

飞秒激光在 KCl 晶体中诱导色心

尹传磊^{1,2} 赵全忠¹

(¹中国科学院上海光学精密机械研究所, 强场激光物理国家重点实验室, 上海 201800)

²中国科学院研究生院, 北京 100049

摘要 分别利用 1 kHz 和 200 kHz 两种重复频率的近红外飞秒激光, 经过低数值孔径的物镜聚焦, 空间选择性地辐照 KCl 晶体, 在 KCl 晶体内部诱导出了一系列色心缺陷。通过飞秒激光辐照前后 KCl 晶体的吸收光谱分析, 明确了飞秒激光照射后 KCl 晶体内部 5 种色心的归属, 发现色心的浓度随着飞秒激光功率的升高而增长。对吸收光谱的分析表明, 两种重复频率的飞秒激光所诱导的色心吸收带相应的峰值略有偏移。认为这是由高重复频率的飞秒激光的热累积效应引起的。理论分析表明, KCl 晶体内部的点缺陷和高功率密度飞秒激光与 KCl 晶体相互作用所诱导的多光子吸收是色心形成的主要原因。

关键词 激光光学; 飞秒激光; 色心; 点缺陷; 多光子吸收

中图分类号 O434.14; TN244 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201239.0902007

Femtosecond Laser-Induced Color Centers in KCl Crystal

Yin Chuanlei^{1,2} Zhao Quanzhong¹

(¹ State Key Laboratory of High Field Laser Physics, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China

² Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract The space-selective formation of a series of color center defects in bulk transparent potassium chloride (KCl) crystal induced by 1 kHz and 200 kHz, 800 nm near-IR femtosecond laser which is focused via low-aperture objectives are reported, respectively. Absorption spectra before and after femtosecond laser irradiation indicate that five kinds of color centers are induced. With the increment of laser power, the concentration of color centers also increases. From the absorption spectra, it is found that the corresponding peak values of absorption bands of color centers induced by two different repetition rates femtosecond laser have slight shift. It is speculated that this phenomenon is resulted from the heat accumulation of the high repetition rate femtosecond laser. Theoretical analysis confirms that the point defects in bulk transparent KCl crystal and multiphoton absorption induced by high power density femtosecond laser-KCl crystal interaction are the main reasons of the formation of color centers.

Key words laser optics; femtosecond laser; color center; point defect; multiphoton absorption

OCIS codes 140.3390; 160.4670; 190.4180; 300.1030

1 引 言

晶体中的色心是指对某一波长的光能够产生吸收的一种点缺陷(包括点缺陷对、点缺陷群), 其形成的原因如下: 在非化学剂量比情况下, 正常晶格形成正离子或负离子空位; 这些空位俘获一定量的电子

或空穴后便形成色心^[1]。作为固体透明材料中的一种缺陷, 色心具有广泛的应用前景, 如可以用来制造平面微腔^[2]、通道光波导^[3]、小型化的宽带发射器^[4]等集成光子学元件以及色心激光器^[5,6]等主动光学元件。

收稿日期: 2012-05-08; **收到修改稿日期**: 2012-05-29

基金项目: 国家自然科学基金(61178024)资助课题。

作者简介: 尹传磊(1987—), 男, 硕士研究生, 主要从事超短脉冲激光微纳加工方面的研究。

E-mail: chyin87@mail.ustc.edu.cn

导师简介: 赵全忠(1974—), 男, 博士, 研究员, 主要从事超短脉冲激光微纳加工方面的研究。

E-mail: zqz@siom.ac.cn(通信联系人)

晶体中的色心可以在晶体的生长过程中或者随后的热处理过程中产生。然而,这种方法缺少可控性和空间选择性,无法满足制备集成光子学元件的要求。

通常情况下,还可以通过 γ 射线辐照、X射线辐照、紫外光辐照等方法在晶体中诱导色心^[7]。但是这些高能射线和晶体的相互作用是线性过程,因此在晶体内部产生色心的同时,也会在表面诱导出色心,给应用带来诸多麻烦。

飞秒激光具有极高的峰值功率密度,能与透明材料发生非线性相互作用^[8],具有良好的空间选择性,因此飞秒激光可以在透明材料内部空间选择性地诱导出色心,同时对透明材料的表面不会产生影响。

1998年, Efimov等^[9]利用近红外飞秒激光在硅酸盐玻璃中诱导了色心。他们认为色心产生是一个相对复杂的过程:先是飞秒激光在玻璃内部传输过程中诱导产生超连续谱;再由超连续谱中的紫外成分诱导光电离,形成色心。

2000年, Juodkazis等^[10]利用近红外飞秒激光在纯石英玻璃中诱导了色心,包括 E' 心、peroxy radicals(POR)心、non-bridging oxygen hole centers(NBOHC)心。在一定温度下热处理以后,这些色心会消失。

2003年, Zhao等^[11]利用波长为800 nm的飞秒激光在LiF晶体中成功地诱导了色心:一种是 F 心,另一种是 F_2^+ 心。他们发现,和未经飞秒激光照射的区域相比,色心处的折射率发生了变化。对飞秒激光照射过的LiF晶体进行热处理(温度低于LiF晶体的熔点)以后,虽然色心消失了,但是折射率变化却依然存在。这说明折射率的变化与色心无关,而是由其他的因素造成的,比如材料转移。研究指出,这两种色心是由飞秒激光和LiF晶体相互作用时的多光子吸收过程诱导产生的。

2004年,周秦岭等^[12]利用飞秒激光在纯石英玻璃里面诱导了 E' 心以后,发现 E' 心含量随激光功率密度、辐照脉冲数呈线性关系增长。他们从玻璃微观结构变化的角度分析,认为色心形成的主要原因不是玻璃中的杂质元素、点缺陷,而是由激光辐照焦点处的能量沉积引起的微观结构畸变和激子自陷。此外,他们采用多脉冲辐照玻璃,发现累积效应对色心形成有一定影响。

本文利用近红外飞秒激光辐照KCl晶体,在其内部成功地诱导了色心,对比了脉冲重复频率分别

为1 kHz和200 kHz的飞秒激光在KCl晶体中诱导色心的不同之处,分析了色心形成的机理,在集成光子学元件中有重要的潜在应用。

2 实验

实验中采用了两套不同重复频率的Ti:Sapphire再生放大飞秒激光系统。其一参数为:重复频率200 kHz,脉宽150 fs,波长800 nm;其二参数为:重复频率1 kHz,脉宽120 fs,波长800 nm。

六面抛光好的KCl晶体(5 mm×5 mm×3 mm)放置于计算机控制的三维可移动平台上。飞秒激光经过衰减片衰减后,通过显微镜系统聚焦到KCl晶体的内部指定的深度。通过调节衰减片、更换显微物镜或改变三维平台的移动速度,可以改变飞秒激光的辐照参数。利用CCD和监视器对飞秒激光的扫描过程进行实时监控。最终,得到了3 mm×3 mm(激光辐照面积)的光栅。光栅中相邻两条线的间距为20 μ m,一共辐照了150条线。图1为实验装置示意图。激光辐照实验后,采用日本JASCO V-570型吸收光谱仪测定KCl晶体样品在激光辐照前后的紫外-可见光-近红外吸收光谱。

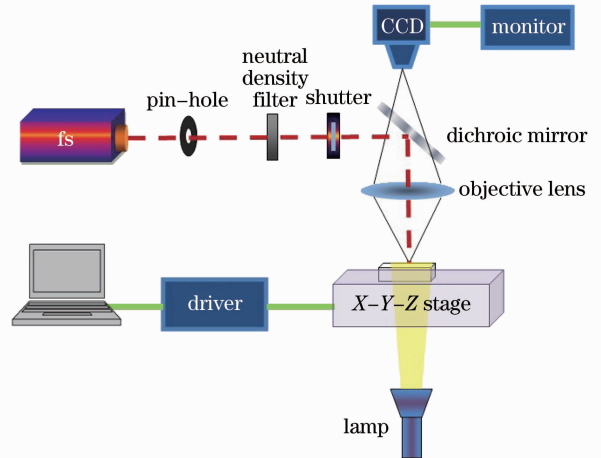


图1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic of experimental setup

3 结果与讨论

3.1 1 kHz 飞秒激光辐照结果

飞秒激光辐照前,KCl晶体是无色透明的。这里用脉冲重复频率为1 kHz的飞秒激光辐照透明的KCl晶体。激光辐照后,辐照区域由无色呈现了明显的蓝色,如图2所示。这里使用的实验参数为:激光功率50 mW,扫描速度1000 μ m/s,10×(数值孔径为0.3)物镜聚焦,焦点位于样品表面以下

100 μm 。图 3 为飞秒激光辐照前后 KCl 晶体的吸收光谱。曲线 *a* 表示未经飞秒激光辐照的区域的吸收谱,曲线 *b* 表示经过功率为 50 mW 飞秒激光辐照的区域的吸收谱,插图表示两种情况下的吸收差值。可以看到:飞秒激光辐照前的样品在波长大于 250 nm 的区域没有明显的吸收(曲线 *a*);而经过飞秒激光辐照后,在辐照区域吸收有明显的提高(曲线 *b*)。这种情形在两条吸收谱的差值谱(图 3 中的插图)中更明显。通过插图可以看到,吸收谱中一共存在 5 个吸收带,对应的峰值波长依次是(从短波到长波):277、634、786、873 和 1050 nm。根据文献 [13~16],这些吸收峰对应的色心依次是(从短波到长波): V_2 心、 R_2 心、 N_1 心、 N_2 心、 M^+ 心。



图 2 KCl 晶体飞秒激光辐照着色图

Fig. 2 Coloration of KCl crystal by femtosecond laser

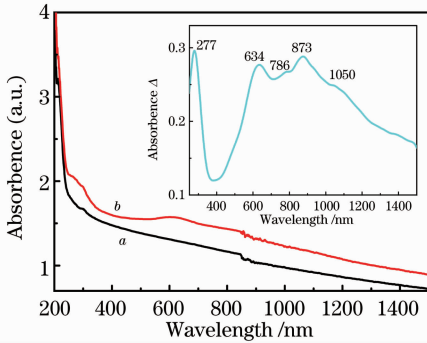


图 3 1 kHz 飞秒激光辐照 KCl 晶体前后吸收光谱

Fig. 3 Absorption spectra of KCl crystal before and after irradiation by 1 kHz fs laser

3.2 200 kHz 飞秒激光辐照结果

为了进行对比,实验中又采用了脉冲重复频率为 200 kHz 的飞秒激光对 KCl 晶体进行辐照实验。除了激光重复频率、激光功率外,其他实验参数与 1 kHz 飞秒激光辐照实验相同。经过不同功率的激光辐照后,在激光辐照区 KCl 晶体同样从无色透明变成蓝色。

激光辐照前后的 KCl 晶体吸收光谱显示了与 1 kHz 飞秒激光辐照相似的规律,如图 4 所示。曲线 *a* 表示未经飞秒激光辐照的区域的吸收谱,曲线

b, c, d 表示依次经过功率 300、400、500 mW 的飞秒激光辐照区域的吸收谱,插图中曲线 *e, f, g* 分别表示 *b* 与 *a, c* 与 *a, d* 与 *a* 线的吸收差值。可以看到,在 263、630、802、920 和 1100 nm 附近,飞秒激光照射以后的部位都分别存在着吸收带,而未经飞秒激光照射的部位则没有吸收带。同样这些吸收峰对应的色心依次是(从短波到长波): V_2 心、 R_2 心、 N_1 心、 N_2 心、 M^+ 心。这里考察了激光功率对色心形成的影响,从图 4 可以看到,随着激光功率的提高,吸收也相应地提高,但吸收峰的位置并未发生偏移。这说明,提高激光功率,只能提高色心的浓度,而不会对色心的种类产生影响。

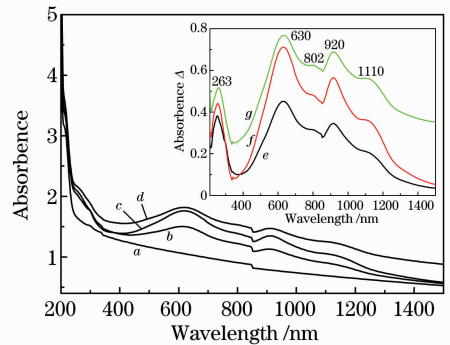


图 4 200 kHz 飞秒激光辐照 KCl 晶体前后吸收光谱

Fig. 4 Absorption spectra of KCl crystal before and after irradiation by 200 kHz fs laser

值得注意的是,1 kHz 及 200 kHz 飞秒激光诱导的色心峰值略有偏移,最大偏移量是 60 nm,详见表 1。由于 1 kHz 及 200 kHz 飞秒激光的显著区别是 200 kHz 飞秒激光重复频率高,具有热累积效应,所以推测色心峰值的偏移来自这种热累积效应。

表 1 1 kHz 及 200 kHz 飞秒激光在 KCl 晶体内部诱导色心吸收峰值对比和相应吸收峰的偏移量

Table 1 Contrast of absorption peak values of KCl crystal irradiated by 1 kHz and 200 kHz femtosecond laser respectively and the difference of corresponding peak values

Color center	Repetition rate		Difference of peak value
	1 kHz	200 kHz	
V_2	277	263	-14
R_2	634	630	-4
N_1	786	802	16
N_2	873	920	47
M^+	1050	1110	60

实验发现,经这两种重复频率(1 kHz 和 200 kHz)的飞秒激光辐照后的样品放置 3 月后对色心吸收谱影响不大。正在考察长期的放置(6~12

月)对色心吸收谱有无影响。

还研究了激光扫描速度和相应色心吸收峰的关系,发现扫描速度越慢,吸收峰越高;扫描速度越快,吸收峰越低。这是因为激光扫描速度会影响辐照时间,进而影响色心的浓度。

3.3 讨 论

通过实验结果可以确认,利用飞秒激光辐照 KCl 晶体,可以诱导出明显的色心缺陷。由于在激光波长 800 nm 处没有本征吸收(图 3、图 4),所以色心的产生过程一定是多光子吸收过程^[17]。

在室温下,晶体的平衡态条件要求吉布斯自由能 F 最小,KCl 晶体内部必然存在着一定的点缺陷^[18];飞秒激光照射到 KCl 晶体内部以后,通过多光子吸收产生自由电子,随后发生雪崩电离。雪崩电离可以进一步产生高吸收及稠密的等离子体,加速了能量从激光到 KCl 晶体的输运;而光电离产生的自由电子和空穴,能够再次被缺陷能级捕获,在禁带中产生新的能级。这样,原本透明的 KCl 晶体材料便会对近紫外光和可见光产生一定的增强吸收,使得 KCl 晶体的透射率降低,于是肉眼看上去呈现一定的颜色。

4 结 论

本文采用两种重复频率的飞秒激光,在 KCl 晶体中分别成功地诱导了色心。然后立足于飞秒激光的非线性效应,分析了导致色心形成的机理:一是 KCl 晶体中存在着点缺陷;二是由飞秒激光与 KCl 晶体相互作用过程中的多光子吸收诱发的光电离。结果对于在 KCl 晶体内部制备色心激光器件、色心信息存储器件具有潜在的应用价值,也是进一步的研究目标。

参 考 文 献

1 Chen Jianyu. Point Defects, Thermoluminescence and Optically Stimulated Luminescence Properties of Yttrium Orthoaluminate [D]. Shanghai: Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, 2010. 1~3
 陈建玉. 铝酸钇晶体点缺陷及其释光性能研究[D]. 上海:中国

科学院上海光学精密机械研究所, 2010. 1~3
 2 A. Belarouci, F. Menchini, H. Rigneault *et al.*. Control of F_2 color centers spontaneous emission in LiF thin films inside optical microcavities[J]. *Opt. Mater.*, 2001, **16**(1-2): 63~67
 3 R. M. Montereali, A. Mancini, G. C. Righini *et al.*. Active stripe waveguides produced by electron beam lithography in LiF single crystals[J]. *Opt. Commun.*, 1998, **153**(4-6): 223~225
 4 J. Martin, L. Bischo, R. Wannemacher. Microscopy of ion-beam generated fluorescent color center patterns in LiF[J]. *Opt. Commun.*, 2001, **188**(1-4): 119~128
 5 H. G. Gu, L. Qi. Transversely pumped laser using F_2^+ color centers in LiF crystal at room temperature[J]. *Opt. Commun.*, 2002, **210**(3-6): 299~303
 6 E. Georgiou, T. J. Carrig, C. R. Pollock. Stable, pulsed, color-center laser in pure KCl tunable from 1.23 to 1.35 μm [J]. *Opt. Lett.*, 1988, **13**(11): 978~980
 7 G. Baldacchini. Colored LiF: an optical material for all seasons [J]. *J. Luminescence.*, 2002, **100**(1-4): 333~343
 8 C. B. Schaffer, A. Brodeur, E. Mazur. Laser-induced breakdown and damage in bulk transparent materials induced by tightly focused femtosecond laser pulses [J]. *Meas. Sci. Technol.*, 2001, **12**(11): 1784~1794
 9 O. M. Efimov, K. Gabel, S. V. Garnov *et al.*. Color-center generation in silicate glasses exposed to infrared femtosecond pulses[J]. *J. Opt. Soc. Am. B.*, 1998, **15**(1): 193~199
 10 S. Juodkakis, M. Watanabe, H. B. Sun *et al.*. Optically induced defects in vitreous silica[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2000, **154**: 696~700
 11 Q. Z. Zhao, J. R. Qiu, L. Y. Yang *et al.*. Fabrication of microstructures in LiF crystals by a femtosecond laser[J]. *Chin. Phys. Lett.*, 2003, **20**(10): 1858~1860
 12 Zhou Qinling, Liu Liying, Xu Lei *et al.*. Near-infrared femtosecond laser induced color centers in high-purity fused silica [J]. *J. Infrared and Millimeter Waves*, 2004, **23**(5): 360~366
 周秦岭, 刘丽英, 徐雷等. 近红外飞秒激光在纯石英玻璃中诱导产生色心[J]. *红外与毫米波学报*, 2004, **23**(5): 360~366
 13 R. Casler, P. Pringsheim, P. Yuster. Stability of color centers in alkali halides [J]. *J. Chem. Phys.*, 1950, **18** (12): 1564~1571
 14 M. J. Jun, T. J. Neubert. F-aggregate centers in sodium chloride. [J]. *J. Chem. Phys.*, 1971, **55**(4): 1583~1587
 15 E. Georgiou, C. R. Pollock. Formation of N centers in pure NaCl[J]. *Phys. Rev. B.*, 1989, **40**(9): 6321~6325
 16 I. Schneider, M. J. Marrone. Continuous-wave laser action of $(F_2^+)_A$ centers in sodium-doped KCl crystals[J]. *Opt. Lett.*, 1979, **4**(12): 390~392
 17 B. C. Stuart, M. D. Feit, A. M. Rubenchik *et al.*. Laser-induced damage in dielectrics with nanosecond to subpicosecond pulses[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1995, **74**(12): 2248~2251
 18 Fang Shugan, Zhang Qiren. Physics of Color Centers [M]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University Press, 1989. 6~36
 方书淦, 张启仁. 色心物理学[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 1989. 6~36