

# 单光束飞秒激光诱导石英玻璃内部纳米光栅的研究进展

戴 晔<sup>1</sup> 邱建荣<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 上海大学理学院物理系, 上海 200444  
<sup>2</sup> 华南理工大学发光材料与器件国家重点实验室, 广东 广州 510640

**摘要** 自从10年前通过电镜观察到单光束飞秒激光辐照石英玻璃内部能诱导出自组织纳米光栅结构后,这个方向迅速成为飞秒激光微加工领域的一个研究热点。对纳米光栅结构的研究现状进行了综述,并对其物理化学特性、应用领域以及形成过程中的影响因素等分别进行了介绍,最后对当前研究中存在的机遇与挑战做了展望。

**关键词** 超快光学;飞秒激光;微加工;纳米光栅;各向异性

中图分类号 O437 文献标识码 A doi: 10.3788/LOP50.120002

## Research Progress of Single Beam Femtosecond Laser Direct Writing Self-Organized Nanogratings in Fused Silica

Dai Ye<sup>1</sup> Qiu Jianrong<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Physics, College of Sciences, Shanghai University, Shanghai 200444, China  
<sup>2</sup> State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, South China University of Technology, Guangzhou, Guangdong 510640, China

**Abstract** Single beam femtosecond laser induced self-organized nanograting in fused silica has been a research focus in the field of femtosecond laser material processing since it was firstly characterized by electron microscope ten years ago. Here the formation of self-organized nanograting is briefly introduced, together with its physicochemical properties, applications, and influencing factors. In addition, we point out the critical issues at present and suggest the potential research directions of this field as well.

**Key words** ultrafast optics; femtosecond laser; micro-processing; nanograting; anisotropy

**OCIS codes** 320.7173; 140.3390; 130.5440; 160.2750

## 1 引言

飞秒脉冲激光能够产生强场超快的极端物理条件,是连续激光及长脉冲激光所不能比拟的。因此,在其与物质发生相互作用时会出现一些传统理论中难见的实验现象,这些被不断发现的新现象和新效应极大地丰富和发展了人们对于光与物质相互作用的认识,并促进了相关科技领域的进步。在过去的20年间,随着飞秒激光产生和控制技术的日益成熟,包括化学反应优化<sup>[1]</sup>、量子相干控制<sup>[2]</sup>、功能化的微纳结构制备<sup>[3]</sup>等许多研究领域都得到了迅速的发展。尤其是在飞秒激光制备微纳光学元件这个领域,通过精确控制飞秒脉冲的各项参数,如能量、脉冲数、波长、脉宽和偏振等,研究人员已经可以提前设计和动态调节辐照区域所产生的结构变化,因此所制备的光学元件性能和种类都得到很好的提升。例如,飞秒激光辐照到透明介质内部,根据入射脉冲能量级别的不同,可以在辐照区域诱发出不同种类的非线性电离效应从而引起三种不同类型的结构变化。当脉冲能量比较低时,辐照区域中心部分的折射率会增加,这样可以在玻璃内部直写光波导<sup>[4]</sup>;反之,当脉冲能量比较高时,则在辐照区域会诱导出等离子爆炸而形成的小孔或裂纹,这可以发展成一

收稿日期: 2013-06-07; 收到修改稿日期: 2013-08-12; 网络出版日期: 2013-11-18

基金项目: 国家自然科学基金(60908007,51132004)、上海市自然科学基金(13ZR1414800)、上海市重点学科项目(S30105)

作者简介: 戴 晔(1980—),博士,副教授,主要从事超短脉冲激光与凝聚态物质相互作用方面的研究。

E-mail: yedai@shu.edu.cn

本文电子版彩色效果请详见中国光学期刊网 www.opticsjournal.net

种三维光存储的技术<sup>[5]</sup>。第三类结构则非常特殊,当脉冲能量处于一个中间范围时,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,它呈现了明显的光学双折射效应<sup>[6-8]</sup>。这种纳米光栅结构在物理、化学和光学性质方面具有很多新奇的表现,如典型的周期性、元素再分布后的各向异性和可擦除重写等,使得其在诸多领域有着广阔的应用前景;同时,这种单光束辐照技术不需要使用相位掩模版或者搭建复杂的相干光路就能诱导出周期性的结构,在一定程度上减少了制备过程中的干扰因素,具有很好的可重复性和规模化开发的潜力,因此当前对这类结构的研究已成为超短脉冲微纳加工领域的一个热点。

本文首先对单光束飞秒激光在石英玻璃内部所诱导纳米光栅结构的发现过程及其基本特征做了简介,然后详细介绍了该结构的物理、化学和光学特性及相关应用领域,并对其形成的几种主要物理机制及涉及到的影响因素进行了分析,最后对当前纳米光栅结构研究中存在的机遇与挑战进行了展望。

## 2 纳米光栅结构的发现及其基本特征

这个有趣的物理现象最早可追溯到1999年,法国的Sudrie等<sup>[6]</sup>报道了飞秒激光辐照石英玻璃后,在辐照区域能观察到一种各向异性光散射现象;与此同时,Kazansky等<sup>[7-8]</sup>发现在锆掺杂的石英玻璃里也能观察到类似的现象。2000年,Qiu等<sup>[9]</sup>发现这个具有明显偏振依赖的光散射现象还有着十分明显的记忆性,并预测了在辐照区域存在永久性偏振依赖的结构。

纳米光栅结构第一次在实验上被直接观测到是在2003年,京都大学的Shimotsuma等<sup>[10]</sup>通过背散射电子显微镜发现在垂直于光传播方向上的激光聚焦平面,存在纳米尺度的光栅结构且排列方向与入射光偏振方向垂直,如图1(a)所示。通过探测这种结构的俄歇电子谱发现,辐照区域的氧元素浓度被周期性地调制,在周期性条纹状结构的暗区内氧元素浓度相对偏低,而硅元素的浓度与未辐照区域相比基本保持不变,如图1(b)和(c)所示。这种氧元素浓度周期性变化的结构在氢氟酸溶液里具有明显的各向异性腐蚀速率,腐蚀后的表面形貌可在扫描电子显微镜(SEM)下进行观察<sup>[11-13]</sup>。

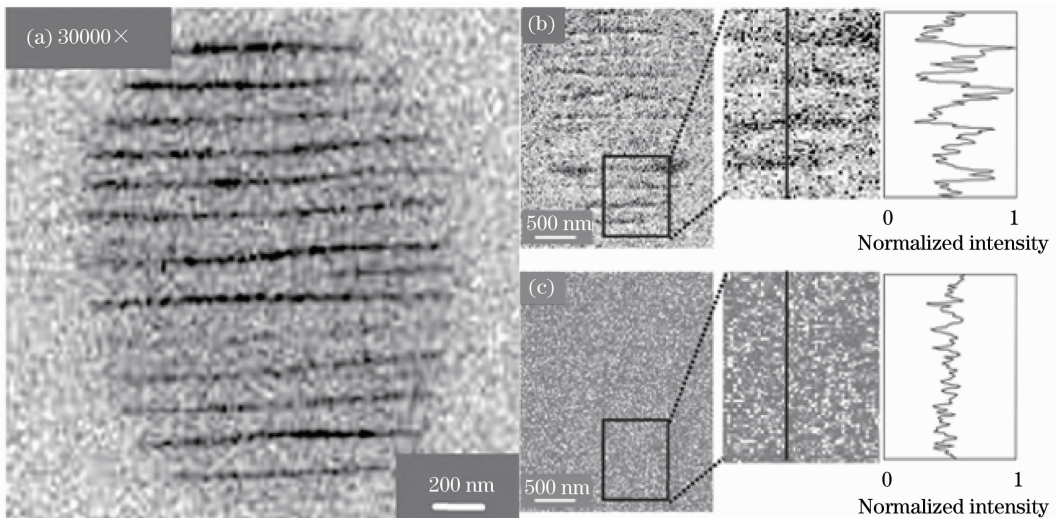


图1 (a)焦点区域的背散射电子成像;(b)氧和(c)硅元素在焦点区域的线分布情况<sup>[10]</sup>

Fig. 1 (a) Backscattering electron image of silica glass surface polished close to the depth of focal spot. Auger spectra maps and corresponding line scans of (b) oxygen and (c) silicon on the surface<sup>[10]</sup>

进一步观察发现,在沿着光传播的方向上聚焦区域结构形状呈胡萝卜形<sup>[14]</sup>,如图2(a)所示,并且所谓的纳米光栅是一个空间上的三维体结构,分布在整个激光影响区。聚焦区域材料结构变化之所以不是圆形,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>[15-18]</sup>,它们导致了飞秒激光的能量在纵轴方向上的不均匀分布,从而影响了整个相互作用区域的形状。

图2(b)是纳米光栅的基本结构示意图<sup>[19]</sup>。这种纳米尺度的周期性结构沿着入射光的偏振方向排列,即栅面与入射光的偏振方向垂直。由折射率为 $n_1$ 有相对高浓度氧缺陷的薄层(厚度 $t_1$ )及折射率为 $n_2$ 的厚层(厚度 $t_2$ )交替排列形成。与未经过辐照的材料相比, $t_1$ 层可以产生高达 $\sim 0.1$ 的折射率变化<sup>[20]</sup>,这种结构能

表现出单轴双折射材料的光学性质。后继的研究不断证明,这种人造的三维各向异性结构充分利用了飞秒激光直写技术操作简单、无需掩模和免受二次污染的优点,使得原本各向同性的玻璃类材料具有了一些晶体的光学性质,未来将可能在集成化光子器件的大批量生产过程中有效地降低材料方面的成本。

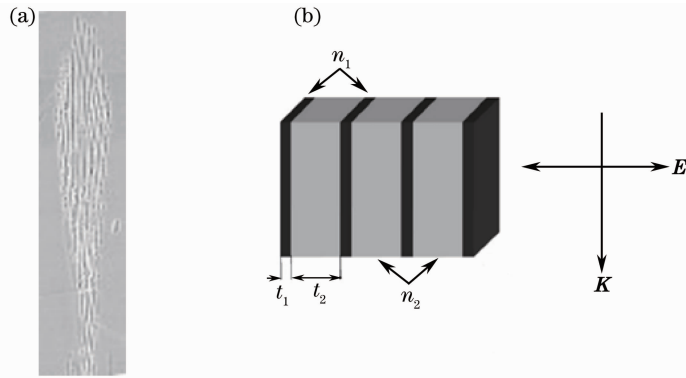


图2 (a)纳米光栅结构在入射光方向上的扫描电镜照片<sup>[14]</sup>; (b)纳米光栅结构示意图<sup>[19]</sup>

Fig. 2 Nanogratings along the incident light propagation observed with SEM<sup>[14]</sup>; (b) schematic of the nanogratings<sup>[19]</sup>

### 3 纳米光栅结构的特性

#### 3.1 光学双折射现象

纳米光栅结构由两个不同折射率层沿着入射光偏振方向周期性地交替排列而成,因此它能够表现出单轴双折射材料的光学性质。这个特性成为了判断超短脉冲激光辐照石英玻璃内部后在聚焦区域是否产生纳米光栅结构的基本依据,几乎所有关于纳米光栅结构的研究(如判断其是否形成、其完整程度及其演化趋势),都以观察产生的双折射现象及信号强弱变化为重要的参考。光学双折射通常的观察方法为:将飞秒激光辐照过的样品置于两个正交的偏振片 P1 和 P2 之间,然后用一束普通光对其进行透射检测,用 CCD 观测是否有双折射现象产生。整个实验光路如图 3 所示,若有双折射现象出现,则表示有纳米光栅结构形成。

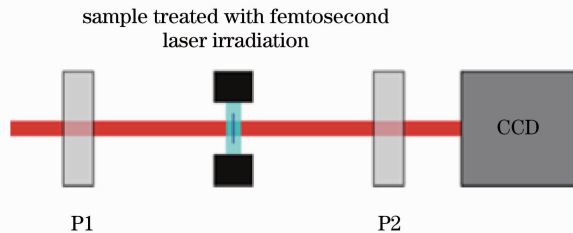


图3 双折射信号测量过程示意图

Fig. 3 Schematic of measuring the birefringence signal

第一次从实验上系统研究纳米光栅的双折射现象是 2002 年由 Sudrie 等<sup>[16]</sup>报道的。如图 4(a)所示,左右两组照片分别是在普通光和正交偏振光下记录的不同入射功率飞秒激光进行线扫描后的微结构情况。根据双折射信号的强度判断,飞秒激光辐照形成纳米光栅结构的功率阈值约为 1.94 MW,并且随着入射光功率的增加双折射信号强度逐渐从弱到强;此外,从图 4(b)右侧明显可以看出,飞秒激光辐照诱导的微结构中引起双折射现象的部分主要集中在结构的顶部。

#### 3.2 热稳定性

对于任何一个元器件来说,要想得到广泛的应用,热稳定性都是必须考虑的重要因素,况且飞秒激光在透明介质内部诱导形成的众多微纳结构中还经常发现色心、激子和缺陷等亚稳态的存在形式,它们都是容易受热激发而导致结构进一步变化的不稳定因素,因此开展纳米光栅结构的热稳定性研究对于理解其形成的物理机制具有十分重要的意义。图 5 显示了 Richter 等<sup>[21]</sup>研究的纳米光栅结构的热稳定性变化情况,主要是测量不同热处理温度和入射脉冲数目下所观测的双折射信号强度。就像飞秒激光诱导的其他微纳结构一

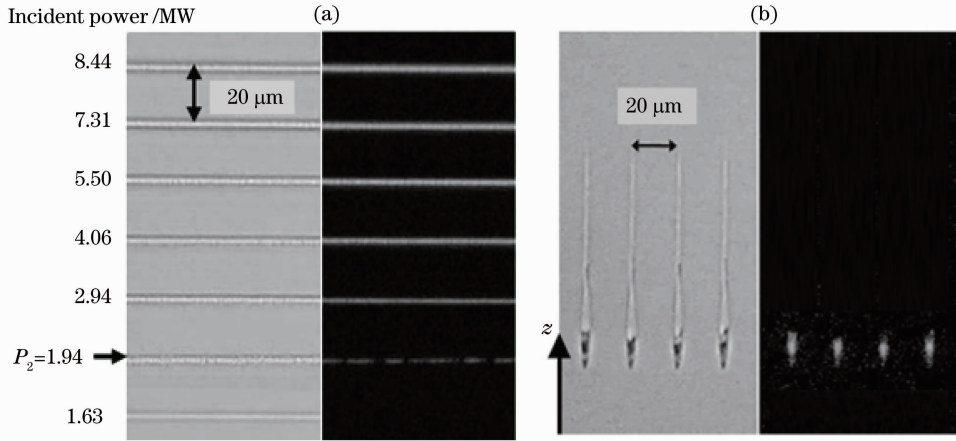


图 4 (a)左右两图分别是普通光和正交偏振光照明下的激光写入轨迹;(b)顺着入射光方向观察<sup>[16]</sup>

Fig. 4 (a) Left: photographs of damage tracks with unpolarized light; right: sample is between two crossed polarizers.

(b) Photographs of damage tracks in the plane along the incident light<sup>[16]</sup>

样,研究表明自陷激子和色心缺陷也在纳米光栅的形成过程中扮演着重要的角色,因此热处理会使双折射信号强度下降,那意味着纳米光栅结构在逐渐退化,而且温度越高这种效果越明显。但是研究也表明,在达到石英玻璃的熔融温度前,双折射现象是不会消失的,比如在 1150 °C 时,双折射信号仍然存在且强度为初始时的 13%。这个研究结果一方面显示出纳米光栅结构具有非常好的热稳定性,另一方面说明纳米光栅结构的主体是由飞秒激光诱导的永久性结构变化组成的。

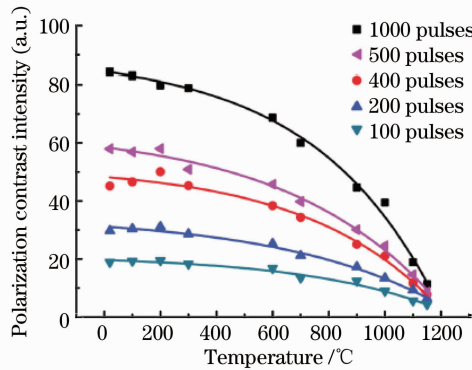


图 5 纳米光栅结构的脉冲辐照数和热处理温度对双折射性能的影响<sup>[21]</sup>

Fig. 5 Impact of annealing on the polarization contrast intensity of nanogratings written with different numbers of pulses<sup>[21]</sup>

除了对纳米光栅结构整体的热稳定性进行研究外,也有人研究了对纳米光栅在不同温度条件的热处理下寻常光折射率  $n_o$  和非寻常光折射率  $n_e$  的热稳定性变化情况。Bricchi 等<sup>[19]</sup> 通过将相位变化转换为折射率变化的换算方法,分别观测了  $n_o$  和  $n_e$  的热稳定性。研究表明,样品经 1100 °C 热处理后,在正交偏光下仍然可以观察到双折射现象,但是双折射结构中的  $n_o$  和  $n_e$  相对于未经辐照的区域同时减小了,即  $\Delta n_o$  和  $\Delta n_e$  都变小了,并且折射率差值  $|n_e - n_o|$  也变小了,这意味着双折射现象在退化,这与前面纳米光栅结构整体热稳定性的研究结果是相符的。此外也有研究人员对这种纳米光栅结构和飞秒激光诱导的各向同性折射率变化结构的热稳定性进行了对比,发现后一种结构在超过 500 °C 时折射率就明显地退化<sup>[22]</sup>,不如纳米光栅结构稳定。上述研究结果充分证明了纳米光栅结构具有较好的热稳定性。

### 3.3 周期性

纳米光栅结构是由两种折射率分别为  $n_1$  和  $n_2$  的  $t_1, t_2$  层状结构交替排列而形成的,以  $T = t_1 + t_2$  为周期,其中的薄层由于飞秒激光诱导的氧元素扩散而导致生成了大量的缺陷,所以折射率明显降低,如图 2(b) 所示。目前的研究表明<sup>[14,23-25]</sup>,这种结构的周期符合  $T = \lambda/2n$  ( $\lambda$  为入射光波长,  $n$  为石英玻璃折射率),这个



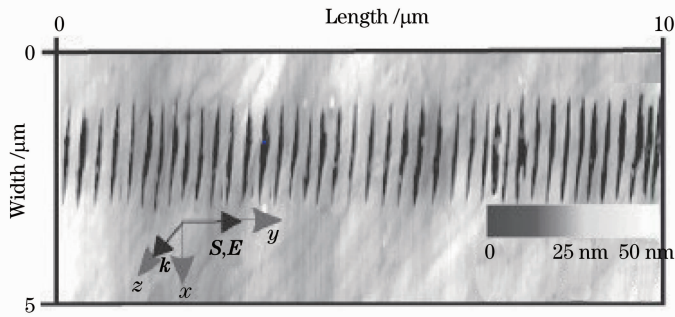


图 6 800 nm、300 nJ 的飞秒脉冲辐照后焦点区域经过化学腐蚀的 AFM 照片<sup>[23]</sup>

Fig. 6 AFM image of chemically etched modified regions after 800 nm irradiation, the pulse energy is 300 nJ<sup>[23]</sup>

公式也意味着可以通过改变入射光波长来控制纳米光栅的周期。图 6 显示的是经过 800 nm、300 nJ 的飞秒脉冲辐照后,焦点区域经过 1% 的氢氟酸溶液腐蚀 4 min 后的原子力显微镜(AFM)照片,其纳米光栅结构周期约为 $(242 \pm 10)$ nm,与公式计算得到的周期 276 nm 大致相等(入射光波长是 800 nm, $n=1.45$ )<sup>[23]</sup>。

但是在此需要强调的是,近期的研究陆续发现飞秒激光所诱导纳米光栅的周期不是完全由入射波长这一个因素决定的,其他因素如入射脉冲数目、脉冲间隔和脉冲持续时间等,也会对结构的周期有调制作用。总体上看,这种周期的变化只不过是纳米光栅产生、发展和消融过程中其物理机制的一种宏观体现,具体的影响机制后文会详细介绍。

### 3.4 可接续性

在我们的早期理解中,纳米光栅结构的宽度是由聚焦到玻璃内部的焦点直径和材料的非线性电离化率共同决定的,即使通过线扫描的方式也只能得到有限长度和宽度的周期结构,无法进行大规模的自组装集成,这个缺点有可能限制其潜在的应用。然而近期的研究发现纳米光栅结构展示了一个非常奇特的性质——可接续性。这个特性为未来利用多通道并行写入技术在玻璃内部制备大规模的周期性自组装结构提供了一个突破口。如图 7 所示,在石英玻璃内部用飞秒激光进行平行线扫描,每次扫描的光斑与上次扫描区域的重叠面积约为 50%。电镜观察发现通过这种叠加线扫描的加工方式,新扫描区域内的纳米光栅结构可以沿着前一个区域内的周期结构扩展排列,这样使得后形成的纳米光栅结构继续保持与前面一致的空间规则性,而无需考虑单个脉冲的叠加位置是否合理<sup>[14]</sup>。纳米光栅结构的周期可接续性为其应用拓展了一个的方向,例如文献<sup>[26]</sup>就利用可接续性实现了三维空间内纳米微流体通道的制作。

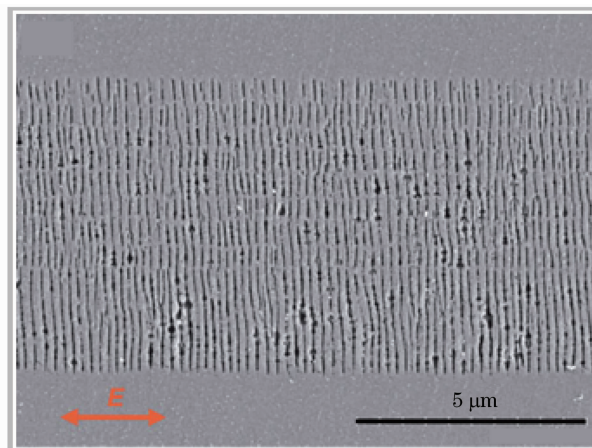


图 7 大面积自接续纳米光栅阵列的电镜照片<sup>[14]</sup>

Fig. 7 SEM image of writing and rewriting large arrays of continuous nanogratings<sup>[14]</sup>

### 3.5 可重复擦写

可重复擦写是纳米光栅结构一个非常出众的特性。以往的研究充分证明,飞秒激光在石英玻璃内部形成的纳米光栅结构紧密依赖于写入光的偏振方向,其形成过程主要是通过飞秒激光与材料的非线性相互作用

用而导致辐照区域内元素组分的周期性再分布,而不是常见的激光烧蚀和破坏效应,所以在纳米光栅形成的位置用另一个偏振方向的入射光再次进行辐照,可以对之前形成的纳米光栅结构进行擦除,同时形成新的光栅结构,其排列方向垂直于后一入射光的偏振方向。

图 8 展示了飞秒激光在石英玻璃内部擦除重写纳米光栅结构的实验<sup>[25]</sup>。首先选择四个区域同样都用 4000 个脉冲进行辐照,然后将入射激光的偏振方向旋转  $45^\circ$ ,分别用 3 个、30 个、300 个、4000 个脉冲辐照之前四个区域。通过测量辐照区域的双折射信号强度,并用扫描电镜对新形成的结构进行观察,发现新的纳米周期结构形成与旧结构逐渐消融发生在同一过程中。如图 8(a)所示,新结构从之前光栅面的破损部分开始生长,这个结果意味着缺陷和裂纹由于具有更低的电离化率,从而在后一阶段入射飞秒脉冲的作用下更容易产生纳米等离子激元,由于强场作用下材料的三阶介电系数存在着各向异性,因此这些纳米等离子激元会通过能量的共振吸收而发生各向异性的膨胀,从而成为纳米光栅结构孵化和生长的新起点,这是一种所谓的记忆性选择电离,也就是说旧结构为新结构的形成提供了一条捷径。最终在 4000 个脉冲辐照之后,辐照区域形成了全新取向的纳米光栅结构,而旧的结构基本消失。通过研究图 8(e)中的纳米光栅双折射信号变化曲线,也可以明显地发现这一转变,其中方块代表已诱导形成的纳米光栅由于擦除效应而导致的双折射信号随着脉冲数目增加而逐渐减弱的过程;而圆点则表示新生成纳米光栅的双折射信号逐渐增强的过程。

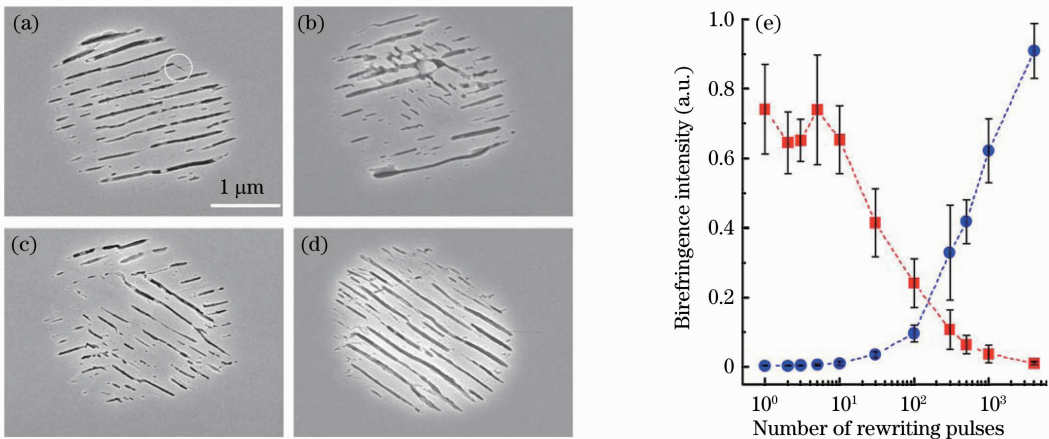


图 8 入射脉冲数目对纳米光栅可擦除重写效应的影响过程<sup>[25]</sup>

Fig. 8 SEM images of evolution of grating morphology and birefringence intensity as a function of number of rewriting laser pulses<sup>[25]</sup>

### 3.6 光轴和光程延迟的可控性

由于纳米光栅结构具有双折射材料的性质,且光轴方向平行于入射光的偏振方向,因此可以通过外部光场时空域上的相位和矢量变换,使得诱导生成的纳米光栅光轴改变并且光程发生可控的延迟。

Shimotsuma 等<sup>[27]</sup>通过改变脉冲时间间隔、入射脉冲数目及偏振方向( $0^\circ$ 和 $90^\circ$ )对这种结构的光轴和光程的可控性进行了详细的研究。首先,如图 9(a)所示,无论脉冲时间间隔多长,当入射脉冲数目达到几百个时,双折射现象都会趋于饱和,说明纳米光栅结构的薄层内氧元素已经完成重新分布了,形成的纳米光栅结构趋于完整了。其次,当脉冲之间的间隔时间为  $40 \mu\text{s}$  时,纳米光栅结构可以得到最大的光程延迟,这个间隔时间和氧元素的扩散时间相符,说明纳米光栅的折射率变化与结构中氧元素的分布有密切的联系<sup>[28]</sup>。而对小于  $40 \mu\text{s}$  的脉冲间隔所得到的较低的光程延迟结构,他们认为这是由于脉冲重复频率太高,导致飞秒激光在辐照区域形成了热积累,从而诱导的纳米光栅生长不规则、结构松散<sup>[29]</sup>;反之,当间隔时间高于  $40 \mu\text{s}$  时,所得到的光程延迟与间隔为  $40 \mu\text{s}$  时基本相同,这进一步证明了氧元素的分布对于纳米光栅结构的重要性。

图 9(b)是通过相位显微镜观测到的在入射脉冲间隔时间为  $40 \mu\text{s}$  时,不同脉冲数目辐照下纳米光栅的光轴取向和光程延迟量,图片中辐照区域的伪彩色代表着不同的光程延迟量。如图所示,在辐照后延迟没有达到饱和的前提下,还可以通过改变入射光偏振方向来独立地调节光轴的方向。而且前面已经提到不改变偏振方向,只是改变脉冲间隔时间和脉冲数目就可以实现对延迟量的调节,所以光程延迟和光轴方向这两个量可以通过改变辐照参数或入射光偏振方向分别独立控制,再加上空间上的三个自由度,这样五个参量可以

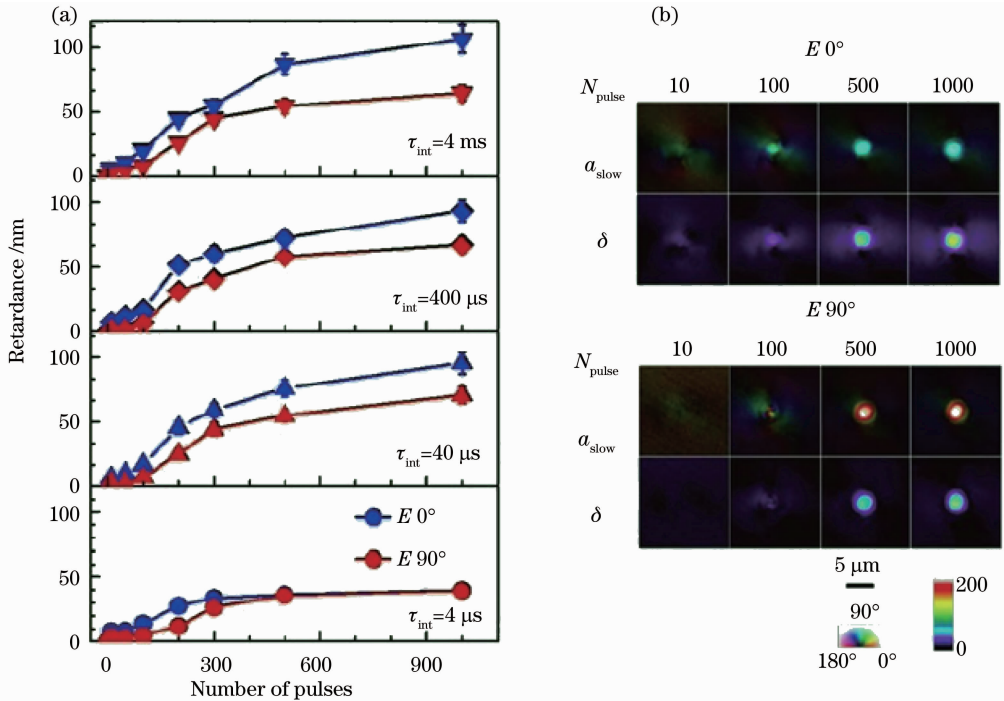


图9 (a)两束偏振相互垂直的飞秒激光写入纳米光栅结构的延迟效果对比; (b)相位显微镜观察下纳米光栅的慢轴方向( $a_{slow}$ )和光程延迟量( $\delta$ )情况<sup>[27]</sup>

Fig. 9 (a) Evolution of retardance for two orthogonal polarizations; (b) micrographs indicating the orientation of slow axis ( $a_{slow}$ ) and the retardance value ( $\delta$ )<sup>[27]</sup>

实现五维光存储。这个发现为未来光存储技术的发展打开了一扇新的大门。

此外,进一步的研究发现偏振方向的选择也会对光程延迟量产生影响。以  $40 \mu\text{s}$  的脉冲间隔为例,在其他条件相同的情况下, $0^\circ$ 偏振相比于 $90^\circ$ 偏振能得到更大的饱和延迟量。这个现象的物理意义十分有趣,暗含了一种新的非对称性加工的特点,但是其形成机理目前还不清楚。对于纳米光栅结构的光程延迟控制的物理机制,Ramirez等<sup>[30]</sup>也进行了研究并取得了一定的成果。

### 3.7 方向选择性化学腐蚀

纳米光栅的构成具有各向异性的分布特征,主要是由于其薄层结构  $t_1$  的密度及化学组成发生了明显的变化。与未经加工过的原材料或厚层结构  $t_2$  相比, $t_1$  层的密度变小,同时氧元素比例也降低了,这个结果导致其在耐化学腐蚀性上有一定的减弱。如果能够把纳米光栅结构的方向选择性及化学腐蚀各向异性二者结合起来,就能利用可控的外部光场发展一种新型的三维光刻技术。

图10(a)是利用飞秒激光直写技术来控制辐照区域 HF 腐蚀速率的示意图<sup>[31]</sup>,其中  $\theta$  角是入射光偏振方向与扫描方向的夹角,也是控制腐蚀速率的关键。图10(b)表明,随着入射脉冲能量的逐渐增加,与脉冲能量紧密对应的三种结构类型(折射率增加、纳米光栅、孔洞)具有明显不同的腐蚀特征。以夹角为  $90^\circ$  的曲线为例,A 点处表明了纳米光栅形成的阈值能量,在此之前低能量诱导形成的正折射率区域腐蚀速率较快,与入射能量呈明显的线性关系,但是纳米光栅形成后,腐蚀速率随着脉冲能量的增加呈现饱和趋势,经过 D 点后纳米孔洞形成,由于微爆炸形成的高压使孔洞周围的材料密度增加,因此导致腐蚀率明显下降。另一个值得注意的发现是,偏振方向的改变也会对辐照区域的腐蚀速率带来重要的影响。当入射光偏振方向与扫描方向夹角为  $90^\circ$  时,纳米光栅栅面与扫描方向平行,此时辐照区域具有最高的腐蚀速率。而当入射光偏振方向与扫描方向夹角为  $0^\circ$  时,纳米光栅栅面与扫描方向垂直,这种情况下腐蚀速率相对较低,这是因为组成纳米光栅的众多栅面占据了整个线扫描微结构的横截面,导致障壁效应的出现,其更高的耐腐蚀性在一定程度上延缓了氢氟酸溶液的向前流动。而当入射光偏振方向与扫描方向夹角为  $45^\circ$  时,形成的纳米光栅栅面与扫描方向的夹角也是  $45^\circ$ ,因此腐蚀速率介于最高和最低之间。



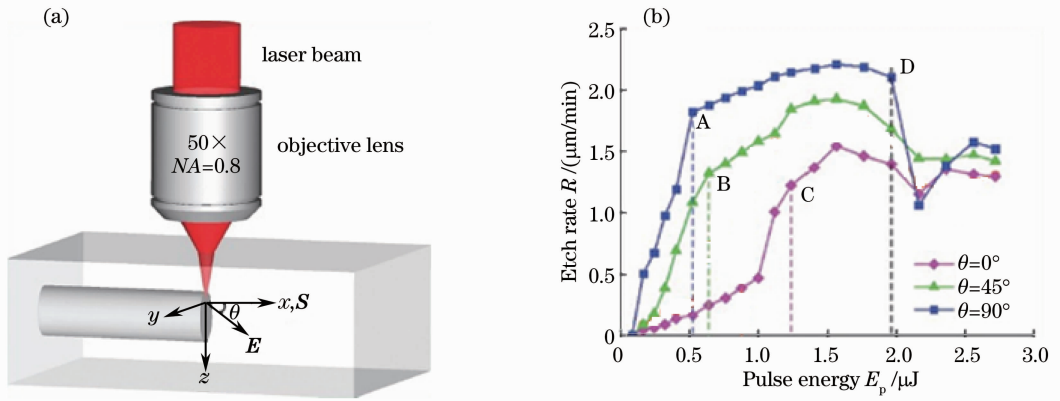


图 10 (a) 飞秒激光进行线扫描的实验示意图,  $E$  表示在  $xy$  平面内的激光电场矢量, 并与  $x$  轴成  $\theta$  角;

(b) 不同入射光偏振方向对化学腐蚀速率的影响<sup>[31]</sup>

Fig. 10 (a) Schematic of the experiment setup. The electric vector of the laser beam,  $E$ , is in  $xy$ -plane with an angle  $\theta$  to  $x$ -axis. (b) A, B, C and D represent the thresholds for incident pulses with different polarizations<sup>[31]</sup>

飞秒激光在石英玻璃内部辐照形成的纳米光栅结构除了以上的几种特性外, 它自身还表现出一种整体呈负折射率的变化, 可用来实现相位调制及各向异性光反射<sup>[8]</sup>, 但是绝大多数研究还是围绕其各向异性的特征展开, 尤其集中于通过光学和材料性质的表征对其形成机制进行探索, 并在此过程中开拓出新的物理效应和应用领域。

## 4 纳米光栅结构的应用

纳米光栅结构诸多独特的性质, 如双折射现象、可接续性和可擦除重写等, 使其受到不少研究人员的密切关注, 不断有新开拓的应用领域被及时报道, 下面就其几个主要的应用方面进行介绍。

### 4.1 光学数据存储

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独天得厚的优势。目前该方向的应用研究主要集中于两类, 一是利用其光轴和光程延迟的可控性实现大容量数据存储; 二是利用其可擦除重写的效应实现光学数据的多次写入。

第一类光存储方式, 主要通过控制偏振方向及入射脉冲参数来实现对纳米光栅结构光轴和光程延迟的独立调制, 所以除了在介质空间上的三个维度, 光轴方向可以作为第四维度进行旋转, 其变化范围从  $0^\circ$  到  $180^\circ$ , 此外光程延迟可以作为第五维度通过改变辐照条件进行调控, 因而具有真正意义上的五维光学数据存储的记录优势。

图 11(a1)~(a3) 是用飞秒激光在石英玻璃中同时写入牛顿和麦克斯韦两个图像数据<sup>[32]</sup>。写入过程主要是依靠入射光的偏振变换, 同时注意控制脉冲数以避免写入点的光程延迟达到饱和。该块样品中不同图像中的光程延迟量超过了 100 nm, 且在八个独立的层中利用了第五维度记录光学数据。数据的读出使用的是一套基于光学显微镜和液晶偏振补偿器组合而成的双折射信号测量系统, 通过计算各个写入区域的光程延迟量, 第四维度和第五维度的信息可以非常方便地读取。

Shimotsuma 等<sup>[33]</sup>也在实验上实现了类似的五维光学存储技术。他们利用  $1/2$  波片来控制直写光束的偏振方向, 通过液晶光阀空间光调制器来调制直写光束的内部相位分布, 从而在每一个聚焦区域都能实现不同的光程延迟。这样仅仅在 20 min 的时间里, 他们就在石英玻璃内部制作了一幅  $3.4 \text{ mm} \times 1.8 \text{ mm}$  的世界地图, 存储数据通过正交偏光显微镜读出后如图 11(b1)~(b3) 所示。根据测算, 这种技术实现的五维光学数据存储容量可高达  $300 \text{ Gb/cm}^3$ , 是 12 cm 高清蓝光光盘容量的 10 倍。

第二类光存储方式, 除了利用纳米光栅结构的可擦除特性使得数据可以反复写入外, 还能使信息存储过程中出现的错误得到纠正<sup>[14]</sup>。图 12 显示的是在石英玻璃内部用打点的写入方式记录的字母串“SIMS”及“IMS”, 点阵之间的间隔为  $5 \mu\text{m}$ 。图 12(a) 中故意在写入过程中出现一个错误, 多打了一个字母 S, 为了纠



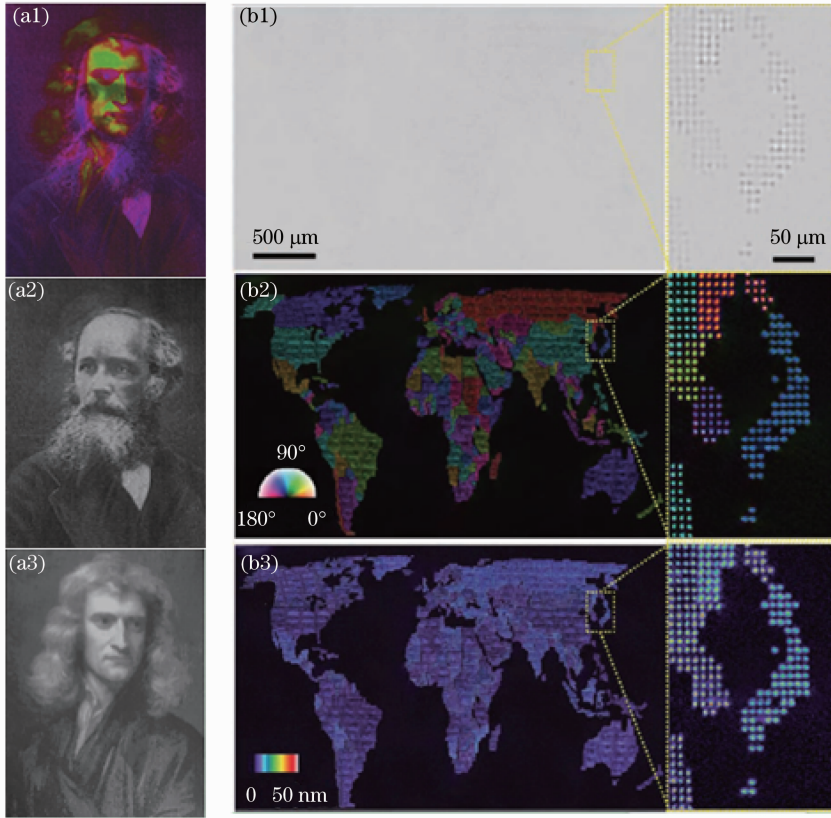


图 11 由飞秒激光在石英玻璃内部诱导的纳米光栅组成的存储图像<sup>[32-33]</sup>

Fig. 11 Ultrafast optical recording via self-organized nanograting induced birefringence in fused silica<sup>[32-33]</sup>

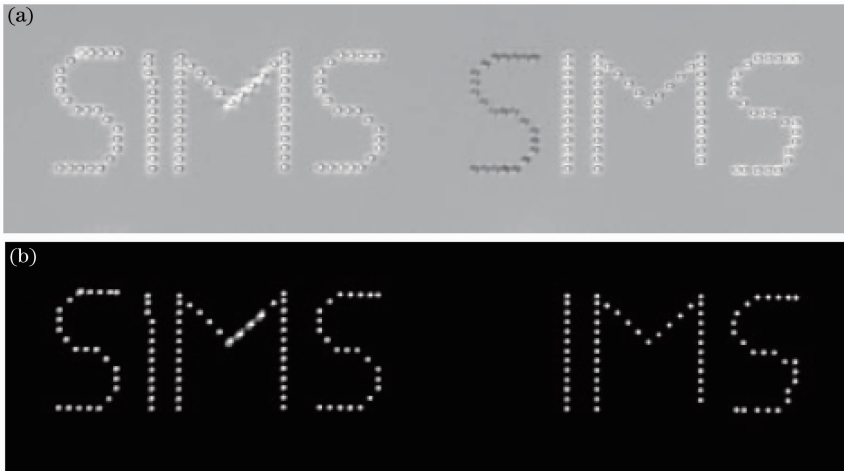


图 12 利用纳米光栅可擦除特性对错误写入的像素点进行纠正<sup>[14]</sup>

Fig. 12 Demonstration of rewritability of arrays of data voxels for error correction<sup>[14]</sup>

正错误,将入射光的偏振方向改变  $45^\circ$ ,然后在组成第三个 S 的每个点重新进行辐照,结果在正交偏光显微镜下观测,发现先前的错误被纠正了,如图 12(b)所示。

目前,利用纳米光栅结构实现光学数据存储的研究还处于实验室阶段,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、性质稳定等,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>[34-35]</sup>所不具有的,因此未来必定具有广阔的市场空间。

## 4.2 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>[36]</sup>。传统技术在玻璃内部制作微通道是通过光刻实现的,步骤繁琐,而利用飞秒激光直写技术并辅以酸溶液腐蚀则比传统的方法快捷简单很多,这主要是由于酸溶液会优先腐蚀被辐照的区域且腐蚀速率具有明显的各向异性特征<sup>[11-12,26,37]</sup>。正如 3.7 节所述,根据纳米光栅结构的特性,通过改变入射激光的偏振可以控制玻璃内部微通道的化学腐蚀速率<sup>[12,31]</sup>,这个性质使得飞秒激光直写微流体通道技术制作高纵横比的微流体通道具有了一定的技术优势,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。

最近 Liao 等<sup>[26,37]</sup>又利用纳米光栅结构薄层和厚层腐蚀速率的差异,在石英玻璃内部实现了宽度小于 50 nm 的流体通道的制备。如图 13(b)所示,他们首先用飞秒激光在玻璃内部两条常规微流体通道之间写入连接线,由于这些连接线中包含有纳米光栅结构,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,而余下的部分则形成了条形障壁。图 13(c)和(d)显示了在连接线中制备的纳米流体通道内填充了  $\lambda$ -DNA 液体后的荧光图像照片,通道宽度分别为 50 nm 和 200 nm。我们认为,利用纳米光栅结构制备微流体器件的研究已经促使相关的技术从微米尺度成功迈入纳米尺度。

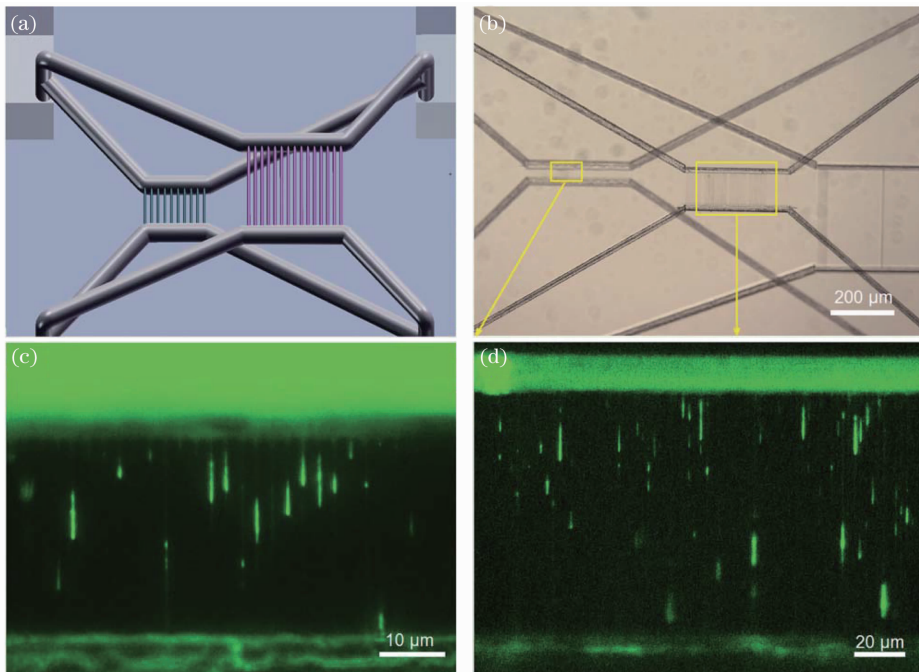


图 13 (a) 纳米流体装置的结构示意图; (b) 光学照片; 荧光照片显示纳米通道阵列宽度为 (c) 50 nm 和 (d) 200 nm<sup>[37]</sup>

Fig. 13 (a) Schematic diagram and (b) optical micrograph of three-dimensional nanofluidic device. Fluorescent images showing two arrays of nanochannels with different widths of (c) 50 nm and (d) 200 nm<sup>[37]</sup>

### 4.3 微光学元件

纳米光栅结构具有单轴晶体的双折射特性,并且能够产生光程延迟,使得其在集成化光学元器件的制作方面具有一定的应用潜力。Ramirez 等<sup>[30]</sup>利用纳米光栅的可接续性以线间隔  $0.5 \mu\text{m}$  的方式扫描了多个  $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$  的大面积纳米光栅结构,实现了类似于  $1/4$  波片及  $1/2$  波片的光学延迟效应,精度达到  $\pm 0.01 \text{ rad}$ ,图 14 是实验结果(点)与理论结果(线)的对比,两者匹配得十分完美。我们近期用重复频率为 1 kHz 的飞秒激光器在石英玻璃内部制备了偏振依赖的光学衰减器,并且发现其衰减效率与所写入的纳米光栅层数有着紧密的关系<sup>[38]</sup>。进一步研究还表明,通过改变一些辐照参数,如扫线速度、方向或脉冲能量等,都能对辐照区域的光程延迟起到控制作用。

飞秒激光与石英玻璃相互作用过程中形成的纳米光栅结构,还应用于其他多种光学元件的制备,如偏振选择性波导元件<sup>[39-40]</sup>和光学衍射元件<sup>[41-42]</sup>等。

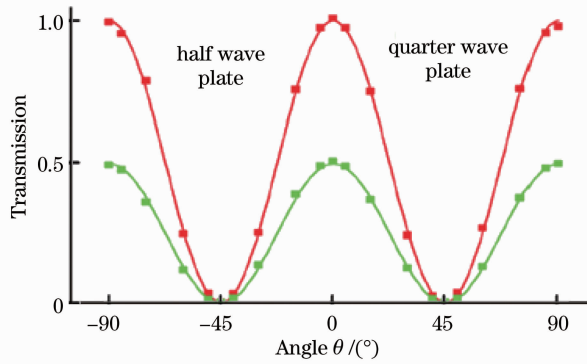


图 14 利用纳米光栅制备的 1/4 和 1/2 波片的光学特性<sup>[30]</sup>

Fig. 14 Performance (transmission between crossed polarizers) of quarter wave and half wave plates fabricated by femtosecond laser inscription of nanogratings<sup>[30]</sup>

目前虽然对纳米光栅结构的研究已经开展了一段时间,但是所开发的大部分应用仍然处于实验室阶段,一个主要的瓶颈还在于纳米光栅结构的形成机制还没被完全理解,从而影响了大家对该项技术未来发展趋势的评估。因此后继的研究仍然是一方面加强纳米光栅结构形成机理的研究,尽快从根源上弄清该结构的产生原因和物理机制;另一方面也要抓紧现有成果的技术开发和转化,充分发挥其独特的物理、化学和光学性质,争取早日使该项技术应用到实际生产中。

## 5 纳米光栅结构形成的物理机制研究

### 5.1 纳米光栅结构形成的三个发展阶段

根据目前的研究结果,入射飞秒脉冲的能量是纳米光栅结构形成的首要条件,只有处于合适的能量范围的飞秒激光脉冲入射到石英玻璃内部才能在焦点区域诱导出纳米光栅结构。Richter 等<sup>[43]</sup>通过飞秒激光在石英玻璃内部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。

第一个阶段:形成众多离散的纳米孔洞。由于玻璃内部缺陷的分布具有随机性,同时入射光斑的场强分布也会发生不均匀波动,因此在最初的数十个脉冲作用下,在激光焦点区域会生成离散的纳米级孔洞,并且

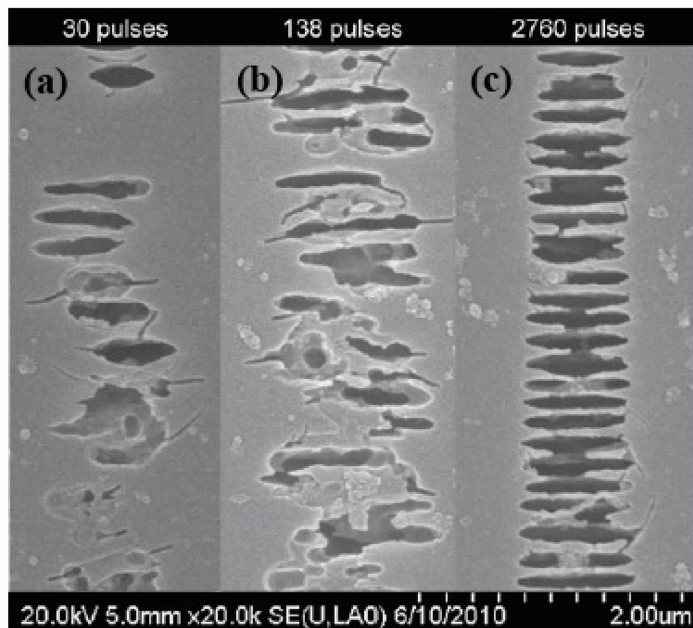


图 15 入射脉冲数对纳米光栅生长过程的影响<sup>[43]</sup>

Fig. 15 Growth of the nanogratings is dependent on the incident pulse number<sup>[43]</sup>

孔洞的形状已经表现出了非对称膨胀的趋势,比如有些孔洞形成了一个狭长的平面并平行于入射光的偏振方向排列,但是在整个线扫描的路径上,还有很大的部分没有发生明显变化。在这一阶段,这些结构变化区域没有观察到周期性且孔洞大小也没有规律,如图 15(a)所示。

第二个阶段:纳米孔洞自组织生长连接。如图 15(b)所示,随着入射脉冲数目的不断增加,先前形成的孔洞发生自行生长并逐渐连接在一起,开始有一定量的纳米光栅平面出现,周期性缓慢呈现。同时,纳米孔洞出现的范围也越来越大,结构的大小和形状也显现了一定的规律。

第三个阶段:周期性的纳米光栅结构形成。当辐照的脉冲数目达到数百个甚至数千个时,从图 15(c)可以发现这些自组织连接的纳米结构已经具有明显的周期性。整个激光辐照区域都出现了纳米光栅结构,组成光栅平面的孔洞大小都非常均匀规则,且光栅的周期也在逐渐变小直至趋于稳定,即周期  $T=\lambda/2n$ 。

此外,进一步的研究还发现在不发生材料烧蚀和击穿的情况下,入射脉冲能量的增加对于纳米光栅结构的形成具有很好的促进作用,也就是说进入下一个阶段所需的脉冲数目是减少的。这是因为更高的脉冲能量能够在聚焦区域引发更高的电离率,激发出更大的自由电子态密度,从而在玻璃网格中储藏了更多的缺陷或激子,有效地增加了后续脉冲引发材料电离的阈值,使得更多的孔洞快速孵化出来并进行自组织生长连接<sup>[44-45]</sup>,促进了纳米光栅结构的形成。

## 5.2 目前主流的机理解释及理论模型

纳米光栅结构经过十几年的研究,特别是随着近几年实验现象和分析手段的日益丰富,研究人员对其形成机制已经有了一定程度的认识,像玻璃中的缺陷在纳米光栅结构的形成过程中起到特别重要的作用这类基本的观点也被普遍认同。但是,由于这种纳米结构的生长和孵化过程仅发生在脉冲与物质相互作用的时间段,因此目前还缺乏有效手段对这段飞秒量级过程进行时间分辨的直接观测,无法对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还是依赖飞秒脉冲所蕴含的时域、频域和空间特性之间的关联,通过观测其与物质相互作用时在光子-电子-原子-声子四个层面上所发生的信息传递、能量转化和质量迁移等宏观外露的物理事件,推断材料发生结构改性的内在机制和动力学过程。下面介绍与纳米光栅结构形成机制相关的几种解释及理论模型。

### 5.2.1 入射光场与电子等离子体波干涉机制

飞秒激光辐照固体材料的表面后在焦点区域容易形成周期性条纹结构,这些周期与入射光波长相近的结构据推测是由于入射脉冲尾场与脉冲前端激发的表面等离子体发生了相互干涉而形成的<sup>[46-49]</sup>。在石英玻璃内部,Shimotsuma 等<sup>[10]</sup>第一次用背散射电子显微镜观察到纳米光栅结构时,就提出了与上述解释相类似的形成机制。他们认为在飞秒激光聚焦区域,会因为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出现了相互干涉的现象。

可以设想这样一个物理过程:当飞秒激光聚焦到石英玻璃内部时,在焦点处会先通过多光子电离激发出一定数量的自由电子,这些种子电子由于逆向韧致辐射效应直接以单光子吸收的形式吸收激光能量,这样就激发出了一定体积的等离子体,进而形成电子等离子体密度波,这种波是传播方向与光传播方向平行的纵波,而该纵波的电场方向与入射光场是在同一平面的,因此会与入射脉冲的尾端发生耦合,这样自由电子在入射光的偏振方向上运动时,其态密度发生周期性的分布。简而言之,通过入射光场与电子等离子体波之间的相互干涉机制,使电子等离子体密度得到了周期性的调制,待材料快速凝固后在焦点位置留下了永久性的周期性结构。

由于非线性电离效应导致了玻璃网格结构中 Si-O-Si 键的断裂,因此形成了大量的自由电子、Si=Si 键、非桥氧中心(NBOHC)和少量的氧原子及氧离子,氧原子在焦点区域的高压作用下会从高浓度区域向低浓度区域扩散,同时带负电的氧离子也会在高电子浓度区域受到相斥而迁移,因此纳米光栅结构中的低氧含量区域是与自由电子密度有直接关系的,也就是说,氧元素密度低的区域是因为缺陷的存在而使得材料被优先电离后的结果,这个区域在下一步发展中形成纳米光栅结构里的孔洞部分。

### 5.2.2 纳米等离子体基元各向异性膨胀机制

在飞秒激光辐照的前几个脉冲作用下,由于玻璃中自然存在的缺陷相对于基体具有较低的电离阈值,因



此会导致辐照区域的材料电离和能量吸收出现不均匀分布,从而产生一些随机的电离中心。它们会在后继脉冲的辐照下进化成球状的纳米等离子体,增加所处区域电离率,这是一个促进等离子体密度变大的正反馈作用。这些形成的纳米等离子体在不断膨胀时,其球面边缘场处的三阶非线性电极化率具有各向异性的特征,因此膨胀过程也呈现明显的各向异性,从而形成椭球形的纳米等离子体,如图 16 所示。

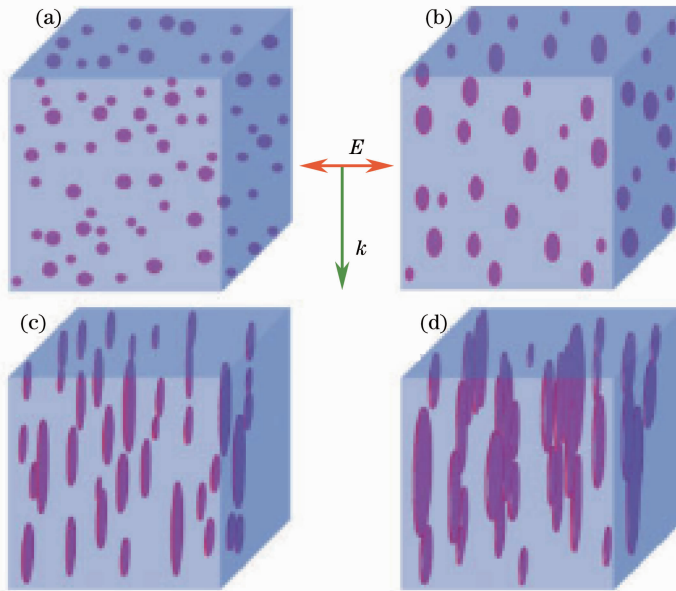


图 16 纳米等离子体进化成纳米平面的过程<sup>[14]</sup>

Fig. 16 Evolution of nanoplasmas into nanoplanes<sup>[14]</sup>

当这些纳米等离子体中心赤道面边缘处的电子态密度达到某个临界值时,会加快其各向异性的生长速度,导致椭球体进一步演化成纳米平面的形状。这些纳米平面开始时也是随机分布在焦点区域,但是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的调制。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。

上面这两种物理模型从不同的角度描述了纳米光栅结构的形成过程,并肯定了材料缺陷在其中所起的作用。不可否认两者有着各自的优点,但也存在着一些局限。如在第一个模型中,认为纳米光栅结构的周期会随着入射脉冲能量的增加而增加,这个结论与很多的研究结果是相符的,且建议的电子等离子体波与入射光场相干机制也可以很好地解释周期性的存在。但是根据这个模型,如果要发生相干,对等离子体的温度及密度有很高的要求,而 Taylor 等<sup>[14]</sup>发现不需要那么高的条件一样可以形成纳米光栅结构。而对于纳米等离子体模型来说,不均匀的等离子体边缘场强是其持续进化的主要原因,这个模型能很好地解释纳米光栅结构形成的早期,在多个脉冲作用下其孵化和自组织生长的现象。但是我们知道焦点区域受激等离子体的寿命约是 150 fs<sup>[50-51]</sup>,比激光脉冲的间隔小了很多个数量级(以 250 kHz 的飞秒激光器为例,脉冲间隔约 4  $\mu$ s),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。此外,纳米等离子体模型预测形成的纳米光栅结构周期为  $T = \lambda/2n$ ,并且周期与入射光的脉冲能量和间隔无关,这与近期一些研究结果不符。例如, Liang 等<sup>[48-49]</sup>就发现如果飞秒激光辐照在石英玻璃的表面,纳米光栅中栅面的宽度和相互之间的间隙都会随着入射脉冲数目的增加而减少。他们认为在相互作用的过程中,每一个被激发的纳米等离子体都会形成一个中心极大、两侧次极大的局域场分布模式,这些次极大有效地降低了所处区域的材料电离阈值,因此通过多脉冲积累效应,会导致一分二、二分四的裂变效果,从而使得纳米沟壑的数量不断增加,形成排列密度更大的纳米光栅结构。

### 5.2.3 缺陷在纳米光栅结构形成过程中的作用

前面我们提到,通常情况下单个脉冲与玻璃发生相互作用的时间约是 100 fs,远远小于脉冲的间隔时

间,而样品中纳米光栅结构的生长又需要数百个脉冲的作用才能完成,因此这个时间上的鸿沟需要利用玻璃中结构缺陷的记忆特性去弥补。Richter 等<sup>[43]</sup>就认为,短寿命的纳米等离子体对于脉冲的积累效果不起作用,而缺陷却能长期存在于辐照区域。他们在实验中把脉冲时间间隔从 5 fs 逐步增加到几毫秒,发现飞秒激光作用区域纳米光栅结构的形成可以分为两种情况:1)脉冲间隔较短时(小于等于 500 ps),自俘获激子的存在对纳米光栅的形成起主要作用;2)在较大的时间间隔时(大于等于 500 ps),主要是由稳定的悬空键类型的缺陷起决定性作用。

飞秒脉冲在聚焦区域通过非线性激发产生了自由电子,当这些自由电子被激光诱导的畸变晶格俘获后便形成了激子<sup>[52]</sup>,而且即使部分自由电子扩散到晶格畸变区外围,也会陷入玻璃中无序的晶格场而形成自俘获激子<sup>[53]</sup>,这个快过程大约发生在飞秒激光与石英玻璃相互作用后最初的 150 fs 内<sup>[50-51]</sup>。这类自俘获激子可以通过观测石英玻璃是否在 5.4 eV 处存在一个特征吸收峰来进行检测<sup>[54-55]</sup>。

常温下,自俘获激子(STE)通常衰变后形成半永久性的点缺陷<sup>[52]</sup>,如非桥氧中心(悬空氧键)和 E'(悬空硅键)缺陷<sup>[51,56]</sup>。Wortmann 等<sup>[57-58]</sup>认为这个衰变时间约为 400 ps,与近期的实验结果基本相符。图 17 是自俘获激子产生及衰变的示意图。一般认为,自俘获激子的存在有利于对后续脉冲的吸收,因为电子无论是从自俘获态还是点缺陷态被激发到导带所需要的能量都比从价带激发到导带的能量少,因此这个变化增进了后续脉冲的耦合积累效果,加速纳米光栅结构的形成。此外,这些缺陷的产生也能使辐照区域的结构密度发生变化<sup>[59]</sup>。

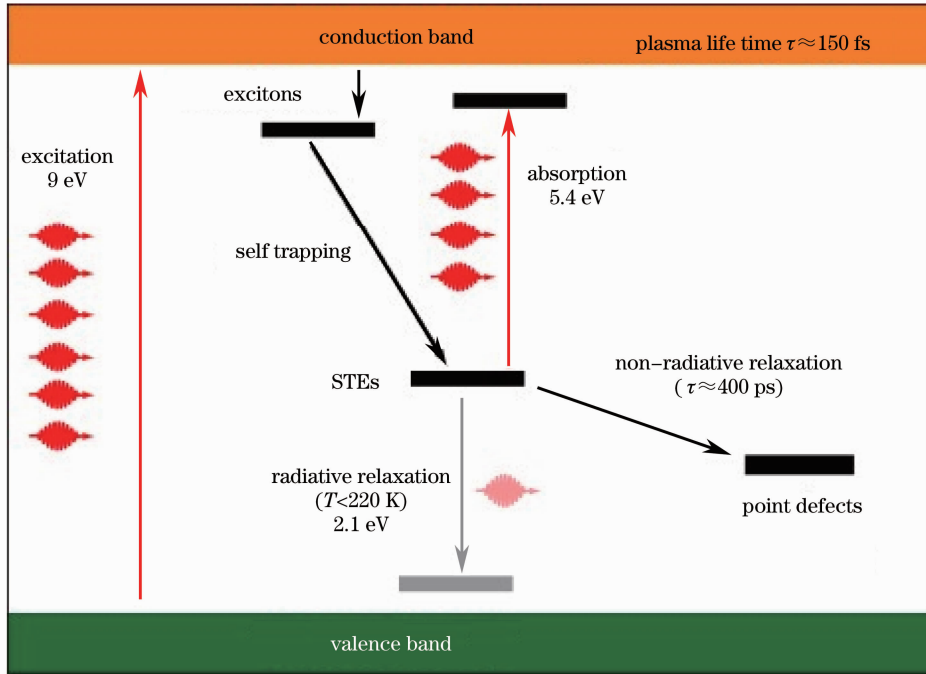


图 17 自俘获激子形成和弛豫成半永久性点缺陷的示意图<sup>[43]</sup>

Fig. 17 Schematic energy diagram of the formation of STEs inside fused silica and their decay to (semi-)permanent point defects<sup>[43]</sup>

#### 5.2.4 三维可旋转纳米光栅的调制模型

近期,我们课题组在实验过程中观察到纳米光栅结构在三维空间上的可控旋转<sup>[60]</sup>。图 18 中红线代表着纳米光栅的法线方向,它在线扫描结构的纵向截面上发生了明显的旋转。我们认为这一现象产生的原因是飞秒脉冲强度前倾。由于坡印亭矢量和波矢之间存在一个夹角,因此会在沿着入射光传播的方向上额外形成一个电场分量,正是这个分量使得我们能够通过改变入射光偏振的方式来实现对等离子体的纵向调制,进而可以在三维空间内对纳米光栅结构进行取向调制。

图 19 是三维空间内调制纳米光栅结构的示意图,图中  $k$  代表波矢方向, $\varphi$  是波矢  $k$  和坡印亭矢量  $p$  的夹角。为了简化模型,我们把  $k$  和  $p$  形成的平面设置为  $y-z$  平面平行,那么就可以将入射光的偏振方向分解

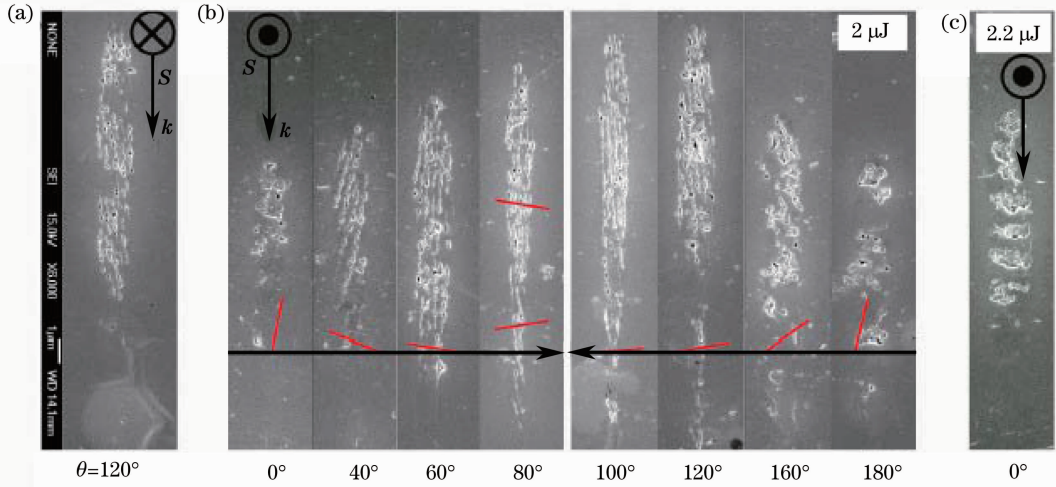


图 18 不同偏振方向的飞秒脉冲激光诱导的纳米光栅结构的纵向照片<sup>[60]</sup>

Fig. 18 SEM images of self-organized nanogratings in the transversal cross section of written lines with varied polarization plane azimuth<sup>[60]</sup>

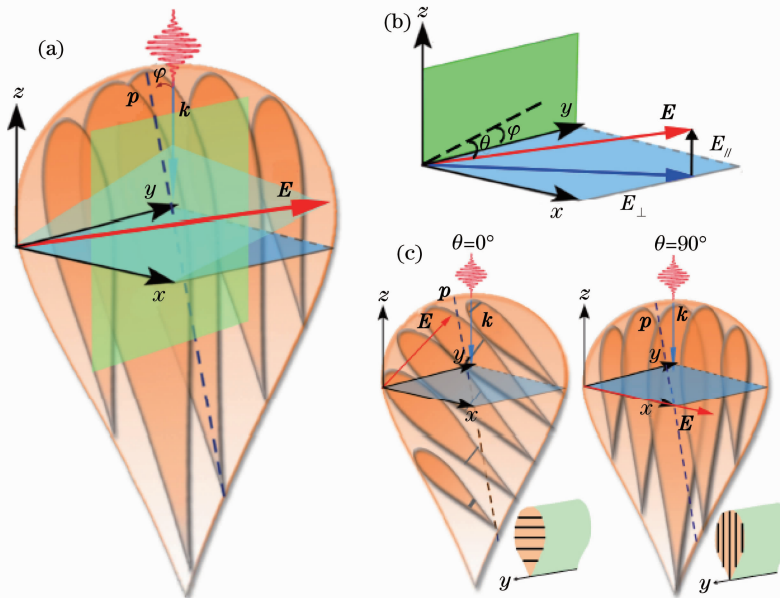


图 19 用脉冲强度前倾飞秒激光实现纳米光栅三维旋转的示意图<sup>[60]</sup>

Fig. 19 Schematic of the experiment by using tilted femtosecond pulses to directly write three-dimensional nanograting in fused silica<sup>[60]</sup>

为两个分量  $E_{\parallel}$  和  $E_{\perp}$ , 如图 19(b) 所示, 这样如果在  $x-z$  平面上观察纳米光栅结构, 其旋转依赖于  $E_{\parallel}$ ; 而在  $x-y$  平面上观察, 其旋转则由  $E_{\perp}$  决定。  $E_{\parallel}$  的大小由入射激光的偏振面方位角  $\theta$  决定,  $E_{\parallel} = E \cos \theta \sin \varphi$ 。

图 19(c) 中, 当  $\theta=0^{\circ}$  或  $180^{\circ}$  时  $E_{\parallel}$  最大, 所以在沿着入射光的传播方向上, 观察到水平方向上的纳米光栅结构, 但其间隔超过了  $d = \lambda / (2n \sin \theta)$ , 因此我们猜测这种情况下两个相邻的纳米面间隔  $\Lambda = \lambda / \sin \varphi$ , 但是还需要更多的实验数据去验证。 而当  $\theta=90^{\circ}$  时,  $E_{\parallel} = 0$ , 此时的纳米光栅结构垂直于入射光的偏振方向旋转, 这是以往大多数研究中所观察到的结构。 根据这个机制, 可以使用带有脉冲强度前倾的入射激光, 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。

### 5.3 影响纳米光栅结构形成的因素

纳米光栅结构的形成与激光的辐照条件、加工系统的运行参数和材料自身性质等多种内外部因素有关, 因此对于其物理机制的研究是一个颇为庞大的系统工程。 从材料种类来说, 目前已经被报道可以形成纳米



光栅结构的透明介质材料只有石英玻璃、Ge 掺杂石英玻璃和氧化铝 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 及氧化碲 ( $\text{TeO}_2$ ) 晶体<sup>[61]</sup>, 都是常见的二元网格结构的固体物质, 可供选择的材料种类比较有限。因此更多的研究都关注于实验过程中的外部条件, 如入射光波长、脉冲的时间间隔和自身的时空域特性等, 因为这些条件都能进行实时的调节, 且都对纳米光栅结构的形成有明显的影

### 5.3.1 入射光波长的作用

目前的研究证明, 在合适的脉冲能量和数目作用下, 飞秒激光在石英玻璃内部聚焦区域形成的纳米光栅结构周期趋于一个稳定的数值, 即周期与入射光的波长成比例, 基本上满足  $T = \lambda/2n$ , 所以可以控制入射光的波长而控制光栅的周期, 如图 20 所示<sup>[43]</sup>。虽然也有研究表明在入射脉冲数量持续增加的情况下, 纳米光栅结构会发生分裂, 导致沟壑的增加和周期的减少, 但这种情况还只是出现在几个研究特例中<sup>[48]</sup>, 其物理机制还需要进一步的深入研究。

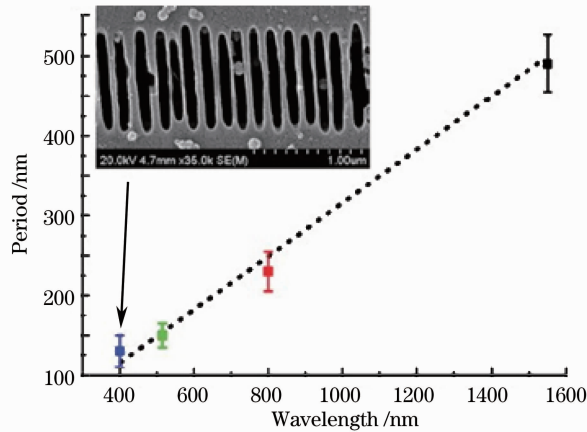


图 20 纳米光栅的最小周期与入射光波长的正比关系, 插图显示的是 400 nm 入射光诱导的纳米光栅结构<sup>[43]</sup>

Fig. 20 Minimal period of nanogratings is proportional to the wavelength  $\lambda$  of the inscription laser. The inset shows nanogratings inscribed at  $\lambda = 400 \text{ nm}$ <sup>[43]</sup>

### 5.3.2 脉冲宽度的作用

脉冲宽度的变化会导致单个脉冲与材料相互作用的时间发生变化, 当入射脉冲的宽度增加时, 相互作用时间变长, 从而能增强对入射光能量的非线性吸收效率, 形成更多更密的电子等离子体, 最终导致自俘获激子数量的增加。另一方面, 脉冲宽度的增加还能使激发的等离子体寿命变长, 从而维持自组织纳米光栅进一步生长和演化的时间, 加速纳米光栅结构的形成。此外, 脉冲宽度的增加会使辐照区域的电离阈值降低, 有利于多脉冲的积累效应。

图 21 显示了不同脉冲宽度对纳米光栅结构形成的影响<sup>[62]</sup>。当飞秒激光脉冲宽度从 50 fs 增加到 185 fs 时, 形成规则纳米光栅结构的能量阈值从 200 nJ 降低到 100 nJ, 即脉冲宽度的增加会降低形成结构的阈值; 当脉冲宽度继续增加到 500 fs 后, 与脉冲宽度 185 fs 时的结果相比, 经过 100 nJ 脉冲辐照后的区域纳米光

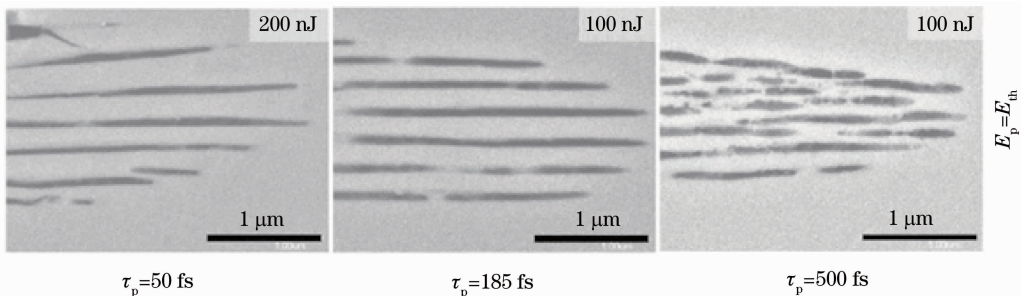


图 21 不同脉冲能量和宽度的飞秒激光辐照后焦点区域经氢氟酸腐蚀后的电镜照片<sup>[62]</sup>

Fig. 21 Cross-sectional SEM images of the modified regions of the sample etched in 1% HF for 240 s. The pulse energy is threshold and the pulse duration is changed<sup>[62]</sup>



栅结构不再是规则整齐的,而是显示出向着紊乱无序结构发展的变化趋势,这是否是由于电子等离子体在较长脉冲激发下导致的一种“过饱和”的结构还有待进一步的研究。

### 5.3.3 脉冲时间间隔的作用

Richter 等<sup>[45]</sup>发现在较大的脉冲时间间隔下,例如脉冲间隔高达 10 s 时,也可以形成纳米光栅结构,这主要是因为石英玻璃内部在飞秒激光的非线性电离作用下产生了很多自俘获激子并迅速转换为半永久性的点缺陷,这些缺陷能够稳定地存在于辐照区域并降低材料的电离率,提高材料对后续脉冲的耦合吸收率并加速纳米光栅结构的形成。此外,他们还用双脉冲延迟实验研究了快过程中自俘获激子对入射脉冲的叠加效应,如图 22 所示,在入射脉冲的能量和时间间隔分别为 132 nJ 和 500 fs 时,所形成的纳米光栅结构非常整齐,但是当脉冲间隔增加后,形成的结构逐步显示出越来越多的缺陷和分叉,光栅的周期也在增加,这种情况类似于纳米光栅结构形成过程中三个阶段的倒序。他们的研究充分说明了纳米光栅形成过程中缺陷所扮演的重要角色。

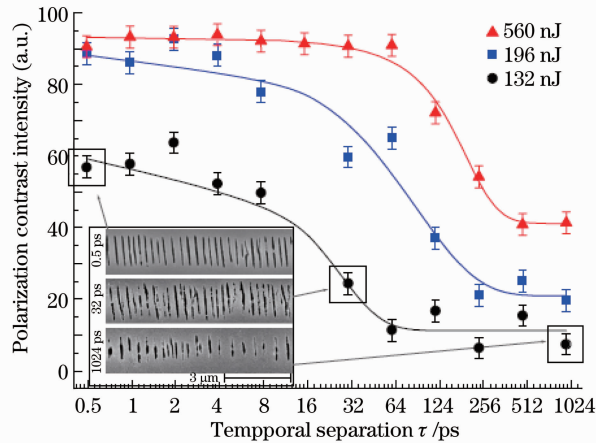


图 22 纳米光栅结构形成过程中脉冲间隔时间对双折射信号强度的影响<sup>[45]</sup>

Fig. 22 Decrease of the polarization contrast intensity with increasing temporal separation of two pulses due to the decay of STEs<sup>[45]</sup>

### 5.3.4 直写纳米光栅结构过程中出现的方向性依赖差异

当飞秒激光在石英玻璃内部以扫线的方式发生相互作用时,如果扫描方向不同,得到的结构将存在明显的差异,如图 23 所示,甚至结构所属的类型都可能不同,这就是飞秒激光直写微纳结构中常常遇见的方向性依赖差异<sup>[63]</sup>。出现这种与扫描方向密切相关的结构主要是由于脉冲强度前倾的存在<sup>[64-67]</sup>。

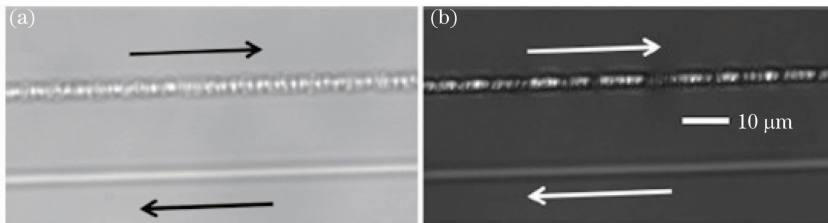


图 23 (a)普通光和(b)正交偏振光观察下扫描方向对纳米光栅双折射现象的影响<sup>[63]</sup>

Fig. 23 Tracks written in fused silica with two opposite directions observed (a) under the natural light and (b) under two cross-polarization light<sup>[63]</sup>

飞秒激光脉冲经过激光器内部的压缩光栅等器件导致的相位超前<sup>[63-64,68]</sup>或者由于以非中心对称的方式经过透镜导致的强度非对称分布都会引起脉冲强度前倾<sup>[63,69-70]</sup>。此外,脉冲强度前倾也是可以引入并调节的,例如通过 Vitek 等<sup>[69]</sup>设计的 SSTF(Simultaneous spatial and temporal focusing)系统或将相位光栅附加到液晶光阀空间光调制器上<sup>[71]</sup>都可以引入脉冲强度前倾,并可以对其进行调制。另外,关于脉冲强度前倾的测量则可以通过频率分辨光学开关法(FROG)进行<sup>[66]</sup>。我们预测今后随着纳米光栅结构研究的日益深入以及脉冲强度前倾技术的引入、控制及消除技术的日益成熟,结合飞秒脉冲矢量光场<sup>[72]</sup>和光谱整形技

术<sup>[73]</sup>,通过控制写入激光的偏振模式和相位分布可以在透明材料内部制备更多的微纳集成光学元件。

## 6 结束语

在石英玻璃等透明介质中通过飞秒激光直写技术诱导出的自组织纳米光栅结构,是超短脉冲激光与凝聚态物质相互作用领域一个非常有趣的物理现象,而且这种结构在一定范围的辐照条件下,仅通过样品的连续移动就能制备出大规模的周期性结构,因此其在多维光学存储、微流体器件及集成光学元件制备等多个领域有着潜在的应用前景。

从当前的研究现状来看,虽然已经有一些研究人员对纳米光栅结构的形成过程进行了探索,但由于认识的不足和研究角度的差异使得各自的观点都存在着一定的局限性,还未在这种结构的形成机制上达成完全一致。比如,我们提出的利用飞秒脉冲强度前倾对纳米光栅在三维空间内进行旋转控制这个概念,虽然在如何控制纳米光栅的三维取向方面提供了理论基础,但是对纳米光栅结构的形成机制和影响脉冲前倾的内外部因素方面还有很长的内容需要进一步研究。近年来,国内已经有不少研究小组开展了相关的工作并取得了不错的成果,但是总体上相比国际前沿水平我们仍处于跟踪阶段,因此仍然需要把研究兴趣与自身需求和前期基础相结合,争取在这个方向掌握一批有我们自己鲜明特色的研究成果,为开拓强场激光物理前沿及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 A Assion, T Baumert, M Bergt, *et al.*. Control of chemical reactions by feedback-optimized phase-shaped femtosecond laser pulses [J]. *Science*, 1998, 282(5390): 919–922.
- 2 D Meshulach, Y Silberberg. Coherent quantum control of two-photon transitions by a femtosecond laser pulse [J]. *Nature*, 1998, 396(6708): 239–242.
- 3 R R Gattassand, E Mazur. Femtosecond laser micromachining in transparent materials [J]. *Nature Photon*, 2008, 2(4): 219–225.
- 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 E N Glezer, M Milosavljevic, L Huang, *et al.*. Three-dimensional optical storage inside transparent materials [J]. *Opt Lett*, 1996, 21(24): 2023–2025.
- 6 L Sudrie, M Franco, B Prade, *et al.*. Writing of permanent birefringent microlayers in bulk fused silica with femtosecond laser pulses [J]. *Opt Commun*, 1999, 171(4): 279–284.
- 7 P G Kazansky, H Inouye, T Mitsuyu, *et al.*. Anomalous anisotropic light scattering in Ge-doped silica glass [J]. *Phys Rev Lett*, 1999, 82(10): 2199–2202.
- 8 J D Mills, P G Kazansky, E Bricchi, *et al.*. Embedded anisotropic microreflectors by femtosecond-laser nanomachining [J]. *Appl Phys Lett*, 2002, 81(2): 196–198.
- 9 J R Qiu, P G Kazansky, J Si, *et al.*. Memorized polarization-dependent light scattering in rare-earth-ion-doped glass [J]. *Appl Phys Lett*, 2000, 77(13): 1940–1942.
- 10 Y Shimotsuna, P Kazansky, J Qiu, *et al.*. Self-organized nanogratings in glass irradiated by ultrashort light pulses [J]. *Phys Rev Lett*, 2003, 91(24): 247405.
- 11 C Hnatovsky, R S Taylor, E Simova, *et al.*. Polarization-selective etching in femtosecond laser-assisted microfluidic channel fabrication in fused silica [J]. *Opt Lett*, 2005, 30(14): 1867–1869.
- 12 C Hnatovsky, R S Taylor, E Simova, *et al.*. Fabrication of microchannels in glass using focused femtosecond laser radiation and selective chemical etching [J]. *Appl Phys A*, 2006, 84(1-2): 47–61.
- 13 W Cai, A R Libertun, R Piestun. Polarization selective computer generated holograms realized in glass by femtosecond laser induced nanogratings [J]. *Opt Express*, 2006, 14(9): 3785–3791.
- 14 R Taylor, C Hnatovsky, E Simova. Applications of femtosecond laser induced self-organized planar nanocracks inside fused silica glass [J]. *Laser and Photon Rev*, 2008, 2(1-2): 26–46.
- 15 A Couairon, L Sudrie, M Franco, *et al.*. Filamentation and damage in fused silica induced by tightly focused femtosecond laser pulses [J]. *Phys Rev B*, 2005, 71(12): 125435.
- 16 L Sudrie, A Couairon, M Franco, *et al.*. Femtosecond laser-induced damage and filamentary propagation in fused silica [J]. *Phys Rev Lett*, 2002, 89(18): 186601.
- 17 A Couairon, A Mysyrowicz. Femtosecond filamentation in transparent media [J]. *Phys Rep*, 2007, 441(2): 47–189.
- 18 A Mermillod-Blondin, I M Burakov, Y P Meshcheryakov, *et al.*. Flipping the sign of refractive index changes in ultrafast and temporally shaped laser-irradiated borosilicate crown optical glass at high repetition rates [J]. *Phys Rev B*, 2008, 77

- (10); 104205.
- 19 E Bricchi, P Kazansky. Extraordinary stability of anisotropic femtosecond direct written structures embedded in silica glass [J]. *Appl Phys Lett*, 2006, 88(11): 111119.
- 20 E Bricchi, B G Klappauf, P G Kazansky. Form birefringence and negative index change created by femtosecond direct writing in transparent materials [J]. *Opt Lett*, 2004, 29(1): 119–121.
- 21 S Richter, M Heinrich, S Döring, *et al.*. Nanogratings in fused silica: formation, control, and applications [J]. *J Laser Appl*, 2012, 24(4): 042008.
- 22 S J Mihailov, C W Smelser, D Grobnc, *et al.*. Bragg gratings written in all-SiO<sub>2</sub> and Ge-doped core fibers with 800-nm femtosecond radiation and a phase mask [J]. *J Lightwave Technol*, 2004, 22(1): 94–100.
- 23 V Bhardwaj, E Simova, P Rajeev, *et al.*. Optically produced arrays of planar nanostructures inside fused silica [J]. *Phys Rev Lett*, 2006, 96(5): 057404.
- 24 W J Yang, E Bricchi, P G Kazansky, *et al.*. Self-assembled periodic sub-wavelength structures by femtosecond laser direct writing [J]. *Opt Express*, 2006, 14(21): 10117–10124.
- 25 R S Taylor, C Hnatovsky, E Simova, *et al.*. Femtosecond laser erasing and rewriting of self-organized planar nanocracks in fused silica [J]. *Opt Lett*, 2007, 32(19): 2888–2890.
- 26 Y Liao, Y Shen, L Qiao, *et al.*. Femtosecond laser nanostructuring in porous glass with sub-50 nm feature sizes [J]. *Opt Lett*, 2013, 38(2): 187–189.
- 27 Y Shimotsuma, M Sakakura, K Miura. Manipulation of optical anisotropy in silica glass [J]. *Opt Mater Express*, 2011, 1(5): 803–815.
- 28 Y Shimotsuma, K Hirao, J Qiu, *et al.*. Nanofabrication in transparent materials with a femtosecond pulse laser [J]. *J Non-Cryst Solids*, 2006, 352(6-7): 646–656.
- 29 M Sakakura, M Shimizu, Y Shimotsuma, *et al.*. Temperature distribution and modification mechanism inside glass with heat accumulation during 250 kHz irradiation of femtosecond laser pulses [J]. *Appl Phys Lett*, 2008, 93(23): 231112.
- 30 L Ramirez, M Heinrich, S Richter, *et al.*. Tuning the structural properties of femtosecond-laser-induced nanogratings [J]. *Appl Phys A*, 2010, 100(1): 1–6.
- 31 X Yu, Y Liao, F He, *et al.*. Tuning etch selectivity of fused silica irradiated by femtosecond laser pulses by controlling polarization of the writing pulses [J]. *J Appl Phys*, 2011, 109(5): 053114.
- 32 M Beresna, M Gecevičius, P G Kazansky, *et al.*. Exciton mediated self-organization in glass driven by ultrashort light pulses [J]. *Appl Phys Lett*, 2012, 101(5): 053120.
- 33 Y Shimotsuma, M Sakakura, P G Kazansky, *et al.*. Ultrafast manipulation of self-assembled form birefringence in glass [J]. *Adv Mater*, 2010, 22(36): 4039–4043.
- 34 K Miura, J Qiu, S Fujiwara, *et al.*. Three-dimensional optical memory with rewriteable and ultrahigh density using the valence-state change of samarium ions [J]. *Appl Phys Lett*, 2002, 80(13): 2263–2265.
- 35 S Arnold, C T Liu, B Whitten, *et al.*. Room-temperature microparticle-based persistent spectral hole burning memory [J]. *Opt Lett*, 1991, 16(6): 420–422.
- 36 A Manz, H Becker. *Microsystem Technology in Chemistry and Life Sciences* [M]. Berlin:Springer Verlag, 1998. 194.
- 37 Y Liao, Y Cheng, C Liu, *et al.*. Direct laser writing of sub-50 nm nanofluidic channels buried in glass for three-dimensional micro-nanofluidic integration [J]. *Lab Chip*, 2013, 13(8): 1626–1631.
- 38 F Zhang, Y Yu, C Cheng, *et al.*. Fabrication of polarization-dependent light attenuator in fused silica using a low-repetition-rate femtosecond laser [J]. *Opt Lett*, 2013, 38(13): 2212–2214.
- 39 G Cheng, K Mishchik, C Maclair, *et al.*. Ultrafast laser photoinscription of polarization sensitive devices in bulk silica glass [J]. *Opt Express*, 2009, 17(12): 9515–9525.
- 40 Li Dongjuan, Lin Ling, Lü Baida, *et al.*. Polarization-dependent optical guiding in low repetition frequency femtosecond laser photowritten type II fused silica waveguides [J]. *Acta Optica Sinica*, 2013, 33(5): 0532001.  
李冬娟, 林 灵, 吕百达, 等. 低重复频率飞秒激光在石英玻璃内写入的 II 类波导的波导依赖导光性研究 [J]. *光学学报*, 2013, 33(5): 0532001.
- 41 P Srisungsitthisunti, O Ersoy, X Xua. Volume Fresnel zone plates fabricated by femtosecond laser direct writing [J]. *Appl Phys Lett*, 2007, 90(1): 011104.
- 42 E Bricchi, J D Mills, P G Kazansky, *et al.*. Birefringent Fresnel zone plates in silica fabricated by femtosecond laser machining [J]. *Opt Lett*, 2002, 27(24): 2200–2202.
- 43 S Richter, M Heinrich, S Döring, *et al.*. Formation of femtosecond laser-induced nanogratings at high repetition rates [J]. *Appl Phys A*, 2011, 104(2): 503–507.
- 44 P Rajeev, M Gertsvolf, E Simova, *et al.*. Memory in nonlinear ionization of transparent solids [J]. *Phys Rev Lett*, 2006, 97(25): 253001.
- 45 S Richter, F Jia, M Heinrich, *et al.*. The role of self trapped excitons and defects in the formation of nanogratings in fused silica [J]. *Opt Lett*, 2012, 37(4): 482–484.
- 46 H Van Driel, J Sipe, J Young. Laser-induced periodic surface structure on solids: a universal phenomenon [J]. *Phys Rev*

- Lett, 1982, 49(26): 1955–1958.
- 47 M Huang, F Zhao, Y Cheng, *et al.*. Origin of laser-induced near-subwavelength ripples; interference between surface plasmons and incident laser [J]. ACS Nano, 2009, 3(12): 4062–4070.
- 48 F Liang, R Vallée, S L Chin. Mechanism of nanograting formation on the surface of fused silica [J]. Opt Express, 2012, 20(4): 4389–4396.
- 49 F Liang, Q Sun, D Gingras, *et al.*. The transition from smooth modification to nanograting in fused silica [J]. Appl Phys Lett, 2010, 96(10): 101903.
- 50 G Petite, P Daguzan, S Guizard, *et al.*. Conduction electrons in wide-bandgap oxides: a subpicosecond time-resolved optical study [J]. Nucl Instrum Methods Phys Res B, 1996, 107(1): 97–101.
- 51 P Martin, S Guizard, P Daguzan, *et al.*. Subpicosecond study of carrier trapping dynamics in wide-band-gap crystals [J]. Phys Rev B, 1997, 55(9): 5799–5810.
- 52 S S Mao, F Quéré, S Guizard, *et al.*. Dynamics of femtosecond laser interactions with dielectrics [J]. Appl Phys A, 2004, 79(7): 1695–1709.
- 53 R T Song, K S Williams. The self trapped exciton [J]. Phys Chem Solids, 1990, 51(7): 679–716.
- 54 K Tanimura, C Itoh, N Itoh. Transient optical-absorption and luminescence induced by band-to-band excitation in amorphous SiO<sub>2</sub> [J]. J Phys C, 1988, 21(9): 1869–1876.
- 55 C Itoh, T Suzuki, N Itoh. Luminescence and defect formation in undensified and densified amorphous SiO<sub>2</sub> [J]. Phys Rev B, 1990, 41(6): 3794–3799.
- 56 J Stathis, M Kastner. Time-resolved photoluminescence in amorphous silicon dioxide [J]. Opt Lett, 1987, 35(6): 2972–2979.
- 57 D Wortmann, M Ramme, J Gottmann. Refractive index modification using fs-laser double pulses [J]. Opt Express, 2007, 15(16): 10149–10153.
- 58 S Richter, F Jia, M Heinrich, *et al.*. Enhanced formation of nanogratings inside fused silica due to the generation of self-trapped excitons induced by femtosecond laser pulses [C]. SPIE, 2012, 8247: 82470N.
- 59 J Chan, T Huser, S Risbud, *et al.*. Modification of the fused silica glass network associated with waveguide fabrication using femtosecond laser pulses [J]. Appl Phys A, 2003, 76(3): 367–372.
- 60 Y Dai, G Wu, L Xian, *et al.*. Femtosecond laser induced rotated 3D self-organized nanograting in fused silica [J]. Opt Express, 2012, 20(16): 18072–18078.
- 61 Y Shimotsuma, K Hirao, J Qiu, *et al.*. Nano-modification inside transparent materials by femtosecond laser single beam [J]. Mod Phys Lett B, 2005, 19(5): 225–238.
- 62 C Hnatovsky, R S Taylor, P P Rajeev, *et al.*. Pulse duration dependence of femtosecond-laser-fabricated nanogratings in fused silica [J]. Appl Phys Lett, 2005, 87(1): 014104.
- 63 P Salter, M Booth. Dynamic control of directional asymmetry observed in ultrafast laser direct writing [J]. Appl Phys Lett, 2012, 101(14): 141109.
- 64 P G Kazansky, W Yang, E Bricchi, *et al.*. “Quill” writing with ultrashort light pulses in transparent materials [J]. Appl Phys Lett, 2007, 90(15): 151120.
- 65 W Yang, P G Kazansky, Y Shimotsuma, *et al.*. Ultrashort pulse laser calligraphy [J]. Appl Phys Lett, 2008, 93(17): 171109.
- 66 P Kazansky, Y Shimotsuma, M Sakakura, *et al.*. Photosensitivity control of an isotropic medium through polarization of light pulses with tilted intensity front [J]. Opt Express, 2011, 19(21): 20657–20664.
- 67 P Kazansky, M Beresna. Ultrafast-Laser Materials Processing Uncovers New Anisotropy Effects [OL]. <http://spie.org/x38105.xml>, 2009-22-23.
- 68 S Akturk, X Gu, E Zeek, *et al.*. Pulse-front tilt caused by spatial and temporal chirp [J]. Opt Express, 2004, 12(19): 4399–4410.
- 69 D Vitek, E Block, Y Bellouard, *et al.*. Spatio-temporally focused femtosecond laser pulses for nonreciprocal writing in optically transparent materials [J]. Opt Express, 2010, 18(24): 24673–24678.
- 70 S Akturk, X Gu, P Bowlan, *et al.*. Spatio-temporal couplings in ultrashort laser pulses [J]. J Opt, 2010, 12(9): 093001.
- 71 D N Vitek, D E Adams, A Johnson, *et al.*. Temporally focused femtosecond laser pulses for low numerical aperture micromachining through optically transparent materials [J]. Opt Express, 2010, 18(17): 18086–18094.
- 72 Xia Guocai, Sun Xiaoyan, Duan Ji'an. Beam shaping technologies for high efficiency laser fabrication [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2012, 49(10): 100002.
- 夏国才, 孙小燕, 段吉安. 用于实现激光高效率加工的光束整形技术 [J]. 激光与光电子学进展, 2012, 49(10): 100002.
- 73 Cao Lan, Yan Xiaona, Dai Ye, *et al.*. Space-to-time conversion by femtosecond spectrum holography [J]. Acta Optica Sinica, 2012, 32(6): 0609001.
- 曹 澜, 阎晓娜, 戴 晔, 等. 利用飞秒脉冲光谱全息实现空域信息向时域信息的转换 [J]. 光学学报, 2012, 32(6): 0609001.