

# 高重复频率飞秒脉冲激光诱导钼酸镝玻璃表面析出 $\beta'$ - $\text{Dy}_2(\text{MoO}_4)_3$ 和 $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ 晶体

杜莺莺 马洪良 戴 晔\* 韩咏梅 钟敏建

(上海大学理学院物理系, 上海 200444)

**摘要** 高重复频率飞秒脉冲激光辐照钼酸镝玻璃表面后,通过显微拉曼测试,发现在辐照区域内形成了含有  $\text{MoO}_4$  四面体结构的  $\beta'$ - $\text{Dy}_2(\text{MoO}_4)_3$  晶体和含有  $\text{MoO}_6$  八面体结构的  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  晶体。通过电子能谱(EDS)测量辐照前后样品中钼(Mo)元素的含量,发现在辐照中心位置形成  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  晶体相的区域内出现了明显的 Mo 元素缺失现象,表明了在高温场作用下,微爆现象引起了材料中心密度的降低。此外,随着辐照时间的增加辐照中心位置还出现了由  $\text{Dy}_2(\text{MoO}_4)_3$  相向  $\text{MoO}_3$  晶体  $\alpha$  相的相变。这说明随着激光作用程度的加剧,中心区域 Mo 元素浓度降低,使得钼氧结构由  $\text{MoO}_4$  四面体向  $\text{MoO}_6$  八面体转变,导致在 Mo 元素浓度较低的区域更容易形成八面体结构的  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ 。

**关键词** 激光技术;飞秒激光;析晶;钼酸镝玻璃;显微拉曼光谱;电子能谱

中图分类号 O794 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS201232.0814002

## $\beta'$ - $\text{Dy}_2(\text{MoO}_4)_3$ and $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ Crystallization Induced by High Repetition Rate Femtosecond Laser Irradiation on the Surface of Dysprosium Molybdate Glass

Du Yingying Ma Hongliang Dai Ye Han Yongmei Zhong Minjian

(Department of Physics, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

**Abstract** A high repetition rate femtosecond laser is used to irradiate the surface of dysprosium molybdate glass, and then two kinds of crystals, the  $\beta'$ - $\text{Dy}_2(\text{MoO}_4)_3$  crystal with  $\text{MoO}_4$  structure cell and the  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  crystal with  $\text{MoO}_6$  structure cell, could be identified in the modified regions through micro-Raman spectra analysis. Energy dispersive spectra (EDS) further show that concentration of Mo element would be reduced in the center of the irradiated region as well as the  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  crystallization region, which indicates that laser induced microexplosion causes a rarefaction center under high temperature and pressure shockwave. With the irradiation time increasing, a phase transformation from  $\beta'$ - $\text{Dy}_2(\text{MoO}_4)_3$  to  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  occurs. It implies that the concentration reducing of Mo element due to femtosecond laser continuously irradiating could effectively promote the transformation of Mo-O structure from  $\text{MoO}_4$  to  $\text{MoO}_6$ , and further for the  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  crystallization in lower Mo elements region.

**Key words** laser technique; femtosecond laser; crystallization; molybdate glass; micro-Raman spectra; energy dispersive spectra (EDS)

**OCIS codes** 320.7090; 300.6450; 140.6810; 160.2750

## 1 引 言

近年来,由于飞秒脉冲激光具有超短脉冲和高

峰值功率的特点,因此被广泛地应用于制备纳米光栅<sup>[1~5]</sup>、波导<sup>[6]</sup>、光子晶体<sup>[7]</sup>和全息光栅<sup>[8]</sup>等光学集

收稿日期: 2012-02-15; 收到修改稿日期: 2012-03-30

基金项目: 国家自然科学基金(60908007)和上海市重点学科项目(S30105)资助课题。

作者简介: 杜莺莺(1987—),女,硕士研究生,主要从事高重复频率飞秒脉冲激光与物质相互作用,诱导玻璃析晶等方面的研究。E-mail: duyinying05@126.com

导师简介: 马洪良(1964—),男,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等方面的研究。E-mail: mahl@staff.shu.edu.cn

\* 通信联系人。E-mail: yedai@shu.edu.cn

成器件。根据目前的研究,在飞秒激光与材料的作用过程中,非线性光学效应起着主导作用,通过多光子吸收和雪崩电离,产生大量热等离子体,并在相互碰撞过程中传递能量,使得激光能量瞬间注入于材料中,在有限区域内改变了材料的性质。对于高重复频率飞秒脉冲激光辐照玻璃材料,由于在沉积的能量未扩散出去之时,后续脉冲又将能量注入,周而复始,在辐照区域中出现热的积累现象,使得中心区域的温度急剧上升,超过了材料的析晶温度,从而实现了飞秒激光在玻璃材料中空间选择性的诱导晶体析出<sup>[9~12]</sup>。

之前, M. J. Zhong<sup>[13]</sup>报道了采用高重复频率飞秒脉冲激光辐照  $Gd_2O_3$ - $MoO_3$ - $B_2O_3$  玻璃后,其拉曼光谱中不仅包含了代表  $\beta'$ - $Gd_2(MoO_4)_3$  晶体的峰位,还出现了代表  $MoO_3$  晶体的拉曼峰<sup>[13]</sup>,但没有对  $MoO_3$  晶体的析出做详细研究。事实上,  $MoO_3$  具有突出的电致变色和光致变色的性能,与其他材料相比,  $MoO_3$  电致变色响应时间较短,在可见光区有较平坦的吸收光谱,具有更好的视觉美学效应<sup>[14]</sup>;利用其光致变色的性质,  $MoO_3$  又可被广泛用作可控变色薄膜材料<sup>[15]</sup>。另外,  $MoO_3$  还是有效的半导体光催化剂,理想的电极材料<sup>[16]</sup>。而正交结构的  $\beta'$ - $RE_2(MoO_4)_3$  (RE 为 Gd, Dy 或 Sm) 晶体,它们具有良好的铁电、铁弹和非线性光学性质,其显著的光电效应在光电器件方面有很好的应用前景。因此,研究这两种材料更快捷、有效的制备方法对于其更好地应用有着积极作用。目前, R. Nakajima 等<sup>[17,18]</sup>已通过稀土原子热加工或者过渡金属热加工的方法,用波长为 1064 nm 的 Nd:YAG 连续激光器辐照  $RE_2O_3$ - $MoO_3$ - $B_2O_3$  玻璃后析出了  $\beta'$ - $RE_2(MoO_4)_3$  晶体,但是并没有产生  $MoO_3$  晶体。这说明连续激光作用和高重复频率超短脉冲激光作用之间存在着本质上的差异。

通过飞秒激光诱导玻璃材料的晶体析出这一实验方法,采用高重复频率飞秒脉冲激光作用于钼酸镱玻璃表面,诱导析出了  $\beta'$ - $Dy_2(MoO_4)_3$  和  $\alpha$ - $MoO_3$  晶体。利用显微拉曼光谱分析发现在辐照中心区域更容易形成正交相的  $\alpha$ - $MoO_3$  晶体;并且通过电子能谱(EDS)比较钼(Mo)元素在辐照前后的含量变化,发现辐照中心区域  $\alpha$ - $MoO_3$  晶体析出的区域有明显的 Mo 元素缺失现象。这和高重复频率飞秒激光作用过程中所产生的微爆现象有着紧密联系。另外,通过改变激光参数研究分析了不同结构晶体相变的原因。这些研究工作对于飞秒激光在钼酸镱玻

璃中可控地诱导单一  $Dy_2(MoO_4)_3$  晶体或者是  $MoO_3$  晶体的共同析出具有一定的指导意义。

## 2 实 验

实验所用样品组分为 21.25 $Dy_2O_3$ -63.75 $MoO_3$ -15 $B_2O_3$  (摩尔分数, %), 将原材料  $Dy_2O_3$  (纯度为 99.95%)、 $MoO_3$  (纯度为 99.99%) 和  $B_2O_3$  (纯度为 99.99%) 按比例称量 20 g 充分混合后,在 1100 °C 空气中烧制 45 min 后取出,迅速倒于钢板上压制,冷却至室温。通过 DSC (NETZSCH DSC404C) 以 10 K/min 的升温速率测定玻璃样品的转变温度 ( $T_g$ ) 和熔点 ( $T_m$ )。将烧制的玻璃样品置于退火炉中,设定在玻璃转变温度 ( $T_g \sim 491$  °C) 附近退火 4 h,从而减少残余应力,并增加玻璃的稳定性。最后将玻璃进行切割、打磨及抛光,得到尺寸为 10 mm  $\times$  10 mm  $\times$  2 mm 玻璃样品。

采用相干公司生产的重复频率为 250 kHz、脉冲宽度为 120 fs 的再生放大钛宝石脉冲激光器 RegA 9000 对样品表面进行辐照作用。将玻璃样品置于三维可控显微平台上,通过 100 $\times$ ,数值孔径为 0.8 的物镜聚焦入射激光于样品表面;通过计算机控制快门确定激光辐照时间分别为:0.1、1、10、30、60、120、300 s。一个连续可调的中性密度衰减片被用来调整入射激光功率。飞秒激光作用后,使用激发光为 514 nm 的拉曼光谱仪 (Oenishaw inVia) 对样品进行显微拉曼测试,研究激光作用对材料微区结构影响和析晶情况;通过 EDS (DXFORD INCA) 测试分析作用区域内 Mo 元素的含量的变化情况。

## 3 结果与分析

图 1(a) 是选用不同功率的飞秒激光经过不同时间辐照后得到的透射光学显微图像。其中辐照时间的变化对钼酸镱玻璃样品造成的影响并不显著,但是其随着功率的增大,作用区域的尺寸也逐渐增大,并且当激光功率达 800 mW 时,材料熔融后由于热膨胀激烈而出现明显地飞溅现象。从图中可以观察到激光最终的作用区域面积远大于激光光斑的尺寸,这归咎于高重复频率飞秒激光辐照样品时的热累积效应。当飞秒脉冲激光辐照样品表面时,由于其极高的峰值功率诱发非线性光吸收,在与材料作用过程中形成光致电离,并进一步诱发雪崩电离,产生大量等离子体与激光发生耦合共振,使得大部分脉冲能量能够沉淀在焦点区域,形成焦点区域的瞬时高温。由

于激光的重复频率较高,当单个脉冲能量还未扩散出去时,辐照区域又迎来下一个脉冲,在焦点区域出现热累积现象,并形成很高的温度梯度场分布,为飞秒脉冲激光诱导玻璃析晶提供了适宜的温度压力条件<sup>[19~21]</sup>。另外,在深色作用区域周围还有一个颜色较浅的圆环。这是由于激光停止辐照后,材料迅速冷却,残余应力释放而使得周围结构被挤压,因此改变了材料的折射率<sup>[21]</sup>。图 1(b)、(c)和(d)展现了激光作用过程中和结束后所观测到的图像。图 1(b)和(c)分别表示激光作用过程中去除或者未去除背景光的情况下拍摄的光学图像。可以发现,在激光作用过程中,作用区域出现了明亮的黄色荧光,这是由于飞秒激光诱导  $\text{Dy}^{3+}$  产生上转换荧光效应<sup>[22]</sup>。

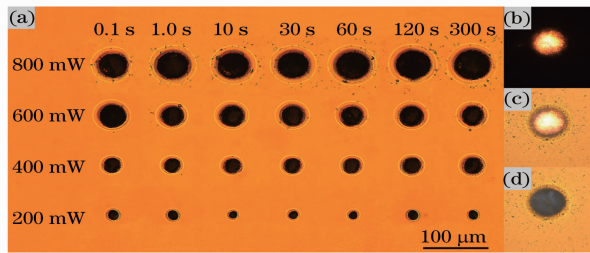


图 1 光学显微图像。(a)不同激光参数作用;(b)和(c)去除和未去除背景光情况下的实时观测;(d)是(b)作用后的结果

Fig. 1 Optical microscopic images with transmission light mode. (a) Images with different laser irradiation parameters; (b) and (c) in-situ observation without and with background light; (d) the irradiated result of (b)

由于激光作用过程中,激光功率的变化对钼酸铈玻璃造成的结构影响更显著,因此采用显微拉曼光谱仪测量不同激光功率作用下辐照区域的中心位置来分析激光功率对样品结构变化造成的影响。图 2 展现了不同功率的飞秒激光辐照 120 s 后中心位置的显微拉曼光谱以及与未辐照区域的比较,图中所使用的激光功率分别为:200、400、600、800 mW。当激光功率为 200 mW 时,拉曼峰是  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ - $\text{MoO}_3$ - $\text{B}_2\text{O}_3$  玻璃的表征峰,辐照区域中心没有晶体析出。当激光功率为 400 mW 时,呈现出  $\beta'$ - $\text{Dy}_2(\text{MoO}_4)_3$  晶体的特征峰,表明激光作用后析出  $\beta'$ - $\text{Dy}_2(\text{MoO}_4)_3$  晶体。 $\text{Dy}_2(\text{MoO}_4)_3$  晶胞是由  $\text{DyO}_7$  多面体和  $\text{MoO}_4$  四面体连接在一起所组成的。图中 400 mW 曲线的拉曼峰对应的是  $\text{MoO}_4$  四面体中三类  $\text{Mo}-\text{O}$  键的弯曲和伸缩振动模式。其中  $946\text{ cm}^{-1}$  和  $963\text{ cm}^{-1}$  对应于  $\text{Mo}-\text{O}$  对称伸缩振动模式,  $744$ 、 $827$ 、 $850\text{ cm}^{-1}$  对应于  $\text{Mo}-\text{O}$  反对称伸缩振动模式,

$327\text{ cm}^{-1}$  对应于  $\text{Mo}-\text{O}$  弯曲振动模式<sup>[23,24]</sup>。当激光功率为 600 mW 时,除了  $\beta'$ - $\text{Dy}_2(\text{MoO}_4)_3$  晶体的拉曼峰以外,另外还测量到了  $993$ 、 $819$ 、 $664\text{ cm}^{-1}$  峰值,这说明随着激光功率的变大,析出晶体的结构也随之发生变化,在作用区域中又出现了新结构。根据对钼酸盐玻璃的研究,这些新的峰位归因于  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  晶体的形成。 $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  是由氧八面体包围  $\text{Mo}$  原子形成  $\text{MoO}_6$  八面体而构成的层状结构。在 600 mW 曲线中的拉曼峰  $993$ 、 $819$ 、 $664\text{ cm}^{-1}$  对应于  $\text{MoO}_6$  八面体三类  $\text{Mo}-\text{O}$  键的伸缩振动模式,另外,  $993\text{ cm}^{-1}$  峰为层状正交相  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  的特征吸收峰<sup>[25~28]</sup>。也就是说当激光功率较大时,呈现出  $\beta'$ - $\text{Dy}_2(\text{MoO}_4)_3$  与  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  两相共存的现象。随着激光功率增大至 800 mW 时,作用中心区域  $\beta'$ - $\text{Dy}_2(\text{MoO}_4)_3$  完全消失,拉曼光谱为单一的  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  晶体峰。此外,在反射式光学显微镜下,也能够清晰的观察到不同激光条件下对钼酸铈玻璃产生的不同影响。对于 200 mW 时,激光功率较小,注入到材料内部的能量不足以补偿热扩散,因而热累积效应不显著,作用区域尺寸较小;当激光功率超过 400 mW 时,热累积效应显著,作用区域尺寸比激光光斑要大得多;当激光功率为 800 mW 时,在反射式显微镜下观察到中心为银白色物质,这正是激光作用后生成的  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  晶体。

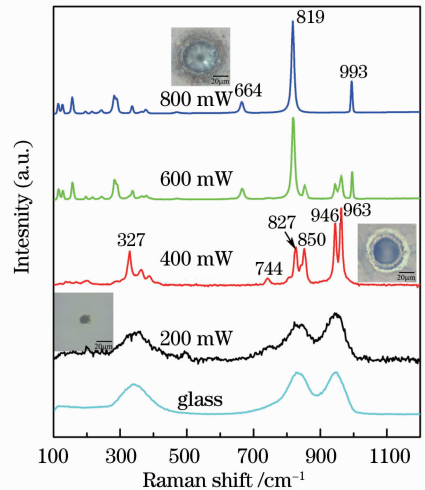


图 2 辐照区域中心位置与未辐照区域的显微拉曼光谱图。插入图像为反射式光学显微图像,由上至下分别对应的功率为 800、400、200 mW

Fig. 2 Raman spectra of laser irradiated central region and the region without irradiation of glass sample. The insert pictures show reflection optical microscopic images with laser power 800, 400, 200 mW respectively

上述拉曼测试说明了,随着激光功率的增大辐照区域中心位置的结构由  $\beta'$ -Dy<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 晶体变成了  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> 晶体。不仅如此,通过对单个辐照点的微区拉曼测量,又发现在激光功率较大的情况下,中心区域呈  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> 晶体结构,而在作用区域边缘位置测量到了代表  $\beta'$ -Dy<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 晶体的峰位。图 3 给出了自作用中心至边缘不同位置的拉曼光谱,由中心位置向外 A~F 逐点测量,对应于拉曼光谱图中的曲线 a~f。图中在中心 A 位置处表现为单一的  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> 晶体结构;随着测量位置外移至 C 处,开始出现代表  $\beta'$ -Dy<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 晶体的峰位,并在 D 位置处有所加强,而与之相应的代表  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> 晶体的峰位开始变弱;在靠近边缘的 E 位置,  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> 晶体峰位几乎完全消失,但依旧能分辨出较弱的  $\beta'$ -Dy<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 晶体峰位;最后在 F 处,呈现出钼酸铈玻璃的特征峰。这说明了在同一作用区域的不同位置飞秒激光对钼酸铈玻璃的作用程度是不同的,所形成的晶体结构也是不同的。微区显微拉曼测试反映了在同一个激光作用点的不同位置呈现出两种晶体结构  $\beta'$ -Dy<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 和  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> 晶体,也就是说 MoO<sub>3</sub> 在作用区域的中心位置主要以 MoO<sub>6</sub> 八面体结构出现,而在作用区域的边缘位置以 MoO<sub>4</sub> 四面体结构出现。

为了更好地研究飞秒激光作用导致 MoO<sub>3</sub> 形成

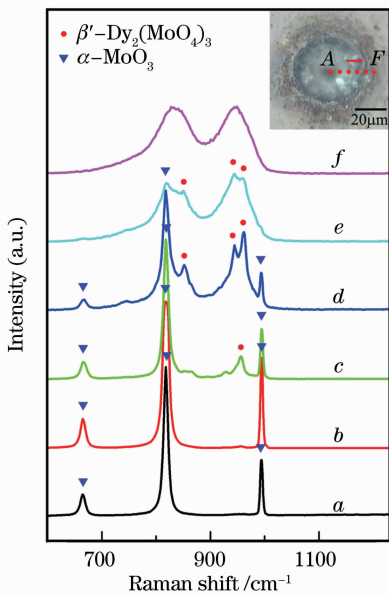


图 3 800 mW 飞秒激光辐照 60 s 后作用区域不同位置 A~F 的拉曼光谱图

Fig. 3 Raman spectra corresponding to the different positions of A~F after 800 mW femtosecond laser irradiation for 60 s

结构不同的原因,采用 EDS 测量了作用区域中心位置、边缘位置以及未辐照区域中 Mo 元素含量。图 4 是对 600 mW 飞秒激光作用 120 s 后不同位置进行能谱分析的结果,其中  $C_{M_0}$  表示测量点位置 Mo 元素的原子百分比含量,图 4(a)~(c) 分别对应于插图中的不同位置 G、H 和 I。由测量可得,未辐照区域 I 处的 Mo 含量为 8.29%,辐照区域中心位置 G 处的 Mo 含量为 0.86%,辐照区域边缘位置 H 处的 Mo 含量为 16.18%。由此可见,经过激光辐照后,中心区域的 Mo 含量明显降低,而在边缘区域出现了 Mo 元素的累积现象。Mo 元素的分布情况与采用的高重复频率飞秒激光辐照作用有着密切联系。当高重复频率飞秒激光入射到玻璃样品上时,通过多光子电离产生高密度的热等离子体,这些等离子体在短时间内(约 10 ps)将能量转移给晶格,使得作用区域的温度瞬间升高,材料被熔化,并形成很大的温度梯度场。在向外传输的冲击波作用和热扩散作用下,作用区域的材料发生体积膨胀并引发微爆,驱使元素由中心位置向外迁移。而当停止激光辐照作用后,由于材料的快速冷却,使得粘滞系数瞬间变大,导致被向外驱使的元素无法回复到中心位置,最后形成了一个中心区域密度较低的结构<sup>[29]</sup>。另外,Neov 等<sup>[30]</sup>提出随着 MoO<sub>3</sub> 含量的增加,会使得钼氧结构由 MoO<sub>6</sub> 八面体结构向 MoO<sub>4</sub> 四面体结构转变。也就是说,要形成 MoO<sub>4</sub> 四面体结构需要有充足的 MoO<sub>3</sub> 含量。在激光功率较大的情况下,中心位置的 MoO<sub>3</sub> 含量过低,不足以形成空间密度较高的 MoO<sub>4</sub> 四面体结构,而是形成了含有 MoO<sub>6</sub> 八面体结构的  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> 晶体。但在作用区域的边缘位置,由于 MoO<sub>3</sub> 含量充分,形成了含有 MoO<sub>4</sub> 四面体结构的  $\beta'$ -Dy<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 晶体。因此在激光功率较大情况下,中心位置形成  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> 晶体的主要原因是因为中心区域的 MoO<sub>3</sub> 浓度较低,更适合 MoO<sub>6</sub> 八面体结构的形成。而在采用连续激光辐照钼酸盐玻璃的情况下<sup>[17,18]</sup>,由于热累积效应不显著,故而没有形成  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> 晶体结构。对于图 2 不同激光功率辐照的情况下,中心区域所呈现出不同的晶体结构是因为在不同激光功率作用下,注入到材料中的能量存在差异,使得中心区域的 Mo 元素含量有所不同。当入射激光功率较低的时候,中心区域的 Mo 元素含量没有出现严重的缺失,在热作用的过程中,形成  $\beta'$ -Dy<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 晶体;当入射激光功率较高的时候,中心区域的 Mo 元素含量由于微爆现象剧烈而明显减少,使得中心区域形成  $\alpha$ -

MoO<sub>3</sub> 晶体。

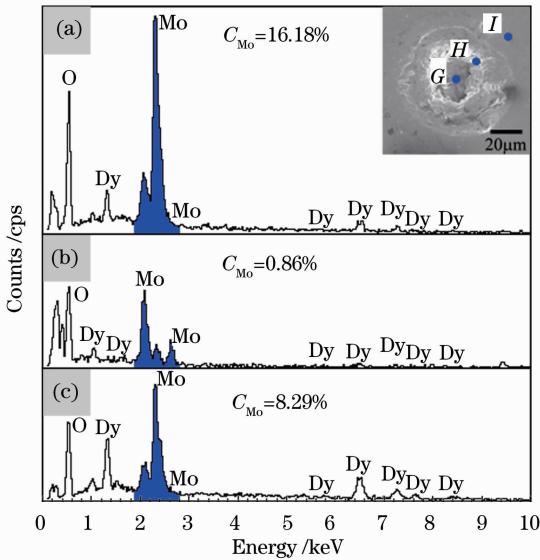


图 4 辐照区域不同位置 EDS 测量

Fig. 4 EDS analysis in different positions

统计了不同激光功率和不同辐照时间下，中心区域析晶的有关情况以便于分析钼酸铈玻璃内 MoO<sub>3</sub> 在激光作用过程中结构的变化情况。图 5 中 ①~④分别表示：没有晶体析出，析出单一  $\beta'$ -Dy<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 晶体，析出  $\beta'$ -Dy<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 晶体和  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> 晶体混合结构，析出单一  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> 晶体这 4 种情况。可以观察到，当激光功率为 200 mW 时，即使作用时间再长，也没有晶体析出。当激光功率为 400 mW 或者 600 mW 时，随着作用时间的增大，析出的晶体结构发生了变化，由 Dy<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 晶体  $\beta'$  相向 MoO<sub>3</sub> 晶体  $\alpha$  相转变。而当激光功率增大为 800 mW 时，即使作用时间很短，也能观察到单一的  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> 晶体结构。考虑到高重复频率这一特点，在激光对钼酸铈玻璃作用的过程中，激光作用的功率大小决定了热累积效应显著与否，而激光作用的时间长短则改变了由热累积效应引起的局域温度上升量。也就是说，当激光功率太小或太大的时候，改变作用时间对材料的影响并不显著；相对地，当激光功率适宜时，时间作用效应会比较突出。通过 400 mW 或 600 mW 功率不同辐照时间下的比较，可以发现在激光作用过程中，首先形成的是 MoO<sub>4</sub> 四面体结构，而随着激光作用时间的增加，在热累积效应持续作用下，辐照区域的温度进一步升高，微爆现象使得中心区域 MoO<sub>3</sub> 含量降低，从而导致 MoO<sub>4</sub> 四面体结构向 MoO<sub>6</sub> 八面体结构转变。因此，钼氧结构不仅会随着 MoO<sub>3</sub> 含量的增加而由 MoO<sub>6</sub> 八面体结构向 MoO<sub>4</sub> 四面体结构转变；而且

会随着 MoO<sub>3</sub> 含量的减少出现由 MoO<sub>4</sub> 四面体结构向 MoO<sub>6</sub> 八面体结构转变的现象。

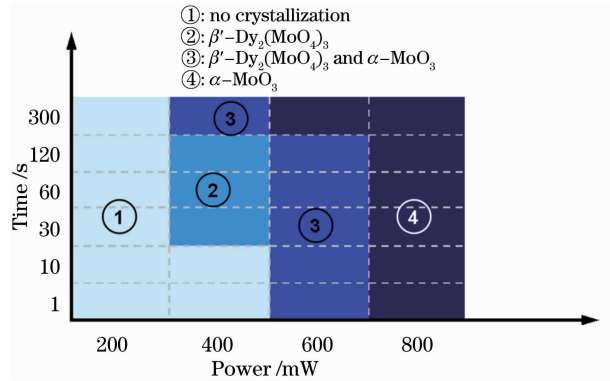


图 5 中心区域析出  $\beta'$ -Dy<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 和  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> 晶体在不同激光条件作用下分布情况

Fig. 5 Distribution of  $\beta'$ -Dy<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> and  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> crystallization in the center region with various laser parameters

## 4 结 论

利用高重复频率飞秒脉冲激光在钼酸铈玻璃表面诱导出了  $\beta'$ -Dy<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 和  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> 两种晶体。研究表明，在激光作用过程中高温区域更容易形成含 MoO<sub>6</sub> 八面体结构的  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> 晶体；相对地，在周边区域或者激光功率较小的情况下，会形成含 MoO<sub>4</sub> 四面体结构的  $\beta'$ -Dy<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 晶体。另外，随着激光作用时间的增加，中心区域会发生由  $\beta'$ -Dy<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 晶体结构向  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> 晶体结构转变的现象。通过 EDS 测量 Mo 元素含量的变化情况， $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> 晶体结构形成的区域对应于 Mo 元素含量减少的区域。MoO<sub>3</sub> 含量的减少，会引发 MoO<sub>4</sub> 四面体结构向 MoO<sub>6</sub> 八面体结构转变的现象。这些研究工作对于进一步用飞秒激光诱导玻璃析晶的方法制备单一的 Dy<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 晶体或者是 MoO<sub>3</sub> 晶体有着积极的指导意义。

## 参 考 文 献

- 1 Y. Shimotsuma, P. G. Kazansky, J. Qiu *et al.*. Self-organized nanogratings in glass irradiated by ultrashort light pulses[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2003, **91**(24): 247405
- 2 T. Jia, M. Baba, M. Suzuki *et al.*. Fabrication of two-dimensional periodic nanostructures by two-beam interference of femtosecond pulses[J]. *Opt. Express*, 2008, **16**(3): 1874~1878
- 3 Li Zhihua, Fan Jingqin, Li Punian *et al.*. Effect of laser energy accumulation on surface periodic structure induced by femtosecond laser[J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(1): 68~73  
李智华, 范敬钦, 李普年等. 能量累积效应对飞秒激光诱导表面周期结构的影响[J]. *中国激光*, 2010, **37**(1): 68~73
- 4 Wu Tengfei, Zhou Changhe, Zhu Linwei. Periodic microstructures on chromium film induced by femtosecond laser

- [J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(3): 722~725  
武腾飞, 周常河, 朱林伟. 飞秒激光诱导铬膜产生周期性微结构[J]. *中国激光*, 2010, **37**(3): 722~725
- 5 Zhou Kan, Feng Donghai, Li Xia *et al.*. Periodic nanoripples and photoluminescence on ZnO: Al film induced by femtosecond laser pulses[J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, **31**(8): 0816002  
周侃, 冯东海, 李霞等. 飞秒激光诱导 ZnO:Al 薄膜周期结构及其光致发光特性[J]. *光学学报*, 2011, **31**(8): 0816002
- 6 T. T. Fernandez, S. M. Eaton, G. D. Valle *et al.*. Femtosecond laser written optical waveguide amplifier in phosphor-tellurite glass [J]. *Opt. Express*, 2010, **18** (19): 20289~20297
- 7 M. Deubel, G. Von Freymann, M. Wegener *et al.*. Direct laser writing of three-dimensional photonic-crystal templates for telecommunication[J]. *Nature Materials*, 2004, **3**(7): 444~447
- 8 Q. Z. Zhao, J. R. Qiu, X. W. Jiang *et al.*. Direct writing computer-generated holograms on metal film by an infrared femtosecond laser[J]. *Opt. Express*, 2005, **13**(6): 2089~2092
- 9 K. Miura, J. Qiu, T. Mitsuyu *et al.*. Space-selective growth of frequency-conversion crystals in glasses with ultrashort infrared laser pulses[J]. *Opt. Lett.*, 2000, **25**(6): 408~410
- 10 Y. Liu, B. Zhu, Y. Dai *et al.*. Femtosecond laser writing of Er<sup>3+</sup>-doped CaF<sub>2</sub> crystalline patterns in glass[J]. *Opt. Lett.*, 2009, **34**(21): 3433~3435
- 11 Jiang Xiongwei, Qiu Jianrong, Zeng Huidan *et al.*. Femtosecond laser induced BaTiO<sub>3</sub> crystal precipitation in glass [J]. *Acta Optica Sinica*, 2002, **22**(10): 1279~1280  
姜雄伟, 邱建荣, 曾惠丹等. 飞秒激光诱导玻璃内析出 BaTiO<sub>3</sub> 晶体[J]. *光学学报*, 2002, **22**(10): 1279~1280
- 12 Yang Junyi, Ma Hongliang, Lu Bo *et al.*. Raman spectroscopy study of phase transformation of TiO<sub>2</sub> rutile single crystal induced by infrared femtosecond laser [J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(10): 1909~1912  
杨俊毅, 马洪良, 鲁波等. 飞秒激光诱导二氧化钛金红石单晶相变的拉曼光谱研究[J]. *光学学报*, 2007, **27**(10): 1909~1912
- 13 M. J. Zhong, Y. M. Han, L. P. Liu *et al.*. Crystallization of 21.25Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-63.75MoO<sub>3</sub>-15B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass induced by femtosecond laser at the repetition rate of 250 kHz[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2010, **257**(4): 1185~1188
- 14 S.-H. Lee, M. J. Seong, C. E. Tracy *et al.*. Raman spectroscopic studies of electrochromic  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> thin films[J]. *Solid State Ionics*, 2002, **147**(1-2): 129~133
- 15 J.-P. Pereira-Ramos, N. Kumagai, N. Kumagai. Low temperature molybdenum oxide as host lattice for lithium intercalation[J]. *J. Power Sources*, 1995, **56**(1): 87~90
- 16 C. Julien, G. A. Nazri, J. P. Guesdon *et al.*. Influence of the growth conditions on electrochemical features of MoO<sub>3</sub> film-cathodes in lithium microbatteries[J]. *Solid State Ionics*, 1994, **73**(3-4): 319~326
- 17 R. Nakajima, M. Abe, Y. Benino *et al.*. Laser-induced crystallization of  $\beta$ -RE<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> ferroelectrics (RE: Sm, Gd, Dy) in glasses and their surface morphologies [J]. *J. Non-Crystalline Solids*, 2007, **353**(1): 85~93
- 18 R. Nakajima, T. Honma, Y. Benino *et al.*. Patterning of ferroelectric  $\beta$ '-Gd<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> crystal lines on the glass surface by transition metal atom heat processing[J]. *J. Ceramic Society of Japan*, 2007, **115**(10): 582~587
- 19 M. Sakakura, M. Shimizu, Y. Shimotsuna *et al.*. Temperature distribution and modification mechanism inside glass with heat accumulation during 250 kHz irradiation of femtosecond laser pulse[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **93**(23): 231112
- 20 M. Shimizu, M. Sakakura, M. Ohnishi *et al.*. Mechanism of heat-modification inside a glass after irradiation with high-repetition rate femtosecond laser pulse [J]. *J. Appl. Phys.*, 2010, **108**(7): 073533
- 21 S. Eaton, H. Zhang, P. Herman *et al.*. Heat accumulation effects in femtosecond laser-written waveguides with variable repetition rate[J]. *Opt. Express*, 2005, **13**(12): 4708~4716
- 22 Zhang Songmin, Li Qian, Zhu Bin *et al.*. Upconversion luminescence of Dy<sup>3+</sup> doped glass by femtosecond laser irradiation [J]. *J. Wuhan University of Technology*, 2007, **29**(1): 327~330  
张松敏, 李倩, 朱斌等. 飞秒激光诱导 Dy<sup>3+</sup> 掺杂玻璃的上转换发光[J]. *武汉理工大学学报*, 2007, **29**(1): 327~330
- 23 F. G. Ullman, B. J. Holden, B. N. Ganguly *et al.*. Raman spectrum of gadolinium molybdate above and below the ferroelectric transition [J]. *Phys. Rev. B*, 1973, **8** (6): 2991~2998
- 24 S. S. Saleem, G. Aruldas, H. D. Bist. Normal modes of the MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ion in Tb<sub>1.8</sub>Eu<sub>0.2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> single crystal[J]. *J. Solid State Chemistry*, 1983, **48**(1): 77~85
- 25 L. Seguin, M. Figlarz, R. Cavagnat *et al.*. Infrared and Raman spectra of MoO<sub>3</sub> molybdenum trioxides and MoO<sub>3</sub> · xH<sub>2</sub>O molybdenum trioxide hydrates[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 1995, **51** (8): 1323~1344
- 26 Y. Zhao, J. Liu, Y. Zhou *et al.*. Preparation of MoO<sub>3</sub> nanostructures and their optical properties [J]. *J. Physics: Condensed Matter*, 2003, **15**: L547~L552
- 27 T. He, J. Yao. Photochromism of molybdenum oxide [J]. *J. Photochemistry and Photobiology*, 2003, **4**(2): 125~143
- 28 G. A. Nazri, C. Julien. Far-infrared and Raman studies of orthorhombic MoO<sub>3</sub> single crystal [J]. *Solid State Ionics*, 1992, **53-56**(1): 376~382
- 29 E. N. Glezer, E. Mazur. Ultrafast-laser driven micro-explosions in transparent materials [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **71**(7): 882~884
- 30 S. Neov, I. Gerasimova, B. Sidzhimov *et al.*. Investigation of short-range atomic order in glasses from the MoO<sub>3</sub>-TeO<sub>2</sub> system [J]. *J. Mater. Sci.*, 1988, **23**(1): 347~352