

文章编号:1001-9014(2004)05-0360-03

近红外飞秒激光在纯石英玻璃中诱导产生色心

周秦岭^{1,2}, 刘丽英², 徐雷², 王文澄²
邱建荣¹, 朱从善¹, 于福熹^{1,2}

(1. 中国科学院上海光学精密机械研究所 光子技术实验室, 上海 201800;

2. 复旦大学 光科学与工程系, 先进光子学材料与器件国家重点实验室 上海 200433)

摘要:聚焦的近红外飞秒激光在纯石英玻璃中诱导产生 Si E' 心. 在宏观破坏前, 色心含量随激光功率密度、辐照脉冲数呈线性关系增长. 通过飞秒激光辐照前后石英玻璃的吸收光谱、电子自旋共振谱、荧光谱分析, 提出了超短脉冲激光作用下 Si E' 心的形成过程, 并认为激子自陷是色心形成的主要原因.

关键词:石英玻璃; 飞秒激光; 色心; 激子自陷

中图分类号: O434.14, TN244 **文献标识码:** A

NEAR-INFRARED FEMTOSECOND LASER INDUCED COLOR CENTERS IN HIGH-PURITY FUSED SILICA

ZHOU Qin-Ling^{1,2}, LIU Li-Ying², XU Lei², WANG Wen-Cheng²
QIU Jian-Rong¹, ZHU Cong-Shan¹, GAN Fu-Xi^{1,2}

(1. Photon Craft Project, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China;

2. State Key Lab for Advanced Photonic Materials and Devices, Department of Optical Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: Si E' centers were induced in high-purity silica glass after infrared fs (femtosecond) laser exposure. The concentration of the color centers increased linearly with the laser intensity and the number of scan time below the optical breakdown threshold. From the results of absorption, ESR and photo-luminescence spectra measurements before and after fs laser irradiation, the processes of Si E' center formation were proposed. The self-trapped excitons are ascribed to the main reason of color centers formation.

Key words: silica glass; fs laser; color center; self-trapped excitation

引言

近年来在研究中发现, 经过聚焦的近红外飞秒激光在纯石英玻璃中也会诱导出色心, 使石英玻璃的透过率降低^[1]. 从现有文献看, 色心形成的原因仍不是很清楚. 本文从玻璃微观结构变化的角度, 对近红外飞秒激光在纯石英玻璃中诱导产生色心的过程和辐照参数对色心含量变化的影响进行了实验研究.

1 实验

本实验采用的激光器为再生放大的 Ti:sapphire 飞秒激光系统. 激光输出波长为 800nm, 脉冲宽度

120fs, 重复频率 1kHz, 平均功率为 700mW, 光束直径约 5mm. 飞秒激光通过显微镜系统聚焦到样品内部. 样品放置于计算机控制的三维平移台上, 重复定位精度小于 3 μ m, 分辨率 1.25 μ m. 通过移动三维平移台, 样品内的辐照点均匀分布于同一平面. 飞秒激光的扫描过程通过 CCD (charge-coupled-device) 和监视器进行实时监测.

样品为轴向气相沉积 (VAD) 法制备的 ED-B 型无水高纯度石英玻璃 (Nippon Silica Glass Co.), 样品大小为 5 \times 5 \times 2mm², 表面光学抛光.

通过真空紫外单色仪 (Acton VM505 VUV)、紫外-可见-近红外吸收光谱仪 (Shimadzu UV3101PC)

收稿日期: 2003-11-20, 修回日期: 2004-06-10

Received date: 2003-11-20, revised date: 2004-06-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (10074011) 和国家基础研究重大项目前期研究专项资助项目 (2001CCA04600)

作者简介: 周秦岭 (1975-), 女, 陕西宝鸡人, 上海光学精密机械研究所在读博士生, 主要从事飞秒激光与物质相互作用的研究.

对石英玻璃的吸收光谱进行测试. X-波段($\nu = 9.82$ GHz)的电子自旋共振(electron spin resonance, ESR)谱通过场调制频率为 100kHz 的谱仪 Bruker ER200D-SRC 在 293K 进行测试, 调制幅度 0.8, 微波功率 20mW. 激光辐照过程中荧光探测通过光纤将荧光耦合到焦距为 0.5 米单色仪(SPECTROPRO 500I, ACTON RESEARCH)中进行, 探测器为 ICCD (DH 720-18F-03, ANDOR Technology).

实验分单点单脉冲扫描和单点多脉冲扫描, 多脉冲扫描是通过往返扫描来实现的. 激光辐照后, 在相衬显微镜下观察不到辐照点与周围区域的差别.

2 实验结果

2.1 真空紫外吸收光谱

在单脉冲作用下, 当激光功率密度超过 4×10^{14} W/cm² 时, 石英玻璃的吸收边发生了红移. 功率密度较低时, 看不到吸收边的变化. 在多次扫描中, 随着扫描次数的增加, 吸收边的红移越来越明显(此时的功率密度为 2×10^{14} W/cm²), 结果如图 1.

2.2 紫外-可见-近红外吸收光谱

经过近红外飞秒激光辐照后, 在 215nm 处形成一个明显的吸收峰, 该位置对应于 Si E' 心的特征吸收峰^[2]. 吸收峰的强度随辐照功率密度、辐照次数的增加而增强. 吸收峰的强度随辐照功率密度、辐照次数的增加而增强, 如图 2、3 所示. 从图 2 可以看出, 在激光辐照后, 248nm 处的吸收峰也有一定增加, 这一位置对应于氧空位(ODC(II))的特征吸收峰^[2]. 因为采用聚焦飞秒激光照射, 辐照后的结构改变区域估计只有整个样品体积的 1/20, 所以从吸收光谱图上看, 氧空位吸收峰增加量相对不是很明

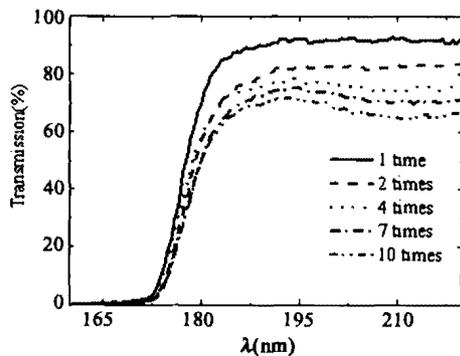


图 1 不同扫描次数下石英玻璃的真空紫外透过率光谱(激光功率密度为 2.0×10^{14} W/cm²)

Fig. 1 Vacuum-ultra-violet transmission spectra of fused silica at different scan times (laser power density is 2.0×10^{14} W/cm²)

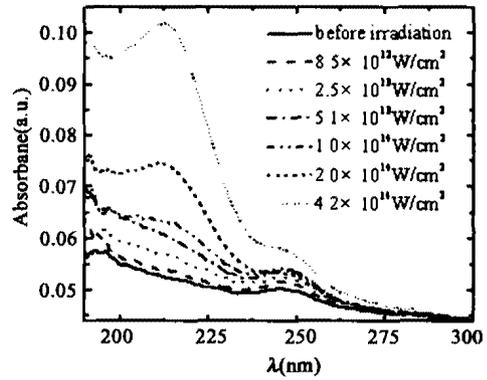


图 2 不同激光辐照强度下石英玻璃的紫外光谱
Fig. 2 Ultra-violet absorption spectra of fused silica at different laser intensities

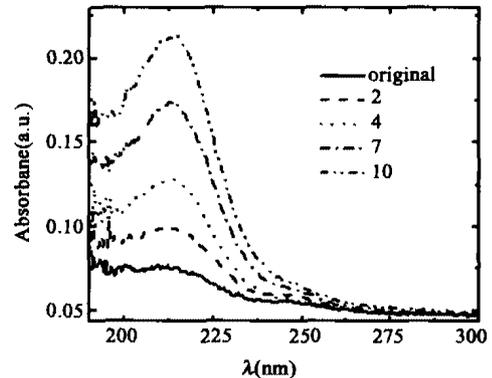


图 3 不同扫描次数下, 石英玻璃的紫外吸收光谱(激光功率密度为 2.0×10^{14} W/cm²)

Fig. 3 Ultra-violet absorption spectra of fused silica at different numbers of scan time (the power density is 2.0×10^{14} W/cm²)

显.

2.3 电子自旋共振谱

在激光辐照前, 没有观察到 ESR 信号. 激光辐照后, 有明显的信号产生, 所对应的朗德 g 因子(Lande factor)分别为 $g = 2.0006 \pm 0.0002$ 和 $g = 2.0021 \pm 0.0002$. 通过朗德因子 g 可以判定, 在 ED-B 型石英玻璃中形成了两种 Si E' 心, 分别为 E'_γ ($g = 2.0006$)^[2] 和 E'_δ ($g = 2.0021$)^[3]. 通过解谱发现, 在单次扫描中, E'_δ 心含量略高于 E'_γ 心, 色心的含量随激光功率密度呈线性关系增长如图 4 所示. 在多次扫描中, E'_γ 心含量超过了 E'_δ 心, 增长趋势也近乎呈线性关系, 如图 5 所示.

2.4 荧光光谱

飞秒激光辐照石英玻璃过程中, 发射光谱中心波长在 453 nm, 对应于激子自陷时产生的荧光

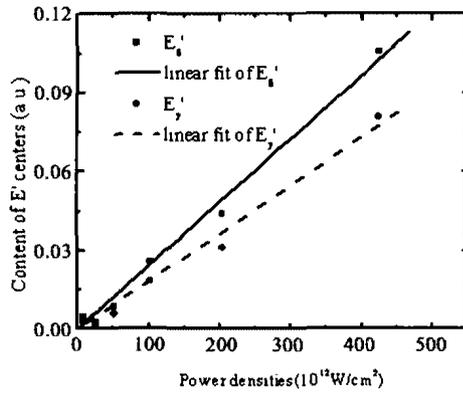


图4 单次扫描中, Si E'心含量随激光功率密度的变化
Fig. 4 The content of Si E' centers increased with power densities

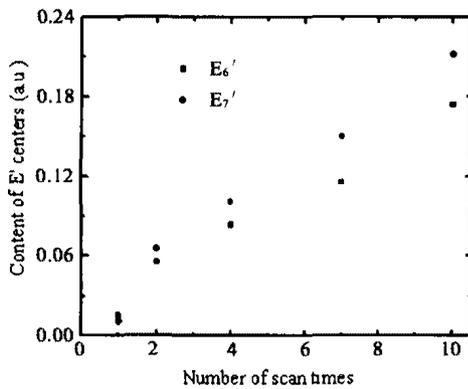


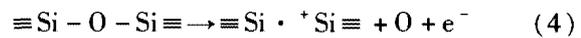
图5 多次扫描中, Si E'心含量随扫描次数的变化关系
(激光功率密度为 $2.0 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$)
Fig. 5 The content of Si E' centers increased with scan times (the power density is $2.0 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$)

谱.

3 分析与讨论

Si E'心是石英玻璃中经过辐照后最容易形成、室温下最稳定的一种色心结构. 研究发现 Si E'心有很多种变体, 通过朗德因子 g 可进行区分^[2]. E_6' 心的结构类似于石英晶体中的 E_1' 心, 原子结构模型为一个中性硅原子与三个氧原子成键、一个单电子悬挂于一个 sp^3 杂化轨道上. E_8' 心的产生与氧空位有关, 单电子局域于两个^[4]或四个硅原子之间^[3]. 我们在不同石英玻璃的对照实验中发现, E_8' 心的形成与石英玻璃中的氯元素没有直接关系, 这与文献^[4]的观点相一致.

在纯石英玻璃中, Si E'心的产生有下列几种来源: $\equiv \text{Si} - \text{Si} \equiv + h^+ \rightarrow \equiv \text{Si} \cdot + \cdot \text{Si} \equiv$ (1)



本实验中, 我们可以从图 2 中看到, 在激光辐照后, 对应于氧空位的 248nm 吸收峰不仅没有减少, 反而还有所增加, 因此, 我们可以排除 Si E'心是由石英玻璃中固有的点缺陷氧空位转化而来的原因.

通过拉曼光谱实验, 没有观测到 Si-H 键的特征峰 2250 cm^{-1} , 因此我们认为样品中的 Si-H 键含量很低, 不可能是激光辐照过程中 Si E'心产生的主要来源.

在 ED-B 石英玻璃中, Cl 元素的含量约为 1ppm^[1], 相当于 $2 \times 10^{16} / \text{cm}^3$. 当激光功率密度为 $4 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ 时, Si E'心的浓度为 $4 \times 10^{16} / \text{cm}^3$; 扫描次数达到 10 次时, 色心浓度超过 $10^{17} / \text{cm}^3$ (石英玻璃的结构改变区域大小为 $2 \times 10^{-3} \text{ cm}^3$). 虽然不能排除 Si-Cl 键转化为 Si E'心的可能性, 但我们不认为这是色心产生的主要来源.

Griscom D L 等人^[5]曾提出, 在激光作用下, 石英玻璃内的激子自陷会形成 Si E'心, 结构变化过程如方程式(4)所示.

关于飞秒激光与透明电介质相互作用机理的研究很多, 目前仍处于探讨中. 结合实验结果, 我们认为, 近红外飞秒激光在石英玻璃中诱导产生色心的过程可以描述为: 玻璃中的价带电子吸收激光能量, 通过多光子电离和雪崩电离, 产生大量的自由电子; 自由电子线性吸收激光能量使其动能迅速增加. 自由电子通过声子将能量传递给晶格, 引起焦点附近玻璃结构由高温急剧冷却的热历史过程, 从而引起玻璃网络结构的改变以及折射率增加等效应^[6]. 在大量电子激发下, 束缚极化子的势能的强烈变化促进了结构弛豫, 并伴随激子自陷^[7]. 经过飞秒激光辐照后, 室温下石英玻璃的吸收边发生了红移, 这一般被认为是由玻璃网络结构的无序性增强引起的^[8], 这也为玻璃网络结构的畸变促进了色心的形成进一步提供了依据.

单次扫描和多次扫描实验中, 局域范围内的色心浓度均已超过玻璃中固有点缺陷浓度, 但我们仍没有观测到色心浓度饱和的趋势. 因此我们认为, 在近红外飞秒激光强度低于宏观破坏阈值时, 纯石英玻璃中 Si E'心的形成主要是由于超短脉冲激光引起的微区激光能量沉积和激子自陷引起的, 属于玻璃网络的本征结构改变.

(下转第 366 页)

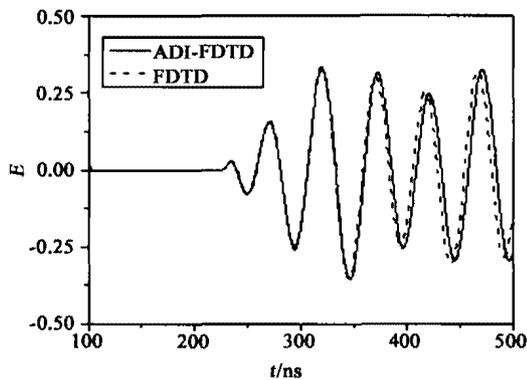


图2 归一化时域电场

Fig.2 Normalized electric field in time domain

4 结语

本文首次把 ADI-FDTD 算法推广到色散介质—无碰撞非磁化等离子体中,给出了等离子体中 ADI-FDTD 方法的差分迭代公式.这种基于交替方向隐式的技术(ADI),使得 FDTD 的时间步长不再受 Courant 稳定条件的限制,而由计算精度决定.时间步长可以成倍增大,提高了计算效率.仿真表明,ADI-FDTD 的计算结果与传统的 FDTD 的计算结果吻合,同时,ADI-FDTD 的计算耗时大约为传统的

FDTD 的一半.

REFERENCES

- [1] Yee K S. Numerical solution of initial boundary value problem involving Maxwell's equations in isotropic media [J]. *IEEE Trans. A. P.*, 1966, **14**(3): 302—307.
- [2] Krumpholz M, Katehi L P B. MRTD: New time-domain schemes based on multiresolution analysis [J]. *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.*, 1996, **44**(4): 555—571.
- [3] Liu Q H. The pseudospectral time-domain (PSTD) method: A new algorithm for solution of Maxwell's equations [C]. *Proc. IEEE Antennas and Propag. Soc. Int. Symp.*, 1997, **1**: 122—125.
- [4] Kondylis G D, Flaviis F D, Pottie G J, et al. A memory-efficient formulation of the finite-difference time-domain method for the solution of Maxwell's equations [J]. *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.*, 2001, **49**(7): 1310—1320.
- [5] Zheng F, Chen Z, Zhang J. A finite-difference time-domain method without the Courant stability conditions [J]. *IEEE Microwave Guided Wave Lett.*, 1999, **9**(11): 441—443.
- [6] Namiki T. A new FDTD algorithm based on alternating-direction implicit method [J]. *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.*, 1999, **47**(10): 2003—2007.
- [7] Liu G, Gedney S D. Perfectly matched layer media for an unconditionally stable three-dimensional ADI-FDTD method [J]. *IEEE Microwave Guided Wave Lett.*, 2000, **10**(7): 261—263.

(上接第 362 页)多次扫描中, E_s' 心的含量超过了 E_s' 心的含量,显现出与单次扫描不同的增长趋势.我们认为这是由多脉冲累积效应引起的.目前关于 E_s' 心的报道不是很多,其结构和来源还不是很清楚,对于上述结果还有待于深入研究.

4 结语

通过实验,我们从物质微观结构变化的角度分析了近红外飞秒激光辐照后纯石英玻璃中色心形成的原因,认为激光辐照过程中焦点区域激光能量沉积引起的微观结构畸变和激子自陷是色心形成的主要原因,与其中的杂质元素和点缺陷结构关系不大.多脉冲辐照中,累积效应对于色心形成有一定影响.

REFERENCES

- [1] Juodkakis S, Watanabe M, Sun Hongbo, et al. Optical induced defects in vitreous silica [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2000, **154**—**155**: 696—700.

- [2] Skuja L. Optical active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 1998, **239**: 16—48.
- [3] Griscom D L, Friebele E J. Fundamental radiation-induced defect centers in synthetic fused silicas: Atomic chlorine, delocalized E' centers, and a triplet state [J]. *Phys. Rev. B*, 1986, **34**(11): 7524—7533.
- [4] Tohmon R, Shimogaichi Y, Tsuta Y, et al. Triplet-state defect in high-purity silica glass [J]. *Phys. Rev. B*, 1990, **41**(10): 7258—7260.
- [5] Tsai T E, Griscom D L. Experimental evidence for excitonic mechanism of defect generation in high-purity silica [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1991, **67**(18): 2517—2520.
- [6] Chan J W, Huser T R, Risbud S H, et al. Waveguide fabrication in phosphate glasses using femtosecond laser pulses [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **82**(15): 2371—2373.
- [7] Mott N F, Stoneham A M. The lifetime of electrons, holes and excitons before self-trapping [J]. *J. Phys. C*, 1977, **10**: 3391—3398.
- [8] Jia Hong-Zhi, Chen Guang-Hui, Hou Zhanjia, et al. UV-visible absorption changes of lead silicate glasses after UV laser irradiation [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2003, **319**: 322—326.