

文章编号: 0258-7025(2004)02-0229-03

飞秒激光诱导掺锰玻璃长磷光和光激励长磷光

姜雄伟¹, 邱建荣¹, 范有余², 胡和方², 朱从善¹

(¹ 中国科学院上海光学精密机械研究所中日合作“Photon Craft Project”, 上海 201800)
(² 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘要 报道了掺锰氟铝磷酸盐玻璃在聚焦的 800 nm 飞秒激光作用后产生明显的黄绿色长磷光以及当长磷光完全衰减后,再用 365 nm 的紫外光激发时,飞秒激光照射处的光激励长磷光现象。讨论了该现象产生的机理和在三维超高密度光贮存中的应用。

关键词 激光技术;长磷光;光激励长磷光;飞秒激光;Mn²⁺;氟铝磷酸盐

中图分类号 TN 24;TP 333.4⁺3 **文献标识码** A

Phosphorescence and Photon-Stimulated Phosphorescence in Mn²⁺ Doped Alumino-Phosphofluoride Glass Irradiated by Femtosecond Laser

JIANG Xiong-wei¹, QIU Jian-rong¹, FAN You-yu², HU He-fang², ZHU Cong-shan¹

¹ Photon Craft Project, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics,

The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China

² Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China

Abstract It is reported in this paper that femtosecond laser induced phosphorescence in Mn²⁺ doped alumino-phosphofluoride glass and a new phenomenon of 365 nm UV light stimulated phosphorescence in femtosecond laser irradiated alumino-phosphofluoride glass after the femtosecond laser induced phosphorescence decayed completely. Possible mechanisms of these two types of phosphorescence are discussed. These phenomenons have potential uses in three-dimensional ultra-high-density optical recording.

Key words laser technique; phosphorescence; photon stimulated phosphorescence; femtosecond laser; Mn²⁺; alumino-phosphofluoride glass

1 引言

飞秒激光由于脉冲非常短,通过透镜会聚后,焦点处光强可以达到 10^{14} W/cm²,所以在焦点附近会产生非线性效应,如多光子吸收、多光子电离等。利用这一特点可以在透明介质内部进行有空间选择性的结构修饰。另外,飞秒激光的脉冲宽度短于物质吸收光能量后以热能的形式传递给晶格的特征时间,相对纳秒激光或皮秒激光来透明介质所产生的

热效应要小得多,所以可以实现超精密加工。近年来,飞秒激光已经被越来越多地应用于各种材料的微区改性,以期得到具有不同用途的功能微结构^[1~7]。

本文报道了飞秒激光在掺锰氟铝磷酸盐玻璃内诱导产生长磷光以及光激励长磷光新现象。这一现象在超高密度光贮存和高档艺术品加工等方面具有很大的应用前景。

收稿日期:2002-08-21;收到修改稿日期:2002-12-02

基金项目:国家杰出青年科学基金(50125258)和国家自然科学基金(50072037)资助项目。

作者简介:姜雄伟(1973—),男,中国科学院上海光学精密机械研究所副研究员,博士,主要从事飞秒激光在透明介质内部诱导功能微结构方面的研究。E-mail:cszhu@mail.shcnc.ac.cn

2 实验

实验所采用的玻璃组成是:35AlF₃,20CaF₂,15YF₃,10MgF₂,10SrF₂,7BaF₂,2.5Ba(PO₃)₂,0.5MnO₂。采用分析纯的原料 MgF₂, CaF₂, SrF₂, BaF₂, (NH₄)₃AlF₆, YF₃, Ba(PO₃)₂ 和 MnO₂。将称量好的配合料充分研磨混合,放入铂坩锅中,在980℃下融制1h。然后将玻璃液倒在不锈钢模子上,再在415℃下退火后研磨并抛光成所需要的尺寸。

所使用的激光系统是:波长为800nm,脉冲宽度为120fs,重复频率为1kHz。飞秒激光被引入显微镜系统中,通过5倍(NA=0.13)显微物镜会聚于玻璃样品内部。使用SHIMADZU RF-5300pc型荧光光谱仪在室温下测量所产生的长磷光及其衰减。

3 结果与讨论

图1是飞秒激光诱导长磷光的发光曲线及其随时间的变化。从图中可以看出,所产生的长磷光在470~670nm的范围内并且发光峰的位置在550nm处。根据文献[8],这个发光峰来源于Mn²⁺的⁴T₁→⁶A₁的跃迁。长磷光的强度随时间的推移减弱,但发光峰的位置没有变化。图2是飞秒激光诱导长磷光的衰减曲线。从图中可以看出,长磷光的衰减开始时比较快,后来衰减速度越来越慢。长磷光强度的倒数与时间成线性关系。也就是说,长磷光的强度随时间以t⁻¹速度衰减。这和文献中的数

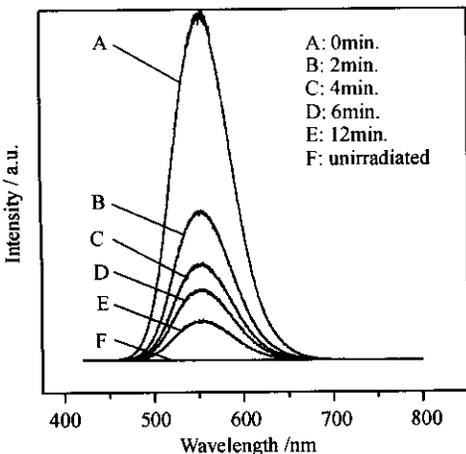


图1 飞秒激光诱导长磷光的发光曲线及其随时间的变化

Fig. 1 Long-lasting phosphorescence spectra induced by a femtosecond laser

据是相符合的,说明本实验中长磷光的衰减也可以用由热激发的电子-空穴复合机理来解释[9]。

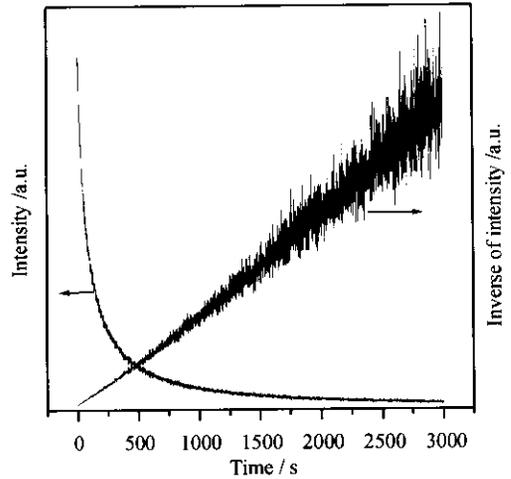


图2 长磷光随时间的衰减曲线及长磷光强度的倒数随时间的变化

Fig. 2 Decay curve of long-lasting phosphorescence at 552 nm induced by a femtosecond laser

飞秒激光诱导产生的长磷光完全衰减后,我们又用365nm的紫外光激发,发现被飞秒激光照射过的地方又重新产生光激励长磷光,而未被飞秒激光照射过的地方却没有长磷光现象。除了强度有所减弱,光激励长磷光的发光位置与飞秒激光诱导产生的长磷光完全一致。

玻璃在飞秒激光照射下,由于激光焦点处的光强非常大,达10¹⁴W/cm²,通过非线性过程激发产生自由电子。部分电子被缺陷捕获形成色心。由于飞秒激光诱导产生的色心并不是固定在单一的能级上,而是分布于价带和导带之间不同位置的较宽的能级范围内。其中能带位置较高的色心(也就是陷阱深度较浅的色心)在室温下被热能激发到导带上,然后与空穴复合并释放出能量,激发产生Mn²⁺发光。随着时间的推移,浅陷阱深度的色心的数量越来越少,被激发的电子数量也越来越少,所以激发的Mn²⁺发光的强度相应减弱。当过了一定时间后,陷阱深度较浅的色心被完全激发,相应的也就没有Mn²⁺发光,表现为长磷光完全衰减。当长磷光完全衰减的玻璃样品重新用365nm紫外光照射后,那些在室温下不能被热激发的深陷阱深度的色心捕获的电子被365nm的光激发到较浅的陷阱或通过导带被陷阱深度较浅的陷阱所捕获,总体表现为深陷阱的色心被激发到浅陷阱上。重新填充的浅陷阱的色心又由于热的作用而最终使玻璃产生长磷光。显

然,从深陷阱激发到浅陷阱上的电子的数量比先前从价带上激发所产生的浅陷阱上电子的数量要少得多,所以,365 nm 紫外光激发出的长磷光比起飞秒激光诱导产生的长磷光来说要弱得多。由于玻璃价带与导带之间的禁带宽度要大于 365 nm 的紫外光光子的能量,所以价带上的电子不能被 365 nm 的紫外光通过单光子吸收激发而产生色心,表现为未被飞秒激光照射过的玻璃在 365 nm 紫外光作用下没有长磷光现象。飞秒激光照射点的大小可控制在 200 nm 至几个微米,信息可以通过飞秒激光扫描进行三维贮存,然后以光激励长磷光的有无读取,因此本发现可望用于三维超高密度光贮存。

4 结 论

掺锰氟铝磷酸盐在聚焦的飞秒激光作用后产生 550 nm 波长的长磷光。长磷光强度随时间按照 t^{-1} 的关系衰减。当长磷光完全衰减后,再用 365 nm 的紫外光照射,飞秒激光照射处的玻璃又重新产生光激励长磷光。这种长磷光现象是由于飞秒激光照射时诱导玻璃内产生色心,而色心在热激发下重新释放出电子和空穴,电子和空穴复合时释放出能量激发 Mn^{2+} 发光。

参 考 文 献

- 1 K. M. Davis, K. Miura, N. Sugimoto *et al.*. Writing waveguides in glass with a femtosecond laser [J]. *Opt. Lett.*, 1996, **21**(21):1729~1731
- 2 E. N. Glezer, M. Milosavljevic, L. Huang *et al.*. Three-dimensional optical storage inside transparent materials [J]. *Opt. Lett.*, 1996, **21**(24):2023~2025
- 3 K. Miura, Jianrong Qiu, H. Inouye *et al.*. Photowritten optical waveguides in various glasses with ultrashort pulse laser [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **71**(23):3329~3331
- 4 Jianrong Qiu, K. Miura, K. Hirao. Three-dimensional optical memory using glasses as a recording medium through a multiphoton absorption process [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1998, **37**(part 1, 4B):2263~2266
- 5 Jianrong Qiu, K. Miura, H. Inouye *et al.*. Femtosecond laser-induced three-dimensional bright and long-lasting phosphorescence inside calcium aluminosilicate glasses doped with rare earth ions [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **73**(13):1763~1765
- 6 Jianrong Qiu, K. Miura, T. Suzuki *et al.*. Permanent photoreduction of Sm^{3+} to Sm^{2+} inside a sodium aluminoborate glass by an infrared femtosecond pulsed laser [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74**(1):10~12
- 7 Jianrong Qiu. External electromagnetic field induced electronic structures and novel optical functions of rare-earth-ion-doped glasses [J]. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 2001, **109**(2):s25~s31
- 8 K. Bingham, S. Parke. Absorption and fluorescence spectra of divalent manganese in glasses [J]. *Phys. Chem. Glasses*, 1965, **6**(6):224
- 9 Ph. Avouris, T. N. Morgan. A tunneling model for the decay of luminescence in inorganic phosphors: The case of $Zn_2SiO_4:Mn$ [J]. *J. Chem. Phys.*, 1981, **74**(8):4347~4355