

# 激光与光电子学进展

## 飞秒激光调控非线性光学晶体和周期性纳米结构取向

曹晶<sup>1\*</sup>, Lancry Matthieu<sup>2</sup>, Brisset François<sup>2</sup>, Pommellec Bertrand<sup>2\*\*</sup>

<sup>1</sup>清华大学材料学院, 北京 100084;

<sup>2</sup>巴黎萨克雷大学奥赛高分子化学与材料研究所, 法国 巴黎 91405

**摘要** 通过高频(100~500 kHz)飞秒激光直写可在组成是Li<sub>2</sub>O-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>的玻璃内部同时控制纳米非线性光学晶体和周期结构取向。该周期结构为发生纳米尺度相分离的晶态和非晶态交替结构,并可通过激光偏振方向来控制朝向。随着激光注入能量的增加出现了3个改性区间:低能量下改性非晶态,对氢氟酸(HF)的刻蚀速度高于玻璃基底;中能量下纳米晶体极轴趋向和激光偏振方向垂直,随着激光频率的提高,获得此区间的脉冲能量窗口急剧减小;高能量下微米晶粒,并且晶体的产生受写入模式影响(写入方向和激光偏振方向的夹角)。该研究发现有利于理解超快激光-物质相互作用和制备三维光器件。

**关键词** 激光技术; 纳米周期结构; 铌酸锂; 超快激光; 晶体

中图分类号 TN249

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP202259.1516001

### Orientable Nonlinear Optical Crystals and Periodic Nanostructure by Femtosecond Laser Irradiation

Cao Jing<sup>1\*</sup>, Lancry Matthieu<sup>2</sup>, Brisset François<sup>2</sup>, Pommellec Bertrand<sup>2\*\*</sup>

<sup>1</sup>School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

<sup>2</sup>Synthèse, Propriété et Modélisation des Matériaux in Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay, CNRS-UPSud, Université Paris Sud in Université Paris Saclay, Paris 91405, France

**Abstract** Herein, we show the ability to control nonlinear optical nanocrystal orientation and nanostructure orientation at the same time in the Li<sub>2</sub>O-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> glass by high repetition rate (100–500 kHz) femtosecond laser direct writing. A self-organized nanostructure with nanoscale phase separation, nonlinear optical nanocrystals embedded in an amorphous network, can be oriented by laser polarization. With the increase of laser power, three modified regimes are revealed. At low laser power, a modified amorphous structure is obtained and has higher HF etching rate than that of the glass substrate. At moderate laser power, polar axes of nanocrystals tend to be perpendicular to laser polarization direction. The range of pulse energy narrows dramatically with the increase of repetition rate. At high laser power, microcrystals are obtained and crystallization is very sensitive to writing mode (the angle between writing direction and laser polarization direction). These findings shed light on the comprehension of ultra-fast laser-matter interaction and provide a new path toward fabricating three-dimensional optical devices.

**Key words** laser technique; periodic nanostructure; lithium niobate; ultra-fast lasers; crystal

## 1 引言

超快激光诱导玻璃内部析晶是制备功能材料的一种高效方法<sup>[1-3]</sup>。超快激光与物质相互作用由于其非线性特性(如多光子吸收)而不同于长脉冲激光或连续波长激光<sup>[4]</sup>。飞秒激光的脉冲持续时间短、峰值功率

大(聚焦后峰值功率密度高于10<sup>13</sup> W/cm<sup>2</sup>),可对透明材料进行空间选择性微纳加工,并获得新的光学性能<sup>[5]</sup>。

通常采用高频激光(>100 kHz),在聚焦点附近通过热积累效应诱导玻璃析晶<sup>[6]</sup>,并成功制备了LiNbO<sub>3</sub>(300 kHz)<sup>[7]</sup>、Ba<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>(250 kHz)<sup>[8]</sup>、BaAlBO<sub>3</sub>F<sub>2</sub>

收稿日期: 2022-05-05; 修回日期: 2022-06-09; 录用日期: 2022-06-13

通信作者: \*jingcao@tsinghua.edu.cn; \*\*bertrand.pommellec@universite-paris-saclay.fr

(500 kHz)<sup>[9]</sup>、 $\text{Sr}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$  (300 kHz)<sup>[10]</sup>、 $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$  (200 kHz)<sup>[11]</sup>和  $\text{LaBGeO}_5$  (200 kHz)<sup>[12]</sup>。然而超快激光诱导玻璃析晶远非热效应的影响<sup>[2]</sup>。在一定条件下,超快激光偏振可诱导纳米非线性光学晶体取向<sup>[13-14]</sup>,并产生纳米周期结构<sup>[15]</sup>。因此,对超快激光诱导玻璃析晶的研究不仅有利于功能器件的制备,而且对理解超快激光和物质相互作用(如超快激光作用下由玻璃态到晶态转变)有重要意义。

组成为  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$  的玻璃具有光学透明度高、均一性好、化学成分选择余地大和析晶容易等优点<sup>[16-18]</sup>,并在集成光学方面有重要研究价值<sup>[19]</sup>。因此,本文选其作为模型材料来系统研究不同激光辐照条件下(如脉冲能量和重复频率)对所形成晶体(如尺寸和朝向)和周期结构的影响,并对相关机理进行探讨。

## 2 实验方法

通过熔融淬火法制备玻璃组成为  $32.5\text{Li}_2\text{O}-27.5\text{Nb}_2\text{O}_5-40\text{SiO}_2$  和  $33\text{Li}_2\text{O}-33\text{Nb}_2\text{O}_5-34\text{SiO}_2$  (其中数字分别表示摩尔分数,如摩尔分数为 32.5%,以下同)的透明玻璃<sup>[20]</sup>。然后对玻璃进行切割抛光(0.03  $\mu\text{m}$  的二氧化硅乳胶精细抛光)待用。

激光辐照光源为 Yb 掺杂的光纤放大飞秒激光系统(Satsuma, Amplitude Systèmes Ltd.),中心波长为 1030 nm,脉冲宽度为 250 fs 和 300 fs,重复频率为 100、250、500 kHz。激光为线偏振光,利用 1/2 波片控制激光偏振方向。激光能量通过 1/2 波片和偏振立方体分束器组合进行调节。如图 1 所示,激光入射方向(Z 方向)和玻璃样品表面垂直。该玻璃体系折射率较高(> 1.85 在 632.8 nm)。这是由于玻璃体系的 Nb 含量高<sup>[21]</sup>。沿激光传播方向由于折射率不匹配(空气-玻璃

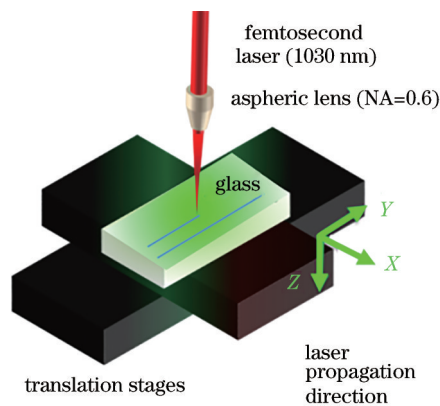


图 1 组成是  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$  的玻璃内飞秒激光直写示意图。激光沿 Z 轴垂直入射到玻璃表面,玻璃被固定在移动台并在 XY 平面进行线写入

Fig. 1 Schematic of femtosecond laser direct writing inside  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$  glass setup. Laser propagation direction (along Z direction) is perpendicular to glass surface. Glass is fixed on translation stages to obtain line writing in XY plane

界面)可引起界面球差。球面透镜的入射光束随着距光轴距离的增大强烈偏转。这里选取空气物镜为非球面透镜(aspheric lens)来减小球面像差。通过非球面透镜(数值孔径  $\text{NA}=0.6$ )聚焦到玻璃内部。固定样品的平移台是由计算机编程控制达到在 XY 平面内进行线写入。

考虑到激光的聚焦模式和非线性效应影响,很难精确测量激光光斑大小和能量密度,因而不易测试透明块体材料的损伤阈值。不同于块体或者表面的激光导致的损伤阈值<sup>[4]</sup>,本文组成为  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$  的玻璃析晶阈值(一种玻璃改性阈值)是通过给出激光辐照条件(如所用激光中心波长、脉冲宽度、激光重复频率、物镜 NA 值、在玻璃内的聚焦深度和写入速度)。

激光直写结束后,对样品分别沿着平行于 XY 平面和垂直激光写入方向的平面进行抛光,以暴露出被激光改性区域,并用氢氟酸(HF)刻蚀。利用移相干涉(PSI)技术对抛光表面形貌进行表征。玻璃改性后形貌、晶体尺寸和晶体朝向由场发射扫描电子显微镜(FEG-SEM ZEISS SUPRA 55 VP,含电子背散射衍射,Electron Backscatter Diffraction,EBSD 附件)进行表征。

## 3 结果和讨论

### 3.1 静态模式辐照

进行激光线直写之前需要对组成是  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$  的玻璃进行静态模式辐照,即先辐照一定时间观察到绿光再开始所需路线的激光写入。获得晶体阈值所需的辐照时间,较高频激光(如 500 kHz 所需为数秒)短于较低频激光(如 250 kHz 可长达数分钟)。这表明该过程存在结晶孕育期,但比等温转换动力图显示的等待时间要长<sup>[22]</sup>。这是由于在此积累效应中存在化学扩散。产生晶体阈值在写入模式下(250 kHz,写入速度  $5 \mu\text{m}/\text{s}$ ,大约为  $0.6 \mu\text{J}/\text{pulse}$ )要高于静态模式(大约为  $0.4 \mu\text{J}/\text{pulse}$ ),这表明激光写入速度影响晶体的产生,也说明了热积累效应在激光诱导玻璃析晶过程中的作用。

### 3.2 激光改性区间

图 2 显示了不同脉冲能量( $e$ )、激光重复频率( $f$ )、写入速度和玻璃内聚焦深度下超快激光对组成是  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$  的玻璃改性的情况。随着激光功率的提高,在激光辐照玻璃内部出现 3 个不同的激光改性区间(图 2 点线和短划线所划分)。

第一区间(I),如图 2 虚线空心图标所示。样品加工过程中在激光辐照区没有观察到绿光。如图 2 左下角扫描电镜(SEM)图(I,沿写入方向剖面图)所示,经过 HF 处理后,沿激光传播方向(白色箭头所示)可明显观察到针状改性区(B 所示区域)。被辐照后的非晶态(B 所示区域)在 HF 中的刻蚀速度高于玻璃基底(A 所示区域),并且 A 和 B 区域有清晰的边界。

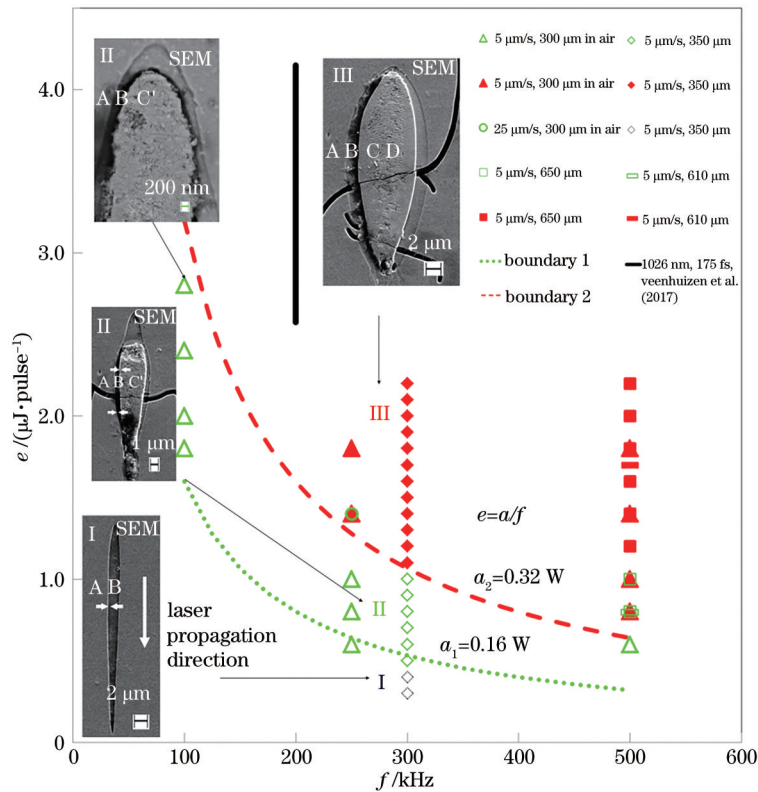


图 2 飞秒激光诱导组成是  $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  的玻璃析晶随激光重复频率 ( $f$ )、脉冲能量 ( $e$ )、写入速度和聚焦深度变化的关系图<sup>[2,23]</sup>。虚线空心图标为第一区间 (I), 实线空心图标为第二区间 (II), 实心图标为第三区间 (III)。点线为第一区间 (I) 和第二区间 (II) 的边界线, 短划线为第二区间 (II) 和第三区间 (III) 的边界线。黑色实线标注出更高功率下的激光改性<sup>[23]</sup>。内插图为样品沿写入方向剖面的 SEM 图, 激光从上到下传播 (白色向下箭头所示)。激光参数 1030 nm, 300 fs, 物镜 NA=0.6

Fig. 2 Domain of femtosecond laser induced crystallization in  $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  glasses with various repetition rates ( $f$ ) and pulse energies ( $e$ ) at different writing speeds and focus depths<sup>[2,23]</sup>. Dashed markers illustrate regime 1 (I), open markers for regime 2 (II) and solid markers for regime 3 (III). Dotted line marks boundary between regime 1 (I) and regime 2 (II). Dashed line marks boundary between regime 2 (II) and regime 3 (III). Solid black line marks laser modification at higher laser power<sup>[23]</sup>. Insets are SEM images of laser modified area (in plane perpendicular to laser writing direction). Laser propagation direction is from top to bottom, illustrated by white down arrow. Laser parameters: 1030 nm, 300 fs, NA=0.6

第二区间 (II), 如图 2 实线空心图标所示。样品加工过程中在激光辐照区观察到绿光, 而且光强随着激光能量的增加而增强。随着激光频率的增加, 获得此区间的脉冲能量窗口急剧减小。在写入速度为  $5 \mu\text{m/s}$ ,  $300 \mu\text{m}$  空气中聚焦,  $100 \text{ kHz}$ ,  $2.8 \mu\text{J/pulse}$  下处于 II 区间 (如图 2 左上角 SEM 图所示), 而  $500 \text{ kHz}$ ,  $0.6 \mu\text{J/pulse}$  处于 II 区间, 当提高脉冲能量到  $0.8 \mu\text{J/pulse}$  时进入 III 区间。如图 2 左侧中间 SEM 图 (II, 沿写入方向剖面图) 所示, 和第一区间 (I) 相比, 改性区间增大并呈泪滴形状。在辐照区周围出现裂纹。除了 A 区域和 B 区域, 在改性区中间出现了粗糙的 C' 区域, 而且每个相邻区域都存在明显界限。通过电子背散射衍射分析发现 C' 区域有晶体产生。为进一步分析晶体的空间分布情况, 图 3 给出了样品在 XY 平面 (垂直激光传播方向) 的 SEM 图和相应的电子背散射分析。如图 3(a)~3(b) 所示, 在中心区出现了和偏振方向 [图 3(a)~3(b) 双向箭头所示] 垂直分布的纳米周期结构, 并且随着写入方向该结构得以保持。进一

步通过反极图 [图 3(c)~3(d)], 观察到纳米尺寸的晶体。该反极图基于  $\text{LiNbO}_3$  晶体 (R3c), 投影方向为激光偏振方向。通过反极图分析可知所制备纳米晶体呈现一定的取向: 纳米晶体极轴倾向于沿垂直激光偏振的方向分布。结合相应的 SEM 图片和反极图可知上述纳米周期结构为晶态和非晶态结构交替排列结构。通过元素分析发现了纳米级别的 Si 和 Nb 元素迁移<sup>[15]</sup>。更进一步, 0001 极图 [图 3(e)~3(f)] 分析显示纳米晶体极轴倾向于和所使用激光偏振方向垂直。即使改变写入方向或改变写入方向和激光偏振方向的夹角, 纳米晶体仍保持和偏振方向垂直分布<sup>[13]</sup>。

图 4 给出了 HF 刻蚀前后激光改性区域的移相干涉技术图像 (样品沿 XY 平面, 即垂直于激光传播的平面进行抛光方向)。HF 处理前 [如图 4(a) 所示], 辐照区域的高度大于玻璃基底 (约  $20 \text{ nm}$ ), 表明激光辐照区域和玻璃基底的机械硬度不同。HF 处理后 [如图 4(b) 所示], 激光辐照区域和玻璃基底的差距增加到  $49 \text{ nm}$  (有些部分甚至高达  $110 \text{ nm}$ )。这是由于不同

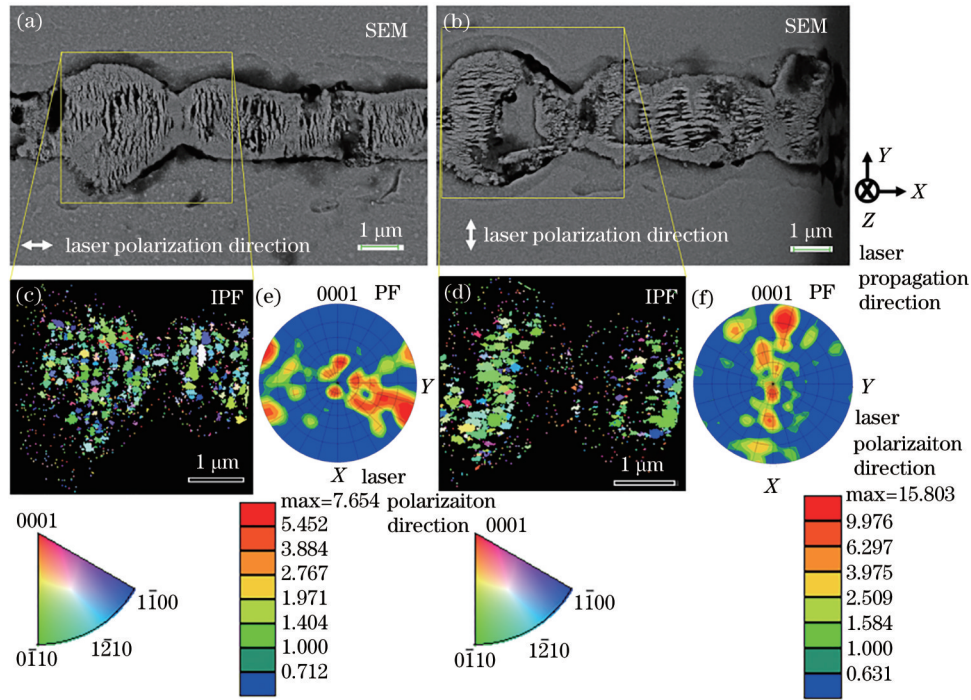


图3 中等能量下飞秒激光偏振同时控制纳米晶体和周期结构朝向。(a)、(b)SEM图和相应的(c)、(d)反极图,及其(e)、(f)0001极图。反极图基于 $\text{LiNbO}_3$ 晶体(R3c),沿激光偏振方向投影。(a)、(c)、(e)写入方向和激光偏振方向平行;(b)、(d)、(f)写入方向和激光偏振方向垂直。双向箭头显示了激光偏振方向。其他参数:1030 nm,250 fs,250 kHz,脉冲能量0.5  $\mu\text{J}/\text{pulse}$ ,写入速度1.5  $\mu\text{m}/\text{s}$ ,物镜 $\text{NA}=0.6$ ,聚焦深度玻璃内部320  $\mu\text{m}$ ,玻璃成分33 $\text{Li}_2\text{O}$ -33 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -34 $\text{SiO}_2$

Fig. 3 Femtosecond laser polarization controlled nanocrystal orientation and periodic structure orientation at the same time at moderate laser power. (a), (b) SEM images and (c), (d) corresponding inverse pole images (IPFs); (e), (f) 0001- pole figures (PFs), respectively. IPF is based on  $\text{LiNbO}_3$  (R3c), coding the crystal axis along laser polarization direction. (a), (c), (e) Writing direction is parallel to laser polarization; (b), (d), (f) writing direction is perpendicular to laser polarization. Laser polarization directions are illustrated by two-headed arrows. Other parameters: 1030 nm, 250 fs, 250 kHz, 0.5  $\mu\text{J}/\text{pulse}$ , 1.5  $\mu\text{m}/\text{s}$ ,  $\text{NA}=0.6$ , focal depth 320  $\mu\text{m}$ , 33 $\text{Li}_2\text{O}$ -33 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -34 $\text{SiO}_2$

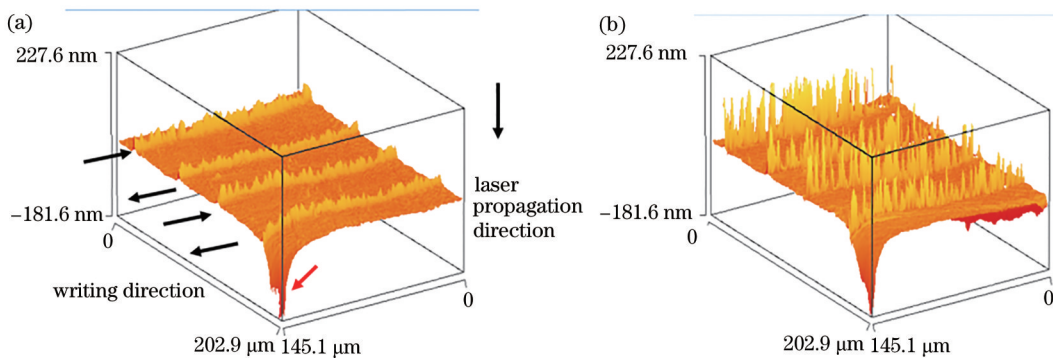


图4 HF刻蚀(a)前(b)后飞秒激光改性区域的移相干涉技术图。样品沿XY平面,即垂直于激光传播的平面进行抛光。其他参数:1030 nm,300 fs,250 kHz,脉冲能量0.8  $\mu\text{J}/\text{pulse}$ ,写入速度5  $\mu\text{m}/\text{s}$ ,物镜 $\text{NA}=0.6$ ,聚焦深度空气中从玻璃表面开始到内部下降300  $\mu\text{m}$ ,玻璃成分32.5 $\text{Li}_2\text{O}$ -27.5 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -40 $\text{SiO}_2$ 。图(a)最下面的箭头所示是用于定位的破损角

Fig. 4 Phase shift interferometry images of femtosecond laser modified area (a) before and (b) after HF treatment. The sample is polished along XY plane (perpendicular to laser propagation direction). Other parameters: 1030 nm, 300 fs, 250 kHz, 0.8  $\mu\text{J}/\text{pulse}$ , 5  $\mu\text{m}/\text{s}$ ,  $\text{NA}=0.6$ , focal depth 300  $\mu\text{m}$  in air, 32.5 $\text{Li}_2\text{O}$ -27.5 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -40 $\text{SiO}_2$ . A broken edge [part illustrated by a lowermost arrow in Fig. 4(a)] is used to locate laser modified area

的化学敏感性( $\text{LiNbO}_3$ 和 $\text{SiO}_2$ 的HF蚀刻速率不同),产生了选择性化学腐蚀。该结果和从SEM图和反极图上中观察到的晶态和非晶态交替排列的周期结构分布一致。

第三区间(III),如图2实心图标所示。样品加工过程中在激光辐照区观察到高强度绿光,并随着激光能量的增加强度增强。如图2右上角SEM图(III)所示,除了玻璃基底A区域,改性的非晶态B区域,出现

了明显的光滑 C 区域和粗糙的 D 区域,并且每个相邻区域存在明显界限。对照 SEM 图[垂直激光写入方向

的剖面图,图 5(a)所示]和相应的反极图[图 5(b)所示],发现 C 区域和 D 区域为晶体区域。

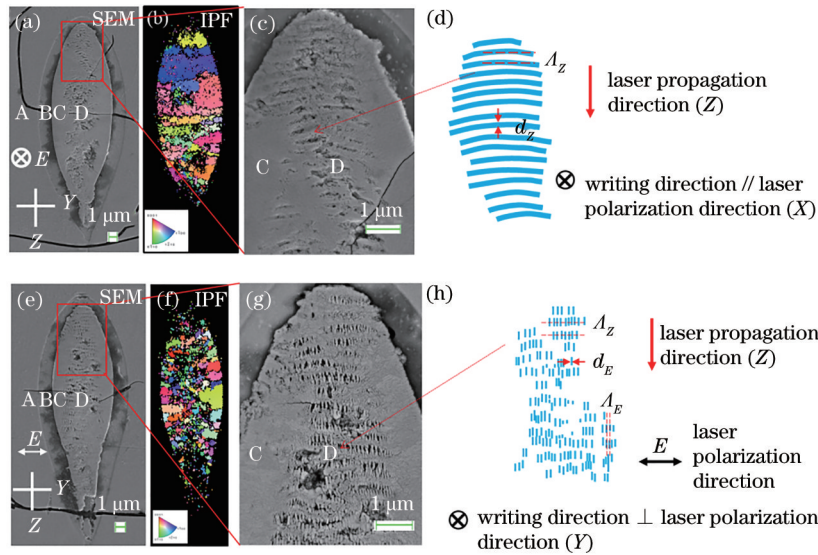


图 5 高能量下飞秒激光在玻璃内诱导结晶和周期结构与写入模式关系图。(a)~(d)写入方向和激光偏振方向平行( $E, X$ 方向);(e)~(h)写入方向( $X$ 方向)和激光偏振方向垂直( $Y$ 方向, $E$ ,双向箭头所示);(a)、(e)飞秒激光诱导 A、B、C、D 4 个区域的 SEM 图和相应的(b)、(f)反极图,基于  $\text{LiNbO}_3$  晶体(R3c),沿激光偏振方向投影;(c)、(g)分别为(a)、(e)中实线方块标注的放大图;(d)、(h)分别为激光诱导周期结构示意图。其他参数:1030 nm, 300 fs, 500 kHz, 脉冲能量  $1.0 \mu\text{J}/\text{pulse}$ , 写入速度  $5 \mu\text{m}/\text{s}$ , 物镜  $\text{NA}=0.6$ , 聚焦深度空气中从玻璃表面开始到内部下降  $300 \mu\text{m}$ , 玻璃成分  $32.5\text{Li}_2\text{O}-27.5\text{Nb}_2\text{O}_5-40\text{SiO}_2$

Fig. 5 Femtosecond laser induced crystallization and periodic structure inside glass with relation of writing mode at high laser power. (a)~(d) Writing direction is parallel to laser polarization ( $E, X$  direction); (e)~(h) writing direction ( $X$  direction) is perpendicular to laser polarization ( $Y$  direction,  $E$ , illustrated by two-headed arrows); (a), (e) SEM images of femtosecond laser induced four regions (A-D) and (b), (f) corresponding IPFs, respectively. IPF is based on  $\text{LiNbO}_3$  (R3c), coding crystal axis along laser polarization direction; (c), (g) magnification of (a), (e) marked with solid rectangles, and (d), (h) schematic of laser-induced periodic structures. Other parameters: 1030 nm, 300 fs, 500 kHz,  $1.0 \mu\text{J}/\text{pulse}$ ,  $5 \mu\text{m}/\text{s}$ ,  $\text{NA}=0.6$ , focal depth  $300 \mu\text{m}$  in air;  $32.5\text{Li}_2\text{O}-27.5\text{Nb}_2\text{O}_5-40\text{SiO}_2$

对于写入方向和激光偏振方向平行的写入模式,在反极图上难以分辨出 C 区域和 D 区域[图 5(b)所示]。沿着激光传播方向( $Z$ 方向)呈现分层式的不同的朝向分布,中部产生了微米级晶粒,顶部和底部的晶粒相较于中部更小且更无序,整个结晶区域并没有一定取向。放大的 SEM 图[图 5(c)所示]显示在 C 区域无纳米周期结构,而在 D 区的头部有向上弯曲的光滑层状结构。其周期结构示意图如图 5(d)所示,光滑层的厚度( $d_z$ )大约为 190 nm,弯曲的光滑层状之间的间距( $\Lambda_z$ )大约为 280 nm。

对于写入方向和激光偏振方向垂直的写入模式,通过对比 SEM 图[如图 5(e)]和相应的反极图[图 5(f)所示],可以明显从反极图中区分 C 区域和 D 区域: C 区域为微米晶粒(但整体结晶区没有一定取向,较写入方向和激光偏振方向平行的情况更无序),而 D 区为无序的微纳晶粒。沿激光传播方向,顶部和底部的晶粒相较于中部分更无序且尺寸减小。通过放大的 SEM 图[图 5(g)所示]同样发现在 C 区域无周期纳米结构,但在 D 区域观察到垂直激光偏振方向的短线结构,周期结构的示意图如图 5(h)所示,分别沿着激光

偏振方向( $Y$ 方向)和光传播方向( $Z$ 方向)堆积。短线的宽度( $d_E$ )大约为 50 nm。沿激光偏振方向堆积的周期( $\Lambda_E$ )大约为 100 nm,沿激光传播方向堆积的周期( $\Lambda_z$ )大约为 500 nm。

为研究晶体沿写入方向的分布情况,图 6 显示了在  $XY$  平面(垂直激光传播方向)的 SEM 图[如图 6(a)~6(b)所示]和相应的反极图[图 6(c)所示]。在第三区间(Ⅲ)C 区域没有观察到纳米周期结构,但在 D 区域仍然获得和激光偏振方向垂直的纳米周期结构,然而此周期结构是独立点片状分布在光滑区域中。和基于偏振控制纳米晶体取向的第二区间(Ⅱ)不同,沿着激光写入方向虽然可以获得具有同朝向数十微米晶粒,但整体沿着写入方向并没有明显取向。

在写入速度为  $5 \mu\text{m}/\text{s}$ ,  $300 \mu\text{m}$  空气中聚焦下,  $0.8 \mu\text{J}/\text{pulse}$  处于 III 区间。当提高聚焦深度至  $610 \mu\text{m}$ ,  $500 \text{kHz}$ ,  $0.8 \mu\text{J}/\text{pulse}$  下处于 II 区间(图 2 短线图标)。当继续提高聚焦深度至  $650 \mu\text{m}$ ,  $500 \text{kHz}$ ,  $0.8$  和  $1.0 \mu\text{J}/\text{pulse}$  都处于 II 区间(图 2 空心方形图标)。对于  $250 \text{kHz}$ ,  $1.4 \mu\text{J}/\text{pulse}$ , 聚焦深度空气中  $300 \mu\text{m}$  的情况,当写入速度从  $5 \mu\text{m}/\text{s}$  提高至  $25 \mu\text{m}/\text{s}$

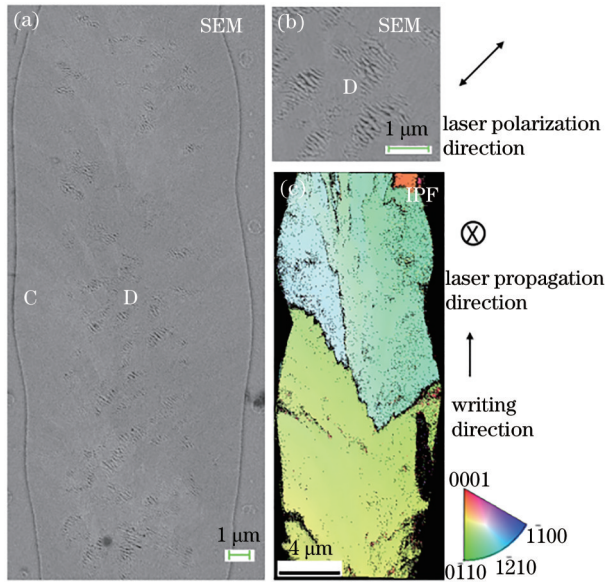


图6 高能量下飞秒激光在玻璃内诱导周期结构。(a)沿XY平面激光辐照区域SEM图(标注出C和D区域)、(b)D区的SEM放大图和(c)反极图,基于LiNbO<sub>3</sub>晶体(R3c),沿激光传播方向投影。其他参数:1030 nm,300 fs,500 kHz,脉冲能量1.4 μJ/pulse,写入速度5 μm/s,物镜NA=0.6,聚焦深度空气中从玻璃表面开始到内部下降300 μm;玻璃成分为32.5Li<sub>2</sub>O-27.5Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-40SiO<sub>2</sub>

Fig. 6 femtosecond laser induced periodic structure inside glass at high laser power. (a) SEM image of laser track in XY plane (marked C and D regions); (b) magnified SEM image of D region, and (c) IPF. IPF is based on LiNbO<sub>3</sub> (R3c), coding crystal axis along laser propagation direction. Other parameters: 1030 nm, 300 fs, 500 kHz, 1.4 μJ/pulse, 5 μm/s, NA=0.6, focal depth 300 μm in air, 32.5Li<sub>2</sub>O-27.5Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-40SiO<sub>2</sub>

(图2圆圈图标),改性区间从Ⅲ改变到Ⅱ区域。通过以上分析可知超快激光的多参数调节特性,通过合理地组合加工参数可以调整每个区间的窗口从而制备所需性能的材料。

### 3.3 激光改性形成机制

和基于光子共振线性吸收诱导玻璃析晶不同,超快激光在聚焦点处可通过材料的非线性吸收形成光电离,并进一步产生雪崩电离,产生大量等离子体并与激光发生耦合共振,该过程增加激光能量吸收率,促使能量沉积<sup>[24]</sup>。相关物理过程的时间尺度如下:电子在大约 $10^{-13}$  s达到准热平衡状态;电子-声子耦合的过程时间尺度在 $10^{-13} \sim 10^{-12}$  s;飞秒激光沉积能量在大约在 $10^{-12}$  s达到热平衡<sup>[25]</sup>。由于激光脉冲持续时间远小于电子-声子耦合的时间尺度,电子通过辐射声子冷却和热扩散过程可忽略,可实现非热熔加工。自由电子被激光诱导畸变晶格俘获成激子。自由电子陷入玻璃中无序晶格场形成自俘获激子,可通过非辐射弛豫形成半永久性点缺陷<sup>[26]</sup>。虽然光吸收过程发生在飞秒时间尺度,但材料可以在微秒时间尺度发生变化<sup>[24]</sup>。

利用高频飞秒激光( $>100$  kHz),可以使脉冲能量连续累积,在聚焦区域出现热积累效应,温度瞬间升高(几千摄氏度),形成极高的温度梯度<sup>[27]</sup>。激光诱导光化学过程可使玻璃基团化学键断裂。在等离子热膨胀引起微爆炸产生的高压和热效应驱动下,原子基团重组结合成晶体结构。微爆炸导致了热梯度和径向的元素迁移产生了化学梯度,成核发生在距离聚焦点一定位置,由于成核处内部温度高于外部,晶体向内生长<sup>[16]</sup>。通过控制激光加工参数可有效调控温度场梯度分布达到晶体的定向生长<sup>[7]</sup>。玻璃的性质对激光诱导析晶也起到重要作用,随着玻璃析晶温度和玻璃转变温度的温度差减小,获得晶体的辐照时间减小<sup>[16]</sup>。

第一区间(Ⅰ),由于激光脉冲能量低,没有达到析晶阈值,因而在此区间没有晶体的生成,但材料的无定型态发生改变,并产生负折射率<sup>[28]</sup>。这可能由于激光辐照后玻璃的假想温度( $T_f$ )发生改变<sup>[29]</sup>,产生了永久性的体积变化,折射率也发生了相应变化。如图2左下角SEM图所示,沿激光传播方向(白色向下箭头),之所以观测到类似针状改性区而非圆形,是由于球面像差和自聚焦等非线性传播效应导致激光能量在沿激光传播方向能量分布不均<sup>[30-31]</sup>。该改性可用于低损耗光波导的制备<sup>[32]</sup>。

第二区间(Ⅱ),产生了周期性纳米晶体和非晶态交替结构。在此区间激光偏振对纳米非线性晶体的朝向有重要影响。飞秒激光能量沉积产生温度场<sup>[33]</sup>,当温度大于结晶温度,首先产生了晶核(由于热能驱动下原子扩散和微结构重组),随着时间推移晶体在此晶核上生长<sup>[11]</sup>。加工过程中在激光辐照区观察到绿光,这是由于产生了非线性光学晶体,显示了倍频效应(基频光波长1030 nm)。在晶核产生阶段和适度生长期(和激光波长相比较),纳米晶体电偶极子上激光诱导的力矩对晶核朝向产生了作用<sup>[13]</sup>。考虑到LiNbO<sub>3</sub>的六角晶胞结构(点群3m,空间群R3c),其稳定平衡位置为晶体的各向同性平面包含入射光偏振(也就是晶体极轴和入射光偏振方向垂直)<sup>[13]</sup>。因而,激光偏振可以对非线性纳米晶体的朝向进行调节。该改性区间可以实现偏振可控的二次谐波<sup>[13]</sup>和结构双折射<sup>[14]</sup>,可用于显示和数据存储<sup>[34-35]</sup>。

第三区间(Ⅲ),高重复频率激光产生的热积累效应和超快激光-玻璃的非线性效应形成极高的温度场。随着激光注入能量的增加,热效应更加显著,改性区间的尺寸也随之增多(远大于光斑尺寸)。随着温度升高,析晶速率提高,质点的迁移速率增加,有利于晶体成核和连续生长。因而,得到了数十微米尺寸晶粒。这和传统热处理制备微晶玻璃中随着热处理温度的提高,晶粒尺寸增大的现象相一致,可以用来解释C区域的大晶粒形成机制。对于D区域,在高能量注入下,当写入方向和激光偏振方向垂直时,获得了小晶粒且无序,其相关机理还有待进一步探讨。如图5(b)和5(f)

所示,沿激光传播方向,结晶区顶部和底部的晶粒相较于中部更小且更取向更无序。这是由于沿激光传播方向能量分布不均。虽然纳米周期结构分布在D区域而非C区域,但对于写入方向和激光偏振方向平行的写入模式,C区域和相邻D区域的晶粒朝向一致[图5(b)所示],这说明在此写入模式下,晶体的朝向不依赖纳米周期结构。

如图2黑色实线所示,随着能量的继续增加(200 kHz, 515~830 mW, 500℃加热处理),晶体极轴呈现和写入方向平行的趋势<sup>[23]</sup>,这和连续激光辐照所获结果一致,显示在高能量注入下热效应的影响起到重要作用。

在Li<sub>2</sub>O-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>玻璃中,Ⅱ区间C'区域和Ⅲ区间D区域都可观测到周期性晶态和非晶态交替结构,发生纳米尺度相分离和元素迁移(Si和Nb)<sup>[15]</sup>。尤其是Ⅱ区间C'区域,可控朝向纳米晶体和非晶态的交替排列,产生偏振可控的结构双折射<sup>[14]</sup>。激光辐照石英玻璃,在焦点区域垂直光传播方向的平面上检测到O元素周期分布(~20 nm宽的低O原子浓度),而Si元素分布无明显变化<sup>[36]</sup>。和本研究中周期性晶态非晶态交替导致的结构双折射不同,被辐照石英玻璃中O元素扩散产生大量缺陷导致折射率降低,由低折射率的O缺陷薄层和高折射率厚层交替排列产生结构双折射<sup>[32,37]</sup>。

石英玻璃在飞秒激光聚焦辐照后,同样在焦点区域观测到了偏振控制的纳米周期结构。目前解释理论有入射光场和电子等离子体干涉<sup>[36]</sup>和纳米等离子体模型<sup>[35]</sup>。在硼硅酸盐玻璃<sup>[38]</sup>、含二氧化钛硅酸盐玻璃<sup>[39]</sup>和GeO<sub>2</sub><sup>[40]</sup>等玻璃体系中都获得了类似石英玻璃的纳米周期结构。对于Li<sub>2</sub>O-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>玻璃,当写入方向和激光偏振方向平行时,如图5(d)所示, $\Delta_z$ 大约是 $\lambda/2n$ (其中 $\lambda$ 为1030 nm, $n$ 约为1.9),沿着激光传播方向周期无明显变化。该结构不同于在石英玻璃,沿激光传播方向在改性区间头部观察到周期为 $\lambda/n$ 的结构(此结构的周期随着激光传播方向增加)<sup>[41]</sup>。这显示了不同的激光-物质作用机理。Li<sub>2</sub>O-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>玻璃,对于写入方向和激光偏振方向垂直情况,考察了不同能量(0.8  $\mu$ J/pulse和1.4  $\mu$ J/pulse)对其周期结构的影响,同样观察到了堆积的短线结构,而且沿激光偏振方向堆积的周期随着激光能量的改变几乎没有变化。不同于在石英玻璃材料观察到纳米结构周期随能量变化<sup>[36,42]</sup>。模拟显示导带电子密度可以形成纳米等离子体,并被拉长为和激光偏振垂直的纳米,不均一密度可影响准周期结构的产生<sup>[43]</sup>。考虑到所制备玻璃的均一性,此机理可以解释所获得的沿激光偏振方向周期 $\Delta_z$ 为100 nm的纳米周期结构。

在激光改性区域出现了大量裂纹,并随着激光注入能量的升高而增加。这可能是由于析晶导致的体积变化及其激光加工过程中熔池骤热及其冷却产生的

温度差引起应力变化导致。在激光加工过程中,对玻璃进行加热处理(如500℃加热处理)可有效减小裂纹产生<sup>[23]</sup>。

区间Ⅰ和Ⅱ之间的界限(图2点线所示)脉冲能量( $e$ )和重复频率( $f$ )之间满足 $e=a/f$ 。其中 $a_1=0.16$  W。区间Ⅱ和Ⅲ之间的界限(图2短划线所示)仍然满足上述方程,其中 $a_2=0.32$  W。可见,激光功率,作为热积累效应显著性的表征,在进一步划分结晶区间起到了重要作用。能量阈值随激光重复频率增加,急剧减小,说明高重复频率产生的热累积效应在玻璃析晶过程中的重要作用。随着扫描速度的减小,析出晶体呈现从多晶体到类单晶的变化趋势<sup>[11,23]</sup>。因而,需要选择匹配的写入速度来制备所需晶体。随着聚焦深度的增加,产生纳米晶体的能量阈值相应的提高。这是由于自聚焦和球面像差使得了入射光能量不均匀分布,沿着激光传播方向不对称温度场影响晶体析出,随着聚焦深度增加,结构变小并被拉长<sup>[31]</sup>。

## 4 结 论

通过改变飞秒激光加工参数可以在组成是Li<sub>2</sub>O-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>玻璃中获得3种不同的激光改性区间。低能量注入(如300 kHz, 300 fs, 0.3~0.4  $\mu$ J/pulse, 5  $\mu$ m/s)的第一区间(Ⅰ)为改性的非晶态并且对HF的腐蚀速度高于玻璃基底,可以用于制备低损耗光波导。中等能量注入(如300 kHz, 300 fs, 0.5~0.9  $\mu$ J/pulse, 5  $\mu$ m/s)的第二区间(Ⅱ)发生了纳米级别的相分离,激光偏振可同时控制纳米晶体和纳米周期结构朝向,其中纳米晶体的极轴趋向于和激光偏振方向垂直。该区域可用于制备基于二次谐波或结构双折射的光学器件。高等能量注入(如300 kHz, 300 fs, 1.0~2.2  $\mu$ J/pulse, 5  $\mu$ m/s)的第三区间(Ⅲ),在此区域可在改性区间中部获得和激光偏振方向垂直的纳米周期结构,但析晶受写入模式影响:当写入方向和激光偏振方向平行时可获得数十微米的同朝向晶粒,但整体沿着写入方向并无特殊取向。当写入方向和激光偏振方向垂直时,改性区间中部为无取向的微纳晶粒,而其周边被微米晶粒所环绕。飞秒激光诱导玻璃选择性析晶可将非线性光学晶体集成在透明玻璃内部并设计和制备三维光学器件。

## 参 考 文 献

- [1] Sun K, Tan D Z, Fang X Y, et al. Three-dimensional direct lithography of stable perovskite nanocrystals in glass[J]. *Science*, 2022, 375(6578): 307-310.
- [2] Cao J, Lancry M, Brisset F, et al. Femtosecond laser-induced crystallization in glasses: growth dynamics for orientable nanostructure and nanocrystallization[J]. *Crystal Growth & Design*, 2019, 19(4): 2189-2205.
- [3] Lipatiev A, Lotarev S, Lipateva T, et al. Fabrication of single-mode hybrid crystal-glass waveguides by direct

- femtosecond laser writing and thermal annealing[J]. *Materials Research Bulletin*, 2022, 152: 111840.
- [4] Schaffer C B, Brodeur A, Mazur E. Laser-induced breakdown and damage in bulk transparent materials induced by tightly focused femtosecond laser pulses[J]. *Measurement Science and Technology*, 2001, 12(11): 1784-1794.
- [5] Zhang J, Tan D Z, Cao K Q, et al. Large area patterning of ultra-high thermal-stable structural colors in transparent solids[J]. *Chinese Optics Letters*, 2022, 20(3): 030501.
- [6] Tan D Z, Zhang B, Qiu J R. Ultrafast laser direct writing in glass: thermal accumulation engineering and applications[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2021, 15(9): 2000455.
- [7] Fan C X, Poumellec B, Lancry M, et al. Three-dimensional photoprecipitation of oriented  $\text{LiNbO}_3$ -like crystals in silica-based glass with femtosecond laser irradiation[J]. *Optics Letters*, 2012, 37(14): 2955-2957.
- [8] Dai Y, Zhu B, Qiu J R, et al. Direct writing three-dimensional  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$  crystalline pattern in glass with ultrashort pulse laser[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90(18): 181109.
- [9] Du X, Zhang H, Zhou S F, et al. Femtosecond laser induced space-selective precipitation of a deep-ultraviolet nonlinear  $\text{BaAlBO}_3\text{F}_2$  crystal in glass[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2015, 420: 17-20.
- [10] He X, Poumellec B, Liu Q M, et al. One-step photoinscription of asymmetrically oriented fresnoite-type crystals in glass by ultrafast laser[J]. *Optics Letters*, 2014, 39(18): 5423-5426.
- [11] Miura K, Qiu J R, Mitsuyu T, et al. Space-selective growth of frequency-conversion crystals in glasses with ultrashort infrared laser pulses[J]. *Optics Letters*, 2000, 25(6): 408-410.
- [12] McAnany S D, Veenhuizen K J, Kiss A M, et al. Evolution of glass structure during femtosecond laser assisted crystallization of  $\text{LaBGeO}_5$  in glass[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2021, 551: 120396.
- [13] Cao J, Poumellec B, Brisset F, et al. Tunable angular-dependent second-harmonic generation in glass by controlling femtosecond laser polarization[J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 2016, 33(4): 741-747.
- [14] 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.
- [15] Cao J, Poumellec B, Mazerolles L, et al. Nanoscale phase separation in lithium niobium silicate glass by femtosecond laser irradiation[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2016, 100(1): 115-124.
- [16] Yonesaki Y, Miura K, Araki R, et al. Space-selective precipitation of non-linear optical crystals inside silicate glasses using near-infrared femtosecond laser[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2005, 351(10/11): 885-892.
- [17] Vigouroux H, Fargin E, Fargues A, et al. Crystallization and second harmonic generation of lithium niobium silicate glass ceramics[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, 94(7): 2080-2086.
- [18] Zeng H C, Tanaka K, Hirao K, et al. Crystallization and glass formation in  $50\text{Li}_2\text{O}\cdot 50\text{Nb}_2\text{O}_5$  and  $25\text{Li}_2\text{O}\cdot 25\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot 50\text{SiO}_2$ [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1997, 209(1/2): 112-121.
- [19] Komatsu T, Koshiha K, Honma T. Preferential growth orientation of laser-patterned  $\text{LiNbO}_3$  crystals in lithium niobium silicate glass[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2011, 184(2): 411-418.
- [20] Fan C X, Poumellec B, Zeng H D, et al. Directional writing dependence of birefringence in multicomponent silica-based glasses with ultrashort laser irradiation[J]. *Journal of Laser Micro*, 2011, 6(2): 158-163.
- [21] Dussauze M, Fargin E, Malakho A, et al. Correlation of large SHG responses with structural characterization in borophosphate niobium glasses[J]. *Optical Materials*, 2006, 28(12): 1417-1422.
- [22] Zeng H D, Poumellec B, Fan C X, et al. Preparation of glass-ceramics with oriented nonlinear crystals: a review [M]. *New York: Nova Science Publishers*, 2012: 89-134.
- [23] Veenhuizen K, McAnany S, Nolan D, et al. Fabrication of graded index single crystal in glass[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 44327.
- [24] Gattass R R, Mazur E. Femtosecond laser micromachining in transparent materials[J]. *Nature Photonics*, 2008, 2(4): 219-225.
- [25] von der Linde D, Sokolowski-Tinten K, Bialkowski J. Laser-solid interaction in the femtosecond time regime[J]. *Applied Surface Science*, 1997, 109/110: 1-10.
- [26] Mao S S, Quéré F, Guizard S, et al. Dynamics of femtosecond laser interactions with dielectrics[J]. *Applied Physics A*, 2004, 79(7): 1695-1709.
- [27] Eaton S, Zhang H B, Herman P, et al. Heat accumulation effects in femtosecond laser-written waveguides with variable repetition rate[J]. *Optics Express*, 2005, 13(12): 4708-4716.
- [28] Cao J, Poumellec B, Brisset F, et al. Pulse energy dependence of refractive index change in lithium niobium silicate glass during femtosecond laser direct writing[J]. *Optics Express*, 2018, 26(6): 7460-7474.
- [29] Poumellec B, Lancry M, Chahid-Erraji A, et al. Modification thresholds in femtosecond laser processing of pure silica: review of dependencies on laser parameters [J]. *Optical Materials Express*, 2011, 1(4): 766-782.
- [30] Couairon A, Mysyrowicz A. Femtosecond filamentation in transparent media[J]. *Physics Reports*, 2007, 441(2-4): 47-189.
- [31] Zhong M J, Du Y Y, Ma H L, et al. Crystalline phase distribution of  $\text{Dy}_2(\text{MoO}_4)_3$  in glass induced by 250 kHz femtosecond laser irradiation[J]. *Optical Materials Express*, 2012, 2(8): 1156-1164.
- [32] Beresna M, Gecevičius M, Kazansky P G. Ultrafast laser direct writing and nanostructuring in transparent materials[J]. *Advances in Optics and Photonics*, 2014, 6(3): 293-339.
- [33] Sakakura M, Terazima M, Shimotsuma Y, et al. Heating and rapid cooling of bulk glass after



- photoexcitation by a focused femtosecond laser pulse[J]. *Optics Express*, 2007, 15(25): 16800-16807.
- [34] Wang H J, Lei Y H, Wang L, et al. 100-layer error-free 5D optical data storage by ultrafast laser nanostructuring in glass[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2022, 16(4): 202100563.
- [35] 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.
- [36] Shimotsuma Y, Kazansky P G, Qiu J R, et al. Self-organized nanogratings in glass irradiated by ultrashort light pulses[J]. *Physical Review Letters*, 2003, 91(24): 247405.
- [37] 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.
- [38] Zimmermann F, Plech A, Richter S, et al. Ultrashort laser pulse induced nanogratings in borosilicate glass[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 104(21): 211107.
- [39] 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.
- [40] Zhang F T, Zhang H, Dong G P, 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.
- [41] 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.
- [42] Yang W J, Bricchi E, Kazansky P G, et al. Self-assembled periodic sub-wavelength structures by femtosecond laser direct writing[J]. *Optics Express*, 2006, 14(21): 10117-10124.
- [43] 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.