

文章编号: 0258-7025(2001)07-0603-04

光学玻璃在皮秒与飞秒脉冲激光作用下的暗化现象

姜雄伟 朱从善 干福熹

(中国科学院上海光机所 上海 201800)

邱建荣

(Hirao Active Glass Project, ERATO, Kyoto 606, Japan)

余保龙 莫育俊 尹国盛

(河南大学物理系 开封 475001)

提要 研究了某些光学玻璃在皮秒和飞秒激光照射下产生的暗化(darkening)特性。测量了玻璃在 810 nm 飞秒激光照射前后的吸收光谱,并进行了比较与分析。玻璃在超短脉冲激光照射后发生暗化,是因为玻璃内生色心的结果。同时提出了解释超短脉冲飞秒激光引起玻璃产生色心的机理。上述暗化具有热擦除性,在 200℃ 下热处理几分钟后,暗区消失。

关键词 暗化,超短脉冲激光,光学玻璃,色心

中图分类号 TQ 171.73⁺⁴ **文献标识码** A

Picosecond and Femtosecond Laser Induced Darking in Optical Glasses

JIANG Xiong-wei ZHU Cong-shan GAN Fu-xi

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

QIU Jian-rong

(Hirao Active Glass Project, ERATO, Kyoto 606, Japan)

YU Bao-long MO Yu-jun YIN Guo-sheng

(Physics Department of Henan University, Kaifeng 475001)

Abstract Picosecond and femtosecond laser induced darking in some optical glass were studied. Absorption spectra of the original and irradiated glasses were measured. It is believed that the darking was induced by color center generation. The mechanism of the color center generation was demonstrated. Darking area disappeared after heat treatment under 200℃ for a few minutes.

Key words darking, ultra-short laser, optical glass, color center

玻璃材料,包括有源的激光发射材料和无源的激光传输介质,是固体激光器中的重要组成元件,其中,各种光学参数的光学玻璃被大量使用。激光与这些光学元件的相互作用及其对激光性能的影响几乎是与固体激光技术同步发展的研究课题。在长脉冲、大能量固体激光发展的时期,紫外抽运光致玻璃的暗化及其防止,曾经是研究热点之一。后来,滤紫外光学元件的采用,使问题基本解决。随着短脉冲、高功率激光的发展,光学介质的激光破坏及其机制一度成为焦点问题^[1,2]。近几年,高功率超短脉冲

激光与透明光学介质的相互作用问题,正越来越引起人们的重视。这种重视,首先还不在于光学介质的破坏问题,而是透明光学介质破坏前的结构调整与变化,因为它将直接影响激光的传输特性和激光系统的性能。

1998年,O. M. Efimov^[3]等报道了飞秒激光作用下钠硼硅和钠钙硅光学玻璃中的暗化现象,并将这种暗化归结为光致色心的产生,使其在可见光波段范围的吸收明显增加。这也是玻璃在破坏前的一种结构调整。

本工作选择以镧火石(商品牌号为 LaF₁, LaF₂)玻璃为代表的铅硅酸盐玻璃,以 K9 玻璃为代表的硼硅酸盐玻璃以及石英玻璃,分别研究其在皮秒和

飞秒激光作用下的暗化特性,并对其暗化机理进行了讨论。

1 实 验

实验中采用光学石英玻璃, K9, LaF₁ 及 LaF₂ 商品光学玻璃,均来源于上海新沪玻璃厂。玻璃加工成 2 cm × 2 cm × 10 cm, 大面抛光, 以便于观察光致变化。样品置于一精密可调的三维移动平台上。

飞秒激光源是具有再生放大系统的钛宝石激光器, 激光波长为 810 nm, 脉冲宽度为 120 fs, 脉冲重复频率为 200 kHz, 平均功率为 960 mW。激光脉冲经透镜聚焦, 焦点位于样品内部, 如图 1 所示。焦斑直径约为 10 μm。调节脉冲激光的输出功率, 同时使样品沿垂直于光束方向移动, 直至玻璃样品内出现灰暗的轨迹, 此时激光束穿越样品的平均

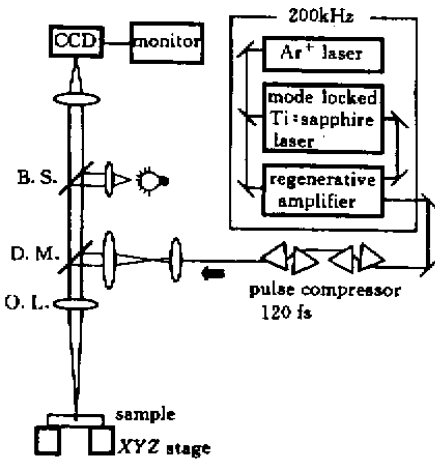


图 1 用 810 nm 飞秒激光照射玻璃的实验装置

Fig.1 Experimental setup for exposure of glass with 810 nm femtosecond laser pulses

功率尚低于玻璃的破坏阈值。

皮秒激光源是 Continuum PY61-10 Nd:YAG 激光器, 波长为 1064 nm, 脉冲宽度为 38 ps, 重复频率为 10 Hz, 平均功率为 300 mW, 焦斑直径为 28 μm, 接近样品后表面的光斑直径约为 100 μm。实验装置如图 2 所示。实验过程与飞秒激光实验相似。

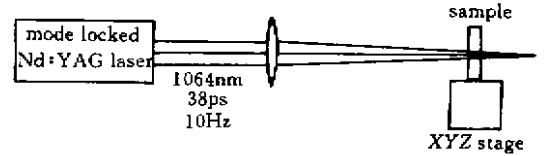


图 2 用 1064 nm 皮秒激光照射玻璃的实验装置

Fig.2 Experimental setup for exposure of glass with 1064 nm picosecond laser pulses

被测样品在激光照射前后的吸收光谱由 JASCO-570C 光谱仪测定。将照射后的样品在不同温度下热处理, 再测吸收光谱。

测量了被测样品在激光照射前后的 Raman 光谱, 测试仪器为 U-1000 Raman 光谱仪, 分辨率为 5 cm⁻¹。使用氩离子激光器, 波长为 514.5 nm。

2 实验结果

分别做了不同波长的皮秒与飞秒激光下石英玻璃、镧火石玻璃和 K9 玻璃的光致暗化实验, 结果列于表 1。由表可见, 在 1064 nm 皮秒激光下, 直至玻璃破坏, 玻璃内未出现光致暗化现象; 而在 810 nm 飞秒激光下, K9 和镧火石玻璃在破坏之前均出现光致暗化现象; 石英玻璃在上述两种激光作用下, 都没有出现暗化。

表 1 各种玻璃的暗化现象

Table 1 Darkening behaviors of fused silica, K9, LaF₁ and LaF₂ glasses

Glass	810 nm, 120 fs laser with 4×10^{12} W/cm ²	1064 nm, 38 ps laser with 4×10^{12} W/cm ²
Fused silica	no breakdown; no darkening	no breakdown; no darkening
K9	no breakdown; darkening	breakdown; no darkening
LaF ₁	no breakdown; darkening	breakdown; no darkening
LaF ₂	no breakdown; darkening	breakdown; no darkening

玻璃在飞秒激光照射后, 在照射处留下了可见的明显的暗线。用光学显微镜拍得 LaF₂ 玻璃的照片, 如图 3 所示。LaF₁ 和 K9 玻璃也有类似的形貌。

分别测量玻璃在飞秒激光照射前后的吸收光谱, 结果示于图 4。照射后玻璃的吸收是暗化部分

和未暗化部分的平均吸收。从图 4 可以看出, 玻璃在飞秒激光照射后, 在可见光范围的吸收大大增加。

在飞秒激光照射停止后, 光吸收会有所减少, 直至稳定。变化过程如图 5 所示。将飞秒激光照射过的玻璃在室温下置放一段时间后, 放入 100℃ 和

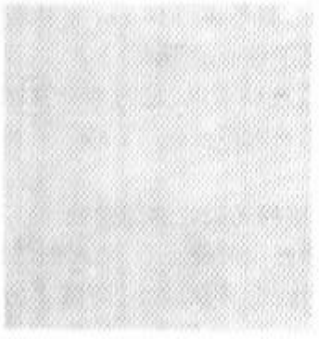
图3 LaF₂ 玻璃在 810 nm 飞秒激光照射后的显微照片

Fig.3 Photograph of LaF₂ glass irradiated by 810 nm femtosecond laser

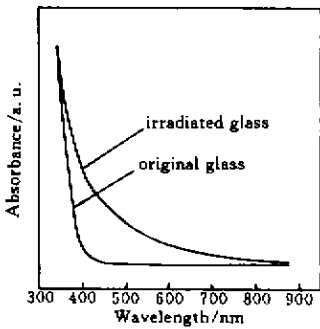
图4 LaF₂ 玻璃在 810 nm 飞秒激光照射前后的吸收光谱

Fig.4 Absorption spectra of LaF₂ glass before and after irradiated by 810 nm femtosecond laser

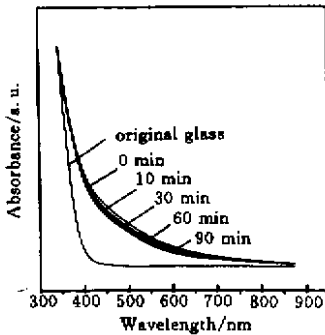
图5 LaF₂ 玻璃在 810 nm 飞秒激光照射后不同时间的吸收光谱

Fig.5 Absorption variation of LaF₂ glass with time after irradiated by 810 nm femtosecond laser

200℃的炉中进行热处理。然后测量样品的吸收光谱,结果见图6。从图6可见,样品经200℃热处理后,在可见光范围的吸收曲线又恢复到了照射前的位置。

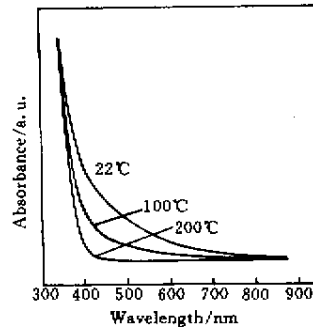
图6 不同温度处理后 LaF₂ 玻璃的吸收光谱

Fig.6 Absorption spectra of irradiated LaF₂ glass after heat-treatment under different temperature

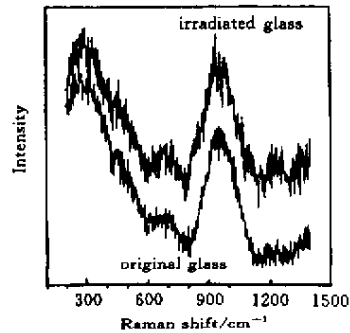
图7 LaF₁ 玻璃在 1064 nm 皮秒激光照射前后的拉曼光谱

Fig.7 Raman spectra of LaF₁ glass before and after irradiation by 1064 nm picosecond laser

测量了超短脉冲激光照射前后玻璃的 Raman 光谱,结果如图7所示。由图可见,玻璃在超短脉冲照射前后,Raman 光谱未见明显的变化。

3 讨论

3.1 不同波长激光对光学玻璃的光致暗化作用

如表1所示,两种脉冲宽度和波长不同的激光对玻璃样品的光致暗化作用不同。首先分析激光功率密度的影响。本实验中,1064 nm 皮秒激光和 810 nm 飞秒激光在玻璃样品中作用光斑的光功率密度都约为 4×10^{12} W/cm² 的情况下,皮秒激光未导致暗化产生,而在飞秒激光作用下,除石英玻璃外,其余玻璃均出现暗化现象,此时玻璃尚未出现体破坏。将图2中玻璃样品位置微调右移,以提高作用光斑的功率密度,直至玻璃出现破坏,仍未产生暗化。所以不能简单地以光功率密度大小作为判定是否产生光致色心的条件,应考虑不同激光脉冲宽度甚至激

光波长带来的影响。

在上述两种激光与样品的作用中,1064 nm 皮秒激光和 810 nm 飞秒激光的单脉冲能量密度分别约为 150 J/cm^2 和 0.5 J/cm^2 。显然,长脉冲、高能量的皮秒激光的热效应要明显大于短脉冲、低能量的飞秒激光。实验表明,光致色心具有热擦除性(图 6),看来,皮秒激光与玻璃相互作用时产生的热量会抑制色心的形成。

由图 4 可见,玻璃在飞秒激光照射后,其在可见光波段的平均吸收增大,显然,真正暗化部分的吸收将会更大。玻璃的光吸收变大,这是因为玻璃内部生成了色心,这种色心是由于玻璃在短波段的本征吸收所致^[4]。短波段本征吸收是由原子或离子的电子跃迁引起的,即价带中的电子被激发到导带,同时在价带留下空穴,导带中的电子和价带中空穴被玻璃的本征缺陷和杂质缺陷捕获后,分别便形成了电子俘获型色心(F心)和空穴俘获型色心(V心)。随着激发源波长的不同,电子跃迁可以是单光子过程、双光子过程或多光子过程。对于本实验,所产生的色心在可见光区有较大的光吸收,根据文献[5],硅酸盐玻璃中的这种色心为空穴俘获型色心(V心)。同时, Pb^{2+} 也起到电子俘获中心的作用。

实验中,1064 nm 皮秒激光和 810 nm 飞秒激光都不可能以单光子的作用形成色心,因为光子能量远达不到 K9 和 镭火石的禁带宽度($E_g = 5 \sim 6 \text{ eV}^{[3]}$)。这样,就只能靠多光子过程或短波激发导致色心。已有文献报道,在 1064 nm 纳秒激光作用下,三阶以上的多光子过程是观察不到的^[6]。本实验中,从皮秒激光和飞秒激光对色心形成的不同影响推断,810 nm 激光与玻璃样品相互作用中的多光子过程远多于 1064 nm 激光产生的多光子过程。

当皮秒或飞秒量级的强激光脉冲在光学介质中传播时,会使折射率变化,从而改变了入射脉冲的相位、振幅和频率。这样,入射光会由于自相位调制(self-phase modulation)作用,使光谱发生增宽^[7,8]。光谱的增宽程度,随着激光与光学介质作用距离的增加而增大。O. M. Efimov^[3]等研究了飞秒激光与钠硼硅等玻璃的相互作用距离和光谱增宽程度的关系,从其实验结果可以看出,增宽后的光谱可以达到紫外波段。这些短波成分的单光子或双光子作用,容易克服玻璃的禁带宽度诱导色心。不难理解,入射光波长越长,光谱增宽后,产生的短波截止波长越长。所以 810 nm 飞秒激光光谱增宽后对色心形成

有贡献的短波成分比 1064 nm 皮秒激光所产生的要来得多,也就是说,810 nm 飞秒激光的照射更容易导致玻璃中色心的形成。

对于石英玻璃来说,它的禁带宽度比一般的多组份光学玻璃要大得多($\sim 11 \text{ eV}^{[4]}$),所以一般不可能产生色心。

3.2 暗化区域的光吸收的稳定性

在飞秒激光照射停止后,随着时间的推移,上述光学玻璃的光吸收会有所减小,而减小的速度越来越慢,到 90 min 左右,达到一稳定值,如图 5 所示。这说明,在光致色心形成后,会伴随着某些电子与空穴的复合过程,直至色心稳定。

3.3 暗化区域的热可擦除性能

把飞秒激光照射过的玻璃在 200°C 下热处理时,色心逐渐消失。这是由于色心中的电子和空穴吸热,又重新由束缚态被释放出来。这些电子和空穴相遇后产生复合,玻璃又回到原始状态。因此,玻璃在飞秒激光照射后的暗化,也是一种可逆的过程。

3.4 超短脉冲激光照射区域的结构变化

图 7 表明, LaF_3 玻璃在飞秒激光照射前后的 Raman 光谱没有明显差别,表明结构没有明显的变化。其他玻璃样品也有类似结果。说明超短脉冲激光照射仅引起玻璃内部产生缺陷,如色心,而玻璃的网络结构并没有被改变。

参 考 文 献

- 1 D. Du, X. Liu, G. Korn *et al.*. Laser-induced breakdown by impact ionization in SiO_2 with pulse widths from 7 ns to 150 fs. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **64**: 3071 ~ 3073
- 2 B. C. Stuart, M. D. Feit, A. M. Rubenchik *et al.*. Laser-induced damage in dielectrics with nanosecond to subpicosecond pulses. *Phys. Rev. Lett.*, 1995, **74**(12): 2248 ~ 2251
- 3 O. M. Efimov, K. Gabel, S. V. Garnov. Color-center generation in silicate glasses exposed to infrared femtosecond pulses. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1998, **15**(1): 193 ~ 199
- 4 Fuxi Gan. The Intrinsic Absorption of Glass. The Optical and Spectral Property of Glass. Shanghai: Shanghai Science and Technology Publisher, 1992. 65 ~ 85 (in Chinese)
- 5 A. Bishay. Radiation induced color centers in multicomponent glasses. *J. Non-Crystal. Solids*, 1970, **3**(1): 54 ~ 114
- 6 L. B. Glebov, O. M. Efimov, G. T. Petrovskii *et al.*. Effect of photo decoloration on the two-photon coloring of sodium silicate glasses. *Sov. J. Glass Phys. Chem.*, 1984, **10**: 55 ~ 58
- 7 R. R. Alfano, P. P. Ho. Self- cross- and induced-phase modulations of ultrashort laser pulse propagation. *IEEE J. Quantum Electron.*, 1988, **24**(2): 351 ~ 364
- 8 P. L. Baldeck, P. P. Ho, R. R. Alfano. Effect of self, induced and cross phase modulations on the generation of picosecond and femtosecond white light supercontinua. *Rev. Phys. Appl.*, 1987, **22**: 1677 ~ 1682