



Politechnika Wrocławska

DZIEDZINA: Nauki Ścisłe i Przyrodnicze

DYSCYPLINA: Nauki Fizyczne

ROZPRAWA DOKTORSKA

Modyfikacje światłowodów do zastosowań czujnikowych

Mgr inż. Patrycja Lasek

Promotor

dr hab. Michał Nikodem

Słowa kluczowe: światłowody, światłowody hollow core, zogniskowana wiązka jonowa, laser femtosekundowy

WROCŁAW 2026

Składam serdeczne podziękowania mojemu promotorowi, dr hab. inż. Michałowi Nikodemowi, za nieocenioną opiekę naukową, zaufanie, cierpliwość oraz stałe wsparcie i cenny czas poświęcony na każdym etapie powstawania niniejszej rozprawy doktorskiej.

Szczególne podziękowania składam firmie Whitecarbon oraz jej spółce matce Nanores, dzięki którym możliwa była realizacja tego projektu w ramach programu „Doktorat Wdrożeniowy”. Dostęp do najnowocześniejszego sprzętu badawczego oraz stworzenie przestrzeni do łączenia nauki z aplikacjami przemysłowymi stanowiły fundament całej pracy.

Pragnę również gorąco podziękować moim koleżankom i kolegom z firmy, w szczególności Krzysztofowi Palce, za nieocenioną pomoc w rozwiązywaniu wyzwań technologicznych oraz stałą gotowość do merytorycznej dyskusji.

Na koniec z całego serca dziękuję mojemu mężowi Konradowi za bezgraniczne wsparcie oraz niezwykłą cierpliwość i wyrozumiałość w trakcie całego okresu moich studiów doktorskich. Twoje wsparcie dawało mi siłę i motywację do realizacji tego wyzwania.

Niniejsza praca została wsparta przez program „Doktorat wdrożeniowy” Ministerstwa Edukacji i Nauki w ramach grantu nr DWD/6/0556/2022.

STRESZCZENIE

Rozwój nowoczesnych układów światłowodowych coraz częściej wymaga lokalnego kształtowania ich geometrii już po procesie wytwarzania włókna. Szczególnym wyzwaniem jest mikroobróbka światłowodów mikrostrukturalnych i z pustym rdzeniem, w których niewielkie wymiary elementów wewnętrznych, zakrzywiona powierzchnia oraz obecność cienkościennych kapilar znacząco ograniczają możliwość zastosowania klasycznych metod obróbki. Głównym celem niniejszej rozprawy było opracowanie powtarzalnej metodyki kontrolowanej mikroobróbki takich struktur przy zachowaniu ich integralności geometrycznej oraz funkcjonalności optycznej. W pracy szczegółowo przeanalizowano dwie technologie ubytkowe: obróbkę zogniskowaną wiązką jonów (FIB) oraz ablację ultrakrótkimi impulsami lasera femtosekundowego.

Szczególną uwagę poświęcono technologii FIB, obejmując zarówno fizyczne podstawy oddziaływania wiązki jonowej z materiałem dielektrycznym, jak i praktyczne zagadnienia związane z pozycjonowaniem próbek, doбором parametrów wiązki, strategią skanowania oraz ograniczaniem efektów ładowania i redepozycji. Zastosowanie plazmowego źródła jonów ksenonu umożliwiło precyzyjne i powtarzalne wykonywanie mikrokanałów w złożonych strukturach światłowodowych oraz ich bezpośrednią weryfikację metodami obrazowania elektronowego i przekrojów poprzecznych. Równolegle opracowano procedury mikroobróbki laserem femtosekundowym dla promieniowania o długości fali 1030 nm oraz 343 nm. Badania wykazały, że obie technologie mają odmienny charakter i powinny być traktowane jako komplementarne: FIB zapewnia najwyższą kontrolę geometrii i jakość wykonywanych struktur, natomiast obróbka femtosekundowa oferuje znacznie większą szybkość procesu i potencjalnie łatwiejsze skalowanie do modyfikacji większych objętości materiału.

Możliwość wykorzystania opracowanych metod do nadania światłowodowi nowej funkcjonalności zweryfikowano na przykładzie antyrezonansowego światłowodu z pustym rdzeniem (ARHCF) przeznaczonego do spektroskopowej detekcji gazów. W płaszczu włókna wykonano boczne mikrokanały łączące otoczenie bezpośrednio z pustym rdzeniem, przy zachowaniu geometrii cienkościennych elementów antyrezonansowych. W zastosowanej konfiguracji mikrokanały nie pełniły jedynie funkcji przyspieszającej napełnianie włókna, lecz stanowiły podstawową drogę doprowadzania analizowanego medium do rdzenia w sondzie z zamkniętym czołem i mikrozwierciadłem umieszczonym wewnątrz włókna. Demonstracja pomiarów z wykorzystaniem spektroskopii modulacji długości fali 2f-WMS w zakresie bliskiej i średniej podczerwieni potwierdziła możliwość wykorzystania zmodyfikowanej struktury do detekcji metanu.

Przeprowadzone badania wykazały, że kontrolowana mikroobróbka może być skutecznie wykorzystana nie tylko do lokalnej zmiany geometrii światłowodów, lecz również do tworzenia konfiguracji funkcjonalnych niedostępnych w strukturach niemodyfikowanych. Opracowane procedury FIB oraz ablacji femtosekundowej tworzą komplementarny zestaw narzędzi do mikrostrukturyzacji złożonych elementów szklanych, a ich zastosowanie w światłowodach ARHCF potwierdza potencjał tych technologii w rozwoju zminiaturyzowanych układów fotonicznych i czujnikowych.

ABSTRACT

The development of modern fiber-optic systems increasingly requires local modification of fiber geometry after the fabrication process. This is particularly challenging in microstructured and hollow-core fibers, where the small dimensions of the internal features, curved outer surface, and presence of thin-walled capillaries significantly limit the applicability of conventional machining techniques. The main objective of this dissertation was to develop a repeatable methodology for the controlled micromachining of such structures while preserving their geometrical integrity and optical functionality. Two subtractive processing technologies were investigated in detail: focused ion beam (FIB) machining and ultrashort-pulse femtosecond laser ablation.

Particular attention was devoted to FIB technology, including both the physical mechanisms of ion-matter interaction in dielectric materials and the practical aspects of sample positioning, beam parameter selection, scan strategy, and mitigation of charging and redeposition effects. The use of a xenon plasma ion source enabled the precise and repeatable fabrication of microchannels in complex fiber structures, followed by their direct verification using electron microscopy and cross-sectional analysis. In parallel, femtosecond laser micromachining procedures were developed for wavelengths of 1030 nm and 343 nm. The results demonstrated that the two technologies exhibit fundamentally different characteristics and should be regarded as complementary rather than interchangeable. FIB provides the highest level of geometrical control and structure quality, whereas femtosecond laser processing offers substantially higher processing speed and potentially easier scalability to the removal of larger material volumes.

The ability of the developed methods to introduce new functionality into an optical fiber was verified using an antiresonant hollow-core fiber (ARHCF) designed for spectroscopic gas detection. Side microchannels were fabricated through the fiber cladding to provide direct access from the external environment to the hollow core while preserving the geometry of the thin-walled antiresonant elements. In the demonstrated configuration, these microchannels did not merely serve to accelerate fiber filling, but constituted the primary route for delivering the analyzed medium into the hollow core of a probe with a sealed end face and a micromirror positioned inside the fiber. Measurements performed using second-harmonic wavelength modulation spectroscopy (2f-WMS) in the near- and mid-infrared spectral ranges confirmed that the modified structure could be successfully used for methane detection.

The results demonstrate that controlled micromachining can be used not only to locally modify the geometry of optical fibers, but also to create functional configurations that are inaccessible in unmodified structures. The developed FIB and femtosecond laser processing procedures therefore constitute a complementary set of tools for the microstructuring of complex glass components, while their implementation in ARHCFs confirms the potential of these technologies for the development of miniaturized photonic and sensing systems.

Spis treści

Spis najważniejszych oznaczeń	11
Wstęp.....	12
Rozdział 1. Światłowodowy jako platforma czujnikowa	16
1.1. Podstawy propagacji światła w strukturach światłowodowych	17
1.2. Światłowodowy w zastosowaniach czujnikowych.....	18
1.3. Światłowodowy z pustym rdzeniem	21
1.4. Światłowodowy antyrezonansowy w spektroskopii laserowej	24
Rozdział 2. Skaningowa mikroskopia elektronowa oraz jonowa jako narzędzie do obróbki i obrazowania.....	25
2.1. Ogólna klasyfikacja metod obróbki materiałów szklanych	26
2.2. Wprowadzenie do technologii zogniskowanej wiązki jonów FIB	27
2.2.1. Rys historyczny i rozwój technologiczny	27
2.3. Budowa i zasada działania systemu SEM/FIB	29
2.3.1. Kolumna elektronowa SEM	30
2.3.2. Kolumna jonowa FIB	31
2.3.3. Układ pozycjonowania próbki i detekcji sygnału	35
2.4. Fizyczne podstawy oddziaływania wiązek z materiałem.....	36
2.4.1. Oddziaływanie elektron-materiał	36
2.4.1.1. Mechanizmy rozpraszania.....	36
2.4.1.2. Kluczowe sygnały detekcyjne	37
2.4.2. Oddziaływanie jon-materiał	38
2.4.2.1. Hamowanie sprężyste.....	38
2.4.2.2. Hamowanie niesprężyste	39
2.5. Mechanizmy obróbki jonowej	39
2.5.1. Fizyczne rozpylanie – mechanizm frezowania	39
2.5.2. Parametry wpływające na szybkość i precyzję obróbki	41
2.5.2.1. Charakterystyka wiązki	41
2.5.2.2. Parametry czasoprzestrzenne skanowania	42
2.5.3. Porównanie charakterystyki wiązek jonów Ga^+ i Xe^+	44
2.6. Specyfika obróbki materiałów dielektrycznych.....	46
2.6.1. Zjawisko ładowania powierzchniowego.....	47

2.6.2. Metody neutralizacji ładunku	48
2.6.3. Zmiany strukturalne i chemiczne krzemionki	48
Rozdział 3. Technologia lasera femtosekundowego w obróbce materiałów transparentnych ..	50
3.1. Charakterystyka impulsów ultrakrótkich	50
3.2. Budowa i zasada działania femtosekundowego stanowiska ablacyjnego	51
3.2.1. Moduł generacji wiązki	52
3.2.2. Układ pozycjonowania i ogniskowania wiązki.....	53
3.2.3. Układ kinematyki oraz systemy wizyjne	54
3.3. Mechanizmy oddziaływania impulsów femtosekundowych z dielektrykami	55
3.3.1. Mechanizmy generacji i namnażania swobodnych nośników.....	55
3.3.2. Mechanizm zimnej ablacji oraz redukcja strefy wpływu ciepła	57
3.3.3. Wewnątrz-objętościowa zmiana współczynnika załamania.....	58
3.4. Kluczowe parametry procesu ablacji szkła	58
3.4.1. Wpływ energii impulsu, repetycji oraz długości fali	59
3.4.2. Strategie skanowania w obróbce powierzchni cylindrycznych	60
Rozdział 4. Modyfikacje struktur światłowodowych	62
4.1. Metodyka badań i przygotowanie próbek	62
4.1.1. Opis stanowiska badawczego oraz parametrów procesowych	64
4.1.2. Procedury pozycjonowania i strategie skanowania	67
4.1.3. Techniki charakteryzacji morfologii	68
4.2. Modyfikacje powierzchni materiału litego.....	69
4.2.1. Charakterystyka mikrostruktur wykonanych za pomocą zogniskowanej wiązki jonowej	69
4.2.2. Charakterystyka mikrostruktur wykonanych za pomocą lasera femtosekundowego	71
4.2.3. Analiza porównawcza technik	73
4.3. Modyfikacje strukturalne włókien HCF	75
4.3.1. Opracowanie strategii dostępu do rdzenia powietrznego	75
4.3.2. Selektywne usuwanie płaszcza metodą FIB.....	78
4.3.3. Wiercenie otworów metodą laserową	86
4.3.4. Wpływ modyfikacji na integralność mechaniczną włókna.....	90
Rozdział 5. Aplikacyjne aspekty zmodyfikowanych włókien do detekcji gazów	93

5.1. Koncepcja refleksyjnej sondy pomiarowej	93
5.2. Sonda pomiarowa – wersja „mini”	96
5.3. Sonda pomiarowa – wersja „mikro”	99
5.4. Dyskusja wyników w kontekście aplikacyjno-wdrożeniowym	105
Zakończenie i wnioski.....	107
Dorobek autora rozprawy	111
Publikacje	111
Prezentacje konferencyjne.....	111
Udział w realizacji projektów badawczych	112
Udział w przygotowaniu wniosków o projekty badawcze	112
Bibliografia.....	113

Spis najważniejszych oznaczeń

AOM	– modulator akustooptyczny (Acousto-Optic Modulator)
ARHCF	– światłowód antyrezonansowy z pustym rdzeniem (antiresonant hollow-core fiber)
ARROW	– antyrezonansowy falowód odbijający (antiresonant reflecting optical waveguide)
BSE	– elektrony wstecznie rozproszone (backscattered electrons)
CPA	– wzmacnianie impulsów z modulacją częstotliwości (chirped pulse amplification)
DCF	– światłowód o strukturze podwójnego płaszcza (double-clad fiber)
DOE	– element dyfrakcyjny (diffractive optical element)
DRIE	– trawienie głębokie (deep reactive ion etching)
EDS	– spektroskopia dyspersji energii (energy dispersive spectroscopy)
ETD	– detektor Everharta-Thornleya
FBG	– siatka Bragga (fiber Bragg grating)
FEG	– źródło z emisją polową (field emission gun)
FIB	– zogniskowana wiązka jonów (focused ion beam)
FOG	– żyroskop światłowodowy (fiber optic gyroscope)
FWHM	– szerokość połówkowa (full width at half maximum)
GDD	– dyspersja opóźnienia grupowego (group delay dispersion)
GFIS	– gazowe źródło jonizacji polowej (gas field-ionization source)
HAZ	– strefa wpływu ciepła (heat affected zone)
HCF	– światłowód z pustym rdzeniem (hollow-core fibers)
ICP	– plazma sprzężona indukcyjnie (inductively coupled plasma)
iSE	– elektrony wtórne wzbudzone jonami (ion-induced secondary electrons)
LMA	– światłowód o dużym polu modowym (large mode area)
LMIS	– źródło jonów z ciekłego metalu (liquid metal ion source)
LPG	– siatka długookresowa (long-period grating)
MOPA	– główny oscylator ze wzmacniaczem mocy (master oscillator power amplifier)
MPAC	– wieloprześciowa komórka absorpcyjna (multipass absorption cells)
NC-HCF	– światłowód z pustym rdzeniem o ujemnej krzywiznie
PBG	– fotoniczna przerwa wzbroniona (photonic bandgap)
PE	– elektrony pierwotne (primary electrons)
PFIB	– plazmowa zogniskowana wiązka jonów (plasma focused ion beam)
RIE	– reaktywne trawienie jonowe (reactive ion etching)
SE	– elektrony wtórne (secondary electrons)
SEM	– skaningowa mikroskopia elektronowa (scanning electron microscopy)
SI	– jony wtórne (secondary ions)
SIM	– skaningowa mikroskopia jonowa (scanning ion microscopy)
SLM	– modulator przestrzenny (spatial light modulator)
SNR	– stosunek sygnału do szumu (signal-to-noise ratio)
SPR	– powierzchniowy rezonans plazmonowy (surface plasmon resonance)
TEM	– transmisyjna mikroskopia elektronowa (transmission electron microscopy)
TFE	– termiczne źródło z emisją polową (thermal field emitter)
TIR	– całkowite wewnętrzne odbicie (total internal reflection)

Wstęp

Technologie światłowodowe od wielu dekad stanowią jeden z podstawowych obszarów współczesnej fotoniki. Początkowo rozwój włókien optycznych był związany przede wszystkim z potrzebą efektywnej transmisji promieniowania na duże odległości, jednak wraz z postępem technologii ich rola uległa znacznemu rozszerzeniu. Współczesny światłowod może pełnić funkcję nie tylko pasywnego toru transmisyjnego, lecz również wzmacniacza, źródła promieniowania, elementu nieliniowego, komórki pomiarowej czy bezpośrednio elementu czujnikowego. Szczególnie istotny jest przy tym fakt, że funkcjonalność włókna nie musi być ostatecznie określona na etapie jego wytwarzania. Gotowa struktura światłowodowa może być poddawana dalszej obróbce, prowadzącej do lokalnej zmiany jej geometrii, właściwości materiałowych lub powierzchni. W ten sposób światłowod zaprojektowany pierwotnie do jednego zastosowania może uzyskać nowe właściwości i pełnić funkcje, których nie przewidywano podczas jego projektowania. Modyfikacja gotowych włókien stanowi zatem jeden ze sposobów rozszerzania możliwości istniejących platform światłowodowych bez konieczności opracowywania od podstaw nowej struktury włókna. Zakres takich modyfikacji jest bardzo szeroki i obejmuje między innymi nanoszenie warstw funkcjonalnych, trawienie chemiczne, modyfikacje termiczne, mechaniczne i laserowe, a także lokalne usuwanie lub przekształcanie materiału. Szczególnie interesującą grupę stanowią metody umożliwiające kontrolowane kształtowanie struktury włókna w skali mikro- i nanometrycznej. Otwierają one możliwość ingerencji w wybrane obszary światłowodu przy zachowaniu jego podstawowej architektury oraz wprowadzania lokalnych funkcji, takich jak mikrokanały, elementy optyczne, struktury dyfrakcyjne czy obszary oddziaływania z otoczeniem.

W niniejszej rozprawie skoncentrowano się na dwóch metodach mikroobróbki ubytkowej: technologii zogniskowanej wiązki jonów (ang. *focused ion beam*, FIB) oraz obróbce za pomocą ultrakrótkich impulsów lasera femtosekundowego. Szczególną uwagę poświęcono technologii FIB, która dzięki bezpośredniemu rozpylaniu materiału pozwala na bezmaskowe wykonywanie struktur z bardzo wysoką kontrolą geometrii i jakości powierzchni. W pracy wykorzystano również plazmową odmianę tej technologii, wykorzystującą jony ksenonu, umożliwiającą zwiększenie wydajności usuwania materiału w stosunku do klasycznych systemów galowych. Alternatywnym podejściem jest ablacja za pomocą impulsów femtosekundowych, oferująca znacznie większą szybkość obróbki i możliwość efektywnego usuwania większych objętości materiału. Obie techniki wykorzystują odmienne mechanizmy oddziaływania z materią, a w konsekwencji charakteryzują się innymi zaletami i ograniczeniami. Obróbka jonowa umożliwia uzyskanie bardzo wysokiej precyzji geometrycznej i gładkości powierzchni oraz nie powoduje powstawania typowej strefy wpływu ciepła, jednak jej ograniczeniem jest stosunkowo niewielka wydajność objętościowa. Ablacja femtosekundowa umożliwia natomiast usuwanie materiału ze znacznie większą szybkością, lecz wymaga szczególnie starannego doboru parametrów w celu ograniczenia chropowatości, mikropęknięć oraz innych niepożądanych zmian strukturalnych. Z tego względu technologie te można traktować zarówno jako rozwiązania konkurencyjne, jak i komplementarne. Jednym z zagadnień podjętych w niniejszej pracy jest zatem określenie ich możliwości i ograniczeń w

odniesieniu do mikroobróbki struktur światłowodowych oraz wskazanie warunków, w których każda z nich może być efektywnie wykorzystana.

Obszar badań objętych tą rozprawą celowo zawężono do modyfikacji światłowodów szklanych, przy czym jako główną platformę eksperymentalną wybrano antyrezonansowe światłowodory z pustym rdzeniem (ang. *antiresonant hollow-core fibers*, ARHCF). Wybór ten wynikał zarówno z ich rosnącego znaczenia we współczesnej fotonice, jak i ze szczególnych wymagań, jakie ich struktura stawia przed technologiami mikroobróbki. W przeciwieństwie do klasycznych światłowodów typu solid-core, światłowodory ARHCF prowadzą znaczną część energii promieniowania w pustym rdzeniu otoczonym układem cienkościennych elementów szklanych. Odpowiednio zaprojektowana mikrostruktura pozwala uzyskiwać właściwości niedostępne dla standardowych włókien, między innymi ograniczyć oddziaływanie prowadzonego promieniowania z materiałem szkła oraz wprowadzić do rdzenia gaz lub inną substancję. Czyni to ARHCF jedną z perspektywicznych platform dla dalszego rozwoju systemów transmisyjnych, źródeł światła, optyki nieliniowej oraz czujników. Jednocześnie złożona mikrostruktura włókien ARHCF czyni je szczególnie wymagającym obiektem mikroobróbki. Modyfikacja zewnętrznego płaszcza musi zostać przeprowadzona w taki sposób, aby nie doprowadzić do uszkodzenia cienkich elementów antyrezonansowych znajdujących się w bezpośrednim sąsiedztwie pustego rdzenia. Wymaga to wysokiej precyzji pozycjonowania, kontroli głębokości usuwania materiału oraz ograniczania niepożądanych efektów towarzyszących procesowi obróbki. Z tego punktu widzenia ARHCF stanowią wymagającą platformę do weryfikacji możliwości technologii FIB oraz laserowej mikroobróbki femtosekundowej. Jednocześnie opracowane procedury mikroobróbki szkła nie są ograniczone wyłącznie do tej klasy włókien i mogą być adaptowane do innych elementów światłowodowych, w tym klasycznych struktur typu solid-core.

Zasadnicza część rozprawy koncentruje się więc na zagadnieniach związanych z mikroobróbką światłowodów i możliwością świadomego kształtowania ich struktury. Istotnym elementem pracy jest jednak również eksperymentalna demonstracja, że tego rodzaju modyfikacje mogą mieć bezpośrednie znaczenie funkcjonalne w zastosowaniach czujnikowych. Do tego celu wykorzystano światłowodory ARHCF, które w ostatnich latach stały się intensywnie rozwijaną platformą dla laserowej spektroskopii gazów. Pusty rdzeń może w takim układzie pełnić jednocześnie funkcję obszaru prowadzenia światła oraz miniaturowej komórki pomiarowej, umożliwiając uzyskanie stosunkowo długiej drogi oddziaływania promieniowania z próbką przy bardzo małej objętości analizowanego gazu. Pełne wykorzystanie tego potencjału wymaga rozwiązania szeregu problemów związanych między innymi z dostępem badanego medium do pustego rdzenia oraz integracją włókna z pozostałymi elementami układu pomiarowego. W niniejszej pracy podjęto zatem zagadnienie wykorzystania odpowiedniej modyfikacji mikrostruktury światłowodu w roli znacznie wykraczającej poza jedynie poprawę wybranego parametru istniejącego rozwiązania. Modyfikacja może bowiem stać się elementem umożliwiającym realizację nowej architektury pomiarowej, która nie byłaby możliwa do uzyskania przy wykorzystaniu włókna w jego pierwotnej postaci. Detekcja gazów została w tym przypadku wykorzystana jako reprezentatywny przykład pokazujący, że

precyzyjna mikroobróbka może stanowić technologię umożliwiającą wprowadzenie do struktur światłowodowych nowych funkcjonalności czujnikowych.

W ramach tak określonego zakresu pracy sformułowano dwa powiązane problemy naukowe, których rozwiązanie stanowiło zasadniczy przedmiot prowadzonych badań. Pierwszy dotyczy możliwości kontrolowanej mikroobróbki szklanych struktur światłowodowych o złożonej geometrii. Istotą tego problemu jest określenie, w jaki sposób mechanizm i parametry oddziaływania zogniskowanej wiązki jonów oraz impulsów femtosekundowych ze szkłem wpływają na możliwość selektywnego kształtowania struktur o wymiarach mikro- i nanometrycznych, ich geometrię i jakość oraz zachowanie integralności modyfikowanego włókna. Szczególnie interesujące jest przy tym określenie różnic pomiędzy obiema metodami i ustalenie, w jakim zakresie mogą one stanowić rozwiązania konkurencyjne, a w jakich ich odmienne właściwości pozwalają traktować je jako technologie komplementarne. Drugi problem naukowy dotyczy odpowiedzi na pytanie, czy kontrolowana modyfikacja mikrostruktury światłowodu może nie tylko zmienić parametry już istniejącego rozwiązania czujnikowego, lecz również umożliwić realizację nowej konfiguracji pomiarowej. Problem ten przeanalizowano na przykładzie światłowodów ARHCF wykorzystywanych do laserowej detekcji gazów. Szczególną uwagę poświęcono możliwości wykorzystania wykonanych modyfikacji do doprowadzenia próbki bezpośrednio do pustego rdzenia i stworzenia zwartej konfiguracji czujnikowej, wykorzystującej niewielką objętość samego włókna jako obszar pomiarowy.

Oba problemy, obok wymiaru poznawczego, posiadają również istotny aspekt technologiczny. Praca została zrealizowana w ramach programu „Doktorat Wdrożeniowy” we współpracy pomiędzy Katedrą Optyki i Fotoniki Politechniki Wrocławskiej a firmą Whitecarbon, powiązaną z laboratorium Nanores. Taki charakter projektu sprzyjał prowadzeniu badań na styku zagadnień naukowych i technologicznych, a ich wyniki miały prowadzić nie tylko do rozwiązania zdefiniowanych problemów naukowych, lecz również do rozwoju praktycznych kompetencji technologicznych i know-how przedsiębiorstwa uczestniczącego w programie. Istotnym elementem prac było zatem opracowanie powtarzalnych procedur modyfikacji struktur światłowodowych, możliwych do wykorzystania także poza zakresem pojedynczej demonstracji czujnikowej. Wymagało to nie tylko poznania mechanizmów odpowiedzialnych za przebieg procesów mikroobróbki, lecz również uzyskania odpowiedniej kontroli geometrii, powtarzalności rezultatów oraz możliwości przenoszenia wypracowanych procedur pomiędzy kolejnymi próbkami.

Na podstawie przedstawionych powyżej problemów sformułowano dwie główne hipotezy badawcze. Pierwsza zakłada, że odpowiedni dobór parametrów procesu oraz strategii pozycjonowania umożliwia wykorzystanie zogniskowanej wiązki jonów i impulsów femtosekundowych do kontrolowanej i powtarzalnej mikroobróbki struktur światłowodowych bez krytycznego naruszenia ich wewnętrznej geometrii i właściwości transmisyjnych. Założono przy tym, że odmienne mechanizmy fizyczne obu procesów prowadzą do różnych charakterystyk technologicznych: obróbka FIB może zapewniać szczególnie wysoką precyzję i jakość wytwarzanych struktur, natomiast technologia femtosekundowa może oferować większą wydajność objętościową procesu. Druga hipoteza zakłada, że kontrolowana

modyfikacja mikrostruktury światłowodu może prowadzić nie tylko do zmiany jego istniejących parametrów, lecz również do nadania mu nowych funkcjonalności czujnikowych. W odniesieniu do wybranego przykładu aplikacyjnego założono, że modyfikacja światłowodu ARHCF umożliwi realizację zwartej architektury sondy do laserowej detekcji gazów, wykorzystującej bezpośredni dostęp badanego medium do pustego rdzenia i jego bardzo małą objętość pomiarową.

Rozprawa została podzielona na pięć rozdziałów. W Rozdziale 1 przedstawiono światłowody jako platformę czujnikową, zwracając szczególną uwagę na możliwość kształtowania ich funkcjonalności poprzez modyfikację struktury oraz na właściwości światłowodów z pustym rdzeniem. Rozdział 2 poświęcono technologii skaningowej mikroskopii elektronowej i jonowej oraz fizycznym podstawom obróbki za pomocą zogniskowanej wiązki jonów. W Rozdziale 3 omówiono technologię impulsów femtosekundowych i mechanizmy ich oddziaływania z materiałami transparentnymi. Rozdział 4 obejmuje zasadniczą część technologiczną rozprawy, w której przedstawiono badania nad mikroobróbką szkła i struktur światłowodowych, opracowanie procedur modyfikacji oraz porównanie zastosowanych metod. W Rozdziale 5 przedstawiono demonstrację aplikacyjną opracowanej technologii w postaci zmodyfikowanych światłowodów ARHCF wykorzystanych do realizacji sondy do laserowej detekcji gazów.

Rozdział 1. Światłowody jako platforma czujnikowa

Technologie światłowodowe rozwijane są od ponad pięciu dekad, a ich ewolucja obejmuje zarówno doskonalenie klasycznych włókien telekomunikacyjnych, jak i opracowywanie nowych struktur o właściwościach niedostępnych dla standardowych światłowodów. Początkowo rozwój tej dziedziny był w dużej mierze związany z dążeniem do ograniczenia strat transmisyjnych. Przełomowa praca Kao i Hockhama z 1966 roku wskazała na możliwość wykorzystania włókien szklanych jako medium transmisyjnego pod warunkiem odpowiedniego ograniczenia strat [1]. W 1970 roku zademonstrowano światłowod o tłumieniu około 20 dB/km [2], a w kolejnych latach nastąpił dalszy, dynamiczny spadek strat prowadzący do opracowania włókien o tłumieniu znacznie poniżej 1 dB/km [3].

Rzeczywisty rozwój technologii światłowodowych nie ograniczał się jednak do poprawy parametrów transmisyjnych. W latach 80. i 90. XX wieku intensywnie rozwijano włókna aktywne, w szczególności światłowody domieszkowane jonami erbu i iterbu. Demonstracja pierwszego niskoszumnego wzmacniacza światłowodowego z domieszką erbu [4] stała się podstawą rozwoju wzmacniaczy optycznych, a włókna aktywne znalazły również szerokie zastosowanie w konstrukcji laserów światłowodowych, w tym źródeł wykorzystywanych do mikroobróbki i modyfikacji materiałów. Kolejnym istotnym etapem było pojawienie się światłowodów mikrostrukturalnych [5], które umożliwiły kontrolowanie propagacji światła poprzez odpowiednie kształtowanie geometrii włókna. Rozwiązania te otworzyły nowe możliwości m.in. w optyce nieliniowej, prowadząc do rozwoju źródeł szerokopasmowych typu supercontinuum.

Jednym z najbardziej dynamicznie rozwijanych obecnie kierunków są światłowody z pustym rdzeniem (ang. *hollow-core fibers*, HCF), w szczególności konstrukcje antyrezonansowe [6-7]. Opracowanie światłowodów antyrezonansowych o tłumienności poniżej 0.1 dB/km w paśmie C (~1550 nm) [8] stanowi ważny etap rozwoju tej technologii i pokazuje, że odpowiednie kształtowanie mikrostruktury włókna może prowadzić do parametrów transmisyjnych niedostępnych dla klasycznych światłowodów krzemionkowych.

Rzeczywisty rozwój światłowodów był stymulowany przede wszystkim przez potrzeby telekomunikacyjne, jednak od początku ich istnienia istotnym obszarem zastosowań pozostawały układy czujnikowe. Wynika to z połączenia kilku cech włókien optycznych, m.in. niewielkich wymiarów, odporności na zakłócenia elektromagnetyczne, możliwości pracy w wymagających warunkach środowiskowych oraz zdolności do prowadzenia światła na duże odległości. Co szczególnie istotne z punktu widzenia zastosowań czujnikowych, właściwości światłowodu nie muszą być traktowane jako niezmiennie. Odpowiednie kształtowanie jego geometrii, struktury materiałowej lub właściwości powierzchni może prowadzić do powstania nowych funkcji optycznych, a tym samym rozszerzać zakres zastosowań istniejących i nowych platform światłowodowych.

W niniejszym rozdziale przedstawiono podstawowe zagadnienia związane z propagacją światła w strukturach światłowodowych, a następnie omówiono wybrane sposoby wykorzystania światłowodów w układach czujnikowych. Szczególną uwagę poświęcono rozwiązaniom, w których odpowiednia modyfikacja struktury włókna umożliwia zwiększenie

jego oddziaływania z otoczeniem lub nadanie mu nowych funkcji pomiarowych. W dalszej części przedstawiono światłowody z pustym rdzeniem, ze szczególnym uwzględnieniem włókien antyrezonansowych, które stanowią interesującą platformę dla laserowej detekcji gazów. Omówienie tego obszaru prowadzi następnie do przedstawienia spektroskopii gazów z wykorzystaniem światłowodów antyrezonansowych jako przykładowego zastosowania modyfikowanych struktur światłowodowych.

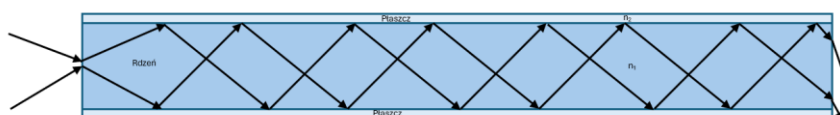
1.1. Podstawy propagacji światła w strukturach światłowodowych

Pod względem fizycznym światłowód jest strukturą dielektryczną, której geometria umożliwia prowadzenie promieniowania na odległości znacznie większe od jej wymiarów poprzecznych. W najprostszym przypadku standardowy światłowód składa się z centralnie położonego rdzenia o współczynniku załamania (n_1), otoczonego płaszczem o niższym współczynniku załamania (n_2). Odpowiedni rozkład współczynnika załamania umożliwia ograniczenie pola elektromagnetycznego w obszarze rdzenia i prowadzenie światła wzdłuż włókna.

W opisie z wykorzystaniem optyki geometrycznej, mechanizm ten można przedstawić za pomocą zjawiska całkowitego wewnętrznego odbicia (ang. *total internal reflection*, TIR) (Rysunek 1) [9]. Zjawisko to zachodzi na granicy dwóch ośrodków, gdy światło propaguje z ośrodka o wyższym współczynniku załamania do ośrodka o współczynniku niższym, a kąt padania przekracza wartość krytyczną wynikającą z prawa Snelliusa:

$$\sin\theta_c = \frac{n_2}{n_1}$$

W przypadku światłowodu warunek $n_1 > n_2$ jest zatem konieczny dla wystąpienia całkowitego wewnętrznego odbicia, ale nie jest sam w sobie wystarczający do określenia warunków prowadzenia światła. Istotne znaczenie ma również kierunek propagacji promieniowania względem granicy rdzenia i płaszcza.



Rysunek 1. Schemat ideowy propagacji promieniowania w światłowodzie z wykorzystaniem zjawiska całkowitego wewnętrznego odbicia na granicy rdzeń-płaszcz. Źródło: materiały własne.

Opis za pomocą optyki geometrycznej stanowi jednak przybliżenie i nie pozwala w pełni opisać propagacji światła w strukturze o wymiarach porównywalnych z długością fali. Pełny opis wymaga uwzględnienia falowej natury promieniowania elektromagnetycznego oraz wykorzystania równań Maxwella. Dla jednorodnych, liniowych i izotropowych ośrodków dielektrycznych, przy założeniu braku swobodnych ładunków, równania Maxwella można przekształcić do postaci równań falowych, w szczególności wektorowego równania Helmholtza [10]. Rozwiązania równania falowego dla określonej struktury światłowodowej tworzą zbiór dozwolonych konfiguracji pola elektromagnetycznego, określanych jako mody światłowodowe. Każdy mod charakteryzuje się określonym przestrzennym rozkładem pola

oraz stałą propagacji. W idealnym, niezmiennym wzdłuż osi światłowodzie rozkład pola pojedynczego modu zachowuje swój kształt podczas propagacji, a zmienia się przede wszystkim jego faza.

Liczba modów, mogących propagować się w klasycznym światłowodzie ze skokowym profilem współczynnika załamania zależy m.in. od średnicy rdzenia, różnicy współczynników załamania rdzenia i płaszcza oraz długości fali. W zależności od parametrów struktury światłowód może prowadzić pojedynczy mod podstawowy lub wiele modów wyższych rzędów. Rozkład przestrzenny pola tych modów, a także sposób ich propagacji i straty związane z ich prowadzeniem mają istotne znaczenie nie tylko dla transmisji światła, lecz również dla funkcjonowania światłowodu jako elementu czujnikowego. Właściwości propagacyjne światłowodu są bowiem bezpośrednio związane z jego geometrią i właściwościami materiałowymi. Oznacza to, że zmiana wybranych parametrów struktury może prowadzić do kontrolowanej zmiany sposobu prowadzenia światła. Zależność ta stanowi podstawę zarówno konstrukcji specjalizowanych włókien optycznych, jak i późniejszej modyfikacji w celu uzyskania określonych funkcji.

1.2. Światłowody w zastosowaniach czujnikowych

Światłowody mogą pełnić w układzie czujnikowym różne funkcje. W zależności od zastosowanego mechanizmu detekcji światłowód może być bezpośrednio elementem czułym, interfejsem pomiędzy polem optycznym a badanym medium albo jedynie drogą prowadzenia światła do miejsca, w którym zachodzi właściwy proces pomiarowy. Podział ten nie wyczerpuje wszystkich możliwych konfiguracji, pozwala jednak uporządkować szeroką klasę rozwiązań światłowodowych i wskazać, w jaki sposób modyfikacja włókna może wpływać na jego funkcję czujnikową.

Pierwszą grupę stanowią czujniki, w których mierzona wielkość fizyczna wpływa bezpośrednio na właściwości materiałowe lub geometryczne światłowodu. Zmiana ta prowadzi następnie do modyfikacji parametrów propagującego się światła, która może zostać zarejestrowana i wykorzystana do wyznaczenia mierzonej wielkości. Przykładem takiego podejścia są systemy rozproszone wykorzystujące rozpraszanie światła w światłowodzie. W przypadku rozpraszania Rayleigha mikroskopijne fluktuacje współczynnika załamania szkła powodują powstawanie promieniowania rozproszonego wstecznie. Analiza jego charakterystyki w funkcji czasu propagacji umożliwia lokalizację zmian zachodzących wzdłuż włókna. Na tej zasadzie rozwijane są m.in. rozproszone systemy pomiaru temperatury, naprężeń i drgań [11-13].

Inne informacje pomiarowe można uzyskać poprzez wykorzystanie rozpraszania niesprężystego. Rozpraszanie Ramana wynika z oddziaływania światła z drganiami sieci materiału i prowadzi do powstania składowych Stokesa i anty-Stokesa. Ich charakterystyka zależy m.in. od temperatury, co umożliwia realizację rozproszonych pomiarów temperatury. Z kolei rozpraszanie Brillouina jest związane ze sprzężeniem światła z falami akustycznymi w materiale. Przesunięcie częstotliwości Brillouina zależy od właściwości optycznych i mechanicznych włókna, a ponieważ parametry te zmieniają się pod wpływem temperatury i

naprężenia, efekt ten może być wykorzystywany w monitorowaniu dużych konstrukcji, takich jak rurociągi, zapory czy konstrukcje budowlane [14-15].

Istotną zaletą takich systemów jest możliwość wykorzystania standardowych włókien telekomunikacyjnych. W przypadku pomiarów rozproszonych światłowód może jednocześnie pełnić funkcję medium transmisyjnego i elementu pomiarowego, co pozwala na wykorzystanie istniejącej infrastruktury światłowodowej, np. do monitorowania drgań lub zmian mechanicznych na dużych odległościach.

Kolejnym klasycznym przykładem są światłowodowe siatki okresowe, wśród których szczególne znaczenie w zastosowaniach czujnikowych mają siatki Bragga (ang. *fiber Bragg gratings*, FBG) [16-18] oraz siatki długookresowe (ang. *long-period gratings*, LPG) [19-20]. W przypadku FBG periodyczna modulacja współczynnika załamania rdzenia prowadzi do powstania struktury selektywnie odbijającej promieniowanie o określonej długości fali. Zmiana okresu siatki lub efektywnego współczynnika załamania, wywołana np. temperaturą lub naprężeniem, prowadzi do przesunięcia długości fali Bragga. Dzięki temu możliwe jest uzyskanie punktowych lub quasi-rozproszonych czujników temperatury i naprężenia. W przypadku LPG periodyczna zmiana właściwości światłowodu prowadzi natychmiast do sprzęgania światła z modu prowadzonego do modów płaszczowych, dzięki czemu charakterystyka transmisyjna struktury może być wykorzystana do detekcji zmian parametrów otoczenia, takich jak temperatura, naprężenie czy współczynnik załamania. Zarówno FBG, jak i LPG stanowią zatem przykłady celowej modyfikacji struktury światłowodu prowadzącej do uzyskania określonej funkcjonalności czujnikowej.

Odmianą klasę stanowią czujniki, w których kluczową rolę odgrywa bezpośrednie oddziaływanie badanego medium z polem optycznym propagującym się w światłowodzie. W klasycznym włóknie większość energii modu zlokalizowana jest w rdzeniu, jednak jego pole ewanescentne rozciąga się również poza granicę rdzeń-płaszcz i zanika wraz z odległością od tej granicy. W standardowej strukturze zakres tego oddziaływania jest niewielki, co ogranicza możliwość wykorzystania pola ewanescentnego do bezpośredniej detekcji substancji znajdujących się w otoczeniu. Jednym ze sposobów zwiększenia tego oddziaływania jest celowa modyfikacja geometrii światłowodu. Przykładem są struktury typu *D-shape*, w których część przekroju światłowodu zostaje usunięta np. poprzez zeszlifowanie lub wytrawienie [21-22]. W zależności od stopnia modyfikacji rdzeń może zostać odsłonięty lub oddzielony od powierzchni jedynie cienką warstwą płaszcza. Dzięki temu pole optyczne może silniej oddziaływać z medium znajdującym się przy zmodyfikowanej powierzchni. Zmiana współczynnika załamania badanego medium lub warstwy funkcjonalnej może następnie prowadzić do zmian efektywnego współczynnika załamania modu, jego fazy, tłumienia lub charakterystyki widmowej [23-24]. Podobny mechanizm można uzyskać poprzez wytworzenie przewężenia (*taper*). Lokalna redukcja wymiarów poprzecznych światłowodu zmienia warunki prowadzenia światła i może zwiększyć udział pola elektromagnetycznego znajdującego się poza centralną częścią struktury. W konsekwencji większa część pola może oddziaływać z otaczającym medium, zwiększając czułość na jego właściwości optyczne [18, 24].

Modyfikacja geometrii nie jest jedynym sposobem zwiększenia funkcjonalności takich czujników. Obszar oddziaływania z medium może być dodatkowo pokrywany warstwami funkcjonalnymi. Przykładem jest wykorzystanie zjawiska powierzchniowego rezonansu plazmonowego (ang. *surface plasmon resonance*, SPR) [25]. W takich układach na odpowiednio przygotowaną powierzchnię światłowodu, np. strukturę typu *D-shape* lub przewężenie, nanosi się cienką warstwę metalu, najczęściej złota lub srebra. W odpowiednich warunkach propagujące się pole optyczne może sprzęgać się ze wzbudzeniami plazmonowymi na granicy metal-dielektryk. Zjawisko to prowadzi do charakterystycznej zmiany widma transmisyjnego lub odbiciowego, której położenie i kształt zależą m.in. od właściwości optycznych medium znajdującego się w bezpośrednim sąsiedztwie warstwy metalicznej. Zmiany właściwości tego medium mogą być zatem przekształcone na mierzalny sygnał optyczny [20, 26].

Powierzchnie czujnikowe mogą być również modyfikowane za pomocą innych materiałów funkcjonalnych, takich jak grafen, tlenki metali, np. tlenek cynku, czy nanocząstki metali. W zależności od właściwości zastosowanego materiału i sposobu jego funkcjonalizacji warstwy te mogą zmieniać odpowiedź optyczną powierzchni, a także poprawiać czułość lub selektywność detekcji. Tego typu rozwiązania znajdują zastosowanie m.in. w detekcji biomolekuł, takich jak białka i kwasy nukleinowe [24].

Opisane przykłady pokazują, że modyfikacja światłowodu może zmienić nie tylko jego parametry transmisyjne, ale również sposób, w jaki pole optyczne oddziałuje z otoczeniem. Geometria włókna może zostać wykorzystana do zwiększenia udziału pola znajdującego się poza strukturą prowadzącą, natomiast odpowiednio dobrane warstwy materiałowe mogą nadać powierzchni dodatkowe funkcje. Modyfikacja staje się tym samym narzędziem pozwalającym dostosować istniejącą platformę światłowodową do konkretnego mechanizmu detekcji. Możliwości funkcjonalizacji światłowodów nie ograniczają się przy tym do modyfikacji ich powierzchni bocznej. Naturalnym obszarem wprowadzania dodatkowych struktur jest również czoło światłowodu, na którym z powodzeniem wytwarzano elementy o wymiarach mikro- i nanometrycznych, między innymi mikrostruktury antyrefleksyjne pozwalające na ograniczenie odbicia Fresnela [27].

W trzeciej grupie światłowód nie musi sam stanowić elementu czułego. Może pełnić funkcję zwartego i elastycznego toru optycznego, doprowadzającego promieniowanie do miejsca pomiaru lub tworzącego element geometrii układu pomiarowego. Przykładem pierwszego podejścia są żyroskopy światłowodowe (ang. *fiber optic gyroscope*, FOG), wykorzystujące interferometryczny efekt Sagnaca [28-29]. W układzie takim dwie przeciwbieżne fale propagują się w zamkniętej pętli światłowodowej. Obrót układu powoduje powstanie różnicy faz pomiędzy falami, proporcjonalnej do prędkości kątowej. Zastosowanie światłowodu umożliwia realizację długiego toru optycznego w postaci zwartej cewki, bez konieczności budowania odpowiadającego mu układu optycznego złożonego z wielu zwierciadeł i innych elementów przestrzennych.

Podobną funkcję światłowód może pełnić w sondach spektroskopowych stosowanych w chemii i medycynie. W układach wykorzystujących spektroskopię osłabionego całkowitego

odbicia (ATR) [30], spektroskopię Ramana [31] czy fluorescencję [32] włókno może służyć do doprowadzenia promieniowania wzbudzającego do próbki oraz zebrania wygenerowanego sygnału. Właściwy proces detekcji zachodzi wówczas w obrębie głowicy sondy lub bezpośrednio w badanym medium, podczas gdy światłowód pełni przede wszystkim funkcję toru transmisyjnego.

Szczególnie interesującym przypadkiem jest jednak sytuacja, w której światłowód sam staje się miniaturową komórką pomiarową. Jest to możliwe w przypadku struktur z pustym rdzeniem, w których badane medium może zostać wprowadzone bezpośrednio do obszaru propagacji światła. W takim przypadku granica pomiędzy światłowodem jako torem optycznym a światłowodem jako elementem pomiarowym ulega zatarciu, gdyż odpowiednio zaprojektowana struktura włókna staje się jednocześnie falowodem i komórką zawierającą badaną próbkę.

1.3. Światłowody z pustym rdzeniem

Koncepcja wykorzystania światłowodu jako pasywnej komórki pomiarowej znajduje szczególnie interesującą realizację w strukturach z pustym rdzeniem (ang. *hollow core fiber*, HCF). W tego typu światłowodach światło prowadzone jest w centralnym kanale powietrznym lub gazowym, a nie w pełnym rdzeniu wykonanym z materiału stałego. Pusty rdzeń otoczony jest odpowiednio zaprojektowaną mikrostrukturą szklaną, której zadaniem jest ograniczenie strat związanych z ucieczką promieniowania z obszaru detekcji.

Mechanizm prowadzenia światła zależy od rodzaju zastosowanej mikrostruktury. W przypadku światłowodów z fotoniczną przerwą wzbronioną (ang. *photonic bandgap*, PBG) periodyczny układ elementów w płaszczu tworzy strukturę fotoniczną, w której dla określonych zakresów częstotliwości propagacji światła w płaszczu jest ograniczona [33]. Pusty rdzeń pełni wówczas rolę defektu tej struktury i umożliwia prowadzenie promieniowania w zakresie odpowiadającym pasmu transmisyjnemu.

Zastosowanie pustego rdzenia otwiera szczególne możliwości w przypadku spektroskopii gazów. Badany gaz może zostać wprowadzony bezpośrednio do rdzenia, a propagujące się światło oddziałuje z nim na długości odpowiadającej długości włókna. W porównaniu z klasycznymi komórkami spektroskopowymi umożliwia to realizację długiej drogi optycznej w bardzo małej objętości. Z tego względu HCF mogą stanowić interesującą alternatywę dla klasycznych komórek wieloprześciowych, takich jak klasyczne komórki Herriotta czy White'a [34-35], szczególnie w układach wymagających miniaturyzacji.

Pierwszą dojrzałą grupę technologii HCF stanowiły właśnie światłowody PBG. Wykazano możliwość ich wykorzystania jako komórek spektroskopowych do pomiarów absorpcyjnych gazów głównie w zakresie III okna telekomunikacyjnego (~1550 nm) [36-37]. W kolejnych pracach zakres spektralny rozszerzano w kierunku dłuższych fal, w tym do zakresu ~1650 nm, w którym możliwa jest detekcja metanu [38-39].

Rozwój światłowodowych komórek gazowych ujawnił jednak kilka ograniczeń technologicznych. Jednym z nich jest czas wymiany gazu wewnątrz rdzenia. Mała średnica rdzenia typowych światłowodów PBG ogranicza szybkość transportu próbki, przez co

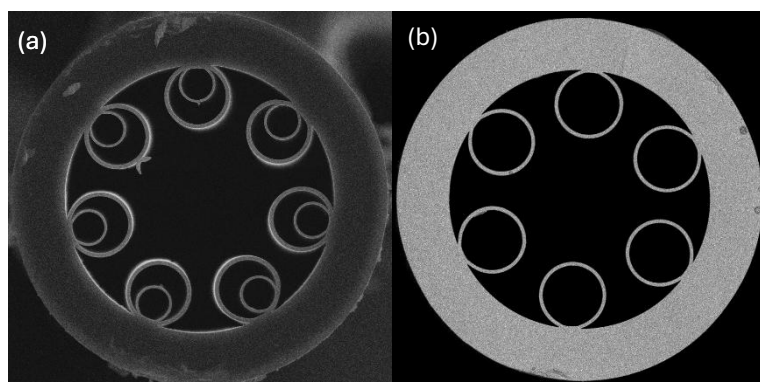
uzyskanie odpowiedniego wypełnienia włókna może wymagać znacznego czasu. Problem ten można ograniczyć poprzez zastosowanie krótszych segmentów włókna [40] lub poprzez modyfikację jego struktury w taki sposób, aby umożliwić doprowadzenie gazu do rdzenia również z kierunku poprzecznego [41]. Jedną z metod realizacji takich struktur jest wykorzystanie ultrakrótkich impulsów laserowych do wytworzenia bocznych mikrokanałów. Wykazano w ten sposób możliwość znacznego skrócenia czasu wymiany gazu, choć demonstracje tego rozwiązania dotyczyły krótkich, zaledwie 7 cm odcinków włókna [42].

Drugim istotnym problemem okazała się obecność modów wyższych rzędów. Ich propagacja może prowadzić do powstawania struktur interferencyjnych w widmie transmisyjnym, często obserwowanych w postaci prążków (ang. *fringes*) [43]. W laserowej spektroskopii takie struktury mogą utrudniać analizę zmian transmisji związanych z absorpcją gazu. Stosowano różne sposoby ograniczania tego problemu, m.in. metody filtracji sygnału oraz kontrolowane zmiany warunków propagacji, jednak eliminacja wpływu modów wyższych rzędów pozostaje istotnym zagadnieniem w projektowaniu światłowodowych układów spektroskopowych.

Trzecie ważne ograniczenie światłowodów PBG związane jest z zakresem spektralnym ich pracy oraz stratami materiałowymi. Większość wczesnych demonstracji spektroskopowych realizowano w bliskiej podczerwieni, w szczególności w zakresie około 1.55 μm . Podejmowano również próby przesunięcia zakresu transmisji w kierunku średniej podczerwieni, gdzie znajdują się silne pasma wibracyjno-rotacyjne wielu cząsteczek. W literaturze przedstawiono światłowody PBG transmitujące promieniowanie powyżej 3 μm oraz demonstracje spektroskopowe w zakresie około 3-3.5 μm [44-45]. Są to jednak przykłady incydentalne. Ograniczenia związane z transportem gazu, propagacją modów wyższych rzędów oraz stratami materiałowymi w dłuższych zakresach widmowych przyczyniły się do rozwoju alternatywnych konstrukcji HCF. Szczególne znaczenie uzyskały światłowody antyrezonansowe (ang. *antiresonant hollow-core fibers*, ARHCF), często określane również jako światłowody o ujemnej krzywiznie (ang. *negative curvature hollow-core fibers*, NC-HCF) [46].

W typowym światłowodzie ARHCF pusty rdzeń otoczony jest strukturą złożoną z cienkościennych elementów szklanych, najczęściej w postaci kapilar rozmieszczonych wokół rdzenia, jak przedstawiono na Rysunku 2. Mechanizm prowadzenia światła można opisać za pomocą koncepcji antyrezonansowego falowodu odbijającego (ang. *antiresonant reflecting optical waveguide*, ARROW). Cienkie ścianki elementów szklanych mogą być traktowane w przybliżeniu jako mikroskopijne wnęki Fabry’ego-Pérot. W zależności od długości fali i parametrów geometrycznych struktury światło może znajdować się w warunkach antyrezonansowych, w których jego sprzężenie z płaszczem jest ograniczone, umożliwiając prowadzenie promieniowania w pustym rdzeniu. Jedną z najważniejszych konsekwencji takiej konstrukcji jest ograniczenie udziału materiału szklanego w propagującym się polu optycznym. Zmniejszenie nakładania pola z materiałem włókna ogranicza wpływ jego absorpcji na straty transmisyjne i pozwala na projektowanie światłowodów pracujących w zakresach widmowych, w których transmisja klasycznych włókien krzemionkowych jest silnie ograniczona. Rozwój odpowiednich konstrukcji umożliwił demonstrację bardzo niskich strat transmisyjnych w

zakresie bliskiej podczerwieni [8] oraz transmisję promieniowania w kierunku średniej podczerwieni [7, 47]. Z punktu widzenia spektroskopii gazów szczególnie ważne jest to, że średnia podczerwień obejmuje silne fundamentalne pasma absorpcyjne wielu cząsteczek. Możliwość prowadzenia promieniowania w tym zakresie, przy jednoczesnym wykorzystaniu pustego rdzenia jako obszaru interakcji z gazem czyni ARHCF atrakcyjną platformą dla miniaturowych układów spektroskopowych.



Rysunek 2. Obrazy SEM przedstawiający przykładowe czola światłowodów mikrostrukturalnych: (a) światłowodu antyrezonansowego z podwójnymi kapilarami oraz (b) światłowodu antyrezonansowego z pojedynczymi kapilarami. Źródło: materiały własne.

Kolejną zaletą światłowodów antyrezonansowych są stosunkowo duże średnice rdzenia, często przekraczające 30-40 μm . Większy przekrój kanału gazowego sprzyja szybszej wymianie próbki niż w przypadku światłowodów PBG o bardzo małych rdzeniach. Jest to szczególnie istotne w układach czujnikowych, w których czas odpowiedzi stanowi jeden z podstawowych parametrów użytkowych.

Duża średnica rdzenia może sugerować, że wielomodowa propagacja będzie znaczącym ograniczeniem w stosowaniu światłowodów ARHCF w spektroskopii. W praktyce jednak, struktura tych włókien zwykle prowadzi do silnego tłumienia modów wyższych rzędów [48]. Jeżeli straty tych modów są odpowiednio większe niż straty modu podstawowego, mody wyższych rzędów mogą szybko zanikać podczas propagacji. W efekcie możliwe jest uzyskanie charakterystyki propagacyjnej zbliżonej do jednomodowej, mimo stosunkowo dużego rdzenia. Jest to korzystne w zastosowaniach spektroskopowych, ponieważ ograniczenie udziału modów wyższych rzędów może zmniejszyć wpływ struktur interferencyjnych na rejestrowane widmo.

Opisane właściwości sprawiają, że ARHCF stanowią obecnie interesującą platformę dla światłowodowej spektroskopii gazów. Łączą one możliwość uzyskania długiej drogi interakcji promieniowania z próbką, małą objętość komórki pomiarowej, możliwość pracy w zakresie średniej podczerwieni oraz potencjał ograniczenia wpływu modów wyższych rzędów. Jednocześnie praktyczna realizacja takich układów wymaga odpowiedniego rozwiązania problemów związanych z wprowadzeniem i wymianą gazu, sprzęganiem promieniowania oraz kontrolą właściwości propagacyjnych włókna. W tym kontekście szczególnie interesujące stają się celowe modyfikacje mikrostruktury HCF, umożliwiające dostosowanie jej właściwości do wymagań konkretnego układu pomiarowego.

1.4. Światłowody antyrezonansowe w spektroskopii laserowej

Jednym z naturalnych zastosowań światłowodów antyrezonansowych jest laserowa spektroskopia absorpcyjna gazów. Fizyczna zasada działania optycznych czujników gazów opiera się zazwyczaj na analizie transmisji spektralnej, gdzie wykorzystywane jest zjawisko absorpcji promieniowania przez cząsteczki analitu opisane prawem Lamberta-Beera. Każdy gaz posiada unikalne widmo absorpcyjne, stanowiące swoisty „odcisk palca”, co pozwala na jednoczesną identyfikację substancji.

W klasycznym układzie spektroskopowym próbka gazowa znajduje się w zewnętrznej komórce absorpcyjnej. Komórka taka może być jedno- lub wieloprześciowa – wydłużenie toru optycznego jest prostym sposobem na zwiększenie czułości detekcji przez wydłużenie drogi interakcji pomiędzy badaną próbką i falą optyczną. Mimo swojej prostoty, tego typu konstrukcje obarczone są wadami wynikającymi z obecności licznych elementów optycznych, m.in. soczewek i zwierciadeł, które są wrażliwe na wibracje i zmiany temperatury, co negatywnie wpływa na stabilność pomiaru.

Zastosowanie HCF pozwala przenieść funkcję komórki absorpcyjnej bezpośrednio do struktury światłowodu. W takim rozwiązaniu gaz jest wprowadzany do pustego rdzenia, a światło propagujące się przez włókno oddziałuje z próbką na całej długości włókna. Źródło promieniowania i detektor mogą być umieszczone po przeciwnych stronach włókna, co prowadzi do zwartej konfiguracji pomiarowej. Wprowadzenie gazu może być realizowane poprzez wymuszenie przepływu za pomocą różnicy ciśnień, przy czym konieczne jest zapewnienie odpowiedniego sprzęgania z włóknem oraz szczelnego doprowadzenia próbki. Przykłady takich układów znajdują się w licznych pracach, np. [49-58], a uzyskiwane parametry, takie jak limit detekcji, często nie odbiegają od wartości raportowanych dla tradycyjnych konfiguracji wykorzystujących komórki wieloprześciowe.

Światłowody antyrezonansowe stanowią więc szczególnie interesujący przykład współczesnej platformy światłowodowej, w której potencjał czujnikowy wynika zarówno z właściwości samego włókna, jak i z możliwości jego dalszej modyfikacji. W kontekście czujników gazowych jednym z przykładów takiego podejścia jest wytwarzanie bocznych otworów umożliwiających dostęp badanego medium do pustego rdzenia. Choć rozwiązanie to jest najczęściej stosowane w celu ułatwienia dyfuzyjnego wypełniania rdzenia gazem, odpowiednia konfiguracja układu może nadać bocznym otworom odmienną, bardziej fundamentalną funkcję. W przypadku zablokowania dostępu do rdzenia od strony czołowej włókna stają się one bowiem jedyną drogą doprowadzenia badanego medium do jego wnętrza. Otwiera to możliwość wykorzystania światłowodów antyrezonansowych w nowych konfiguracjach pomiarowych, w których kontrolowana modyfikacja mikrostruktury włókna pozwala nie tylko dostosować jego właściwości do wymagań danego zastosowania, lecz również nadać mu nową funkcjonalność czujnikową.

Rozdział 2. Skaningowa mikroskopia elektronowa oraz jonowa jako narzędzie do obróbki i obrazowania

Rzeczywisty rozwój nowoczesnych układów fotonicznych oraz komponentów światłowodowych silnie związany jest z postępem w dziedzinie technologii wytwarzania struktur o rozdzielczości mikro- czy nawet nanometrowej. Wymagania stawiane przed współczesnymi procesami strukturyzacji materiału wykraczają jednak poza klasyczne metody litograficzne, wymuszając poszukiwanie narzędzi oferujących nie tylko wysoką precyzję geometryczną, ale również elastyczność w kształtowaniu materiałów trudnych do tradycyjnej obróbki. W tym kontekście, kluczową rolę odgrywają urządzenia dwuwiązkowe, integrujące w jednym systemie próżniowym możliwości skaningowej mikroskopii elektronowej oraz zogniskowanej wiązki jonowej.

Niniejszy rozdział przedstawia podstawy teoretyczne potrzebne do prawidłowej interpretacji zjawisk zachodzących podczas modyfikacji włókien światłowodowych. Rozważania rozpoczyna przegląd oraz klasyfikacja dostępnych metod obróbki szkła, co pozwala na osadzenie technologii jonowej w szerszym kontekście inżynierii materiałowej oraz zdefiniowanie jej zalet i ograniczeń względem technik tradycyjnych. Następnie omówiony został rozwój systemów dwuwiązkowych, ze szczególnym uwzględnieniem różnorodnych źródeł jonów, od klasycznych emiterów ciekłometalicznych po nowoczesne działa plazmowe, które stanowią technologiczny fundament niniejszej rozprawy.

Ze względu na technologiczny i wdrożeniowy charakter rozprawy zagadnienia związane z technologią FIB przedstawiono w niniejszym rozdziale w szerszym zakresie, obejmującym nie tylko fizyczne podstawy oddziaływania wiązki jonowej z materiałem, lecz również budowę i funkcjonowanie wykorzystanych systemów oraz parametry istotne z punktu widzenia praktycznej realizacji procesu. Wiedza ta stanowi bezpośrednie zaplecze dla opracowanych procedur mikroobróbki struktur światłowodowych.

W dalszej części rozdziału omówiona została więc budowa kolumny elektronowej i jonowej, a także mechanizmy generacji sygnałów detekcyjnych, które są istotne podczas nadzoru nad postęпами obróbki w czasie rzeczywistym. Duży nacisk został położony na analizę mechanizmu rozpylania fizycznego, istotnego dla procesu usuwania materiału z zastosowaniem zogniskowanej wiązki jonowej. Omówiono również wpływ parametrów wiązki oraz strategii skanowania na proces usuwania materiału, a także porównano charakterystyki wiązek jonów Ga^+ i Xe^+ .

Ostatnia część rozdziału poświęcona jest specyfice pracy z materiałami dielektrycznymi. Obróbka izolatorów związana jest z szeregiem wyzwań, które nie występują w przypadku materiałów przewodzących. Zjawisko ładowania powierzchniowego oraz spowodowane nim deformacje wiązki stanowią poważny problem technologiczny, którego redukcja jest konieczna do uzyskania precyzyjnych modyfikacji. Omówienie mechanizmów powstawania ładunku, metod jego neutralizacji oraz zmian strukturalnych zachodzących w krzemionce pod wpływem bombardowania jonami stanowi teoretyczne zaplecze dla badań eksperymentalnych przedstawionych w dalszej części pracy.

2.1. Ogólna klasyfikacja metod obróbki materiałów szklanych

Materiały szklane, m.in. szkło krzemionkowe, stanowią fundamentalny materiał konstrukcyjny współczesnej fotoniki, telekomunikacji czy nowoczesnych czujników optycznych. Wyjątkowa kombinacja ich właściwości, obejmująca szerokie okno transparencji optycznej, niską rozszerzalność cieplną oraz wysoką stabilność chemiczną i termiczną [59-60] świadczy o ich atrakcyjności zarówno w świecie naukowym, jak i przemyśle. Jednocześnie wiele z tych cech, w połączeniu z wysoką temperaturą topnienia i kruchością [59, 61] sprawiają, że precyzyjne obrabianie i mikromodyfikowanie szkła pozostaje znacznym wyzwaniem technologicznym [61-62].

Historycznie najstarsze metody mechaniczne obejmują procesy takie jak cięcie, szlifowanie czy polerowanie. Wykorzystują one twarde narzędzia diamentowe lub z węglika spiekane, a także ścierniwo do usuwania materiału na drodze abrazji czy kontrolowanego kruchego pęknięcia. Chociaż techniki te są niezastąpione w makroskali, w mikroskali napotykają fundamentalne ograniczenia. Generują one znaczące naprężenia mechaniczne, mikropęknięcia oraz uszkodzenia przypowierzchniowe [59], które dyskwalifikują je w zastosowaniach wymagających precyzji czy zachowania bardzo dobrej jakości optycznej i integralności strukturalnej.

Alternatywą eliminującą problem naprężeń mechanicznych jest obróbka chemiczna, w której procesy opierają się na selektywnym usuwaniu materiału poprzez reakcje chemiczne lub bombardowanie jonami. Dzieli się one na dwie grupy, w której wyróżniamy trawienie mokre oraz suche. Trawienie mokre (ang. *wet etching*) polega na zanurzeniu próbki w roztworze chemicznym, który rozpuszcza szkło. Najczęściej wykorzystuje kwas fluorowodorowy lub jego pochodne, np. buforowany HF czy BOE. Proces zazwyczaj wymaga zastosowania metalowej maski, np. Cu, Au lub Si, która chroni wybrane obszary przed trawieniem. Proces jest stosunkowo łatwy oraz niedrogi, a także pozwala na osiągnięcie bardzo gładkich powierzchni końcowych. Jego kluczowym ograniczeniem jest jednak izotropowy charakter procesu, powodujący jednakowe trwanie we wszystkich kierunkach. Utrudnia to precyzyjną kontrolę nad geometrią i prowadzi do niepożądanego podtrawienia maski [59, 62]. Natomiast trawienie suche (ang. *dry etching*) wykorzystuje plazmę do usuwania materiału. Najczęściej stosowaną techniką jest reaktywne trawienie jonowe (ang. *reactive ion etching*, RIE) lub trawienie głębokie (ang. *deep reactive ion etching*, DRIE). Proces ten łączy mechanizmy fizyczne pod postacią bombardowania jonami Ar^+ z chemicznymi, wykorzystującymi reaktywne gazy, takie jak SF_6 , CF_4 . W przeciwieństwie do trawienia mokrego, metody te pozwalają na procesy anizotropowe i precyzyjną mikroobróbkę, umożliwiając uzyskanie stromych, pionowych ścian. Mimo tego, trawienie suche dielektryków takich jak szkło nadal wiąże się z istotnymi wyzwaniami, do których należą niska szybkość procesu czy ładowanie elektrostatyczne na powierzchni, co odchyła plazmę i destabilizuje proces [59, 62].

Odrębną grupę stanowią metody termiczne, służące bardziej do kształtowania czy polerowania niż precyzyjnego usuwania materiału z submikronową rozdzielczością. Procesy te bazują na lokalnym podgrzaniu szkła powyżej temperatury przemiany, co powoduje topnienie czy zmianę lepkości szkła. Zazwyczaj do tego typu procesów stosuje się laser CO_2 lub specjalne piece. Zastosowanie takiej metody wymaga precyzyjnej kontroli temperatury i siły nacisku, po

to, by uniknąć powstawania naprężeń wewnętrznych w gotowym elemencie [63]. Chociaż techniki te są powszechnie stosowane w procesach łączenia włókien szklanych czy wytwarzania przewężeń, ich zastosowanie w obróbce włókien mikrostrukturalnych jest dosyć problematyczne.

W odpowiedzi na ograniczenia metod kontaktowych i chemicznych, dynamiczny rozwój w ostatnim czasie odnotowują metody wiązkowe, wykorzystujące skoncentrowane strumienie energii do lokalnego usuwania materiału bez konieczności stosowania masek. W tej grupie ważną rolę odgrywają technologie oparte na oddziaływaniu fotonów oraz jonów. W metodzie wykorzystującej wiązkę laserową absorpcja energii fotonów prowadzi do usunięcia materiału na drodze ablacji. W zależności od długości fali i czasu trwania impulsu, mechanizmy oddziaływania różnią się. Lasery o relatywnie długim czasie trwania impulsów, tj. lasery z impulsami nanosekundowymi i dłuższymi, w tym lasery CO₂ indukują głównie efekty termiczne takie jak topnienie czy parowanie. Natomiast impulsy femtosekundowe oddziałują z materiałami dielektrycznymi poprzez nieliniowe procesy absorpcji, takie jak jonizacja wielofotonowa czy lawinowa, które nie zachodzą przy niższych intensywnościach. Pozwala to na precyzyjną „zimną ablację”, minimalizując strefę wpływu ciepła i umożliwiając obróbkę w objętości materiału [64-66]. Natomiast w technologii FIB ciężkie jony, najczęściej Ga⁺ lub Xe⁺ o wysokiej energii kinetycznej bombardują powierzchnię, prowadząc do fizycznego usuwania materiału na drodze rozpylania. Zaletami tej metody są bezpośredniość, bezmaskowość oraz nanometrowa rozdzielczość. Jednakże podczas trwania procesu może dochodzić do akumulacji ładunku dodatniego na powierzchni próbki, co w przypadku nieprzewodzących materiałów prowadzi do efektu ładowania, którego wpływ należy odpowiednio ograniczyć.

2.2. Wprowadzenie do technologii zogniskowanej wiązki jonów FIB

Technologia zogniskowanej wiązki jonów (ang. *Focused Ion Beam*, FIB) stanowi obecnie jedno z kluczowych narzędzi w mikro- i nanoinżynierii materiałowej, umożliwiając precyzyjną obróbkę, modyfikację oraz obrazowanie niewielkich struktur, nawet o rozmiarze pojedynczych dziesiątek nanometrów. Jej unikalne możliwości wynikają z wykorzystania wysokoenergetycznych jonów, które, dzięki zogniskowaniu w wiązkę oddziałują z podłożem poprzez kaskadę zderzeń z atomami analizowanego materiału. Powoduje to takie zjawiska jak rozpylanie (ang. *sputtering*), amorfizacja, depozycja indukowana wiązką czy implantacja jonów.

Od momentu opracowania pierwszych systemów, technologia zogniskowanej wiązki jonów stała się fundamentem preparatyki próbek do transmisyjnej mikroskopii elektronowej (ang. *Transmission Electron Microscopy*, TEM) oraz narzędziem precyzyjnej litografii. W ostatnim czasie stała się także obiektem badań jako narzędzie do modyfikacji materiałów nieprzewodzących, m.in. struktur światłowodowych, w których wymagane są wysokie tolerancje wymiarowe oraz dokładność pozycjonowania poniżej 100 nm.

2.2.1. Rys historyczny i rozwój technologiczny

Rzeczywisty rozwój współcześnie stosowanych systemów dwuwiązkowych SEM/FIB był możliwy dzięki wcześniejszemu opracowaniu technologii skanującej mikroskopii elektronowej (ang.

Scanning Electron Microscopy, SEM), która jest jednym z kluczowych komponentów obrazujących oraz analitycznych takich systemów.

Podstawy teoretyczne mikroskopii elektronowej sięgają lat 30. XX wieku. Pierwszą koncepcję skanowania próbki wiązką elektronową zaprezentował Max Knoll w 1935 roku, natomiast pierwszy działający mikroskop SEM, choć działający w trybie transmisyjnym, zbudował Manfred von Ardenne w 1938 roku. Istotny przełom w obrazowaniu topografii powierzchni, będącej podstawą współczesnej skaningowej mikroskopii elektronowej, nastąpił w 1960 roku za sprawą pracy Everharta i Thornleya. Wymienieni badacze znacząco poprawili zbieranie sygnału elektronów wtórnych (ang. *Secondary Electrons*, SE), które emitowane są z obszarów najbliższych powierzchni próbki. Detekcja takiego sygnału pozwala na uzyskanie obrazów o dużej głębi ostrości oraz zadowalającym kontraście topograficznym. Ich odkrycia doprowadziły do powstania pierwszego komercyjnego skaningowego mikroskopu elektronowego „Stereoscan” firmy Cambridge Instrument Company w 1965 roku. Pomimo znacznego rozwoju technologicznego podstawowa zasada działania współcześnie wykorzystywanych mikroskopów elektronowych pozostaje oparta na założeniach stworzonych 60 lat temu [67]. Integracja pierwszych komercyjnych kolumn jonowych rozpoczęła się natomiast kilkanaście lat po powstaniu pierwszego skaningowego mikroskopu elektronowego. Dało to początek rozwojowi systemów dwuwiązkowych, przy czym rozwój samych źródeł jonowych przebiegał odrębną ścieżką.

Korzenie technologii FIB sięgają aż drugiej połowy XX wieku, kiedy to rozwijanie źródeł jonowych o wysokiej jasności pozwoliło na generowanie stabilnej, skupionej wiązki o małej średnicy oraz wysokiej gęstości prądu. W latach 70. XX wieku miały miejsce pierwsze demonstracje skanującego mikroskopu jonowego (ang. *Scanning Ion Microscopy*, SIM), które były bezpośrednimi pionierami obecnych systemów FIB. W tych mikroskopach zastosowano gazowe źródło jonizacji polowej (ang. *Gas Field-Ionization Source*, GFIS), opierające się na zjawisku jonizacji polowej takich gazów jak wodór czy hel, zachodzącej na ostrzu o promieniu nanometrycznych rozmiarów. Pomimo wysokiej jasności źródła, istotnym ograniczeniem był ekstremalnie niski prąd wiązki, co znacząco ograniczało jego zastosowanie do obróbki materiału.

Przełomowym osiągnięciem było skonstruowanie źródła jonów z ciekłego metalu (ang. *Liquid Metal Ion Source*, LMIS) w latach 70. XX wieku [68]. W źródle tym, ciekły metal [69-71] zwilża wolframową igłę, a w silnym polu elektrycznym formuje na jej końcu tzw. stożek Taylora [72], który emituje jony Ga^+ . W późniejszym czasie wprowadzenie do użytku źródła LMIS pozwoliło na uzyskanie stabilnych, intensywnych wiązek jonowych o średnicy kilkudziesięciu nanometrów [73-74] oraz prądów wiązki jonowej o wartości nawet kilkudziesięciu nanoamperów, co umożliwiło szybki rozwój wysokorozdzielczych technik prototypowania.

Kolejnym kluczowym krokiem było komercyjne opracowanie architektury mikroskopu dwuwiązkowego w latach 90. XX wieku, w którym to kolumna jonowa oraz kolumna elektronowa zostały umieszczone we wspólnej komorze roboczej. Ta integracja pozwoliła na równoczesną obróbkę oraz obrazowanie materiału w czasie rzeczywistym. Wyeliminowało to

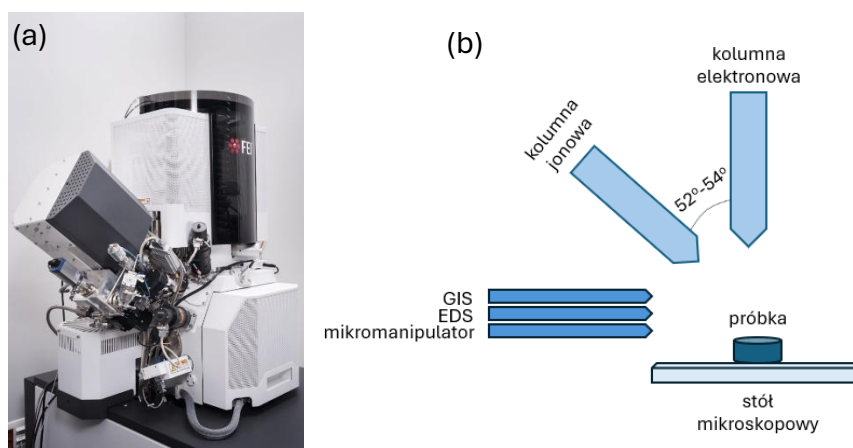
konieczność transferu próbek pomiędzy urządzeniami, znacząco zwiększyło precyzję procesu oraz zredukowało całkowity jego czas. Takie rozwiązanie było początkiem stosowania systemów FIB nowej generacji, stając się standardem w zaawansowanych laboratoriach analitycznych.

Jednym z najnowszych, a przy okazji kluczowym dla obróbki dielektryków etapów ewolucji FIB, jest wprowadzenie plazmowych źródeł jonów (ang. *Plasma Focused Ion Beam*, PFIB), zazwyczaj opartych na plazmie indukcyjnie sprzężonej (ang. *Inductively Coupled Plasma*, ICP), wykorzystujących cięższe jony, m.in. jony ksenonu Xe^+ . Technologia ta pozwala na zastosowanie prądów wiązki jonów o kilka rzędów wielkości wyższych niż w przypadku LMIS, co umożliwia znacznie szybszą obróbkę materiału. Cecha ta czyni technologię PFIB szczególnie atrakcyjną w kontekście usuwania dużych objętości materiału czy modyfikacji materiałów twardych i nieprzewodzących, takich jak włókna światłowodowe. Ponadto, podczas używania PFIB jony ksenonu nie implantują w powierzchnię oraz objętość materiału, jak ma to miejsce w przypadku źródeł LMIS z jonami galu, co zostanie omówione w późniejszym podrozdziale.

2.3. Budowa i zasada działania systemu SEM/FIB

Systemy dwuwiazkowe, będące współczesnym standardem w analizach w dziedzinie nanotechnologii i inżynierii materiałowej, są zintegrowaną platformą badawczą, pracującą w warunkach wysokiej próżni. Dzięki ich budowie możliwe jest połączenie możliwości wysokorozdzielczego obrazowania typowego dla skaningowego mikroskopu elektronowego SEM z precyzyjną obróbką i modyfikacją materiału w skali mikro- oraz nanometrycznej, wykonywaną przez zogniskowaną wiązkę jonową FIB.

Konstrukcyjnie, system ten składa się z dwóch niezależnych kolumn – pionowej kolumny elektronowej oraz nachylonej kolumny jonowej jak pokazano na Rysunku 3. Obie kolumny zamontowane są we wspólnej komorze roboczej oraz ustawione względem siebie pod ściśle określonym, stałym kątem, zazwyczaj 52° - 54° . Dzięki takiej konfiguracji geometrycznej obie wiązki zbiegają się w jednym punkcie, tzw. punkcie eucentrycznym. Umożliwia to obserwację *in situ* procesu modyfikacji w czasie rzeczywistym, co jest jedną z głównych zalet tego typu systemów. Możliwe jest także wykorzystanie wiązki elektronowej do niedestrukcyjnego obrazowania powierzchni próbki, podczas gdy wiązka jonowa jest aktywna i precyzyjnie usuwa lub deponuje materiał w tym samym obszarze.



Rysunek 3. (a) Fotografia rzeczywistego mikroskopu dwuwiązkowego SEM/Xe-PFIB FEI Helios G5 PFIB CXe będącego na wyposażeniu firmy Nanores, (b) uproszczony schemat budowy mikroskopu dwuwiązkowego. Źródło: materiały własne.

Poprawne zrozumienie możliwości i ograniczeń tego urządzenia, szczególnie w kontekście obróbki materiałów dielektrycznych, wymaga szczegółowej analizy budowy i zasady działania jego kluczowych elementów. Zostaną one omówione w poniższych podrozdziałach, poczynając od kolumny elektronowej, przez kolumnę jonową, a kończąc na systemach pomocniczych niezbędnych do ich funkcjonowania.

2.3.1. Kolumna elektronowa SEM

Kolumna elektronowa w systemie dwuwiązkowym pełni podstawową funkcję wysokorozdzielczego przyrządu do obrazowania i analizy *in situ*, co umożliwia nawigację po próbce oraz precyzyjną, bezinwazyjną kontrolę w czasie rzeczywistym procesów obróbki realizowanych przez wiązkę jonów. Zasada jej działania opiera się na generowaniu, formowaniu oraz precyzyjnym kierowaniu zogniskowanej wiązki elektronów pierwotnych na powierzchnię próbki.

Z punktu widzenia konstrukcji, kolumna elektronowa jest pionowym, złożonym systemem optoelektronicznym, pracującym w warunkach wysokiej próżni ($<10^{-6}$ mbar). Składa się z trzech segmentów: działu elektronowego, układu optyki elektromagnetycznej oraz systemu skanującego.

Pierwszym oraz najważniejszym elementem toru optycznego jest dział elektronowy, odpowiedzialny za generowanie stabilnej wiązki elektronów pierwotnych. We współczesnych, wysokorozdzielczych mikroskopach elektronowych standardem są źródła z emisją polową (ang. *Field Emission Gun*, FEG), najczęściej w wariantcie Schottky'ego (ang. *Thermal Field Emitter*, TFE). W źródle tym, podgrzany monokryształ wolframu pokryty tlenkiem cyrkonu emituje elektrony w silnym polu elektrycznym (tzw. termiczna emisja polowa). Źródła typu FEG-Schottky są preferowane ze względu na ich bardzo wysoką jasność, mały rozmiar wirtualnego źródła oraz niską dyspersję energetyczną wiązki ($\Delta E < 1$ eV) [75]. Wymienione cechy pozwalają na uzyskanie dostatecznie wysokich prądów w plamce o średnicy rzędu pojedynczych nanometrów, co jest niezbędne do uzyskania wysokiej rozdzielczości obrazowania.

Wyemitowane elektrony poddawane są przyspieszeniu w polu elektrycznym wytwarzanym przez anodę. Dalsze formowanie strumienia cząstek realizowane jest przez układ soczewek elektromagnetycznych. Pierwszym stopniem tego układu jest układ kondensora, zazwyczaj złożony z jednej lub dwóch soczewek. Odpowiada on za wstępne skupienie wiązki przez regulację prądu wiązki docierającego do próbki [76]. Poprzez zmianę siły wzbudzenia kondensora, możliwe jest zdecydowanie o wielkości plamki wiązki, co stanowi kompromis między wysoką rozdzielczością obrazowania, wymagającą małych prądów i małej plamki, a wartością sygnału analitycznego, kluczowego np. w analizach składu pierwiastkowego EDS.

Istotnym elementem współpracującym z kondensatorami są apertury, czyli fizyczne przesłony będące precyzyjnymi otworami o mikrometrycznych średnicach, które znajdują się w torze wiązki. Części te fizycznie ograniczają wiązkę, odcinając elektrony o zbyt dużym kącie rozbieżności [76]. Dobór odpowiedniej apertury jest kluczowy dla redukcji aberracji sferycznej oraz kontroli kąta zbieżności wiązki, co bezpośrednio wpływa na głębię ostrości uzyskiwanego obrazu. Innym, krytycznym elementem układu optycznego jest soczewka obiektywu, której zadaniem jest ostateczne, precyzyjne zogniskowanie wiązki na powierzchni badanego materiału.

Z układem obiektywu ściśle zintegrowany jest stygmator, będący niezbędnym elementem korekcyjnym. Służy on do kompensacji astygmatyzmu wiązki, a więc niedoskonałości wynikającej ze zjawiska astygmatyzmu, tj. faktu, że wiązka elektronowa nigdy nie jest idealnie symetryczna. Dzięki użyciu stygmatora zapewniony jest kołowy przekrój plamki w płaszczyźnie ogniska, co jest niezbędne do uzyskania nierozmytych obrazów w nanoskali.

Natomiast proces tworzenia obrazu realizowany jest dzięki cewkom skanującym, umieszczonym wewnątrz lub zaraz nad soczewką obiektywu. Elementy te generują dynamiczne pola magnetyczne oraz powodują rastrowe skanowanie wiązki [77], odchylając ją sekwencyjnie punkt po punkcie oraz linią po linii po zadanym obszarze.

Uformowana oraz dynamicznie kierowana za pomocą wszystkich opisanych elementów wiązka elektronów pierwotnych o energii typowo 0,5-30 keV trafia w powierzchnię próbki, inicjując procesy fizyczne, które zostaną szczegółowo omówione w podrozdziale 2.4.1.

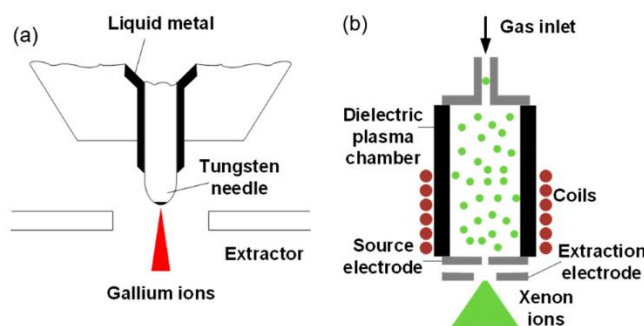
2.3.2. Kolumna jonowa FIB

Kolumna jonowa jest kolejnym kluczowym komponentem systemu dwuwiązkowego, będącym odpowiednikiem kolumny elektronowej w skaningowym mikroskopie elektronowym. Jej podstawowym zadaniem jest generowanie, formowanie, przyspieszanie oraz ogniskowanie precyzyjnej wiązki jonowej [78-79] przed dotarciem do powierzchni próbki. Pomimo funkcjonalnego podobieństwa do kolumny elektronowej, konstrukcja kolumny jonowej opiera się niemal wyłącznie na optyce elektrostatycznej, a nie na oddziaływaniach magnetycznych. Wynika to z faktu, iż masa jonów jest znacznie większa w porównaniu do masy elektronów (w przypadku ksenonu nawet 240 000 razy większa), co sprawia, że przy typowych energiach pracy siła Lorenza generowana przez soczewki magnetyczne jest niewystarczająca do efektywnego sterowania torem ich lotu [79-80]. Z tego powodu nowoczesne kolumny jonowe

opierają się niemal wyłącznie na optyce elektrostatycznej, wykorzystującej silne pola elektryczne do ogniskowania oraz odchyłania wiązki.

Chociaż ogólna zasada ogniskowania i skanowania jest podobna, kluczową cechą definiującą możliwości oraz zastosowania kolumny jest rodzaj źródła jonowego. Obecnie, w zastosowaniach wymagających najwyższej rozdzielczości, wciąż pierwszym, standardowym wyborem jest ciekłe źródło jonów galu Ga-LMIS. Jednakże, w celu ominięcia kluczowych ograniczeń źródeł LMIS (ang. *Liquid Metal Ion Source*), przede wszystkim w zakresie dostępnych prądów wiązki czy implantacji jonów w strukturę materiału, opracowano plazmowe źródła jonów (ang. *Plasma Focused Ion Beam*, PFIB).

Architektura kolumny jonowej stanowi złożony układ optyki elektrostatycznej, w którym można wyróżnić szereg funkcjonalnych modułów odpowiedzialnych za generowanie, formowanie i sterowanie wiązką jonową. Pierwszym, fundamentalnym, inicjującym proces elementem toru optycznego jest źródło jonowe, odpowiedzialne za generowanie stabilnego strumienia jonów. Najpowszechniej stosowanym typem jest źródło LMIS, w którym najczęściej jony Ga^+ są emitowane z ostrza wolframowego pokrytego ciekłym metalem podczas emisji polowej. Jony Ga^+ są stosowane ze względu na niską temperaturę topnienia, niską prężność par, a co za tym idzie stabilność w próżni, dobrą przewodność elektryczną oraz stosunkowo dużą masę atomową niezbędną do efektywnego rozpylania. Coraz bardziej zyskującym na popularności układem jest jednak system PFIB (Rysunek 4), w którym gaz szlachetny, zazwyczaj Xe, jest jonizowany indukowanym polem (ang. *Inductively Coupled Plasma*, ICP), wytwarzając strumień jonów Xe^+ o wysokiej gęstości. To umożliwia osiąganie znacznie wyższych prądów wiązki niż w przypadku zastosowania galu. W bezpośrednim sąsiedztwie od ostrza igły znajduje się elektroda ekstrakcyjna, której zadaniem jest wytworzenie silnego pola elektrycznego. Przyłożenie wysokiego napięcia ekstrakcyjnego między igłą a ekstraktozem generuje silne pole elektryczne, które wyrzuca jony ze źródła lub obszaru plazmy. Wygenerowany strumień jonów trafia do pierwszego elementu optyki elektrostatycznej, którym jest soczewka kondensora. Moduł ten odpowiada za wstępne skupienie wiązki oraz kontrolowanie jej rozbieżności trafiającej do dalszej części układu.



Rysunek 4. Schemat dwóch różnych rodzajów źródeł jonów: (a) LMIS, (b) ICP. Źródło: [81].

Bezpośrednio za kondensorem usytuowany jest układ mechanicznych apertur, tj. precyzyjnych przesłon wiązki o różnych średnicach. Służą one do determinowania natężenia prądu oraz kąta zbieżności wiązki. Wybór mniejszej apertury skutkuje redukcją prądu, co

pozwała na uzyskanie mniejszej średnicy plamki, a co za tym idzie, lepszej rozdzielczości i mniejszych aberracji wiązki.

Dalsze formowanie wiązki realizowane jest przez układy korekcyjne. Istotną rolę odgrywają na tym etapie stygmatory, będące układem wielobiegunowym, służącym do korekcji jednej z głównych wad optycznych – astygmatyzmu wiązki, powodującej zniekształcenie przekroju wiązki z kołowego na eliptyczny. Za precyzyjne odchylanie wiązki w osiach X i Y odpowiadają natomiast deflektory, będące zestawem par płytek. Pozwalają one na rastrowanie (skanowanie) powierzchni w celu uzyskania obrazu, a także sterowanie wektorowe podczas procesów litograficznych. W systemach FIB stosuje się często osobne zestawy deflektorów do szybkiego skanowania i precyzyjnego pozycjonowania. Ostatnim, najważniejszym, umieszczonym tuż nad próbką elementem ogniskującym jest soczewka obiektywu. Skupia ona uformowaną wcześniej wiązkę w końcową plamkę na badanej powierzchni. Od jej jakości zależy ostateczna rozdzielczość obrazowania i precyzja modyfikacji materiału.

Przedstawiona konfiguracja elementów konstrukcyjnych tworzy zintegrowany układ optyki cząstek naładowanych. Wymienione powyżej moduły nie mogą funkcjonować w izolacji, ich parametry pracy są ściśle skorelowane. Fizyczna obecność elektrod i apertur stanowi jedynie ramy dla sekwencji procesów, których inicjacja następuje w źródle jonów. W tym istotnym aspekcie, rzutującym na dalszą charakterystykę wiązki, konieczne jest wskazanie podstawowej różnicy względem standardowych rozwiązań. O ile w tradycyjnych systemach FIB stosuje się emitery ciekłometaliczne, o tyle w przypadku aparatury wykorzystywanej w niniejszej pracy zastosowane zostało działo plazmowe zasilane gazem szlachetnym.

Działanie konwencjonalnego źródła LMIS opiera się na zjawisku emisji polowej. Po podgrzaniu galu powyżej jego temperatury topnienia, wynoszącej $29,8^{\circ}\text{C}$, ciekły metal zwilża ostrze wolframowe. Przyłożenie silnego pola elektrycznego pomiędzy anodą a katodą powoduje, że siły pola elektrycznego działające na powierzchnię ciekłego metalu stają się dominujące względem jego napięcia powierzchniowego [79]. W rezultacie, na samym wierzchołku igły ciecz formuje się w charakterystyczny stożek, zwany stożkiem Taylora. Na jego wierzchołku o promieniu rzędu 1-5 nm [78], natężenie pola elektrycznego staje się tak duże, że atomy galu są jonizowane i wyciągane z powierzchni w postaci jonów Ga^{+} . Wyrwane jony są natychmiastowo przyspieszane w kierunku ekstraktora. W przypadku zastosowania źródła plazmowego, proces ten przebiega odmiennie. W tym rozwiązaniu, opartym na technologii sprzężenia indukcyjnego, gaz roboczy wprowadzany jest do komory źródła. Przepływ prądu o wysokiej częstotliwości w cewce indukuje wewnątrz komory zmienne pole elektromagnetyczne, które prowadzi do lawinowej jonizacji atomów gazu oraz powstania gęstej plazmy.

Wygenerowana wiązka jest następnie formowana przez układ optyki elektrostatycznej. Poprzez precyzyjną regulację potencjałów soczewki kondensatora oraz dobór mechanicznych apertur definiowana jest zbieżność wiązki oraz natężenie prądu roboczego. Proces ten pozwala na dynamiczne dostosowanie parametrów pracy – od precyzyjnego obrazowania przy niskich prądach, po zgrubne frezowanie dużych objętości. Ostateczne ogniskowanie na powierzchni

próbki realizuje soczewka obiektywu, a układ deflektorów steruje torem lotu jonów, umożliwiając skanowanie powierzchni ruchem rastrowym lub wektorowym.

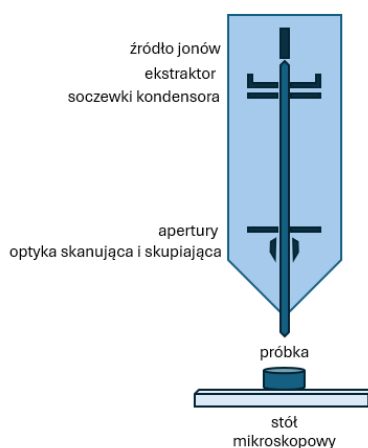
Niezależnie od zastosowanej technologii generacji jonów, dalsze etapy formowania wiązki opierają się na tożsamyh prawach elektrostatyki. Opuszczając źródło, jony poddawane są procesowi akceleracji, którego celem jest nadanie cząstkom energii niezbędnej do efektywnego oddziaływania z materiałem próbki. Mechanizm ten opiera się na oddziaływaniu silnego pola elektrostatycznego, wytwarzanego pomiędzy źródłem jonów a uziemioną próbką lub dedykowaną elektrodą przyspieszającą. Całkowita energia kinetyczna, jaką uzyskują jony, jest wprost proporcjonalna do różnicy potencjałów i ładunku cząstki:

$$E_K = q * V_{acc} = \frac{1}{2}mv^2$$

gdzie E_K to energia kinetyczna jonu, q to ładunek elektryczny jonu (dla Xe^+ jest to ładunek elementarny), V_{acc} to napięcie przyspieszające, m to masa spoczynkowa jonu, a v to prędkość końcowa jonu.

Po przyspieszeniu wiązka wykazuje naturalną rozbieżność kątową, co uniemożliwia użycie jej do precyzyjnej obróbki. Przechodzi więc przez soczewkę kondensora, która kontroluje jej zbieżność, oraz przez wybraną aperturę, która definiuje prąd wiązki.

Uformowana i wstępnie skolimowana wiązka trafia do końcowego układu optycznego, którego zadaniem jest precyzyjne skupienie energii na powierzchni próbki. Kluczowym elementem jest tutaj elektrostatyczna soczewka obiektywu, która skupia zdefiniowaną przez aperturę wiązkę w bardzo małą plamkę na powierzchni próbki. Średnica tej plamki definiuje rozdzielczość systemu, która w nowoczesnych systemach dwuwiazkowych może osiągać wartości poniżej 5 nm. Układ deflektorów, sterowany cyfrowo, odchyła wiązkę w osiach X i Y, powodując jej precyzyjne skanowanie po zdefiniowanym przez użytkownika obszarze. Budowa kolumny jonowej została przedstawiona na Rysunku 5.



Rysunek 5. Uproszczony schemat budowy kolumny jonowej. Źródło: materiały własne.

W momencie uderzenia wiązki jonów w powierzchnię próbki dochodzi do szeregu zjawisk fizycznych, takich jak rozpylanie (ang. *sputtering*), emisja elektronów wtórnych (ang. *secondary electrons*, SE), emisja jonów wtórnych (ang. *secondary ions*, SI) czy implantacja.

Jeżeli energia przekazana atomom przypowierzchniowym przewyższa ich energię wiązania, następuje ich wyrwanie z sieci krystalicznej i emisja w próżnię. Proces ten, zwany rozpylaniem, jest dominującym efektem będącym fizyczną podstawą frezowania i cięcia materiału, wynikającym z transferu pędu jonu pierwotnego na atomy próbki w kaskadzie zdarzeń. Równoległe do procesu erozji materiału bombardowanie jonowe wzbudza emisję cząstek wtórnych. Niskoenergetyczne elektrony wtórne są emitowane z powierzchni próbki na skutek oddziaływań niesprężystych, takich jak jonizacja czy wzbudzenia elektronowe. Dodatkowo, część rozpylonego materiału opuszcza powierzchnię materiału w postaci zjonizowanej. Jony te mogą być wykorzystane zarówno do obrazowania (często mogą zapewniać odmienny kontrast niż elektrony) lub do analizy składu chemicznego. Natomiast nieuniknionym skutkiem ubocznym oddziaływania wiązki jonów galu jest implantacja. Jony pierwotne, po utracie całej swojej energii, zostają uwięzione w strukturze próbki na niewielkiej głębokości kilku-kilkudziesięciu nanometrów, co może prowadzić do amorfizacji przypowierzchniowej warstwy i jest nieodłącznym artefaktem obróbki FIB.

2.3.3. Układ pozycjonowania próbki i detekcji sygnału

Efektywna realizacja procesów obrazowania oraz mikroobróbki w systemach dwuwiazkowych wymaga nie tylko precyzyjnego uformowania wiązek naładowanych cząstek, ale również zapewnienia stabilnej interakcji pomiędzy wiązką a analizowanym materiałem. Kluczową rolę odgrywają tutaj systemy pozwalające na precyzyjną manipulację badanym obiektem względem wiązek oraz detekcję sygnałów powstających w ich oddziaływaniu z materią. Ten zespół układów wykonawczych zlokalizowany jest w komorze roboczej mikroskopu pracującej w warunkach próżni.

Zasadniczym elementem mechanicznym tej komory jest zmotoryzowany stolik goniometryczny, umożliwiający precyzyjne pozycjonowanie materiału względem osi optycznych obu kolumn – elektronowej oraz jonowej. W tradycyjnej konfiguracji system ten zapewnia ruch w pięciu stopniach swobody (osie kartezjańskie X, Y, Z, rotacja R oraz pochylenie T). W kontekście pracy z elementami o geometrii cylindrycznej, takimi jak włókna światłowodowe, krytycznym parametrem układu pozycjonowania jest jego eucentryczność. Właściwość ta opisuje taką konfigurację, w której punkt rejestrowany przez wiązkę elektronową znajduje się dokładnie w miejscu, wokół którego następuje mechaniczne pochylenie stołu mikroskopowego. Dzięki poprawnemu ustawieniu próbki na tzw. wysokości eucentrycznej zmiana kąta nachylenia niezbędna do ustawienia czoła lub boku światłowodu prostopadle do wiązki jonowej nie powoduje przesunięcia obserwowanego detalu, a jedynie jego obrót w centrum pola widzenia. Brak zachowania eucentryczności uniemożliwiłby precyzyjną nawigację i powtarzalną obróbkę struktur.

Rejestracja efektów oddziaływania wiązek z materią zapewniona jest dzięki detektorom, które przekształcają sygnały cząstkowe na sygnał elektryczny, tworząc obraz cyfrowy. Do najczęściej stosowanych detektorów zalicza się m.in. detektor Everharta-Thornleya (ETD), detektor BSE (ang. *Backscattered Electrons*), detektor *through-the-lens* (TLD) czy detektor EDS (ang. *Energy Dispersive Spectroscopy*).

2.4. Fizyczne podstawy oddziaływania wiązek z materia

By prawidłowo interpretować obrazy mikroskopowe czy świadomie projektować procesy modyfikacji materiałów, niezbędne jest zrozumienie procesów zachodzących podczas kontaktu wiązki naładowanych cząstek z ciałem stałym. Niezależnie od tego, czy zastosowana zostanie wiązka elektronów czy jonów, w chwili uderzenia w powierzchnię próbki dochodzi do gwałtownej dyssypacji ich energii kinetycznej.

Energia ta jest przekazywana w serii losowych zderzeń, które można podzielić na dwa podstawowe rodzaje: zderzenia sprężyste, w których dochodzi do zmiany toru lotu cząstki przy pomijalnie małej stracie energii, oraz zderzenia niesprężyste, powodujące transfer energii do elektronów lub sieci krystalicznej próbki [82-84]. Wypadkowa tych oddziaływań definiuje tzw. objętość oddziaływania – obszar przypowierzchniowy materiału, w którym zachodzą procesy wzbudzania [69, 85-86].

Każdy z przypadków, gdy dochodzi do rozpraszania energii, generuje charakterystyczne sygnały wtórne, które niosą informacje o właściwościach analizowanego obiektu – od topografii, przez skład chemiczny, aż po strukturę krystalograficzną.

2.4.1. Oddziaływanie elektron-materia

W mikroskopii SEM wiązka elektronów pierwotnych (ang. *Primary Electrons*, PE) o energii zazwyczaj z zakresu 1-30 keV uderza w próbkę, ulegając wielokrotnej dyssypacji. Sumaryczny efekt tych oddziaływań prowadzi do dyfuzji wiązki w głąb materiału. W rezultacie powstaje trójwymiarowa strefa wzbudzenia atomów, definiowana w literaturze jako objętość oddziaływania. Rozmiar i kształt objętości oddziaływania są ściśle skorelowane z energią wiązki padającej E_0 oraz średnią liczbą atomową materiału Z . W przypadku SiO_2 , będącym materiałem o niskiej liczbie atomowej i relatywnie niskiej gęstości, wiązka elektronowa penetruje strukturę na znaczną głębokość przed całkowitą utratą energii.

Zgodnie z modelami symulacyjnymi Monte Carlo, prezentowanymi w literaturze przedmiotu [87], w szkle formuje się strefa oddziaływania o charakterystycznym kształcie wydłużonej gruszki. Średnica gruszki przy powierzchni odpowiada średnicy wiązki padającej, jednak w głębszych warstwach obserwowane jest poszerzenie obszaru wzbudzenia na skutek rozpraszania bocznego. Dla napięcia przyspieszającego 20 kV zasięg elektronów w szkle kwarcowym może wynosić nawet 4-5 μm [75], co determinuje rozdzielczość przestrzenną analizy i głębokość pochodzenia sygnałów.

2.4.1.1. Mechanizmy rozpraszania

Wnikając w głąb próbki, elektrony ulegają wielu kolizjom z atomami sieci krystalicznej. W zależności od tego, czy w trakcie zderzenia dochodzi do utraty energii czy zmiany toru lotu, wyróżnia się dwa główne mechanizmy – rozpraszanie sprężyste oraz niesprężyste.

Z fizycznego punktu widzenia, rozpraszanie sprężyste (ang. *Elastic Scattering*) zachodzi w wyniku oddziaływania kulombowskiego pomiędzy ujemnie naładowanym elektronem wiązki pierwotnej a dodatnim jądrem atomowym. Ze względu na ogromną różnicę mas jądra i elektronu, elektron zmienia kierunek lotu, często o duży kąt, wynoszący nawet $>90^\circ$

[88], zachowując niemalże całą energię kinetyczną. Prawdopodobieństwo tego oddziaływania jest silnie zależne od liczby atomowej Z oraz energii elektronu E . W klasycznym ujęciu Rutherforda, zależność ta jest proporcjonalna do Z^2/E^2 , co czyni ten mechanizm kluczowym dla kontrastu materiałowego. Natomiast w nowoczesnych symulacjach oddziaływania elektronów, szczególnie dla niższych energii i materiałów o wysokim Z , stosuje się dokładniejsze modele oparte na przekrojach czynnych Motta, które uwzględniają efekty relatywistyczne i spinowe, co szczegółowo omówione jest w [89]. To właśnie wielokrotne rozpraszanie sprężyste pod dużymi kątami jest odpowiedzialne za generację elektronów wstecznie rozproszonych BSE. Elektrony te zwracają po kolizjach w kierunku powierzchni, opuszczając materiał, przy okazji dostarczając informacji o składzie chemicznym.

W przeciwieństwie do oddziaływań sprężystych, rozpraszanie niesprężyste (ang. *Inelastic Scattering*) jest mechanizmem odpowiedzialnym za stopniową utratę energii kinetycznej wiązki pierwotnej wewnątrz próbki [69]. Zależy ono od odległości od powierzchni oraz od kąta przekroczenia powierzchni [90] i wynika z interakcji elektronu z chmurą elektronową atomów próbki. Podczas pojedynczego aktu zderzenia niesprężystego elektron pierwotny przekazuje część swojej energii elektronom walencyjnym lub powłokowym. Skutkiem tych zderzeń jest generacja elektronów wtórnych, promieniowania rentgenowskiego, a także fononów (ciepła).

2.4.1.2. Kluczowe sygnały detekcyjne

Wypadkowa omówionego powyżej rozpraszania prowadzi do emisji sygnałów, z których w skaningowej mikroskopii elektronowej największe znaczenie mają dwie grupy elektronów: elektrony wtórne oraz wstecznie rozproszone.

Zgodnie z powszechnie przyjętą definicją, elektrony wtórne są elektronami o energii kinetycznej mniejszej niż 50 eV. Wybite są one z pasma przewodnictwa lub powłok walencyjnych atomów próbki w wyniku rozpraszania niesprężystego. Mimo tego, że elektrony te są generowane w całej objętości oddziaływania, to ze względu na niską energię kinetyczną jedynie elektrony wygenerowane w bardzo cienkiej warstwie przypowierzchniowej o grubości kilkudziesięciu nanometrów [91] są w stanie opuścić materiał i dotrzeć do detektora. Cecha ta sprawia, że sygnał SE niesie precyzyjną informację o topografii powierzchni. W przypadku obrazowania światłowodów istotny jest efekt krawędziowy (ang. *edge effect*), dzięki któremu na krawędziach, wypukłościach czy zakrzywionych powierzchniach cylindrycznego włókna wiązka pierwotna penetruje obiekt stycznie do powierzchni, dzięki czemu objętość emisji jest większa, co skutkuje silniejszym sygnałem i jasnym obrysem detalu, ułatwiającym ocenę morfologii modyfikacji.

Natomiast elektrony wstecznie rozproszone są elektronami wyemitowanymi z materii w wyniku działania wiązki pierwotnej. Ich energia jest bliska energii wiązki padającej. Wydajność emisji BSE jest silnie skorelowana z liczbą atomową materiału. Elektrony te pochodzą ze znacznie większej głębokości, rzędu setek nanometrów nawet do mikrometrów [75]. Fakt ten sprawia, że obrazowanie BSE jest mniej wrażliwe na drobne zanieczyszczenia powierzchniowe i lokalne naładowania materiału dielektrycznego, ale oferuje nieco gorszą rozdzielczość przestrzenną.

2.4.2. Oddziaływanie jon-materia

Jony są cząstkami znacznie cięższymi od elektronów, dlatego podczas ich oddziaływania z materiałem transfer energii do atomów próbki jest znacznie większy. W konsekwencji, ich uderzenie w powierzchnię może prowadzić do trwałej modyfikacji struktury atomowej materiału. Wnikając w próbkę, jon stopniowo wytraca swoją energię kinetyczną poprzez liczne kolizje.

Mechanizm ten jest określony jako zdolność hamowania (ang. *stopping power*), która określa stratę energii jonu na jednostkę przebytej drogi:

$$S = \left(\frac{dE}{dx}\right)_{total} = S_n + S_e$$

gdzie S_n oznacza hamowanie jądrowe (ang. *nuclear stopping*), związane ze zderzeniami sprężystymi, a S_e – hamowanie elektronowe (ang. *electron stopping*), wynikające z oddziaływań niesprężystych [82]. Relacja pomiędzy tymi składowymi zależy od prędkości jonu oraz masy atomowej materiału i określa, co będzie dominującym efektem końcowym.

2.4.2.1. Hamowanie sprężyste

Hamowanie sprężyste, zwane także hamowaniem jądrowym, wynika z bezpośrednich zderzeń sprężystych jonu z jądrami atomów materiału. Uwzględniając fakt, że jony używane w systemach FIB (Ga^+ , Xe^+) mają masę niemniejszą niż masy atomów budujących światłowodów, transfer energii kinetycznej w takim zderzeniu jest bardzo efektywny.

W konsekwencji, hamowanie jądrowe jest mechanizmem odpowiedzialnym za fizyczną modyfikację i usuwanie materiału próbki. Jednym ze zjawisk spowodowanych przez hamowanie jądrowe jest rozpylanie. Jeżeli energia przekazana atomowi próbki przekroczy jego energię wiązania powierzchniowego (ang. *surface binding energy*), atom ten może zostać trwale wyrwany z sieci i wyemitowany w próżnię. Zjawisko to, opisane teoretycznie w [84, 92], jest podstawą procesu frezowania jonowego (ang. *ion milling*). Proces ten zachodzi w wyniku kaskady zderzeń, w której jon pierwotny inicjuje lawinę przemieszczeń atomów wewnątrz materiału.

W głębszych warstwach, gdzie energia przekazana atomom jest niewystarczająca do ich wyrwania na zewnątrz, dochodzi do ich trwałego przemieszczenia i powstania wakansów oraz atomów międzywęzłowych [93-95]. W materiałach krystalicznych prowadzi to do zniszczenia sieci, a w przypadku materiałów amorficznych, takich jak szkło krzemionkowe, może powodować lokalne zmiany gęstości czy współczynnika załamania światła.

Po całkowitej utracie energii kinetycznej, jon pierwotny zostaje trwale uwięziony wewnątrz struktury materiału, najczęściej w pozycjach międzywęzłowych lub zastępując rodzime atomy sieci, zazwyczaj na głębokości określanej jako zasięg rzutowany [96]. Zjawisko to prowadzi do lokalnej zmiany składu chemicznego, tj. domieszkowania, co w procesach obróbki ubytkowej traktowane jest jako niepożądane zanieczyszczenie materiału atomami wiązki [78-80].

2.4.2.2. Hamowanie niesprężyste

Hamowanie niesprężyste, będące równocześnie nazywane hamowaniem elektronowym, jest wynikiem zderzeń niesprężystych jonu z chmurą elektronową otaczającą atomy materiału. W przeciwieństwie do hamowania jądrowego, proces ten nie powoduje znaczącego przemieszczania atomów sieci krystalicznej. Zamiast tego energia jonu tracona jest na procesy wzbudzenia i jonizacji atomów próbki. Głównym skutkiem tego oddziaływania jest emisja elektronów wtórnych przez przechodzący jon (ang. *ion-induced Secondary Electrons*, iSE). Wydajność emisji iSE jest zazwyczaj wyższa niż w sytuacji, gdy to wiązka elektronowa powoduje wzbudzenie. Sygnał ten jest wykorzystywany do generowania obrazu powierzchni w trakcie obróbki, pozwalając na precyzyjną nawigację i kontrolę postępów frezowania w czasie rzeczywistym [78-79].

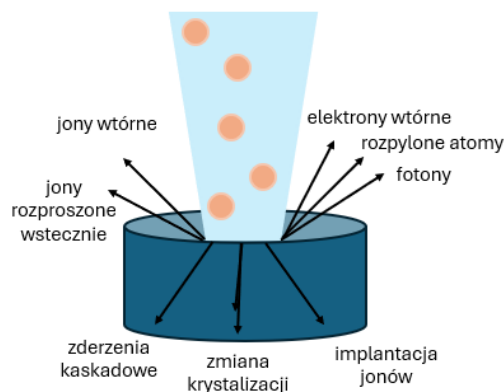
2.5. Mechanizmy obróbki jonowej

Przejsie od teoretycznego opisu oddziaływania jon-materia, przedstawionego w poprzednim podrozdziale, do praktycznego zastosowania technologii FIB wymaga zmiany skali analizy z poziomu atomowego na procesowy. Podczas gdy w mikroskopii elektronowej kluczowa jest generacja sygnałów obrazowych, w technologii wiązek jonowych nadrzędnym celem staje się kontrolowana modyfikacja materiału. Istotą obróbki jonowej jest zatem nie tylko samo wytracanie energii przez jon uderzający w materiał, lecz także skuteczne wykorzystanie tej energii do trwałego usunięcia atomów z sieci krystalicznej.

Proces ten, znany jako frezowanie jonowe, stanowi fundament technik subtraktywnych w systemach dwuwiazkowych. W niniejszym podrozdziale opisana została wydajność rozpylania, stanowiącego miarę efektywności procesu, a także wpływ parametrów sterujących, takich jak strategia skanowania czy czas przebywania wiązki na precyzję oraz topografię wytwarzanych modyfikacji. Podrozdział wieńczy analiza porównawcza kinetyki procesu dla dwóch najczęściej stosowanych typów jonów, wykazująca, jak masa atomowa i właściwości chemiczne determinują charakterystykę mikroobróbki.

2.5.1. Fizyczne rozpylanie – mechanizm frezowania

Fizyczne rozpylanie stanowi dominujący mechanizm usuwania materiału w procesie obróbki wiązką jonową. W przeciwieństwie do ablacji laserowej, w której energia dostarczana jest do materiału za pośrednictwem promieniowania elektromagnetycznego, rozpylanie jonowe jest procesem zdominowanym przez transfer pędu [79]. Istotą zjawiska jest wybicie atomów z sieci krystalicznej na skutek kaskady zderzeń sprężystych, zainicjowanej przez jony wiązki pierwotnej, jak pokazano na Rysunku 6. Proces ten zachodzi, gdy energia przekazana atomom powierzchniowym przewyższa ich energię wiązania powierzchniowego.



Rysunek 6. Zjawiska fizyczne zachodzące podczas oddziaływania wiązki jonowej z materiałem. Padający jon inicjuje kaskadę zderzeń, która prowadzi do rozpylania materiału oraz emisji cząstek. Procesowi towarzyszy implantacja jonów oraz lokalne zmiany struktury materiału. Źródło: materiały własne.

Zjawisko to jest najlepiej opisane przez teorię liniowych kaskad zderzeniowych (ang. linear collision cascade theory) [78], sformalizowaną przez Petera Sigmunda [84]. Przy typowych energiach pracy systemów FIB rzędu 30 keV padający jon posiada zbyt duży pęd, by oddziaływać wyłącznie z zewnętrzną warstwą atomów. Zamiast tego penetruje on materiał, przekazując swoją energię atomom sieci krystalicznej znajdującym się głębiej pod powierzchnią. Zainicjowany w ten sposób proces ma charakter lawinowy – pierwotnie uderzone atomy zderzają się z sąsiednimi, co prowadzi do powstania kaskady zderzeń. Wewnątrz tej kaskady energia kinetyczna jest rozprowadzana we wszystkich kierunkach. Aby doszło do rozpylenia, pęd musi zostać przekierowany z powrotem w kierunku powierzchni. Oznacza to, że atomy opuszczające próbkę nie są zazwyczaj tymi, które zostały uderzone bezpośrednio przez jon wiązki pierwotnej, lecz są wybijane przez inne atomy sieci.

Miarą efektywności procesu rozpylania jest parametr znany jako wydajność rozpylania (ang. *sputter yield*) [78]. Definiowany jest jako średnia liczba atomów usuniętych z materiału przypadająca na jeden padający jon:

$$Y = \frac{N_{atom}}{N_{ion}}$$

Zgodnie z analitycznym modelem Sigmunda, dla reżimu zderzeń sprężystych, wydajność rozpylania Y jest proporcjonalna do energii deponowanej przez jon na powierzchni próbki $S_n(E)$ oraz odwrotnie proporcjonalna do energii wiązania powierzchniowego U_0 . Zależność ta tłumaczy, dlaczego materiały o silnych wiązaniach kowalencyjnych, jak diament czy tlenki metali, charakteryzują się znacznie niższą szybkością obróbki niż metale o wiązaniach metalicznych, które posiadają relatywnie niską energię sublimacji.

Jednym z najistotniejszych czynników z punktu widzenia inżynierii procesu FIB modyfikującym wydajność rozpylania jest kąt padania wiązki θ . Dla wiązki padającej prostopadle do powierzchni, objętość oddziaływania (tzw. gruszka interakcji) znajduje się głęboko pod powierzchnią. W takim przypadku znaczna część pędu jest przekazywana do głębi materiału, co sprzyja implantacji, a nie rozpylaniu. Wraz ze wzrostem kąta padania, kaskada

zderzeń rozwija się bliżej powierzchni, co zwiększa prawdopodobieństwo wybicia atomów. Zależność ta w przybliżeniu przyjmuje postać:

$$Y(\theta) = Y(0) * (\cos\theta)^{-n}$$

gdzie n zależy od materiału i wynosi zazwyczaj $1 < n < 2$.

Wzrost wydajności obserwuje się aż do osiągnięcia kąta krytycznego, zazwyczaj mieszczącego się w zakresie 75° - 85° [78], powyżej którego następuje gwałtowny spadek wartości Y . Powodem tego jest efekt odbicia jonów od powierzchni, gdy jon „ślizga się” po atomach materiału, nie przekazując im wystarczającej energii do inicjacji kaskady. W praktyce oznacza to, że krawędzie struktur o dużym nachyleniu erodują znacznie szybciej niż płaskie dno wycinanego obiektu, co ma istotne znaczenie przy planowaniu strategii skanowania.

Należy również podkreślić, że w praktyce mechanizm rozpylania nie jest procesem idealnym. Część wybitych atomów osadza się ponownie na powierzchni w procesie redepozycji. Wytworzone struktury mają zazwyczaj szeroką powierzchnię górną i zwężają się ku dołowi [78, 80, 97]. Zjawisko to jest nieodłącznym elementem fizyki rozpylania i stanowi główne ograniczenie w osiąganiu wysokiego współczynnika kształtu w strukturach drążonych.

2.5.2. Parametry wpływające na szybkość i precyzję obróbki

Efektywność procesu mikroobróbki jonowej wynika ze złożonej optymalizacji wielu parametrów. W porównaniu do idealnych modeli teoretycznych w rzeczywistym procesie technologicznym nie steruje się bezpośrednio wydajnością rozpylania, lecz dobiera się zmienne procesowe, które definiują tzw. dawkę jonową (ang. *ion dose*) [98]. Dawka ta jest funkcją prądu wiązki, czasu ekspozycji oraz geometrii skanowania.

Poniżej omówione zostały kluczowe parametry sterujące wiązką jonową. Podzielone zostały na dwie grupy: charakterystykę wiązki oraz parametry czasoprzestrzenne skanowania.

2.5.2.1. Charakterystyka wiązki

Prąd wiązki jonowej (ang. *beam current*) jest podstawowym parametrem wpływającym na szybkość usuwania materiału. We współczesnych systemach dwuwiazkowych, a w szczególności w systemach PFIB, zakres dostępnych prądów jest bardzo szeroki – od pojedynczych pikoamperów do kilku mikroamperów. Należy jednak pamiętać o konieczności kompromisu pomiędzy szybkością obróbki a rozdzielczością przestrzenną [79]. Wiązka jonów nie ulega idealnemu zogniskowaniu do nieskończenie małego punktu, lecz charakteryzuje się przestrzenną dystrybucją gęstości prądu zbliżoną do funkcji Gaussa:

$$J(r) = J_0 \exp\left(-\frac{r^2}{2\sigma^2}\right)$$

gdzie $J(r)$ jest lokalną gęstością prądu w odległości radialnej r od osi optycznej wiązki, J_0 jest maksymalną gęstością prądu występującą w centrum wiązki, r jest odległością od osi wiązki (promieniem), a σ jest odchyleniem standardowym rozkładu, określającym szerokość wiązki. Ostatni z parametrów jest bezpośrednio związany z powszechnie stosowaną miarą średnicy wiązki FWHM (ang. *Full Width at Half Maximum*) [99].

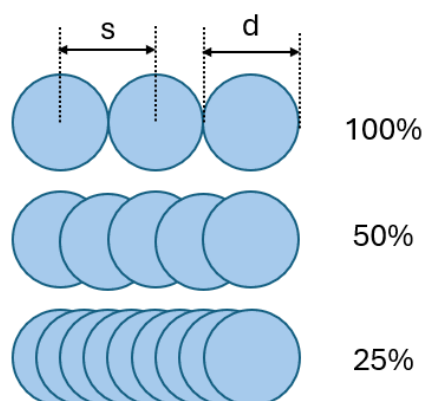
Wraz ze wzrostem prądu wiązki, wymagającym użycia większej apertury w kolumnie jonowej, rośnie nie tylko średnica plamki (FWHM), ale przede wszystkim intensywność ogonów wiązki (ang. *beam tails*) [100]. Zjawisko to wynika z aberracji sferycznej soczewek oraz wzajemnego odpychania się jonów związanego z oddziaływaniem kulombowskim. Prowadzi to do poszerzenia rozkładu energetycznego i przestrzennego wiązki. W konsekwencji, przy wysokich prądach stosowanych zazwyczaj w systemach plazmowych do szybkiego usuwania dużych objętości materiału, profil krawędzi obrabianej struktury staje się mniej stromy, a strefa uszkodzeń bocznych poszerza się. Dla precyzyjnej nanostrukturyzacji konieczne jest zatem stosowanie niższych prądów, co drastycznie wydłuża czas procesu, ale minimalizuje wpływ ogonów wiązki na materiał.

2.5.2.2. Parametry czasoprzestrzenne skanowania

Wiązka jonowa, mimo tego, że w makroskopowym ujęciu usuwania materiału wydaje się poruszać w sposób ciągły, w rzeczywistości zmienia pozycję skokowo. W związku z tym, że system sterowania wiązką definiuje wzór obróbki jako zbiór punktów, po których wiązka sekwencyjnie się przemieszcza, końcowo wytworzona struktura oraz jakość jej powierzchni są pochodną parametrów, takich jak czas przebywania wiązki w punkcie czy odległość między kolejnymi punktami.

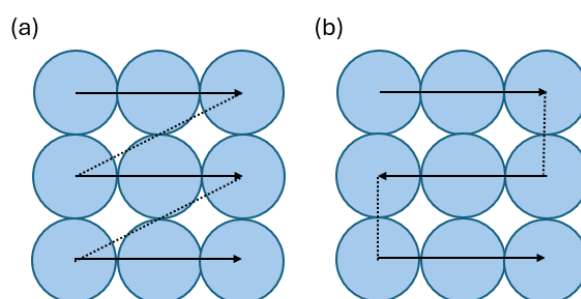
Parametrem określającym czas oddziaływania wiązki w pojedynczym punkcie skanowania jest czas przebywania (ang. *dwell time*), przez który wiązka pozostaje nieruchoma w jednym punkcie przed przejściem do kolejnego położenia. Wartość tego parametru ma bezpośredni wpływ na głębokość powstającej struktury. Dobór czasu jest dosyć istotny dla materiałów dielektrycznych, ponieważ zbyt długi czas przebywania w jednym punkcie może prowadzić do lokalnego przegrzania materiału, efektów ładowania czy zwiększonej redepozycji wewnątrz tworzonej struktury. Czynniki te sugerują stosowanie strategii szybkiego skanowania z wielokrotnym powtórzeniem przejścia.

Kolejnym istotnym parametrem jest odległość między punktami (ang. *pitch*), która determinuje dystans między środkami sąsiednich punktów ekspozycji. Jest on ściśle powiązany z nakładaniem się sąsiednich pozycji wiązki (ang. *overlap*) (Rysunek 7). Należy przy tym pamiętać, że rozkład gęstości prądu wiązki jonów jest zbliżony do rozkładu Gaussa. Tak więc niezbędne jest zapewnienie odpowiedniego stopnia nakładania się sąsiednich, gaussowskich profili tak, by uzyskać gładkie dno obrabianego obszaru. Przy zbyt małej wartości parametru *overlap* punkty będą od siebie odseparowane, co może prowadzić do powstania nieciągłości czy nierównej, pofalowanej powierzchni. Z drugiej strony zbyt wysoka wartość tego parametru może prowadzić do lokalnego przegrzania czy niepotrzebnego wydłużenia czasu procesu.



Rysunek 7. Schemat relacji między średnicą wiązki d a odległością między środkami plamki wiązki s .
Źródło: materiały własne.

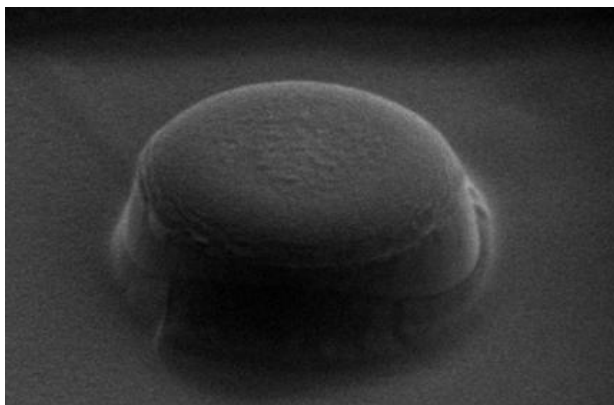
Końcowy kształt i jakość krawędzi struktury zależą także od przyjętej strategii skanowania (ang. *scan strategy*) przedstawionej na Rysunku 8, będącej sposobem, w jaki wiązka omiata zadany obszar. Parametr ten ma kluczowy wpływ na morfologię struktury, zwłaszcza w kontekście redepozycji materiału. W kontekście organizacji czasowej, kluczowe znaczenie ma podział na skanowanie jednoprzeciowe (ang. *single pass*) oraz wieloprzeciowe (ang. *multi-pass/loop*). W trybie jednoprzeciowym wiązka skanuje każdy piksel wyłącznie raz, z bardzo długim czasem dwell time, usuwając przy tym całą zadaną głębokość materiału w jednym cyklu. Metoda ta, mimo krótkiego czasu procesu, obciążona jest dużą redepozycją, podczas której rozpylony materiał osadza się na ścianach wykonanej struktury. Zdecydowanie korzystniejszą alternatywą jest skanowanie wieloprzeciowe. W tej strategii wiązka skanuje określony obszar wielokrotnie, usuwając materiał warstwa po warstwie. Skutkiem jest bieżące usuwanie redeponowanego materiału podczas kolejnych pętli skanowania, co powoduje, że metoda ta jest korzystną strategią dla precyzyjnej obróbki, pozwalając przy tym na uzyskanie wysokiego współczynnika kształtu.



Rysunek 8. Podstawowe strategie skanowania wiązki jonowej: (a) skanowanie rastrowe – sekwencyjne skanowanie linii w jednym kierunku, (b) ciągle skanowanie dwukierunkowe. Źródło: materiały własne.

Równie istotny dla końcowej geometrii struktury jest dobór wzorca przestrzennego, według którego następuje ruch wiązki po określonym obszarze [101]. Najbardziej podstawowym trybem jest skanowanie liniowe, podczas którego wiązka porusza się linia po linii, co powoduje niekorzystną asymetrię redepozycji (Rysunek 9). W takiej sytuacji materiał gromadzi się w większym stopniu na końcu linii skanowania. By wyeliminować te

niedoskonałości, wprowadza się skanowanie serpentynowe, w którym dla każdej linii kierunku skanowania zmienia się, uśredniając przy tym błędy redepozycji i zapewniając większą symetrię ścian struktury. Dla struktur o geometrii kołowej często wykorzystuje się skanowanie koncentryczne, gdzie wiązka porusza się od środka na zewnątrz lub odwrotnie, minimalizując przy tym powstałe naprężenia.



Rysunek 9. Rzeczywisty wpływ zjawiska redepozycji na wytrawioną strukturę w krzemie. Źródło: materiały własne.

Dla systemów plazmowych, w których natężenie prądu wiązki oraz strumień rozpylanego materiału są znacznie większe niż w przypadku klasycznych systemów galowych, dobór odpowiedniej strategii jest szczególnie istotny. Pozwala to na skuteczne ograniczenie powstawania artefaktów strukturalnych, takich jak intensywna redepozycja materiału, efekt kurtyny (ang. *curtaining effect*), waterfall effect czy stożkowanie ścian bocznych.

2.5.3. Porównanie charakterystyki wiązek jonów Ga^+ i Xe^+

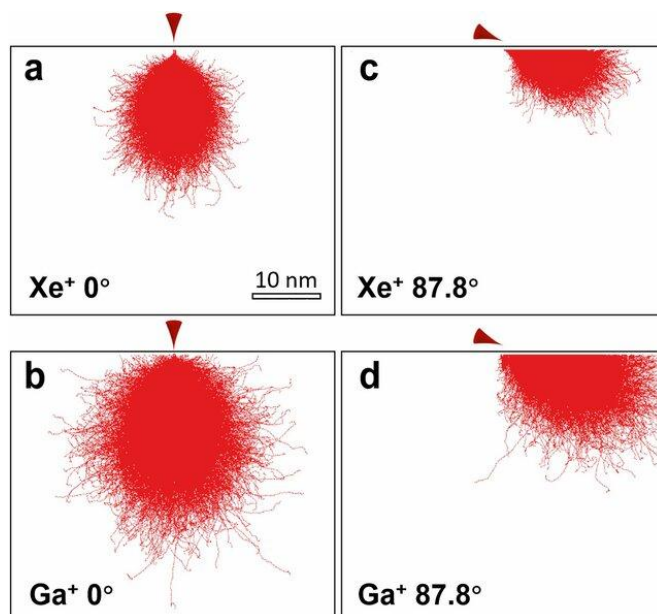
Ze względu na znaczące dla niektórych materiałów różnice w fizyce źródeł jonów, ich masie atomowej oraz charakterystyce oddziaływania z ciałem stałym, wybór odpowiedniego rodzaju jonów do procesu mikro- i nanostrukturyzacji jest kluczowy. Pierwotnym czynnikiem różnicującym jest sama fizyka generacji wiązki, wynikająca z odmiennej architektury źródeł. Standardowe źródła ciekłometaliczne LMIS, w których jony są ekstrahowane z nanometrowego wierzchołka stożka Taylora, zapewniają niezwykle wysoką jasność źródła oraz małą średnicę plamki. Pozwala to na osiągnięcie bardzo wysokiej rozdzielczości przy niskich prądach, jednak przy wyższych prądach aberracja chromatyczna [79-80] drastycznie pogarsza jakość wiązki. Maksymalny użyteczny prąd dla Ga-FIB rzadko przekracza 60 nA. W przeciwieństwie do źródła galowego, w źródłach opartych na plazmie sprzężonej indukcyjnie, jony są ekstrahowane nie z punktu, a z makroskopowej objętości plazmy. Chociaż początkowa gęstość prądu jest niższa niż w przypadku LMIS, źródło ICP charakteryzuje się znacznie mniejszym rozrzutem energetycznym przy wysokich prądach. Kluczową przewagą technologii plazmowej jest więc możliwość generowania prądów wiązki osiągających wartości 2.5 μA przy zachowaniu rozmiaru plamki pozwalającego na efektywną obróbkę. Jak wykazano w [102], pozwala to na zwiększenie szybkości usuwania materiału nawet 20-krotnie w porównaniu do standardowych systemów galowych, co otwiera drogę do obróbki w skali setek mikrometrów.

Kluczowym aspektem determinującym interakcję z materią jest masa atomowa nośników ładunku. Gal o masie atomowej równej ok. 69 u jest niemalże dwukrotnie lżejszy niż ksenon o masie atomowej ok. 131 u. Zgodnie z prawami zachowania pędu, cięższe jony przekazują energię kinetyczną do sieci krystalicznej materiału w sposób bardziej efektywny. Zgodnie z analizą [103], wydajność rozpylania dla Xe^+ jest wyższa niż dla Ga^+ dla większości materiałów inżynierskich. W połączeniu z dostępnymi wysokimi prądami wiązki jonowej przekłada się to na duży wzrost objętościowego tempa usuwania materiału, co czyni jony ksenonu wydajniejszymi w przypadku modyfikacji o większej objętości.

Z perspektywy inżynierii materiałowej, a szczególnie fotoniki czy elektroniki, najistotniejsza różnica między źródłami dotyczy natury chemicznej implantowanych jonów. Jony Ga^+ , wnikając w materiał z wysoką energią kinetyczną, ulegają wyhamowaniu i neutralizacji, stając się trwałym składnikiem chemicznym modyfikowanego obszaru. Ze względu na niską temperaturę topnienia tego pierwiastka oraz jego wysoką dyfuzyjność, zaimplantowane atomy są mobilne w sieci krystalicznej, zwłaszcza w obszarach z defektami. Pierwszym i najpoważniejszym skutkiem obecności galu w materiałach półprzewodnikowych jest niezamierzone domieszkowanie [93], co prowadzi do drastycznych zmian w przewodnictwie elektrycznym. Natomiast w przypadku materiałów stosowanych w optyce i szkle implantacja galu prowadzi do powstania naprężeń ściskających w wierzchniej warstwie, co może powodować zmiany morfologii próbki w materiałach kruchych. Natomiast jony ksenonu, który jest gazem szlachetnym, po wnikięciu w materiał i utracie energii kinetycznej w wyniku zderzeń jądrowych oraz elektronowych, ulegają natychmiastowej neutralizacji, stając się obojętnymi atomami gazu szlachetnego. Ze względu na swoją inercję chemiczną oraz duży promień atomowy, atomy ksenonu wykazują znikomą rozpuszczalność w większości ciał stałych. Nie mogąc utworzyć wiązań chemicznych z atomami sieci, jak dzieje się to w przypadku galu, dążą do minimalizacji energii swobodnej układu poprzez aglomerację. Zjawisko to prowadzi do powstawania nanopęcherzyków gazowych. Jak opisane zostało w [104], pojedyncze atomy gazu szlachetnego uwięzione w sieci krystalicznej wychwytyują wakanse, tworząc stabilne klastry wakansowo-gazowe. Podczas zwiększania dawki jonów klastry te przekształcają się w sferyczne pęcherzyki [105] wypełnione ksenonem pod wysokim ciśnieniem. Niemniej jednak, w przeciwieństwie do galu, ksenon pozostaje odseparowany fazowo i nie zmienia składu stechiometrycznego otaczającego materiału. W przeciwieństwie do galu nie prowadzi zatem do chemicznego domieszkowania matrycy materiałowej.

Ostatnim bezpośrednim parametrem różnicującym jest głębokość wnikania wiązki (Rysunek 10) i wynikająca z niej strefa uszkodzeń. Ze względu na różnicę w masie i promieniu atomowym, dla identycznego napięcia przyspieszającego zasięg rzutowany jonów ksenonu jest znacząco mniejszy niż jonów galu [103, 106]. Wiązka Ga^+ wykazuje tendencję do tworzenia implantacji sięgającej głęboko w materiał. Z kolei silnie zlokalizowane oddziaływanie wiązki Xe^+ ogranicza strefę bezpośrednich uszkodzeń do cienkiej warstwy przypowierzchniowej. Ma to kluczowe znaczenie dla grubości warstwy amorficznej powstającej podczas trawienia. Ze względu na fakt, że jony Xe^+ deponują większość energii w strefie, która jest usuwana podczas rozpylania, pozostawiają one na próbce znacznie cieńszą warstwę zdefektowaną w porównaniu

do jonów Ga^+ . GaI, penetrując głębiej, pozostawia grubszą warstwę materiału, w której nagromadzenie defektów punktowych prowadzi do utraty porządku dalekiego zasięgu.



Rysunek 10. Symulacje SRIM ukazujące trajektorię oraz głębokość penetracji wiązki jonów przy napięciu przyspieszającym 30 kV: (a) wiązka jonów Xe^+ przy normalnym kącie padania, (b) wiązka jonów Ga^+ przy normalnym kącie padania, (c) wiązka jonów Xe^+ przy kącie padania równym 87.8° , (d) wiązka jonów Ga^+ przy kącie padania równym 87.8° . Źródło: [107].

2.6. Specyfika obróbki materiałów dielektrycznych

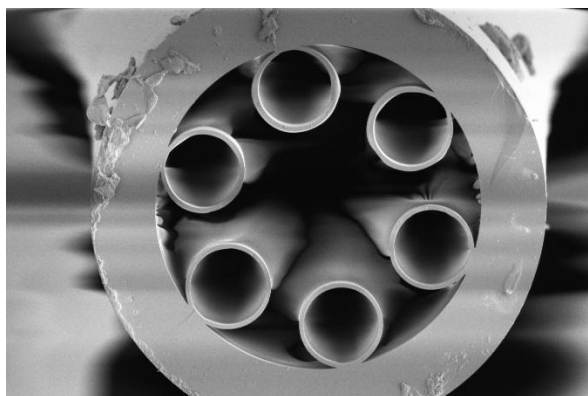
Obróbka wiązką jonową materiałów o właściwościach dielektrycznych, do których zalicza się amorficzną krzemionkę będącą materiałem, z którego produkowane są włókna światłowodowe, stawia odmienne wyzwania od tych spotykanych w materiałach metalicznych czy półprzewodnikowych. Podczas, gdy w materiałach przewodzących czy półprzewodnikach dodatkowy ładunek dostarczany przez wiązkę jonową oraz generowany w procesie emisji elektronów wtórnych jest skutecznie odprowadzany, w przypadku izolatorów proces ten jest zaburzony.

Włókna światłowodowe, charakteryzujące się szeroką przerwą energetyczną i rezystywnością rzędu $10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$, utrudniają swobodny przepływ nośników ładunku. Następstwem bombardowania powierzchni nieprzewodzącej naładowanymi cząstkami jest naruszenie lokalnego bilansu ładunkowego, co prowadzi do akumulacji ładunku elektrostatycznego na powierzchni próbki [79]. Zjawisko to nie tylko ogranicza precyzję sterowania wiązką oraz utrudnia obrazowanie, lecz także generuje wyładowania mogące naruszyć integralność strukturalną badanego materiału.

Specyfika obróbki krzemionki wynika również z jej właściwości termicznych. Niska przewodność cieplna materiału ogranicza szybkie rozpraszanie energii dostarczonej przez wiązkę jonową, co skutkuje lokalnym przegrzewaniem. Konsekwencją tego zjawiska są modyfikacje struktury wywołane termicznie, takie jak wzrost gęstości [108], relaksacja naprężeń wewnętrznych [109] czy zjawisko płynięcia [110], co wymusza ograniczenia w doborze parametrów wiązki.

2.6.1. Zjawisko ładowania powierzchniowego

W mikroskopii elektronowej oraz jonowej, zjawisko ładowania (ang. *charging effect*) określane jest jako gromadzenie się nadmiarowego ładunku elektrycznego na powierzchni próbki, co pokazano na Rysunku 11. Wynika ono z braku równowagi pomiędzy ładunkiem dostarczanym a odprowadzanym. W przypadku materiałów przewodzących, gdy próbka ma kontakt elektryczny ze stołem mikroskopowym, ładunek docierający do jej powierzchni jest natychmiast neutralizowany przez przepływ prądu do stołu [75]. W przypadku izolatorów wysoka rezystywność materiału blokuje ten przepływ, prowadząc do lokalnego wzrostu potencjału elektrostatycznego.



Rysunek 11. Rzeczywisty obraz efektu ładowania na czole światłowodu z pustym rdzeniem. Akumulacja ładunku elektrostatycznego na powierzchni materiału dielektrycznego powoduje odchylenie i destabilizację wiązki elektronowej, prowadząc do powstawania artefaktów obrazu. Źródło: materiały własne.

Specyfika ładowania jest bardziej złożona w technologii jonowej w porównaniu do mikroskopii elektronowej. Mechanizm powstawania dodatniego potencjału powierzchniowego jest wypadkową dwóch procesów – absorpcji jonów pierwotnych oraz emisji elektronów wtórnych. Wiązka pierwotna padająca na materiał dostarcza ładunek dodatni, który zostaje uwięziony w sieci krystalicznej materiału. Równocześnie, bombardowanie powierzchni próbki jonami o wysokiej energii powoduje emisję elektronów wtórnych. Ze względu na fakt, że każdy wyemitowany elektron unosi ze sobą ładunek ujemny, dodatni potencjał powierzchni rośnie.

Nagromadzenie ładunku dodatniego na powierzchni materiału dielektrycznego generuje lokalne pole elektrostatyczne, które wchodzi w interakcję z wiązką pierwotną jeszcze przed jej kontaktem z powierzchnią próbki. Zjawisko to pogarsza parametry wiązki w trzech kluczowych aspektach – energetycznym, ogniskowania oraz stabilności trajektorii. Pierwszym, najbardziej bezpośrednim skutkiem jest zmiana energii lądowania (ang. *landing energy*). Dodatni potencjał powierzchni działa hamująco na nadlatujące dodatnie jony wiązki pierwotnej [78]. Prowadzi to do zredukowania ich rzeczywistej energii kinetycznej w momencie uderzenia w powierzchnię próbki. W skrajnych przypadkach, gdy potencjał powierzchni zbliży się do potencjału przyspieszającego, może dojść do całkowitego odbicia wiązki [111].

Niejednorodny rozkład ładunku na powierzchni materiału prowadzi do efektu rozogniskowania wiązki (ang. *defocusing*), objawiającego się zmianą punktu ogniskowania, deformacją kołowego przekroju plamki prowadzącą do trudnego do skompensowania

astygmatyzmu, a także pogorszeniem rozdzielczości obrazowania oraz precyzji cięcia [112]. Dodatkowo, brak symetrii pola elektrostatycznego prowadzi do niekontrolowanego odchyłania wiązki od osi optycznej. W trybie obrazowania możliwe jest obserwowanie „płynięcia” obrazu lub jego nagłe przeskoki. W trybie modyfikacji może dochodzić do nieodwracanych uszkodzeń próbki, gdy wykonywane struktury powstają w niewłaściwym miejscu lub ulegają zniekształceniu geometrycznemu [79].

2.6.2. Metody neutralizacji ładunku

Redukcja negatywnych skutków ładowania próbek nieprzewodzących wymaga wdrożenia metodyki umożliwiającej odprowadzenie nadmiarowych nośników ładunku lub ich skompensowanie. W technologii zogniskowanej wiązki jonowej powszechnie stosowane są dwa podejścia – pasywna modyfikacja powierzchni poprzez nanoszenie warstw przewodzących oraz aktywna neutralizacja ładunku.

Metodą dającą najbardziej zadowalające wyniki jest zapobieganie akumulacji ładunku. W tym celu pokrywa się całą powierzchnię próbki cienką warstwą materiału przewodzącego, m.in. węgla, złota czy tytanu [113-114]. Warstwa ta, nanoszona zazwyczaj metodą napyłania próżniowego [115], tworzy na powierzchni izolatora ciągłą powłokę przewodzącą. Dzięki bezpośredniemu kontaktowi warstwy z uchwytem próbki powstaje ścieżka elektryczna, która umożliwia odprowadzanie gromadzącego się ładunku do uziemionego stołu mikroskopowego, zapobiegając jego akumulacji. Zastosowanie powłoki o grubości nawet 10-20 nm pozwala na niemalże całkowite wyeliminowanie dryftu oraz astygmatyzmu, umożliwiając precyzyjne trawienie materiału. Ograniczeniem tego rozwiązania jest trwała modyfikacja powierzchni próbki, co w niektórych zastosowaniach badawczych może być niedopuszczalne.

Innym rozwiązaniem, stosowanym głównie wtedy, gdy napylenie warstwy przewodzącej na próbkę jest niemożliwe, a naładowanie powierzchni materiału jest niewielkie, jest obrazowanie za pomocą jonów wtórnych lub wykorzystanie aktywnego systemu neutralizacji ładunku [78]. Źródło to, zintegrowane z komorą próżniową, emituje wiązkę niskoenergetycznych elektronów w kierunku obszaru roboczego. Mechanizm działania opiera się na przyciąganiu elektrostatycznym, gdzie dodatnio naładowany obszar próbki w sposób naturalny przyciąga elektrony z chmury generowanej przez neutralizator. Proces ten prowadzi do lokalnego zbilansowania ładunku. By wykorzystać możliwości neutralizatora konieczny jest precyzyjny dobór energii elektronów – musi być ona wystarczająco niska, aby nie powodowała wtórnego ładowania ujemnego, ale równocześnie wystarczająco wysoka, by dotrzeć do obszaru oddziaływania wiązki jonowej [79].

2.6.3. Zmiany strukturalne i chemiczne krzemionki

Proces obróbki materiałów dielektrycznych zogniskowaną wiązką jonów nie ogranicza się wyłącznie do rozpylania materiału. Oddziaływanie ciężkich jonów z siecią atomową krzemionki prowadzi do zjawisk fizykochemicznych, które mogą być problematyczne z punktu widzenia zastosowań fotonicznych. Konsekwencje różnic między jonami Ga^+ oraz Xe^+ , omówione w rozdziale 2.5.3, są kluczowe właśnie podczas interakcji z materią o złożonej strukturze amorficznej. W przypadku włókien światłowodowych nawet niewielkie zmiany strukturalne w obszarze modyfikacji mogą mieć znaczący wpływ na transmisję światła.

Należy jednak wyraźnie zaznaczyć, że w dostępnej literaturze przedmiotu wpływ implantacji galem na właściwości włókien światłowodowych jest praktycznie nieopisany. O ile zjawisko implantacji galem jest analizowane w przypadku materiałów półprzewodnikowych, o tyle w fotonice światłowodowej temat ten bywa często pomijany. Wynika to historycznie z powszechności technologii LMIS, gdyż gal przez dekady był jedynym dostępnym źródłem jonów o wysokiej rozdzielczości, co sprawiło, że rzadko prowadzone były badania dedykowane obróbce szkła. Aby jednak w pełni zrozumieć jak działanie wiązką jonową może wpływać na szkło, niezbędne jest omówienie zachodzących zmian chemicznych oraz strukturalnych.

Podstawową zaletą zastosowania plazmy ksenonu w obróbce włókien światłowodowych jest brak tworzenia stabilnych wiązań chemicznych z atomami materiału [116]. W przeciwieństwie do wiązki galowej, w strukturze światłowodu nie powstają strefy zanieczyszczone tym pierwiastkiem, które mogłyby w dużym stopniu zwiększać tłumienność sygnału optycznego. Mimo braku zanieczyszczeń chemicznych, bombardowanie ciężkimi jonami może prowadzić jednak do zmian w topologii sieci krzemionkowej. Zjawisko to, opisywane w literaturze jako uszkodzenie radiacyjne, polega na zrywaniu wiązań Si-O oraz rearanżacji pierścieni tetraedrów krzemotlenowych [108].

W przypadku szkła kwarcowego pojawiającym się efektem może być densyfikacja, będąca lokalnym wzrostem gęstości materiału. Bezpośrednią konsekwencją tego zjawiska jest lokalny wzrost współczynnika załamania światła w modyfikowanym obszarze. Zgodnie z relacją Lorentza-Lorentza, wzrost gęstości ośrodka prowadzi do zwiększenia współczynnika załamania światła. Zjawisko to, polegające na korelacji pomiędzy densyfikacją radiacyjną a zmianami optycznymi w krzemionce, zostało szczegółowo opisane w pracy [117].

Innym aspektem charakterystycznym dla technologii PFIB jest wysoki prąd wiązki. Materiał o stosunkowo niskiej przewodności cieplnej, jakim jest szkło, jest szczególnie narażony na lokalny wzrost temperatury [80]. Skupienie dużej energii w małej objętości może prowadzić do powstawania naprężeń termicznych, a w skrajnych przypadkach do mikropęknięć lub lokalnego topnienia powierzchni materiału.

Rozdział 3. Technologia lasera femtosekundowego w obróbce materiałów transparentnych

Obróbka materiałów transparentnych dla promieniowania z zakresu widzialnego oraz bliskiej podczerwieni stanowi obecnie jedno z bardziej skomplikowanych zagadnień. Tradycyjne metody laserowe, oparte na liniowej absorpcji energii i procesach termicznych, często okazują się niewystarczające w mikrofabrykacji struktur o wysokiej precyzji, gdyż prowadzą one do niepożądanych pęknięć, naprężeń termicznych czy zmianie właściwości optycznych materiału. Przełomem w tej dziedzinie stało się zastosowanie źródeł generujących impulsy femtosekundowe, które dzięki wysokim mocom szczytowym umożliwiają inicjację nieliniowych mechanizmów oddziaływania światła z materiałem.

Celem niniejszego rozdziału jest systematyzacja wiedzy na temat fizycznych oraz technologicznych aspektów wykorzystania promieniowania laserowego w procesach modyfikacji dielektryków. Rozważania rozpoczyna charakterystyka impulsów femtosekundowych, opisująca ich wyjątkowe właściwości w porównaniu z laserami o pracy ciągłej czy laserami emitującymi impulsy mikro- lub nanosekundowe. Następnie przedstawiona została architektura typowego stanowiska ablacyjnego.

Fundamentalną część rozdziału stanowią rozważania związane z fizyką interakcji ultrakrótkiego impulsu z materiałem transparentnym. Szczegółowo omówione zostały mechanizmy absorpcji nieliniowej, które umożliwiają lokalne deponowanie energii w objętości materiału, który w warunkach liniowych pozostaje dla danej długości fali transparentny. Wyjaśnienie tych zjawisk stanowi punkt wyjścia do opisu zimnej ablacji, charakteryzującej się zredukowaną strefą wpływu ciepła, oraz zjawiska trwałej zmiany współczynnika załamania światła.

W końcowej części rozdziału zidentyfikowano kluczowe parametry procesowe, których optymalizacja jest konieczna dla uzyskania powtarzalnych rezultatów obróbczych. Ze względu na specyfikę materiału badawczego, szczególna uwaga została poświęcona także strategiom skanowania powierzchni o geometrii cylindrycznej, które to wymagają odmiennego podejścia niż standardowe materiały płaskie.

3.1. Charakterystyka impulsów ultrakrótkich

Rozwój technologii laserowych, którego znaczenie podkreśliło m.in. przyznanie w 2018 roku Nagrody Nobla z fizyki G. Mourou i D. Strickland za opracowanie metody CPA generacji ultrakrótkich impulsów o wysokiej intensywności otworzył nowy rozdział w inżynierii materiałowej. Lasery femtosekundowe, generujące impulsy światła o czasie trwania rzędu 10^{-15} s, stanowią narzędzie odmienne od tradycyjnych źródeł laserowych. Aby zrozumieć specyfikę obróbki materiałów nieprzewodzących z zastosowaniem lasera femtosekundowego, niezbędne jest określenie wyjątkowych parametrów czasowo-widmowych oraz energetycznych.

Podstawową cechą, która wyróżnia promieniowanie o ultrakrótkich impulsach, jest czas trwania impulsu, który jest zdecydowanie krótszy od czasów relaksacji termicznej sieci krystalicznej dla większości ciał stałych [118]. Z uwagi na fakt, że impuls lasera

femtosekundowego kończy działanie zanim nastąpi transfer energii elektronów do sieci krystalicznej, możliwe jest przeprowadzenie tzw. zimnej ablacji [119-120], podczas której depozycja energii zachodzi szybciej niż jej dyfuzja do sąsiednich obszarów, co ogranicza uszkodzenia termiczne.

Generacja impulsu o czasie trwania na poziomie piko- i femtosekund wiąże się jednak z konsekwencjami w dziedzinie widmowej. Aby umieścić energię w oknie czasowym rzędu femtosekund, niezbędne jest zsynchronizowanie fazowe wielu fal o różnych częstotliwościach [121]. Prowadzi to bezpośrednio do limitu fourierowskiego łączącego czas trwania impulsu z jego minimalną szerokością widmową. Matematyczny opis tej zależności przedstawiony jest w [122]. Wykazuje on, że istnieje ścisła zależność pomiędzy czasem trwania impulsu τ_p a szerokością jego widma częstotliwościowego $\Delta\nu$:

$$\tau_p * \Delta\nu \geq K$$

gdzie stała K zależy od kształtu obwiedni impulsu i wynosi dla profilu Gaussa $K \approx 0.441$. Oznacza to, że im krótszy impuls, tym szersze musi być jego widmo spektralne. Dla typowego lasera femtosekundowego o długości fali równej 1030 nm, szerokość spektralna wiązki wynosi przynajmniej kilka nanometrów [123].

Kluczową właściwością, która determinuje przydatność tego typu laserów w mikroobróbce jest wysoka moc szczytowa. W porównaniu do laserów pracy ciągłej, gdzie energia jest dostarczana w jednolity sposób, lasery impulsowe kompresują energię w bardzo krótkim oknie czasowym. Moc szczytowa w przybliżeniu może być wyrażona zależnością:

$$P_{peak} \approx \frac{E_p}{\tau_p}$$

z której wynika, że nawet przy stosunkowo niewielkiej energii impulsu E_p (i stosunkowo niewielkiej mocy średniej), możliwe jest uzyskanie bardzo wysokich mocy chwilowych. Po zogniskowaniu takiej wiązki do plamki o średnicy kilku mikrometrów, natężenie promieniowania na powierzchni materiału może przekraczać 10^{13} W/cm² [65].

3.2. Budowa i zasada działania femtosekundowego stanowiska ablacyjnego

Współczesne stanowiska do mikroobróbki ultrakrótką wiązką laserową składają się z zaawansowanych układów optomechatronicznych, których zadaniem jest precyzyjna, kontrolowana przestrzennie i czasowo depozycja energii w materiale. W porównaniu do standardowych systemów dużej mocy, urządzenia femtosekundowe wymagają zachowania wysokiej stabilności parametrów wiązki oraz dokładności pozycjonowania próbki.

Standardowe stanowisko ma budowę modułową, w której można wyróżnić trzy fundamentalne podsystemy: moduł generacji wiązki odpowiedzialny za wygenerowanie impulsu o konkretnych parametrach energetycznych i czasowych, układ dystrybucji optycznej służący do kondycjonowania wiązki, sterowania jej mocą oraz ogniskowania na powierzchni lub w objętości materiału oraz układ kinematyki zapewniający względny ruch próbki i wiązki.

Cały system nadzorowany jest przez jednostkę sterującą, która synchronizuje moment emisji impulsu z położeniem układów mechanicznych. Poniżej zostały omówione szczegóły budowy nowoczesnego stanowiska opartego na laserze światłowodowym wykorzystującym włókno aktywne domieszkowane iterbem.

3.2.1. Moduł generacji wiązki

Najważniejszą częścią stanowiska jest laser femtosekundowy wykonany w technologii światłowodowej. Zgodnie z przeglądem technologii przedstawionym w [124], obecnie wykorzystywane systemy wysokiej mocy opierają się na włóknach szklanych domieszkowanych jonami ziem rzadkich, najczęściej iterbem. Popularność iterbu w systemach przemysłowych związana jest m.in. z jego stosunkowo prostą strukturą energetyczną, korzystnymi pasmami absorpcji i emisji w zakresie bliskiej podczerwieni oraz możliwością uzyskania wysokiej sprawności przy dobrej stabilności pracy. Szerokie pasmo emisji umożliwia nie tylko generację, ale także wzmacnianie ultrakrótkich impulsów. Jest to kluczowe, gdyż w celu uzyskania wysokich energii impulsów w typowych systemach laserowych do ablacji stosuje się architekturę MOPA (ang. *Master Oscillator Power Amplifier*). Zgodnie z [124], rozwiązanie to stało się popularne w technologii laserów światłowodowych, ponieważ pozwala na separację procesu generacji oraz procesu wzmacniania. Dzięki takiemu rozłączeniu możliwe jest niezależnie kształtowanie zarówno jakości wiązki oraz jej mocy wyjściowej.

Należy zauważyć, że bezpośrednie wzmacnianie impulsów femtosekundowych do poziomu wysokich energii jest silnie ograniczone przez dużą moc szczytową impulsu. Związane jest to z ryzykiem błyskawicznego przekroczenia progu degradacji materiału światłowodu oraz wystąpieniem efektów nieliniowych. W celu ominięcia tych ograniczeń, w systemie stosowanym w tej pracy wprowadzona była technika CPA (ang. *Chirped Pulse Amplification*). W pierwszej fazie procesu czas trwania impulsu wytworzonego przez oscylator zostaje wydłużony o kilka rzędów wielkości, co skutkuje zmniejszeniem chwilowej mocy szczytowej. Tak wydłużony impuls poddawany jest wzmocnieniu. Końcowym etapem procesu jest rekompresja impulsu do czasu trwania zbliżonego do wartości początkowej. Dzięki temu możliwe jest odzyskanie ogromnej mocy szczytowej koniecznej do inicjowania procesów ablacyjnych [125].

W systemach laserowych generujących ultrakrótkie impulsy o wysokiej energii, kluczowym wyzwaniem technologicznym jest ograniczenie nieliniowych efektów optycznych, które degradują sygnał. Jak wykazano w [125], ryzyko wystąpienia tych niepożądanych zjawisk zależy od natężenia światła wewnątrz rdzenia światłowodu. Dlatego podstawową strategią opisaną przez autorów jest zwiększenie efektywnego pola modu poprzez zastosowanie włókien typu LMA (ang. *Large Mode Area*). Taka konstrukcja pozwala zmniejszyć natężenie promieniowania w rdzeniu przy zachowaniu odpowiedniej jakości wiązki.

Poprzez powiększenie średnicy rdzenia w stosunku do standardowych włókien, energia impulsu rozkłada się na większej powierzchni. Skutkuje to obniżeniem gęstości mocy dla danej mocy wejściowej, co jest jednym z podstawowych sposobów eliminacji niepożądanych efektów nieliniowych [125].

3.2.2. Układ pozycjonowania i ogniskowania wiązki

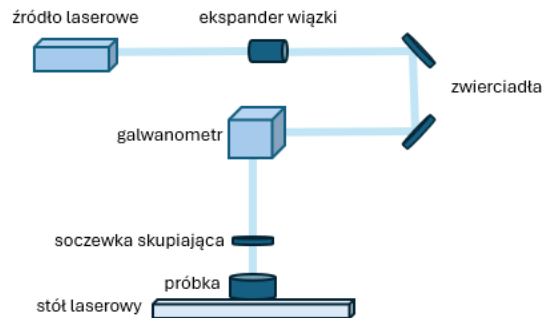
Bezpośrednio za źródłem laserowym znajduje się system optyczny, którego zadaniem jest precyzyjne ukształtowanie oraz skupienie wiązki na obrabianej powierzchni. Architektura tego układu w wykorzystywanym systemie pozwala na niezależną kontrolę kluczowych parametrów procesu: energii, średnicy wiązki oraz geometrii skanowania. Rozwiązania tego typu są powszechnie wykorzystywane zarówno w badaniach podstawowych, jak i w przemysłowych systemach mikroobróbki [126].

Precyzyjną kontrolę nad fluencją wiązki docierającej do obrabianego materiału realizuje się za pomocą układu tłumiącego. Klasyczne układy najczęściej złożone są z płytki półfalowej oraz polaryzatora [127-128]. W nowoczesnych, zintegrowanych systemach laserowych tłumienie mocy realizowane jest najczęściej przez wbudowany modulator akustooptyczny (ang. *Acousto-Optic Modulator*, AOM). Zastosowanie modulatora AOM pozwala na niemechaniczną, płynną i niezwykle szybką regulację transmitowanej mocy z czasem nastawy rzędu 1 μ s, co umożliwia dynamiczne sterowanie dawką energii dostarczaną do materiału w trakcie procesu obróbki.

By uzyskać wysoką rozdzielczość obróbki, wiązka kierowana jest także do układu teleskopowego, którym jest ekspander wiązki (ang. *beam expander*). Jego zadaniem jest modyfikacja geometrii promieniowania poprzez zwiększenie średnicy wiązki kolimowanej [129] tak, by w odpowiedni sposób wypełniła ona aperturę wejściową obiektywu skupiającego. Dzięki temu możliwe jest maksymalne wykorzystanie apertury numerycznej układu optycznego, co pozwala na uzyskanie niewielkiej plamki roboczej.

Całość toru optycznego najczęściej oparta jest na zwierciadłach dielektrycznych o wysokim progu zniszczenia. Jak wskazuje [130], wielowarstwowe powłoki dielektryczne mogą wykazywać współczynnik odbicia przekraczający 99,9% w szerokim zakresie widmowym, co pozwala na minimalizację strat. Dodatkowo, odpowiednia budowa zapewnia możliwość kontrolowania opóźnienia grupowego (ang. *group delay dispersion*, GDD), co zmniejsza dyspersję i zapobiega niepożądanemu poszerzeniu czasowemu impulsu podczas jego propagacji przez tor optyczny.

Końcowym etapem toru jest układ ogniskująco-pozycjonujący, odpowiedzialny za przestrzenne ukształtowanie wiązki oraz precyzyjne dostarczenie energii do obszaru próbki. W zależności od wybranej długości fali oraz specyfiki prowadzonego procesu, sterowanie położeniem ogniska względem modyfikowanego materiału realizowane jest w dwojakiej architekturze. W torze podczerwonym stosuje się głowicę ze zwierciadłami galwanometrycznymi, umożliwiającą dynamiczne pozycjonowanie wiązki w osiach X oraz Y. Następnie wiązka jest skupiana przez obiektyw o krótkiej ogniskowej i wysokiej aperturze numerycznej. Schemat blokowy opisanych konfiguracji stanowiska badawczego przedstawiono na Rysunku 12. Odminną konfigurację prezentuje tor ultrafioletowy, w którym zrezygnowano ze skanera galwanometrycznego na rzecz stałogniskowego obiektywu. W tym przypadku precyzyjną relokację obszaru działania wiązki względem próbki zapewnia zintegrowany układ motoryzowanych stolików przesuwających się w osiach X, Y oraz Z.



Rysunek 12. Schemat blokowy femtosekundowego stanowiska laserowego działającego w reżimie podczerwieni do mikroobróbki. Źródło: materiały własne.

3.2.3. Układ kinematyki oraz systemy wizyjne

Ostatnim ogniwem funkcjonalnym stanowiska laserowego, warunkującym finalną jakość odwzorowania zadanej geometrii, jest zintegrowany system pozycjonowania próbki oraz podglądu pola roboczego. W technologiach femtosekundowych konieczne jest uzyskanie precyzji ruchu w skali mikrometrycznej, a często nawet i nanometrycznej. Wynika to z nieliniowej natury oddziaływania ultrakrótkich impulsów z materiałem: progowy i nieliniowy charakter absorpcji powoduje, że efektywny obszar modyfikacji może być mniejszy od rozmiaru plamki ogniskowej, umożliwiając wytwarzanie struktur o bardzo małych wymiarach [131]. Z tego względu standardem w budowie stacji laserowych jest umiejscowienie toru optycznego i kinematyki na platformach izolujących wibracje, np. na stołach optycznych czy korpusach granitowych.

Obecnie w systemach przeznaczonych do mikroobróbki stosuje się hybrydowe podejście do sterowania wiązką, tzn. głowice galwanometryczne odpowiadają za szybkie odchyłanie wiązki w określonym polu skanowania, natomiast układy zmotoryzowanych stolików translacyjnych zapewniają ruch próbki w pełnym zakresie roboczym oraz precyzyjne pozycjonowanie w osi ogniskowania. Konieczne jest więc stosowanie napędów o wysokiej powtarzalności i rozdzielczości kroku na poziomie sub-mikrometrowym. W zaawansowanych systemach dąży się do zapewnienia pracy w pętli sprzężenia zwrotnego lub wykorzystania wysokorozdzielczych napędów krokowych, co pozwala zminimalizować błędy pozycjonowania. Dzięki temu możliwa jest obróbka wielkoskalowych wzorów poprzez podział na mniejsze segmenty przy zachowaniu ciągłości struktury.

W celu dalszego zwiększenia wydajności procesu stosowane mogą być również rozwiązania optyczne, takie jak elementy dyfrakcyjne (ang. *Diffractive Optical Elements*, DOE) [132] czy modulatory przestrzenne (ang. *Spatial Light Modulator*, SLM) [133]. Rozwiązania takie umożliwiają rozszczepienie pojedynczej wiązki na wiele promieni. Pozwala to na realizację równoległej obróbki, a przy tym skraca całkowity czas procesu.

Niezbędnym elementem kontroli procesu w systemach mikroobróbki jest system wizyjny, najczęściej działający w układzie współosiowym. Rozwiązanie to opiera się na wykorzystaniu zwierciadła dichroicznego w torze optycznym, dzięki czemu można prowadzić

obserwacje powierzchni próbki bezpośrednio przez obiektyw roboczy w czasie rzeczywistym, bez konieczności demontażu próbki.

3.3. Mechanizmy oddziaływania impulsów femtosekundowych z dielektrykami

Oddziaływanie wiązki laserowej z materiałami nieprzewodzącymi stanowi zagadnienie istotnie odmienne od obróbki metali czy półprzewodników. Podstawowym utrudnieniem jest szeroka przerwa energetyczna tego rodzaju materiałów. Według zasad optyki liniowej, dielektryki pozostają przezroczyste dla promieniowania, którego energia fotonu jest niższa od wartości przerwy energetycznej. Oznacza to, że w warunkach standardowego oświetlenia absorpcja liniowa praktycznie rzecz biorąc nie zachodzi, a wiązka przechodzi przez materiał bez powodowania nieodwracalnych zmian strukturalnych [134].

Sytuacja ulega zmianie, gdy zastosowane zostaną impulsy o czasie trwania w skali femtosekundowej. Silna kompresja energii w czasie sprawia, że w ognisku wiązki uzyskane zostaną bardzo wysokie natężenia pola elektrycznego. W takich warunkach istotnego znaczenia nabierają procesy optyki nieliniowej, a interakcja światła z materią może być zdominowana przez procesy nieliniowe [135].

Wyjątkowość mikro-obróbki femtosekundowej w materiałach nieprzewodzących wynika z dwóch ważnych czynników: możliwości zapoczątkowania nieliniowej absorpcji oraz specyficznej dynamiki czasowej procesu. Wskutek nieliniowości możliwe jest wzbudzenie elektronów z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa nawet w materiałach przezroczystych, pod warunkiem przekroczenia progowego natężenia światła. Z kolei znacznie krótszy od czasu relaksacji elektron-fonon czas trwania impulsu powoduje, że energia jest gromadzona w układzie elektronowym zanim zdąży zostać przekazana do sieci krystalicznej pod postacią ciepła [64].

Następstwem tych zjawisk jest możliwość precyzyjnej lokalizacji absorpcji energii głównie w obszarze ogniska wiązki przy ograniczonym udziale dyfuzji termicznej. Otwiera to drogę do procesów tzw. zimnej ablacji oraz modyfikacji właściwości fizykochemicznych materiału w skali mikro- i nanometrycznej, co zostanie omówione w kolejnych podrozdziałach.

3.3.1. Mechanizmy generacji i namnażania swobodnych nośników

By zainicjować absorpcję w materiale nieprzewodzącym, konieczne jest dostarczenie takiej energii elektronowi walencyjnemu, by mógł on pokonać przerwę energetyczną i przejść do pasma przewodnictwa. Zgodnie ze wzorem $E = \frac{h\nu}{\lambda}$, energia pojedynczego fotonu dla lasera 1030 nm wynosi ~1,2 eV. Jest więc ona znacznie mniejsza od wartości przerwy energetycznej typowych dielektryków (>9 eV dla szkła). Nie ma więc możliwości, by proces zachodził na drodze liniowej. W reżimie femtosekundowym wytwarzanie plazmy elektronowej odbywa się w wyniku działania dwóch mechanizmów nieliniowych: fotojonizacji oraz jonizacji lawinowej [128].

Z uwagi na fakt, iż energia pojedynczego fotonu dla długości fali 1030 nm jest znacznie niższa niż szerokość przerwy energetycznej szkła krzemionkowego, proces wytwarzania nośników może zachodzić poprzez jonizację wielofotonową (ang. *multiphoton ionization*)

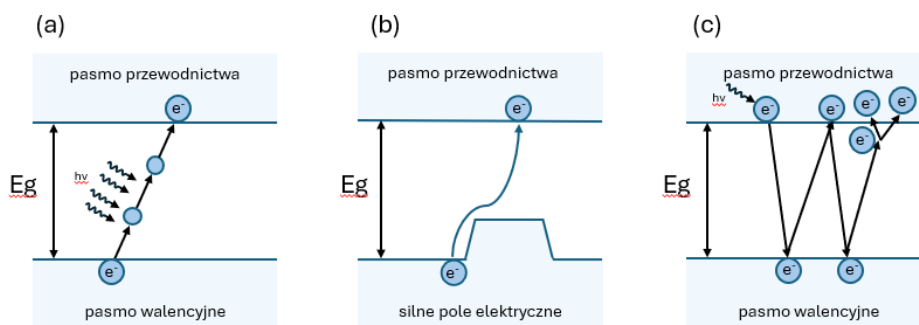
(Rysunek 13a). Zjawisko to polega na niemal jednoczesnej absorpcji wielu fotonów, których sumaryczna energia jest wystarczająca do pokonania przerwy wzbronionej. Elektron pokonuje przerwę energetyczną, wykorzystując ciąg pośrednich stanów wirtualnych. W przypadku wspomnianego wcześniej szkła oznacza to konieczność jednoczesnej absorpcji ośmiu fotonów o długości fali 1030 nm.

Wraz ze zwiększaniem się natężenia pola elektrycznego wiązki laserowej, mechanizm oddziaływania z materią ewoluuje [136]. Możliwe jest wówczas przejście od reżimu jonizacji wielofotonowej do jonizacji tunelowej (ang. *tunneling ionization*) (Rysunek 13b), podczas której elektron przenika przez obniżoną barierę potencjału.

W skrajnych przypadkach, przy dalszym wzroście natężenia pola, bariera może zostać całkowicie stłumiona, co prowadzi do jonizacji ponadbarierowej, tj. do bezpośredniego przejścia elektronu do pasma przewodnictwa [137].

Granica pomiędzy różnymi rodzajami jonizacji została opisana za pomocą parametru Keldysza γ . Dla $\gamma \gg 1$ obecna jest jonizacja wielofotonowa, natomiast dla $\gamma \ll 1$ – jonizacja tunelowa. Dla typowych parametrów pracy lasera femtosekundowego, dla dielektryków proces ma charakter mieszany [128].

Po zainicjowaniu obecności elektronów w paśmie przewodnictwa poprzez proces jonizacji nieliniowej, następuje kolejny ważny etap oddziaływania promieniowania z materią – jonizacja lawinowa (ang. *avalanche ionization*) (Rysunek 13). Proces ten rozpoczyna się od absorpcji energii pola elektromagnetycznego lasera przez wolne elektrony, które są obecne w paśmie przewodnictwa. Zjawisko to zachodzi dzięki mechanizmowi odwrotnego hamowania (ang. *inverse Bremsstrahlung*). Gdy energia kinetyczna przyspieszonego elektronu będzie wyższa niż energia niezbędna do wzbudzenia kolejnego elektronu do pasma przewodnictwa, elektron ten będzie zdolny do zjonizowania kolejnego atomu przez zderzenie. W wyniku tego procesu powstaną dwa wolne elektrony o niższej energii początkowej. Elektrony te będą ponownie przyspieszone przez pole lasera, a cykl powtórzy się, prowadząc do kaskadowego powielania nośników. Duża ilość pochłoniętej energii związana z szybkim wzrostem liczby swobodnych nośników może powodować degradację podłoża, dlatego jonizacja lawinowa jest często wiązana z uszkodzeniem materiału [138-139].



Rysunek 13. Mechanizmy nieliniowej absorpcji energii prowadzące do generacji plazmy: (a) jonizacja wielofotonowa, (b) jonizacja tunelowa, (c) jonizacja lawinowa. Źródło: materiały własne.

Warto podkreślić, że choć jonizacja lawinowa jest znacznie wydajniejsza energetycznie w porównaniu do fotojonizacji, nie może ona jednak zachodzić samoistnie w dielektryku. Wymaga ona bowiem obecności elektronów startowych dostarczonych przez mechanizmy fotojonizacji. Dzięki współistnieniu obu procesów możliwy jest gwałtowny wzrost gęstości plazmy, aż do osiągnięcia wartości krytycznej, przy której następuje przebicie materiału, silna absorpcja promieniowania [135] oraz nieodwracalna ablacja.

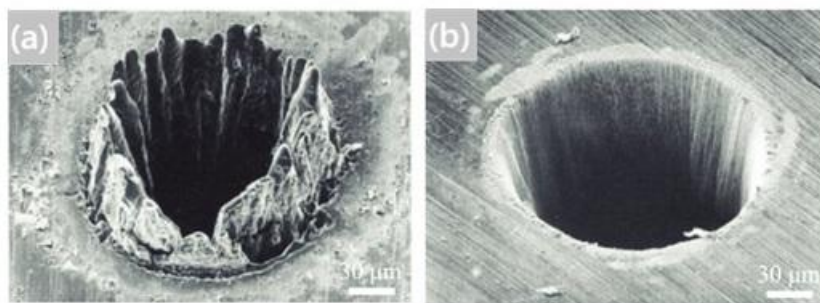
3.3.2. Mechanizm zimnej ablacji oraz redukcja strefy wpływu ciepła

Jedną z najbardziej istotnych cech obróbki materiału z zastosowaniem femtosekundowych impulsów jest zjawisko tzw. zimnej ablacji (ang. *cold ablation*). Termin ten odnosi się do reżimu obróbki, w którym usunięcie materiału ma miejsce w sposób niemalże atermiczny, z pominięciem fazy topnienia i wrzenia, które to są charakterystyczne dla procesów wykorzystujących lasery o dłuższych czasach trwania impulsu [118].

Zjawisko zimnej ablacji wynika z relacji między czasem trwania impulsu laserowego a ściśle określonym czasem relaksacji elektron-fonon, który dla większości ciał stałych wynosi od kilku do kilkudziesięciu pikosekund [140]. W sytuacji stosowania lasera femtosekundowego depozycja energii w układzie elektronowym następuje w zdecydowanie krótszym czasie niż czas, który jest potrzebny do przekazania tej energii do sieci krystalicznej materiału. W związku z tym, w końcowej fazie procesu, gaz elektronowy osiąga wysoką temperaturę, a temperatura sieci krystalicznej pozostaje bez zmian. Sytuacja ta wynika z dużej bezwładności ciężkich jonów sieci, które nie są w stanie zareagować na pobudzenie w skali femtosekundowej.

Jak wspomniano powyżej, transfer energii z elektronów do sieci krystalicznej odbywa się w skali pikosekundowej. Następujący po impulsie transfer energii może prowadzić do bardzo szybkiej lokalnej modyfikacji lub usunięcia materiału. Ponieważ charakterystyczny czas dyfuzji cieplnej jest dłuższy od czasu depozycji energii, znaczna część procesu pozostaje przestrzennie ograniczona do bezpośredniego sąsiedztwa ogniska, co zmniejsza zakres zmian termicznych w otaczającym materiale.

Naturalnym następstwem tego zjawiska jest znaczna redukcja strefy wpływu ciepła (ang. *Heat Affected Zone*, HAZ). Obszar ten zdefiniowany jest jako objętość materiału graniczącą z linią cięcia, która nie uległa usunięciu, natomiast zmieniła swoje pierwotne właściwości pod wpływem obciążenia termicznego. Podczas konwencjonalnej obróbki laserowej HAZ może być znaczna, a na jej krawędziach dosyć często powstaje przetopiona warstwa. W przypadku ograniczenia dyfuzji ciepła podczas pracy laserów femtosekundowych, strefa ta jest istotnie zredukowana, co demonstruje Rysunek 14. Impulsy femtosekundowe pozwalają ograniczyć uszkodzenia termiczne oraz uzyskać precyzyjne krawędzie wytwarzanych struktur. Minimalizacja HAZ jest więc jednym z kluczowych argumentów przemawiającym za użyciem technologii femtosekundowej w mikroobróbkę precyzyjnej.



Rysunek 14. Porównanie jakości obróbki materiału w zależności od czasu trwania impulsu laserowego: (a) impuls nanosekundowy z widoczną strefą wpływu ciepła, (b) impuls femtosekundowy z brakiem śladów topnienia. Źródło: [141].

3.3.3. Wewnątrz-objętościowa zmiana współczynnika załamania

Niezwykłą cechą interakcji impulsów femtosekundowych z dielektrykami jest możliwość precyzyjnej mikromodyfikacji struktury materiału nie tylko na jego powierzchni, ale także w jego objętości, bez naruszania ciągłości wyżej położonego obszaru. Zjawisko to może być inicjowane przez jonizację wielofotonową, która dostarcza początkowe wolne elektrony, zapewniając przy tym dalszy wzrost gęstości plazmy poprzez jonizację lawinową [128]. Należy jednak podkreślić, że istotny jest tutaj nieliniowy charakter pierwszego etapu, ponieważ dzięki niemu materiał nieprzewodzący zachowuje przezroczystość dla wiązki laserowej poza obszarem ogniskowania, a gromadzenie energii jest silnie zlokalizowane jedynie w obszarze ogniska [131]. Najważniejszym warunkiem pozwalającym na uzyskanie odpowiednich modyfikacji jest dobranie parametrów procesu w taki sposób, by dostarczona gęstość energii przekraczała próg trwałej zmiany strukturalnej, pozostając jednocześnie poniżej progu prowadzącego do niekontrolowanego uszkodzenia materiału.

Podstawowym skutkiem oddziaływania impulsów femtosekundowych na materiał może być trwała lokalna zmiana współczynnika załamania światła. Zmiana ta nie jest przestrzennie jednorodna, a jej charakter może być zupełnie odmienny w centrum ogniska oraz na jego obrzeżach. Obserwowana zmiana współczynnika załamania jest konsekwencją trwałych zmian w strukturze materiału, do których należą m.in. lokalna zmiana gęstości (densyfikacja), powstawanie naprężeń oraz generacja defektów strukturalnych (m.in. centrów barwnych) [64].

Pomimo złożoności procesu, zmiana współczynnika załamania pozwala na praktyczne zastosowanie tego zjawiska w fotonice. Przykładowo, w trakcie przesuwania próbki względem ogniska lasera możliwe jest np. wytworzenie ciągłych ścieżek o zmodyfikowanej strukturze. Po odpowiednim dobraniu parametrów procesu możliwe jest uzyskanie lokalnego wzrostu gęstości. W takiej sytuacji ścieżka może pełnić funkcję rdzenia falowodu, umożliwiając efektywne prowadzenie światła [142].

3.4. Kluczowe parametry procesu ablacji szkła

Fizyczne usunięcie materiału, czyli ablacja laserowa z użyciem impulsów femtosekundowych jest jedną z coraz częściej wykorzystywanych technik subtraktywnej obróbki materiałów w skali mikrometrycznej. Mechanizm ten polega na przekazaniu do

materiału energii przewyższającej próg wiązań atomowych, co doprowadza do natychmiastowego przejścia fazowego i usunięcia objętości materiału w procesie tzw. zimnej ablacji. W przypadku przezroczystych dielektryków konieczne jest zastosowanie metod redukujących powstawanie mikropęknięć czy nadmiernych naprężeń termicznych, w szczególności przy modyfikowaniu światłowodów mikrostrukturalnych, ze względu na ich kruchą strukturę wewnętrzną.

Precyzja wymiarowa otrzymanych struktur, takich jak otwory czy szczeliny boczne, a także jakość uzyskanych krawędzi tych struktur, są bezpośrednio powiązane z parametrami energetycznymi oraz czasowymi wiązki laserowej. W poniższym podrozdziale omówiony został wpływ tych czynników na przebieg procesu usuwania materiału oraz strategie niezbędne do pracy z powierzchniami o geometrii cylindrycznej.

3.4.1. Wpływ energii impulsu, repetycji oraz długości fali

Podstawowym parametrem decydującym o charakterze oddziaływania wiązki laserowej z materiałem jest fluencja, definiowana jako powierzchniowa gęstość energii. Fluencja w płaszczyźnie ogniska musi przekroczyć pewną charakterystyczną dla danego materiału wartość progową ablacji, by doszło do fizycznego usunięcia materiału [135]. W przypadku laserów femtosekundowych, ze względu na deterministyczny charakter procesów fotojonizacji, istnieje określona zależność między energią impulsu a rozmiarem powstającego otworu. Zgodnie z modelem opisanym w [143], a rozwiniętym w [144], dla wiązki o profilu gaussowskim kwadrat średnicy D krateru ablacyjnego jest proporcjonalny do logarytmu stosunku zastosowanej fluencji F do fluencji progowej F_{th} :

$$D^2 = 2\omega_0^2 \ln\left(\frac{F}{F_{th}}\right)$$

gdzie ω_0 to promień wiązki w ognisku. Zależność ta ma kluczowe znaczenie dla inżynierii precyzyjnych struktur, m.in. w światłowodach mikrostrukturalnych.

Wynika z niej, że używając energii przekraczającej próg ablacji wyłącznie w niewielkim stopniu, możliwe jest otrzymanie struktur o wymiarach mniejszych niż średnica plamki wiązki w ognisku. W praktyce umożliwia to bardzo dokładne sterowanie rozmiarem wytwarzanych szczelin poprzez zmianę energii impulsu. Jest to krytyczne m.in. w obróbce włókien z pustym rdzeniem, efektywny obszar ablacji powinien zostać ograniczony do takiej przestrzeni, aby uniknąć naruszania ciągłości wewnętrznej struktury włókna.

Należy jednak wspomnieć, że próg ablacji jest wartością zmienną. Ulega on obniżeniu wraz ze wzrostem liczby impulsów padających na ten sam obszar. Fizyczna natura tego zjawiska, zwanego efektem inkubacji, wynika z trwałego nagromadzenia defektów w strukturze materiału. Obecność tych defektów, spowodowana przez oddziaływanie wcześniejszych impulsów, wprowadza do pasma wzbronionego dodatkowe, pośrednie stany energetyczne. Ułatwia to absorpcję następnych porcji promieniowania, zmniejszając energię potrzebną do jonizacji materiału. W wyniku tego próg ablacji spada wraz ze wzrostem liczby impulsów, końcowo dążąc do stałej wartości [145].

Drugim kluczowym czynnikiem, wpływającym na jakość obrabianych krawędzi oraz strefę wpływu ciepła, jest częstotliwość powtarzania impulsów (repetycja). Pojedynczy impuls femtosekundowy dostarcza energię w krótszym czasie niż charakterystyczny czas relaksacji elektron-fonon, co silnie ogranicza dyfuzję ciepła w czasie trwania impulsu. Jednakże przy wysokich częstotliwościach powtarzania sytuacja zmienia się. Jeśli odstęp czasu pomiędzy kolejnymi impulsami jest krótszy niż czas niezbędny na dyfuzję ciepła z objętości ogniska, następuje zjawisko akumulacji ciepła [146].

W procesie obróbki kruchych materiałów dąży się zazwyczaj do pracy w trybie niskiej repetycji lub z wykorzystaniem trybu paczkowego (ang. *burst mode*). W tym drugim przypadku energia dostarczana jest seriami impulsów o bardzo krótkich odstępach czasowych [147], co pozwala na efektywne usuwanie materiału przed dyfuzją ciepła w głąb próbki, tym samym minimalizując strefę wpływu ciepła oraz występowanie naprężeń.

Uzupełnieniem wyżej wymienionych parametrów procesowych jest długość fali promieniowania laserowego. Ma ona bezpośredni wpływ na rozdzielczość procesu w dwojaki sposób. Z jednej strony określa minimalny rozmiar plamki w ognisku, który jest wprost proporcjonalny do długości fali. Wykorzystanie krótszych fal pozwala zatem na skupienie wiązki na mniejszej powierzchni. Z drugiej strony, długość fali determinuje energię pojedynczego fotonu. W przypadku dłuższych fal energia ta jest niższa, co oznacza, że do zapoczątkowania procesu obróbki, a więc pokonania przerwy energetycznej, konieczne jest pochłonięcie większej liczby fotonów w tym samym czasie. Zjawisko to sprawia, że absorpcja zachodzi jedynie w centrum ogniska, tzn. tam, gdzie natężenie jest największe. Dzięki temu, pomimo uzyskania większego rozmiaru plamki, możliwe jest wytworzenie struktur o mniejszych rozmiarach niż teoretyczny limit dyfrakcyjny [148].

W kontekście badań przedstawionych w dalszej części pracy szczególne znaczenie ma porównanie promieniowania o długości fali 1030 nm oraz jego trzeciej harmonicznej 343 nm. Energia pojedynczego fotonu wynosi w tych przypadkach odpowiednio około 1,2 eV i 3,6 eV. Oznacza to, że dla krzemionki przejście elektronu przez przerwę energetyczną wymaga w przybliżeniu absorpcji co najmniej ośmiu fotonów przy 1030 nm, natomiast przy 343 nm wystarczający może być proces trójfotonowy. Krótsza długość fali pozwala jednocześnie uzyskać mniejszą plamkę ogniskową, co może być korzystne podczas selektywnej obróbki cienkościennych struktur światłowodowych.

3.4.2. Strategie skanowania w obróbce powierzchni cylindrycznych

Obróbka laserowa materiałów o geometrii cylindrycznej w układach nieposiadających osi obrotowej związana jest ze specyficznymi ograniczeniami natury optycznej. Fundamentalnym wyzwaniem takich konfiguracji jest rozbieżność pomiędzy płaskim polem obrazowania układu skanującego a krzywizną obrabianej powierzchni. Oznacza to, że efektywny obszar pracy jest ściśle limitowany przez głębię ostrości wiązki laserowej oraz związaną z nią długość Rayleigha [149].

W miarę zwiększania dystansu wiązki od osi symetrii elementu, zakrzywiona powierzchnia materiału coraz mniej pokrywa się z płaszczyzną ogniskowania, czego wynikiem jest utrata ostrości wiązki. Gdy to przesunięcie w osi Z przekroczy zakres, w którym fluencja

w obszarze oddziaływania pozostaje powyżej progu ablacji, proces staje się niestabilny lub nawet zanika. Powyższe ograniczenie determinuje maksymalny rozmiar obszaru, jaki można odwzorować na powierzchni cylindra bez konieczności obracania próbką. Dodatkowym czynnikiem ograniczającym proces jest niekorzystny wpływ zmiany kąta padania wiązki na zakrzywioną powierzchnię. Na obrzeżach obszaru roboczego obserwowana jest eliptyczna deformacja plamki [150], co przekłada się na spadek fluencji i niejednorodność otrzymanej struktury.

W związku z powyższym, strategia skanowania dla próbek cylindrycznych w układzie nieobrotowym wymaga precyzyjnego doboru apertury numerycznej. Zastosowanie optyki o mniejszej wartości NA pozwoli na otrzymanie większej wartości długości Rayleigha [151], co może przełożyć się na możliwość obróbki szerszego obszaru powierzchni cylindrycznej. Odbywa się to jednak kosztem zwiększenia rozmiaru plamki ogniskowej, dlatego dobór apertury numerycznej stanowi kompromis pomiędzy głębią ogniskowania a rozdzielczością przestrzenną procesu. Projektowanie wzoru wymaga również uwzględnienia błędów projekcji, związanych z odwzorowaniem płaskiej powierzchni 2D na zakrzywioną powierzchnię 3D, co bez odpowiedniej kompensacji może skutkować deformacją wymiarów w skrajnych obszarach.

Rozdział 4. Modyfikacje struktur światłowodowych

Niniejszy rozdział stanowi technologiczną część eksperymentalną rozprawy, koncentrując się na opracowaniu, a także optymalizacji technik mikroobróbki ubytkowej, pozwalających przede wszystkim na modyfikację struktury światłowodów z rdzeniem powietrznym. Zasadniczym zadaniem badawczym było opracowanie procesu selektywnego usuwania materiału płaszcza w celu otwarcia struktury światłowodu na kontakt z otoczeniem zewnętrznym przy zachowaniu geometrii wewnętrznej mikrostruktury i możliwości dalszego wykorzystania włókna w układzie optycznym.

Realizacja tego przedsięwzięcia badawczego wymagała rozwiązania wielu problemów technologicznych, wynikających ze specyficznej budowy światłowodów mikrostrukturalnych, charakteryzujących się niewielkimi wymiarami, krzywizną powierzchni oraz kruchością cienkościennych kapilar umiejscowionych wokół rdzenia włókna. W odpowiedzi na te wyzwania została przyjęta dwutorowa strategia badawcza, wykorzystująca dwie odmienne metody usuwania materiału: ablację laserem femtosekundowym w zakresie promieniowania podczerwonego oraz ultrafioletowego oraz mikroobróbkę za pomocą zogniskowanej wiązki jonowej.

Układ treści rozdziału podyktowany jest koniecznością stopniowej weryfikacji parametrów procesu – od płaskiego modelu po rzeczywisty element cylindryczny. Punktem wyjścia do właściwej analizy była charakterystyka procesu usuwania materiału na płaskich próbkach szklanych. Dzięki takiemu podejściu możliwe było zbadanie interakcji wiązki z materiałem, co stanowiło niezbędny punkt odniesienia przed przystąpieniem do obróbki właściwej włókien.

W drugiej części rozdziału uzyskaną wiedzę przełożono na obróbkę światłowodów mikrostrukturalnych. W tej sekcji szczególna uwaga została poświęcona analizie porównawczej, w której zestawiono nanoskalową precyzję techniki zogniskowanej wiązki jonów z szybkością i skalowalnością obróbki laserowej. Jednym z ważniejszych aspektów była ocena wpływu długości fali lasera na jakość otworów. Rozdział wieńczy weryfikacja użyteczności wytworzonych struktur, obejmująca analizę integralności mechanicznej zmodyfikowanych włókien, co stanowi punkt wyjścia do aplikacji czujnikowych omawianych w kolejnym rozdziale.

4.1. Metodyka badań i przygotowanie próbek

W tym podrozdziale szczegółowo omówione zostały metody eksperymentalne, będące podstawą zrealizowanych prac badawczych. Skoncentrowano się w nim na precyzyjnym przygotowaniu próbek do przeprowadzanych badań, co stanowiło niezbędny warunek przed przystąpieniem do modyfikacji strukturalnych. Zarówno na etapie wstępnych testów na materiale litym, jak i podczas właściwych modyfikacji światłowodów stosowano powtarzalne procedury preparatyki próbek. Pozwoliło to ograniczyć wpływ czynników niezwiązanych bezpośrednio z parametrami procesu mikroobróbki i zwiększyć wiarygodność późniejszej analizy porównawczej. Podział prac eksperymentalnych na etap modelowy oraz aplikacyjny

bezpośrednio warunkował zróżnicowanie metodyki przygotowawczej, którą zoptymalizowano pod kątem geometrii obrabianych struktur.

W celu określenia referencyjnych parametrów obróbki ubytkowej, pierwszą fazę eksperymentalną zrealizowano na uproszczonym modelu, jakim było płaskie podłoże ze szkła krzemionkowego. Przygotowanie tego rodzaju próbek obejmowało standardowe procedury czyszczenia laboratoryjnego. Substraty szklane wyczyszczone zostały z zastosowaniem roztworu alkoholu izopropylowego tak, by zminimalizować obecność zanieczyszczeń organicznych czy drobin pyłu na powierzchni roboczej. Następnie próbki osuszano strumieniem sprężonego gazu wolnego od zanieczyszczeń olejowych. Krok ten był szczególnie istotny, ponieważ obecność nawet śladowych ilości zanieczyszczeń powierzchniowych może powodować istotną zmianę warunków oddziaływania wiązek energetycznych z podłożem, co może prowadzić do niekontrolowanego pochłaniania promieniowania wiązki laserowej czy lokalnych różnic w szybkości rozpylania materiału przez jony, co w konsekwencji mogłoby zafałszować wyniki eksperymentalne.

Preparatyka docelowych struktur cylindrycznych, czyli światłowodów z powietrznym rdzeniem, wymagała bardziej złożonej procedury, wymuszonej przez delikatną i złożoną budowę wewnętrzną tych włókien. Proces rozpoczynano od usunięcia zewnętrznej powłoki polimerowej z obrabianych w późniejszym czasie fragmentów światłowodu. Zabieg ten, przeprowadzany z wykorzystaniem dedykowanych do światłowodów narzędzi, wymagał szczególnej ostrożności, by nie dochodziło do mikropęknięć kruchej struktury krzemionkowego płaszcza. Całkowite usunięcie warstwy ochronnej z określonego wcześniej obszaru było pomocne przede wszystkim w obróbce zogniskowaną wiązką jonów. Pozostawienie jakichkolwiek resztek pokrycia ochronnego mogłoby skutkować ich degradacją pod wpływem działania wiązki obróbczej, co z kolei prowadziłoby do zanieczyszczenia strefy modyfikacji czy nawet obniżenia jakości wytwarzanych struktur. Odsłonięty w ten sposób płaszcz szklany był więc za każdym razem poddawany dokładnemu oczyszczaniu.

Alternatywą dla konwencjonalnego, mechanicznego usuwania ochronnego pokrycia polimerowego jest zastosowanie technologii laserowej realizowanej w reżimie promieniowania podczerwonego lub ultrafioletowego. Mimo tego, że usuwanie tworzywa polimerowego z zastosowaniem wiązki UV cechuje się wysoką precyzją, podstawowym ograniczeniem tej metody w praktyce laboratoryjnej jest niska wydajność. Czas konieczny do pełnego usunięcia warstwy polimerowej oraz odsłonięcia wymaganego obszaru roboczego jest nieporównywalnie dłuższy w porównaniu do standardowego mechanicznego podejścia. Z kolei implementacja wiązki IR pozwala na przyspieszenie usuwania materiału, jednak generuje poważne komplikacje natury logistycznej i procesowej. Wykorzystanie promieniowania IR wymusza bowiem konieczność przerywania ciągłości eksperymentu. Po usunięciu pokrycia (Rysunek 15), konieczne jest wyjęcie próbki z komory roboczej, rekonfiguracja całego układu optycznego oraz zmiana źródła promieniowania na docelowe do obróbki pasmo UV, a także ponowne pozycjonowanie światłowodu. Taka procedura wydłuża czas całego procesu, a także zwiększa ryzyko mechanicznego uszkodzenia odsłoniętego włókna. W związku z tym, tradycyjne usuwanie mechaniczne połączone z oczyszczaniem roztworem alkoholu izopropylowego

okazało się optymalnym wyborem, zapewniającym natychmiastową gotowość czystej próbki do zasadniczego procesu mikroobróbki w stałej konfiguracji układu.



Rysunek 15. Fragment światłowodu HCF z usuniętym z zastosowaniem wiązki IR pokryciem polimerowym. Źródło: materiały własne.

Ostatnim etapem preparatyki światłowodów było staranne przygotowanie ich powierzchni czołowych. W tym celu końce włókien poddawano procesowi cięcia poprzecznego z wykorzystaniem precyzyjnej obcinarki światłowodowej, co pozwoliło na uzyskanie prostopadłych, pozbawionych nierówności przekrojów włókien. Wysoka jakość optyczna powierzchni czoła była kluczowa do efektywnego i stabilnego sprzęgania promieniowania z rdzeniem włókna. Po etapie przygotowywania próbek, zarówno na lite podłoża szklane, jak i na światłowody mikrostrukturalne nanoszono cienką warstwę przewodzącą. Nanoszonym materiałem było złoto o grubości ok. 10 nm. Tak przygotowane próbki stanowiły znormalizowany materiał wejściowy, gotowy do umieszczenia w uchwytach stanowisk badawczych opisanych w kolejnej sekcji.

4.1.1. Opis stanowiska badawczego oraz parametrów procesowych

Proces modyfikacji struktur światłowodowych zrealizowano z zastosowaniem dwóch różniących się od siebie technologicznie stanowisk badawczych, co pozwoliło na porównanie dwóch odmiennych metod usuwania materiału. Pierwszym z nich jest zaawansowany system dwuwiązkowy SEM/PFIB, natomiast drugim – precyzyjny układ do mikroobróbki laserem femtosekundowym. Wykorzystanie tak zróżnicowanej aparatury pozwoliło na przeprowadzenie złożonej analizy porównawczej, zestawiając specyfikę precyzyjnego drążenia jonowego z ubytkową obróbką laserową.

Pierwszą z zastosowanych metod było selektywne drążenie struktur za pomocą zogniskowanej wiązki jonów. Przeprowadzane w tym zakresie eksperymenty wykonano w próżniowej komorze mikroskopu dwuwiązkowego SEM/Xe-PFIB FEI Helios G5 PFIB CXe. Aparatura ta stanowi zintegrowany system dwuwiązkowy, w którym to kolumna elektronowa oraz kolumna jonowa są zogniskowane na wspólnym obszarze roboczym. Kolumna elektronowa stosowana jest do wysokorozdzielczego obrazowania postępów w czasie rzeczywistym, natomiast kolumna jonowa wyposażona w indukowane źródło plazmy ksenonu służy do wykonywania modyfikacji strukturalnych.

Zastosowanie ciężkich jonów ksenonu umożliwiło uzyskanie stosunkowo dużych prędkości rozpylania materiału, co jest decydujące przy ubytkowej obróbce znacznych objętości materiału. Dodatkowo ksenon, jako gaz szlachetny, nie powoduje chemicznego domieszkowania materiału w sposób charakterystyczny dla implantacji galu. Nie eliminuje to samego zjawiska implantacji jonów, ale ogranicza ryzyko trwałej chemicznej modyfikacji szkła, co mogłoby prowadzić do strat absorpcyjnych dla prowadzonego promieniowania czy pogorszenia właściwości transmisyjnych. Obróbka realizowana była poprzez programowalne skanowanie zogniskowaną wiązką jonową po zadanej geometrycznie ścieżce roboczej. Na podstawie wstępnych testów odrzucono standardowe jednokierunkowe strategie skanowania. Do procesów docelowych wdrożono zaawansowaną strategię „*dynamic all directions*”. W tej strategii wektor ruchu wiązki ulega ciągłej rotacji w przestrzeni dwuwymiarowej, co pozwala na równomierne rozproszenie energii i uśrednienie kierunków wyrzutu atomów z podłoża. Ze względu na specyfikę interakcji przyspieszonych jonów z materiałem nieprzewodzącym, napięcie przyspieszające wiązkę jonowej ustalono na stałym poziomie 30 kV. Wartość ta zapewniała maksymalną wydajność usuwania materiału oraz optymalne skupienie wiązki jonowej. Jednocześnie, zastosowanie ciężkich jonów ksenonu pozwoliło na ograniczenie głębokości penetracji przypowierzchniowych uszkodzeń radiacyjnych w porównaniu do konwencjonalnych układów opartych na lżejszych jonach galu. Kluczowym, zmiennym parametrem sterującym tempem usuwania materiału było natężenie prądu wiązki roboczej. Eksperymenty realizowano dla wartości natężenia w zakresie 1 – 60 nA. Dodatkowo, w celu zachowania jak najbardziej gładkich struktur, przeprowadzono optymalizację parametrów skanowania wiązki. Eksperymentalnie dobrano stopień pokrywania się kolejnych plamek (*ang. overlap*) oraz czas zatrzymania wiązki w pojedynczym punkcie (*ang. dwell time*). Parametr *overlap* ustawiono na poziomie 50%, co oznacza, że środek geometryczny kolejnej pozycji wiązki był przesunięty o 50% średnicy względem pozycji poprzedniej. Taka konfiguracja, w połączeniu z czasem *dwell time* równym 1 μ s zapewniła ciągłość obróbki i pozwoliła na uzyskanie jednorodnego rozkładu dawki jonowej na jednostkę powierzchni. Z technologicznego i aplikacyjnego punktu widzenia dobór tych parametrów reprezentuje optymalny kompromis pomiędzy jakością strukturalną a aspektami czasowo-ekonomicznymi. Zredukowanie parametru *overlap* do poziomu 50% pozwoliło na istotne zmniejszenie całkowitej liczby punktów, na które wiązka musi działać w celu usunięcia zadanej objętości materiału. Warto podkreślić, że w przyjętej metodyce celowo zrezygnowano z końcowego etapu polerowania ścian mikrootworów prądami o niskich wartościach. Morfologia otrzymana po procesie była w pełni zgodna z założonymi celami aplikacyjnymi, gwarantując swobodną dyfuzję gazów do rdzenia powietrznego światłowodu. Ze względu na fakt, iż wytworzone kanały dyfuzyjne nie biorą bezpośrednio udziału w propagacji promieniowania, osiągnięcie gładkości ich krawędzi w skali pojedynczych nanometrów było nieuzasadnione z technologicznego punktu widzenia, a pominięcie tego kroku pozwoliło na znaczącą optymalizację oraz skrócenie całkowitego czasu obróbki.

Równolegle realizowane były procesy precyzyjnej mikroabłacji przy zastosowaniu stanowiska laserowego z generatorem laserowym marki Fluence oraz z głowicą pięcioosiową marki Scanlab, opartego na technologii impulsów femtosekundowych o wysokiej mocy szczytowej. Sercem układu optycznego był laser światłowodowy z medium aktywnym

domieszkowanymi jonami iterbu, generujący falę podstawową o długości 1030 nm. Ze względu na fakt pracy z krzemionką, charakteryzującą się szerokim pasmem wzbronionym, a także wykazującą niemal całkowitą przezroczystość dla bliskiej podczerwieni, w torze optycznym zintegrowano moduł generacji wyższych harmoniczných. Układ ten pozwolił na konwersję częstotliwości promieniowania podstawowego do trzeciej harmoniczných i uzyskanie wiązki o długości 343 nm. Zastosowanie promieniowania UV zwiększyło energię pojedynczego fotonu i tym samym zmniejszyło liczbę fotonów wymaganych do nieliniowego wzbudzenia elektronów przez przerwę energetyczną krzemionki. Jednocześnie krótsza długość fali umożliwiła uzyskanie mniejszej plamki ogniskowej. Oba efekty sprzyjały silniejszej lokalizacji procesu ablacji i ograniczeniu niepożądanych zmian w otoczeniu obszaru modyfikacji.

Wiązka laserowa wyprowadzona z rezonatora była precyzyjnie sterowana przestrzennie oraz ostatecznie ogniskowana na obrabianej powierzchni próbki. Warto podkreślić, że wszystkie procesy ablacji laserowej były realizowane w warunkach otoczenia, bez użycia jakichkolwiek strumieni gazów osłonowych mogących uszkodzić delikatne włókno. Precyzyjne pozycjonowanie obrabianych obiektów cylindrycznych, w szczególności wrażliwych na uszkodzenia mechaniczne, realizowano za pomocą zintegrowanego systemu zmotoryzowanych stolików translacyjnych pracujących w osiach XYZ.

Czas trwania impulsu utrzymywano na poziomie 230 fs, co umożliwiało prowadzenie obróbki w reżimie silnie ograniczonej dyfuzji ciepła w czasie trwania impulsu, w którym czas deponowania energii jest krótszy od czasu relaksacji elektronowo-fononowej materiału. Częstotliwość repetycji impulsów docierających do próbki wynosiła 3 kHz, co dobrano eksperymentalnie w celu zapobiegania akumulacji ciepła. Znaczny odstęp czasowy pomiędzy kolejnymi impulsami sprzyjał odprowadzaniu energii cieplnej ze strefy interakcji przed nadejściem kolejnego impulsu. Miało to kluczowe znaczenie dla zachowania integralności strukturalnej próbek, zapobiegając niekontrolowanemu nadtopieniu krawędzi formowanych mikrokanalów.

Kluczowym, zmiennym parametrem procesowym poddanym optymalizacji była energia pojedynczego impulsu laserowego, dobierana w zależności od zastosowanej długości fali. W przypadku promieniowania ultrafioletowego energię regulowano w zakresie 0,3 μJ – 4,7 μJ , co przekładało się na rzeczywistą moc średnią wiązki UV deponowaną na próbce, mieszczącą się w zakresie 0,9 mW – 13,4 mW. Z kolei dla promieniowania podczerwonego, obróbkę przeprowadzono w zakresie energii od 6,66 μJ do 31,58 μJ (gdzie główny przedział optymalizacji wynosił od 7,37 μJ do 11,58 μJ) przy częstotliwościach repetycji 0,3167 kHz oraz 31,67 kHz. W obu reżimach pracy parametry były ściśle kontrolowane i dobierane tak, by możliwe było przekroczenie progu ablacji przy jednoczesnym ograniczeniu niepożądanych efektów termicznych. Pozwoliło to na zbalansowanie objętościowej prędkości usuwania materiału z restrykcyjnymi wymaganiami jakościowymi. Optymalizacja energetyczna impulsu była kluczowa także do redukcji stożkowatości ścian bocznych formowanych mikrokanalów, co bezpośrednio decyduje o powtarzalności parametrów końcowych struktur.

4.1.2. Procedury pozycjonowania i strategie skanowania

Podstawowym warunkiem otrzymania precyzyjnych oraz powtarzalnych mikrokanalów umożliwiających dostęp gazu do wnętrza włókien światłowodowych z rdzeniem powietrznym jest zapewnienie kontroli nad pozycjonowaniem próbki, a także trajektorią poruszania się wiązki roboczej. Ze względu na cylindryczną geometrię światłowodów, ich mikrometryczne wymiary oraz wrażliwą na uszkodzenia strukturę wewnętrzną, nawet niewielkie odchyłki w orientacji włókna mogłyby powodować nieodwracalne zniszczenie cienkościennych kapilar otaczających rdzeń. Biorąc pod uwagę takie wyzwania technologiczne, opracowano odpowiednią procedurę przygotowawczą, która oparta jest na dokładnej orientacji włókna przed jego definitywnym umieszczeniem w komorze roboczej urządzeń.

Proces zamocowania próbek realizowany był z wykorzystaniem specjalnego stolika SEM wyposażonego w dodatkowy uchwyt pomocniczy, umożliwiający precyzyjną regulację orientacji włókna przed jego finalnym unieruchomieniem. Światłowód umieszczano współosiowo wewnątrz tego uchwytu, a następnie stabilizowano za pomocą adhezyjnego spoiwa nadającego się do pracy w próżni. Głównym założeniem takiej konfiguracji było horyzontalne umieszczenie próbki tak, by oś podłużna światłowodu była równoległa do płaszczyzny stolika. Zastosowanie obrotowego komponentu pozycjonującego było kluczowe do osiągnięcia zadowalających rezultatów podczas procesu, ponieważ umożliwiało manualną regulację kąta obrotu światłowodu wokół jego własnej osi. Procedura ta umożliwiała takie ustawienie włókna, by jego wewnętrzna struktura była prawidłowo spozycjonowana względem kierunku działania wiązki obróbczej. Niezbędne było takie ułożenie włókna, by w miejscu działania wiązki, pod płaszczem światłowodowym znajdowała się pusta przestrzeń międzykapilarna. Takie ułożenie ograniczało ryzyko, że gdy wiązka modyfikująca przejdzie przez płaszcz i dotrze do powietrznego rdzenia, nie naruszy przy okazji integralności strukturalnej elementów odpowiedzialnych za transmisyjne właściwości włókna.

Ze względu na submikrometrowe wymiary kluczowych elementów wewnętrznych, przed procesem stosowano weryfikację poprawności katowej realizowaną metodą *ex situ* z zastosowaniem wysokorozdzielczej, skaningowej mikroskopii konfokalnej. Włókno pozycjonowane było tymczasowo w orientacji pionowej, co pozwalało na bezpośrednią obserwację powierzchni czołowej światłowodu. Taki układ pozwalał na rzeczywiste zobrazowanie przekroju poprzecznego próbki, a także precyzyjne skorygowanie kąta obrotu włókna przed jego finalnym ułożeniem w pozycji horyzontalnej. Po pozytywnej weryfikacji ułożenia przestrzeni międzykapilarnej zespół mocujący transportowany był do komory roboczej urządzenia. Dzięki wcześniejszemu ustaleniu prawidłowej orientacji katowej, późniejsze manipulacje wewnątrz komory roboczej zostały uproszczone i sprowadziły się do znacznie szybszych kalibracji przestrzennych. W systemie laserowym ważnym etapem było precyzyjne zlokalizowanie płaszczyzny ogniskowania na wypukłej powierzchni włókna, co zostało zrealizowane przez detekcję plamki referencyjnej przy fluencji promieniowania będącej poniżej progu ablacji szkła krzemionkowego. Z kolei w komorze próżniowej mikroskopu dwuwiązkowego procedura sprowadzała się do ustalenia pozycji eucentrycznej oraz odpowiedniego pochylenia stołu mikroskopowego. Takie działania umożliwiły prostopadłe padanie wiązki jonowej na obszar zainteresowania. Cały proces został znacząco ułatwiony

dzięki możliwości równoczesnego obrazowania wiązką elektronową, pozwalającą na weryfikację ułożenia włókna w czasie rzeczywistym.

Po zakończeniu pozycjonowania, inicjowany zostawał proces modyfikacji materiału z wykorzystaniem ustalonej strategii skanowania. W układzie laserowym wyeliminowano naświetlenie punktowe ze względu na konieczność unikania propagacji mikropęknięć naprężeniowych. Z uwagi na docelową podłużną geometrię mikrokanalów, strategia skanowania opierała się na skanowaniu wieloprzejęciowym. Wiązka laserowa prowadzona była translacyjnie wzdłuż osi mikrostruktury w trybie powtarzalnego ruchu dwukierunkowego. Taka sekwencyjna metoda obróbki pozwoliła na stopniowe, kontrolowane usuwanie warstw materiału na zadaną głębokość. Prędkość liniowa ruchu wiązki oraz gęstość nakładania impulsów zostały dobrane tak, by profil akumulacji energii zapewniał stabilne warunki usuwania materiału na całej długości formowanego mikrokanalu przy jednoczesnym zachowaniu ostrości krawędzi struktury.

Zbliżone podejście zastosowano w przypadku trawienia za pomocą zogniskowanej wiązki jonowej. Omiatanie wiązką jonów realizowane było za pomocą deflektorów elektrostatycznych, kierujących wiązkę po ściśle określonych trajektoriach, odpowiadających docelowej geometrii otworów. By zminimalizować ryzyko redepozycji rozpylonego materiału na ścianach otworu, zaimplementowano strategię skanowania wieloprzejęciowego z dynamicznie zmiennym kierunkiem propagacji wiązki. Umożliwiło to relatywnie krótki czas przebywania wiązki w pojedynczym punkcie oraz naprzemienną zmianę orientacji wektora skanującego w każdym kolejnym cyklu, co uśredniało efekt redepozycji materiału.

4.1.3. Techniki charakteryzacji morfologii

W celu uzyskania możliwie pełnej oceny rezultatów przeprowadzonych procesów mikroobróbki, a także weryfikacji integralności strukturalnej włókien po wykonaniu modyfikacji, została wdrożona wielowymiarowa metodyka analizy mikroskopowej. Podstawowym narzędziem weryfikacyjnym była skaningowa mikroskopia elektronowa, której zastosowanie miało na celu analizę jakościową, pozwalającą na ocenę morfologii i względnej chropowatości ścian otworów, ocenę stopnia redepozycji usuniętego materiału oraz identyfikację ewentualnych mikropęknięć czy defektów powstałych podczas procesu obróbki. Z uwagi na nieprzewodzący charakter szkła będącego budulcem płaszcza światłowodowego, obrazowanie z zastosowaniem elektronów wiązało się z ryzykiem wystąpienia niepożądanego zjawiska gromadzenia się ładunku, które może powodować obniżenie zdolności rozdzielczej czy pogorszenie kontrastu obrazu. By zminimalizować ten efekt, przed umieszczeniem próbki w komorze roboczej mikroskopu dwuwiązkowego włókno poddane zostało napyleniu próżniowemu. Dzięki pokryciu materiału cienką, jednorodną, nanometrową warstwą przewodzącego złota możliwe było zapewnienie poprawnego odprowadzania ładunku, a co za tym idzie – uzyskanie stabilnego obrazowania oraz odpowiedniej ostrości, które są niezbędne do analizy tak niewielkich struktur.

Jako metodę dodatkową wykorzystano także optyczną profilometrię konfokalną. Technika ta, rejestrująca wyłącznie wiązkę wracającą z danej głębokości, została przetestowana w celu bezinwazyjnego mapowania topografii. Należy jednak podkreślić, że uzyskanie pełnego,

ciągłego modelu trójwymiarowego napotkało na podstawowe ograniczenia fizyczne. Ograniczenia te wynikały m.in. ze stromego profilu ścian bocznych modyfikacji, które uniemożliwiały powrót odbitego światła do detektora. Ponadto, transparentny charakter materiału oraz kapilarna struktura wewnętrzna generowały wtórne odbicia światła, co prowadziło do powstawania artefaktów optycznych. Z tego powodu pomiary konfokalne posłużyły jedynie do ewaluacji przypowierzchniowych partii modyfikowanego obszaru.

Aby ostatecznie zrekompensować ograniczenia metod nieniszczących i uzyskać wgląd w głąb włókna, weryfikację mikrokanalów testowych poszerzono o wykonanie przekrojów poprzecznych za pomocą zogniskowanej wiązki jonowej. Technika ta pozwoliła na fizyczne odsłonięcie przekroju poprzecznego wyciętych modyfikacji, co umożliwiło bezpośrednią wizualizację geometrii wewnętrznej otworów, ocenę kąta nachylenia ścian oraz precyzyjny pomiar ostatecznej głębokości penetracji w głąb obrabianego materiału.

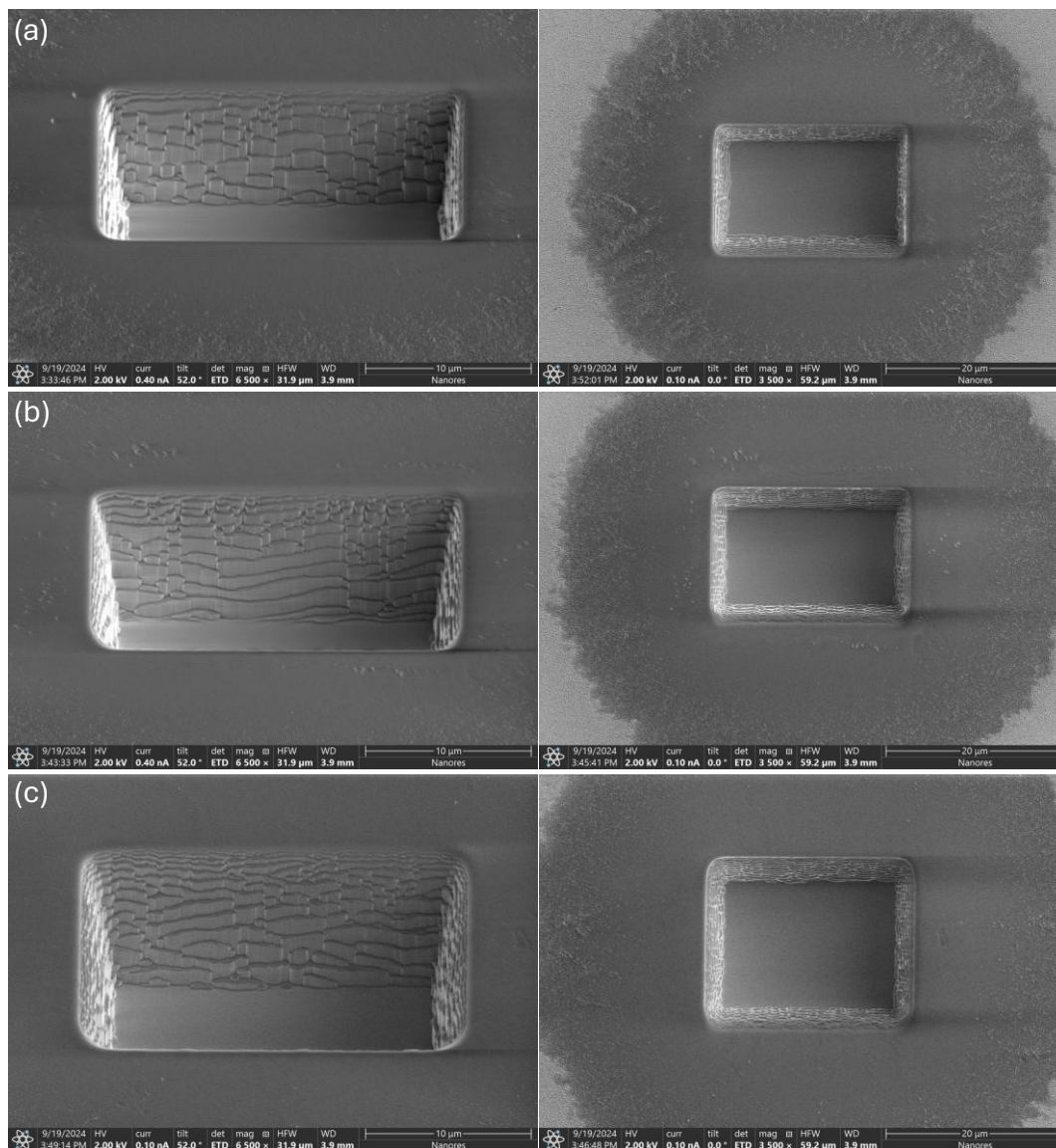
4.2. Modyfikacje powierzchni materiału litego

Przed przystąpieniem do zaawansowanych procesów mikroobróbki docelowych włókien światłowodowych, niezbędne było przeprowadzenie eksperymentów referencyjnych na litym materiale. Do wykonania wstępnych badań wykorzystano podłoże ze szkła krzemionkowego, odpowiadającego pod względem właściwości fizykochemicznych oraz parametrów optycznych materiałowi budującemu płaszcz światłowodowy. Zastosowanie płaskiego podłoża na początkowym etapie prac miało na celu wstępną optymalizację parametrów obróbki w warunkach pozbawionych dodatkowych komplikacji związanych z geometrią próbek. Cylindryczny kształt włókna, a także obecność wewnętrznych kapilar wprowadza dodatkowe zmienne, które ograniczają możliwość bezpośredniej oceny profilu drążenia oraz tempa ubytku materiału. Praca na litym materiale ułatwiła wiarygodne wyznaczenie podstawowych zależności bez ryzyka zafałszowania wyników przez geometrię włókna. Głównym celem tego etapu badań była optymalizacja warunków modyfikowania zogniskowaną wiązką jonową oraz ablacji laserowej, a także analiza rzeczywistych skutków oddziaływania obu typów wiązki na strukturę szkła. Przede wszystkim zwrócono uwagę na tempo usuwania materiału, analizę geometrii otrzymanych struktur, a także identyfikację niepożądanych efektów ubocznych, m.in. redepozycji rozpylonego materiału, powstawania mikropęknięć czy generowania stref wpływu ciepła. Informacje uzyskane dzięki testom na próbkach litych stanowiły punkt wyjścia do opracowania wysoce powtarzalnych strategii drążenia precyzyjnych mikrokanalów dostępowych, które w kolejnych etapach zostały zaimplementowane do modyfikacji docelowych struktur światłowodowych.

4.2.1. Charakterystyka mikrostruktur wykonanych za pomocą zogniskowanej wiązki jonowej

W ramach pierwszego etapu badań eksperymentalnych na litym szkłe przeprowadzono proces mikroobróbki z wykorzystaniem zogniskowanej wiązki jonów. Najważniejszym celem tego eksperymentu było wyznaczenie optymalnych parametrów procesowych oraz oszacowanie wydajności ubytkowej procesu, a także weryfikacja geometrii uzyskanych struktur. Proces ten, oparty na fizycznym rozpylaniu jonowym, charakteryzuje się nanometryczną precyzją usuwania materiału. W kontekście modyfikacji światłowodów

mikrostrukturalnych, w których grubość ścianek kapilar osiąga wymiary submikrometrowe, dokładna kontrola głębokości obróbki jest kluczowym czynnikiem zapobiegającym ich niepożądaną degradacji. Chociaż kinetyka usuwania materiału cechuje się relatywnie niewielką wydajnością objętościową w porównaniu do ablacji laserowej, specyfika ta pozwala na kontrolowane, stopniowe drażnienie w głąb struktury dielektrycznej, bez wytwarzania typowej dla obróbki termicznej strefy wpływu ciepła i przy istotnie mniejszym ryzyku powstawania mikropęknięć. Analiza mikroskopowa wytworzonych z zastosowaniem wiązki jonowej o prądach wiązki z zakresu 4 nA – 60 nA na próbce testowej struktur (Rysunek 16) wykazała, że technika FIB pozwala na uzyskanie krawędzi o dużej gładkości oraz powtarzalności. Podczas analizy kształtu otrzymanych struktur zaobserwowano jednak obecność strukturalnych pofalowań. W literaturze przedmiotu zjawiska te są najczęściej klasyfikowane ogólnym mianem efektu kurtyny (ang. *curtain effect*). Warto jednak zauważyć, że w przypadku specyficznych deformacji schodkowych, w środowisku specjalistów zajmujących się technologią jonową, stosuje się również pojęcie efektu wodospadu (ang. *waterfall effect*). Termin ten pojawia się niemal wyłącznie w doniesieniach z konferencji naukowych dedykowanych mikroskopii jonowej, podczas gdy w literaturze jest on praktycznie nieobecny. Zjawisko to jest naturalnym następstwem oddziaływania wiązki jonowej ze szkłem. Wynika ono z nakładania się śladów po kolejnych przejściach wiązki wzdłuż zadanego obszaru, a także z propagacji pierwotnych nierówności powierzchniowych. Należy jednak wyraźnie zaznaczyć, iż biorąc pod uwagę mikrometryczną skalę całej struktury, efekt ten pozostaje na poziomie nanometrowym. W konsekwencji, w odniesieniu do rozmiaru całej struktury, ściany boczne zachowują gładkość strukturalną oraz wysoką jakość krawędzi. W kontekście profilu poprzecznego widoczna jest naturalna dla tej techniki tendencja do powstawania stożkowatości ścian bocznych. Zjawisko to spowodowane jest faktem, iż wiązka jonowa ma rozkład gaussowski, więc występują mniej intensywne krawędzie wiązki, zwane „ogonami”. Gdy otwory drażnione są na pewną głębokość, ogony te nieustannie muskają górne krawędzie struktur, poszerzając je przy powierzchni. Dodatkowo, wskutek zjawiska redepozycji, które polega na ponownym osadzaniu się rozpylonego materiału na wewnętrznych krawędziach struktury, przy większych głębokościach prowadzi do jej zwężania się w kształt litery V. Zaobserwowanie tego mechanizmu na litym podłożu umożliwiło wcześniejsze uwzględnienie wpływu tych zjawisk, a także optymalizację strategii skanowania wiązką jonową oraz dobranie parametrów procesowych w taki sposób, aby w docelowych aplikacjach światłowodowych w pełni wykorzystać precyzję metody jonowej, otrzymując w ten sposób wysoce kontrolowany dostęp do wewnętrznej części włókna.

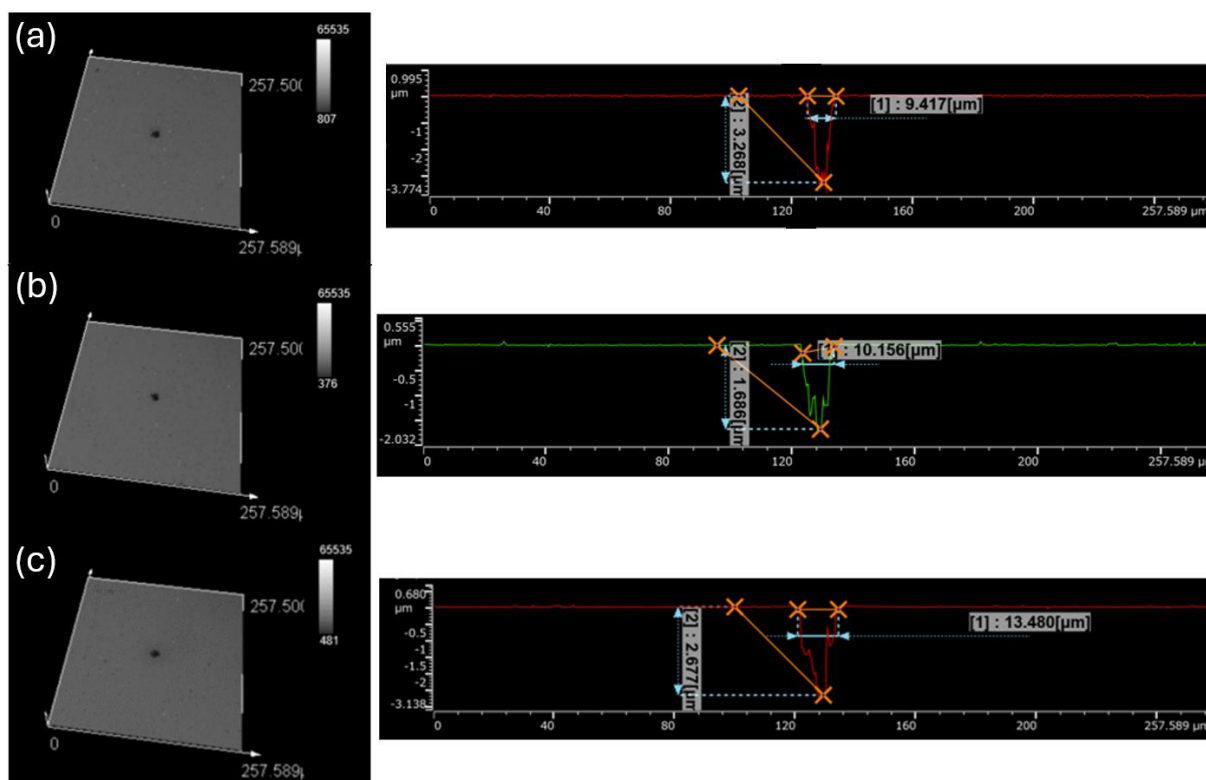


Rysunek 16. Struktury wykonane z zastosowaniem zogniskowanej wiązki jonów na podłożu szklanym z zastosowaniem różnych wartości prądu wiązki jonowej: (a) 4 nA, (b) 15 nA, (c) 60 nA. Źródło: materiały własne.

4.2.2. Charakterystyka mikrostruktur wykonanych za pomocą lasera femtosekundowego

W kolejnym etapie prac eksperymentalnych przeprowadzono wstępne badania mikroobróbki na litym szkłe krzemionkowym z wykorzystaniem promieniowania laserowego. Badania te objęły zastosowanie dwóch źródeł pracujących w reżimie femtosekundowym, emitujących fale z zakresu podczerwieni oraz ultrafioletu. Kluczowym celem tego etapu prac było przeprowadzanie badań weryfikujących ogólną podatność szkła krzemionkowego na obróbkę laserem femtosekundowym (Rysunek 17). Stanowiły one niezbędny etap przesiewowy, który pozwolił na zawężenie okna technologicznego przed przejściem do docelowych, znacznie bardziej wymagających eksperymentów na światłowodach HCF. W przeciwieństwie do czasochłonnej techniki FIB, ablacja laserowa charakteryzuje się znacznie wyższą wydajnością usuwania materiału. Kluczowym aspektem obróbki z wykorzystaniem

impulsów femtosekundowych jest generowanie niezwykle wysokiej gęstości mocy szczytowej. Pozwala to na wywołanie nieliniowych zjawisk optycznych w szkło, które w warunkach liniowych pozostaje przezroczyste dla stosowanych długości fal. Prowadzi to do gwałtownej jonizacji i usunięcia materiału w reżimie ablacji femtosekundowej o ograniczonej strefie wpływu ciepła. Analiza topografii wytworzonych struktur pokazała, że znacznie większa szybkość usuwania materiału ma wpływ na ostateczną morfologię ścian bocznych. Powierzchnie uzyskane w wyniku ablacji laserowej odznaczają się większą chropowatością w porównaniu z gładkimi i wolnymi od defektów termicznych strukturami, charakterystycznymi dla obróbki jonowej. Badanie to pozwoliło stwierdzić jednak podstawowe różnice w mechanizmie oddziaływania promieniowania ze szkłem w zależności od zastosowanej długości fali. W przypadku lasera pracującego w paśmie podczerwieni, niska energia pojedynczego fotonu sprawia, że inicjacja procesu ablacji zachodzi wyłącznie na drodze zjawisk wysoce nieliniowych, a do próbkki konieczne było dostarczenie większych gęstości mocy. W efekcie, w badanych próbkach obserwowano większą liczbę mikropęknięć i odprysków na krawędziach kruchego szkła. Natomiast zastosowanie lasera w paśmie ultrafioletu pozwoliło na znaczące zmniejszenie tych negatywnych efektów. Wyższa energia fotonu promieniowania UV zapewniała znacznie efektywniejsze sprzężenie ze strukturą pasmową krzemionki, redukując rząd nieliniowości procesu. Miało to przełożenie na płytszą strefę depozycji energii, co umożliwiło bardziej precyzyjne usuwanie materiału z minimalnym udziałem naprężeń. W rezultacie otwory otrzymane z zastosowaniem promieniowania ultrafioletowego charakteryzowały się wysoką wiernością odwzorowania założonej geometrii oraz zadowalającą jakością powierzchni, wyraźnie przewyższając pod tym względem źródło podczerwone. Rozpoznanie tych mechanizmów stanowiło ważny krok przed przejściem do obróbki właściwych światłowodów, pozwalając na połączenie wysokiej szybkości procesowej ze zminimalizowanym ryzykiem mechanicznego uszkodzenia delikatnej architektury kapilar.



Rysunek 17. Struktury wykonane z zastosowaniem wiązki laserowej w reżimie IR na podłożu szklanym z zastosowaniem różnych wartości energii wiązki: (a) 6 μJ , (b) 8 μJ , (c) 10 μJ . Źródło: materiały własne.

4.2.3. Analiza porównawcza technik

Zestawienie otrzymanych poprzez procesy obróbki jonowej oraz ablacji laserowej wyników pozwala na ocenę podatności szkła krzemionkowego na mikroobróbkę ubytkową. Powyższe analizy miały krytyczne znaczenie w kontekście weryfikacji technologicznej, której głównym celem było oszacowanie wydajności ubytkowej poszczególnych procesów, sprawdzenie mechanizmów oddziaływania z próbką dielektryczną oraz ocena jakości wytworzonych krawędzi jeszcze przed przystąpieniem do obróbki światłowodów mikrostrukturalnych.

Istotnym kryterium porównującym wszystkie z badanych technik jest czas, w którym możliwe jest wytworzenie struktur o zadanej geometrii. Proces drażenia z wykorzystaniem zogniskowanej wiązki jonowej, opierający się na fizycznym rozpylaniu materiału, cechuje się ograniczoną wydajnością objętościową. Chociaż dzięki tej technice możliwa jest do uzyskania nanometryczna precyzja usuwania materiału, wytworzenie struktur o głębokościach rzędu kilkunastu/kilkudziesięciu mikrometrów wiąże się ze znaczącym wzrostem czasu obróbki. Dodatkowo, przy wytwarzaniu struktur o wysokim współczynniku kształtu, obserwowany jest nieunikniony wpływ zjawiska redepozycji usuniętego materiału oraz powstawanie stożkowatości ścian bocznych. W porównaniu z metodą FIB, technika ablacji laserowej z wykorzystaniem impulsów femtosekundowych wykazuje znacznie wyższą wydajność ubytkową. Generowanie wysokiej gęstości mocy szczytowej pozwala na gwałtowną jonizację oraz usunięcie materiału w reżimie zimnej ablacji, co w dużym stopniu poprawia skalowalność

procesu i czyni tego typu lasery narzędziami lepiej przystosowanymi do obróbki większych obszarów w zadowalających ramach czasowych.

Przeanalizowany materiał badawczy wskazuje jednak, że zwielenokrotniona szybkość usuwania materiału w procesie laserowym rzutuje na ostateczną morfologię ścian bocznych. Powierzchnie uzyskane w wyniku ablacji laserowej charakteryzują się większą chropowatością w odróżnieniu od gładkich i wolnych od defektów termicznych struktur wykonanych z zastosowaniem zogniskowanej wiązki jonowej. Metoda FIB pozostaje w tym aspekcie korzystniejsza pod względem wykończenia powierzchni.

Szczegółowa analiza ujawniła podstawowe różnice w mechanizmie oddziaływania promieniowania z nieprzewodzącym, transparentnym podłożem w zależności od zastosowanej długości fali lasera, co bezpośrednio określa ostateczną jakość strefy krawędziowej. W przypadku źródła pracującego w paśmie podczerwieni, niska energia pojedynczego fotonu sprawia, że zapoczątkowanie procesu ablacji w szkle zachodzi na drodze zjawisk wysoce nieliniowych. Konieczność dostarczenia większych gęstości mocy w badanym zakresie parametrów wiązała się z generowaniem lokalnej strefy akumulacji ciepła oraz głębszej depozycji energii. Zjawiska te sprzyjają powstawaniu wewnętrznych naprężeń termomechanicznych, co w konsekwencji może doprowadzić do powstawania mikropęknięć oraz odprysków na krawędziach kruchego materiału.

Zupełnie odmienny charakter wykazuje proces zachodzący pod wpływem promieniowania w paśmie ultrafioletu. Wyższa energia fotonu pozwala na szybsze pokonanie przerwy energetycznej krzemionki, a co za tym idzie – do redukcji rzędu nieliniowości zjawiska. Skutkuje to płytszą strefą depozycji energii, co ułatwia precyzyjne usuwanie materiału przy minimalnym udziale ciepła. W rezultacie struktury obrobione z zastosowaniem promieniowania UV wyróżniały się wyższą jakością krawędzi i mniejszą liczbą obserwowanych defektów, mając pod tym względem przewagę nad źródłem podczerwonym.

Podsumowując przeprowadzoną weryfikację technologiczną można stwierdzić, że każda z analizowanych technik mikroobróbki ubytkowej cechuje się innym zestawem zalet oraz ograniczeń, określających ich potencjał aplikacyjny. Obróbka jonowa, mimo swojej czasochłonności, oferuje bezkonkurencyjną, nanometryczną precyzję i gładkość powierzchni. Z drugiej strony techniki laserowe otwierają większe możliwości w zakresie wydajności procesu, wprowadzając jednocześnie wyzwania związane z morfologią krawędzi czy lokalną modyfikacją struktury materiału. Przeprowadzone na płaskich podłożach szklanych badania stanowiły fundamentalny, lecz wyłącznie wstępny etap metodologiczny, pozwalający na oszacowanie bazowej dynamiki ablacji szkła. Rzeczywiste zachowanie mikrostruktury w przypadku docelowych światłowodów HCF może jednak odbiegać od modeli wyznaczonych na podłożu płaskim. Wynika to z faktu, iż pod litą ścianą płaszcza włókna znajduje się powietrzny rdzeń. Obecność tej pustej przestrzeni modyfikuje rozkład pól termicznych podczas naświetlania laserowego oraz zmienia lokalne warunki odprowadzania ładunku elektrostatycznego oraz kinetykę redepozycji rozpylonego materiału wewnątrz włókna podczas procesu FIB. W konsekwencji, bezpośrednia walidacja parametrów technologicznych na rzeczywistych włóknach HCF stanowi krytyczny i nieodzowny etap prac, warunkujący

prawidłowe uformowanie drożnych kanałów dyfuzyjnych bez ryzyka naruszenia delikatnej mikrostruktury otaczającej rdzeń światłowodu.

4.3. Modyfikacje strukturalne włókien HCF

Przełożenie procesów mikroobróbki ubytkowej z płaskich, litych podłoży szklanych na światłowody z pustym rdzeniem z kapilarnymi strukturami wewnętrznymi stanowi kluczowy etap przekształcenia struktur pasywnych w platformy czujnikowe o wysokiej czułości. Główną barierą aplikacyjną w niemodyfikowanych światłowodach z rdzeniem powietrznym jest ograniczona dynamika transportu gazu. Wprowadzenie analizowanego gazu do wnętrza rdzenia wyłącznie przez odkryte czoło światłowodu opiera się na procesie powolnej dyfuzji gazowej lub wymaga wymuszenia przepływu pod wysokim ciśnieniem. W przypadku długich, metrowych sensorów gazowych, mechanizm ten charakteryzuje bardzo wysoki czas odpowiedzi układu, wykluczając przy tym ich realne zastosowanie w systemach monitorowania w czasie rzeczywistym. W niniejszej pracy funkcja mikrokanalów bocznych wykracza jednak poza samo skrócenie czasu napełniania rdzenia. W docelowej konfiguracji czujnikowej jaka będzie przedstawiona w Rozdziale 5 jedno z czoł światłowodu zostaje całkowicie zamknięte, a wykonane w płaszczu mikrokanały stanowią jedyną drogę doprowadzania analizowanego medium do pustego rdzenia. Modyfikacja struktury włókna staje się zatem elementem niezbędnym do realizacji całej architektury pomiarowej, a nie jedynie sposobem poprawy parametrów standardowej komórki światłowodowej.

Celem prowadzonych badań stało się więc zaimplementowanie modyfikacji strukturalnych wzdłuż powierzchni bocznej światłowodu. Proces ten odznacza się znacznie wyższym stopniem złożoności w porównaniu z obróbką litych materiałów. Trójwymiarowa, periodyczna geometria antyrezonansowych włókien HCF cechuje się obecnością bardzo cienkich szklanych kapilar otaczających rdzeń, co narzuca rygorystyczne wymagania odnośnie precyzji pozycjonowania wiązki obróbczej oraz kontroli dostarczanej energii. Każda nietrafiona lub zbyt agresywna próba strukturyzacji może powodować nieodwracalne zapadnięcie się wewnętrznych kapilar oraz pogorszenie warunków prowadzenia promieniowania. Niniejszy podrozdział poświęcono więc zdefiniowaniu i realizacji procesów mikroobróbki, w których kryterium sukcesu technologicznego stanowiło uzyskanie drożnego, bocznego kanału dostępowego do rdzenia. W poniższych sekcjach omówiono strategię pozycjonowania struktur, wyniki operacji realizowanych za pomocą komplementarnych narzędzi, jakimi są zogniskowana wiązka jonów oraz laser femtosekundowy oraz przeprowadzono ocenę wpływu wprowadzonych mikrokanalów na integralność mechaniczną końcowego komponentu sensorowego.

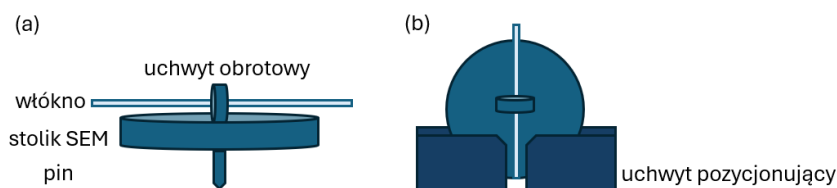
4.3.1. Opracowanie strategii dostępu do rdzenia powietrznego

Wprowadzenie powtarzalnej, jednoetapowej strategii wykonywania otworów dostępowych do światłowodów HCF wymagało rozwiązania podstawowego problemu z zakresu pozycjonowania oraz orientacji przestrzennej obiektów cylindrycznych. Przejście od obróbki płaskich, litych podłoży do mikrostrukturyzacji geometrycznie złożonych, kapilarnych włókien światłowodowych nie pozwalało na bezpośrednie zastosowanie konwencjonalnych strategii ubytkowych, realizowanych dotychczas w geometrii planarnej.

Główne utrudnienie wynika bowiem nie tylko z konieczności precyzyjnego zorientowania trójwymiarowego obiektu cylindrycznego względem osi padania wiązki obróbczej, ale również nieprzewodzącej natury materiału włókna. Jako materiał dielektryczny, szkło wykazuje silną tendencję do akumulacji ładunków elektrycznych pod wpływem bombardowania elektronowego i jonowego. Brak możliwości swobodnego odprowadzenia ładunków z obszaru oddziaływania wiązki z izolatorem prowadzi do powstania lokalnego pola elektrostatycznego. Pole to powoduje odchylenie oraz destabilizację nadlatującego strumienia cząstek, co utrudnia precyzyjne ogniskowanie oraz prowadzi do zniekształceń. Aby zneutralizować to niekorzystne zjawisko, w ramach preparatyki próbki wdrożono proces nanoszenia warstwy przewodzącej. Powierzchnia boczna oraz czoło światłowodu były poddawane procesowi napyłania cienkiej warstwy złota, tworzącej na powierzchni szkła ciągłą powłokę. Dzięki temu zabiegowi, gromadzone ładunki elektrostatyczne były natychmiast transportowane po metalowej powłoce do przewodzących taśm miedzianych połączonych bezpośrednio z masą układu, co przy równoczesnej optymalizacji parametrów wiązki zapewniło stabilność procesu.

Dodatkowo, ze względu na fakt, iż wewnętrzna architektura płaszcza światłowodu HCF składa się z periodycznie rozmieszczonych, submikronowych kapilar kwarcowych otaczających rdzeń powietrzny, jakiegokolwiek bezpośrednie uderzenie wiązki obróbczej w ścianę kapilary skutkowałoby jej natychmiastową degradacją lub nieodwracalnym zablokowaniem drogi optycznej przez redeponowany materiał. Z tego względu, zasadniczym założeniem opracowanej strategii stało się celowanie w obszar przestrzeni międzypapilarnej, czyli w szczelinę oddzielającą sąsiadujące kapilary, której szerokość wynosi zaledwie kilka mikrometrów.

Aby osiągnąć postawiony cel technologiczny w ramach jednego, ciągłego procesu obróbki, bez podziału na czasochłonne fazy zgrubne oraz wykończeniowe, konieczne było zaprojektowanie autorskiego systemu obróbczego (Rysunek 18) oraz zachowanie konkretnej orientacji kątowej włókna wokół jego osi podłużnej. W ramach niniejszych badań opracowano nieinwazyjną procedurę orientacji przestrzennej, dostosowaną do wybranej ścieżki technologicznej i ostatecznego narzędzia obróbczego, jakim był komplementarnie mikroskop SEM/PFIB bądź system lasera femtosekundowego. Jako platformę nośną dla delikatnego segmentu światłowodu wykorzystano zintegrowany stolik układu obróbczego, na którym zamontowano dedykowany uchwyt pozycjonujący. Światłowód HCF umieszczany był wewnątrz wspomnianego uchwytu w pozycji leżącej, co zapewniało jego równoległą pozycję względem powierzchni stolika.



Rysunek 18. Schemat zaprojektowanego układu mocowania i pozycjonowania światłowodu mikrostrukturalnego: (a) rzut z boku, (b) rzut z góry. Źródło: materiały własne.

Pierwsza faza procedury pozycjonowania – faza orientacji wstępnej, wspólna dla wszystkich ścieżek, realizowana była poza komorami urządzeń obróbkowych przy użyciu mikroskopu konfokalnego. Cały układ pomiarowy umieszczano w dedykowanym przyrządzie pozycjonującym, co umożliwiało bezpośrednią inspekcję optyczną geometrii kapilar od strony czoła światłowodu. Dzięki kontrolowanemu obrotowi włókna wewnątrz uchwytu można było doprowadzić do sytuacji, w której geometryczny środek przestrzeni międzykapilarnej znajdował się w najwyższym punkcie profilu cylindrycznego światłowodu. Po zablokowaniu tej pozycji próbka była transferowana do właściwej aparatury badawczej, gdzie stolik roboczy montowany był w pozycji horyzontalnej, co pozwalało na prostopadłe do powierzchni bocznej płaszcza padanie wiązki.

Przed przystąpieniem do tworzenia właściwych otworów funkcjonalnych na powierzchni bocznej włókna, strategię poddano walidacji eksperymentalnej. Etap ten obejmował wykonanie serii mikroperforacji w bezpośrednim sąsiedztwie geometrycznego czoła światłowodu, na głębokości od kilku do kilkunastu mikrometrów wzdłuż długości włókna. Takie podejście było podyktowane koniecznością weryfikacji specyfiki usuwania materiału krzemionkowego oraz zachowania się wewnętrznej struktury włókna pod wpływem obrabiającej wiązki. Bliska odległość mikrootworów od krawędzi cięcia włókna umożliwiła natychmiastową, bezinwazyjną inspekcję od strony czoła. Pozwoliło to na precyzyjną ocenę geometrii wytworzonych kanałów, detekcję ewentualnych mikropeknięć oraz jednoznaczne potwierdzenie, czy przyjęte parametry wiązki nie uszkadzają ścian kapilar. Pozytywna weryfikacja drożności mikrokanalów oraz brak zniszczeń w obrębie wewnętrznej architektury płaszcza refleksyjnego stanowiły ostateczne kryterium dopuszczenia opracowanych parametrów do realizacji docelowych modyfikacji strukturalnych.

W przypadku stosowania ścieżki laserowej, tak zorientowany układ poddawany był procedurze precyzyjnego ogniskowania wiązki obróbczej na zewnętrznej powierzchni bocznej włókna. Istotnym elementem tej strategii było dobranie takich energii impulsu, aby proces ablacji prowadził do kontrolowanego przebicia całej grubości litego płaszcza kwarcowego. Sposób ochrony delikatnej struktury wewnętrznej zależał od zastosowanego toru optycznego. W przypadku promieniowania podczerwonego kluczowe było zatrzymanie obróbki w momencie uzyskania drożnego kanału, co pozwalało na zatrzymanie propagacji ablacji przed dotarciem do ścian kapilar i zapobiegało ich uszkodzeniu. Z kolei w torze ultrafioletowym ochronę zapewniała geometria wiązki. Silnie skupione światło, po przejściu przez punkt ostrości na powierzchni płaszcza, szybko traciło gęstość energii. W efekcie gęstość ta była zbyt mała, by uszkodzić szkło, co ograniczało ryzyko uszkodzenia struktury wewnętrznej. Natomiast w przypadku alternatywnej implementacji strategii w komorze próżniowej mikroskopu SEM/PFIB, proces jednoetapowej obróbki poprzedzany był weryfikacją oraz korektą pozycji *in situ*. Korzystając z kontrolowanego pochyłu stołu mikroskopowego, możliwe było jednoczesne obrazowanie bocznej powierzchni płaszcza oraz kapilar zlokalizowanych w bezpośrednim sąsiedztwie krawędzi cięcia światłowodu. Obserwacja ta pozwoliła na ostateczne określenie, czy w wyznaczonym najwyższym punkcie profilu geometrycznego włókna nie znajduje się żadna z kapilar. Ewentualne, drobne odchyłki kątowe powstałe podczas transferu próbki kompensowane były przez translację patternu względem

geometrycznego środka włókna. Ważnym elementem bezpieczeństwa strukturalnego było celowe zredukowanie wymiarów patternu w stosunku do rzeczywistego wymiaru szczeliny międzykapilarnej, co pozwoliło zagwarantować zachowanie marginesu tolerancji i minimalizowało ryzyko naruszenia wewnętrznych kapilar. Dopiero po przeprowadzeniu walidacji geometrycznej proces mikroobróbki ubytkowej został uruchamiany. Operacja ta była realizowana przy prostopadłym padaniu wiązki, co zapewniało wykonanie drożnego otworu dostępowego o akceptowalnej geometrii, bez wprowadzania uszkodzeń do wewnętrznej architektury włókna HCF.

4.3.2. Selektywne usuwanie płaszcza metodą FIB

Jak wspomniano w przeglądzie literaturowym w Podrozdziale 2.1, konwencjonalne metody obróbki materiałów szklanych nie spełniają rygorystycznych wymagań koniecznych do modyfikacji światłowodów mikrostrukturalnych typu ARHCF. Metody ubytkowe, takie jak trawienie chemiczne czy obróbka mechaniczna, niosą ze sobą wysokie ryzyko niekontrolowanego naruszenia sumikronowych kapilar oraz powodują powstawanie naprężeń termomechanicznych. Z drugiej strony implementacja technik przyrostowych związana jest z koniecznością zastosowania dodatkowych materiałów, najczęściej polimerowych, co zmniejsza trwałość eksploatacyjną czujnika w różnych warunkach środowiskowych. Biorąc pod uwagę te informacje, za jedno z optymalnych narzędzi do selektywnego usuwania płaszcza kwarcowego uznano technologię zogniskowanej wiązki jonowej. Rozwiązanie to pozwala na bezpośrednią, bezmaskową i bezkontaktową nano- oraz mikromodyfikację ubytkową, zapewniając przy tym nanometryczną gładkość krawędzi przy możliwości ograniczenia wpływu procesu na wewnętrzną architekturę włókien HCF.

Decyzja o wyborze obróbki jonowej jako techniki ubytkowej była podyktowana jej wyjątkowymi właściwościami w skali nanometrycznej, przede wszystkim brakiem strefy wpływu ciepła oraz możliwością bezpośredniego tworzenia struktur o skomplikowanej geometrii. W przeciwieństwie do tradycyjnej obróbki laserowej, w której usuwanie materiału zachodzi głównie na drodze fototermicznej ablacji i lokalnego odparowania szkła, mechanizm obróbki FIB opiera się na procesie rozpylania jonowego. W ramach niniejszej pracy najpopularniejsze źródło jonów galu Ga^+ zastąpiono źródłem plazmowym wykorzystującym jony ksenonu Xe^+ . Zmiana ta miała kluczowe znaczenie metodologiczne i aplikacyjne. Chociaż końcowa perforacja docelowych struktur była prowadzona przy niższych prądach wiązki, dostępnych również w klasycznych systemach galowych, to implementacja PFIB była niezbędna na etapie optymalizacji i walidacji parametrów procesowych. Wykonanie powtarzalnych kanałów wymagało przeprowadzenia serii niszczących badań diagnostycznych, polegających na wykonaniu przekrojów poprzecznych włókna. Wykorzystanie pełnego potencjału wysokoprądowego źródła ksenonowego pozwoliło na znaczące skrócenie czasu usuwania sporych objętości płaszcza do reżimu minutowego, co przy użyciu wiązki Ga^+ byłoby procesem nieefektywnym i bardzo czasochłonnym.

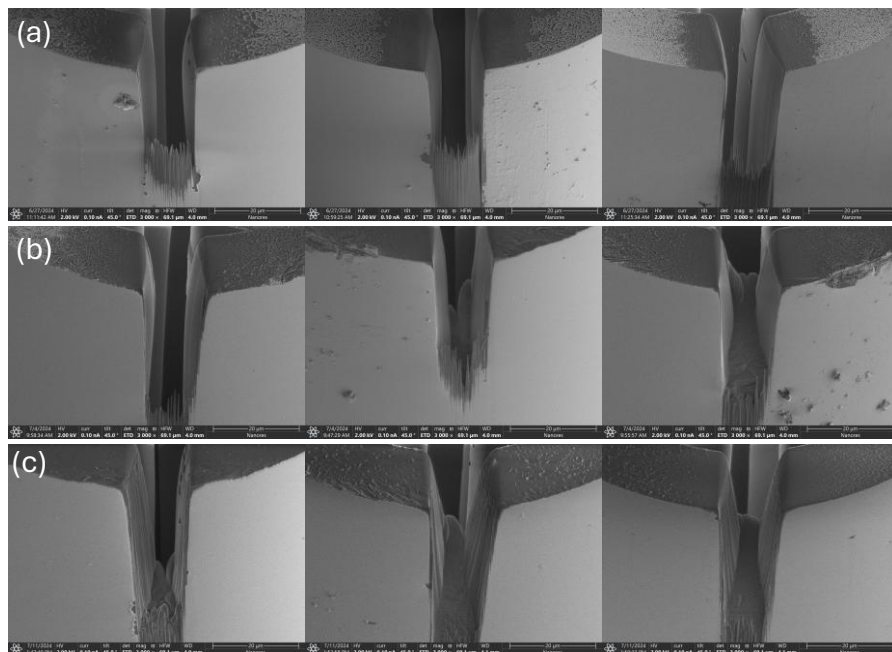
W procesie obróbki, jony ksenonu przyspieszane w polu elektrycznym napięciem 30 kV uderzają w powierzchnię amorficznej krzemionki, przekazując swój pęd atomom podłoża w kaskadzie zderzeń atomowych. Z uwagi na znacznie większą masę atomową ksenonu w porównaniu do galu, transfer energii w układzie jon-matryca jest efektywny, co powoduje

zwiększenie wydajności rozpylania krzemionki. W momencie, gdy energia kinetyczna przekazana atomom przewyższy energię ich wiązań chemicznych w amorficznej strukturze krzemionki, następuje emisja tych atomów poza powierzchnię próbki, czego skutkiem jest precyzyjne, lokalne usunięcie materiału. Brak wygenerowania wysokich temperatur w strefie obróbki eliminuje ryzyko powstawania naprężeń termomechanicznych oraz stopienia krawędzi wytwarzanej struktury, co jest szczególnie istotnym warunkiem przy pracy z submikronowymi kapilarami wewnątrznych włókna HCF.

Po umieszczeniu stolika roboczego z zamontowanym światłowodem w komorze próżniowej mikroskopu elektronowo-jonowego, system pompowany był do osiągnięcia próżni roboczej na poziomie $2 \cdot 10^{-3}$ Pa, co było niezbędne do zapewnienia swobodnej drogi dla strumienia jonów oraz elektronów. Proces mikroobróbki jonowej rozpoczynano od pozycjonowania, opartego na wizualnej identyfikacji geometrii wewnętrznej włókna *in situ*. Stół mikroskopowy pochylano o kąt 52° względem osi kolumny elektronowej, co odpowiadało prostopadłemu padaniu wiązki jonowej na boczną powierzchnię światłowodu. W tej konfiguracji, z zastosowaniem wiązki elektronowej możliwe było bezpośrednie obserwowanie przyciętego czoła światłowodu, a także dokładna lokalizacja kapilar. Dodatkowo, poprzez zmianę kąta pochylenia stołu mikroskopowego jeszcze o kilka stopni, możliwe było podejrzenie fragmentu struktury czołowej również podczas obrazowania jonowego. Pozwalało to na precyzyjne skorelowanie pozycji kapilar ze strefą planowanej mikroobróbki. Po precyzyjnej lokalizacji struktur wewnętrznych światłowodu stół przywracany był do optymalnej pozycji obróbkowej.

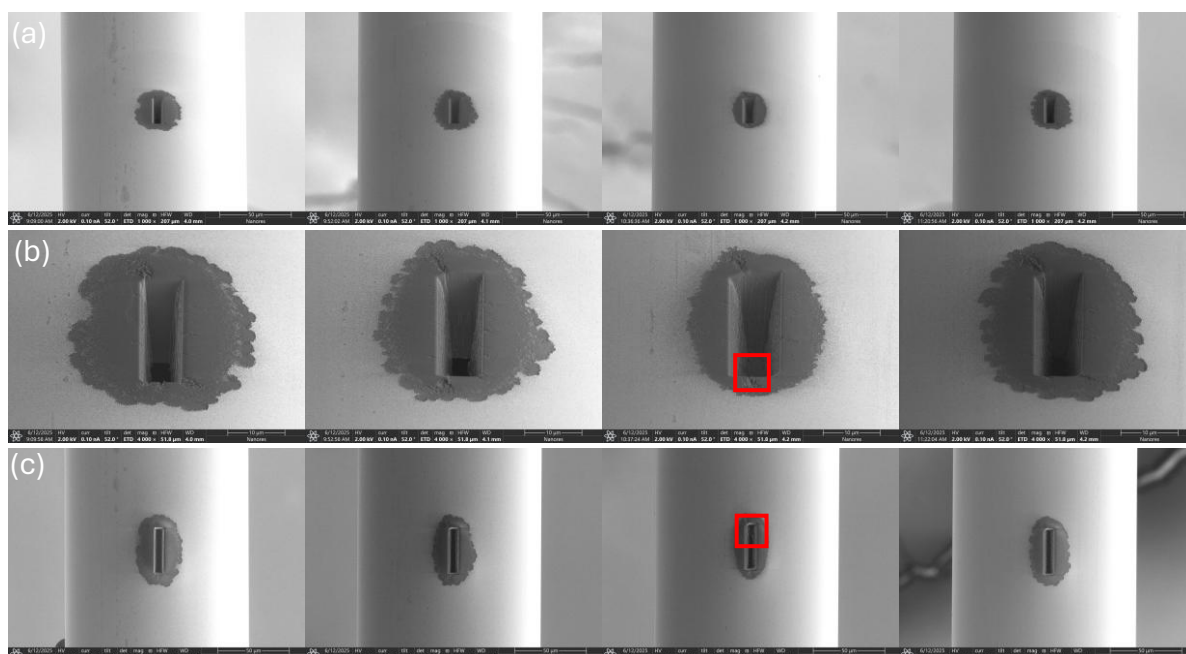
W celu pełnej optymalizacji procesu mikroobróbki jonowej oraz określenia optymalnych parametrów procesowych, konieczne było przeprowadzenie szczegółowych badań eksperymentalnych na trzech różnych wartościach natężenia prądu wiązki jonowej: 4 nA, 15 nA oraz 60 nA (Rysunek 19). Badania te wykonano w obrębie czoła światłowodu HCF. Dobór optymalnego prądu roboczego stanowił kluczowy kompromis pomiędzy wydajnością usuwania materiału, a co za tym idzie szybkością procesu, a ostateczną jakością otrzymanych struktur, gładkością ścian bocznych oraz dokładnością geometryczną mikrokanalów. Analiza struktur obrabianych najwyższym testowanym natężeniem 60 nA wykazała degradację ścian bocznych oraz występowanie zjawiska redepozycji usuwanego materiału. Przy tak wysokim natężeniu prądu zjawisko wtórnego osadzania się cząstek na krawędziach i ścianach formowanego otworu zmniejsza ich gładkość, a także zniekształca profil. Szczególnie krytycznym ograniczeniem dla tak wysokiego prądu okazała się praca przy niewielkich szerokościach ($<10 \mu\text{m}$) struktury, gdyż wysokie natężenie prądu wiąże się bezpośrednio ze znacznym wzrostem średnicy plamki wiązki. Z kolei obróbka prowadzona przy wartości natężenia prądu równemu 15 nA pozwoliła na uzyskanie zadowalającej, niskiej chropowatości ścian bocznych, jednakże w strukturze kanałów dyfuzyjnych identyfikowano obecność charakterystycznych obszarów z występującą redepozycją materiału, podobnie jak w przypadku najwyższego natężenia prądu wiązki. Mając na uwadze powyższe obserwacje, jako docelowy parametr procesowy ostatecznie wybrano natężenie wiązki równe 4 nA. Chociaż prąd ten charakteryzuje się najniższą szybkością usuwania materiału, gwarantuje on najwyższą precyzję mikroobróbki i najwyższą spośród badanych wariantów jakość ścian otworu, bez

wyraźnych defektów morfologicznych ani istotnej redepozycji widocznej w obrazach SEM. Zastosowanie wiązki o natężeniu 4 nA zapewniało najmniejszą średnicę plamki wiązki jonowej oraz ograniczało wpływ niestabilności wiązki związanych m.in. z ładowaniem się powierzchni. W kontekście aplikacyjnym, wysoka gładkość ścian struktury oraz ograniczenie defektów strukturalnych są istotne dla zachowania wysokiej integralności mechanicznej światłowodu i powtarzalnej drożności kanałów, co w pełni uzasadnia wybór tego parametru kosztem dłuższego czasu trwania procedury technologicznej.



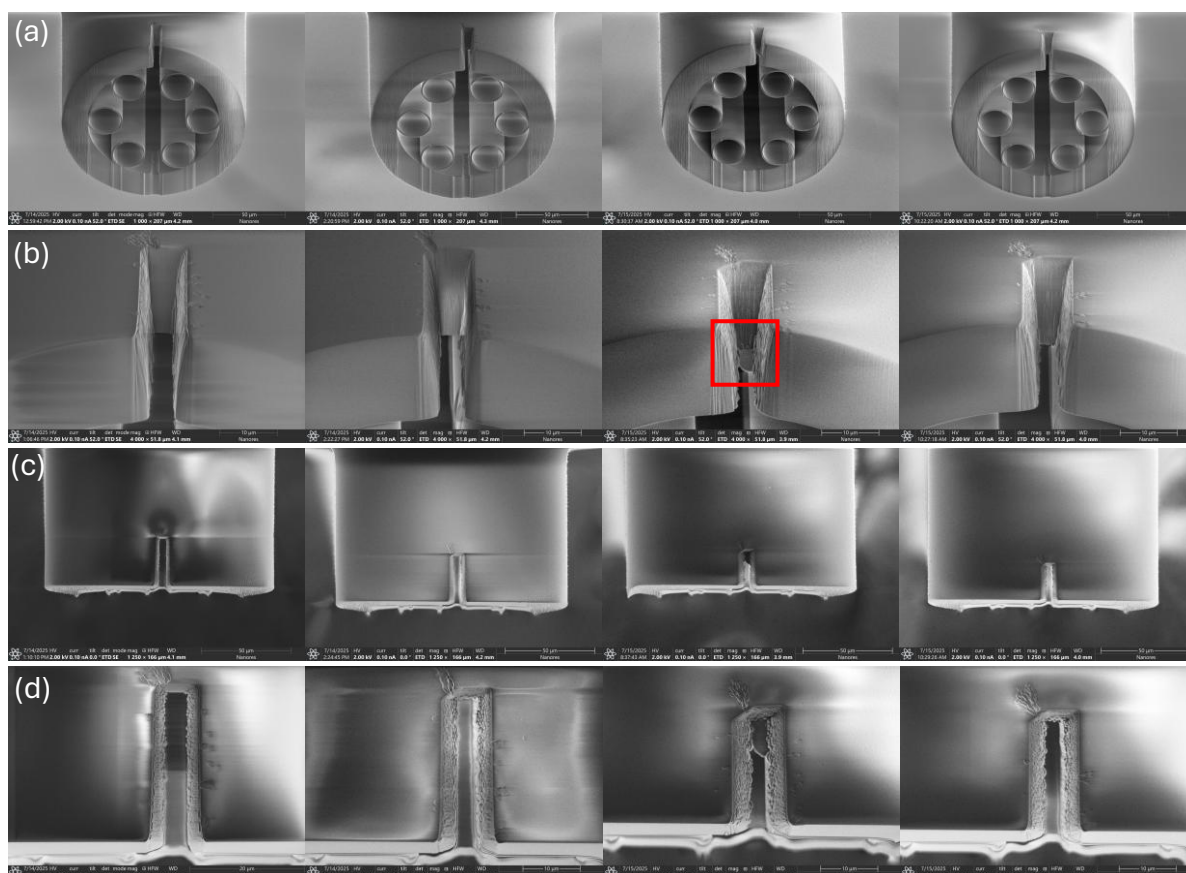
Rysunek 19. Obrazy SEM testowych mikrokanalów wykonanych na czole światłowodu z zastosowaniem różnych wartości natężenia prądu wiązki: (a) 4 nA, (b) 15 nA, (c) 60 nA. Dla każdej z wymienionych wartości przedstawiono trzy różne otwory we włóknie HCF. Źródło: materiały własne.

Niezbędnym etapem przedprodukcyjnym, decydującym o powodzeniu przyjętej strategii obróbki, była mikrostrukturalna weryfikacja jakości i głębokości perforacji prowadzona na próbkach testowych (Rysunek 20). Ze względu na fakt, iż ocena nienaruszenia wewnętrznej architektury kapilar wymagała wykonania głębokich cięć poprzecznych w płaszczyźnie prostopadłej do osi światłowodu, co było zabiegiem niszczącym, operację tę realizowano wyłącznie w fazie optymalizacji procesu. Do wykonania przekrojów poprzecznych stosowano maksymalne, unikalne dla technologii plazmowej PFIB prądy wiązki jonowej na poziomie $2,5 \mu\text{A}$. Tak wysoka gęstość strumienia ciężkich jonów ksenonu pozwalała na szybkie usunięcie sporej objętości włókien testowych oraz odsłonięcia pełnego profilu poprzecznego mikrokanалу zaledwie w czasie kilkunastu minut. Analiza obrazów SEM uzyskanych z tych przekrojów (Rysunek 21) potwierdziła, że parametry docelowej obróbki gwarantują pełną drożność kanału dyfuzyjnego bez destrukcyjnego wpływu na submikronowe elementy refleksyjne światłowodu. Po pomyślnej walidacji, docelowe światłowody były perforowane bez stosowania przekrojów poprzecznych, co pozwoliło na zachowanie ich integralności strukturalnej przy jednoczesnej pewności co do jakości uzyskanych struktur.



Rysunek 20. Obrazy SEM mikrokanalów testowych wykonanych na włóknie HCF: (a-b) na pochyłonym stole mikroskopowym, a także (c) na płasko. Źródło: materiały własne.

Podczas szczegółowej analizy obrazów SEM przekrojów poprzecznych, w jednym z badanych obszarów zidentyfikowano zanieczyszczenie usytuowane bezpośrednio wewnątrz włókna. Zjawisko to może wywierać negatywny wpływ na dynamikę oraz ostateczną precyzję procesu mikroobróbki jonowej. Zazwyczaj zanieczyszczenia, ze względu na odmienny materiał, charakteryzują się innym współczynnikiem rozpylania jonowego, więc próg usuwania materiału jest odmienny w porównaniu z materiałem bazowym. Dodatkowo, obecność cząstki o odmienniej przewodności może sprzyjać lokalnej akumulacji ładunku elektrostatycznego. Powstające w ten sposób fluktuacje pola elektrycznego mogą powodować niestabilność trajektorii wiązki jonowej czy jej niewielkie odchylenia, co degraduje gładkość formowanych ścian bocznych. Warto jednak podkreślić, że w tym konkretnym przypadku obecność zanieczyszczenia nie wywarła krytycznego wpływu na finalny rezultat mikroobróbki, co jest widoczne w obszarze zaznaczonym na czerwono (Rysunek 21b, 21c, 22d).



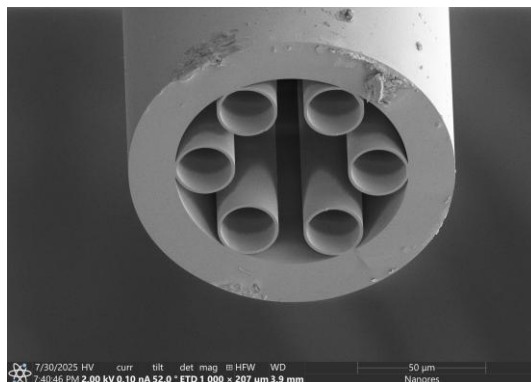
Rysunek 21. Zestaw obrazów SEM przekrojów poprzecznych wykonanych przez cztery wybrane mikrokanaly testowe dla docelowych parametrów obróbkowych. Obrazy były wykonywane zarówno na: (a-b) pochylony stole mikroskopowym, gdzie było uwidocznione czoło światłowodu, jak i (c-d) na płasko. Źródło: materiały własne.

Istotnym aspektem etapu projektowego było określenie wymaganej liczby oraz rozmieszczenia mikrokanalów. Liczbę tę zdefiniowano w taki sposób, aby sumaryczna powierzchnia przekroju poprzecznego wszystkich wytworzonych struktur była większa do powierzchni czołowej włókna. Taka konfiguracja geometryczna miała na celu realizację koncepcji sensora gazu, w którym powierzchnia czołowa zostaje całkowicie zakryta, wymuszając wnikanie analizowanego medium wyłącznie przez kanały boczne. Układ ten został szczegółowo opisany w Rozdziale 5.

Ze względu na gromadzenie się ładunku elektrostatycznego oraz cylindryczną geometrię próbki, ważnym zadaniem było zdefiniowanie obszaru obróbki o określonych wymiarach geometrycznych. Programowany wzorec perforacji został więc zaprojektowany w kształcie prostokąta o szerokości $5\ \mu\text{m}$ oraz długości $30\ \mu\text{m}$, przy czym jego szerokość celowo ograniczono do wartości mniejszej niż rzeczywiste wymiary szczeliny międzykapilarnej, tworząc w ten sposób bufor bezpieczeństwa chroniący ścianki boczne kapilar wewnętrznych. Proces docelowego frezowania jonowego przeprowadzono przy prądzie wiązki wynoszącym $4\ \text{nA}$, co stanowiło precyzyjnie dobrany kompromis między szybkością usuwania materiału a precyzją geometryczną struktury. Strategia skanowania wiązki opierała się na dynamicznym skanowaniu wielokierunkowym (ang. *dynamic all directions*). Zastosowanie tego trybu, w połączeniu z krokiem nakładania plamki (ang. *overlap*) ustalonym na poziomie 50%

gwarantowało uzyskanie jednorodnego profilu ubytku materiałowego oraz skutecznie zapobiegało powstawaniu artefaktów na dnie obrabianego mikrokanalu.

Wstępnym etapem procesu docelowej mikroobróbki była weryfikacja morfologii wyjściowej struktury HCF. Wygląd czoła włókna oraz rozmieszczenie kapilar w obrębie czoła zostało zobrazowane przed procesem (Rysunek 22). Umożliwiło to poprawne rozmieszczenie wzorca obróbkowego.

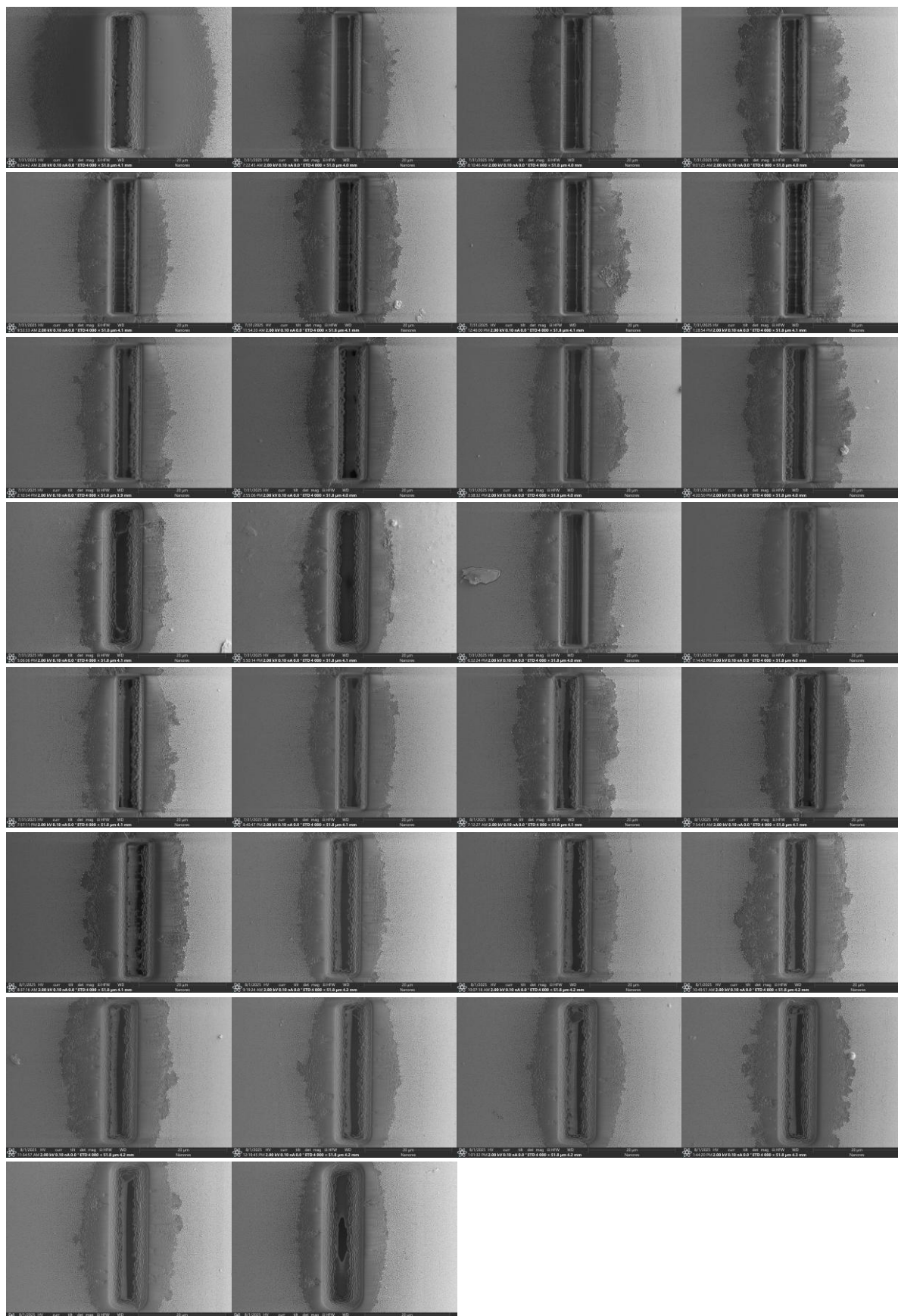


Rysunek 22. Czoło światłowodu mikrostrukturalnego z pustym rdzeniem przed finalną mikroobróbką w widoku elektronowym. Źródło: materiały własne.

W miarę postępu procesu obróbczego oraz zagłębiania się wiązki jonowej w lity płaszcz, istotnym wyzwaniem stało się monitorowanie głębokości w czasie rzeczywistym. Ze względu na brak możliwości bezpośredniego pomiaru głębokości mikrokanalu podczas trwania procesu, czas trwania ekspozycji jonowej był wcześniej zdefiniowany na podstawie testów optymalizacyjnych dla określonej geometrii i grubości płaszcza światłowodu, wynosząc 40 minut dla jednego mikrokanalu. Przebieg procesu kontrolowany był wraz z wizualną weryfikacją *in situ* postępu obróbki przy użyciu wiązki elektronowej. Ze względu na fakt, iż wiązka elektronowa ukazuje modyfikowany obszar pod pewnym kątem, metoda ta miała charakter pomocniczy i służyła do szacunkowej oceny odsłonięcia struktur wewnętrznych. Jednakże dopiero po osiągnięciu optymalnie dobranego czasu procesu, który w testach zapewniał powtarzalne, pełne otwarcie kanału dyfuzyjnego bez obserwowanego uszkodzenia kapilar, emisja wiązki jonowej była zatrzymywana. Dzięki tak rygorystycznemu procesowi kontrolnemu udawało się uzyskać drożność kanałów dyfuzyjnych, łączących bezpośrednio środowisko zewnętrzne z rdzeniem powietrznym HCF, przy jednoczesnym zachowaniu nienaruszonej geometrii ścianek kapilar refleksyjnych.

Warto podkreślić, że opracowana procedura mikroobróbki jonowej cechowała się bardzo wysoką powtarzalnością statystyczną, co ma kluczowe znaczenie w kontekście powtarzalnego wytwarzania mikrostruktur. Spośród matrycy obejmującej 30 docelowych mikrokanalów (Rysunek 23), pełną drożność i założoną głębokość obróbki uzyskano dla 29 struktur, co oznacza skuteczność procesu na poziomie 97%. Wyłącznie w jednym przypadku odnotowano lokalną anomalię procesową w postaci niepełnego otwarcia kanału. Analiza mechanizmu obróbki jonowej pozwala na wskazanie dwóch potencjalnych czynników wyjaśniających to zjawisko. Pierwsza z nich związana jest z lokalnym nagromadzeniem ładunku elektrostatycznego. Szkło kwarcowe, będące izolatorem, wykazuje silną tendencję do

akumulacji dodatnich ładunków deponowanych przez wiązkę jonów. Mimo kompensacji tego zjawiska przez naniesienie cienkiej warstwy złota, mikroskopowe niejednorodności topografii powierzchni lub lokalne wahania przewodności mogły mieć wpływ na proces obróbki. Drugim czynnikiem mogła być obecność zanieczyszczenia, które uniemożliwiło osiągnięcie nominalnej głębokości otworu przed zakończeniem założonego cyklu roboczego. Mając jednak na uwadze jednostkowy charakter opisanego zjawiska oraz idealną, powtarzalną geometrię pozostałych 29 kanałów, anomalię tę należy sklasyfikować jako marginalną wadę technologiczną, która nie wpłynęła negatywnie na możliwość dalszego wykorzystania włókna w demonstratorze sensora gazowego (Rozdział 5).

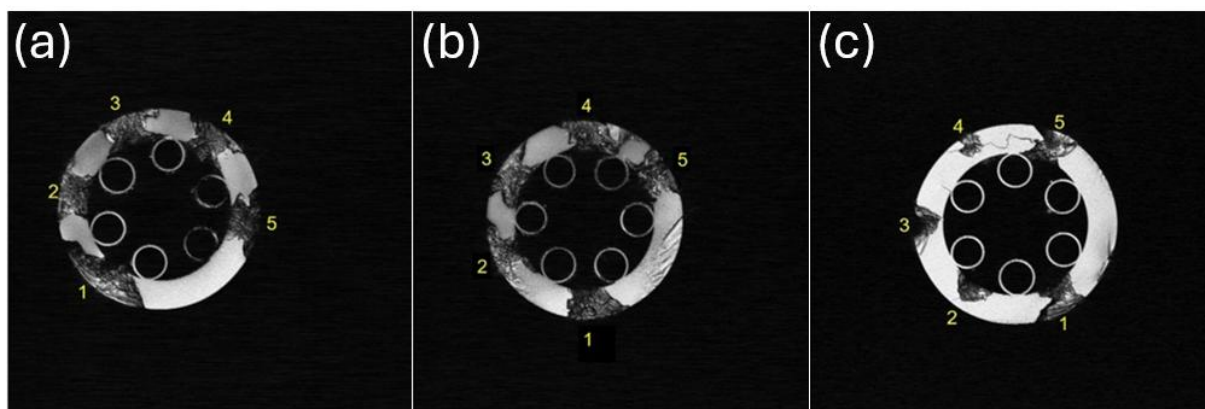


Rysunek 23. Zestaw finalnych mikrokanalów dyfuzyjnych wytworzonych z zastosowaniem zogniskowanej wiązki jonów plazmy ksenonu na docelowym czujniku światłowodowym. Źródło: materiały własne.

4.3.3. Wiercenie otworów metodą laserową

Równolegle do badań nad technologią zogniskowanej wiązki jonów, jako alternatywną metodę wytwarzania mikrokanalów dyfuzyjnych we włóknach HCF przebadano proces laserowej mikroobróbki ubytkowej. Implementacja technologii laserowej była podyktowana chęcią wypracowania metody o większej szybkości usuwania materiału, co ma istotne znaczenie biorąc pod uwagę potencjalne skalowanie procesu do warunków przemysłowych. Mając na uwadze skomplikowaną architekturę wewnętrzną tego typu światłowodów oraz konieczność zminimalizowania ryzyka ich trwałego uszkodzenia, proces optymalizacji parametrów obróbki podzielono na dwa etapy. W pierwszej fazie procesy ablacji przeprowadzono bezpośrednio na powierzchni czołowej, co pozwoliło na precyzyjną ocenę oddziaływania ultrakrótkich impulsów z amorficznym materiałem włókna oraz submikronowymi kapilarami refleksyjnymi, bez ryzyka narażenia struktury cylindrycznej na niekontrolowaną degradację. Dopiero po zdefiniowaniu optymalnych parametrów obróbki, technologię przeniesiono na docelowy obszar mający podlegać strukturyzacji.

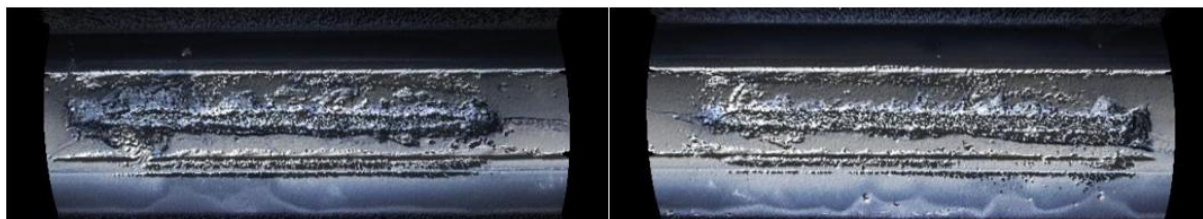
W toku prac przeprowadzono analizę wpływu długości fali promieniowania laserowego na jakość i strukturalną integralność światłowodu, porównując efekty działania femtosekundowego źródła pracującego w zakresie podczerwieni ($\lambda = 1030$ nm) oraz trzeciej harmonicznej – ultrafioletu ($\lambda = 343$ nm). Pierwsze próby z użyciem fali fundamentalnej 1030 nm wykazały ograniczoną przydatność tej długości fali do bezpiecznej strukturyzacji światłowodów mikrostrukturalnych. Wynika to z faktu, że krzemionka charakteryzuje się niską absorpcją liniową w zakresie bliskiej podczerwieni, stanowiącym jej naturalne okno przezroczystości. Zainicjowanie procesu ablacji przy fali równej 1030 nm wymaga udziału procesów nieliniowych wyższego rzędu niż w przypadku promieniowania 343 nm. W badanym zakresie parametrów obróbka promieniowaniem IR prowadziła do powstawania mikropęknięć i odprysków oraz do uszkodzeń delikatnych elementów mikrostruktury (Rysunek 24).



Rysunek 24. Struktury wykonane na czole światłowodu z zastosowaniem wiązki laserowej w reżimie IR w zakresie różnej energii wiązki: (a) 30 μ J, (b) 20 μ J, (c) 10 μ J. Źródło: materiały własne.

Uzupełnieniem badań zrealizowanych za pomocą wiązki IR na czole włókna było podjęcie prób eksperymentalnych na długości światłowodu. Po optymalizacji parametrów procesowych podjęto próby przeprowadzenia drażenia mikrokanalów bocznych, co pozwoliło na ostateczną ocenę interakcji promieniowania z zakresu podczerwieni z cylindryczną geometrią włókna. Analiza jakościowa uzyskanych struktur wykazała jednakże, że proces

drążenia z zastosowaniem pasma IR prowadzi do powstawania uszkodzeń charakterystycznych dla lokalnych naprężeń termomechanicznych. W obrębie mikrokanalów stwierdzono obecność propagujących pęknięć oraz lokalne odpryski szkła (Rysunek 25), co znacząco wpływało na wytrzymałość mechaniczną włókna.

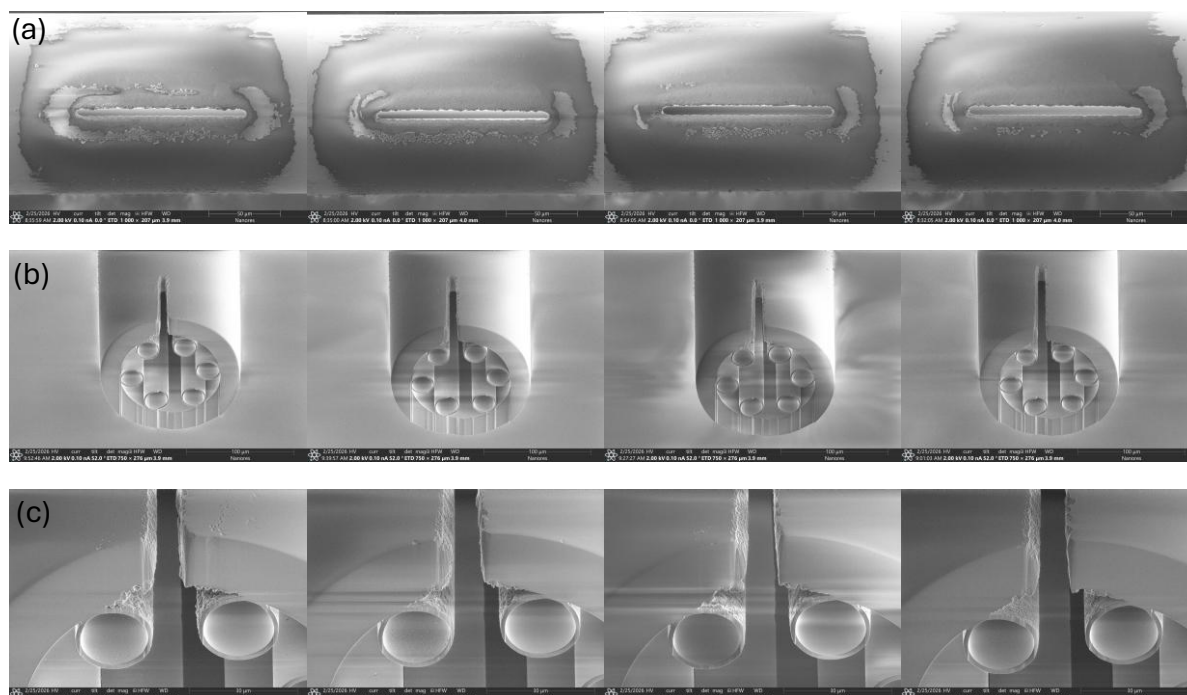


Rysunek 25. Przykładowe mikrokanaly wykonane wiązką IR na długości włókna HCF zobrazone z zastosowaniem mikroskopii konfokalnej. W pobliżu wykonanych struktur zauważalne są mikropęknięcia oraz odpryski szkła. Źródło: materiały własne.

Z tego względu do wykonania mikrokanalów na powierzchni bocznej włókna zaimplementowano laserowe źródło ultrafioletowe o długości 343 nm. Przejście do reżimu UV w skali femtosekundowej miało fundamentalne uzasadnienie fizyczne. Fotony pasma ultrafioletowego charakteryzują się bowiem trzykrotnie wyższą energią w porównaniu do fali podczerwonej. Ograniczenie rzędu nieliniowości absorpcji światła, w połączeniu z wysoką gęstością mocy impulsu femtosekundowego sprzyjało efektywniejszej inicjacji fotojonizacji przy niższej energii dostarczanej do obszaru oddziaływania. Pozwoliło to na ograniczenie akumulacji lokalnych naprężeń mechanicznych oraz zminimalizowanie powstawania defektów strukturalnych w obszarze brzegowym. W efekcie możliwe stało się precyzyjne formowanie prostokątnych kanałów o wysokiej ostrości krawędziowej, redukując ryzyko degradacji kapilar usytuowanych w bliskiej odległości od wykonywanych mikrostruktur.

Procedura formowania mikrootworów dyfuzyjnych metodą laserową UV wymagała wdrożenia restrykcyjnego protokołu metrologicznego i pozycjonowania przestrzennego próbki, realizowanego przy użyciu mikroskopii optycznej o wysokiej rozdzielczości. Przed przystąpieniem do procesu, geometryczny profil światłowodu montowanego na dedykowanym stoliku pozycjonującym był poddawany inspekcji przedprocesowej w celu określenia osiowości włókna oraz wstępnej lokalizacji przestrzennych szczelin międzykapilarnych dokładnie jak opisano w podrozdziale 4.3.2. Ze względu na cylindryczną geometrię próbek oraz transparentność materiału, na granicach faz dochodziło do silnych zjawisk refrakcji i aberracji sferycznych. Zjawiska te uniemożliwiały rzetelne, trójwymiarowe mapowanie pełnej grubości płaszcza oraz wewnętrznej architektury światłowodu za pomocą metod optycznych. Następnie uruchamiano programowy wzorzec obróbki w kształcie prostokąta o szerokości 7 μm i długości 30 μm , celowo umiejscowiony w taki sposób, aby obszar ablacji nie pokrywał się bezpośrednio ze ścianami kapilar. Proces prowadzono przy rzeczywistej mocy średniej wiązki wynoszącej 10 mW, rzeczywistej częstotliwości repetycji impulsów ustalonej na poziomie 3 kHz oraz energii pojedynczego impulsu równej 3,33 μJ . Po zakończeniu obróbki, światłowód poddawano optycznej inspekcji poprocesowej, która pozwalała na ocenę topografii uformowanych kanałów oraz weryfikację ich wymiarów zewnętrznych.

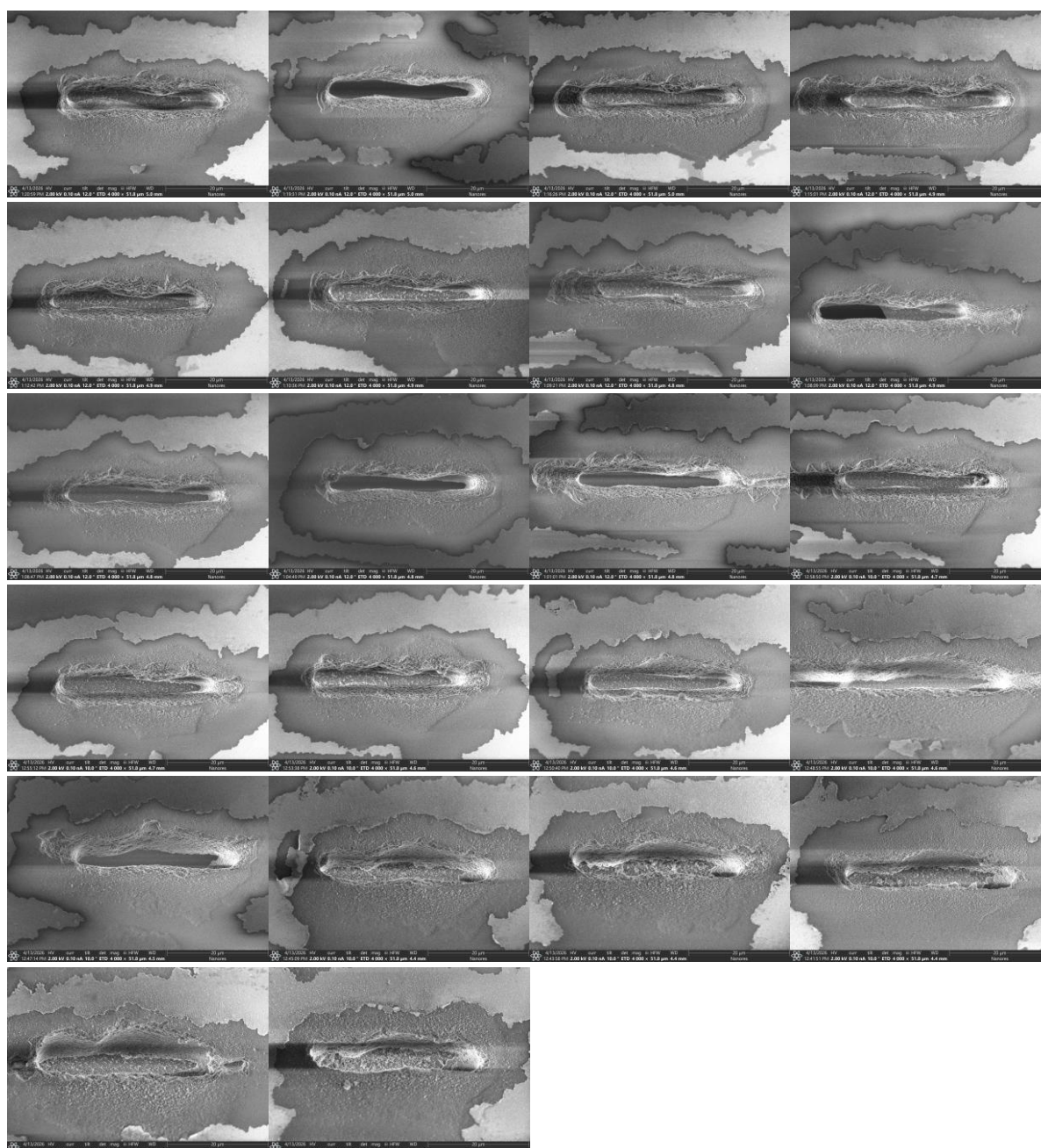
Mimo optymalizacji procesu, całkowite ograniczenie widoczności struktur wewnętrznych wymuszone wspomnianymi barierami optycznymi uniemożliwiało bezinwazyjną ocenę stanu submikronowych kapilar. Z tego powodu, w celu ostatecznej walidacji poprawności doboru parametrów wiązki femtosekundowej UV, wdrożono procedurę diagnostyczną opartą na technologii plazmowej zogniskowanej wiązki jonowej, opisanej szczegółowo w podrozdziale 4.3.2. Wybrane próbki testowe, na których wykonano perforację laserem UV, wprowadzano do komory próżniowej systemu elektronowo-jonowego. Przy użyciu wysokoprądowej wiązki jonów ksenonu wykonano głębokie, niszczące cięcia poprzeczne odsłaniające wnętrze wydrążonego mikrokanалу. Analiza uzyskanych w ten sposób wysokorozdzielczych obrazów SEM (Rysunek 26) pozwoliła na bezpośrednią weryfikację przyjętej strategii, tj. przekroje poprzeczne potwierdziły pełną drożność kanałów dyfuzyjnych oraz, co najważniejsze, nie zaobserwowano pęknięć. Po tak przeprowadzonej pomyślnej walidacji procesu na próbkach testowych, docelowe światłowodowe przeznaczone do ostatecznych struktur czujnikowych były poddawane procedurze mikroobróbki laserowej UV połączonej z nieinwazyjną inspekcją z wykorzystaniem wiązki elektronowej.



Rysunek 26. Zestaw obrazów SEM czterech wybranych (a) wykonanych za pomocą wiązki laserowej mikrokanalów oraz (b-c) przekrojów poprzecznych wykonanych przez mikrokanale testowe dla docelowych parametrów obróbkowych. Źródło: materiały własne.

W ramach wytworzenia docelowego czujnika światłowodowego z zastosowaniem takich samych parametrów lasera femtosekundowego w zakresie ultrafioletu jak powyżej uformowano 22 mikrokanale o takich samych wymiarach jak wcześniej (Rysunek 27). Szczegółowa analiza morfologiczna ujawniła, że w porównaniu do struktur wytworzonych za pomocą zogniskowanej wiązki jonowej, otwory te cechowały się zauważalnie mniejszą regularnością geometryczną. W przeciwieństwie do niemal idealnie prostopadłych i pionowych ścian uzyskiwanych za pomocą metody opisanej w podrozdziale 4.3.2., krawędzie struktur wykazywały wyraźną zbieżność, przyjmując profil o charakterze lekko stożkowym. Cecha ta,

połączona z nieuniknionym zaokrągleniem naroży oraz fluktuacjami szerokości wzdłuż osi szczeliny, wynika bezpośrednio z gaussowskiego profilu intensywności wiązki laserowej. Ponadto, istotnym wyzwaniem zidentyfikowanym podczas mikroobróbki laserowej było intensywne generowanie i osadzanie się zanieczyszczeń poobróbkowych w bezpośrednim sąsiedztwie strefy oddziaływania wiązki z materiałem. Teoretycznym rozwiązaniem problemu mogłoby być zastosowanie ciągłego przedmuchu strefy obróbki, jednakże implementacja takiego systemu w skali nano- i mikrofabrykacji napotyka poważne problemy technologiczne. Wprowadzenie dyszy o mikrometrycznej średnicy w bezpośrednie sąsiedztwo delikatnego i pozbawionego warstwy ochronnej światłowodu mikrostrukturalnego generuje wysokie ryzyko mechanicznego uszkodzenia struktury. Co więcej, przepływ gazu w tak ograniczonej przestrzeni indukuje drgania swobodnego końca włókna, co drastycznie destabilizuje pozycję ogniska wiązki laserowej względem obrabianego obszaru i uniemożliwia zachowanie powtarzalności geometrycznej. Mimo opisanych niedoskonałości związanych z czystością procesu oraz stożkowatością ścian, technologia ablacji laserowej wykazuje nieporównywalnie większą przepustowość technologiczną oraz wielokrotnie krótszy czas procesowy w porównaniu do metody jonowej. Chociaż większa chropowatość, mniejsza regularność geometrii oraz obecność zanieczyszczeń poobróbkowych stanowią ograniczenia tej metody, znacznie krótszy czas procesu czyni ją atrakcyjną w zastosowaniach, w których kluczowe znaczenie mają wydajność i możliwość skalowania technologii.



*Rysunek 27. Zestaw finalnych mikrokanalów dyfuzyjnych wykonanych z zastosowaniem lasera femtosekundowego działającego w paśmie ultrafioletu na docelowym czujniku światłowodowym.
Źródło: materiały własne.*

4.3.4. Wpływ modyfikacji na integralność mechaniczną włókna

Każda technologia ubytkowej mikroobróbki światłowodu, niezależnie od fizycznego mechanizmu usuwania materiału, prowadzi do lokalnego naruszenia ciągłości geometrycznej jego płaszczu. W przypadku kruchego materiału, jakim jest szkło krzemionkowe, wykonany mikrokanal może stanowić obszar koncentracji naprężeń i tym samym zwiększać podatność włókna na uszkodzenia podczas dalszej manipulacji lub montażu. Szczególne znaczenie ma przy tym geometria wykonanej struktury oraz morfologia jej krawędzi. Prostokątny profil kanału, stosowany w obu analizowanych technologiach, prowadzi do powstawania naroży o stosunkowo małym promieniu krzywizny, które mogą stanowić miejsca lokalnej koncentracji

naprężeń. Z tego względu jednym z kryteriów oceny opracowanych procesów była zdolność zmodyfikowanych włókien do zachowania integralności podczas kolejnych etapów przygotowania i montażu demonstratora czujnikowego. Ocena ta miała charakter użytkowy i nie stanowiła ilościowego pomiaru wytrzymałości mechanicznej światłowodów. Ze względu na ograniczoną dostępność badanych włókien mikrostrukturalnych oraz aplikacyjny charakter tego etapu prac nie wykonywano niszczących prób mechanicznych, takich jak statyczne próby rozciągania czy dwupunktowego zginania. Kryterium weryfikacyjnym było natomiast zachowanie integralności włókna podczas standardowych procedur manipulacji, transportu oraz montażu w układzie pomiarowym. Pozwalało to bezpośrednio ocenić, czy wprowadzona modyfikacja nie uniemożliwia dalszego wykorzystania włókna zgodnie z jego przeznaczeniem.

Porównanie próbek strukturyzowanych różnymi technikami wykazało, że w przypadku mikroobróbki laserowej o długości fali równej 343 nm, kluczowym aspektem okazała się precyzyjna kontrola gęstości deponowanej energii. Chociaż ultrakrótkie impulsy femtosekundowe w paśmie ultrafioletu z definicji realizują atermiczny mechanizm ablacji, odpowiednio dobrana energia pojedynczego impulsu i częstotliwość repetycji pozwoliły ograniczyć powstawanie makroskopowych pęknięć krawędziowych. Światłowodowy po perforacji laserowej UV charakteryzowały się wystarczającą odpornością na pękanie, umożliwiającą ich bezpieczne manipulacje montażowe. W przypadku mikroobróbki zogniskowaną wiązką jonów uzyskiwano natomiast bardzo gładkie ściany boczne kanałów, bez widocznych mikropęknięć oraz deformacji charakterystycznych dla procesów związanych z silnym oddziaływaniem termicznym. Ograniczało to obecność potencjalnych miejsc inicjacji pęknięć podczas późniejszego użytkowania włókna.

Kluczowe znaczenie dla zachowania integralności struktury modyfikowanych włókien HCF miał fakt utrzymania pełnej drożności i nienaruszonej geometrii wewnętrznego układu kapilar, co jednoznacznie potwierdziły wysokorozdzielcze analizy przekrojów poprzecznych SEM, przedstawione w podrozdziałach 4.3.2 oraz 4.3.3. Submikronowe ściany kapilar refleksyjnych, usytuowane w niewielkiej odległości od wyfrezowanych kanałów, nie uległy deformacji ani stopieniu. Dzięki temu, mimo lokalnego usunięcia litego płaszcza kwarcowego na głębokość kilkudziesięciu mikrometrów, zmodyfikowane włókna zachowały integralność wystarczającą do dalszego manipulowania nimi oraz montażu w układzie pomiarowym.

Podsumowując, zarówno technologia zogniskowanej wiązki jonowej, jak i mikroobróbka laserem femtosekundowym działającym w paśmie ultrafioletowym, przy optymalnie dobranych parametrach procesowych, umożliwiają formowanie kanałów dyfuzyjnych bez wywoływania krytycznej degradacji mechanicznej włókien mikrostrukturalnych. Mimo wykonania mikrokanałów zmodyfikowane włókna zachowały integralność mechaniczną wystarczającą do przeprowadzenia kolejnych etapów technologicznych i realizacji demonstratora czujnikowego. Wynik ten nie stanowi ilościowej charakterystyki wytrzymałości mechanicznej, lecz potwierdza użytkową przydatność opracowanych procedur modyfikacji.

Przeprowadzone badania wykazały tym samym, że obie analizowane technologie mogą być wykorzystane do wykonywania funkcjonalnych modyfikacji włókien światłowodowych,

jednak realizują ten cel przy odmiennym kompromisie pomiędzy precyzją, jakością morfologiczną i szybkością procesu. Technologia FIB zapewniła najwyższą kontrolę geometrii i jakości wykonywanych struktur, natomiast ablacja femtosekundowa w zakresie UV umożliwiła znaczne skrócenie czasu obróbki przy zachowaniu integralności mikrostruktury wystarczającej do dalszego zastosowania włókna. Wyniki te stanowią podstawę do wykorzystania wykonanych mikrokanałów w konfiguracjach czujnikowych przedstawionych w Rozdziale 5.

Rozdział 5. Aplikacyjne aspekty zmodyfikowanych włókien do detekcji gazów

Opracowanie powtarzalnych technik mikroobróbki laserowej oraz jonowej światłowodów z powietrznym rdzeniem stanowi fundament technologiczny dla implementacji zaawansowanych systemów czujnikowych nowej generacji. W niniejszym rozdziale zaprezentowano przykład zastosowania zmodyfikowanych struktur światłowodowych w obszarze optycznej detekcji gazów. Realizowana przy użyciu włókien ARHCF detekcja oparta jest na bezpośrednim wykorzystaniu zjawiska absorpcji promieniowania laserowego przez cząsteczki gazu, które współdzielą przestrzeń propagacji fali świetlnej wewnątrz mikrostrukturalnego, powietrznego rdzenia światłowodu. W rozdziale zaprezentowano jak otwory boczne wytwarzane we włóknach optycznych pozwalają na budowę niezwykle kompaktowej odbiciowej sondy pomiarowej, a także opisano potencjalne kierunki dalszych prac rozwojowych w tym obszarze.

5.1. Koncepcja refleksyjnej sondy pomiarowej

Jak wspomniano w Rozdziale 1, światłowody optyczne są powszechnie stosowane w rozmaitych układach czujnikowych. Standardowe jednomodowe włókno optyczne (analogicznie do rozwiązań telekomunikacyjnych) może być wykorzystane do detekcji naprężeń czy temperatury, na przykład przy użyciu techniki OTDR (ang. *optical time-domain reflectometry*), nawet bez wprowadzania jakichkolwiek modyfikacji [152-154]. Możliwości światłowodów w roli czujników znacząco jednak rosną po zastosowaniu odpowiednich przekształceń strukturalnych. Przykładem jest wytworzenie we włóknie siatki Bragga – struktury o periodycznej zmianie współczynnika załamania, pełniącej funkcję odbiciowego filtra spektralnego, którego parametry silnie zależą od temperatury czy naprężenia układu [155]. Siatki takie powstają z wykorzystaniem promieniowania laserowego o precyzyjnie dobranych parametrach, np. w zakresie ultrafioletu lub poprzez ekspozycję na impulsy femto- bądź pikosekundowe w paśmie podczerwieni.

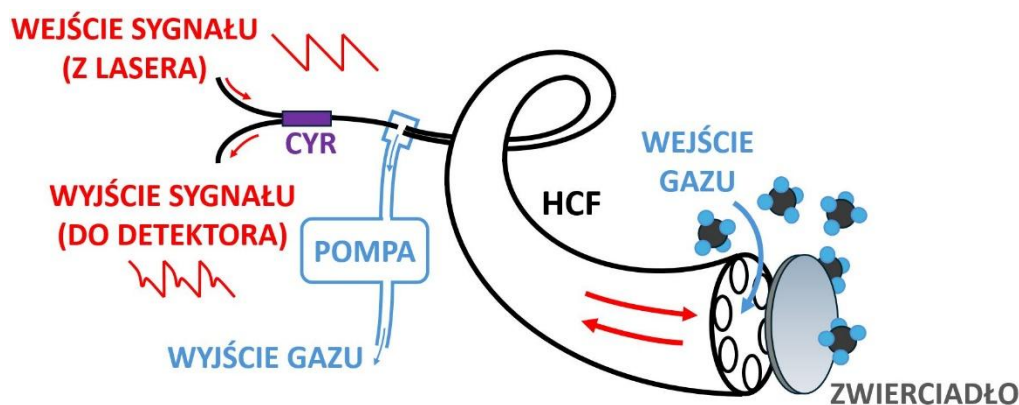
Włókna z pustym rdzeniem stanowią wyjątkową grupę światłowodów. Wyróżnia je mechanizm propagacji światła niewymagający, by współczynnik załamania w rdzeniu był wyższy niż w płaszczu. Z punktu widzenia budowy czujników najistotniejszy jest fakt, że wypełniając pusty rdzeń substancją chemiczną, uzyskuje się zminiaturyzowaną komórkę pomiarową, w której praktycznie cała wiązka promieniowania oddziałuje z analitem. Rozwiązanie to jest niezwykle atrakcyjne w detekcji gazów, których współczynnik załamania światła oscyluje zwykle wokół jedności, w konsekwencji wypełnienie wnętrza takimi próbkami nie zaburza w sposób istotny właściwości transmisyjnych światłowodu.

Spośród różnych typów HCF światłowody antyrezonansowe (ARHCF) [46] zyskały w ostatnich latach szczególną popularność w optycznej detekcji gazów, zyskując znaczącą przewagę nad modelami wykorzystującymi efekt przerwy wzbronionej (ang. *photonic band-gap*, PBG) oraz nad włóknami z wewnętrzną powłoką odbijającą. Antyrezonansowe struktury posiadają stosunkowo duży rdzeń, co znacznie skraca czas jego wypełniania gazem. Dodatkowo, przy prawidłowym sprzęgnięciu światła propagacja wewnątrz światłowodu ARHCF zachodzi prawie wyłącznie w modzie podstawowym. Pozwala to na unikanie zjawiska

powstawania prążków interferencyjnych, będących jednym z głównych problemów w układach wykorzystujących spektroskopię laserową. Ponadto, niewielka interakcja światła ze szklaną strukturą umożliwia propagację promieniowania w średniej podczerwieni, nawet w układach wykonanych z krzemionki [7].

Dotychczasowe doniesienia literaturowe na temat użycia włókien HCF do detekcji gazów skupiały się przeważnie na scenariuszach czysto laboratoryjnych, w których gaz był zwykle wprowadzany ze standardowych butli przy użyciu nadciśnienia podawanego z jednej strony światłowodu, np. [53, 156-159]. Niestety takie podejście nie uwzględnia jednej z największych zalet włókien z pustym rdzeniem – ich niezwykle małej objętości pomiarowej. Istotnym ograniczeniem układów bazujących na tego typu włóknach jest kwestia samego doprowadzenia badanej próbki do światłowodu. Przykładowo, teflonowa rurka doprowadzająca o średnicy wewnętrznej 4 mm i długości zaledwie 1 metra posiada pojemność około 12,6 ml. Przy typowym przepływie gazu przez rdzeń światłowodu ARHCF na poziomie kilkunastu mikrolitrów na minutę proces napełniania układu do stanu nasycenia może trwać kilkanaście godzin. Choć w praktyce bywa on krótszy ze względu na drobne nieszczelności przyspieszające usuwanie powietrza z rurek doprowadzających, wciąż może on wynosić nawet kilkadziesiąt minut [50].

Propozycją na ominięcie problemu „martwej objętości” (ang. *dead volume*) rurek doprowadzających jest konstrukcja oparta na sondzie odbiciowej, której koncepcja została już wstępnie zaprezentowana w pracach [160] (na przykładzie światłowodu PBG) oraz [161] (w zastosowaniu do włókna antyrezonansowego). Schematyczną architekturę takiej sondy przedstawiono na Rysunku 28. W takiej konfiguracji światło wnika do włókna i je opuszcza z tej samej strony, co uzyskuje się poprzez umieszczenie zwierciadła na przeciwległym końcu światłowodu, zachowując jednocześnie otwartą drogę dla swobodnego przepływu gazu. Przepływ jest zapewniony przez pompę próżniową umieszczoną na wejściu włókna – obniżenie ciśnienia z jednej strony wymusza zasysanie badanej próbki z drugiej strony włókna z pustym rdzeniem.



Rysunek 28. Schematycznie przedstawiona architektura sondy odbiciowej wykorzystującej włókno z pustym rdzeniem (CYR – cyrkulator optyczny). Źródło: [162].

Konfiguracja odbiciowa niesie ze sobą zarówno korzyści o charakterze praktycznym, jak i fundamentalnym. Aspekt praktyczny wiąże się z podwojeniem efektywnej drogi optycznej układu bez wydłużania samego odcinka światłowodu. Atut fundamentalny jest jednak znacznie

ważniejszy: jeżeli dostęp do próbki następuje wyłącznie z jednego końca włókna, światłowód HCF przestaje być zaledwie pasywną alternatywą dla komórki gazowej, a przekształca się w funkcjonalną sondę endoskopową, wolną od zewnętrznych wężyków przesyłowych. Taka forma ma kluczowe znaczenie w aplikacjach analitycznych wykorzystujących objętości próbek mierzone w mikrolitrach. Sonda endoskopowa może być wykorzystywana do diagnozowania np. zamkniętych instalacji z trudnym dostępem bądź analizy w niewielkich próbkach biologicznych, czyli wszędzie tam, gdzie tradycyjne konfiguracje transmisyjne są zbyt duże lub gdzie dostępna objętość próbki jest bardzo mała. Głównym wyzwaniem technologicznym przy opracowaniu takiej sondy jest jednak umieszczenie na jej końcu mikrolustra, które z jednej strony zrealizuje odbicie światła, z drugiej zaś nie zablokuje dostępu gazu do rdzenia.

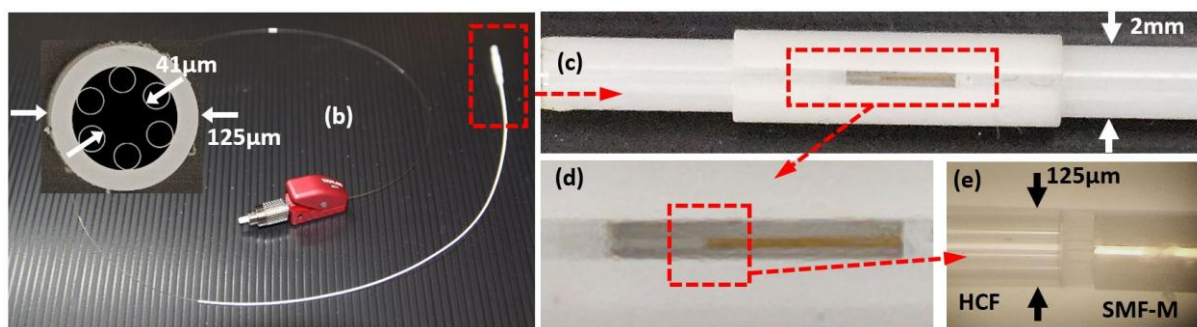
Jak wspomniano, w literaturze istnieją przykłady prób budowy podobnych układów. W pracy [160] zademonstrowano sondę bazującą na światłowodzie z foniczną przerwą wzbronioną, gdzie funkcję zwierciadła pełnił ucięty fragment standardowego światłowodu, pokryty warstwą chromu i srebra, który następnie dospawano do włókna mikrostrukturalnego. Zastosowanie takiego zwierciadła blokuje dostęp gazu do wnętrza światłowodu HCF, co wymusiło wytworzenie mikrootworu bocznego za pomocą wiązki jonów. Wykonanie takiego otworu o wymiarach $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ trwało 30 minut. Omawiane eksperymenty, mimo innowacyjnej formy, nie pozwalały na zebranie wartościowych wyników spektroskopowych ze względu na bardzo silne prążki interferencyjne powstające z niepożądanych odbić na połączeniu światłowodu HCF oraz światłowodu tworzącego mikrolustro. Prążki mogły też powstawać ze względu na wielomodowy charakter światłowodu PBG. System miał też ograniczone zastosowanie, działając wyłącznie w bliskiej podczerwieni.

Inny układ odbiciowy, oparty na światłowodach typu Kagome, przeanalizowano w pracy [163]. W tym przypadku mikrolustro przygotowano ze standardowego światłowodu przewężonego do średnicy około $20\ \mu\text{m}$, odpowiadającej średnicy wewnętrznej włókna z pustym rdzeniem. Przewężony odcinek, pełniący funkcję „korka”, pokryto dodatkową powłoką srebra w celu uzyskania wysokiego współczynnika odbicia. Autorzy w swojej pracy skupili się jednak na badaniach z wykorzystaniem spektroskopii absorpcji nasyconej (ang. *Saturated Absorption Spectroscopy*), a nie na detekcji gazów. W publikacji nie ma informacji o czasie napełniania układu gazem, a zaprezentowane sygnały sugerują, że układ posiadał stosunkowo silne prążki interferencyjne.

W przypadku światłowodów antyrezonansowych, pierwsza analiza konfiguracji odbiciowej została zaprezentowana w [161]. W przedstawionej konfiguracji układ był wciąż daleki od praktycznej sondy pomiarowej, gdyż zwierciadło nie było na stałe zintegrowane ze światłowodem z pustym rdzeniem. Układ był więc całkowicie stacjonarny, pozwalał jednak na określenie, gdzie występują główne ograniczenia konfiguracji odbiciowej. Autorzy zidentyfikowali problem niepożądanych odbić na styku poszczególnych komponentów światłowodowych jako główną przeszkodę w poprawnej pracy czujników odbiciowych. Zaproponowali i eksperymentalnie dowiedli, że wpływ wielokrotnych odbić można jednak zminimalizować, np. przy pomocy detekcji heterodynowej. W konkluzjach tej pracy autorzy zadeklarowali podjęcie prac nad stworzeniem zwierciadła zintegrowanego na stałe z włóknem HCF, co też stało się podstawowym obiektem niniejszych badań doktorskich.

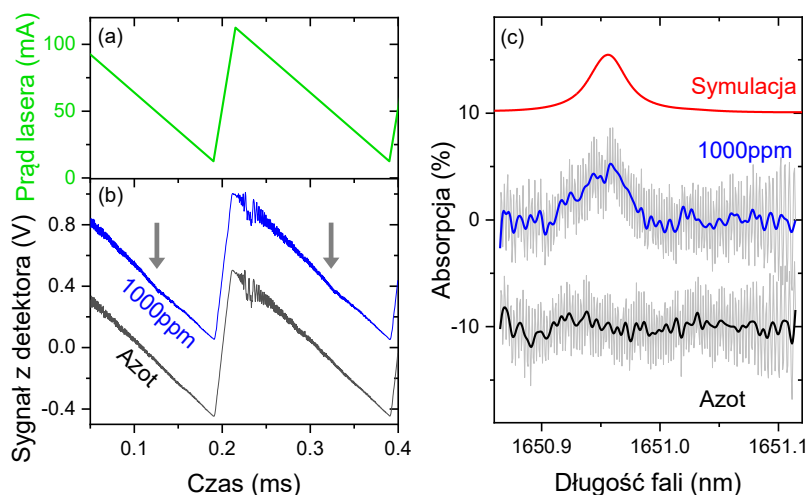
5.2. Sonda pomiarowa – wersja „mini”

Pierwszym krokiem w kierunku kompaktowej sondy ze zintegrowanym zwierciadłem była konstrukcja, w której lustrem był krótki odcinek standardowego światłowodu jednomodowego (SMF-28) z czołem pokrytym warstwą złota. Podstawą sondy był 60-centymetrowy odcinek światłowodu antyrezonansowego o średnicy rdzenia wynoszącej około $53\text{ }\mu\text{m}$ i średnicy zewnętrznej $125\text{ }\mu\text{m}$. Koniec włókna HCF umieszczono w standardowej ferruli światłowodowej. W takiej samej ferruli umieszczono światłowód stanowiący zwierciadło. Następnie obie ferrule połączono ze sobą za pomocą standardowego adaptera (ang. *mating sleeve*), zachowując niewielki odstęp pomiędzy dwoma światłowodami. W ten sposób stworzono niezwykle kompaktową konstrukcję umożliwiającą swobodny przepływ gazu do wnętrza sondy przy jednoczesnym odbijaniu wiązki światła. Zdjęcia tego układu zaprezentowano na Rysunku 29.



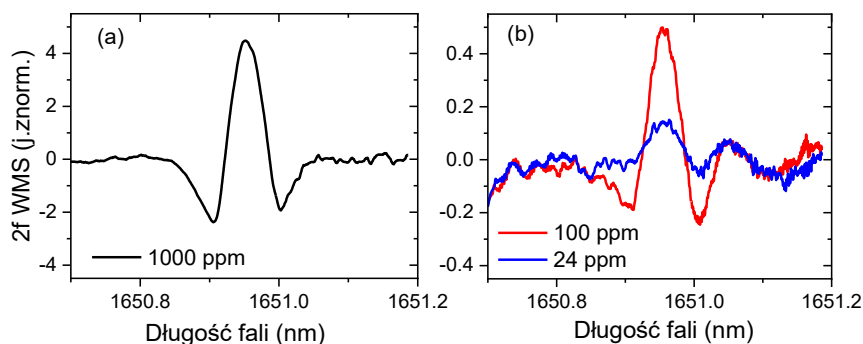
Rysunek 29. Zdjęcia sondy odbiciowej: (a) obraz SEM wykorzystanego światłowodu; (b) zdjęcie kompletnej sondy; (c) dwie ferrule połączone adapterem z widocznymi światłowodami (HCF oraz zwierciadło wykonane z włókna SMF-28 pokrytego złotem); (d) zbliżenie na dwa światłowody; (e) obraz z mikroskopu optycznego z widocznymi światłowodami (SMF-M to zwierciadło wykonane z włókna SMF-28 pokrytego złotem) oraz przerwą między nimi, którą próbka gazu może dostać się do wnętrza światłowodu z pustym rdzeniem. Źródło: [162]

W pierwszej kolejności zbadano pracę sondy w zakresie bliskiej podczerwieni, wykorzystując laser półprzewodnikowy 1651 nm do pomiaru linii absorpcyjnej metanu. Do wprowadzenia światła ze źródła laserowego w stronę światłowodu z pustym rdzeniem użyto światłowodu jednomodowego z termicznie poszerzonym rdzeniem (P5-1550TEC-2 firmy Thorlabs). Na Rysunku 31 zaprezentowano sygnały uzyskane w czasie przestrajania długości fali lasera, (przestrajanie uzyskano poprzez piłokształtną modulację prądu lasera, co pokazuje Rysunek 30a, dla dwóch próbek – metanu (1000 ppm) oraz azotu. Zaprezentowano także sygnały uzyskane po usunięciu tła (Rysunek 30c), na których, dla próbki 1000 ppm, widoczna jest linia absorpcyjna metanu w pobliżu 1651 nm. Uzyskana linia dobrze odpowiada linii obliczonej w oparciu o dane spektroskopowe z bazy HITRAN. Niestety, pomimo iż końcowa powierzchnia światłowodu doprowadzającego była pokryta powłoką antyrefleksyjną, niepożądane odbicia, choć niewielkie, wciąż generowały prążki interferencyjne widoczne na Rysunku 30b. Ich obecność ograniczała limit detekcji układu do poziomu kilkuset ppm (cząsteczek na milion), który oszacowano na podstawie szumu sygnału z dala od linii absorpcyjnej.



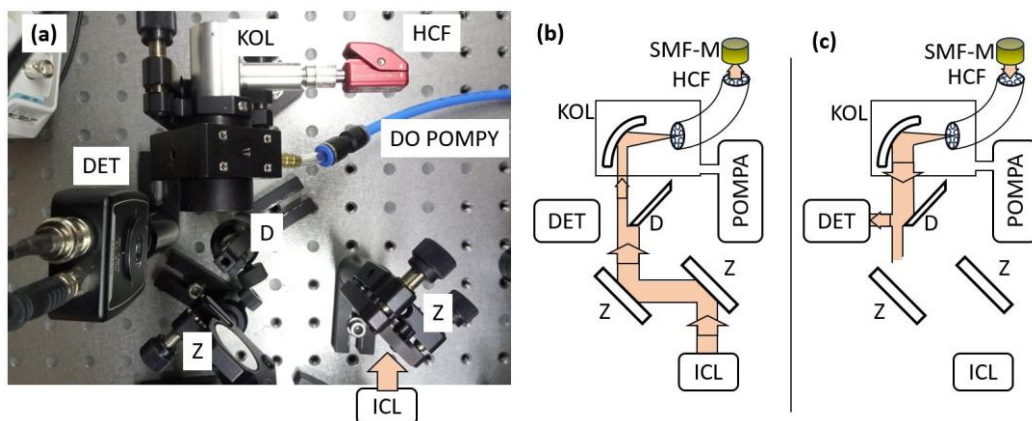
Rysunek 30. (a) prąd lasera modulowany sygnałem piłokształtnym w celu uzyskania quasi-liniowego przestrajania długości fali; (b) sygnały na wyjściu detektora dla dwóch próbek. Sygnały przesunięto w pionie dla czytelności wykresu. Strzałki wskazują pozycję linii absorpcyjnej metanu; (c) widma absorpcyjne uzyskane po usunięciu tła z sygnałów z detektora (kolor szary – sygnał bez uśrednienia). Sygnały przesunięto w pionie dla czytelności wykresu. Zaprezentowano także widmo symulowane na podstawie danych z bazy HITRAN dla 1000 ppm. Źródło: [162].

Pewnym rozwiązaniem problemu występowania prążków było zastosowanie techniki WMS (ang. *wavelength modulation spectroscopy*) [164-165]. W tej technice, długość fali lasera jest modulowana sinusoidalnie (z częstotliwością f_m zwykle kilku lub kilkunastu kHz), a sygnał z detektora jest analizowany w dziedzinie częstotliwości: zazwyczaj interesujący jest poziom sygnału na częstotliwości $2 \times f_m$ (tzw. sygnał 2f). W przypadku braku linii absorpcyjnej sygnał w częstotliwości $2 \times f_m$ praktycznie nie występuje. Sygnał 2f pojawia się jednak, gdy linia absorpcyjna występuje, a w pewnych warunkach, tj. dla głębokości linii absorpcyjnej do około 10%, amplituda sygnału 2f jest proporcjonalna do poszukiwanego stężenia mierzonej molekuly. Podobnie jak linie absorpcyjne, prążki interferencyjne także uwidaczniają się w sygnale 2f. Jednakże występuje duża różnica pomiędzy linią absorpcyjną a prążkami. Chociaż w obu przypadkach powstający sygnał 2f zależy od zastosowanej amplitudy modulacji, w przypadku prążków, które są sygnałem periodycznym, odpowiedni dobór głębokości modulacji może znacząco zminimalizować poziom sygnału 2f. Minimalizacja ta polega na „przesunięciu” sygnału do wyższych harmonicznych, na częstotliwościach $4 \times f_m$, $6 \times f_m$ itd., które są skutecznie ignorowane w procesie analizy sygnału za pomocą wzmacniacza fazoczułego. Na Rysunku 31 zaprezentowano sygnały 2f WMS zarejestrowane w układzie sondy odbiciowej. Prążki wyraźnie widoczne w bezpośredniej detekcji, w sygnale WMS są znacznie osłabione, a limit detekcji zmniejszył się do poziomu około 10 ppm.

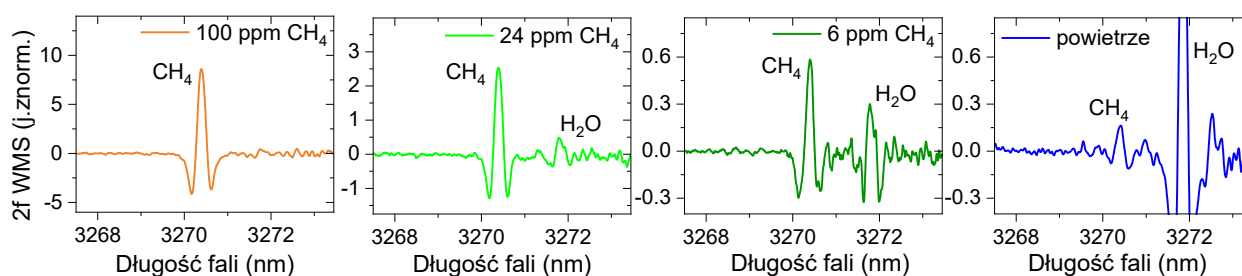


Rysunek 31. Sygnały 2f WMS zarejestrowane dla sondy wypełnionej próbkami o różnym stężeniu metanu: (a) 1000 ppm; (b) 100 ppm i 24 ppm (amplituda sygnału 2f WMS odpowiada stężeniu badanej molekuly). Źródło: [162].

Należy jednak podkreślić, że zastosowanie techniki WMS z odpowiednią głębokością modulacji jedynie maskuje problem prążków. Realnym rozwiązaniem okazało się skonstruowanie układu w zakresie średniej podczerwieni. Z uwagi na ograniczoną dostępność elementów światłowodowych w średniej podczerwieni, światło z lasera kaskadowego ICL firmy Nanoplus, emitującego na długości fali równej $3,27\ \mu\text{m}$ było kierowane do sondy za pomocą optyki objętościowej. Ta konfiguracja całkowicie wyeliminowała fizyczne złącze pomiędzy standardowym światłowodem a światłowodem z pustym rdzeniem, eliminując także pasożytnicze odbicia oraz wynikające z nich prążki interferencyjne. Przejście do średniej podczerwieni to także pomiar znacznie silniejszych, fundamentalnych linii absorpcyjnych, co dodatkowo zwiększa czułość detekcji. Na Rysunku 32 zaprezentowano zdjęcia oraz przebieg światła w układzie, a na Rysunku 33 – zarejestrowane widma 2f WMS.



Rysunek 32. (a) Zdjęcie układu wprowadzającego i wyprowadzającego światło z sondy odbiciowej (KOL – kolimator, D – lustro typu D-shaped, Z – zwierciadło, DET – detektor); (b) oraz z sondy do detektora (c). W układzie tym lustro typu D-shaped pełni rolę cyrkulatora. Źródło: [162].

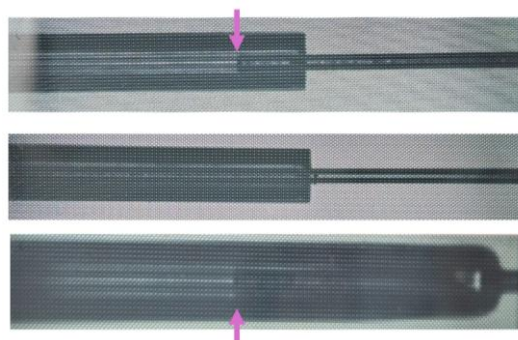


Rysunek 33. Sygnały 2f WMS zarejestrowane w układzie sondy pomiarowej pracującej w średniej podczerwieni, dla próbek o różnym stężeniu metanu: 100 ppm, 24 ppm, 6 ppm oraz dla powietrza zawierającego około 2 ppm metanu [162].

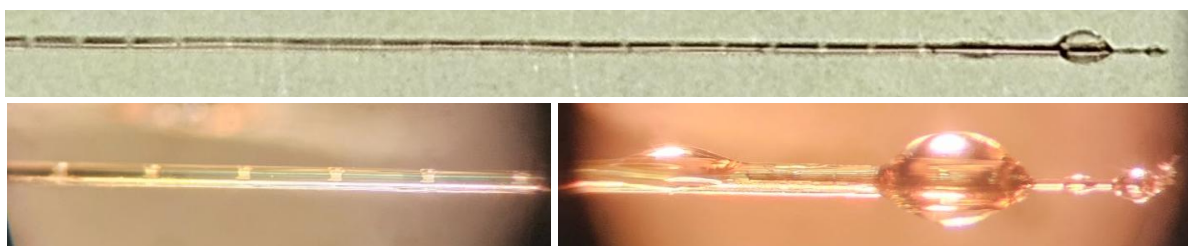
Analiza układu wykazała limit detekcji na poziomie zaledwie 90 ppb (cząsteczek na miliard) przy czasie uśredniania sygnału wynoszącego 1 sekundę. Co niezwykle istotne w kontekście praktycznym, wyeliminowanie zewnętrznych rurek doprowadzających gaz pozwoliło sondzie reagować na zmianę stężenia próbki niemal natychmiastowo, a czas odpowiedzi układu zredukowano do zaledwie 2,5 – 3 sekund. Wyniki te zostały szczegółowo przedstawione w pracy [162], która ukazała się w czasopiśmie *Applied Optics* i została wyróżniona odznaczeniem *Editors' Pick*.

5.3. Sonda pomiarowa – wersja „mikro”

Sonda stworzona w pierwszej fazie badań działała znakomicie, jednak jej rozmiar, tj. długość około 3 cm oraz średnica około 3 mm, wciąż pozostawiał pole do poprawy. Dalsze zmniejszenie rozmiaru wymaga jednak zmiany konstrukcji sondy, w szczególności sposobu mocowania lustra na zakończeniu światłowodu z pustym rdzeniem. W prowadzonych badaniach zdecydowano się zastosować rozwiązanie prezentowane we wspomnianej już pracy [163]. Zwierciadło zostało wykonane ze standardowego światłowodu solid-core, przewężonego do średnicy odpowiadającej średnicy wewnętrznej światłowodu z pustym rdzeniem. Dodatkowo, w celu zwiększenia odbiciowości, przewężony światłowód został pokryty cienką, 60 nm warstwą złota. Tak wytworzone zwierciadło mogło być wsunięte do światłowodu z pustym rdzeniem. W przeprowadzonych badaniach z sukcesem przetestowano dwa sposoby mocowania zwierciadła. Pierwszy polegał na zespawaniu zwierciadła umieszczonego wewnątrz światłowodu z pustym rdzeniem za pomocą standardowej spawarki światłowodowej (Rysunek 34). W drugim sposobie zwierciadło było umiejscowione za pomocą kleju epoksydowego (Rysunek 35).



Rysunek 34. Zdjęcie przedstawiające włókno z pustym rdzeniem (po lewej) wraz ze zwierciadłem wykonanym z przewężonego światłowodu (po prawej). Na górze: zwierciadło lekko wsunięte do pustego rdzenia ze strzałką wskazującą pozycję zwierciadła. W środku: zwierciadło całkowicie wsunięte, na chwilę przed spawaniem. Na dole: zespawane światłowody ze strzałką wskazującą pozycję zwierciadła. Źródło: materiały własne.



Rysunek 35. Zdjęcia połączenia światłowodu HCF ze zwierciadłem umieszczonym oraz sklejnym w pustym rdzeniu. Na górze: zwierciadło znajduje się po prawej stronie; na całej długości światłowodu HCF widoczne są otwory wykonane za pomocą impulsów laserowych; kropla widoczna na połączeniu HCF ze zwierciadłem to pozostałość kleju. Na dole: elementy sondy w powiększeniu. Źródło: materiały własne.

Ze względu na metodę mocowania, wprowadzenie elementu refleksyjnego na końcu sondy czujnikowej trwale odcina swobodny dopływ gazu do czoła światłowodu. Aby wyeliminować tę przeszkodę i umożliwić analizowanemu medium wniknięcie do wnętrza pustego rdzenia, niezbędne było wprowadzenie modyfikacji strukturalnych w postaci bocznych otworów dostępowych zlokalizowanych w pobliżu komórki pomiarowej. Tworzenie takich zaawansowanych struktur w delikatnych włóknach z pustym rdzeniem stawia jednak wysokie wymagania przed technologiami obróbczymi, które to muszą zapewnić mikrometryczną precyzję bez ryzyka zniszczenia delikatnych kapilar otaczających rdzeń włókna.

Narzędziem najczęściej stosowanym do implementacji bocznych kanałów dyfuzyjnych jest ablacja laserem femtosekundowym. Należy przy tym podkreślić, że w większości prac wytworzenie kanałów bocznych miało na celu przyspieszenie dyfuzyjnej wymiany gazowej [166]. W prowadzonych w ramach doktoratu badaniach cel jest inny: kanały boczne całkowicie zastępują otwór wlotowy na czole światłowodu, który jest „zablokowany” zwierciadłem. Przykłady wytwarzania mikrootworów są zaprezentowane w licznych pracach [167-171]. Co istotne, wprowadzenie tego typu modyfikacji bocznych nie musi wiązać się z pogorszeniem właściwości transmisyjnych włókna, a precyzyjnie wykonane mikrootwory o wymiarach $250\ \mu\text{m} \times 30\ \mu\text{m}$ mogą generować straty optyczne poniżej 0,01 dB dla pojedynczego kanału [168].

Pomimo dużej elastyczności projektowej oraz stosunkowo dużej szybkości obróbki, fizyczny mechanizm ablacji femtosekundowej niesie ze sobą istotne wady, ujawniające się szczególnie podczas obróbki struktury w skali pojedynczych mikrometrów. Chociaż ultrakrótkie impulsy laserowe z założenia opierają się na mechanizmie całkowitego usuwania materiału z minimalizacją efektów termicznych, w literaturze niejednokrotnie raportowane są także przykłady, w których wytworzone struktury posiadają uszkodzenia, a nieodpowiedni dobór parametrów procesowych może skutkować osadzaniem się resztek materiału wewnątrz struktury włókna [168-169]. Należy przy tym podkreślić, że to właśnie takie nieregularności, uszkodzenia, w tym uszkodzenia wewnętrznych kapilar, lub drobiny materiału pozostałego wewnątrz włókna mogą prowadzić do strat optycznych [169]. Optymalizacja parametrów obróbki jest więc w tym przypadku kluczowa.

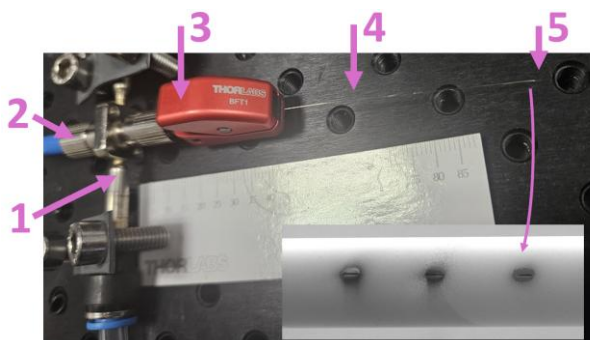
Alternatywnym rozwiązaniem o odmiennym mechanizmie fizycznym jest mikroobróbka za pomocą zogniskowanej wiązki jonowej. Pozwala ona na uzyskanie nanometrowej precyzji oraz doskonałej kontroli nad geometrią wytworzonych struktur bez generowania uszkodzeń elementu. Chociaż metoda ta cechuje się wyższymi kosztami zakupu aparatury oraz znacznymi kosztami operacyjnymi, jej unikatowa zdolność do tworzenia mikro- czy nawet nanostruktur bez wprowadzania niepożądanych uszkodzeń stanowi istotny krok naprzód w technologii obróbki światłowodów z pustym rdzeniem. Nielicznym przykładem wytwarzania modyfikacji we włóknach antyrezonansowych za pomocą technologii FIB jest praca [113]. Trzeba jednak zauważyć, że w pracy tej zaprezentowano jedynie jeden przykładowy otwór, nie przedstawiono też informacji o powtarzalności procesu czy doborze parametrów. Autorzy skupili się jedynie na otworach w bezpośrednim sąsiedztwie czoła światłowodu, co ułatwia odpowiednie ustawienie wiązki jonów w celu uniknięcia uszkodzeń wewnętrznych kapilar włókna.

W ramach przeprowadzonych badań przetestowano dwie sondy pomiarowe – w pierwszej otwory boczne wykonano za pomocą zogniskowanej wiązki jonów, w drugiej wykorzystano w tym celu impulsy laserowe. Proces wykonywania mikrootworów został szczegółowo omówiony we wcześniejszych rozdziałach. Dla sondy z otworami wykonanymi za pomocą wiązki jonów wytworzono łącznie 30 otworów, przy czym zaprojektowany rozmiar pojedynczego otworu wynosił $5\ \mu\text{m} \times 30\ \mu\text{m}$. Daje to łączną powierzchnię wejściową równą $4500\ \mu\text{m}^2$, czyli ponad dwukrotnie większą niż pole przekroju poprzecznego pustego rdzenia światłowodu, co z nadmiarem zapewnia wydajny transport gazu do jego wnętrza. Odstęp pomiędzy sąsiednimi otworami wynosił $100\ \mu\text{m}$, a pierwszy z nich znajdował się w odległości $2\ \text{mm}$ od końca światłowodu ARHCF. Każdy boczny otwór został poddany analizie z wykorzystaniem obrazowania SEM w celu zmierzenia jego szerokości i długości. Na podstawie 30 pomiarów ustalono, że średnia szerokość i długość wyniosły odpowiednio $6,84\ \mu\text{m}$ i $31,83\ \mu\text{m}$. Wartości te są większe niż zakładane $5\ \mu\text{m} \times 30\ \mu\text{m}$. Wynika to z faktu, że wiązki jonów charakteryzują się skończoną, niezerową średnicą oraz stożkowym profilem. W konsekwencji, podczas drążenia otworu powstaje zwężający się profil – szerszy na górze, a węższy na dole.

W przypadku sondy z otworami wykonanymi za pomocą impulsów lasera, proces usuwania materiału przeprowadzono z wykorzystaniem impulsów o czasie trwania $230\ \text{fs}$, przy częstotliwości repetycji równej $3\ \text{kHz}$ i średniej mocy wynoszącej $10\ \text{mW}$. Wytworzono łącznie

22 mikrootwory oddalone od siebie o około 1 mm. Zaprojektowany rozmiar każdego z kanałów wynosił $7\text{ }\mu\text{m} \times 30\text{ }\mu\text{m}$, co daje całkowitą powierzchnię równą $4620\text{ }\mu\text{m}^2$. Szerokość równa $7\text{ }\mu\text{m}$ jest większa niż szerokość zadana w przypadku obróbki FIB i została wybrana celowo, gdyż otwory boczne wykonane za pomocą impulsów lasera femtosekundowego charakteryzują się większymi fluktuacjami krawędzi. Wszystkie 22 modyfikacje przeanalizowano na podstawie ich obrazów SEM. Średnie wartości szerokości i długości wyniosły odpowiednio $7,63\text{ }\mu\text{m}$ oraz $35,67\text{ }\mu\text{m}$. Należy przy tym zwrócić uwagę na fakt, że odchylenie standardowe szerokości dla 22 pomiarów wynosiło zaledwie $0,568\text{ }\mu\text{m}$. Oznacza to, że pomimo fluktuacji kształtu, proces cechuje się wysoką powtarzalnością. Ponadto, warto zauważyć, że szerokość mikrokanałów wynosząca zaledwie $7\text{ }\mu\text{m}$ jest znacząco mniejsza niż prezentowana w niektórych publikacjach [166, 168].

Wstępne eksperymenty przeprowadzone były z wykorzystaniem sondy, w której otwory wykonano za pomocą wiązki jonów. Zdjęcie sondy zaprezentowano na Rysunku 36. Jej długość wynosiła 10,5 cm. Światłowód z pustym rdzeniem umieszczony był w złączce światłowodowej BFT1 firmy Thorlabs. Światło z diody laserowej o długości równej 1651 nm było dostarczone do sondy za pomocą światłowodu typu solid-core, w którym średnica rdzenia na wyjściu była powiększona do $25\text{ }\mu\text{m}$. Dzięki temu uzyskano zwiększoną efektywność sprzęgania światła – około 75% przy przejściu ze światłowodu solid-core do włókna ARHCF, około 35% w przeciwnym kierunku.

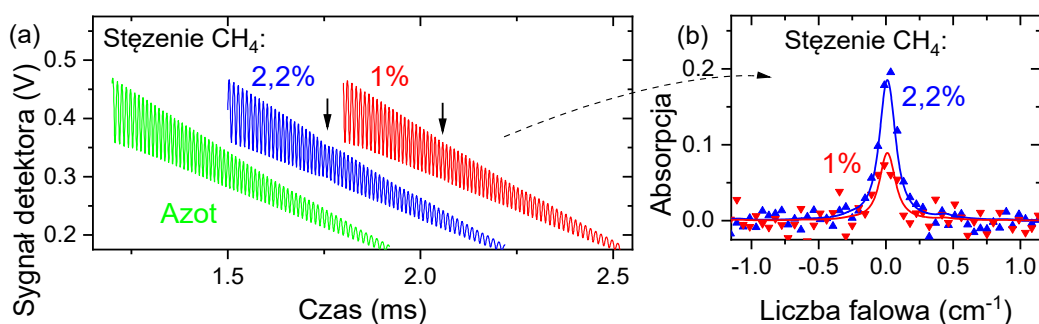


Rysunek 36. Zdjęcie kompletnej sondy: 1 – szczelne połączenie między włóknem HCF (4) oraz światłowodem doprowadzającym/zbierającym światło (2), umożliwiające zasysanie powietrza; 3 – uchwyt światłowodu HCF; 5 – zakończenie sondy z otworami bocznymi i zwierciadłem umieszczonym wewnątrz pustego rdzenia. Wewnątrz: obraz SEM pokazujący 3 z 30 otworów bocznych wykonanych za pomocą wiązki jonów. Źródło: [172].

Analogicznie do wcześniejszej sondy przedstawionej w Podrozdziale 5.2, do demonstracji detekcji gazów zaimplementowano technikę TDLAS, w której długość fali lasera o modelu PL-DFB-1651-A-A81-SA firmy LD-PD była przestrajana w pobliżu 1651 nm za pomocą piłokształtnej modulacji prądu źródła półprzewodnikowego. W układzie wykorzystano cyrkulator optyczny po to, by możliwe było wprowadzenie światła do sondy, a odbite promieniowanie skierować do detektora PDA20C2 firmy Thorlabs. Do testów użyto dwóch mieszanek metanu i azotu o stężeniach 1% i 2,2%. Po wpuszczeniu gazu do sondy sygnał był rejestrowany za pomocą oscyloskopu.

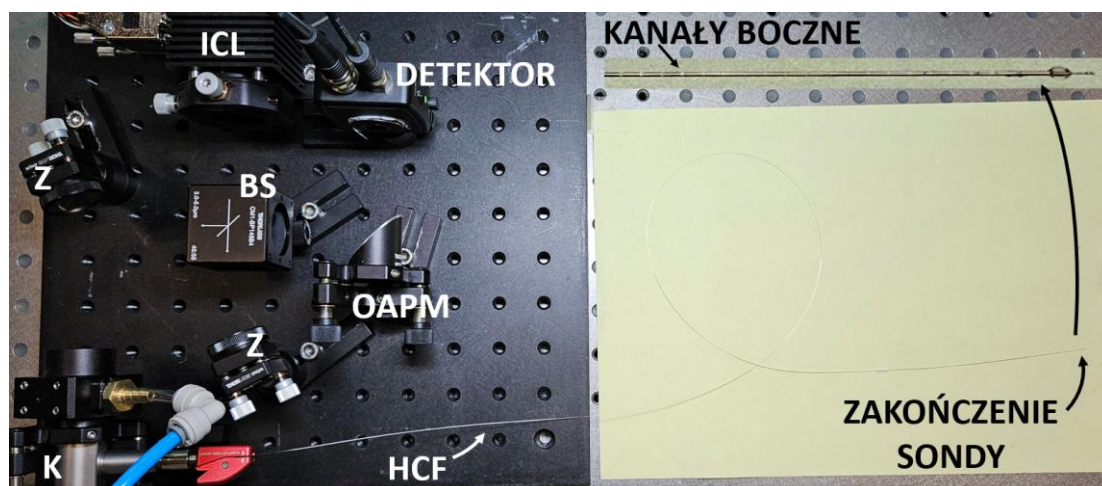
Niestety, ponownie jak w przypadku wcześniejszej wersji sondy, w rejestrowanym sygnale występowały silne prążki interferencyjne o kontraście na poziomie 20-25%. Przy tak

silnych prążkach zdecydowano się na alternatywny sposób analizy sygnału, w którym analizie poddano maksima sygnału interferencyjnego. Obserwowane prążki powstały w wyniku interferencji dwóch wiązek, z których jedna wchodziła w interakcję z mierzoną próbką. Z tego powodu, linia absorpcyjna powinna być widoczna w sygnale interferencyjnym jako zmiana amplitudy prążków. W dostępnych warunkach eksperymentalnych poziom absorpcji nie był na tyle duży, żeby zmiana amplitudy prążków była wyraźnie widoczna. Z tego też powodu na Rysunku 37 linię absorpcyjną oznaczono strzałką. Uwidacznia się ona jednak po usunięciu tła, a uzyskane sygnały są zgodne z symulacją na podstawie danych z bazy danych HITRAN.



Rysunek 37. (a) Prążki interferencyjne zarejestrowane za pomocą refleksyjnej sondy dla różnych stężeń metanu (1% i 2.2%). Dodatkowo, zaprezentowano też sygnał zarejestrowany dla czystego azotu. Interferogramy zostały przesunięte w poziomie dla lepszej czytelności wykresu. Czarne strzałki wskazują położenie linii absorpcyjnej metanu. Czas na osi X odpowiada zmianie długości fali; (b) wyodrębnione widmo absorpcyjne w pobliżu 1651 nm (około 6057 cm⁻¹), wykazujące dobrą zgodność zmierzonej absorpcji metanu (symbole) z symulacją opartą na parametrach bazy HITRAN (linie ciągłe). Źródło: [172].

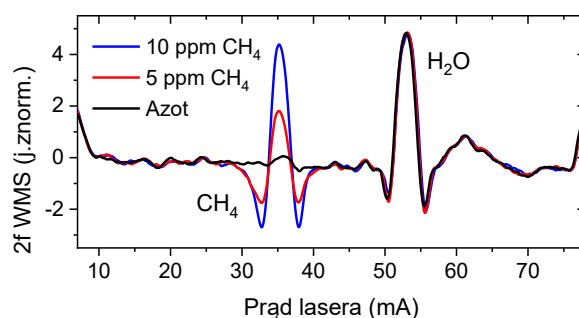
Przeprowadzony eksperyment dowodzi, że sonda w rozmiarze „mikro” działa – sondę można wypełnić gazem wykorzystując otwory boczne, światło odbite od zwierciadła umieszczonego na zakończeniu sondy dociera do detektora, a pomimo obecności prążków interferencyjnych możliwe jest zarejestrowanie linii absorpcyjnej. Należy jednak stwierdzić, że czułość takiego układu jest daleka od zadowalającej. Podobny problem występował już jednak we wcześniejszej wersji sondy, a receptą na występujące prążki interferencyjne okazał się układ zbudowany dla średniej podczerwieni, w którym światło sprzęgane było do sondy z wolnej przestrzeni. Zdecydowano więc, aby sondę „mikro” przetestować w podobnym układzie. W tych eksperymentach zastosowana została sonda pomiarowa z otworami wykonanymi za pomocą impulsów femtosekundowych. Całkowita długość sondy wynosiła 75 cm, przy czym składała się ona z dwóch połączonych ze sobą odcinków – krótszego (około 10 cm), w którym umieszczone było zwierciadło i wykonane były otwory boczne, oraz dłuższego (około 65 cm), który służył wyłącznie do wydłużenia sondy. Na Rysunku 38 zaprezentowano zdjęcie sondy oraz układu pomiarowego.



Rysunek 38. Zdjęcie układu do detekcji gazów za pomocą sondy odbiciowej w wersji „mikro” o całkowitej długości równej 75 cm. W prezentowanym układzie światło kierowane jest od lasera (ICL) do kolimatora (K) za pomocą dwóch zwierciadeł (Z). Światło powracające z sondy, po ponownym odbiciu od zwierciadeł jest kierowane do detektora za pomocą płytki światłodzielną (BS). Lustro paraboliczne (OAPM) skupia światło na detektorze. Po prawej stronie na górze zaprezentowano zakończenie sondy z widocznymi mikrokanalami bocznymi. Źródło:[172].

Przepływ gazu przez sondę wymuszono przy użyciu pompy próżniowej, która obniżyła ciśnienie wewnątrz obudowy kolimatora do 200 Torr. Na potrzeby pomiarów WMS długość fali lasera była modulowana falą sinusoidalną o częstotliwości 25 kHz i przestrajana z częstotliwością 10 Hz. Do wydzielenia sygnału 2f WMS użyto wzmacniacza homodynowego (lock-in amplifier, model LIA-MVD-200-H firmy Femto). Wyświetlany sygnał znormalizowano również względem średniej mocy padającej na detektor.

Rysunek 39 przedstawia sygnały WMS dla trzech próbek zasysanych do sondy, zawierających 0,5 ppm oraz 10 ppm metanu w azocie. Na wszystkich skanach linia metanu znajduje się tuż obok silnej linii pary wodnej. Wynika to z faktu, że w części układu opierającej się na propagacji w wolnej przestrzeni (około 27 cm od lasera do kolimatora oraz kolejne 33 cm od kolimatora do detektora) obecne było powietrze z otoczenia. Z tego samego powodu niewielki sygnał WMS pochodzący od metanu jest również widoczny w przypadku użycia jako próbki azotu.



Rysunek 39. Sygnały 2f WMS dla trzech próbek zmierzonych za pomocą sondy odbiciowej. Prąd lasera odpowiada długości fali źródła. Linia od pary wodnej jest widoczna na każdym skanie, a jej źródłem jest część układu, w której wiązka porusza się w wolnej przestrzeni (około 60 cm). Źródło: [172].

Analiza układu za pomocą wariancji Allana wykazała teoretyczny limit detekcji na poziomie zaledwie 48 ppb (cząsteczek na miliard) przy czasie uśredniania sygnału wynoszącym 1 s. W przypadku układów, w których mogą występować prążki interferencyjne, w tym przypadku z powodu pasożytniczych propagacji modów wyższych rzędów, analiza za pomocą wariancji Allana może jednak nie być najbardziej wiarygodnym narzędziem do charakteryzacji układu detekcyjnego. Bardziej miarodajny szacunek czułości można uzyskać mierząc sygnał dla określonej próbki oraz obliczając stosunek sygnału do szumu (ang. *signal-to-noise ratio*, SNR), przyjmując za szum maksymalne fluktuacje sygnału z dala od linii absorpcyjnych. Przy takim podejściu uzyskano czułość wynoszącą 560 ppb. Co niezwykle istotne w kontekście praktycznym, zastosowanie bocznego mikrokanalu we włóknie ARHCF w żaden sposób nie ograniczyło swobodnego wnikania gazu do jego pustego rdzenia. Pozwoliło to sondzie reagować na zmianę stężenia próbki niemal natychmiastowo, a czas odpowiedzi układu wyniósł zaledwie około 3 s. Wyniki te zostały szczegółowo przedstawione w pracy [172], która ukazała się w czasopiśmie *Optics and Laser Technology*.

5.4. Dyskusja wyników w kontekście aplikacyjno-wdrożeniowym

Dotychczasowa charakterystyka zaprezentowanej sondy światłowodowej potwierdziła jej wysoki potencjał metrologiczny w warunkach laboratoryjnych. Połączenie zaawansowanej spektroskopii w zakresie podczerwieni ze światłowodami z pustym rdzeniem z mikrokanalami bocznymi umożliwiło uzyskanie wysokiej czułości, niskiej granicy detekcji oraz dynamicznej wymiany gazowej przy zastosowaniu unikatowej konstrukcji sondy pomiarowej o niewielkim rozmiarze i objętości. Uzyskane parametry stanowią istotny krok w stronę rozwoju miniaturowych czujników do detekcji śladowych stężeń gazów. Przejście od stacjonarnego stanowiska badawczego do praktycznych zastosowań detekcyjnych wymaga jednak przeanalizowania zarówno obszarów, jak i ograniczeń wynikających z obecnej konstrukcji układu.

Ocena rzeczywistego potencjału aplikacyjnego opracowanej sondy wymaga zestawienia jej cech z wymaganiami stawianymi przez eksploatację optycznych czujników gazu poza środowiskiem laboratoryjnym. Konwencjonalne optyczne detektory metanu oparte na wieloprześciowych komórkach absorpcyjnych (ang. *Multipass Absorption Cells*, MPAC) wprawdzie gwarantują wysoki stosunek sygnału do szumu, jednak ich znaczne gabaryty oraz duża objętość pomiarowa, zwykle wynosząca kilkaset mL, często utrudniają budowanie układów o małych rozmiarach i niewielkiej wadze. Zaproponowane rozwiązanie przenosi więc detekcję gazową z układów makroskopowych do skali mikrokanalowej. Zastosowanie światłowodów antyrezonansowych dodatkowo pozwala na pomiary w średniej podczerwieni, gdzie współczynniki absorpcji molekuł są zwykle o około 2 – 3 rzędy wielkości wyższe niż w paśmie bliskiej podczerwieni. W rezultacie, do możliwości uzyskania wysokiej czułości wystarczający może być odcinek światłowodu o długości zaledwie kilkudziesięciu centymetrów, co zaprezentowano na przykładzie detekcji metanu.

Kluczowym atutem aplikacyjnym wytworzonej architektury jest znaczna miniaturyzacja sondy pomiarowej przy zachowaniu wysokiej czułości pomiaru, znacznie poniżej średniego tła atmosferycznego, wynoszącego około 2 ppm. Znaczna miniaturyzacja była możliwa dzięki wytworzeniu mikrootworów bocznych w światłowodzie, którymi gaz

mógł dostawać się do wnętrza włókna z pustym rdzeniem. Z sukcesem zademonstrowano możliwość użycia w tym celu zarówno wiązki lasera femtosekundowego, jak również zogniskowanej wiązki jonowej.

Przejsie od stacjonarnej aparatury laboratoryjnej do w pełni funkcjonalnego, kompaktowego systemu detekcji gazów wymaga dokładnego zidentyfikowania ograniczeń sprzętowych oraz konstrukcyjnych, które to wyznaczają obszary potencjalnej dalszej optymalizacji. Z jednej strony, dużym ograniczeniem w obszarze optyki średniej podczerwieni pozostaje ograniczona dostępność komercyjnych komponentów w pełni światłowodowych, np. sprzęgaczy czy cyrkulatorów. Wymusza to zastosowanie dyskretnych elementów optycznych oraz sprzęgania światła ze swobodnym biegiem wiązki w powietrzu. Taka konfiguracja, chociaż elastyczna na etapie badań laboratoryjnych, wykazuje jednak wysoką wrażliwość na drgania mechaniczne i termiczne, co w warunkach praktycznych może prowadzić do stopniowego rozstrajania toru pomiarowego. Z drugiej strony, to właśnie uniknięcie elementów światłowodowych pozwoliło znacząco ograniczyć niepożądane odbicia w układzie. Niewątpliwie jednak, konfiguracja światłowodowa wciąż ma potencjał do znacznej poprawy. Dwa najbardziej istotne obszary to optymalizacja konstrukcji lustra na zakończeniu sondy w celu zwiększenia sygnału docierającego do detektora, oraz optymalizacja połączenia światłowód solid-core do hollow-core w celu zmniejszenia odbicia i zwiększenia transmisji.

Dodatkowym aspektem o charakterze konstrukcyjnym jest odporność mechaniczna i środowiskowa struktury czujnikowej. Mikrootwory zmieniają lokalną sztywność światłowodu. Ewentualne stosowanie takiej sondy poza laboratorium oznacza konieczność zaprojektowania odpowiedniej osłony mechanicznej, ułatwiającej manipulowanie sondą. Ponadto, w kontekście długoterminowej eksploatacji w niekontrolowanym otoczeniu, istotne jest zapewnienie stałych parametrów odbicia mikrolustra na czole światłowodu poprzez zabezpieczenie go przed wpływem zanieczyszczeń pyłowych lub wilgoci.

Zakończenie i wnioski

W niniejszej rozprawie przeanalizowano możliwość wykorzystania zogniskowanej wiązki jonów oraz ultrakrótkich impulsów lasera femtosekundowego do precyzyjnej modyfikacji struktur światłowodowych. Głównym przedmiotem badań było opracowanie metodyki umożliwiającej kontrolowaną mikroobróbkę szkła oraz geometrycznie złożonych struktur światłowodowych, przy jednoczesnym zachowaniu ich integralności i właściwości użytkowych. Jako szczególnie wymagającą platformę eksperymentalną wykorzystano antyrezonansowe światłowodory z pustym rdzeniem, których cienkościenna mikrostruktura stawia wysokie wymagania zarówno w zakresie precyzji pozycjonowania, jak i kontroli procesu usuwania materiału.

W pierwszym etapie prac przeprowadzono badania na litym szkle krzemionkowym, co pozwoliło określić podstawowe zależności pomiędzy parametrami procesowymi a geometrią i jakością otrzymywanych struktur. Następnie opracowane procedury przeniesiono na światłowodory z pustym rdzeniem. Szczególną uwagę poświęcono metodom przygotowania próbek, ich orientacji przestrzennej oraz precyzyjnemu pozycjonowaniu obszaru modyfikacji względem wewnętrznej mikrostruktury włókna. Pozwoliło to na powtarzalne wykonywanie bocznych mikrokanałów prowadzących do pustego rdzenia bez destrukcji cienkich elementów antyrezonansowych oraz bez wprowadzania strat transmisyjnych uniemożliwiających dalsze wykorzystanie włókna. Przeprowadzone badania wykazały jednocześnie, że technologie FIB i femtosekundowej obróbki laserowej posiadają wyraźnie odmienne charakterystyki i nie powinny być traktowane wyłącznie jako wzajemnie zastępowalne metody wytwarzania tych samych struktur. Obróbka za pomocą zogniskowanej wiązki jonów zapewnia bardzo wysoką kontrolę geometrii, dobrą jakość krawędzi oraz możliwość stopniowego i selektywnego usuwania materiału bez powstawania typowej strefy wpływu ciepła. Jej ograniczeniem pozostaje jednak stosunkowo niewielka wydajność objętościowa, a w przypadku głębokich struktur także występowanie zjawisk charakterystycznych dla rozpylania jonowego, takich jak redepozycja materiału czy stopniowe zwiększanie stożkowatości ścian. Zastosowanie plazmowego źródła jonów ksenonu pozwoliło zwiększyć wydajność procesu, szczególnie na etapie wykonywania większych przekrojów diagnostycznych, i jednocześnie uniknąć implantacji metalicznej charakterystycznej dla klasycznych źródeł galowych. Obróbka z wykorzystaniem impulsów femtosekundowych zapewnia z kolei znacznie większą wydajność usuwania materiału i tym samym większy potencjał skalowalności procesu. Wiąże się jednak z większą wrażliwością jakości otrzymywanych struktur na parametry ekspozycji oraz z możliwością występowania zwiększonej chropowatości, mikropęknięć i lokalnych zmian materiałowych. Przeprowadzone badania pokazały również istotny wpływ długości fali promieniowania laserowego na przebieg procesu i jakość uzyskiwanych struktur. Ostatecznie obie metody umożliwiły wykonanie funkcjonalnych modyfikacji światłowodów HCF, jednak prowadziły do tego celu przy odmiennym kompromisie pomiędzy precyzją, jakością powierzchni, wydajnością procesu i jego skalowalnością. Wyniki te pokazują, że FIB i obróbka femtosekundowa mogą być rozpatrywane nie tylko jako technologie konkurencyjne, ale również jako rozwiązania komplementarne. FIB jest szczególnie atrakcyjnym narzędziem w sytuacjach wymagających najwyższej kontroli geometrii, selektywności i jakości wykonania,

podczas gdy obróbka femtosekundowa staje się korzystna tam, gdzie kluczowe znaczenie ma większa szybkość procesu i możliwość wykonywania większej liczby lub większych objętościowo modyfikacji. Dobór odpowiedniej metody powinien być zatem determinowany wymaganiami konkretnej struktury i jej późniejszego zastosowania, a nie jedynie maksymalną możliwą rozdzielczością procesu.

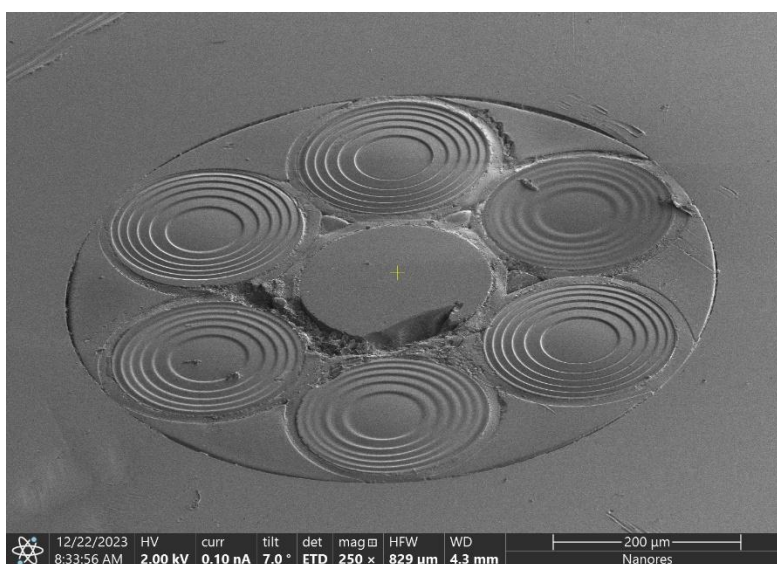
Jednym z celów pracy było również wykazanie, że opracowane metody modyfikacji mogą prowadzić do rzeczywistego rozszerzenia funkcjonalności światłowodu. Jako demonstrację tego podejścia wybrano laserową detekcję gazów w światłowodach antyrezonansowych z pustym rdzeniem. W tym celu opracowano refleksyjną sondę pomiarową, w której próbka doprowadzana jest do pustego rdzenia przez wykonane w płaszczu mikrokanały, natomiast jeden z końców włókna pełni funkcję zakończenia refleksyjnego. W takiej konfiguracji boczne modyfikacje nie służą jedynie skróceniu czasu napełniania standardowej komórki światłowodowej, lecz stanowią element niezbędny do funkcjonowania całej architektury pomiarowej. Skuteczność takiego rozwiązania potwierdzono eksperymentalnie. Opracowane mikrokanały umożliwiły wydajną, poprzeczną wymianę gazową, a uzyskane wyniki potwierdziły możliwość wykorzystania niewielkiej objętości pustego rdzenia jako rzeczywistego obszaru pomiarowego i pokazały, że odpowiednio wykonana modyfikacja struktury światłowodu może umożliwić realizację konfiguracji czujnikowej niedostępnej dla włókna niemodyfikowanego.

Przeprowadzone badania pozwalają tym samym odnieść się bezpośrednio do dwóch problemów naukowych zdefiniowanych we Wstępie. Pierwszy z nich dotyczył możliwości kontrolowanej mikroobróbki szklanych struktur światłowodowych o złożonej geometrii oraz określenia możliwości i ograniczeń technologii FIB i femtosekundowej obróbki laserowej. Problem ten został rozwiązany poprzez opracowanie i eksperymentalną weryfikację procedur przygotowania, pozycjonowania i mikroobróbki próbek oraz poprzez porównanie rezultatów otrzymanych dla obu metod. Wykazano, że przy odpowiednim doborze parametrów obie technologie mogą być skutecznie stosowane do modyfikacji światłowodów, przy czym każda z nich charakteryzuje się odmiennym zestawem zalet i ograniczeń. Drugi problem dotyczył możliwości wykorzystania kontrolowanej modyfikacji mikrostruktury światłowodu do realizacji nowej funkcjonalności czujnikowej, a nie jedynie do poprawy parametrów istniejącego rozwiązania. Problem ten rozwiązano poprzez opracowanie i eksperymentalną demonstrację refleksyjnej sondy gazowej, w której wykonane modyfikacje boczne umożliwiają bezpośredni dostęp analizowanej próbki do pustego rdzenia i stanowią integralny element architektury pomiarowej.

Uzyskane wyniki pozwalają również uznać obie hipotezy badawcze sformułowane we Wstępie za potwierdzone. Pierwsza hipoteza zakładała możliwość wykorzystania zogniskowanej wiązki jonów i impulsów femtosekundowych do kontrolowanej i powtarzalnej mikroobróbki struktur światłowodowych bez krytycznego naruszenia ich geometrii i właściwości transmisyjnych oraz komplementarny charakter obu metod wynikający z odmiennych mechanizmów ich oddziaływania z materiałem. Wyniki badań eksperymentalnych potwierdziły zarówno możliwość wykonania funkcjonalnych modyfikacji obiema metodami, jak i wyraźne różnice pomiędzy nimi w zakresie precyzji, jakości powierzchni i wydajności

procesu. Druga hipoteza zakładała, że kontrolowana modyfikacja mikrostruktury światłowodu może prowadzić do nadania mu nowych funkcjonalności czujnikowych. Eksperymentalna realizacja sondy gazowej pokazała, że wykonane mikrokanały nie stanowią jedynie dodatkowego elementu poprawiającego działanie istniejącego rozwiązania, lecz umożliwiają realizację odmiennej konfiguracji pomiarowej, w której dostęp badanego medium do obszaru interakcji odbywa się poprzez celowo wytworzone modyfikacje włókna. Tym samym również druga hipoteza została potwierdzona.

Należy jednocześnie podkreślić, że wykorzystane w pracy światłowody ARHCF oraz laserowa spektroskopia gazów stanowią jedynie wybrane przykłady zastosowania opracowanych metod. Podstawowym wynikiem rozprawy jest metodyka precyzyjnej mikroobróbki szklanych struktur światłowodowych, której zakres stosowności nie jest ograniczony do włókien z pustym rdzeniem ani do zastosowań spektroskopowych. Te same narzędzia i procedury mogą zostać wykorzystane do modyfikacji standardowych światłowodów typu solid-core, włókien specjalnych oraz innych komponentów fonicznych. Modyfikacji mogą podlegać zarówno powierzchnie boczne włókna, jak i jego czoła, a wytwarzane struktury mogą pełnić funkcje związane z detekcją, kształtowaniem wiązki, sprzęganiem światła czy obrazowaniem. Przykładem potwierdzającym bardziej uniwersalny charakter opracowanych kompetencji są przedstawione na Rysunku 40 struktury wykonane na czole komercyjnego światłowodu wielordzeniowego. Za pomocą technologii FIB wytworzono na jego powierzchni złożone struktury optyczne w postaci mikrosoczewek Fresnela. Demonstracja ta pokazuje, że opracowane narzędzia mikroobróbki mogą być wykorzystane również poza geometrią bocznych kanałów w ARHCF i pozwalają na kontrolowane kształtowanie funkcji optycznych bezpośrednio na zakończeniach włókien.



Rysunek 40. Wytworzone za pomocą zogniskowanej wiązki jonów na czołach komercyjnie dostępnego światłowodu wielordzeniowego soczewki Fresnela. Źródło: materiały własne.

Istotnym rezultatem rozprawy jest również jej wymiar wdrożeniowy. Realizacja pracy w ramach programu „Doktorat Wdrożeniowy” przyczyniła się do zwiększenia kompetencji technologicznych partnera przemysłowego Whitecarbon/Nanores. Prowadzone badania pozwoliły rozszerzyć istniejące know-how związane z technologią FIB o zagadnienia

dotyczące precyzyjnej obróbki materiałów dielektrycznych, szkła i struktur światłowodowych, a także zbudować kompetencje w zakresie mikroobróbki z wykorzystaniem impulsów femtosekundowych. Uzupełnia to wcześniej rozwijane w przedsiębiorstwie doświadczenia związane między innymi z modyfikacją elementów i struktur półprzewodnikowych oraz rozszerza zakres dostępnych technologii o nową grupę materiałów i komponentów fotonicznych. Znaczenie tych kompetencji wykracza poza zakres pojedynczego projektu badawczego. Specjalne włókna optyczne, czujniki światłowodowe, struktury typu lab-on-fiber i lab-on-tip oraz zintegrowane mikroelementy optyczne stanowią intensywnie rozwijany obszar współczesnej fotoniki. Możliwość precyzyjnej i powtarzalnej modyfikacji takich komponentów może więc stanowić zarówno podstawę dalszych badań, jak i element oferty technologicznej przedsiębiorstwa. W ramach realizacji doktoratu opracowano nie tylko pojedyncze struktury demonstracyjne, lecz również zdobyto wiedzę dotyczącą preparatyki, pozycjonowania, doboru parametrów procesu, oceny jakości oraz ograniczeń obu technologii, która może być przenoszona na kolejne zadania badawcze i usługowe.

Dalszy rozwój przedstawionych metod może przebiegać w kilku kierunkach. Szczególnie interesujące są dalsze modyfikacje boczne światłowodów, obejmujące selektywne odsłanianie obszaru rdzenia lub lokalne kształtowanie geometrii płaszcza w celu zwiększenia oddziaływania pola optycznego z otoczeniem. Tak przygotowane struktury mogłyby znaleźć zastosowanie między innymi w detekcji chemicznej i biologicznej, zwłaszcza po połączeniu mikroobróbki z nanoszeniem odpowiednio dobranych warstw funkcjonalnych. Drugim perspektywnym obszarem są modyfikacje czoła światłowodu. Możliwość bezpośredniego wytwarzania na powierzchni włókna złożonych struktur refrakcyjnych lub dyfrakcyjnych otwiera drogę do integracji funkcji optycznych bez potrzeby stosowania dodatkowych elementów objętościowych. Rozwiązania tego typu mogą być rozwijane w kierunku układów obrazujących, miniaturowych sond optycznych, kształtowania profilu wiązki oraz zwiększania efektywności sprzęgania promieniowania pomiędzy źródłami światła i włóknami o różnych parametrach modalnych.

Podsumowując, przedstawione wyniki pokazują zatem, że kontrolowana mikro- i nanomodyfikacja światłowodów może być traktowana jako uniwersalne narzędzie rozszerzania funkcjonalności istniejących struktur fotonicznych. Zogniskowana wiązka jonów oraz impulsy femtosekundowe oferują w tym zakresie odmienne, a zarazem uzupełniające się możliwości. Antyrezonansowe światłowody z pustym rdzeniem i laserowa detekcja gazów posłużyły w niniejszej pracy jako wymagająca platforma pozwalająca zweryfikować te możliwości w praktyce. Opracowane metody mają jednak charakter znacznie bardziej ogólny i mogą stanowić podstawę dalszego rozwoju nowych komponentów światłowodowych oraz systemów fotonicznych, w których lokalna modyfikacja gotowej struktury pozwala nadać jej funkcje wykraczające poza pierwotne założenia projektowe.

Dorobek autora rozprawy

Publikacje

1. G. Gomółka, P. Gronowicz, A. Filipkowski, R. Buczyński, M. Nikodem "Suppression of Optical Fringes in Gas Spectroscopy Inside Anti-Resonant Hollow-Core Fibers by Fiber Bending", IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics PP(99):1-8, 2024, (DOI:10.1109/JSTQE.2024.3367272)
2. P. Gronowicz, G. Gomółka, D. Pysz, R. Buczyński oraz M. Nikodem „Demonstration of a compact reflective gas sensing probe based on negative-curvature hollow-core fiber”, Applied Optics, Volume: 64, No: 20, 2025 (DOI: 10.1364/AO.560251)
3. N. Kaczmarczyk, P. Gronowicz, J. Szczurek, B. Babiarczuk, M. Paszkowski, M. Kowalski, B. Borak, W. Jones, J. Detyna, J. Krzak „Thin film quality of sol-gel SiO₂ coatings prepared on Ti6Al4V depending on their composition and titanium substrate preparation”, Journal of Materials Science, Volume: 60, No: 32, 2025 (DOI: 10.1007/s10853-025-11273-y)
4. P. Gronowicz, P. Perehiniec, K. Pałka, A. Filipkowski, R. Buczyński, M. Nikodem, "Towards miniature reflective gas-sensing probe based on antiresonant hollow-core fiber with micro-machined side holes", Optics and Laser Technology, Volume 203, Part D, 2026 (DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2026.116272>)

Prezentacje konferencyjne

- M. Nikodem, G. Gomółka, P. Gronowicz, R. Buczyński, “Hollow-core fibers in laser gas detection”, TAL2023, Lublin, 11-14.09.2023 – współautorstwo w prezentacji ustnej
- P. Gronowicz, M. Nikodem "Micromachining silica-based anti-resonant hollow-core fibers with focused ion beam (FIB) or femtosecond lasers”, 23rd Slovak-Czech-Polish Optical Conference, Strebske Pleso, Słowacja, 02-06.09.2024 r. – prezentacja plakatowa
- M. Nikodem, P. Gronowicz, P. Perehiniec, R. Buczyński „Gas sensing inside hollow-core fibers”, 29th International Conference on Optical Fiber Sensors (DOI: 10.1117/12.3063017), 25-30.05.2025, Porto, Portugalia – współautorstwo w prezentacji ustnej
- P. Gronowicz, M. Nikodem "Micromodifications of hollow-core fibers using femtosecond laser pulses and focused ion beam", OPTO2025, 7-11.07.2025, Wrocław – prezentacja plakatowa
- M. Nikodem, P. Gronowicz, P. Perehiniec, R. Buczyński "FIB micromachining of hollow-core fibers for gas spectroscopy", Specialty Optical Fibers 2026, (DOI: 10.1117/12.3099564), Leicester, Anglia, 15-16.04.2026 – współautorstwo w prezentacji ustnej
- P. Lasek, M. Nikodem, K. Pałka "Microfabrication of Anti-Resonant Hollow-Core Fibers Using Xe-Plasma Focused Ion Beam and UV Femtosecond Laser for Gas Sensing Applications", COE2026, 20-23.09.2026, Bukowina Tatrzańska – prezentacja plakatowa

Udział w realizacji projektów badawczych

- Doktorat wdrożeniowy pt.: „Modyfikacje światłowodów do zastosowań czujnikowych” w ramach VI edycji programu Doktorat Wdrożeniowy (2022-2026), finansowany przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego, nr wniosku DWD/6/0556/2022
- Projekt Szybka Ścieżka (NCBiR) „Technologia łączenia światłowodów NanoLensConnection”
- Projekt Szybka Ścieżka (NCBiR) „Innowacyjny oświetlacz dla endoskopii z zastosowaniem materiałów węglowych”

Udział w przygotowaniu wniosków o projekty badawcze

- Projekt "Produkcja nano- i mikrokomponentów w skali przemysłowej dla przełomowych technologii" w ramach programu Fundusze Europejskie dla Nowoczesnej Gospodarki, Ścieżka SMART FENG, który pomyślnie przeszedł proces przyznawania dofinansowania

Bibliografia

1. Kao KC, Hockham GA. Dielectric-fibre surface waveguides for optical frequencies. *Proceedings of the Institution of Electrical Engineers*, 1966;113(7):1151–1158.
2. Kapron FP, Keck DB, Maurer RD. Radiation losses in glass optical waveguides. *Trunk Telecom Guided Waves*, IEE. 1970;148.
3. Ten S. Ultra Low-loss Optical Fiber Technology. W: *Optical Fiber Communication Conference*. Anaheim, California: OSA, 2016.
4. Mears RJ, Reekie L, Jauncey IM, Payne DN. Low-noise erbium-doped fibre amplifier operating at 1.54 μ m. *Electron Lett (UK)*, 1987;23(19):1026–1028.
5. Russell P. Photonic Crystal Fibers. *Science*, 2003;299(5605):358–362.
6. Litchinitser NM, Abeeluck AK, Headley C, Eggleton BJ. Antiresonant reflecting photonic crystal optical waveguides. *Optical Letters*, 2002;27(18):1592.
7. Kolyadin AN, Kosolapov AF, Pryamikov AD, Biriukov AS, Plotnichenko VG, Dianov EM. Light transmission in negative curvature hollow core fiber in extremely high material loss region. *Optics Express*, 2013;21(8):9514.
8. Petrovich M, Numkam Fokoua E, Chen Y, Sakr H, Adamu AI, Hassan R, et al. Broadband optical fibre with an attenuation lower than 0.1 decibel per kilometre. *Nature Photonics*, 2025;19(11):1275.
9. Hecht E. *Optics*. 5 edition. Global edition. Boston: Pearson Education, Inc; 2017.
10. Agrawal GP. *Fiber-optic communication systems*. 3. ed. New York, NY: Wiley-Interscience; 2002.
11. Barnoski MK, Jensen SM. Fiber waveguides: a novel technique for investigating attenuation characteristics. *Applied Optics*, 1976;15(9):2112.
12. Masoudi A, Belal M, Newson TP. A distributed optical fibre dynamic strain sensor based on phase-OTDR. *Measurement Science and Technology*, 2013;24(8):085204.
13. Lee B. Review of the present status of optical fiber sensors. *Optical Fiber Technology*, 2003;9(2):57–79.
14. Kurashima T, Horiguchi T, Izumita H, Furukawa SI, Koyamada Y. Brillouin optical-fiber time domain reflectometry. *IEICE Transactions on Communications*, 1993;76(4):382–390.
15. Muanenda Y, Oton CJ, Di Pasquale F. Application of Raman and Brillouin Scattering Phenomena in Distributed Optical Fiber Sensing. *Frontiers in Physics*, 2019;7:155.
16. Kersey AD, Davis MA, Patrick HJ, LeBlanc M, Koo KP, Askins CG, et al. Fiber grating sensors. *Journal of Lightwave Technology*, 1997;15(8):1442–1463.

17. Osuch T, Markowski K, Manujło A, Jędrzejewski K. Coupling independent fiber optic tilt and temperature sensor based on chirped tapered fiber Bragg grating in double-pass configuration. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2016;252:76–81.
18. Ran Z, He X, Rao Y, Sun D, Qin X, Zeng D, et al. Fiber-Optic Microstructure Sensors: A Review. *Photonic Sensors*, 2021;11(2):227–261.
19. Bhatia V, Vengsarkar AM. Optical fiber long-period grating sensors. *Optical Letters*, 1996;21(9):692.
20. Śmietana M, Koba M, Mikulic P, Bock WJ. Towards refractive index sensitivity of long-period gratings at level of tens of μm per refractive index unit: fiber cladding etching and nano-coating deposition. *Optics Express*, 2016;24(11):11897.
21. Chandani SM, Jaeger NAF. Fiber-optic temperature sensor using evanescent fields in D fibers. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2005;17(12):2706–2708.
22. Chen CH, Tsao TC, Tang JL, Wu WT. A Multi-D-Shaped Optical Fiber for Refractive Index Sensing. *Sensors*, 2010;10(5):4794–4804.
23. Ying Y, Si G yuan, Luan F jun, Xu K, Qi Y wei, Li H nan. Recent research progress of optical fiber sensors based on D-shaped structure. *Optics & Laser Technology*, 2017;90:149–157.
24. Elsherif M, Salih AE, Muñoz MG, Alam F, AlQattan B, Antonysamy DS, et al. Optical Fiber Sensors: Working Principle, Applications, and Limitations. *Advanced Photonics Research*, 2022;3(11):2100371.
25. Gupta BD, Kant R. Recent advances in surface plasmon resonance based fiber optic chemical and biosensors utilizing bulk and nanostructures. *Optics & Laser Technology*, 2018;101:144–161.
26. Gasior K, Martynkien T, Napiorkowski M, Zolnacz K, Mergo P, Urbanczyk W. A surface plasmon resonance sensor based on a single mode D-shape polymer optical fiber. *Journal of Optics*, 2017;19(2):025001.
27. Kowalczyk M, Haberko J, Wasylczyk P. Microstructured gradient-index antireflective coating fabricated on a fiber tip with direct laser writing. *Optics Express*, 2014;22(10):12545.
28. Vali V, Shorthill RW. Fiber ring interferometer. *Applied Optics*, 1976;15(5):1099.
29. Jaroszewicz LR, Kiežun A, Świłło R. Sensing applications of fiber-optic Sagnac interferometer. *Optica Applicata*, 1999;29:139–162.
30. Mizaikoff B. Mid-infrared evanescent wave sensors - a novel approach for subsea monitoring. *Measurement Science and Technology*, 1999;10(12):1185–1194.
31. Motz JT, Hunter M, Galindo LH, Gardecki JA, Kramer JR, Dasari RR, et al. Optical Fiber Probe for Biomedical Raman Spectroscopy. *Applied Optics*, 2004;43(3):542.

32. Orellana G, Moreno-Bondi MC, Segal E, Wolfbeis OS. Fiber-optic pH sensor based on the measurement of luminescence decay times. *Analytical Chemistry*, 1992;64(19):2210–2215.
33. Cregan RF, Mangan BJ, Knight JC, Birks TA, Russell PStJ, Roberts PJ, et al. Single-Mode Photonic Band Gap Guidance of Light in Air. *Science*, 1999;285(5433):1537–1539.
34. Herriott DR, Schulte J. Folded Optical Delay Lines. *Applied Optics*. 1965:883–889.
35. White JU. Long optical paths of large aperture. *Journal of the Optical Society of America B*. 1942:285.
36. Hoo YL, Jin W, Ho HL, Ju J, Wang DN. Gas diffusion measurement using hollow-core photonic bandgap fiber. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2005;105(2):183–186.
37. Ritari T, Tuominen J, Ludvigsen H, Petersen JC, Sørensen T, Hansen TP, et al. Gas sensing using air-guiding photonic bandgap fibers. *Optics Express*, 2004;12(17):4080.
38. Cubillas AM, Silva-Lopez M, Lazaro JM, Conde OM, Petrovich MN, Lopez-Higuera JM. Methane detection at 1670-nm band using a hollow-core photonic bandgap fiber and a multiline algorithm. *Optics Express*, 2007;15(26):17570.
39. Cubillas AM, Lazaro JM, Conde OM, Petrovich MN, Lopez-Higuera JM. Gas Sensor Based on Photonic Crystal Fibres in the $2\nu_3$ and $\nu_2 + 2\nu_3$ Vibrational Bands of Methane. *Sensors*, 2009;9(8):6261–6272.
40. Parry JP, Griffiths BC, Gayraud N, McNaghten ED, Parkes AM, MacPherson WN, et al. Towards practical gas sensing with micro-structured fibres. *Measurement Science and Technology*, 2009;20(7):075301.
41. Jin W, Cao Y, Yang F, Ho HL. Ultra-sensitive all-fibre photothermal spectroscopy with large dynamic range. *Nature Communications*, 2015;6(1):6767.
42. Hoo YL, Shujing Liu, Hoi Lut Ho, Wei Jin. Fast Response Microstructured Optical Fiber Methane Sensor With Multiple Side-Openings. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2010;22(5):296–298.
43. Mejia Quintero SM, Guedes Valente LC, De Paula Gomes MS, Gomes Da Silva H, Caroli De Souza B, Morikawa SRK. All-Fiber CO₂ Sensor Using Hollow Core PCF Operating in the 2 μ m Region. *Sensors*, 2018;18(12):4393.
44. Gayraud N, Kornaszewski ŁW, Stone JM, Knight JC, Reid DT, Hand DP, et al. Mid-infrared gas sensing using a photonic bandgap fiber. *Applied Optics*, 2008;47(9):1269.
45. Shephard JD, MacPherson WN, Maier RRJ, Jones JDC, Hand DP, Mohebbi M, et al. Single-mode mid-IR guidance in a hollow-core photonic crystal fiber. *Optics Express*. 2005;13(18):7139.
46. Wei C, Joseph Weiblen R, Menyuk CR, Hu J. Negative curvature fibers. *Advances in Optics and Photonics*, 2017;9(3):504.

47. Pryamikov AD, Biriukov AS, Kosolapov AF, Plotnichenko VG, Semjonov SL, Dianov EM. Demonstration of a waveguide regime for a silica hollow - core microstructured optical fiber with a negative curvature of the core boundary in the spectral region $> 35 \mu\text{m}$. *Optics Express*, 2011;19(2):1441.
48. Numkam Fokoua E, Abokhamis Mousavi S, Jasion GT, Richardson DJ, Poletti F. Loss in hollow-core optical fibers: mechanisms, scaling rules, and limits. *Advances in Optics and Photonics*, 2023;15(1):1.
49. Nikodem M, Gomółka G, Klimczak M, Pysz D, Buczyński R. Demonstration of mid-infrared gas sensing using an anti-resonant hollow core fiber and a quantum cascade laser. *Optics Express*, 2019;27(25):36350.
50. Gomółka G, Stępniewski G, Pysz D, Buczyński R, Klimczak M, Nikodem M. Highly sensitive methane detection using a mid-infrared interband cascade laser and an anti-resonant hollow-core fiber. *Optics Express*, 2023;31(3):3685.
51. Jaworski P, Koziół P, Krzempek K, Wu D, Yu F, Bojęś P, et al. Antiresonant Hollow-Core Fiber-Based Dual Gas Sensor for Detection of Methane and Carbon Dioxide in the Near- and Mid-Infrared Regions. *Sensors*, 2020;20(14):3813.
52. Jaworski P, Krzempek K, Dudzik G, Sazio PJ, Belardi W. Nitrous oxide detection at $5.26 \mu\text{m}$ with a compound glass antiresonant hollow-core optical fiber. *Optics Letters*, 2020;45(6):1326.
53. Yao C, Xiao L, Gao S, Wang Y, Wang P, Kan R, et al. Sub-ppm CO detection in a sub-meter-long hollow-core negative curvature fiber using absorption spectroscopy at $2.3 \mu\text{m}$. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020;303:127238.
54. Kapit J, Michel APM. Dissolved gas sensing using an anti-resonant hollow core optical fiber. *Applied Optics*, 2021;60(33):10354.
55. Kapit JA, Youngs S, Pardis WA, Padilla AM, Michel APM. An Underwater Methane Sensor Based on Laser Spectroscopy in a Hollow Core Optical Fiber. *ACS Sensors*, 2024;9(11):5896–5905.
56. Jaworski P, Krzempek K, Koziół P, Wu D, Yu F, Bojęś P, et al. Sub parts-per-billion detection of ethane in a 30-meters long mid-IR Antiresonant Hollow-Core Fiber. *Optics & Laser Technology*, 2022;147:107638.
57. Yao C, Wang Q, Lin Y, Jin W, Xiao L, Gao S, et al. Photothermal CO detection in a hollow-core negative curvature fiber. *Optical Letters*, 2019;44(16):4048.
58. Warrington EA, Peverall R, Salter PS, Hancock G, Booth MJ, Ritchie GAD, et al. Fast and sensitive wavelength modulation gas spectroscopy in micro-drilled hollow-core fiber. *Optics Express*, 2026;34(4):5788.
59. Hof L, Abou Ziki J. Micro-Hole Drilling on Glass Substrates—A Review. *Micromachines*, 2017;8(2):53.
60. Musgraves JD, Hu J, Calvez L. *Springer Handbook of Glass*. Springer; 2019.

61. Fang FZ, Liu XD, Lee LC. Micro-machining of optical glasses — A review of diamond-cutting glasses. *Sadhana*, 2003;28(5):945–955.
62. Van Toan N, Toda M, Ono T. An Investigation of Processes for Glass Micromachining. *Micromachines*, 2016;7(3):51.
63. Yan J, Zhou T, Masuda J, Kuriyagawa T. Modeling high-temperature glass molding process by coupling heat transfer and viscous deformation analysis. *Precision Engineering*, 2009;33(2):150–159.
64. Gattass RR, Mazur E. Femtosecond laser micromachining in transparent materials. *Nature Photon*, 2008;2(4):219–225.
65. Eaton SM, Cerullo G, Osellame R. Fundamentals of Femtosecond Laser Modification of Bulk Dielectrics. W: Osellame R, Cerullo G, Ramponi R, redaktorzy. *Femtosecond Laser Micromachining*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2012.
66. Butkutė A, Jonušauskas L. 3D Manufacturing of Glass Microstructures Using Femtosecond Laser. *Micromachines*, 2021;12(5):499.
67. Bogner A, Jouneau PH, Thollet G, Basset D, Gauthier C. A history of scanning electron microscopy developments: Towards “wet-STEM” imaging. *Micron*, 2007;38(4):390–401.
68. Smith KCA, Wells OC, McMullan D. The fiftieth anniversary of the first applications of the scanning electron microscope in materials research. *Physics Procedia*, 2008;1(1):3–12.
69. Egerton RF. *Physical Principles of Electron Microscopy*. Cham: Springer International Publishing; 2016.
70. Oatley CW. The early history of the scanning electron microscope. *Journal of Applied Physics*, 1982;53(2).
71. Ul-Hamid A. *A Beginners’ Guide to Scanning Electron Microscopy*. Cham: Springer International Publishing; 2018.
72. Bell AE, Swanson LW. Mechanisms of liquid metal ion source operation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 1985;10–11:783–787.
73. Seliger RL, Kubena RL, Olney RD, Ward JW, Wang V. High-resolution, ion-beam processes for microstructure fabrication. *Journal of Vacuum Science and Technology.*, 1979;16(6):1610–1612.
74. Tseng AA. Recent Developments in Nanofabrication Using Focused Ion Beams. *Small*, 2005;1(10):924–939.
75. Reimer L. *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*. T. 45. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 1998.
76. Khursheed A. Recent developments in scanning electron microscope design. W: *Advances in Imaging and Electron Physics*. Elsevier; 2001, 197–285.

77. Osterberg M, Khursheed A. Simulation of magnetic sector deflector aberration properties for low-energy electron microscopy. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2005;555(1–2):20–30.
78. Giannuzzi LA, Stevie FA. *Introduction to Focused Ion Beams: Instrumentation, Theory, Techniques and Practice*. Boston, MA: Springer US; 2005.
79. Orloff J, Utlaut M, Swanson L. *High Resolution Focused Ion Beams: FIB and its Applications*. Boston, MA: Springer US, 2003.
80. Volkert CA, Minor AM. Focused Ion Beam Microscopy and Micromachining. *MRS Bulletin*, 2007;32(5):389–399.
81. Zhao L, Cui Y, Li J, Xie Y, Li W, Zhang J. The 3D Controllable Fabrication of Nanomaterials with FIB-SEM Synchronization Technology. *Nanomaterials*., 2023;13(12):1839.
82. Möller W. *Fundamentals of Ion-Solid Interaction, Application of Particle and Laser Beams in Materials Technology*, 1995.
83. Biersack JP, Ziegler JF. *The Stopping and Range of Ions in Solids*, Springer, 1982, 122–156.
84. Sigmund P. Theory of Sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets. *Physical Review*, 1969;184(2):383–416.
85. Leng Y. *Materials Characterization: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods*. 1. wyd. Wiley, 2013
86. Barbacki A, redaktor. *Mikroskopia elektronowa*. Wyd. 3 popr. i uzup. Poznań: Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej; 2007.
87. Goldstein JI, Newbury DE, Echlin P, Joy DC, Lyman CE, Lifshin E, et al. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis: Third Edition*. Boston, MA: Springer US, 2003.
88. Niedrig H. Physical background of electron backscattering. *Scanning*, 1978;1(1):17–34.
89. Salvat F, Jablonski A, Powell CJ. elsepa—Dirac partial-wave calculation of elastic scattering of electrons and positrons by atoms, positive ions and molecules. *Computer Physics Communications*, 2005;165(2):157–190.
90. Dapor M. *Transport of Energetic Electrons in Solids: Computer Simulation with Applications to Materials Analysis and Characterization*. T. 257. Cham: Springer International Publishing, 2014.
91. Kaczmarek D. *Rekonstrukcja obrazu powierzchni próbki w elektronowym mikroskopie skaningowym za pomocą elektronów wstecznie rozproszonych*. Wrocław: Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej; 1999.

92. Behrisch R, Eckstein W, redaktorzy. Sputtering by particle bombardment: experiments and computer calculations from threshold to MeV energies. Berlin Heidelberg: Springer; 2006.
93. Rubanov S, Munroe PR. FIB-induced damage in silicon. *Journal of Microscopy*, 2004;214(3):213–221.
94. McCaffrey JP, Phaneuf MW, Madsen LD. Surface damage formation during ion-beam thinning of samples for transmission electron microscopy. *Ultramicroscopy*, 2001;87(3):97–104.
95. Mardinly J, Susnitzky DW. Transmission Electron Microscopy of Semiconductor Based Products. MRS Online Proceedings Library, 1998;523:03.
96. Lindhard J. Range Concepts and Heavy Ion Ranges (Notes On Atomic Collisions, II).
97. Tseng AA. Recent developments in micromilling using focused ion beam technology. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2004;14(4):R15–34.
98. Reyntjens S, Puers R. A review of focused ion beam applications in microsystem technology. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2001;11(4):287–300.
99. Melngailis J. Focused ion beam technology and applications. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics Processing and Phenomena*, 1987;5(2):469–495.
100. Gierak J. Focused ion beam technology and ultimate applications. *Semiconductors Science and Technology*, 2009;24(4):043001.
101. Adams DP, Vasile MJ, Mayer TM, Hodges VC. Focused ion beam milling of diamond: Effects of H₂O on yield, surface morphology and microstructure. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 2003;21(6):2334–2343.
102. Smith NS, Skoczylas WP, Kellogg SM, Kinion DE, Tesch PP, Sutherland O, et al. High brightness inductively coupled plasma source for high current focused ion beam applications. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 2006;24(6):2902–2906.
103. Burnett TL, Kelley R, Winiarski B, Contreras L, Daly M, Gholinia A, et al. Large volume serial section tomography by Xe Plasma FIB dual beam microscopy. *Ultramicroscopy*, 2016;161:119–129.
104. Donnelly SE, Evans JH, redaktorzy. *Fundamental Aspects of Inert Gases in Solids* [Internet]. T. 279. Boston, MA: Springer US; 1991.
105. Was GS. *Fundamentals of Radiation Materials Science: Metals and Alloys*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2007.
106. Bassim N, Scott K, Giannuzzi LA. Recent advances in focused ion beam technology and applications. *MRS Bulletin*, 2014;39(4):317–325.

107. Liu J, Niu R, Gu J, Cabral M, Song M, Liao X. Effect of Ion Irradiation Introduced by Focused Ion-Beam Milling on the Mechanical Behaviour of Sub-Micron-Sized Samples. *Scientific Reports*, 2020;10(1):10324.
108. Devine RAB. Macroscopic and microscopic effects of radiation in amorphous SiO₂. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 1994;91(1–4):378–390.
109. Van Dillen T, Polman A, Onck PR, Van Der Giessen E. Anisotropic plastic deformation by viscous flow in ion tracks. *Physical Review B*, 2005;71(2):024103.
110. Szenes G. Thermal spike model of amorphous track formation in insulators irradiated by swift heavy ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 1996;116(1–4):141–144.
111. Croccolo F, Riccardi C. Observation of the ion-mirror effect during microscopy of insulating materials. *Journal of Microscopy*, 2008;229(1):39–43.
112. Fu Y, Bryan NKA. Influence of astigmatism on the fabrication of diffractive structures by use of focused ion-beam milling. *Optics Express*, 2004;12(17):3954.
113. Adamu AI, Wang Y, Correa RA, Bang O, Markos C. Low-loss micro-machining of anti-resonant hollow-core fiber with focused ion beam for optofluidic application. *Optical Material Express*, 2021;11(2):338.
114. Gorelick S, De Marco A. Fabrication of glass microlenses using focused Xe beam. *Optics Express*, 2018;26(10):13647.
115. Echlin P. *Handbook of Sample Preparation for Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Boston, MA: Springer US; 2009.
116. Jiang S, Ortalan V. A Comparative Study of Gallium-, Xenon-, and Helium-Focused Ion Beams for the Milling of GaN. *Nanomaterials*, 2023;13(21):2898.
117. Primak W. Fast-Neutron-Induced Changes in Quartz and Vitreous Silica. *Physical Review*, 1958;110(6):1240–1254.
118. Chichkov BN, Momma C, Nolte S. Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids, *Applied Physics A*, 1996; 63, 109-115.
119. Liu X, Du D, Mourou G. Laser ablation and micromachining with ultrashort laser pulses. *IEEE J Quantum Electron*, 1997;33(10):1706–1716.
120. Gamaly EG, Rode AV, Luther-Davies B, Tikhonchuk VT. Ablation of solids by femtosecond lasers: Ablation mechanism and ablation thresholds for metals and dielectrics. *Physics of Plasmas*, 2002;9(3):949–957.
121. Svelto O. *Principles of Lasers*. Boston, MA: Springer US; 2010.
122. Weiner AM. *Ultrafast optics*. Hoboken, N.J: Wiley; 2009.

123. Hönninger C, Paschotta R, Graf M, Morier-Genoud F, Zhang G, Moser M, et al. Ultrafast ytterbium-doped bulk lasers and laser amplifiers. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 1999;69(1):3–17.
124. Zervas MN, Codemard CA. High Power Fiber Lasers: A Review. *IEEE J Select Topics Quantum Electron.*, 2014;20(5):219–241.
125. Richardson DJ, Nilsson J, Clarkson WA. High power fiber lasers: current status and future perspectives. *Journal of Optical Society of America B*, 2010;27(11):B63.
126. Malinauskas M, Žukauskas A, Hasegawa S, Hayasaki Y, Mizeikis V, Buividas R, et al. Ultrafast laser processing of materials: from science to industry. *Light: Science & Applications*, 2016;5(8):e16133.
127. Nolte S, Momma C, Jacobs H, Chichkov BN, Wellegehausen B, Welling H. Ablation of metals by ultrashort laser pulses, *Journal of the Optical Society of America B*, 1997, 14(10): 2716-2722.
128. Stuart BC, Feit MD, Herman S, Rubenchik AM, Shore BW, Perry MD. Nanosecond-to-femtosecond laser-induced breakdown in dielectrics. *Physical Review B*, 1996;53(4):1749–1761.
129. Steen WM, Mazumder J. *Laser Material Processing*, London: Springer London; 2010.
130. Pervak V, Teisset C, Sugita A, Naumov S, Krausz F, Apolonski A. High-dispersive mirrors for femtosecond lasers. *Optics Express*, 2008;16(14):10220.
131. Sugioka K, Cheng Y. Ultrafast lasers—reliable tools for advanced materials processing. *Light Science Applications*, 2014;3(4):e149.
132. Katz S, Kaplan N, Grossinger I. Using Diffractive Optical Elements: DOEs for beam shaping – fundamentals and applications. *Optik & Photonik*, 2018;13(4):83–86.
133. Silvennoinen M, Kaakkunen J, Paivasaari K, Vahimaa P. Parallel Microstructuring using Femtosecond Laser and Spatial Light Modulator. *Physics Procedia*. 2013;41:693–697.
134. Schaffer CB, Brodeur A, Mazur E. Laser-induced breakdown and damage in bulk transparent materials induced by tightly focused femtosecond laser pulses. *Measurements Science and Technology*, 2001;12(11):1784–1794.
135. Stuart BC, Feit MD, Rubenchik AM, Shore BW, Perry MD. Laser-Induced Damage in Dielectrics with Nanosecond to Subpicosecond Pulses. *Physical Review Letters*, 1995;74(12):2248–2251.
136. Boyd W. *Nonlinear Optics*. Academic Press; 2020. (Fourth Edition).
137. Balling P, Schou J. Femtosecond-laser ablation dynamics of dielectrics: basics and applications for thin films. *Reports on Progress in Physics*, 2013;76(3):036502.
138. Ams M, Little DJ, Withford MJ. Femtosecond-laser-induced refractive index modifications for photonic device processing. *W: Laser Growth and Processing of Photonic Devices*. Elsevier, 2012: 305–332.

139. Wang DN, Wang Y, Liao CR. Femtosecond laser micromachining on optical fiber. W: Laser Surface Engineerin. Elsevier, 2015: 359–381.
140. Rethfeld B, Ivanov DS, Garcia ME, Anisimov SI. Modelling ultrafast laser ablation. J Phys D: Applied Physics, 2017;50(19):193001.
141. Zhao QZ, Wang Z. Manipulation of Tribological Properties of Metals by Ultrashort Pulsed Laser Micro-/Nanostructuring. W: Darji PH. Advances in Tribology. InTech; 2016.
142. Chen F, De Aldana JRV. Optical waveguides in crystalline dielectric materials produced by femtosecond-laser micromachining. Laser & Photonics Reviews, 2014;8(2):251–275.
143. Liu JM. Simple technique for measurements of pulsed Gaussian-beam spot sizes. Optics Letters, 1982;7(5):196.
144. Mannion P, Magee J, Coyne E, O'Connor GM. Ablation thresholds in ultrafast laser micromachining of common metals in air. W: Glynn TJ, Galway, Ireland; 2003:470.
145. Rosenfeld A, Lorenz M, Stoian R, Ashkenasi D. Ultrashort-laser-pulse damage threshold of transparent materials and the role of incubation. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 1999;69(7): 373–376.
146. Li Y, He G, Liu H, Wang M. Investigation of Heat Accumulation in Femtosecond Laser Drilling of Carbon Fiber-Reinforced Polymer. Micromachines, 2023;14(5):913.
147. Kerse C, Kalaycıoğlu H, Elahi P, Çetin B, Kesim DK, Akçaalan Ö, et al. Ablation-cooled material removal with ultrafast bursts of pulses. Nature, 2016;537(7618):84–88.
148. Tan D, Sharafudeen KN, Yue Y, Qiu J. Femtosecond laser induced phenomena in transparent solid materials: Fundamentals and applications. Progress in Materials Science, 2016;76:154–228.
149. Luxon JT. Depth of focus simplified for a laser–optical system. Applied Optics, 1988;27(10):1910.
150. Rodríguez A, López AJ, Lamas J, Moreno A, Ramil A. Robot-assisted laser ablation for 3D surfaces. Application for paint removal with ultrashort pulse laser. Optics and Lasers in Engineering, 2023;160:107284.
151. Lenferink A, Otto C. Analytical solution of the classical Rayleigh length definition, including truncation at arbitrary values. Journal of Microscopy, 2025;300(1):124–133.
152. Wang Z, Zhang L, Wang S, Xue N, Peng F, Fan M, et al. Coherent Φ -OTDR based on I/Q demodulation and homodyne detection. Optics Express, 2016;24(2):853.
153. He H, Jiang L, Pan Y, Yi A, Zou X, Pan W, et al. Integrated sensing and communication in an optical fibre. Light: Science & Applications, 2023;12(1):25.
154. Liu X, Jin B, Bai Q, Wang Y, Wang D, Wang Y. Distributed Fiber-Optic Sensors for Vibration Detection. Sensors, 2016;16(8):1164.

155. Rao YJ. In-fibre Bragg grating sensors. *Measurement Science and Technology*, 1997;8(4):355–375.
156. Nikodem M, Krzempek K, Dudzik G, Abramski K. Hollow core fiber-assisted absorption spectroscopy of methane at 34 μm . *Optics Express*, 2018;26(17):21843.
157. Yao C, Gao S, Wang Y, Wang P, Jin W, Ren W. Silica Hollow-Core Negative Curvature Fibers Enable Ultrasensitive Mid-Infrared Absorption Spectroscopy. *Journal of Lightwave Technology*, 2020;38(7):2067–2072.
158. Kozioł P, Bojęs P, Jaworski P, Wu D, Yu F, Krzempek K. Enhancing Gas Diffusion in Antiresonant Hollow-Core Fiber Gas Sensors Using Microchannels. *Photonic, Sensors*, 2025;15(3):250336.
159. Jaworski P, Krzempek K, Bojęs P, Wu D, Yu F. Mid-IR antiresonant hollow-core fiber based chirped laser dispersion spectroscopy of ethane with parts per trillion sensitivity. *Optics & Laser Technology*, 2022;156:108539.
160. Li X, Liang J, Oigawa H, Ueda T. Doubled Optical Path Length for Photonic Bandgap Fiber Gas Cell Using Micromirror. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2011;50(6S):06GM01.
161. Gomółka G, Pysz D, Buczyński R, Nikodem M. Dual-Pass Hollow-Core Fiber Gas Spectroscopy Using a Reflective Configuration With Heterodyne-Based Signal Detection. *Journal of Lightwave Technology*, 2023;41(18):6094–6101.
162. Gronowicz P, Gomółka G, Pysz D, Buczyński R, Nikodem M. Demonstration of a compact reflective gas sensing probe based on a negative-curvature hollow-core fiber. *Applied Optics* 2025;64(20):5624.
163. Wheeler NV, Grogan MDW, Bradley TD, Couny F, Birks TA, Benabid F. Multipass Hollow Core-PCF Microcell Using a Tapered Micromirror. *T. 29*. 2011;29(9):1314–1318.
164. Kluczynski P, Gustafsson J, Lindberg ÅM, Axner O. Wavelength modulation absorption spectrometry — an extensive scrutiny of the generation of signals. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2001;56(8):1277–1354.
165. Rieker GB, Jeffries JB, Hanson RK. Calibration-free wavelength-modulation spectroscopy for measurements of gas temperature and concentration in harsh environments. *Applied Optics*, 2009;48(29):5546.
166. Lee T, V. AMB, Kelly TW, Beresna M, Davidson IA, Slavík R, et al. Laser Machining of Micro-Channels in Hollow-Core Optical Fibers for Improved Gas Exchange. W: 2025 Conference on Lasers and Electro-Optics Europe & European Quantum Electronics Conference (CLEO/Europe-EQEC). Munich, Germany: IEEE, 2025.
167. Novo CC, Choudhury D, Siwicki B, Thomson RR, Shephard JD. Femtosecond laser machining of hollow-core negative curvature fibres. *Optics Express*, 2020;28(17):25491.
168. Kozioł P, Jaworski P, Krzempek K, Hoppe V, Dudzik G, Yu F, et al. Fabrication of Microchannels in a Nodeless Antiresonant Hollow-Core Fiber Using Femtosecond Laser Pulses. *Sensors*, 2021;21(22):7591.

169. Warrington EA, Salter PS, Davis WOC, Kirkpatrick AR, Hancock G, Nunn J, et al. Micro-drilling hollow-core fiber using image processing for rotational alignment. *Optics Express*, 2025;33(11):23616.
170. Yang M, Tang X, Luo Q, Yu Y, Zhang Y, Gao S, et al. Anti-Resonant Hollow-Core Fiber Sensor With Microchannel Arrays for Fast CO₂ Sensing. *IEEE Photon Technol Lett*. 2026;38(22):1809–1812.
171. Horak P, Srinivasan K, Lee T, Beresna M, Slavík R, Wheeler NV. Gas Filling and Evacuation of Hollow-Core Optical Fibres through Laser-Machined Side Channels. W: 2025 25th Anniversary International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON). Barcelona, Spain: IEEE, 2025:1–3.
172. Gronowicz P, Perehiniec P, Pałka K, Filipkowski A, Buczyński R, Nikodem M. Towards miniature reflective gas-sensing probe based on antiresonant hollow-core fiber with micro-machined side holes. *Optics & Laser Technology*, 2026;203:116272.