

飞秒激光脉冲作用下光学玻璃的色心和折射率变化*

程光华 刘青 王屹山 于连君 赵卫 陈国夫

(中国科学院西安光学精密机械研究所瞬态光学技术国家重点实验室, 西安 710068)

摘要 实验研究了近红外飞秒激光脉冲诱导重钡火石玻璃产生的色心、紫外透明和折射率变化, 测量了样品在激光辐照前后的吸收光谱和折射率的变化. 实验发现色心的产生伴随着折射率的改变, 但色心漂白后, 折射率的改变依然存在, 表明色心与折射率改变的热稳定性不一致, 意味着飞秒激光脉冲诱导玻璃折射率变化的机理与色心产生的机理不同. 实验还观察到色心区域在紫外产生透明; 色心漂白后, 紫外透明消失的现象, 并阐述了可能的机理和应用.

关键词 飞秒激光脉冲; 玻璃; 色心; 折射率

中图分类号 TN248.1 **文献标识码** A

0 引言

通过多光子吸收, 飞秒脉冲激光可以准确地将能量沉积在透明介质内部, 导致介质折射率的改变, 折射率发生改变的面积不仅可以远小于入射激光波长的衍射极限; 而且还具有极强的空间选择性, 这促使飞秒激光在超精细加工和材料处理等方面有广阔的应用前景^[1]. 利用这些特性, 可以在各种透明介质表面或内部制作纳米尺度的结构改变区域^[2], 光波导器件, 衍射元件^[3]. 飞秒激光脉冲诱导光学透明介质折射率改变的机理研究也是研究的热点^[4-6]. 当激光直接辐射到玻璃上, 一些玻璃的颜色会发生明显的改变, 其机理是电荷的分布发生改变, 形成一个吸收带. 在这个过程中, 往往伴随着玻璃折射率的改变, 因此, 激光诱导玻璃折射率的改变很容易和色心联系起来^[6,7], 这就是所谓的色心模型^[8]. 第二种机理是基于高温冷却后的熔融石英折射率变大的事实得出的一种推断. 因为激光的热作用是非常明显的, 紧聚焦的高强度飞秒脉冲可以迅速的将能量沉积在焦点附近的区域内, 导致该区域内的温度升高, 随着脉冲的消逝而迅速冷却, 这被怀疑是导致折射率改变的一种机理^[8]. 折射率改变的第三种模型是结构改变模型, 它是基于飞秒激光导致材料内部的点或线损伤, 以及纳秒紫外激光导致材料的固化而产生的^[9]. 这三种机理都是基于部分试验现象或类比而推断出来的, 导致折射率改变具体的机理还不清楚.

本文报道了用钛宝石再生放大器输出的

800 nm, 1 KHz, 100 fs 的激光脉冲研究了重钡火石玻璃 ZbaF15 的色心与折射率改变的关系, 发现色心的稳定性与折射率改变的稳定性不一致, 意味着色心的产生与飞秒激光脉冲诱导玻璃折射率的改变还有更复杂的关系. 试验还发现, 样品产生色心以后, 对紫外产生了部分透明; 色心漂白后, 紫外吸收光谱又回到初始样品的状态.

1 实验及建立

试验中用钛宝石飞秒再生放大器 (Spitfire - F, Spectra-Physics) 作为光源, 波长为 800 nm, 脉冲宽度为 100 fs, 重复频率 0 ~ 1000 Hz 可调, 平均功率 800 mW. 将 6 mm 的光束缩束到 2 mm 后, 入射到六面抛光的 ZbaF15 (体积: 4 mm × 4 mm × 20 mm) 光学玻璃上, 移动二维计算机控制移动平台 (1 mm/s), 使样品内产生大面积均匀的色心. 图 1 (a) 是近红外飞秒激光脉冲在 ZbaF15 光学玻璃内激发的色心; (b) 是通过加低温 (低于 400°C, 这个温度不会导致折射率的变化) 使色心完全被擦除的样品.

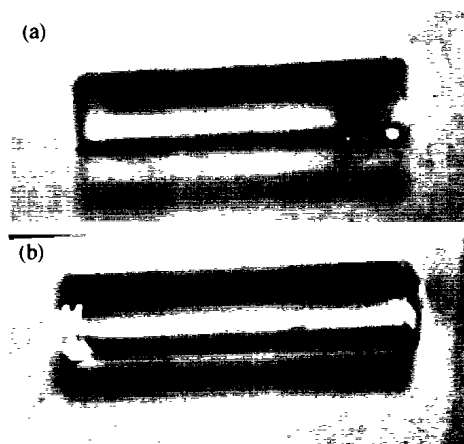


图 1 (a) 近红外飞秒激光脉冲在 ZbaF15 光学玻璃内诱导的色心, (b) 热处理后色心完全被擦除的样品

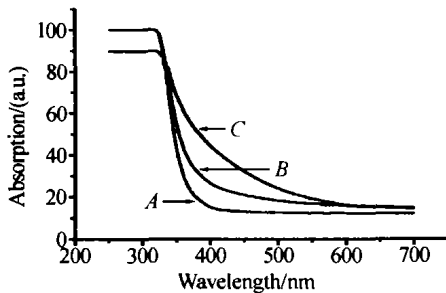
Fig. 1 (a) is color center induced by femtosecond laser pulse in ZbaF15 optical glass, and (b) is the bleached sample

*国家自然科学基金 (批准号: No. 60078004)、中国科学院创新基金 (批准号: 40001043) 资助项目

Tel: 029-88484268 Email: guanghuacheng@163.com

收稿日期: 2003-05-23

为了研究折射率变化与色心的关系,测试了初始样品(A)、色心样品(B)和色心漂白样品(C)的吸收光谱,如图2所示. 原始样品的紫外透过截止波长在350 nm,波长小于350 nm几乎全部吸收(曲线A). 色心样品的吸收边沿在600 nm,肉眼看上去呈现棕色或褐色,但在紫外部分并没有完全吸收,从330 nm到250 nm有10%的透过率(曲线B). 加热后2 min,色心消失,基本恢复到初始的透明状态. 吸收光谱如曲线C所示,和原始样品的光谱相比,在可见光波段有一点小的变化,在紫外波段却完全相同. 这是由于,色心产生后,改变了原紫外吸收离子的价态;色心漂白后,这些离子又回到初始价态.



A: The original sample; B: Color-center sample; C: Bleached sample

图2 光学玻璃 ZBaF15 的吸收光谱

Fig. 2 Absorption spectrum of ZBaF15 glass

我们测量了色心区域的折射率变化,折射率测量仪器是实验室自己研制的折射仪,它是利用菲涅耳原理,即折射率不同其反射率也不同,具有自动扫描装置和适时数据处理系统,能够快速、准确地测量大尺寸的折射率分布. 结果如图3所示,(a)为色心区域的折射率分布;(b)为色心漂白后该区域折射率的分布. 两者的变化非常小,但它们的吸收光谱却有相当大的差别.

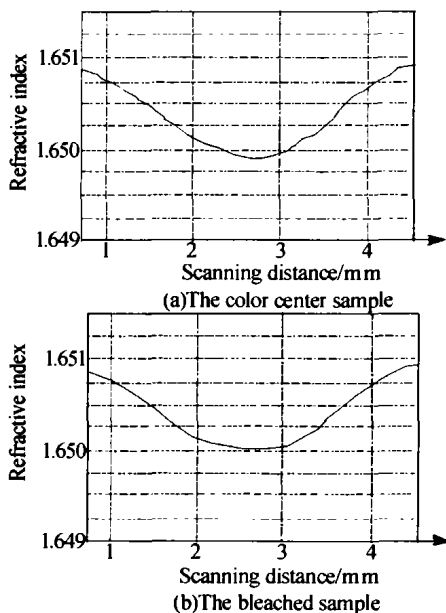


图3 色心漂白前后折射率的改变
Fig. 3 Refractive index changes

2 色心来源

色心的产生是由于原子或分子的电子跃迁所致. Effmov 等^[8]报道了红外飞秒激光作用在钠硼硅和钠钙硅玻璃中的色心,并把它归功于价带中的电子被激发到导带,同时在价带留下空穴,这些电子和空穴被玻璃的本征缺陷或杂质缺陷捕获后,形成电子捕获型色心(F心)和空穴捕获型色心(V心)^[9]. 姜雄伟等^[10]通过 ESR 分析认为一般光学玻璃在飞秒激光照射后产生的色心是空穴型色心. 实际上, ZbaF15 光学玻璃的化学成分比较复杂,除了 SiO₂ 和 B₂O₃ 作为酸性氧化物以外,还有 CTK 类玻璃成份中的那些组份(ThO₂, ZrO₂, CdO, L₂O₃)及 BaO, PbO, ZnO₂ 和 GaO. 在飞秒激光照射后,可能产生多种色心,例如,对 PbO 杂质(含量约 10%),分别存在 350 nm 和 420 nm 两个吸收心,其来源可能是一个 Pb²⁺ 失去一个电子变成 Pb³⁺ 和一个 O²⁻ 捕获一个电子成为 O⁻,也可能是 V_F⁻ 洞心(V_{pb} + O₂³⁻)和 V_F⁰(V_{pb} 捕获两个空穴)^[11]. 而且,这种色心具有不稳定性,我们用低温(150℃左右)加热或较长时间(1个月左右)的放置,都使玻璃恢复到初始的透明度,这是由于色心中的电子和空穴重新结合的结果.

3 紫外透明

从实验结果可以看出(图1和图2),色心样品的吸收光谱在紫外(250~330 nm)有约10%的透过;而原始样品在这个波段的透过率为0,样品在热处理以后在紫外的透过率也是0. 而在400 nm附近,色心漂白样品和初始样品有明显的差别,这说明部分色心还没有被完全擦除,然而紫外部分的吸收光谱完全恢复. 这可能解释为,在飞秒激光脉冲辐射玻璃时,很可能有多种不同的色心产生,一种贡献了飞秒激光脉冲的紫外透明,另一种的贡献为370 nm峰值的吸收心. 贡献于紫外吸收的部分金属离子由于电子位置或价态的改变,其吸收峰红移到可见光或近紫外波段,导致了玻璃在紫外波段的部分透明. 显然,这种紫外透明与色心的产生是直接相关的. 当色心被漂白后,这些金属离子又回到初始状态,其吸收峰又返回到紫外波段. 而且,激光再次照射时,这些金属离子由于得到或失去电子,又会导致紫外透明. 由此可见,如果将这些金属离子的电子位置或价态的热稳定性提高,就可以用来实现高密度的可重写的数据存储. 另外,有实验表明,折射率改变和色心被激发的时间在100 fs左右^[12],利用这种特性还有可能实现高速的紫外开关. 由于掺Ba的 ZbaF15 玻璃内部成份很复杂,要具体分析那些色心

对紫外透明有贡献,那些色心对近紫外的吸收有贡献,还需要进一步的研究.

4 色心与折射率变化

由于色心的产生往往伴随这材料折射率的改变,因此,很容易把折射率的改变和色心联系起来,有了描述折射率改变的色心模型.色心的吸收和色心的浓度成正比,吸收心的浓度可以用 Smakula 公式表示^[12]: $Nf = (0.87 \times 10^{17})n/(n^2 + 2)^{-1}\alpha_{\max}W$,式中 N 是色心浓度, f 是共振长度, n 是折射率, α_{\max} 是最大吸收, W 是吸收峰用电子伏特表示的半高全宽.用酒精灯加热样品不到 1 min,色心消失,立刻测量了折射率的改变和透过率光谱,但和预期结果相差很大.结合色心浓度与吸收谱的关系,从图 4 可以看出,色心样品和色心漂白样品的吸收峰都在 370 nm 左右,但前者的变化量是后者的 3 倍左右;对于吸收峰的半高全宽,色心样品 B 也是样品 C 的 2 倍左右.因此漂白后,色心浓度只有原色心样品的 1/6.折射率的改变量与色心浓度呈线性关系^[2],折射率差应该从 0.01 下降到 0.0017.但折射率的变化却很小,这种色心和超短激光脉冲诱导折射率改变的热稳定性不一致,意味着色心激发不适合于描述飞秒激光脉冲诱导的折射率改变.这个结果与 A M Streltsov^[2]等在研究熔融石英和掺硼玻璃时报道的结果一致.发现熔融石英中的 E' 心和非桥氧洞心(NBOHC)的热稳定性和折射率变化的热稳定性不一致.

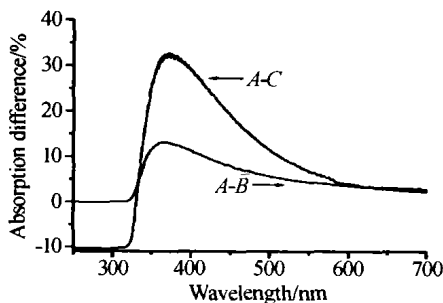


图 4 色心样品和色心漂白样品的吸收光谱与初始样品吸收光谱的差别. ABC 与图 2 相一致

Fig. 4 Absorption spectrum variations of color center sample and the bleached sample compared with the original sample

5 结论

用钛宝石飞秒激光照射 ZBAF15 光学玻璃产生色心和低温加热漂白色心,发现色心的产生伴随着折射率的改变,但色心被漂白后,折射率的改变依然存在.这意味着飞秒激光诱导玻璃折射率改变与色

心的关系更为复杂.在飞秒脉冲诱导 ZbaF15 光学玻璃产生色心的过程中,可能产生多种色心,一些引起了飞秒激光脉冲的紫外透明,另外一些导致于 370 nm 的吸收.这种性质的发现,可能用于一种新型的功能材料.

参考文献

- 1 Cheng guanghua, Wang Yishan, White J D, et al. Demonstration of high-density three-dimensional storage in fused silica by femtosecond laser pulses. *J of Appl Phys*, 2003, **84**(4):2023 ~ 2026
- 2 Strltsov A M, Borrelli N F. Study of femtosecond-laser-written waveguides in glasses. *JOSA (B)*, 2002, **19**(10): 2496 ~ 2504
- 3 Glezer E N, Mazur E. Ultrafast-laser driven micro-explosions in transparent materials. *Appl Phys Lett*, 1997, **71**(4):882 ~ 884
- 4 Fan Ch H, Longtin J P. Modeling optical breakdown in dielectrics during ultrafast laser processing. *Appl Opt*, 2001, **40**(18): 3124 ~ 3131
- 5 Du D, Liu X, Korn G, et al. Laser-induced breakdown by impact ionization in SiO₂ with pulse widths from 7 ns to 150 fs. *Appl Phys Lett*, 1997, **33**(10): 1706 ~ 1716
- 6 Noack J, Vogel A. Laser-induced plasma formation in water at nanosecond to femtosecond time scales: calculation of thresholds, absorption coefficients, and energy density. *IEEE J Quant Elec*, 1999, **35**(8):1156 ~ 1166
- 7 Hill K O, Meltz G. Fiber Bragg grating technology fundamentals and overview. *J Lightwave Technol*, 1997, **15**(4):1263 ~ 1269
- 8 Efimov O M, Gabel K, Garnov S V, et al. Color-center generation in silicate glasses exposed to infrared femtosecond pulses. *J Opt Soc Am (B)*, 1998, **15**(1):193 ~ 198
- 9 Borrelli N F, Smith C, Allan D C, et al. Densification of fused silica under 193 nm excitation. *J Opt Soc Am (B)*, 1997, **14**(8):1606 ~ 1615
- 10 姜雄伟,邱建荣,朱从善,等.飞秒激光作用下光学玻璃和激光玻璃的光致暗化及其 ESR 研究. *物理学报*, 2001, **50**(4): 871 ~ 874
Jiang X W, Qiu J R, Zhu C S, et al. *Acta Physica Sinica*, 2001, **50**(4): 871 ~ 874
- 11 冯锡淇,林奇生,满振勇,等.钨酸铅晶体的本征色心和辐照诱导色心. *物理学报*, 2002, **51**(2):315 ~ 318
Feng X Q, Lin Q S, Man Z Y, et al. *Acta Physica Sinica*, 2002, **51**(2):315 ~ 318
- 12 Delong K W, Mizrahi V, Stegema G IN, et al. Color-center dynamics in a lead glass fiber. *J Opt Soc Am (A)*, 1990, **7**(10):2210 ~ 2218

The Color-center Generation and Refractive Index Change in Optical Glass Generated by Infrared Femtosecond Laser Pulse

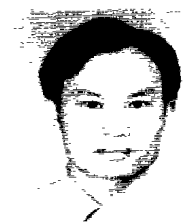
Cheng Guanghua, Liu Qin, Wang Yishan, Yu Lianjun, Zhao Wei, Chen Guofu

State Key Laboratory of Transient Optics and Technology, Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710068 China

Received date: 2003-05-23

Abstract The color-center is generated in ZBaF15 optical glass by near-infrared femtosecond laser pulse coming from Ti:sapphire regenerative amplifier, and is bleached after annealing of the sample about 200°C. The absorption spectrum and refractive index change are measured at above processes, they show a obvious different thermal stabilities between color-center and the induced refractive index change, suggesting the mechanism of refractive index change induced by femtosecond laser pulse is different from that of the generation of color-center. The 10% transmission in ultra-violet region is observed in the color-center region, and involving mechanism and potential application are discussed too.

Keywords Femtosecond laser pulse; Glass; Color-center; Refractive index



Cheng Guanghua was born in 1976, and received his B. S. degree from the Dept. of Physics, Northwest University in 1999. Now he is currently working as a Ph. D. candidate at the State Key Laboratory of Transient Optics Technology, Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, Chinese Academy of Sciences. His research interests are nonlinear optics, ultrashort pulse generation, laser material processing, and three dimension optical data storage.