

文章编号: 0253-2239(2003)09-1076-4

# 激光诱导玻璃内部金纳米颗粒的析出及光谱\*

曾惠丹 姜雄伟 曲士良 邱建荣 朱从善 干福熹

中日合作光子技术实验室, 上海 201800  
中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800

**摘要:** 使用钛宝石飞秒激光引发和热处理相结合, 实现了在含有金离子的硅酸盐玻璃内部, 有空间选择性地析出金纳米颗粒。对吸收光谱的研究表明, 随着热处理温度的升高, 吸收峰强度增大且红移; 随着激光功率密度的增大, 金纳米颗粒也增大。在特定的激光和热处理条件作用下, 可以在玻璃内部有空间选择性的使金离子还原后聚集, 形成金纳米颗粒, 具有量子尺寸效应。改变激光功率和热处理温度可以控制所析出的金属纳米粒子的尺寸, 从而实现多色显示, 飞秒激光诱导金纳米颗粒具有稳定性, 颜色具有持久性。

**关键词:** 飞秒激光; 金纳米颗粒; 硅酸盐玻璃; 吸收光谱

中图分类号: O488 文献标识码: A

## 1 引 言

纳米金属颗粒(如 Cu, Ag, Au 等)掺杂玻璃由于具有高的三阶非线性系数, 超快非线性响应等特点, 在光电技术中具有重要的应用前景, 是光学功能材料研究的热点<sup>[1]</sup>。纳米金属颗粒掺杂玻璃的制备方法有很多种, 如传统熔融热处理法<sup>[2]</sup>、溶胶-凝胶法<sup>[3]</sup>、磁控溅射法<sup>[4]</sup>以及目前研究较多的离子注入法<sup>[5]</sup>和离子交换法<sup>[6]</sup>等, 但这些制备工艺只能使纳米金属颗粒在整块玻璃或玻璃的表面或界面附近析出, 不具有空间选择性和有序性。而这种空间有序性正是光电集成, 特别是全光集成技术所需要的。Miura<sup>[7]</sup>、Kondo<sup>[8]</sup>和 Qiu<sup>[9]</sup>等人利用飞秒脉冲激光与玻璃的非线性相互作用所诱导的具有空间选择性的反应, 在透明玻璃内部分别诱导产生出具有空间选择性和有序性的光波导微结构、晶体析出和功能离子价态操纵。本文对脉冲飞秒激光诱导空间选择性玻璃内部金纳米颗粒的析出进行了实验研究, 探讨了纳米结构的光吸收特性。利用飞秒激光对玻璃内部聚焦扫描形成三维图案, 经热处理后显示多种颜色。

## 2 实 验

本实验所采用的玻璃为摩尔分数 0.01% Au<sub>2</sub>O

的 Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub> 系玻璃。混合原料在 250 °C 干燥 15 min, 在 1550 °C 熔制 4 h。浇注的玻璃退火 1 h。样品加工成 10 mm × 10 mm × 3 mm 的抛光薄片。本实验使用的飞秒激光系统、光束聚焦系统和三维移动平台, 如图 1 所示。其中飞秒激光参量为: 波长 800 nm, 脉冲宽度 120 fs, 重复频率 1 kHz, 平均输出功率 700 mW。由衰减片调节辐照样品的激光平均功率到 20 mW。光束聚焦系统包括一台显微镜, 可将光束聚焦至玻璃样品内部设定点。焦斑点的功率密度由更换物镜调节。三维平台的控制精度为 100 nm。

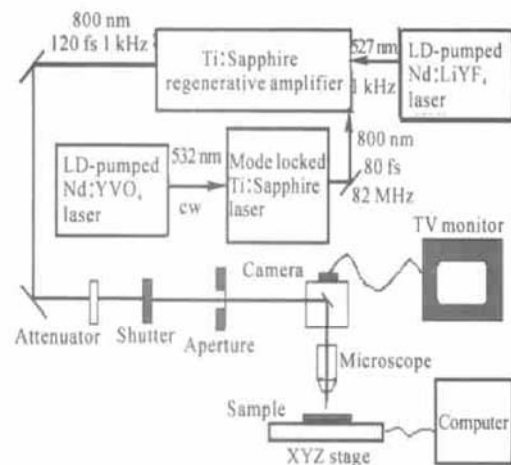


Fig. 1 Experimental setup for manipulation of Au nanoparticles precipitation in glass

实验方法: 将激光引入显微镜系统, 通过透镜将激光聚焦辐照到表面经过抛光的玻璃内部。通过移

\* 国家杰出青年基金(50125258)、国家自然科学基金(50072037)资助课题。

E-mail: zenghuidan@yahoo.com.cn

收稿日期: 2002-07-22; 收到修改稿日期: 2002-09-18

动三维平台在距玻璃表面 0.5 mm 内部扫描出 5 mm × 5 mm 的一小片层面区域。扫描速度  $V = 2500 \mu\text{m}/\text{s}$ , 扫描间隔  $d = 20 \mu\text{m}$ 。激光光束与玻璃样品作用未发现破坏现象。将激光辐照后样品在空气气氛中进行热处理。

玻璃样品在激光辐照前后及不同温度热处理后的紫外-近红外吸收光谱测定采用日本 JASCO V-570 型分光光度计。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 不同热处理温度的影响

图 2 是玻璃在焦斑功率密度为  $0.23 \text{ MW}/\text{cm}^2$  的激光辐照前后及各热处理温度下的吸收光谱。激光辐照前, 玻璃样品在 380~800 nm 是无色透明的。激光辐照后样品在可见光范围的吸收有明显的增加。对比同一块玻璃样品中的飞秒激光照射的区域和未辐照区, 激光辐照区域出现深灰色暗化区, 而未经激光辐照的区域仍然无色透明。当热处理温度

低于 300 °C 时, 随着热处理温度的提高, 激光扫描区域暗化度逐渐变浅, 其在可见光范围的吸收系数变小。当热处理温度达 300 °C 时, 暗化退尽, 整块样品恢复无色透明。这说明玻璃样品经飞秒激光辐照后产生色心缺陷, 在可见光区产生吸收带, 经热处理可使色心缺陷消失<sup>[10,11]</sup>。随着热处理温度的继续提高, 激光扫描部分开始显色, 吸收光谱表现为有明显的吸收峰(在 510 nm 左右)和短波侧有很大的肩宽, 如图 2 所示, 反映了形成的纳米金颗粒表面等离子体共振吸收和价带  $d$  电子到费米能级的带间跃迁<sup>[1]</sup>。热处理温度升高, 吸收峰强度逐渐增大, 吸收峰位置也有轻微红移, 呈现出金纳米粒子的量子尺寸效应。整个热处理过程中(0~580 °C)激光扫描部分颜色从褐色-无色-棕色-淡红-暗红。由玻璃掺杂金属纳米粒子着色理论可知<sup>[12]</sup>, 这种颜色的变化表明析出的金纳米粒子尺寸顺次增大。未经激光扫描的周边玻璃则一直保持无色透明。

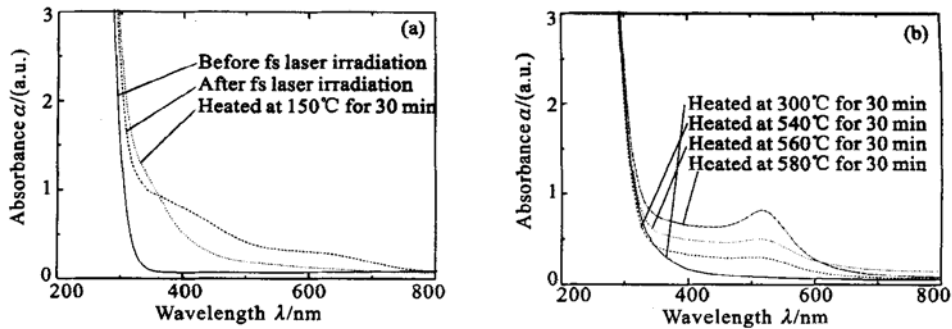


Fig. 2 Absorption spectra of Au doped silicate glasses: (a) before/ after fs laser irradiation of and (b) post heat treatment at various temperature

#### 3.2 不同激光功率密度的影响

焦斑点的功率密度的改变是通过更换不同倍率物镜来实现的, 不同物镜聚焦光斑大小不同, 功率密度也不同, 从表 1 可知, 物镜倍数高, 光斑小, 平均功

率密度大。

图 3 是选用不同功率密度的飞秒激光辐照玻璃后及在 560 °C 热处理下的吸收光谱。从图中可以看出随着激光扫描的功率密度升高, 吸收峰位置向长

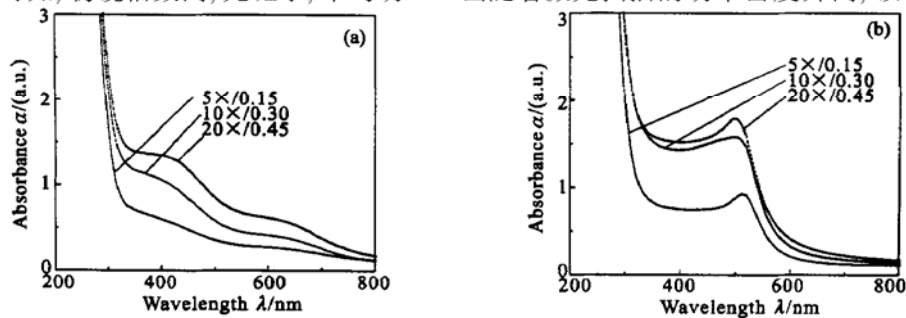


Fig. 3 Absorption spectra of glass (a) as irradiated by different microscope objectives focused fs laser (b) post heat treatment at 560 °C for 30 min

波方向移动,即红移,表明随着高倍物镜聚焦飞秒激光扫描点功率密度增大,与玻璃相互作用后使析出的金纳米颗粒尺寸增大。但高度聚焦使飞秒激光与玻璃的作用区域减小,即光斑小,景深小,所以选择

高倍物镜聚焦扫描后样品的吸收系数反而降低。所以当热处理温度一定时,激光功率密度越大,吸收峰位置红移,金纳米颗粒尺寸增大,从而影响颜色的改变。

Table 1 Spectral properties of Au- doped glasses irradiated by fs laser with different power densities

Sample	Magnifying multiples and NA's of lenses	Size of focused spot / $\mu\text{m}$	Depth of field / mm	Average power densities / ( $\text{MW}/\text{cm}^2$ )	Absorption peak / nm	Color of samples
Au1	$5 \times / 0.15$	6.5	0.73	0.06	514	Dark red
Au2	$10 \times / 0.30$	3.3	0.36	0.23	502	Brown red
Au3	$20 \times / 0.45$	2.2	0.18	0.52	500	Light red

上述经激光扫描和热处理的样品放置两个月后重新测量吸收光谱,结果显示样品的吸收系数几乎没有发生改变,着色也没有变化,如图4所示。说明飞秒激光诱导金纳米颗粒具有稳定性,颜色具有持久性。

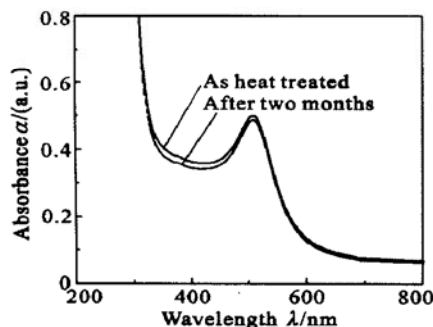


Fig. 4 Absorption spectra of glass of: as heat treated and after two months

根据文献[13]的观点,我们认为聚焦的激光辐照到掺杂了金离子的玻璃,使激光焦点附近由于激光与玻璃的非线性相互作用导致金离子还原,如  $\text{Au}^+ + e \rightarrow \text{Au}^0$  (提供电子的源为玻璃基体本身中的活性侧位如氧的  $2p$  轨道电子)。此外,由激光辐照所形成的结构缺陷,也使金纳米颗粒非均匀成核的自由能势垒变小,使金纳米颗粒更易成核长大并析出。在热处理过程中,金纳米颗粒进一步聚集并长大,并显示出依赖纳米尺寸的不同颜色。

基于飞秒激光扫描功率密度和热处理温度与金纳米粒子着色的变化关系,可以实现在透明无色玻璃内部形成三维彩色图像<sup>[14]</sup>。如图5,在掺杂  $\text{Au}^+$  的硅酸盐玻璃中用飞秒激光雕入“中”字,在不同温度下热处理或选用不同激光功率密度就可得到多种颜色的“中”字,并可以使“中”字的各笔划呈现不同颜色。

**结论** 在一定功率密度的激光辐照下,热处理的进行可消除色心缺陷,热处理温度的继续升高,吸收峰



Fig. 5 Colorful image inside glass formed by fs irradiation and post-heat treatment

强度逐渐增大,吸收峰位置也有轻微红移,呈现出金纳米粒子的量子尺寸效应;样品在同一温度下热处理,随着激光功率密度的增大,其吸收峰红移,表明金纳米颗粒尺寸增大;改变激光功率和热处理温度可以控制所析出的金属纳米粒子的尺寸,从而实现多色显示。

## 参 考 文 献

- 1 Sasai J, Hirao K. Relaxation behavior of nonlinear optical response in borate glasses containing gold nanoparticles. *J. Appl. Phys.*, 2001, **89**(8): 4548~ 4553
- 2 Hamanaka Y, Nakamura A, Del Fatti N *et al.*. Ultrafast response on nonlinear refractive index of silver nanocrystals embedded in glass. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75**(12): 1712 ~ 1715
- 3 De G, Licciulli A, Massaro C *et al.*. Silver nanocrystals in silica by sol-gel processing. *J. Non-Cryst. Solids*, 1996, **194**(3): 225~ 234
- 4 Tanahashi I, Manabe Y, Tohda T. Optical nonlinearities of Au/SiO<sub>2</sub> composite thin films prepared by a sputtering method. *J. Appl. Phys.*, 1996, **79**(3): 1244~ 1249
- 5 Olivares, Requejo Lsidro j, Del Coso R *et al.*. Large enhancement of the third-order optical susceptibility in Cu-silica composite produced by low-energy high-current ion implantation. *J. Appl. Phys.*, 2001, **90**(2): 1064~ 1066
- 6 Gonella F, Caccavale F, Bogomolova L D *et al.*. Experimental study of copper-alkali ion exchange in glass. *J. Appl. Phys.*, 1998, **83**(3): 1200~ 1206

- 7 Miura K, Inouye H, Qiu J *et al.*. Optical waveguides induced in inorganic glasses by a femtosecond laser. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 1998, **141** (1~4): 726~ 732
- 8 Kondo Y, Miura K, Suzuki T *et al.*. Three-dimensional arrays of crystallites within glass by using non-resonant femtosecond pulses. *J. Non-Crystalline Solids*, 1999, **253**(1~3): 143~ 156
- 9 Qiu Jianrong, Zhu Congshan, Nakaya T *et al.*. Space-selective valence state manipulation of transition metal ions inside glasses by a femtosecond laser. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **79**(22): 3567~ 3569
- 10 Jiang Xiongwei, Qiu Jianrong, Zhu Congshan *et al.*. Thresholds of femtosecond laser induced darkening in optical and laser glasses. *Acta Optica Sinica (光学学报)*, 2000, **20**(12): 1707~ 1708 (in Chinese)
- 11 Jiang Xiongwei, Zhu Congshan, Gan Fuxi *et al.*. Picosecond and femtosecond laser induced darkening in optical glasses. *Chin. J. Lasers (中国激光)*, 2001, **28**(7): 603~ 606 (in Chinese)
- 12 Yuan Yisong. Coloured glass (6) — coloring of Ag and Au. *Glass and Enamel (玻璃与搪瓷)*, 1997, **25**(3): 56~ 61 (in Chinese)
- 13 Miura K, Qiu J, Mitsuya T *et al.*. Space-selective crystal growth inside glasses by using femtosecond laser. *Opt. Lett.*, 2000, **25**(6): 408~ 410
- 14 Qiu J R, Shirai M, Nakaya T *et al.*. Space-selective precipitation of metal nanoparticles inside glass. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**(6): 3040~ 3042

## Space-Selective Precipitation of Gold Nanoparticles in Glass Induced by Femtosecond Laser and Spectra Properties

Zeng Huidan Jiang Xiongwei Qu Shiliang Qiu Jianrong Zhu Congshan Gan Fuxi

“Photon Craft Project”, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics,  
The Chinese Academy of Sciences, and Japan Science  
and Technology Corporation, Shanghai 201800

(Received 22 July 2002; revised 18 September 2002)

**Abstract:** Space-selective gold nanoparticles were precipitated in silicate glasses containing gold ions by irradiation with Ti:sapphire femtosecond pulsed laser and heat treatment. Absorption spectra measurements show that the plasmon absorption peak of the precipitated gold nanoparticles shift red slightly and their intensities increase with the increasing of treatment temperatures; Also, average size of nanoparticles increases along with increase in laser power density. This means that under the given laser irradiation and heat treatment conditions, gold ions inside the glass can be reduced to Au atoms and then accumulate to form gold nanoparticles with quantum size effect. According to the laser irradiation profiles, the sizes and multicolor display of gold nanoparticles can be controlled by changing the power density of irradiation. Au nanoparticles are stable, and their color is fadeless at room temperature.

**Key words:** femtosecond laser; gold nanoparticles; silicate glass; optical absorption spectra