

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*

姜雄伟^{1)†} 邱建荣²⁾ 朱从善¹⁾ K. Hirao²⁾ 干福熹¹⁾

¹⁾中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

²⁾Photon Craft Project, ICORP, JST, Kyoto 619-0237, Japan)

(2000 年 11 月 27 日收到)

报道了多种商用光学玻璃和激光玻璃在 800nm, 120fs, 1kHz 脉冲激光作用下, 产生光致暗化的阈值. 并对照射前后的玻璃进行 ESR 分析, 结果表明, 光致暗化是由于玻璃内生成空穴捕获型色心的结果. 认为玻璃在 800nm 飞秒激光照射后所产生的色心来源于玻璃的多光子吸收.

关键词: 阈值, 暗化, 玻璃, 飞秒激光, ESR

PACC: 4262A, 6180B, 4270C

1 引 言

在固体激光器中, 大量使用了各种光学参数的光学玻璃. 在固体激光器使用过程中, 各种光学玻璃元件性能的变化, 将直接影响到激光的效率和传输性能. 玻璃元件透过性能的变化是使上述性能变化的重要起因. 一般来说, 玻璃能吸收 X 射线和 200—220nm 的紫外光而产生色心, 从而使玻璃的透过性能大大下降^[1-3]. 而对于可见光和近红外光, 玻璃则不会产生吸收. 但是, 近来研究表明, 玻璃在强红外激光的照射后, 其透过性能也明显地下降^[4, 5]. 在实际中也发现, 当强激光系统在较高功率下运行一段时间后, 各种玻璃元件虽未产生破坏现象, 但是其透过性能已大大下降. 所以, 研究各种光学玻璃在强红外和可见激光照射下的光致暗化现象, 对于保证超短脉冲, 高功率激光的性能, 显得尤其重要.

本文测量计算了不同光学玻璃和激光玻璃在 800nm, 120fs, 1kHz 脉冲激光照射后, 引起照射区域玻璃在可见光范围的透过产生降低时最小的激光强度. 此时的激光强度我们称为玻璃的暗化阈值. 对玻璃在激光照射后产生暗化的可能的机理进行了讨论. 测量了激光照射前后的玻璃的 ESR 谱, 根据所得到的 ESR 谱, 分析讨论了玻璃内所产生的色心的

缺陷种类.

本工作对超短脉冲、高功率激光在使用中, 预防光学元件光致暗化的产生, 将有实际的参考意义. 另外, 近年来已有利用玻璃作为存贮媒介的报道^[6, 7]. 他们通过改变玻璃的某些光学参数如折射率, 来达到存贮的目的. 很明显, 使用飞秒激光照射引起玻璃对某些光透过率的变化, 同样可以用于光存贮.

2 实 验

图 1 是本实验所使用的飞秒激光系统, 光束聚焦系统和三维调整平台. 其中飞秒激光系统参数为: 波长 800nm, 脉冲宽度 120fs, 重复频率 1kHz, 平均功率 1W. 光束聚焦系统是一台显微镜, 使用的物镜有 5×/0.13, 10×/0.30, 40×/0.65 和 50×/0.80. 三维调整平台的控制精度达到 100nm.

实验中采用的玻璃有石英玻璃, 氟化物玻璃, 国标牌号为 K₉, ZK₆, ZF₆ 和 LaF₂ 光学玻璃, 以及未掺 Nd³⁺ 离子的两种磷酸盐激光玻璃(N₂₁型和 N₃₁型).

阈值测量方法: 用显微镜镜头将激光光束会聚于玻璃内部, 利用衰减器调节激光的功率, 再使用快门来控制激光照射的时间, 均为 1s. 在显微镜下观察激光照射后的变化, 以观察不到照射点变暗灰色

* 本工作属中日合作研究“Photon Craft Project”项目.

† Corresponding author. E-Mail: xwjoh@263.net; Tel: +86-21-59534890 Ext. 596; Fax: +86-21-59929373.

时的激光强度作为光致暗化的阈值.

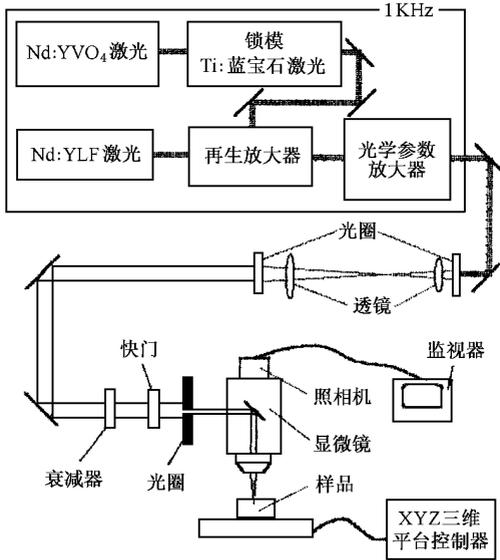


图1 用800nm飞秒激光照射玻璃的实验装置

使用的吸收光谱仪为 JASCO V-570 分光光度计. 所测量的吸收是玻璃暗化区域的平均吸收, 其方法是在玻璃内扫描出 $5\text{mm} \times 5\text{mm}$ 的一小片暗化区域, 测量这片暗化区域的吸收光谱. 扫描速度为 50cm/s . 行间间隔为 $10\mu\text{m}$.

测量 ESR 使用的是 JES-FE2XG ESR 分光计.

3 实验结果

图2是 K_9 玻璃在 18mW 飞秒激光照射后的显微照片. 对比飞秒激光照射区和未照射区, 很显然, 飞秒激光照射后, 照射区玻璃的颜色大大加深.

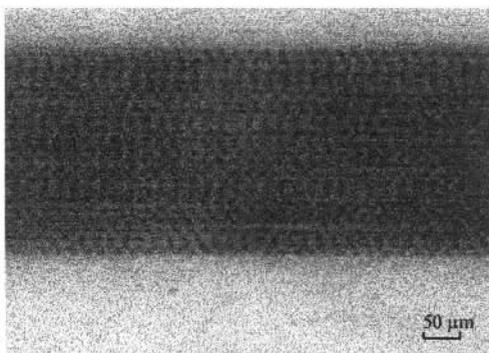


图2 K_9 玻璃在飞秒激光照射后的照片

(扫描速度 50cm/s ; 行间距 $10\mu\text{m}$; 飞秒激光平均功率 18mW)

图3是 K_9 玻璃在 800nm 飞秒激光照射前和照射后不同时间的吸收光谱. 从图中可以明显看出 K_9

玻璃在飞秒激光照射后, 照射区域在可见光范围的吸收有明显增加. 同时, 照射区域的吸收在照射后的一段时间内有一定的衰减, 衰减趋势是先快后慢.

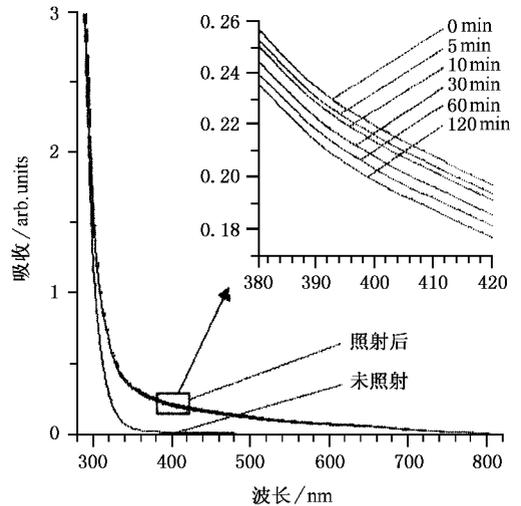


图3 K_9 玻璃在 800nm 飞秒激光照射前和照射后不同时间的吸收光谱(扫描速度 50cm/s ; 行间距 $10\mu\text{m}$; 飞秒激光平均功率 18mW)

图4是 K_9 玻璃在飞秒激光照射后, 照射点的暗化程度随激光功率的变化. 从中可以看出, 随激光强度的降低, 暗化点的颜色越来越淡, 到某一激光强度时, 暗化点消失, 此时的激光强度, 便是我们所要测量的暗化阈值.

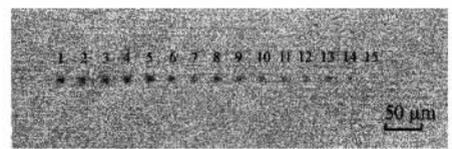


图4 K_9 玻璃在不同功率的飞秒激光照射后产生的暗化点

(照射时间为 1s , 1—13 点对应的激光的平均功率分别为 $2.0, 1.9, 1.8, 1.7, 1.6, 1.5, 1.36, 1.2, 1.1, 1.0, 0.90, 0.80, 0.70, 0.60, 0.50\text{mW}$)

图5是飞秒激光照射前后的 K_9 玻璃的 ESR 谱. 可以看出, 飞秒激光照射后的 K_9 玻璃, 其 ESR 谱出现了很强的共振吸收信号, 而 K_9 玻璃在飞秒激光照射前却没有共振吸收信号. 这表明 K_9 玻璃在飞秒激光照射后产生大量未偶电子.

4 分析与讨论

除石英玻璃外, 其他玻璃在飞秒激光照射后, 照

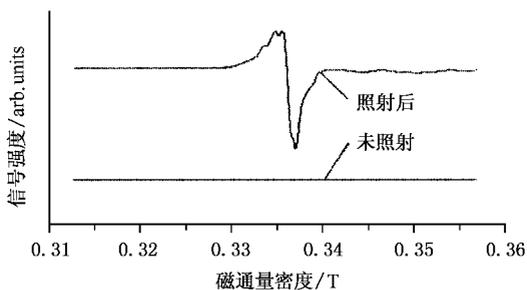


图5 飞秒激光照射前后的 K_9 玻璃的 ESR 谱, 飞秒激光的平均功率为 18mW

射区域的颜色都大大加深, 反映在光谱上就是照射区域在可见光范围的吸收大大增加。大家都知道, 一般的玻璃在 X 射线和紫外光照射后, 很容易因产生色心而颜色加深。那么, 本实验中的玻璃在 800nm 飞秒激光照射后颜色加深, 是不是也是由于产生色心呢? 就此, 我们对照射前后的各种玻璃做了 ESR 谱。很明显, 照射后的 K_9 玻璃内含有大量的色心(图 5)。由公式

$$g = \frac{h\nu}{\beta H_r} \quad (1)$$

计算得到 K_9 玻璃中色心的 g 因子等于 2.0082。(1) 式中 h 为 Planck 常数, ν 为微波频率, β 为 Bohr 磁子, 其值 $\beta = \frac{eh}{2mc} = 9.274096 \times 10^{-24} \text{ J/T}$, H_r 为共振吸收的磁场强度。我们知道, 自由电子的 g 因子的值 $g_e = 2.00232$ 。在玻璃中, 对于电子捕获型缺陷 $g < g_e$, 对于孔穴捕获型缺陷 $g > g_e$ 。所以, K_9 玻璃在飞秒激光照射后产生的色心属于空穴型缺陷。对于

其他几种玻璃(除石英玻璃外), 也得到了类似的结果。

从图 3 中可以看出, 未经照射的 K_9 玻璃对于 $\lambda > 320\text{nm}$ 的光都是透过的。所以 K_9 玻璃不可能通过单光子吸收来吸收 800nm 飞秒激光的能量。在本实验条件下, 因为所使用的飞秒激光经显微透镜会聚后, 激光强度非常之大, 可达 10^{14} W/cm^2 。在如此大的激光强度之下, 玻璃的非线性便明显的表现出来。此时, 飞秒激光会聚处的 K_9 玻璃便产生了多光子吸收现象, 所吸收的能量将玻璃价带中的电子激发到导带中, 同时在价带中留下空穴。激发出的电子和空穴在玻璃中移动时, 很容易被玻璃中的各种缺陷所捕获, 被缺陷捕获后的电子或空穴便形成了各种各样的色心。从图 3 中还可以看出, 照射区域的吸收在照射后的一段时间内有一定的衰减, 这是由于飞秒激光照射后所产生的色心中, 一部分由于热作用而重新释放出电子和空穴, 这些释放出来的电子和空穴由于重新复合而消失, 这样便出现了照射区颜色的变淡。

显然, 玻璃的暗化程度随激光功率的减小而变淡(图 4), 当激光功率降到一定程度时, 激光就再也不能通过多光子吸收来激发出电子, 暗化也就不再出现, 此时的激光强度便是玻璃在此波长激光下的暗化阈值。根据公式

$$I = \frac{P}{1000 \cdot t \cdot (\pi \cdot r^2)} \quad (2)$$

计算出各种玻璃的暗化阈值。(2) 式中 I 为激光强度, P 为激光的平均功率, t 为脉冲宽度, r 为光斑半径。计算结果如表 1 所示。

表 1 各种光学玻璃和激光玻璃在飞秒激光作用下光致暗化的阈值

玻璃	硅酸盐玻璃				磷酸盐玻璃		氟化物玻璃	熔石英玻璃
	ZF ₆	LaF ₂	ZK ₆	K ₉	N ₂₁	N ₅₁		
阈值(10^{12} W/cm^2)	0.95	2.65	5.30	6.05	5.84	6.68	9.02	> 10

从计算结果可以看出, 各种玻璃的暗化阈值在 10^{12} W/cm^2 左右, 这与国外的预测是一致的。因为玻璃在飞秒激光照射下的破坏阈值^[8]约 10^{14} W/cm^2 , 所以, 玻璃在产生暗化时, 玻璃并未破坏, 也就是说, 玻璃的暗化产生于破坏前。

由于不同玻璃具有不同的多光子吸收、禁带宽度、结合键解离能和热性质, 如导热性、热膨胀系数和熔化温度等, 所以不同的玻璃具有不同的暗化阈值。石英玻璃由于具有最大的禁带宽度, 所以很难产

生色心。通过比较玻璃的光致暗化阈值和玻璃紫外透过截止波长的关系, 发现玻璃的紫外透过截止波长越大, 它的暗化阈值就越小。这符合多光子吸收的理论。因为, 玻璃的紫外透过截止波长越长, 就意味着玻璃能吸收较长波长的光, 就能通过较低阶的多光子吸收来吸收 800nm 的激光。而低阶多光子吸收比高阶多光子吸收来说, 效率要高得多。也就是说, 可以通过较低的激光功率引致较低阶的多光子吸收。反映在阈值上, 就表现出阈值明显减小。玻璃的

暗化阈值与玻璃结构的关系,有待进一步研究.

5 结 论

首次测得玻璃的暗化阈值,约为 10^{12} W/cm². 玻璃在 800nm 激光照射后,照射区的玻璃在可见光范围的吸收明显增加,这是因为照射区的玻璃中产生

色心的结果. 由于所研究的玻璃对 800nm 的光是透过的,所以色心是通过玻璃的多光子吸收来产生的. 飞秒激光照射后玻璃的吸收在一段时间内由于部分色心在热作用下释放出电子和空穴而有一定的衰减. 照射后玻璃的 ESR 谱证明照射后玻璃内产生了大量的空穴捕获型缺陷.

- [1] D. L. Griscom, *Phys. Rev.*, **B40** (1989) A224.
- [2] H. Hosono, H. Kawazoe, J. Nishii, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35** (1996) 2234.
- [3] Fu-xi Gan, The optical and spectral property of glass (Shanghai Science and Technology Publisher, Shanghai, 1992), p. 65 (in Chinese) [干福熹, 玻璃的光学和光谱性质 (上海科学技术出版社, 上海, 1992), p. 65].
- [4] O. M. Efimov, K. Gabel, S. V. Garnov, *J. Opt. Soc. Am.*, **B15** (1998), 193.
- [5] Xiong-wei Jiang, Cong-shan Zhu, Fu-xi Gan, *SPIE*, **4085** (2000), 44.
- [6] K. Hirao, *J. Non-Cryst. Solids*, **196** (1996), 16.
- [7] Jian-rong Qiu, K. Miura, K. Hirao, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37** (1998), 2263.
- [8] D. Du, X. Liu, G. Korn, *Appl. Phys. Lett.*, **64** (1994) 3071.

ESR STUDIES AND THRESHOLDS OF FEMTOSECOND LASER INDUCED DARKENING IN GLASSES

JIANG XIONG-WEI¹⁾ QIU JIAN-RONG²⁾ ZHU CONG-SHAN¹⁾ K. HIRAO²⁾ GAN FU-XI¹⁾

¹⁾ Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China

²⁾ Photon Craft Project, ICORP, JST, Kyoto 619-0237, Japan

(Received 27 November 2000)

ABSTRACT

The thresholds of laser-induced darkening in different optical and laser glasses irradiated by a 800nm, 120fs, 1kHz Ti:sapphire laser are reported for the first time. The ESR spectra of irradiated glass show laser-induced darkening results from color-center generation. The glasses are transparent in the wavelength of 800nm, so we suggest that color-center is generated through multi-photon absorption.

Keywords: threshold, darkening, glass, femtosecond laser, ESR

PACC: 4262A, 6180B, 4270C