

文章编号: 1001-3806(2006)01-0040-03

光敏玻璃在飞秒激光作用下的析晶

游 牧, 赵 卫*, 程光华, 邹快盛

(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: 采用高温熔融法制备了银掺杂的锂铝硅酸盐微晶玻璃。经近红外飞秒激光照射和热处理后, 通过显微镜观察及 X 射线衍射分析发现, 玻璃内部形成以银原子为晶核的 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ 多晶结构微晶, 晶体细小, 呈乳白色, 为六方晶系, 呈现空间取向分布结构。飞秒激光照射部位玻璃折射率发生明显变化, 出现析晶; 未照射部位折射率无明显变化, 仍为玻璃体。利用光致折射率变化和飞秒激光的空间选择特性, 可望在玻璃内部实现微光栅、波导、微机械器件、光学掩模等微结构。

关键词: 超快光学; 光敏玻璃; 飞秒激光; 六方晶系; X 射线衍射

中图分类号: O434.19 **文献标识码:** A

Crystallization in PTR glass induced by irradiation of femtosecond lasers

YOU Mu, ZHAO Wei, CHENG Guang-Hua, ZOU Kuai-sheng

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

Abstract: Lithium silicate photosensitive glass doped silver is fabricated by means of high temperature melt in silica crucible. After irradiation of Ti-sapphire femtosecond laser followed by a thermo development which is photo-thermo-refractive (PTR) process, $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ micro crystalline phase structure is observed and confirmed in the glass matrix with the help of optical microscope and X-ray diffraction. The above micro crystal is white and hexagonal structure. Variation of the refractive index in exposed parts of glass happens while almost no apparent variation occurs in unexposed parts. So this is a process of structure change with spatial selectivity. Based on photo-induced refractive index change of glass and spatial selectivity of femtosecond lasers, it is expected that micro grating, optical waveguide, MEMS devices, optical mask, etc, can be fabricated in the glass matrix.

Key words: ultrafast optics; photosensitive glass; femtosecond laser; hexagonal structure; X-ray diffraction

引 言

当玻璃中同时有光敏、热敏组合及成核因子时, 在一定的光能和热能作用下将可能会产生敏化、析晶及密度等一系列物理和化学变化, 如果有目的地控制光、热处理工艺参数, 则可以得到所要求的表面微小光学元件^[1~3]。例如, 采用深紫外激光照射掺锗的玻璃光纤造成了永久性折射率改变, 在选择合适的曝光条件下, 成功制作了光纤布喇格光栅^[1]。SAITO 等人^[2,3]发现利用波长为 1064nm 的 Nd:YAG 激光器照射 $\text{BaO} \cdot \text{Sm}_2\text{O}_3 \cdot \text{TeO}_2$ 系玻璃后, 经过热处理在该玻璃结构中产生了 $\text{Sm}_2\text{Te}_6\text{O}_{15}$ 微晶相。HONMA 等人^[2,3]利用波长为 308nm 的 XeCl 准分子激光器照射 $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot$

TeO_2 系玻璃成功地制作了周期性的纳米微晶结构。另外, 对于制作光存储、光开关等光子器件, 光敏玻璃也显示了其优异的性能^[4,5]。光致晶化作用被普遍认为是造成玻璃结构改变的原因。折射率变化随激光辐照强度和时间的改变而改变, 最终趋向饱和值。然而辐照强度和时间的增加会引起结构改变的区域增大, 因而降低了空间分辨率。再者, 高强度激光辐照会导致内部网络结构的不规则变化, 因而造成光散射。因此, 同时获得高空间分辨率和折射率改变将是制作光子器件的需要解决的重要问题^[4]。

用皮秒或飞秒激光对玻璃材料进行处理和加工, 因其对材料结构的改变具有良好的空间选择性也已经引起了广泛的关注^[6,7]。当用飞秒激光加工透明介质材料时, 由于多光子电离, 加工过程不受材料本身的线性吸收系数的影响, 同时, 对材料表面或内部的缺陷不敏感。因此, 将光敏材料和飞秒激光技术相结合被认为是一种非常有前景的制作光子器件的方法^[8]。作者采用高温熔融法制备银掺杂的锂铝硅酸盐微晶玻璃, 并

基金项目: 中国科学院创新基金资助项目 (40001043)

作者简介: 游 牧 (1974-), 男, 硕士研究生, 主要从事飞秒激光微加工和光纤技术与应用方面的研究。

* 通讯联系人。E-mail: zhaowei@opt.ac.cn

收稿日期: 2004-10-11; 收到修改稿日期: 2004-10-25

对在较低能量的飞秒激光照射及随后的热处理作用下的析晶现象做了形成机制的分析和探讨。

1 实 验

实验采用了玻璃组分 $AgCl$ 的摩尔分数为 0.1%、 CeO_2 的摩尔分数为 0.02% 的 $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 系玻璃,加入少量 Na_2O 以保证得到氧化气氛,使银在熔制过程中始终保持离子状态,否则玻璃因金属银游离而着色。另加入少量 Ti_2O 和 ZrO_2 用作晶体成核诱导剂。混合原料在研钵中研磨,使其充分均匀混合,在 1400℃ 下将原料逐次加入石英坩锅中,用硅碳棒电炉进行加热至 1450℃。熔制时间为 4h,其间用铂金液浆按指定的转速进行搅拌。然后将浇注的玻璃放置在退火炉中。调节温度至 500℃ 恒温 2h,最后以 20℃/h 的降温速度冷却至室温。选择无气泡、无条纹部分样品加工成 20mm × 20mm × 2mm 的薄片,双面抛光,光洁度为 III 级。实验中使用的飞秒激光系统、光束聚集系统和三维移动平台如图 1 所示。其中飞秒激光参量为波长 800nm,脉宽 150fs,重复频率为 1kHz,平均功率为 5mW。光束聚集系统是长工作距离显微物镜(工作距离 13mm,数值孔径 $NA = 0.55$,放大倍数为 50 倍),用来聚焦光束至玻璃样品的指定位置。计算机控制的三维移动平台用于精确控制玻璃样品在 x, y, z 上的位置, x 方向精度为 100nm/步, y 方向为 125nm/步, z 方向为 7mm/步。

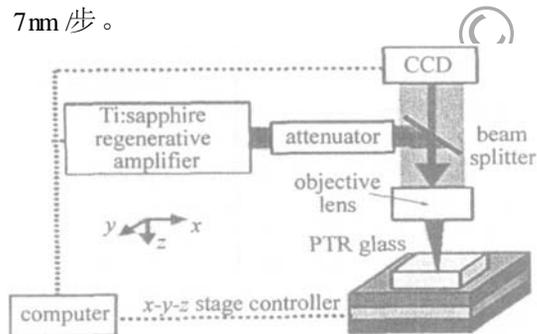


Fig 1 Experimental setup for exposure of RTP glass with femtosecond laser pulses

利用衰减器调节激光功率至 $100\mu W$,用显微镜物镜 $NA = 0.55$ 的镜头将激光光束聚焦到距离玻璃样品表面 0.5mm 的位置,通过计算机控制三维移动平台在玻璃内部扫描 $6mm \times 6mm$ 大小区域。通过显微镜观察,玻璃结构没有明显变化。然后将照射后的样品放置在退火炉中进行热处理。温度调节至 450℃ 左右,使玻璃样品中晶体成核,恒温 1h 后升温至 650℃,使成核后的晶体生长。从退火炉取出。将其置于光学显微镜下观察并进行 X 射线衍射分析测试。

2 实验结果与分析

实验所用的光学显微镜为日本奥林巴斯 51XB 研

究型显微镜,最小分辨率为 200nm。X 衍射分析测试采用日本理学公司的 D/MAX-3C X 射线衍射仪,靶材为 Cu 靶,电压为 35kV,电流为 40mA,用两片 $\langle 111 \rangle$ 切割的镍片衍射出波长 1.5406nm 的单色 X 射线,运行方式为连续扫描,扫描速度为 $16^\circ/\text{min}$ 。

当使用飞秒激光照射玻璃样品时,由于脉冲能量较低,未达到光致损伤阈值,因而玻璃结构没有明显变化。再经过热处理后玻璃结构中出现结晶现象,色泽乳白,晶体细小,大约 $10\mu m$,呈四边型或六边型,如图 2 所示。对其作 X 射线衍射分析,发现当 2θ 分别等于 $19.66^\circ, 25.26^\circ, 48.28^\circ, 56.44^\circ$ 时,出现衍射峰。其中当 $2\theta = 25.26^\circ$ 时,衍射强度最高,如图 3 所示。对照粉末衍射卡(PDF 卡),确定结晶成分为 $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ 。



Fig 2 $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ microcrystal observed through optical microscope after laser irradiation & thermo development

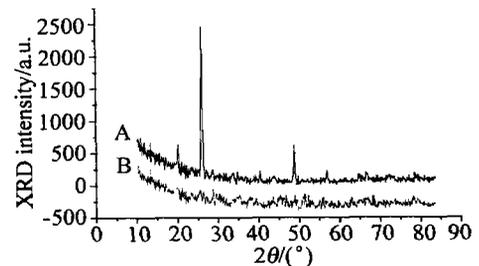


Fig 3 X-ray diffraction patterns recorded on PTR glass, A—irradiated and baked PTR glass, B—original PTR glass (the curve B is shifted for 400 units to separate the curve)

如图 4 所示,光敏玻璃在激光辐照后进行热处理产生的析晶现象可以解释如下:(1)玻璃样品在飞秒激光的照射下导致 Ce^{3+} 释放一个电子本身变成 Ce^{4+} ;(2)然后这个电子被 Ag^+ 捕获,由于 Ag^+ 在常态下的高度不稳定,在接受一个电子后,还原成中性 Ag 原子,飞秒激光导致的多光子吸收和超连续谱对这一变

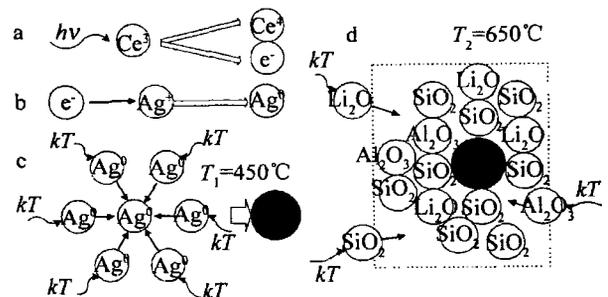


Fig 4 Photo-thermo-refractive process

化起了重要作用^[8],开始这一过程在肉眼观察下没有明显的颜色变化,2min后在高倍光学显微镜下观察,发现玻璃样品颜色变深,成浅灰色,说明 Ag^+ 已经被还原成 Ag 原子;(3)因为晶体的形成包括成核与晶体长大两个步骤,所以,随后的热处理也包括两个过程,热处理时,玻璃中先后发生分相、晶核生长、晶体生长、二次结晶生长等过程,由于热处理,高度分散的中性 Ag 原子在 $T_1 = 450^\circ\text{C}$ 时紧密聚集在一起形成晶核,将此时的玻璃样品从退火炉取出,冷却后在高倍的光学显微镜下观察,发现激光照射部分颜色成灰黑色,说明 Ag 原子已经紧密聚集形成晶核;(4)随着温度的增加,当温度至 $T_2 = 650^\circ\text{C}$ 时,微晶开始生长。最终形成 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ 多晶结构。色泽乳白,属六方晶系。在显微镜下观察呈四边型或六边形。它是一种介于 β 锂霞石($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)和 β 锂辉石($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$)之间的固溶体。折射率在1.52~1.55之间。

β 石英的晶体是由大量的硅氧四面体连接成的六角螺旋结构。而 β 石英中的 Si^{4+} 离子有规则地用 Li^+ 和 Al^{3+} 离子取代时,便生成具有不同成分和性质的 β -石英固溶体。此时, Al^{3+} 位于 Si^{4+} 的格点位置,而 Li^+ 填充于 Al^{3+} 附近的构架空隙中而使电性中和。其中比较稳定的成分是半数的 Si^{4+} 离子被取代,即生成 β 锂霞石($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)。如 ZrO_2 的含量较少,则析出的 β 石英晶体很容易转变为膨胀系数较大的 β 锂辉石($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$)。 β 锂霞石和 β -石英之间可形成一系列连续的固溶体,因为它们具有同样的六角螺旋结构。 β 石英固溶体可以从 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 系玻璃中以微晶状态析出,这样得到的微晶玻璃含有 β 石英固溶体和残余玻璃相。前者的负膨胀和后者的正膨胀相抵消,就成为膨胀系数接近于0的微晶玻璃。

同时,光敏微晶玻璃相密度变化对于其形成几何光学特征具有重要的实际意义。如果光敏微晶相的容积分数足够大,而且有比原始均匀玻璃更大的密度,则当热处理温度高于玻璃软化温度时,曝光区将变得致密,由于微晶相的应力作用,挤压软化态的未曝光区表面上升,并因表面张力变化产生几何图形的变化,从而形成一定的几何图形表面^[9]。

进一步的研究表明,光子与物质相互作用时,除产生致密化效应外,还会产生热膨胀效应。由致密化效应引起的折射率的变化为正,而由热膨胀引起的玻璃折射率的变化为负。另外,在当光与玻璃相互作用过程中,不仅仅因产生的热而使玻璃体积膨胀。玻璃还因其内部载流子状态的变化而产生膨胀效应^[10,11]。如在硫族玻璃中,有些玻璃的结构类似于层状结构,通

过具有其带隙能量的光辐照后,玻璃中的空穴与电子都处于激发状态,但空穴比电子具有更高的机动性。由于空穴的扩散移动,使负电荷在玻璃的局部出现累积,造成玻璃层状结构之间的静电排斥力,引起了玻璃体积的膨胀,从而影响玻璃的折射率。进一步的机制有待探讨。

3 结论

采用高温熔融法制备了银掺杂的锂铝硅酸盐微晶玻璃。在钛宝石飞秒激光照射和热处理后,经过显微镜观察及X射线衍射分析发现,玻璃内部形成以银原子为晶核的 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ 多晶结构微晶,晶体细小,呈乳白色,为六方晶系。飞秒激光照射部位玻璃折射率发生明显变化,出现析晶,未照射部位折射率无明显变化,仍为玻璃体,呈现空间取向分布结构。作者对光敏玻璃的析晶现象进行了分析。利用光致折射率变化这一性质,可望在玻璃内部实现微光栅、波导、微机械器件、光学掩模等微结构。另外,光致变色玻璃也会由于在光谱区域内产生光吸收而自动变暗,但光照停止后,又可逆地恢复到初始的透明状态。对于其机理作者暂不探讨。文中所报道的光敏玻璃不同于光致变色玻璃,它是指在激光的照射下,折射率发生永久性周期变化的玻璃。下一步的工作将探讨激光辐照功率密度、辐照时间、热处理时间和温度对析晶的影响。

参考文献

- [1] HLL K O, MALO B, BLODEAU F *et al* Bragg gratings fabricated in monomode photosensitive optical fiber by UV exposure through a phase mask [J]. *A P L*, 1993, 62 (10): 1035~1037.
- [2] SATO R, BENNO Y, FUJWARA T *et al* YAG laser-induced crystalline dot patterning in samarium tellurite glasses [J]. *Journal of Non-crystal Solids*, 2001, 289 (9): 228~231.
- [3] HONMA T, BENNO Y, FUJWARA T *et al* Nonlinear optical crystalline writing in glass by yttrium aluminum garnet [J]. *A P L*, 2003, 82 (6): 892~894.
- [4] CHENG Y, SUGDKA K, MASUDA M *et al* Optical gratings embedded in photosensitive glass by photochemical reaction using a femtosecond laser [J]. *Optics Express*, 2003, 11: 1809~1816.
- [5] CHENG G, JAN H, VLCEK M *et al* Light-induced vector changes in the local structure of As-Se glasses [A]. XIIIth International Symposium on Non-Oxide Glasses and New Optical Glasses [C]. Czech Republic: Pardubice, 2002. 331~340.
- [6] LI Y, WATANABE W, YAMADA K *et al* Holographic fabrication of multiple layers of grating inside soda-lime glass with femtosecond laser pulses [J]. *A P L*, 2002, 80 (9): 1508~1510.
- [7] HONMA T, BENNO Y, FUJWARA T *et al* Nonlinear optical crystalline writing in glass by yttrium aluminum garnet laser irradiation [J]. *A P L*, 2003, 82 (6): 892~894.
- [8] QU J R, SHIRAIM, NAKAYA T *et al* Space-selective precipitation of metal nanoparticles inside glasses [J]. *A P L*, 2002, 81 (16): 3040~3042.

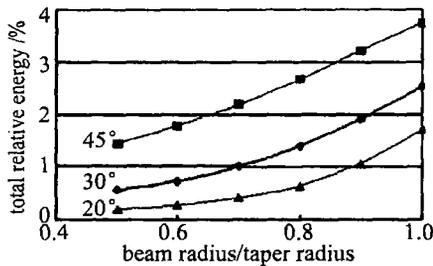


Fig 6 Total backscattered laser energy

大量计算表明,吸收系数 A 为其它值时,从锥口处逃逸出来的后向散射总能量(功率)伴随 b/a 变化趋势与图 6 所示的规律相同,区别在于散射总能量(功率)随 A 值的增大而增大。

3 讨论与总结

锥形吸收腔激光能量计中后向散射能量分布以及总能量损失的准确评估,将为更加准确地修正实际测量结果和改进实验方案提供可靠的理论保证。

经过以上的计算,可知:(1)开口一定,不同锥顶角吸收腔后向散射光功率密度以吸收腔中心均呈对称分布,中心的光功率密度大于边缘光功率密度,随锥顶角的增大吸收腔后向散射光功率密度显著增大;(2)后向散射能量的分布与光斑直径 ($2b$) 和吸收腔直径 ($2a$) 之比有关,由图 4 可以看出,当光束直径越接近吸收腔直径时,吸收腔中心位置处出射光功率密度分布越接近均匀分布;(3)后向散射光的总相对功率与光斑直径与吸收腔直径之比 b/a 以及吸收腔锥顶角 θ 有密切关系,当 b/a 越大时,后向散射总相对光功率也越大,同时,当 b/a 一定,随 θ 的增加,后向散射总相对光功率损失将明显增加。

总结以上计算结果,对于大口径高能激光,即使吸收锥顶角很小 ($\theta = 30^\circ$),且反射系数很小 ($A = 0.9$),当入射光束直径与吸收腔开口直径之比约为 $1/3$ 时,由于非理想镜面反射,造成的后向散射能量损

失也将达到 0.5% 以上;而当光束满口径入射时,造成的能量损失将达到 2.5% 左右。可见,高能激光能量测量中的后向散射是一个非常严重的误差源。为保证计量结果的准确性,必须对后向散射能量损失进行有效补偿。因此,在实际利用环形能量计测量后向散射光能量的方法中,若仅按均匀分布处理后向散射能量,得到的后向散射总能量结果将明显偏小,从而造成能量计测量总激光能量的偏小,所以,必须根据后向散射光功率密度分布情况计算后向散射总能量,对测量结果进行修正。

参考文献

- [1] Science and quality department of science technology and industry for national defense. Optical metrology [M]. Beijing: Atomic Energy Publishing Company, 2002. 257~300 (in Chinese).
- [2] JENNINGS D A. A laser power meter for large beams [J]. Review of Scientific Instruments, 1970, 41 (4): 565~567.
- [3] WEST E D. Theory of isoperibol calorimetry for laser power and energy measurements [J]. J A P, 1970, 41 (6): 2705~2712.
- [4] SCOTT T R. NBS laser power and energy measurements [J]. SPIE, 1988, 888: 48~53.
- [5] PAN J H. Handbook of measurement technology [M]. Beijing: China Metrology Publishing Company, 1997. 298~337 (in Chinese).
- [6] BERKEY M M. Calorimeter for laser energy measurements [J]. Appl Opt, 1971, 10 (1): 132~135.
- [7] FRANZEN D L, SCHMIDT L B. Absolute reference calorimeter for measuring high power laser pulses [J]. Appl Opt, 1976, 15 (12): 3115~3122.
- [8] REN G G. Restructuring of missile defense program and future development of airborne laser weapon [J]. Laser Technology, 2005, 29 (1): 1~4 (in Chinese).
- [9] FRANZEN D L, SCHMIDT L B. Absolute reference calorimeter for measuring high power laser pulses [J]. Appl Opt, 1976, 15 (12): 120~123.
- [10] NOWICKI R. Wire cone calorimeter for absolute laser continuous wave radiation power measurements [J]. Infrared Physics, 1988, 28 (4): 223~232.
- [11] QI K N, QING K Ch, CHEN L. Theory of statistic optics [M]. Tianjing: Nankai University Publishing Company, 1987. 515~545 (in Chinese).

(上接第 42 页)

- [9] LIL. Studies of preparation and characteristics in photothermo-sensitive microcrystal glasses [J]. Optics and Precision Engineering, 1998, 6(2): 29~35 (in Chinese).
- [10] NISHII J. Photosensitive and thermal glassed for waveguide [A]. XIII th International Symposium on Non-Oxide Glasses and New Op-

- tical Glasses [C]. Czech Republic: Pardubice, 2002. 629~635.
- [11] POUHELLEC B, NAY P, DOUAY M *et al*. The UV-induced refractive index grating in Ge SiO₂ performs additional CW experiments and the macroscopic origin of the change in index [J]. J Phys, 1996, D29 (12): 1842~1856.