

文章编号: 0253-2239(2007)10-1909-4

飞秒激光诱导二氧化钛金红石单晶相变的 拉曼光谱研究*

杨俊毅^{1,2} 马洪良^{1,2} 鲁波² 马国宏¹

(¹ 上海大学理学院物理系, 上海 200444)
(² 上海大学分析测试中心, 上海 200444)

摘要: 利用显微拉曼光谱仪研究了近红外飞秒激光脉冲诱导二氧化钛金红石单晶所引起的相变。实验发现当激光的平均功率为 300 mW 时,随着辐照时间的增加,金红石相的 E_g 模式强度增强,而 A_{1g} 模式强度减弱,由此得出激光诱导晶体产生了色心;辐照时间为 10 s 时,锐钛矿相出现;并且随着辐照时间的增加,锐钛矿相的拉曼振动模式强度增强,金红石相的减弱。然而当辐照时间确定为 1/63 s 时,随着激光功率的增加,金红石 E_g 模式强度与 A_{1g} 模式强度的比值增加,而没有锐钛矿相出现。

关键词: 超快光学; 相变; 锐钛矿; 飞秒激光; 显微拉曼光谱术

中图分类号: TN24 文献标识码: A

Raman Spectroscopy Study of Phase Transformation of TiO₂ Rutile Single Crystal Induced by Infrared Femtosecond Laser

Yang Junyi^{1,2} Ma Hongliang^{1,2} Lu Bo² Ma Guohong¹

(¹ Department of Physics, Shanghai University, Shanghai 200444)
(² Instrumental Analysis and Research Center, Shanghai University, Shanghai 200444)

Abstract: The phase transformation of rutile TiO₂ single crystal irradiated by femtosecond laser pulses was studied by micro-Raman spectroscopy. It is found that when the femtosecond laser average power is 300 mW, with the increase of irradiation time, the intensity of Raman active mode E_g increases while that of A_{1g} decreases, which suggests that the color center is induced. When the irradiation time is about 10 s, the component of anatase emerges and with increase of the irradiation time the intensity of Raman active modes of anatase increases while that of rutile decreases. But if the irradiation time is 1/63 s, with the increase of average power of laser, the intensity of E_g increases and that of A_{1g} decreases apparently within the ablation crater, and no anatase appears.

Key words: ultrafast optics; phase transformation; anatase; femtosecond laser; micro-Raman spectroscopy

1 引言

TiO₂ 具有优异的光学性能和高稳定性,广泛应用于光学催化剂、光学活性包层等方面^[1,2]。通常 TiO₂ 晶体主要有三种结构:锐钛矿、金红石和无定形。其中金红石结构为高温稳定结构(高温相),由

于具有高折射率和双折射效应,以及化学稳定性比较好,可以应用在光通信方面^[3];低温相的锐钛矿结构具有良好的光催化性能,并且还是制备类骨骼磷灰石的良好材料^[4]。因此 TiO₂ 晶体的制备、相变以及性能的研究引起人们的广泛关注^[5,6]。

* 上海市重点学科建设基金(T0104)、上海市教委基金、上海市科委纳米专项(0652nm005)和上海市科委基金(06PJ14042)资助课题。

作者简介: 杨俊毅(1981—),男,河南洛阳人,硕士研究生,主要从事飞秒激光与物质相互作用以及飞秒激光微加工方面研究。E-mail: junyi81@163.com

导师简介: 马洪良(1964—),男,湖南邵阳人,博士副教授,主要从事飞秒激光与物质相互作用以及飞秒激光微加工方面研究。E-mail: mahl@staff.shu.edu.cn

收稿日期: 2007-02-08; 收到修改稿日期: 2007-03-27

飞秒激光由于脉冲非常短,经透镜聚焦后,焦点处光强可以高达 10^{14} W/cm²,可以产生激光诱导多光子吸收、多光子电离等非线性效应。因此飞秒激光广泛应用在诱导晶体相变、玻璃析晶和显微加工等方面^[7~9]。本文利用飞秒激光对金红石结构 TiO₂ 进行辐照,成功诱导出锐钛矿结构,然后利用拉曼光谱研究了飞秒激光诱导 TiO₂ 金红石的相变,并且对其物理机理进行了一定的讨论。

2 实 验

实验所使用的激光系统波长为 800 nm,脉冲宽度为 120 fs,重复频率为 250 kHz(Reg A9000,美国相干公司)。从激光器再生放大器中发出激光的平均功率为 1.4 W,为高斯分布的线偏振光。飞秒激光被引入显微镜系统中,利用 20 倍(数值孔径为 0.46)显微物镜(Olympus BX51)将激光会聚到 TiO₂ 样品表面。可以通过起偏器连续调节辐照在样品上的激光功率,快门控制辐照时间参考图 1。使用 Invia-plus 型显微激光拉曼光谱仪(英国 Reinshaw 公司),其中波长为 514 nm、功率为 20 mW 的氩离子激光器作为激发光源。利用 50 倍显微物镜聚焦到样品表面,光斑半径大约在 1.5 μm 左右;在室温下测量激光辐照前后样品的拉曼光谱。观测的范围在 100~900 cm⁻¹。拉曼谱的分辨力小于一个波数。

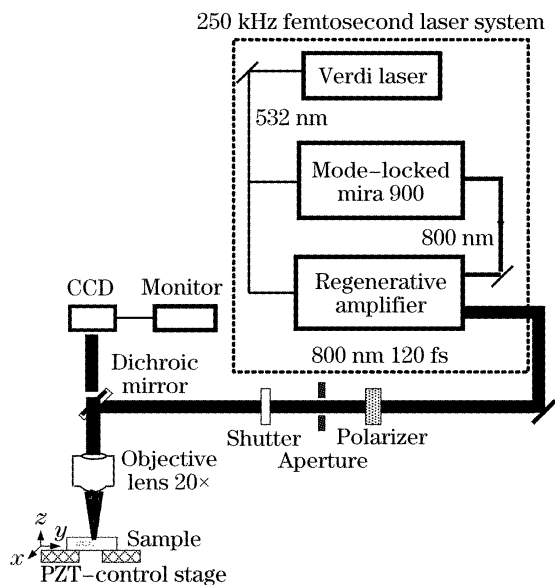


图 1 飞秒激光器精密加工装置图

Fig. 1 Femtosecond laser system and micromachining setup

3 结果与分析

图 2(a)为 TiO₂ 单晶经飞秒激光在平均功率

300 mW 下不同时间辐照后的显微图,从图中可以观测出经飞秒激光辐照过后,形成的陷坑周围颜色逐渐变深,并且随着辐照时间增加该区域逐渐增大。我们认为经激光辐照后形成了 F 型色心。图 2(b)为样品经飞秒激光辐照 1/63 s 后的扫描电镜(SEM)图左侧为线偏振光右侧为圆偏振光。可以看出形成的了周期大约在 200 nm 左右的微光栅和半径在 200 nm 左右的圆颗粒。关于形成周期结构的机理还在进一步的研究中。

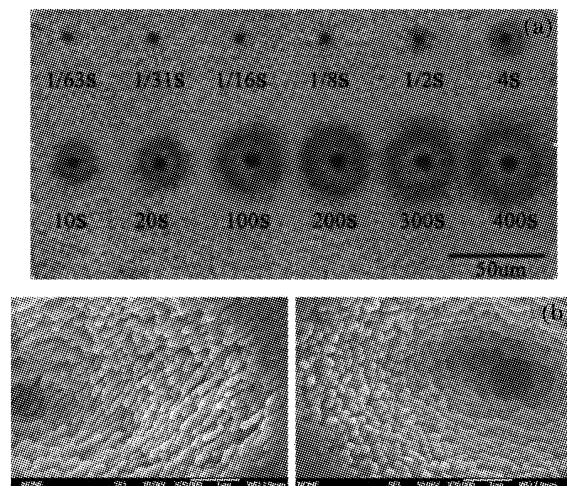


图 2 TiO₂ 单晶经飞秒激光不同辐照时间后的显微图
Fig. 2 Micrographs of TiO₂ crystal irradiated for different time by femtosecond pulse laser

为了验证色心的形成,我们对辐照前后的样品做了显微拉曼谱其结果如图 3。其中图 3(a)“0”为未辐照区域拉曼光谱,对应金红石相的 $B_{1g}(m)$ 、多声子过程(m)、 $E_g(m)$ 、 $A_{1g}(s)$ 和 $B_{2g}(w)$ 振动模式(其中 w、m、s 分别代表拉曼谱的强度为弱、中、强), E_g 模式光谱强度约为 A_{1g} 模式光谱强度的 1/10。可以看出当金红石相 TiO₂ 受到飞秒激光辐照时, E_g 模式光谱强度明显增加,图中插图分别对应 E_g 和 A_{1g} 模式的结构,从而证实了 F 型色心的形成。

从图 3(b)可以看出当辐照时间大于 0.5 s 时锐钛矿相出现,并且随着辐照时间增加 $\nu_1, \nu_3, \nu_4 + \nu_5, \nu_6$ 对应光谱强度越来越强, ($\nu_1, \nu_2, \nu_4 + \nu_5, \nu_6$ 分别对应锐钛矿相的 E_g, B_{1g}, A_{1g} 的振动模式见表 1)。可以看出随着辐照时间的增加锐钛矿相所占的份额越来越大。对此我们认为首先晶体通过多光子吸收等非线性效应吸收激光的能量,在焦点区域附近形成等离子体喷射,当等离子体淬火冷却过程中形成了低温相锐钛矿结构。

为进一步研究相变的区域分布,我们对飞秒激光平均功率为 300 mW 辐照 100 s 后的 TiO₂ 样品表面陷坑做了显微激光拉曼光谱图如图 4,其中插

图为微陷坑的结构, A 点和 B 点分别为拉曼图分析的起点和终点, 显微拉曼光谱仪空间分辨力好于 $1\ \mu\text{m}$ 。从图中可以看出在陷坑边缘, 为金红石相, 而在陷坑中心主要为锐钛矿相。由此证实了我们猜想的等离子喷射爆炸析晶过程。同时我们也做了辐照时间确定为 $1/63\ \text{s}$ 和 $10\ \text{s}$ 条件下, 不同激光功率对

样品进行辐照, 其拉曼谱如图 5 所示。从图中我们可以看出, 当辐照时间为 $1/63\ \text{s}$ 时, 激光辐照只能引起金红石相的 E_g 模式与 A_{1g} 模式光谱强度的变化而并不能引起相变, 只有在较长辐照时间 ($10\ \text{s}$) 才能引起金红石向锐钛矿的相变。

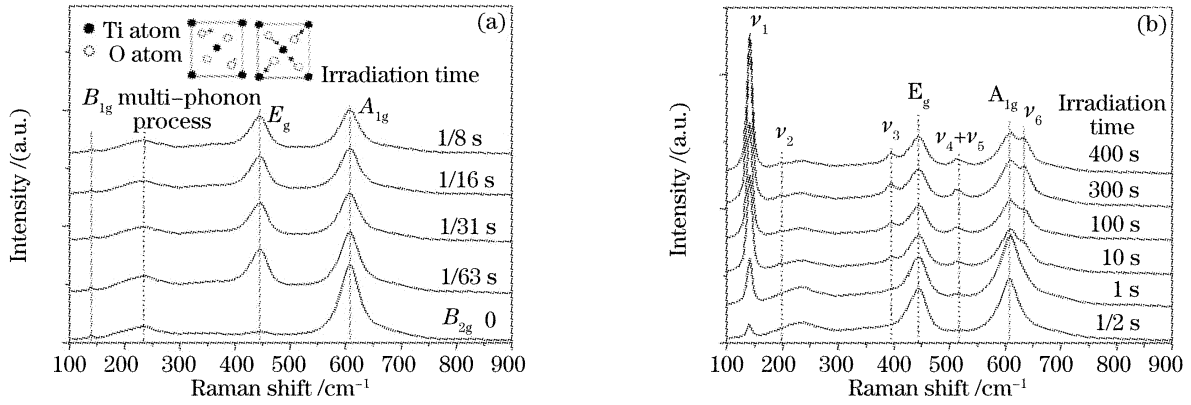


图 3 金红石相经飞秒激光不同辐照时间前后的拉曼光谱

Fig. 3 Raman spectra on the centers of TiO_2 crystal craters before and after irradiation by femtosecond pulse laser

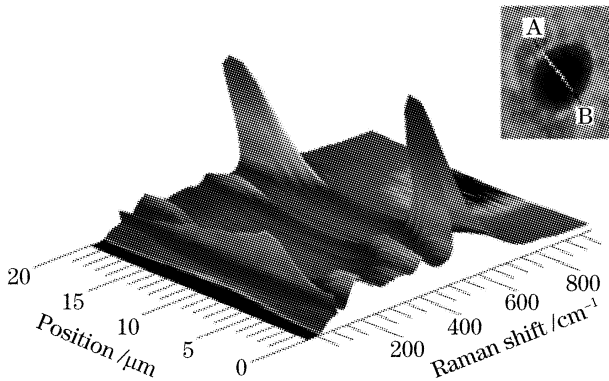


图 4 平均功率为 $300\ \text{mW}$ 的飞秒激光对样品进行 $100\ \text{s}$ 辐照后的拉曼线扫描谱

Fig. 4 Raman spectral line mapping in the x direction on samples irradiated by femtosecond laser with average power of $300\ \text{mW}$ for $100\ \text{s}$

表 1 TiO_2 单晶拉曼移位和对应的振动模式

Table 1 Raman shift of TiO_2 single crystal and corresponding resonant mode

	Experiment	Lj. D. Arsov ^[10]	Mode ^[11]	
Rutile	140.2	143	B_{1g}	
			multi-phonon process	
	235.5	236		
	445.8	447	E_g	
	609.8	612	A_{1g}	
	825.5	826	B_{2g}	
Anatase	ν_1	140.9	144	E_g
	ν_2	196.3	197	E_g
	ν_3	396.0	399	B_{1g}
	ν_4	515.4	516	A_{1g}
	ν_5	515.4	516	B_{1g}
	ν_6	632.7	639	E_g

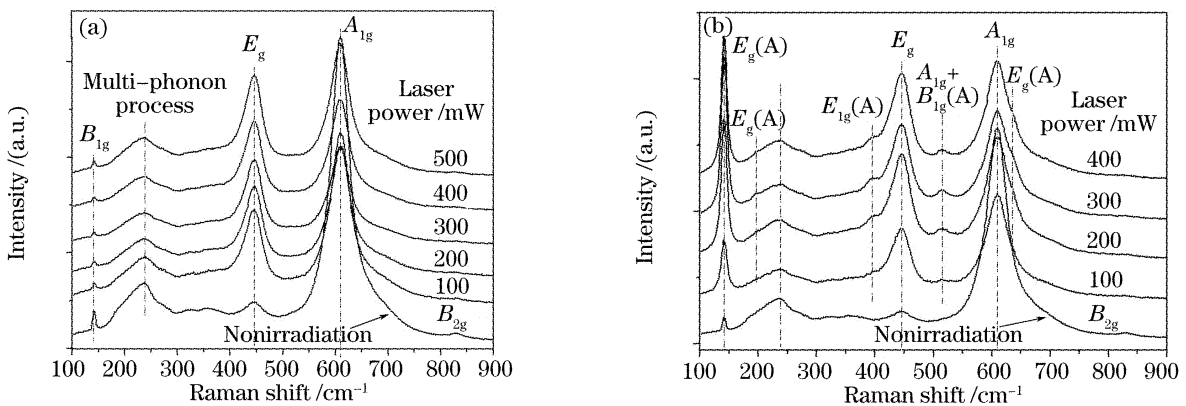


图 5 辐照时间确定为 $1/63\ \text{s}$ (a) 和 $10\ \text{s}$ (b) 条件下, 不同功率激光辐照样品表面后拉曼谱

Fig. 5 Raman spectra of TiO_2 crystal irradiated by different power for $1/63\ \text{s}$ (a) and $10\ \text{s}$ (b)

4 结 论

利用高重复频率的飞秒激光脉冲成功在 TiO₂ 金红石晶体表面诱导出锐钛矿的相变。实验发现当激光辐照时间比较短时,只是形成色心,而没有相变的发生;当辐照时间比较长时,产生相变,并且随着辐照时间的进一步增加,锐钛矿的成分有所增加。由此认为可以通过适当控制激光的辐照条件,在金红石相表面诱导出一定微结构的锐钛矿相。飞秒激光在 TiO₂ 晶体表面诱导纳米光栅及其相变的机理有待进一步的研究。

参 考 文 献

- 1 Jing Liqiang, Sun Xiaojun, Cai Weimin *et al.*. The preparation and characterization of nanoparticle TiO₂/Ti films and their Photocatalytic activity[J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 2003, **64**: 615~623
- 2 P. Chrysicopoulou, D. Davazoglou, Chr. Trapalis *et al.*. Optical properties of very thin (<100 nm) sol-gel TiO₂ films[J]. *Thin Solid Films*, 1998, **323**: 188~193
- 3 Guo Xingyuan, Xu Dapeng, Ding Zhanhui *et al.*. Preparation and Raman spectrum of rutile single crystals using floating zone method[J]. *Chin. Phys. Lett.*, 2006, **23**(6): 1645~1647
- 4 E. S. Ghaith, T. Hayakawa, T. Kasuga *et al.*. Apatite formation on rutile type TiO₂ films formed by laser irradiation [J]. *J. Mater. Sci.*, 2006, **41**: 2521~2524

- 5 Zong Xiangfu, Wang Feng, Weng Yumin *et al.*. The mechanism of hydrophilic conversion on UV-light treated nanosized TiO₂ film [J]. *J. Fudan University*, (Natural Science), 2002, **41**(2): 208~211 (in Chinese)
宗祥福,王 峰,翁渝民 等. 紫外辐照纳米尺度 TiO₂ 薄膜亲水性转变的机理[J]. *复旦学报(自然科学版)*, 2002, **41**(2): 208~211
- 6 Gu Peifu, Chen Haixing, Ai Manling *et al.*. Determination of the extinction coefficient of TiO₂ and effect of preparation parameters [J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, **25**(7): 1005~1008 (in Chinese)
顾培夫,陈海星,艾曼灵 等. TiO₂ 膜消光系数的确定及制备参量的影响[J]. *光学学报*, 2005, **25**(7): 1005~1008
- 7 Jiang Xiongwei, Qiu Jianrong, Zeng Huidan *et al.*. Femtosecond laser induced BaTiO₃ crystal precipitation in glass [J]. *Acta Optica Sinica*, 2002, **22**(10): 1279~1280 (in Chinese)
姜雄伟,邱建荣,曾惠丹 等. 飞秒激光诱导玻璃内析出 BaTiO₃ 晶体[J]. *光学学报*, 2002, **22**(10): 1279~1280
- 8 M. Lenzner, J. Krüger, S. Sartania *et al.*. Femtosecond optical breakdown in dielectrics[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1998, **80**(18): 4076~4079
- 9 Geon Joon Lee, Seok Ho Song, YoungPak Lee *et al.*. Arbitrary surface structuring of amorphous silicon films based on femtosecond-laser-induced crystallization [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**: 151907-1~151907-3
- 10 Lj. D. Arsov, C. Kormann, W. Plieth. Electrochemical synthesis and in situ Raman spectroscopy of thin films of titanium dioxide[J]. *J. Raman Spectroscopy*, 1991, **22**(10): 573~575
- 11 Tiecheng Lu, Libin Lin, Xiaotao Zu *et al.*. Influence of high-fluence neutron and/or proton irradiation on the optical properties and microstructure of rutile[J]. *Nucl. Instr. & Meth. B*, 2004, **218**: 111~116

· 广 告 ·

最佳全球供应商



LBQ 专利号: 4,826,283 美国专利号: 88,102,084.2 中国专利号: 2023845 日本专利号



FC CASTECH[®]

我司提供以下类型晶体:

- 非线性光学晶体
- 激光晶体
- 声光及电光晶体
- 双折射晶体
- 光折变晶体
- 晶体组件
- X-射线晶体
- 光学件



BBO



BIBO



KTP



Nd:YVO₄



复合晶体



键合晶体



激光组件



光腔晶体

福建福晶科技股份有限公司
FUJIAN CASTECH CRYSTALS, INC.

地址:福建省福州市杨桥西路155号 邮编:350002
TEL:86-591-83710533 FAX:86-591-83711593
http://www.castech.com E-mail: sales@castech.com