ІНСТИТУТ ФІЗИКИ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова праця

на правах рукопису

РИБАК АНДРІЙ СТАНІСЛАВОВИЧ

Прим. № ____

УДК: 535: 535.2: 535.3: 535.5: 539: 544.25: 621.373.826

ДИСЕРТАЦІЯ

ЕФЕКТИ СТРУКТУРУВАННЯ НАНО- ТА МІКРОМЕТРОВОГО МАСШТАБУ В ТВЕРДОТІЛЬНИХ СЕРЕДОВИЩАХ ПІД ДІЄЮ ФЕМТОСЕКУНДНОГО ЛАЗЕРНОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ

01.04.05 — оптика, лазерна фізика Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ А. С. Рибак

Науковий керівник Кадан Віктор Миколайович, доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник

Київ — 2018

АНОТАЦІЯ

Рибак А.С. Ефекти структурування нано- та мікрометрового масштабу в твердотільних середовищах під дією фемтосекундного лазерного випромінювання. - Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.05 «оптика, лазерна фізика». Інститут фізики НАН України, Київ, 2018.

В дисертації експериментально досліджено ефекти структурування нано- та мікрометрового масштабу в твердотільних середовищах під дією фемтосекундного лазерного випромінювання.

Побудовано оптоволоконний фемтосекундний лазер ітербії на 3 багатоступеневим підсилювачем. Кожну ступінь підсилювача спроектовано так, щоб зміни форми імпульсу, генерованого в осциляторі, були мінімальними. Це лосягалось шляхом балансу між так званим звуженням підсилення самомодуляцією фази. Отримано імпульси з енергією 1 мкДж і тривалістю 100 фс на частоті слідування 1 МГц.

Виявлено поляризаційні особливості білого суперконтинууму (СК) та конічної емісії (КЕ) фемтосекундних лазерних філаментів у кристалах кварцу та сапфіру, зумовлені їх додатним та від'ємним подвійним променезаломленням. СК і КЕ набувають взаємно ортогональних поляризацій як результат розбіжності групових швидкостей звичайного і незвичайного променів. Запропоновано фізичний механізм генерації конічної емісії, який пояснює особливості її поляризації.

Розроблено дешевий і швидкий метод виробництва лазерно індукованих періодичних поверхневих структур (ЛІППС) високої якості.

Продемонстровано швидкий та гнучкий процес продукування дифракційно обмежених мікролінз та мікродзеркал у халькогалогенідному склі. Кожна лінза створюється одним лазерним імпульсом, енергія якого поглинається робочим матеріалом в процесі двофотонного поглинання. Вибухова хвиля сприяє видаленню матеріалу з місця абляції. Залишковий тонкий шар рідини у процесі тверднення набувє оптично гладкої поверхні під дією сил поверхневого натягу. Утворений на поверхні абляційний кратер має властивості увігнутої лінзи. Частина імпульсу, що залишалася після двофотонного поглинання, найбільш вірогідно, входить в об'єм зразка у філаментному або мультифіламентному режимі, не призводячи на своєму шляху до незворотних змін у матеріалі. Масив мікролінз вироблявся методом сканування поверхні зразка сфокусованим лазерним променем. Напилення плівки металу на поверхню з мікролінзами перетворює їх у мікродзеркала. Керування послідовністю лазерних імпульсів за допомогою комп'ютерної програми дає можливість створювати масиви мікролінз довільної геометрії. Отже, на основі цієї методики можна створити технології виробництва мікролінз та мікродзеркал. Її продуктивність обмежена лише частотою слідування фемтосекундних лазерних імпульсів, яка зазвичай становить 1 кГц.

Вперше запропоновано метод орієнтації нематичних рідких кристалів на поверхні матеріалів. Встановлено, що ЛІППС здатні орієнтувати нематичні рідкі кристали, нанесені на поверхню ЛІППС. Продемонстровано можливість збільшення азимутальної енергії зчеплення (АЕЗ) поверхні наноструктурованих шарів титану (НСШТ) шляхом нанесення на нього плівки полімеру. Показано, що НСШТ має відносно малу АЕЗ, тоді як нанесення на НСШТ плівки полімеру призводить до значного зростання АЕЗ. Показано, що величину АЕЗ можна змінювати в широкому діапазоні шляхом зміни щонайменше двох параметрів (швидкості сканування та густини енергії імпульсу на поверхні) під час обробки орієнтуючої поверхні.

Ключові слова: філаментація, мікроструктурування, мікролінза, наноструктурування, фемтосекундні лазерні імпульси, групова швидкість, оптоволоконні лазери, фемтосекундна часороздільна мікроскопія, конічна емісія, подвійне променезаломлення, білий суперконтинуум, металеві плівки, азимутальна енергія зчеплення, рідкі кристали, орієнтація рідких кристалів.

ABSTRACT

Rybak A.S. Effects of micro- and nanoscale structuring in solid media under femtosecond laser irradiation. – Manuscript.

Thesis for Candidate of Sciences degree (equivalent to Ph.D.) in Physics and Mathematics, specialty 01.04.05 Optics and Laser Physics. Institute of Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2018.

The thesis is devoted to the experimental studies of micro- and nanoscale structuring effects in solid media under femtosecond laser irradiation.

Femtosecond optical fiber laser based on ytterbium with a multistage amplifier is constructed. Each stage of the amplifier was arranged in such a way that it provides minimal variation of the pulse shape generated in the oscillator. This was achieved by balancing between so-called gain narrowing and self-phase modulation. Pulses with energy of 1 μ J and duration of 100 fs at a repetition rate of 1 MHz were obtained.

Polarization features of white supercontinuum (SC) and conical emission (CE) of femtosecond laser filaments in quartz and sapphire crystals, resulting from their positive and negative birefringence, are reported. The SC and CE acquire orthogonal polarization planes as a result of the difference between the group velocities of the ordinary and extraordinary rays. A physical mechanism of the CE generation is proposed, explaining the specific features of its polarization.

A cheap and fast technique for the production of high-quality laser-induced periodic surface structures (LIPPS) based on the negative and positive feedback is proposed.

A fast and flexible process of fabrication of diffraction-limited microlenses and micromirrors in a chalcohalogenide glass is demonstrated. Each lens is fabricated by a single laser pulse, the energy of which was absorbed by the medium due to two-photon absorption process. The blast wave favoured the removal of material from the ablation spot. Solidification of the residual thin liquid layer formed an optically smooth surface due to the surface tension forces. After the two-photon absorption the residual part of the pulse penetrated into the sample bulk in a filament or multifilament mode without causing any irreversible changes in the material. An array of microlenses was fabricated

by scanning the sample surface with a focused laser beam. Covering the microlense surface with a metal film converted it into micromirrors. Computer control of the sequence of laser pulses enables the formation of arrays of microlenses of various geometry. This technique can be used as a basis for the technology of fabrication of microlenses and micromirrors. The productivity of the technology is limited solely by the femtosecond laser pulse repetition rate which, as a rule, is 1 kHz.

New technique for orientation of nematic liquid crystals on the material surface is proposed. LIPPS are found to be capable of orienting nematic liquid crystals deposited on a surface with LIPPS. A method of increase of azimutal anchoring energy (AAE) of the surface of a nanostructured titanium layer (NSTL) by deposition the polymer film is demonstrated. NSTL is shown to possess a relatively low AAE while deposition of a polymer film results in a strong AAE increase. The AAE value can be varied in a broad range by variation of at least two parameters (the scanning speed and the pulse energy density on the surface) during the orienting surface processing.

Keywords: Filamentation, micro structuring, microlense, nanostructuring, femtosecond laser pulses, fiber lasers, femtosecond pump-probe microscopy, conical emission, birefringence, white super continuum, azimuthal anchoring energy, liquid crystal orientation.

Список публікацій здобувача

1*) L. Dolgov, R. Kravchuk, A. Rybak, V. Kiisk, I. Sildos, I. Blonskyi, "Optical properties of the Ti surface structured by femtosecond laser beam", Semicond. Phys. Quantum Electron. Optoelectron. **14** (3), 325–329 (2011).

2*) B. Oktem, I. Pavlov, S. Ilday, H. Kalaycıoglu, A. Rybak, S. Yavas, M. Erdogan and F. O. Ilday, "Nonlinear laser lithography for indefinitely large-area nanostructuring with femtosecond pulses", Nat. Photonics 7, 897–901 (2013).

3*) I. Blonskyi, V. Kadan, A. Rybak, P. Korenyuk, "'White Supercontinuum' and 'Conical Emission' of Femtosecond Filaments in Birefringent Media", Ukr. J. Phys. **61** (10), 873–878 (2016).

4*) I. Blonskyi, V. Kadan, A. Rybak, S. Pavlova, L. Calvez, B. Mytsyk, O. Shpotyk, "Optical Phenomena and Processes Induced by Ultrashort Light Pulses in Chalcogenide and Chalcohalide Glassy Semiconductors", J. Nano- Electron. Phys. **9** (5), 5033-1-5033-5 (2017).

5*) V. Kadan, I. Blonskyi, Ye. Shynkarenko, A. Rybak, L. Calvez, B. Mytsyk, O. Spotyuk, "Single-pulse femtosecond laser fabrication of concave microlens- and micromirror arrays in chalcohalide glass", Opt. Laser Technol. **96**, 283–289 (2017).

6*) I. Pavlov, A. Rybak, A. Dobrovolskiy, V. Kadan, I. Blonskiy, F. Ö. Ilday, Z. Kazantseva, I. Gvozdovskyy, "The alignment of nematic liquid crystal by the Ti layer processed by nonlinear laser lithography," Liq. Cryst. **45** (9), 1265–1271, (2018).

7*) I. Pavlov, A. Rybak, A. Dobrovolskiy, V. Kadan, I. Blonskiy, F.Ö. Ilday, Z. Kazantseva, I. Gvozdovskyy, "High-quality alignment of nematic liquid crystals using periodic nanostructures created by nonlinear laser lithography," *J. Mol. Liq.* **267**, 212-221, (2018).

8*) I. Pavlov, A. Rybak, C. Cenel, F.Ö. Ilday, "Balancing gain narrowing with self phase modulation: 100-fs, 800-nJ from an all-fiber-integrated Yb amplifier", Conference on Lasers & Electro-Optics Europe & International Quantum Electronics Conference (CLEO, 2013), doi:10.1109/CLEOE-IQEC.2013.6801340.

9*) А.С. Рибак, Р.Н. Кравчук, В.И. Степкин, И.А. Павлов, И.В. Блонский, "Наноструктурирование поверхности титана под действием мощных ультракоротких лазерных импульсов", II Международная научная конференция Наноструктурные материалы-2010, (НАНО–2010), 19 – 22 октября, г. Киев.

10*) В.М. Кадан, І.В. Блонський, Є.В. Шинкаренко, А.С. Рибак, О.Й. Шпотюк, Л. Калвез, Елементи мікрооптики для сенсорних застосувань, створені з використанням прецизійних лазерних технологій, 7-ма Міжнародна науковотехнічна конференція "Сенсорна електроніка та мікросистемні технології" (СЕМСТ-7), 30 травня – 3 червня, 2016, Одеса.

11*) I. Blonskyi, V. Kadan, Y. Shinkarenko, A. Rybak, O. Shpotyuk, L. Calvez, "Single-shot femtosecond laser fabrication of microlenses in chalcogenide glass", IX international conference on topical problems of semiconductor physics, May 16 – 20, 2016, Truskavets.

12*) І. В. Блонський, В.М. Кадан, П. І. Коренюк, А. С. Рибак, Є. В. Шинкаренко, О. Й. Шпотюк, "Надкороткі світлові імпульси в халькогенідних напівпровідниках: особливості розповсюдження та індукованого руйнування матеріалів", VII Українська наукова конференція з фізики напівпровідників (УНКФН-7), 26-30 вересня 2016, Дніпро.

13*) I. Pavlov, A. Rybak, A. Dobrovolskiy, V. Kadan, I. Blonskyi, Z. Kazantseva, I. Gvozdovskyy, "Nonlinear laser lithography-based high-quality alignment of nematic liquid crystals", Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials (ICEPOM-11), May 21-25, 2018, Ivano-Frankivsk.

14*) I. Blonskyi, V. Kadan, I. Pavlov, S. Pavlova, A. Rybak, O. Shpotyuk, "Femtosecond laser fabrication of microoptical elements for optoelectronic sensors", 8ма Міжнародна науково-технічна конференція "Сенсорна електроніка та мікросистемні технології" (СЕМСТ-8), 28 травня — 1 червня, 2018, Одеса.

15*) I. Blonskyi, V. Kadan, S. Pavlova, I. Pavlov, A. Rybak, L. Calvez, O. Shpotyuk, "Spatio-temporal transformation of infra-red femtosecond laser pulses in crystal silicon", X international conference on topical problems of semiconductor physics, on June 26 – 29, 2018, Truskavets.

3MICT

АНОТАЦІЯ	2			
СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, СКОРОЧЕНЬ ТА				
TEPMIHIB	11			
ВСТУП	12			
Актуальність теми.				
Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.				
Мета, завдання, об'єкт, предмет та методи дослідження.				
Наукова новизна отриманих результатів.				
Практичне значення отриманих результатів.				
Особистий внесок здобувача.				
Апробація результатів дисертації.				
Публікації.	18			
Структура та обсяг дисертації.	18			
РОЗДІЛ 1. ЕФЕКТИ СТРУКТУРУВАННЯ ПІД ДІЄЮ				
ФЕМТОСЕКУНДНИХ ЛАЗЕРНИХ ІМПУЛЬСІВ: ДИНАМІЧНІ				
СТРУКТУРИ СВІТЛОВОГО ПОЛЯ, СТАЦІОНАРНІ ПЕРІОДИЧНІ				
СТРУКТУРИ НА ПОВЕРХНІ МЕТАЛІВ	19			
1.1 Динамічні структури світлового поля (філаменти), періодична				
структура філаментів в ізотропних та двозаломлюючих діелектриках	19			
1.2 Ефекти необоротного структурування металів та напівпровідників під				
дією фемтосекундних імпульсів. Стаціонарні періодичні структури на				
поверхні металів, поверхнева абляція прозорих матеріалів	29			
РОЗДІЛ 2. ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ. СТВОРЕННЯ				
ВОЛОКОННОГО ФЕМТОСЕКУНДНОГО ЛАЗЕРА НА ОПТИЧНОМУ				
ВОЛОКНІ, ЛЕГОВАНОМУ ІТЕРБІЄМ	35			
2.1. Оптичні волокна, їх властивості та параметри	35			
2.2. Лазери фемтосекундних імпульсів (у тому числі волоконні)	46			
2.3. Розробка волоконного фемтосекундного лазера. Опис конструкції				
лазера	52			

8

2.4. Характеристики світлового імпульсу при його розповсюдженні 56 всередині лазера 56 2.5. Реалізація балансу між звуженням підсилення і фазовою 60 самомодуляцісю 58 2.6. Висновки по розділу 60 РОЗДІЛ З. ВИВЧЕННЯ ДИНАМІКИ ЛАЗЕРНОЇ АБЛЯЦІЇ ОПТИЧНИХ КОНСТРУКТЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ МЕТОДАМИ ЧАСОРОЗДІЛЬНОЇ МІКРОСКОПІЇ «ЗБУДЖЕННЯ-ЗОНДУВАННЯ». РОЗВИТОК МЕТОДУ І ХАРАКТЕРИЗАЦІЯ ЕЛЕМЕНТІВ МІКРООПТИКИ ШЛЯХОМ ОДНОІМПУЛЬСНОЇ ЛАЗЕРНОЇ АБЛЯЦІЇ 61 3.1. Вступ 62 3.2. Часороздільні методики «збудження-зондування» 62 3.3. Традиційні методи обробки халькогенідних стекол 76 3.4. Фемтосекундна лазерна обробка ХГС 77 3.5. Опис експерименту 81 3.7. Висновки по розділу 90 РОЗДІЛ 4. ФОРМУВАННЯ СТАЦЮНАРНИХ ПЕРІОДИЧНИХ ГТРУКТУР НА ПОВЕРХНЕ ВИКОРИСТАННЯ ЛАЗЕРНО ІНДУКОВАНИХ ПЕРІОДИЧНИХ ПОВЕРХНЕВИХ СТРУКТУР ДЛЯ ОРІЄНТУВАННЯ 92 4.1. Вступ 93 4.3. Раманівська спектроскопія наноструктурован		9					
всереднні лазера 56 2.5. Реалізація балансу між звуженням підсилення і фазовою самомодуляцісю 58 2.6. Висновки по розділу 60 РОЗДІЛ З. ВИВЧЕННЯ ДИНАМІКИ ЛАЗЕРНОЇ АБЛЯЦІЇ ОПТИЧНИХ КОНСТРУКТЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ МЕТОДАМИ ЧАСОРОЗДІЛЬНОЇ МІКРОСКОПІЇ «ЗБУДЖЕННЯ-ЗОНДУВАННЯ». РОЗВИТОК МЕТОДУ І ХАРАКТЕРИЗАЦІЯ ЕЛЕМЕНТІВ МІКРОСПТИКИ ШЛЯХОМ ОДНОІМПУЛЬСНОЇ ЛАЗЕРНОЇ АБЛЯЦІЇ 61 3.1. Ветуп 62 3.1. Ветуп 62 3.3. Традиційні методики «збудження-зондування» 62 3.3. Традиційні методи обробки халькогенідних стекол 76 3.4. Фемтосекундна лазерна обробка ХГС 77 3.5. Онис експерименту 79 3.6. Обговорення результатів експерименту 81 3.7. Висновки по розділу 90 РОЗДІЛ 4. ФОРМУВАННЯ СТАЦІОНАРНИХ ПЕРІОДИЧНИХ СТРУКТУР НА ПОВЕРХНІ МЕТАЛІВ ПІД ДІСЮ ФЕМТОСЕКУНДНИХ ЛАЗЕРНИХ ІМПУЛЬСІВ. ВИКОРИСТАННЯ ЛАЗЕРНО ІНДУКОВАНИХ 92 4.1. Вотуп 92 4.1. Вотуп 92 4.1. Вотуп 93 4.3. </td <td>2.4. Характеристики світлового імпульсу при його розповсюдженн</td> <td>łi</td>	2.4. Характеристики світлового імпульсу при його розповсюдженн	łi					
2.5. Реалізація балансу між звуженням підсилення і фазовою 58 самомодуляцією 58 2.6. Висновки по розділу 60 РОЗДІЛ З. ВИВЧЕННЯ ДИНАМІКИ ЛАЗЕРНОЇ АБЛЯЦІЇ ОПТИЧНИХ КОНСТРУКТЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ МЕТОДАМИ ЧАСОРОЗДІЛЬНОЇ МКРОСКОПІЇ «ЗБУДЖЕННЯ-ЗОНДУВАННЯ». РОЗВИТОК МЕТОДУ І ХАРАКТЕРИЗАЦІЯ ЕЛЕМЕНТІВ МІКРООПТИКИ ШЛЯХОМ ОДНОІМПУЛЬСНОЇ ЛАЗЕРНОЇ АБЛЯЦІЇ 61 3.1. Вступ 62 3.2. Часороздільні методики «збудження-зондування» 62 3.3. Традиційні методи обробки халькогенідних стекол 76 3.4. Фемтосекундина лазерна обробка ХГС 77 3.5. Опис експерименту 81 3.7. Висновки по розділу 90 РОЗДІЛ 4. ФОРМУВАННЯ СТАЦІОНАРНИХ ПЕРІОДИЧНИХ СТРУКТУР НА ПОВЕРХНІ МЕТАЛІВ ПІД ДІСЮ ФЕМТОСЕКУНДІИХ ЛАЗЕРНИХ ІМПУЛЬСІВ, ВИКОРИСТАННЯ ЛАЗЕРНО ІНДУКОВАНИХ 1 ПЕРІОДИЧНИХ ПОВЕРХНЕВИХ СТРУКТУР ДЛЯ ОРІСНТУВАННЯ 92 4.1. Вступ 92 4.1. Вступ 92 4.1. Вступ 92 4.1. Вступ 93 4.3. Раманівська спектроскопія папоструктурованої поверхні титану 93 4.3. Раманівська спектроскопія папоструктурованої поверхпі титану 94 4.4. Модель конкур	всередині лазера	56					
самомодулящією 58 2.6. Висновки по розділу 60 РОЗДІЛ З. ВИВЧЕННЯ ДИНАМІКИ ЛАЗЕРНОЇ АБЛЯЦІЇ ОПТИЧНИХ КОНСТРУКТЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ МЕТОДАМИ ЧАСОРОЗДІЛЬНОЇ МКРОСКОПІЇ «ЗБУДЖЕННЯ-ЗОНДУВАННЯ». РОЗВИТОК МЕТОДУ І ХАРАКТЕРИЗАЦІЯ ХАРАКТЕРИЗАЦІЯ ЕЛЕМЕНТІВ МІКРООПТИКИ ШЛЯХОМ ОДНОІМПУЛЬСНОЇ ЛАЗЕРНОЇ АБЛЯЦІЇ 61 61 3.1. Вступ 62 62 3.2. Часороздільні методики «збудження-зондування» 62 3.3. Традиційні методи обробки халькогенідних стекол 76 3.4. Фемгосекундна лазерна обробка ХГС 77 3.5. Опис експерименту 79 3.6. Обговорення результатів експерименту 81 3.7. Висновки по розділу 90 РОЗДІЛ 4. ФОРМУВАННЯ СТАЦІОНАРНИХ ПЕРІОДИЧНИХ СТРУКТУР НА ПОВЕРХНІ МЕТАЛІВ ПІД ДІСЮ ФЕМТОСЕКУНДНИХ ИЕМАТИЧНИХ ПОВЕРХНЕВИХ СТРУКТУР ДЛЯ ОРІЄНТУВАННЯ 92 4.1. Вступ 92 4.1. Вступ 92 4.1. Вступ 93 4.3. Раманівська спектроскопія наноструктурованої поверхні литану 93 4.3. Раманівська спектроскопія наноструктурованої поверхні титану 95	2.5. Реалізація балансу між звуженням підсилення і фазової	0					
2.6. Висновки по розділу 60 РОЗДІЛ З. ВИВЧЕННЯ ДИНАМІКИ ЛАЗЕРНОЇ АБЛЯЦІЇ ОПТИЧНИХ КОНСТРУКТЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ МЕТОДАМИ ЧАСОРОЗДІЛЬНОЇ МІКРОСКОПІЇ «ЗБУДЖЕННЯ-ЗОНДУВАННЯ». РОЗВИТОК МЕТОДУ І ХАРАКТЕРИЗАЦІЯ ЕЛЕМЕНТІВ МІКРООПТИКИ ШЛЯХОМ ОДНОІМПУЛЬСНОЇ ЛАЗЕРНОЇ АБЛЯЦІЇ 61 3.1. Вступ 62 3.2. Часороздільні методи кобудження-зондування» 62 3.3. Традиційні методи обробки халькогенідних стекол 76 3.4. Фемтосекундиа лазерна обробка ХГС 77 3.5. Опис експерименту 81 3.7. Висновки по розділу 90 РОЗДІЛ 4. ФОРМУВАННЯ СТАЦЮНАРНИХ ПЕРІОДИЧНИХ СТРУКТУР НА ПОВЕРХНІ МЕТАЛІВ ПІД ДІЄЮ ФЕМТОСЕКУНДНИХ ЛАЗЕРНИХ ІМПУЛЬСІВ. ВИКОРИСТАННЯ ЛАЗЕРНО ІНДУКОВАНИХ 1 ПЕРІОДИЧНИХ ПОВЕРХНІ ВИХ СТРУКТУР ДЛЯ ОРІСНТУВАННЯ 92 4.1. Вступ 92 4.1. Вступ 92 4.1. Вступ 93 4.3. Раманівська спектроскопія наноструктурованої поверхні литану 93 4.3. Раманівська спектроскопія наноструктурованої поверхні титану 94 4.4. Модель конкуренції від'смного і додатного зворотних зв'язків 100 4.5. Анізотропні поверхні для орієнтації	самомодуляцією	58					
РОЗДІЛ З. ВИВЧЕННЯ ДИНАМІКИ ЛАЗЕРНОЇ АБЛЯЦІЇ ОПТИЧНИХ КОНСТРУКТЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ МЕТОДАМИ ЧАСОРОЗДІЛЬНОЇ МІКРОСКОПІЇ «ЗБУДЖЕННЯ-ЗОНДУВАННЯ». РОЗВИТОК МЕТОДУ І ХАРАКТЕРИЗАЦІЯ ЕЛЕМЕНТІВ МІКРООПТИКИ ШЛЯХОМ ОДНОІМПУЛЬСНОЇ ЛАЗЕРНОЇ АБЛЯЦІЇ 61 3.1. Вступ 62 3.2. Часороздільні методи ки «збудження-зондування» 62 3.3. Традиційні методи обробки халькогенідних стекол 76 3.4. Фемтосекундна лазерна обробка ХГС 71 3.5. Опис експерименту 81 3.7. Висновки по розділу 90 РОЗДІЛ 4. ФОРМУВАННЯ СТАЦІОНАРНИХ ПЕРІОДИЧНИХ СТРУКТУР НА ПОВЕРХНІ МЕТАЛІВ ПІД ДІСЮ ФЕМТОСЕКУНДНИХ ЛАЗЕРНИХ ІМПУЛЬСІВ. ВИКОРИСТАННЯ ЛАЗЕРНО ІНДУКОВАНИХ ПЕРІОДИЧНИХ ПОВЕРХНЕВИХ СТРУКТУР ДЛЯ ОРІЄНТУВАННЯ НЕМАТИЧНИХ РІДКИХ КРИСТАЛІВ 92 4.1. Вступ 93 4.3. Раманівська спектроскопія наноструктурованої поверхинь лазерним випромінюванням 93 4.3. Раманівська спектроскопія наноструктурованої поверхні титану 95 4.4. Модель конкуренції від'ємного і додатного зворотних зв'язків 103 <td colspan="6">2.6. Висновки по розділу</td>	2.6. Висновки по розділу						
КОНСТРУКТЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ МЕТОДАМИ ЧАСОРОЗДІЛЬНОЇ МІКРОСКОПІЇ «ЗБУДЖЕННЯ-ЗОНДУВАННЯ». РОЗВИТОК МЕТОДУ І ХАРАКТЕРИЗАЦІЯ ЕЛЕМЕНТІВ МІКРООПТИКИ ШЛЯХОМ ОДНОІМПУЛЬСНОЇ ЛАЗЕРНОЇ АБЛЯЦІЇ 61 3.1. Вступ 62 3.2. Часороздільні методи «збудження-зондування» 62 3.3. Традиційні методи обробки халькогенідних стекол 76 3.4. Фемтосекундна лазерна обробка ХГС 77 3.5. Опис експерименту 79 3.6. Обговорення результатів експерименту 81 3.7. Висновки по розділу 90 РОЗДІЛ 4. ФОРМУВАННЯ СТАЦІОНАРНИХ ПЕРІОДИЧНИХ СТРУКТУР НА ПОВЕРХНІ МЕТАЛІВ ПІД ДІСЮ ФЕМТОСЕКУНДНИХ ЛАЗЕРНИХ ІМПУЛЬСІВ. ВИКОРИСТАННЯ ЛАЗЕРНО ІНДУКОВАНИХ ПЕРІОДИЧНИХ ПОВЕРХНЕВИХ СТРУКТУР ДЛЯ ОРІСНТУВАННЯ НЕМАТИЧНИХ РІДКИХ КРИСТАЛІВ 92 4.1. Вступ 93 4.3. Раманівська спектроскопія наноструктурованої поверхні титану 94 4.3. Раманівська спектроскопія наноструктурованої поверхні титану 95 4.4. Модель конкуренції від'ємного і додатного зворотних зв'язків 103 <t< td=""><td colspan="7">РОЗДІЛ 3. ВИВЧЕННЯ ДИНАМІКИ ЛАЗЕРНОЇ АБЛЯЦІЇ ОПТИЧНИХ</td></t<>	РОЗДІЛ 3. ВИВЧЕННЯ ДИНАМІКИ ЛАЗЕРНОЇ АБЛЯЦІЇ ОПТИЧНИХ						
МІКРОСКОПІЇ «ЗБУДЖЕННЯ-ЗОНДУВАННЯ». РОЗВИТОК МЕТОДУ І ХАРАКТЕРИЗАЦІЯ ЕЛЕМЕНТІВ МІКРООПТИКИ ШЛЯХОМ ОДНОІМПУЛЬСНОЇ ЛАЗЕРНОЇ АБЛЯЦІЇ 61 3.1. Вступ 62 3.2. Часороздільні методи кабудження-зондування» 62 3.3. Традиційні методи обробки халькогенідних стекол 76 3.4. Фемтосекундна лазерна обробка ХГС 77 3.5. Опис експерименту 81 3.7. Висновки по розділу 90 РОЗДІЛ 4. ФОРМУВАННЯ СТАЦЮНАРНИХ ПЕРІОДИЧНИХ СТРУКТУР НА ПОВЕРХНІ МЕТАЛІВ ПІД ДІЄЮ ФЕМТОСЕКУНДНИХ ЛАЗЕРНИХ ІМПУЛЬСІВ. ВИКОРИСТАННЯ ЛАЗЕРНО ІНДУКОВАНИХ 1 ПЕРІОДИЧНИХ ПОВЕРХНЕВИХ СТРУКТУР ДЛЯ ОРІЄНТУВАННЯ 92 4.1. Вступ 92 4.1. Вступ 92 4.2. Нелінійні системи у контексті структурування поверхонь лазерним 93 4.3. Раманівська спектроскопія наноструктурованої поверхні титану 95 4.4. Модель конкуренції від'ємного і додатного зворотних зв'язків 100 4.5. Анізотропні поверхні для орієнтації рідких кристалів 103 4.6. Опис експерименту 106 4.7. <td< td=""><td>КОНСТРУКТЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ МЕТОДАМИ ЧАСОРОЗДІЛЬНО</td><td>)Ϊ</td></td<>	КОНСТРУКТЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ МЕТОДАМИ ЧАСОРОЗДІЛЬНО)Ϊ					
ХАРАКТЕРИЗАЦІЯ ЕЛЕМЕНТІВ МІКРООПТИКИ ШЛЯХОМ ОДНОІМПУЛЬСНОЇ ЛАЗЕРНОЇ АБЛЯЦІЇ 61 3.1. Вступ 62 3.2. Часороздільні методи ки «збудження-зондування» 62 3.3. Традиційні методи обробки халькогенідних стекол 76 3.4. Фемтосекундна лазерна обробка ХГС 77 3.5. Опис експерименту 79 3.6. Обговорення результатів експерименту 81 3.7. Висновки по розділу 90 РОЗДІЛ 4. ФОРМУВАННЯ СТАЦІОНАРНИХ ПЕРІОДИЧНИХ ГСРУКТУР НА ПОВЕРХНІ МЕТАЛІВ ПІД ДІСЮ ФЕМТОСЕКУНДНИХ 74 ЛАЗЕРНИХ ІМПУЛЬСІВ. ВИКОРИСТАННЯ ЛАЗЕРНО ІНДУКОВАНИХ 92 4.1. ВСТУП 93 4.3. Раманівська спектроскопія наноструктурування поверхонь лазерним 93 4.3. Раманівська спектроскопія наноструктурованої поверхні титану 95 4.4. Модель конкуренції від'ємного і додатного зворотних зв'язків 100	МІКРОСКОПІЇ «ЗБУДЖЕННЯ-ЗОНДУВАННЯ». РОЗВИТОК МЕТОДУ	Ι					
ОДНОІМПУЛЬСНОЇ ЛАЗЕРНОЇ АБЛЯЦІЇ 61 3.1. Вступ 62 3.2. Часороздільні методики «збудження-зондування» 62 3.3. Традиційні методи обробки халькогенідних стекол 76 3.4. Фемтосекундна лазерна обробка ХГС 77 3.5. Опис експерименту 79 3.6. Обговорення результатів експерименту 81 3.7. Висновки по розділу 90 РОЗДІЛ 4. ФОРМУВАННЯ СТАЦЮНАРНИХ ПЕРІОДИЧНИХ 74 СТРУКТУР НА ПОВЕРХНІ МЕТАЛІВ ПІД ДІЄЮ ФЕМТОСЕКУНДНИХ 74 ЛАЗЕРНИХ ІМПУЛЬСІВ. ВИКОРИСТАННЯ ЛАЗЕРНО ІНДУКОВАНИХ 75 ПЕРІОДИЧНИХ ПОВЕРХНЕВИХ СТРУКТУР ДЛЯ ОРІЄНТУВАННЯ 92 4.1. Вступ 92 4.1. Вступ 92 4.3. Раманівська спектроскопія наноструктурування поверхонь лазерним 93 випромінюванням 93 4.3. Раманівська спектроскопія наноструктурованої поверхні титану 95 4.4. Модель конкуренції від'ємного і додатного зворотних зв'язків 100 4.5. Анізотропні поверхні для орієнтації рідких кристалів 103 4.6. Опис експерименту 106 4.7. Основні результати та їх обговорення 108	ХАРАКТЕРИЗАЦІЯ ЕЛЕМЕНТІВ МІКРООПТИКИ ШЛЯХОМ	M					
3.1. Вступ 62 3.2. Часороздільні методики «збудження-зондування» 62 3.3. Традиційні методи обробки халькогенідних стекол 76 3.4. Фемтосекундна лазерна обробка ХГС 77 3.5. Опис експерименту 79 3.6. Обговорення результатів експерименту 81 3.7. Висновки по розділу 90 РОЗДІЛ 4. ФОРМУВАННЯ СТАЦІОНАРНИХ ПЕРІОДИЧНИХ СТРУКТУР НА ПОВЕРХНІ МЕТАЛІВ ПІД ДІЄЮ ФЕМТОСЕКУНДНИХ ЛАЗЕРНИХ ІМПУЛЬСІВ. ВИКОРИСТАННЯ ЛАЗЕРНО ІНДУКОВАНИХ 1 ПЕРІОДИЧНИХ ПОВЕРХНЕВИХ СТРУКТУР ДЛЯ ОРІСНТУВАННЯ 92 4.1. Вступ 92 92 4.2. Нелінійні системи у контексті структурування поверхонь лазерним 93 випромінованням 93 4.3. Раманівська спектроскопія наноструктурованої поверхні титану 95 4.4. Модель конкуренції від'ємного і додатного зворотних зв'язків 100 4.5. Анізотропні поверхні для оріснтації рідких кристалів 103 4.6. Опис експерименту 106 4.7. Основні результати та їх обговорення 108	ОДНОІМПУЛЬСНОЇ ЛАЗЕРНОЇ АБЛЯЦІЇ	61					
3.2. Часороздільні методики «збудження-зондування» 62 3.3. Традиційні методи обробки халькогенідних стекол 76 3.4. Фемтосекундна лазерна обробка ХГС 77 3.5. Опис експерименту 79 3.6. Обговорення результатів експерименту 81 3.7. Висновки по розділу 90 РОЗДІЛ 4. ФОРМУВАННЯ СТАЦЮНАРНИХ ПЕРІОДИЧНИХ СТРУКТУР НА ПОВЕРХНІ МЕТАЛІВ ПІД ДІЄЮ ФЕМТОСЕКУНДНИХ ЛАЗЕРНИХ ІМПУЛЬСІВ. ВИКОРИСТАННЯ ЛАЗЕРНО ІНДУКОВАНИХ 92 4.1. ВСТУП 92 4.1. Вступ 92 4.2. Нелінійні системи у контексті структурування поверхонь лазерним 93 випромінюванням 93 4.3. Раманівська спектроскопія наноструктурованої поверхні титану 95 4.4. Модель конкуренції від'ємного і додатного зворотних зв'язків 100 4.5. Анізотропні поверхні для орієнтації рідких кристалів 103 4.6. Опис експерименту 106 4.7. Основні результати та їх обговорення 108	3.1. Вступ	62					
3.3. Традиційні методи обробки халькогенідних стекол 76 3.4. Фемтосекундна лазерна обробка ХГС 77 3.5. Опис експерименту 79 3.6. Обговорення результатів експерименту 81 3.7. Висновки по розділу 90 РОЗДІЛ 4. ФОРМУВАННЯ СТАЦІОНАРНИХ ПЕРІОДИЧНИХ 75 СТРУКТУР НА ПОВЕРХНІ МЕТАЛІВ ПІД ДІСЮ ФЕМТОСЕКУНДНИХ 76 ЛАЗЕРНИХ ІМПУЛЬСІВ. ВИКОРИСТАННЯ ЛАЗЕРНО ІНДУКОВАНИХ 76 ПЕРІОДИЧНИХ ПОВЕРХНЕВИХ СТРУКТУР ДЛЯ ОРІЄНТУВАННЯ 92 4.1. Вступ 92 4.1. Вступ 92 4.3. Раманівська спектроскопія наноструктурованої поверхні титану 95 4.3. Раманівська спектроскопія наноструктурованої поверхні титану 95 4.5. Анізотропні поверхні для орієнтації рідких кристалів 103 4.6. Опис експерименту 106 4.7. Основні результати та їх обговорення 108	3.2. Часороздільні методики «збудження-зондування»	62					
3.4. Фемтосекундна лазерна обробка ХГС 77 3.5. Опис експерименту 79 3.6. Обговорення результатів експерименту 81 3.7. Висновки по розділу 90 РОЗДІЛ 4. ФОРМУВАННЯ СТАЦІОНАРНИХ ПЕРІОДИЧНИХ СТРУКТУР НА ПОВЕРХНІ МЕТАЛІВ ПІД ДІЄЮ ФЕМТОСЕКУНДНИХ ЛАЗЕРНИХ ІМПУЛЬСІВ. ВИКОРИСТАННЯ ЛАЗЕРНО ІНДУКОВАНИХ 1 ПЕРІОДИЧНИХ ПОВЕРХНЕВИХ СТРУКТУР ДЛЯ ОРІСНТУВАННЯ 92 4.1. Вступ 92 4.1. Вступ 92 4.2. Нелінійні системи у контексті структурування поверхонь лазерним 93 випромінованням 93 4.3. Раманівська спектроскопія наноструктурованої поверхні титану 95 4.4. Модель конкуренції від'ємного і додатного зворотних зв'язків 100 4.5. Анізотропні поверхні для орієнтації рідких кристалів 103 4.6. Опис експерименту 106 4.7. Основні результати та їх обговорення 108	3.3. Традиційні методи обробки халькогенідних стекол	76					
3.5. Опис експерименту 79 3.6. Обговорення результатів експерименту 81 3.7. Висновки по розділу 90 РОЗДІЛ 4. ФОРМУВАННЯ СТАЦЮНАРНИХ ПЕРІОДИЧНИХ СТРУКТУР НА ПОВЕРХНІ МЕТАЛІВ ПІД ДІЄЮ ФЕМТОСЕКУНДНИХ ЛАЗЕРНИХ ІМПУЛЬСІВ. ВИКОРИСТАННЯ ЛАЗЕРНО ІНДУКОВАНИХ 1 ПЕРІОДИЧНИХ ПОВЕРХНЕВИХ СТРУКТУР ДЛЯ ОРІЄНТУВАННЯ 92 4.1. Вступ 92 4.2. Нелінійні системи у контексті структурування поверхонь лазерним 93 випромінюванням 93 4.3. Раманівська спектроскопія наноструктурованої поверхні титану 95 4.4. Модель конкуренції від'ємного і додатного зворотних зв'язків 100 4.5. Анізотропні поверхні для орієнтації рідких кристалів 103 4.6. Опис експерименту 106 4.7. Основні результати та їх обговорення 108	3.4. Фемтосекундна лазерна обробка ХГС	77					
3.6. Обговорення результатів експерименту 81 3.7. Висновки по розділу 90 РОЗДІЛ 4. ФОРМУВАННЯ СТАЦІОНАРНИХ ПЕРІОДИЧНИХ ГЕРІОДИЧНИХ СТРУКТУР НА ПОВЕРХНІ МЕТАЛІВ ПІД ДІЄЮ ФЕМТОСЕКУНДНИХ ЛАЗЕРНИХ ІМПУЛЬСІВ. ВИКОРИСТАННЯ ЛАЗЕРНО ІНДУКОВАНИХ ПЕРІОДИЧНИХ ПОВЕРХНЕВИХ СТРУКТУР ДЛЯ ОРІЄНТУВАННЯ 92 4.1. Вступ 92 4.2. Нелінійні системи у контексті структурування поверхонь лазерним 93 випромінюванням 93 4.3. Раманівська спектроскопія наноструктурованої поверхні титану 95 4.4. Модель конкуренції від'ємного і додатного зворотних зв'язків 100 4.5. Анізотропні поверхні для орієнтації рідких кристалів 103 4.6. Опис експерименту 106 4.7. Основні результати та їх обговорення 108	3.5. Опис експерименту	79					
3.7. Висновки по розділу 90 РОЗДІЛ 4. ФОРМУВАННЯ СТАЦІОНАРНИХ ПЕРІОДИЧНИХ СТРУКТУР НА ПОВЕРХНІ МЕТАЛІВ ПІД ДІЄЮ ФЕМТОСЕКУНДНИХ СТРУКТУР НА ПОВЕРХНІ МЕТАЛІВ ПІД ДІЄЮ ФЕМТОСЕКУНДНИХ ЛАЗЕРНИХ ІМПУЛЬСІВ. ВИКОРИСТАННЯ ЛАЗЕРНО ІНДУКОВАНИХ ПЕРІОДИЧНИХ ПОВЕРХНЕВИХ СТРУКТУР ДЛЯ ОРІЄНТУВАННЯ 92 4.1. Вступ 92 4.2. Нелінійні системи у контексті структурування поверхонь лазерним 93 випромінованням 93 4.3. Раманівська спектроскопія наноструктурованої поверхні титану 95 4.4. Модель конкуренції від'ємного і додатного зворотних зв'язків 100 4.5. Анізотропні поверхні для орієнтації рідких кристалів 103 4.6. Опис експерименту 106 4.7. Основні результати та їх обговорення 108	3.6. Обговорення результатів експерименту	81					
РОЗДІЛ 4. ФОРМУВАННЯ СТАЦІОНАРНИХ ПЕРІОДИЧНИХ СТРУКТУР НА ПОВЕРХНІ МЕТАЛІВ ПІД ДІЄЮ ФЕМТОСЕКУНДНИХ ЛАЗЕРНИХ ІМПУЛЬСІВ. ВИКОРИСТАННЯ ЛАЗЕРНО ІНДУКОВАНИХ ПЕРІОДИЧНИХ ПОВЕРХНЕВИХ СТРУКТУР НЕМАТИЧНИХ ПОВЕРХНЕВИХ СТРУКТУР 4.1. Вступ 92 4.2. Нелінійні системи у контексті структурування поверхонь лазерним 93 випромінюванням 93 4.3. Раманівська спектроскопія наноструктурованої поверхні титану 95 4.4. Модель конкуренції від'ємного і додатного зворотних зв'язків 100 4.5. Анізотропні поверхні для орієнтації рідких кристалів 103 4.6. Опис експерименту 106 4.7. Основні результати та їх обговорення 108	3.7. Висновки по розділу	90					
СТРУКТУР НА ПОВЕРХНІ МЕТАЛІВ ПІД ДІЄЮ ФЕМТОСЕКУНДНИХ ЛАЗЕРНИХ ІМПУЛЬСІВ. ВИКОРИСТАННЯ ЛАЗЕРНО ІНДУКОВАНИХ ПЕРІОДИЧНИХ ПОВЕРХНЕВИХ СТРУКТУР ДЛЯ ОРІЄНТУВАННЯ НЕМАТИЧНИХ РІДКИХ КРИСТАЛІВ 92 4.1. Вступ 92 4.2. Нелінійні системи у контексті структурування поверхонь лазерним випромінюванням 93 4.3. Раманівська спектроскопія наноструктурованої поверхні титану 95 4.4. Модель конкуренції від'ємного і додатного зворотних зв'язків 100 4.5. Анізотропні поверхні для орієнтації рідких кристалів 103 4.6. Опис експерименту 106 4.7. Основні результати та їх обговорення 108	РОЗДІЛ 4. ФОРМУВАННЯ СТАЦІОНАРНИХ ПЕРІОДИЧНИХ	X					
ЛАЗЕРНИХ ІМПУЛЬСІВ. ВИКОРИСТАННЯ ЛАЗЕРНО ІНДУКОВАНИХ ПЕРІОДИЧНИХ ПОВЕРХНЕВИХ СТРУКТУР ДЛЯ ОРІЄНТУВАННЯ НЕМАТИЧНИХ РІДКИХ КРИСТАЛІВ 92 4.1. Вступ 92 4.2. Нелінійні системи у контексті структурування поверхонь лазерним 93 випромінюванням 93 4.3. Раманівська спектроскопія наноструктурованої поверхні титану 95 4.4. Модель конкуренції від'ємного і додатного зворотних зв'язків 100 4.5. Анізотропні поверхні для орієнтації рідких кристалів 103 4.6. Опис експерименту 106 4.7. Основні результати та їх обговорення 108	СТРУКТУР НА ПОВЕРХНІ МЕТАЛІВ ПІД ДІЄЮ ФЕМТОСЕКУНДНИ	X					
ПЕРІОДИЧНИХ ПОВЕРХНЕВИХ СТРУКТУР ДЛЯ ОРІЄНТУВАННЯ 92 НЕМАТИЧНИХ РІДКИХ КРИСТАЛІВ 92 4.1. Вступ 92 4.2. Нелінійні системи у контексті структурування поверхонь лазерним 93 випромінюванням 93 4.3. Раманівська спектроскопія наноструктурованої поверхні титану 95 4.4. Модель конкуренції від'ємного і додатного зворотних зв'язків 100 4.5. Анізотропні поверхні для орієнтації рідких кристалів 103 4.6. Опис експерименту 106 4.7. Основні результати та їх обговорення 108	ЛАЗЕРНИХ ІМПУЛЬСІВ. ВИКОРИСТАННЯ ЛАЗЕРНО ІНДУКОВАНИХ	X					
НЕМАТИЧНИХ РІДКИХ КРИСТАЛІВ 92 4.1. Вступ 92 4.2. Нелінійні системи у контексті структурування поверхонь лазерним 93 випромінованням 93 4.3. Раманівська спектроскопія наноструктурованої поверхні титану 95 4.4. Модель конкуренції від'ємного і додатного зворотних зв'язків 100 4.5. Анізотропні поверхні для орієнтації рідких кристалів 103 4.6. Опис експерименту 106 4.7. Основні результати та їх обговорення 108	ПЕРІОДИЧНИХ ПОВЕРХНЕВИХ СТРУКТУР ДЛЯ ОРІЄНТУВАНН	R					
4.1. Вступ 92 4.2. Нелінійні системи у контексті структурування поверхонь лазерним 93 випромінованням 93 4.3. Раманівська спектроскопія наноструктурованої поверхні титану 95 4.4. Модель конкуренції від'ємного і додатного зворотних зв'язків 100 4.5. Анізотропні поверхні для орієнтації рідких кристалів 103 4.6. Опис експерименту 106 4.7. Основні результати та їх обговорення 108	НЕМАТИЧНИХ РІДКИХ КРИСТАЛІВ	92					
 4.2. Нелінійні системи у контексті структурування поверхонь лазерним випромінюванням 4.3. Раманівська спектроскопія наноструктурованої поверхні титану 4.4. Модель конкуренції від'ємного і додатного зворотних зв'язків 4.5. Анізотропні поверхні для орієнтації рідких кристалів 4.6. Опис експерименту 4.7. Основні результати та їх обговорення 	4.1. Вступ	92					
випромінюванням934.3.Раманівська спектроскопія наноструктурованої поверхні титану954.4.Модель конкуренції від'ємного і додатного зворотних зв'язків1004.5.Анізотропні поверхні для орієнтації рідких кристалів1034.6.Опис експерименту1064.7.Основні результати та їх обговорення108	4.2. Нелінійні системи у контексті структурування поверхонь лазерни	М					
 4.3. Раманівська спектроскопія наноструктурованої поверхні титану 4.4. Модель конкуренції від'ємного і додатного зворотних зв'язків 4.5. Анізотропні поверхні для орієнтації рідких кристалів 4.6. Опис експерименту 4.7. Основні результати та їх обговорення 	випромінюванням	93					
 4.4. Модель конкуренції від'ємного і додатного зворотних зв'язків 4.5. Анізотропні поверхні для орієнтації рідких кристалів 4.6. Опис експерименту 4.7. Основні результати та їх обговорення 	4.3. Раманівська спектроскопія наноструктурованої поверхні титану	95					
 4.5. Анізотропні поверхні для орієнтації рідких кристалів 4.6. Опис експерименту 4.7. Основні результати та їх обговорення 108 	4.4. Модель конкуренції від'ємного і додатного зворотних зв'язків	100					
4.6. Опис експерименту 106 4.7. Основні результати та їх обговорення 108	4.5. Анізотропні поверхні для орієнтації рідких кристалів	103					
4.7. Основні результати та їх обговорення 108	4.6. Опис експерименту	106					
	4.7. Основні результати та їх обговорення	108					

4.8. Висновки до розділу

РОЗДІЛ 5. ДИНАМІЧНЕ ПЕРІОДИЧНЕ СТРУКТУРУВАННЯ ПОЛЯ ФЕМТОСЕКУНДНИХ ЛАЗЕРНИХ ІМПУЛЬСІВ У СЕРЕДОВИЩАХ 3 ПОДВІЙНИМ ПРОМЕНЕЗАЛОМЛЕННЯМ ТА ЙОГО ПРОЯВ У ПОЛЯРИЗАЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЯХ БІЛОГО СУПЕРКОНТИНУУМУ ТА КОНІЧНОЇ ЕМІСІЇ 115

5.1.	Вступ	115
5.2.	Експериментальні результати та їх обговорення	116
5.3.	Висновки до розділу	124
ВИС	ВИСНОВКИ	
Спис	Список використаних джерел	

10

СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, СКОРОЧЕНЬ ТА ТЕРМІНІВ

AE3	 азимутальна енергія зчеплення
AOM	 акустооптичний модулятор
ACM	 атомно-силовий мікроскоп
АЦП	 аналого-цифровий перетворювач
БС	 білий суперконтинуум
ГДГ	 генерація другої гармоніки
ІЧ	 інфрачервоний
КE	 конічна емісія
ЛІППС	 лазерно-індуковані поверхневі періодичні структури
ЛІПСО	 лазерно-індуковані періодичні структури в об'ємі
НСШТ	 наноструктурований шар титану
ОЛС	 оптоволоконні лазерні системи
П33	 прилад із зарядовим зв'язком
ПКВМ	 програмована користувачем вентильна матриця
ПХП	 півхвильова пластинка
РК	 рідкий кристал
РКД	 рідкокристалічний дисплей
УΦ	 ультрафіолетовий
ФС	 фемтосекундний
ХГС	 халькогалогенідні стекла
ЧРС	 часороздільна спектроскопія
ЩЕПП	 щільність енергії імпульсу на поверхні

вступ

Актуальність теми.

У практиці наукових досліджень та розвитку прецизійних методів мікрообробки матеріалів, перспективних оптоелектронних лля та телекомунікаційних технологій, дедалі ширше використання в останні роки знаходять лазерні джерела з фемтосекундною тривалістю імпульсів. Пов'язано це з особливими властивостями такого випромінювання, до яких відносять: надкоротку тривалість відповідних лазерних імпульсів τ_i , сумірну з часом зміщення атомів з рівноважних положень у процесі фазових перетворень; надвисоку напруженість електричного поля, близьку до внутрішньоатомної напруженості; особливий просторово-часовий зв'язок електромагнітного поля. Неруйнівна та руйнівна дія таких світлових імпульсів на прозорі і поглинаючі світло твердотільні об'єкти приводить до прояву ще недостатньо вивчених нелінійних нестаціонарних оптичних явищ та особливостей лазерного руйнування матеріалів мішені. Серед нових нелінійних нестаціонарних оптичних явищ насамперед відзначають генерацію фемтосекундного континууму (квазібілого спектра випромінювання, який охоплює видимий і середній ІЧ діапазони), утворення лазерних фемтосекундних філаментів, світлових конічних хвиль тощо.

При дослідженні руйнівної дії фемтосекундних імпульсів на матеріали мішеней все більше уваги приділяється встановленню природи і пошуку нових ніш практичного використання лазерно-індукованих поверхневих періодичних структур (з періодом, меншим від довжини хвилі лазерного випромінювання), дослідженню кінетики лазерного руйнування матеріалів мішеней різної природи в широкому часовому інтервалі (від кількох десятків фемтосекунд до кількох десятків наносекунд), розвитку прецизійних економічно привабливих технологій лазерної мікрообробки матеріалів, включаючи створення масивів елементів мікрооптики.

Одним із найбільш яскравих проявів динамічної структуризації електромагнітного поля ультракороткого світлового імпульсу при поширенні в

прозорих середовищах є явище фемтосекундної філаментації – розбиття суцільного променя на окремі «шнури» плазмово-польової природи. Крім досягнень у вивченні природи цього явища існують і відкриті питання, зокрема щодо впливу анізотропії середовища на механізми утворення білого суперконтинууму і конічної емісії.

У руслі таких досліджень знаходиться і дана дисертаційна робота. Встановлені в ній закономірності утворення стаціонарних періодичних структур на поверхні металів під дією фемтосекундних лазерних імпульсів, їх нові застосування для орієнтації рідких кристалів, закономірності прояву ефектів динамічного структурування поля фемтосекундних світлових імпульсів у середовищах з подвійним променезаломленням, виготовлення і характеризація елементів мікрооптики в халькогалогенідних стеклах методом одноімпульсної лазерної абляції, а також вивчення фізичних механізмів, що лежать в основі таких процесів, створення нових експериментальних методик для їх дослідження є оригінальними і важливими як для сучасного напрямку фундаментальної науки – фемтооптики конденсованого стану, так і для подальшого розвитку лазерних технологій.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Робота виконувалась у відділі фотонних процесів Інституту фізики НАН України. Дослідження, що становлять зміст дисертації виконувалися в рамках бюджетних тем: 1.4.В/167, «Нестаціонарні розмірно залежні оптичні процеси в наноструктурованих матеріалах» (номер державної реєстрації: 0113U001667); 1.4.B/190. «Дослідження оптичних явиш та процесів, індукованих ультракороткими світловими імпульсами в матеріалах, перспективних для телекомунікаційних використань» оптоелектронних та (номер державної реєстрації: 0118U003382), а також міжнародних наукових проектів «Лазерні фемтосекундні філаменти В ізотропних та анізотропних середовищах: фундаментальні прикладні та аспекти» (номер державної реєстрації: 0116U008790, 0117U001862).

Мета, об'єкт, предмет та методи дослідження.

Мета дослідження полягає у з'ясуванні фізичних механізмів формування періодичних структур на поверхнях склоподібних халькогенідних напівпровідників та металів під дією фемтосекундних лазерних імпульсів, можливостей їх використання для орієнтації нематичних рідких кристалів, а також у вивченні нестаціонарних нелінійних оптичних явищ, пов'язаних з утворенням лазерних фемтосекундних філаментів в об'ємі твердотільних прозорих середовищ.

Досягнення поставленої мети передбачало виконання таких основних наукових завдань:

 розробки фемтосекундного лазера з заданими характеристиками (довжина хвилі 1 мкм, енергія імпульсу ~1 мкДж, тривалість імпульсу ~100 фс) для задач лазерно індукованого формування структур бажаної геометрії на поверхні металів та напівпровідників;

2) вивчення фізичних механізмів та розвиток технологій створення періодичних поверхневих структур (масивів мікролінз та мікродзеркал у халькогенідному склі, поверхневих ґраток у металах) під дією фемтосекундних лазерних імпульсів та їх характеризація методами оптичної, атомно-силової та електронної мікроскопії;

3) дослідження особливостей фотохімічних перетворень на поверхні титану внаслідок опромінення фемтосекундними лазерними імпульсами та початкових стадій утворення на ній наноструктур;

4) з'ясування можливості керування орієнтацією нематичних рідких кристалів на поверхні титану за допомогою поверхневих періодичних структур, індукованих фемтосекундними лазерними імпульсами, та вивчення факторів, що впливають на азимутальну енергію зчеплення (АЕЗ) поверхні наноструктурованої плівки титану;

5) дослідження поляризаційних особливостей білого суперконтинууму (СК) та конічної емісії (КЕ) філаментів у середовищах з додатним і від'ємним двопроменезаломленням (кварц, сапфір).

Об'єктами дослідження були лазерно-індуковані періодичні поверхневі структури в металах (Ті, Сu, Ni, Mo), фемтосекундна лазерна абляція оптичних матеріалів телекомунікаційного діапазону довжин хвиль (халькогенідні та халькогалідні напівпровідникові стекла, кристалічний кремній), лазерні фемтосекундні філаменти в твердотільних керрівських середовищах з подвійним променезаломленням (кристалічний кварц, сапфір).

Предметом дослідження були: широкодіапазонна кінетика лазерної абляції та нестаціонарні нелінійні оптичні явища в оптичних конструкційних матеріалах (філаментація, генерація фемтосекундного суперконтинууму, оптичних конічних хвиль), явища періодичного наноструктурування на поверхні металів.

Використовувалися такі **методи досліджень**: фемтосекундна часороздільна мікроскопія, растрова електронна та оптична мікроскопія, оптична спектроскопія видимого та інфрачервоного діапазонів, математичне моделювання.

Методи дослідження – методи фемтосекундної часороздільної мікроскопії, методи часороздільної нестаціонарної мікроскопії, методи часороздільної швидкоплинної поляризаційної мікроскопії, растрова електронна та оптична мікроскопія, математичне моделювання.

Наукова новизна отриманих результатів.

1) Запропоновано новий метод орієнтації нематичних рідких кристалів на металевих поверхнях (Ті) з лазерно-індукованими періодичними структурами.

2) Продемонстровано можливість збільшення азимутальної енергії зчеплення поверхні наноструктурованого металу з рідким кристалом шляхом нанесення на поверхню полімерної плівки.

3) У широкому часовому інтервалі (100 фс — 10 нс) досліджено кінетику лазерної абляції мішеней із халькогалогенідних склоподібних напівпровідників 65GeS₂·25Ga₂S₃·10CsCl з фіксацією стадій утворення і остигання плазми, плавлення, викиду продуктів абляції, генерації надзвукових вибухових хвиль, тверднення.

4) Експериментально виявлено поляризаційні особливості фемтосекундного суперконтинууму і конічної емісії генерованої фемтосекундним лазерними імпульсами в кристалах з додатним (кварц) і від'ємним (сапфір) двопроменезаломленням та встановлено їх природу. Запропоновано фізичний механізм генерації конічної емісії, який пояснює особливості її поляризації.

5) Показано, що поляризація конічної емісії визначається поляризацією заднього фронту імпульсу, який поширюється в двозаломлюючому середовищі, а поляризація його переднього фронту визначає поляризацію фемтосекундного суперконтинууму, яка є ортогональною до напрямку поляризації конічної емісії.

Практичне значення отриманих результатів.

 Створено оптоволоконний фемтосекундний лазер з довжиною хвилі
 мкм, енергією імпульсу 1 мкДж і тривалістю ~100 фс, перспективний для прецизійної мікрообробки оптичних конструкційних матеріалів.

2) Розроблено і реалізовано одноімпульсний лазерний метод створення масивів дифракційно обмежених плоско-увігнутих мікролінз та мікродзеркал у халькогалогенідному склі 65GeS₂·25Ga₂S₃·10CsCl, прозорому в діапазоні 0,5—11 мкм під дією фемтосекундних лазерних імпульсів з тривалістю 200 фс та центральною довжиною хвилі випромінювання 800 нм. Такі масиви мікролінз та мікродзеркал перспективні для оптоелектронних та телекомунікаційних використань.

 Запропонований метод керування орієнтацією нематичних рідких кристалів на поверхні металів можна використати у виробництві рідкокристалічних дисплеїв.

4) Отримані результати щодо особливостей проявів нелінійних нестаціонарних оптичних явищ у твердих тілах різної структурної організації (стекла, кристали з додатним і від'ємним двопроменезаломленням) доцільно використовувати в сучасних курсах з нелінійної оптики твердого тіла.

Особистий внесок здобувача.

Представлені в дисертації та в наукових працях результати одержано за безпосередньої участі здобувача на всіх етапах роботи. Відповідно до поставлених завдань, дисертант безпосередньо отримав зразки з наноструктурами та брав участь у їх дослідженнях, проведених у роботі [1*]. Експериментальні

результати роботи [2*] виконано дисертантом спільно з іншими співавторами. Експериментальну частину та аналіз результатів, представлених у роботах [3*– 5*], виконано здобувачем разом з науковим керівником д.ф.-м.н. В.М. Каданом. Зразки для досліджень, описаних у роботах [3*-5*], отримано від партнерів по співробітництву з інших організацій, якими також проведено частину досліджень з їх характеризації. Експериментальні дослідження та аналіз результатів робіт [6*,7*] виконано здобувачем разом з к.ф.-м.н. І.А. Гвоздовським. Спільно з науковим керівником та іншими співавторами дисертант брав участь у написанні всіх наукових статей та підготовці їх до публікації. Отримані результати доповідалися на міжнародних наукових конференціях, у тому числі особисто здобувачем [8*], а також у формі стендових доповідей, у підготовці яких здобувач брав активну участь.

Таким чином, можна дійти висновку, що особистий внесок автора у отримання результатів і виконання завершеної наукової роботи, викладеної в дисертації, є суттєвим.

Апробація результатів дисертації.

Результати досліджень за темою дисертації були представлені на 8 наукових конференціях:

- 2 Міжнародна наукова конференція "Наноструктурні матеріали–2010" (НАНО–2010) (Київ, Україна, 2010)
- Європейська конференція з лазерів та електрооптики та міжнародна конференція з квантової електроніки (CLEO EUROPE/IQEC) (Мюнхен, Німеччина, 2013)
- 7 Міжнародна науково-технічна конференція "Сенсорна електроніка та мікросистемні технології" (СЕМСТ-7) (Одеса, Україна, 2016)
- 9 Міжнародна конференція з актуальних проблем фізики напівпровідників (Трускавець, Україна, 2016)
- 7 Українська наукова конференція з фізики напівпровідників УНКФН-7 (Дніпро, Україна, 2016)

- конференція "Електронні процеси в органічних та неорганічних матеріалах", (ICEPOM-11) (Івано-Франківськ, Україна, 2018)
- 8 Міжнародна науково-технічна конференція "Сенсорна електроніка та мікросистемні технології" (СЕМСТ-8) (Одеса, Україна, 2018)
- 10 Міжнародна конференція з актуальних проблем фізики напівпровідників (Трускавець, Україна, 2018)

Результати досліджень також доповідалися на підсумкових наукових конференціях Інституту фізики НАН України.

Публікації.

Основні результати та висновки дисертації опубліковано в 7 роботах [1* - 7*] у вітчизняних та міжнародних журналах, а також в 8 збірниках тез міжнародних конференцій [8* – 15*].

Структура та обсяг дисертації.

Дисертація складається зі вступу, п'яти розділів, висновків і списку використаних джерел. Обсяг дисертації становить 147 сторінок, з них 117 сторінок основного тексту, містить 55 рисунків, 1 таблицю та 285 бібліографічних джерела.

РОЗДІЛ 1.

ЕФЕКТИ СТРУКТУРУВАННЯ ПІД ДІЄЮ ФЕМТОСЕКУНДНИХ ЛАЗЕР-НИХ ІМПУЛЬСІВ: ДИНАМІЧНІ СТРУКТУРИ СВІТЛОВОГО ПОЛЯ, СТАЦІОНАРНІ ПЕРІОДИЧНІ СТРУКТУРИ НА ПОВЕРХНІ МЕТАЛІВ

1 Динамічні структури світлового поля (філаменти), періодична структура філаментів в ізотропних та двозаломлюючих діелектриках

Одним з найбільш яскравих явищ, які виникають при поширенні фемтосекундних лазерних імпульсів у прозорих діелектриках, є філаментація. Останнім часом явище філаментації стало об'єктом інтенсивних досліджень. Під філаментом мають на увазі динамічну структуру з яскраво вираженим вузьким інтенсивним ядром, діаметр якого зберігається на відстані значно більшій, ніж відповідна дифракційна довжина. Варто зауважити, що поняття філаментації може бути трохи двозначним у контексті фемтосекундних імпульсів. Під філаментацією мається на увазі звуження каналу розповсюдження світлової енергії в площині, перпендикулярній до напрямку розповсюдження, тоді як одночасно відбувається і зміна часової форми імпульсу (просторового розподілу в напрямку розповсюдження). Філаменти не є фіксованими, перманентними або локалізованими структурами у часі та у просторі. Густина потужності у ядрі філамента сягає значень 10¹³-10¹⁴ Вт/см² і її достатньо для іонізації атомів чи молекул середовища. Можна сказати, що імпульс на своєму шляху збуджує канал слабоіонізованої плазми. Фемтосекундна філаментація спостерігалася для широкого діапазону довжин хвиль збуджувального імпульсу від інфрачервоної області спектру до ультрафіолету та діапазону тривалості імпульсу – від декількох десятків фемтосекунд до декількох пікосекунд. Це явище спостерігалося у газах, прозорих рідинах та твердих тілах, у ізотропних середовищах [1-4] та середовищах з подвійним променезаломленням [5]. Таким чином, воно носить фундаментальний характер.

Фізичні умови, що обумовлюють формування філамента у повітрі, на даний момент добре вивчено. Якщо у процесі розповсюдження імпульсу в режимі

філаментації грають роль багато фундаментальних фізичних явищ, то процес зародження філамента можна описати дією переважно двох нелінійних процесів: оптичного ефекту Керра, з одного боку, та багатофотонного поглинання, з іншого. Ефект Керра діє проти дифракції, і завдяки цьому промінь лазера має тенденцію до самофокусування. Багатофотонне поглинання обмежує інтенсивність. Іонізація, що слідує за цим поглинанням, зменшує показник заломлення середовища, а це у свою чергу викликає дефокусування променя. Коли ці два процеси урівноважують одне одного, ми і спостерігаємо філамент.



Рис. 1.1 Поздовжній переріз філамента. 1 – фокусуюча керрівська лінза, 2 дефокусуюча "лінза" електронно-діркової плазми.

На рис. 1.1 зображено спрощену схему утворення філамента. На початку відбувається нелінійне збільшення показника заломлення середовища, яке пропорційне інтенсивності світла. Це викликає самофокусування променя. Самофокусування (просторова локалізація) збільшує інтенсивність світла, завдяки чому утворюється електронно-діркова плазма. Ця плазма дає від'ємний внесок у зміну показника заломлення. Таким чином, ми бачимо два процеси, що конкурують: керрівське самофокусування та плазмове дефокусування. Баланс між ними і є головною складовою явища філаментації.

Обговоримо коротко процеси, що супроводжують розповсюдження світлового імпульсу у середовищі. До них належать:

- дифракція;
- дисперсія групової швидкості (ДГШ);

- самофокусування;
- фазова самомодуляція (ФСМ);
- самоукручення;
- фотоіонізація;
- плазмове дефокусування;
- плазмове поглинання;
- багатофотонне поглинання.

Дифракція лазерного променя відбувається завжди, навіть якщо світлові імпульси розповсюджуються у вакуумі. Закони гаусової оптики кажуть, що ширина гаусового пучка з плоскою фазовою поверхнею збільшується у $\sqrt{2}$ разів після проходження відстані, яка має назву довжини Релея L_R .

$$L_{R} = \frac{\pi n_{0} \omega_{0}^{2}}{\lambda_{0}} \tag{1.1}$$

Тут ω_0 — ширина лазерного пучка, λ_0 — довжина хвилі, n_0 — показник заломлення. Дисперсія спектрально обмеженого світлового імпульсу призводить до збільшення його тривалості і зменшення пікової інтенсивності. Це відбувається тому, що імпульс складається з хвиль різної довжини, і довші хвилі розповсюджуються у середовищі з нормальною дисперсією швидше ніж короткі хвилі, зміщуючись у передню частину імпульсу. Кількісно ДГШ можна описати за допомогою так званої дисперсійної довжини:

$$L_{GVD} = \frac{t_p^2}{2k^{\prime\prime}}, k^{\prime\prime} = \frac{\partial^2 k}{\partial \omega^2}$$
(1.2)

У випадку великих інтенсивностей світла показник заломлення залежить від нелінійного показника заломлення n_2 . Цей показник відповідає електричній сприйнятливості третього порядку $\chi^{(3)}$. Він зазвичай додатний, що означає зростання показника заломлення у присутності інтенсивних електромагнітних полів. Як зазначено вище, це породжує самофокусування. Характерна довжина, що описує самофокусування, визначається як довжина, на якій акумульована нелінійна фаза, яка вимірюється так званим бі-інтегралом, змінюється на одиницю:

$$B \equiv k_0 \int_0^z n_2 I dz \tag{1.3}$$

$$L_{SF} = \frac{1}{n_2 k_0 I_0}$$
(1.4)

де *I*₀ — пікова інтенсивність.

При певному критичному значенні пікової потужності *P*_{cr} самофокусування починає переважати над дифракцією, що призводить до колапсу світлового променя [6]:

$$P_{cr} = 3.72 \frac{\lambda_0^2}{8\pi n_0 n_2} \tag{1.5}$$

Це рівняння дійсне для так званого променя з профілем Таунса, у якому самофокусування і дифракція урівноважують одне одного [7]. Для іншої форми профілю поріг колапсу променя зазвичай вищий, ніж наведений у виразі (1.5) [8]. Відстань до точки колапсу L_c добре описується напівемпіричною формулою [6], [9]:

$$L_c = \frac{0.367 \cdot L_{DF}}{\sqrt{[(P_n/P_{cr})^{1/2} - 0.852]^2 - 0.0219}}$$
(1.6)

де L_{DF} — довжина Релея для променя. Можна бачити, що L_C як і L_{DF} , збільшується як квадрат діаметра лазерного пучка. Рівняння (1.6) описує колапс ґаусового пучка з не надто високою потужністю у чисто керрівському середовищі. У роботі [10] наводяться оцінки позиції колапсу неґаусових пучків.

Зміни інтенсивності лазерного променя викликають зміни коефіцієнта заломлення середовища згідно з формулою:

$$n - n_0 + n_2 \cdot I(r, t),$$
 (1.7)

що, у свою чергу, призводить до появи нових частот у спектрі лазерного імпульсу. Цей процес носить назву фазової самомодуляції (ФСМ). Найпростіша модель ФСМ пов'язує миттєву частоту з інтенсивністю імпульсу таким чином:

$$\omega(t) = \frac{\partial \Phi}{\partial t} \sim \omega_0 \frac{n_2 \omega_0}{c} \frac{\partial (I(r, t))}{\partial t}, \qquad (1.8)$$

(1 0)

З цієї формули видно, що генерація нових частот залежить від величини похідної інтенсивності по часу, довжини пройденого світловим імпульсом шляху у керрівському середовищі z і n_2 . У чисто керрівському середовищі передня частина імпульсу "червоніє", а задня - "синіє". ФСМ грає значну роль у генерації суперконтинууму.

Явище самоукручення швидкість виникає завдяки TOMV, ЩО розповсюдження хвостової частині імпульсу вища за швидкість розповсюдження його центру. Це відбувається завдяки залежності зміни коефіцієнта заломлення від інтенсивності $\Delta n = n_2 I$ [11]. Для додатних Δn швидкість світла у середовищі зменшується зі збільшенням інтенсивності світла. У такому випадку в гаусовому пучку пік імпульсу уповільнюється відносно хвостової частини, і з часом хвіст "поглинається" центральною частиною імпульсу, що призводить до зміни форми світлового імпульсу у вигляді укручення заднього фронту (у порівнянні до переднього) і збільшення частки короткохвильових компонент імпульсу в укрученій задній частині [12]. Самоукручення також призводить до так званого асиметричного розщеплення імпульсу [13, 14].

Наступними важливими процесами, що зумовлюють існування філаментації, є фотоіонізація і плазмове дефокусування лазерного променя. Фотоіонізація породжує, наприклад, у випадку твердого тіла електронно-діркову плазму, яка дає від'ємний внесок у показник заломлення. Це зумовлює появу дефокусування. Зменшення показника заломлення згідно з [15] описується виразом

$$n \approx n_0 - \frac{\rho(r,t)}{2\rho_c} , \qquad (1.9)$$

де *ρ* — густина вільних електронів, а *ρ_c* — критична густина електронної плазми, при якій вона стає непрозорою. Характеристична довжина дефокусування *L_{PL}* визначається як довжина, після якої інтеграл

$$B = -k_0 \int_0^z \frac{\rho}{2n_0\rho_c} dz,$$
 (1.10)

що відповідає набігові нелінійної фази у повністю іонізованій плазмі, змінюється на одиницю:

$$L_{PL} = \frac{2n_0\rho_c}{k_0\rho_{at}},$$
 (1.11)

де ρ_{at} — густина нейтральних атомів.

Далі розглянемо основні властивості філаментів.

Для філаментації характерна її універсальність і стійкість. Під універсальністю мається на увазі той факт, що філаменти спостерігаються у багатьох прозорих середовищах незалежно від їх агрегатного стану, але за умови, що енергія фотона ϵ меншою за енергію фундаментальних електронних переходів. Стійкість же філаментів — це їх здатність регенеруватися навіть після руйнування при зустрічі під час розповсюдження з якою-небудь перешкодою [16–18]. Завдяки цій властивості філаменти здатні долати, наприклад, хмари, туман тощо у повітрі. Філаменти здатні передавати високі інтенсивності випромінювання на великі відстані. У роботі [19] пікову потужність на одиницю площі більш ніж у 10^{12} Вт/см² було передано в атмосфері через філамент на відстань у декілька кілометрів.

Явище філаментації супроводжується яскраво вираженим спектральним розширенням світла, що має сильний вплив на форму часової обвідної імпульсу. Це розширення спектру називають суперконтинуумом. Причиною спектрального розширення є декілька процесів. Це — самомодуляція фази, самоукручення імпульсу та іонізація середовища, де розповсюджується світло. Таким чином імпульс з центральною довжиною, наприклад, 800 нм може розширитися на весь видимий діапазон. У цьому випадку говорять про генерацію білого світла. З боку довгих хвиль генерація суперконтинууму може сягати 5 мкм [20]. Ефективність цієї генерації у різних випадках сягає від декількох десятих відсотка до помітної частки початкової енергії імпульсу. Схожий феномен так званого білого лазера можна спостерігати у твердих прозорих середовищах [21].

Як зазначалося вище, явище філаментації є наслідком взаємодії конкуруючих процесів: ефекту Керра і багатофотонної іонізації та пов'язаного з нею багатофотонного поглинання. Багатофотонна іонізація не є пороговим процесом. Вона спричинює насичення самофокусування і обмеження

24

інтенсивності всередині філамента. Оцінку її граничної величини наведено у роботах [22–24]:

$$n_2 I = \frac{\rho(I)}{2\rho_c} \tag{1.12}$$

Ше один цікавий феномен, що супроводжує явище філаментації, – це конусоподібне випромінювання та кольорові кільця. Промінь білого світла, згенерований під час розповсюдження філамента у газі або конденсованому білої середовищі, переважно складається 3 центральної частини та веселкоподібного конічного випромінювання. Порядок розташування спектральних компонент обернений до дифракційного. Синя компонента спектру знаходиться на зовнішньому краю конусу конічної емісії. Цей феномен є однією з виключних ознак філаментації. Було запропоновано декілька механізмів для пояснення цього явища: випромінювання Черенкова [25, 26], самомодуляція фази [27, 28], чотирихвильове змішування (ЧХЗ) [29, 30], Х-хвилі [31]. Під час філаментації за зміну часового профілю імпульсу відповідальні декілька процесів, які в цьому контексті можна назвати конкуруючими. Вони також призводять до сильного зменшення довжини імпульсу у часі. Це явище іноді називають імпульсів. Нещодавні розрахунки самокомпресією показують, що при використанні цих процесів, починаючи з довжин хвиль у декілька десятків фемтосекунд, можливе отримання імпульсів, які мають довжину всього у декілька хвиль або навіть в один оптичний цикл. Інтенсивні імпульси видимого або інфрачервоного діапазону тривалістю в один оптичний цикл відіграють надзвичайно важливу роль у процесах генерації аттосекундних імпульсів, з використанням генерації гармонік вищого порядку дальньому y ультрафіолетовому діапазоні [32]. У роботі [33] виявлено ще одне корисне явище, що отримало назву самоочищення імпульсу в режимі філаментації. Воно полягає у підвищенні якості вихідного променя. Таким чином, філаменти можуть що поєднувати y собі чудові властивості, проявляються V часовому (самокомпресія імпульсів), спектральному (розширення спектру) та просторовому (покращення просторової якості імпульсу) аспектах [34].

Під час розповсюдження філамента у середовищі можлива ситуація, коли швидкість пікової інтенсивності перевищує швидкість світла у цьому середовищі. Це явище експериментально спостерігалась у [35].

При достатньо великих пікових потужностях, значно більших за критичну потужність самофокусування, модуляційна нестабільність розриває канал філамента на декілька (*N*) каналів: $N \sim P_{ex}/P_{\kappa p}$ [36]. Для дуже великих потужностей ~ 100· $P_{\kappa p}$ мультифіламентація починається на відстанях порядку *I*/ P_{ex} . Для малих перевищень потужності над критичною мультифіламентація також може мати місце. Згідно з [37], в такому випадку мультифіламентація починається на відстанях порядку *I*/ $P_{ex}^{1/2}$. Кожний з вторинних філаментів зароджується з флуктуацій, які можуть бути розподілені у поперечному перерізі променя випадково або, що більш цікаво, у специфічно організовані структури [38–41]. Звичайно, кожний вторинний філамент забирає потужність приблизно $P_{\kappa p}$. З відстанню, завдяки втраті енергії число вторинних філаментів поступово спадає, поки не лишається один філамент.

Філаменти мають велике значення не тільки для фундаментальних досліджень. Властивості філаментів дозволяють використовувати їх у великій кількості практичних застосувань.

Генерація білого континууму дозволяє використовувати філаменти у діагностиці параметрів атмосфери [42]. Одним з перспективних напрямків використання філаментів є можливість будувати тривимірні мапи забруднення атмосфери, концентрацій різних газів та твердих частинок у повітрі [43]. Плазмові канали, що генеруються філаментом, надають можливість прямо детектувати перенасичення повітря. Таке детектування надає можливість прогнозувати дощ, сніг тощо.

Плазмовий канал, що утворюється під час філаментації може використовуватись як передавальна антена. Такі антени є непомітними, їх можна легко встановити. Очікується, що такі антени можуть генерувати електромагнітні імпульси у широкому частотному діапазоні (30 Гц – 10 кГц) [44]. Також до корисних властивостей для практичних застосувань можна додати здатність філаментів розповсюджуватись у середовищі з дефектами або перешкодами завдяки процесам регенерації. Філаменти можуть бути використані як громовідвід для захисту від блискавки.

Останніми роками робляться великі зусилля в розробці методів отримання тривалістю ультракоротких когерентних оптичних імпульсів менше фемтосекунди. Аттосекундні імпульси є важливим інструментом для вивчення процесів руху електронних оболонок атомів та молекул. Отримання ізольованих аттосекундних імпульсів буде важливим кроком у напрямку застосувань часороздільної спектроскопії. Ця проблема й досі є актуальною. В роботі [45] було досягнуто тривалості світлових імпульсів УФ діапазону 120 ас. Ключовою ідеєю для генерації таких імпульсів було застосування генерації вищих гармонік лазерним імпульсом ІЧ діапазону високої інтенсивності в потоці інертного газу. Спектр гармонік вищого порядку має характерну універсальну форму [46]. Нелінійний відгук вищих порядків може розглядатись як послідовність трьох елементарних процесів [47, 48]: іонізація, прискорення електронів, електронна рекомбінація. Для зародження ізольованого, відтворюваного аттосекундного імпульсу необхідно належним чином підготувати початковий ІЧ імпульс зі специфічними характеристиками. По-перше, лінійно поляризований початковий імпульс мусить мати всього декілька оптичних циклів, для того щоб випромінення гармонік нижчого порядку природно обмежувалось областю імпульсу, де генеруються вищі гармоніки. По-друге, пікова інтенсивність має бути порядку 10¹⁵ Вт/см². По третє, фази мають бути дуже точно синхронізовані з максимумом обвідної імпульсу [32]. У [49] при збудженні імпульсом тривалістю 7 фс було досягнуто генерацію аттосекундних імпульсів тривалістю 650 ас. ІЧ імпульси з декількома оптичними циклами можна генерувати за допомогою довгого порожнистого оптичного волокна, заповненого інертним газом, на вхід якого подається імпульс тривалістю 30 фс [50]. Це складна технологія, яку небагато лослілницьких лабораторій. опанували Використання **ДОВГОГО** порожистого оптичного волокна вимагає прецизійного юстування. Використання філаментації обіцяє значно спростити цю технологію. Самокомпресія лазерних

імпульсів при філаментації лазерного променя дозволяє отримувати імпульси тривалістю у декілька фемтосекунд. У [51] філаментацію використано для отримання пучка з відмінною якістю. В цій же роботі було з'ясовано, що лазерні імпульси після філаментації зберігають початкову синхронізацію між фазою та максимумом обвідної.

У роботах [52–55] експериментально та теоретично продемонстровано генерацію вищих гармонік. Ці роботи показують перспективність досліджень про можливість збільшення енергії субфемтосекундних імпульсів. Згідно з [56], використання генерації вищих гармонік можна застосувати для отримання цугу субфемтосекундних імпульсів. Генерацію окремих аттосекундних імпульсів завдяки самокомпресії у філаментах шляхом рекомбінації передбачено в роботі [57].

Здатність філаментів зберігати високі інтенсивності світла на великих відстанях можна використати для аналізу властивостей твердих тіл методами лазерно- іскрової емісійної спектроскопії. При поглинанні інтенсивного лазерного імпульсу поверхнею досліджуваного матеріалу утворюється плазма. Ця плазма складається з іонів, атомів і молекул у збудженому стані. Аналіз спектру люмінесценції плазми надає інформацію про склад речовини. Цю техніку продемонстровано у [58–60], де реєструвалися атомні лінії міді та заліза з відстані у 90 м.

Також великий інтерес для практичних застосувань становить завдання створення мікроструктур в об'ємі твердих прозорих тіл, де роль структур грають області зі зміненим відносно до всього тіла показником заломлення. Такі дефекти можуть бути створені у прозорих діелектриках ультракороткими лазерними імпульсами і далі використані як хвилеводи [61, 62], гратки в об'ємі твердого тіла, масиви точкових дефектів для оптичної пам'яті з високою щільністю збережених даних [63], поздовжні жолобки [64], масиви паралельних ліній, які можна використати як дифракційну гратку [65, 66]. Виробництво таких оптичних мікроелементів вимагає світлових імпульсів з дуже добре керованими інтенсивністю та поперечним перерізом променя на фіксованих відстанях за поверхнею зразка. Ці вимоги можна задовольнити шляхом використання філаментації. Найбільшим попитом користуються мікроструктури, в яких зміна коефіцієнту заломлення відбувається без створення незворотних механічних або структурних дефектів.

Цікавими застосуваннями властивостей філаментів є передача електричного струму через плазмовий шнур філамента [67] та керування польотом достатньо легких предметів (зроблених, наприклад, з паперу) в атмосфері [68].

Отже, фізика фемтосекундної філаментації досліджена в лабораторних умовах і в більшості випадків може бути змодельована комп'ютерними розрахунками. Універсальність явища філаментації в газах, рідинах та твердих тілах призвела до великої кількості теоретичних і експериментальних робіт. Хоча комп'ютерні симуляції і результати експериментів часто добре узгоджуються, певні аспекти фемтосекундної філаментації (конічна емісія, розщеплення імпульсу, генерація терагерцового випромінення тощо) вивчені недостатньо та вимагають подальших ретельних досліджень.

2 Ефекти необоротного структурування металів та напівпровідників під дією фемтосекундних імпульсів. Стаціонарні періодичні структури на поверхні металів, поверхнева абляція прозорих матеріалів

Одними з найбільш відомих об'єктів мікро- та субмікрометрового розміру, створюваними в результаті незворотної дії фемтосекундного лазерного випромінювання, є так звані лазерно індуковані періодичні структури на поверхні матеріалу (ЛПППС). При цьому природа матеріалу на якому створюється ЛПППС може бути вельми різноманітною. Тобто, наприклад, матеріал може бути або провідником, або напівпровідником, або діелектриком. Вперше термін «ЛПППС» було запропоновано у [69]. З часу свого першого спостереження [70] ці структури притягують увагу як об'єкт дослідження як прикладної так і фундаментальної фізики. У [71] було висунуто гіпотезу, що генерація ЛПППС обумовлена інтерференцією на поверхні зразка початкового лазерного випромінювання з розсіяним на дефектах цієї поверхні. Ще на перших етапах вивчення ЛПППС було з'ясовано, що керування їх створенням за допомогою імпульсних лазерних систем залежить від довжини хвилі, напрямку поляризації, енергії світлового імпульсу та кількості імпульсів, що подіяли на дану ділянку поверхні. Перші спроби створити розвинуту теорію було зроблено у [72] та [73]. У роботах [72], [74] та [75] теоретично та експериментально проаналізовано взаємодію електромагнітного поля з шорсткістю поверхні мікронного масштабу. У [72] введено скалярну функцію, яка характеризує залежність енергії, що поглинається поверхнею, від її неоднорідностей. Ця функція отримала назву фактора ефективності п. З отриманого для цієї функції виразу можна передбачати можливі значення хвильового вектора, що відповідають ЛІППС. Цей хвильовий вектор є залежним від параметрів лазерного випромінювання (довжина хвилі, кут падіння, напрямок поляризації, хвильовий вектор випромінювання) та параметрів поверхні, що обробляється (діелектрична проникливість матеріалу та шорсткість поверхні). У загальному випадку розрахувати у надзвичайно складно. Спрощені комплексні рівняння для η, які дозволяють прямий розрахунок, отримано лише через двадцять років у роботі [76]. На даний момент ця теорія в контексті вивчення ЛІППС є найбільш визнаною і відомою, але вона не враховує зворотних зв'язків, що є недоліком з точки зору універсальності, та не описує всі явища ЛІППС [76-78]. У роботах [79–83] доповідається про спостереження ЛІППС, які мають період структури значно менший за довжину хвилі лазера. Це не можна пояснити теорією з розсіюванням електромагнітної хвилі на дефектах поверхні. У [84] зроблено припущення, що структури з малим періодом формуються завдяки процесам самоорганізації, пов'язаним з дифузією атомів в умовах нестабільності рельєфу поверхні.

Хоча отримання ЛПППС і можливе за допомогою лише одного лазерного імпульсу, але яскраво виражені та добре структуровані ЛПППС зазвичай формуються при використанні багатьох імпульсів. У цьому випадку можна говорити про накопичувальний ефект дії кожного імпульсу або позитивний зворотний зв'язок. Процеси позитивного зворотного зв'язку можна умовно поділити на дві групи: внутрішньоімпульсні ефекти, тобто ефекти або процеси, що мають місце під час дії кожного окремого імпульсу, та міжімпульсні ефекти, зумовлені колективною дією імпульсів. До першої групи віднесемо зміну оптичних властивостей середовища [73], збудження поверхневої електромагнітної хвилі [72], нестаціонарні дефекти (наприклад, самозахоплені екситони [85]), нелінійні оптичні ефекти (генерація другої гармоніки [83]), неоднорідне поглинання [86]. До другої групи належать топографічні зміни (шляхом абляції [87] або плавлення [74]), структурні зміни [76], хімічні зміни [79, 88], інкубаційні ефекти [89, 90], самоорганізація [84].

Вивчення процесів формування ЛІППС 38 допомогою лазерного випромінювання показало, що, незважаючи на схожість ЛІППС, сформованих за допомогою ультракоротких імпульсів (з тривалістю імпульсу менш за 1 пс), з одного боку, та ЛІППС, сформованих імпульсами з більшою тривалістю або неперервним опроміненням, з іншого, вони мають у своїй природі суттєві розбіжності. ЛІППС, які формуються довгими лазерними імпульсами або неперервним опроміненням подібні до вудівської аномалії (відкритої у 1902 році): ЛІППС обумовлена дифракцією світла, яке падає на поверхню матеріалу, на дефектах. Період ЛІППС є таким, що лазерний імпульс, що падає на поверхню перетворюється у поверхневу хвилю, яка розповсюджується вздовж поверхні. Процес появи і росту ЛІППС є подібним до стимульованого брилюенівського або раманівського розсіюваньня та має ті ж властивості, що й аномалії Вуда в дифракційних гратках [91]. Щодо ЛІППС, сформованих допомогою за ультракоротких імпульсів, немає спільного погляду на механізм їх утворення. Ця проблема й досі є актуальною і потребує для свого вирішення більшого розуміння фізичних процесів, що лежать в основі взаємодії світла з речовиною.

Взаємодія світла з речовиною, а особливо у випадку формування ЛІППС, сильно залежить від умов опромінення (поляризації, нахилу падіння променя світла, потужності світлової енергії, швидкості сканування тощо), властивостей матеріалу які в свою чергу визначаються діелектричною проникністю та теплопровідністю цієї речовини. Відповідно період ЛІППС, їх орієнтація, морфологія тощо сильно залежать від означених вище факторів. Період та орієнтація наноструктур залежать від величини вектора електричної напруженості та проекції вектора поляризації на поверхню. Такі властивості матеріалу, як коефіцієнт поглинання та показник заломлення, визначають поглинання енергії поверхнею. Морфологією ЛІППС до певної міри можна керувати шляхом зміни довжини хвилі та потужності випромінювання. Особливий інтерес становлять ЛІППС, створені за допомогою субпікосекундних імпульсів — насамперед тому, що у такий спосіб їх можна створити на всіх твердих матеріалах — кристалах, металах, прозорих стеклах. Період наностуктур можна довільно змінювати, наноструктури можна створювати не тільки на поверхні, а і всередині прозорого середовища. Електропровідність металів та діелектриків (у яких створюються електронно-діркові пари під дією лазерного імпульсу) дає можливість збудження поверхневих хвиль, які є предметом дослідження плазмоніки.

Найбільш важливий параметр ЛІППС – це період структури. Коли період ЛІППС приблизно дорівнює довжині хвилі лазера, то така ЛІППС називається "грубою" або ЛІППС з малою просторовою частотою (МПЧ-ЛІППС). Якщо ж її період помітно менший ніж довжина хвилі, то ЛІППС називається "тонкою", або з великою просторовою частотою (ВПЧ-ЛІППС). Ця термінологія, звичайно, досить умовна. Орієнтація ЛІППС на поверхні матеріалу відповідно до поляризації опромінення є другим важливим параметром ЛІППС, який дозволяє класифікувати ЛІППС за морфологічними ознаками. Найбільш типовими є ЛІППС, орієнтовані перпендикулярно до поляризації лазерного променя. Такі ЛІППС називаються нормальними або типовими. Хвильовий вектор таких ЛІППС паралельний до напрямку вектора напруженості електричного поля. Хвильовий вектор ЛІППС важливий для аналізу умов фазового синхронізму поверхневих хвиль. Але в деяких випадках ЛІППС орієнтуються паралельно до поляризації лазерного випромінювання. У такому випадку говорять про аномальні ЛІППС. ЛІППС утворюються на поверхні майже будь-якого твердого тіла у досить великому діапазоні параметрів лазерного випромінювання. Отже, у першому наближенні, ЛІППС можна класифікувати в такий спосіб:

нормальні ЛІППС з малою просторовою частотою;

- аномальні ЛІППС з малою просторовою частотою;
- нормальні ЛІППС з великою просторовою частотою;
- аномальні ЛІППС з великою просторовою частотою;
- різноманітна комбінація перших чотирьох пунктів, яка може складним чином залежати від кута падіння та азимутального напрямку на поверхні.

Можливі також тривимірні аналоги ЛІППС, які можна назвати лазерноіндуковані періодичні структури у об'ємі (ЛІПСО) у прозорих діелектриках. ЛІПСО створювалися наприклад у плавленому кварці [92, 93], сапфірі [94, 95], боросилікатному або титаносилікатному склі [96]. Слід зазначити особливість взаємодії надкоротких імпульсів з прозорими середовищами, а саме: надкороткі лазерні імпульси викликають зміни оптичних властивостей середовища, завдяки швидкому відгуку діелектричної проникності, ще до початку реакцій утворення ЛІПСО.

Формування ЛППС сильно залежить від процесів поглинання і відбивання (розсіювання) середовищем лазерного випромінювання.. У випадку діелектриків надзвичайно важливим параметром є ширина забороненої зони [83, 97, 98], оскільки залежно від того, більша вона чи менша за енергію фотона, середовище є відповідно непрозорим або прозорим, що, у свою чергу, може змінювати тип структур, що утворюються. Зазвичай, експерименти по утворенню мікро- та наноструктур проводяться при звичайних атмосферних умовах у повітрі, але це можливо і в інших газах та рідинах [99, 100]. Також треба зазначити, що у більшості випадків при частоті слідування лазерних імпульсів, більшій за певну величину (зазвичай ця величина має порядок близько 1 МГц), у формуванні структур починають відігравати помітну роль термічні процеси. Переважно вони впливають на процеси поглинання.

На поверхні непрозорих матеріалів найчастіше утворюються нормальні ЛІППС з малою просторовою частотою. Період таких ЛІППС не залежить від тривалості лазерного імпульсу τ_{imn} , якщо 10 фс $< \tau_{imn} <$ 1000 нс. ЛІППС з великою просторовою частотою утворюються рідше, але вони цілком можливі при використанні ультракоротких імпульсів. У прозорих матеріалах ЛІППС високої

якості можуть утворюватись імпульсами з субнаносекундною тривалістю. Якщо *т*_{імп} більший за наносекунду, то у формуванні кінцевої морфології ЛІПСС починають відігравати роль процеси утворення малих тріщин, плавлення, тверднення тощо, які є джерелом більшої кількості дефектів.

Для металів або напівпровідників у більшості випадків, за деякими винятками, також утворюються нормальні ЛІППС з малою просторовою частотою. При використанні надкоротких світлових імпульсів спостерігаються нормальні ЛІППС і з малою, і з великою просторовою частотою. У [101] на поверхні титану спостерігалися аномальні ЛІППС з великою просторовою частотою (з періодом 80 нм при довжині хвилі лазера 800 нм і тривалості імпульсу 30 фс).

ЛІППС з низькою просторовою частотою можна отримати у широкої області значень тривалості та енергій імпульсу і кількості імпульсів, що діють на одну точку поверхні. Зазвичай створення таких ЛІППС є результатом кумулятивної дії декількох лазерних імпульсів, але іноді, при певних умовах, достатньо лише одного імпульсу [102]. І навпаки, нормальні ЛІППС з високою просторовою частотою можливі тільки у випадку низької інтенсивності та великої кількості імпульсів. Конкретна кількість імпульсів залежить від матеріалу, тривалості та енергії імпульсу.

РОЗДІЛ 2.

ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ. СТВОРЕННЯ ВОЛОКОННОГО ФЕМТОСЕКУНДНОГО ЛАЗЕРА НА ОПТИЧНОМУ ВОЛОКНІ, ЛЕГОВАНОМУ ІТЕРБІЄМ

Результати даного розділу доповідалися на міжнародній конференції "Conference on Lasers & Electro-Optics Europe & International Quantum Electronics", CLEO EUROPE/IQEC, 2013. Назва доповіді: "Balancing gain narrowing with self phase modulation: 100-fs, 800-nJ from an all-fiber-integrated Yb amplifier".

3 Оптичні волокна, їх властивості та параметри

Перші оптичні волокна було створено у 1920 році, але ці волокна не мали зовнішньої (каркасної) оболонки. Після відкриття у 1950-х роках [103] оптичних волокон з подвійною зовнішньою оболонкою дослідження в області волоконної оптики отримали новий поштовх. У 1961 році Еліас Сніцер (Elias Snitzer) продемонстрував перший лазер на неодимовому склі у формі циліндра міліметрового діаметру. Цей прилад вважається першим оптоволоконним лазером [104], хоча він дуже сильно відрізняється від сучасних оптоволоконних систем. У 1964 році Чарльз Костер (Charles Koaster) і Сніцер (Snitzer) продемонстрували перший оптичний підсилювач, виконаний у вигляді петлі оптичного волокна навколо лампи накачки [105]. Хоча ці розробки й поліпшили характеристики оптоволоконних систем, одна важлива проблема залишалася нерозв'язаною. Вона полягала В TOMV, ЩО через наявність ломішок звичайне скло, яке використовувалося для виробництва оптичних волокон, не мало достатньої пропускної здатності для світла на великі дистанції. У 1966-му році Као (Као) і Хокманом (Hockamm) опубліковано роботу про створення покращених оптичних хвилеводів, виготовлених з таким ступенем чистоти, що вони були здатні проводити оптичні сигнали на милі [106]. Крім відсутності домішок, важливим фактором для передачі сигналу по волокну на великі відстані є, звичайно, вибір довжини хвилі світла. Існують два чинники, які визначають фундаментальну

межу для розповсюдження світла у серцевині волокна. Перший — це релеївське розсіювання. Воно є більш суттєвим на коротких довжинах хвиль. Другий — це поглинання середовищем. Воно переважає на довгих хвилях. Теоретично було передбачено, що мінімальні втрати відповідають довжині хвилі 1550 нм. Цей факт пояснює, чому сучасна телекомунікація грунтується саме на такій довжині хвилі.

У 1970 році дослідники з "Corning Glass" Роберт Маурер (Robert Maurer), Дональд Кек (Donald Keck) і Пітер Шульц (Peter Schultz) створили оптичне волокно з загасанням менше ніж 20 дБ/км. Подолання цього порогу зробило доцільним використання оптичних волокон у телекомунікаційних технологіях. Після створення низки оптичних волокон і дослідження напівпровідникових лазерів для їх помпування в 1985 році Девид Пейн (David Payne) з Саутгемптонського вирішив університету легувати оптичне волокно рідкісноземельними елементами. У [107] він створив лазер з активним елементом, легованим неодимом, з помпуванням GaAs лазером. Ця публікація може розглядатися як відправна точка для сучасної фізики оптоволоконних лазерних систем. Пейн та його команда продовжили працювати в цій області і швидко отримали дуже гарні результати. По перше, вони розробили настроюваний одномодовий оптоволоконний лазер [108]. Далі він доповів про досягнення підсилення 26 дБ на довжині хвилі 1536 нм у лазері з активним елементом, легованим ербієм [109]. У ранніх оптоволоконних підсилювачах рівень потужності був обмежений через недосконалу технологію передачі енергії від лазера помпування до серцевини оптичного волокна. Після винаходу технології подвійного покриття серцевини (double cladding) [110] проблему було розв'язано. Сьогодні рівень потужності оптоволоконних лазерів може досягати кіловатів, і кожного року цей рівень підвищується. Підвищується також якість світлового Ефективність і надійність є головними пучка. причинами того, чому оптоволоконні лазери витісняють інші типи лазерів у багатьох галузях науки і техніки.


Рис. 2.1. Залежність оптичних втрат у чистому кварці від довжині хвилі. 1 релеївське розсіювання; 2— інфрачервоне поглинання; 3— експериментальні дані. (За матеріалами роботи [111]).

Оптичні волокна являють собою спеціальний сорт оптичних хвилеводів. Хвилевід — це матеріальна структура яка може ефективно проводити світло і при цьому являє собою гнучку "трубу", що може довільно змінювати свою форму. У найпростішому та найбільш поширеному випадку ефект хвилеводу досягається використанням оптичної серцевини з більш високим показником заломлення, аніж зовнішня оболонка. Спочатку для простоти розглянемо волокна з показником заломлення, що змінюється східчасто, і є незмінним всередині серцевини. Для такого типу оптичного волокна ефект хвилеводу досягається за рахунок повного внутрішнього відбиття променів світла від зовнішньої оболонки. Повне внутрішнє відбиття виконується за такої умови:

$$\sin(\theta) < NA = \sqrt{n_{core}^2 - n_{cladding}^2}$$
(2.1)

де NA - числова апертура оптичного волокна, n_{core} — показник заломлення серцевини, $n_{cladding}$ — показник заломлення оболонки, θ — кут падіння променя на зріз волокна. Ця нерівність визначає умови, при яких оптичне волокно може "захоплювати" світло, що потрапляє на боковий зріз волокна під кутом. Ми бачимо, що ці умови не залежать від розміру поперечного зрізу серцевини. У даному випадку користуємося наближенням геометричної оптики. Точний опис

розповсюдження світла в оптичному волокні здійснюється в рамках хвильової оптики.



Рис. 2.2. Структура східчастого оптичного волокна.

Надзвичайно важливим є поняття моди. Мода являє собою такий розподіл поля, форма якого в поперечному напрямку не змінюється під час розповсюдження моди вздовж волокна. Змінюються тільки фазовий зсув, який залежить від сталої розповсюдження β , та потужність, яка визначається коефіцієнтом поглинання (втрат) α . Кількість мод, розподіл їх полів, стала розповсюдження та коефіцієнт втрат залежать від довжини хвилі.

Коротко розглянемо, як розраховуються моди оптичних волокон. Зробимо припущення, що показник заломлення волокна залежить від його радіуса *r* і не залежить від азимутального кута *q*. Запишемо розподіл поля моди у вигляді:

$$E(r,\phi,z) = \psi(r,\phi) \cdot exp(i\beta z)$$
(2.2)

Тут β — стала розповсюдження. Втратами за рахунок поглинання нехтуємо. Розкладемо функцію поперечного поля

$$\psi(r,\phi) - F_{lm}\cos(l\phi), \qquad (2.3)$$

де *l* описує азимутальну залежність і має бути цілим числом, тоді як поле має бути незмінним при зміні φ на величину 2π . Інший розв'язок містить $\sin(l\varphi)$ замість $\cos(l\varphi)$. Оскільки для даного *l* може існувати декілька розв'язків, то потрібен другий цілочисельний індекс *m*. Після підставлення (2.3) у хвильове рівняння отримуємо:

$$F_{lm} + \frac{F_{lm}(r)}{r} + \left(n^2(r)k^2 - \frac{l^2}{r^2} - \beta_{lm}^2\right) \cdot F_{lm}(r) = 0$$
(2.4)

де $k=2\pi/\lambda$, а штрихи позначають другу похідну по r. Це диференційне рівняння має фізичний розв'язок при наявності відповідних крайових умов. Наприклад, F нескінченно наближається до нуля при $r \to \infty$. У такому випадку рівняння (2.4) можна розв'язати аналітично або чисельним методом. При довільному β розв'язок для F при $r \to \infty$ розбігається і, отже, не може описувати реальні моди у волокні. Для не дуже великих додатних цілих l при відповідним чином підібраних β можна знайти розв'язок, який збігається до нуля при зростанні r. Мода з найбільшим β може бути позначена m = l, а розв'язки з меншим β отримують m з більшими цілочисельними значеннями. Для знаходження мод у волокні з довільним профілем показника заломлення можна застосувати чисельні методи.

Як тільки всі моди волокна стають відомі, можна розрахувати розповсюдження монохроматичного променя з довільним розподілом поля вздовж волокна. Для цього робляться такі кроки:

- Початковий розподіл поля розкладається на моди оптичного волокна, тобто цей розподіл є лінійною комбінацією мод:

$$E_0(x,y) = \sum_{lm} a_{lm}(0) E_{lm}(x,y)$$
(2.5)

де $E_{lm}(x,y)$ — розподіл поля для моди з індексами l та m. Початковий коефіцієнт $a_{lm}(0)$ комплексної амплітуди для кожної моди розраховується за допомогою інтеграла перекриття

$$a_{lm}(0) - \int E_{lm}(x, y) E_0(x, y) dx dy$$
(2.6)

- Для кожної моди, що розглядається, розраховуються зміни амплітуди та фази під час розповсюдження використовуючи відомі значення α і β:

$$a_j(z) - a_j(0)exp\left(-\frac{\alpha_j}{2}z + i\beta_j z\right)$$
(2.7)

- Робиться заключний розрахунок кінцевого розподілу поля:

$$E(x, y, z) = \sum_{lm} a_{lm}(z) E_{lm}(x, y)$$
(2.8)

40

Якщо світло у промені не монохроматичне, то різні частоти розповсюджуються окремо.

Оптичні волокна можуть підтримувати декілька типів мод.

- Керовані моди або основні моди (guided modes) є такими, що їх розподіл інтенсивності обмежений областю серцевини волокна або областю, що включає до себе серцевину та досить тонкий шар довкола неї. Розподіл їх полів експоненціально затухає у першій оболонці. Такі моди зазвичай мають невеликі втрати при розповсюдженні;
- У певних випадках можна говорити про моди витоку, які сконцентровані навколо серцевини та втрачають певну потужність всередині першої оболонки, але не так сильно, як у випадку основних мод;
- Також існують моди оболонки. Їх розподіл інтенсивності суттєво заповнює область оболонки і наближається до нуля біля її зовнішньої поверхні. Інтенсивність таких мод у серцевині в різних випадках може бути або суттєвою, або дуже малою;

Кількість основних мод сильно залежить від архітектури оптичного волокна.

- Волокна, що проводять світло лише з однією основною модою на напрямок поляризації, називаються одномодовими оптичними волокнами.
 Одномодовий режим зазвичай обмежений певною областю спектра;
- Волокна, які мають більше ніж одну основну моду, називаються багатомодовими оптичними волокнами. Деякі багатомодові волокна проводять лише декілька мод, а інші — дуже велику кількість;

Зазвичай у волокні довжини хвиль мод менші за так звану довжину відсічки. Втрати енергії при розповсюдженні світлових імпульсів по оптичному волокну у випадку довжин хвиль більших за довжину відсічки, дуже великі. Кількість основних мод збільшується зі зменшенням довжини хвилі.

Форма профілю показника заломлення по перерізу волокна може суттєво відрізнятися від одного волокна до іншого. Найпростішим є випадок так званого

східчастого профілю показника заломлення, який характеризується постійним показником заломлення n_{core} у серцевині з радіусом r і постійним показником заломлення $n_{cladding}$ у оболонці. При цьому завжди дійсна нерівність $n_{core} > n_{cladding}$.

Деякими важливими параметрами волокна зі східчастим показником заломлення є:

- числова апертура

$$NA = \sqrt{n_{core}^2 - n_{cladding}^2} \tag{2.9}$$

Якщо різниця $n_{core} > n_{cladding}$ мала, то можемо записати:

$$NA \approx \sqrt{2n_{cladding} \delta n}$$
 (2.10)
- V-число

$$V = \frac{2\pi}{\lambda} r \cdot NA \tag{2.11}$$

V-число визначає кількість основних мод, а також частину потужності моди, що розповсюджується всередині серцевини.

Зауважимо, що ці параметри не визначені для загального випадку, коли волокно не має східчастого профілю показника заломлення.

Одномодові волокна зі значенням NA 0,1 чи 0,15 мають невеликі втрати розповсюдження. Стандартні пасивні оптичні волокна зазвичай відповідають цьому режимові. В активних волокнах з високою ефективністю підсилення або у випадках, коли треба підсилити нелінійні ефекти використовуються більші значення NA, такі як 0,3, разом зі зменшеним діаметром серцевини. Але в цьому випадку втрати при розповсюдженні можуть бути значними. Величини NA 0,05 і менше вважаються дуже маленькими і зустрічаються у волокон з великим перерізом моди. Такі волокна використовуються, коли є необхідність зменшити нелінійні ефекти. Але оптичні характеристики таких волокон чутливі до механічних деформацій (*англ.* bend loss).

При маленьких V-числах, наприклад 0,5, більша частина оптичної потужності розповсюджується не в серцевині волокна. При великих V-числах,

наприклад 2, більшість потужності при розповсюдженні концентрується у серцевині волокна і профіль моди буде приблизно гаусовим.

Другим важливим поняттям є ефективний переріз моди. Якщо профіль інтенсивності моди був прямокутним, а радіус фронту променя r, то ефективний переріз моди задавався б дуже простим виразом $A = \pi r^2$. У загальному випадку визначення ефективного перерізу моди визначається через профіль комплексного електричного поля E(r):

$$A_{eff} = \frac{(\int |E|^2 dA)^2}{\int |E|^4 dA}$$
(2.12)

Для будь якого профілю моди можна розрахувати нелінійний зсув фази у волокні довжиною *L* з нелінійним показником заломлення *n*₂:

$$\phi_{\text{нелінійне}} = n_2 \frac{P}{A_{off}} \cdot \frac{2\pi}{\lambda} L, \qquad (2.13)$$

де *Р* — оптична потужність основної моди.

Типові одномодові оптичні волокна, що застосовуються у телекомунікаціях, мають переріз ефективної моди порядку 50 – 100 мкм², що відповідає діаметру моди 8 – 11 мкм. Нелінійні волокна, в яких використовуються фотонні кристали, мають переріз ефективної моди у сотні і навіть тисячі мкм².

Традиційно фундаментальні процеси, що визначають зміну світлового поля у хвилеводі, поділяють на дисперсію світла та нелінійні процеси.

Дисперсія може бути визначена як розповсюдження різних частотних компонент з різними швидкостями. Існує три типи дисперсії: модова дисперсія, матеріальна дисперсія і дисперсія хвилеводу. Модова дисперсія притаманна багатомодовому волокну і обумовлена наявністю великої кількості мод, час розповсюдження яких відрізняється один від одного. Матеріальна дисперсія обумовлена залежністю показника заломлення середовища від частоти хвилі. Дисперсія хвилеводу обумовлена процесами всередині моди і характеризується залежністю швидкості розповсюдження моди від довжини хвилі. Найбільш важливою є матеріальна (або хроматична) дисперсія. Кращу апроксимацію залежності показника заломлення від циклічної частоти надає формула Селмеєра:

$$n^{2}(\omega) = 1 + \sum_{j=1}^{m} \frac{B_{j} \omega_{j}^{2}}{\omega_{j}^{2} - \omega^{2}},$$
(2.14)

43

де ω_j є частота *j*-го осцилятора, а B_j – сила *j*-го осцилятора. Згідно з [111], довжини хвиль осциляторів для кварцу становлять 0,0684 мкм, 0,116 мкм, 9,896 мкм, а відповідні сили – 0,696, 0,408, 0,897. Як бачимо, у діапазоні хвиль 0,3 - 2,0 мкм, який зазвичай використовується у кварцових волокнах, резонансів немає.

У загальному випадку вплив модової дисперсії більш сильний, ніж дисперсії хвилеводу. Але у випадку одномодових волокон це не відіграє значної ролі.

Дисперсія особливо важлива для фізики надкоротких імпульсів, оскільки вона є чинником розширення імпульсу. Запишемо хвильове число у вигляді ряду Тейлора:

$$\beta(\omega) = n(\omega)\frac{\omega}{c} = \beta_0 + \beta_1(\omega - \omega_0) + \frac{1}{2!}\beta_2(\omega - \omega_0)^2 + \cdots$$
(2.15)

де ω_0 — центр спектру імпульсу, $n(\omega) = n_{eff}(\omega)$ — ефективний показник заломлення волокна і $\beta_m = d^m \beta(\omega)/d\omega^m$ при $\omega = \omega_0$.

$$\beta_0 = \frac{1}{c} n(\omega_0) \omega_0 \tag{2.16}$$

$$\beta_1 - \frac{1}{c} \left(n(\omega) + \omega \frac{dn(\omega)}{d\omega} \right)_{\omega_p} - \frac{n_g}{c} - \frac{1}{v_g}$$
(2.17)

$$\beta_2 = \frac{1}{c} \left(2 \frac{dn(\omega)}{d\omega} + \omega \frac{d^2 n(\omega)}{d\omega^2} \right)_{\omega_0}$$
(2.18)

де n_g — груповий показник заломлення, а v_g — групова швидкість. Обвідна імпульсу розповсюджується з груповою швидкістю β^{-1}_{1} , тоді як β_2 являє собою дисперсію групової швидкості, що відповідає за розширення імпульсу. Іноді у ролі параметра, який характеризує дисперсію, замість β_2 використовується *D*.

$$D = \frac{d\beta_1}{d\lambda} = -\frac{2\pi c}{\lambda^2} \beta_2 \simeq \frac{\lambda}{c} \frac{d^2 n(\lambda)}{d\lambda^2},$$

$$de \lambda = 2\pi c/\omega.$$
(2.19)

Розглянемо також нелінійні ефекти. Нелінійні ефекти накладають фундаментальні обмеження на лазерні системи високої потужності. Особливо це стосується волоконних систем, оскільки світлова енергія концентрується в маленькому просторі серцевини і розповсюджується на велику відстань. Ці дві обставини сприяють виникненню нелінійних явищ. При великих інтенсивностях оптичний відгук матеріалу змінюється, і виникає так званий ефект Керра. Він описується як залежність показника заломлення від інтенсивності світла. Сила нелінійного ефекту може бути представлена як [112]:

$$S_{NLE} = \int_{0}^{L} \frac{P_{peak}(z)}{A} dz \tag{2.20}$$

де L - довжина волокна, а P_{peak} — пікова потужність на відстані z, A — ефективний переріз моди. Ефект Керра проявляє себе у трьох різних явищах — самомодуляції фази, взаємній модуляції фази та ЧХЗ. При подальшому збільшенні інтенсивності світла починають проявлятися вимушене розсіювання Брилюена і вимушене раманівське розсіювання. Для непружних явищ розсіювання після досягнення певної порогової інтенсивності збудження, інтенсивність розсіяного світла починає зростати експоненціально. При відповідних умовах може проявлятися брилюенівське розсіювання, пов'язане з третім порядком діелектричної сприйнятливості. Брилюенівське розсіювання — це непружне розсіювання фотонів на акустичних фононах матеріалу матриці. Різницю між частотами фотона до та після акту непружного розсіювання називають брилюенівським зміщенням та знаходять з такого виразу:

$$v = \frac{2n\pi v_a}{\lambda},\tag{2.21}$$

де *п* являє собою показник заломлення, λ — довжина хвилі падаючого фотона, v_a – швидкість акустичного фонона. Для кварцу ця величина дорівнює 10 ГГц. Поріг брилюенівського розсіювання P_{cr} можна оцінити з виразу [111]:

$$P_{cr} \approx 21 \frac{A_{off}}{g_B L_{off}},\tag{2.22}$$

де g_B — пікове значення брилюенівського підсилення, яке дорівнює 5×10^{-11} м/Вт для довжини хвилі 1555 мкм. L_{eff} і A_{eff} — відповідно ефективна довжина оптичного волокна та ефективний переріз моди.

Більш важливим нелінійним ефектом, який накладає обмеження на характеристики систем високої потужності є вимушене раманівське розсіювання. Воно також є пороговим процесом [111]:

$$P_{cr} \approx 16 \frac{A_{eff}}{g_R L_{eff}}, \tag{2.23}$$

де *P*_{cr} – поріг цього процесу, *g*_R – пікове значення раманівського підсилення.

Вимушені раманівське та брилюенівське розсіювання подібні одне до одного. В обох випадках початковий фотон з частотою ω анігілює і народжується фотон з частотою ω_v ($\omega_{стоксова} = \omega - \omega_v$).

Різниця між цими двома типами розсіювання полягає у тому, що вони генерують різні типи фононів. Акт брилюенівського розсіювання генерує акустичний фонон, а у випадку раманівського розсіювання генеруються оптичні фонони. При розгляді розповсюдження у волокнах ультракоротких імпульсів брилюенівським розсіюванням можна нехтувати.

4 Лазери фемтосекундних імпульсів (у тому числі волоконні)

Розробка оптоволоконних лазерів, як одна з гілок прикладної фізики, в останні роки розвивається дуже швидко. Для цього є декілька важливих причин. Це надійність у роботі та відсутність потреби у досить складному процесі юстування, притаманному традиційним системам. Також можна говорити про високу середню потужність, яка у оптоволоконних системах перевищує мультикіловатний рівень для неперервного режиму лазерної генерації при дуже високій якості лазерного пучка [113]. Надзвичайного прогресу досягнуто в напрямку здешевлення компонентів, з яких складаються оптоволоконні системи. Особливий поштовх розвитку цих систем надали досягнення у виробництві інтегрованих в оптичне волокно діодів помпування з високою яскравістю і низькою ціною. Дo переваг оптоволоконних систем у порівнянні 3

твердотільними аналогами можна також додати компактність та покращений тепловідвід, оскільки відношення площі поверхні до об'єму матеріалу компонентів оптоволоконних систем є значно більшим, ніж у компонентів твердотільних систем.

Ось далеко не повний список галузей, де можуть ефективно використовуватися оптоволоконні лазерні системи (ОЛС):

- ЛС для обробки матеріалів: абляція металів, обробка скла та інших прозорих матеріалів, різання матеріалів, зварювання металів, тривимірна літографія, генерація наночастинок;
- біомедичне застосування фемтосекундних ЛС: нанохірургія, обробка біологічних матеріалів, візуалізація для медичних потреб;
- наносекундні ЛС для фотоакустичної мікроскопії;
- фемтосекундні ЛС для терагерцової спектроскопії

Але найбільш поширене застосування оптоволоконних технологій в області телекомунікацій.

Найбільший інтерес з точки зору різноманіття, дешевизни та кількості застосувань викликають волоконні системи на активних волокнах, легованих ітербієм або ербієм.

Оптоволоконні лазери можна класифікувати відповідно до режиму синхронізації мод їх осциляторів: солітонний, з розтягнутим імпульсом (або з керованою дисперсією), з усюди нормальною дисперсією у резонаторі, симіляритонний та солітон-симіляритонний лазери. Розглянемо кожний з цих режимів окремо. Всередині резонатора осцилятора волоконного лазера існує складна взаємодія між такими фундаментальними процесами, як керрівська нелінійність, дисперсія, підсилення та насичення поглинання. Керування цими процесами може здійснюватися різноманітними шляхами. Комбінації взаємодії цих процесів і можуть бути застосовані для створення різних типів осциляторів.

Солітонні лазери — це перші розроблені волоконні лазери з синхронізацією мод. Солітоном називається один з можливих розв'язків нелінійного рівняння Шредингера, який має вигляд

$$a(z,\tau) = a_0 \sec\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)$$
(2.24)

47

Солітонний лазер [114][115] можна визначити як лазер, у якому форма імпульсу зберігається по всій довжині резонатора. У такому випадку резонатор має бути створений переважно з волокна з аномальною дисперсією. У кварцовому волокні це можливо на довжині хвилі 1,5 мкм, де дисперсія від'ємна. Принципову схему солітонного осцилятора показано на рис. 2.3.



Рис. 2.3. Схема солітонного осцилятора.

Модифікованою версією солітонного лазера є лазер з розтягнутим імпульсом [116]. Його принципову схему зображено на рис. 2.4. У цьому випадку використовуються волокна як з нормальною, так і з аномальною дисперсією. На своєму шляху у резонаторі імпульс змінює форму. На виході сегменту з додатною дисперсією він сильно розтягується, після чого починає стискатися. Після досягнення можливого мінімуму тривалості, імпульс починає розширюватись і досягає стану з високим від'ємним чирпом на виході сегменту з від'ємною дисперсією. Потім процес повторюється.



Рис. 2.4. Схема осцилятора з розтягнутим імпульсом.

У симіляритонному лазері [117, 118] використовується спільна дія нелінійності та нормальної дисперсії. Імпульс такого лазера називається симіляритоном. Він має параболічну форму, яка задається таким виразом:

$$a(z,\tau) = a_0 \sqrt{1 - \left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)^2}$$
 (2.25)

Схема лазера подібна до попередньої. Імпульс розповсюджується у волокні з додатною дисперсією "самоподібно", після чого стискається компресором без втрати своєї форми.

Варіантом симіляритонного лазеру є солітон-симіляритонний лазер [119]. Особливістю цього лазера є те, що імпульс розповсюджується в одній частині резонатора як солітон, а в іншій — як симіляритон.

Осцилятор, який складається тільки з сегментів з додатною дисперсією (див. рис. 2.5), називається осцилятором з всюди додатною дисперсією [120].



Рис 2.5. Схема осцилятора з всюди додатною дисперсією.

Імпульс неперервно розширюється при розповсюдженні у резонаторі під дією дисперсії і нелінійності. Проходячи фільтр, який обрізує спектральні крила, імпульс опиняється у початковому стані.

Останнім часом постійно з'являються нові типи волоконних лазерів, що розширює можливості та сферу їх використання. Здатність іонів тулію та гольмію (Tm³⁺, Ho³⁺) випромінювати у важливому двомікронному діапазоні може дати початок широкому використанню середнього інфрачервоного діапазону. Інше можливе використання включає оптичні параметричні осцилятори, джерела суперконтинууму та генерацію фемтосекундних імпульсів з високою енергією. Комерційні лазери з активним волокном, легованим тулієм, здатні неперервно генерувати 200 Вт у двомікронному діапазоні, важливому для медичних та військових застосувань. Довжини генерації лазерів з активним волокном, легованим гольмієм, можуть досягати важливих вікон прозорості атмосфери Землі на 2.17Також можливе використання лазерів МКМ. таких v телекомунікаційних лініях. Іони ітербію та ербію мають сильні лінії поглинання, які відповідають спектру потужних діодів помпування, та генерацію на довжинах хвиль, що відповідають мінімумам поглинання сигналу в кварці. Але вони покривають діапазони лише біля 1030 та 1550 нм, лишаючи діри у важливому діапазоні біля 1300 нм і більших довжинах хвиль. Поглинання кварцу є проблемою на довжинах хвиль понад 2.17 мкм. Одже, оптоволоконні системи середнього інфрачервоного діапазону потребують інших матеріалів оптичних

волокон. Ще одним обмежувальним фактором, який треба взяти до уваги, є зростання нелінійних ефектів при збільшенні потужності, що є перешкодою для досягнення великих енергій у коротких імпульсах. Новітні технології дозволяють збільшувати ефективну площу серцевини оптичного волокна, зменшуючи тим самим густину потужності та, відповідно, нелінійні ефекти. З іншого боку, існує можливість збільшувати нелінійні ефекти, зменшуючи ефективну площу серцевини, для використання в оптичних параметричних осциляторах або генерації суперконтинууму (білого світла). Таким чином, пошуки лазерних систем з новими параметрами спонукають до винаходження нових конструкцій оптоволоконних лазерів і використання в них нових легуючих елементів. Одним із "новачків" є вісмут, використання якого забезпечує неперервну лазерну генерацію з потужністю більш ніж 1 Вт на декількох лініях між 1150 і 1550 нм, що добре заповнює "білу пляму" між ітербієвим та ербієвим лазерами. Найкраще розвинутими з "нових" оптоволоконних лазерів є лазери на тулії. Вже виробляються комерційні зразки від декількох виробників. Найвищу потужність 200 Вт при неперервній генерації від 1900 до 2040 нм досягнуто у лазері "IPG Photonics" [121] призначеному для різання термопласту. "AdValue Photonics" пропонує лазер з шириною лінії 50 кГц та потужністю 1 Вт. лазер з синхронізацією мод та енергією імпульсу 35 нДж. Потужність неперервних лазерів у лабораторних умовах досягла кіловатного рівня. Кіловатного рівня також досягнуто у 2009 році командою з "Nufern" [122] та спільно "Nufern" та "Q-Peak" у 2010 році [123]. Такий високий рівень потужності досягнуто завдяки наявності високо розташованих рівнів і помпування лазерними діодами з довжиною хвилі 790 нм. Для помпування використано досить складну схему поглинання випромінювання діодів накачки атомами тулію, яка дозволяє одиничному фотону збуджувати одночасно пару суміжних атомів тулію на верхній лазерний рівень переходу з двохмікронного діапазону. Команда "AdValue" для багатомодового помпування використала діоди з довжиною хвилі 790 нм, а для одномодового — ербієві оптоволоконні лазери з довжиною хвилі генерації біля 1560нм [124]. Діапазон довжин хвиль лазера на тулії обмежено

втратами кварцового оптичного волокна (див. рис. 2.1) на довжині хвилі 2,05 мкм. Така довжина хвилі є перепоною для використання цих лазерів у радарних системах та системах передачі енергії через атмосферу, оскільки прозорість атмосфери є набагато кращою на довжини хвилі 2,1 мкм. Також більші довжини хвиль сприяють зменшенню втрат на брилюенівське розсіювання в оптичному волокні. Деякі медичні застосування також виграють при використанні таких довжин хвиль. Для роз'вязання цих проблем розроблено лазери на оптичному волокні, легованому гольмієм. Лазерні переходи гольмію випромінюють більшу довжину хвилі, помпування можливе лазером на тулії з генерацією на довжині хвилі 1,95 мкм. У роботі [125], було продемонстровано лазер на гольмії потужністю 407 Вт на довжині хвилі 2,12 мкм.

Найбільш важливі лазерні переходи іонів рідкісноземельних елементів наведено у таблиці 2.1.

Деякі лазерні переходи з таблиці 2.1 зображено на рис. 2.6. Пунктирною лінією позначено так званий перехід крос-релаксації іона тулію. Цей процес полягає у тому, що збуджений рівень іона тулію ³Н₄ при релаксації здатен передавати збудження у верхній лазерний метастабільний стан ³F₄ двох іонів. Тобто один фотон збудження здатен породити два фотони лазерної генерації. Теоретично квантовий вихід у такому випадку може дорівнювати 200 відсотків.



Рис. 2.6. Порівняльна схема лазерних переходів іонів ітербію, ербію та тулію.

Елемент	Матриця	Діапазон лазерного
		випромінювання, мкм
Неодим	силікатне або фосфатне	0.9-0.95, 1.03-1.1, 1.32-
	скло	1.35
Ітербій	силікатне скло	1.0-1.1
Ербій	силікатне, фосфатне або	0.55, 1.5-1.6, 2.7
	фторидне скло	
Тулій	силікатне, германієве або	0.48, 0.8, 1.45-1.53, 1.7-
	фторидне скло	2.1
Празеодим	силікатне або фторидне	0.49, 0.52, 0.6, 0.635, 1.3
	скло	
Гольмій	силікатне або	2.1, 2.9
	фторидноцирконієве	
	скло	

Таблиця 2.1. Лазерні переходи іонів рідкісноземельних елементів.

5 Розробка волоконного фемтосекундного лазера. Опис конструкції лазера

Для створення ЛПППС високої якості та здійснення експериментів з вивчення їх властивостей нами було побудовано лазер ультракоротких імпульсів тривалістю 120 фс з енергією 1 мкДж та частотою слідування імпульсів 1 МГц. Розглянемо основні принципи, яки було застосовано при конструюванні цього лазера.

Під час підсилення світлового сигналу з певною шириною спектру в оптичному підсилювачі з обмеженою смугою підсилення, центр смуги підсилюється більше, ніж крила, що призводить до звуження ширини оптичного спектру сигналу. Це явище має назву звуження підсилення (*англ.* gain narrowing). У свою чергу фактором, що розширює спектр сигналу, є фазова самомодуляція. Отже, ці два процеси є конкуруючими. Якщо дія одного процесу буде перевищувати дію іншого, то це призведе до спотворення початкової спектральної форми сигналу. У роботі [126] параметри системи було підібрано в

такій спосіб, щоб фазова самомодуляція і звуження підсилення компенсували одне одного.



Рис. 2.7. Блок схема оптоволоконного фемтосекундного лазера.

Лазер складається з осцилятора, двох передпідсилювачів та кінцевого підсилювача. Див рис 2.7.

Детальну схему лазера зображено на рис. 2.8. Назву кожної компоненти і відповідний їй номер наведено у наступному абзаці.

Осцилятор має волоконну частину та частини з компонент, не інтегрованих у волокно. До таких компонент належать компресор для компенсації дисперсії волокна і системи контролю нелінійної зміни поляризації. Розповсюдження променя у вільному просторі позначено на малюнку точковою лінією. Компресор складався з двох дифракційних граток та дзеркала 19. Діафрагма 18 всередині компресора виконує роль спектрального фільтра для пошуку компромісу між стабільністю синхронізації мод у резонаторі та шириною спектру. Для керування нелінійною еволюцією поляризації використовувалися хвильові пластинки 7, 8, розщеплювачі 9, 11 та контролер поляризації 15. Осцилятор генерував імпульси з частотою 40 МГц. У ролі активного використовувалось волокно Yb1200-4/125 довжиною 30 см. Вихідний сигнал з осцилятора подавався на вхідний коліматор 21 першого попереднього підсилювача. Другий вихід подавався на фотодетектор 25. Товстою лінією позначено вузол системи відбору імпульсів, яка керувала акустооптичним модулятором (AOM). AOM після першого попереднього підсилювача пропускає тільки кожен сороковий оптичний імпульс. Таким чином,



Рис. 2.8. Фемтосекундний лазер на активному волокні, легованому іонами ітербію. Енергія і тривалість імпульсу на виході дорівнювали відповідно 1 мкДж та 110 фс. 1, 28, 33 – діод помпування; 2, 29, 34, 42 – запобіжник для діода; 3, 30, 35 – мультиплексор 980/1030; 4, 23, 36, 38 – волокно леговане ітербієм; 5, 12, 21 – коліматор; 6, 10, 19, 20 – дзеркало; 7 – чвертьхвильова пластинка; 8 – півхвильова пластинка; 9 – поляризаційній розщеплювач; 11 – розщеплювач 50/50; 13, 22, 31 – розгалужувач; 14, 37 – ізолятор; 15 – контроллер поляризації; 16, 17 – дифракційні гратки; 18 – діафрагма; 24 – акустооптичний модулятор; 25 – фотодетектор; 26 – програмована користувачем вентильна матриця; 27 – драйвер акустооптичного модулятора; 32 – стретчер; 39, 41 – лінза; 40 – дихроїчне дзеркало; 43 – діод помпування високої потужності

на виході першого попереднього підсилювача імпульси слідували з частотою 1 МГц.



Рис. 2.9. Осцилятор оптоволоконного фемтосекундного лазера, а) волоконна частина; б) частина у вільному просторі;

Оптичні волокна попередніх підсилювачів підтримують поляризацію. В обох попередніх підсилювачах у ролі активного використовувалося волокно РМ-YSF-HI довжиною 100 см та 65 см. Після першого попереднього підсилювача слідував розтягувач імпульсів (англ. stretcher) з волокна Corning-PM980 довжиною 12,2 м. Остання ланка системи — підсилювач потужності. Він виконаний у конфігурації "зустрічного помпування". У ролі активного використовувалося Yb1200-20/125DC-PM 50 довжиною CM. Помпування волокно волокна здійснювалось через вільний простір. Тривалість імпульсів після підсилювача становила 20 пс після чого їх можна було стиснути зовнішнім компресором до 100 фс. Енергія вихідних імпульсів — 1 мкДж.

Загальний вигляд лазера показано на рис. 2.9 та рис. 2.10.



Рис. 2.10. Два попередні підсилювачі та кінцевий підсилювач оптоволоконного фемтосекундного лазера.

При юстуванні системи використовувалися ІЧ візуалізатор «FIND-R-SCOPE» виробника «FJW Optical systems» і картка ІЧ-детектор VRL4 виробника «THORLABS». Для зварювання і чистки торців оптичних волокон використовувалися прилади дугового зварювання (*англ.* arc fusion splicer) FSM-45PM-LDF, FSM-50S виробництва компанії «Fujikura» та прилади для точного різання оптичного волокна (*англ.* high precision cleaver) CT-30 і CT-32 виробництва компанії «Fujikura» та FK12 (*англ.* angled fiber cleaver) виробництва «PK technology».

6 Характеристики світлового імпульсу при його розповсюдженні всередині лазера

Кожний ступінь лазера будувався таким чином, щоб спектр випромінювання був максимально доступної ширини при мінімальних змінах у

формі спектру. Після осцилятора середня потужність лазерного випромінювання дорівнювала 4 мВт а ширина спектру була ~ 35 нм. Частота слідування імпульсів - 40 МГц. Параметри першого попереднього підсилювача підбиралися таким чином, щоб мати таку ж ширину спектру, як і після осцилятора. Тобто ми намагалися отримати імпульс з такими ж компресійними властивостями. У результаті було отримано середню потужність 100 мВт з такою ж шириною спектру. На цьому етапі лазерні імпульси можна було стиснути компресором на дифракційних ґратках до тривалості у 60 фс. Головною проблемою на цьому етапі стає висока інтенсивність випромінювання, яка є основним чинником виникнення нелінійних ефектів. Щоб запобігти цій обставині, використовується метод або чирпованого імпульсу (англ. підсилення розтягнутого chirped pulse amplification, CPA), який полягає у тому, що перед підсиленням імпульс розтягується у часі. Завдяки розтягуванню пікова інтенсивність імпульсу, а, отже, і вплив нелінійних ефектів на форму його часової обвідної, зменшується. У нашому випадку роль розтягувача (англ. stretcher) відігравав відрізок пасивного оптичного волокна з відносно великою довжиною. При розповсюдженні по ньому завдяки дисперсії лазерний імпульс набуває достатньо великого чирпу. Після тривалість імпульсу дорівнювала ~20 пс. Після розтягувача першого попереднього підсилювача перед другим стояв АОМ, який пропускав кожен сороковий імпульс, тобто частота повторювання лазерних імпульсів на останніх ступенях підсилення стала дорівнювати 1 МГц. Після другого попереднього підсилювача параметри лазерного випромінювання були такі: середня потужність ~ 50 мВт, ширина спектру ~28 нм. Світловий імпульс можна було стиснути до 90 фс. Після останнього підсилювача середня потужність становила ~ 1,8 Вт, енергія імпульсу ~ 1,8 мкДж, ширина спектру ~ 20 нм, довжина імпульсу ~ 20 пс. Після вихідного компресора (його ефективність 64%) довжина імпульсу становила ~ 100 фс при енергії 1 мкДж.

57



Рис. 2.11. Залежності потужностей діодів помпування від їх струму живлення.

7 Реалізація балансу між звуженням підсилення і фазовою самомодуляцією



Рис. 2.12. Еволюція форми спектру фемтосекундного лазера.

Спектри лазерних імпульсів отримано за допомогою аналізатора оптичного спектру ANRITSU. Відсутність мультиімпульсів та співвідношення сигнал/шум визначалися за допомогою аналізатора сигналів WARZ FSUP Rohde&Schwarz.



Рис. 2.13. Радіочастотний спектр осцилятора в діапазоні а) від 0 до 10 ГГц; б) від 40,215 МГц да 40,225 МГц.



Рис. 2.14. Вимір тривалості лазерного імпульсу на виході фемтосекундного лазеру.

Автокореляційну функцію було виміряно за допомогою автокорелятора FR-103MN виробника «Femtochrome Research Inc» та осцилографа «LeCroy Wave Runner 104Xi» зі смугою пропускання 1 ГГц і швидкістю 10⁷ с⁻¹.

8 Висновки по розділу

Побудовано лазер з багатоступеневим підсиленням фемтосекундних імпульсів. Осцилятор зроблено у вигляді кільцевого резонатора з оптичного волокна з пасивною синхронізацією мод. Активним елементом є леговане ітербієм оптичне волокно. Підсилювач реалізовано у вигляді п'ятьох окремих функціонально різних компонент: двох попередніх підсилювачів, розтягувача імпульсів, кінцевого підсилювача високої потужності та кінцевого компресора. Кожний ступінь підсилення було сконструйовано у такий спосіб, щоб підсилення лазерного імпульсу супроводжувалося мінімальними змінами у формі його спектру. Таким чином форма спектру імпульсу на виході останнього ступеня підсилення була подібна до форми спектру імпульсу в осциляторі. Це здійснювалося шляхом балансування між самомодуляцією фази та звуженням підсилення. На виході лазера до компресора ми отримали імпульси на довжині хвилі 1030 нм з енергією 1 мкДж, тривалістю 20 пс на частоті слідування 1 МГц. Ці імпульси стискалися компресором до тривалості 100 фс при енергії імпульсу 0,8 мкДж. Фактор якості променя М² дорівнював 1,1.

РОЗДІЛ З.

ВИВЧЕННЯ ДИНАМІКИ ЛАЗЕРНОЇ АБЛЯЦІЇ ОПТИЧНИХ КОНСТРУКТЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ МЕТОДАМИ ЧАСОРОЗДІЛЬНОЇ МІКРОСКОПІЇ «ЗБУДЖЕННЯ-ЗОНДУВАННЯ». РОЗВИТОК МЕТОДУ І ХАРАКТЕРИЗАЦІЯ ЕЛЕМЕНТІВ МІКРООПТИКИ ШЛЯХОМ ОДНОІМПУЛЬСНОЇ ЛАЗЕРНОЇ АБЛЯЦІЇ

Результати даного розділу опубліковано у журналах:

- 1. "Journal of Nano- and Electronic Physics" 9(5), 5033–1 5033–5 (2017);
- 2. "Optics and Laser Technology" 96, 283 289 (2017);

та доповідалися на конференціях:

- 7 Міжнародна науково-технічна конференція "Сенсорна електроніка та мікросистемні технології" (СЕМСТ-7) (Одеса, Україна, 2016);
- 9 Міжнародна конференція з актуальних проблем фізики напівпровідників (Трускавець, Україна, 2016);
- 7 Українська наукова конференція з фізики напівпровідників (УНКФН-7) (Дніпро, Україна, 2016);
- 8 Міжнародна науково-технічна конференція "Сенсорна електроніка та мікросистемні технології" (СЕМСТ-8) (Одеса, Україна, 2018);
- 5. 10 Міжнародна конференція з актуальних проблем фізики напівпровідників (Трускавець, Україна, 2018).

У даному розділі в часовому інтервалі до 10 наносекунд досліджено кінетику лазерної абляції та вивчався процес створення масивів дифракційно обмежених плоско-увігнутих мікролінз та мікродзеркал у халькогалогенідному склі 65GeS₂-25Ga₂S₃-10CsCl, яке є прозорим у діапазоні від приблизно 0,5 до 11 мкм. Середні розміри елементів мікрооптики складали 15-35 мкм, фокусна відстань — 50-200 мкм. Для формування мікролінз використовувались ультракороткі лазерні імпульси з тривалістю 200 фс та центральною довжиною хвилі 800 нм. Після нанесення металевої плівки на поверхню цих лінз вони

перетворювались у мікродзеркала. Ці процеси можуть бути покладені в основу гнучкої технології створення масивів мікролінз та мікродзеркал для оптичних телекомунікаційних застосувань. Швидкість утворення мікролінз та мікродзеркал була обмежена лише частотою повторення лазерних імпульсів (типове значення — 1000 мікролінз за секунду).

9 Вступ

Вивчення динаміки процесів збудження різних об'єктів, що відбуваються на характерних відстанях нанометрового та мікрометрового масштабів, є надзвичайно важливим для розвитку фізики поверхні твердого тіла.

Сучасні потреби телекомунікаційних технологій та мікроелектроніки у мініатюризації функціональних елементів призвели до появи мікрооптики, тобто галузі науки, що вивчає проблеми виготовлення оптичних елементів, малих за розмірами, для керування світловими імпульсами. Під такими елементами можуть матися на увазі, наприклад, дифракційні ґратки, поляризатори, дзеркала, мікрорезонатори, лінзи з характерними розмірами порядку одиниць-десятків мікрометрів та їх двовимірні масиви. Таки лінзи можуть бути використані для введення світлової енергії в оптичні хвилеводи або її виводу звідти, а їх масиви у матрицях детектування світла [127, 128].

10 Часороздільні методики «збудження-зондування»

Для вивчення динаміки процесів утворення мікрооптичних елементів під дією фемтосекундних лазерних імпульсів потрібні експериментальні методики, здатні забезпечити часову роздільну здатність від сотень фемтосекунд. Одним з найвідоміших застосувань імпульсів світла фемтосекундної тривалості є часороздільні дослідження надшвидких динамічних процесів у хімії, біології, фізиці твердого тіла. Надкороткі лазерні імпульси — це унікальний інструмент для збудження і спостерігання швидкоплинних мікроскопічних та квантовомеханічних процесів, таких як, наприклад, розсіювання фотозбуджених носіїв заряду у кристалічній гратці твердого тіла, динаміка розчинення, часова еволюція хвильових пакетів нестаціонарних квантовомеханічних станів. Для забезпечення фемтосекундної часової роздільної здатності використовуються методики збудження-зондування. Затриманий у часі фемтосекундний імпульс "зчитує" нестаціонарні зміни оптичних характеристик, спричинені збуджувальним імпульсом. Схема методики збудження-зондування у спрощеному вигляді представлено на рис. 3.1.



Рис. 3.1. Загальна принципова схема експерименту "збудженнязондування".

Короткий імпульс ("збудження") проходить через зразок, індукуючи в ньому певні зміни. Другий імпульс "зондування" приходить у точку взаємодії з певною часовою затримкою щодо імпульсу "збудження". Зазвичай інтенсивність другого імпульсу значно нижча за інтенсивність першого. Далі після проходження зразка імпульс зондування детектується, або детектується якийнебудь інший ефект, який має місце після взаємодії обох цих імпульсів. Здійснивши серію таких вимірів з різними часовими інтервалами між імпульсами збудження та зондування, ми отримаємо часову залежність релаксації об'єкту дослідження після його збудження.

На рис 3.2 наведено схему з трьома променями: збудження, зондування та опорним променем. До взаємодії імпульсу зондування і зразка опорний імпульс та імпульс зондування є ідентичними. Після взаємодії різниця між еталонним та

опорним імпульсами реєструється балансним детектором. Існує велике різноманіття схем, які використовують таку принципову схему як базову.



Рис. 3.2. Загальна принципова схема експерименту "збудження-зондування" з трьома променями.

Наприклад, імпульси збудження та зондування можуть бути виродженими (тобто імпульси походять від одного і того ж джерела, а, отже, будуть займати один і той же спектральний діапазон) або невиродженими.

Опишемо деякі можливі варіанти з цього різноманіття схем більш докладно.



Рис. 3.3. Схема з неколінеарними пучками збудження та зондування. Їх поляризація однакова.

На рис. 3.3 зображено найлегшу для юстування оптичну схему експерименту по дослідженню зміни оптичних властивостей зразка під дією лазерного імпульсу. Промені зондування і збудження збігаються на поверхні досліджуваного зразка. Для прикладу наведено схему для пропускання, в якій можна досліджувати, наприклад, зміни прозорості зразка. Також можлива схема «на відбивання». Слід зазначити, що в загальному випадку досліджувана властивість може залежати від кута нахилу пучків, контроль над яким ускладнює експериментальну установку. Для дослідницьких цілей часто використовується перпендикулярне падіння обох променів. (рис. 3.4). Головна відмінність цієї схеми від попередньої полягає у тому, що промені збудження і зондування збігаються у просторі на шляху свого розповсюдження. Для відокремлення імпульсу, що зондує зразок, використовують різні методи. Один з них — надання зондування і збудження перпендикулярних імпульсам поляризаций, шо уможливлює їх відокремлення за допомогою поляризаційного розщеплювача для подальшого детектування зондувального імпульсу. Також, можливе детектування на іншій частоті імпульсу зондування. Для цього на шляху розповсюдження імпульсу зондування розташовують елемент генерації другої гармоніки.



Рис. 3.4. Схема 3 колінеарними ортогонально поляризованими пучками зондування. Зондувальний помпування пучок при детектуванні та відокремлюється від пучка збудження призмою поляризаційного розщеплювача.

Для реєстрації сигналу традиційно використовується так зване синхронне детектування. Синхронне детектування — це один з найпоширеніших методів демодуляції. Особливістю синхронного детектування є повна незалежність від глибини модуляції. При синхронному детектуванні потрібний точний збіг частот і фаз опорного коливання демодулятора і несучої гармоніки сигналу. При виконанні експериментів з використанням методики помпування-зондування зазвичай модуляція сигналу здійснюється так званим чопером (*англ.* chopper). Чопер має форму диска з щілинами певного розміру.

На рис. 3.5 показано схему з колінеарними пучками зондування і збудження, які модулюються окремими чоперами. Корисний сигнал при детектуванні виділяється з променя зондування від променя збудження методом синхронного детектування завдяки різним частотам обертання чоперів у пучках.



Рис. 3.5. Схема з колінеарними пучками і чоперами у променях зондування і збудження.

Для покращення відношення сигнал/шум реєстрація електричного сигналу з фотодетектора (чи безпосередньо зі зразка у методах фотоелектричної спектроскопії) зазвичай здійснюється за стандартною селективною методикою синхронного (*англ.* lock-in) детектування. Синхронний детектор – це прилад, що виділяє з досліджуваного сигналу тільки ту його частину, що є синхронною і синфазною з опорним сигналом. Фактично прилад визначає коефіцієнт взаємної кореляції сигналів, які надходять на його сигнальний та опорний входи.

Така схема дозволяє відокремити шуми, частота яких не потрапляє у вузьку смугу пропускання синхронного підсилювача, у тому числі зміни сигналу, пов'язані з повільними змінами зовнішніх умов. Для отримання модуляції випромінювання традиційно використовують механічний чопер, що має частоту обертання порядку 100 Гц. Більш точно частота модуляції визначається з опорного сигналу, який надходить на відповідний вхід синхронного детектора. Стандартний спосіб модуляції постійного світлового потоку диском зі щілинами, що обертається, забезпечує опорний сигнал у вигляді уніполярних прямокутних імпульсів з амплітудою порядку 5 В.

На рис. 3.6 зображено типову схему під'єднання синхронного (lock-in) детектора до елементів установки для проведення вимірів часороздільної спектроскопії.



Рис. 3.6. Узагальнена схема синхронного детектування.

Синхронне детектування можна значно покращити, якщо проводити детектування на різницевій частоті. Потім сигнал, що вимірюється, можна краще відфільтрувати гетеродинним приймачем. Схему такої методики зображено на рис. 3.7. У такому випадку можна використовувати однакову поляризацію пучків зондування і збудження.

Імпульси зондувального та опорного променів зміщено за допомогою амплітудних оптичних модуляторів на частоти 39 МГц и 40 МГц. Промінь збудження модулюється чопером на частоті 1 кГц. Після взаємодії з досліджуваним зразком опорні та зондувальні імпульси спрямовуються в інтерферометр Майкельсона та надають сумарний сигнал з биттям. Отримане інтерферометром биття частотою 1 МГц передається на приймач для подальших перетворювань. Затримка 2 значно перевищує затримку 1.



Рис. 3.7. Схема з колінеарними променями зондування і помпування однакової поляризації.

Також у часороздільній спектроскопії можна використовувати явище чотирихвильового змішування. Загальну ідею представлено на рис. 3.8. Використання такої методики дозволяє вимірювати не тільки релаксацію енергії, а й процеси дефазування. Звернемо увагу на два часи затримки. При вимірюванні процесів дефазування час T23 є фіксованим, а при вимірі часової залежності релаксації енергії фіксованим є час T12.

Існує багато об'єктів та їх властивостей, що підходять для їх дослідження методами часороздільної спектроскопії.

- Виміри прозорості дають дані для отримання залежності наведених змін поглинальної здатності від часу. Ці дані використовується, наприклад, для досліджень релаксації фотозбуджених рівнів енергії.

- Виміри відбивної здатності.

- Виміри флуоресценції, дані яких, зокрема, можуть бути використані для моніторингу населеності енергетичних рівнів.

- Виміри показника заломлення.

- Виміри дихроїзму (анізотропного поглинання) і подвійного променезаломлення (анізотропного показника заломлення). Індуковані збуджувальним поляризованим імпульсом зміни коефіцієнта поглинання часто є анізотропними, що проявляється у вигляді подвійного променезаломлення. Часороздільна спектроскопія цих явищ дає інформацію про орієнтаційну динаміку анізотропних молекул.

- Виміри когерентних коливань окремих молекул або кристалічних комірок. Такі коливання можна спостерігати через нелінійності поляризації третього порядку.

- Структурні зміни кристалічної ґратки кристалів. Наприклад, перехід під дією фемтосекундного збуджувального імпульсу від упорядкованої структури кристалу до хаотичної рідкої фази (плавлення).



Рис. 3.8. Типова геометрія експерименту ЧРС, що використовує чотирихвильове змішування.

Розглянемо методи швидкоплинної часороздільної спектроскопії на прикладі досліджень оптичних властивостей металів.

Після швидкого нагрівання електронного газу ультракороткими лазерними імпульсами у його охолодженні головну роль відіграють два процеси: електронна теплопровідність та обмін енергією між електронним газом та атомною ґраткою.

Конкуренція цих двох процесів дозволяє визначити константу електрон-фононної взаємодії.

У роботі [129] запропоновано так звану двохтемпературну модель, у якій процес розповсюдження енергії в металі після взаємодії з лазерним імпульсом можна розглядати у вигляді системи двох одновимірних диференціальних рівнянь:

$$C_{e} \frac{\partial T_{e}}{\partial t} = K \nabla^{2} T_{e} - G (T_{e} - T_{i}) + P(\vec{r}, t)$$

$$C_{i} \frac{\partial T_{i}}{\partial t} = G (T_{e} - T_{i})$$
(3.1)

У роботі [130] досліджено зміну прозорості мідної плівки після її опромінення з лазерними імпульсами тривалістю 150–300 фс. Процес передачі енергії від електронного газу в кристалічну ґратку тривав від 1 до 4 пікосекунд. При збільшенні енергії імпульсу спостерігалося збільшення часу релаксації.

У роботі [131] вивчалися нерівноважні електронні процеси у металах. Суть експерименту зводилася до збудження електронного газу у зразку золота лазерним імпульсом тривалістю 65 фс. Досліджувався спектр відбивання білого континууму. Вивчення форми спектру відбитого зондувального променя показало, що після збудження електронного газу йде релаксація енергії у кристалічну ґратку. Ця релаксація тривала 2–3 пс.

У [132] розвинуто теорію термічної релаксації електронів у металах. Авторами виведено формулу

 $\gamma_T = \frac{3\hbar\lambda(\omega^2)}{\pi k_B T_e},$ (3.2) де $\lambda < \omega^2 > = \eta/M$ – важливий параметр у теорії надпровідності. Отримані дані показали добре узгодження з експериментальними результатами.

 $dT_e/dt = \gamma_T(T_l-T_e);$

М — маса атома;

η — коефіцієнт усередненої відстані по зміщенню від стану рівноваги фермі-поверхні атома;

*T*_l і *T*_e — температури відповідно ґратки і електронів.

Таким чином встановлено можливість визначення параметра $\lambda < \omega^2 >$ через константу швидкості електрон-фононної релаксації γ_T методами часороздільної спектроскопії.

У [133] експериментально спостерігалась передача тепла через золоту плівку. Показано, що час передачі тепла зростає лінійно з товщиною плівки і ця передача є дуже швидким процесом. Її швидкість близька до швидкості ферміелектронів у золоті. Експеримент проводився за схемою «збудження з фронту зондування з тилу» або, в англомовному варіанті, «time-of-flight». Узагальнену схему експерименту показано на рис. 3.9:



Рис. 3.9. Схема варіанту експерименту часороздільної спектроскопії «дія з фронту — зондування з тилу».

У [134] повідомляється про дослідження змін поверхні міді та молібдену, індукованих лазерними імпульсами тривалістю менш ніж 1 нс. Природу цих змін можна зрозуміти тільки у рамках двохтемпературної моделі металів.

У [135] представлено метод ЧРС спектроскопії, який використовує резонансну взаємодію між випромінюванням і поверхневими плазмонами. Завдяки резонансному характеру методу можна спостерігати малі зміни температур електронів та атомної ґратки. Якщо здійснювати виміри за умов поверхневоплазмонного резонансу та за нерезонансних умов, можна чітко бачити різницю між нагріванням електронного газу і нагріванням кристалічної ґратки. Точність вимірювання температури ґратки була 0.1 К, а електронної – 30–90 К для інтенсивності 180 Вт·см⁻³. Визначено, що час електрон-фононної релаксації дорівнює 670 фс.

У роботі [136] експериментально показано, що розподіл електронів у металі після збудження лазерним імпульсом протягом певного характерного часу електрон-фононної релаксації t_E є нерівноважним. t_E було експериментально знайдено для срібної та золотої плівок як функцію температури гратки при (10-300 К) та густини енергії лазерного випромінювання (0,3–1,3 Дж·см⁻³). Для цього було використано одночасно метод часороздільної спектроскопії та явище поверхневого плазмон-поляритонного резонансу. Теоретичні розрахунки результат. підтвердили експериментальний який полягав тому, y ЩО нерівноважний розподіл призводить до більш повільної електрон-фононної релаксації, ніж рівноважний.

У [137] доповідається про пряме спостереження процесу збудження електронів у золоті імпульсом лазерного випромінювання тривалістю 180 фс. Методом часороздільної фотоемісійної спектроскопії спостерігалась еволюція функції розподілу електронів від початкової фотозбудженої до кінцевої, яка описується розподілом Фермі-Дірака. Залежно від густини енергії збудження повний час релаксації змінювався у межах 1 пс. Використані в роботі теоретичні моделі електрон-електронного та електрон-фононного розсіювання і теорія фермірідини дають результати, що узгоджуються з основними експериментальними даними цієї роботи.

Методами часороздільної спектроскопії досліджено електрон-електронну та електрон-фононну термалізацію плівках Електрони y золота [138]. 3 нерівноважним розподілом збуджувалися ультракороткими лазерними імпульсами ІЧ діапазону. Динаміка релаксації досліджувалася за допомогою спектрів світла, відбитого від зразка або світла, що пройшло через цей зразок. Зондувальний імпульс належав до видимого діапазону. Отримано час термалізації електронів близько 500 фс і характерний час передачі енергії від електронів у атомну ґратку приблизно 1 пс.

Транспорт нерівноважних електронів, які збуджувалися фемтосекундними лазерними імпульсами, крізь полікристалічні та монокристалічні плівки золота досліджено методом «time-of-flight» [139]. Товщина плівок варіювалась в межах
25 - 400 нм. У полікристалічних плівках виявлено більш низьку швидкість передачі тепла порівняно з монокристалічними, що обумовлено наявністю границь зерен полікристала. Експеримент також показав, що рівновага в електронному газі повністю не відновлюється протягом приблизно 500 фс після збудження.

Експериментально показано, що розподіл електронів у металі після впливу лазерного імпульсу залишається нерівноважним протягом часу порядку релаксації електрон-фононної взаємодії t_E [140]. t_E виміряно для тонких срібних і золотих плівок товщиною відповідно 45 нм і 30 нм як функцію температури ґратки (10-300 К) і густини лазерної енергії (0,3–1,3 Дж/см³). Експериментальний ефективний час електрон-фононної релаксації зменшувався з 710 фс до 530 фс для срібла і з 830 фс до 530 фс для золота при зменшенні температури гратки від 300 К до 10 К. При різних температурах ґратки варіювалася також густина діючого випромінювання в межах 0,3-1,3 Дж/см³. Встановлено, що t_E не залежить від густини енергії в цих межах. Ці результати вперше порівняно з теоретичними розрахунками, що використовували двохтемпературну модель, яка зазвичай використовується для опису передачі енергії від розігрітого електронного газу в кристалічну ґратку з урахуванням припущення, що електрони й атоми ґратки є двома окремими системами, кожна з яких має свою температурну рівновагу. Ця модель передбачає квазіпропорційне співвідношення між t_E і температурою гратки, де t_E не залежить від густини енергії. Але знайдена залежність t_E від температури ґратки і густини енергії суперечить цій моделі. Таким чином показано, що при даних умовах експерименту, особливо при низьких температурах гратки та малих енергіях діючого випромінювання, розподіл електронів є нерівноважним. Він залишається нерівноважним на часових проміжках порядку пікосекунди, тобто характерного часу електрон-фононної релаксації. Також було розроблено іншу модель, y якій враховано нерівноважність електронного Показано. врахування шiєï газу. ШО нерівноважності призводить до меншого часу електрон-фононної релаксації, ніж у граничному випадку двохтемпературної моделі. Дані експерименту і

запропоновані теорії корелюють між собою і дають константи електронелектронного розсіювання приблизно $0,1 \pm 0,05 \text{ фc}^{-1}\text{eB}^{-2}$ як для срібла, так і для золота. Константи електрон-фононної взаємодії становлять $3,5 \pm 0,5 \cdot 10^{16} \text{ Bt} \cdot \text{M}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$ для срібла і $3,0 \pm 0,5 \cdot 10^{16} \text{ Bt} \cdot \text{M}^{-3} \text{ K}^{-1}$ – для золота.

У роботі [141] експериментально та теоретично розвинуто метод «збудження-зондування суперконтинуумом» з фемтосекундним часовим розділенням. Встановлено зв'язок з більш ранніми теоретичними результатами, що стосуються зондування нечирпованим імпульсом. Експериментально показано, що суперконтинуум може бути описаний як одиничний чирпований імпульс.

У [142] досліджувалася динаміка нерівноважних електронів.



Рис. 3.10. Схема варіанту експерименту часороздільної спектроскопії «два збудження – одне зондування».

У [143] досліджувалася динаміка абляції поверхні срібла, алюмінію, заліза та нікелю. Абляція здійснювалася двома лазерними імпульсами (рис. 3.10) тривалістю 30 фс. Проводилося детектування вторинних іонів та нейтральних атомів, вибитих з поверхні, при різних часах затримки між цими двома імпульсами. З'ясовано, що відстань між двома максимумами у кількості видаленої речовини є функцією часу затримки зондувального імпульсу. Розглядалася релаксація енергії у зразках в рамках двохтемпературної моделі. Зроблено висновок, що динаміка абляції залежить переважно від теплопровідності металу.

У [144] подано загальний теоретичний опис фемтосекундної часороздільної спектроскопії з чирпованими імпульсами, в яких спектральні та часові профілі представлено через так звані спектрограми Вігнера. Отримані результати дозволяють у загальному випадку оптимізувати часову роздільну здатність.

У [145] запропоновано спосіб збільшити часовий проміжок між зондувальним і збуджувальним імпульсами за допомогою використання двох ліній затримки. Відповідну схему ілюструє рис. 3.11.



Рис. 3.11. Принципова схема установки часороздільної спектроскопії з зондуючими імпульсами у двох різних часових масштабах.

У даній схемі для зондувального імпульсу використовувалися два канали. У випадку часової затримки між зондувальним імпульсом та імпульсом збудження до декількох наносекунд з кроком у кілька сотень фемтосекунд у першому каналі використовувався фемтосекундний лазер і моторизована механічна лінія затримки. У другому каналі використовувався пікосекундний лазер з електронною затримкою і часовою роздільною здатністю у декілька наносекунд для часів затримки, більших за час затримки першого каналу. Об'єднання цих двох способів керування зондувальним імпульсом дозволяє спостерігати за процесами, що тривають у часовому проміжку від фемтосекунд до мікросекунд. У даній роботі проводилися спостереження за абляцією поверхні плівки молібдену, збудженою ультракоротким лазерним імпульсом. Початкова деформація поверхні досліджуваного зразка спостерігалася через 400 нс після початку взаємодії поверхні металу з імпульсом. Деформаційні процеси закінчувалися приблизно через 15 нс.

Еволюція у часі хвильових пакетів нестаціонарних квантовомеханічних станів вивчалася у [146]. Автори спостерігали осциляційний рух хвильового пакету між двома квантовими точками. Пакети збуджувалися лазерним імпульсом у GaAs/AlGaAs. Їх часова еволюція досліджувалася з використанням явища чотирихвильового змішування. Електронні хвильові пакети спостерігалися методами часороздільної спектроскопії також у [147] та [148].

Отже, можна бачити, що методи збудження-зондування мають широкі можливості для застосування у багатьох галузях фізики.

11 Традиційні методи обробки халькогалогенідних стекол

У багатьох спеціалізованих застосуваннях склоподібні функціональні середовища мають багато переваг порівняно з конкурентами завдяки їх високій ефективності, надзвичайно високій надійності в експлуатації [149, 150] та широкому розмаїттю індукованих світлом явищ, які можуть бути використані для створення вищезгаданих оптичних елементів.

Халькогалогенідні сполуки обрані нами в якості модельного середовища для створення мікрооптичних елементів, добре відомі як важливі складові матеріалів, що використовуються у мікрооптиці в діапазоні спектру від видимого до далекого ІЧ випромінювання. Цей діапазон покриває два так звані атмосферні телекомунікаційні вікна 3-5 та 8-12 мкм, важливі для комерційного використання [151]. В аморфному стані цi сполуки представлені халькогалогенідними стеклами (ХГС), тобто, наприклад, склоподібними сплавами хімічних елементів четвертої та п'ятої груп періодичної таблиці (таких, як As, Ge, Sb, Bi тощо) з халькогенами (S, Se, Te). Ці сполуки мають найбільш привабливі характеристики для багатьох застосувань, що включають в себе джерела ІЧ світла,

лазерні системи передачі енергії, оптичні підсилювачі, перемикачі, сканувальну мікроскопію тощо [151]–[153]. Для одного з найбільш популярних застосуваннь у фотоніці – генерації другої гармоніки у середньому ІЧ діапазоні [154] – ХГС часто модифікується домішками Ga, найчастіше у формі сульфіду Ga₂S₃, з подальшим легуванням рідкісноземельними елементами. Оптична прозорість цих халькогенідних сполук у видимому діапазоні може частково контролюватися за допомогою домішок галогенідів металів (наприклад, CsCl, KBr, CsI тощо). Такий клас речовин створює велику групу перспективних, з точки зору оптоелектроніки, халькогенідно-галогенідних матеріалів, або халькогалогенідів [154–156].

Найбільші досягнення у продукуванні мікрооптичних елементів здійснено з однорідних використанням просторово склоподібних халькогенідних напівпровідникових стекол (нелеговані ХГС). Так, у [157-159] розроблено технологію виготовлення мікрооптичних елементів фотоопору з використанням фоторезисту на основі ХГС. У роботі [160] в ХГС було створено опуклі мікролінзи методом друкування, а в [161] – за допомогою явищ фоторозширення, тоді як увігнуті мікролінзи у [162] було створено за допомогою так званого явища гігантського фотостиснення. У [163, 164] доповідається про створення масивів увігнутих мікролінз на поверхні ХГС. У цій роботі створення мікролінз дії на поверхню ХГС досягалася шляхом фемтосекундними лазерними імпульсами з наступним травленням цієї поверхні кислотою. У роботі [165] масиви мікролінз було створено вологим травленням, відпалом та тепловою обробкою поверхні літій-алюмосилікатного фоточутливого скла після обробки його поверхні фемтосекундними лазерними імпульсами.

12 Фемтосекундна лазерна обробка ХГС

На жаль, фотостиснення та фоторозширення у ХГС є явищами з відносно довгою релаксацією, а тому погіршують часову стабільність створених мікрооптичних елементів. Більше того, виробництво однієї лінзи у вищезгаданих роботах займає порівняно великий проміжок часу. Продуктивність та стабільність процесу виготовлення мікролінз можна покращити використанням фемтосекундних лазерів, які мають значні переваги перед "традиційними" лазерними джерелами. Дійсно, поєднання високої інтенсивності світла та надкороткої тривалості імпульсу забезпечує швидке і прецизійне внесення енергії світлового імпульсу у прозоре середовище. Як результат короткої тривалості, енергія світлового імпульсу більшою частиною витрачається на корисний ефект формування структури на поверхні і меншою — на загальне нагрівання матеріалу, яке при перевищенні певного порогу взагалі може зруйнувати поверхню. Це уможливлює надточну обробку поверхонь з нанометровою роздільною здатністю [166, 167].

Але структури нанометрового масштабу, що виникають при взаємодії фемтосекундних імпульсів з поверхнею тіл, можуть мати поганий вплив на оптичні властивості оброблюваних поверхонь [168, 169]. У роботах [170–172] було доведено існування тонкого залишкового розплавленого шару в зоні абляції на поверхні боросилікатного скла. В [173] було отримано аналогічні результати для кремнію. Сила поверхневого натягу вирівнює цей рідкий шар, що сприяє утворенню кратерів більш гладкої форми, з меншою кількістю дефектів. Отже, виробництво мікролінз за допомогою фемтосекундних лазерних імпульсів є перспективним з точки зору якості поверхонь цих лінз. Наскільки відомо авторам, тільки одна дослідницька група повідомляла [174] про виготовлення масиву мікролінз на поверхні полідиметилсилоксану (PDMS), коли кожна лінза створюється одним лазерним імпульсом фемтосекундної тривалості. У іншій роботі [175] ця ж група доповіла про створення масиву опуклих мікролінз на поверхні поліметилетакрилату (РММА). Але PDMS і РММА непрозорі для ІЧдіапазону. Для прозорих в ІЧ-діапазоні середовищ проблема одноімпульсного створення мікролінз лишається актуальною й досі. Нами досліджено процес створення лінзи одним імпульсом на поверхні ХГС. Враховуючи, що раніше у [62, 176] доповідалося про різні методики створення вбудованих у ХГС відкриває можливість хвилеводів, цей процес виготовлення складних інтегральних тривимірних мікрооптичних структур.

13 Опис експерименту

У експерименті використовувалися зразки, які складалися з 65% GeS₂, 25% Ga₂S₃, і 10% CsCl. Складові зразків вироблялися з надчистих матеріалів Ge, Ga, S та CsCl класу чистоти "п'ять дев'яток" за допомогою методів, описаних у [155, 156, 177]. Чисті компоненти, що зважувались у стехіометричних пропорціях, запаювалися під високим (10^{-4} Па) вакуумом у кварцову ампулу. Ампула на декілька годин поміщалася у піч, що гойдається, з температурою 850 °C. Потім цю ампулу охолоджували у воді до кімнатної температури. З отриманого матеріалу вирізався полірований з точністю у чверть довжини хвилі кубічний ($5 \times 5 \times 5$ мм) зразок. Після цього, для зменшення механічних напружень, що з'явилися під час охолодження, зразок протягом чотирьох годин відпалювався при температурі, на 10 градусів нижчій за температуру склування. Отримане в такий спосіб скло має широке вікно прозорості в діапазоні від 0,5 до 11 мкм [156].

Схему установки, на якій проводилися експерименти з абляції матеріалу за допомогою одиничних імпульсів, зображено на рис. 3.12.



Рис. 3.12. Схема експериментальної установки для одноімпульсної абляції.

Регенеративний підсилювач РП (Legend F-1K-HE) виробляє горизонтально поляризовані лазерні імпульси (максимальна енергія імпульсу 2.5 мДж, ширина

імпульсу 200 фс, центральна довжина хвилі 800 нм) Площина поляризації обертається за допомогою півхвильової пластинки ПХП, після чого імпульс проходить через призму Ґлана ПҐ за допомогою чого регулюється енергія імпульсу. Далі імпульс проходить через діафрагму А з регульованим діаметром від 1 до 3 мм і відбивається від дихроїчного дзеркала ДД. Далі світловий імпульс проходить через об'єктив О1 ($3.7\times$, NA 0.11) і потрапляє на зразок 3р. У результаті дифракції на діафрагмі А у фокальній площині об'єктива О1 формується так званий диск Ейрі [178]. Типовий розподіл інтенсивності зображено на рис. 3.13 (а).



Рис 3.13. а) пляма Ейрі діаметром 32,4 мкм, що формується у фокальній площині об'єктива 3,7Х з діаметром діафрагми 2 мм; б)-г) зображення поверхні в зоні абляції при енергії імпульсу 12 мкДж і $\delta = 0$ у боковому світлі (б), у зворотному відбиванні (в) та отримане за допомогою сканувальної електронної мікроскопії (г).

Лазерна абляція здійснювалася одиничними імпульсами з енергією від 5 до 25 мкДж при різних відстанях фокальної площини лінзи О1 від поверхні зразка 3р (± 400 мкм). Зображення обробленої поверхні проектувалося на матрицю ПЗЗ лінзами О1 та О2 у прохідному світлі лампи розжарювання ЛР. Світло від лампи розжарювання колімується лінзою Л. Скляний кольоровий фільтр Ф очищує видимий діапазон від паразитної лазерної складової на довжині хвилі 800 нм.

14 Обговорення результатів експерименту

Дослідження зразка, обробленого одиничними лазерними імпульсами, методами оптичної мікроскопії та сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ)

виявило досить гладку поверхню кратерів, що утворюються внаслідок абляції (рис. $3.13.(\Gamma)$). Об'ємних дефектів та змін у показнику заломлення в області нижче від району абляції не спостерігалося. Звідси ми робимо висновок, що у зразку модифікується лише його поверхня. Енергії, що лишилася у лазерному імпульсі після абляції, недостатньо для створення дефектів у об'ємі але може вистачити на створення філамента. Беручи до уваги той факт, що лінійне поглинання на довжині хвилі 800 нм в GeS₂-Ga₂S₃-CsCl є малим [179], робимо висновок, що тільки нелінійне поглинання на довжині хвилі 800 нм в GeS₂-Ga₂S₃-CsCl є малим [179], робимо висновок, що тільки нелінійне поглинання на довжині хвилі 800 нм є механізмом постачання енергії для абляційного процесу.

Добре відомо, що поріг створення поверхневих дефектів для прозорих діелектриків під дією лазерних імпульсів наносекундної тривалості є набагато меншим, ніж для створення дефектів у об'ємі. Це відбувається завдяки дефектам на поверхні зразка або електричним пробоям у повітрі, що виникають біля неоднорідностей на цій поверхні [180]. У випадку фемтосекундних імпульсів ситуація виглядає дещо складніше [181]. У роботі [182] зниження порогу фемтосекундного пробою на поверхні пояснюється ефектом забруднення або недосконалості поверхні. У нашому випадку ми вважаємо, що головним чинником процесу абляції є двофотонне поглинання. Дійсно, заборонена зона досліджуваного матеріалу (Eg ~ 3 eB), приблизно дорівнює подвійній енергії лазерного фотона 1,55 еВ. Це сприяє сильному поглинанню енергії плазмою, що утворюється внаслідок взаємодії тіла з лазерним випромінюванням. Це, в свою чергу, призводить до послаблення дії світлових імпульсів на поверхню зразка. Вважаючи, що світлова енергія пучка, що фокусується на поверхні зразка, має розподіл у вигляді плями Ейрі [183], ми отримали значення густини пікової потужності $I_o = 2,7 \times 10^{13}$ Вт/см² для типової енергії імпульсу $E_p = 12$ мкДж і тривалості $t_p = 200 \, \phi c$ у центрі диска Ейрі діаметром 32,4 мкм. Використовуючи коефіцієнт двофотонного поглинання для As₄Ge₃₀S₆₆ β = 8·10⁻¹⁰ см/Вт [183] і взявши закон двофотонного поглинання у вигляді

$$I(x) = \frac{I_0}{1 + \beta \cdot x \cdot I_0}$$
(3.3)

де *x* – довжина шляху променя всередині матеріалу, бачимо, що початкова інтенсивність зменшується в результаті двофотонного поглинання вдвічі на глибині у 0,5 мкм. Це пояснює поверхневий характер абляції навіть при нехтуванні поглинанням утворюваною плазмою.

Кратери, що утворюються внаслідок абляції, мають різні діаметри залежно від того, яку енергію має лазерний імпульс та яка є відстань δ фокальної площини лінзи O1 до поверхні зразка. Було знайдено оптимальну енергію імпульсу (5 - 15 мкДж) і діапазон відстаней (± 100 мкм), при яких поверхня у зоні абляції є достатньо гладкою, а кратер має рівний, чіткий край. Це свідчить про те, що процес абляції має пороговий характер. Вважаючи, що радіальний розподіл інтенсивності диска Ейрі описується формулою

$$I(\theta) = I_0 \left(\frac{2 \cdot J_1(k \cdot a \cdot \sin(\theta))}{k \cdot a \cdot \sin(\theta)} \right)^2, \tag{3.4}$$

де J_1 — функція Бесселя першого роду, I_0 — інтенсивність у центрі диска Ейрі, а — радіус апертури, $k=2\pi/\lambda$ — хвильове число, θ — кут спостереження, отримуємо оцінку порогу інтенсивності абляції 2,5 ± 10¹² Вт/см² для енергій імпульсу від 5 до 25 мкДж.

Область, модифіковану поодиноким лазерним імпульсом з енергією 12 мкДж при $\delta = 0$, зображено на рис. 3.13(б).

Зауважимо, що, як видно з рис. 3.13, оптична якість модифікованої поверхні у місці абляції мало змінюється порівняно з початковою поверхнею зразка до обробки. Після абляції сталих змін відбивної здатності зразка не спостерігалося (рис. 3.13). Середній рівень сірого, проінтегрованого по всій абляційній зоні на рис. 3.13, є таким самим, як і у найближчій області біля зони абляції. Це вказує на те, що розсіювання світла в абляційній зоні не збільшується. Досить гладкі поверхні кратерів, що утворюються після взаємодії з фемтосекундними лазерними імпульсами, спостерігалися для боросилікатних стекол у роботах [170–172] та для PDMS [174]. Незважаючи на поширине уявлення про те, що фемтосекундні лазерні імпульси здійснюють пряму абляцію, минаючи рідку фазу, було знайдено, що після видалення більшої частини матеріалу у процесі абляції, залишається відносно тонкий рідкий розплавлений шар, поверхня якого згладжується високим тиском вибухової хвилі газової фази та силами поверхневого натягу. Для дослідження різних стадій процесу формування гладкої поверхні на ХГС при взаємодії з лазерним випромінюванням ми застосували метод часороздільної мікроскопії (рис. 3.14 і 3.15).

Збудження здійснювалося лазерним променем, що падає на зразок S перпендикулярно. Поверхня в області плями збудження та <u>ïï</u> оточення зондувалася імпульсами з довжиною хвилі, вдвічі коротшою за довжину хвилі імпульсу збуджувального променя. Затримка зондувальних імпульсів щодо збуджувальних змінювалася від 0 до 1,8 нс. Для отримання більших значень затримок ми подовжували оптичний шлях імпульсів зондування з використанням додаткових дзеркал. Зондувальний промінь спрямовувався під кутом 13° до поверхні зразка та відбивався від нього у об'єктив L2 (16X, 0,2 NA) з великою робочою відстанню. Зауважимо, що на відміну від попередніх досліджень динаміки абляції за допомогою фемтосекундних імпульсів [184–187], така геометрія збудження-зондування дозволяє одночасно спостерігати і відбивання від досліджуваної поверхні і проходження над нею. Об'єктив Л2 формує зображення на матриці ПЗЗ. Скляний кольоровий фільтр захищає матрицю від фундаментальної складової зондувального імпульсу, та від розсіяного світла на лазерній частоті. Після кожного акту одноімпульсної абляції зразок зміщувався у нове положення. Для покращення якості картини перед кожним актом абляції робився референсний знімок ще не обробленої поверхні. Після цього він віднімався від знімку після абляції, а до різниці додавався середній рівень сірого. Рис. 3.16. показує інтегровану в часі картину світіння абляційної плазми при енергії імпульсу 15 мкДж.



Рис. 3.14. Установка часороздільної нестаціонарної мікроскопії у об'єднаній конфігурації на відбивання.



Рис. 3.15. Установка часороздільної швидкоплинної поляризаційної мікроскопії.



Рис. 3.16. а) Інтегрована в часі картина світіння абляційної плазми при енергії імпульсу 15 мкДж та б) часові стадії фемтосекундної лазерної абляції халькогалогенідного напівпровідникового скла, отримані методом часороздільної нестаціонарної мікроскопії.

Додатково до світіння плазмового потоку з правого боку абляційної плями можна побачити відбивання від поверхні зразка. Наступні зображення на рис 3.16 показують проміжкові стани абляції при різних часах затримки τ_3 , що вказані у верхньому лівому куті кожного зображення. Зауважимо, що τ_3 – величина відносна, тому що точне значення часу між прибуттям збуджувального та зондувального імпульсів визначити не можна. Ми приймаємо за нуль затримку, яка відповідає моменту, коли з'являється перше затемнення на місці, де відбувається абляція. Це затемнення, вірогідно, є наслідком зміни оптичних властивостей матеріалу під час його плавлення при нагріванні [187] та

розсіювання світла зондувального імпульсу на ранніх стадіях процесу абляції. Протягом певного проміжку часу (0 < τ_3 < 127 пс) це затемнення наростає. Після цього відбувається поява абляційної плями та різке збільшення її розміру. Тобто, лише на 127 пс після початку взаємодії лазерного імпульсу з речовиною починається процес видалення матеріалу з області збудженої поверхні. Окрім спостерігалося речовини, формування вибухової хвилі, видалення ЩО розповсюджувалася від місця абляції. Така хвиля може відігравати певну роль у згладжуванні розплавленої поверхні утворюваного кратера. Перші ознаки утворення вибухової хвилі з'являються при $\tau_3 = 1.7$ нс. Її фронт стає видимим завдяки різкій зміні коефіцієнту заломлення на межі плазма-повітря. Фронт цієї хвилі має несферичну форму, що говорить про анізотропний характер розширення частинок утворених у результаті абляційного вибуху. Максимальна швидкість цього фронту, розрахована, виходячи з останніх двох фото, що відповідають затримкам 4,3 та 7,6 нс, дорівнює 9,7 км/с. Це значно більше за швидкість звуку в повітрі при звичайних умовах. Присутність тороїдальних утворень, які можна бачити на краю кратера на рис. 3.16 при часових затримках 1,7 – 7,6 нс, може свідчити про поперечне видтискання вибуховою хвилею розплавленого матеріалу на край кратера. Зазначимо, що після тверднення на краю кратера не залишається чіткого обідка.

Отже, результати представленого експерименту підтверджують появу вибухової хвилі, що сприяє згладжуванню дна кратера у процесі одноімпульсної абляції на поверхні ХГС складу 65GeS₂-25Ga₂S₃-10CsCl, згідно з механізмом, запропонованим у [170–172].

Але, значна частина енергії імпульсу, що залишається після поглинання поверхнею, розповсюджується у глибину матеріалу та стає об'єктом таких явищ як самофокусування і філаментація. Беручи до уваги важливість цих ефектів у обробці фемтосекундними імпульсами функціональних склоподібних середовищ [62, 188], ми розглянули розповсюдження фемтосекундних імпульсів всередині ХГС, використовуючи установку поляризаційної часороздільної мікроскопії [189, 190] (рис. 3.15) у конфігурації на проходження. Вертикально поляризований

промінь світла низької енергії Еімп = 100 нДж фокусується на поверхню зразка. При цій енергії жодних змін у матеріалі не спостерігається. Затриманий у часі імпульс цієї ж довжині хвилі, поляризований під кутом 45° призмою Ґлана, зондує шлях, по якому розповсюджується всередині зразка імпульс збудження. Якщо вісь поляризатора встановлена перпендикулярно до цієї призми, то на матрицю ПЗЗ не надходить жодного сигналу. Завдяки електронному ефекту Керра імпульс збудження індукує локальні анізотропні зміни коефіцієнту заломлення. Зона наведеної анізотропії, яка відображає просторовий розподіл інтенсивності імпульсу, рухається спільно з ним завдяки достатньо малому часу відгуку (приблизно 1 фс) електронного ефекту Керра, який є домінантним механізмом зміни нелінійного коефіцієнту заломлення [189–191]. В результаті, це створює еліптичність у поляризації зондувального імпульсу, яка спочатку була плоскою. Після поляризатора залишається лише ортогональна компонента поляризації імпульсу, яка і формує зображення (полярограму) імпульсу, що рухається. Такі зображення являють собою просторові розподіли інтенсивності імпульсу в різні моменти часу.

Рис. 3.17 показує еволюцію форми фемтосекундного лазерного імпульсу, що рухається всередині скла 65GeS₂-25Ga₂S₃-10CsCl при різних часових затримках зондувального імпульсу.

Можна бачити, що при затримках 2,0 – 4,67 пс імпульс самостискається у діаметрі приблизно до 7 мкм. Той факт, що величина набагато менша за дифракційно обмежений діаметр фокальної плями 32,4 мкм, є підтвердженням того, що ми спостерігаємо процеси самофокусування і створення філаментів у ХГС. Зауважимо, що величина $E_{im} = 100$ нДж трохи перевищує порогове значення енергії утворення філаментів, яке для цього матеріалу ми оцінюємо приблизно у 70 нДж. Окрім цього, з фото на рис. 3.17 можна знайти швидкість розповсюдження імпульсу, а, отже, і коефіцієнт заломлення матеріалу (n = 2,16), що непогано узгоджується зі значенням 2,12 на довжині хвилі 633 нм [156].



Рис. 3.17. Зображення фемтосекундних лазерних імпульсів з енергією *E*_p=100 нДж з різною часовою затримкою, отримані методом поляризаційної мікроскопії,. Імпульси розповсюджувались у ХГС типу 65GeS₂-25Ga₂S₃-10CsCl.

Підводячи підсумки, можна сказати, що фемтосекундний лазерний імпульс постачає енергію в абляційний процес завдяки процесу двофотонного поглинання. Окрім випаровування, внесок у винесення матеріалу з кратеру дає надзвукова вибухова хвиля. Залишковий тонкий рідкий шар у процесі тверднення набуває оптично гладкої поверхні під дією сил поверхневого натягу. Залишкова частина імпульсу найбільш імовірно продовжує розповсюджуватися всередині зразка у

філаментованому або мультифіламентованому режимі, не призводячи до незворотних змін матеріалу.



Рис. 3.18. а) Мікроінтерферограма мікролінзи, створеної на поверхні зразка одиничним імпульсом з енергією 12 мкДж; б) віртуальна фокальна пляма мікролінзи на глибині 140 мкм нижче поверхні зразка при освітленні світлом з довжиною хвилі 0,63 мкм; в) віртуальне зображення літер "ІР" (Institute of Physics), утворених за допомогою мікролінз; г) схема вимірювань;

Характерізація отриманих мікролінз здійснювалася декількома шляхами. На рис 3.18 показано мікроінтерференційну картину одноімпульсного кратера, отриманого при енергії імпульсу 12 мкДж у світлі лампи розжарювання. Напрямок відхилення інтерференційних смуг вказує на заглиблення поверхні зразку. Виходячи з тригонометричних розрахунків форми цих смуг, яких тут не наведено, ми апроксимували форму поверхні кратера сферою з радіусом 159 мкм. За допущення, що коефіцієнт заломлення *n*, як показано вище, дорівнює 2,16, фокусна відстань отриманих мікролінз, відповідно до формули для тонких лінз f = R/(n-1), дорівнює 137 мкм. Ця величина добре узгоджується з експериментально знайденою величиною фокальної відстані отриманих мікролінз у 140 мкм. Глибина у центрі кратеру мікролінзи становить 0,5 мкм. Розподіл світлової інтенсивності у режимі мікроскопу на пропускання на глибині 140 мкм від поверхні зразка наведено на рис. 3.18. Він має яскраву віртуальну фокальну пляму з дифракційно обмеженим діаметром 7,7 мкм між мінімумами інтенсивності, відповідно до формули $d = 2,44 \lambda f/D$, де D — діаметр мікролінзи. Якість мікролінз також характеризує сформоване нею віртуальне зображення літер "ІР", надрукованих на папері й освітлених білим світлом (рис. 3.19).



Рис. 3.19. Масив мікролінз і сформовані ним масив фокальних плям мікролінз та зображення літер "IP" (Institute of Physics).

Мікролінзи було виготовлено при різних енергіях імпульсу та різних умовах фокусування. При цьому величина діаметру отриманих мікролінз змінювалася від 15 до 35 мкм, а фокальна відстань змінювалась від 50 до 200 мкм.

На рис. 3.19 показано масив мікролінз з діаметром 17 мкм і фокальною відстанню 100 мкм, отриманий шляхом сканування поверхні зразка сфокусованим променем лазера з частотою слідування імпульсів 100 Гц. Масив мікролінз мав розміри 1×1 мм.

15 Висновки по розділу

Продемонстровано швидкий та гнучкий метод отримання на поверхні ХГС дифракційно обмежених мікролінз і мікродзеркал. Кожну лінзу утворено за допомогою одиничного фемтосекундного лазерного імпульсу, який поглинався поверхневим шаром завдяки процесу двохфотонного поглинання. Встановлені часові стадії процесу абляції. Вибухова хвиля завдяки високому тиску сприяє видаленню речовини з кратера абляції. При твердненні тонкий шар рідини під дією сил поверхневого натягу утворює оптично гладку поверхню. Частина енергії імпульсу, що залишається після двохфотонного поглинання, розповсюджується всередину зразка в режимі філаментації або мультифіламентації, не створюючи додаткових дефектів у зразку. Було створено масив мікролінз шляхом сканування поверхні зразка сфокусованим лазерним променем. Покриття поверхні мікролінз металевою плівкою перетворює масив мікролінз у масив мікродзеркал. Шляхом програмування послідовності імпульсів можливе утворення довільної геометрії розташування мікролінз на поверхні зразка. Продуктивність методу виробництва мікролінз і мікродзеркал обмежена частотою слідування імпульсів фемтосекундного лазера, що зазвичай становить 1000 Гц.

РОЗДІЛ 4.

ФОРМУВАННЯ СТАЦІОНАРНИХ ПЕРІОДИЧНИХ СТРУКТУР НА ПОВЕРХНІ МЕТАЛІВ ПІД ДІЄЮ ФЕМТОСЕКУНДНИХ ЛАЗЕРНИХ ІМПУЛЬСІВ. ВИКОРИСТАННЯ ЛАЗЕРНО ІНДУКОВАНИХ ПЕРІОДИЧНИХ ПОВЕРХНЕВИХ СТРУКТУР ДЛЯ ОРІЄНТУВАННЯ НЕМАТИЧНИХ РІДКИХ КРИСТАЛІВ

Результати даного розділу опубліковано у журналах:

- 1. "Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics", volume 14, issue 3, 325-329 (2011);
- 2. "Nature Photonics", volume 7, 897 901 (2013);
- 3. "Liquid Crystals", volume 45, issue 9, 1265 1271 (2018);
- 4. "J. Mol. Liq.", volume 267, 212-221 (2018);

та доповідалися на конференціях:

- 2 Міжнародна наукова конференція "Наноструктурні матеріали–2010" (НАНО–2010) (Київ, Україна, 2010);
- 2. "Електронні процеси в органічних та неорганічних матеріалах", (ICEPOM-11) (Івано-Франківськ, Україна, 2018);

16 Вступ

Далі звернемося до розгляду сталих періодичних структур, які утворюються на поверхні твердих тіл під дією імпульсів лазерного випромінювання. Ці структури коротко розглядалися у другій частині першого розділу. Треба зазначити, що немає єдиної точки зору на те, що є механізмом утворення таких структур. Завдяки універсальності цього явища, очевидно, єдиного механізму немає. В кожному окремому випадку, незважаючи на зовнішню «подібність» наноструктур, буде працювати якась одна модель.

З метою вивчення даної обставини в цьому розділі проведено експерименти по отриманню наноструктур в одноімпульсному режимі лазера. Результат

представлено на рис. 4.1. На рис. 4.1(а) ми бачимо оплавлений дефект у вигляді кульки і початок зародження наноструктури на поверхні титану. Це результат дії п'ятнадцяти лазерних імпульсів (довжина хвилі 800 нм, енергія імпульсу – 1 мДж, тривалість імпульсу – 120 фс). На рис. 4.1(б) показано розвиток наноструктур при тих же умовах при 30 імпульсах. На рис. 4.1(с) представлено аналогічну картину для інших параметрів лазерних імпульсів (довжина хвилі – 1 мкм, енергія імпульсу – 1 мкДж, тривалість імпульсу – 100 фс). Ми бачимо, що просторовий розподіл наноструктур на цих картинах подібний до розподілу поля диполя. При більших кількостях імпульсів ріст наноструктур відбувається вже не навколо окремого дефекту, а формується картина, подібна до зображеної на рис. 4.1(б). Можна зробити висновок, що після достатньої кількості лазерних імпульсів розподілу поля є суперпозицією таких загальна картина диполів на опромінюваній поверхні. Дослідження зразків з наноструктурами методами раманівської спектроскопії показує, що наноструктури утворюються завдяки процесу окислення і складаються переважно з діоксиду і нітриду титану.

17 Нелінійні системи у контексті структурування поверхонь лазерним випромінюванням

Динамічні нелінійні системи є широко розповсюдженими у природі [192-196]. До їх добре відомих прикладів у фотоніці можна віднести синхронізацію мод в імпульсних лазерах [197], явища, що вивчаються у фрактальній оптиці [198], процеси утворення впорядкованої структури з невпорядкованого вихідного матеріалу внаслідок локальної взаємодії між компонентами без зовнішнього формування (самозбірка) [199], а також самоподібність [200]. Ці приклади цікаві не лише з точки зору фундаментальної науки. Використовуючи їх властивості можна штучно створювати таку поведінку фізичних об'єктів, якої неможливо досягти в лінійних системах. У [201] розвинуто математичну модель, що використовує позитивний та негативний нелокальні зворотні зв'язки, для описання процесу утворення ЛІППС на поверхні титанової плівки. Позитивний зворотний зв'язок має стосунок до активації, а негативний – до регуляції росту наноструктур, що створюються на поверхні металів за допомогою фемтосекундних лазерних імпульсів. Нелокальна природа зворотного зв'язку дозволяє створювати наноструктури високої якості на великих площах. У даному випадку використовувався ріст діоксиду титану на титановій поверхні, але аналогічні процеси можливі на широкому колі матеріалів.

Розуміння процесів, що забезпечують формування поверхневих наноструктур, є надзвичайно важливим для матеріалознавства та нанотехнологій [202]. До найбільш відомих з таких процесів належать різновиди літографії [203, 204], самоскладання [205], пряма взаємодія з лазерним випромінюванням [206]. Але ці методи досить складні, негнучкі і, як наслідок, мають високу вартість. Запропонований у [201] метод нелінійної лазерної літографії (МНЛЛ), можливо, позбавляє від цих недоліків. Як зазначалося вище, отримання наноструктур ЛІППС можливе у широкому діапазоні фізичних параметрів і для великої кількості матеріалів. Але, якщо висунути певні вимоги до "якості" ЛІППС, то ці діапазони та кількість матеріалів суттєво зменшуються. Іншими словами, щоб отримати ЛІППС високої якості, треба докласти значно більше зусиль. Від часу першого спостереження ЛІППС у 1965 році [207] після п'ятдесяти років досліджень цих структур на поверхні металів, напівпровідників, стекол [208, 209, 210] проблема якості отриманих структур залишається актуальною [211, 212].

У наших експериментах по отриманню ЛПППС на поверхні титану ми використовували два різні лазери. Один описано у другому розділі (довжина хвилі 1,05 мкм), а схему іншого зображено на Рис. 4.3 (довжина хвилі 800 нм).



Рис. 4.2. Наноструктури, отримані в одноімпульсному режимі на поверхні титану:

а) 15 імпульсів; б) 30 імпульсів; в) 50 імпульсів.



Рис. 4.3 Схема лазерного комплексу з експериментів по отриманню наноструктур, зображених на Рис. 4.2 (а) і (б).

18 Раманівська спектроскопія наноструктурованої поверхні титану

Раманівські спектри поверхні титану, опроміненого фемтосекундними лазерними імпульсами (енергія імпульсу – 1 мДж, тривалість імпульсу – 120 фс), отримані безпосередньо в центрі опроміненої області зразка та поза нею, показано на Рис. 4.4. Як видно, спектр 1, що відповідає неопроміненій області поверхні титану, характеризується вкрай малоінтенсивними лініями з максимумами

близько 145, 205 та 250 см⁻¹. Відомо, що титан при кімнатній температурі має гексагональну кристалічну структуру, яка характеризується просторовою групою D_{6h}^4 , і у його раманівському спектрі першого порядку проявляється одне подвійно вироджене коливання симетрії E_{2g} з максимумом при 145 см⁻¹ [213]. Саме при цій частоті ми спостерігаємо слабкий максимум у спектрі неопроміненої частини зразка (крива 1 на Рис. 4 .4). Що ж стосується двох інших слабких смуг у цьому спектрі (205 та 250 см⁻¹), то вони, ймовірно, пов'язані з наявним на поверхні титану оксидом, що буде детальніше обговорено нижче.



Рис. 4.4. Спектри раманівського розсіювання поверхні титану, опроміненого фемтосекундними лазерними імпульсами (енергія імпульсу — 1 мДж, тривалість імпульсу — 120 фс) поза опроміненою областю (чорна крива 1) та в опроміненій області, тобто в області з наноструктурами (червона крива 2) зразка.

Спектр опроміненої області поверхні титану насамперед характеризується різким (у 6–8 разів) зростанням загальної інтенсивності раманівського розсіювання, що істотно покращує співвідношення сигнал/шум (крива 2 на Рис. 4 .4). На відміну від кривої 1, максимуми при 145, 205 та 250 см⁻¹ тут проявляються чітко і мають значно більшу інтенсивність. До того ж, у спектрі області поверхні титану, опроміненої фемтосекундними лазерними імпульсами, спостерігаються нові смуги з максимумами при 324, 438, 545 і 606 см⁻¹. Це дає

підставу припустити, що під дією потужного лазерного випромінювання на поверхні титану відбуваються зміни, пов'язані, найімовірніше, з взаємодією титану зі складовими частинами повітря – киснем та азотом.

Титан утворює з киснем кілька оксидів. Найвідомішим з них – діоксид титану TiO₂ при кімнатній температурі існує у кристалічних формах рутилу, анатазу (обидва – тетрагональна структура) і брукіту (ромбоедрична структура), раманівські спектри яких добре вивчено (див., наприклад, [214-218]. Відомий раманівський сесквіоксиду [219], також спектр титану Ti_2O_3 який характеризується ромбоедричною кристалічною структурою. Для рутилу правила відбору передбачають наявність у раманівському спектрі чотирьох смуг, більш інтенсивні з яких спостерігаються при 143–145 см⁻¹ (коливання симетрії B_{1g}), 446– 448 см⁻¹ (E_g) і 610–612 см⁻¹ (A_{1g}), та малоінтенсивної смуги симетрії B_{2g} при 826– 827 см⁻¹ [214-216]. Крім того, у спектрах кристалів рутилу при кімнатній температурі спостерігаються також більш широкі смуги при 235-236 та 320-360 см⁻¹, що відповідають максимумам густини енергетичних станів акустичних фононів, які можуть проявлятись у спектрах раманівського розсіювання внаслідок розупорядкування [214, 216]. Для спектрів анатазу шість дозволених смуг спостерігаються при 144 см⁻¹ (E_g), 197 см⁻¹ (E_g), 399 см⁻¹ (B_{1g}), 513 см⁻¹ (A_{1g}), 519 cm^{-1} (B_{1e}) і 639 cm^{-1} (E_e) [217]. Для менш поширеної структурної модифікації брукіту теоретико-груповий аналіз передбачає 36 коливних мод, активних у спектрах Рамана, з яких експериментально спостерігалися 25, при цьому найбільш інтенсивними були максимуми при 152, 160, 246, 283, 318, 366, 480, 545, 584 та 640 см⁻¹ [218].

Порівняння отриманого нами спектра опроміненої області поверхні титану з літературними даними для оксидів титану показує, зокрема, що низькочастотний максимум при 143–145 см⁻¹ властивий не лише для елементного Ті, а й для обох найпоширеніших форм TiO_2 – рутилу й анатазу [214-217]. Спектральні положення спостережуваних нами максимумів на кривій 2 (рис. 5.3) при 438 та 606 см⁻¹ узгоджуються з літературними даними для відомих інтенсивних смуг рутилу при 446–448 см⁻¹ і 610–612 см⁻¹ [214-216]. Зауважимо, що у нашому випадку діоксид

титану, ймовірно, утворюється на опроміненій поверхні Ті у формі нанокристалів. При цьому низькочастотне зміщення максимумів спостережуваних нами смуг у порівнянні з даними для монокристалів рутилу може бути пов'язане з двома чинниками – просторовим обмеженням (конфайнментом) фононів, внаслідок чого у спектрах Рамана можуть проявлятися фонони з відмінними від нуля хвильовими векторами [220] та з впливом механічного напруження розтягу, яке може виникати в нанокристалах, утворених на поверхні з іншого матеріалу (див., наприклад, [221]). Широкі смуги з максимумами при 241 см⁻¹ і 324 см⁻¹, що також спостерігаються у спектрі поверхні, опроміненої фемтосекундним лазером, за своїм спектральним положенням і шириною добре корелюють з аналогічними смугами у спектрі рутилу (235–236 та 320–360 см⁻¹), пов'язаними з максимумами густини станів акустичних фононів [214, 216].

Зазначимо, що у спостережуваних нами спектрах немає кореляції з найбільш інтенсивними смугами в раманівських спектрах інших структурних модифікацій TiO_2 – анатазу [217] і брукіту [218]. Так само ми не спостерігали у раманівському спектрі жодних кореляцій зі спектром кристалів Ti_2O_3 [219]. Поява у раманівському спектрі опроміненої фемтосекундним лазером області поверхні титану смуг при 144, 241, 324, 438 та 606 см⁻¹ свідчить про те, що під дією імпульсів лазера на поверхні утворюється діоксид титану у формі нанокристалів рутилу. Зауважимо, що дослідження інших авторів вказують, що спектри нанокристалів рутилу добре узгоджуються з відповідними спектрами для монокристалів [222].

Однак дві лінії у спектрі опроміненої фемтосекундними лазерними імпульсами області поверхні титану (крива 2 на рис. 4.3) при 205 та 545 см⁻¹, очевидно, не пов'язані з утвореними нанокристалами рутилу. Слід зауважити, що при таких умовах опромінення титан може взаємодіяти не лише з киснем повітря, а й з азотом. Якщо розглянути раманівські спектри нітриду титану TiN, то для них характерні лінії з максимумами при 200–225, 310–320 і 520–550 см⁻¹, що відповідають максимумам густин фононних станів відповідно TA, LA і TO фононів [223, 224]. Спектральне положення цих смуг корелює з максимумами при

205, 324 та 545 см⁻¹ на кривій 2. Є підстави вважати, що раманівські піки при 205 та 545 см⁻¹ обумовлені формуванням ТіN на поверхні титану під дією опромінення, а в інтенсивність смуги при 324 см⁻¹, ймовірно, вносять вклад як нанокристали рутилу, так і ТіN.

Зауважимо, що в останні роки повідомляється про можливість використання нітриду титану TiN як підкладки для поверхнево підсиленого раманівського розсіювання (*англ.* surface-enhabced Raman scattering, SERS) [225, 226]. Вірогідно, що загальне зростання інтенсивності раманівського сигналу від опроміненої області зразка на порядок у порівнянні з неопроміненою областю (див. Рис. 4.4) обумовлене саме цим чинником.

Підсумовуючи, на основі даних раманівської спектроскопії можна зробити висновок, що опромінення поверхні титану фемтосекундними лазерними імпульсами призводить до утворення на його поверхні нанокристалів діоксиду титану у формі рутилу та нітриду титану. Для можливої оцінки кількісного співвідношення TiO₂ та TiN потрібні додаткові дані.

19 Модель конкуренції від'ємного і додатного зворотних зв'язків

Зазвичай у процесі створення ЛІППС однорідність або стабільність у далекому порядку бажають бути кращими (див. Рис. 4.5(а))

Ця проблема обумовлена тим фактом, що зародження структур починається з росту на дефектах, розташованих на поверхні без будь-якого порядку. Внаслідок цього починається конкуренція між центрами зародження, які розширюють свою площу незалежно один від одного. Оскільки зростання структур носить незворотний характер, то при досягненні певного розміру ці площі починають перекривати одна одну. Оскільки фази хвиль (рипів — *англ*. ripples) ЛІППС не збігаються, то ми спостерігаємо картину на кшталт фото, зображеного на Рис. 4 .5(а). Для розв'язання цієї проблеми в нашій роботі ми більш ретельно контролювали механізми зворотного зв'язку, які діють у процесі зародження та росту ЛІППС під впливом фемтосекундного випромінювання.



Рис. 4.5. а) наноструктури, отримані на поверхні титану з малою однорідністю у далекому порядку; б-в) ЛІППС з високою однорідністю у далекому порядку, отримані у [201].

Процес формування ЛІППС можна уявити у вигляді трьох етапів:

- лазерний промінь з піковою потужністю, близькою до порога абляції титану фокусується на поверхні зразка, де він розсіюється дефектами поверхні або вже існуючою ЛІППС [208]. Інтерференція падаючого та розсіяного променів веде до формування різних картин розподілу інтенсивності біля центрів розсіювання;
- У точках, де перевищується порогова інтенсивність, титан швидко вступає в хімічний зв'язок з киснем атмосфери, формуючи діоксид титану TiO₂.
 Використання ультракоротких імпульсів для цього є ефективним, оскільки хімічна реакція має здійснитися швидше, ніж дифузія розмиє розподіл енергії на поверхні.

Ці перші два етапи становлять додатний зворотний зв'язок. З ростом ЛІППС зростає й інтенсивність розсіюваної енергії.

У міру того, як товщина шару TiO₂ зростає, зменшується проникнення кисню крізь TiO₂ до титану. Це зменшення відбувається експоненційно. Отож, відповідно зменшується швидкість зростання "рипів". Це і є від'ємний зворотний зв'язок, який призводить до зменшення швидкості, а зрештою – і зупинки росту ЛІППІС.



Рис. 4.6. Установка для дослідження стаціонарних ЛІППС.



Рис. 4.7. Схема сканування поверхні зразка.

Поверхня зразка відповідає площині малюнка. Червоне коло позначає область перетину поверхні з лазерним променем, що спрямований перпендикулярно площині рисунка. Сині стрілки показують напрям руху сканування. Чорні лінії позначають наноструктури, які можуть бути орієнтовані або перпендикулярно або паралельно ДО pyxy сканування, залежно від поляризації лазерного променя.

Експериментальна установка складалася з лазера фемтосекундних імпульсів [227], описаного в розділі 2, та мікроскопної установки для спостереження динаміки процесу утворення ЛІППС (Рис. 4 .6.). У [201] було розроблено напівфеноменологічну теоретичну модель. Розсіювання імпульсу, що падає на поверхню зразка на окремо взятому точковому дефекті, моделювалося як дипольне випромінювання [208, 209]. Точковий дефект розглядався як циліндр певної висоти з нехтовно маленьким діаметром. Поляризація лазерного променя визначає орієнтацію структури дипольного випромінювання. Інтегрування по всій поверхні з диполями формує сумарний профіль поверхні після взаємодії з лазерним випромінюванням. Цей профіль є сукупністю регулярно розташованих наноліній високої якості, які можна бачити на фото на Рис. 4 .5(б, в). Ці лінії орієнтуються на поверхні паралельно поляризації лазерного випромінювання.

На Рис. 4 .6. зображено установку для дослідження стаціонарних ЛІППС. Випромінювання лазера Л відбивається від дзеркала Дз1 і об'єктивом О1 фокусується на зразок. На шляху променя стоїть хвильова пластинка ХП для вивчення формування ЛІППС при різних поляризаціях падаючого випромінювання. Випромінювання галогенної лампи ГЛ проходить через об'єктив О1, зразок і за допомогою об'єктива О2 формує зображення на ПЗЗ. Фільтр Ф використовується для відрізання лазерного випромінювання.

У випадку циркулярної поляризації лазерного пучка на поверхні зразка формуються нанокільця або наностільники, що можна побачити на Рис. 4 .8(a,б,в).



Рис. 4.8. Наноструктури, сформовані циркулярно поляризованим лазерним випромінюванням: а) на поверхні молібдену, довжина хвилі лазера 800 нм, б) на поверхні танталу, довжина хвилі лазера 800 нм, в) на поверхні титану, довжина хвилі лазера 1,05 мкм.

Період структур варіювався від 600 до 900 нм залежно від товщини плівки титану. Загальне поле у кожній точці поверхні є сумою падаючого променя та полів диполів, кожен з яких відповідає окремому дефекту на цій поверхні. Його інтегрування по всій поверхні є математичним джерелом нелокального зворотного зв'язку. Амплітуда дипольного випромінювання швидко спадає з відстанню, що робить взаємодію на великих відстанях достатньо малою. Саме тому при обробці лазерним випромінюванням поверхні у далекому порядку нагромаджуються відхилення від "ідеальної" форми рипів ЛІППС. Роз'вязання цієї проблеми може полягати у зменшенні числа дефектів, що існують до початку взаємодії лазерного променя з поверхнею. Завдяки цьому на початковій стадії зародження буде менше відхилень від ідеального випадку. Це досягається зменшенням перерізу променя на поверхні тіла шляхом його фокусування. В даній роботі спостерігалося покращення геометричної якості обробленої поверхні при розмірі переріза фокальної плями лазерного променя від 10 довжин хвиль і менше. Це можна було чітко бачити і в експерименті, і у комп'ютерній симуляції. У такий спосіб було розв'язано проблему незалежного ініціювання процесу структурування багатьма джерелами. При цьому, використовуючи сканування поверхні, можна покрити будь яку велику площу цієї поверхні ЛІППС високої якості.

Відзначимо такі особливості наноструктур, отриманих у нашій роботі:

- при скануванні якість структур є стійкою до дефектів розміром навіть порядку довжини хвилі;
- ширина "рипів" та період структур не залежать від потужності лазерного променя;
- висота "рипів" має максимальну межу насичення, що є наслідком від'ємного зворотного зв'язку.

Зауважимо, що стійкість до широкого кола збурень є особливістю нелінійних систем [196]. У лінійних системах ця стійкість досягається дуже важко.

Також треба зауважити, що ЛІППС таким методом можна створювати на поверхні, яка не є плоскою.

20 Анізотропні поверхні для орієнтації рідких кристалів

Одним з можливих використань структурування поверхонь матеріалів є використання анізотропії такої поверхні для орієнтування РК. Завдяки далекодії орієнтаційної взаємодії і відносно вільного руху анізотропних молекул РК у мезофазі можливе утворення доменів з однією орієнтацією в об'ємі РК. Якщо створити сприятливі умови лише для одного обраного напрямку орієнтації, то можливе створення гомогенної орієнтації РК у об'ємі, яку спостерігають у макроскопічному масштабі. Орієнтування РК є важливим явищем і головним чинником використання РК як рідини з анізотропними оптичними властивостями у виробництві РКД та інших пристроїв. Тому з точки зору практичного застосування методи орієнтації РК, вивчення та характеризація орієнтуючих Орієнтації поверхонь € надзвичайно важливими. РК можна досягти різноманітними методами [228–232]. Але на даний момент часу добре вивчені та найчастіше використовуються для створення орієнтації шарів РК переважно два методи. Перший метод, який широко використовується в промисловості, - це метод механічного натирання за допомогою різних матеріалів [228, 233-236] на різних поверхнях [228, 237]. Не дивлячись на те, що метод механічного натирання є традиційним у виробництві РКД, він має недоліки. До них можна віднести накопичення під час натирання статичних електричних зарядів та залишкового пилу [231]. Нещодавно було розроблено інший метод рівномірного орієнтування РК – метод фотоорієнтації [238–242]. У цьому методі використання фоточутливих матеріалів, нанесених на поверхню, яка орієнтує РК, або розчинених в об'ємі РК, призводить до зміни орієнтаційного порядку речовини під дією поляризованого світла. На відміну від методу механічної обробки орієнтуючої поверхні, метод фотоорієнтації РК є безконтактним, що позбавляє його недоліків, притаманних методу механічної обробки. Проте, основними недоліками для матеріалів, які використовуються для фотоорієнтації РК, є їх фотодеградація та старіння. Окрім того, для створення однорідної орієнтації РК на відносно великих площах необхідні досить довгі експозиції та приготування масок. Як зауважено у [231], застосування фотоорієнтування надає можливість ефективно керувати цілим рядом орієнтаційних параметрів, а саме: легкою віссю орієнтації, кутом нахилу та енергією зчеплення. Залежно від хімічних властивостей матеріалів, на поверхні яких здійснюється фотоорієнтація, величина енергії зчеплення змінюється у досить широкому діапазоні (10⁻⁸ – 10⁻⁴ Дж/см²) [229, 231, 243].

Для обох методів ефект орієнтації РК можна підсилити. Перед обробкою поверхні натиранням або опроміненням поляризованим світлом робочу поверхню можна покрити, наприклад, плівкою неорганічного матеріалу, полімером за

допомогою методу Ленгмюра-Блоджет, занурення або швидкого обертання (spincoating) з подальшою полімеризацією матеріалу. Окрім того, потрібно також згадати про можливість використання обробки поверхні плазмовим струменем (пучком) [244, 245]. Період орієнтуючих структур на поверхні може змінюватися в межах від 100 до 300 нм, тоді як їх амплітуда (глибина) – від 80 до 150 нм [233, 234, 246, 247]. Однорідна орієнтація РК комірок спостерігалася завдяки, з одного боку, наявності анізотропних властивостей орієнтуючих поверхонь та, з іншого боку, далекодії молекул РК у мезофазі. Крім того, у роботі [248] для отримання однорідної орієнтації РК використовувалася поверхня з наноканавками з періодом приблизно в діапазоні 235-250 нм, що були утворені методом електроннопроменевої літографії. У роботі [249] для орієнтування було використано метод нанонатирання. Проте ці два методи мають недоліки, а саме: малу площу обробки поверхні з необхідними властивостями орієнтації, а також відносно малу швидкість її створення [248]. У роботах [250] та [251] для створення канавок для орієнтації РК на поверхні полімеру застосовувалися методи, відповідно, імпринтлітографії (англ. imprint lithography) та фотолітографії. Проте в цих методах необхідні маски, що суттєво ускладнює процес.

Слід згадати роботу [252], в якій пропонується метод створення орієнтуючої поверхні з досить високою швидкістю. Суть цього методу полягає у тому, що полімерну плівку розколюють вздовж її поверхні. При відповідних умовах тріщина, що утворюється при цьому розколі, розповсюджується у вигляді хвилі. Автори цієї роботи вважають, що в цьому процесі має місце самоорганізація, яка призводить до створення нано- та мікрорельєфів з орієнтаційними властивостями.

Нами вперше запропоновано можливість створення орієнтуючої поверхні за допомогою використання ультракоротких лазерних імпульсів [253], які раніше використовувалися для обробки різних матеріалів (підрозділи 4.1-4.5).

У даній роботі нами запропоновано новий метод орієнтування РК, який складається з двох етапів. На першому етапі металева плівка (у нашому випадку плівка титану, нанесена на скло) оброблялася фемтосекундним лазерним випромінюванням, внаслідок чого створювалися ЛІППС з певними параметрами

(глибина, період слідування, напрям орієнтування "рипів"). На другому етапі на структуровану поверхню наносився шар полімеру без подальшої його обробки – такої як, наприклад, натирання або опромінення поляризованим світлом.

Проведено розрахунки енергії зчеплення як для випадку ЛІППС, покритих полімером, так і для випадку ЛІППС без полімеру. При розрахунках було використано дані з виміру твіст-кута РК твіст-комірки [254, 255]. Було знайдено залежність розрахованої АЕЗ від швидкості сканування лазерним пучком (при створенні ЛІППС) і від щільності енергії імпульсу на поверхні (*англ.* fluence).

21 Опис експерименту

Для вимірів твіст-кута і розрахунку AE3 було використано комбіновану рідкокристалічну комірку з тестової та референтної пластинок [254–256]. З цією метою використовувались тестові пластинки двох типів. До першого типу ми віднесемо пластинку, поверхню якої було покрито титановою плівкою товщиною 300 нм, з нанесеним на неї ЛІППС. ЛІППС створювалася фемтосекундним лазерним випромінюванням з такими параметрами: потужність 350 мВт, частота слідування імпульсів 1 МГц та енергія імпульсу 350 нДж. Напрямок ЛІППС мав нахил під кутом 8 градусів до однієї зі сторін пластинки. До другого типу ми віднесемо пластинки першого типу, додатково покриті 1% розчином ODAPI, «Каптон») у оксидіанілінполіаміду (ОДАПІ, комерційна назва диметилформаміді (ДМФ) (синтезовано проф. Герусом, Україна) методом занурення на приладі Ленгмюра-Блоджет виробництва "R&K" (Вісбаден, Німеччина). Пластинка занурювалась у відповідний розчин, після чого з постійною швидкістю 5 мм/хв витягувалася з нього вздовж напрямку ЛІППС. Референтну пластинку було покрито поліамідом PI2555 ("HD MicroSystems", США) та оброблено за допомогою методу натирання при заданому числі натирань у вибраному напрямку (N = 10 - 15) з заданим тиском на поверхню (2100 H/м²). Оброблена таким чином поверхня має досить велику AE3 $W = (4 \pm 1) \times 10^{-4} \text{ Дж/м}^2$ [257, 258]. Натирання здійснювалося під кутом 45° до однієї зі сторін до краю пластинки. Товщина шару між тестовою та референтною пластинками встановлювалась 20-25 мкм, задавалася за допомогою спейсера Mylar та вимірювалась інтерференційним методом з використанням спектра пропускання порожньої рідкокристалічної комірки. Рідкокристалічні комірки заповнювалися нематичним РК Е7 (вироблений у "Licrystal Merck", Німеччина) зі сталою пружного кручення $K_{22} = 6,8$ пН [259] при температурі *T*=61°C, що вище від температури ізотропної фази (T_{ISO} =58°C), щоб запобігти орієнтації молекул РК капілярним потоком, після чого він повільно охолоджувався (~ 0,1° C/хв).



Рис. 4.9. Експериментальна установка для виміру твіст-кута. 1 – гелій-неоновий лазер; 2 – поляризатор; 3 – референтна пластинка; 4 – РК; 5 – НСШТ; 6 – тестова пластинка; 7 – аналізатор; 8 – фотодетектор.



Рис. 4.10. Принципова схема рідкокристалічної комірки.

Для виміру твіст-кута ф використовувалася схема, зображена на Рис. 4.9 та описана у [256]. З цією метою було використано гелій неоновий лазер LGN-207а (Львів, Україна) та кремнієвий фотодетектор FD-18K (Київ, Україна) зі спектральним діапазоном 470–1100 нм. Лазер мав такі параметри: довжина хвилі

632,8 нм, потужність 1,5 мВт, поляризація – лінійна. Покази фотодетектора знімалися за допомогою осцилографа Hewlett Packard 54602В (США) зі смугою пропускання 150 МГц.

На Рис. 4.9 пряма стрілка позначає промінь лазера, а кільцева – обертання вектора поляризації внаслідок проходження лазерного випромінювання через рідкокристалічну комірку.

22 Основні результати та їх обговорення

Рис. 4.11 показує СЕМ-зображення ЛІППС з високим ступенем анізотропії.



Рис. 4.11. СЕМ-зображення НСШТ, який не покритий шаром полімеру.

Залежність глибини наноканавок від густини енергії імпульсу, зображена на Рис. 4 .12, має аналогію з результатами [247], де вивчався вплив експозиції на глибину канавок у методі фотоорієнтації. Показаний на Рис. 4 .13(а) поперечний переріз наноканавок наноструктурованого шару титану (НСШТ) отримано методом атомної силової спектроскопії (АСМ). Дослідження АСМ зразка, отриманого при оптимальних значеннях щільності енергії імпульсу на поверхні J = 0,55 Дж/см² і швидкості сканування u = 1500 мм/с, показує, що формується ЛІПСС з усередненими періодом $\Lambda = 0,92$ мкм та глибиною A = 225 нм. У порівнянні з іншими, традиційними, методами [233, 234, 246, 247], які використовуються для орієнтації РК, можна зробити висновок, що у нашому випадку однорідна орієнтація нематичного РК буде спостерігатися при більш низьких АЕЗ.


Рис. 4.12. Залежність середньої глибини наноканавок *A* від густини енергії імпульсу *J* на поверхні ЛІППС без нанесення шару полімеру.



Рис. 4.13. Поперечний переріз а) наноканавок ЛІППС без покриття шаром полімеру, середня глибина 225 нм; б)наноканавок ЛІППС, покритих полімером ОДАПІ, середня глибина 175 нм. В обох випадках період структури дорівнює 0,92 мкм, щільність енергії імпульсу на поверхні – 0,582 Дж/см² і швидкість сканування 1500 мм/с.

Щоб оцінити порядок величини АЕЗ для НСШТ, ми використали теорію Беремана [233]. Згідно з цією теорією, АЕЗ залежить як від глибини *A*, так і періоду Л наноканавок. Ця залежність має такий вигляд:

$$W_{\mathcal{B}} = 2\pi^3 \times A^2 \times \frac{K_{22}}{A^3}.$$
 (4.1)

Згідно з цією формулою, для того, щоб збільшити AE3, необхідно або зменшити період, або збільшити глибину наноканавок. Якщо підставити значення глибини і періоду, отримані з ACM у нашій роботі, то побачимо, що величина W_B для НСШТ досягає ~ 2,7 × 10⁻⁵Дж/м³. Ця величина є порівнянною з AE3 для азополімерів [229, 243], фотозшитих матеріалів [229, 232, 260–263] і полівінілцинамату [262, 263].

У даній роботі для збільшення АЕЗ ми запропонували додатковий метод, який полягає у нанесенні плівки ОДАПІ на НСШТ. Як видно з Рис. 4 .13(б) середній період і середня глибина наноканавок приблизно дорівнюють відповідно 0,92 мкм та 175 нм. При покритті НСШТ плівкою полімеру середня глибина наноканавок змінюється. У цьому випадку згідно з вищезгаданою теорією Беремана було розраховано величину АЕЗ, яка зменшилася до 1,7 × 10⁻⁵ Дж/м² завдяки незначній зміні середньої глибини наноканавок.

Для експериментального вимірювання зміни AE3 нами використовувався метод комбінованої рідкокристалічної твіст-комірки, описаний у роботах [254-256].

Комбінована рідкокристалічна твіст-комірка складається з тестової пластинки з НСШТ обох типів та референтної пластинки з натертим шаром полімеру PI2555. Вимірювання твіст кута φ дозволяє знайти величину AE3 (W_{φ}) орієнтуючого шару тестової пластики. Відповідно до [254, 255, 263], твіст-кут φ співвідноситься з AE3 таким чином:

$$W_{\varphi} = K_{22} \times \frac{2 \times \sin \varphi}{d \times \sin 2(\varphi_0 - \varphi)}$$
(4.2)

де d – товщина рідкокристалічної комірки, $\varphi_0 = 36^\circ$ – кут між вільними осями референтної та тестової пластинок, φ – виміряний твіст-кут. Нами досліджено залежності твіст-кута від швидкості сканування лазерним променем (U = 500 – 3000 мм/с) та густини енергії імпульсу на поверхні (J = 0,236 - 0,59 Дж/см²). Ці залежності, виміряні для обох типів тестових пластинок, наведено на Рис. 4 .14(a, б). Як видно з цих рисунків, твіст-кут рідкокристалічної комірки має максимальне значення при обох типах тестових пластинок. АЕЗ досягає свого максимального значення, коли швидкість сканування і щільність енергії імпульсу на поверхні мають значення в межах відповідно 1300 – 2000 мм/с і 0,393 – 0,582 Дж/см².



Рис. 4.14. Залежності твіст кута рідкокристалічної комірки а)від швидкості сканування при постійній густині енергії імпульсу на поверхні 0,55 Дж/см² і б) від густини енергії імпульсу на поверхні при постійній швидкості сканування 1500 мм/с. Рідкокристалічна комірка містить тестову пластинку з непокритим полімером НСШТ (суцільні квадрати і ромби) і НСШТ, який покритий плівкою ОДАПІ (суцільні круги і трикутники).

Залежність розрахованої АЕЗ орієнтуючої плівки титану від швидкості сканування U зображено на Рис. 4 .15 (трикутники). Видно, що для НСШТ без покриття його шаром ОДАПІ енергія зчеплення досягає величини ~ 4,6 × 10⁻⁶ Дж/ M^2 , яка нижча, ніж величина, отримана за допомогою теорії Беремана [233]. Але, як було зазначено вище, це добре узгоджується з АЕЗ у випадку фотоорієнтації. Очевидно, що різницю між величинами АЕЗ, отриманими експериментально при використанні твіст-комірки, та АЕЗ, розрахованими за формулою Беремана (рівняння 4.1) можна пояснити тим фактом, що теорія не бере до уваги взаємодію молекул РК і речовини орієнтуючої поверхні. Подібний висновок можна зробити і для випадку фотоорієнтуючих поверхонь [264, 265].

У випадку НСШТ покритого шаром ОДАПІ залежність АЕЗ від швидкості сканування зображено на Рис. 4 .15 суцільними кругами. Видно, що покриття

НСШТ шаром полімеру призводить до різкого зростання величини AE3 (~ $1 \times 10^{-4} \text{ Дж/м}^2$).



Рис. 4.15. Залежність розрахованої за формулою (2) АЕЗ орієнтуючої поверхні від швидкості сканування поверхні титану під час створення ЛІППС. Рідкокристалічна комірка складається з тестової пластинки, що не покрита шаром полімеру (позначено трикутниками), та пластинки з ЛІППС, яка покритої плівкою ОДАПІ (позначено кругами).



Рис. 4.16. Залежність розрахованої за формулою (4.2) АЕЗ від густини енергії імпульсу на поверхні при постійній швидкості сканування: а) 500 мм/с; б) 1500 мм/с; в) 2600 мм/с. Рідкокристалічна комірка складається з тестової пластинки з чистим НСШТ (позначено трикутниками), та НСШТ, який покритий плівкою ОДАПІ (позначено кругами).

Очевидно, що AE3 має як мінімум дві складові. Перша – AE3, яка залежить від геометричних параметрів орієнтуючої поверхні (у нашому випадку це глибина наноканавок і період ЛІППС), друга – AE3, яка залежить від хімічних і фізичних властивостей поверхні полімера та його взаємодії з молекулами РК. Крім того, на Рис. 4 .16(а, б, в) наведені залежності АЕЗ від щільності енергії імпульсу на поверхні при різних швидкостях сканування. Видно, що для всіх трьох випадків існує оптимальна величина густини енергії імпульсу, при якій АЕЗ досягає екстремуму. Як видно з рис. 4.15(б) АЕЗ при обробці поверхні титану скануванням зі швідкістю 1500 мм/с і щільністю енергії імпульсу в інтервалі 0,472–0,55 Дж/см² з подальшим покриттям НСШТ полімером ОДАПІ досягає максимуму та має величину ~ 1×10^{-4} Дж/м². З результатів, показаних на рис. 4.13(а, б, в) можна також зробити висновок, що, змінюючи швидкість сканування та щільність енергії імпульсу можна змінювати величину АЕЗ у досить широкому діапазоні значень ~ $10^{-6} - 10^{-4}$ Дж/м².

На основі вищесказаного ми можемо також запропонувати метод збільшення AE3 на HCШТ. Для цього є два шляхи: перший – зменшення періоду ЛІППС, другий – зміна полімеру на інший, з більшою AE3, та зміна його товщини (концентрації розчину з якого він наносився на поверхню пластинки). Наприклад, замість ОДАПІ, який після певного числа натирань має величину ~ 1×10^{-4} Дж/м² [256], можна використати PI2555, який має AE3 ~ (4 ± 1) × 10⁻⁴ Дж/м² [257, 258], або полімери, які використовуються для фотоорієнтації PK і дозволяють змінювати AE3 у широкому діапазоні за допомогою зміни параметрів світла [231, 232, 238, 243].

23 Висновки до розділу

Вперше запропоновано ще один можливий метод для створення орієнтації нематичних РК на поверхні матеріалів. З'ясовано, що ЛІППС здатні орієнтувати нематичні РК, нанесені на поверхню з ЛІППС. Продемонстровано можливість збільшення АЕЗ поверхні НСШТ шляхом нанесення на нього плівки полімеру. Показано, що НСШТ має відносно малу АЕЗ, тоді як нанесення на НСШТ плівки полімеру призводить до сильного зростання АЕЗ. Виявлено, що величину АЕЗ можна змінювати в досить широкому діапазоні за допомогою зміни як мінімум двох параметрів (швидкість сканування та щільність енергії імпульсу на поверхні) під час обробки орієнтуючої поверхні.

У даному розділі було отримано та досліджено наноструктури на поверхні металів, зокрема титану. Наноструктури на поверхні металевих плівок або суцільного середовища індукувалися за допомогою фемтосекундних лазерів з довжиною 800 нм і 1,05 мкм. Виміри раманівського спектру отриманих структур показали, що хімічний склад поверхні під дією лазерних імпульсів змінювався. На поверхні утворювалися сполуки TiO₂ і TiN.

Показано можливість створення таких структур у простий, швидкий та дешевий спосіб. Продемонстровано періодичні наноструктури високої якості на квадратній площі розміром 1 мм × 1 мм. Процес утворення стійкий до дефектів поверхні. Такі структури можна отримувати на інших металах, напівпровідниках та діелектриках.

РОЗДІЛ 5.

ДИНАМІЧНЕ ПЕРІОДИЧНЕ СТРУКТУРУВАННЯ ПОЛЯ ФЕМТОСЕКУНДНИХ ЛАЗЕРНИХ ІМПУЛЬСІВ У СЕРЕДОВИЩАХ З ПОДВІЙНИМ ПРОМЕНЕЗАЛОМЛЕННЯМ ТА ЙОГО ПРОЯВ У ПОЛЯРИЗАЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЯХ БІЛОГО СУПЕРКОНТИНУУМУ ТА КОНІЧНОЇ ЕМІСІЇ

Результати даного розділу опубліковано в «Українському фізичному журналі», **61** (10), 873 – 878 (2016).

24 Вступ

Філаментація світлових лазерних імпульсів сприяє перетворенню їхнього частотного та кутового спектрів, яке проявляється у виникненні відповідно "білого суперконтинууму" (СК) і генерації "конічної емісії" (КЕ) [266]. Структура філаментів, умови їх формування та властивості СК і КЕ раніше розглядалися переважно для ізотропних керрівських середовищ [266, 267, 191]. Дослідження фемтосекундних філаментів у середовищах з подвійним променезаломленням є малочисельними [268–274]. Проте, знання процесів утворення і досить властивостей філаментів при розповсюдженні надкоротких світлових імпульсів у таких середовищах, зокрема у сапфірі, є важливим, зважаючи на той факт, що цей матеріал використовується як активне середовище у сучасних лазерних системах. Подібні дослідження можуть надати інформацію про такі маловивчені явища, що супроводжують процес філаментації, як, наприклад, генерація КЕ. Ще одним останні новим ефектом, виявленим В роки, стало експериментальне спостереження явища періодичної філаментації у сапфірі та кристалічному кварці [275]. Фізичною спостережуваної періодичності причиною € пиклічна трансформація стану поляризації світлового імпульсу при його поширенні у середовищі з подвійним променезаломленням, яка зумовлена набігом різниці фаз звичайним і незвичайним променями. між Така періодичність процесу

філаментації проявляється також у таких явищах, властивих філаментації, як білий суперконтинуум і конічна емісія. У цьому розділі вивчалися незвичайні поляризаційні властивості СК і КЕ, що генеруються філаментами у кристалічних середовищах з подвійним променезаломленням – додатним у кварці ($n_o < n_e$) і від'ємним у сапфірі ($n_o > n_e$). Також запропоновано якісне пояснення цих властивостей.

25 Експериментальні результати та їх обговорення

Блок-схему установки, створеної для таких досліджень, наведено на рис. 5.1. Для утворення філаментів у полірованих монокристалічних зразках товщиною 5 мм (Al₂O₃ або SiO₂) використовувалися лазерні імпульси з горизонтальною поляризацією з довжиною хвилі 800 нм, тривалістю 150 фс та частотою слідування 1 кГц. Напівхвильова фазова пластинка λ/2 та призма Глана П1 створюють вертикально поляризований промінь регульованої потужності, який спрямовується через діафрагму 3 діаметром 3,0 мм. Орієнтація лінійної поляризації променя змінювалася за допомогою фазової пластинки λ/2 або перетворювалася з лінійної у циркулярну пластинкою $\lambda/4$. Для збудження філамента промінь фокусувався всередину зразка З за допомогою лінзи Л з фокусною відстанню 8 см. Кристалографічну вісь с спрямовано горизонтально компланарно до вхідної площини зразка З, як показано на рис. 5.1. Для зондування СК і КЕ під різними кутами в відносно осі розповсюдження вхідного променя використовувалось гнучке оптичне волокно діаметром 1 мм. З оптичного волокна сигнал спрямовувався на вхідну щілину спектрографа SP-2500і з матричним кремнієвим детектором. Друга призма Глана П2 використовувалася для аналізу поляризації СК та КЕ.



Рис. 5.1. Схема експериментальної установки для вивчення поляризаційних властивостей СК та КЕ

На рис. 5.2 наведено СК та КЕ на відстані 20 см від вихідної грані зразка сапфіру. Лазерний промінь є циркулярно поляризованим, енергія імпульсу становить 1,5 мкДж. Точка старту філамента знаходиться на відстані 2,5 мм від вхідної грані зразка. Як видно, світло білого СК переважно має звичайну *о*-поляризацію 5.2 (б), тоді як видима КЕ а також слабка червона компонента СК мають незвичайну *е*-поляризацію (рис. 5.2 (в)).



Рис. 5.2. СК та КЕ в кристалі сапфіру у дальньому полі. а) без поляризатора П2; б) поляризатор П2 встановлено на пропускання вертикальної *о*-поляризації; в) поляризатор П2 встановлено на пропускання горизонтальної *е*-поляризації.

Результати аналізу поляризації СК і КЕ у сапфірі та кварці залежно від поляризації променя збудження наведено на рис. 5.3.

Якщо промінь збудження має *о*- або *е*-поляризацію, то і у сапфірі, і у кристалічному кварці СК і КЕ мають таку ж поляризацію, як і збудження, аналогічно до випадку ізотропних середовищ [276–279]. Це цілком очевидно,

оскільки у даному разі поляризація лазерного імпульсу під час розповсюдження залишається незмінною. Але якщо промінь збудження має циркулярну поляризацію або його площина поляризації спрямована під кутом 45° до кристалографічної осі зразка, то поляризації СК та КЕ відрізняються. Насправді ці дві поляризації променя збудження еквівалентні, тому що і у випадку циркулярної поляризації, і у випадку нахилу площини поляризації у 45°, поляризація імпульсу збудження зазнає однакового циклу еволюції всередині середовища з подвійним променезаломленням, як вказано на вкладці до рис. 5.1. Такий цикл повторюється з періодом 101 мкм у сапфірі і 90 мкм у кварці, як тільки набіг фази між звичайним і незвичайним променями набуває значення $2\pi n$, де n – ціле число [274]. Тому далі ми будемо говорити тільки про кругову вхідну поляризацію. Звертає на себе увагу той факт, що поляризація КЕ(СК) у кристалі кварцу з додатним променезаломленням ортогональна до СК(КЕ) у сапфірі, в якому подвійне променезаломлення є від'ємним.



Рис. 5.3. Стан поляризації КЕ та СК у сапфірі та кристалічному кварці залежно від поляризації вхідного променя.

Окрім видимої ділянки спектру, ми проаналізували поляризацію інфрачервоної (ІЧ) компоненти СК у сапфірі (рис. 5.4). Чорною лінією позначено

IЧ спектр СК для *е*-поляризації збудження, а сірою – для *о*-поляризації. З довгохвильового боку спектральний діапазон вимірювань обмежений чутливістю кремнієвого детектора, а з короткохвильового – засвіткою смуги збуджувального випромінювання. Як можна бачити з рис. 5.4, IЧ компонента СК переважно має *е*-поляризацію, тоді як його видима компонента *о*-поляризована.



Рис. 5.4 IЧ-спектр СК у сапфірі для звичайної та незвичайної поляризації. Промінь збудження є циркулярно поляризованим.

Наведені вище експериментальні дані можна пояснити зменшенням просторового перекриття звичайного і незвичайного променів під час їх розповсюдження у середовищі з подвійним променезаломленням. На рис. 5.5 наведено результати розрахунків, які показують розбіжність *о*- та *е*- імпульсів у сапфірі внаслідок різниці їх групових швидкостей. Відлік починається з точки збігу між цими імпульсами у часі та просторі, яка відповідає вхідній грані зразка. Тривалість і довжина хвилі імпульсів – відповідно 150 фс і 800 нм. Значення показника заломлення взято з [280].

Як видно з рис. 5.5, після проходження відстані у 3 мм у сапфірі імпульси звичайного і незвичайного променів розбігаються настільки, що періодична зміна

стану поляризації буде відбуватися переважно в центральній частині результуючого імпульсу, де *о*- і *е*-компоненти перекриваються.



Рис. 5.5. Сумарна інтенсивність гауссівських *о*- та *е*-імпульсів тривалістю 150 фс в системі координат, яка рухається з груповою швидкістю звичайного поляризованого імпульсу, для різних відстаней *l* від вхідної грані сапфірового зразка: l = 0 мм (1), l = 3,3 мм (2), l = 3,7 мм (3), та l = 5,6 мм (4). Для кожного *l* вказано розбіжність між *o*- та *е*-імпульсами в термінах часу та відстані.

Проте, оскільки у сапфірі $n_o > n_e$, передній фронт результуючого імпульсу має переважно *e*-поляризацію, а задній *o*-поляризований. Це пояснює поляризаційні властивості СК в умовах збудження циркулярно поляризованими імпульсами. Дійсно, як слідує з навіть із простого розгляду фазової самомодуляції, нелінійні зміни коефіцієнту заломлення на задньому фронті світлового імпульсу зумовлюють антистоксівське розширення його спектру, а на передньому – стоксівське [281]. Тому у кварці, де $n_o < n_e$, поляризація заднього фронту результуючого імпульсу визначається більш повільним *e*-імпульсом. Як наслідок, у кварці процес фазової самомодуляції на задньому фронті імпульсу дає

е-поляризований СК, тоді як у сапфірі – *о*-поляризований. На користь наведених міркувань свідчать і розрахунки [282], які показують, що за лінійно поляризованих імпульсів збудження інтенсивність СК є більшою, ніж за циркулярно поляризованих. Отже, саме лінійно поляризована компонента заднього фронту імпульсу визначає поляризацію СК. Щодо СК в ІЧ ділянці спектру, який генерується переднім фронтом імпульсу, то у сапфірі він має переважно е-поляризовану компоненту. Зазначимо, що у випадку часового розділення фемтосекундного лазерного імпульсу в процесі філаментації [266] поляризація переднього і заднього фронтів сумарного імпульсу, а отже і поляризація СК, залишається такою ж, як і у випадку нерозділеного імпульсу.

Більш складним є питання про поляризацію КЕ. Вважається, що в ізотропному середовищі поляризації променів збудження, СК та КЕ однакові [276–279]. Взаємозв'язок між СК, КЕ та динамікою філаментації в ізотропних середовищах пояснюється по-різному. У [26] КЕ пов'язували з черенковським випромінюванням у плазмовому каналі філамента, оточеному керрівською оболонкою, а в [27] - з плазмовим дефокусуванням СК у хвостовій частині модуляційної підсилення імпульсу. Крім цього, запропоновано модель нестабільності плоских монохроматичних нелінійного та МОД рівняння Шредингера в координатах кута та довжини хвилі (θ - λ) як механізм генерації КЕ у світлових філаментах [283, 30]. У цій моделі енергія з основної смуги імпульсів збудження переходила у стоксові та антистоксові бічні смуги завдяки чотирихвильовій взаємодії.

Нещодавні числові моделювання просторово-часової трансформації фемтосекундних лазерних імпульсів на основі нелінійного рівняння Шредингера [284, 285] добре прогнозують появу нових спектральних компонент випромінювання у філаменті. Проте прості фізичні інтерпретації все ще залишаються суперечливими.



Рис. 5.6. Кут Θ (у повітрі) КЕ залежно від довжини хвилі λ КЕ у максимумі спектру для *е*-поляризації у сапфірі.

Оскільки поляризації КЕ та ІЧ СК у сапфірі однакові, було б логічно припустити, що генерація КЕ здійснюється на передній частині світлового імпульсу. На нашу думку, процес ЧХЗ, в якому беруть участь ІЧ СК та лазерне випромінювання на центральній частоті 800 нм, також може давати внесок у механізм генерації КЕ. ЧХЗ може відбуватися у високоінтенсивному ядрі філамента на передньому фронті імпульсу за такою схемою:

$$2 \cdot \mathbf{h} \cdot \omega_{0} = \mathbf{h} \cdot \omega_{\text{IYCK}} + \mathbf{h} \cdot \omega_{\text{KE}}$$

$$2 \cdot k_{0} = k_{\text{IYCK}} + k_{\text{KE}} \cdot \cos(\theta)$$
(5.1)

Тут індекс 0 відноситься до лазерного випромінювання; θ – кут КЕ до осі Х. Перше рівняння описує збереження енергії, а друге є рівнянням поздовжнього фазового синхронізму, яке властиве для нелінійних явищ у вузькому каналі філамента. Збереження лише поздовжньої компоненти хвильового вектора зумовлене тим, що поперечний розмір ділянки високої інтенсивності в ядрі філамента, в якій саме і відбувається нелінійна взаємодія, становить лише декілька довжин хвиль. Внаслідок цього вимоги до поперечного фазового синхронізму ослаблюються. Відзначимо, що на відміну від ЧХЗ, в якому беруть участь стоксове, антистоксове випромінювання і випромінювання збудження у [30], у наведеній схемі ЧХЗ розглядається збудження, КЕ та ІЧ СК. Результат обчислень системи рівнянь відображено суцільною лінією на рис. 5.6. Лазерне випромінювання та ІЧ СК спрямовані вздовж осі Х, а генерація КЕ відбувається під кутом θ . Кут θ скоректовано для повітря з урахуванням заломлення на вихідній грані зразка. Підгінні параметри у розрахунках не використовувалися.

На рис. 5.6 наведено експериментальний *θ*-*λ* спектр КЕ, збудженої у сапфірі циркулярно поляризованим лазерним променем з енергією імпульсу 1,5 мкДж, і результати розрахунків за формулами (5.1). Схему вимірів наведено на вставці.

Звернемо увагу на дуже гарний збіг експериментальних даних та розрахунків з боку коротких довжин хвиль у діапазоні 0,53–0,65 мкм, і порівняно великі відхилення з довгохвильового боку. Це може означати, що запропонований механізм є актуальним саме для короткохвильового краю КЕ. Як випливає з рівняння збереження енергії системи (5.1), короткохвильова межа КЕ, яка спостерігається на довжині хвилі 530 нм, добре узгоджується з довгохвильовою межею 1600 нм ІЧ СК у сапфірі [270]. Зазначимо, що хоча числові моделі [284, 285] адекватно описують θ - λ спектр у широкому діапазоні довжин хвиль, прозора картина нелінійної взаємодії при цьому втрачається. Наша інтерпретація спрямована на відокремлення основних нелінійних процесів, відповідальних саме за формування короткохвильового краю КЕ у випадку двозаломлюючого середовища, з-поміж низки взаємопов'язаних нелінійних взаємодій в ядрі філамента, які зумовлюють просторово-часову і спектральну трансформацію фемтосекундного лазерного імпульсу в режимі філаментації.

26 Висновки до розділу

Нами вперше спостережено поляризаційні особливості у СК і КЕ у середовищах з подвійним променезаломленням для випадків і $(n_0 < n_e)$ і $(n_o > n_e)$ та

запропоновано їх фізичну інтерпретацію. Ми вважаємо, що запропонований механізм формування короткохвильового заднього фронту імпульсів КЕ у кристалах з подвійним променезаломленням надає прозору фізичну інтерпретацію тільки для певної складової частини більш складного процесу генерації КЕ. Для з'ясування, чи є це коректно для випадку ізотропного середовища, потрібні подальші дослідження.

ВИСНОВКИ

1) Побудовано оптоволоконний фемтосекундний лазер на ітербії з багатоступеневим підсилювачем. Кожну ступінь підсилювача спроектовано так, щоб зміни у формі імпульсу, генерованого в осциляторі, були мінімальними. Це досягалось шляхом балансу між звуженням підсилення і самомодуляцією фази. Отримано імпульси з енергією 1 мкДж, тривалістю 100 фс, з частотою слідування 1 МГц.

2) Виявлено поляризаційні особливості білого СК та КЕ фемтосекундних лазерних філаментів у кристалах кварцу та сапфіру, зумовлені їх додатним та від'ємним подвійним променезаломленням. СК і КЕ набувають взаємно ортогональних напрямків поляризації внаслідок розбіжності групових швидкостей звичайного і незвичайного променів. Запропоновано фізичний механізм генерації конічної емісії, який пояснює особливості її поляризації.

3) Досліджено стадії утворення лазерно індукованих періодичних поверхневих структур (ЛІППС) навколо дефекту поверхні титану в залежності від кількості імпульсів. Встановлено диполеподібний характер зародження ЛІППС. Методом раманівської спектроскопії встановлено, що в процесі росту наноструктури внаслідок взаємодії металевого титану з повітрям утворюються діелектричні сполуки TiO₂ i TiN.

4) В результаті вивчення динаміки лазерної абляції халькогалогенідного скла 65GeS₂·25Ga₂S₃·10CsCl імпульсами фемтосекундного лазера визначено основні часові стадії цього процесу. Встановлено, що дія сил поверхневого натягу і тиску надзвукової вибухової хвилі на залишковий рідкий шар формує кратери з оптично гладкою поверхнею, які мають властивості увігнутих мікролінз. Енергія фемтосекундного лазерного імпульсу поглинається у поверхневому шарі халькогалогенідного скла внаслідок двофотонного поглинання, а залишкова частина імпульсу поширюється в об'ємі матеріалу в філаментному або мультифіламентному режимі, не призводячи на своєму шляху до незворотних структурних змін.

5) Продемонстровано швидкий та гнучкий процес виробництва дифракційно обмежених масивів мікролінз та мікродзеркал у халькогалогенідних стеклах. Масив мікролінз формувався методом сканування поверхні зразка сфокусованим лазерним променем. Напилення плівки золота завтовшки 20 нм на поверхню з мікролінзами створює масив мікродзеркал. Керування лазерними імпульсами за допомогою комп'ютерної програми надає можливість створювати масиви мікрооб'єктів довільної геометрії. На базі цієї методики можливе створення технології виробництва мікролінз та мікродзеркал, продуктивність якої обмежена лише частотою слідування фемтосекундних лазерних імпульсів.

6) Запропоновано новий метод створення орієнтації нематичних РК на поверхні матеріалів. З'ясовано, що ЛІППС здатні орієнтувати нематичні РК, нанесені на поверхню з ЛІППС. Продемонстровано можливість збільшення АЕЗ поверхні наноструктурованого шару титану шляхом нанесення на нього плівки полімеру. Показано, що наноструктурований шар титану має відносно малу АЕЗ, тоді як нанесення на наноструктурований шар титану плівки полімеру призводить до сильного зростання АЕЗ. Показано, що величину АЕЗ можна змінювати в широкому діапазоні за допомогою зміни щонайменше двох параметрів (швидкості сканування та густини енергії імпульсу на поверхні) під час обробки орієнтуючої поверхні.

Список використаних джерел

- W. Liu, S. Chin, O. Kosareva, I. Golubtsov, and V. Kandidov, "Multiple refocusing of a femtosecond laser pulse in a dispersive liquid (methanol)," *Opt. Commun.*, vol. 225, no. 1–3, pp. 193–209, Sep. 2003.
- [2] Z. Wu, H. Jiang, L. Luo, H. Guo, H. Yang, and Q. Gong, "Multiple foci and a long filament observed with focused femtosecond pulse propagation in fused silica," *Opt. Lett.*, vol. 27, no. 6, p. 448, Mar. 2002.
- [3] E. Gaizauskas, E. Vanagas, V. Jarutis, S. Juodkazis, V. Mizeikis, and H. Misawa,
 "Discrete damage traces from filamentation of Gauss-Bessel pulses," *Opt. Lett.*,
 vol. 31, no. 1, p. 80, Jan. 2006.
- [4] K. Dota, A. Pathak, J. A. Dharmadhikari, D. Mathur, and A. K. Dharmadhikari,
 "Femtosecond laser filamentation in condensed media with Bessel beams," *Phys. Rev. A*, vol. 86, no. 2, p. 023808, Aug. 2012.
- [5] I. Blonskyi *et al.*, "Periodic femtosecond filamentation in birefringent media," *Appl. Phys. B*, vol. 120, no. 4, pp. 705–710, Sep. 2015.
- [6] J. H. Marburger, "Self-focusing: Theory," *Prog. Quantum Electron.*, vol. 4, pp. 35–110, Apr. 1975.
- [7] R. Y. Chiao, E. Garmire, and C. H. Townes, "Self-Trapping of Optical Beams," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 13, no. 15, pp. 479–482, Oct. 1964.
- [8] G. Fibich and A. L. Gaeta, "Critical power for self-focusing in bulk media and in hollow waveguides," *Opt. Lett.*, vol. 25, no. 5, p. 335, Mar. 2000.
- [9] E. L. Dawes and J. H. Marburger, "Computer Studies in Self-Focusing," *Phys. Rev.*, vol. 179, no. 3, pp. 862–868, Mar. 1969.
- [10] G. Fibich, "Adiabatic law for self-focusing of optical beams," *Opt. Lett.*, vol. 21, no. 21, p. 1735, Nov. 1996.
- [11] F. DeMartini, C. H. Townes, T. K. Gustafson, and P. L. Kelley, "Self-Steepening of Light Pulses," *Phys. Rev.*, vol. 164, no. 2, pp. 312–323, Dec. 1967.
- [12] J. E. Rothenberg, "Space-time focusing: breakdown of the slowly varying envelope approximation in the self-focusing of femtosecond pulses," *Opt. Lett.*,

vol. 17, no. 19, p. 1340, Oct. 1992.

- [13] G. Fibich and G. C. Papanicolaou, "Self-focusing in the presence of small time dispersion and nonparaxiality.," *Opt. Lett.*, vol. 22, no. 18, pp. 1379–81, Sep. 1997.
- [14] J. K. Ranka and A. L. Gaeta, "Breakdown of the slowly varying envelope approximation in the self-focusing of ultrashort pulses.," *Opt. Lett.*, vol. 23, no. 7, pp. 534–6, Apr. 1998.
- [15] M. D. Feit and J. A. Fleck, "Effect of refraction on spot size dependence of laser induced breakdown," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 24, no. 4, pp. 169–172, Feb. 1974.
- [16] F. Courvoisier *et al.*, "Ultraintense light filaments transmitted through clouds," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, no. 2, pp. 213–215, Jul. 2003.
- [17] M. Kolesik and J. V. Moloney, "Self-healing femtosecond light filaments," *Opt. Lett.*, vol. 29, no. 6, p. 590, Mar. 2004.
- [18] A. Dubietis, E. Kučinskas, G. Tamošauskas, E. Gaižauskas, M. A. Porras, and P. Di Trapani, "Self-reconstruction of light filaments," *Opt. Lett.*, vol. 29, no. 24, p. 2893, Dec. 2004.
- [19] G. Méchain *et al.*, "Range of plasma filaments created in air by a multi-terawatt femtosecond laser," *Opt. Commun.*, vol. 247, no. 1–3, pp. 171–180, Mar. 2005.
- [20] J. Kasparian *et al.*, "Infrared extension of the supercontinuum generated by femtosecond terawatt laser pulses propagating in the atmosphere," *Opt. Lett.*, vol. 25, no. 18, p. 1397, Sep. 2000.
- [21] and S. L. C. S. Petit, A. Talebpour, A. Proulx, "Some Consequences during the Propagation of an Intense Femtosecond Laser Pulse in Transparent Optical Media: a Strongly Deformed White-Light Laser," *Laser Phys.*, vol. 10, no. 1, pp. 93–100, 2000.
- [22] A. Braun, G. Korn, X. Liu, D. Du, J. Squier, and G. Mourou, "Self-channeling of high-peak-power femtosecond laser pulses in air.," *Opt. Lett.*, vol. 20, no. 1, pp. 73–5, Jan. 1995.
- [23] J. Kasparian, R. Sauerbrey, and S. L. Chin, "The critical laser intensity of selfguided light filaments in air," *Appl. Phys. B*, vol. 71, no. 6, pp. 877–879, Dec.

2000.

- [24] A. Becker, N. Aközbek, K. Vijayalakshmi, E. Oral, C. M. Bowden, and S. L. Chin, "Intensity clamping and re-focusing of intense femtosecond laser pulses in nitrogen molecular gas," *Appl. Phys. B*, vol. 73, no. 3, pp. 287–290, Sep. 2001.
- [25] I. Golub, "Optical characteristics of supercontinuum generation," *Opt. Lett.*, vol. 15, no. 6, p. 305, Mar. 1990.
- [26] E. T. J. Nibbering *et al.*, "Conical emission from self-guided femtosecond pulses in air," *Opt. Lett.*, vol. 21, no. 1, p. 62, Jan. 1996.
- [27] O. G. Kosareva, V. P. Kandidov, A. Brodeur, C. Y. Chien, and S. L. Chin, "Conical emission from laser-plasma interactions in the filamentation of powerful ultrashort laser pulses in air," *Opt. Lett.*, vol. 22, no. 17, p. 1332, Sep. 1997.
- [28] O. G. Kosareva, V. P. Kandidov, A. Brodeur, and S. L. Chin, "From Filamentation in Condensed Media to Filamentation in Gases," *J. Nonlinear Opt. Phys. Mater.*, vol. 06, no. 04, pp. 485–494, Dec. 1997.
- [29] Q. Xing, K. M. Yoo, and R. R. Alfano, "Conical emission by four-photon parametric generation by using femtosecond laser pulses," *Appl. Opt.*, vol. 32, no. 12, p. 2087, Apr. 1993.
- [30] G. G. Luther, E. M. Wright, A. C. Newell, and J. V. Moloney, "Short-pulse conical emission and spectral broadening in normally dispersive media," *Opt. Lett.*, vol. 19, no. 11, p. 789, Jun. 1994.
- [31] P. Di Trapani *et al.*, "Spontaneously Generated X-Shaped Light Bullets," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 91, no. 9, p. 093904, Aug. 2003.
- [32] T. Brabec and F. Krausz, "Intense few-cycle laser fields: Frontiers of nonlinear optics," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 72, no. 2, pp. 545–591, Apr. 2000.
- [33] B. Prade *et al.*, "Spatial mode cleaning by femtosecond filamentation in air," *Opt. Lett.*, vol. 31, no. 17, p. 2601, Sep. 2006.
- [34] S. L. Chin, F. Théberge, and W. Liu, "Filamentation nonlinear optics," *Appl. Phys. B*, vol. 86, no. 3, pp. 477–483, Feb. 2007.
- [35] S. Tzortzakis, G. Méchain, G. Patalano, M. Franco, B. Prade, and A. Mysyrowicz, "Concatenation of plasma filaments created in air by femtosecond infrared laser

pulses," Appl. Phys. B, vol. 76, no. 5, pp. 609-612, May 2003.

- [36] Vidal and Johnston, "Electromagnetic Beam Breakup: Multiple Filaments, Single Beam Equilibria, and Radiation.," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, no. 7, pp. 1282–1285, Aug. 1996.
- [37] G. Fibich *et al.*, "Self-focusing Distance of Very High Power Laser Pulses," *Opt. Express*, vol. 13, no. 15, p. 5897, 2005.
- [38] M. Mlejnek, M. Kolesik, J. V. Moloney, and E. M. Wright, "Optically Turbulent Femtosecond Light Guide in Air," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 83, no. 15, pp. 2938– 2941, Oct. 1999.
- [39] G. Méchain, A. Couairon, M. Franco, B. Prade, and A. Mysyrowicz, "Organizing Multiple Femtosecond Filaments in Air," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, no. 3, p. 035003, Jul. 2004.
- [40] G. Fibich, S. Eisenmann, B. Ilan, and A. Zigler, "Control of multiple filamentation in air," *Opt. Lett.*, vol. 29, no. 15, p. 1772, Aug. 2004.
- [41] H. Schroeder, J. Liu, and S. L. Chin, "From random to controlled small-scale filamentation in water," *Opt. Express*, vol. 12, no. 20, p. 4768, 2004.
- [42] P. Rairoux *et al.*, "Remote sensing of the atmosphere using ultrashort laser pulses," *Appl. Phys. B Lasers Opt.*, vol. 71, no. 4, pp. 573–580, Oct. 2000.
- [43] J. P. W. E. Frejafon, J. Kasparian, P. Rambaldi, B. Vezin, V. Boutou, J. Yu, M. Ulbricht, D. Weidauer, B. Ottobrini, E. de Saeger, B. Krämer, T. Leisner, P. Rairoux, L. Wöste, "Laser applications for atmospheric pollution monitoring," *Eur. Phys. J. D*, vol. 4, no. 2, pp. 231–238, 1998.
- [44] G. Méchain, A. Mysyrowicz, M. Depiesse, and M. Pellet, "A virtual antenna produced in air by intense femtosecond laser pulses," 2005, p. 59890S.
- [45] G. Sansone *et al.*, "Isolated single-cycle attosecond pulses.," *Science*, vol. 314, no. 5798, pp. 443–6, Oct. 2006.
- [46] J. L. Krause, K. J. Schafer, and K. C. Kulander, "High-order harmonic generation from atoms and ions in the high intensity regime," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 68, no. 24, pp. 3535–3538, Jun. 1992.
- [47] P. B. Corkum, "Plasma perspective on strong field multiphoton ionization," Phys.

Rev. Lett., vol. 71, no. 13, pp. 1994–1997, Sep. 1993.

- [48] K. C. Kulander, K. J. Schafer, and J. L. Krause, "Dynamics of Short-Pulse Excitation, Ionization and Harmonic Conversion," 1993, pp. 95–110.
- [49] M. Hentschel *et al.*, "Attosecond metrology," *Nature*, vol. 414, no. 6863, pp. 509–513, Nov. 2001.
- [50] M. Nisoli *et al.*, "Compression of high-energy laser pulses below 5 fs," *Opt. Lett.*, vol. 22, no. 8, p. 522, Apr. 1997.
- [51] C. P. Hauri *et al.*, "Generation of intense, carrier-envelope phase-locked few-cycle laser pulses through filamentation," *Appl. Phys. B*, vol. 79, no. 6, pp. 673–677, Oct. 2004.
- Y. Tamaki, J. Itatani, Y. Nagata, M. Obara, and K. Midorikawa, "Highly Efficient, Phase-Matched High-Harmonic Generation by a Self-Guided Laser Beam," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 82, no. 7, pp. 1422–1425, Feb. 1999.
- [53] Y. Tamaki, J. Itatani, M. Obara, and K. Midorikawa, "Optimization of conversion efficiency and spatial quality of high-order harmonic generation," *Phys. Rev. A*, vol. 62, no. 6, p. 063802, Nov. 2000.
- [54] E. Takahashi, Y. Nabekawa, M. Nurhuda, and K. Midorikawa, "Generation of high-energy high-order harmonics by use of a long interaction medium," *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 20, no. 1, p. 158, Jan. 2003.
- [55] V. Tosa, E. Takahashi, Y. Nabekawa, and K. Midorikawa, "Generation of highorder harmonics in a self-guided beam," *Phys. Rev. A*, vol. 67, no. 6, p. 063817, Jun. 2003.
- [56] N. H. Shon, A. Suda, Y. Tamaki, and K. Midorikawa, "High-order harmonic and attosecond pulse generations: Bulk media versus hollow waveguides," *Phys. Rev. A*, vol. 63, no. 6, p. 063806, May 2001.
- [57] H. S. Chakraborty, M. B. Gaarde, and A. Couairon, "Single attosecond pulses from high harmonics driven by self-compressed filaments," *Opt. Lett.*, vol. 31, no. 24, p. 3662, Dec. 2006.
- [58] K. Stelmaszczyk *et al.*, "Long-distance remote laser-induced breakdown spectroscopy using filamentation in air," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, no. 18, pp.

3977-3979, Nov. 2004.

- [59] P. Rohwetter *et al.*, "Filament-induced remote surface ablation for long range laser-induced breakdown spectroscopy operation," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 60, no. 7–8, pp. 1025–1033, Aug. 2005.
- [60] P. Rohwetter *et al.*, "Remote LIBS with ultrashort pulses: characteristics in picosecond and femtosecond regimes," *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 19, no. 4, pp. 437–444, 2004.
- [61] K. M. Davis, K. Miura, N. Sugimoto, and K. Hirao, "Writing waveguides in glass with a femtosecond laser," *Opt. Lett.*, vol. 21, no. 21, p. 1729, Nov. 1996.
- [62] I. Blonskyi, V. Kadan, O. Shpotyuk, M. Iovu, P. Korenyuk, and I. Dmitruk, "Filament-induced self-written waveguides in glassy As4Ge30S66," *Appl. Phys. B*, vol. 104, no. 4, pp. 951–956, Sep. 2011.
- [63] E. N. Glezer *et al.*, "Three-dimensional optical storage inside transparent materials," *Opt. Lett.*, vol. 21, no. 24, p. 2023, Dec. 1996.
- [64] D. Homoelle, S. Wielandy, A. L. Gaeta, N. F. Borrelli, and C. Smith, "Infrared photosensitivity in silica glasses exposed to femtosecond laser pulses," *Opt. Lett.*, vol. 24, no. 18, p. 1311, Sep. 1999.
- [65] Y. Kondo, K. Nouchi, T. Mitsuyu, M. Watanabe, P. G. Kazansky, and K. Hirao, "Fabrication of long-period fiber gratings by focused irradiation of infrared femtosecond laser pulses," *Opt. Lett.*, vol. 24, no. 10, p. 646, May 1999.
- [66] L. Sudrie, M. Franco, B. Prade, and A. Mysyrowicz, "Writing of permanent birefringent microlayers in bulk fused silica with femtosecond laser pulses," *Opt. Commun.*, vol. 171, no. 4–6, pp. 279–284, Dec. 1999.
- [67] and A. M. Aurelien Houard, Ciro D'Amico, Yi Liu, Yves-Bernard Andre, Michel Franco, Bernard Prade, Estelle Salmon, Pascal Pierlot, Louis-Marie Cleon, "High Current Permanent Discharges in Air Induced by Femtosecond Laser Filamentation," in Conference on Lasers and Electro-Optics/Quantum Electronics and Laser Science Conference and Photonic Applications Systems Technologies OSA Technical Digest Series, 2007.
- [68] Z.-Y. Zheng et al., "Paper airplane propelled by laser plasma channels generated

by femtosecond laser pulses in air," Opt. Express, vol. 13, no. 26, p. 10616, 2005.

- [69] H. M. van Driel, J. E. Sipe, and J. F. Young, "Laser-Induced Periodic Surface Structure on Solids: A Universal Phenomenon," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 49, no. 26, pp. 1955–1958, Dec. 1982.
- [70] M. Birnbaum, "Semiconductor surface damage produced by Ruby lasers," J. Appl. Phys., vol. 36, no. 11, pp. 3688–3689, Nov. 1965.
- [71] D. C. Emmony, R. P. Howson, and L. J. Willis, "Laser mirror damage in germanium at 10.6 μm," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 23, no. 11, pp. 598–600, Dec. 1973.
- [72] J. E. Sipe, J. F. Young, J. S. Preston, and H. M. van Driel, "Laser-induced periodic surface structure. I. Theory," *Phys. Rev. B*, vol. 27, no. 2, pp. 1141–1154, Jan. 1983.
- [73] Z. Guosheng, P. M. Fauchet, and A. E. Siegman, "Growth of spontaneous periodic surface structures on solids during laser illumination," *Phys. Rev. B*, vol. 26, no. 10, pp. 5366–5381, Nov. 1982.
- [74] J. F. Young, J. E. Sipe, and H. M. van Driel, "Laser-induced periodic surface structure. III. Fluence regimes, the role of feedback, and details of the induced topography in germanium," *Phys. Rev. B*, vol. 30, no. 4, pp. 2001–2015, Aug. 1984.
- [75] J. F. Young, J. S. Preston, H. M. van Driel, and J. E. Sipe, "Laser-induced periodic surface structure. II. Experiments on Ge, Si, Al, and brass," *Phys. Rev. B*, vol. 27, no. 2, pp. 1155–1172, Jan. 1983.
- [76] J. Bonse, M. Munz, and H. Sturm, "Structure formation on the surface of indium phosphide irradiated by femtosecond laser pulses," *J. Appl. Phys.*, vol. 97, no. 1, p. 013538, Jan. 2005.
- [77] J. Bonse, S. Höhm, A. Rosenfeld, and J. Krüger, "Sub-100-nm laser-induced periodic surface structures upon irradiation of titanium by Ti:sapphire femtosecond laser pulses in air," *Appl. Phys. A*, vol. 110, no. 3, pp. 547–551, Mar. 2013.
- [78] C. Dorronsoro, J. Bonse, and J. Siegel, "Self-assembly of a new type of periodic

surface structure in a copolymer by excimer laser irradiation above the ablation threshold," *J. Appl. Phys.*, vol. 114, no. 15, p. 153105, Oct. 2013.

- [79] J. Bonse, H. Sturm, D. Schmidt, and W. Kautek, "Chemical, morphological and accumulation phenomena in ultrashort-pulse laser ablation of TiN in air," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 71, no. 6, pp. 657–665, Dec. 2000.
- [80] A. M. Ozkan, A. P. Malshe, T. A. Railkar, W. D. Brown, M. D. Shirk, and P. A. Molian, "Femtosecond laser-induced periodic structure writing on diamond crystals and microclusters," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, no. 23, pp. 3716–3718, Dec. 1999.
- [81] J. Reif, F. Costache, M. Henyk, and S. V. Pandelov, "Ripples revisited: nonclassical morphology at the bottom of femtosecond laser ablation craters in transparent dielectrics," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 197–198, pp. 891–895, Sep. 2002.
- [82] Q. Wu et al., "Femtosecond laser-induced periodic surface structure on diamond film," Appl. Phys. Lett., vol. 82, no. 11, pp. 1703–1705, Mar. 2003.
- [83] A. Borowiec and H. K. Haugen, "Subwavelength ripple formation on the surfaces of compound semiconductors irradiated with femtosecond laser pulses," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, no. 25, pp. 4462–4464, Jun. 2003.
- [84] J. Reif, O. Varlamova, S. Varlamov, and M. Bestehorn, "The role of asymmetric excitation in self-organized nanostructure formation upon femtosecond laser ablation," *Appl. Phys. A*, vol. 104, no. 3, pp. 969–973, Sep. 2011.
- [85] S. Höhm, A. Rosenfeld, J. Krüger, and J. Bonse, "Femtosecond diffraction dynamics of laser-induced periodic surface structures on fused silica," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, no. 5, p. 054102, Feb. 2013.
- [86] J. S. Preston, J. E. Sipe, H. M. van Driel, and J. Luscombe, "Optical absorption in metallic-dielectric microstructures," *Phys. Rev. B*, vol. 40, no. 6, pp. 3931–3941, Aug. 1989.
- [87] J. Z. P. Skolski, G. R. B. E. Römer, J. Vincenc Obona, and A. J. Huis in 't Veld, "Modeling laser-induced periodic surface structures: Finite-difference timedomain feedback simulations," *J. Appl. Phys.*, vol. 115, no. 10, p. 103102, Mar. 2014.

- [88] T. J.-Y. Derrien, R. Koter, J. Krüger, S. Höhm, A. Rosenfeld, and J. Bonse, "Plasmonic formation mechanism of periodic 100-nm-structures upon femtosecond laser irradiation of silicon in water," *J. Appl. Phys.*, vol. 116, no. 7, p. 074902, Aug. 2014.
- [89] V. I. Emel'yanov, "Self-organization of ordered nano- and microstructures on the semiconductor surface under the action of laser radiation," *Laser Phys.*, vol. 18, no. 6, pp. 682–718, Jun. 2008.
- [90] M. J. Abere, B. Torralva, and S. M. Yalisove, "Periodic surface structure bifurcation induced by ultrafast laser generated point defect diffusion in GaAs," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 108, no. 15, p. 153110, Apr. 2016.
- [91] A. E. Siegman and P. M. Fauchet, "Stimulated Wood's Anomalies on Laser-Illuminated Surfaces," *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 22, no. 8, pp. 1384–1403, Aug. 1986.
- [92] Y. Shimotsuma, P. G. Kazansky, J. Qiu, and K. Hirao, "Self-Organized Nanogratings in Glass Irradiated by Ultrashort Light Pulses," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 91, no. 24, p. 247405, Dec. 2003.
- [93] V. R. Bhardwaj *et al.*, "Optically Produced Arrays of Planar Nanostructures inside Fused Silica," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 96, no. 5, p. 057404, Feb. 2006.
- [94] D. Wortmann, J. Gottmann, N. Brandt, and H. Horn-Solle, "Micro- and nanostructures inside sapphire by fs-laser irradiation and selective etching," *Opt. Express*, vol. 16, no. 3, p. 1517, 2008.
- [95] J. Gottmann, D. Wortmann, and M. Hörstmann-Jungemann, "Fabrication of subwavelength surface ripples and in-volume nanostructures by fs-laser induced selective etching," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 10, pp. 5641–5646, Mar. 2009.
- [96] S. Richter *et al.*, "Laser induced nanogratings beyond fused silica periodic nanostructures in borosilicate glasses and ULETM," *Opt. Mater. Express*, vol. 3, no. 8, p. 1161, Aug. 2013.
- [97] T. H. R. Crawford and H. K. Haugen, "Sub-wavelength surface structures on silicon irradiated by femtosecond laser pulses at 1300 and 2100 nm wavelengths," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, no. 11, pp. 4970–4977, Mar. 2007.

- [98] R. A. Ganeev, M. Baba, T. Ozaki, and H. Kuroda, "Long- and short-period nanostructure formation on semiconductor surfaces at different ambient conditions," J. Opt. Soc. Am. B, vol. 27, no. 5, p. 1077, May 2010.
- [99] M. Shen, J. E. Carey, C. H. Crouch, M. Kandyla, H. A. Stone, and E. Mazur, "High-Density Regular Arrays of Nanometer-Scale Rods Formed on Silicon Surfaces via Femtosecond Laser Irradiation in Water," *Nano Lett.*, vol. 8, no. 7, pp. 2087–2091, Jul. 2008.
- [100] C. Wang, H. Huo, M. Johnson, M. Shen, and E. Mazur, "The thresholds of surface nano-/micro-morphology modifications with femtosecond laser pulse irradiations," *Nanotechnology*, vol. 21, no. 7, p. 075304, Feb. 2010.
- [101] J. Bonse, J. Krüger, S. Höhm, and A. Rosenfeld, "Femtosecond laser-induced periodic surface structures," J. Laser Appl., vol. 24, no. 4, p. 042006, Sep. 2012.
- [102] A. Y. Vorobyev and C. Guo, "Femtosecond laser structuring of titanium implants," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, no. 17, pp. 7272–7280, Jun. 2007.
- [103] A. C. S. Van Heel, "A New Method of transporting Optical Images without Aberrations," *Nature*, vol. 173, no. 4392, pp. 39–39, Jan. 1954.
- [104] E. Snitzer, "Optical Maser Action of Nd +3 in a Barium Crown Glass," Phys. Rev. Lett., vol. 7, no. 12, pp. 444–446, Dec. 1961.
- [105] C. J. Koester and E. Snitzer, "Amplification in a Fiber Laser," Appl. Opt., vol. 3, no. 10, p. 1182, Oct. 1964.
- [106] K. C. Kao and G. A. Hockham, "Dielectric-fibre surface waveguides for optical frequencies," *Proc. Inst. Electr. Eng.*, vol. 113, no. 7, pp. 1151–1158, Jul. 1966.
- [107] R. J. Mears, L. Reekie, S. B. Poole, and D. N. Payne, "Neodymium-doped silica single-mode fibre lasers," *Electron. Lett.*, vol. 21, no. 17, p. 738, 1985.
- [108] L. Reekie, R. Mears, S. Poole, and D. Payne, "Tunable single-mode fiber lasers," *J. Light. Technol.*, vol. 4, no. 7, pp. 956–960, 1986.
- [109] R. J. Mears, L. Reekie, I. M. Jauncey, and D. N. Payne, "High-gain rare-earthdoped fiber amplifier at 1.54 μm," in *Optical Fiber Communication*, 1987, p. WI2.
- [110] E. Snitzer, H. Po, F. Hakimi, R. Tumminelli, and B. C. McCollum, "Double clad, offset core Nd fiber laser," in *Optical Fiber Sensors*, 1988, p. PD5.

[111] G. Agrawal, Nonlinear Fiber Optics. Academic Press, 2001.

- [112]G. D. G. Hagop Injeyan, *High Power Laser Handbook*. The McGraw-Hill Companies, 2011.
- [113] D. J. Richardson, J. Nilsson, and W. A. Clarkson, "High power fiber lasers: current status and future perspectives [Invited]," J. Opt. Soc. Am. B, vol. 27, no. 11, p. B63, Nov. 2010.
- [114] I. N. Duling, "Subpicosecond all-fibre erbium laser," *Electron. Lett.*, vol. 27, no. 6, p. 544, Apr. 1991.
- [115] K. Tamura, C. R. Doerr, H. A. Haus, and E. P. Ippen, "Soliton fiber ring laser stabilization and tuning with a broad intracavity filter," *IEEE Photonics Technol. Lett.*, vol. 6, no. 6, pp. 697–699, Jun. 1994.
- [116] K. Tamura, E. P. Ippen, H. A. Haus, and L. E. Nelson, "77-fs pulse generation from a stretched-pulse mode-locked all-fiber ring laser," *Opt. Lett.*, vol. 18, no. 13, p. 1080, Jul. 1993.
- [117] F. Ö. Ilday, J. R. Buckley, W. G. Clark, and F. W. Wise, "Self-Similar Evolution of Parabolic Pulses in a Laser," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 92, no. 21, p. 213902, May 2004.
- [118] J. R. Buckley, F. W. Wise, F. Ö. Ilday, and T. Sosnowski, "Femtosecond fiber lasers with pulse energies above 10 nJ," *Opt. Lett.*, vol. 30, no. 14, p. 1888, Jul. 2005.
- [119] B. Oktem, C. Ülgüdür, and F. Ö. Ilday, "Soliton-similariton fibre laser," Nat. Photonics, vol. 4, no. 5, pp. 307–311, May 2010.
- [120] A. Chong, J. Buckley, W. Renninger, and F. Wise, "All-normal-dispersion femtosecond fiber laser," *Opt. Express*, vol. 14, no. 21, p. 10095, 2006.
- [121]I. A. Bufetov et al., "Bi-Doped Optical Fibers and Fiber Lasers," IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron., vol. 20, no. 5, pp. 111–125, Sep. 2014.
- [122] and K. T. Adrian Carter, Bryce Samson, "Thulium-doped fiber forms kilowattclass laser," *laser focus world*, 2009. [Online]. Available: http://www.laserfocusworld.com/articles/print/volume-45/issue-4/features/fiberlasers-thulium-doped-fiber-forms-kilowatt-class-laser.html.

- [123] I. Thomas Ehrenreich, Ryan Leveille, Imtiaz Majid, and Kanishka Tankala; Nufern, Inc. Glen Rines and Peter Moulton; Q-Peak, "PW 2010: 1-kW, All-Glass Tm:fiber Laser," *laser focus world*, 2010. [Online]. Available: http://www.qpeak.com/content/pw-2010-1-kw-all-glass-tmfiber-laser.
- [124] S. Jiang, "Two-micron thulium-doped fiber lasers achieve 10 kW peak power," *laser focus world*, 2013. [Online]. Available: http://www.laserfocusworld.com/articles/print/volume-49/issue-02/features/fiberlasers--two-micron-thulium-doped-fiber-lasers-achieve-10-k.html.
- [125] J. Hecht, "Photonic Frontiers: Fiber Lasers: Novel fiber lasers offer new capabilities," *laser focus world*, 2014. [Online]. Available: http://www.laserfocusworld.com/articles/print/volume-50/issue-05/features/ photonics-frontiers-fiber-lasers-novel-fiber-lasers-offer-new-capabilities.html.
- [126] I. Pavlov, A. Rybak, C. Cenel, and F. O. Ilday, "Balancing gain narrowing with self phase modulation: 100-fs, 800-nJ from an all-fiber-integrated Yb amplifier," in 2013 Conference on Lasers & Electro-Optics Europe & International Quantum Electronics Conference CLEO EUROPE/IQEC, 2013, pp. 1–1.
- [127] S. Sinzinger and J. Jürgen, "Front Matter," in *Microoptics*, Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005, pp. i–xiv.
- [128] P. Ruffieux, T. Scharf, I. Philipoussis, H. P. Herzig, R. Voelkel, and K. J. Weible, "Two step process for the fabrication of diffraction limited concave microlens arrays.," *Opt. Express*, vol. 16, no. 24, pp. 19541–9, Nov. 2008.
- [129] T. L. P. S.I. Anisimov, B.L. Kapeliovich, "Electron emission from metal surfaces exposed to ultrashort laser pulses," *JETP*, vol. 39, no. 2, p. 375, 1974.
- [130] H. E. Elsayed-Ali, T. B. Norris, M. A. Pessot, and G. A. Mourou, "Time-resolved observation of electron-phonon relaxation in copper," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 58, no. 12, pp. 1212–1215, Mar. 1987.
- [131] R. W. Schoenlein, W. Z. Lin, J. G. Fujimoto, and G. L. Eesley, "Femtosecond studies of nonequilibrium electronic processes in metals," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 58, no. 16, pp. 1680–1683, Apr. 1987.

[132] P. B. Allen, "Theory of thermal relaxation of electrons in metals," Phys. Rev.

Lett., vol. 59, no. 13, pp. 1460-1463, Sep. 1987.

- [133] S. D. Brorson, J. G. Fujimoto, and E. P. Ippen, "Femtosecond electronic heattransport dynamics in thin gold films," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 59, no. 17, pp. 1962– 1965, Oct. 1987.
- [134] P. B. Corkum, F. Brunel, N. K. Sherman, and T. Srinivasan-Rao, "Thermal Response of Metals to Ultrashort-Pulse Laser Excitation," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 61, no. 25, pp. 2886–2889, Dec. 1988.
- [135] R. Groeneveld, R. Sprik, and A. Lagendijk, "Ultrafast relaxation of electrons probed by surface plasmons at a thin silver film," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 64, no. 7, pp. 784–787, Feb. 1990.
- [136] R. H. M. Groeneveld, R. Sprik, and A. Lagendijk, "Effect of a nonthermal electron distribution on the electron-phonon energy relaxation process in noble metals," *Phys. Rev. B*, vol. 45, no. 9, pp. 5079–5082, Mar. 1992.
- [137] W. S. Fann, R. Storz, H. W. K. Tom, and J. Bokor, "Electron thermalization in gold," *Phys. Rev. B*, vol. 46, no. 20, pp. 13592–13595, Nov. 1992.
- [138] C.-K. Sun, F. Vallée, L. Acioli, E. P. Ippen, and J. G. Fujimoto, "Femtosecond investigation of electron thermalization in gold," *Phys. Rev. B*, vol. 48, no. 16, pp. 12365–12368, Oct. 1993.
- [139] T. Juhasz, H. E. Elsayed-Ali, G. O. Smith, C. Suárez, and W. E. Bron, "Direct measurements of the transport of nonequilibrium electrons in gold films with different crystal structures," *Phys. Rev. B*, vol. 48, no. 20, pp. 15488–15491, Nov. 1993.
- [140] R. H. M. Groeneveld, R. Sprik, and A. Lagendijk, "Femtosecond spectroscopy of electron-electron and electron-phonon energy relaxation in Ag and Au," *Phys. Rev. B*, vol. 51, no. 17, pp. 11433–11445, May 1995.
- [141] S. A. Kovalenko, A. L. Dobryakov, J. Ruthmann, and N. P. Ernsting, "Femtosecond spectroscopy of condensed phases with chirped supercontinuum probing," *Phys. Rev. A*, vol. 59, no. 3, pp. 2369–2384, Mar. 1999.
- [142] M. Bonn, D. N. Denzler, S. Funk, M. Wolf, S.-S. Wellershoff, and J. Hohlfeld, "Ultrafast electron dynamics at metal surfaces: Competition between electron-

phonon coupling and hot-electron transport," *Phys. Rev. B*, vol. 61, no. 2, pp. 1101–1105, Jan. 2000.

- [143] V. Schmidt, W. Husinsky, and G. Betz, "Ultrashort laser ablation of metals: pump-probe experiments, the role of ballistic electrons and the two-temperature model," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 197–198, pp. 145–155, Sep. 2002.
- [144] D. Polli, D. Brida, S. Mukamel, G. Lanzani, and G. Cerullo, "Effective temporal resolution in pump-probe spectroscopy with strongly chirped pulses," *Phys. Rev. A*, vol. 82, no. 5, p. 053809, Nov. 2010.
- [145] M. Domke, S. Rapp, M. Schmidt, and H. P. Huber, "Ultrafast pump-probe microscopy with high temporal dynamic range," *Opt. Express*, vol. 20, no. 9, p. 10330, Apr. 2012.
- [146] K. Leo *et al.*, "Coherent oscillations of a wave packet in a semiconductor doublequantum-well structure," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 66, no. 2, pp. 201–204, Jan. 1991.
- [147] A. ten Wolde, L. D. Noordam, A. Lagendijk, and H. B. van Linden van den Heuvell, "Observation of Radially Localized Atomic Electron Wave Packets," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 61, no. 18, pp. 2099–2101, Oct. 1988.
- [148] J. A. Yeazell and C. R. Stroud Jr., "Observation of spatially localized atomic electron wave packets," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 60, no. 15, pp. 1494–1497, Apr. 1988.
- [149] M. Brinkmann, U. Fotheringham, J. S. Hayden, and Y. Okano, "Glass modification techniques for photonic devices," 2003, p. 96.
- [150] D. M. Krol, "Femtosecond laser modification of glass," J. Non. Cryst. Solids, vol. 354, no. 2–9, pp. 416–424, Jan. 2008.
- [151] J-L Adam X. Zhang, *Chalcogenide Glasses: Preparation, Properties and Applications*, 1st Editio. Woodhead Publishing, 2013.
- [152] X. Zhang, B. Bureau, P. Lucas, C. Boussard-Pledel, and J. Lucas, "Glasses for Seeing Beyond Visible," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 14, no. 2, pp. 432–442, Jan. 2008.
- [153] J.-L. Adam, L. Calvez, J. Trolès, and V. Nazabal, "Chalcogenide Glasses for Infrared Photonics," *Int. J. Appl. Glas. Sci.*, vol. 6, no. 3, pp. 287–294, Sep. 2015.
- [154] L. Calvez et al., "Similar behaviors of sulfide and selenide-based chalcogenide

glasses to form glass ceramics," 2010, p. 759802.

- [155] P. Masselin *et al.*, "CsCl effect on the optical properties of the 80GeS2–20Ga2S3 base glass," *Appl. Phys. A*, vol. 106, no. 3, pp. 697–702, Mar. 2012.
- [156] Y. M. Yannick Ledemi, Laurent Calvez, Mathieu Rozé, Xianghua Zhang, Bruno Bureau, Marcel Poulain, "Totally visible transparent chloro-sulphide glasses based on Ga2S3-GeS2-CsCI," J. Optoelectron. Adv. Mater., vol. 9, no. 12, pp. 3751– 3755, 2007.
- [157] N. P. E. M. Manevich, M. Klebanov, V. Lyubin, J. Varshal, J. Broder, "Gap micro-lithography for chalcogenide micro-lens array fabrication," *Chalcogenide Lett.*, vol. 5, no. 4, pp. 61–64, 2008.
- [158] Y. Kumaresan, A. Rammohan, P. K. Dwivedi, and A. Sharma, "Large Area IR Microlens Arrays of Chalcogenide Glass Photoresists by Grayscale Maskless Lithography," ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 5, no. 15, pp. 7094–7100, Aug. 2013.
- [159] N. P. Eisenberg, M. Manevich, M. Klebanov, V. Lyubin, and S. Shtutina, "Fabrication and testing of microlens arrays for the IR based on chalcogenide glassy resists," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 198–200, pp. 766–768, May 1996.
- [160] E. A. Sanchez, M. Waldmann, and C. B. Arnold, "Chalcogenide glass microlenses by inkjet printing," *Appl. Opt.*, vol. 50, no. 14, p. 1974, May 2011.
- [161] R. D. A. Velea, F. Jipa, M. Zamfirescu, "Femtosecond laser processing of chalcogenide glasses," *J. Intense Pulsed Lasers Apl. Adv. Phys.*, vol. 3, pp. 27–36, 2013.
- [162] L. Calvez, Z. Yang, and P. Lucas, "Reversible giant photocontraction in chalcogenide glass," Opt. Express, vol. 17, no. 21, p. 18581, Oct. 2009.
- [163] F. Chen *et al.*, "Maskless fabrication of concave microlens arrays on silica glasses by a femtosecond-laser-enhanced local wet etching method," *Opt. Express*, vol. 18, no. 19, p. 20334, Sep. 2010.
- [164] A. Pan *et al.*, "Fabrication of concave spherical microlenses on silicon by femtosecond laser irradiation and mixed acid etching," *Opt. Express*, vol. 22, no. 12, p. 15245, Jun. 2014.

- [165] C. H. Lin, L. Jiang, Y. H. Chai, H. Xiao, S. J. Chen, and H. L. Tsai, "Fabrication of microlens arrays in photosensitive glass by femtosecond laser direct writing," *Appl. Phys. A*, vol. 97, no. 4, pp. 751–757, Dec. 2009.
- [166] M. D. Perry, B. C. Stuart, P. S. Banks, M. D. Feit, V. Yanovsky, and A. M. Rubenchik, "Ultrashort-pulse laser machining of dielectric materials," *J. Appl. Phys.*, vol. 85, no. 9, pp. 6803–6810, May 1999.
- [167] K. Sugioka and Y. Cheng, "Femtosecond laser three-dimensional micro- and nanofabrication," *Appl. Phys. Rev.*, vol. 1, no. 4, p. 041303, Dec. 2014.
- [168] R. Wagner, J. Gottmann, A. Horn, and E. W. Kreutz, "Subwavelength ripple formation induced by tightly focused femtosecond laser radiation," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, no. 24, pp. 8576–8579, Oct. 2006.
- [169] R. Le Harzic, F. Stracke, and H. Zimmermann, "Formation mechanism of femtosecond laser-induced high spatial frequency ripples on semiconductors at low fluence and high repetition rate," *J. Appl. Phys.*, vol. 113, no. 18, p. 183503, May 2013.
- [170] A. Ben-Yakar and R. L. Byer, "Femtosecond laser ablation properties of borosilicate glass," J. Appl. Phys., vol. 96, no. 9, pp. 5316–5323, Nov. 2004.
- [171] A. Ben-Yakar *et al.*, "Morphology of femtosecond-laser-ablated borosilicate glass surfaces," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, no. 15, pp. 3030–3032, Oct. 2003.
- [172] A. Ben-Yakar, A. Harkin, J. Ashmore, R. L. Byer, and H. A. Stone, "Thermal and fluid processes of a thin melt zone during femtosecond laser ablation of glass: the formation of rims by single laser pulses," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 40, no. 5, pp. 1447–1459, Mar. 2007.
- [173] A. Borowiec, M. MacKenzie, G. C. Weatherly, and H. K. Haugen, "Transmission and scanning electron microscopy studies of single femtosecond- laser-pulse ablation of silicon," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 76, no. 2, pp. 201– 207, Feb. 2003.
- [174] J. Yong *et al.*, "Rapid Fabrication of Large-Area Concave Microlens Arrays on PDMS by a Femtosecond Laser," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 19, pp. 9382–9385, Oct. 2013.

- [175] Y. Ou *et al.*, "Direct Fabrication of Microlens Arrays on PMMA With Laser-Induced Structural Modification," *IEEE Photonics Technol. Lett.*, vol. 27, no. 21, pp. 2253–2256, Nov. 2015.
- [176] P. Masselin, D. Le Coq, E. Bychkov, E. Lépine, C. Lin, and L. Calvez, "Laser filamentation in chalcogenide glass," 2010, p. 79931B.
- [177] A. Bréhault *et al.*, "Moldable multispectral glasses in GeS 2 –Ga 2 S 3 –CsCl system transparent from the visible up to the thermal infrared regions," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 431, pp. 25–30, Jan. 2016.
- [178] E. W. M. Born, Principles of optics. Pergamon Press, 1970.
- [179] X. Z. C. Lin, L. Calvez, B. Bureau, Y. Ledemi, Y. Xu, H. Tao, X. Zhang, "Controllability study of crystallization on whole visible-transparent chalcogenide glasses of GeS2-Ga2S3-CsCl system," *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, vol. 12, pp. 1684–1691, 2010.
- [180] N. Bloembergen, "A Brief History of Light Breakdown," J. Nonlinear Opt. Phys. Mater., vol. 06, no. 04, pp. 377–385, Dec. 1997.
- [181] C. B. Schaffer, A. Brodeur, and E. Mazur, "Laser-induced breakdown and damage in bulk transparent materials induced by tightly focused femtosecond laser pulses," *Meas. Sci. Technol.*, vol. 12, no. 11, pp. 1784–1794, Nov. 2001.
- [182] D. von der Linde and H. Schüler, "Breakdown threshold and plasma formation in femtosecond laser–solid interaction," J. Opt. Soc. Am. B, vol. 13, no. 1, p. 216, Jan. 1996.
- [183] G. B. Airy, "On the Diffraction of an Object-glass with Circular Aperture," *Trans. Cambridge Philos. Soc.*, vol. 5, pp. 283–291, 1835.
- [184] K. Sokolowski-Tinten *et al.*, "Transient States of Matter during Short Pulse Laser Ablation," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 81, no. 1, pp. 224–227, Jul. 1998.
- [185] D. Puerto *et al.*, "Dynamics of plasma formation, relaxation, and topography modification induced by femtosecond laser pulses in crystalline and amorphous dielectrics," *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 27, no. 5, p. 1065, May 2010.
- [186] J. L. T. Liu, Z. Hao, X. Gao, Z. Liu, "Shadowgraph investigation of plasma shock wave evolution from Al target under 355-nm laser ablation," *Chin. Phys. B*, vol.

23, pp. 085203-1-7, 2014.

- [187] A. Miloshevsky, S. S. Harilal, G. Miloshevsky, and A. Hassanein, "Dynamics of plasma expansion and shockwave formation in femtosecond laser-ablated aluminum plumes in argon gas at atmospheric pressures," *Phys. Plasmas*, vol. 21, no. 4, p. 043111, Apr. 2014.
- [188] I. Blonskyi, V. Kadan, O. Shpotyuk, M. Iovu, and I. Pavlov, "Femtosecond filamentation in chalcogenide glasses limited by two-photon absorption," *Opt. Mater. (Amst).*, vol. 32, no. 11, pp. 1553–1557, Sep. 2010.
- [189] H. Kumagai *et al.*, "Observation of the complex propagation of a femtosecond laser pulse in a dispersive transparent bulk material," *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 20, no. 3, p. 597, Mar. 2003.
- [190] J. Takeda, K. Nakajima, S. Kurita, S. Tomimoto, S. Saito, and T. Suemoto, "Time-resolved luminescence spectroscopy by the optical Kerr-gate method applicable to ultrafast relaxation processes," *Phys. Rev. B*, vol. 62, no. 15, pp. 10083–10087, Oct. 2000.
- [191] I. Blonskyi, M. Brodyn, V. Kadan, O. Shpotyuk, I. Dmitruk, and I. Pavlov, "Spatiotemporal dynamics of femtosecond filament induced plasma channel in fused silica," *Appl. Phys. B*, vol. 97, no. 4, pp. 829–834, Dec. 2009.
- [192] U. S. Bhalla and Ravi Iyengar, "Emergent Properties of Networks of Biological Signaling Pathways," *Science (80-.).*, vol. 283, no. 5400, pp. 381–387, Jan. 1999.
- [193] J. J. Hopfield, "Neural networks and physical systems with emergent collective computational abilities," *Proc. NatL Acad. Sci. USA*, vol. 79, pp. 2554–2558, 1982.
- [194] J. E. Ferrell, "Self-perpetuating states in signal transduction: positive feedback, double-negative feedback and bistability," *Curr. Opin. Cell Biol.*, vol. 14, no. 2, pp. 140–148, Apr. 2002.
- [195] B. Mandelbrot, "How Long Is the Coast of Britain? Statistical Self-Similarity and Fractional Dimension," *Science (80-.).*, vol. 156, no. 3775, pp. 636–638, May 1967.
- [196] H. Kitano, "Biological robustness," Nat. Rev. Genet., vol. 5, no. 11, pp. 826-837,
Nov. 2004.

- [197] H. Haus, "Theory of mode locking with a slow saturable absorber," *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 11, no. 9, pp. 736–746, Sep. 1975.
- [198] M. Segev, M. Soljačić, and J. M. Dudley, "Fractal optics and beyond," Nat. Photonics, vol. 6, no. 4, pp. 209–210, Mar. 2012.
- [199] G. M. Whitesides and M. Boncheva, "Beyond molecules: Self-assembly of mesoscopic and macroscopic components," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 99, no. 8, pp. 4769–4774, Apr. 2002.
- [200] J. M. Dudley, C. Finot, D. J. Richardson, and G. Millot, "Self-similarity in ultrafast nonlinear optics," *Nat. Phys.*, vol. 3, no. 9, pp. 597–603, Sep. 2007.
- [201] M. E. and F. O. I. Bulent Oktem, Ihor Pavlov, Serim Ilday, Hamit Kalaycioglu, Andrey Rybak, SeydiYavas, "Nonlinear laser lithography for indefinitely largearea nanostructuring with femtosecond pulses," *Nat. Photonics*, vol. 7, no. 11, pp. 897–901, 2013.
- [202] J. V. Barth, G. Costantini, and K. Kern, "Engineering atomic and molecular nanostructures at surfaces," *Nature*, vol. 437, no. 7059, pp. 671–679, Sep. 2005.
- [203] T. Ito and S. Okazaki, "Pushing the limits of lithography," *Nature*, vol. 406, no. 6799, pp. 1027–1031, Aug. 2000.
- [204] K. V. Sreekanth, J. K. Chua, and V. M. Murukeshan, "Interferometric lithography for nanoscale feature patterning: a comparative analysis between laser interference, evanescent wave interference, and surface plasmon interference," *Appl. Opt.*, vol. 49, no. 35, p. 6710, Dec. 2010.
- [205] G. M. Whitesides, "Self-Assembly at All Scales," Science (80-.)., vol. 295, no. 5564, pp. 2418–2421, Mar. 2002.
- [206] R. R. Gattass and E. Mazur, "Femtosecond laser micromachining in transparent materials," *Nat. Photonics*, vol. 2, no. 4, pp. 219–225, Apr. 2008.
- [207] M. Birnbaum, "Semiconductor Surface Damage Produced by Ruby Lasers," J. Appl. Phys., vol. 36, no. 11, pp. 3688–3689, Nov. 1965.
- [208] P. Temple and M. Soileau, "Polarization charge model for laser-induced ripple patterns in dielectric materials," *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 17, no. 10, pp.

2067–2072, Oct. 1981.

- [209] J. E. Sipe, J. F. Young, J. S. Preston, and H. M. van Driel, "Laser-induced periodic surface structure. I. Theory," *Phys. Rev. B*, vol. 27, no. 2, pp. 1141–1154, Jan. 1983.
- [210] A. M. Bonch-Bruevich, "Surface electromagnetic waves in optics," *Opt. Eng.*, vol. 31, no. 4, p. 718, 1992.
- [211]Q. Sun, F. Liang, R. Vallée, and S. L. Chin, "Nanograting formation on the surface of silica glass by scanning focused femtosecond laser pulses," *Opt. Lett.*, vol. 33, no. 22, p. 2713, Nov. 2008.
- [212] J. Bonse, J. Krüger, S. Höhm, and A. Rosenfeld, "Femtosecond laser-induced periodic surface structures," *J. Laser Appl.*, vol. 24, no. 4, p. 042006, Sep. 2012.
- [213] R. J. Nemanich, C. C. Tsai, and G. A. N. Connell, "Interference-Enhanced Raman Scattering of Very Thin Titanium and Titanium Oxide Films," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 44, no. 4, pp. 273–276, Jan. 1980.
- [214] U. Balachandran and N. G. Eror, "Raman spectra of titanium dioxide," J. Solid State Chem., vol. 42, no. 3, pp. 276–282, May 1982.
- [215] G. A. Samara and P. S. Peercy, "Pressure and Temperature Dependence of the Static Dielectric Constants and Raman Spectra of TiO2," *Phys. Rev. B*, vol. 7, no. 3, pp. 1131–1148, Feb. 1973.
- [216] H. L. Ma, J. Y. Yang, Y. Dai, Y. B. Zhang, B. Lu, and G. H. Ma, "Raman study of phase transformation of TiO2 rutile single crystal irradiated by infrared femtosecond laser," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, no. 18, pp. 7497–7500, Jul. 2007.
- [217] T. Ohsaka, "Temperature Dependence of the Raman Spectrum in Anatase TiO 2," J. Phys. Soc. Japan, vol. 48, no. 5, pp. 1661–1668, May 1980.
- [218] M. N. Iliev, V. G. Hadjiev, and A. P. Litvinchuk, "Raman and infrared spectra of brookite (TiO2): Experiment and theory," *Vib. Spectrosc.*, vol. 64, pp. 148–152, Jan. 2013.
- [219] S. H. Shin, F. H. Pollak, T. Halpern, and P. M. Raccah, "Resonance Raman scattering in Ti2O3 in the range 1.8–2.7 eV," *Solid State Commun.*, vol. 16, no. 5, pp. 687–690, Mar. 1975.

- [220] I. H. Campbell and P. M. Fauchet, "The effects of microcrystal size and shape on the one phonon Raman spectra of crystalline semiconductors," *Solid State Commun.*, vol. 58, no. 10, pp. 739–741, Jun. 1986.
- [221] Y. M. Azhniuk *et al.*, "Formation of CdSe nanocrystals in Cd-doped thin arsenic selenide films under laser irradiation," *Thin Solid Films*, vol. 651, pp. 163–169, Apr. 2018.
- [222] T. Mazza *et al.*, "Raman spectroscopy characterization of TiO₂ rutile nanocrystals," *Phys. Rev. B*, vol. 75, no. 4, p. 045416, Jan. 2007.
- [223] W. Spengler, R. Kaiser, A. N. Christensen, and G. Müller-Vogt, "Raman scattering, superconductivity, and phonon density of states of stoichiometric and nonstoichiometric TiN," *Phys. Rev. B*, vol. 17, no. 3, pp. 1095–1101, Feb. 1978.
- [224] J. G. D. C. C. Chen, X. T. Liang, W. S. Tse, I. Y. Chen, "Raman Spectra of Titanium Nitride Thin Films," *Chinese J. Phys.*, vol. 32, no. 2, pp. 205–210, 1994.
- [225] I. Lorite, A. Serrano, A. Schwartzberg, J. Bueno, and J. L. Costa-Krämer, "Surface enhanced Raman spectroscopy by titanium nitride non-continuous thin films," *Thin Solid Films*, vol. 531, pp. 144–146, Mar. 2013.
- [226] J. Zhao *et al.*, "Surface enhanced Raman scattering substrates based on titanium nitride nanorods," *Opt. Mater. (Amst).*, vol. 47, pp. 219–224, Sep. 2015.
- [227] H. Kalaycioglu, B. Oktem, Ç. Şenel, P. P. Paltani, and F. Ö. Ilday, "Microjouleenergy, 1 MHz repetition rate pulses from all-fiber-integrated nonlinear chirpedpulse amplifier," *Opt. Lett.*, vol. 35, no. 7, p. 959, Apr. 2010.
- [228] J. Cognard, *Alignment of nematic liquid crystals and their mixtures*. Gordon and Breach Science Publishers, 1982.
- [229] K. Ichimura, "Photoalignment of Liquid-Crystal Systems," Chem. Rev., vol. 100, no. 5, pp. 1847–1874, May 2000.

[230] M. O'Neill and S. M. Kelly, "Photoinduced surface alignment for liquid crystal

displays," J. Phys. D. Appl. Phys., vol. 33, no. 10, pp. R67-R84, May 2000.

[231] O. Yaroshchuk and Y. Reznikov, "Photoalignment of liquid crystals: basics and

current trends," J. Mater. Chem., vol. 22, no. 2, pp. 286–300, 2012.

- [232] T. Seki, "New strategies and implications for the photoalignment of liquid crystalline polymers," *Polym. J.*, vol. 46, no. 11, pp. 751–768, Nov. 2014.
- [233] D. W. Berreman, "Solid Surface Shape and the Alignment of an Adjacent Nematic Liquid Crystal," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 28, no. 26, pp. 1683–1686, Jun. 1972.
- [234] D. W. Berreman, "Alignment of Liquid Crystals by Grooved Surfaces," Mol. Cryst. Liq. Cryst., vol. 23, no. 3–4, pp. 215–231, Jan. 1973.
- [235] C. P., "Orientation of liquid crystals by rubbed surfaces," *CR Acad Sci.*, vol. 231, pp. 875–876, 1941.
- [236] H. S. Timothy J. Sluckin, David A. Dunmur, *Crystals That Flow: Classic Papers* from the History of Liquid Crystals. CRC Press, 2004.
- [237] O. R. Yasutake A, "No Title," 7536984, 1975.
- [238] K. Ichimura, Y. Suzuki, T. Seki, A. Hosoki, and K. Aoki, "Reversible change in alignment mode of nematic liquid crystals regulated photochemically by command surfaces modified with an azobenzene monolayer," *Langmuir*, vol. 4, no. 5, pp. 1214–1216, Sep. 1988.
- [239] W. M. Gibbons, P. J. Shannon, S.-T. Sun, and B. J. Swetlin, "Surface-mediated alignment of nematic liquid crystals with polarized laser light," *Nature*, vol. 351, no. 6321, pp. 49–50, May 1991.
- [240] M. Schadt, K. Schmitt, V. Kozinkov, and V. Chigrinov, "Surface-Induced Parallel Alignment of Liquid Crystals by Linearly Polymerized Photopolymers," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 31, no. Part 1, No. 7, pp. 2155–2164, Jul. 1992.
- [241] et al. Dyadyusha A, Kozinkov V, Marusii T, "Lightinduced planar alignment of nematic liquid-crystal by the anisotropic surface without mechanical texture," *Ukr Fiz Zh.*, vol. 36, pp. 1059–1062, 1991.
- [242] V. Y. Dyadyusha, A. G.; Marusiĭ, T. Ya.; Reznikov, Yu. A.; Khizhnyak, A. I.; Reshetnyak, "Orientational effect due to a change in the anisotropy of the interaction between a liquid crystal and a bounding surface," *J. Exp. Theor. Phys. Lett.*, vol. 56, pp. 17–21, 1992.
- [243] V. G. Chigrinov, V. M. Kozenkov, and H.-S. Kwok, Photoalignment of Liquid

Crystalline Materials. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2008.

- [244] O. Yaroshchuk, R. Kravchuk, A. Dobrovolskyy, L. Qiu, and O. D. Lavrentovich, "Planar and tilted uniform alignment of liquid crystals by plasma-treated substrates," *Liq. Cryst.*, vol. 31, no. 6, pp. 859–869, Jun. 2004.
- [245] O. V. Yaroshchuk, Y. Zakrevskyy, A. Dobrovolskyy, and S. Pavlov, "Liquid crystal alignment on the polymer substrates irradiated by plasma beam," 2001, pp. 49–53.
- [246] C.-R. Lee, T.-L. Fu, K.-T. Cheng, T.-S. Mo, and A. Y.-G. Fuh, "Surface-assisted photoalignment in dye-doped liquid-crystal films.," *Phys. Rev. E. Stat. Nonlin. Soft Matter Phys.*, vol. 69, no. 3 Pt 1, p. 031704, Mar. 2004.
- [247] A. Y.-G. Fuh *et al.*, "Variable liquid crystal pretilt angles generated by photoalignment in homeotropically aligned azo dye-doped liquid crystals," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, no. 16, p. 161104, Oct. 2009.
- [248] D. M. Tennant, "Characterization of near-field holography grating masks for optoelectronics fabricated by electron beam lithography," J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct., vol. 10, no. 6, p. 2530, Nov. 1992.
- [249] J.-H. Kim, M. Yoneya, and H. Yokoyama, "Tristable nematic liquid-crystal device using micropatterned surface alignment," *Nature*, vol. 420, no. 6912, pp. 159–162, Nov. 2002.
- [250] S. Y. Chou, P. R. Krauss, and P. J. Renstrom, "Imprint Lithography with 25-Nanometer Resolution," *Science (80-.).*, vol. 272, no. 5258, pp. 85–87, Apr. 1996.
- [251] K. O. Hill, B. Malo, F. Bilodeau, D. C. Johnson, and J. Albert, "Bragg gratings fabricated in monomode photosensitive optical fiber by UV exposure through a phase mask," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 62, no. 10, pp. 1035–1037, Mar. 1993.
- [252] T.-C. Lin, L.-C. Huang, T.-R. Chou, and C.-Y. Chao, "Alignment control of liquid crystal molecules using crack induced self-assembled grooves," *Soft Matter*, vol. 5, no. 19, p. 3672, 2009.
- [253] M. Malinauskas *et al.*, "Ultrafast laser processing of materials: from science to industry," *Light Sci. Appl.*, vol. 5, no. 8, pp. e16133–e16133, Aug. 2016.
- [254] D. Andrienko, Y. Kurioz, M. Nishikawa, Y. Reznikov, and J. L. West, "Control of

the Anchoring Energy of Rubbed Polyimide Layers by Irradiation with Depolarized UV-Light," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 39, no. Part 1, No. 3A, pp. 1217–1220, Mar. 2000.

- [255] I. Gerus, A. Glushchenko, S.-B. Kwon, V. Reshetnyak, and Y. Reznikov, "Anchoring of a liquid crystal on a photoaligning layer with varying surface morphology," *Liq. Cryst.*, vol. 28, no. 11, pp. 1709–1713, Nov. 2001.
- [256] I. Gvozdovskyy, "Electro- and photoswitching of undulation structures in planar cholesteric layers aligned by a polyimide film possessing various values of the anchoring energy," *Liq. Cryst.*, pp. 1–17, Aug. 2017.
- [257] B. I. Senyuk, I. I. Smalyukh, and O. D. Lavrentovich, "Undulations of lamellar liquid crystals in cells with finite surface anchoring near and well above the threshold," *Phys. Rev. E*, vol. 74, no. 1, p. 011712, Jul. 2006.
- [258] I. I. Smalyukh and O. D. Lavrentovich, "Anchoring-mediated interaction of edge dislocations with bounding surfaces in confined cholesteric liquid crystals.," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 90, no. 8, p. 085503, Feb. 2003.
- [259] E. P. Raynes, C. V. Brown, and J. F. Strömer, "Method for the measurement of the K22 nematic elastic constant," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, no. 1, pp. 13–15, Jan. 2003.
- [260] V. M. Kozenkov, V. G. Chigrinov, and H. S. Kwok, "Photoanisotropic Effects in Poly(vinyl-cinnamate) Derivatives and Their Applications," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 409, no. 1, pp. 251–267, Jan. 2004.
- [261]G. P. Bryan-brown and I. C. Sage, "Photoinduced ordering and alignment properties of polyvinylcinnamates," *Liq. Cryst.*, vol. 20, no. 6, pp. 825–829, Jun. 1996.
- [262] D. Voloshchenko, A. Khyzhnyak, Y. Reznikov, and V. Reshetnyak, "Control of an Easy-Axis on Nematic-Polymer Interface by Light Action to Nematic Bulk," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 34, no. Part 1, No. 2A, pp. 566–571, Feb. 1995.
- [263] V. P. Vorflusev, H.-S. Kitzerow, and V. G. Chigrinov, "Azimuthal Anchoring Energy in Photoinduced Anisotropic Films," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 34, no. Part 2, No. 9A, pp. L1137–L1140, Sep. 1995.

- [264] S. Kumar, J.-H. Kim, and Y. Shi, "What Aligns Liquid Crystals on Solid Substrates? The Role of Surface Roughness Anisotropy," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 94, no. 7, p. 077803, Feb. 2005.
- [265] B. Cull, Y. Shi, S. Kumar, and M. Schadt, "Anisotropic surface morphology of poly(vinyl 4-methoxy-cinnamate) and 12-8(poly)diacetylene thin films induced by linear photopolymerization," *Phys. Rev. E*, vol. 53, no. 4, pp. 3777–3781, Apr. 1996.
- [266] A. Couairon and A. Mysyrowicz, "Femtosecond filamentation in transparent media," *Phys. Rep.*, vol. 441, no. 2–4, pp. 47–189, Mar. 2007.
- [267] V. P. Kandidov, S. A. Shlenov, and O. G. Kosareva, "Filamentation of high-power femtosecond laser radiation," *Quantum Electron.*, vol. 39, no. 3, pp. 205–228, Mar. 2009.
- [268] J. Philip, C. D'Amico, G. Chériaux, A. Couairon, B. Prade, and A. Mysyrowicz, "Amplification of Femtosecond Laser Filaments in Ti:Sapphire," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, no. 16, p. 163901, Oct. 2005.
- [269] C. Romero *et al.*, "Diffractive optics for spectral control of the supercontinuum generated in sapphire with femtosecond pulses," *Opt. Express*, vol. 19, no. 6, p. 4977, Mar. 2011.
- [270] V. Jukna, J. Galinis, G. Tamosauskas, D. Majus, and A. Dubietis, "Infrared extension of femtosecond supercontinuum generated by filamentation in solidstate media," *Appl. Phys. B*, vol. 116, no. 2, pp. 477–483, Aug. 2014.
- [271] K. Dota, A. Pathak, J. A. Dharmadhikari, D. Mathur, and A. K. Dharmadhikari, "Femtosecond laser filamentation in condensed media with Bessel beams," *Phys. Rev. A*, vol. 86, no. 2, p. 023808, Aug. 2012.
- [272] A. E. Dormidonov, V. P. Kandidov, V. O. Kompanets, and S. V Chekalin, "Discrete conical emission rings observed upon filamentation of a femtosecond laser pulse in quartz," *Quantum Electron.*, vol. 39, no. 7, pp. 653–657, Jul. 2009.
- [273] A. K. Dharmadhikari, J. A. Dharmadhikari, and D. Mathur, "Visualization of focusing–refocusing cycles during filamentation in BaF2," *Appl. Phys. B*, vol. 94, no. 2, pp. 259–263, Feb. 2009.

- [274] A. K. Dharmadhikari, K. Alti, J. A. Dharmadhikari, and D. Mathur, "Control of the onset of filamentation in condensed media," *Phys. Rev. A*, vol. 76, no. 3, p. 033811, Sep. 2007.
- [275] I. Blonskyi *et al.*, "Periodic femtosecond filamentation in birefringent media," *Appl. Phys. B*, vol. 120, no. 4, pp. 705–710, Sep. 2015.
- [276] I. Golub, R. Shuker, and G. Erez, "On the optical characteristics of the conical emission," *Opt. Commun.*, vol. 57, no. 2, pp. 143–145, Feb. 1986.
- [277] C. H. Skinner and P. D. Kleiber, "Observation of anomalous conical emission from laser-excited barium vapor," *Phys. Rev. A*, vol. 21, no. 1, pp. 151–156, Jan. 1980.
- [278] Y. H. Meyer, "Multiple conical emission from near resonant laser propagation in dense sodium vapor," *Opt. Commun.*, vol. 34, no. 3, pp. 439–444, Sep. 1980.
- [279] L. De Boni, C. Toro, and F. E. Hernández, "Pump polarization-state preservation of picosecond generated white-light supercontinuum," *Opt. Express*, vol. 16, no. 2, p. 957, 2008.
- [280] "http://refractiveindex.info/," *refractiveindex*. [Online]. Available: http://refractvendex.info/.
- [281] R. R. Alfano, Ed., *The Supercontinuum Laser Source*. New York: Springer-Verlag, 2006.
- [282] M. Kolesik, J. V. Moloney, and E. M. Wright, "Polarization dynamics of femtosecond pulses propagating in air," *Phys. Rev. E*, vol. 64, no. 4, p. 046607, Sep. 2001.
- [283] L. W. Liou, X. D. Cao, C. J. McKinstrie, and G. P. Agrawal, "Spatiotemporal instabilities in dispersive nonlinear media," *Phys. Rev. A*, vol. 46, no. 7, pp. 4202– 4208, Oct. 1992.
- [284] D. Faccio, M. A. Porras, A. Dubietis, F. Bragheri, A. Couairon, and P. Di Trapani, "Conical Emission, Pulse Splitting, and X-Wave Parametric Amplification in Nonlinear Dynamics of Ultrashort Light Pulses," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 96, no. 19, p. 193901, May 2006.

[285] D. Faccio et al., "Ultrashort laser pulse filamentation from spontaneous X Wave

formation in air," Opt. Express, vol. 16, no. 3, p. 1565, Feb. 2008.

Додаток А

Список публікацій здобувача

- L. Dolgov, R. Kravchuk, A. Rybak, V. Kiisk, I. Sildos, I. B. Optical properties of the Ti surface structured by femtosecond laser beam. Semicond. Phys. Quantum Electron. Optoelectron. 14, 325–329 (2011).
- Bulent Oktem, Ihor Pavlov, Serim Ilday, Hamit Kalaycioglu, Andrey Rybak, SeydiYavas, M. E. and F. O. I. Nonlinear laser lithography for indefinitely largearea nanostructuring with femtosecond pulses. Nat. Photonics 7, 897–901 (2013).
- Blonskyi, I., Kadan, V., Rybak, A. & Korenyuk, P. 'White Supercontinuum' and 'Conical Emission' of Femtosecond Filaments in Birefringent Media. Ukr. J. Phys. 61, 873–878 (2016).
- Blonskyi, I., Kadan V., Rybak A., Pavlova S., Calvez L., Mytsyk B., Shpotyk O., Optical Phenomena and Processes Induced by Ultrashort Light Pulses in Chalcogenide and Chalcohalide Glassy Semiconductors. J. Nano- Electron. Phys. 9, 5033-1-5033-5 (2017).
- Kadan, V., Blonskyi Ivan, Shynkarenko Ye., Rybak A., Calvez L., Mytsyk B., Spotyuk O., Single-pulse femtosecond laser fabrication of concave microlens- and micromirror arrays in chalcohalide glass. Opt. Laser Technol. 96, 283–289 (2017).
- I. Pavlov, A. Rybak, A. Dobrovolskiy, V. Kadan, I. Blonskiy, F. Ö. Ilday, Z. Kazantseva, I. Gvozdovskyy, "The alignment of nematic liquid crystal by the Ti layer processed by nonlinear laser lithography," Liq. Cryst., Volume 45, Issue 9, pp. 1265-1271, (2018).
- I.A. Pavlov, A.S. Rybak, A.M. Dobrovolskiy, V.M. Kadan, I.V. Blonskiy, F.Ö. Ilday, Z.I Kazantseva, I.A. Gvozdovskyy, "High-quality alignment of nematic liquid crystals using periodic nanostructures created by nonlinear laser lithography," *J. Mol. Liq.* Volume 267, pp. 212-221, (2018)

- 8) Pavlov, I., Rybak, A., Cenel, C. & Ilday, F. O. Balancing gain narrowing with self phase modulation: 100-fs, 800-nJ from an all-fiber-integrated Yb amplifier. in 2013 Conference on Lasers & Electro-Optics Europe & International Quantum Electronics Conference CLEO EUROPE/IQEC 1–1 (IEEE, 2013). doi:10.1109/CLEOE-IQEC.2013.6801340
- 9) А.С. Рибак, Р.Н. Кравчук, В.И. Степкин, И.А. Павлов, И.В. Блонский, Наноструктурирование поверхности титана под действием мощных ультракоротких лазерных импульсов, II Международная научная конференция Наноструктурные материалы-2010, НАНО–2010, 19-22 октября, г. Киев
- 10) В.М. Кадан, І.В. Блонський, Є.В. Шинкаренко, А.С. Рибак, О.Й. Шпотюк, Л. Калвез, Елементи мікрооптики для сенсорних застосувань, створені з використанням прецизійних лазерних технологій, 7-ма Міжнародна науковотехнічна конференція "Сенсорна електроніка та мікросистемні технології" (СЕМСТ-7), 30 травня — 3 червня, 2016, Одеса
- I. Blonskyi, V. Kadan, Y. Shinkarenko, A. Rybak, O. Shpotyuk, L. Calvez, Single-shot femtosecond laser fabrication of microlenses in chalcogenide glass, IX international conference on topical problems of semiconductor physics, on May 16 – 20, 2016, Truskavets
- 12) І.В. Блонський, В.М. Кадан, П.І. Коренюк, А.С. Рибак, Є.В. Шинкаренко, О.Й. Шпотюк, Надкороткі світлові імпульси в халькогенідних напівпровідниках: особливості розповсюдження та індукованого руйнування матеріалів, VII Українська наукова конференція з фізики напівпровідників (УНКФН-7), 26-30 вересня 2016, Дніпро
- I. Pavlov, A. Rybak, A. Dobrovolskiy, V. Kadan, I. Blonskyi, Z. Kazantseva, I. Gvozdovskyy, Nonlinear laser lithography-based high-quality alignment of nematic liquid crystals, Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials (ICEPOM-11), May 21-25, 2018, Ivano-Frankivsk
- 14) I. Blonskyi, V. Kadan, I. Pavlov, S. Pavlova, A. Rybak, O. Shpotyuk, Femtosecond laser fabrication of microoptical elements for optoelectronic sensors,

8-ма Міжнародна науково-технічна конференція "Сенсорна електроніка та мікросистемні технології" (СЕМСТ-8), 28 травня — 1 червня, 2018, Одеса

15) I. Blonskyi, V. Kadan, S. Pavlova, I. Pavlov, A. Rybak, L. Calvez, O. Shpotyuk, Spatio-temporal transformation of infra-red femtosecond laser pulses in crystal silicon, X international conference on topical problems of semiconductor physics, on June 26 – 29, 2018, Truskavets