

# 飞秒激光作用下金掺杂硅酸盐 玻璃的光致晶化研究\*

曾惠丹 曲士良 姜雄伟 邱建荣 朱从善 干福熹

(中日合作“Photon Craft Project”实验室,中国科学院上海光学精密机械研究所,上海 201800)

(2002 年 11 月 29 日收到 2003 年 1 月 10 日收到修改稿)

研究了金掺杂硅酸盐玻璃在飞秒激光辐照和热处理作用下的光致晶化行为,分析探讨了其机理和激光辐照条件的影响.吸收光谱测试表明玻璃内部析出金纳米颗粒.金纳米颗粒掺杂玻璃在近共振纳秒脉冲作用下显示了强的光限幅效应,且改变飞秒激光诱导参数可改变该复合玻璃的光学非线性.

关键词:光致晶化,飞秒激光,金纳米颗粒,硅酸盐玻璃,光限幅

PACC: 6180B, 4265, 4270C

## 1. 引 言

早在上世纪 50 年代,Stookey<sup>[1]</sup>开发了一种掺有稀土离子  $Ce^{3+}$  和银离子  $Ag^+$  的感光玻璃,通过紫外光辐照产生光化学反应,热处理后在辐照区玻璃表面及近表面处实现光致晶化.随着大规模集成微电子和光电子技术的发展,需要能在光学材料的内部形成可控三维微结构,来实现器件多功能化和集成化.因此聚焦的超短脉冲激光——飞秒激光近年来受到极大关注,并已成功制备光波导<sup>[2]</sup>、光存储<sup>[3]</sup>、光栅<sup>[4]</sup>、耦合器<sup>[5]</sup>和光子晶体<sup>[6]</sup>等三维光子结构.当飞秒激光光子密度足够大时,还可通过诱导多光子吸收等产生的非线性光学效应,结合热处理,导致光致晶化.如 Kondo 等<sup>[7]</sup>利用飞秒激光可以有空间选择性地诱导  $Ce^{3+}$  和  $Ag^+$  的光化学反应,实现了玻璃的 3 维打孔. Miura<sup>[8]</sup>等在  $BaO-Al_2O_3-B_2O_3$  系玻璃析出具有 SHG(二次谐波)特性  $\beta$ -BBO 晶体. Qiu<sup>[9]</sup>等在硅酸盐玻璃析出具有空间选择性的银纳米颗粒.材料内部这种三维可控的光致晶化效应具有广阔的应用前景.

近年来,贵金属纳米颗粒掺杂玻璃由于具有大的三阶非线性电极化率和超快非线性响应而成为研究热点<sup>[10]</sup>.本文研究了金掺杂硅酸盐玻璃在飞秒激光辐照和热处理作用下的光致晶化行为,分析探讨

了激光功率和作用时间的影响.复合玻璃在近共振条件激发下的纳秒光限幅研究表明通过控制飞秒激光诱导参数可得到所要求纳米金颗粒尺寸和复合材料的光学参数.

## 2. 实 验

### 2.1. 样品的制备

本实验所采用的玻璃组成为  $70SiO_2 \cdot 20Na_2O \cdot 10CaO \cdot 0.01 AuCl$  (mol%). 原料选用试剂级  $SiO_2$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $CaCO_3$  和  $HAuCl_4 \cdot 4H_2O$ . 混合原料在  $250^\circ C$  干燥 15min,在  $1550^\circ C$  熔制 4h,浇注的玻璃在  $T_g$  温度附近退火 1h. 样品加工成  $10mm \times 10mm \times 3mm$  的抛光薄片.将飞秒激光(800 nm, 120 fs, 1 kHz 钛宝石脉冲激光)引入显微镜系统,通过透镜将激光聚焦到距玻璃表面 0.5 mm 处,如图 1 所示.脉冲飞秒激光的平均输出功率为 700mW.通过电脑控制载有样品的三维平台的移动,进行扫描辐照<sup>[11]</sup>.选用不同的三维平台的移动速度可改变激光作用时间,选用不同衰减片可改变飞秒激光的平均功率.扫描间隔  $d = 15 \mu m$ .样品经激光辐照后在空气气氛中进行热处理.

\* 国家杰出青年基金(批准号 50125258)和国家自然科学基金(批准号 50072037)资助的课题.

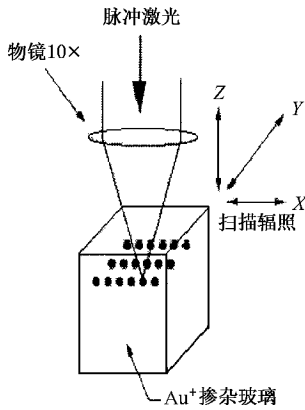


图1 飞秒激光作用金掺杂硅酸盐玻璃的示意图



## 2.2. 性能测试

玻璃样品在激光辐照前后及不同温度热处理后的紫外-近红外吸收光谱测定采用日本 JASCO V-570 型分光光度计. 电子自旋共振谱 (ESR) 测定采用 Bruker ESP 300E 分光计 ( $\sim 9.68\text{Hz}$ ).

光限幅研究所用激光光源为调 Q 倍频 ns/ps Nd:YAG 脉冲系统 (Continuum 公司), 输出光波长 532 nm, 脉宽 (FWHM) 8 ns, 重复频率 1Hz. 透过率由两个积分能量计  $D_1$  和  $D_2$  (两个能量计为 Rjp-735, Laser Precision 公司) 监测. 实验光路如图 2 所示.

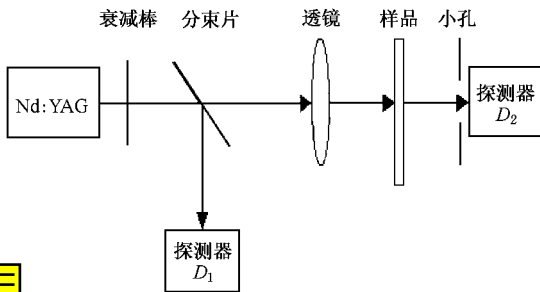


图2 光限幅实验光路图



## 3. 结果分析与讨论

### 3.1. 激光作用时间的影响

图 3 是玻璃样品在 800nm 飞秒激光辐照前后和 580°C 热处理后的吸收光谱. 飞秒激光经衰减片衰减后输出功率为 42mW. 激光辐照前, 玻璃样品在可见光范围是无色透明的. 辐照后样品产生暗化, 吸

收明显增加, 可观察到由于电子俘获型缺陷  $E'$ 、非桥氧空穴俘获型缺陷  $HC_1$  和  $HC_2$  引起的分别在 232 nm, 430 nm, 620 nm 波段吸收, 说明玻璃经激光辐照后吸收产生了色心缺陷<sup>[12]</sup>. 且平台移动速度越慢, 即激光作用时间越长, 吸收系数越大. 在 580°C 热处理 30min 后, 样品中激光辐照区域变红, 样品吸收曲线有明显的吸收峰 (在 510 nm 左右) 和在短波侧有很大的肩宽, 反映了形成的纳米金颗粒表面等离子体共振吸收和 d 带价电子到费米能级的带间跃迁, 说明产生金纳米颗粒. 平台移动速度越慢, 激光作用时间变长, 样品热处理后吸收峰产生红移.

聚焦的超短脉冲激光辐照到掺杂了金离子的硅酸盐玻璃, 激光焦点附近的能量密度可达  $100\text{TW}/\text{cm}^2$ , 强场电离引起的本征破坏产生色心缺陷. 而激光扫描速度越慢, 激光与玻璃作用时间长, 吸收的光子数目增多, 能量变大. 缺陷引起吸收相对大, 更易引起多光子反应.

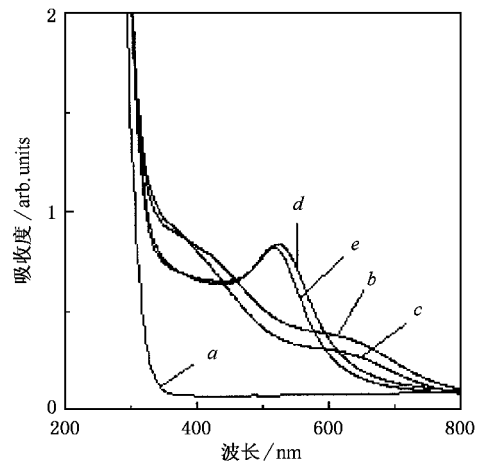


图3 不同扫描速度下玻璃吸收光谱 (a) 辐照前; (b)  $V = 1000 \mu\text{m/s}$  辐照后; (c)  $V = 2500 \mu\text{m/s}$  辐照后; (d)  $V = 1000 \mu\text{m/s}$  辐照, 580°C 热处理 30 min; (e)  $V = 2500 \mu\text{m/s}$  辐照, 580°C 热处理 30 min

玻璃样品在飞秒激光的辐照下, 由于激光焦点附近能量密度足够大 ( $\sim 10^{14} \text{W}/\text{cm}^2$ , 会产生多光子吸收等非线性效应). 通过多光子吸收, 在玻璃内部产生激活电子 (玻璃基体  $[\text{SiO}_4]$  四面体中的非桥氧的 2p 轨道活性侧位电子被电离) 和空穴<sup>[9]</sup>. 空穴被玻璃基质中的空位, 空隙原子或非桥氧等缺陷所俘获, 形成缺陷中心. 电子被  $\text{Au}^+$  俘获导致金离子还原 ( $\text{Au}^+ + e \rightarrow \text{Au}^0$ ), 部分电子被色心俘获. 在热处理过程中, 由于热效应, 被缺陷中心捕获的电子

或正空穴被释放出来并相互结合,因此高温热处理可消除色心缺陷.这与以下 ESR 测试结果相符.经飞秒激光辐照玻璃微观结构改变产生微观缺陷.如点缺陷、局部密度改变等.会降低成核析晶所需的自由能.这也促进金离子还原和长大.热效应促进金原子扩散聚集,在激光聚焦光斑处形成纳米金颗粒( $nAu \rightarrow Au_n$ )并进一步长大.透射电镜测试得出纳米颗粒大小为 5—6 nm.

激光扫描速度慢,样品热处理后吸收峰产生红移.吸收峰位置向长波方向移动说明金属粒子尺寸增大<sup>[13]</sup>.激光与玻璃作用时间越长,光子密度相对要高,更易引起多光子反应使大量金离子还原,金原子越多,聚集的概率更大,所以高温热处理产生的金纳米颗粒更大,呈现出不同颜色.

图 4 是玻璃样品在激光辐照前后及高温热处理(580℃,30min)后的 ESR 谱.如图所示,飞秒激光辐照前没有信号,而辐照后出现很强的共振吸收信号.

根据公式  $g = \frac{h\nu}{\beta H_r}$  计算得出曲线中强的信号  $g_1$

值为 2.0062,说明存在空穴俘获色心  $HC_1$ 、 $HC_2$ .小信号  $g_2$  因子 1.9601 是由电子俘获型色心产生,这与吸收光谱测量结果相吻合.高温热处理后信号消失.说明激光辐照样品后产生的大量未偶电子和色心缺陷在高温时不稳定,电子和空穴从色心中释放出来相互碰撞结合.

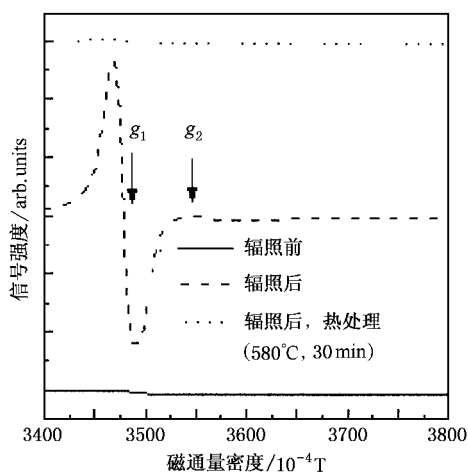


图 4 飞秒激光辐照前后及 580℃ 热处理 30 min 后的 ESR 谱

### 3.2. 不同激光功率的影响

图 5 是选用不同功率的飞秒激光辐照玻璃样品

后经 550℃ 热处理 30 min 的吸收光谱.从图中可以看出,随激光功率的增大,吸收峰强度增强,而吸收峰向短波方向移动.样品中激光聚焦处的红色也由浅渐深.

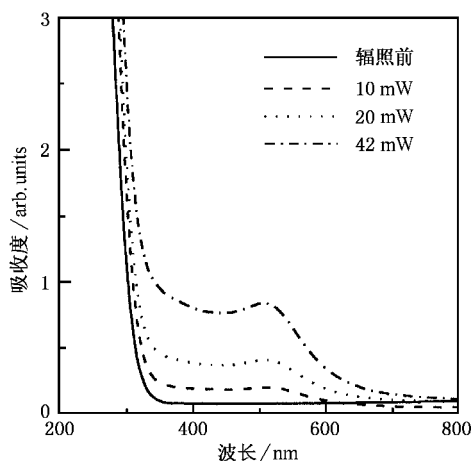


图 5 不同功率飞秒激光辐照后样品在 550℃ 热处理 30 min 后的吸收光谱

飞秒激光平均功率大,与玻璃的多光子作用区域增大,所以选择大的激光功率辐照后样品的吸收系数明显增大.因此在同样热处理温度处理时,吸收峰强度增强,从而影响样品的颜色.

随着激光平均功率增大,形成的吸收峰向短波方向移动.这可能是由于激光与玻璃的多光子作用区域增大,而单位面积的功率密度减小,热处理后产生大量小尺寸金纳米颗粒.具体作用机理还需进一步的理论和实验研究.

基于飞秒激光扫描速度和作用时间与金纳米粒子尺寸及引起着色的变化关系,从而改变材料的颜色和光学非线性.这对工业应用如透明无色玻璃内部形成三维彩色图案的高级艺术品,光存储和光开关器件都是非常有意义的.

### 3.3. 光限幅测量结果

图 6 是上述不同平均功率的飞秒激光辐照和 550℃ 热处理 30 min 后玻璃样品的光限幅实验结果.从图中可以看出,样品的光限幅能力因辐照激光功率改变而不同,且功率越大,限幅特性越强.

由样品的吸收光谱可知,42 mW 飞秒激光辐照样品在 532 nm 处等离子体共振吸收最强,引起强的热电子激发,进而产生强的非线性吸收<sup>[14,15]</sup>.所以,随激光功率的增大,样品的光限幅能力增强.

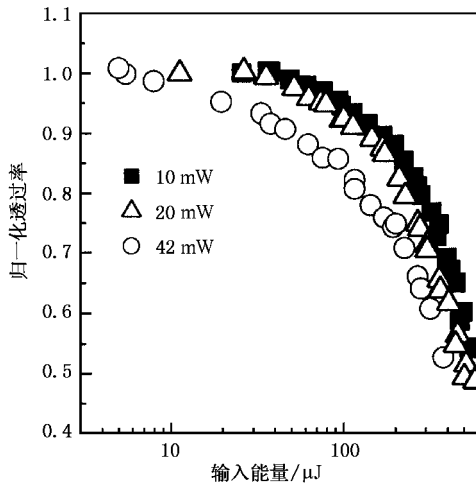


图 6 经不同功率飞秒激光辐照和 550°C 热处理 30 min 后的玻璃样品光限幅特性比较

## 4. 结 论

飞秒激光辐照和热处理相结合可以使金掺杂硅酸盐玻璃产生光致晶化。通过改变激光作用时间和激光功率可以控制金纳米颗粒的尺寸分布,从而改变样品颜色及光学非线性。激光作用时间长,吸收峰位置红移,呈现出金纳米粒子的量子尺寸效应;随着激光输出功率的增大,吸收系数增大,而吸收峰向短波方向移动,样品的光限幅能力增强。因此用这种方法,有望实现光子学器件的三维原位集成,相关的研究正在进行中。

- [ 1 ] Stookey S D 1949 *Ind. Eng. Chem.* **41** 856
- [ 2 ] Miura K, Qiu J, Inouye H *et al* 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 3329
- [ 3 ] Glezer E N, Milosavljevic M, Huang L *et al* 1996 *Opt. Lett.* **21** 2023
- [ 4 ] Hirao K and Miura K 1998 *J. Non-Crystall. Solids* **239** 91
- [ 5 ] Homoelle D, Wielandy W, Gaeta A L *et al* 1999 *Opt. Lett.* **24** 1311
- [ 6 ] Sun H B, Zu Y, Matsuo S *et al* 1999 *Opt. Rev.* **6** 396
- [ 7 ] Kondo Y, Qiu J, Mitsuyu T *et al* 1999 *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** L1146
- [ 8 ] Miura K, Qiu J, Mitsuyu T *et al* 2000 *Opt. Lett.* **25** 408
- [ 9 ] Qiu J, Shirai M, Nakaya T *et al* 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 3040
- [ 10 ] Sasai J and Hirao K 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 4548
- [ 11 ] Jiang X W, Qiu J R, Zhu C S *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 871 (in Chinese) [ 姜雄伟、邱建荣、朱从善 等 2001 物理学报 **50** 871 ]
- [ 12 ] Efimov O M, Gabel K and Garnov S V 1998 *J. Opt. Soc. Am. B* **15** 193
- [ 13 ] Kreibig U and Fragstein C V 1969 *Z. Phys.* **224** 307
- [ 14 ] Qu S, Song Y, Du C *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1703 (in Chinese) [ 曲士良、宋瑛林、杜池敏 等 2001 物理学报 **50** 1703 ]
- [ 15 ] Qu S, Du C, Song Y *et al* 2002 *Chem. Phys. Lett.* **356** 403

# A study on the photo-induced crystallization properties in Au<sup>+</sup>-doped silicate glasses<sup>\*</sup>

Zeng Hui-Dan Qu Shi-Liang Jiang Xiong-Wei Qiu Jian-Rong Zhu Cong-Shan Gan Fu-Xi

(*" Photo Craft Project "*, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences,  
and Japan Science and Technology Corporation, Shanghai 201800, China)

( Received 29 November 2002 ; revised manuscript received 10 January 2003 )

## Abstract

We report the photo-induced crystallization behaviour of Au<sup>+</sup>-doped silicate glasses fabricated by Ti:sapphire femtosecond pulsed laser and successive heat treatment. Absorption spectra showed gold nanoparticles precipitated near the focal point of the laser beam. We also demonstrate that the size distribution of nanoparticles can be controlled by the laser irradiation conditions. Gold nanoparticles-doped glasses reveal stronger optical limiting effects for nano-second laser pulses, and optical nonlinearities of the composite glass were also affected by laser irradiation conditions.

**Keywords** : photo-induced crystallization, femtosecond laser, gold nanoparticle, silicate glass, optical limiting

**PACC** : 6180B, 4265, 4270C

---

<sup>\*</sup> Project supported by the Funds for Outstanding Young Researchers from the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 50125258 ) and National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 50072037 ).