

文章编号: 0258-7025(2005)01-0119-04

飞秒激光辐照 K9 玻璃引起的暗化和折射率变化

周秦岭^{1,2}, 刘丽英², 徐 雷², 王文澄², 邱建荣³, 朱从善³, 干福熹^{1,2}

¹ 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800

² 复旦大学光科学与工程系先进光子学材料与器件国家重点实验室, 上海 200433

³ 中国科学院上海光学精密机械研究所中日光子技术国际合作实验室, 上海 201800

摘要 对不同辐照条件下近红外飞秒激光在 K9 玻璃内部诱导产生的暗化现象和永久性折射率改变进行了实验研究。通过辐照前后的显微镜图片、吸收光谱、电子自旋共振谱(ESR)以及激光衍射实验,分析了 K9 玻璃中暗化现象产生的微观过程,发现暗化是由诱导产生的空穴型色心引起的。暗化程度和折射率改变随激光强度、扫描速度、扫描行间距变化而变化。光致色心的形成与非线性电离有关。对折射率永久性改变进行了简单说明,其机理仍在探索中。

关键词 材料;暗化;折射率改变;飞秒激光;K9 玻璃;非线性电离

中图分类号 TQ 171.73⁺4;O 434.14;TN 244 **文献标识码** A

Femtosecond Laser Induced Darkening and Refractive Index Change in K9 Glass

ZHOU Qin-ling^{1,2}, LIU Li-ying², XU Lei², WANG Wen-cheng²,
QIU Jian-rong³, ZHU Cong-shan³, GAN Fu-xi^{1,2}

¹ Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China

² State Key Lab for Advanced Photonic Materials and Devices, Department of Optical Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200433, China

³ Photon Craft Project, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China

Abstract Femtosecond laser induced darkening and permanent refractive index changes in K9 glass under different radiation conditions were experimentally studied. The micro-process of darkening generation in K9 glass was analyzed depending on the results of microscope photograph, absorption spectra, electron spin resonance spectra (ESR) and laser diffraction. It was found that hole-trapped color centers give rise to the darkening generation. Darkening and refractive index change varied with laser intensity, scan speed and line interval. Nonlinear ionization enhanced color center formation. Permanent refractive index changes were explained simply. The mechanism was still under discussion.

Key words materials; darkening; refractive index change; femtosecond laser; K9 glass; nonlinear ionization

1 引 言

随着飞秒激光技术的发展,飞秒激光与透明电

介质材料的相互作用得到了广泛关注,这些研究包括光致破坏^[1]、光致折射率永久性改变^[2]、激光诱导

收稿日期:2003-08-29;收到修改稿日期:2004-01-12

基金项目:国家自然科学基金(10074011)和国家基础研究重大项目前期研究专项(2001CCA04600)资助课题。

作者简介:周秦岭(1975—),女,陕西宝鸡人,中国科学院上海光学精密机械研究所博士研究生,主要从事激光与物质相互作用的研究。E-mail:kerryqing2000@mail.siom.ac.cn

色心产生^[3]等。虽然飞秒激光与透明电介质相互作用的物理机理还处于探讨阶段,但飞秒激光在不同玻璃材料中诱导光波导^[4]、光耦合器^[5]、分束器^[6]、光子晶体^[7]和高密度光存储应用^[8]的研究已迅速展开。

K9 玻璃是光学系统中的重要光学材料,研究 K9 玻璃在超短脉冲作用下的结构变化特性,对实际应用具有一定的参考价值。研究发现,在飞秒激光作用下,K9 玻璃出现了明显的着色现象和折射率改变。通过吸收光谱、电子自旋共振谱(ESR)、显微镜图片以及激光衍射实验,本文对飞秒激光与 K9 玻璃的相互作用进行了探讨。

2 实 验

实验装置如图 1 所示。再生放大钛宝石激光器输出波长为 800 nm,脉冲宽度 120 fs,重复频率 1 kHz,平均功率为 700 mW,光束直径约 5 mm。通过衰减片对激光强度进行调节,并通过显微镜系统聚焦到样品内部。样品放置于计算机控制的三维平移台上,通过控制平台移动方向和速度,使辐照点均匀分布于玻璃内部的同一平面。激光辐照过程通过 CCD 和监视器进行实时监测。显微物镜数值孔径为 0.15,根据衍射极限理论,光束经过聚焦后光斑大小约为 10 μm 。

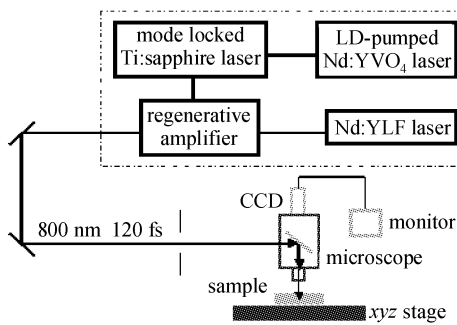


图 1 实验装置

Fig. 1 Experimental setup

样品大小为 5 mm \times 5 mm \times 2 mm 和 5 mm \times 2 mm \times 2 mm,表面光学抛光,分别用于吸收光谱和电子自旋共振谱测试。激光辐照实验中,分别通过改变激光功率、扫描速度(即扫描点间距)、扫描行间距来观察照射条件对玻璃结构性能的影响。

吸收光谱通过紫外-可见光-近红外吸收光谱仪(Shimadzu UV3101PC)测试。X-波段($\nu = 9.82$ GHz)的电子自旋共振谱通过场调制频率为 100

kHz 的 Bruker ER200D-SRC 谱仪在 293 K 进行测试。调制幅度 0.8,微波功率 20 mW,中心磁场 3.465 mT,扫描宽度 0.03 T,朗德因子 g 通过标准样品 DPPH 来标定,误差范围 ± 0.0002 。

3 实验结果与讨论

3.1 显微镜观察

K9 玻璃经飞秒激光辐照过的区域颜色发生变化。经过多次扫描后,可以得到数条均匀分布的直线,如图 2 所示。激光强度越高,扫描速度越慢,扫描行间距越小,颜色变化越明显。K9 玻璃的这种暗化现象一般被认为是由内部形成的点缺陷所致^[3,8]。新形成的点缺陷结构在 K9 玻璃中形成新的吸收中心,一般位于紫外到可见光范围。点缺陷含量越高,颜色变化越明显。

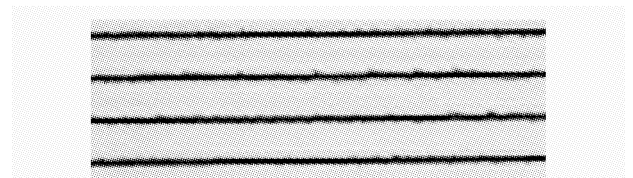


图 2 飞秒激光辐照 K9 玻璃后的显微镜照片

Fig. 2 Microscope photograph of K9 glass after fs laser irradiation

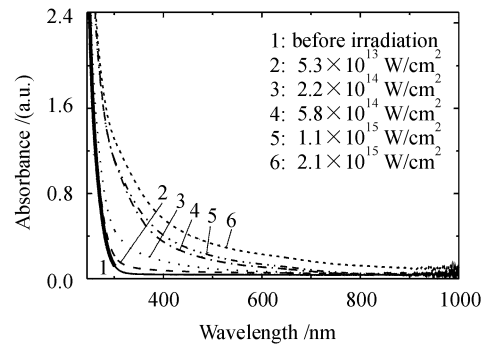


图 3 飞秒激光辐照前后 K9 玻璃的吸收光谱

Fig. 3 Absorbance spectra of K9 glass before and after fs laser irradiation

3.2 吸收

K9 玻璃在飞秒激光辐照前后的吸收光谱如图 3 所示,扫描速度为 2500 $\mu\text{m}/\text{s}$,扫描行间距为 20 μm 。飞秒激光辐照后,250~750 nm 区域的吸收增加。随着激光强度的增加,吸收的变化也越明显。当激光强度达到 $2.1 \times 10^{15} \text{ W}/\text{cm}^2$ 时,可在显微镜下观察到 K9 玻璃中已形成破坏的微裂纹;在可见光波段可以看到由于散射而形成的吸收增加。在相

同功率密度下,扫描行间距越小,吸收变化越明显。如图 3 所示,在飞秒激光辐照后没有形成明显的吸收峰,可能是由于我们测的是整个体材料的吸收谱,而引起点缺陷的体积只占总体积的约 $1/20^{[9]}$,因此由点缺陷引起的吸收变化在光谱图上不能形成明显的吸收峰,而只看到逐渐增加的变化趋势。

3.3 电子自旋共振谱

为了判断飞秒激光辐照后在玻璃内部形成的点缺陷类型,进行了电子自旋共振测试。实验结果如图 4 所示。飞秒激光辐照前,没有检测到电子自旋共振信号;飞秒激光辐照后,通过 g 因子判断,在 K9 玻璃中形成了非桥氧空穴心(NBOHCs, $g = 2.0093$)^[10], HC_2 ($g = 2.0153$)^[11] 以及 g 因子大小分别为 $g_1 = 2.0328$, $g_2 = 2.0052$ 的其他不同空穴型心。当 g 因子大于自由电子的 g 因子 2.00232 时,一般认为形成了空穴心,因此在样品中形成的点缺陷均为空穴心。

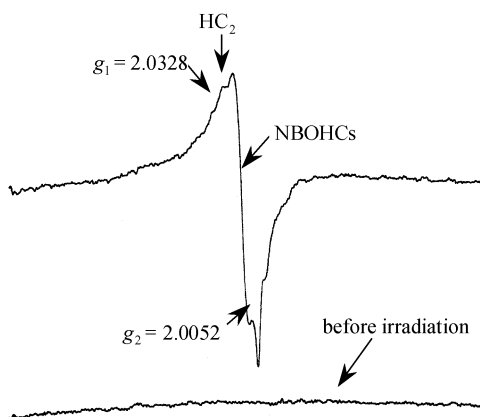
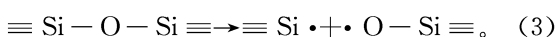
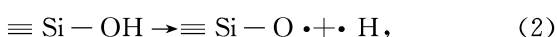
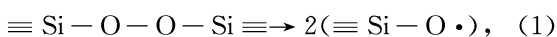


图 4 飞秒激光辐照前后 K9 玻璃中的电子自旋共振谱

Fig. 4 ESR signal in K9 glass before and after fs laser irradiation

NBOHCs 的原子构型为 $\equiv Si-O\cdot$, 其中“ \cdot ”和“ \equiv ”分别表示未成对电子和三个 $Si-O$ 键。NBOHCs 的产生主要有以下几种方式^[12,13]



E' 心($\equiv Si\cdot$, $g = 2.0006$) 在辐照实验中很容易形成,室温下一般比较稳定^[14],而实验中未曾探测到,因此 NBOHCs 不可能以式(3)的形式形成。式(1),(2)可能是 NBOHCs 形成的主要原因。

HC_2 的结构为一个桥氧和三个非桥氧组成的硅氧四面体捕获空穴,在非桥氧周围分布有网络修

饰体离子的结构单元^[11]。在 K9 玻璃中,大量的碱金属离子使 $Si-O-Si$ 网络连接断裂,形成非桥氧结构。在飞秒激光作用下,空穴被非桥氧捕获,就可能形成 HC_2 。

在钡硅酸盐玻璃中,也曾观察到 $g = 2.005$ 的色心结构^[15],被认为是由 HC_1 和 HC_2 共同造成的。 HC_1 的结构为含有两个非桥氧的硅氧四面体捕获一个空穴,在四面体周围有一个或两个网络修饰体离子。K9 玻璃是多组份玻璃,其中 BaO, K_2O, SiO_2 的存在可能也会产生 $g_2 = 2.0052$ 的空穴心。

在硼硅酸盐玻璃中, g 因子大小约为 2.034 的空穴心被认为是由网络结构中的氧原子捕获空穴形成的^[15],又称为硼氧空穴心(BOHC)。其原子结构有两种形式^[16],桥氧型和非桥氧型,如图 5 所示。K9 玻璃亦属于硼硅酸盐玻璃,实验中观察到的 $g_1 = 2.0328$ 色心可能就是硼氧空穴心。

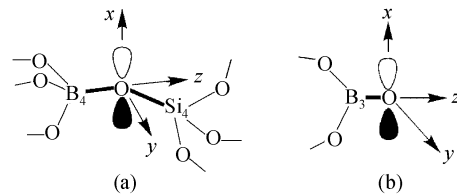


图 5 两种硼氧空穴心结构

(a) 桥氧型; (b) 非桥氧型

Fig. 5 Two structures of BOHC

(a) bridging oxygen; (b) nonbridging oxygen hole center

在飞秒激光作用下自由电子和空穴是由非线性电离引起的^[1],即通过多光子吸收和雪崩电离在 K9 玻璃内部形成大量的自由电子和空穴,并进一步吸收光子能量,转化为自由电子的动能。在脉冲结束后,电子通过与声子的相互作用将能量传递给晶格,引起玻璃网络结构畸变。缺陷结构捕获空穴后,在玻璃中形成新的吸收中心,使玻璃的透过率降低,并呈现出一定的颜色。飞秒激光具有较短的脉冲宽度,在聚焦情况下,很容易产生多光子吸收,因此自由电子的产生受玻璃材料中杂质的影响不如皮秒、纳秒激光明显。激光与材料相互作用的空间选择性比较强,传递给材料的能量较少,主要局限于激光焦点附近。引起结构变化的区域也在此范围。因此观察到的颜色变化也在激光焦点附近的区域。

3.4 衍射图片

在激光辐照过的区域,除了有颜色变化外,发现用 He-Ne 激光垂直照射,可以得到不同的衍射花样,如图 6 所示。说明在这些区域形成了折射率周

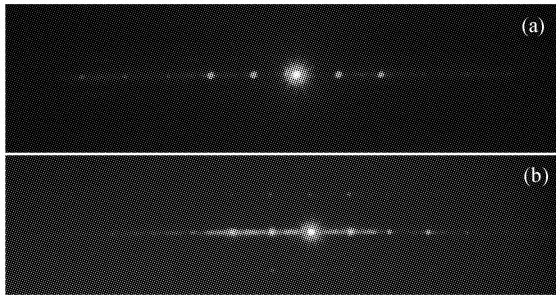


图6 飞秒激光在 K9 玻璃中诱导产生光栅结构的衍射花样

(a) 条纹行间距 $20\ \mu\text{m}$, 激光功率密度 $1.1 \times 10^{15}\ \text{W}/\text{cm}^2$, 扫描速度 $2500\ \mu\text{m}/\text{s}$; (b) 条纹行间距 $20\ \mu\text{m}$, 激光功率密度 $2.1 \times 10^{15}\ \text{W}/\text{cm}^2$, 扫描速度 $3000\ \mu\text{m}/\text{s}$

Fig. 6 Diffraction pattern of gratings induced in K9 glass by 800 nm fs laser

(a) with interval of $20\ \mu\text{m}$, power density of $1.1 \times 10^{15}\ \text{W}/\text{cm}^2$ and scan speed of $2500\ \mu\text{m}/\text{s}$; (b) with interval of $20\ \mu\text{m}$, power density of $2.1 \times 10^{15}\ \text{W}/\text{cm}^2$ and scan speed of $3000\ \mu\text{m}/\text{s}$

期性改变。

激光脉冲呈高斯分布, 在中间部分光强高, 周边光强较弱, 在引起折射率改变的区域也会呈现出中间强、周围弱的特征^[4]。由于扫描速度不同, 在图 6(a)中得到了一维衍射图, 而图 6(b)中得到了二维衍射图样。这可能与光栅结构的形成过程有关。当扫描速度较低时, 除了在图 2 所示的扫描点组成的周期性排列的辐照区域形成光栅结构外, 在辐照点内部也形成了微光栅结构^[17], 这是由于激光等离子体与激光脉冲相干涉产生的结果。二维光栅结构的形成促成了二维衍射图样的产生。在扫描速度较快的情况下, 单脉冲内部没有形成微光栅, 这样就只得得到了一维衍射图样。

我们在磷酸盐玻璃、硅酸盐玻璃、纯石英玻璃、重镧火石玻璃中也观察到了折射率的改变。关于飞秒激光在玻璃中诱导产生折射率改变的原因曾提出了很多模型, 如色心模型^[18]、热效应^[18]、网络结构变化引起的密度增加^[19]、应力作用^[6]等, 但分析发现仅用其中某一个模型, 均不能很好地解释实验结果。飞秒激光与玻璃相互作用是一个复杂的物理化学过程, 诱导折射率改变的机理还在探讨中。

4 结 论

通过近红外飞秒激光辐照 K9 玻璃的实验研究发现, 暗化效应和折射率改变随激光辐照条件不同

而发生变化。暗化是由诱导产生的色心引起的, 色心主要为空穴心色心。

参 考 文 献

- 1 D. Du, X. Liu, G. Kom *et al.*. Laser-induced breakdown by impact ionization in SiO_2 with pulse widths from 7 ns to 150 fs [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **64**(23):3071~3073
- 2 K. Yamada, W. Watanabe, T. Toma *et al.*. In situ observation of photoinduced refractive-index changes in filaments formed in glasses by femtosecond laser pulses [J]. *Opt. Lett.*, 2001, **26**(1):19~21
- 3 Jiang Xiongwei, Zhu Congshan, Gan Fuxi *et al.*. Picosecond and femtosecond laser induced darkening in optical glasses [J]. *Chinese J. Lasers*, 2001, **A28**(7):603~606
姜雄伟, 朱从善, 干福熹等. 光学玻璃在皮秒与飞秒脉冲激光作用下的暗化现象[J]. *中国激光*, 2001, **A28**(7):603~606
- 4 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
- 5 A. M. Streltsov, N. F. Borrelli. Fabrication and analysis of a directional coupler written in glass by nanosecond femtosecond laser pulses [J]. *Opt. Lett.*, 2001, **26**(1):42~43
- 6 D. Homoelle, S. Wielandy, A. L. Gaeta *et al.*. Infrared photosensitivity in silica glasses exposed to femtosecond laser pulses [J]. *Opt. Lett.*, 1999, **24**(18):1311~1313
- 7 T. Kondo, S. Matsuo, S. Juodkakis *et al.*. Multiphoton fabrication of periodic structures by multibeam interference of femtosecond pulses [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **82**(17):2758~2760
- 8 Jiang Xiongwei, Qiu Jianrong, Zhu Congshan *et al.*. Femtosecond laser induced rewritable optical memory in silicate glasses [J]. *Chinese J. Lasers*, 2001, **B10**(6):422~426
- 9 Zhou Qinling, Liu Liying, Xu Lei *et al.*. Near-infrared femtosecond laser induced defects formation in high purity silica below the optical breakdown threshold [J]. *Chin. Phys. Lett.*, 2003, **20**(10):1763~1766
- 10 L. Skuja. Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide [J]. *J. Non.-Cryst. Solids*, 1998, **239**:16~48
- 11 J. W. H. Schreurs. Study of some trapped hole centers in X-irradiated alkali silicate glasses [J]. *J. Chem. Phys.*, 1967, **47**(2):818~830
- 12 H. Nishikawa, T. Shiroyama, R. Nakamura *et al.*. Photoluminescence from defect centers in high-purity silica glasses observed under 7.9-eV excitation [J]. *Phys. Rev. B*, 1992, **45**(2):586~591
- 13 R. A. B. Devine, J. Arndt. Correlated defect creation and dose-dependent radiation sensitivity in amorphous SiO_2 [J]. *Phys. Rev. B*, 1989, **39**(8):5132~5138
- 14 D. L. Griscom. Defect structure of glass [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 1985, **73**:51~77
- 15 A. Bishay. Radiation induced color centers in multicomponent glasses [J]. *J. Non.-Cryst. Solids*, 1970, **3**:54~114
- 16 I. A. Shkrob, V. F. Tarasov. On the structure of trapped holes in borosilicates [J]. *J. Chem. Phys.*, 2000, **113**(23):10723~10732
- 17 Y. Shimotsuma, P. G. Kazansky, J. Qiu *et al.*. Self-organized nanogratings in glass irradiated by ultrashort light pulses [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2003, **91**(24):247405-1~247405-4
- 18 A. M. Streltsov, N. F. Borrelli. Study of femtosecond-laser-written waveguides in glasses [J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 2002, **19**(10):2496~2504
- 19 J. W. Chan, T. Huser, S. Risbud *et al.*. Structural changes in fused silica after exposure to focused femtosecond laser pulses [J]. *Opt. Lett.*, 2001, **26**(21):1726~1728