

引用格式: XU Zi-wei, XIONG Bao-xing, CAO Zhao-wen, *et al.* Crystallization Mechanism of Photo-thermal-refractive Glass in $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Na}_2\text{O(F, Br)}$ System[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2020, 49(7):0716002

许子威,熊宝星,曹兆文,等. $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Na}_2\text{O(F, Br)}$ 体系光热折变玻璃的析晶机理研究[J]. 光子学报, 2020, 49(7): 0716002

$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Na}_2\text{O(F, Br)}$ 体系光热折变玻璃的析晶机理研究

许子威^{1,2},熊宝星^{1,2},曹兆文^{1,2},邹快盛^{1,2}

(1 苏州大学 光电科学与工程学院, 江苏 苏州 215006)

(2 江苏省先进光学制造技术重点实验室&教育部现代光学技术重点实验室, 江苏 苏州 215006)

摘 要:使用“五步法”热定影工艺制备体布拉格光栅,阐述了光热折变玻璃内部的析晶机理,借助拉曼光谱与扫描电镜直观探测到了离子迁移过程与NaF析晶过程,通过掺杂与未掺杂KBr两种组分玻璃的衍射效果以及透过率光谱对比,发现了位于350~600 nm处的吸收带,确定成核过程内部形成的胶体为溴化银与纳米银复合物.该胶体聚合生长为胶团,诱导NaF晶体在其表面析出,实现折射率调制.并且从胶体成核阶段、NaF析晶阶段、曝光剂量三个方面探究影响光热折变玻璃内部析晶颗粒的关键因素,研究表明:成核过程中 $[\text{Ag}_n^0 \cdot (\text{AgBr})_m]$ 胶团大小是决定NaF析晶大小的关键;NaF析晶阶段主要影响析晶颗粒数量而对改变NaF析晶大小作用不大;NaF析晶大小随着曝光剂量出现先减小后增大的现象,在 1.8 J/cm^2 附近出现拐点、析晶颗粒最小.

关键词:体布拉格光栅;光热折变玻璃;离子迁移;析晶;曝光剂量

中图分类号:O436

文献标识码:A

doi:10.3788/gzxb20204907.0716002

Crystallization Mechanism of Photo-thermal-refractive Glass in $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Na}_2\text{O(F, Br)}$ System

XU Zi-wei^{1,2}, XIONG Bao-xing^{1,2}, CAO Zhao-wen^{1,2}, ZOU Kuai-sheng^{1,2}

(1 School of Optoelectronic Science and Engineering, Soochow University, Suzhou, Jiangsu 215006, China)

(2 Key Lab of Advanced Optical Manufacturing Technologies of Jiangsu Province & Key Lab of Modern Optical Technologies of Education Ministry of China, Suzhou, Jiangsu 215006, China)

Abstract: The volume Bragg grating was prepared by using the "five-step" thermal fixing process, crystallization mechanism of the photo-thermo-refractive glass is described, and the ion migration process and NaF crystallization process are intuitively detected by Raman spectroscopy and scanning electron microscopy. The absorption band at 350~600 nm is found by transmission spectrum, and the colloid formed in the internal nucleation process is determined to be a silver bromide and silver nanocomposite. The key factors influencing the crystallized particles in photo-thermal-refractive glass were investigated from three aspects: nucleation process, NaF crystallization process and UV exposure dosage. It is found that the size of $[\text{Ag}_n^0 \cdot (\text{AgBr})_m]$ micelles is the key to determine the crystal size of NaF during nucleation. The crystallization process mainly affects the number of crystal particles and has little effect on changing the crystal size. As the exposure dosage increases, the crystallization size of NaF decreases first and then increases, the inflection point is around 1.8 J/cm^2 , and the crystalline particles are the smallest.

基金项目:国家重点研发计划(No.2016YFF0100902),江苏高校优势学科建设工程资助项目

第一作者:许子威(1996—),男,硕士研究生,主要研究方向为先进光电材料与器件. Email: xzwei1996@163.com

导师:邹快盛(1976—),男,研究员,博士,主要研究方向为先进光电材料与器件. Email: zks@suda.edu.cn

收稿日期:2020-03-17;录用日期:2020-05-11

<http://www.photon.ac.cn>

Key words: Volume Bragg grating; Photo-thermal-refractive glass; Ion migration; Crystallization; UV exposure dosage

OCIS Codes: 160.5320; 050.7330; 160.6840; 230.1950

0 引言

基于光热折变(Photo-Thermo-Refractive, PTR)玻璃的体布拉格光栅(Volume Bragg Grating, VBG)作为一种高效率、高稳定性衍射器件,在各类激光装置的应用中扮演着重要的角色^[1-2].它由PTR玻璃经干涉曝光、热处理之后制作而成,内部发生离子迁移,并在曝光区域析出晶体实现折射率调制的目的.

早在1999年,美国University of Central Florida的Gleobov团队基于SiO₂-Al₂O₃-ZnO-Na₂O体系的PTR玻璃,制备了衍射效率93%的体光栅并后期成功应用于半导体激光器(Laser Diode, LD)当中^[3-4].而国内对于光热折变微晶玻璃的研究较早,并且取得了一些成果^[5-6],苏州大学^[7]在2012年研制出以NaF为晶相的PTR玻璃,成功制作效率高于90%的体布拉格光栅,但对于商用的反射式小周期光栅,国内却未见报道.根本原因在于国内对于PTR玻璃内部析晶机理的研究认知不够充分,无法得到较好析晶颗粒的体布拉格光栅,内部析晶颗粒过大,导致光栅的栅线模糊、折射率调制降低、条纹变异等后果,最终光栅衍射效率降低,无法作以商业应用.

在Gleobov团队的理论分析中认为,在紫外光照射下,PTR玻璃中掺杂的Ce³⁺离子吸收能量被氧化成Ce⁴⁺离子释放出电子,随后在核化温度点Ag⁺离子吸收电子变成Ag⁰,形成银的纳米簇群(胶体银),聚集成并成银胶团作为NaF的晶核,在NaF的析晶温度附近诱导其析出并生长.然而Gleobov对于理论中关键之一晶核剂Ag的状态并没有作充分解释并加以实验验证,只描述了粗略的析晶流程.为了精确揭示玻璃内部的析晶过程,本文借助拉曼光谱仪、扫描电子显微镜以及分光光度计,展开了对SiO₂-Al₂O₃-ZnO-Na₂O(F, Br)体系PTR玻璃的析晶机理分析,并从理论中三个关键步骤入手,分别改变光敏阶段、胶体析晶成核阶段和NaF析晶阶段的工艺参数,分析影响NaF析晶大小的关键因素,探究控制析晶颗粒大小、提高体布拉格光栅性能的方法.

1 实验

1.1 玻璃熔炼

玻璃配比(mol%):(55~65)SiO₂、(12~20)Na₂O、(8~13)(ZnO+Al₂O₃)、(2~6)(BaO+La₂O₃)、(4~8)NaF-(0.2~5)KBr、(0~1)(SnO₂+Sb₂O₃)、(0.01~1)AgNO₃和(0.01~1)CeO₂,此外配一份相同组分但无KBr的PTR玻璃,以便与正常组分的PTR玻璃对比.使用二次化料法熔炼玻璃,石英坩埚升温至1350℃后将配料分多次适量加入,待所有配料加入熔融后升温至1400℃熔炼1h,随后浇铸到铜模具冷却得到第一次化料的熟料,将铂金坩埚升温至1300℃分批多次添加熟料,待所有熟料熔融后升温至1400℃,使用铂金叶浆以40 r/min转速搅拌消除气泡3h,降低转速为25 r/min,根据气泡情况适量增加熔炼时间,最终得到澄清的玻璃溶液,倒入350℃模具并转入电炉460℃退火6h,随后以5℃/h的降温速度冷却至室温.

1.2 样品准备

块状PTR玻璃经多线切割、研磨、抛光加工制成10 mm×10 mm×3 mm样品,使用325 nm He-Cd激光器写入干涉条纹,光栅周期根据干涉光束夹角确定;热定影工艺处理温度范围为430~550℃,分为“五个过程”:1)Ag⁰、Br⁰的生成(430~440℃);2)AgBr的生成(450~470℃);3)[Ag_n⁰·(AgBr)_m]胶团的产生(470~490℃);4)NaF的析出(510~530℃);5)NaF晶体的继续生长(530~550℃),简称“五步法”,其中前三步430~490℃为胶团析晶成核过程,后两步510~550℃为NaF析晶过程,制作完成的光栅用氢氟酸腐蚀,去除表面一定深度的SiO₂基底,露出NaF栅线,经行扫描电子显微镜形貌测试,如图1所示.

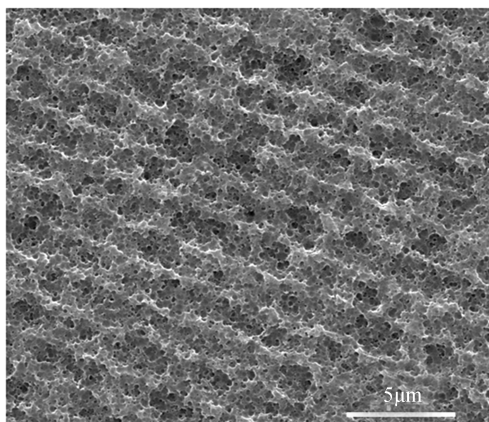


图 1 栅线样貌

Fig.1 The appearance of grating lines

1.3 样品表征

拉曼光谱选择法国JY公司LabRam HR800高分辨率拉曼光谱仪进行测试,测试范围:50~1 500 cm⁻¹; PTR玻璃内部析晶面貌采用FEI Quanta 400 FEG场发射扫描电子显微镜表征;透过光谱采用美国PE公司Lambda950分光光度计进行测试,测试范围:200~800 nm.

2 PTR玻璃的析晶机理分析

两组在相同工艺下制作的体布拉格光栅,其中无KBr的一组PTR玻璃最终无衍射现象,说明玻璃内部无法正常析晶形成栅线,完成折射率调制,这里先不做考虑.对含KBr的一组,在未经处理、曝光完成后以及“五步法”热处理各步骤下的PTR玻璃经行拉曼光谱分析,测试区域统一为相邻栅线中间区域.

PTR玻璃在未经处理时和处理完成时的拉曼光谱如图2所示,其中SiO₂的特征峰分别位于510 cm⁻¹附近、800 cm⁻¹附近,分别对应其弯曲振动与对称伸缩振动.1 100 cm⁻¹处拉曼峰对应此四面体中每个硅原子非桥接氧原子为1情况下的Si-O⁻的伸缩振动^[8-9],该峰强度与Na/Si比值大小有关,SEIFERT F A^[10]等利用1 100 cm⁻¹附近拉曼峰的相对强度来测定玻璃中掺杂NaF的比例.借此峰值大小,可以了解各阶段PTR玻璃内部的Na⁺、F⁻离子的迁移过程.

各处理阶段PTR玻璃的拉曼光谱经归一化处理,取1 100 cm⁻¹附近的拉曼峰强度如图3所示,除热处理第2步的峰值出现异常情况外,可以很明显的看出,随着光栅制作步骤的进行,1 100 cm⁻¹附近的峰值存在逐渐下降的趋势,并在热处理前三步有较大变化,此后的热处理对峰值大小影响相对较小.说明在热处理过程中,PTR玻璃内部的Na⁺、F⁻离子逐渐向曝光区域移动,并且在前三步胶体析晶过程中,伴随的离子迁移明显,而后两步NaF析晶过程中离子移动速度缓慢.

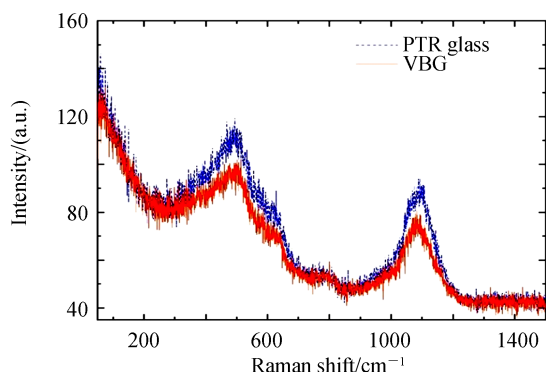


图 2 PTR玻璃未处理时和处理完成时拉曼光谱
Fig.2 Raman of PTR glass before and after treatment

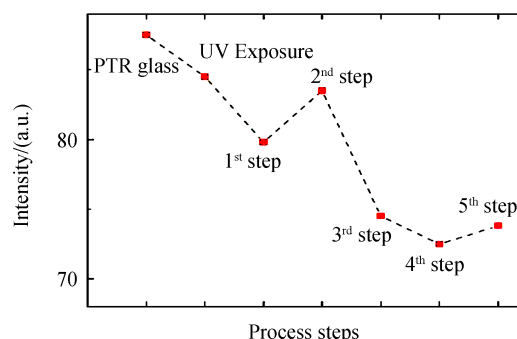


图 3 1100cm⁻¹附近的拉曼峰强度
Fig.3 Peak intensity near 1100cm⁻¹

将含KBr的PTR玻璃部分遮挡分区域曝光,如图4所示,曝光区域呈淡黄色,遮挡区域透明无颜色.其曝光区域SEM如图5所示,图中不规则条状物与玻璃表面有关,是抛光与腐蚀留下的坑洼或突起,一般大小在一微米到几十微米不等.图中显示出现球状包络物的时间节点在热处理第4步之后,此时析晶颗粒数量较少,随后开始出现大量析晶,在热处理完成时,发现析晶颗粒在干涉亮条纹区域存在大量聚集,形成光栅的栅线.通过对比拉曼光谱 1100 cm^{-1} 附近的峰值强度,可以确定热处理第4步出现的包络物为NaF的析晶颗粒,而未曝光的透明无色区域在整个过程中始终未发现有NaF的析晶产生.

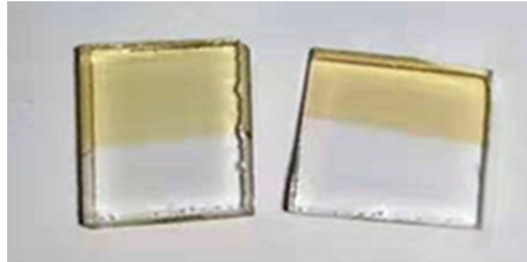


图4 PTR玻璃分区域曝光

Fig.4 The upper half of the PTR glass is exposed, the lower half is not exposed

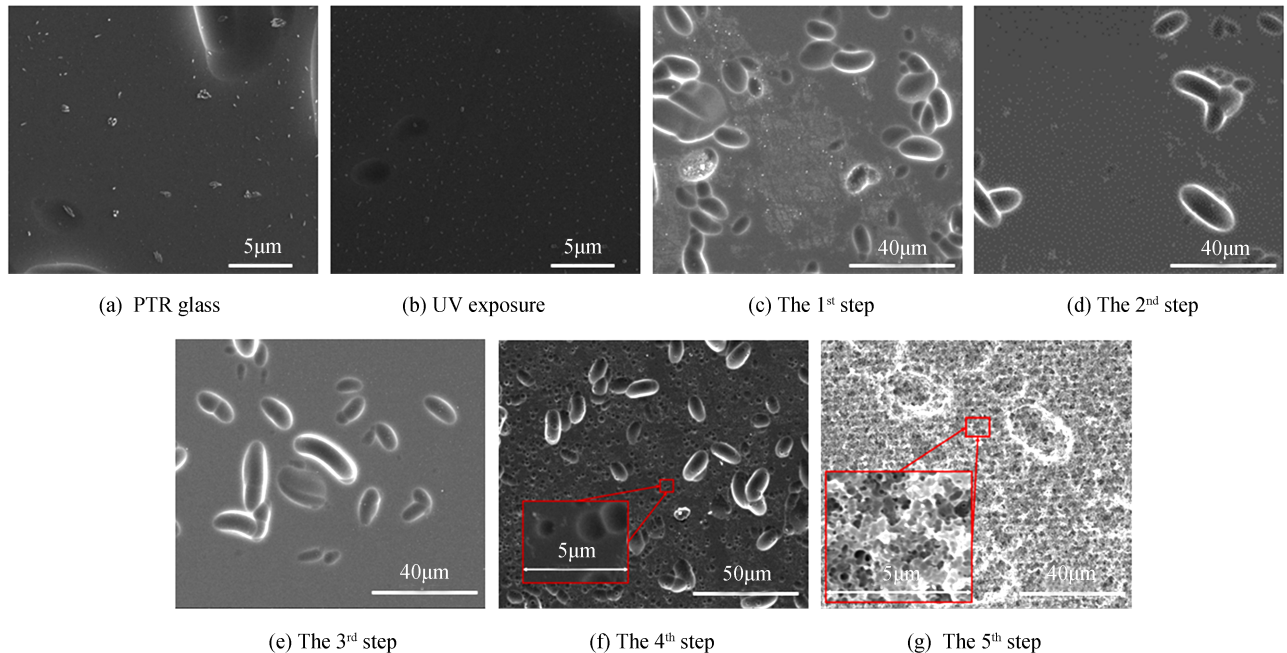


图5 各处理阶段PTR玻璃的内部面貌图

Fig.5 SEM of PTR glass at each processing stage

值得注意的是,正常组分的PTR玻璃在胶体析晶成核的前三步中,并没有发现纳米 Ag^0 团簇的生长,但在NaF析晶后却发现了这些晶核位点的存在,说明该胶体并非单纯的纳米 Ag^0 团簇,真正的成核胶体在制作测试样品时一同被腐蚀处理了,而在NaF析晶后,该胶体由于被NaF晶体颗粒包裹而无法被腐蚀,最终保留得以表征.

从图6两组PTR玻璃的透过率光谱可以看出,在热处理结束后,无掺杂KBr的一组,在 415 nm 明显存在属于纳米银的吸收峰,表现为近球体,说明此时纳米银胶体不能充分发生聚集形成NaF析晶核,从而无法进一步形成光栅;而正常组分的PTR玻璃,位于 $350\sim 600\text{ nm}$ 存在很长的吸收带,包含了纳米银与溴化银的吸收谱,热处理时间变长吸收带的宽度、高度随之增加,吸收带内部存在多个峰位表现为各向异性,析出的胶体形状各异,对比无KBr组分玻璃的吸收光谱,判断为 $[\text{Ag}_n^0 \cdot (\text{AgBr})_m]$ 复合纳米团簇,且AgBr为主要成分,溴原子通过孤电子对与银形成网状结构^[11-12],与未反应的少量纳米 Ag^0 颗粒发生聚集,为诱导NaF初晶

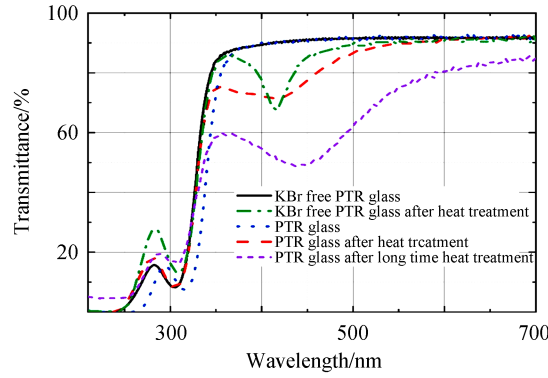


图6 两组PTR玻璃处理前后的透射率曲线

Fig.6 Transmittance curve before and after treatment of two sets of PTR glass

相的产生提供晶核.

根据以上实验结果分析,光热折变玻璃的析晶机理为:在掺Ag、Ce、Br和F等成份的Na₂O-ZnO-Al₂O₃-SiO₂玻璃中,Ag⁺、Ce³⁺、Sb³⁺、Sn²⁺作为感光光敏因子.在玻璃的熔制过程中,各离子均匀分布在玻璃内部.首先是光敏阶段,玻璃在UV光照射下,Ce³⁺与部分Ag⁺分别获得能量并释放出自由电子,形成最终析晶的位点,用 ω 表示.



随后,曝光完成的玻璃进行热处理,经历两个阶段共五个过程,第一阶段为胶体成核阶段,AgBr析出并发生聚集,形成AgBr与Ag⁰纳米复合胶团.

1)在430~440℃温度下,Ag⁺捕获电子还原成Ag⁰原子,Br⁻与Ce⁴⁺反应还原成Br⁰原子;



2)在450~470℃温度下,部分还原的Ag⁰原子与Br⁰原子发生氧化还原反应产生AgBr胶体;



3)在470~490℃温度下,大量AgBr胶体以尚未反应的少量Ag⁰纳米颗粒为基础聚集形成[Ag_n⁰·(AgBr)_m]胶团,并引导附近离子进行迁移.



热处理第二阶段为NaF析晶阶段,完成聚集的含银胶团作为NaF初晶相的晶核,诱导NaF的析出生长.

4)在510~530℃环境中,迁移到含银胶团附近的Na⁺、F⁻会以该含银胶团为中心析出NaF晶体,并附着其表面.



5)在530~550℃环境下NaF晶体逐渐生长变大,完成折射率调制.

3 影响NaF析晶的关键因素分析

3.1 成核阶段对NaF析晶颗粒的影响

3.1.1 成核时间

由于PTR玻璃的成核温度难以确定,它与玻璃原料配比、熔炼工艺等诸多方面相关,但无疑都在Ag核化温度(430~530℃)范围内,即使处理温度选择不是最佳成核温度点,成核速度相对较慢,[Ag_n⁰·(AgBr)_m]胶团大小仍然随时间具有相同变化趋势.可以分别采取以下两种方法进行测试:1)任意选择某一成核温度点,控制恒温时间长短;2)选择某一段温度区间,控制升降温时间.

设置热处理成核温度为460℃,恒温时间分别选择15 min、30 min、60 min、90 min,其他步骤处理工艺相同,最终析晶情况如图7所示;设置热处理成核工艺为530℃到200℃的降温过程,降温时长分别选择直接拿出、自然降温(约1.5 h)、3 h、6 h,结果如图8所示.

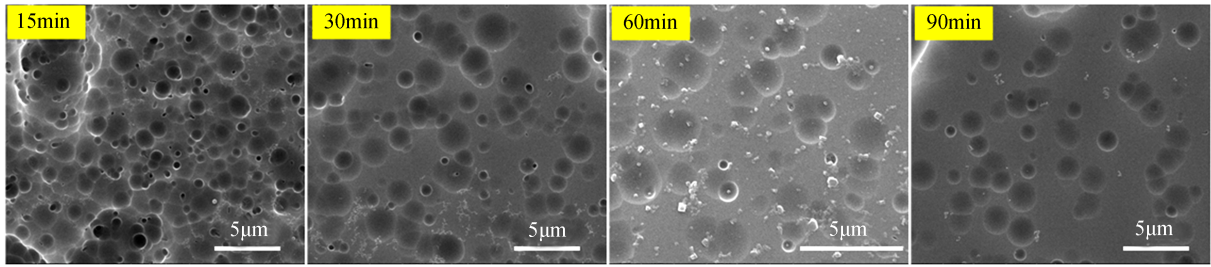


图 7 成核温度 460°C 不同恒温时长下的 NaF 析晶面貌
Fig.7 Crystallization of NaF under different treatment time at 460°C

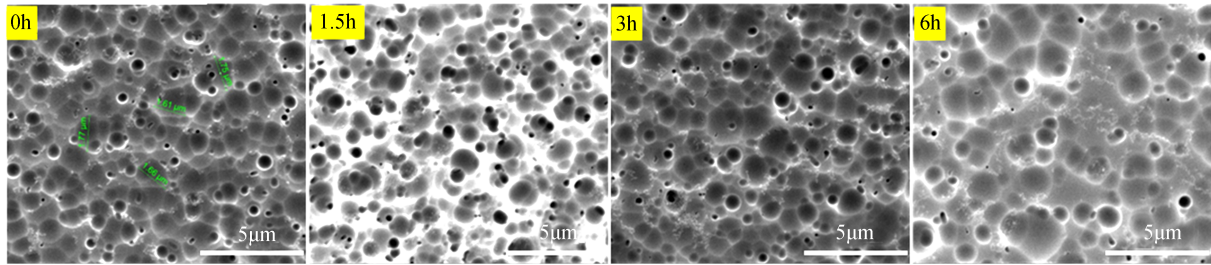


图 8 530°C 至 200°C 不同降温时长下的 NaF 析晶面貌
Fig.8 Crystallization of NaF under different cooling time from 530°C to 200°C

图 7 和图 8 中的析晶球状包络物为 $[Ag_n^0 \cdot (AgBr)_m]$ 胶团和外围包裹着 NaF 晶体, 以下简称“小球”, 其中未被 NaF 包裹的胶团会在腐蚀过程中一同腐蚀掉, 无法被观测到. 排除析晶颗粒中少量尺寸较大的小球, 统计大部分 NaF 析晶小球尺寸分布范围, 取区域内约 10 个小球, 排除两个最大的和两个最小的, 剩下的小球取其尺寸平均值. 两组实验结果如图 9 所示. 其中第一组设置成核温度 460°C 的 NaF 小球直径随时间从 1 670 nm 左右增加到的 2 700 nm 左右, 另一组设置不同降温时长的 NaF 小球直径随时间从 1 400 nm 左右增加到 2 200 nm 左右, 并且线性相关明显, 两组实验趋势相同, 小球尺寸都随成核时间增加而增大. 从 SEM 面貌图来看, 两组实验的小球数量都随时间逐渐减少, 在相同析晶量下, 胶团尺寸越大, 则覆盖表面的 NaF 晶体越多, 小球数量越少, 这一方面同时验证了小球尺寸在逐渐增加. 观测到处理时间较长的玻璃内部小球较为孤立, 附近几乎不存在较小的析晶颗粒, 原因在于在成核时间越长, 一方面 AgBr 胶体不断析出致使胶团生长, 另一方面在发生胶体聚集的同时, 会引起附近未还原的 Ag^+ 、 Br^- 离子以及 Na^+ 、 F^- 离子向胶团聚集, 随后继续生成胶体, 导致胶团进一步增大, 并且随之迁移 Na^+ 、 F^- 离子后期析晶也会较为集中, 最终导致 NaF 析晶小球尺寸较大.

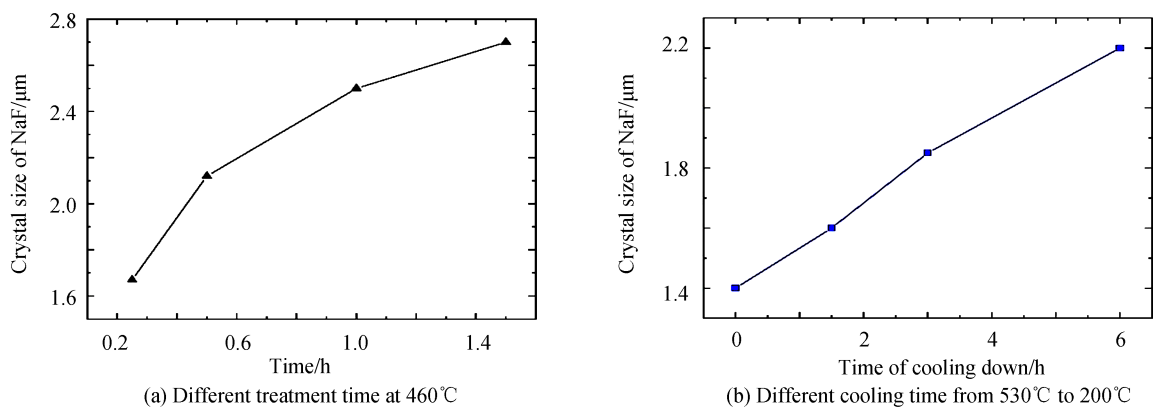


图 9 不同成核时间下的 NaF 析晶大小
Fig.9 Crystal size of NaF under different nucleation time

3.1.2 成核温度

成核温度不仅决定着 AgBr 生长快慢,后生长的 AgBr 会向着已生成的胶团聚集,并且携带附近离子迁移,生长速度越慢,意味着胶团聚集越大,所以合适的成核温度点是控制成核胶团大小的关键因素之一.在胶体成核过程设置不同处理温度,对应的析晶情况如图 10 所示,除 515℃析晶颗粒大小横向对比存在异常,其他温度点有着近似线性的变化规律,其中成核 500℃的 NaF 小球大小约为 1 200 nm,535℃时大小约为 800 nm.分析可能原因是最佳成核温度点小于 500℃,在恒定的成核时间下,温度越接近最佳成核温度点,胶体析出生长越快,所以当温度越高,距离最佳成核温度点越远,成核的速度越慢,[Ag_n⁰·(AgBr)_m]胶团聚集越小,导致最终析晶也就越小.

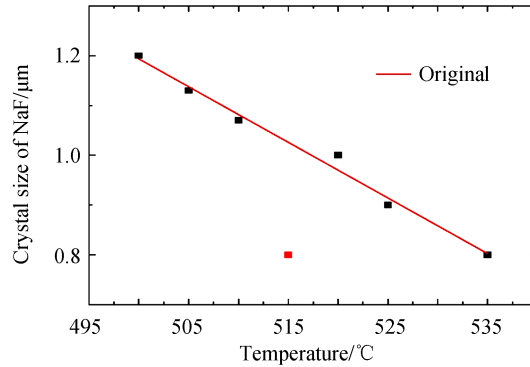


图 10 不同成核温度下 NaF 析晶大小
Fig.10 Crystal size of NaF at different nucleation temperature

3.2 NaF 析晶阶段对 NaF 析晶颗粒的影响

图 11 显示了两种热处理程序下的 NaF 析晶情况,析晶温度分别选择 530℃和 535℃,各程序中只改变 NaF 析晶过程的处理时长,从析晶情况中较为直观的可以看出,随着处理时间的增加,小球的数量逐渐增多,并且出现很多较小尺寸的析晶颗粒,而较大尺寸的析晶颗粒则变化不明显,第一组样品的析晶尺寸全在 2 300 nm 附近,第二组样品的析晶尺寸全在 2 500 nm 附近.从图 12 显示的关系曲线来看,两组实验中小球尺寸都有着微弱增大的趋势,15 min 与 90 min 有着约为 200 nm 的大小差异.说明随着析晶时间的增加,Na⁺、F⁻离子迁移量增加以及 NaF 晶体的析出增多,一部分在原有的包络上聚集,使得 NaF 小球尺寸略微增长,一部分在新的核位聚集生长,产生新的包络.

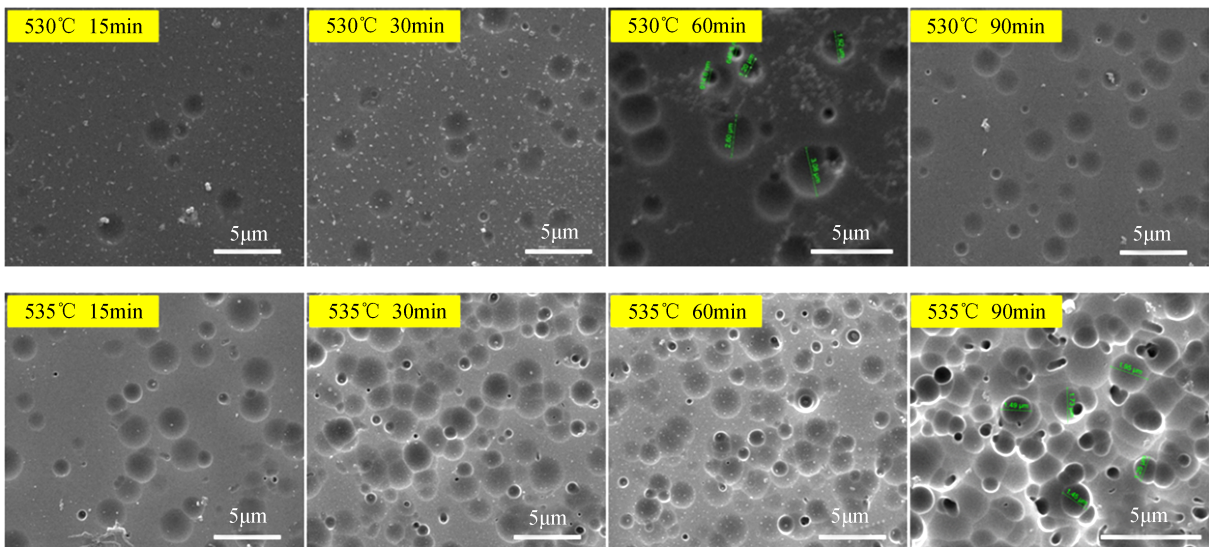


图 11 不同析晶时长下的 NaF 析晶面貌
Fig.11 Crystallization of NaF at different crystallization time

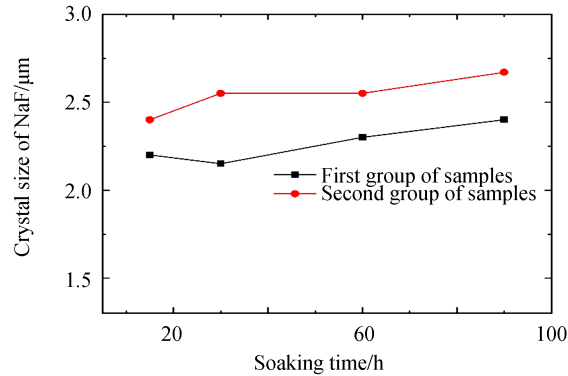


图 12 不同析晶时长下的 NaF 析晶大小

Fig.12 Crystal size of NaF at different crystallization temperature

3.3 曝光剂量对 NaF 析晶颗粒的影响

图 13 为两组样品的析晶大小与曝光剂量关系图,它们的热处理程序不同,曝光剂量分别设置为 0.6 J/cm^2 、 1.0 J/cm^2 、 1.5 J/cm^2 、 2.0 J/cm^2 、 3.0 J/cm^2 。从连线图来看,NaF 小球的尺寸有着先增大后减小的关系,在 $1.5 \sim 2.0 \text{ J/cm}^2$ 中间出现拐点,约在 1.8 J/cm^2 。这一结果与苏州大学熊宝星^[13]等使用衍射效率测试得到的结论相同,在最佳曝光剂量附近衍射效率出现先增高后降低的现象。

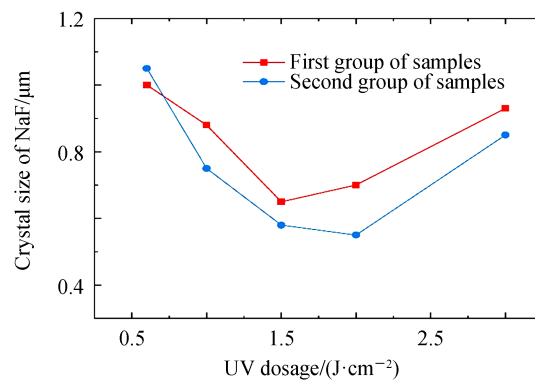


图 13 不同曝光剂量下的 NaF 析晶大小

Fig.13 Crystal size of NaF at different UV dosage

当曝光剂量较小时,少量 Ag^+ 、 Ce^{3+} 吸收能量并释放少量电子,导致还原的 Ag^0 、 Br^0 原子数量较少,生成的 AgBr 胶体数量较少并且析出速度缓慢,胶团生长缓慢带来 Ag^+ 、 Br^- 、 Na^+ 和 F^- 离子大量迁移并聚集的后果,最终导致胶团生长过大且后期 NaF 析晶较为集中,析晶颗粒较大;而曝光剂量过量时,还原的 Ag^0 、 Br^0 原子数量过剩,随后 AgBr 胶体发生大量合并聚集,NaF 小球尺寸随之增大。只有在合适的曝光剂量下,AgBr 胶团才能均匀产生,并且生长速度合适,不存在大量合并聚集或迁移聚集,最终形成的 $[\text{Ag}_n^0 \cdot (\text{AgBr})_m]$ 胶团才能尺寸较小并分布均匀。当然,不同组分的 PTR 玻璃最佳曝光剂量不是固定的,它与玻璃内部掺杂的光敏因子的浓度相关。

4 结论

针对 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Na}_2\text{O(F,Br)}$ 体系 PTR 玻璃,使用双光束干涉法、“五步法”热处理工艺制备体布拉格光栅,借助拉曼光谱与扫描电镜观测到了 Ag^+ 、 Br^- 离子以及 Na^+ 、 F^- 离子在热处理过程中的迁移情况与 NaF 晶体的生长过程,并从光敏阶段以及热处理阶段,分析了影响 PTR 玻璃内部 NaF 析晶的关键因素,得到以下结论:

1) 该体系析晶成核胶团为 AgBr 与纳米 Ag^0 复合物,AgBr 以 Ag^0 为基础生成并占主要成分,单纯的纳米银不能充分聚集形成 NaF 的析晶核。 $[\text{Ag}_n^0 \cdot (\text{AgBr})_m]$ 胶团聚集生成的过程中,伴随着 Na^+ 、 F^- 离子的迁移,随

后在胶团表面析出 NaF 晶体并包裹胶团。

2)胶团大小是影响 NaF 析晶大小的关键,成核温度决定胶团生长的快慢,而成核时间决定胶团大小.胶体聚集会引起附近未还原的 Ag⁺、Br⁻离子迁移聚集,长时间的成核处理导致胶团尺寸过大。

3)热处理 NaF 析晶阶段主要影响析晶颗粒的数量,而对晶体颗粒大小影响较小.同时在析晶过程中存在着[Ag_n⁰·(AgBr)_m]胶团的生长,后期的析晶出现了大量小尺寸析晶颗粒,是新产生的核位点,这些较小胶团出现在析晶程序的升降温过程以及恒温过程中。

4)曝光剂量决定了内部还原的 Ag⁰、Br⁰原子数量,直接影响成核胶团的数量以及大小,晶体大小随曝光剂量出现先下降后上升的趋势,在 1.8J/cm²附近尺寸最小,此时还原的 Ag⁰、Br⁰原子浓度刚好合适。

以上对 PTR 玻璃析晶机理分析以及影响内部析晶关键因素的研究,为控制内部 NaF 析晶提供了方法以及实验依据,这对制作小周期、高效率体布拉格光栅有着重要的指导意义。

参考文献

- [1] HUANG Wei, TAN Rong-qing, LI Zhi-yong. Theoretical investigation on threshold characteristics of diode side-pumped rubidium vapor laser [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2016, **45**(2): 97-103.
黄伟,谭荣清,李志永. LD 横向泵浦铷蒸气激光器阈值特性理论研究[J]. 红外与激光工程, 2016, **45**(2): 97-103.
- [2] CHENG Can, XIN Guo-feng, FENG Hui-zhong, et al. Temperature characteristics of volume Bragg grating external cavity semiconductor laser working at continuous wave[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2008, **35**(1): 27-30.
程灿,辛国锋,封惠忠,等.连续工作的体布拉格光栅外腔半导体激光器的温度特性[J].中国激光, 2008, **35**(1): 27-30.
- [3] EFIMOV O M, GLEBOV L B, GLEBOVA L N, et al. High-efficiency Bragg gratings in photothermorefractive glass patents[J]. *Applied Optics*, 1999, **38**(4): 619-627.
- [4] SANTRAN S, MARTINEZ-ROSAS M, LARISSA N G, et al. Nonlinear refractive index of photo-thermo-refractive glass [J]. *Optical Materials*, 2006, **28**(4): 401-407.
- [5] REN Qin, LU Min, ZOU Kuai-sheng, et al. Properties of photo-thermal-refractive glass [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2010, **39**(5): 857-861.
任清,陆敏,邹快盛,等. PTR 微晶玻璃的光热敏性能[J]. 红外与激光工程, 2010, **39**(5): 857-861.
- [6] YAO Xiang, ZHENG Rui-lin, WANG Zhong-yue, et al. Effect of photothermal treatment on silver-cluster-induced crystallization in photo-thermal-refractive glass of Si-Na-Zn-Al system[J]. *Acta Optica Sinica*, 2019, **39**(7): 0716002.
姚翔,郑锐林,王中跃,等.光热处理对 Si-Na-Zn-Al 系光热敏折变玻璃中银团簇析晶的影响[J]. 光学学报, 2019, **39**(7): 0716002.
- [7] XIONG Bao-xing, YUAN Xiao, ZHANG Xiang, et al. Characteristics on the photo-thermal-refractive glass and volume Bragg gratings[J]. *Acta Optica Sinica*, 2012, **32**(8): 124-129.
熊宝星,袁孝,张翔,等.光热敏折变玻璃及其布拉格体光栅特性研究[J]. 光学学报, 2012, **32**(8): 124-129.
- [8] MYSEN B O, VIRGO D. Interaction between fluorine and silica in quenched melts on the joins SiO₂-AlF₃ and SiO₂-NaF determined by raman spectroscopy[J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1985, **12**(2): 77-85.
- [9] DUMAS P, CORSET J, LEVY Y, et al. Raman spectral characterization of pure and fluorine-doped vitreous silica material[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 1982, **13**(2): 134-138.
- [10] SEIFERT F A, MYSEN B O, VIRGO D. Quantitative determination of proportions of anionic units in silicate melts[J]. *Carnegie Inst Washington Yearb*, 1982, **80**(3): 301-302.
- [11] SI Min-zhen, FANG Yan, PENG Jia-lin, et al. Nano-silver colloids prepared by electrolysis and research on its SERS activity[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2007, **27**(5): 948-952.
司民真,方炎,彭家林,等.电解法制备纳米银溶胶及其 SERS 活性研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, **27**(5): 948-952.
- [12] LING Shao-ming, TAN Li-sheng, SHEN Wen-wen, et al. The preparation of (AgBr)core·(Ag)shell nanoparticle and its resonance scattering spectroscopic study[J]. *Photographic Science and Photochemistry*, 2002, **20**(6): 429-434
凌绍明,谭历生,沈文闻,等.(AgBr)核·(Ag)壳纳米粒子的制备及其共振散射光谱研究[J]. 感光科学与光化学, 2002, **20**(6): 429-434.
- [13] XIONG Bao-xing, ZHANG Gui-ju, ZOU Kuai-sheng. Influence of UV-exposure on the diffraction characteristics of volume Bragg grating[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2018, **47**(7): 0705002.
熊宝星,张桂菊,邹快盛.曝光剂量与体布拉格光栅衍射特性的研究[J]. 光子学报, 2018, **47**(7): 0705002.