

# 单光束飞秒激光诱导玻璃内部纳米光栅机理 及应用研究进展

王珏晨<sup>1</sup>, 张芳腾<sup>2</sup>, 邱建荣<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>浙江大学材料科学与工程学院, 浙江 杭州 310027;

<sup>2</sup>华南理工大学材料科学与工程学院发光材料与器件国家重点实验室, 广东 广州 510640;

<sup>3</sup>浙江大学光电科学与工程学院现代光学仪器国家重点实验室, 浙江 杭州 310027

**摘要** 单光束飞秒激光诱导的玻璃内部纳米光栅结构自发现以来就受到了广泛的关注,成为飞秒激光与物质相互作用研究领域的一大热点。经过十几年的发展,这一研究方向在基础研究和应用探索方面均取得了很大的进步。主要综述了飞秒激光诱导玻璃内部自组织纳米光栅的研究现状,围绕影响纳米光栅形成的关键参数、形成机理和应用探索等方面,重点介绍了这一研究领域近五年来的进展,并对当前研究中存在的问题进行了总结和对未来发展前景进行了展望。

**关键词** 激光制造; 超快光学; 飞秒激光; 纳米光栅; 玻璃; 各向异性

**中图分类号** O437 **文献标识码** A

**doi:** 10.3788/CJL201744.0102001

## Research Progression Single Femtosecond Laser Induced Nanogratings in Glass: Fundamentals and Applications

Wang Juechen<sup>1</sup>, Zhang Fangteng<sup>2</sup>, Qiu Jianrong<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang 310027, China;

<sup>2</sup>State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou, Guangdong 510640, China;

<sup>3</sup>State Key Laboratory of Modern Optical Instrumentation, College of Optical Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang 310027, China

**Abstract** Since its birth, the nanograting structure in glass induced by a single femtosecond laser has attracted extensive attention and becomes a hot topic in the field of femtosecond laser interaction with matter, which has gained major progress in both basic research and application exploration after more than ten years of development. The research status of femtosecond laser induced self-organized nanogratings in glass is reviewed. As for the major influence parameters, formation mechanism, application exploration, and other aspects of nanogratings, the main progress in recent five years is specifically introduced. In addition, as for this topic, the critical issues at present are commented and the future development is prospected.

**Key words** laser manufacturing; ultrafast optics; femtosecond laser; nanograting; glass; anisotropy

**OCIS codes** 140.3390; 20.7173; 130.5440; 160.2750

收稿日期: 2016-08-26; 收到修改稿日期: 2016-10-08

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(51132004)、华东师范大学精密光谱科学与技术国家重点实验室开放课题

作者简介: 王珏晨(1989—),男,博士研究生,主要从事飞秒激光与材料相互作用方面的研究。

E-mail: wjch12345@126.com

导师简介: 邱建荣(1964—),男,博士,教授,主要从事新型光功能材料及飞秒激光与材料相互作用方面的研究。

E-mail: qjr@zju.edu.cn(通信联系人)

# 1 引 言

飞秒激光脉冲的脉宽一般为几个到几百飞秒,如此短的脉宽可以使能量在时间上高度集中,产生很高的峰值功率。例如,脉宽为 100 fs、能量为 1  $\mu\text{J}$  的脉冲,其峰值功率高达 107 W。这一特性使得经过聚焦的飞秒激光在与材料相互作用的过程中,可以创造超快超强的极端物理条件,从而观察到各种连续激光及长脉冲激光实验不会出现的物理效应和实验现象。这些新发现极大地促进和丰富了人们对光与物质相互作用的认识,并且发展了相关领域的先进技术。随着飞秒激光器制造和控制技术的成熟,相关应用研究领域如化学反应优化<sup>[1]</sup>、量子相干控制<sup>[2]</sup>、激光手术<sup>[3]</sup>、功能微纳结构制备<sup>[4]</sup>等都得到了快速发展,特别是利用飞秒激光在透明材料内部制备微纳光学元器件领域。通过精确控制各项加工参数,可以实现对辐照区域结构变化的预设和调控,从而获得不同种类和性能的光学元器件。

一般而言,当飞秒脉冲聚焦到透明材料内部时,根据入射飞秒脉冲能量等级的不同,在辐照区域可以定性地产生三种不同类型的结构变化:当脉冲能量处于较低水平时,辐照区域的材料折射率会出现各向同性的增加,利用这一现象可以在玻璃内部直写低损耗光波导<sup>[5-6]</sup>;当脉冲能量处于较高水平时,脉冲会在焦点附近诱导等离子爆炸而形成微孔或裂纹,产生中心空心而外围密度较大的腔型结构<sup>[7]</sup>,这类结构可用于三维光存储技术<sup>[8]</sup>;当脉冲能量处于这二者之间时,辐照区域会形成一种折射率呈亚波长周期分布的有序结构,并具有明显的光学双折射效应,因而被称为纳米光栅<sup>[9-11]</sup>。2003年,Shimotsuma等<sup>[11]</sup>最早将纳米光栅这一名词用于指代飞秒激光在玻璃中诱导的与激光偏振方向垂直的、具有类似于单轴晶体的双折射特性的自组装亚波长周期条纹结构。这种纳米光栅结构表现出许多新奇的结构特征和光学性质,如光学各向异性<sup>[9-10]</sup>、周期性<sup>[11]</sup>、腐蚀选择性<sup>[12]</sup>、可擦除重写性<sup>[13]</sup>等,在诸多领域有着广阔的应用前景。传统的纳米尺度光栅的加工方法主要有电子束刻蚀法和相干刻蚀法,前者加工效率低,后者需要复杂的相干光路系统。而利用单束飞秒激光直写技术不需要使用相位掩模板或者复杂的相干光路系统,只需辅以三维移动的平台就可实现大面积亚波长周期结构的制备,具有很好的可重复性以及规模化开发的潜力。因此,这类结构逐渐成为超短脉冲微纳加工领域的一个研究热点。

本文首先简要概述了单束飞秒激光诱导纳米光栅的研究历史和基本特性(部分可以在本课题组之前的综述中找到<sup>[14]</sup>),介绍了不同研究小组在实验现象、纳米光栅形成机理及其应用等方面取得的研究进展,并指出了当前纳米光栅结构研究中存在的问题和未来的发展方向。

## 2 纳米光栅的研究历史和基本特性

### 2.1 飞秒激光诱导玻璃内部纳米光栅研究历史

1999年,Kazansky等<sup>[15]</sup>在掺铈杂的石英玻璃里观察到飞秒激光辐照区域的各向异性散射现象,这是最早关于飞秒激光诱导玻璃内部纳米光栅的研究报道。之后,Qiu等<sup>[16-17]</sup>发现这种现象也存在于石英玻璃等材料中,且具有记忆性,并预测了辐照区域产生了与激光偏振有关的永久结构。2003年,Shimotsuma等<sup>[11]</sup>通过扫描电镜(SEM)发现在辐照区域垂直于光传播方向的激光聚焦平面上,存在纳米尺度的光栅结构且其排列方向与入射光的偏振方向垂直,如图1所示<sup>[11]</sup>,从而证实了Qiu的推断。从图1可以看出,辐照区域氧元素浓度呈周期性分布,对应于窄条纹暗区的氧元素浓度较低,而硅元素的浓度变化不明显。氢氟酸对这种结构的腐蚀顺序具有明显的区域选择性,氧元素浓度低的窄条纹区域优先被腐蚀,腐蚀后的表面形貌可以在SEM下观察到<sup>[12,18-19]</sup>。

进一步的研究表明,纳米光栅形成区域在空间上呈胡萝卜形,如图2(a)所示<sup>[20]</sup>,其中 $E$ 为激光偏振方向。这种结构形状被认为是自聚焦效应、球差效应和其他一些超短脉冲非线性传输效应共同作用的结果<sup>[21-22]</sup>。Bricchi等<sup>[23]</sup>研究发现,纳米光栅形成区域的折射率沿激光偏振方向呈周期性排列,且氧缺陷浓度高的窄区域(宽度为 $t_1$ )对应较低的折射率,并提出了纳米光栅空间结构的模型图,如图2(b)所示<sup>[23]</sup>,其中 $n$ 为折射率, $E$ 为飞秒激光偏振方向, $k$ 为激光传播方向。与未经过辐照的材料相比, $t_1$ 层可以产生高达 $-0.1$ 的折射率变化<sup>[24]</sup>。最近的研究工作进一步揭示了纳米光栅精细结构<sup>[25]</sup>: $t_1$ 层实际上是一个纳米多孔玻璃层,其折射率可以比基体玻璃低约0.2,这是纳米光栅具有很强双折射性的原因。这种纳米光栅结构的成因

和基于纳米光栅结构的功能微器件的制备及其应用还有待进一步研究,未来有望在集成化光子器件的大批量生产过程中利用这种纳米光栅结构来有效降低生产成本。

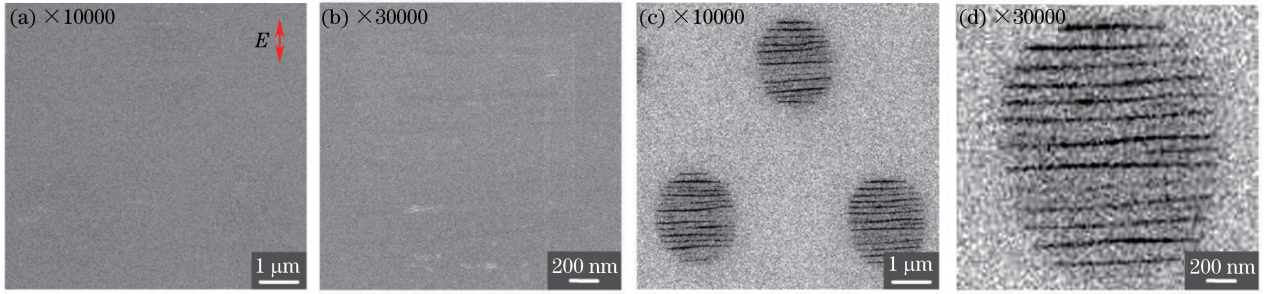


图 1 飞秒激光辐照区域抛光裸露后的(a)(b)SEM 二次电子图像和(c)(d)背散射电子图像<sup>[11]</sup>

Fig. 1 (a)(c) Secondary electron images and (b)(d) backscattering electron images of silica glass surface polished close to the depth of focal spot<sup>[11]</sup>

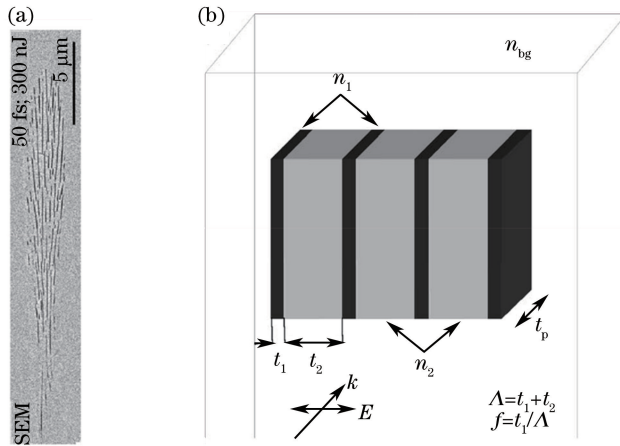


图 2 纳米光栅结构。(a)沿入射光方向的 SEM 照片<sup>[20]</sup>; (b)空间结构示意图<sup>[23]</sup>

Fig. 2 Nanograting structure. (a) SEM image along the incident light direction<sup>[20]</sup>; (b) schematic diagram of the spatial structure<sup>[23]</sup>

## 2.2 纳米光栅的结构特征

玻璃中纳米光栅独特的结构赋予了它许多不同寻常的特性:1) 具有单轴双折射材料的双折射特性,这一特性是判断超短脉冲激光辐照石英玻璃内部后聚焦区域是否产生纳米光栅结构的基本依据;2) 反映纳米光栅双折射特性的光程延迟值和光轴取向具有可调控性,通过改变激光脉冲能量、入射脉冲数量和重复频率等可以获得不同数值的光程延迟值,通过改变入射激光的偏振方向可以控制光栅的光轴取向;3) 石英玻璃中的纳米光栅具有很好的耐热性,即使在接近玻璃化转变温度下放置一段时间,纳米光栅仍然能表现出一定的双折射性<sup>[23,26]</sup>;4) 纳米光栅具有良好的可接续性,通过部分重叠的多次平行线扫描可以使新扫描区域内的纳米光栅结构沿着前一次扫描形成的纳米光栅结构扩展排列,使相邻两次扫描形成的光栅保持一致的空间规则性,无需考虑脉冲叠加的位置就可以方便地实现较大尺寸的基于纳米光栅的光学元器件加工<sup>[27]</sup>;5) 纳米光栅具有重写性,通过改变前后两次辐照的激光偏振方向和相对辐照时间,可以使初次辐照形成的纳米光栅逐渐消失或在原位形成具有新的光轴取向的纳米光栅<sup>[13]</sup>,这种特性使得纳米光栅在光存储应用方面具有独特的优势。

## 2.3 影响纳米光栅形成的几个因素

### 2.3.1 入射激光波长

研究表明,飞秒激光诱导的石英玻璃内部纳米光栅的周期与波长有关。在能量和数量合适的脉冲照射下,纳米光栅的周期  $\Lambda$  趋于一个与入射光波长  $\lambda$  成比例的稳定值,其对应关系基本满足  $\Lambda = \lambda / (2n)$  ( $n$  为玻璃的折射率)。因此,通过改变波长可以调控纳米光栅的周期,如图 3 所示<sup>[26]</sup>。但是许多研究也表明,纳米光栅的周期并不是仅由波长决定的,还与其他参数甚至玻璃的性质有关,是一个多因素综合作用的结果。

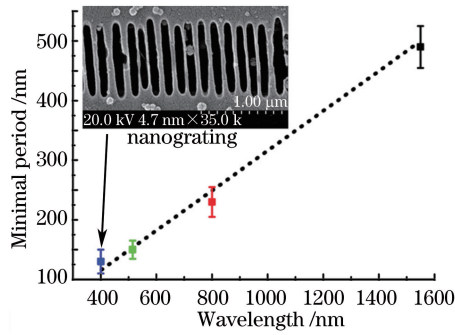


图 3 纳米光栅的最小周期与入射光波长的关系曲线<sup>[26]</sup>

Fig. 3 Relationship between minimal period of nanogratings and incident laser wavelength<sup>[26]</sup>

### 2.3.2 脉冲能量

在不同聚焦条件和脉宽下,脉冲能量对玻璃中纳米光栅形成的影响通常以强度阈值的方式表现出来。如前所述,当脉冲能量低于阈值时,只能使玻璃中照射区域的折射率均匀增加<sup>[6]</sup>,当脉冲能量高于阈值时,会形成孔洞或大裂纹<sup>[8]</sup>,所以只有在合适的能量窗口才能形成性质均匀的纳米光栅。研究表明,在纳米光栅形成范围内,辐照区域的光程延迟值先随脉冲能量的增大而增大直至饱和,再随脉冲能量的增大而减小<sup>[26,28]</sup>。出现这种规律的原因是,当能量小于一定阈值时,材料不发生击穿;随着脉冲能量的增大,聚焦区域的电离率不断增加,激发出更大的自由电子态密度,从而在玻璃网格中储存更多的缺陷或激子,有效地增加了后续脉冲引发的材料电离阈值,使得更多的孔洞被快速孵化出并进行自组织生长连接<sup>[29-30]</sup>,促进了纳米光栅结构的形成;当脉冲能量进一步增大后,材料发生烧蚀和熔化,又抑制了纳米光栅的形成。因此,在应用飞秒激光诱导纳米光栅时,结合聚焦条件,脉冲能量是必须考量的一个参数。

### 2.3.3 脉冲宽度

脉冲宽度的增加可以使脉冲与材料的作用时间变长,从而增加能量的吸收效率,在一定范围内可以促进纳米光栅的形成。但是,脉冲宽度的增加会使辐照区域的热效应变大,使辐照区域形成无序分布的微裂纹,进而影响纳米光栅的性能。Hnatovsky 等<sup>[20,31]</sup>研究发现,随着脉冲宽度的增加,纳米光栅形成所需要的强度阈值降低,但可形成纳米光栅的能量窗口显著变窄;同时形成的纳米光栅的规整性变差,但这是否是热效应的增加导致的还需要进一步的研究。

### 2.3.4 激光重复频率(脉冲间隔时间)

激光重复频率的增加会使相邻脉冲间隔时间变短。在多脉冲作用时,如果脉冲间隔时间接近或小于能量扩散出焦点区域所需时间,会产生明显的热积累效应。热积累效应会使辐照区域温度显著上升,导致材料熔化,难以形成各向异性的结构,从而阻碍了纳米光栅的形成。有研究表明,重复频率为 200 kHz 的飞秒激光通过物镜聚焦到玻璃内部后,在脉冲能量高于一定值时,就可以发生热积累效应<sup>[32]</sup>。Richter 等<sup>[33]</sup>系统研究了激光重复频率对石英玻璃中纳米光栅形成的影响,发现纳米光栅虽然可以在激光重复频率高达 9.4 MHz 的情况下形成,但实验同时表明,随着激光频率的增加,纳米光栅形成的窗口显著变窄,即可使用的脉冲能量范围变小,如图 4 所示<sup>[33]</sup>。这是由于高重复频率脉冲的热积累效应使辐照区域熔化,此时的结构变化呈现各向同性。

### 2.3.5 脉冲数量(密度)

研究表明,利用焦点相对样品移动的飞秒激光诱导纳米光栅,只有当脉冲密度达到一定值时才能形成结构规则、性质均匀的纳米光栅。Richter 等<sup>[33]</sup>通过飞秒激光在石英玻璃内部进行线扫描的加工方式研究了纳米光栅的生长孵化过程,并把其分为三个典型阶段:最初的几十个脉冲只能使激光扫描区域出现离散的、具有一定长径比的亚微米量级孔洞和缺陷;随后的数十至数百个脉冲会使这些孔洞自组织连接生长和排列,呈现一定的准周期性,但结构仍然很不规则;当入射脉冲数增加到几百至几千时,整个激光辐照区域都呈现出规则的纳米光栅结构,周期也趋于一个稳定值,如图 5 所示<sup>[33]</sup>。辐照区域的光程延迟值也遵循同样的规律<sup>[34]</sup>。最近的研究显示,脉冲数量的增加还能使纳米光栅的周期减半<sup>[35]</sup>。

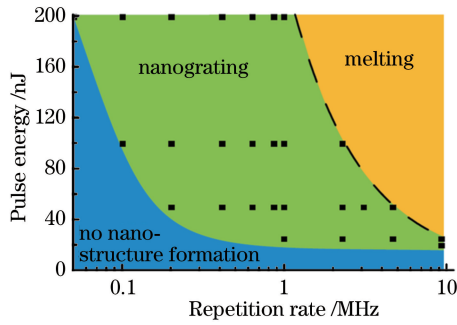


图 4 激光重复频率对石英玻璃内部材料改性的影响<sup>[33]</sup>

Fig. 4 Influence of laser repetition rate on material modification within fused silica<sup>[33]</sup>

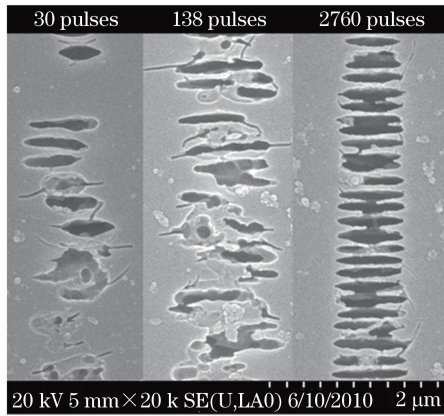


图 5 入射脉冲数对纳米光栅生长过程的影响<sup>[33]</sup>

Fig. 5 Influence of incident pulse number on nanograting growth<sup>[33]</sup>

### 2.3.6 激光扫描方向

早期的研究发现,由于脉冲强度前倾(PFT)的存在,激光焦点扫描方向的不同会使诱导的结构存在很大差异<sup>[36-37]</sup>。这一现象在实验上得到了验证,如图 6 所示<sup>[38]</sup>,其中  $\theta$  为扫描方向与偏振方向的夹角,  $P_1$ 、 $P_2$  分别为两个正交偏振片的偏振方向。每个偏振对应的两条线的扫描方向相反。对于同一个偏振,相反的扫描方向形成的双折射强度不同,如图 6(b)、(c)所示,对应的激光改性区域大小也不一样[图 6(d)]。随着激光

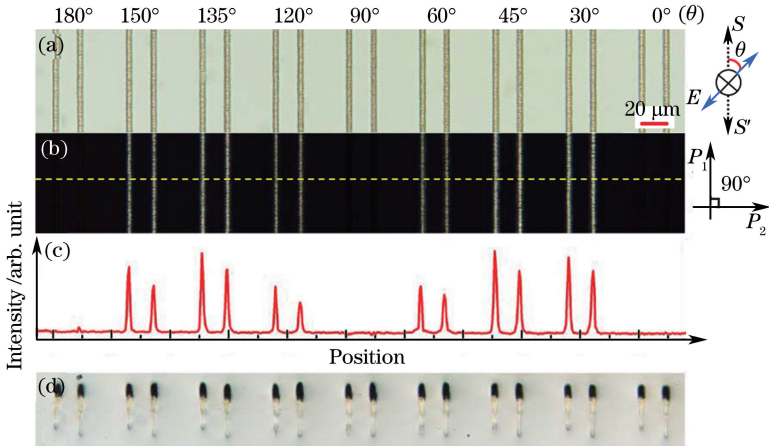


图 6 不同偏振飞秒激光在石英玻璃中扫描形成的线结构分析。(a)光学显微镜照片；(b)偏光显微镜照片；(c)偏光显微镜下对应线条的透射光强；(d)线的横截面光学照片<sup>[38]</sup>

Fig. 6 Analysis of lines imprinted in fused silica by laser pulses with different polarizations.

(a) Optical microscope photograph; (b) polarizing microscope photograph; (c) transmitted light intensity corresponding to lines under polarizing microscope; (d) cross-sectional photograph of lines<sup>[38]</sup>

偏振方向与扫描方向夹角的增大,相反的两个扫描方向形成的结构差异性变小,如图 6(d)所示。

### 3 不同玻璃中纳米光栅的形成

自 2003 年 Shimotsuma 等<sup>[11]</sup>利用 SEM 在石英玻璃中证实了纳米光栅形成后的近十年间,几乎所有的研究都集中在(掺杂)石英玻璃材料上,除了在另外两种单轴晶体内部观察到纳米光栅外,其他玻璃材料中的发现近乎空白<sup>[39-40]</sup>。这与激光诱导的表面周期条纹结构几乎可以在所有固体材料上形成的现象大相径庭,因此,开展关于其他玻璃中的纳米光栅形成的研究变得十分必要。随着实验经验的积累和理论不断完善,研究人员开始在不同的玻璃内部诱导出纳米光栅结构,为纳米光栅形成的物理机制的完善提供了更多更直接的实验参考。

2013 年,Richter 等<sup>[41]</sup>利用飞秒激光分别在三种不同的玻璃(型号分别为 Borofloat 33, BK 7 和 ULE)中诱导出纳米光栅结构,从而将能形成纳米光栅的透明材料范围从单一组分材料扩展到多组分玻璃。研究发现,在 ULE 玻璃中形成的纳米光栅周期符合  $\lambda/(2n)$  的规律,约为 250 nm;而 Borofloat 33 中形成的纳米光栅周期仅为 60 nm,远小于上述规律。在 ULE 玻璃( $\text{TiO}_2$  质量分数约为 7.5%, $\text{SiO}_2$  质量分数约为 92.5%)中,诱导的纳米光栅结构呈现出与石英玻璃相当的光程延迟值,而在另外两种硼硅酸盐玻璃中(组分中含有  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  等成分),光程延迟值特别小,如图 7 所示<sup>[41]</sup>。Richter 等对这一现象给出的解释是,这是硼硅酸盐玻璃中辐照区域形成的低密度光栅面上的微孔数量远少于 ULE 和石英玻璃的结果。在对 Borofloat 33 的进一步研究中发现,纳米光栅是由许多垂直于激光偏振方向、宽度在 10~20 nm 之间、长度约为 400 nm 的片状空腔沿着激光偏振方向排列形成的,周期约为 60 nm<sup>[42]</sup>。该纳米光栅呈现的光程延迟值比石英玻璃低一个数量级,这主要是因为上述片状腔的宽度和数量都远小于在石英玻璃中观察到的片状腔的。而 ULE 玻璃中的光程延迟值与石英玻璃中的近似,这主要是因为 ULE 玻璃中形成的纳米光栅结构的空维与石英玻璃中的十分接近<sup>[43]</sup>。

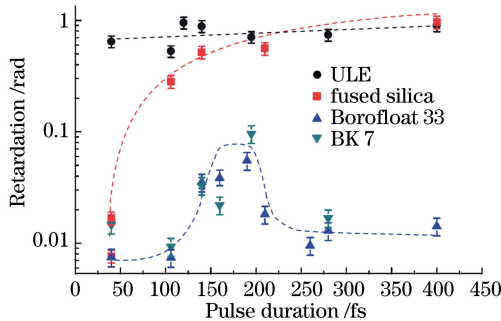


图 7 不同玻璃中纳米光栅对 633 nm 光产生的光程延迟值随脉宽的变化<sup>[41]</sup>

Fig. 7 Variance of optical path retardation with pulse duration for nanogratings in different glass versus light with wavelength of 633 nm<sup>[41]</sup>

Liao 等<sup>[44-45]</sup>在组成约为  $95.5\text{SiO}_2\cdot 4\text{B}_2\text{O}_3\cdot 0.5\text{Na}_2\text{O}$ (95.5%、4%、0.5% 分别指对应组分所占的质量分数)的多孔玻璃中观察到纳米光栅的形成,该纳米光栅由一组中空的椭圆形纳米腔(长轴与激光传播方向平行)组成。在这一类玻璃中进行实验的好处是,在后期表征纳米光栅的形貌和特性时,不用进一步采用酸腐蚀等破坏性方法,可以很好地保留结构的原始特征。调控脉冲能量至光损伤阈值附近,可实现宽度小于 50 nm 的单个纳米腔的制备,如图 8 所示<sup>[44]</sup>,其中  $k$  为激光入射方向, $E$  为偏振方向, $S$  为写入方向。控制程序使激光偏振方向始终垂直于样品移动方向,可以在多孔玻璃中制备单个纳米流体通道。另外,将多孔玻璃置于 NaCl 溶液中,调控其电离环境,不仅可以显著降低纳米光栅的形成阈值,还可以减小纳米光栅的周期<sup>[46]</sup>。

2014 年,Zhang 等<sup>[47-48]</sup>报道了  $\text{GeO}_2$  玻璃中飞秒激光诱导的纳米光栅, $\text{GeO}_2$  玻璃中形成的纳米光栅周期为  $(200 \pm 50)$  nm,与石英玻璃中的接近。在其他条件优化的情况下, $\text{GeO}_2$  玻璃中形成的纳米光栅的双折射信号达到最大值所需的脉冲能量远低于石英玻璃中的,但是所需的脉冲数要多于石英玻璃中的。Asai 等<sup>[49]</sup>进一步研究了激光的重复频率和脉冲宽度对双折射强度的影响。在多脉冲入射情况下,当重复频率在

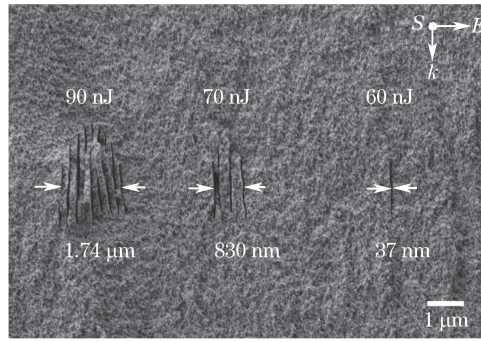


图 8 长条形的纳米孔阵列随着入射激光强度的降低逐渐演变为单个纳米孔<sup>[44]</sup>

Fig. 8 Evolution from nanopore array to single nanopore with the laser intensity decreasing<sup>[44]</sup>

一定范围内(1~200 kHz)时,光程延迟值随着重复频率的增加而增加;当重复频率大于 200 kHz 时,光程延迟值趋于饱和。而脉冲宽度的增加会导致光程延迟值近似单调递减,这可能是脉冲宽度增加后峰值功率降低,导致纳米光栅形成的过程更多地依赖于玻璃中的缺陷如非桥氧空穴中心的出现。通过聚焦离子束研磨(FIB)的方法使纳米光栅栅面显露出来,观察栅面的 SEM 精细结构,发现栅面上存在许多尺寸约为 10 nm 的纳米介孔,如图 9(a)、(b)所示<sup>[49]</sup>,其中激光偏振方向垂直于纸面,比例尺为 1:200。由此认为正是这些含有纳米介孔的条形区域的周期性排列导致了辐照区域折射率的周期性分布,从而形成双折射。双折射结构在温度高于玻璃化转变温度 100 K 的环境中会由于氧缺陷和纳米介孔的消失而完全弛豫。GeO<sub>2</sub> 玻璃中的纳米光栅结构示意图如图 9(c)所示,其中  $k_w$  和  $E$  分别为波矢方向和激光偏振方向。

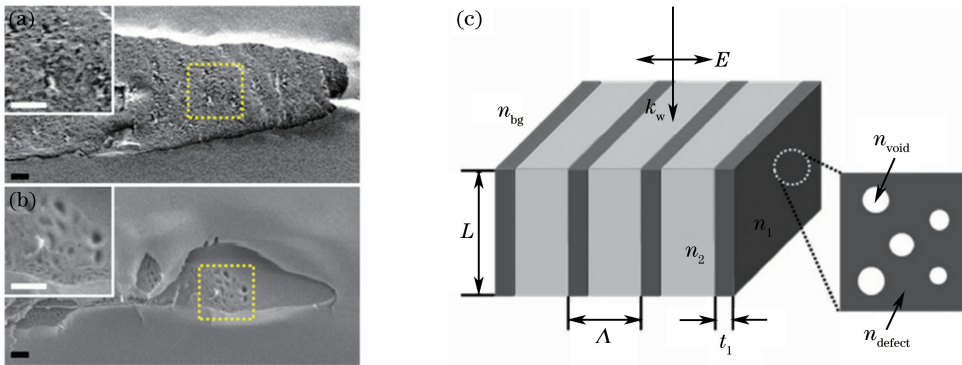


图 9 脉冲能量为(a) 0.2 μJ 和(b) 0.4 μJ 时 GeO<sub>2</sub> 玻璃中辐照区域剖开后的二次电子图像;

(c) GeO<sub>2</sub> 玻璃中的纳米光栅结构示意图<sup>[49]</sup>

Fig. 9 Secondary electron images of cleaved sample surfaces in the modified regions in GeO<sub>2</sub> glass created by femtosecond laser pulse with a pulse energy of (a) 0.2 μJ and (b) 0.4 μJ; (c) schematic diagram of nanograting structure in GeO<sub>2</sub> glass<sup>[49]</sup>

Cao 等<sup>[50]</sup>在组成成分为 33Li<sub>2</sub>O33Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>34SiO<sub>2</sub>(33%、33%、34%分别指对应组成成分所占的浓度)的锂铌硅酸盐玻璃中观察到一种不同寻常的双折射结构。通过聚焦离子束研磨的方法取出辐照区域的薄片,再利用透射电镜(TEM)分析辐照区域的材料结构,结果发现照射区域形成了宽的晶相区域与窄的玻璃相“墙”相间分布的结构,玻璃相“墙”的取向与激光偏振方向垂直,如图 10 所示<sup>[50]</sup>。这种几何结构与石英玻璃中的纳米光栅类似,因此提出了图 10(c)所示的机理来解释双折射的成因:折射率较低的玻璃相(蓝色)与折射率较高的晶相(红色)呈交替周期性分布,形成与石英玻璃中纳米光栅类似的折射率分布拓扑结构。这种结构可以同时控制双折射的取向和材料的非线性特性,有望用于非线性光学相关的纳米元器件的制备<sup>[50]</sup>。

Zimmermann 等<sup>[51]</sup>研究了 Ge 的掺杂浓度对石英玻璃中纳米光栅性能的影响,发现当激光重复频率不高于 500 kHz、脉冲能量较低时,光程延迟值随着 Ge 掺杂浓度的增加而增加;但随着激光重复频率的进一步增加,Ge 掺杂浓度高的玻璃光程延迟值下降得更快。这可能是 Ge 的高浓度掺杂使玻璃的密度增加,导致玻璃的热扩散率变小,因而使高重复频率下的热积累效应更加明显,从而影响了光栅的形成。研究同时发

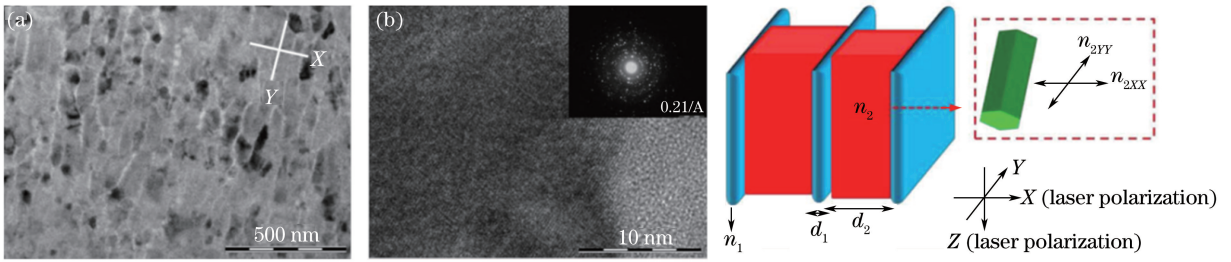


图 10 飞秒激光诱导区域的 (a) TEM 照片和 (b) 高分辨率 SEM 照片及衍射花样; (c) 纳米结构示意图<sup>[50]</sup>  
 Fig. 10 (a) TEM image and (b) high resolution SEM image and diffraction pattern of femtosecond laser-induced nanostructures; (c) schematic diagram of nanostructures<sup>[50]</sup>

现,当玻璃中 Ge 的质量分数从 0 增加到 19%,形成的纳米光栅周期从约 165 nm 减小到 120 nm,同时光栅中低折射率层中的纳米量级孔的纵横比变大。玻璃分解得越严重,孔的数量就增加得越多,进而导致光栅的排布更密集,这是光程延迟值增加的原因。当激光重复频率为 500 kHz 时,随着 Ge 掺杂浓度的提高,纳米光栅的饱和光程延迟值显著降低。通过 SEM 分析,确认了双折射强度降低的原因是纳米介孔的平均尺寸和填充因子随着 Ge 的质量分数的增大而下降。

Fedotov 等<sup>[52]</sup>在一种商用的无碱铝硅酸盐玻璃中观察到了纳米光栅的形成,发现该玻璃中反映纳米光栅特性的光程延迟值的增长速率要比石英玻璃中的低三个数量级,但饱和光程延迟值和石英玻璃中的相当。这一特性赋予了该玻璃中纳米光栅实际应用的可能性。对 AF 32、石英玻璃、BK 7 等玻璃中纳米光栅的形成情况进行对比,结果表明在所有能形成纳米光栅的玻璃中,其形成的光强阈值均为 1 TW/cm<sup>2</sup> 左右,如图 11 所示<sup>[52]</sup>。Fedotov 等指出在多组分玻璃中形成纳米光栅需要大量脉冲的原因是,辐照过程中前期大部分脉冲的主要功能是把辐照区域的碱金属离子和碱土金属离子等网络外体离子驱离辐照区域,使玻璃网络规则化和致密化,从而促使纳米光栅的形成。

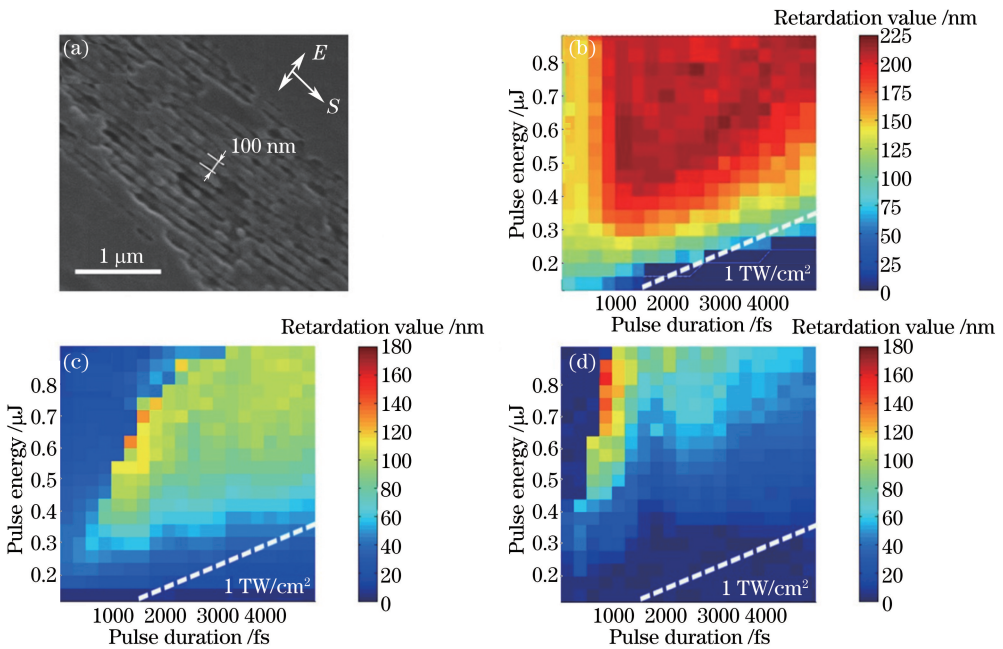


图 11 (a)玻璃 AF 32 中形成的纳米光栅 SEM 图;当激光扫描速度为 3 μm/s、重复频率为 100 kHz 时, (b) 石英玻璃、  
 (c) AF 32 玻璃和 (d) Borofloat 33 玻璃中光程延迟值与脉冲能量和脉宽之间的关系<sup>[52]</sup>

Fig. 11 (a) SEM image of nanograting formed in AF 32 glass surface; distributions of light retardation values in (b) silica glass, (c) AF 32 glass, and (d) Borofloat 33 glass versus pulse energy and duration under the conditions of 3 μm/s laser scanning speed and 100 kHz pulse repetition rate<sup>[52]</sup>

从以上研究可以看出,材料的性能对纳米光栅的形成具有重要影响。材料组分越简单、玻璃网络结构越紧密的玻璃,其形成纳米光栅的能力越强,如石英玻璃、ULE 玻璃和 GeO<sub>2</sub> 玻璃等。随着玻璃组分的复杂化



和网络外体离子如碱金属氧化物、碱土金属氧化物的引入,玻璃网络变得松散化,玻璃形成纳米光栅的能力变差,这一点从多组分玻璃需要大量的脉冲辐照才能形成纳米光栅、光栅的规整性变差和双折射强度降低可以看出来。因此,要将飞秒激光直写微纳光学元件的技术扩展到除石英玻璃以外的其他玻璃中,需要解决加工速度和纳米光栅的光学性能等难题。

## 4 纳米光栅形成的物理机制研究

经过十几年的研究,对于玻璃中飞秒激光诱导纳米光栅的形成过程和各种参数的作用有了更加深入的认识,如关于色心、激子等缺陷在纳米光栅形成过程中的桥梁作用的观点得到了普遍的认同。但是,由于纳米光栅的生长和孵化过程仅发生在脉冲与物质相互作用的时间范围内,因此目前还缺乏有效手段对这个飞秒量级的过程进行时间分辨的直接观测,无法对脉冲作用过程中物质的演化进行精确描绘。当前主要的分析手段是依赖飞秒脉冲蕴含的时域、频域和空间特性之间的关联,通过观测飞秒脉冲与物质相互作用时光子、电子、原子、声子四个层面发生的信息传递、能量转化和元素迁移等宏微观可表示的物理事件,推断材料发生结构改性的内在机制和动力学过程。下面介绍几种关于玻璃内部纳米光栅形成物理机制的主流解释,包括入射光与电子等离子体波干涉模型<sup>[11]</sup>,纳米等离子体各向异性生长及孵化模型<sup>[19,27]</sup>,自陷激子辅助模型<sup>[26,30,53-54]</sup>,阐述近几年来不同研究小组在纳米光栅形成机制的研究中取得的新进展。

### 4.1 入射光与电子等离子体波干涉模型

Shimotsuma 等<sup>[11]</sup>首次利用背散射 SEM 观察到纳米光栅的形成,对表面周期条纹形成理论进行了扩展,提出了入射光与电子等离子体波干涉模型。在飞秒激光聚焦区域,非线性电离效应导致大量的电子等离子体出现,在入射脉冲尾端光场的耦合作用下,电子等离子体随即发生共振吸收,导致入射光场与电子等离子体波出现了相互干涉的现象。基于入射光场与电子等离子体波之间的相互干涉机制,电子等离子体密度得到了周期性的调制,辐照区域的材料改性也呈现周期性变化,材料快速凝固后在焦点位置留下了永久性的周期性结构。这一模型可以解释很多实验现象,如光栅的周期性和脉冲能量对光栅周期的影响。但是,根据该模型,相干的发生对等离子体的温度和密度有很高的要求,这与后来在温度较低条件下观察到纳米光栅形成的事实相矛盾<sup>[27]</sup>。为了解释这一矛盾,Misawa 等<sup>[55]</sup>提出了双等离子体激元衰减的概念,对干涉模型进行了修正。双等离子体激元衰减是一个入射光子劈裂成两个等离子体激元(两束电子等离子体波)的参量过程,与 Shimotsuma 等人的解释的区别主要在于只需一半的光子能量来激发两个等离子体激元,而且触发这个参量过程的等离子体密度是发生等离子体波干涉所需密度的 1/4。激发的两个等离子体激元具有相同的频率和相反的传播方向,且满足 Cherenkov 动量守恒机理,它们之间的干涉可以产生亚波长的周期性调制。

### 4.2 纳米等离子体各向异性生长模型

Bhardwaj 等<sup>[19,27]</sup>根据新的实验观测,利用纳米等离子体各向异性生长模型解释了纳米光栅的形成。这一机理的主要内容如下。初始的几个飞秒激光脉冲先将玻璃中自然存在的、具有较低电离阈值的缺陷电离,产生一些随机分布的电离中心,如图 12(a)中 A 所示<sup>[27]</sup>。这些电离中心在后续脉冲的作用下逐渐演变成球形的纳米等离子体激元,增加了所处区域的电离率;边界上的局域场增强效应会导致先前形成的球形纳米等离子体沿垂直于激光偏振的方向不对称生长[见图 12(a)中 B]。当电子密度低于阈值时,纳米等离子体在两极和赤道上的电场[分别为  $E_p$  和  $E_e$ ,如图 12(b)所示]满足  $E_p < E_e$ ,即赤道上的电场被增强,纳米等离子体沿垂直于激光偏振的方向演化成纳米面[图 12(a)中 C]。这些纳米平面先随机分布在焦点区域,但随着入射脉冲的积累,纳米平面中电子等离子体密度增大,使得激发的材料具有了类金属相,能够与入射光场发生相干,使电子等离子体受到周期性调制[图 12(a)中 D]。 $k$  和  $E$  分别表示激光的波矢方向和偏振方向, $\epsilon'$  为纳米等离子体与玻璃基质之间的电容率比值。根据光强和等离子体密度的分布态势,这个过程最初发生在结构变化的胡萝卜形最顶端,低阶模式的入射光场促进了纳米面到类金属相的演变,最终导致随机分布的纳米平面自组织形成纳米光栅结构。该模型能很好地解释在纳米光栅结构形成早期,多个脉冲作用下纳米光栅孵化和自组织生长的现象。然而,此模型预测形成的纳米光栅结构周期为  $\Lambda = \lambda / (2n)$ (其中  $\lambda$  为波长, $n$  为折射率),与其他参数无关。这与近期的很多研究结果不符,且不适用于较高电子密度导致  $E_p > E_e$  的情况。此外,等离子体的寿命远小于激光脉冲间隔时间,因此它无法解释纳米等离子体与后续脉冲的相互作用机制。

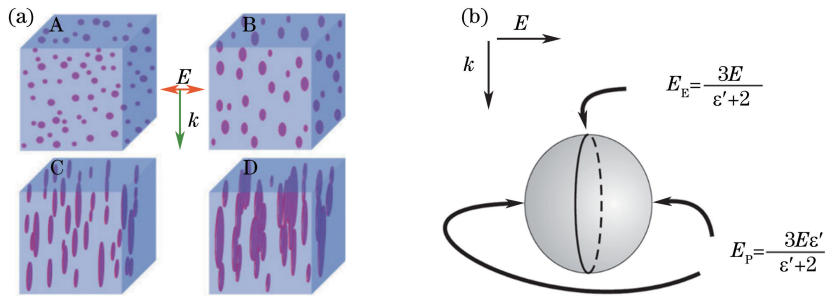


图 12 (a) 纳米等离子体进化成纳米平面的过程<sup>[27]</sup>; (b) 纳米等离子体周围的局域场增强示意图<sup>[19]</sup>  
 Fig. 12 (a) Evolution of nano-plasma into nano-plane<sup>[27]</sup>; (b) schematic diagram of local field enhancement around a nano-plasma<sup>[19]</sup>

### 4.3 自陷激子辅助过程

由于纳米光栅的形成需要多个脉冲的协同作用来完成,而上述基于等离子体的机制模型中后续脉冲无法与前一脉冲产生的等离子体作用(等离子体寿命远小于脉冲间隔时间)。Richter 等<sup>[26,30]</sup>通过实验观察,提出了缺陷辅助的纳米光栅形成机理,即纳米光栅的形成过程根据脉冲时间间隔可以分为两种情况,如图 13 所示<sup>[26]</sup>:1) 当脉冲间隔时间为几百皮秒时,飞秒激光激发的自由电子被晶格捕获后形成的自陷激子(STE)有利于增强对后续脉冲的吸收,同时处于自陷激子中的电子被激发到导带所需的能量降低,加速了纳米光栅结构的形成;2) 当脉冲时间间隔较大(大于 500 ps)时,自陷激子通常会通过衰变形成半永久性的自由键点缺陷,这些点缺陷的存在同样降低了电离能,促进了后续激光脉冲的耦合吸收,进而促进了纳米光栅的形成,部分点缺陷也最终成为纳米光栅的组成部分。Buschlinger 等<sup>[53]</sup>的研究也确认了玻璃中随机分布的纳米尺度不均匀性(缺陷、微孔等)会极大地促进该位置等离子体的形成和等离子体向纳米光栅特性进化。Beresna 等<sup>[54]</sup>采用类似的观点,提出激子-偏振元相干的机制解释了纳米光栅沿激光传播方向存在周期性的现象。

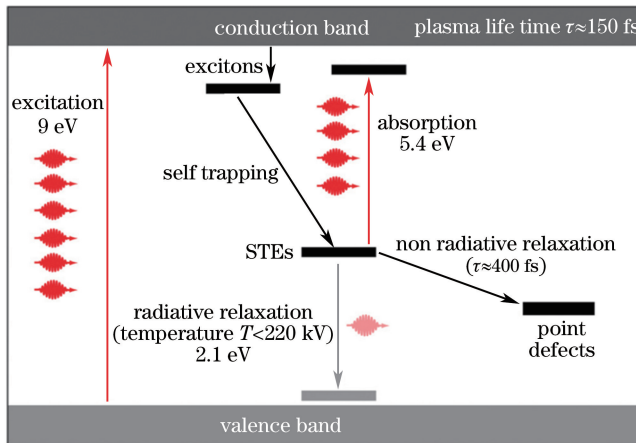


图 13 自陷激子形成和弛豫成半永久性点缺陷的示意图<sup>[26]</sup>

Fig. 13 Schematic diagram of forming self-trapped excitons and decaying to semi-permanent point defects<sup>[26]</sup>

### 4.4 纳米光栅形成机制研究新进展

Dai 等<sup>[56]</sup>在实验中观察到石英玻璃内部纳米光栅在三维空间上的可控旋转,这种三维旋转取决于脉冲强度前倾(PFT)与激光偏振方向之间的夹角,提出了图 14 所示的模型,其中  $E$ 、 $p$ 、 $k$  分别代表激光脉冲的偏振方向、坡印亭矢量和波矢。由于 PFT,坡印亭矢量  $p$  和波矢  $k$  之间存在一个夹角,入射电场可以分解成垂直和平行于激光传播方向的两个电场分量( $E_{\perp}$  和  $E_{\parallel}$ );电场分量  $E_{\perp}$  决定了垂直于激光传播方向的平面内的纳米光栅的取向,而电场分量  $E_{\parallel}$  则使纳米光栅在平行于激光传播方向的平面内旋转。根据该机制,可以使用带有 PFT 的入射激光,仅仅通过改变入射光的偏振方向就能同时在两个正交平面上控制纳米光栅结构的旋转,从而实现飞秒激光直写纳米光栅技术从二维平面到三维空间的跨越。随后 Dai 等<sup>[57]</sup>发现,通过改变激光扫描方向,可以对纳米光栅在横截面上的旋转进行调制,主要过程如下:1) 样品沿着一个方向移动

时,从一个脉冲到相邻脉冲的记忆效应对处于扫描前进方向的边缘的电子等离子体及相关的自陷激子具有正反馈作用;2) 大部分脉冲能量转化成光压,对电子等离子体进行挤压,使它们电场平面产生偏移;3) 改变扫描方向,使其与过程 1) 中的方向相反,由于扫描方向与 PFT 之间存在几何失配,因此难以产生足够的有质动力使电场平面倾斜。

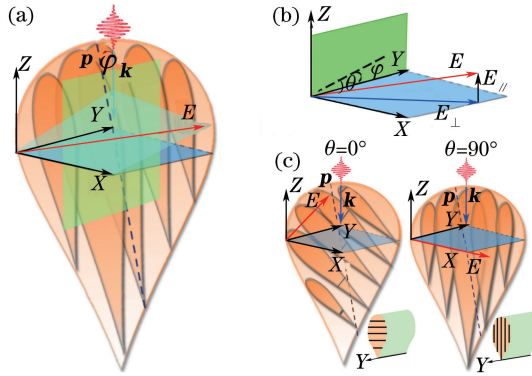


图 14 用 PFT 飞秒激光实现纳米光栅三维旋转的示意图<sup>[56]</sup>

Fig. 14 Schematic diagram of realizing three-dimensional rotation of nanogratings by PFT femtosecond pulses<sup>[56]</sup>

Liao 等<sup>[58]</sup>认为激光修饰和未修饰区域界面处激发的等离子体驻波在纳米光栅形成机制中扮演重要角色。通过实验发现,自组织纳米光栅是从分布在激光修饰和未修饰区域界面的纳米孔逐渐发展形成的,利用有限时域差分法(FDTD)对激光光场进行模拟,结果显示激光强度在纳米等离子体内部和垂直于激光偏振方向的赤道均有明显的增强。由此,对纳米等离子体各向异性生长模型进行了拓展。当脉冲能量在烧蚀阈值附近时,这种场增强效应会导致纳米等离子体附近非对称烧蚀,形成椭圆形的纳米等离子体。显著的场增强随后发生在其顶部,进一步使椭圆形纳米等离子沿着主轴方向生长。随着入射脉冲的不断积累,这一效应不断积累并最终导致亚波长裂纹的形成。当脉冲能量大于烧蚀阈值时,激光会在界面处激发等离子体驻波,如图 15 所示<sup>[58]</sup>,其中 SP 为表面等离子体, $\epsilon'$ 为等离子体的相对介电常数, $\epsilon_m$ 为玻璃介质的相对介电常数。此时界面处的电场会在空间上形成周期性的强度分布,从而在界面附近诱导出呈周期分布的缺陷,促进了后续烧蚀过程的发生,形成周期分布的纳米孔洞。随后,每个纳米孔洞均可继续发展成亚波长裂纹,最终导致纳米光栅的形成。这一理论与表面周期条纹的形成机理类似,很好地解释了飞秒激光诱导的玻璃内部纳米光栅与表面亚波长周期条纹具有很多类似特征的原因。但是,最近研究发现的缺陷辅助局域场重组现象排除了纳米光栅是入射激光与表面等离子体波干涉的结果<sup>[59]</sup>。Liao 等<sup>[35]</sup>发现在大量脉冲照射下,前期形成的纳米光栅会使散射光发生干涉,在两个光栅面中间形成光强极大值,导致新的纳米光栅的形成,使原来的光栅周期减半。这一劈裂过程可以重复发生,直至热效应使其终止。这一机理使飞秒激光诱导的纳米光栅周期可以远小于纳米等离子体模型或干涉模型预测的周期,成功解释了许多实验中纳米光栅远小于理论预

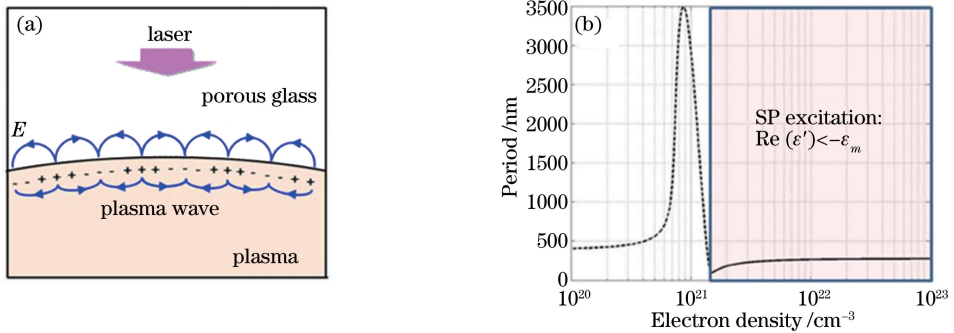


图 15 (a)多孔玻璃中激光修饰与未修饰区域界面表面等离子体波的激发概念图;

(b)表面等离子体波的周期计算值与电子密度之间的关系<sup>[58]</sup>

Fig. 15 (a) Concept map of exciting surface plasma wave at interface between laser modified and unmodified areas of porous glass; (b) relationship between calculated period of surface plasma wave and electron density<sup>[58]</sup>

测的现象。

Rudenko 等<sup>[60]</sup>基于理论计算,对纳米光栅形成机理进行了理论研究,认为纳米光栅形成的基础是入射激光与玻璃中随机分布的纳米尺度杂质产生的散射光之间的干涉。在同时考虑雪崩电离和复杂的 Keldysh 光电离的情况下,求解了石英玻璃中存在随机分布杂质时的非线性麦克斯韦方程和多重比率的自由载流子密度公式。计算结果显示,导带电子密度分布决定了从球形纳米杂质向周期分布的纳米面演化的过程,垂直于激光偏振方向的纳米面的周期依赖于入射波长。纳米光栅的形成归因于多个物理过程间的相互作用,比如入射光与散射光之间的干涉,多重散射,局域场增强效应和多光子电离驱动的积累过程。另外,强调了两种类型的散射导致不同周期纳米光栅的形成:1)当杂质分布界面清晰时,入射光波与杂质散射光波之间的干涉导致与入射波周期相近的周期结构的形成;2)当杂质在玻璃中分布均匀时,垂直于激光偏振方向的电场分量诱导的近乎相连的杂质导致的多重散射光波之间发生干涉,进而导致亚波长高频纳米光栅的形成。

Zimmermann 等<sup>[61]</sup>研究了扫描方式下纳米光栅的形成过程,发现当入射脉冲在空间上不重合时,扫描区域形成了分离的纳米孔洞。随着入射脉冲的逐渐叠加,这些纳米孔洞开始沿着扫描方向互相挤压变形,同时孔周围的应力增加形成裂纹,再逐渐演变成自组织纳米光栅结构,如图 16(a)所示<sup>[61]</sup>。结合 SEM 照片和小角 X 射线散射分析(SAXS),提出纳米光栅形成过程分为 4 个阶段的观点,如图 16(b)所示,其中  $E$ 、 $v$ 、 $w_0$  分别表示激光偏振方向、激光扫描方向和激光束腰半径。起始阶段,单个脉冲的作用导致分立的圆柱体孔洞形成,孔洞的尺寸取决于激光强度和聚焦条件。这一过程是完全确定的,不涉及任何既存的种子或材料中杂质的触发作用。当扫描激光焦点使脉冲足迹重叠时,由于后续脉冲产生的等离子体的快速膨胀作用力,这些孔洞会在垂直于扫描路线的方向扁平化。孔洞周围的材料表现为受限制和压缩的材料晕轮,同时由于垂直于扫描方向剪应力的存在,在变形的孔洞周围出现细小的裂纹和沿着扫描方向的大裂缝。上述两种裂纹在纳米等离子体激发和缺陷形成的联合作用下,都可以成为纳米光栅组成部分的纳米面的形核。但是,此时由于剪切裂纹被纵向的大裂纹代替[图 16(b)第三阶段],激光偏振方向平行和垂直于扫描方向两种情形下的纳米光栅生长的对称性被打破,在垂直于扫描方向的偏振下纳米面的长轴与大裂纹取向一致,因此其生长更易发生。当激光偏振方向与扫描方向成  $45^\circ$  时,因为两种裂纹方向都与最终形成的纳米面方向不同而不适合当形核,因而这种情况下纳米面的生长速度最慢。当大量的纳米面已经形成时,腔状放大过程开始发生,导致纳米面组装成垂直于激光偏振方向的周期平面,同时纳米面的数量也大量增加。在激光偏振方向平行和垂直于扫描方向两种情况下,纳米光栅的品质相近,但当二者成  $45^\circ$  角时由于没有合适的形核而出现最低的光程延迟值。根据这个理论,一些多组分玻璃中纳米光栅难以形成的原因是玻璃中难以形成孔洞,玻璃的热力学性能如黏度和杨氏模量决定了纳米光栅形成的阈值。

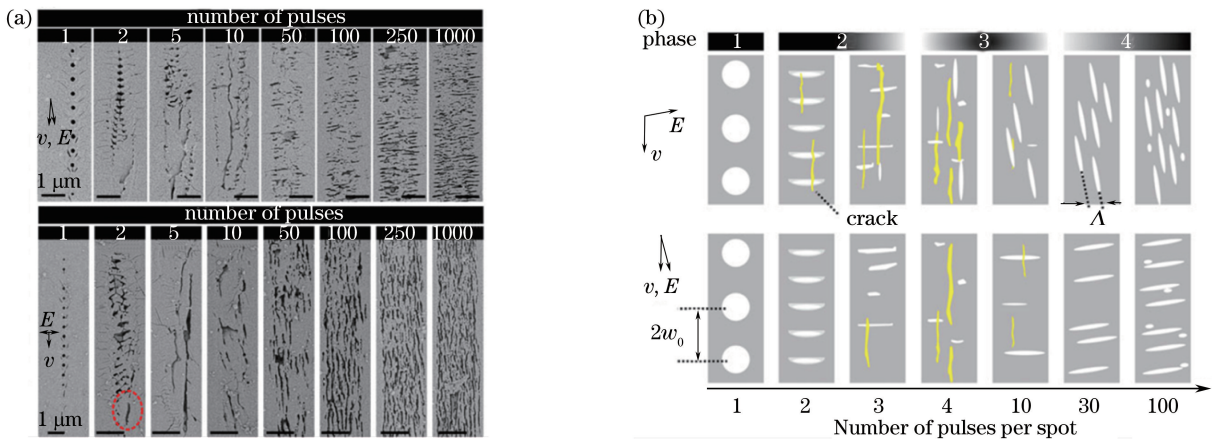


图 16 激光偏振方向平行(上)和垂直于扫描方向(下)两种情况下的(a)抛光和腐蚀后的 SEM 照片和 (b)纳米光栅形成过程的示意图<sup>[61]</sup>

Fig. 16 (a) SEM image of nanograting after polishing and etching and (b) schematic diagram of nanograting forming process for parallel scanning (upper) or perpendicular scanning (lower)<sup>[61]</sup>

## 5 纳米光栅结构的应用

自飞秒激光诱导的自组织纳米光栅被发现以来,人们便一直在探索其应用潜能。在此前的相关综述<sup>[14,27]</sup>里,学者们对纳米光栅在微流体通道、偏振元件、光存储方面的应用作了较为详细的介绍。下面主要介绍近几年来纳米光栅在这三个方面新的研究成果。

### 5.1 微流体通道

微流体控制主要是指用微纳米尺度的元器件去实现液体样品的操控和分析,这项技术在单个生物分子探测和生物芯片制备领域有巨大的市场需求。在微流体器件中,微流体通道是一个非常重要的部分,通过它的连接,可以直接在集成化、小型化的芯片实验室里实现微量液体、气体的实时检测和在线分析<sup>[62]</sup>。由于飞秒激光辐照过的区域在酸溶液中的腐蚀速率比基体玻璃大,且当辐照区形成纳米光栅时,腐蚀速率具有明显的各向异性特征<sup>[12,18]</sup>,因此,利用飞秒激光直写技术并辅以酸溶液腐蚀的方法可以方便快捷地制造微流体通道,比传统的光刻方法更加高效省时。利用纳米光栅光轴的偏振依赖性,通过改变入射激光的偏振方向可以控制玻璃内部微通道的化学腐蚀速率<sup>[12,63]</sup>,该性质使得飞秒激光直写微流体通道技术在制作高纵横比的微流体通道方面具有一定的技术优势,为三维集成微流体器件的小型化提供了一个很好的技术平台。

Liao 等<sup>[44-45]</sup>在利用飞秒激光制造微纳流体通道方面作出了代表性的工作,他们通过调控脉冲能量至光损伤阈值附近,实现了宽度小于 50 nm 的单个纳米通道的制备,如图 17(b)所示<sup>[45]</sup>。利用飞秒激光在玻璃内部两条常规微流体通道间写入连接线,由于这些连接线形成了纳米光栅结构,因此在进行一定条件的酸腐蚀后,纳米光栅结构中氧元素浓度较低的区域会被优先腐蚀,从而形成液体通道,而余下的部分形成了条形障壁。图 17(c)、(d)为在连接线中制备的宽度分别为 50 nm 和 200 nm 的流体通道内填充了一种溶原性的染色体序列溶液后的荧光图像照片,从中可以看出该染色体序列在纳米通道中得到了拉伸,同时它们的连续流动和均匀伸展也证实了飞秒激光制备的纳米通道的连通性和可重复性。该研究意味着利用纳米光栅结构制备微流体器件的研究促使相关技术从微米尺度成功迈入纳米尺度。

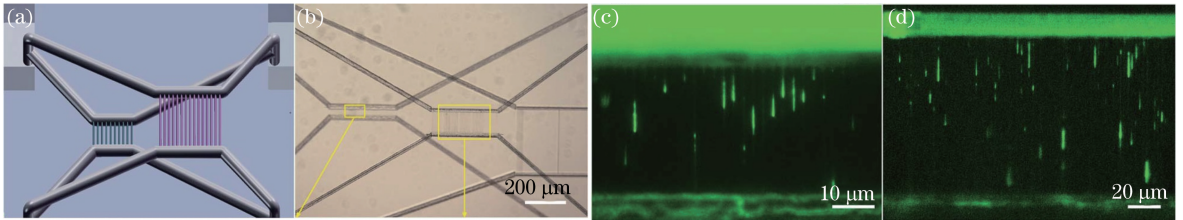


图 17 纳米流体装置的(a)结构示意图和(b)光学照片;纳米通道阵列宽度为(c) 50 nm 和(d) 200 nm 的荧光照片<sup>[45]</sup>

Fig. 17 (a) Schematic diagram and (b) photograph of nanofluidic device; fluorescent images of nanochannel arrays with width of (c) 50 nm and (d) 200 nm, respectively<sup>[45]</sup>

### 5.2 光数据存储

纳米光栅结构具有的光学双折射现象使得其在光学数据存储方面具有得天独厚的优势。与常规的三维光存储相比,纳米光栅的光延迟和光轴具有可调性,可以使光存储的维度从三维增加到五维。该方向的应用研究主要集中于两类:一是利用其可擦除重写的效应来实现光学数据的更改和多次写入<sup>[13,27]</sup>,二是利用其光轴和光程延迟值的可控性来实现大容量数据的存储<sup>[34]</sup>。关于第一类研究,已在之前的综述中进行了介绍<sup>[14]</sup>,近年来只有 Zimmermann 等<sup>[64]</sup>研究了纳米光栅的重写过程,实际应用方面没有发现更多的研究。关于第二类研究,自 Shimotsuma 等<sup>[34]</sup>演示了在玻璃中进行多维的图像存储之后,2014 年 Kazansky 课题组又获得了实质性的突破<sup>[65]</sup>,成功实现了利用飞秒激光诱导的双折射点阵进行数码文件的多路复用存储和读取。由于纳米光栅的光轴总是垂直于写入激光的偏振方向,通过在光路中加入液晶空间光调制器和由 4 个二分之一波片组成的半波片阵列分别对激光的强度和偏振进行调制,实现了在单个双折射点编码三比特(bit)的信息。利用一套基于光学显微镜和液晶偏振补偿器的双折射信号测量系统,可以轻松读取间隔为 20 μm 的三层点阵的光程延迟值和光轴取向,随后进行归一化处理和二进制解码,完成数据的读取,如图 18 所示<sup>[65]</sup>,其中图 18(b)中不同颜色表示不同的直径方向。实验表明,这种读取方式的准确率高达 99.6%,并且可以通过附加校正程序进一步提高。在当前实验条件下,获得的写入速度为 6 kb/s,在光盘(CD)尺寸的

玻璃中利用 60 层点阵可获得 18 Gb 的存储容量。但是该课题组经过计算宣称,通过加工条件的优化,可以获得 120 Mb/s 的存储速度和在 CD 尺寸的玻璃中实现 360 TB 的超大容量。通过阿乌尼斯方程测算了室温下纳米光栅的衰减时间为  $3 \times 10^{20 \pm 1}$  年,这意味着通过这一技术进行数据存储的寿命几乎是无限的。

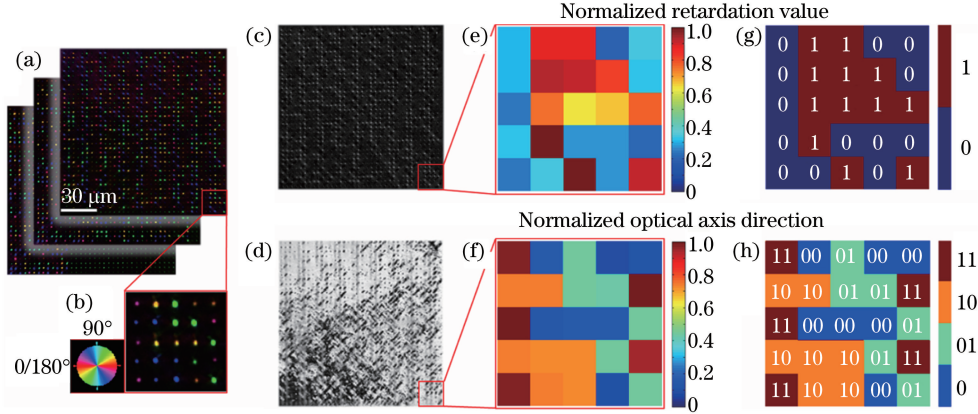


图 18 五维光存储技术的读取过程。(a)对记录在分离的三层点阵的数据进行双折射测量;(b)放大的  $5 \times 5$  点阵的光轴取向;(c)顶层数据的光程延迟值分布;(d)顶层数据的光轴取向分布;(e)放大的归一化光程延迟值矩阵;(f)放大的归一化光轴矩阵;(g)从(e)中读取的二进制数据;(h)从(f)中读取的二进制数据<sup>[65]</sup>

Fig. 18 Readout process in 5D optical storage. (a) Birefringence measurement of the data record in three separate layers; (b) enlarged  $5 \times 5$  dot array; (c) retardance distribution retrieved from the top data layer; (d) slow axis distribution retrieved from the top data layer; (e) enlarged normalized retardance matrix; (f) enlarged normalized slow axis matrix; (g) binary data retrieved from (e); (h) binary data retrieved from (f)<sup>[65]</sup>

当然,目前利用纳米光栅结构实现光学数据存储的研究还处于起步阶段,距离实际的应用还有很长的一段路要走,但正如上文所述,五维光学数据存储技术本身具有巨大的优势,如存储速度快、容量大、寿命长等,特别是把其与可擦除重写技术结合起来后的优势是其他类型的光学数据存储技术<sup>[66-67]</sup>所不具备的,因此具有广阔的市场空间。

### 5.3 微光学元件

飞秒激光诱导的纳米光栅具有单轴晶体的双折射特性,这使其能实现各种功能的集成化光学元件的制备。在纳米光栅得到实验确证之前, Kazansky 等<sup>[10, 68]</sup>利用纳米光栅的双折射特性在石英玻璃中实现了微型反射器和菲涅耳波带片的制作。其后,更多的偏振敏感光学元件被成功制备出来,包括四分之一波片、二分之一波片<sup>[26, 69]</sup>、光衰减器<sup>[38]</sup>、计算机生成的全息图<sup>[70]</sup>和其他复杂的波导器件<sup>[71-72]</sup>等。Beresna 等<sup>[73]</sup>通过对纳米光栅的光轴进行周期性调制,在石英玻璃中制备了偏振衍射光栅,如图 19(a)所示<sup>[73]</sup>。光通过偏振衍射光栅后的相位分布图如图 19(c)所示,其中黑色表示相位延迟,白色表示相位提前。偏振衍射光栅的衍射效率取决于诱导的光程延迟值,当延迟值等于半波长时衍射效率最大,此时入射光的能量全部分布在  $\pm 1$  衍射级上。对于圆偏振光,这种光栅对其相位的调制取决于光的偏振手性,根据手性的不同,光束将衍射到  $-1$  衍射级或  $\pm 1$  衍射级上,如图 19(d)所示<sup>[73]</sup>。因此,这种偏振衍射光栅可以作为高效的圆偏振光束分离器使用。当径向偏振或角偏振的漩涡光入射到这种光栅上时,它被解构成一个圆偏振的平面波和一个角动量为  $l=2$  的光漩涡,如图 19(e)所示<sup>[74]</sup>。

纳米光栅的另一个重要应用是制备偏振转换器<sup>[75]</sup>,其功能是将偏振态空间均匀分布的线偏振光和圆偏振光转换成偏振态空间变化的径向偏振光或角偏振光,从而获得更好的聚焦效果,在高分辨成像方面具有重要的应用。利用纳米光栅制备的四分之一波长和二分之一波长偏振转换器中纳米光栅的分布示意图分别如图 20(a)、(b)所示。分别用于圆偏振和线偏振入射光的径向偏振转换器中的纳米光栅的光轴取向分布图<sup>[74]</sup>如图 20(c)、(d)所示,其中不同颜色表示不同的直径方向。对于四分之一波长径向偏振转换器,当对应圆偏振光入射时,可以输出一个径向偏振的光漩涡,其形态由入射圆偏振光的手性决定。而二分之一波长偏振转换器具有两种不同的功能:对于线偏振的入射光,其输出为径向偏振或角偏振的平面光;对于圆偏振入射光,其输出为圆偏振的漩涡光。这两种偏振转换器均可应用于可见光和近红外光。Gecevičius 等<sup>[76]</sup>还进一步演示了

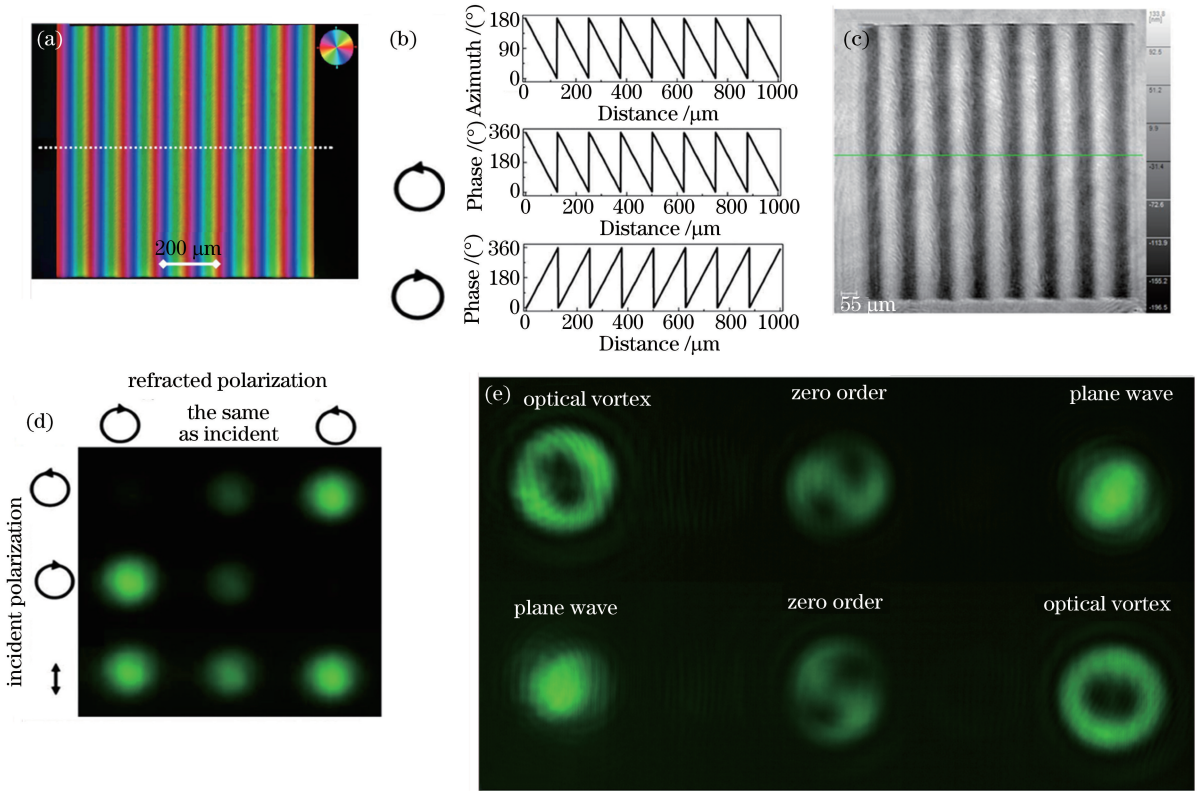


图 19 (a) 偏振衍射光栅的光轴取向分布图; (b) 虚线位置量化的光栅慢轴取向及其对不同偏振入射光的相位调制; (c) 光通过偏振衍射光栅后的相位分布图; (d) 不同偏振入射光通过光栅后的远场衍射光强和偏振分布; (e) 偏振衍射光栅对径向偏振和角偏振的光涡流的分解<sup>[73-74]</sup>

Fig. 19 (a) Distribution along optical axial direction of polarization diffraction grating; (b) slow axis orientation and corresponding phase modulation for two circular polarizations across the dashed line in (a); (c) phase distribution for light passing through polarization diffraction grating; (d) far-field intensity and polarization distributions for differently polarized light passing through gratings; (e) radially or azimuthally polarized optical vortices splitted by polarization diffraction grating<sup>[73-74]</sup>

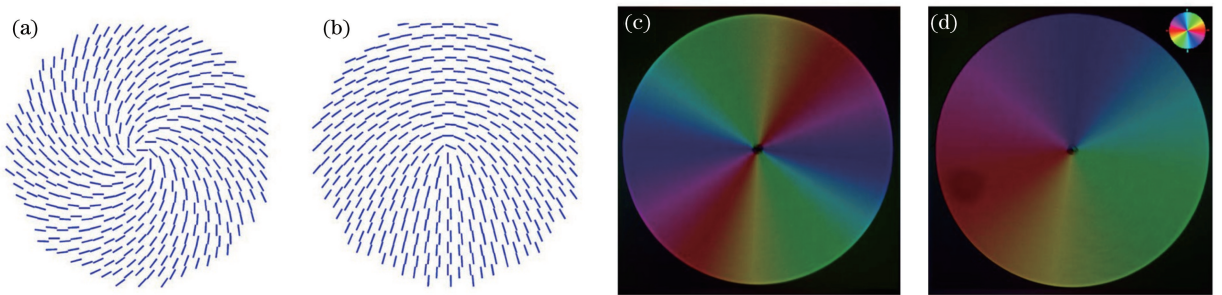


图 20 (a) 四分之一波片偏振转换器和(b)二分之一波片偏振转换器中纳米光栅的分布示意图; 用于(c)圆偏振和(d)线偏振入射光的径向偏振转换器的纳米光栅取向分布图<sup>[74]</sup>

Fig. 20 Schematic diagram of nanograting distribution in (a) quarter- and (b) half-wave polarization converters; femtosecond-laser-written radial polarization converters for (c) circular and (d) linear incident polarizations<sup>[74]</sup>

利用这种偏振转换器制造单光束光涡流镊子, 可以实现对二氧化硅粒子进行速度可调的旋转操控。

此外, 通过对由纳米光栅制备的偏振敏感元件进行结构设计来制造偏振敏感相机, 以对处于可见光谱范围内的斯托克斯矢量分布进行瞬态测量<sup>[77]</sup>; 采用这种方法还可以制造瑞利光束转换器, 用以产生一维和二维的瑞利光束<sup>[78]</sup>。Drevinskas 等<sup>[79]</sup>发现, 将飞秒激光诱导的石英玻璃内部的纳米光栅抛光, 使其裸露于表面, 并辅以 KOH 溶液腐蚀, 可以使光程延迟值增大为原来的三倍, 如图 21 所示<sup>[79]</sup>。利用这种方法除去纳

米光栅中氧缺陷集中的条状区域,通过填充其他媒介的方式可以有效地控制结构对横磁(TM)波和横电(TE)波的折射率。该方法有望用于色差波片和消色差波片的设计和制备。Desmarchelier 等<sup>[80]</sup>展示了在石英玻璃中利用飞秒激光诱导的多层纳米光栅面集成的消色差偏振旋转器,这一器件对偏振面的旋转是通过多层堆叠的双折射层的光轴进行手性设计来实现的。实验中对波长处于 600~1600 nm 范围的光的偏振实现了 $(46.06 \pm 0.6)^\circ$ 和 $(93 \pm 6)^\circ$ 的旋转,认为通过进一步增大光程延迟值,适用的光谱范围可以扩展到5  $\mu\text{m}$ 的中红外区域。这种双折射元件相比液晶偏振器或宽带晶体波片具有显著的优势,如接收角大、热稳定性和损伤阈值高等。

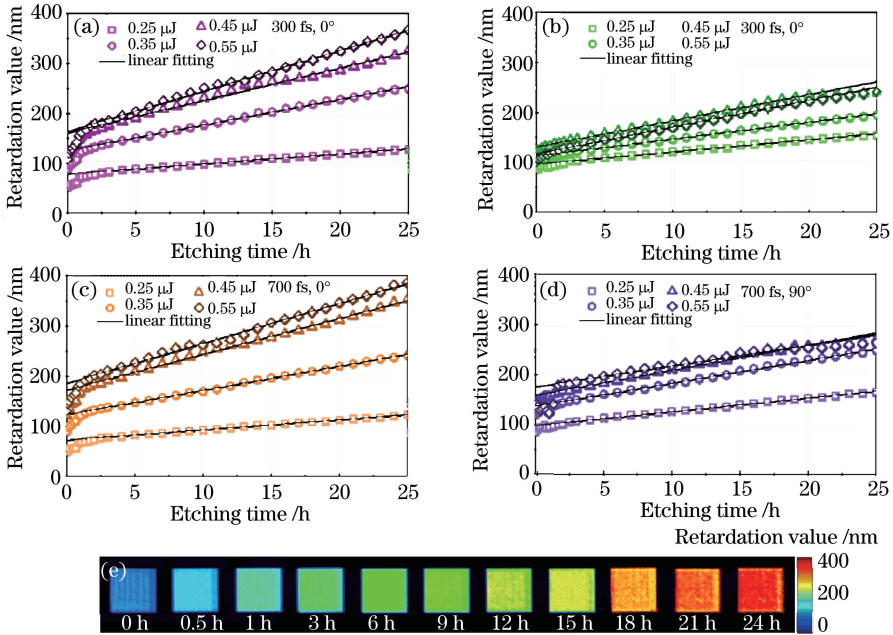


图 21 (a)~(d)不同条件下制备的纳米光栅区域的光程延迟值随腐蚀时间的变化;  
(e)不同时间腐蚀后光栅区域的光程延迟值的照片记录<sup>[79]</sup>

Fig. 21 (a)-(d) Variation of retardation values in nanogratings with etching time under different manufacture conditions; (e) images of retardation values in nanogratings after corrosion with different time<sup>[79]</sup>

## 6 结 论

飞秒激光诱导玻璃内部自组织纳米光栅结构的发现为超短脉冲激光与透明材料的相互作用开辟了新的方向,纳米光栅结构的研究不仅能揭示光与物质作用的超快过程和物理效应,还能以这种制备工艺简单的纳米周期结构为基础发展各种先进微纳器件的制备和集成技术以及超高容量的多维光存储技术等。因此,这一方向具有广阔的发展前景。

经过十几年的研究,关于纳米光栅形成过程的各种细节被不断揭示出来,在此基础上,许多研究者对前期提出的纳米光栅形成机制和模型进行了修正和整合。但是由于研究切入点的不同和知识的不完备,现有的物理模型仍然存在偏离实验观察结果或条件设置互相矛盾的问题,还没有形成有机的理论体系,无法使纳米光栅的形成机制得到彻底的解释。因此,需要更多的实验研究工作。

关于纳米光栅的应用,虽然一些小组分析了利用其组装多样化功能光学元器件的可能性和进行超大容量多维光存储的潜力,但许多研究工作仍处于实验室阶段,技术仍不成熟,为推动其商业化发展,研究人员需要付出更多的努力。目前,由于对纳米光栅产生机制的研究还不够透彻,还无法在纳米光栅的尺度与加工参数之间建立精确的对应关系;而纳米光栅的加工面积受制于激光焦点光斑的尺寸,较难实现大面积的快速加工。对于前一个问题,随着机理研究的不断深入,有望建立加工参数与纳米光栅尺度的对应关系,使对尺度的控制满足大部分应用的要求;对于后一个问题,由于纳米光栅具有良好的可接续性,可以通过对光束进行整形和并行加工,快速实现较大面积的纳米光栅加工。



此外,由于光纤在激光和通信方面有广泛的应用,利用飞秒激光对光纤进行微加工、制备和集成各种功能的光子元件将会成为纳米光栅应用上一个新的热点<sup>[81-85]</sup>。理论上,如果能在光纤纤芯中形成连续的纳米光栅,则有望将其用于制备光纤传感器和光纤光栅,并实现应用。

近年来,国内研究小组已取得了一些有特色的研究成果,但总体上相比国际前沿水平,仍处于跟踪研究的阶段。因此仍然需要在前期研究成果的基础上,结合自身优势,开展具有鲜明特色的研究,为研发新型全光集成器件提供一些有益的科研经验。

## 参 考 文 献

- [1] Assion A, Baumert T, Bergt M, *et al.* Control of chemical reactions by feedback-optimized phase-shaped femtosecond laser pulses[J]. *Science*, 1998, 282(5390): 919-922.
- [2] Meshulach D, Silberberg Y. Coherent quantum control of two-photon transitions by a femtosecond laser pulse[J]. *Nature*, 1998, 396(6708): 239-242.
- [3] Juhasz T, Loesel F H, Kurtz R M, *et al.* Corneal refractive surgery with femtosecond lasers[J]. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 1999, 5(4): 902-910.
- [4] Tan D, Sharafudeen K N, Yue Y, *et al.* Femtosecond laser induced phenomena in transparent solid materials: Fundamentals and applications[J]. *Progress in Materials Science*, 2016, 76: 154-228.
- [5] Davis K M, Miura K, Sugimoto N, *et al.* Writing waveguides in glass with a femtosecond laser[J]. *Optics Letters*, 1996, 21(21): 1729-1731.
- [6] Gattass R R, Mazur E. Femtosecond laser micromachining in transparent materials[J]. *Nature Photonics*, 2008, 2(4): 219-225.
- [7] Glezer E N, Mazur E. Ultrafast-laser driven micro-explosions in transparent materials[J]. *Applied Physics Letters*, 1997, 71(7): 882-884.
- [8] Glezer E N, Milosavljevic M, Huang L, *et al.* Three-dimensional optical storage inside transparent materials[J]. *Optics Letters*, 1996, 21(24): 2023-2025.
- [9] Sudrie L, Franco M, Prade B, *et al.* Writing of permanent birefringent microlayers in bulk fused silica with femtosecond laser pulses[J]. *Optics Communications*, 1999, 171(4): 279-284.
- [10] Mills J D, Kazansky P G, Bricchi E, *et al.* Embedded anisotropic microreflectors by femtosecond-laser nanomachining[J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 81(2): 196-198.
- [11] Shimotsuma Y, Kazansky P G, Qiu J, *et al.* Self-organized nanogratings in glass irradiated by ultrashort light pulses[J]. *Physical Review Letters*, 2003, 91(24): 247405.
- [12] Hnatovsky C, Taylor R S, Simova E, *et al.* Polarization-selective etching in femtosecond laser-assisted microfluidic channel fabrication in fused silica[J]. *Optics Letters*, 2005, 30(14): 1867-1869.
- [13] Taylor R S, Hnatovsky C, Simova E, *et al.* Femtosecond laser erasing and rewriting of self-organized planar nanocracks in fused silica glass[J]. *Optics Letters*, 2007, 32(19): 2888-2890.
- [14] Dai Ye, Qiu Jianrong. Research progress of single beam femtosecond laser direct writing self-organized nanogratings in fused silica[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2013, 50(12): 120002.  
戴 晔, 邱建荣. 单光束飞秒激光诱导石英玻璃内部纳米光栅的研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2013, 50(12): 120002.
- [15] Kazansky P G, Inouye H, Mitsuyu T, *et al.* Anomalous anisotropic light scattering in Ge-doped silica glass[J]. *Physical Review Letters*, 1999, 82(10): 2199.
- [16] Qiu J, Kazanski P G, Si J, *et al.* Memorized polarization-dependent light scattering in rare-earth-ion-doped glass[J]. *Applied Physics Letters*, 2000, 77(13): 1940-1942.
- [17] Qiu J, Hirao K. Polarization dependent emission in silica glass[J]. *O plus E*, 2002, 77: 1-2.
- [18] Hnatovsky C, Taylor R S, Simova E, *et al.* Fabrication of microchannels in glass using focused femtosecond laser radiation and selective chemical etching[J]. *Applied Physics A*, 2006, 84(1-2): 47-61.
- [19] Bhardwaj V R, Simova E, Rajeev P P, *et al.* Optically produced arrays of planar nanostructures inside fused silica[J]. *Physical Review Letters*, 2006, 96(5): 057404.
- [20] Hnatovsky C, Taylor R S, Rajeev P P, *et al.* Pulse duration dependence of femtosecond-laser-fabricated nanogratings in fused silica[J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 87(1): 014104.
- [21] Sudrie L, Couairon A, Franco M, *et al.* Femtosecond laser-induced damage and filamentary propagation in fused silica

- [J]. Physical Review Letters, 2002, 89(18): 186601.
- [22] Couairon A, Sudrie L, Franco M, *et al.* Filamentation and damage in fused silica induced by tightly focused femtosecond laser pulses[J]. Physical Review B, 2005, 71(12): 125435.
- [23] Bricchi E, Kazansky P G. Extraordinary stability of anisotropic femtosecond direct-written structures embedded in silica glass[J]. Applied Physics Letters, 2006, 88(11): 111119.
- [24] Bricchi E, Klappauf B G, Kazansky P G. Form birefringence and negative index change created by femtosecond direct writing in transparent materials[J]. Optics Letters, 2004, 29(1): 119-121.
- [25] Lancry M, Poumellec B, Canning J, *et al.* Ultrafast nanoporous silica formation driven by femtosecond laser irradiation [J]. Laser & Photonics Reviews, 2013, 7(6): 953-962.
- [26] Richter S, Heinrich M, Döring S, *et al.* Nanogratings in fused silica: Formation, control, and applications[J]. Journal of Laser Applications, 2012, 24(4): 042008.
- [27] Taylor R, Hnatovsky C, Simova E. Applications of femtosecond laser induced self-organized planar nanocracks inside fused silica glass[J]. Laser & Photonics Reviews, 2008, 2(1-2): 26-46.
- [28] Gecevičius M, Beresna M, Zhang J, *et al.* Extraordinary anisotropy of ultrafast laser writing in glass[J]. Optics Express, 2013, 21(4): 3959-3968.
- [29] Rajeev P P, Gertsvolf M, Simova E, *et al.* Memory in nonlinear ionization of transparent solids[J]. Physical Review Letters, 2006, 97(25): 253001.
- [30] Richter S, Jia F, Heinrich M, *et al.* The role of self-trapped excitons and defects in the formation of nanogratings in fused silica[J]. Optics Letters, 2012, 37(4): 482-484.
- [31] Liao Y, Zeng B, Qiao L, *et al.* Threshold effect in femtosecond laser induced nanograting formation in glass: Influence of the pulse duration[J]. Applied Physics A, 2014, 114(1): 223-230.
- [32] Eaton S, Zhang H, Herman P, *et al.* Heat accumulation effects in femtosecond laser-written waveguides with variable repetition rate[J]. Optics Express, 2005, 13(12): 4708-4716.
- [33] Richter S, Heinrich M, Döring S, *et al.* Formation of femtosecond laser-induced nanogratings at high repetition rates [J]. Applied Physics A, 2011, 104(2): 503-507.
- [34] Shimotsuma Y, Sakakura M, Kazansky P G, *et al.* Ultrafast manipulation of self-assembled form birefringence in glass [J]. Advanced Materials, 2010, 22(36): 4039-4043.
- [35] Liao Y, Pan W, Cui Y, *et al.* Formation of in-volume nanogratings with sub-100-nm periods in glass by femtosecond laser irradiation[J]. Optics Letters, 2015, 40(15): 3623-3626.
- [36] Kazansky P G, Yang W, Bricchi E, *et al.* "Quill" writing with ultrashort light pulses in transparent materials[J]. Applied Physics Letters, 2007, 90(15): 151120.
- [37] Yang W, Kazansky P G, Shimotsuma Y, *et al.* Ultrashort-pulse laser calligraphy[J]. Applied Physics Letters, 2008, 93(17): 171109.
- [38] Zhang F, Yu Y, Cheng C, *et al.* Fabrication of polarization-dependent light attenuator in fused silica using a low-repetition-rate femtosecond laser[J]. Optics Letters, 2013, 38(13): 2212-2214.
- [39] Shimotsuma Y, Hirao K, Qiu J, *et al.* Nano-modification inside transparent materials by femtosecond laser single beam[J]. Modern Physics Letters B, 2005, 19(05): 225-238.
- [40] Wortmann D, Gottmann J, Brandt N, *et al.* Micro- and nanostructures inside sapphire by fs-laser irradiation and selective etching[J]. Optics Express, 2008, 16(3): 1517-1522.
- [41] Richter S, Miese C, Döring S, *et al.* Laser induced nanogratings beyond fused silica-periodic nanostructures in borosilicate glasses and ULE™ [J]. Optical Materials Express, 2013, 3(8): 1161-1166.
- [42] Zimmermann F, Plech A, Richter S, *et al.* Ultrashort laser pulse induced nanogratings in borosilicate glass [J]. Applied Physics Letters, 2014, 104(21): 211107.
- [43] Richter S, Möncke D, Zimmermann F, *et al.* Ultrashort pulse induced modifications in ULE-from nanograting formation to laser darkening[J]. Optical Materials Express, 2015, 5(8): 1834-1850.
- [44] Liao Y, Shen Y, Qiao L, *et al.* Femtosecond laser nanostructuring in porous glass with sub-50 nm feature sizes[J]. Optics Letters, 2013, 38(2): 187-189.
- [45] Liao Y, Cheng Y, Liu C, *et al.* Direct laser writing of sub-50 nm nanofluidic channels buried in glass for three-dimensional micro-nanofluidic integration[J]. Lab on a Chip, 2013, 13(8): 1626-1631.
- [46] Umran F A, Liao Y, Elias M M, *et al.* Formation of nanogratings in a transparent material with tunable ionization property by femtosecond laser irradiation[J]. Optics Express, 2013, 21(13): 15259-15267.

- [47] Zhang F, Zhang H, Dong G, *et al.* Embedded nanogratings in germanium dioxide glass induced by femtosecond laser direct writing[J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 2014, 31(4): 860-864.
- [48] Shimotsuma Y, Asai T, Sakakura M, *et al.* Femtosecond-laser nanostructuring in glass[J]. *Journal of Laser Micro Nanoengineering*, 2014, 9(1): 31.
- [49] Asai T, Shimotsuma Y, Kurita T, *et al.* Systematic control of structural changes in GeO<sub>2</sub> glass induced by femtosecond laser direct writing[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2015, 98(5): 1471-1477.
- [50] Cao J, Mazerolles L, Lancry M, *et al.* Form birefringence induced in multicomponent glass by femtosecond laser direct writing[J]. *Optics Letters*, 2016, 41(12): 2739-2742.
- [51] Zimmermann F, Lancry M, Plech A, *et al.* Femtosecond laser written nanostructures in Ge-doped glasses[J]. *Optics Letters*, 2016, 41(6): 1161-1164.
- [52] Fedotov S S, Drevinskas R, Lotarev S V, *et al.* Direct writing of birefringent elements by ultrafast laser nanostructuring in multicomponent glass[J]. *Applied Physics Letters*, 2016, 108(7): 071905.
- [53] Buschlinger R, Nolte S, Peschel U. Self-organized pattern formation in laser-induced multiphoton ionization [J]. *Physical Review B*, 2014, 89(18): 184306.
- [54] Beresna M, Gecevičius M, Kazansky P G, *et al.* Exciton mediated self-organization in glass driven by ultrashort light pulses[J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 101(5): 053120.
- [55] Misawa H, Juodkazis S. 3D laser microfabrication: Principles and applications [M]. New York: John Wiley & Sons, 2006.
- [56] Dai Y, Wu G, Lin X, *et al.* Femtosecond laser induced rotated 3D self-organized nanograting in fused silica[J]. *Optics Express*, 2012, 20(16): 18072-18078.
- [57] Dai Y, Ye J, Gong M, *et al.* Forced rotation of nanograting in glass by pulse-front tilted femtosecond laser direct writing[J]. *Optics Express*, 2014, 22(23): 28500-28505.
- [58] Liao Y, Ni J, Qiao L, *et al.* High-fidelity visualization of formation of volume nanogratings in porous glass by femtosecond laser irradiation[J]. *Optica*, 2015, 2(4): 329-334.
- [59] Liang F, Bouchard J, Chin S L, *et al.* Defect-assisted local field rearrangement during nanograting formation with femtosecond pulses[J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 107(6): 061903.
- [60] Rudenko A, Colombier J P, Itina T E. From random inhomogeneities to periodic nanostructures induced in bulk silica by ultrashort laser[J]. *Physical Review B*, 2016, 93(7): 075427.
- [61] Zimmermann F, Plech A, Richter S, *et al.* The onset of ultrashort pulse-induced nanogratings[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2016, 10(2): 327-334.
- [62] Manz A, Becker H. *Microsystem technology in chemistry and life sciences* [M]. [s. l.]: Springer Science & Business Media, 2003.
- [63] Yu X, Liao Y, He F, *et al.* Tuning etch selectivity of fused silica irradiated by femtosecond laser pulses by controlling polarization of the writing pulses[J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, 109(5): 053114.
- [64] Zimmermann F, Plech A, Richter S, *et al.* On the rewriting of ultrashort pulse-induced nanogratings [J]. *Optics Letters*, 2015, 40(9): 2049-2052.
- [65] Zhang J, Gecevičius M, Beresna M, *et al.* Seemingly unlimited lifetime data storage in nanostructured glass [J]. *Physical Review Letters*, 2014, 112(3): 033901.
- [66] Miura K, Qiu J, Fujiwara S, *et al.* Three-dimensional optical memory with rewriteable and ultrahigh density using the valence-state change of samarium ions[J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 80(13): 2263-2265.
- [67] Chon J W M, Bullen C, Zijlstra P, *et al.* Spectral encoding on gold nanorods doped in a silica sol-gel matrix and its application to high-density optical data storage[J]. *Advanced Functional Materials*, 2007, 17(6): 875-880.
- [68] Bricchi E, Mills J D, Kazansky P G, *et al.* Birefringent Fresnel zone plates in silica fabricated by femtosecond laser machining[J]. *Optics Letters*, 2002, 27(24): 2200-2202.
- [69] Ramirez L P R, Heinrich M, Richter S, *et al.* Tuning the structural properties of femtosecond-laser-induced nanogratings[J]. *Applied Physics A*, 2010, 100(1): 1-6.
- [70] Cai W, Libertun A R, Piestun R. Polarization selective computer-generated holograms realized in glass by femtosecond laser induced nanogratings[J]. *Optics Express*, 2006, 14(9): 3785-3791.
- [71] Cheng G, Mishchik K, Maclair C, *et al.* Ultrafast laser photoinscription of polarization sensitive devices in bulk silica glass[J]. *Optics Express*, 2009, 17(12): 9515-9525.
- [72] Fernandes L A, Grenier J R, Herman P R, *et al.* Femtosecond laser writing of waveguide retarders in fused silica for

- polarization control in optical circuits[J]. *Optics Express*, 2011, 19(19): 18294-18301.
- [73] Beresna M, Kazansky P G. Polarization diffraction grating produced by femtosecond laser nanostructuring in glass[J]. *Optics Letters*, 2010, 35(10): 1662-1664.
- [74] Beresna M, Gecevičius M, Kazansky P G. Polarization sensitive elements fabricated by femtosecond laser nanostructuring of glass[J]. *Optical Materials Express*, 2011, 1(4): 783-795.
- [75] Beresna M, Gecevičius M, Kazansky P G, *et al.* Radially polarized optical vortex converter created by femtosecond laser nanostructuring of glass[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 98(20): 201101.
- [76] Gecevičius M, Drevinskas R, Beresna M, *et al.* Single beam optical vortex tweezers with tunable orbital angular momentum[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 104(23): 231110.
- [77] Gecevičius M, Beresna M, Kazansky P G. Polarization sensitive camera by femtosecond laser nanostructuring [J]. *Optics Letters*, 2013, 38(20): 4096-4099.
- [78] Gecevičius M, Beresna M, Drevinskas R, *et al.* Airy beams generated by ultrafast laser-imprinted space-variant nanostructures in glass[J]. *Optics Letters*, 2014, 39(24): 6791-6794.
- [79] Drevinskas R, Gecevičius M, Beresna M, *et al.* Tailored surface birefringence by femtosecond laser assisted wet etching [J]. *Optics Express*, 2015, 23(2): 1428-1437.
- [80] Desmarchelier R, Lancry M, Gecevičius M, *et al.* Achromatic polarization rotator imprinted by ultrafast laser nanostructuring in glass[J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 107(18): 181111.
- [81] Kondo Y, Nouchi K, Mitsuyu T, *et al.* Fabrication of long-period fiber gratings by focused irradiation of infrared femtosecond laser pulses[J]. *Optics Letters*, 1999, 24(10): 646-648.
- [82] Grobnić D, Mihailov S J, Smelser C W, *et al.* Sapphire fiber Bragg grating sensor made using femtosecond laser radiation for ultrahigh temperature applications[J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2004, 16(11): 2505-2507.
- [83] Rao Y J, Deng M, Duan D W, *et al.* Micro Fabry-Perot interferometers in silica fibers machined by femtosecond laser [J]. *Optics Express*, 2007, 15(21): 14123-14128.
- [84] Chah K, Kinet D, Wuilpart M, *et al.* Femtosecond-laser-induced highly birefringent Bragg gratings in standard optical fiber[J]. *Optics Letters*, 2013, 38(4): 594-596.
- [85] Lacraz A, Polis M, Theodosiou A, *et al.* Femtosecond laser inscribed Bragg gratings in low loss CYTOP polymer optical fiber[J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2015, 27(7): 693-696.