

激光与光电子学进展

飞秒激光在柔性 PDMS 中直写光波导器件研究进展

陈智^{1*}, 钟理京^{1**}, 陈梦佳^{1,2}, 王宇莹¹, 刘小峰², 马志军¹, 邱建荣³¹之江实验室, 浙江 杭州 311100;²浙江大学材料科学与工程学院, 浙江 杭州 310027;³浙江大学光电科学与工程学院, 浙江 杭州 310027

摘要 飞秒激光直写技术由于其超短脉冲持续时间、超高峰值功率、高制造精度和效率,已被广泛应用在透明硬脆材料中 3D 光波导器件的直写制备。近年来,通过飞秒激光在柔性聚二甲基硅氧烷(PDMS)中直写光波导器件越来越受到人们的关注。本综述从 3 个方面介绍飞秒激光直写技术在柔性 PDMS 中直写 Type-I 型光波导器件的最新研究进展,包括:飞秒激光直写不同类型光波导的基本原理;近 5 年来飞秒激光在柔性 PDMS 中直写 Type-I 型光波导所涉及的材料设计、直写原理和工艺;基于飞秒激光直写柔性 PDMS 光波导器件在衍射光栅和耳蜗内窥镜的应用研究进展。最后,对该领域研究进展进行总结、分析、归纳,并展望该领域未来研究、应用和发展方向。

关键词 飞秒激光直写; 柔性 PDMS; Type-I 型光波导; 光波导器件

中图分类号 TN249

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP231376

Development of Femtosecond Laser Direct-Writing Optical Waveguide Devices in Flexible PDMS

Chen Zhi^{1*}, Zhong Lijing^{1**}, Chen Mengjia^{1,2}, Wang Yuying¹, Liu Xiaofeng², Ma Zhijun¹,
Qiu Jianrong³¹Zhejiang Lab, Hangzhou 311100, Zhejiang, China;²School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, Zhejiang, China;³College of Optical Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, Zhejiang, China

Abstract The femtosecond laser direct-writing technique has been extensively explored for fabricating three-dimensional optical waveguide devices in transparent, hard, and fragile materials owing to its ultrashort pulse duration, ultrahigh peak power, high manufacturing precision, and efficiency. Recently, there is a growing interest in producing optical waveguide devices in flexible polydimethylsiloxane (PDMS) using the femtosecond laser direct-writing technique. This study reviewed the latest development in femtosecond laser direct-writing Type-I optical waveguide devices in flexible PDMS, focusing on three aspects: the basic principle of different kinds of optical waveguide written by femtosecond laser; materials design, direct-writing principle, and processing technology of Type-I optical waveguide directly-written by femtosecond laser in flexible PDMS in last five years; and research progress of the application of the optical waveguide devices in flexible PDMS based on femtosecond laser direct-writing technique for diffraction gratings and cochlear endoscope. Finally, herein, the research progress in this field is summarized, analyzed and concluded, and the future research, application, and developmental direction are outlined.

Key words femtosecond laser direct-writing; flexible PDMS; Type-I optical waveguide; optical waveguide device

1 引言

光波导是光子器件的重要组成部分,是可控几何特征的多功能平台(生物医药、生物传感平台等)、新

材料和新制备工艺发展过程中的关键元素,近年来引起学术界产业界的广泛关注。通常,一提起光波导就容易让人联想到透明玻璃材料中的光波导及器件^[1-3]。然而,光波导在以聚合物材料为基底的器件中也具有

收稿日期: 2023-05-25; 修回日期: 2023-06-14; 录用日期: 2023-06-19; 网络首发日期: 2023-06-29

基金项目: 国家自然科学基金(62105297)、浙江省自然科学基金(LZ23F050002, LQ22F050022)

通信作者: *zhichen@zhejianglab.edu.cn; **zlight.optics@gmail.com

重要应用价值,聚合物基光波导是开发复杂多功能平台的关键软光子构建模块^[4-7],包括电子系统中的芯片互连^[8-9]、光学印刷电路板^[10-12]、光流控平台^[13]、生物医学传感^[14-15]、可穿戴光子学^[16]、生理监测^[17]、光遗传学^[18-19]和微流体流式细胞仪^[20]等。相比其他众多的聚合物,在聚二甲基硅氧烷(PDMS)中制备光波导器件近年来越来越引起人们的重视,这是因为 PDMS 具有良好的柔性、可拉伸性、弹性、透光性、介电性、化学惰性、生物兼容性,且成本低,易于加工,能用于制备复杂的 3D 微管道,并能应用于不规则曲面,已被广泛用于微流控器件领域。传统上,热压印以及标准软光刻工艺已被广泛应用于 PDMS 光波导的制备^[21-23]。但是,这些制备工艺方法通常仅限于制造 2D 平面光波导结构,而具有更高集成密度的小型化光子元件需要新的、多功能的制造技术,可以在同一 PDMS 块体内实现任意 3D 光波导结构、光流体通道等光学元件的高密度集成和多功能多参量光子应用,如图 1 所示。

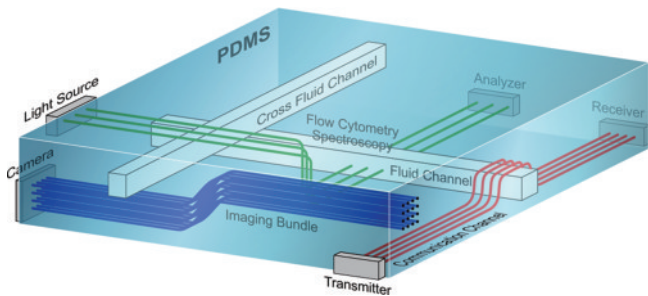


图 1 集成在同一柔性 PDMS 基底的 3D 光波导器件的设想示例图^[27]

Fig. 1 An envisioned example of 3D optical waveguide devices integrated in one flexible PDMS substrate^[27]

飞秒激光直写技术是一种在透明玻璃、晶体和聚合物材料内部制造复杂 3D 结构的增材和减材技术^[24]。当介质内部达到高激光强度时,发生非线性光学过程,同时吸收多个光子的能量引起电子跃迁,从而导致材料结构的修饰或改变。然而,长期以来,人们普遍认为,飞秒激光在 PDMS 中直写正折射率变化的 Type-I 型光波导几乎是不可能的,必须引入高折射率的光引发剂。得益于此,很早就有人采用 ultra violet(UV)激光直写出了光波导结构,实现了折射率高达 0.14 的变化^[25-26]。但是,长期的 UV 曝光,容易引起材料降解,进而使材料的光学和机械性能大打折扣。因此,开发增加光敏化响应而又不会改变材料化学、光学、机械性能的飞秒激光直写技术显得格外重要。近 5 年来,瑞士洛桑联邦理工学院 Psaltis 教授团队^[27-29]和加拿大蒙特利尔理工学院 Kashyap 教授团队^[30-31]基于双/多光子聚合效应,分别提出了不同的研究路线,对 PDMS 材料进行改性,引入主体/客体系统,在 PDMS 基底中实现了超过 10^{-2} 正折射率变化、传输损耗低至 0.03 dB/cm (工作波长为 650~700 nm) 的 Type-I 型光波导的飞秒

激光直写。该技术突破为开发可拉伸、可穿戴、可植入的柔性光波导器件指明了发展方向。

本文介绍飞秒激光直写技术在柔性 PDMS 中直写 Type-I 型光波导及光波导器件的最新研究进展。首先,简要阐述飞秒激光直写 Type-I 型和 Type-II 型光波导的基本原理。其次,着重介绍近 5 年来基于双/多光子聚合反应通过飞秒激光在柔性 PDMS 中直写 Type-I 型光波导的设计、原理和工艺。进一步,总结描述基于上述策略直写光波导衍射光栅元件以及可植入的人工耳蜗内窥镜等柔性 PDMS 光波导器件的研究进展。最后,讨论飞秒激光直写技术在柔性 PDMS 中直写光波导器件的发展优势和技术壁垒,并从材料角度、光波导角度以及光波导器件角度分析总结优缺点、提出技术革新建议、并展望未来发展方向。

2 飞秒激光直写光波导原理

飞秒激光在透明介质中直写光波导主要基于飞秒激光对透明材料折射率的选区调控。尽管飞秒激光对透明材料的折射率修饰已被大量研究,但是仍然没有完整的理论模型可以描述激光诱导材料折射率改变机理。加工参数和材料性质对激光和物质相互作用的物理机制有重要的影响。根据所使用的激光强度的不同,飞秒激光在透明硬碎材料中直写的光波导主要包括两种类型^[32-37],正折射率变化的 Type-I 型光波导和负折射率变化的 Type-II 型光波导,如图 2 所示。相比之下,飞秒激光在聚合物中直写光波导主要基于双/多光子聚合反应,通常情况下飞秒激光通过双/多光子聚合反应原理而形成的光波导是正折射率变化的。

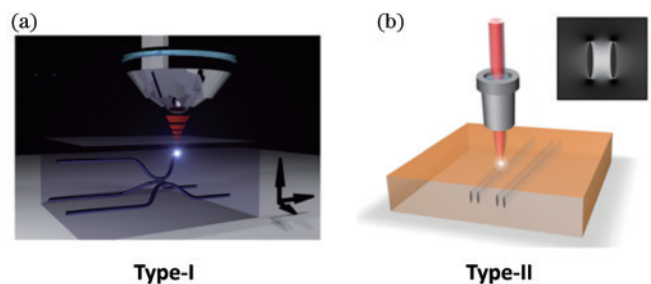


图 2 飞秒激光直写正负折射率变化的光波导。(a) Type-I 型^[36]; (b) Type-II 型^[37]

Fig. 2 Femtosecond laser direct-writing optical waveguides with positive and negative refractive index changes. (a) Type-I^[36]; (b) Type-II^[37]

2.1 正折射率变化的 Type-I 型光波导

当激光脉冲能量高于介质的电离阈值但低于或接近自聚焦阈值时,能量可以均匀地沉积到透明介质内部,激发的载流子等离子体密度适中^[38]。激光作用区域未出现损伤且折射率增大,可以直接作为光波导,这种情况被广泛称为正折射率变化的 Type-I 型光波导。

Type-I 型修饰中激光作用区域折射率增大有多种

原因,与不同材料及加工参数下折射率改变机理的差异有关:

1) 致密化:使用原子力显微镜(AFM)观察飞秒激光在玻璃中诱导的波导端面时发现,波导相对玻璃表面发生凹陷收缩,如图 3 所示,即波导区域发生致密化(densification)^[39-40]。直写后的拉曼谱频移显示化学结构变化(如石英玻璃中部分 5、6 元环变为 3、4 元环^[41]以及 Si-O 键长增加和 Si-O-Si 平均键角减小^[42],As₄₀S₆₀玻璃中部分 As-S 键断裂,而 As-As、S-S 键增多^[43],磷酸盐玻璃中 P-O 键长减小^[44])可能是致密化形成的原因。通过低能量飞秒脉冲辐照的石英玻璃的拉曼谱(D2 峰)频移可以估计密度增加约为 8%,比使用机械方法获得的致密化低得多^[45]。致密化导致的体积变化会使周围产生应力双折射,但从硼硅酸盐和石英玻璃的双折射光斑推测的折射率改变比实际小一个量级,从而推断折射率增加不应该只是由致密化导致的^[46]。

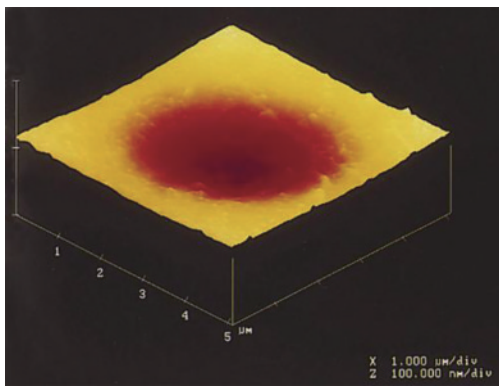


图 3 石英玻璃波导端面的原子力显微照片^[40]

Fig. 3 AFM of the waveguide cross-section of a quartz glass^[40]

2) 粘流化:玻璃在不同的退火温度和冷却速度下,最终形成的结构等价于温度为 T_f 的平衡态玻璃, T_f 就是玻璃的粘流化温度(fictive temperature)。快速冷却使分子结构在达到平衡前被冻结,冷却速度越快,粘流化温度越高^[47]。对普通氧化物,如 GeO₂、硅酸盐玻璃等,粘流化温度越高,折射率和密度越小^[48-49],但石英玻璃却表现出反常行为^[41, 47-48]。激光激发的高温等离子体在脉冲结束后被快速淬火(rapid quench)^[50],形成结构的粘流化温度升高,从而导致折射率增大(反常粘流化温度行为)或减小(正常粘流化温度行为)。但是这种基于热效应的粘流化温度模型却遭到质疑,因为使用具有热累积效应的高重复频率激光和单脉冲效应的低重复频率激光获得的温度相差很大(可达 1000 K),但所得的波导折射率改变差别并不明显^[46, 51]。由于飞秒激光的强场作用已经不止影响材料的分子结构排列,原子激发、化学键断裂、载流子弛豫等这些普通热处理中不显著的过程在飞秒激光作用下却很容易发生。因此认为,以粘流化温度作为量度的分子结构弛豫过程在飞秒激光材料改性中的贡献是有限的。

3) 色心形成:超短脉冲激光作用下,光子、载流子和声子发生相互耦合,自捕获激子(self-trapped exciton)^[52]造成等离子体发生辐射跃迁(室温下寿命为 ns 量级)、无辐射跃迁(和晶格声子耦合)或转化为点缺陷等弛豫过程^[53]。拉曼谱和电子自旋共振谱(ESR)分析表明,和紫外激光一样,飞秒激光作用的介质内出现了色心缺陷,如石英玻璃中的过氧根、Si 空位色心、非桥氧空穴中心(non-bridging oxygen hole center)^[40],氟化物晶体中的 F_2^- 、 F_3^- 等色心^[54-55],钠钙硅玻璃中的 H_3^+ 色心^[56]等。位于激光作用区浓度足够高的色心缺陷可通过 K-K 机制使折射率改变^[46]。但是,退火实验表明退火温度增加时色心减少速度比折射率改变速度大得多^[46, 57-58],说明色心并不是产生折射率变化的唯一原因。由于色心的热稳定性差,波导器件性能退化,所以为了获得长寿命稳定波导器件应该先对波导器件进行热退火或光漂白处理^[59]。

4) 光折变:Burghoff 等^[60-62]发现光折变材料 LiNbO₃ 中诱导的波导只有非常光折射率(n_e)显著增加,而且在 150 °C 退火温度下就消失,因此折射率增加被认为是光折变引起的。非线性电离产生的自由载流子由于体光伏效应沿晶体光轴移动,空间电荷分布通过电光效应使折射率发生改变,光折变效应可以使折射率增加也可以减小。由于电光系数的不同,非常光折射率差(Δn_e)比常光折射率差(Δn_o)大几倍。但是飞秒激光要产生光折变效应的时间是分钟量级,这与实际不符。而且在光折变效应小一个量级的 MgO:LiNbO₃ 晶体内得到了相似的波导,得到的波导在均匀光照下折射率并没有减小,从而证明光折变的贡献可以忽略。

6) 离子重分布:在中高重复频率(>100 kHz)飞秒激光作用下,焦点附近玻璃组成元素发生重分布的现象已经被多次报道^[63-66]。图 4 是冕牌玻璃在飞秒激光(200 kHz, 120 fs)辐照 1 s 后 6 种离子的相对浓度分布,焦点中心网络形成元素(Si、O)相对浓度增加,网络修饰元素(K、Na、Ca、Zn)相对浓度减小,这可能是由于后者的化学键强度比前者小得多,所以在激光作用下更容易发生断裂并使元素向周围扩散。热累积效应导致的温度梯度被认为是元素重分布的主要原因^[67-68]。元素重分布导致的化学组分变化会改变介质的光学性质,且元素分布和折射率分布具有很强相关性^[68]。但是在大多数飞秒激光直写光波导器件过程中,要求的扫描速度比较快,而且所用的激光也不尽是具有热累积效应的,所以元素重分布导致的折射率变化在多数情况下应该很有限。因为元素重分布要求高重复频率激光在单点的平均辐照时间较长(~1 s),而从前面的实验回顾中可以看出高重复频率时移动速度很快,单点作用时间很短(如半径为 2 μm 的焦斑,移动速度为 100 μm/s 时,单点平均作用时间只有 20 ms)。

目前对于激光作用区折射率升高的理解并不深

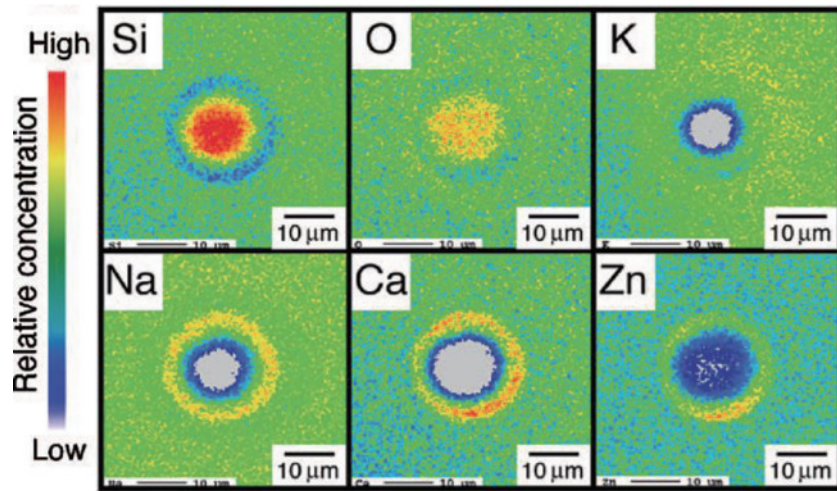


图4 冕牌玻璃在激光作用后的6种离子相对浓度分布^[66]

Fig. 4 Relative concentration distribution of six ions in crown glass after laser irradiation^[66]

入,以上各种机制被认为对折射率改变都有贡献,在不同条件下其相对大小会有所不同,由于折射率改变的机理对提高波导性能具有指导意义,所以这方面还值得进一步研究。

虽然 Type-I 型折射率升高被最早用于波导制备,但这种方法不是普适的。因为并不是在任何材料中激光作用区域都会产生折射率增加,对于具有完善结构的晶体,激光引起的晶格损伤和缺陷通常会导致密度减小^[69]。事实上在晶体中制作 Type-I 型光波导比在玻璃中更加困难,因为所需的激光能量密度更高,而在高能量下晶体中的非线性传播和非线性吸收会导致能量发散而无法有效沉积到焦点,降低激光能量只会使波导折射率的改变变弱^[70],采用长激光脉冲(~ 1 ps)圆偏振光可以减小自聚焦和激光成丝的影响^[71-72]。另外,在陶瓷和聚合物材料中直写 Type-I 型光波导也存在困难^[73-75]。目前只在少数晶体中才获得了 Type-I 型波导,如 LiNbO_3 ^[33, 70, 76-77]、 ZnSe 多晶^[78]和硼酸盐晶体($\text{Nd}^{3+}:\text{YCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$)^[79],且这些 Type-I 型晶体光波导只能传输 TM 偏振模式(偏振垂直于晶体表面)。由于波导区和激光直接作用区重合,晶格损伤会降低波导的非线性和电光性质^[61],形成的波导热稳定性差^[70]。甚至在一些玻璃内,如磷酸盐^[44, 80]、硅酸盐(IOG-10)^[81]、钠钙硅玻璃^[50]等,激光直接作用区域密度和折射率也会减小,只在周围的区域的折射率才增加,虽然有些报道称在特定的参数下也能产生折射率增加,但是至少可以说明要在这些材料中产生正折射率变化的加工参数窗口很窄^[82-83]。

2.2 负折射率变化的 Type-II 型光波导

高功率时,激光能量快速沉积产生高密度等离子体,库仑排斥和高温高压将物质和能量以冲击波(shock wave)形式从焦点向外输送,导致稀疏化(rarefaction)或微爆炸(micro-explosion)^[84-86],最终使焦点处折射率减小或形成空洞。而焦点周围的介质由于

受到挤压,密度会增大,从而导致折射率增大^[69, 87]。对于各向异性晶体,压力场将造成双折射现象。将激光直接作用区域作为包层或应力场区域作为芯层也可以形成波导,这种情况被称为负折射率变化的 Type-II 型光波导。这和 Type-I 型光波导区域非线性系数减小的情况不同,Type-II 型光波导的激光损伤区域和波导区域不重合,因此波导的增益、荧光、电光和非线性性质基本不会退化。如在 LiTaO_3 晶体中激光损伤区上方和下方产生光波导,波导区的二次谐波信号增加^[88]。长脉冲(~ 1 ps)可以减小脉冲光在介质中的非线性传输,减小能量发散,利于焦点处产生空洞损伤^[62],图 5 是在相同脉冲能量不同脉冲宽度下 LiNbO_3 晶体中形成的两种类型波导折射率和模场分布。图 5(a)、(b)和图 5(c)、(d)分别对应脉冲宽度为 220 fs 和 1.1 ps 的实验结果,前者属于 Type-I 波导,而后者属于 Type-II 型光波导。图 5(a)、(c)是非常光折射率(n_c)分布,图 5(b)、(d)是 633 nm 输出的导波模场。

2.3 双/多光子聚合

飞秒激光在聚合物材料中直写光波导主要利用的是双/多光子聚合原理,其理论基础是双/多光子吸收的三阶非线性效应^[89]。在光强足够大的情况下,光聚合材料的价电子在单个量子事件中同时吸收两个或多个近红外光子^[90],实现电子从基态到激发态的过渡,如图 6(a)所示。双/多光子吸收速率与光强的平方成正比,因此,双/多光子吸收只发生在光子密度足够高的焦点处,飞秒激光峰值功率高,很容易激发材料产生双/多光子吸收。另外,飞秒激光波长长,材料吸收弱,穿透能力强,因此,当飞秒激光聚焦到透明聚合物材料内部时,材料发生双/多光子吸收而产生交联聚合反应。在典型的双/多光子聚合过程中,程序控制一束聚焦的激光束在 3D 空间移动,根据设计逐点扫描,直至完成整个 3D 光波导结构的直写,通常为负折射率变化的光波导,如图 6(b)所示。

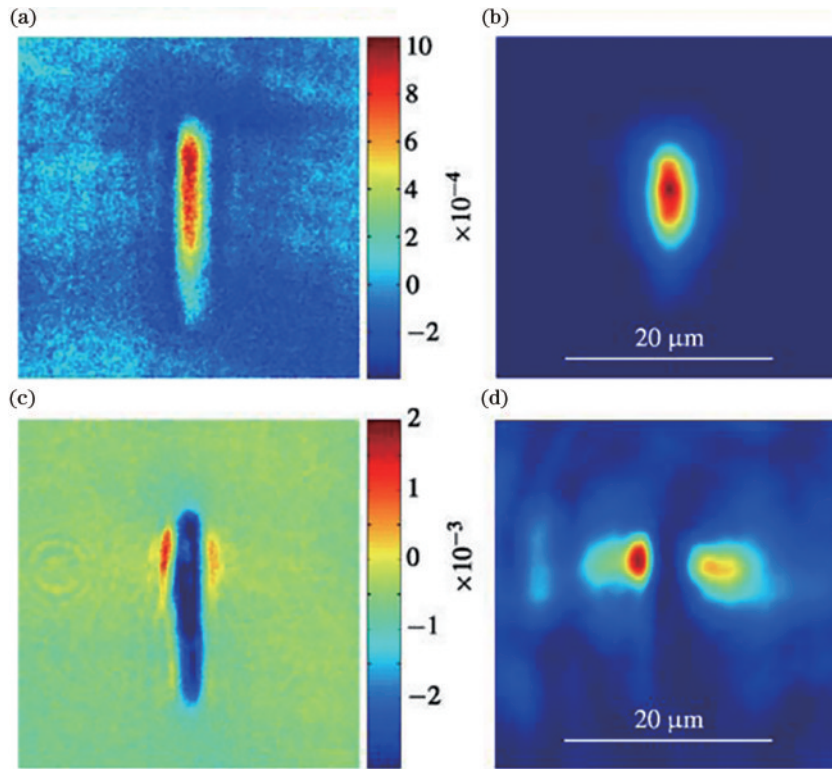


图 5 相同能量(0.2 μJ)下不同脉冲宽度的激光在 LiNbO₃晶体(x-切向)中直写的两种不同类型的光波导^[62]。(a)(b)Type-I型,脉宽 220 fs,633 nm 下的非常光折射率分布图和导模图;(c)(d)Type-II光波导,脉宽 1.1 ps,633 nm 下的非常光折射率分布图和导模图
Fig. 5 Two types of waveguides in *x*-cut LiNbO₃ written by laser at a pulse energy of 0.2 μJ and different pulse widths^[62]. (a) (b) Extraordinary refractive index profile and guided optical mode at a wavelength of 633 nm for a pulse duration of 220 fs, Type-I; (c) (d) extraordinary refractive index profile and guided optical mode at a wavelength of 633 nm for a pulse duration of 1.1 ps, Type-II

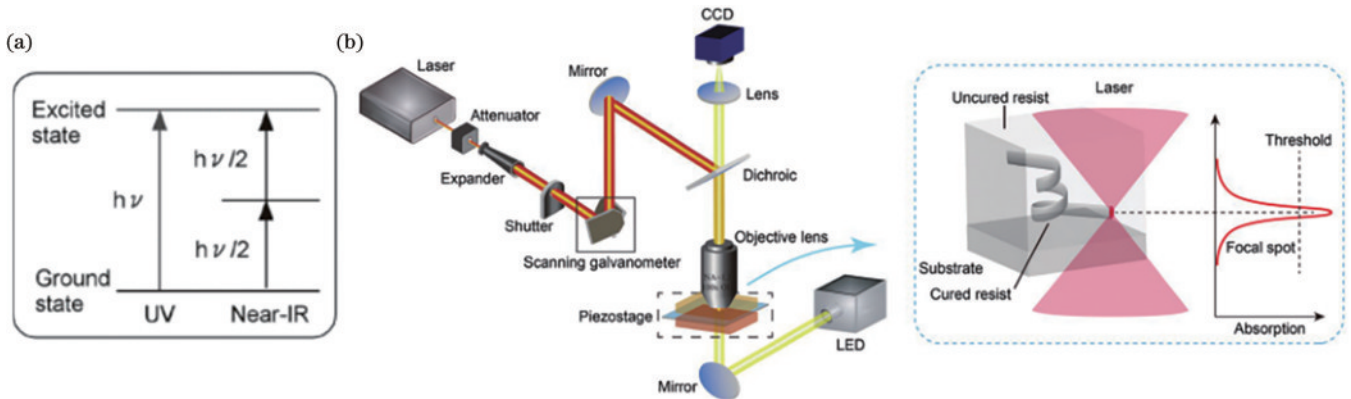


图 6 双光子聚合加工示意图。(a)双光子吸收能级示意图^[90];(b)基于双光子聚合制备光波导方案^[4]
Fig. 6 Schematics of two-photon polymerization processing. (a) Two-photon absorption processing^[90]; (b) scheme for fabrication of optical waveguide based on two-photon polymerization^[4]

目前,双/多光子吸收诱导的光刻胶聚合已经成为一种包括 3D 光波导在内的各种 3D 微纳结构的先进制备方法^[91]。光刻胶是一种光敏性材料,成分包括激发后产生自由基的光引发剂、作为微纳结构主要骨架的单体或寡聚体,以及不溶于显影溶剂中的交联剂。双/多光子吸收材料并不仅限于光刻胶,还包括微结构

金属、金属氧化物、碳材料、蛋白质和复合材料等^[92-95],只要形成合理的光化学或光物理机制,就可产生双/多光子聚合效应。科研人员主要将聚合物单体等材料通过巧妙的方式与透明 PDMS 复合,在近红外飞秒激光作用下,聚合物单体发生双/多光子聚合反应,沿着激光扫描轨迹方向形成正折射率变化的 3D 光波导。

3 柔性 PDMS 材料中的飞秒激光直写光波导技术

大量研究经验表明,飞秒激光在柔性 PDMS 材料中通常只能直写出负折射率变化的 Type-II 型光波导,而 Type-II 型光波导的损耗较大,在光波导器件实际应用上性能受损耗影响大打折扣。相比之下,Type-I 型正折射率变化的光波导损耗可大大降低,但是只有少数研究团队在 PDMS 中实现了 Type-I 型光波导的直写^[30-31],而所诱导的正折射率变化只能保持在 10^{-4} 量级。由于 PDMS 具有优质的光学透明性,同时兼顾柔性特性,因此,基于 PDMS 开发的柔性光子器件具有非常重要的应用价值。其中,通过飞秒激光在 PDMS 中直写出高折射率差、低损耗的 Type-I 型光波导,一度成为当今国际社会的研究热点。近年来,瑞士洛桑联邦理工学院 Psaltis 教授团队^[27-29]和加拿大蒙特利尔理工学院 Kashyap 教授团队^[30-31]基于双/多光子聚合效应,分别提出了不同的研究路线,在 PDMS 基底中实现了超过 10^{-2} 的正折射率变化的 Type-I 型光波导的

飞秒激光直写。

3.1 热固化后的 PDMS 浸泡引入光敏化单体

巧妙借助热固化后的 PDMS 具有多孔特性、易被其他有机单体分子液体浸入并附着等优点,在浸入光敏化单体的 PDMS 中直写 Type-I 型光波导。该技术路线主要包括 4 个步骤,如图 7(a)~(d) 所示。首先,制备高质量的热固化 PDMS 块体,如图 7(a) 所示;其次,将制备好的 PDMS 块体在光敏化单体苯乙炔溶液中浸泡适当时间(通常 24 h),促使光敏化单体苯乙炔渗透进 PDMS 块体内部,并保证光敏化单体苯乙炔在 PDMS 中的浓度达到饱和点,如图 7(b) 所示;然后,通过聚焦的超短激光曝光,引起 PDMS 中光敏化单体苯乙炔发生聚合反应,进而形成正折射率变化的结构,即光波导,如图 7(c) 所示;最后,用酒精洗涤未发生反应的光敏化单体苯乙炔,并在 $100\sim 130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下热处理去除残余光敏化单体苯乙炔,如图 7(d) 所示。该方案所涉及的激光直写 Type-I 型光波导的基本原理主要基于双光子或多光子聚合反应。图 7(e) 插图展示的是光敏化单体苯乙炔的多光子聚合反应方程式,其发生

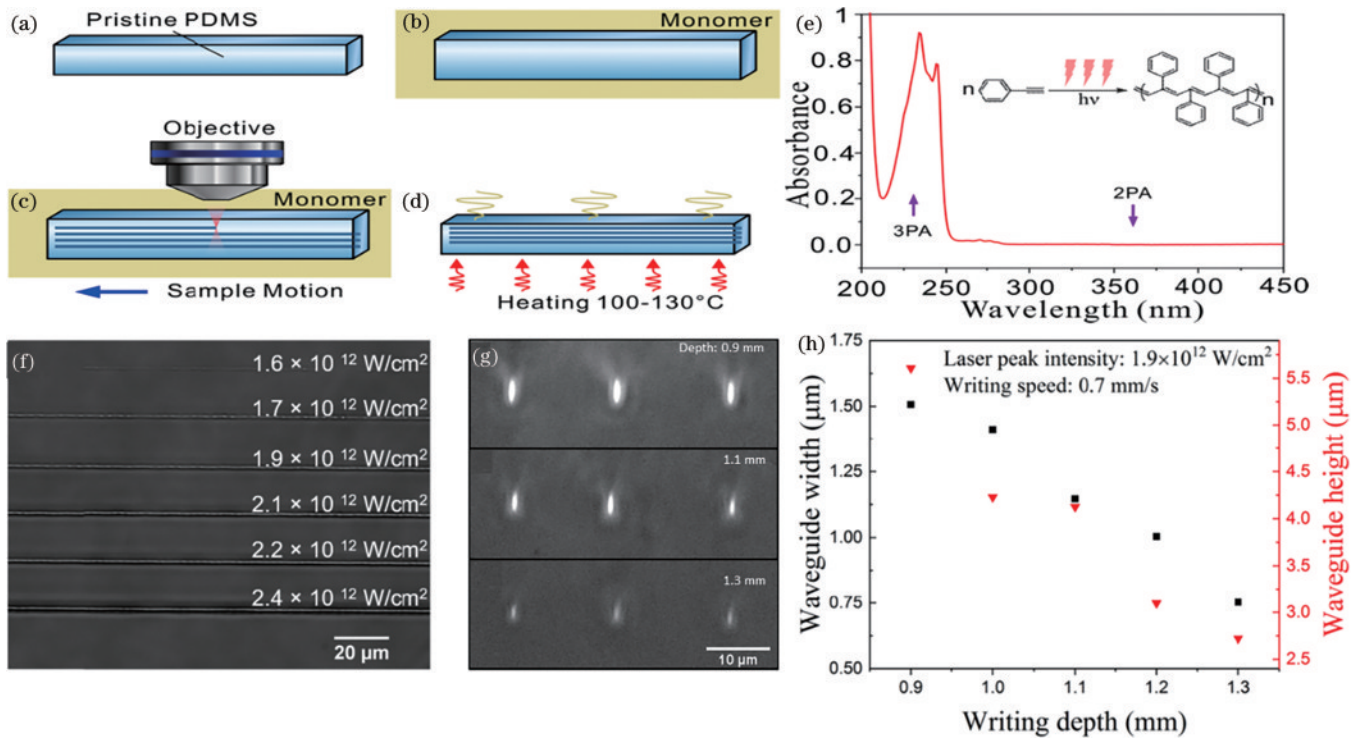


图 7 飞秒激光在浸入光敏化单体的 PDMS 中直写 Type-I 型光波导^[27]。(a) PDMS 热固化; (b) 热固化后的 PDMS 浸泡在光敏化单体溶液中; (c) 飞秒激光直写 Type-I 型光波导; (d) 热处理去除残余光敏化单体; (e) 光敏化单体苯乙炔在乙腈溶剂中的吸收光谱, 紫色箭头表示双光子和三光子吸收波长, 插图显示苯乙炔的多光子聚合反应方程式; (f)(g) 飞秒激光在 PDMS 中所直写的 Type-I 型光波导的俯视图和截面图; (h) 光波导宽度和高度随直写深度的变化点图

Fig. 7 Femtosecond laser direct-writing Type-I optical waveguides in PDMS immersed with photosensitized monomer^[27]. (a) PDMS curing; (b) immersing the cured PDMS into photosensitized monomer solution; (c) femtosecond laser direct-writing Type-I optical waveguides; (d) heat treatment to remove residual photosensitized monomer; (e) absorption spectrum of photosensitized monomer phenylacetylene in acetonitrile solvent, purple arrows indicate two-photon and three-photon absorption wavelengths, inset shows the multiphoton polymerization reaction equation of phenylacetylene; (f)(g) top view and cross-sectional view of the Type-I optical waveguide directly written in PDMS by femtosecond laser; (h) plots of optical waveguide width and height as a function of direct-writing depth

双光子和三光子聚合反应对应的吸收波长如图 7(e) 中箭头所示。

在该技术路线中,所采用的飞秒激光参数如下:80 MHz 的重复频率、140 fs 的脉宽、680 nm 的加工波长、数值孔径为 0.7 的浸水物镜和 2.4×10^{12} W/cm² 最大功率密度。从图 7(f) 可以看出,当飞秒激光功率密度从 1.6×10^{12} W/cm² 逐渐增大到 2.1×10^{12} W/cm² 时,光波导俯视图显示只有正射率变化,功率密度为 1.9×10^{12} W/cm² 时不同深度[图 7(g)]的光波导截面图可清晰证明该条件下直写的光波导是正射率变化的光波导。值得注意的是,单根轨迹光波导的宽度和高度随着光波导的直写深度的增加而减小,宽度最小尺寸达到 $1.3 \mu\text{m}$ [图 7(h)],这种高空间分辨率的光波导为可变截面形状和尺寸、可控折射率分布的 3D 光波导的设计制备提供了新的自由度。这一类型光波导的相位 $\Delta\varphi = 1 \text{ rad}$,由于不同直写深度存在激光聚焦像差,因此可预估光波导的实际光学相位 $\Delta\varphi = 2.3 \text{ rad}$,则可估算出该光波导的折射率差 $\Delta n = \Delta\varphi\lambda/2\pi h \approx 0.06$,这种高折射率对比度的光波导为设计制备高质量的柔性光波导器件奠定坚实的基础,实际测得的光波导传输损耗低至 0.03 dB/cm (工作波长为 $650 \sim 700 \text{ nm}$)。

当飞秒激光直写功率密度在 2.1×10^{12} W/cm² ~ 2.4×10^{12} W/cm² 时,光波导俯视图呈现黑白相间,表明正负折射率同时存在。受此启发,该团队将二乙烯基苯(DVB)单体和商用光引发剂 OXE02 混合,采用

相同的浸泡方法在热固化后的 PDMS 基底中引入上述单体和光引发剂,基于双光子聚合反应原理,采用飞秒激光(80 MHz 重复频率、140 fs 脉宽、680 nm 加工波长、数值孔径为 0.7 的浸水物镜和 $1.93 \times 10^{12} \sim 2.74 \times 10^{12}$ W/cm² 的功率密度)可直写出单根轨迹为亚微米($\sim 0.5 \mu\text{m}$)、波导长度达 5 cm、大范围无缺陷的光流道波导,如图 8(b1)所示。但是,单根轨迹光波导光限域效果差、传输损耗达 13 dB/cm (工作波长为 $535 \sim 679 \text{ nm}$)、且平行单根轨迹间存在信号串扰,实用性太差。为此,该团队采用多次扫描堆叠的方法[图 8(a)]增加该类光波导截面尺寸,提高光限域,如图 8(b2)、(b3)所示。他们惊奇地发现,采用多次扫描堆叠的方法时,飞秒激光功率密度远远低于单次扫描所需的最低功率密度 1.93×10^{12} W/cm²,只需 1.78×10^{12} W/cm² 的功率密度和 3.2 mm/s 的扫描速率即可直写出正负折射率同时存在、任意多次堆叠的光波导,且堆叠形成的光波导折射率差达到 5×10^{-3} ,传输损耗低至 0.1 dB/cm (工作波长 $710/10 \text{ nm}$)。另外,他们还发现,三次扫描堆叠形成的光波导光限域效果比两次扫描堆叠更好,且当激光功率密度低至 1.45×10^{12} W/cm² 时,三次扫描堆叠形成的光波导几乎完全是正射率变化的光波导。基于三次扫描堆叠方法,利用超高的波导空间分辨率,该团队成功直写出了 4 cm 长、 12×12 光波导大阵列[图 8(c)],这就为光数据传输、光纤通信、光互联等柔性光波导器件应用奠定了坚实的研究基础。

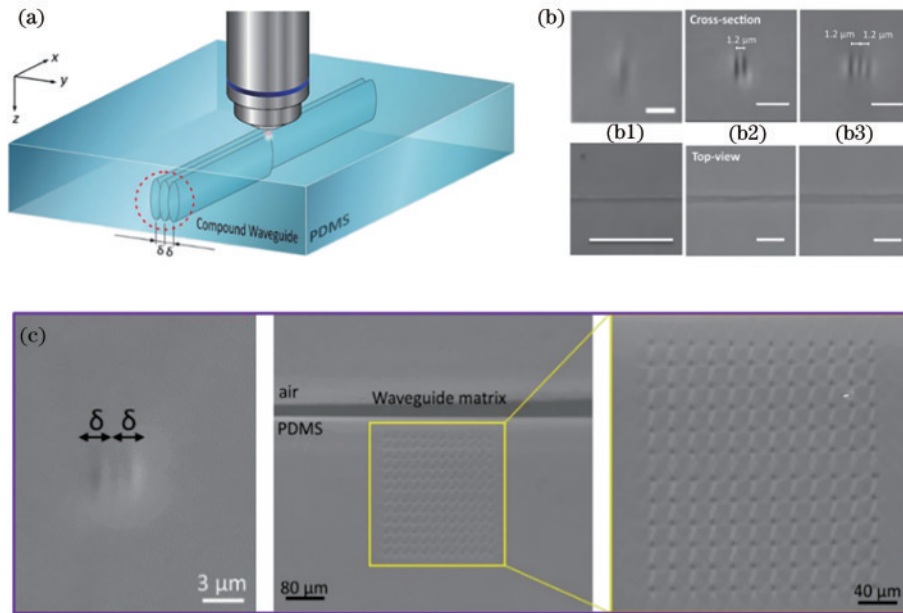


图 8 飞秒激光多次扫描直写复合光波导^[28-29]。(a)多次扫描堆叠直写光波导示意图;(b1)~(b3)单次、两次、三次扫描的光波导截面图(上)和俯视图(下);(c)基于三次扫描堆叠方法直写的 12×12 光波导大阵列

Fig. 8 Femtosecond laser direct-writing compound optical waveguide via multiple scanning^[28-29]. (a) Schematic of direct-writing optical waveguide by multi-scan stacking method;(b1)~(b3) cross-sectional view (upper) and top view (lower) of the optical waveguide written by single-, double-, and triple-scan stacks; (c) large array of 12×12 optical waveguides written directly based on the triple-scan stacking method

到目前为止,该研究团队主要研究了苯乙炔(Phenylacetylene)^[27]和二乙烯基苯(DVB)^[28]单体的情况。原理上,凡是具有双/多光子聚合响应的光敏化单体分子,都可采用该方法在柔性 PDMS 中直写高质量光波导,包括 IP-Dip 正负光固胶^[96-99]、N-DPD^[100]等^[101],但仍然需要做大量的研究工作以探究其形成优质光波导的机理,进而在柔性 PDMS 中制备出真正实用的光波导器件。

3.2 热固化前的 PDMS 前驱体掺杂光敏化剂

尽管瑞士洛桑联邦理工学院 Psaltis 教授团队实现了在 PDMS 中直写出正折射率变化高达 0.06、传输损耗低至 0.03 dB/cm(工作波长 650~700 nm)的 Type-I 型光波导。但是,该方法步骤繁琐、过程复杂、耗时、且光敏化剂长期暴露在环境光下易降解。针对这些缺点,加拿大蒙特利尔理工学院 Kashyap 教授团队^[30-31]开发出一套全新的方案,即:首先在热固化前的 PDMS 前驱体溶液中掺杂光敏化剂,然后热固化形成均一、平整的 PDMS 柔性块体,最后采用 515 nm 飞秒激光(101~606 kHz 重复频率、250 fs 脉宽、1~40 mm/s 扫描

速率、奥林巴斯 20× 显微镜镜头、0.25~0.4 数值孔径)在柔性复合 PDMS 中直写 Type-I 型光波导,如图 9(a)所示。该团队探索了不同的光敏化剂[图 9(b)],包括:有机锆/钛/锌多酸衍生物、苯甲酮、光引发剂 184/500/1173/2959 以及彼此之间相互混合物。基于双/多光子聚合反应机理,在飞秒激光曝光条件下,光敏化剂主要发生分解和脱氢反应进而使材料得到改性[图 9(d)],引起材料折射率发生改变,通过改变扫描位置、扫描速率、激光功率密度等直写出 Type-I 型光波导[图 9(c)]。令人震惊的是,该团队同时在掺杂光引发剂 184、苯甲酮以及苯甲酮与有机锆衍生物 ATEG 混合物等光敏化剂的 PDMS 中直写出高达 10^{-2} 正折射率变化的 Type-I 型光波导,同时也在其他掺杂光敏化剂的 PDMS 中实现了 10^{-3} 正折射率变化的 Type-I 型光波导的直写。通过进一步研究该技术所直写光波导的光传输和光损耗特性[图 9(e)],他们发现该类光波导能同时很好地限域传播 633 nm 和 1550 nm 波长的光,而且在 1550 nm 下测得通过 4 cm 长的光波导后传输损耗低至 (0.6 ± 0.04) dB/cm。

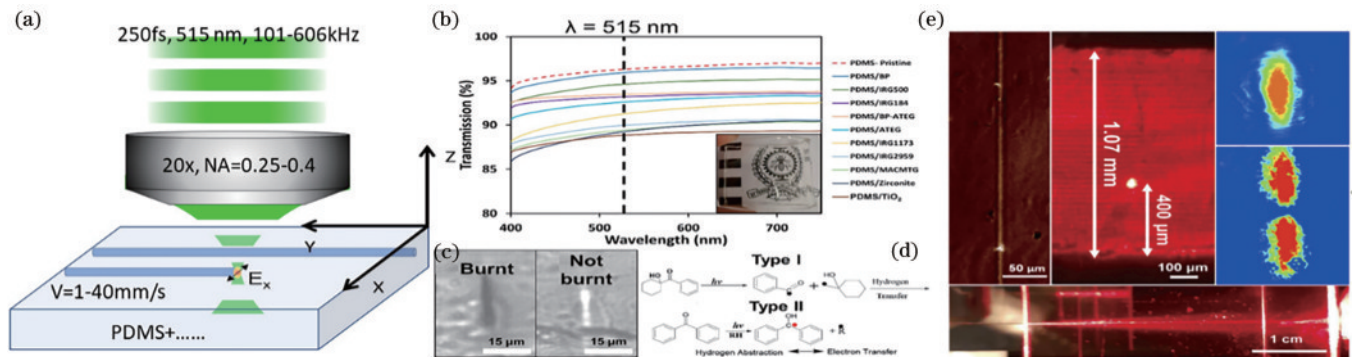


图 9 飞秒激光在掺杂光敏化剂后再热固化的 PDMS 中直写 Type-I 型光波导^[30-31]。(a) 515 nm 飞秒激光在柔性 PDMS 中直写光波导示意图;(b) 不同光敏化剂掺杂的 PDMS 的透过光谱,插图为掺杂光敏化剂后热固化的 PDMS 块体;(c) 不同激光功率密度下直写的光波导显微近场照片,左,烧蚀,右,未烧蚀;(d) 两种不同的光敏化机制,即分解反应和脱氢反应;(e) 光波导耦合、传输损耗、模场测试

Fig. 9 Femtosecond laser direct-writing Type-I optical waveguide in cured PDMS doped with photosensitizer^[30-31]. (a) Schematic of 515 nm femtosecond laser direct-writing optical waveguide in flexible PDMS; (b) transmission spectra of PDMS doped with different photosensitizers, inset, cured PDMS bulk after doping with photosensitizer; (c) microscopic near-field images of optical waveguides direct-written under different laser power densities, left, burnt, right, not burnt; (d) two photosensitive mechanisms, namely, cleavage and hydrogen-abstraction; (e) measurement of optical waveguide coupling, transmission loss, and mode field

4 基于飞秒激光直写的柔性 PDMS 光波导器件

目前,基于上述两种方案在柔性 PDMS 中直写光波导的研究主要集中在材料探索选择、飞秒激光参数调控以及光波导性能优化等工作上。光波导器件应用演示研究工作还比较少。其中,一个比较常规的光波导器件应用研究工作就是柔性可拉伸的光波导衍射光栅元件^[30],在 PDMS 中实现了拉伸长度高达 150%、衍射光栅的衍射效率从 0%~5%,以及衍射角度从 5°~

9°的可控调节。

在最新的器件应用研究进展中,一个很有意义的器件应用研究就是通过 PDMS 光波导阵列制备成像内窥镜,将其与耳蜗植入物集成,以便给外科医生视觉反馈。如图 10(a)所示,人的耳朵包含外耳、中耳、内耳等 3 部分,而内耳成螺旋状,结构复杂,耳蜗内神经和机械感觉结构或者从内耳到大脑的神经通路受损,都会引起感音性听力丧失,全球约有 10% 的人口遭遇此疾病。当今,人们主要通过耳蜗植入来应对耳聋疾病。因此,耳蜗内的可视化有助于诊断耳蜗内听力结

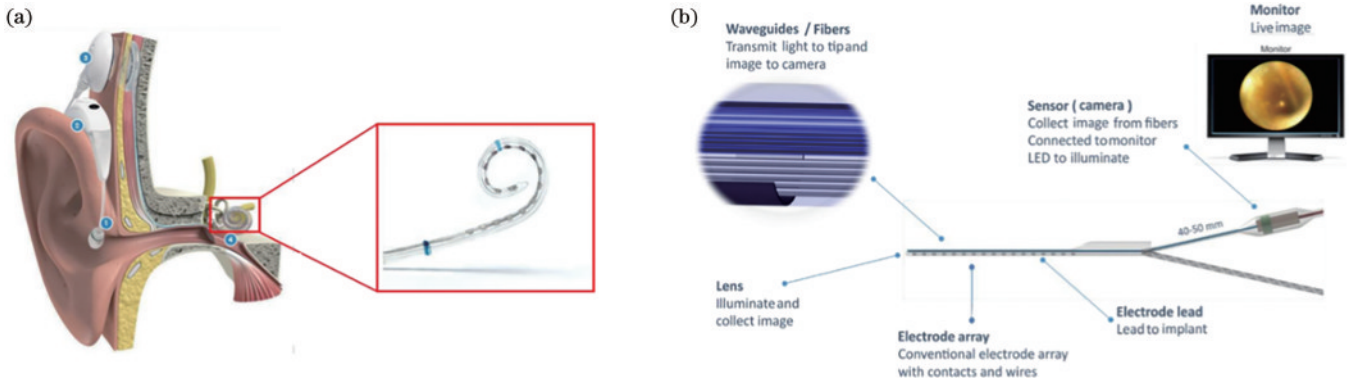


图 10 人工耳蜗植入电极阵列器件^[29]。(a) 插入人耳蜗内的人工耳蜗植入电极阵列模块示意图；(b) 带有 PDMS 光波导束内窥镜的人工耳蜗模块

Fig. 10 Electrode array devices inserted inside the human cochlea^[29]. (a) Schematic of a cochlear implant electrode array module inserted inside the human cochlea; (b) cochlear implant module with the PDMS waveguide bundle endoscope

构的状态。瑞士洛桑联邦理工学院 Psaltis 教授团队与其合作伙伴 Sonova 公司^[29]用 PDMS 制备耳蜗植入物，以确保器件具有人耳的机械柔性和生物相容性，无毒且长期工作对人无害。图 10(b) 是带有 PDMS 光波导阵列内窥镜的人工耳蜗模块，包括：含带触点和电线的电极阵列的传统 PDMS 束、提供内耳图像的 PDMS 光波导阵列束，收集光线并将其聚焦到小波束上引导远端的球透镜，以及连接到计算机的传感器以从聚合物

光纤中收集图像。在该器件中，PDMS 光波导阵列束主要扮演内耳蜗内窥镜，用于内耳蜗结构成像，并将图像数据传输到外部传感系统。

现阶段，该研究团队只能通过飞秒激光在柔性 PDMS 中直写 4 cm 长、12×12 光波导大阵列，还没有真正地开发出耳蜗内窥镜，需要更深入更细致的研究工作。但是，已初步通过模拟计算证实了输入输出成像信号的可能性，如图 11 所示。在该光波导大阵

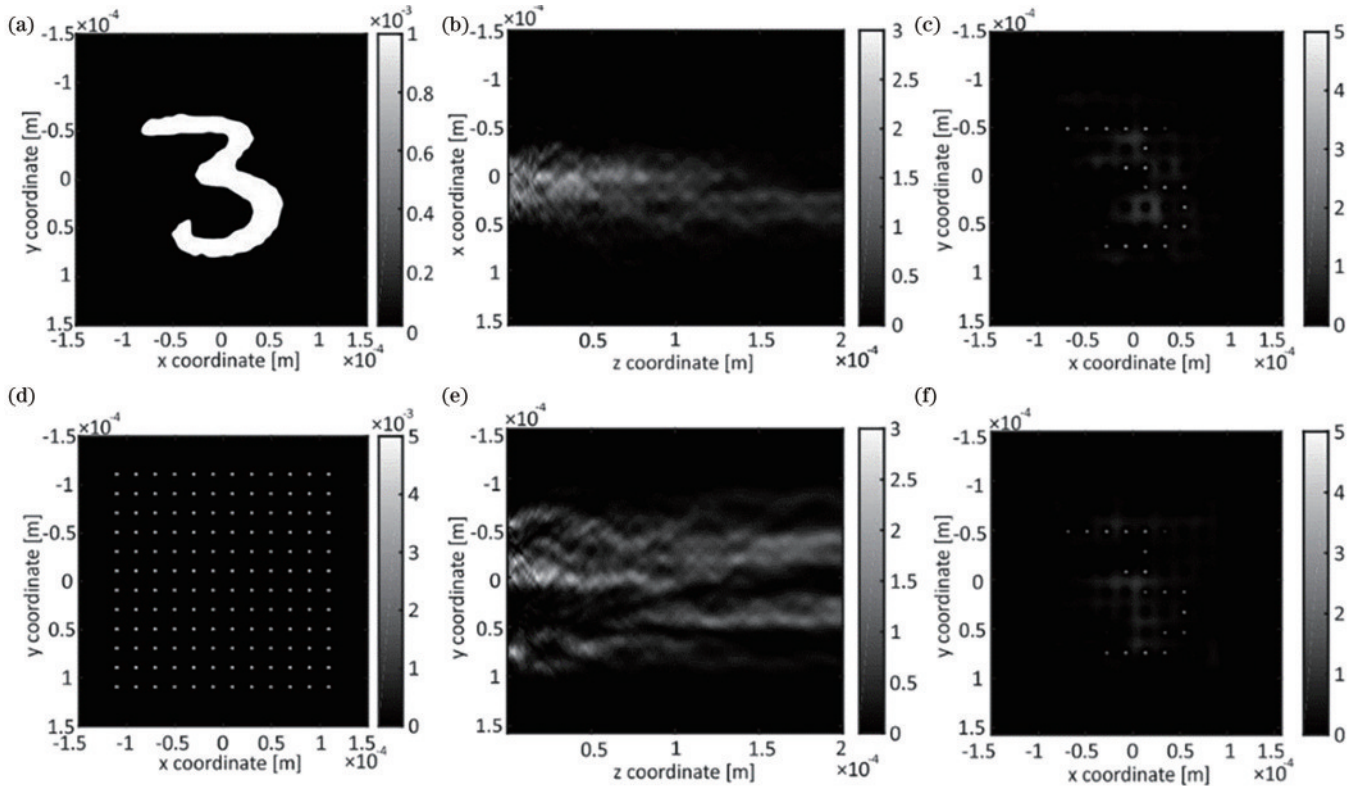


图 11 基于光波导大阵列成像信号输入输出理论模拟计算^[29]。(a)(b) 来自 MNIST 数据库的输入信号和 12×12 PDMS 光波导束的折射率分布；(c)(d) $x-z$ 和 $y-z$ 在 600 nm 波长沿 2 cm 传播长度的传输特性；(e)(f) 2 cm 和 4 cm 传播长度后的输出强度分布图
Fig. 11 Simulation and calculation for the input and output imaging signals based on optical waveguide arrays^[29]. (a)(b) Input from the MNIST database and refractive index distribution of a 12×12 PDMS waveguide bundle; (c)(d) $x-z$ and $y-z$ propagation profiles along 2 cm propagation length at 600 nm wavelength; (e)(f) output intensity profile after 2 cm and 4 cm propagation length

列中,单个波导的折射率分布均一,当输入成像信号为“3”时,都能很好地传播,且无论是传输 2 cm 还是 4 cm 距离,都能实现高清的信号输出。该研究工作为柔性、可植入、可穿戴的光波导器件开发奠定了理论和设计基础,具有重大的实用价值和社会贡献意义。

5 结论与展望

PDMS 具有良好的柔性、弹性、透光性、介电性、化学惰性、生物兼容性,且成本低,易于加工,能用于制备复杂的 3D 微管道,并能应用于不规则曲面,已被广泛用于微流控领域。近年来,随着人们对柔性化、智能化、可穿戴化、可植入化的柔性光电子器件的需求日益增加,通过飞秒激光在柔性 PDMS 中直写出正折射率变化的 Type-I 型光波导器件,已经引起了国际上学术界和产业界的高度关注。然而,通常情况下,飞秒激光只能在 PDMS 中直写出负折射率变化的 Type-II 型光波导,这就要求对 PDMS 材料进行改性或复合其他新型功能材料,以便通过飞秒激光诱导其产生正折射率变化的局部区域。过去,人们主要采用正负光刻胶,通过 UV 激光光刻方式,在 PDMS 中制备正折射率变化的 Type-I 型光波导。近 5 年间,人们开始关注基于双/多光子聚合反应原理直写 Type-I 光波导,尤其是瑞士洛桑联邦理工学院 Psaltis 教授团队和加拿大蒙特利尔理工学院 Kashyap 教授团队在该领域做了大量的探索工作。

本文介绍了飞秒激光在柔性 PDMS 中直写光波导器件的重大意义、存在问题、研究进展和应用前景;简要阐述了飞秒激光直写 Type-I 型和 Type-II 型光波导的基本原理;着重描述了近 5 年来基于双/多光子聚合反应通过飞秒激光在柔性 PDMS 中直写 Type-I 型光波导的设计、原理和工艺;最后总结介绍了基于上述策略直写光波导衍射光栅元件以及可植入的人工耳蜗内窥镜等柔性 PDMS 光波导器件。

展望该研究领域的未来发展方向。从材料角度思考,不能局限在基于双/多光子聚合反应原理来诱导正折射率变化,需要打开思路,引入其他新型功能材料与 PDMS 复合,采用飞秒激光诱导生成新型功能化材料等措施,同样有机会实现 Type-I 型正折射率变化光波导的直写。从光波导角度思考,目前飞秒激光在柔性 PDMS 中主要能直写出 Type-I 型和 Type-II 型光波导,而直接在 PDMS 中直写出优质空腔还未实现,利用空腔复合其他新型光电材料,在柔性光流体芯片、光子传感芯片等领域也具有重要应用价值。另外,目前主要直写的是 1D 光波导,限制了其光波导器件的应用,飞秒激光直写技术在 3D 光波导制备上更能体现其优势,而 3D 光波导更能拓宽光子器件的应用范围。从柔性光波导器件应用角度思考,目前该领域主要在光波导衍射光栅元件以及可植入的人工耳蜗内窥镜等成像器件领域做了一些初步探索,事实上,基于柔性

PDMS 光波导,可以开发各种各样的柔性光波导器件,比如:基于柔性光波导分布式传感的光子皮肤、采用飞秒激光进一步在柔性光波导中直写光栅以开发高灵敏的光波导光栅传感器、可植入的柔性光波导生物探针等等。总之,以飞秒激光直写为技术支撑,在柔性 PDMS 中可设计可直写出各种各样的光波导器件,相信不久的将来会在科学研究和实际生产生活中得到广泛的应用。

参 考 文 献

- [1] Sun X Y, Wang Y Y, Zhong L J, et al. High-order mode waveguide amplifier with high mode extinction ratio written in an Er^{3+} -doped phosphate glass[J]. *Optics Express*, 2023, 31(4): 5812-5819.
- [2] Wang Y Y, Zhong L J, Chen Z, et al. Photonic lattice-like waveguides in glass directly written by femtosecond laser for on-chip mode conversion[J]. *Chinese Optics Letters*, 2022, 20(3): 031406.
- [3] Sun B S, Morozko F, Salter P S, et al. On-chip beam rotators, adiabatic mode converters, and waveplates through low-loss waveguides with variable cross-sections[J]. *Light: Science & Applications*, 2022, 11: 214.
- [4] Wang H, Zhang W, Ladika D, et al. Two-photon polymerization lithography for optics and photonics: fundamentals, materials, technologies, and applications[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023: 2214211.
- [5] LaFratta C N, Fourkas J T, Baldacchini T, et al. Multiphoton fabrication[J]. *Angewandte Chemie (International Ed. in English)*, 2007, 46(33): 6238-6258.
- [6] Han X Y, Wu Z L, Yang S C, et al. Recent progress of imprinted polymer photonic waveguide devices and applications[J]. *Polymers*, 2018, 10(6): 603.
- [7] Ma H, Jen A K Y, Dalton L R. Polymer-based optical waveguides: materials, processing, and devices[J]. *Advanced Materials*, 2002, 14(19): 1339-1365.
- [8] Niewegłowski K, Lorenz L, Lungen S, et al. Optical coupling with flexible polymer waveguides for chip-to-chip interconnects in electronic systems[J]. *Microelectronics Reliability*, 2018, 84: 121-126.
- [9] Dangel R, Hofrichter J, Horst F, et al. Polymer waveguides for electro-optical integration in data centers and high-performance computers[J]. *Optics Express*, 2015, 23(4): 4736-4750.
- [10] Soma K, Ishigure T. Fabrication of a graded-index circular-core polymer parallel optical waveguide using a microdispenser for a high-density optical printed circuit board[J]. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 2013, 19(2): 3600310.
- [11] Dangel R, Berger C, Beyeler R, et al. Polymer-waveguide-based board-level optical interconnect technology for datacom applications[J]. *IEEE Transactions on Advanced Packaging*, 2008, 31(4): 759-767.
- [12] Choi C, Lin L, Liu Y J, et al. Flexible optical waveguide film fabrications and optoelectronic devices integration for fully embedded board-level optical

- interconnects[J]. *Journal of Lightwave Technology*, 2004, 22(9): 2168-2176.
- [13] Parks J W, Schmidt H. Flexible optofluidic waveguide platform with multi-dimensional reconfigurability[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 33008.
- [14] Yetisen A K, Jiang N, Fallahi A, et al. Glucose-sensitive hydrogel optical fibers functionalized with phenylboronic acid[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(15): 1606380.
- [15] Choi M, Humar M, Kim S, et al. Step-index optical fiber made of biocompatible hydrogels[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(27): 4081-4086.
- [16] Zeng W, Shu L, Li Q, et al. Fiber-based wearable electronics: a review of materials, fabrication, devices, and applications[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(31): 5310-5336.
- [17] Guo J J, Zhou B Q, Yang C X, et al. Stretchable and temperature-sensitive polymer optical fibers for wearable health monitoring[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(33): 1902898.
- [18] Park S, Guo Y Y, Jia X T, et al. One-step optogenetics with multifunctional flexible polymer fibers[J]. *Nature Neuroscience*, 2017, 20(4): 612-619.
- [19] Jorfi M, Voirin G, Foster E J, et al. Physiologically responsive, mechanically adaptive polymer optical fibers for optogenetics[J]. *Optics Letters*, 2014, 39(10): 2872-2875.
- [20] Wang Z, El-Ali J, Engelund M, et al. Measurements of scattered light on a microchip flow cytometer with integrated polymer based optical elements[J]. *Lab on a Chip*, 2004, 4(4): 372-377.
- [21] Cai Z L, Qiu W P, Shao G C, et al. A new fabrication method for all-PDMS waveguides[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2013, 204: 44-47.
- [22] Kee J S, Poenar D P, Neuzil P, et al. Design and fabrication of Poly(dimethylsiloxane) single-mode rib waveguide[J]. *Optics Express*, 2009, 17(14): 11739-11746.
- [23] Chang-Yen D A, Eich R K, Gale B K. A monolithic PDMS waveguide system fabricated using soft-lithography techniques[J]. *Journal of Lightwave Technology*, 2005, 23(6): 2088-2093.
- [24] Gattass R R, Mazur E. Femtosecond laser micromachining in transparent materials[J]. *Nature Photonics*, 2008, 2(4): 219-225.
- [25] Poulin J, Kashyap R. Novel tuneable on-fiber polymeric phase-mask for fiber and planar waveguide Bragg grating fabrication[J]. *Optics Express*, 2005, 13(12): 4414-4419.
- [26] Potter B G, Simmons-Potter K, Chandra H, et al. Photoprogrammable molecular hybrid materials for write-as-needed optical devices[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2006, 352(23/24/25): 2618-2627.
- [27] Panusa G, Pu Y, Wang J P, et al. Photoinitiator-free multi-photon fabrication of compact optical waveguides in polydimethylsiloxane[J]. *Optical Materials Express*, 2018, 9(1): 128-138.
- [28] Panusa G, Pu Y, Wang J P, et al. Fabrication of sub-micron polymer waveguides through two-photon polymerization in polydimethylsiloxane[J]. *Polymers*, 2020, 12(11): 2485.
- [29] Panusa G. Three-dimensional fabrication of sub-micron optical waveguides in PDMS and other polymer materials [D]. Lausanne: EPFL, 2021: 1-146.
- [30] Boisvert J S, Hlil A, Hassan I, et al. Photosensitized PDMS for femtosecond laser writing[J]. *OSA Continuum*, 2020, 3(5): 1334-1345.
- [31] Boisvert J S, Hlil A, Loranger S, et al. Photosensitization agents for fs laser writing in PDMS[J]. *Scientific Reports*, 2022, 12: 1623.
- [32] Couairon A, Sudrie L, Franco M, et al. Filamentation and damage in fused silica induced by tightly focused femtosecond laser pulses[J]. *Physical Review B*, 2005, 71(12): 125435.
- [33] Thomson R R, Campbell S, Blewett I J, et al. Optical waveguide fabrication in z-cut lithium niobate (LiNbO₃) using femtosecond pulses in the low repetition rate regime [J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 88(11): 111109.
- [34] Tu C H, Huang Z C, Zhang S G, et al. Second harmonic generation by femtosecond Yb-doped fiber laser source based on PPKTP waveguide fabricated by femtosecond laser direct writing[J]. *Optics Communications*, 2011, 284(1): 455-459.
- [35] 张玲, 苗飞, 冯德军, 等. 飞秒激光对光纤布拉格光栅的曝光实验研究[J]. *中国激光*, 2011, 38(5): 0505006.
- Zhang L, Miao F, Feng D J, et al. Exposure experiment study of fiber Bragg grating by femtosecond laser[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2011, 38(5): 0505006.
- [36] Meany T, Gräfe M, Heilmann R, et al. Laser written circuits for quantum photonics[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2015, 9(4): 363-384.
- [37] Chen F, de Aldana J R V. Optical waveguides in crystalline dielectric materials produced by femtosecond-laser micromachining[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2014, 8(2): 251-275.
- [38] Taylor R, Hnatovsky C, Simova E. Applications of femtosecond laser induced self-organized planar nanocracks inside fused silica glass[J]. *Laser & Photonics Review*, 2008, 2(1/2): 26-46.
- [39] Miura K, Qiu J R, Inouye H, et al. Photowritten optical waveguides in various glasses with ultrashort pulse laser [J]. *Applied Physics Letters*, 1997, 71(23): 3329-3331.
- [40] Hirao K, Miura K. Writing waveguides and gratings in silica and related materials by a femtosecond laser[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1998, 239(1/2/3): 91-95.
- [41] Chan J W, Huser T, Risbud S, et al. Structural changes in fused silica after exposure to focused femtosecond laser pulses[J]. *Optics Letters*, 2001, 26(21): 1726-1728.
- [42] Ponader C W, Schroeder J F, Streltsov A M. Origin of the refractive-index increase in laser-written waveguides in glasses[J]. *Journal of Applied Physics*, 2008, 103(6): 063516.
- [43] Efimov O M, Glebov L B, Richardson K A, et al. Waveguide writing in chalcogenide glasses by a train of

- femtosecond laser pulses[J]. *Optical Materials*, 2001, 17(3): 379-386.
- [44] Fletcher L B, Witcher J J, Reichman W B, et al. Changes to the network structure of Er-Yb doped phosphate glass induced by femtosecond laser pulses[J]. *Journal of Applied Physics*, 2009, 106(8): 083107.
- [45] Bellouard Y, Barthel E, Said A A, et al. Scanning thermal microscopy and Raman analysis of bulk fused silica exposed to lowenergy femtosecond laser pulses[J]. *Optics Express*, 2008, 16(24): 19520-19534.
- [46] Streltsov A M, Borrelli N F. Study of femtosecond-laser-written waveguides in glasses[J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 2002, 19(10): 2496-2504.
- [47] Haken U, Humbach O, Ortner S, et al. Refractive index of silica glass: influence of fictive temperature[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2000, 265(1/2): 9-18.
- [48] Gross T M, Tomozawa M. Fictive temperature of GeO_2 glass: its determination by IR method and its effects on density and refractive index[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2007, 353(52/53/54): 4762-4766.
- [49] Bressel L, de Ligny D, Sonnevile C, et al. Femtosecond laser induced density changes in GeO_2 and SiO_2 glasses: fictive temperature effect[J]. *Optical Materials Express*, 2011, 1(4): 605-613.
- [50] Reichman W, Click C A, Krol D M. Femtosecond laser writing of waveguide structures in sodium calcium silicate glasses[J]. *Proceedings of SPIE*, 2005, 5714: 238-244.
- [51] Ams M, Marshall G D, Dekker P, et al. Investigation of ultrafast laser: photonic material interactions: challenges for directly written glass photonics[J]. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 2008, 14(5): 1370-1381.
- [52] Petite G, Guizard S, Martin P, et al. Comment on "ultrafast electron dynamics in femtosecond optical breakdown of dielectrics" [J]. *Physical Review Letters*, 1999, 83(24): 5182.
- [53] Poumellec B, Lancry M, Chahid-Erraji A, et al. Modification thresholds in femtosecond laser processing of pure silica: review of dependencies on laser parameters [J]. *Optical Materials Express*, 2011, 1(4): 766-782.
- [54] Kurobori T, Kawamura K I, Hirano M, et al. Simultaneous fabrication of laser-active colour centres and permanent microgratings in lithium fluoride by a single femtosecond pulse[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2003, 15(25): L399-L405.
- [55] Baldochi S L, Courrol L C, Samad R E, et al. Fluoride crystals growth and color center production by high intensity ultra short laser pulses[J]. *Physica Status Solidi C*, 2007, 4(3): 1060-1065.
- [56] Lonzaga J B, Avanesyan S M, Langford S C, et al. Color center formation in soda-lime glass with femtosecond laser pulses[J]. *Journal of Applied Physics*, 2003, 94(7): 4332-4340.
- [57] Will M, Nolte S, Chichkov B N, et al. Optical properties of waveguides fabricated in fused silica by femtosecond laser pulses[J]. *Applied Optics*, 2002, 41(21): 4360-4364.
- [58] Schaffer C B, Garcia J F, Mazur E. Bulk heating of transparent materials using a high-repetition-rate femtosecond laser[J]. *Applied Physics A*, 2003, 76(3): 351-354.
- [59] Dekker P, Ams M, Marshall G D, et al. Annealing dynamics of waveguide Bragg gratings: evidence of femtosecond laser induced colour centres[J]. *Optics Express*, 2010, 18(4): 3274-3283.
- [60] Burghoff J, Grebing C, Nolte S, et al. Efficient frequency doubling in femtosecond laser-written waveguides in lithium niobate[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89(8): 081108.
- [61] Burghoff J, Hartung H, Nolte S, et al. Structural properties of femtosecond laser-induced modifications in LiNbO_3 [J]. *Applied Physics A*, 2007, 86(2): 165-170.
- [62] Burghoff J, Nolte S, Tünnermann A. Origins of waveguiding in femtosecond laser-structured LiNbO_3 [J]. *Applied Physics A*, 2007, 89(1): 127-132.
- [63] Luo F F, Qian B, Lin G, et al. Redistribution of elements in glass induced by a high-repetition-rate femtosecond laser[J]. *Optics Express*, 2010, 18(6): 6262-6269.
- [64] Liu Y, Shimizu M, Zhu B, et al. Micromodification of element distribution in glass using femtosecond laser irradiation[J]. *Optics Letters*, 2009, 34(2): 136-138.
- [65] Liu Y, Zhu B, Wang L, et al. Femtosecond laser induced coordination transformation and migration of ions in sodium borate glasses[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(12): 121113.
- [66] Kanehira S, Miura K, Hirao K. Ion exchange in glass using femtosecond laser irradiation[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 93(2): 023112.
- [67] Sakakura M, Shimizu M, Shimotsuna Y, et al. Temperature distribution and modification mechanism inside glass with heat accumulation during 250 kHz irradiation of femtosecond laser pulses[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 93(23): 231112.
- [68] Shimizu M, Sakakura M, Kanehira S, et al. Formation mechanism of element distribution in glass under femtosecond laser irradiation[J]. *Optics Letters*, 2011, 36(11): 2161-2163.
- [69] Gorelik T, Will M, Nolte S, et al. Transmission electron microscopy studies of femtosecond laser induced modifications in quartz[J]. *Applied Physics A*, 2003, 76(3): 309-311.
- [70] Osellame R, Lobino M, Chiodo N, et al. Femtosecond laser writing of waveguides in periodically poled lithium niobate preserving the nonlinear coefficient[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90(24): 241107.
- [71] Zhang H B, Eaton S M, Herman P R. Low-loss Type II waveguide writing in fused silica with single picosecond laser pulses[J]. *Optics Express*, 2006, 14(11): 4826-4834.
- [72] Nejadmalayeri A H, Herman P R. Ultrafast laser waveguide writing: lithium niobate and the role of circular polarization and picosecond pulse width[J]. *Optics Letters*, 2006, 31(20): 2987-2989.
- [73] Ramsay E, Thomson R R, Psaila N D, et al. Laser

- action from an ultrafast laser inscribed Nd-doped silicate glass waveguide[J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2010, 22(11): 742-744.
- [74] Pätzold W M, Demircan A, Morgner U. Low-loss curved waveguides in polymers written with a femtosecond laser[J]. *Optics Express*, 2017, 25(1): 263-270.
- [75] Pätzold W M, Reinhardt C, Demircan A, et al. Cascaded-focus laser writing of low-loss waveguides in polymers[J]. *Optics Letters*, 2016, 41(6): 1269-1272.
- [76] Gui L, Xu B X, Chong T C. Microstructure in lithium niobate by use of focused femtosecond laser pulses[J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2004, 16(5): 1337-1339.
- [77] Bookey H T, Thomson R R, Psaila N D, et al. Femtosecond laser inscription of low insertion loss waveguides in Z-cut lithium niobate[J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2007, 19(12): 892-894.
- [78] MacDonald J R, Thomson R R, Beecher S J, et al. Ultrafast laser inscription of near-infrared waveguides in polycrystalline ZnSe[J]. *Optics Letters*, 2010, 35(23): 4036-4038.
- [79] Rodenas A, Kar A K. High-contrast step-index waveguides in borate nonlinear laser crystals by 3D laser writing[J]. *Optics Express*, 2011, 19(18): 17820-17833.
- [80] Chan J W, Huser T R, Risbud S H, et al. Waveguide fabrication in phosphate glasses using femtosecond laser pulses[J]. *Applied Physics Letters*, 2003, 82(15): 2371-2373.
- [81] Osellame R, Chiodo N, Maselli V, et al. Optical properties of waveguides written by a 26 MHz stretched cavity Ti: sapphire femtosecond oscillator[J]. *Optics Express*, 2005, 13(2): 612-620.
- [82] Stoian R, Cheng G, Maclair C, et al. 3D adaptive spatio-temporal control of laser-induced refractive index changes in optical glasses[J]. *Proceedings of SPIE*, 2011, 7921: 79210H.
- [83] Dharmadhikari J A, Dharmadhikari A K, Bhatnagar A, et al. Writing low-loss waveguides in borosilicate (BK7) glass with a low-repetition-rate femtosecond laser[J]. *Optics Communications*, 2011, 284(2): 630-634.
- [84] Juodkazis S, Nishimura K, Tanaka S, et al. Laser-induced microexplosion confined in the bulk of a sapphire crystal: evidence of multimegabar pressures[J]. *Physical Review Letters*, 2006, 96(16): 166101.
- [85] Mermillod-Blondin A, Bonse J, Rosenfeld A, et al. Dynamics of femtosecond laser induced voidlike structures in fused silica[J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 94(4): 041911.
- [86] Mishchik K, Cheng G, Huo G, et al. Nanosize structural modifications with polarization functions in ultrafast laser irradiated bulk fused silica[J]. *Optics Express*, 2010, 18(24): 24809-24824.
- [87] Bain F M, Silva W F, Lagatsky A A, et al. Microspectroscopy of ultrafast laser inscribed channel waveguides in Yb: tungstate crystals[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 98(14): 141108.
- [88] McMillen B, Chen K P, An H L, et al. Waveguiding and nonlinear optical properties of three-dimensional waveguides in LiTaO₃ written by high-repetition rate ultrafast laser[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 93(11): 111106.
- [89] Stuart B C, Feit M D, Rubenchik A M, et al. Laser-induced damage in dielectrics with nanosecond to subpicosecond pulses[J]. *Physical Review Letters*, 1995, 74(12): 2248-2251.
- [90] Maruo S, Fourkas J T. Recent progress in multiphoton microfabrication[J]. *Laser & Photonics Review*, 2008, 2(1/2): 100-111.
- [91] Cao Y Y, Gan Z S, Jia B H, et al. High-photosensitive resin for super-resolution direct-laser-writing based on photoinhibited polymerization[J]. *Optics Express*, 2011, 19(20): 19486-19494.
- [92] Liu S F, Hou Z W, Lin L H, et al. 3D nanoprinting of semiconductor quantum dots by photoexcitation-induced chemical bonding[J]. *Science*, 2022, 377(6610): 1112-1116.
- [93] Sanders S N, Schloemer T H, Gangishetty M K, et al. Triplet fusion upconversion nanocapsules for volumetric 3D printing[J]. *Nature*, 2022, 604(7906): 474-478.
- [94] Li L J, Gattass R R, Gershgoren E, et al. Achieving $\lambda/20$ resolution by one-color initiation and deactivation of polymerization[J]. *Science*, 2009, 324(5929): 910-913.
- [95] Han F, Gu S Y, Klimas A, et al. Three-dimensional nanofabrication via ultrafast laser patterning and kinetically regulated material assembly[J]. *Science*, 2022, 378(6626): 1325-1331.
- [96] Panusa G, Dinc N U, Psaltis D. Photonic waveguide bundles using 3D laser writing and deep neural network image reconstruction[J]. *Optics Express*, 2022, 30(2): 2564-2577.
- [97] Gašo P, Pudiš D A, Seyringer D, et al. 3D polymer based 1x4 beam splitter[J]. *Journal of Lightwave Technology*, 2021, 39(1): 154-161.
- [98] Ocier C R, Richards C A, Bacon-Brown D A, et al. Direct laser writing of volumetric gradient index lenses and waveguides[J]. *Light: Science & Applications*, 2020, 9: 196.
- [99] Porte X, Dinc N U, Moughames J, et al. Direct (3+1)D laser writing of graded-index optical elements[J]. *Optica*, 2021, 8(10): 1281-1287.
- [100] Woods R, Feldbacher S, Zidar D, et al. 3D optical waveguides produced by two photon photopolymerisation of a flexible silanol terminated polysiloxane containing acrylate functional groups[J]. *Optical Materials Express*, 2014, 4(3): 486-498.
- [101] Infuehr R, Pucher N, Heller C, et al. Functional polymers by two-photon 3D lithography[J]. *Applied Surface Science*, 2007, 254(4): 836-840.