

超快激光调控纳米晶形核及生长研究进展

孙轲¹, 姜海怡¹, 熊凯怡¹, 张博¹, 谭德志^{2*}, 邱建荣^{1**}¹浙江大学光电科学与工程学院, 浙江 杭州 310027;²之江实验室, 浙江 杭州 311121

摘要 超快激光具有超快、超强和超宽频谱的特点, 聚焦的超快激光可以瞬间在透明材料内部产生极高的温度和压强。在这种局域极端条件下, 材料的内部结构会发生许多新奇的变化。以全无机卤化物钙钛矿纳米晶(PCN)为例, 阐述了超快激光诱导玻璃内部形核和析出纳米晶的基本原理, 总结了近年来利用超快激光技术在玻璃内部析出全无机 PCN 的研究现状, 分析了其在光存储和彩色显示等领域中的应用前景。

关键词 超快光学; 超快激光; 可控析晶; 纳米晶; 钙钛矿; 玻璃

中图分类号 TN249

文献标志码 A

DOI: 10.3788/AOS202242.1732001

Research Progress of Ultrafast Laser Regulated Nucleation and Growth of Nanocrystals

Sun Ke¹, Jiang Haiyi¹, Xiong Kaiyi¹, Zhang Bo¹, Tan Dezhi^{2*}, Qiu Jianrong^{1**}¹College of Optical Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, Zhejiang, China;²Zhejiang Lab, Hangzhou 311121, Zhejiang, China

Abstract Ultrafast laser has features of ultrafast speed, ultra-high intensity, and ultra-wide spectrum. Focused ultrafast laser can instantaneously generate extremely high temperature and pressure within transparent materials. Under such local extreme conditions, many new changes in the internal structures of the materials take place. Taking all-inorganic halide perovskite nanocrystals (PNCs) as an example, the basic principle of ultrafast laser-induced nucleation and nanocrystal precipitation in glass is expounded. Researches conducted in recent years on the precipitation of all-inorganic PNCs in glass by ultrafast laser are summarized, and the applications of this technology in the fields of optical storage and color display are analyzed.

Key words ultrafast optics; ultrafast laser; controllable crystallization; nanocrystal; perovskite; glass

1 引言

随着信息技术的发展, 集成光子器件已显示出将无源光学元件和有源光学元件以可扩展的方式集成在一个芯片上的潜力, 在通信、航天和国家安全等领域中扮演着举足轻重的角色^[1-2]。在过去的 10 年中, 集成光子学已经从商业化的硅基、III-V 族扩展到了锗晶体、铌酸锂晶体和玻璃等光电材料平台上, 其应用包括激光器、布拉格光栅、波导、谐振器、调制器和光电探测器等都在被不断地探索和优化^[3-8]。目前, 集成光子学面临的最大挑战之一是开发一种通用且灵活的加工方法, 在透明光电材料平台(锗晶体、铌酸锂晶体和玻璃等)上形成光子元件的同时, 获得低损耗的光波导将元

件互联^[9-11]。氧化物玻璃材料因其出色的光学性能和可按需设计组分的特点, 成为研究承载集成光子器件的主要介质平台^[12-13]。利用超快激光诱导多光子吸收技术能够以较高的加工精度对玻璃内部的结构和性能进行调控, 进而在集成光子学领域中引起了研究者的广泛关注。

相比于传统的硅基光刻集成光子学技术, 超快激光加工技术赋予了集成光子器件在三维(3D)空间内的高集成度。与连续激光光刻技术不同, 由于超快激光脉冲的高峰值功率, 激光在焦点处被非线性吸收, 因此通过移动玻璃内部激光聚焦的焦点实现三维空间内局部辐照, 就可以调控激光聚焦的光和热效应以创建复杂的三维结构, 如形成直写波导、析出纳米晶, 以及

收稿日期: 2022-05-25; 修回日期: 2022-07-01; 录用日期: 2022-07-11

基金项目: 国家重点研发计划(2021YFB2802000)、国家自然科学基金(U20A20211)

通信作者: *wctdz@zju.edu.cn; **qir@zju.edu.cn

诱导色心、纳米光栅、金属纳米颗粒和微孔的形成等^[14-23]。将功能性的纳米晶嵌入到玻璃介质中,可将纳米晶独特的发光、非线性光学等特性与玻璃的高集成度融合。利用超快激光在玻璃内部选择性析晶是玻璃基集成光子学领域的一个重大突破,为开发高效集成电光调制器、光频率转换器和发光器件奠定了基础,并进一步为新型、低成本的微型化光学器件的发展开辟了新的途径。

为了深入了解玻璃的析晶过程,并在此基础上开发新型功能玻璃,形核和晶粒生长的控制至关重要。这个问题的关键之一是玻璃的组成设计,因为在给定的玻璃中成核行为和析出晶体的种类很大程度上取决于玻璃的化学成分。此外,超快激光辐照的条件(辐照时间、脉冲宽度、重复频率和单脉冲能量等)可以调控超快激光在玻璃内部辐照的光和热效应,进一步控制纳米晶形核和后续生长的动力学过程。最近,全无机卤化物钙钛矿(后文简称钙钛矿)纳米晶因其丰富的物理和光电性质,如可调带隙、较大的光学吸收系数、较大的载流子扩散长度、较高的载流子迁移率和较高的光发射效率等,在各种光电器件应用包括太阳能电池、光电探测器、发光二极管和激光等领域中均展现出了巨大的应用潜力^[24-26]。虽然已在光电性能方面取得了较大进展,但是由于钙钛矿纳米晶本身离子晶体的结构和形成能较低的特点,在潮湿环境中或光照条件下很容易发生降解和相转变,因此许多策略如利用元素掺杂、制备核壳结构的保护层和添加沉积钝化层等方法均被用于增强其稳定性^[27-29]。使用玻璃基质将钙钛矿纳米晶完全包覆使其与外界环境隔离,其增强的稳定性和抗水氧侵蚀能力受到了广大研究者的关注^[30]。本文主要以全无机钙钛矿纳米晶为例,从超快激光辐照的辐照时间、脉冲宽度和重复频率等调控纳米晶形核和生长的过程及其应用两个方面分析该领域的研究进展。

2 超快激光诱导玻璃内部析晶机理

一般情况下,玻璃是通过通过对过冷熔融液体进行淬火制备的,因此其内能介于熔融体和晶体之间,处于一种热力学亚稳态。当玻璃在外部能量的输入下被加热到 T_g (相转变温度)以上的温度时,玻璃将再次变为过冷熔体。过冷熔体黏度随着温度的升高而降低,原子和结构单元产生移动或扩散,在这个过程中,如果输入的能量高,过冷熔体中就会出现热力学平衡态的结晶相^[31-33]。在超快激光与玻璃材料相互作用的过程中,激光作为能量的输入源在辐照区产生多光子吸收和非线性电离,辐照区在产生大量的高温高压等离子体的同时继续吸收激光能量。随着激光能量的不断注入,沉积的能量部分以热的形式释放形成高温熔融区,在升温后具有高温高压的等离子体推动下,玻璃原子基团间的化学键不断发生断裂和重组,最终在冷却后形成有序的晶体结构^[34-35]。

在超快激光诱导结晶过程中,只对有限的空间区

域进行局部加热,在激光焦点附近区域内产生一个温度的梯度场,聚焦中心的温度最高并由此向外梯度辐射。激光聚焦区域中形成的温度场的平均温度将直接影响晶粒的成核和生长。温度与成核速率和生长速率的函数关系如图 1 所示。在较低的平均温度下,晶粒具有较大的成核速率与较小的生长速率,而在较高的温度下具有较小的成核速率与较大的生长速率,只有在合适的温度区间内,辐照区域中才能实现在形核的同时产生晶粒生长^[36-37]。此外,在这个过程中,形核过程一般以非均质成核的方式进行,且与激光诱导玻璃产生的点缺陷如微裂纹和孔洞等息息相关,这是因为类似的缺陷结构可以作为晶核籽晶形成的起始位点^[38-40]。考虑到成核和晶体生长对温度的依赖性,超快激光聚焦于玻璃内部的温度场的调控成为诱导玻璃析晶的关键因素。

由超快激光辐照在玻璃内部形成的温度场主要是由多个脉冲辐照后形成的,当脉冲间隔小于吸收的能量在材料介质中扩散所需的时间时,辐射区域内的温度分布就会受到多脉冲辐照所引起的热积累的影响^[41-42]。调控超快激光辐照的参数(如辐照时间、脉冲宽度和重复频率等)一方面可以在纳米晶前驱体玻璃中指定区域内诱导微孔或裂纹结构,通过后续的热处理在类似结构区域中形成晶核并使晶体生长,另一方面可以在玻璃内部指定空间中形成稳定合适的温度场,在形核的同时使晶核进一步生长,获得由特定纳米晶构成的定制化图案。

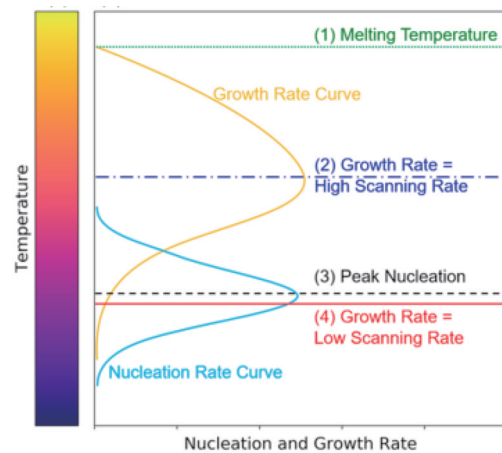


图 1 成核速率和生长速率与温度的函数关系^[36]

Fig. 1 Nucleation rate and growth rate varying with temperature^[36]

3 超快激光诱导玻璃内部析晶

3.1 超快激光诱导形核

有关超快激光诱导玻璃内部析晶的工作最早可以追溯到 2000 年, Miura 等^[43]使用波长为 800 nm、脉冲宽度为 130 fs、重复频率为 200 kHz 的飞秒激光在 BaO-Al₂O₃-B₂O₃玻璃中成功析出了 β -BaB₂O₄ (BBO) 晶体。该工作开创性地将超快激光技术用于玻璃内部空间选

择性析晶。2020年, Huang等^[44]利用飞秒激光辐照结合后续热处理的方法, 在玻璃基质($21\text{SiO}_2-52\text{B}_2\text{O}_3-6\text{ZnO}-5\text{SrO}_2-6\text{NaBr}-7\text{Cs}_2\text{O}-3\text{PbO}$)内部析出了全无机 CsPbBr_3 纳米晶。将波长为800 nm、脉冲宽度为150 fs、重复频率为1 kHz的飞秒激光在不同的曝光时间和激光功率密度下聚焦在玻璃上写入点阵, 再经过350 °C热处理, 获得了在紫外光照射下发出绿光的含 CsPbBr_3 纳米晶的点阵。他们认为在1 kHz的重复频率下虽然飞秒激光产生的热积累效应很小, 但是在激光辐照的焦点区域中由于非线性多光子吸收过程的存在, 故其产生的温度足以在冷却阶段形成晶核。进一步, 通过高分辨透射电子显微镜(HRTEM)观测也证实了这一解释, 玻璃基质中激光辐照区域产生了直径约为1 nm的晶核。经过热处理后, 透射电子显微镜照片显示了晶核生长的过程, 如图2(c)~(e)所示, 生长的纳米晶平均直径最终可达到3.8 nm。在此基础上,

他们研究了不同脉冲宽度对辐照区域形貌的影响, 当将重复频率设置为50 kHz时, 在较窄的脉冲宽度(0.5 ps)辐照条件下可获得最大的辐照改性区域, 热处理后可获得较大尺寸的发光点。2020年, 该团队使用同样的方法, 利用飞秒激光辐照的方法在玻璃基质内部诱导晶核, 经过450 °C后热处理获得了蓝色发光的 $\text{CsPb}(\text{Cl}/\text{Br})_3$ 纳米晶^[45]。除点阵图案外, 他们分别在这两项工作中演示了基于线条的图案化, 进一步显示了超快激光诱导的方法在纳米晶图案化方面的应用潜力。该研究证明了使用超快激光辐照的方法可以在低重复频率的条件下在玻璃内部诱导钙钛矿纳米晶形核, 通过后续的热处理提供稳定的温度条件使得在指定区域中形成的晶核生长为晶粒, 进而获得了空间位置可控的纳米晶图案。此外, 由于玻璃基质的包裹作用, 超快激光诱导形成的全无机钙钛矿纳米晶在抗水氧侵蚀方面表现出了良好的稳定性。

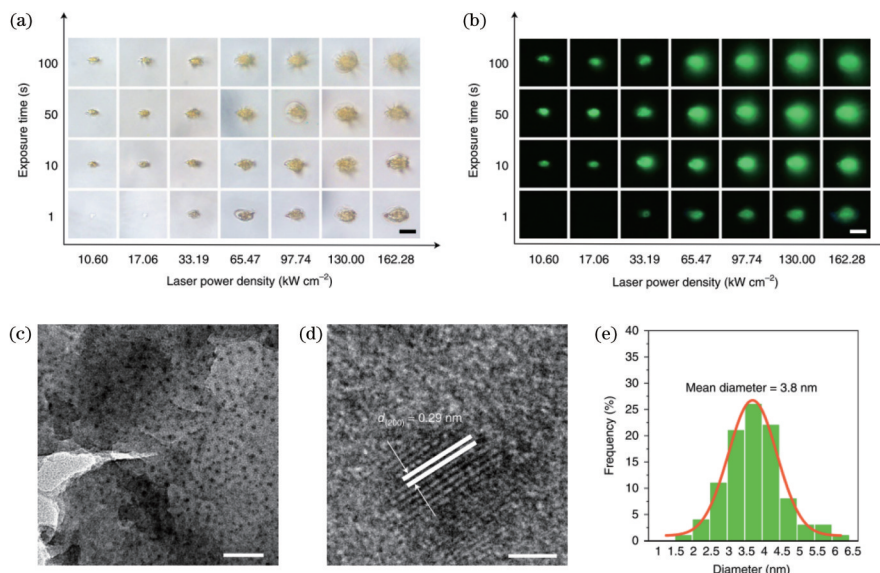


图2 不同激光功率密度和曝光时间辐照下的点阵照片^[44]。(a) 自然光;(b) 365 nm 紫外光(退火后);(c) 透射电子显微镜图像;(d) 高分辨透射电子显微镜图像;(e) 纳米晶的尺寸分布

Fig. 2 Optical images of femtosecond laser-induced dots (after annealing) formed at different laser power densities and exposure time^[44].

(a) Natural light; (b) 365 nm ultraviolet light (after annealing); (c) transmission electron microscope image; (d) high resolution transmission electron microscope image; (e) size distribution of nanocrystals

2020年, Du等^[46]使用不同波长(紫外到近红外)的超快激光和后续热处理的方法分别在低熔点硼磷酸盐玻璃表面和内部析出了 CsPbBr_3 纳米晶。首先, 他们在不经过热处理的情况下研究了相同激光参数下在玻璃表面和内部分别辐照的结果, 在使用波长较短的纳秒激光和皮秒激光, 以及波长较长的飞秒激光和皮秒激光辐照时, 均能在玻璃表面上直接诱导出 CsPbBr_3 纳米晶。使用波长较短的纳秒激光(波长为351 nm、脉冲宽度为20 ns)和皮秒激光(波长为532 nm、脉冲宽度为10 ps)辐照玻璃, 经过热处理后, 表面纳米晶的发光强度减弱, 这是由玻璃表面存在缺陷和晶核经过热处理后纳米晶粒尺寸减小导致的。经过热处理后, 使用波长较长的飞秒激光(波长为800 nm、脉冲宽度为

120 fs)和皮秒激光(波长为1064 nm、脉冲宽度为10 ps)辐照玻璃表面和内部均能形成纳米晶, 而使用波长较短的低峰值功率激光在内部不能形成纳米晶。实验结果表明: 当超快激光辐照玻璃表面时, 由于玻璃表面本身存在晶核, 故在激光辐照过程中晶核可以直接生长成晶粒; 当长波长的高峰值功率激光辐照玻璃内部时, 需要先在玻璃内部产生晶核, 再通过后续的热处理使晶核生长。该项研究说明了玻璃内部析晶过程与形核之间的必然联系, 为超快激光在玻璃内部直写纳米晶的研究奠定了基础。

3.2 超快激光直写纳米晶

许多研究已证实利用超快激光辐照的方法可以在玻璃内部诱导形成全无机卤化物钙钛矿纳米晶核, 在

此基础上,如何调控超快激光的热累积效应在形核的同时形成独特的温度梯度使纳米晶生长成为一个有趣且潜力巨大的课题。2020年,Hu等^[47]利用波长为1040 nm、脉冲宽度为300 fs的飞秒激光在玻璃基质中直写,获得了CsPbBr₃纳米晶线条。当单脉冲能量为12 μJ、扫描速率为5 μm/s、重复频率在25~200 kHz范围内变化时,随着重复频率的增加,发光光谱的峰值从495 nm逐渐红移到523 nm,如图3(a)、

(b)所示。发光峰的红移说明在高重复频率条件下,焦点区域附近产生的热累积效应更明显,CsPbBr₃纳米晶的尺寸随着重复频率的增加而增大。经过400 °C的热处理后,与直写获得的纳米晶荧光光谱相比,发光峰的峰位基本不受热处理的影响,其发光的强度得到了增强且发光线条的宽度变得更宽,这说明经过热处理后更多富集在激光辐照区域中的元素形核并长大为纳米晶。

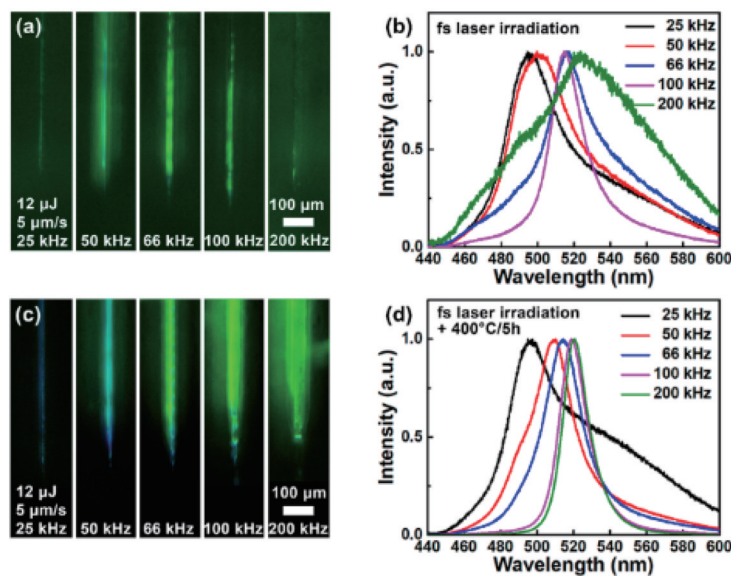


图3 脉冲能量为12 μJ、扫描速率为5 μm/s、重复频率为25~200 kHz的飞秒激光写入直线的荧光显微照片^[47]。(a)在365 nm光照射下未经热处理的写入直线的荧光照片;(b)图3(a)中激光写入直线的光致发光光谱;(c)在365 nm光照射下经过400 °C热处理5 h后写入直线的荧光照片;(d)图3(c)中激光写入直线的光致发光光谱

Fig. 3 Fluorescence micrographs of lines written by femtosecond laser with pulse energy of 12 μJ, scanning rate of 5 μm/s, and repetition rate in range of 25–200 kHz^[47]. (a) Fluorescence photo of written lines without thermal treatment under 365 nm light illumination; (b) photoluminescence spectra of lines written by femtosecond laser in Fig. 3(a); (c) fluorescence photo of written lines under 365 nm light illumination after thermal treatment at 400 °C for 5 h; (d) photoluminescence spectra of lines written by femtosecond laser in Fig. 3(c)

除绿色的CsPbBr₃纳米晶外,蓝色CsPbCl₃和红色CsPbI₃发光的纳米晶也可以通过超快激光直写的方法在玻璃内部析出。2021年,Sun等^[48]利用超快激光在硼酸盐中分别直写获得了蓝色CsPbCl₃、绿色CsPbBr₃和红色CsPbI₃发光的纳米晶,研究了激光辐照的脉冲宽度和重复频率对CsPbI₃纳米晶发光性能的影响。脉冲能量为200 nJ、脉冲频率为75~150 kHz的超高速激光产生的结构具有明显的红光发射,峰值位置在664 nm左右。如图4(b)所示,在800 nJ的脉冲能量下,将重复频率从100 kHz增加到200 kHz,峰值位置从666 nm蓝移到657 nm且光谱的半峰全宽变大。产生上述现象的原因可能有两个。一方面,激光重复频率越高,热累积效应越明显,诱导产生的晶核数量越多,由于焦点区域周围组成元素总量固定,故相邻纳米晶之间的竞争生长可能导致更小的纳米晶尺寸和更宽的尺寸分布。另一方面,激光辐照区域累积的热效应产生的较高温度可能会导致CsPbI₃纳米晶逐渐熔化。此外,他们还通过调节脉冲宽度来控制热累积效应,如

图4(e)所示。可以发现,与飞秒量级的脉冲宽度相比,当脉冲宽度的量级为几皮秒时,可以获得发光强度更高的CsPbI₃纳米晶。这是因为在不同的脉冲宽度下,纳米晶的形成过程中可能存在着生长和分解的协同作用,在脉冲宽度为飞秒量级的激光辐照热影响区中,较高的温度可能引起部分纳米晶分解,导致纳米晶数量减少。实验结果表明,优化热累积效应可以实现对所写纳米晶发光性能的控制。

3.3 超快激光诱导纳米晶带隙调控

一般来说,非晶相分离过程被认为是许多玻璃组分析晶的第一阶段。在这个过程中,与玻璃基质不相溶的富集元素相会形成熔融液滴,这些非晶相的液滴可以通过其内部的形核开始结晶,由于液滴之间的成分差异形成了扩散势垒,故随后的晶体生长将受到液滴尺寸的限制。非晶液态相分离过程是玻璃受控结晶的主要影响机制,研究这个过程将有助于进一步扩展功能性纳米晶玻璃的应用。

2022年,Sun等^[49]发现了超快激光诱导的空间选

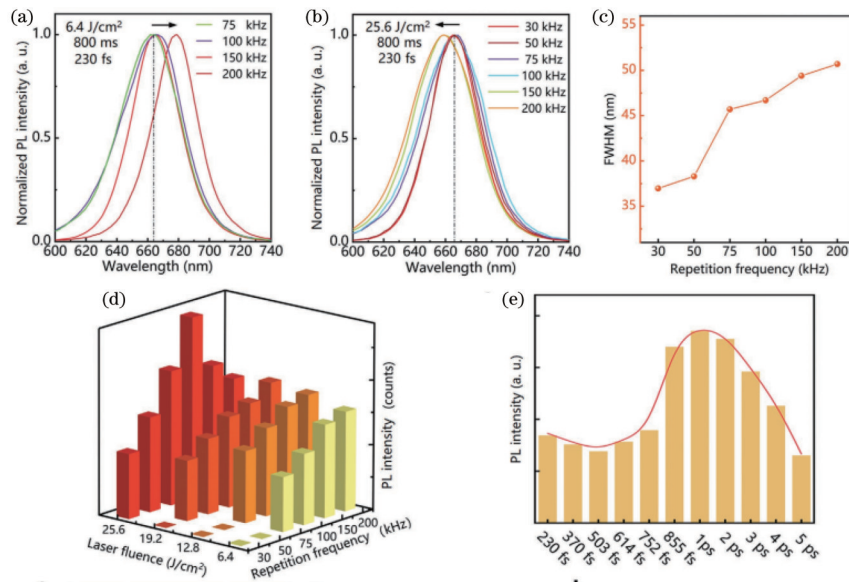


图 4 不同重复频率和脉冲宽度下激光诱导 CsPbI₃ 点阵的光致发光光谱和发光强度统计图^[48]。(a) 当激光能量密度为 $6.4 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、脉冲宽度为 230 fs、曝光时间为 800 ms、重复频率范围为 75~200 kHz 时, 405 nm 紫外光激发的 CsPbI₃ 点阵的光致发光光谱; (b) 当激光能量密度为 $25.6 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、脉冲宽度为 230 fs、曝光时间为 800 ms、重复频率范围为 30~200 kHz 时, 405 nm 紫外光激发的 CsPbI₃ 点阵的光致发光光谱; (c) 图 4(b) 中光致发光光谱的半峰全宽随重复频率的变化趋势图; (d) 不同激光能量密度和重复频率下激光诱导 CsPbI₃ 点阵的发光强度统计图; (e) 当激光能量密度为 $19.2 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、重复频率为 100 kHz、脉冲宽度为 230 fs~5 ps 时, 405 nm 紫外光激发的 CsPbI₃ 点阵的发光强度统计图

Fig. 4 Photoluminescence spectra and luminescence intensity statistics of laser-induced CsPbI₃ dots under different repetition rates and pulse widths^[48]. (a) Photoluminescence spectra of CsPbI₃ dots excited by 405 nm ultraviolet light with laser energy density of $6.4 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$, pulse width of 230 fs, exposure time of 800 ms and repetition rate range of 75–200 kHz; (b) photoluminescence spectra of CsPbI₃ dots excited by 405 nm ultraviolet light with laser energy density of $25.6 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$, pulse width of 230 fs, exposure time of 800 ms and repetition rate range of 30–200 kHz; (c) full width at half maximum of photoluminescence spectrum varying with repetition frequency in Fig. 4(b); (d) luminescence intensity statistics of laser-induced CsPbI₃ dots under different repetition rates and pulse widths; (e) luminescence intensity statistics of CsPbI₃ dots excited by 405 nm ultraviolet light with laser energy density of $19.2 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$, repetition rate of 100 kHz, and pulse width range of 230 fs–5 ps

择性微纳分相和离子交换规律, 开拓了超快激光三维极端制造新技术, 在无色透明的玻璃材料内部实现了带隙可控的三维钙钛矿纳米晶结构。他们通过调整玻璃组分中 Cl-Br-I 的比例, 在玻璃内部利用超快激光辐照实现了发光带隙连续可调的纳米晶诱导, 最终直写出了连续发光波长 (470~700 nm) 可调的纳米晶微结构, 如图 5(a) 所示。该团队系统性探究了重复频率、脉冲宽度和能量密度相同的情况下, 辐照时间对辐照区域产生的纳米晶发光光谱的影响, 他们认为绿色 (CsPbBr₃) 和橙色 (CsPbBr_xI_{3-x}) 的纳米晶都是在小于 500 ms 辐照时间内产生的, 红色 (CsPbI₃) 纳米晶在辐照时间为 650 ms 时出现。当辐照时间进一步增加到 800 ms 时, 较长的辐照时间可诱导多相的融合, 形成发光均匀的单发光峰。在辐照时间进一步增加到 900 ms 后, 发光光谱均存在两个发光峰, 表明了红色相和橙色相两种混合相的存在。其中, 红光相发光峰保持在 688 nm 左右, 随着辐照时间的增加, 橙色相的发光峰发生红移, 最终与红光纳米晶的发光峰合并, 进一步证实了碘离子从玻璃熔体区域迁移到了液态熔融钙钛矿相区域中。

在这个现象的基础上, 他们建立了激光辐照钙钛

矿前群体产生纳米液相分离过程的模型, 如图 6 所示, 激光辐照焦点周围首先形成高温高压的玻璃融化区域。在这样极端的高压条件下, 熔体更容易发生纳米液相分离^[50-52]。与之对应的是, 在对玻璃进行加热的条件下没有产生纳米液相分离的现象, 说明在纳米液相分离过程中超快激光诱导产生的温度场和压力场同时起到了重要作用。在超快激光辐照下, 融化区域内的液态玻璃相和富 Br 相 (Br 离子半径小, 扩散速率高) 分离。当激光继续辐照时, 富 Br 相进一步增大, 同时富 Br 相附近的 I 离子在浓度梯度驱动下向富 Br 区域迁移并与 Br 发生离子交换。在激光停止辐照后, 卤化物相与玻璃相之间发生非均质成核, 纳米晶核形成并生长。调节激光参数可以改变焦点范围内的温度和压力, 这样就能对纳米液相分离的过程进行控制, 进而对纳米相的组成元素进行调节。控制激光辐照时间能让纳米相与周围融化的玻璃基质进行离子交换, 从而进一步调控纳米相的组成元素。

4 应用

金属卤化物钙钛矿材料因其丰富的物理和光电性质, 如可调带隙、较大的光学吸收系数、较大的载流子

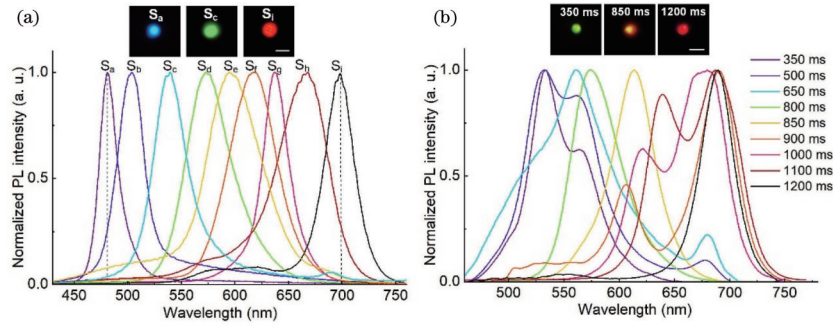


图 5 纳米晶光致发光光谱和相应的光致发光照片^[49]。(a)超快激光在 Cl-Br-I 共掺的钙钛矿玻璃中直写析出纳米晶的光致发光光谱和相应的光致发光照片；(b)不同辐照时间下激光直写析出纳米晶的光致发光光谱和相应的光致发光照片

Fig. 5 Photoluminescence spectra of nanocrystals and corresponding photoluminescence photos^[49]. (a) Photoluminescence spectra and corresponding photoluminescence photos of precipitated nanocrystals obtained by ultrafast laser direct writing in Cl-Br-I co-doped perovskite glass; (b) photoluminescence spectra and corresponding photoluminescence photos of precipitated nanocrystals obtained by laser direct writing under different irradiation time

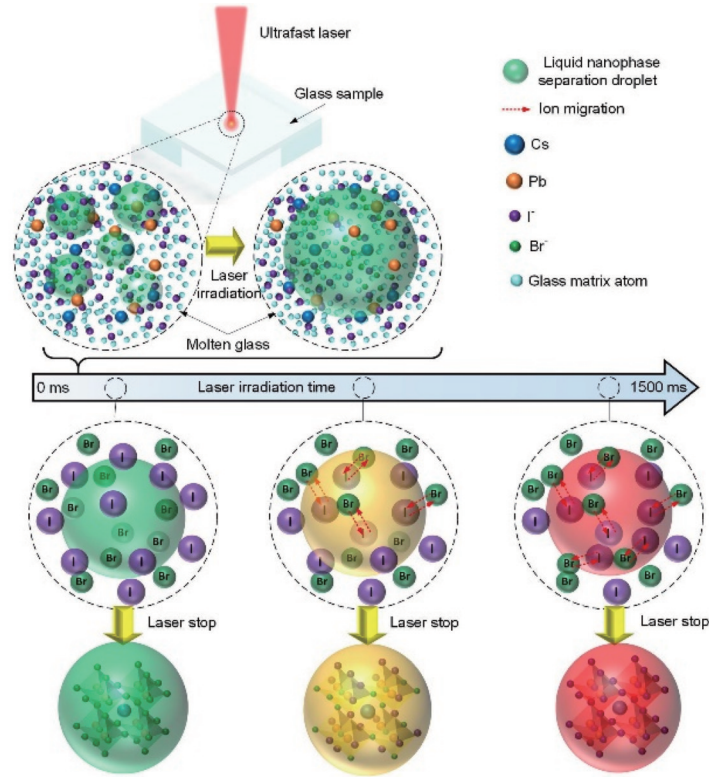


图 6 超快激光诱导纳米液相分离和 CsPb(Br_{1-x}I_x)₃ 纳米晶在 Br-I 共掺玻璃中析出的原理示意图^[49]

Fig. 6 Principle schematic diagram of ultrafast laser-induced liquid nanophase separation and precipitation of CsPb(Br_{1-x}I_x)₃ nanocrystals in Br-I co-doped glass^[49]

扩散长度、较高的载流子迁移率和较高的光发射效率等,在各种光电器件应用包括太阳能电池、光电探测器、发光二极管和激光等领域中均展现出了巨大的应用潜力。利用超快激光在玻璃基质内实现三维空间内钙钛矿纳米晶材料的图案化的设计与制造,可以赋予其新的功能和优化的性能,有望推动其在应用领域中的发展。

调控超快激光辐照的参数不仅能实现纳米晶的析出,还能在较高温度下实现纳米晶的熔化分解,如图 1 所示,这一现象可应用于纳米晶的擦除和重写中,还可

用于演示光存储和信息加密。Huang 等^[45]利用飞秒激光写入和热处理方法构造了一组 7 段的蓝色发光的数字序列。通过激光擦除数字特定的片段,可以形成新的数字。该数字代码只能在紫外光照射下解码,这提高了写入信息的安全性,如图 7(a)所示。随后,可以利用热处理过程重置数字代码,这种写入擦除过程可以重复许多个周期,该策略在下一代信息安全保护技术中具有广阔的应用前景。除加密显示外,利用超快激光可直写和擦除纳米晶的特点,还可以演示基于三维空间点阵的光存储,如图 7(b)所示,但受限于写入

速度和单点的尺寸,要实现超高密度的玻璃光存储仍需要进一步探索。进一步,他们通过对辐照参数的控制,在同一玻璃基质内实现了彩色的带隙连续可调的

纳米晶图案的直写,如图 8(c)、(d)所示,将该技术用于光存储中,可进一步将光存储技术扩展到四维光存储中。

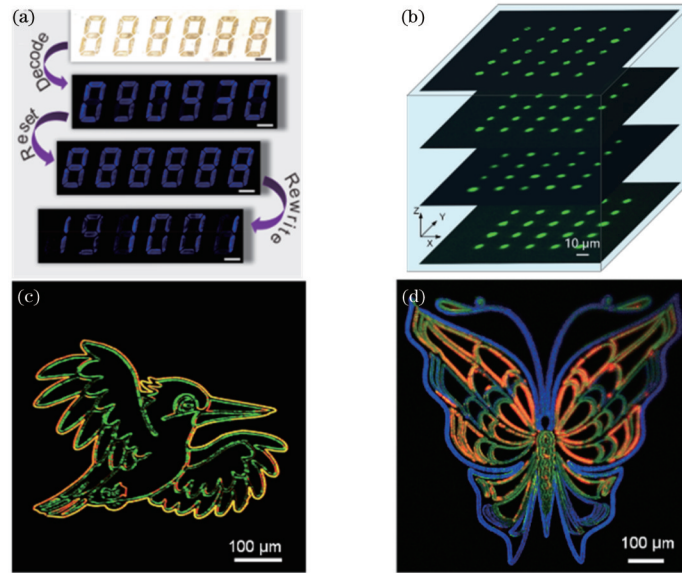


图 7 玻璃内纳米晶图案的加密显示和光存储演示。(a)玻璃内 CsPb(Cl/Br)₃纳米晶可擦除图案用于信息加密和解密的演示^[45]; (b)激光诱导纳米晶的光存储演示^[49]; (c)(d)激光直写彩色纳米晶发光图案^[49]
 Fig. 7 Encrypted display of nanocrystal patterns in glass and optical storage demonstration. (a) Demonstration of CsPb(Cl/Br)₃ nanocrystal erasable pattern in glass for information encryption and decryption^[45]; (b) laser-induced nanocrystal optical storage demonstration^[49]; (c) (d) laser direct writing color nanocrystal luminescence patterns^[49]

从器件制造的角度来看,图案化对于基于纳米晶体的器件制造非常重要,常规方法的多步骤处理使得器件的制造变得很复杂。在微发光二极管 (micro-LED) 显示领域中,基于超快激光本身具有的微纳级加工分辨率, Sun 等^[49]直接利用超快激光辐照的方法在玻璃内部诱导尺寸在 10 μm 以下的发光点,与相应的驱动芯片配合,可直接演示 micro-LED 器件,如图 8

(a)所示。利用超快激光可以在玻璃介质中诱导纳米晶具有三维空间内的多种结构和形态,扩大了全无机钙钛矿纳米晶材料在显示器件方面的应用潜力。Sun 等^[49]通过超快激光直写多层点阵,可以在空间内实现三维显示。该方案通过使用空间光调制器显示计算全息图,在三维空间内同时分层实现了“ZJU”三个发光点阵字母的三维显示,如图 8(b)所示。

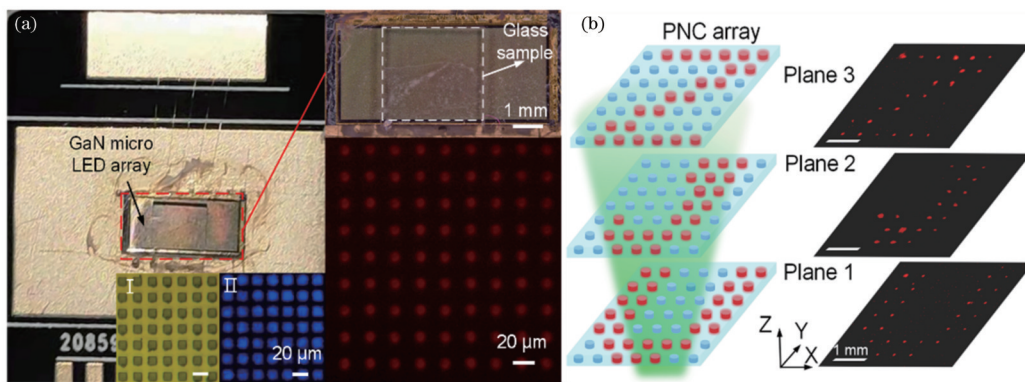


图 8 纳米晶图案化器件的应用^[49]。(a) Micro-LED 器件的照片; (b) 三维全息显示
 Fig. 8 Application of nanocrystal patterned devices^[49]. (a) Photographs of micro-LED devices; (b) three-dimensional holographic display

5 结束语

目前,研究者们已经实现了利用热场辅助超快激光辐照或激光直写的方法,在玻璃内部指定区域中可

诱导析出全无机卤化物钙钛矿纳米晶,并对该过程中激光-玻璃内部之间相互作用和可控析晶的调节机制进行了研究。通过调控超快激光的重复频率、脉冲宽度、单脉冲能量和波长等相关参数,一方面可以控制形

核过程,通过后续的热处理析出纳米晶,另一方面可以控制纳米晶的生长和分解,使用激光进行纳米晶的擦除。此外,调控超快激光的时域参数(重复频率、脉冲宽度和辐照时间等)可以改变辐照区域焦点附近的温度场和压力场,控制区域内元素迁移的过程,对形成纳米晶的发光带隙进行调节,为纳米晶的带隙调控开拓了新的途径。目前,玻璃内部析出的纳米晶的稳定性是该类型玻璃基光子器件的一大优势,但玻璃基平台在集成光子领域内的高集成度并未得到充分的发挥,有待研究者们进一步拓展,如将光波导与功能性纳米晶结合,实现光放大或激光倍频调制等。另外,在应用方面中,如何制备均匀稳定的纳米晶前驱体玻璃也是目前存在的一大技术难题。在机理上,对于激光诱导形核和生长过程的原理缺乏更深层次的研究。对不同玻璃组分中的纳米液相分离过程与形核过程、纳米晶的生长取向和纳米晶的尺寸之间的影响机制需要更深的探讨。

参 考 文 献

- [1] Gräfe M, Szameit A. Integrated photonic quantum walks [J]. *Journal of Physics B*, 2020, 53(7): 073001.
- [2] 刘雪, 陈鹤鸣, 胡宇宸. 光子晶体电光调制和粗波分复用集成器件研究[J]. *中国激光*, 2021, 48(3): 0306002. Liu X, Chen H M, Hu Y C. An integrated device for photonic-crystal electro-optic modulation and coarse wavelength-division multiplexing[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(3): 0306002.
- [3] Kahn J M, Miller D A B. Communications expands its space[J]. *Nature Photonics*, 2017, 11(1): 5-8.
- [4] Blumenthal D J. Photonic integration for UV to IR applications[J]. *APL Photonics*, 2020, 5(2): 020903.
- [5] Imbrock J, Wesemann L, Kroesen S, et al. Waveguide-integrated three-dimensional quasi-phase-matching structures[J]. *Optica*, 2020, 7(1): 28-34.
- [6] Liu S, Switkowski K, Xu C L, et al. Nonlinear wavefront shaping with optically induced three-dimensional nonlinear photonic crystals[J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 3208.
- [7] Sima F, Sugioka K, Vázquez R M, et al. Three-dimensional femtosecond laser processing for lab-on-a-chip applications[J]. *Nanophotonics*, 2018, 7(3): 613-634.
- [8] Osellame R, Lobino M, Chiodo N, et al. Femtosecond laser writing of waveguides in periodically poled lithium niobate preserving the nonlinear coefficient[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90(24): 241107.
- [9] Tan D Z, Wang Z, Xu B B, et al. Photonic circuits written by femtosecond laser in glass: improved fabrication and recent progress in photonic devices[J]. *Advanced Photonics*, 2021, 3(2): 024002.
- [10] 乔玲玲, 汪旻, 伍荣波, 等. 超低损耗铌酸锂光子学[J]. *光学学报*, 2021, 41(8): 0823012. Qiao L L, Wang M, Wu R B, et al. Ultra-low loss lithium niobate photonics[J]. *Acta Optica Sinica*, 2021, 41(8): 0823012.
- [11] 梁凤超, 李敏, 吴东岷. 低驱动、高调制 X-Cut 铌酸锂电光调制器的优化设计[J]. *光学学报*, 2018, 38(7): 0713001. Liang F C, Li M, Wu D M. Optimized design of low driving and high modulation X-Cut LiNbO₃ electro-optical modulator[J]. *Acta Optica Sinica*, 2018, 38(7): 0713001.
- [12] Li L, Lin H T, Qiao S T, et al. Integrated flexible chalcogenide glass photonic devices[J]. *Nature Photonics*, 2014, 8(8): 643-649.
- [13] Meany T, Gräfe M, Heilmann R, et al. Laser written circuits for quantum photonics[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2015, 9(4): 363-384.
- [14] Tan D Z, Sun X Y, Wang Q, et al. Fabricating low loss waveguides over a large depth in glass by temperature gradient assisted femtosecond laser writing[J]. *Optics Letters*, 2020, 45(14): 3941-3944.
- [15] Tan D Z, Sharafudeen K N, Yue Y Z, et al. Femtosecond laser induced phenomena in transparent solid materials: fundamentals and applications[J]. *Progress in Materials Science*, 2016, 76: 154-228.
- [16] Miura K, Qiu J R, Fujiwara S, et al. Three-dimensional optical memory with rewriteable and ultrahigh density using the valence-state change of samarium ions[J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 80(13): 2263-2265.
- [17] Teng Y, Zhou J J, Khisro S N, et al. Persistent luminescence of SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺, Cr³⁺ phosphors in the tissue transparency window[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2014, 147(3): 772-776.
- [18] Zhang B, Tan D Z, Liu X F, et al. Self-organized periodic crystallization in unconventional glass created by an ultrafast laser for optical attenuation in the broadband near-infrared region[J]. *Advanced Optical Materials*, 2019, 7(20): 1900593.
- [19] Tan D Z, Jiang P, Xu B B, et al. Single-pulse-induced ultrafast spatial clustering of metal in glass: fine tunability and application[J]. *Advanced Photonics Research*, 2021, 2(4): 2000121.
- [20] Qiu J R, Shirai M, Nakaya T, et al. Space-selective precipitation of metal nanoparticles inside glasses[J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 81(16): 3040-3042.
- [21] 李佳群, 闫剑锋, 李欣, 等. 透明介质材料的超快激光微纳加工研究进展[J]. *中国激光*, 2021, 48(2): 0202019. Li J Q, Yan J F, Li X, et al. Research advancement on ultrafast laser microprocessing of transparent dielectrics [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(2): 0202019.
- [22] 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.
- [23] Zhang B, Tan D Z, Wang Z, et al. Self-organized phase-transition lithography for all-inorganic photonic textures [J]. *Light: Science & Applications*, 2021, 10: 93.
- [24] Tang B, Dong H X, Sun L X, et al. Single-mode lasers based on cesium lead halide perovskite submicron spheres [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(11): 10681-10688.
- [25] Swarnkar A, Marshall A R, Sanhira E M, et al. Quantum dot-induced phase stabilization of α -CsPbI₃

- perovskite for high-efficiency photovoltaics[J]. *Science*, 2016, 354(6308): 92-95.
- [26] Gao H F, Feng J G, Pi Y Y, et al. Bandgap engineering of single-crystalline perovskite arrays for high-performance photodetectors[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(46): 1804349.
- [27] Wei Y, Cheng Z Y, Lin J. An overview on enhancing the stability of lead halide perovskite quantum dots and their applications in phosphor-converted LEDs[J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48(1): 310-350.
- [28] Shang Y Q, Li G, Liu W M, et al. Quasi-2D inorganic CsPbBr₃ perovskite for efficient and stable light-emitting diodes[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(22): 1801193.
- [29] Sun C, Zhang Y, Ruan C, et al. Efficient and stable white LEDs with silica-coated inorganic perovskite quantum dots[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(45): 10088-10094.
- [30] Chen D Q, Liu Y, Yang C B, et al. Promoting photoluminescence quantum yields of glass-stabilized CsPbX₃ (X = Cl, Br, I) perovskite quantum dots through fluorine doping[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(37): 17216-17221.
- [31] Liu X F, Zhou J J, Zhou S F, et al. Transparent glass-ceramics functionalized by dispersed crystals[J]. *Progress in Materials Science*, 2018, 97: 38-96.
- [32] 林继栋, 王志斌, 张瑞丹, 等. CsPbX₃(X=Cl, Br, I)钙钛矿量子点玻璃制备及其应用研究进展[J]. *发光学报*, 2021, 42(9): 1331-1344.
- Lin J D, Wang Z B, Zhang R D, et al. Research progresses in preparation and applications of CsPbX₃(X=Cl, Br, I) perovskite quantum dots-embedded glass[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2021, 42(9): 1331-1344.
- [33] 王连军, 刘喆, 耿镨镨, 等. 新型钙钛矿纳米晶复合玻璃制备方法研究进展[J]. *发光学报*, 2021, 42(10): 1569-1584.
- Wang L J, Liu Z, Geng R R, et al. Research progress on preparation methods of perovskite nanocrystals embedded glass[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2021, 42(10): 1569-1584.
- [34] Dai Y, Zhu B, Qiu J R, et al. Direct writing three-dimensional Ba₂TiSi₂O₈ crystalline pattern in glass with ultrashort pulse laser[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90(18): 181109.
- [35] Du X, Zhang H, Cheng C, et al. Space-selective precipitation of ZnO crystals in glass by using high repetition rate femtosecond laser irradiation[J]. *Optics Express*, 2014, 22(15): 17908-17914.
- [36] McAnany S D, Veenhuizen K, Nolan D A, et al. Challenges of laser-induced single-crystal growth in glass: incongruent matrix composition and laser scanning rate [J]. *Crystal Growth & Design*, 2019, 19(8): 4489-4497.
- [37] Dai Y, Zhu B, Qiu J R, et al. Space-selective precipitation of functional crystals in glass by using a high repetition rate femtosecond laser[J]. *Chemical Physics Letters*, 2007, 443(4/5/6): 253-257.
- [38] Lu B, Yu B K, Chen B, et al. Study of crystal formation in titanate glass irradiated by 800 nm femtosecond laser pulse[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2005, 285(1/2): 76-80.
- [39] Cao J, Mazerolles L, Lancry M, et al. Modifications in lithium niobium silicate glass by femtosecond laser direct writing: morphology, crystallization, and nanostructure [J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 2017, 34(1): 160-168.
- [40] Zhang B, Wang Z, Tan D Z, et al. Ultrafast laser inducing continuous periodic crystallization in the glass activated via laser-prepared crystallite-seeds[J]. *Advanced Optical Materials*, 2021, 9(8): 2001962.
- [41] Eaton S M, Zhang H B, Herman P R, et al. Heat accumulation effects in femtosecond laser-written waveguides with variable repetition rate[J]. *Optics Express*, 2005, 13(12): 4708-4716.
- [42] Eaton S M, Zhang H B, Ng M L, et al. Transition from thermal diffusion to heat accumulation in high repetition rate femtosecond laser writing of buried optical waveguides[J]. *Optics Express*, 2008, 16(13): 9443-9458.
- [43] Miura K, Qiu J, 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.
- [44] Huang X J, Guo Q Y, Yang D D, et al. Reversible 3D laser printing of perovskite quantum dots inside a transparent medium[J]. *Nature Photonics*, 2020, 14(2): 82-88.
- [45] Huang X J, Guo Q Y, Kang S L, et al. Three-dimensional laser-assisted patterning of blue-emissive metal halide perovskite nanocrystals inside a glass with switchable photoluminescence[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(3): 3150-3158.
- [46] Du Y, Wang X, Shen D Y, et al. Precipitation of CsPbBr₃ quantum dots in borophosphate glasses induced by heat-treatment and UV-NIR ultrafast lasers[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 401: 126132.
- [47] Hu Y Z, Zhang W C, Ye Y, et al. Femtosecond-laser-induced precipitation of CsPbBr₃ perovskite nanocrystals in glasses for solar spectral conversion[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2020, 3(1): 850-857.
- [48] Sun K, Tan D Z, Song J, et al. Highly emissive deep-red perovskite quantum dots in glass: photoinduced thermal engineering and applications[J]. *Advanced Optical Materials*, 2021, 9(11): 2100094.
- [49] 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.
- [50] Katayama Y, Inamura Y, Mizutani T, et al. Macroscopic separation of dense fluid phase and liquid phase of phosphorus[J]. *Science*, 2004, 306(5697): 848-851.
- [51] Henry L, Mezouar M, Garbarino G, et al. Liquid-liquid transition and critical point in sulfur[J]. *Nature*, 2020, 584(7821): 382-386.

[52] Kim K H, Amann-Winkel K, Giovambattista N, et al. Experimental observation of the liquid-liquid transition in

bulk supercooled water under pressure[J]. *Science*, 2020, 370(6519): 978-982.

约稿专家简介:



邱建荣(1964—),浙江大学光电科学与工程学院/现代光学仪器国家重点实验室教授,国家杰出青年科学基金获得者,教育部“长江学者”特聘教授,美国光学学会会士和美国陶瓷学会会士。兼任国际玻璃协会理事、中国硅酸盐学会特种玻璃分会副理事长。1992年于日本冈山大学获博士学位。曾获德国 Abbe 基金的国际 Otto-Schott 研究奖、日本陶瓷协会学术奖和美国陶瓷协会 G. W. Morey 奖等荣誉。担任《激光与光电子学进展》执行主编、《硅酸盐学报》副主编,以及 *Frontiers in Materials*、*Journal of Non-crystalline Solids*、美国陶瓷协会、亚洲陶瓷协会和日本陶瓷协会等 SCI 收录英文期刊的副主编等。研究方向为飞秒激光与材料相互作用、信息功能材料,以及低维纳米结构与功能复合材料。在 *Science*、*Nature Photonics*、*Nature Communication*、*Advanced Materials*、*Journal of the American Chemical Society* 和 *Physical Review Letters* 等期刊发表 SCI 收录论文 500 余篇,论文被 SCI 期刊论文他引 26500 余次。E-mail: qjr@zju.edu.cn。