

上海大学出版社

2006年上海大学博士学位论文 90



飞秒激光诱导晶体形成及其 机理的研究

- 作者：陈 彬
- 专业：无线电物理
- 导师：余曷鯤 邱建荣



上海大学出版社
2006年上海大学博士学位



飞秒激光诱导晶体形成及其 机理的研究

- 作者：陈 彬
- 专业：无线电物理
- 导师：余昺鯤 邱建荣



图书在版编目(CIP)数据

2006年上海大学博士学位论文.第2辑/博士学位论文编辑部编.—上海:上海大学出版社,2010.6

ISBN 978-7-81118-513-3

I. 2... II. 博... III. 博士—学位论文—汇编—上海市—2006 IV. G643.8

中国版本图书馆CIP数据核字(2009)第162510号

2006年上海大学博士学位论文

——第2辑

上海大学出版社出版发行

(上海市上大路99号 邮政编码200444)

(<http://www.shangdapress.com> 发行热线66135110)

出版人:姚铁军

*

南京展望文化发展有限公司排版

上海华业装潢印刷厂印刷 各地新华书店经销

开本 890×1240 1/32 印张 278 字数 7760千

2010年6月第1版 2010年6月第1次印刷

印数:1—400

ISBN 978-7-81118-513-3/G·514 定价:880.00元(44册)

Shanghai University Doctoral Dissertation (2006)

**Study on Crystal Formation and its
Mechanism Induced by
Femtosecond Laser**

Candidate: Chen Bin

Major: Radio Physics

Supervisor: Yu Bingkun

Qiu Jianrong

Shanghai University Press

• Shanghai •

上海大学

本论文经答辩委员会全体委员审查,确认符合上海大学博士学位论文质量要求。

答辩委员会名单:

主任:	李儒新	研究员,中科院上海光机所	201800
委员:	仲维卓	研究员,中科院上海硅酸盐所	200050
	楼祺洪	研究员,中科院上海光机所	201800
	周世平	教授,上海大学物理系	200444
	周常河	研究员,中科院上海光机所	201800
导师:	余曷鯤	教授,上海大学	200444

评阅人名单:

仲雍卓	研究员, 中科院上海硅酸盐所	200050
陈卫标	研究员, 中科院上海光机所	201800
王向朝	研究员, 中科院上海光机所	201800

评议人名单:

李儒新	研究员, 中科院上海光机所	610054
夏宇兴	教授, 上海交通大学	200072
曹世勋	教授, 上海大学物理系	200030
朱小磊	研究员, 中科院上海光机所系	200080

答辩委员会对论文的评语

陈彬同学的博士学位论文“飞秒激光诱导晶体形成及其机理的研究”是近年超短脉冲激光用于材料微加工,三维功能微结构及材料改性研究新领域的热点内容。作者在广泛阅读相关文献,对比相关研究的基础上,对飞秒激光诱导玻璃样品微结构变化及相变形成规律进行了研究,选题具有重要的学术意义。

首先从实验上和理论上研究了飞秒激光诱导玻璃中晶体形成与相变。通过飞秒激光诱导出晶体相变,深入研究了相变的规律;探讨了飞秒激光诱导微结构的潜在应用。实验中首次观察到由于冲击波效应形成晶体的环形分层结构,以及低温相与高温相偏硼酸钡晶体的分布规律,并在晶体形成晶体的同时,观察到由于微爆炸而形成的空洞结构。发现了锐钛矿晶体与 Ba_2TiO_4 晶体形成与激光参数之间的关系,在激光焦点区域实现了锐钛矿晶体与 Ba_2TiO_4 晶体的分层共存。在铌酸盐玻璃内部诱导出铌酸锂晶体。

其次,利用飞秒激光诱导偏硼酸钡晶体、铌酸锂晶体等晶体相变。在高温相偏硼酸钡晶体内部诱导形成了低温相偏硼酸钡晶体。在未经抛光的铌酸锂晶体表面诱导出光栅结构,并形成了其他晶相。该研究对于未来集成光学的发展具有潜在应用价值。

另外,本文以硼酸盐玻璃为例,对飞秒激光诱导晶体与晶体相变的机制进行了理论上的探讨,重点研究了光电离与

雪崩电离、等离子体的自由载流子吸收、微爆炸、动态平衡、基因重组、热扩散等,系统分析了飞秒激光诱导玻璃内晶体的形成与晶体相变的成因。

陈彬同学在答辩过程中,能够准确地回答问题,思路清晰,逻辑性强,反映了该同学具有较强的分析问题、解决问题的能力,已具备较强的独立科研能力。

答辩委员会表决结果

经答辩委员会无记名投票表决,全票通过,认为陈彬同学的论文已达到博士论文水平,建议授予其理学博士学位。

答辩委员会主任: **李儒新**

2006 年 6 月 29 日

摘 要

近年来,随着对飞秒激光研究的不断深入,飞秒激光诱导物质微结构引起了越来越多的关注。利用飞秒激光诱导玻璃与晶体微结构可以进一步发掘材料的新性质、新功能。目前,在玻璃与晶体中诱导微结构变化在高密度光存储、光波导、光子晶体、三维显示器件以及三维光器件等的应用已成为世界性的前沿课题。

本文从实验上和理论上研究了飞秒激光诱导玻璃中晶体形成与相变。利用飞秒激光在玻璃中诱导晶体形成,研究了晶体形成的机制;并通过飞秒激光诱导出晶体相变,深入研究了相变的规律;理论上对飞秒激光诱导晶体与晶体相变的机制进行了分析,系统研究了飞秒激光诱导玻璃内晶体的形成与晶体相变的成因;探讨了飞秒激光诱导微结构的潜在应用。

本文首先利用飞秒激光在玻璃中诱导出偏硼酸钡晶体、硼酸锂晶体、锐钛矿与 Ba_2TiO_4 晶体,系统地研究了晶体形成的机制。

利用飞秒激光对硼酸盐玻璃诱导,在硼酸盐玻璃内形成低温相与高温相偏硼酸钡晶体,详细讨论了飞秒激光诱导下硼酸盐玻璃的微结构变化。实验中首次观察到由于冲击波效应形成晶体的环形分层结构,以及低温相与高温相偏硼酸钡晶体的分布规律,并在晶体形成晶体的同时,观察到由于微爆炸而形成的空洞结构。

飞秒激光诱导钛酸盐玻璃形成了锐钛矿晶体和 Ba_2TiO_4

晶体。利用拉曼光谱在钛酸盐玻璃内分层、分区研究,发现了锐钛矿晶体与 Ba_2TiO_4 晶体形成与激光参数之间的关系,在激光焦点区域实现了锐钛矿晶体与 Ba_2TiO_4 晶体的分层共存。

利用飞秒激光在铌酸盐玻璃内诱导出铌酸锂晶体,控制飞秒激光的参数,在玻璃内部的任意空间内诱导出光学中的“硅材料”铌酸锂晶体。

其次,利用飞秒激光诱导偏硼酸钡晶体、铌酸锂晶体等晶体相变。

飞秒激光诱导偏硼酸钡晶体,在高温相偏硼酸钡晶体内部诱导形成了低温相偏硼酸钡晶体,初步分析了相变不完全的原因。在未经抛光的铌酸锂晶体表面诱导出光栅结构,并形成了其他晶相。

本文以硼酸盐玻璃为例,对飞秒激光诱导晶体与晶体相变的机制进行了理论上的探讨,重点研究了光电离与雪崩电离、等离子体的自由载流子吸收、微爆炸、动态平衡、基团重组、热扩散等,系统分析了飞秒激光诱导玻璃内晶体的形成与晶体相变的成因。飞秒激光辐照硼酸盐玻璃的初始能量的沉积是由于多光子吸收与雪崩电离的结果,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,导致微爆炸;由此长时间的辐照会在玻璃内部形成一个空洞结构,外围的材料则会形成一个较大的温度梯度;高温高压下,玻璃中的化学键断裂,组成玻璃的基团开始重组;激光辐照结束,这一区域的材料快速不均匀冷却使得硼酸盐玻璃上形成了高温相与低温相两种结构类型的偏硼酸钡晶体。此外,飞秒激光的高重复率也是形成晶体的关键。

飞秒激光技术能使固体材料中微结构基元重新组合,改变其性能,开拓了同质异构形成规律的新途径,也是研究晶体结

构与性能的新方法。本文从玻璃与晶体的结构基元出发,系统研究了硼氧六元环、钛氧八面体、铌氧八面体等微结构基团在飞秒激光作用下的演变,分析了玻璃与晶体微结构特征,为指导功能晶体生长实践和促进实际晶体生长理论发展提供了科学依据。

同时利用飞秒激光诱导玻璃中晶体形成与相变可以将各种不同功能的光子微结构集成在玻璃与晶体内部,为探索和研究微光学器件的发展起到了重要的作用,为光学集成技术的发展提供了一种新思路。

关键词 飞秒激光,玻璃,晶体,微结构,相变

Abstract

Recently, with the development of the scientific research, much attention has been paid on the microstructures induced by femtosecond laser. Femtosecond laser can be used to induce microstructures in glass and crystals to find new properties and functions of the optical materials, thus the applications of the microstructural changes in glass and crystals induced by femtosecond laser have been a worldwide hot topic in high dense optical storage, optical waveguide, photonic crystals, three - dimensional display devices, three - dimensional optical devices and so on.

In this paper, crystals generation in transparent glass and crystals phase transitions induced by femtosecond laser are analyzed experimentally and theoretically.

These studies begin with the research about the generation of barium metaborate crystals, lithium niobate crystals, anatase crystals and Ba_2TiO_4 crystals induced by femtosecond laser, the mechanism of which is studied systematically.

High temperature phase barium metaborate crystals are generated in the borate glass irradiated by femtosecond laser. Accordingly, the behavior of the transformation from borate glass is studied, and the microstructural characters of the

irradiated area in the borate glass after femtosecond laser irradiation are discussed. Stratified spherical structures about low temperature phase barium metaborate crystals due to blast wave effect is detected the first time, and a void is observed in the borate glass as a consequence of microexplosion accompanied by the generation of crystals.

Anatase crystals and Ba_2TiO_4 crystals are generated in different femtosecond laser irradiation conditions. Raman spectroscopy is employed to analyze the titanate glass in depth and radial direction. Consequently, the relations between the growth of anatase and Ba_2TiO_4 crystals and irradiation time and other irradiation conditions are obtained, and anatase and Ba_2TiO_4 crystals coexistence can be obtained in the focal area.

Microstructural character of the niobate glass is also investigated, and lithium niobate crystals are produced in three - dimensional space by controlling femtosecond laser power and irradiation time.

Secondly, crystals phase transition of barium metaborate crystals and lithium niobate crystals is induced by femtosecond laser.

Crystals phase transition is induced in barium metaborate crystals, and low temperature phase barium metaborate crystals are produced in high temperature phase barium metaborate crystals via femtosecond laser induction. For the lithium niobate crystals, other crystal phases are also generated by femtosecond laser irradiating the surface of the

lithium niobate crystals.

Finally, the mechanism of the crystals formation and crystal phase transition induced by femtosecond laser is studied by taking the borate glass as an example. The photo ionization and avalanche ionization, free carrier-absorption, microexplosion, dynamic equilibrium, group reunion and heat diffusion are emphasized in this study; accordingly, the origin of the crystals formation and phase transition is analyzed systematically. When femtosecond laser irradiates the glass, the laser energy deposit begins due to multiphoton and avalanche ionization. Thus the laser energy is absorbed intensely in local area when the density of the plasma is high enough. And microexplosion takes place when the plasma is extremely high in density, temperature and pressure. Therefore, a void in borate glass can be generated during long time femtosecond laser irradiation, and high temperature gradient is formed the material nearby. So bonds breaking and groups' reunion occur in high temperature and pressure conditions. When the laser is turned off, high temperature phase and low temperature phase barium metaborate crystals are generated in different place as a result of the nonuniformity of the cooling process in the borate glass. Moreover, another key condition to form crystals is the high repetition rate of the femtosecond laser.

Recombination of the microstructural motif in solid material is achieved by using femtosecond laser technique, and new performance of the material is obtained in this

paper. Therefore, a new approach is offered to discover the rule of the formation of tautomerism, and to study the structure and character of glass and crystals. Based on the structure motif of the glass and crystals, the transformation of B_3O_6 rings, NbO_6 octahedra, TiO_6 octahedra and other microstructural units are studied, and the microstructural character of glass and crystals are analyzed experimentally and theoretically in this paper, which can guide the practice and advance the theory of synthetic crystal growth.

Also, photonic microstructures integrated in glass and crystals induced by femtosecond laser are of vital importance in research and fabrication of the photonic devices. Hence, the way to form crystals in glass substrate by femtosecond laser provides a brand new method in integrated optics technique.

Key words femtosecond laser, glass, crystal, microstructure, phase transition

目 录

第一章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 飞秒激光的产生与发展	3
1.3 飞秒激光诱导材料微结构研究进展	4
1.3.1 飞秒激光诱导金属材料微结构研究进展	7
1.3.2 飞秒激光诱导玻璃材料微结构研究进展	14
1.3.3 飞秒激光诱导晶体材料微结构研究进展	22
1.3.4 飞秒激光诱导其他材料功能微结构的研究 进展	24
1.4 玻璃与晶体结构比较	29
1.4.1 玻璃的无规则网络结构	29
1.4.2 晶体的周期性排列结构	30
1.4.3 玻璃的亚稳态与飞秒激光的强场	30
1.4.4 非线性光学晶体材料科学的产生与发展	31
1.5 本论文的主要研究内容	32
1.6 本章小结	33
1.7 参考文献	34
第二章 飞秒激光诱导硼酸盐玻璃微结构	50
2.1 引言	50
2.2 激光共焦显微拉曼光谱仪	50
2.3 硼酸盐玻璃与偏硼酸钡晶体的结构与基团情况	54
2.3.1 硼酸盐玻璃的结构和基团情况	54
2.3.2 偏硼酸钡晶体结构及基元特征	55

2.4	玻璃样品的制备	57
2.5	飞秒激光系统	58
2.6	飞秒激光诱导硼酸盐玻璃形成晶体	59
2.6.1	飞秒激光辐照硼酸盐玻璃	59
2.6.2	飞秒激光辐照硼酸盐玻璃的拉曼分析	60
2.7	飞秒激光诱导硼酸盐玻璃形成线状晶体	63
2.8	飞秒激光诱导硼酸盐玻璃产生晶体的相变	63
2.9	飞秒激光诱导硼酸盐玻璃微结构情况分析	66
2.9.1	径向方向上的微结构变化	66
2.9.2	深度方向上的微结构变化	74
2.9.3	焦平面上微结构变化	76
2.10	本章小结	78
2.11	参考文献	78
第三章	飞秒激光诱导钛酸盐玻璃微结构	81
3.1	引言	81
3.2	钛酸盐玻璃、二氧化钛晶体与钛酸钡晶体的结构与性质	81
3.2.1	钛酸盐玻璃	81
3.2.2	二氧化钛晶体	82
3.3	实验方法	84
3.3.1	玻璃样品的制备	84
3.3.2	飞秒激光辐照钛酸盐玻璃	84
3.4	飞秒激光辐照钛酸盐玻璃产生晶体	85
3.4.1	飞秒激光在钛酸盐玻璃内诱导晶体	85
3.4.2	飞秒激光在钛酸盐玻璃内诱导晶体分层结构	87
3.5	本章小结	94
3.6	参考文献	94