符合 3.2.2 节中  $I_{C=C}$  增长的观测结果。推测这是由于衍射效率测量时的分辨率未能达到要求。因此,短时间内无法分辨微小的  $\Delta n$  变化。当时间继续延长时,此方法应该可以观察到较为明显的  $\Delta n$  变化,来对应拉曼光谱中  $I_{C=C}$  的变化。

## 4 结 论

使用 400 nm 的脉冲激光可在 PMMA 内部写入折射率变化  $\Delta n$  的结构。实验结果表明:

1) 退火处理不会对  $\Delta n$  结构的物理尺寸产生明显的影响。

2)  $1640\text{ cm}^{-1}$  拉曼峰强度对应 PMMA 中的  $C=C$  的含量,也对应  $\Delta n$  数值。 $C=C$  仅存在于 PMMA 长链的末端,飞秒激光照射 PMMA 后, $C=C$  含量有所增加,即 PMMA 长链中  $CH_2-C$  在吸收两个光子的能量后被打断,产生了多条较短的新的聚合链。

3)  $1725\text{ cm}^{-1}$  拉曼峰强度对应 PMMA 中的  $C=O$  含量,无论是否经过飞秒激光照射,其强度保持不变。 $C=O$  存在于 PMMA 的单元中,其含量未见变化,说明在 PMMA 与飞秒激光作用的过程中  $C=O$  未被打破,即 PMMA 长链间未发生交联反应。

4) 退火会造成  $\Delta n$  数值显著增大,还会造成光学结构中化学组成的变化,具体地说,退火会造成  $\Delta n$  结构中  $C=C$  含量的增加。

5) 飞秒激光照射所产生的光学结构中, $\Delta n$  数值不稳定,随时间的延长会缓慢增大。这说明,飞秒激光与 PMMA 的光化学反应产物不稳定,会随着时间的推移发生解聚合反应,退火处理会加快该解聚合反应。

## 参 考 文 献

- [1] Glezer E N, Milosavljevic M, Huang L, *et al.* Three-dimensional optical storage inside transparent materials[J]. *Optics Letters*, 1996, 21(24): 2023-2025.
- [2] Zhao Quanzhong, Qiu Jianrong, Jiang Xiongwei, *et al.* Mechanism and applications of femtosecond laser induced microstructures in metals[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2004, 41(6): 46-50.  
赵全忠, 邱建荣, 姜雄伟, 等. 飞秒激光诱导金属功能微结构的机理与应用[J]. *激光与光电子学进展*, 2004, 41(6): 46-50.
- [3] Hu Mengning, Ge Licheng, Zhang Jinping, *et al.* Hole-drilling with high depth-diameter ratio using multi-pulse femtosecond laser[J]. *Chinese J Lasers*, 2016, 43(4): 0403006.  
胡梦宁, 葛励成, 张晋平, 等. 多脉冲飞秒激光深小孔的加工[J]. *中国激光*, 2016, 43(4): 0403006.
- [4] Dong Mingming, Lin Geng, Zhao Quanzhong. Progress on femtosecond laser-fabricated waveguide devices in transparent dielectrics[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2013, 50(1): 010002.  
董明明, 林 耿, 赵全忠. 飞秒激光在透明介质中制备波导器件进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2013, 50(1): 010002.
- [5] Xing Songling, Liu Lei, Zou Guisheng, *et al.* Effects of femtosecond laser parameters on hole drilling of silica glass [J]. *Chinese J Lasers*, 2015, 42(4): 0403001.  
邢松龄, 刘 磊, 邹贵生, 等. 飞秒激光参数对石英玻璃微孔加工的影响[J]. *中国激光*, 2015, 42(4): 0403001.
- [6] Liu Shuang, Liu Xin, Tang Wenlong, *et al.* Study of Ti:Sapphire double line waveguide written by femtosecond laser [J]. *Chinese J Lasers*, 2015, 42(2): 0203001.  
刘 爽, 刘 欣, 唐文龙, 等. 飞秒激光在钛蓝宝石晶体中刻写双线型波导的研究[J]. *中国激光*, 2015, 42(2): 0203001.
- [7] Wu Dongjiang, Zhou Siyu, Ma Guangyi, *et al.* Experiment of quartz glass flute precise thinning by femtosecond laser [J]. *Chinese J Lasers*, 2015, 42(3): 0303009.  
吴东江, 周思雨, 马广义, 等. 飞秒激光精密超薄石英玻璃凹槽实验[J]. *中国激光*, 2015, 42(3): 0303009.
- [8] Lin Zhe, Ye Xiaohui, Han Jinpeng, *et al.* Patterning of graphene by femtosecond laser cutting[J]. *Chinese J Lasers*, 2015, 42(7): 0703002.  
林 喆, 叶晓慧, 韩金鹏, 等. 基于飞秒激光切割的石墨烯图案化研究[J]. *中国激光*, 2015, 42(7): 0703002.
- [9] Watanabe W, Sowa S, Tamaki T, *et al.* Three-dimensional waveguides fabricated in poly (methyl methacrylate) by a

- femtosecond laser[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2006, 45 (29): L765- L767.
- [10] Kowalevich A M, Sharma V, Ippen E P, *et al.* Three-dimensional photonic devices fabricated in glass by use of a femtosecond laser oscillator[J]. Optics Letters, 2005, 30(9): 1060-1062.
- [11] Baum A, Scully P J, Perrie W, *et al.* Pulse-duration dependency of femtosecond laser refractive index modification in poly (methyl methacrylate)[J]. Optics Letters, 2008, 33(7): 651-653.
- [12] Scully P J, Jones D, Jaroszynski D A. Femtosecond laser irradiation of polymethylmethacrylate for refractive index gratings[J]. Journal of Optics A: Pure and Applied Optics, 2003, 5(4): S92-S96.
- [13] Liang S J, Scully P J, Schille J, *et al.* Writing parameters for 3D refractive index structures in polymethyl methacrylate using femtosecond radiation at 400 nm[J]. Journal of Laser Micro/Nanoengineering, 2010, 5(1): 68-73.
- [14] Hnatovsky C, Taylor R S, Simova E, *et al.* High-resolution study of photoinduced modification in fused silica produced by a tightly focused femtosecond laser beam in the presence of aberrations [J]. Journal of Applied Physics, 2005, 98(1): 013517.
- [15] Hirono S, Kasuya M, Matsuda K, *et al.* Increasing diffraction efficiency by heating phase gratings formed by femtosecond laser irradiation in poly (methyl methacrylate)[J]. Applied Physics Letters, 2009, 94(24): 241122.
- [16] Baum A. Femtosecond laser modification of poly (methyl methacrylate)[D]. Manchester: The University of Manchester, 2007.
- [17] Raman C V, Nath N S N. Diffraction of light by high frequency sound waves: Part IV[C]. Proceedings of the Indian Academy Sciences—Section A, 1936, 3(1): 119-125.