

飞秒激光诱导玻璃内 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 晶体的析出

鲁波¹, 戴晔², 马洪良²

(上海大学 1. 分析测试中心; 2. 物理系, 上海 200444)

摘要: 使用聚焦后的 800nm, 150fs, 250kHz 的高重复频率飞秒脉冲激光器能够在 $\text{BaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ 组分的玻璃内部三维选择性地诱导 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 晶体的析出. 发光光谱显示这种晶体把入射的 800nm 光转化成了 400nm 的蓝光, 因此这种析出的晶体具有非线性倍频特性. 通过拉曼光谱测定, 在当前的玻璃组分中析出的晶体是 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$. 研究表明, 经 250kHz 的飞秒激光辐照一段时间后, 在玻璃内部由于脉冲能量的连续沉积会使得激光辐照区域出现热积累效应, 因此, 该辐照区域的温度会不断升高以致超过玻璃析晶温度, 最终诱导玻璃熔融析晶. 此外, 对飞秒激光辐照区域不同部位进行拉曼光谱检测, 结果表明: 在整个区域 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 晶体的析出呈现中间比外围明显的分布特点, 因此晶体析出与辐照形成的温度梯度场有密切关系.

关键词: $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$; 硅酸盐玻璃; 飞秒激光; 晶体生长

中图分类号: TQ164

文献标识码: A

Femtosecond Laser Induced $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ Crystal Precipitation in Glass

LU Bo¹, DAI Ye², MA Hong-Liang²

(1. Instrumental Analysis & Research Center, Shanghai University, Shanghai 200444, China; 2. Department of Physics, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ crystal was space-selectively precipitated in a 33.3BaO-16.7TiO₂-50.0SiO₂ glass sample by using a high repetition femtosecond laser with 800nm, 150fs and 250kHz. After the femtosecond laser irradiated for a period of time, the luminescence of the focused point could change from 800nm red light to 400nm blue one due to second-order optical nonlinearity of the precipitated crystal. Raman spectra show $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ crystal is formed. During the femtosecond laser irradiation, heat accumulation effect occurs in the irradiated region by continuously absorbing pulse energy, and the glass would be heated to its crystallization temperature, therefore $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ may grow or precipitate in the crystallized region. Furthermore, the Raman spectra at different positions of the irradiated region demonstrate that $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ crystal grows more effectively in the center compared with that in the outers. This result is agreeable with the femtosecond laser-induced temperature distribution because the temperature increases more quickly in the focused region.

Key words: $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$; silicate glass; femtosecond laser; crystal growth

飞秒激光在透明介质内部进行三维结构微加工是当前一个十分活跃的研究领域^[1-5]. 具有超短脉冲宽度的飞秒激光, 聚焦后的脉冲峰值功率可以达到 $10^{16} \sim 10^{18} \text{W/cm}^2$, 在如此高的辐照强度下, 原先不能直接激发电子跃迁的光子也会被材料通过多光子非线性效应吸收^[6]. 此外在飞秒激光与材料的作用下, 由于材料的多光子吸收又会在激光焦点区域形成大量的等离子体, 这些等离子体会与激光发生耦合共

振, 反过来又增加了脉冲能量的吸收效率, 使得大部分脉冲能量能够沉淀在焦点区域. 因此通过飞秒激光的连续注入, 能在较短的时间内积累大量的热量导致焦点区域的局域温度上升. 飞秒激光脉冲在玻璃体内诱导非线性光学晶体的析出就是利用飞秒激光在焦点区域形成的热积累效应, 使得各向同性的玻璃材料能够转化为具有倍频效应的功能晶体^[7-8]. 同时, 相比较与其他激光诱导晶体生长的技术(如 YAG

激光、紫外激光和 CO_2 激光)^[9-11], 飞秒激光由于能在三维空间内任意选择晶体析出部位, 因此在飞秒激光微加工光学器件领域有很大的应用前景。

$\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 晶体是一种非常昂贵的铁电晶体, 同时它也具有非常高的二次光学非线性, 研究表明, 热处理析晶后的 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 微晶玻璃其非线性系数几乎和 LiNbO_3 晶体相当^[12-13], 因此, $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 晶体已被广泛应用于超声传感、电光调制、铁电存储等领域^[14-15]。本工作介绍了利用高重复频率飞秒激光在 $\text{BaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ 系统的玻璃内部诱导 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 晶体的实验现象, 并且用显微拉曼光谱仪分析了激光作用区域晶体析出的分布情况。

1 实验

实验中所采用的玻璃组分是 $33.3\text{BaO-}16.7\text{TiO}_2\text{-}50.0\text{SiO}_2$ (mol%)。原料采用分析纯的 BaCO_3 、 TiO_2 和 SiO_2 。首先, 将称量配比好的原料充分研磨, 然后放入铂坩埚中, 在 1550°C 下熔制 1h。再将铂坩埚中的熔融玻璃液倒在铁板上, 使玻璃液快速冷却, 从而得到透明的玻璃。最后将玻璃切割、抛光、处理后得到 $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 1\text{mm}$ 的玻璃块体。

实验中所使用的激光系统是 Coherent 公司的 RegA9000 飞秒超快激光器, 其波长为 800nm , 脉冲宽度为 150fs , 重复频率为 250kHz , 平均功率为 600mW 。会聚前, 激光束的直径为 5mm 。将飞秒激光引入共焦显微镜系统中, 并通过 100 倍 ($\text{NA} = 0.8$) 物镜的会聚作用, 激光束被会聚到玻璃内部 (本实验选取离玻璃表面下 $100\mu\text{m}$ 处)。同时, 通过与 CCD 相连的监视器对激光的照射过程进行了观察。

飞秒激光照射后玻璃的微结构变化用 Renishaw 共焦拉曼光谱仪进行测定。该仪器的激发光源为 514nm 的氩离子激光, 功率约 100mW 。使用 $100\times$ 的物镜将激发光会聚后直径约 $2\mu\text{m}$ 。实验过程中的二次谐波光谱用 Ocean Optics 公司的 USB2000-VIS-NIR 光纤光谱仪采集。整个过程都是在室温下进行的。

2 结果和讨论

图 1 显示了飞秒激光在玻璃样品内部辐照后形成的一个 5×5 点阵, 聚焦后的焦点大约距离玻璃上表面 $100\mu\text{m}$, 每个点辐照了 60s , 功率为 600mW 。需要注意的是, 在激光辐照的时候, 其结构尺寸会随着辐照时间的增加而增大, 而到 30s 左右, 辐照区域的材料变化趋于稳定, 其半径大约为 $30\mu\text{m}$ 。同时控制不同的入射功率, 也能得到不同尺寸的结构变化。在图 1(b) 中, 通过正交偏振显微镜观察发现, 在激光辐照

区域, 有明显的光学黑十字干涉条纹出现, 这是由于一些结构变化, 比如晶体的沉积和热应力的出现引发了透射光的光程延迟。

当飞秒激光会聚到焦点区域时, 最开始是出现明亮耀眼的白光, 这可能是由于飞秒激光与玻璃作用时形成的等离子体荧光或者通过自相位调制形成的超连续光谱。但是随着辐照时间的增加, 在焦点区域会逐渐出现一些蓝色的光, 而且蓝光的强度会明显增强直到达到稳定。图 2(a) 是飞秒激光辐照时在激光焦点区域的照片, 在焦点中心可以发现耀眼的白光, 但是同时大量的蓝光也从激光辐照区域散射开来。图 2(b) 显示了飞秒激光辐照时的发光光谱, 这个蓝光的波长中心在 400nm , 这正好是入射的 800nm 飞秒激光的波长的一半, 因此可以认为这是入射激光的倍频光。这个结果表明, 飞秒激光在玻璃体内诱导出了对入射激光能够产生二次谐波效应的微结构。

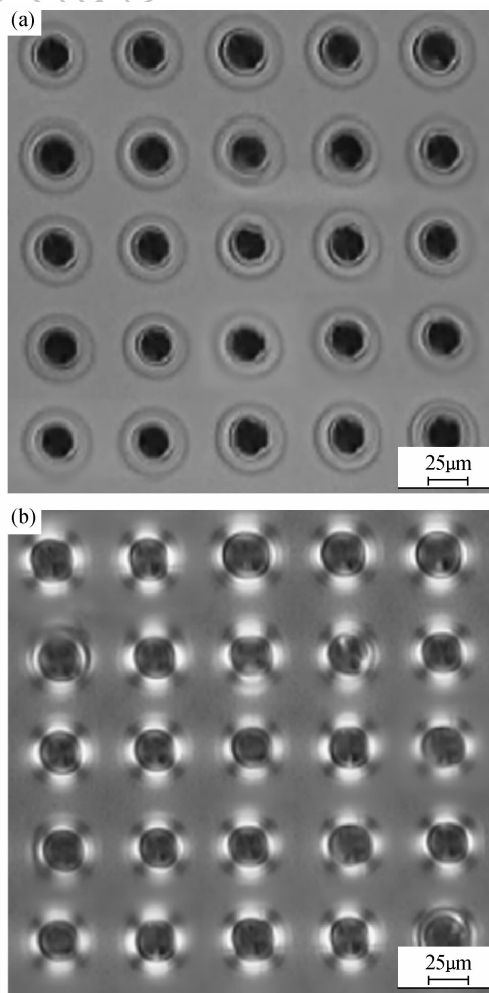


图 1 飞秒激光辐照玻璃内部后形成点阵区域的光学显微照片

Fig. 1 Optical images of the induced dot array after femtosecond laser irradiation

Illuminated under (a) natural light; (b) cross-polarized light

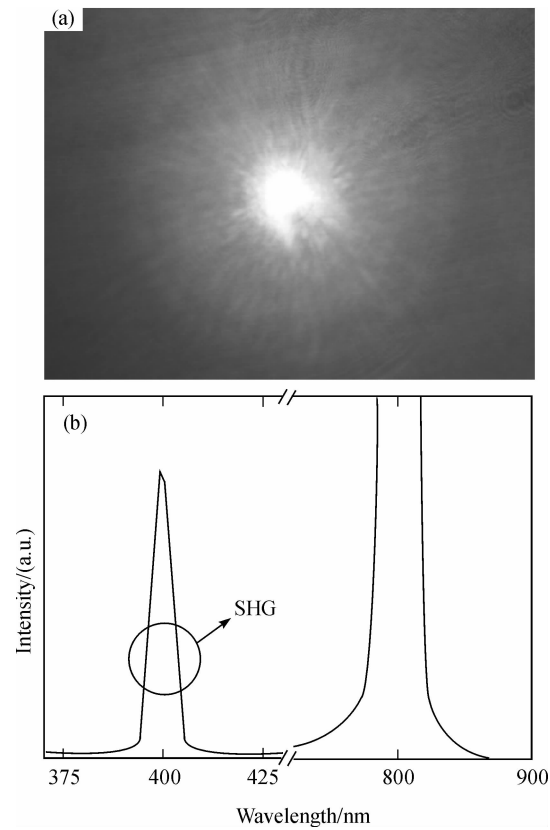


图 2 (a)800nm 激光经过诱导形成的 Ba₂TiSi₂O₈ 晶体后形成的倍频蓝光;(b)实时光谱图

Fig. 2 (a) Blue light due to the second-harmonic generation (SHG) of the 800nm incident laser; (b) The spectra of 400nm double-frequency light and 800nm incident light

为了调查飞秒激光焦点区域的具体结构变化,实验在辐照区域的不同位置选取了 7 个采样点进行显微拉曼光谱测量. 在激光辐照的中心部位(D 点),有很明显的晶体拉曼峰出现,表明经过飞秒激光的辐照后,部分玻璃转变成了晶体,并且析出的晶体能够对入射光进行倍频转换. 从文献中查知,诱导形成的晶体是 Ba₂TiSi₂O₈,这种晶体有较高的二次光学非线性系数,所以也解释了为什么激光辐照时有明显的倍频蓝光. 同时也发现,越靠近焦点中心,晶体的拉曼峰越明显. 其中 873cm⁻¹代表了 SiO₃ 基团中 Si—O 键的伸缩振动,858 和 341cm⁻¹则分别是 Ti—O 键的伸缩和弯曲振动,666 和 591cm⁻¹分别是 Si—O—Si 和 TiO₄ 基团的对称振动,所有上述的拉曼峰都对应于 Ba₂TiSi₂O₈ 晶体的特征谱^[16-17]. 之后,从中心向外围检测,随着检测半径的增大, Ba₂TiSi₂O₈ 晶体的拉曼光谱越来越弱,在离中心大约 5μm 的 C、E 点,还是有较为明显的晶体峰拉曼信号,但是再往外,则晶体的拉曼信号消失. 因此在当前的辐照条件下,晶体析出的区域大约半径为 5μm,其他结构变化区域只是受到激光辐照时形成的高温高压引起的结构形变.

在 Na₂O-BaO-TiO₂-SiO₂ 系统玻璃组分的样品中,曾发现飞秒激光可以诱导 Ba₂TiSi₂O₈ 和 BaTiO₃ 两种非线性晶体同时析出^[18],但是通过调整玻璃的组分,剔除了 Na₂O 的成分,并使得 BaO 和 TiO₂ 的比例为 2:1,满足 Ba₂TiSi₂O₈ 晶体化学计量比,结果发现析出的晶体只有 Ba₂TiSi₂O₈,在整个拉曼谱线中没有出现 BaTiO₃ 晶体的 265、306、487、513 和 717cm⁻¹ 的特征峰^[19],因此排除了在当前的玻璃组分中析出 BaTiO₃ 晶体的可能性. 此外,对当前组分的玻璃进行热处

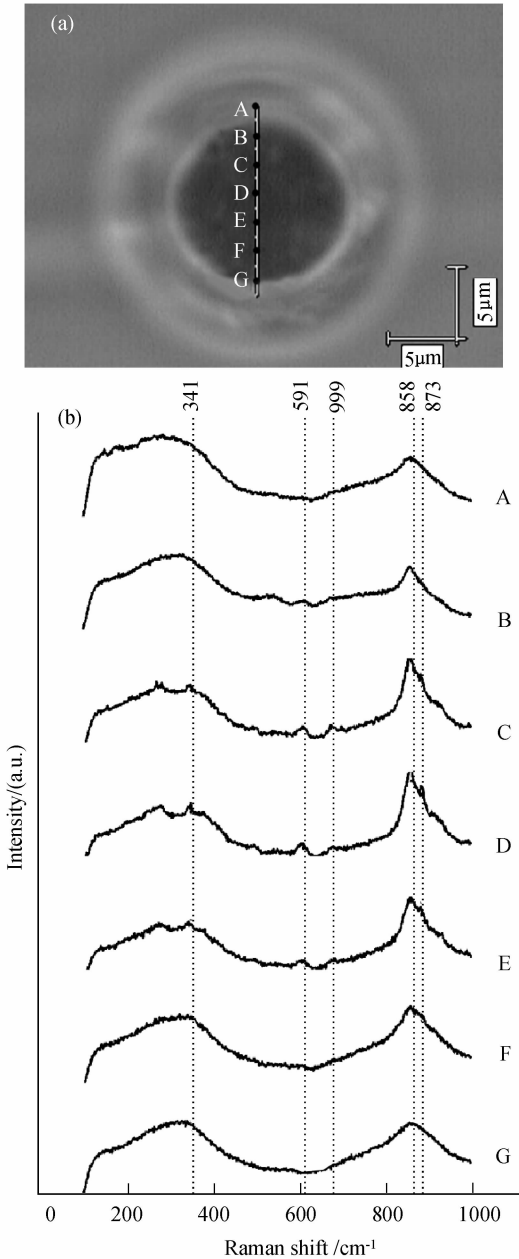


图 3 (a)飞秒激光辐照区域的拉曼光谱测量点;(b)不同位置拉曼光谱

Fig. 3 (a) The measured dots for Raman spectra analysis in the femtosecond laser-irradiated region; (b) Raman spectra at different dots

理,发现退火后析出的仍然是 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 晶体,通过 XRD 检测没有发现 BaTiO_3 物相的存在. 因此,可以认为使得入射激光倍频的应该是飞秒激光诱导出的 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 晶体,并且选择合适的玻璃组分可以控制析出的晶体成分.

从实验结果来看,当飞秒激光会聚入射到 $\text{BaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃时,由于多光子吸收与雪崩电离的原因,在焦点区域的玻璃材料会迅速转变为等离子体,当等离子体密度很高时就能在局部区域强烈地吸收激光能量,从而产生高密度超热高压等离子体,形成微爆炸效应,产生冲击波使得材料发生形变^[20]. 另外玻璃材料经过长时间的激光辐照后,在激光辐照区域会由于热积累效应从中心到外围形成一个较大的温度梯度场分布^[21]. 尤其是激光焦点区域形成的温度可以超过玻璃材料的晶化温度,因此在高频飞秒激光辐照形成的高温高压场作用下,玻璃中的化学键断裂,组成玻璃的基团开始重组,最后发生玻璃熔融相变析出晶体. 在这里需要强调的是,飞秒激光的重复率应该是形成晶体的主要原因,因为只有高重复率($>200\text{kHz}$)的飞秒激光才能够诱导热积累效应,形成温度梯度场诱导玻璃熔融析晶,而低重复频率的飞秒激光脉冲间隔时间太久,形成不了热积累效应,因而玻璃材料无法熔融析晶.

3 结论

250kHz 的飞秒激光在 33.3BaO-16.7TiO₂-50.0SiO₂ 组分的玻璃内部空间选择性地诱导了 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 晶体的析出. 由于玻璃通过多光子效应吸收了入射激光的能量,因此在辐照区域形成了热积累效应导致温度升高,当玻璃温度超过析晶温度时晶体便会析出. 在这个激光诱导形成的温度梯度场内由于热量从焦点向外围扩散,因此形成了中间比外围析晶明显的分布特征.

参考文献:

- [1] Glezer E, Milosavljevic M, Huang L, *et al. Opt. Lett.*, 1996, **21**(24): 2023-2025.
- [2] Miura K, Qiu J, Inouye H, *et al. Appl. Phys. Lett.*, 1997, **71**(23): 3329-3331.
- [3] Qiu J, Jiang X, Zhu C, *et al. Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**(17): 2230-2234.
- [4] Li Y, Watanabe W, Yamada K, *et al. Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80**(9): 1508-1510.
- [5] 曾惠丹,邱建荣,姜雄伟,等(ZENG Hui-Dan, *et al.*). 无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 2004, **19**(2): 445-448.
- [6] 李承德,王丹翎,罗乐,等. 物理, 2000, **29**(12): 719-723.
- [7] Miura K, Qiu J, Mitsuyu T, *et al. Opt. Lett.*, 2000, **25**(6): 408-410.
- [8] Dai Y, Ma H, Lu B, *et al. Opt. Express*, 2008, **16**(6): 3912-3917.
- [9] Honma T, Benino Y, Fujiwara T, *et al. Appl. Phys. Lett.*, 2003, **83**(14): 2796-2798.
- [10] Fujiwara T, Takahashi M, Ikushima A, *et al. Appl. Phys. Lett.*, 1997, **71**(8): 1032-1034.
- [11] Maciente A, Mastelaro V, Martinez A, *et al. J. Non-Cryst. Solids*, 2002, **306**(3): 309-312.
- [12] Takahashi Y, Benino Y, Fujiwara T, *et al. J. Appl. Phys.*, 2004, **95**(7): 3503-3508.
- [13] Takahashi Y, Kitamura K, Benino Y, *et al. Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86**(9): 091110-1-3.
- [14] Kimura M, Fujino Y, Kawamura T. *Appl. Phys. Lett.*, 1976, **29**(4): 227-228.
- [15] 朱满康,代伍坤,侯育冬,等. 人工晶体学报, 2005, **34**(2): 283-287.
- [16] Markgraf S, Sharma S, Bhalla A. *J. Mater. Res.*, 1993, **8**(3): 635-648.
- [17] Mayerhöfer T, Dunker H. *Vib. Spectrosc.*, 2001, **25**(2): 185-195.
- [18] Yonesaki Y, Miura K, Araki R, *et al. J. Non-Cryst. Solids*, 2005, **351**(10): 885-892.
- [19] Buscaglia V, Buscaglia M, Viviani M, *et al. J. Euro. Ceram. Soc.*, 2005, **25**(12): 3059-3062.
- [20] Lenzner M, Kruger J, Sartania S, *et al. Phys. Rev. Lett.*, 1998, **80**(18): 4076-4079.
- [21] Eaton S, Zhang H, Herman P, *et al. Opt. Express*, 2005, **13**(12): 4708-4716.