

分类号\_\_\_\_\_

密 级\_\_\_\_\_

U D C \_\_\_\_\_

编 号\_\_\_\_\_

# 中国科学院研究生院

## 硕士学位论文

超短激光脉冲与透明介质相互作用

播放

指导教师 赵正研究员

申请学位级别 硕士 学科专业名称 光学

论文提交日期\_\_\_\_\_ 论文答辩日期\_\_\_\_\_

培养单位 中国科学院西安光学精密机械研究所

学位授予单位 中国科学院研究生院

答辩委员会主席\_\_\_\_\_

## 摘要

飞秒激光具有超短脉冲和超高电场强度两个特征。它已广泛应用于物理化学反应的动力学过程分析和热效应可忽略的超精细加工。在这个过程中，飞秒激光显示出与皮秒、纳秒脉冲不同的特性，如热影响区域小、作用效果能够超过光学衍射极限、良好的空间选择性等。这些特性在许多领域有着重要的应用价值，如超精细加工、微光子器件制造、医学精密手术、高密度三维光存储等。本文针对这一领域中的一些问题进行了讨论，特别是对飞秒激光脉冲与透明介质非线性相互作用进行了初步的研究。

1 分别使用脉冲宽度为 ps 和 fs 量级，波长为 800nm，重复频率 1kHz 的激光脉冲，在熔融石英中形成了单发脉冲导致的损伤位点阵列。并对单个损伤位点，使用光学显微镜和图像传感器对其形态进行了观测。分析了激光照射后沿入射光方向将出现分立的损伤结构原因。另外，发现透明介质的材料损伤阈值与聚焦条件有关系，随着数值孔径的增加，阈值能量逐渐减小。

2 使用不同脉冲宽度的激光照射白宝石晶体，得到不同的损伤形态。白宝石在 ns 激光脉冲作用下形成的典型的“米”字形结构，这与白宝石晶体结构相对应。在 2.1ps 激光脉冲作用下，晶体内部产生的“十”字形损伤。fs 激光脉冲聚焦到白宝石内部时，出现的“一”字形结构。损伤外型与偏振方向无关，显然不同脉宽的激光照射晶体产生不同的热效应。

3 近红外飞秒激光在石英玻璃照射后诱导产生色心，分析认为，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 SiE<sup>+</sup> 心的形成主要是由于超短脉冲激光引起的焦点区域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。

4 采用高温熔融法制备了银掺杂的锂铝硅酸盐微晶玻璃。经近红外飞秒激光照射和热处理后，通过显微镜观察及 X 射线衍射分析，发现玻璃内部形成以银原子为晶核的  $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$  多晶结构微晶，晶体细小，呈乳白色，为六方晶系。呈现空间取向分布结构。飞秒激光照射部位玻璃折射率发生明显变化，出现析晶；未照射部位折射率无明显变化，仍为玻璃体。

关键词：飞秒激光 微加工 衍射 激子自陷 微晶玻璃

## Abstract

Femtosecond laser has two characteristics: ultrashort pulse length and ultrahigh electric field intensity . They are widely used in the analysis of dynamic processes of various physiochemical reactions and fine processing with minimal thermal shock. In the process of micro-machining , femtosecond laser pulse shows excellent advantages over picosecond and nanosecond laser pulse, such as scarcely thermal effect ,breakthrough of optical diffraction limit and good space-selective property ,which enables femtosecond laser pulse be used in many fields ,such as ultra-precision micro-machining , the fabrication of micro-photonic device , nano-operation in bioengineering and biology and three dimensional optical storage. This thesis is based on the study of above-mentioned fields .Particularly ,the preliminary study of interaction between femtosecond laser pulse and transparent material is conducted ..

1. Fused silica is irradiated by laser with various pulse duration of magnitudes of ps and fs, wavelength of 800nm,repetition of 1kz. Optical microscope and image sensor are used for observation of morphology and shape of damage zone in the fused silica. The mechanism contributed to separate damage construction shaped along incidence direction after laser irradiation is analyzed. In addition, The influence of focus conditions on the threshold energy of transparent material is observed ,The result shows threshold energy decrease with the increase of NA..
2. Different damage shape of sapphire is formed and investigated after laser irradiation ,with which laser pulse is ns, ps and fs respectively. Structure looks like triangle are found in crystal irradiated by ns laser pulse ,structure of cross is made by ps laser pulse ,and structure of stroke is made by fs laser pulse. The experiment results show polarization has no effect on damage shape, and laser irradiation with different pulse duration has different thermal shock in the crystal.

3. Color centers are induced in high-purity silica glass after infrared fs laser exposure. The analysis shows the energy collection in focus area and the self-traped excitons are ascribed to the main reason of SiE'color centers formation when fs laser pulse intensity is lower than damage threshold of material, which belongs to nature alteration of glass network structure.
4. lithium silicate photosensitive glasses doped silver were fabricated by the method of high temperature melt in silica crucible. After irradiation of Ti-sapphire femtosecond laser followed by a thermo development which is photo-thermo-refractive (PTR)process.  $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$  micro crystalline phase structure was observed & confirmed in the glass matrix with the help of optical microscope and X-ray diffraction. And this micro crystal is white and hexagonal structure. Variations of a refractive index in exposed parts of glasses were induced while almost no apparent variations occurred in unexposed parts. So this is a process of structure change with spatial selectivity .

Key words: femtosecond laser, micro-machining, diffraction , self-traped exciton , minicrystal glass

## 科研道德声明

秉承研究所严谨的学风与优良的科学道德，本人声明所呈交的论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。论文中所引用的内容都已给予了明确的注释和致谢。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了致谢。

申请学位论文与资料若有不实之处，本人承担一切相关责任。

论文作者签名: 张波      日 期: 2005.5.24

## 知识产权声明

本人完全了解中科院西安光学精密机械研究所有关保护知识产权的规定，即：研究生在所攻读学位期间论文工作的知识产权单位系中科院西安光学精密机械研究所。本人保证离所后，发表基于研究生工作的论文或使用本论文工作成果时必须征得产权单位的同意，同意后发表的学术论文署名单位仍然为中科院西安光学精密机械研究所。产权单位有权保留送交论文的复印件，允许论文被查阅和借阅；产权单位可以公布论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其它复制手段保存论文。

(保密的论文在解密后应遵守此规定)

论文作者签名: 张波

日 期: 2005.5.24

导师签名: 李晓

日 期: 2005.5.25

## 第一章 绪论

自 20 世纪 80 年代飞秒激光器在美国问世，飞秒激光技术得到了迅猛发展。由于飞秒激光具有很高的峰值功率、脉冲极短等特性，已被广泛应用于物理、化学、生物学、光电子学等领域并得到了飞速的发展。90 年代以后，随着飞秒钛宝石激光器的研制成功，飞秒激光进入了加工领域。与传统的加工用激光器如二氧化碳 ( $\text{CO}_2$ ) 激光器、掺钕钇铝石榴石 (YAG) 激光器相比，由于飞秒激光加工产生的热影响区域非常小，能够得到更高的加工精度；与准分子激光器相比，虽然准分子激光器输出光波长更短，但由于它的辐射能被许多透明材料吸收，只能进行表面加工，且当波长  $\lambda < 200\text{nm}$  时，还存在聚焦光学元件表面辐射损伤问题。实验表明，使用超短脉冲不仅能够进行表面微加工，还能进行体内微加工（材料透明情况下），且加工精度不低于使用准分子激光所达到的。飞秒激光加工所具有的独特优势引起人们的广泛关注，使该技术得到了广泛发展。早期工作如 1996 年日本的 Davis K M 等人首次利用再生放大的钛宝石飞秒激光成功地在各种玻璃材料内写入光波导<sup>[1]</sup>，哈佛大学 Mazur E 领导的小组利用飞秒激光在各种透明材料内部进行高密度三维存储<sup>[2]</sup>，此后短短的几年里，人们对各种材料的飞秒激光加工，以及飞秒激光在产生光波导、耦合器、光栅、光子晶体及进行光存储等方面的应用都进行了大量的研究。对于飞秒激光与各种材料的作用机理各不相同且目前尚不清楚，1997 年哈佛大学 Mazur E 领导的小组利用微爆炸理论来解释飞秒激光在熔融二氧化硅、石英、蓝宝石、BK7 光学玻璃等透明材料内部产生亚微米结构的现象<sup>[3]</sup>。飞秒激光超微细加工已成为当今世界激光、光电子行业中一个极为引人注目的前沿研究方向。本章综述了飞秒激光进行材料加工的多种机理和理论，阐述了飞秒激光加工的特点；重点介绍了飞秒激光对玻璃、石英等各种材料加工最近两年的研究进展状况及各方面的应用。

### 1.1 飞秒激光技术的发展状况

1976 年，人们首次在染料激光器中实现飞秒激光脉冲输出以来<sup>[4]</sup>，飞秒激光技术获得飞速发展，1982 年美国贝尔实验室的 R. L. Fork 等人首次运用碰撞脉冲

锁模(Colliding Pulse Mode-locking, 简称 CPM)技术在环形染料激光器中获得 90fs 的光脉冲<sup>[5]</sup>, 1985 年美国贝尔实验室的 J. A. Valdmanis 等人在激光腔内引入可补偿腔内群速弥散的四棱镜结构, 得到 27fs 的光脉冲<sup>[6]</sup>, 1986 年中科院西安光机所陈国夫研究员在英国 St. Andrews 大学物理系采用同样结构, 在 CPM 环形染料激光器上得到了 19fs 的光脉冲<sup>[7~9]</sup>, 这是染料激光器迄今为止最好的结果。

在二十世纪八十年代后期, 随着一些优质激光晶体生长的成功及各种锁模技术的发明, 掀起了固体激光器的第二次革命, 摊钛蓝宝石(Ti:Sapphire, Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)激光器是一个典型代表<sup>[10]</sup>。摊钛蓝宝石具有热导率高(0.33~0.35W/cm. °C)、硬度大(莫氏 9)、吸收光谱宽(400~600nm)、荧光光谱宽(650~1100nm)、上能级寿命长(3.2μs)和光学均匀性好等优点, 是固体激光器较理想的材料, 并可望产生极短的光脉冲。在激光锁模技术方面也取得了突飞猛进。1989 年底, 美国 MIT 的一个研究小组运用添加脉冲锁模(Additive Pulse Mode-locking, 简称 APM)技术从钛宝石激光器中输出了 200fs 的光脉冲<sup>[11]</sup>; 1991 年日本的 Y. Ishida 等通过在钛宝石腔内插入慢可饱和吸收体染料获得了更短的脉冲<sup>[12]</sup>; 同时人们也在钛宝石激光器中成功地运用了主动锁模、被动锁模、同步泵浦锁模、相加脉冲锁模等各种锁模技术, 实现了飞秒短脉冲的产生。然而, 摊钛蓝宝石激光器的迅速发展和广泛应用主要归功于克尔透镜锁模技术的出现。1991 年初, 圣安德鲁斯大学的 D. E. Spence 等人运用自锁模(Self-modelocking, 简称 SML)技术或称克尔透镜锁模(Kerr Lens Modelocking, 简称 KLM)技术产生了 60fs 的钛宝石激光脉冲<sup>[13]</sup>; 与染料激光器相比, 钛宝石激光器不但脉冲窄, 功率高, 而且结构简单, 调节方便, 工作稳定, 很快替代染料激光器而成为超快现象研究的主要工具。SML 技术主要是利用钛宝石晶体的非线性特性, 并加以群速色散补偿结构而形成。KLM 钛宝石激光器最简单的结构就是在钛宝石激光腔内加上棱镜对。在自锁模技术的基础上运用了各种新型技术, 如加入各种调制和启动介质以及改进腔型, 优化和完善了钛宝石激光器, 使激光器输出脉冲更短, 单脉冲峰值功率更高。1995 年, A. Stingl 等人首次运用啁啾镜和插入色散补偿片进行腔内色散控制, 这种技术称为腔镜色散控制技术(Mirror dispersion control, 简称 MDC), 最终在线型腔中获得了小于 10fs 的光脉冲<sup>[14]</sup>; 1996 年, A. Kasper 和 K. J. Witte 等人也用 MDC 技

术在单向环型腔中获得短至 10fs 的脉冲<sup>[15]</sup>；同年，许林和 Christian Spielmann 等人在环型腔中全部采用啁啾镜获得了 7.5fs 的短脉冲<sup>[16]</sup>；1997 年，I. D. Jung 等人在钛宝石激光器中采用宽带半导体可饱和吸收镜 (Semiconductor Saturable Absorber Mirrors，简称 SESAMs) 结合啁啾镜及棱镜对进行色散控制的方法获得了 6.5fs 的短脉冲<sup>[17]</sup>。1999 年，U. Morgner 等人在腔外运用啁啾镜和低色散棱镜对相结合的方法来进行色散控制，获得了带宽超过 400nm、脉宽为 5.4fs 的短脉冲。这个宽度已小于两个光脉冲的周期，这也是从激光振荡器直接产生的最短脉冲<sup>[18]</sup>。

然而，直接从飞秒脉冲激光振荡器输出的单脉冲能量低 (nJ 数量级)，重复频率高 (100MHz 左右)，很多应用受到限制，如产生超连续谱、时间分辨的泵浦—探测等。为了满足高功率方面的需求，超短脉冲的放大与压缩技术成为激光光学科的重要研究方向之一。1987 年 Fujimoto 等人在激光腔外把 70fs 的光脉冲压缩到 16fs<sup>[19]</sup>，同年 Fork 等人通过采用高阶非线性色散补偿技术，得到了 6fs 的光脉冲<sup>[20]</sup>，1996 年，Andrius Baltuška 和魏志义等人运用单模光纤和棱镜光栅对（或啁啾镜）压缩技术把从腔倒空自锁模钛宝石激光器中产生的 13fs 的脉冲压缩到 5fs<sup>[21]</sup>。1997 年，S. Sartania 和程昭等人使用无光栅的展宽器对钛宝石光脉冲进行放大，用棱镜对压缩后输出 20fs、1.5mJ 的放大脉冲，再采用中空光纤和啁啾镜压缩产生了 0.1TW、小于 5fs 的脉冲<sup>[22]</sup>。1998 年，K. Yamakawa 和 M. Aoyama 等人运用三级放大器在重复频率为 10Hz 下产生了 100TW、小于 20fs 的光脉冲<sup>[23–26]</sup>，平均功率 19W，聚焦后的强度达到  $3 \times 10^{20} \text{W/cm}^2$ 。

总之，掺钛蓝宝石激光晶体、克尔透镜锁模技术和超宽带高阶色散可控的啁啾多层介质镜将飞秒激光脉冲推至极限，脉宽短至单周期，峰值功率高至太瓦，为超快、超强极短条件下的物理、化学现象的研究提供了强有力的工具。

## 1.2 飞秒激光材料加工的机理

由于飞秒激光具有很高的峰值功率(可达  $10^{12} \text{W}$ )和功率密度(达  $10^{18} \text{W/cm}^2$ )，与各种材料相互作用时往往诱发如多光子效应、自聚焦现象、雪崩电离等各种非线性现象，飞秒激光与各种材料作用的机理各不相同而且目前尚不十分清楚，还

处于探索阶段，但根据现有的实验现象和结果，对于各种材料人们提出了各种不同的解释模型，主要有以下几种情况：

1) 阈值模型：飞秒激光加工主要是利用飞秒激光对材料的烧蚀作用，将飞秒激光聚焦在被加工材料表面或者体内产生烧蚀。研究表明：从连续波到脉宽几十个皮秒，烧蚀过程是离子雪崩，始于内部电子。该脉冲范围内，烧蚀阈值常常有很大的偏离，能量在很大范围内均可引起烧蚀，然而飞秒脉冲的烧蚀阈值偏离非常小，只有能量密度达到一定值时才会发生烧蚀现象，烧蚀从一种统计属性转变为一种确定行为。因此，对于飞秒激光脉冲，可以适当地控制其激光能流密度，使脉冲中心很小区域的能量超过烧蚀阈值，从而得到比焦点还要小的特征结构。利用材料具有特定烧蚀阈值的特性还可以克服衍射极限，这一观点最初在 1995 年就被 Pronko P P 等人提出<sup>[27]</sup>，他们利用飞秒脉冲得到直径为 300nm 的孔，约为焦点尺寸的 10%。

2) 微爆炸模型：哈佛大学 Mazur E 领导的小组研究了飞秒激光在熔融二氧化硅、石英、蓝宝石、BK7 光学玻璃等透明材料内部产生的微爆炸现象，除了金刚石外，被测试的样品材料内均导致了直径为亚微米的立体像素。利用光学显微镜、衍射特性、扫描电镜(SEM) 及原子力显微镜(AFM) 研究分析产生的亚微米结构(直径为 200~250nm) 表明，飞秒激光脉冲在透明介质中引发的强烈自聚焦效应使激光焦斑小于衍射极限。AFM 观察及光学衍射测量表明微爆炸形成一个微腔，腔周围是高密度材料。微腔结构被认为是由于巨大的压力使材料从爆炸中心向外而形成。微爆炸过程中由于在恒定体积内温度的升高产生巨大压力。飞秒激光在各种透明材料内的微爆炸现象提供了一种透明材料的内部微加工方法；1996 年 Glezer E N 等人利用该方法在各种透明材料包括熔融石英、熔融二氧化硅、蓝宝石、BK7 光学玻璃、各种塑料材料等) 中进行高密度三维光存储，提供了一种新的具有亚微米量级存储单位的光存储技术。飞秒激光的微爆炸现象还可以用于制作如衍射光学元件、光子晶体及光栅等；另外利用在微爆炸时产生的条件可以开展高温高压研究的微型实验。

3) 对于各种玻璃材料主要有(1)色心模型：1990 年 Hand D P 和 P. Russell S J 根据 K-K(Kramers—Kronig) 因果关系提出了色心模型<sup>[28]</sup>，该模型的前提是假设

光敏效应产生于缺陷处局域电子的激发。紫外光照射下，掺锗石英光纤材料中的缺氧锗缺陷将发生电离，所释放出的光电子陷落在附近位置上形成新的缺陷中心，这种色心缺陷粒子数的变化将永久性地改变光纤的紫外吸收谱。色心模型理论在一定范围里解释了折射率变化的原因，但 Russell, Williams 等人分别通过吸收光谱测量以及进行 K-K 变换发现得到的折射率变化与实验结果会有两个数量级的差异。(2)偶极模型：偶极模型建立在光子激发电离玻璃内的缺陷结构锗氧空位，形成内建周期性空间电荷场的基础上<sup>[29]</sup>。光电离缺氧心 Ge-Si、Ge-Ge 会产生带正电的 GeE' 空穴心和自由电子，电子扩散开在邻近的 Ge(1)、Ge(2) 处被捕获，形成带负电的 Ge(1)^-、Ge(2)^- 电子捕获。GeE' 空穴捕获和 Ge(1)^-、Ge(2)^- 电子捕获形成电偶极子，空间距离在几个埃量级。每一个形成的偶极子都会产生静电直流极化场，延伸到多个分子距离。通过直流克尔效应，这些静电场诱导出的局域折射率改变正比于 E<sup>2</sup>。(3)压缩模型：是指激光辐照引起密度变化，从而使折射率发生改变。(4)应力释放模型：认为折射率的改变是由纤芯中内建热弹应力的减小引起的。在拉光纤时，由于光纤纤芯和包层热膨胀系数差异使掺锗的石英纤芯处于紧张状态。通过应力—光学效应(光弹效应)，张力使折射率减小。(5)新的网络结构的形成：铅—锡—氟磷酸盐玻璃在紫外光照射下，形成的条纹状结构是由折射率改变引起的，但不存在玻璃结构的致密化，未曝区折射率减小<sup>[30]</sup>。

另外对于各种玻璃材料，根据飞秒激光强度可分三种不同性质的破坏类型<sup>[31]</sup>：低的激光强度产生正的折射率变化(类型 1)，可用于获得光波导、耦合器；中等的强度产生双折射率变化(类型 2)；高的强度破坏形成空腔(类型 3)，可用于产生光子晶体及进行光存储。最近，英国 EricaBricchi 等人研究了中等强度下的情况即类型 2 的情况，建立了一种双折射形成模型<sup>[32]</sup>。他们采用干涉测量相位步进技术测量飞秒激光辐照后样品各区域的相位变化，从而得到各区域的折射率变化情况。实验结果证实了负折射率变化及折射率变化符合对偏振态的依赖性。

4) 库仑爆炸模型：库仑爆炸模型最初的提出是针对表面损伤<sup>[33, 34]</sup>。1997 年，Cheng H P 和 Gillaspay J D 利用大规模分子动力学模拟研究硅表面的库仑爆炸<sup>[35]</sup>。2000 年德国 Henyk M 等人分析了飞秒激光烧蚀蓝宝石(晶态 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sup>[36]</sup>，实验过程中使用飞行时间质谱仪研究离子发射，发现最凸出的峰为 Al 和 O。分析了放射出

的阳离子强度对激光能流和激光脉冲数目的依赖关系及离子动能分布，表明基本的烧蚀过程是由于表面爆炸即库仑爆炸所引起的。另外，该小组还对飞秒激光烧蚀 NaCl 及  $\text{BF}_3$  等宽带隙晶体材料进行了研究，同样证实了库仑爆炸的合理性<sup>[37]</sup>。2003 年 Egidius Vanagas 等人利用具有纳焦能量的飞秒激光脉冲在硼酸硅玻璃形成丘状纳米结构，烧蚀机理与库仑爆炸相一致<sup>[38]</sup>。丘状烧蚀物没有明显的熔融和环形凹痕证实了在熔融或汽化之前材料开始离开表面。受损部位的横向尺寸小于聚焦于样品表面的焦斑大小 4 至 5 倍，这与多光子效应所致的破坏机理相一致。

总的来说，各种材料的烧蚀基本都与阈值模型相符合；金属和半导体材料的飞秒加工利用库仑爆炸模型得到了合理的解释。当然至今还没有一种模型能够完全解释飞秒激光与各种材料相互作用的机制和具体的作用过程，所以这一领域仍需要进行大量的理论工作和实验工作。

### 1.3 飞秒激光材料加工近几年的进展状况

从 1995 年飞秒激光开始用于材料加工以来，由于其独特的加工优势很快得到人们广泛的关注。2003 年 Rizvi N H 总结了飞秒激光对金属、玻璃、金刚石、各种聚合物、陶瓷等材料的微加工进展情况，从各方面证实了飞秒激光是一种优秀的微加工光源<sup>[39]</sup>。

接下来重点描述了飞秒激光非线性现象所引发的一系列新的应用如在玻璃内部写入光波导、耦合器、光栅、光子晶体、微光学元件等，以及利用多光子聚合产生亚微米结构超衍射极限加工方面的进展状况。

#### 1) 光波导

1996 年，日本的 Davis K M 等人首次利用再生放大的钛宝石飞秒激光成功地在各种玻璃(如高硅玻璃、硼酸盐玻璃、钠钙玻璃及氟化玻璃)内得到光波导，检测到纯硅、掺锗硅玻璃被照区域折射率增加量( $\Delta n$ )为 0.01 至 0.035<sup>[40]</sup>。1999 年日本物理化学研究所(RIKEN)的 Sung-Hak Cho 等人在光纤纤芯中得到长度为 9~10mm 单模光波导结构并检测到最大的折射率变化量为 0.021124。飞秒激光放大器通常具有较低的重复率，大大限制了飞秒微加工的速度，此外飞秒放大器价格

相对昂贵和复杂。2001 年, 哈佛大学 Schaffer C B 等人直接聚焦未经放大的由飞秒激光振荡器输出的具有纳焦能量的飞秒激光脉冲, 在康宁 0211 玻璃内写入波导<sup>[41]</sup>, 大大提高了加工速度并降低系统成本。美国 KaoruMinoshima 等人也利用飞秒激光振荡器输出的红外飞秒激光在康宁 0215 玻璃中得到单模 X 耦合器和三维光波导<sup>[42]</sup>, 并采用 OCT 的方法来表征得到的光波导及耦合器的性能, 测得被改性区域的折射率变化<sup>[43]</sup>, 2002 年德国耶拿大学 Will M 等人利用飞秒激光脉冲在熔融二氧化硅内获得 2.5cm 长的光波导, 得到的损耗低于 1dB / cm(对波长 514nm 的光而言), 并通过控制写入速度控制波导的模数目<sup>[44]</sup>。2003 年, 加利福尼亚的 Chan JW 等人利用飞秒激光在磷酸铝玻璃(SchottIOG-1)中写入椭圆形波导, 发现与纯熔融二氧化硅玻璃现象明显不同, 波导在飞秒激光光束焦点的周围形成, 而缺陷如色心则在中心焦点区域, 而且该区域的折射率降低<sup>[45]</sup>。最近, 意大利的 RobertoOsellame 等人利用整形的飞秒脉冲在掺铒和镱(Er: Yb)的玻璃基片得到 9mm 长单模光波导, 沿着飞秒激光光束传播方向降低束腰的大小, 同时降低两束腰的位置。该方法克服了波导固有的不对称性, 使所得波导能够有效地耦合到标准光纤中<sup>[46]</sup>。

## 2) 耦合器

1999 年, 美国 Homoelle D 等人利用钛宝石飞秒放大器输出的飞秒激光脉冲, 分别使纯熔融二氧化硅和掺硼石英玻璃折射率增大  $3 \times 10^{-3}$  和  $5 \times 10^{-3}$ , 在纯熔融二氧化硅内部获得 Y 型耦合器<sup>[47]</sup>。美国康宁公司 Streltsov A M 等人于 2001 年首次利用飞秒钛宝石振荡器输出的纳焦飞秒脉冲在 SchottKZF2 硅酸硼玻璃内加工得到定向耦合器<sup>[48]</sup>。2002 年, Kaoru Minoshima 利用扩展式腔飞秒激光器制作了具有不同相互作用长度和耦合系数的方向耦合器<sup>[49]</sup>。通过控制入射脉冲能量, 焦点大小及扫描速度, 可以制造不同尺寸、不同模式结构的光波导。为了验证耦合模式理论, 加工了一系列的具有不同波导间距 d 和作用距离 L 的耦合器, 首次证实了耦合系数的振荡性变化和飞秒非线性材料加工耦合模式装置。

## 3) 光栅

2000 年, 日本科技株式会社的 Kawamura K 等人首次通过两束红外飞秒激光发生干涉, 在各种透明的电介质材料(如蓝宝石单晶、二氧化硅玻璃等)上得到表

面浮雕全息光栅<sup>[50]</sup>。该方法是产生两束飞秒激光然后经过普通的聚焦透镜，样品置于激光焦平面。法国巴黎理工学校 Sudrie L 等人利用再生放大的钛宝石飞秒激光在熔融二氧化硅内写入永久性双折射结构，得到线宽 6~7 μm 周期为 20 μm 的光栅<sup>[51]</sup>。2003 年，新加坡南洋理工大学 Venkatakrishnan K 等人采用啁啾脉冲放大的飞秒激光，通过两束平行的飞秒激光干涉在铜样品表面得到周期为 3.2 μm 的光栅<sup>[52]</sup>。最近日本 RIKEN 的 Ya Cheng 等人在 Foturan 光敏玻璃内得到光栅结构，并研究了玻璃在温度 500~550°C 之间的后烘时间与折射率变化的关系<sup>[53]</sup>。该研究发现经飞秒激光照射样品后，显微镜观察无可见的变化，氦氖激光经过后也没有衍射效应出现，显然此时玻璃的折射率变化可以忽略。但是当样品经过后烘，在显微镜下可以明显观察到颜色变化，而且随着后烘时间的增长，光栅的颜色越深。另外，增加 Foturan 玻璃内部掺杂银离子的浓度也可以获得更高的折射率变化量。这一现象提供了一种通过后烘控制 Foturan 光敏玻璃折射率的变化率的方法。使用低脉冲能量进行加工，可以提高空间分辨率、降低加工粗糙度而且不必使用啁啾脉冲。

光纤 Bragg 光栅具有有效的选频特性，与光纤通信系统易于连接且耦合损耗小，因此它在频域中呈现出丰富的传输特性，并成为光纤器件的研究热点<sup>[54]</sup>。使用相位掩模技术与飞秒激光脉冲相结合可以写入光纤 Bragg 光栅，但该方法潜在的问题是飞秒脉冲光谱展宽，脉冲能量扩散到很大面积。最近加拿大通讯研究中心的一个小组采用 800 nm 钛宝石飞秒激光脉冲与无零次相位板结合，在掺锗通信光纤纤芯中写入高质量的反射 Bragg 光栅<sup>[55]</sup>。实验中使用的相位掩模板是精确刻蚀的在 800 nm 波长低量零次通过。采用飞秒激光获得光纤 Bragg 光栅具有极高的折射率调制范围，而且与通过紫外光获得的光栅相比，具有很高的温度稳定性。折射率变化机制可能是多光子吸收过程与锗掺杂有关。

#### 4) 光存储

1999 年，日本 Qiu J 等人首次观察到红外飞秒激光脉冲照射后的氟锆酸盐玻璃内的永久性光致还原现象 ( $\text{Eu}^{3+}$  还原为  $\text{Eu}^{2+}$ )，该现象提供了一种具有高存储密度的三维光存储方法<sup>[56]</sup>。2000 年，日本大阪大学 Wataru Watanabe 等人首次研究了飞秒激光脉冲照射二氧化硅玻璃时对空穴的捕获及两空穴合并现象，提供

了一种的可再写三维光存储技术<sup>[57]</sup>。2002 年，该研究小组报道了经再生放大的钛宝石飞秒激光照射后晶态氟化钙和非晶态二氧化硅玻璃中空穴的移动现象，空穴移动的最大距离为 2μm 左右，这一现象提供了一种三维可重组光存储方法<sup>[58]</sup>。

#### 1.4 论文的组织安排

本学位论文主要研究了飞秒激光与透明物质的非线性相互作用，以及在透明介质中所形成的结构改变。

第一章：综述了飞秒激光进行材料加工的多种机理和理论，阐述了飞秒激光加工的特点；重点介绍了飞秒激光对玻璃、石英、金属、聚合物等各种材料加工最近两年的研究进展状况及各方面的应用。

第二章：在本章中，介绍了超短脉冲激光与透明物质相互作用中基本的非线性传播和导致光学物质中价带电子的电离机制，阐述了在透明介质中的自相位调制，自聚焦等非线性现象。非线性电离机制对于其它章所描述的飞秒激光脉冲与透明物质的相互作用十分重要。

第三章：从实验上描述了皮秒和飞秒激光脉冲在透明介质中所形成的结构改变，描述了这种结构改变的形态，讨论了第二章介绍的光电离和雪崩电离以及自聚焦对飞秒激光与透明介质相互作用的影响。

第四章：用飞秒激光脉冲诱导玻璃材料产生色心，分析了色心产生的原因以及于折射率变化之间的关系。通过飞秒激光在光敏玻璃辐照后，经过热处理，发现在飞秒激光照射的部位发生析晶，对其形成机制进行了分析和探讨。

#### 第五章：总结与展望

#### 参考文献

- 1 Davis K Miura,Sugimoto N et al Writing waveguides in glass with a femtosecond laser . Opt.Lett 1996,21,1729~1731
- 2 Glezer E N,Milosavljevic M, Huang L et al Three-dimensional optical storage inside transparent materials .Opt.Lett ,1996 21 2023~2025
- 3 Glezer E N,Mazur E,Ultrafast-laser driver micro-explosions in transparent

了一种的可再写三维光存储技术<sup>[57]</sup>。2002 年，该研究小组报道了经再生放大的钛宝石飞秒激光照射后晶态氟化钙和非晶态二氧化硅玻璃中空穴的移动现象，空穴移动的最大距离为 2μm 左右，这一现象提供了一种三维可重组光存储方法<sup>[58]</sup>。

#### 1.4 论文的组织安排

本学位论文主要研究了飞秒激光与透明物质的非线性相互作用，以及在透明介质中所形成的结构改变。

**第一章：**综述了飞秒激光进行材料加工的多种机理和理论，阐述了飞秒激光加工的特点；重点介绍了飞秒激光对玻璃、石英、金属、聚合物等各种材料加工最近两年的研究进展状况及各方面的应用。

**第二章：**在本章中，介绍了超短脉冲激光与透明物质相互作用中基本的非线性传播和导致光学物质中价带电子的电离机制，阐述了在透明介质中的自相位调制，自聚焦等非线性现象。非线性电离机制对于其它章所描述的飞秒激光脉冲与透明物质的相互作用十分重要。

**第三章：**从实验上描述了皮秒和飞秒激光脉冲在透明介质中所形成的结构改变，描述了这种结构改变的形态，讨论了第二章介绍的光电离和雪崩电离以及自聚焦对飞秒激光与透明介质相互作用的影响。

**第四章：**用飞秒激光脉冲诱导玻璃材料产生色心，分析了色心产生的原因以及于折射率变化之间的关系。通过飞秒激光在光敏玻璃辐照后，经过热处理，发现在飞秒激光照射的部位发生析晶，对其形成机制进行了分析和探讨。

#### 第五章：总结与展望

#### 参考文献

- 1 Davis K Miura,Sugimoto N et al Writing waveguides in glass with a femtosecond laser . Opt.Lett 1996,21,1729~1731
- 2 Glezer E N,Milosavljevic M, Huang L et al Three-dimensional optical storage inside transparent materials .Opt.Lett ,1996 21 2023~2025
- 3 Glezer E N,Mazur E,Ultrafast-laser driver micro-explosions in transparent
- 3 Glezer E N,Mazur E,Ultrafast-laser driver micro-explosions in transparent

- materials. Appl.Phys.Lett. 1997,71,882~884
- 4 L. S. Ruddock, D. J. Bradley, " Bandwidth-limited subpicosecond pulse generation in modelocked cw dye laser.", Appl. Phys. Lett., Vol.29, p296, 1976
- 5 R. L. Fork, et al., " Generation of optical pulses shorter than 0.1ps by colliding pulse modelocking.", Appl. Phys. Lett., Vol.38, p671, 1982
- 6 J. A. Valdmanis, R. L. Fork, " Design considerations for a femtosecond pulse laser balancing self-phase modulation, group velocity dispersion, saturable absorption and saturable gain.", IEEE Journal Quantum Electronics, Vol.22, p112, 1986
- 7 G. Chen, et al., " Generation and measurement of 19 Femtosecond light pulses.", 18th ICHSPP, SPIE, Vol.1032, p432, 1988
- 8 P. M.W. French, G. F. Chen, et al., " Tunable group velocity dispersion interferometer for intracavity and extracavity applications.", Opt. Comm., Vol.57, No.4, p263, 1986
- 9 A. Finch, G. Chen, et al., " Pulse asymmetry in the colliding-pulse mode-locked dye laser.", Joural of Modern Optics, Vol.35, No.2, p345, 1988
- 10 P.F.Moulton, " Spectroscopic and laser characteristics of Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," J. Opt. Soc. Am. B, Vol.3, 1986
- 11 J. Goodberlet, et al., " femtosecond passively mode-locked Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> laser with a nonlinear external cavity.", Opt. Lett., Vol.14, p1125, 1989
- 12 Y. Ishida, et al., " Generation of 50-fs pulses from a pulse-compressed, cw, passively mode-locked Ti:sapphire laser.", Opt. Lett., Vol.16, p153, 1991
- 13 D.E.Spence et al., " 60-fs pulse generation from a self-mode-locked Ti:sapphire laser," Opt. Lett., Vol.16, 1991
- 14 A.Stingl, M.Lenzner, Ch.Spielmann, et al., " Sub-10-fs mirror dispersion controlled Ti:sapphire laser," Optics Lett., Vol.20, No.6, 1995
- 15 A.Kasper, and K.J.Witte, " 10-fs pulse generation from a unidirectional Kerr-lens mode-locked Ti:sapphire ring laser," Optics Lett., Vol.21, No.5, 1996
- 16 Xu Lin, Christian Spielmann, and Ferenc Krausz "Ultrabroadband ring oscillator

for sub-10fs pulse generation.” Opt. Lett, Vol.21, No.16, 1996

17 I.D.Jung, F.X.Kärtner, N.Matuschek, et al., “ Self-starting 6.5-fs pulses from a Ti:sapphire laser,” Optics Lett., Vol.22, No.13, 1997

18 U.Morgner, F.X.Kärtner, S.H.Cho, et al., “ Sub-two-cycle pulses from a Kerr-lens mode-locked Ti:sapphire laser,” Optics Lett., Vol.24, No.6, 1999

19 J. G. Fujimoto, et al., Appl. Phys. Lett., Vol.1032, p432, 1988

20 R. L. Fork, C. H. Brito Cruz, P. C. Becker, et al., “ Compression of optical pulses to six femtosecond by using cubic phase compensation.”, Vol.12, No.7, p483, 1987

21 Andrius Baltuška, Wei Zhiyi, Maxim S.Pshenichnikov, et al., “ Optical pulse compression to 5fs at a 1-MHz repetition rate.”, Opt. Lett., Vol.22, No.2, p102, 1997

22 Sartania S., Cheng Z., Lenzner M., et al., “ Generation of 0.1-TW 5-fs optical pulses at a 1-kHz repetition rate.”, Opt. Lett., Vol.22, No.20, p1562, 1997

23 Nadeem H, Rizvi. Femtosecond laser micromachining : Current status and applications .RIKEN Review ,2003,50.107~112

24 Miura K,Jianrong Qiu,Inouye H et al .Photowritten optical waveguide in various glasses with ultrashort pulse laser .Appl.Phys.Lett.1997,71,3329~3331

25 Sung-Hak Cho, Hiroshi Kumagai,Katsumi Midorikawa et al .Fabrication of double cladding structure in optical multimode fibers using plasma channeling excited by a high-intensity femtosecond laser .Opt.Commun,1999.168,287~295

26 Chen J K ,Grimes J E et al , Modeling of femtosecond laser-induced non-equilibrium deformation in metal films. International Journal of Solid and Structures. 2002,39,3199~3126

27 Pronko P P, Dutta S K ,Squier J et al . Machining of sub-micron holes using a femtosecond laser at 800nm. Opt.Commun,1995,114,106~110.

28 Hand D P ,Russell P St J,Photoinduced refractive-index changes in germanosilicate glass. Opt.Lett, 1990 15,102~104

29 Bernardin J P ,Lawandy N M, Dynamics of the formation of Bragg gratings in

- germanosilicate optical fibers .Opt.Commun,1990,79,194~199
- 30 Stojan Radic ,Essiambre R J,Robert Boyd,Photofabrication in lead-tin fluorophosphate glasses. Opt.Lett,1998,23,1730~1732
- 31 Sudrie L,Franco M, Prade B et al A Study of damage in fused silica induced by ultrashort IR laser pulses.Opt.Commun.2001,191,333~339
- 32 Eric-Bricchi,Klappauf B G ,Kazansky P G Form birefringence and negative index change created by femtosecond direct writing in transparent materials. Opt.Lett 2004 29,119~121
- 33 Schneider D H,Breere M A ,McDonald J et al .Rradiat, Eff,Cef,Solids, 1993,127,113
- 34 Bitenskii S,Murakhametov M N ,Parillis ES . Sov.Phys.Tech.Phys.1979,24,618
- 35 Cheng H P ,Gillaspy J D ,Nanoscale modification of silicon surfaces via Coulomb explosion.Phys,Rev,B,1997,55,2628~2636
- 36 Henyk M ,Mitzner R ,Wolfframm D et al Laser-induced ion emission from dielectrics.Appl.Surf.Sci,2000,154~155,249~255
- 37 Henyk M ,Wolfframm D ,Reif J ,Ultra short laser pulse induced charged particle emission from wide bandgap crystals. Appl.Surf.Sci.2000,168,263~266
- 38 Egidijus Vanagas, Igor Kudryshov ,Dmitrii Tuzhilin et al , Surface nanostructuring of borosilicate glass by femtosecond nJ energy pulsed. Appl.Phys.Lett,2003,2,32~36
- 39 Nadeem H,Rizvi. Femtosecond laser micromachining : Current status and applications . RIKEN Review,2003,50,107~112.
- 40 Miura K,Jianrong Qiu Inouye H et al . Photowritten optical waveguides in various glasses with ultrashort pulse laser .Appl, Phys. Lett,1997,71,3329~3331.
- 41 Schaffer C B ,Andre Brodeur, Jose F,Garcia et al. Micromachining bulk glass by use of femtosecond laser pulses with nano-joule energy .Opt.Lett.2001,26,93~95
- 42 Kaoru Minoshima, Kowalevica A M. Ingmar Hartl et al.,Photonic device fabrication in glass by use of nonlinear materials processing with a femtosecond laser oscillator. Opt.Lett.2001,26,1516~1518

- 43 Kaoru Minoshima ,Kowalevicz A M, Ingmar Hart et al .Photonic device fabrication with femtosecond laser oscillator.Opt.&Phot.News,2003,44~49
- 44 Matthias Will ,Stefan Nolte,Chichkov B N et al .Optical properties of waveguides fabricated in fused silica by femtosecond laser pulses.Appl.Opt.2002,41,4360~4364
- 45 Chan J W ,Huser T R ,Risbud S H et al .Waveguide Fabrication in phosphate glasses using femtosecond laser pulses.Appl.Phys.Lett.2003,82,2371~2373
- 46 Roberto Osellame,Stefano Taccheo,Marco Marangoni et al . Femtosecond writing of active optical waveguides with astigmatically shaped beams. J.Opt.Soc.Am.B 2003,20,1559~1567
- 47 Homoelle D, Wielandy S ,Gaeta A L et al .Infrared photosensitivity in silica glasses exposed to femtosecond laser pulses. Opt.Lett.1999,24,1311~1313
- 48 Streltsov A M,Borreli N F,Fabrication and analysis of a directional coupler written in glass by nanojoule femtosecond laser pulses. Opt.Lett.2001,26,42~43
- 49 Kaoru Minoshima,Kowalevicz A M,Ippe E P et al .Fabrication of coupled mose photonic devices in glass by nonlinear femtosecond laser materrials processing Opt.Express.2002,10,645~652
- 50 Kawamura K ,Ogawa T, Sarukura N et al .surface relief gratings on transparent dielectric materials by two-beam holographic method using infrared femtosecond laser pulses.Appl.Phys.B.2000,71,119~121
- 51 Sudrie L, Franco M, Prade B et al. Writing of permanent birefringent microlayers in bulk fused silica with femtosecond laser pulses . Opt.Commuin, 1999 ,171,279~284
- 52 Venkatakrishnan K, Sivakumar N R, Hee C W et al . Direct fabrication of surface-relief grating by interferometric technique using femtosecond laser .Appl.Phys,A ,2003,77,959~963.
- 53 Ya Cheng ,Koji Sugioka, Masashi Masuda et al. Optical gratings embedded in photosensitive glass by photochemical reaction using a femtosecond laser .2003,Opt,Express.2003,11,1809~1816.
- 54 Williams J A R, Zhang L et al UV-wrtten in-fiber Bragg gratings .Optical and

Quantum Electronics ,1996,28,93~135.

55 Mihaiolv S J ,Smelser C W ,Ping Lu et al Fiber Bragg gratings made with a phase mask and 800 nm femtosecond radiation . Opt.Lett,2003,28,995~997.

56 Jianrong Qiu ,Kojima K, Miura K et al ,Infrared femtosecond laser pulse-induce permanent reduction of Eu<sup>3+</sup> to Eu<sup>2+</sup> in a fluorozirconate glass. Opt ,Lett,1999,24 ,786~788.

57 Wataru Watanabe, Tadamasa Toma, Kazuhiro Yamada et al. Optical seizing and merging of voids in silica glass with infrared femtosecond laser pulses . Opt. Lett, 2000,25,1669~1671.

58 Wataru Watanabe, Kazuyoshi Itoh, Motion of bubble in solid by femtosecond laser pulses . Opt,Express,2002,10,603~698.

## 第二章 超短激光脉冲在透明介质中传输的非线性效应

当超短脉冲激光在介质中传输时,由于超短脉冲激光具有高的峰值功率密度,在传输过程中常常会表现出非线性效应,如自相位调制、自聚焦;与透明介质相互作用时还会出现多光子吸收、等离子体激发、高次谐波激发、库仑爆、乃至粒子激发。当峰值功率密度小于  $10^{12} \text{W/cm}^2$  时,超短脉冲激光在一些介质内部传播时,会产生自聚焦、超连续谱等现象;这在超短脉冲激光的压缩、展宽、相位控制方面起着非常重要的作用。当峰值功率密度小于  $10^{15} \text{W/cm}^2$  时,超短脉冲激光会诱导大多数透明介质产生多光子吸收、等离子体,介质也会发生相应的一些变化,如折射率改变、光学损伤、色心产生、相变等。当峰值功率密度大于  $10^{15} \text{W/cm}^2$  的激光脉冲作用于介质时,介质就会产生库仑爆、粒子激发,由于极强的电场强度,能够用于粒子加速。

在本章中,我们将回顾飞秒激光脉冲在透明介质中传播时所遵循的一些基本的线性和非线性物理规律。其中包括,激光束在透明介质中的线性传播,非线性传播,超短激光脉冲在透明介质中引起的非线性电离,和超短脉冲在透明介质中形成的光损伤等。当激光脉冲宽度达到飞秒量级时,即使是中等程度的单脉冲能量也具有极高的峰值功率和峰值强度,此时介质与光束间的相互作用由线性变为非线性的。例如,介质的折射率变得与照射的光强度有关。原来透明的物质变得开始非线性地吸收通过的激光能量,产生自由电子,在介质中出现了非线性电离等现象。

### 2.1 光在介质中的线性传播

电磁波在介质中的传播服从麦克斯韦方程组<sup>[1-3]</sup>,根据麦克斯韦方程组可以得到如下波动方程<sup>[2]</sup>,只考虑电偶极效应,得到如下方程:

$$\nabla^2 \mathbf{E}(r, t) + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{E}(r, t) = -\mu_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{P}(r, t) \quad (2.1)$$

其中,  $\mathbf{P}$ 为极化强度矢量,  $\mathbf{E}$ 为电场强度矢量,  $\mu_0$ 为真空中的磁导率。当激光

强度  $I$  较低时，其电极化强度矢量  $P$  与  $E$  电场强度矢量之间具有如下的线性关系

$$P(r, t) = \epsilon_0 \tilde{\chi}^{(1)} E(r, t) \quad (2.2)$$

其中  $\tilde{\chi}^{(1)}$  是线性极化率张量。考虑到物质的响应是即时(非铁电效应)的，极化率是一个标量，介质为各项同性时，波动方程(2.1)可以进一步简化为

$$\nabla^2 E(r, t) + \frac{n_0^2}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} E(r, t) = 0 \quad (2.3)$$

其中折射率  $n_0$  为

$$n_0 = \sqrt{1 + \chi^{(1)}} \quad (2.4)$$

对于真空中的光速  $c$ ，有  $\frac{1}{c} = \sqrt{\mu_0 \epsilon_0}$ 。在真空中， $n_0 = 1$ ，方程(2.3)变为如下形式(亥姆霍兹方程)：

$$\nabla^2 E(r, t) + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} E(r, t) = 0 \quad (2.5)$$

方程(2.3)描述了光束在各向同性介质中的传播，是进行线性光学理论研究的起点。

锁模脉冲宽度越短的激光脉冲，其光谱宽度也将越宽。光脉冲宽度  $\tau_p$  被定义为光脉冲强度分布的1/2最大值处的全宽度(FWHM)，光脉冲的光谱宽度  $\Delta \omega_p$  为光谱强度分布的FWHM。光谱宽度和脉冲宽度不能单独变化，脉冲宽度  $\tau_p$  和光谱宽度  $\Delta \omega_p$  的乘积存在一个最小值：

$$\Delta \omega_p \tau_p = 2\pi \Delta \nu_p \tau_p \geq 2\pi C_B \quad (2.6)$$

式中  $C_B$  近似为1，其值与光脉冲的分布函数有关。对于波长中心在800nm处的150fs激光脉冲来说，其光谱宽度至少为6.3nm。在这样宽度的光谱范围内，需要考虑线性极化率随频率的变化。由于光在物质中的速度与其波长有关，短脉冲在通过介质传播时，不同波长的光束传播速度不同，因此光脉冲在时间上被展宽。这种色散必须得到补偿以确保能够获得变换极限短的脉冲宽度。

## 2.2 光在介质中的非线性传播

当激光强度很高时，方程(2.3)中的线性近似不能成立。电极化强度矢量  $P$  与

电场强度 $E$ 的非线性函数<sup>[1-4]</sup>

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 [\chi^{(1)} \mathbf{E} + \chi^{(2)} \mathbf{EE} + \chi^{(3)} \mathbf{EEE} + \dots] = [\mathbf{P}^{(1)} + \mathbf{P}^{(2)} + \mathbf{P}^{(3)} + \dots] \quad (2.7)$$

其中 $\tilde{\chi}^{(n)}$ 是 $n$ 阶非线性极化率,  $\mathbf{P}^{(n)}$ 是非线性电极化强度矢量 $P$ 的 $n$ 阶非线性电极化强度矢量分量(略去了对空间和时间的依赖性)。方程(2.7)是具有非线性极化的非线性光学的基本方程。

如果方程(2.7)右边的电场强度所描述的电场中包含有不同的频率成分 $\omega_1$ 和 $\omega_2$ , 则也将存在这些频率成分的和、差、混频等, 需要在介质的非线性极化中加以考虑。如: 对于二阶极化率 $\tilde{\chi}^{(2)}$ , 存在两个电场 $E_1$ 、 $E_2$ 的频率分别是 $\omega_1$ 和 $\omega_2$ 的话, 在各向同性介质中,  $\tilde{\chi}^{(2)}$ 是一个标量, 非线性极化包含几个如下不同的频率成分:

$$\begin{aligned}\mathbf{P}^{(2)}(2\omega_1) &\sim \chi^{(2)} E_1^2 \\ \mathbf{P}^{(2)}(2\omega_2) &\sim \chi^{(2)} E_2^2 \\ \mathbf{P}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) &\sim \chi^{(2)} E_1 E_2 \\ \mathbf{P}^{(2)}(\omega_1 - \omega_2) &\sim \chi^{(2)} E_1 E_2 \\ \mathbf{P}^{(2)}(0) &\sim 2\chi^{(2)}(|E_1|^2 + |E_2|^2)\end{aligned} \quad (2.8)$$

方程组(2.8)中前两个方程描述了二次谐波的产生。第三和第四个方程分别描述了和频和差频, 最后一个方程描述了光的整流, 与光的频率无关。对于三阶极化率来说, 可能的组合种类更多, 它们导致了诸如双光子吸收, 四波混频和非线性折射率等现象。

## 2.2.1 非线性折射率

我们主要考虑的是激光在非晶态透明物质中的传播。由于非晶态物质是各向同性的, 因此, 非线性极化率为标量, 还因为非晶态物质的反演对称的, 方程(2.7)中的偶数阶极化率项为零<sup>[1]</sup>。

对于在中心对称介质中传播的中等强度( $< 10^{12} \text{W/cm}^2$ )的激光, 我们可以略去方程(2.7)中三阶以上的非线性极化率的影响。由于物质是各向同性的,  $P$ 和 $E$ 的方向相同, 可以用标量形式来表示。方程(2.7)右边在三阶非线性极化率的影响下, 方程变为<sup>[5]</sup>

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \left[ \chi^{(1)} + \frac{3}{4} \chi^{(3)} |\mathbf{E}|^2 \right] \mathbf{E} \quad (2.9)$$

用同样的计算方法，由方程(2.2)和(2.4)，可以得到如下折射率公式

$$n = \sqrt{1 + \chi^{(1)} + \frac{3}{4} \chi^{(3)} |\mathbf{E}|^2} \quad (2.10)$$

由于上式中的非线性项与线性项相比很小，用激光强度  $I$  形式来表示，近似有

$$n = n_0 + n_2 I \quad (2.11)$$

其中激光强度为

$$I = \frac{1}{2} \epsilon_0 c n_0 |\mathbf{E}|^2 \quad (2.12)$$

$n_0$  是通过方程(2.4)得到的线性折射率，非线性折射率  $n_2$  为

$$n_2 = \frac{3 \chi^{(3)}}{4 \epsilon_0 c n_0^2} \quad (2.13)$$

利用非线性折射率  $n_2$ ，可以用来解释激光的自聚焦和自相位调制。可用来描述在松聚焦情况下，短脉冲激光在透明介质中的传播性质。

## 2.2.2 自聚焦

根据方程(2.11)式，物质的折射率  $n$  与光强度  $I$ 、物质的线性折射率  $n_0$  和非线性折射率  $n_2$  有关，物质在空间中的折射率随着激光脉冲强度  $I$  的不同而有所改变。对于大多数物质来说，物质的非线性折射率  $n_2$  是正的，这导致光束中心具有比边缘处更高的折射率。折射率的这种空间分布实际上起到了一个凸透镜的作用，使得光束在物质中发生“自聚焦”现象。如图2-1所示。

由于物质折射率的变化依赖于此处的激光强度  $I$ 。假定有足够的高能量的平行激光束入射到透明物质内，从而形成自聚焦现象。如果入射光束的直径  $\phi$  增加1倍的话，此时激光强度  $I$  也会随之变为原来的  $1/4$ ，使得折射率  $n$  的改变也只有原来的  $1/4$ ；但自聚焦透镜的面积将增加为原来的4倍，这种面积上的增加将补偿折射率的减少，得出了同样的折射效果。因此，自聚焦透镜的强度只与激光脉冲的峰值功率有关<sup>[1, 7]</sup>。

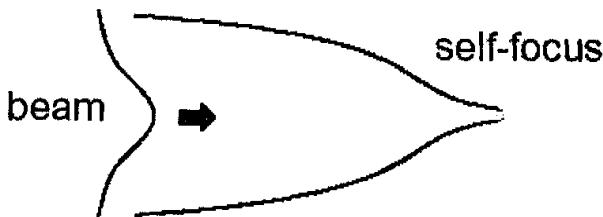


图 2-1：自聚焦示意图，空间分布的激光强度造成介质空间分布的折射率，形成了透镜聚焦效应。

随着激光脉冲功率的增加，自聚焦变得越来越强，直至达到临界功率，此时由于衍射引起的波前弯曲与自聚焦透镜产生的波前弯曲相抵消<sup>[1]</sup>，光束在介质中形成细丝形状。如果激光脉冲的峰值功率超过了自聚焦的临界功率 $P_{cr}$ ，激光束将发生崩溃<sup>[7]</sup>。临界功率 $P_{cr}$ 由下式给出<sup>[1, 7]</sup>

$$P_{cr} = \frac{3.77\lambda^2}{8m_0n_2} \quad (2.14)$$

临界功率 $P_{cr}$ 一般具有MW量级<sup>[7]</sup>。 $(2.14)$ 式中的 $\lambda$ 是激光波长。在实际物质中，当激光束发生自聚焦时，随着激光强度的增加，导致物质的非线性电离。所形成的电子气体会导致物质折射率的减少，防止了进一步自聚焦的发生<sup>[8]</sup>。对于功率低于自聚焦临界功率1/4的激光来说，可以很准确地计算出自聚焦在物质中导致的变化尺度<sup>[9]</sup>。在弱自聚焦情况下，激光聚焦点处的激光强度随着峰值功率 $P$ 而增加，

$$I_{sf} = \frac{I}{1 - \frac{P}{P_{cr}}} \quad (2.15)$$

其中 $I$ 是非自聚焦时物质中的激光强度<sup>[7]</sup>。

### 2.2.3 自相位调制

飞秒激光脉冲在介质中传播时，折射率随光强的变化而变化，导致相位调制。如果折射率变化的反应时间和光脉冲持续时间可以比拟或更短，则光脉冲将获得

瞬时的相位分布。一般分为两种，一种是不同波长、传输方向或偏振态的脉冲共同传输时，一个光场引起的另一个光场的非线性相移称为交叉相位调制(XPM)；一种是光场本身引起的相移称为自相位调制。

自相位调制是自聚焦现象在时域上的表现，在自聚焦的情况下，空间的光强分布会导致空间折射率的分布，因而形成了聚焦的光束，在自相位调制的情况下，光强随时间的变化将导致折射率也随时间变化，因而产生了一个时域依赖的相移脉冲，定性的来说，这种效应的发生是考虑到光的相速度对激光脉冲强度的依赖。如图 2-2 所示：时域脉冲的中央所对应的折射率要高于脉冲的前沿和后沿，因此光场在时域上压缩向脉冲后沿，产生了一个蓝光部分的光谱变宽，同时在时域上延伸到脉冲的前沿，产生了红光部分的光谱变宽。

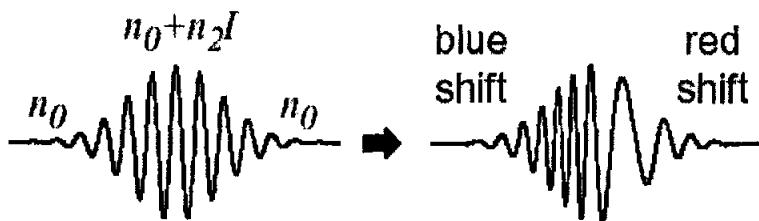


图 2-2：自相位调制示意图。受光强影响的折射率造成光脉冲的中心频率与两侧有不同的瞬时光频率，导致了光谱的展宽。

对大多数自相位调制材料来说，折射率随时间的变化是由光克尔效应引起的，非线性响应时间为飞秒量级，波动方程可以写为

$$\frac{\partial}{\partial z} \bar{E}(z, t) = i \frac{3\omega_l^2 \chi^{(3)}}{8c^2 k_l} |\bar{E}|^2 \bar{E} = i \frac{n_2 k_l}{n_0} |\bar{E}|^2 \bar{E} \quad (2.16)$$

考虑到  $\chi^{(3)}$  是实数，将  $\bar{E} = A \exp(-i\varphi)$  代入式 (2.16)，并将实部和虚部分离可以得到脉冲的包络方程和相位方程

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial z} A &= 0 \\ \frac{\partial}{\partial z} \varphi &= -\frac{n_2 k_l}{n_0} A^2 \end{aligned} \quad (2.17)$$

显然，在以群速传播的坐标中，脉冲振幅  $A$  是常数，即脉冲包络不变，

$A(t, z) = A(t, 0)$ 。考虑到这一点，对相位方程积分，得到相位为

$$\varphi(t, z) = \varphi_0(t) - \frac{k_1 n_2}{n_0} A_0^2(t) z \quad (2.18)$$

该式表明，强度瞬时分布的光脉冲，沿非线性介质传播距离  $z$  后，其相移除了积累的线性相移外  $\varphi_0(t)$ ，还有与脉冲光强分布成正比的非线性相移  $-\frac{k_1 n_2}{n_0} A_0^2(t) z$ 。

通过求解相位分布的一阶导数，可以得到本征频率的变化为，

$$\frac{\partial \Delta \varphi}{\partial t} = -\frac{k_1 n_2}{n_0} \frac{dA_0^2(t)}{dt} z = \delta \omega(t) \quad (2.19)$$

这种自相位调制可以解释为，因为折射率随光脉冲强度瞬时变化，所以脉冲的不同部分经受不同的折射率，就导致了相位沿整个脉冲的变化。上式表明，自相位调制产生了新的频率，展宽了脉冲光谱。自相位调制在飞秒激光产生的超连续光谱形成过程中起到关键的作用。

#### 2.2.4 白光产生和其它效应

飞秒激光脉冲在透明介质传播过程中，除了自相位调制和自聚焦效应，还有一些其它的效应。如当脉冲的相速度变得光强度依赖时，群速度也会随激光强度的变化而变化。对于强度变大的激光，群速度将会变小，因而将引起脉冲包络的变化。一个自变陡效应将会出现在脉冲后沿。如图 2-3 所示：



图 2-3：自陡效应示意图。受光强影响的群速度使得脉冲的峰值部分比两翼传输的慢，在后沿产生了光学冲击。

一个关于超短脉冲与透明介质相互作用的最重要的现象就是白光超连续谱的产生。当一个能量足够大的超短脉冲被聚焦到透明介质内部。它就转变成一个白光脉冲，光谱被大大的展宽了。如图2-4：尽管超连续谱已得到广泛应用，但它的机理还未被人们了解。

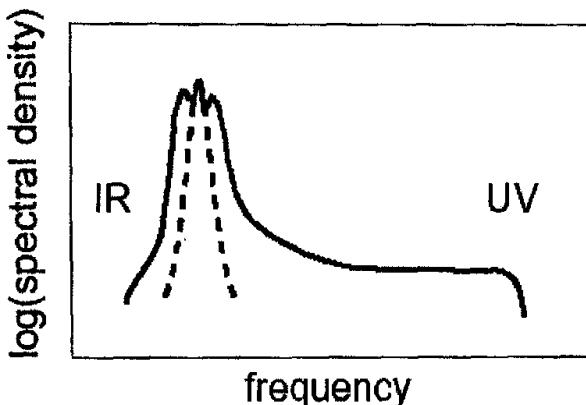


图 2-4：超连续谱示意图。能量足够大的红外激光脉冲入射透明介质，虚线表示未展宽时的光谱

## 2.3 非线性电离

在纯的透明物质中，不会发生物质对入射光能量的线性吸收。但是，当激光强度足够高时，将导致电子从其价带通过非线性电离过程跃迁到其导带上，并最终导致激光脉冲能量沉积到物质中。一般认为有两类非线性电离机制：“光电离”和“雪崩电离”。这两种非线性电离形成的等离子体将强烈地吸收激光脉冲的能量，影响了激光脉冲的传播，也导致激光对透明物质的损伤。我们对不同波长和不同带隙的材料讨论了不同的非线性电离的作用。

### 2.3.1 非线性光电离

激光光束的能量直接被物质的束缚电子所吸收，使得电子由价态激发到导态的过程称为“光电离”。因为单个光子没有足够的能量激发透明介质的电子从价带跃迁到导带。光电离又分成两种情况：多光子电离和隧道电离。对于“非线性

“光电离”来说，不同的激光频率和激光强度，多光子电离和隧道电离所发挥作用的重要性也有所不同。Keldysh<sup>[10]</sup>将“多光子电离”和“隧道电离”这两种不同的概念在同一个体系中表示了出来。

对于低频率、高强度的激光场，起主要作用的非线性光电离是隧道电离。在隧道电离过程中，激光电场压制了将电子束缚在原子价带上的库仑势井。如果电场非常强时，束缚电子可以通过量子力学的电子隧道现象，穿过势垒，从而克服库仑势井的压制变为自由电子（如图2-5中的左图所示）。

对于更高的激光频率（但还不足以产生单个光子吸收的情况），起主要作用的非线性电离是“多光子电离”现象，此时几个光子同时被一个电子吸收（如图2-5中右图所示）。高能隙宽度物质中的电子必须同时吸收足够多的光子，才能将其束缚电子从价带激发到导带上，此时被吸收的光子数与单光子能量的乘积应大于物质的能隙宽度。

Keldysh给出了从“多光子电离”和“隧道电离”间的转变过程<sup>[10]</sup>。Keldysh参数被定义为

$$\gamma = \frac{\omega}{e} \left[ \frac{mcn\epsilon_0 E_g}{I} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.20)$$

其中  $\omega$  是激光频率，  $I$  是激光在焦点处的强度，  $m$  和  $e$  分别是约化质量和电子电量，  $c$  是光速，  $n$  是物质的折射率，  $\epsilon_0$  是真空介电常数，  $E_g$  是物质能隙。当 Keldysh 参数大于 1.5 时，在非线性光电离中起主要作用的是多光子电离，当 Keldysh 参数小于 1.5 时，非线性光电离过程中隧道电离起着更为重要的作用。在中间区域，必须同时考虑隧道电离和多光子电离的作用，如图2-5中间部分所示。

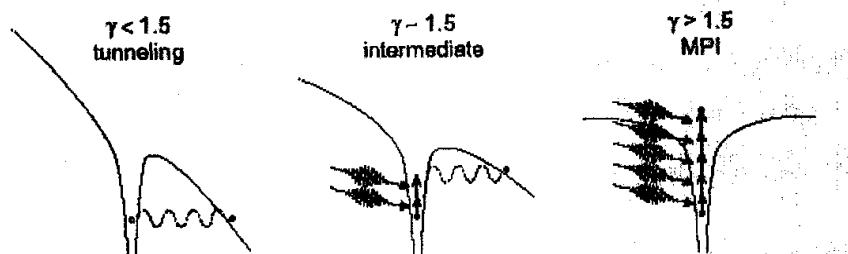


图 2-5. 不同 Keldysh 参数对应的光电离示意图。在固体材料中，电子实际上是从价带被激发到导带上，而不是像图中所示从势阱中

物质的非线性光电离率与激光的强度有很大关系。在多光子电离情况下，可以用公式  $P(I)_{MPI} = \sigma_k I^k$  来描述。其中  $\sigma_k$  是  $k$  光子吸收的多光子吸收系数<sup>[11]</sup>。发生多光子电离的最小光子数  $k$  应满足  $k\hbar\omega \geq E_k$ ， $E_k$  为物质的能隙宽度。而隧道电离率相对于多光子电离率来说，对激光强度的依赖性更弱一些。

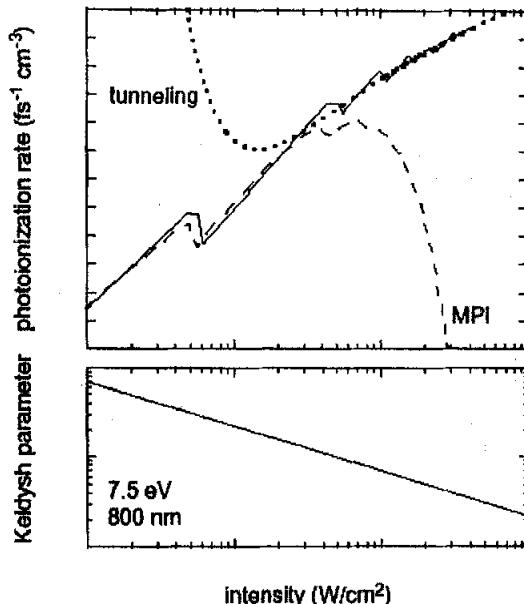


图 2-6 Keldysh 的多光子电离(虚线)，隧道电离率(点线)，和光电离率(实线)

图2-6显示了在熔融石英中，光电离率和Keldysh常数与800nm近红外激光强度的关系。图中虚线、点线和实线分别表示了多光子电离的光电离率、隧道电离、和两者共同起作用时非线性光电离的电离率。在Keldysh常数为1.5时，多光子电离率和隧道电离率相等。

最近的一些实验对Keldysh理论提出了疑问。Lenzner等人发现熔融石英的表面损伤阈值与脉冲宽度的关系与Keldysh对电离率的预计不符，对多光子电离率的实验结果要比根据Keldysh理论计算的值小几个数量级<sup>[12]</sup>。而其它研究者的实验结果与Keldysh理论相吻合<sup>[14, 15]</sup>。此问题需要更多的实验和理论工作。

### 2.3.2 雪崩电离

当物质中已经存在有导带电子(种子电子)时，一个导带电子可以持续地线性

吸收激光光子的能量。导带电子与光子的相互作用要满足能量和动量守恒定律，只有在导带电子与其它离子发生碰撞时，才能吸收光子的能量(逆向轫致辐射)，以保证能量和动量的守恒。在吸收了数个激光光子的能量后，此导带电子的能量将达到较高的程度，如图2-7左边部分所示。当这个导带电子的能量高到足以通过与其它离子的碰撞，使得另一个价带电子被激发到导带上时，将形成两个低动能的导带电子，将导致介质中处于导带的电子数目呈几何级数增加，如图2-7右边部分所示。这种现象就是所谓的雪崩电离。

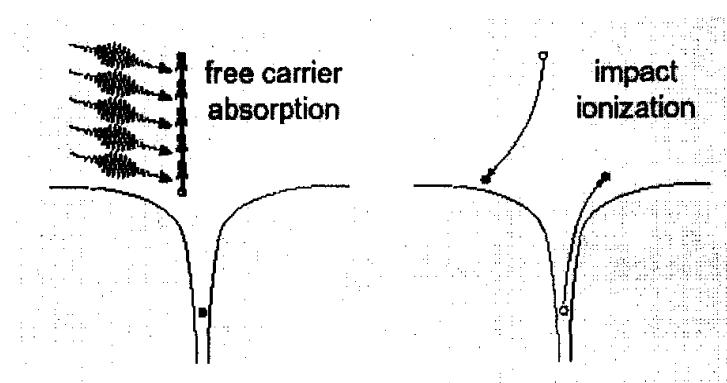


图 2-7 雪崩电离示意图。初始自由电子线性吸收几个激光光子(左图)，再碰撞电离另一个电子(右图)。

当导带电子吸收一个激光光子时，需要保持能量和动量守恒，必须通过吸收或发射一个光子或其它方式以达到动量守恒。在任何物质中，具有能量为3eV到10eV的热电子来说，其碰撞时间很短，这些电子的碰撞最可能是通过变形势能间的相互作用，产生出具有大动量的声子，其碰撞时间的数量级为 $10^{-15}s^{[16]}$ 。也就是说，对于处于导带中高位的电子，其发生相互碰撞的时间近似为1fs，导带电子的频繁碰撞将使得载流子对激光能量的吸收十分充分。如果一个电子的能量稍高于处于导带中电子的最小能量，在线性地吸收了n个光子的能量后，其能量将超过导带电子的最小能量值与物质能隙宽度之和。则这个电子可以通过碰撞，将另一个价带电子电离到导带的低能量层上(如图2-7中右图边所示)，形成两个具有最小能量的导带电子。先通过这种线性吸收激光能量，再进一步碰撞电离出更多的价态电子的过程，将在物质中形成高密度的等离子态结构。导带电子数N的增加公式

如下：

$$\frac{dN}{dt} = \eta N \quad (2.21)$$

其中  $\eta$  是碰撞电离率。

“雪崩电离”要求物质中存在种子电子。这些初始的种子电子形成的原因，可以是由于热激发、较容易电离的不纯物质、或直接由多光子或隧道电离形成的导带电子提供。

Stuart等人<sup>[14]</sup>提出了一个“雪崩电离”的模型，假定雪崩电离率与激光强度成线性关系(即  $\eta = \alpha I$ , 其中  $\alpha$  是雪崩电离系数)，使用Drude模型考虑了导带电子对激光能量的吸收。在模型中还使用了倍流量模型，假定不存在能量为导带最小能量与物质能隙宽度之和的导带电子，具有这样能量的导带电子必然导致另外一个电子从价带电离到导带上。但Stuart的模型没有考虑随着电子密度的增加，导带电子能量分布的改变。一些研究者对此模型提出了疑问<sup>[13, 17]</sup>。而Thomber认为<sup>[18]</sup>雪崩电离率应该与激光强度的平方根成正比。因此，对于高强度激光导致的光电离理论，同样有很多的工作需要加以澄清。

### 2.3.3 等离子体的自由载流子吸收

当等离子体密度很高时，由非线性光电离和雪崩电离形成的电子等离子体可以强烈地吸收激光能量。用Drude模型可以很容易地理解这种等离子体对激光能量的吸收。随着等离子体密度  $N$  的增加，等离子体频率

$$\omega_p = \left[ \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m} \right]^{1/2} \quad (2.22)$$

达到激光频率时，对激光能量的吸收将变得十分充分，其吸收系数为

$$\kappa = \frac{\omega_p^2 \tau}{c(1 + \omega^2 \tau^2)} \quad (2.23)$$

上式中  $\omega$  是激光频率， $\tau$  是Drude扩散时间(一般为0.2fs)<sup>[6]</sup>。

当等离子体密度达到  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  时，由于对激光能量的强烈吸收，激光能达到的深度为只有  $1 \mu\text{m}$ 。在紧聚焦的条件下，瑞利长度(聚焦参数的一半)恰好是微米量

级的。因此，当由非线性电离机制产生的等离子体密度达到 $10^{21}\text{cm}^{-3}$ 时，可以预计大部分的激光能量将在焦点区域被吸收。大量激光能量在物质中的沉积，将导致透明介质中形成永久性的损伤。

### 2.3.4 等离子体离焦

由于自由电子起到了一个负折射率的作用，当非线性电离所形成的等离子体密度很高时，这种高密度的等离子体将导致激光脉冲的离焦现象。在光束中心处，形成的电子密度的空间分布最高，并沿径向而减少。这种电子等离子体密度的空间分布，将形成一个能导致激光脉冲离焦的负折射率透镜。

等离子体的离焦作用能够中和自聚焦现象。当发生自聚焦时，随着激光强度的增加，通过非线性电离产生导带电子，当这种导带电子等离子体的密度达到 $10^{17}$ — $10^{18}\text{cm}^{-3}$ 时，等离子体的离焦就将与自聚焦相平衡<sup>[19]</sup>。

## 2.4 透明介质的损伤

根据物质的非线性吸收机制，当介质中沉积了足够的激光能量后，将在介质内部(或表面)形成永久性的损伤结构。本节总结、并比较了对于长(脉冲宽度 $>10\text{ps}$ )、短(激光脉冲宽度 $<10\text{ps}$ )激光脉冲在透明介质中形成的损伤机理。

### 2.4.1 长脉冲

当激光脉冲宽度长于 $10\text{ps}$ 时，在一个激光脉冲宽度的时间范围内，激光的能量将有足够的时间由电子传递给晶格。传递给晶格的能量由焦点区域向外出现热的扩散。激光照射区域内物质的温度变得足以导致物质发生熔化和破裂时，将导致物质发生永久性的损伤<sup>[15]</sup>。激光脉冲的能量被沉积到物质内，再通过热扩散方式向外扩散，因此激光脉冲对物质的损伤阈值将与能量的沉积和热扩散的相对速率有关。通过计算表明，在这种情况下，光损伤的能量阈值将与脉冲宽度的平方根成正比<sup>[20]</sup>。Soileau等人<sup>[21]</sup>首先发现了对于短于 $10\text{ps}$ 的脉冲来说，光损伤能量阈值与脉冲宽度之间不具有这样的关系。

对于脉冲宽度较长的激光脉冲所导致的损伤来说，事先在导带中存在的初始

种子电子十分重要，它们通过自由载流子线性地吸收激光能量。对于长激光脉冲来说，当存在种子电子时，雪崩电离可以进行得十分充分，因为长脉冲具有更多的时间来完成电子密度的指数性增加。因此，对于脉冲宽度长于几十皮秒的激光脉冲来说，即使使用直接多光电离概率不高情况下的激光强度，也可以在介质中导致损伤结构。由于受热而激发的电子、物质的不纯和缺陷等原因，均可以提供形成导带电子雪崩所需要的初始自由电子；对于不纯的透明物质来说，具有较高浓度、较易电离的不纯电子的存在，将明显降低光损伤阈值，这些都使得内在的损伤阈值的确定更为困难。所以，激光脉冲对不同材料（甚至不是同一次生产的同一材料）的损伤阈值有着很大的差别。

由于导带中存在不纯电子的原因，很容易达到光损伤阈值。一般来说，透明固体中存在的不纯的导带电子浓度大约为 $10^8 \text{ cm}^{-3}$ 。而聚焦到物质中10微米光斑上的激光束所具有的瑞利范围为75微米，因此聚焦点体积大约是 $10^{-8} \text{ cm}^3$ 。平均来说，聚焦点体积中平均存在一个导带电子。由于这几个种子电子对于长脉冲的电离十分重要，因此，聚焦点内种子电子数的涨落对损伤过程有着强烈的影响。使用接近阈值的同一激光能量对同一个样品进行处理时，有些激光脉冲将产生损伤，而有些则不会。这主要依赖于在每个激光脉冲的聚焦点体积中所存在的种子电子的个数。

## 2.4.2 短脉冲

脉冲宽度短于几个皮秒的激光束在物质中形成的光损伤，要比长脉冲激光导致的损伤从概念上稍简单一些。对于短脉冲来说，由于透明物质对短脉冲激光的非线性吸收时间比能量传递给晶格的时间更短，从而大大减少了物质吸收激光能量和物质晶格被加热的过程，因此也导致了沉积到物质中的激光脉冲的能量的减少<sup>[14]</sup>。处于导带中的电子被激光脉冲加热的速度，比其通过声子的发射而将热能从激光照射区域中扩散出去的速度、以及高能量的（热）导带电子与（冷）的离子发生重组而冷却下来的速度更快。结果，雪崩电离导致的电子密度不断增加，直至其等离子体频率接近临界等离子体密度，高密度的等离子体强烈吸收激光能量，如2.3.3节所述。当激光脉冲结束后，沉积在物质中的能量才由高能量的自由电子

传递给晶格。能量以这种方式沉积到物质中的时间要比热扩散的时间快得多，因此不再会发生持续的无序热扩散现象，导致物质表面或内部的永久性结构改变的精确度很高。

对于短激光脉冲来说，非线性光电离(多光子电离和隧道电离)在初始(种子)导带电子的形成中的作用更为重要。激光脉冲前沿导致的光电离为激光脉冲后续部分的“雪崩电离”提供了种子电子<sup>[14]</sup>。这种以自供给方式提供种子电子而导致的导带电子雪崩性增加的现象，使得短脉冲激光对物质的损伤较少依赖于物质中的缺陷，因此短脉冲损伤比长脉冲损伤具有更好的确定性<sup>[22]</sup>，而长脉冲激光导致的物质损伤相对来说随机性较强。对于非常短的激光脉冲来说，主要是通过非线性光电离形成了足以在物质中导致损伤的高密度等离子态<sup>[14]</sup>。

短脉冲比长脉冲产生的损伤形态更规则，尺度也更小<sup>[23]</sup>。由于短脉冲比长脉冲造成光损伤需要更多的能量，发生在物质中的热扩散时间比长脉冲情况下短很多。从而能更精确地对物质进行各种处理。在损伤能量阈值附近的确定性损伤和可控制的物质微结构改变使得超短激光脉冲，特别是飞秒激光成为理想的微加工工具。

## 参考文献

1. 石顺祥，陈国夫，赵卫，刘继芳. 非线性光学. 第一版. 西安：西安电子科技大学出版社，2003.
2. 邹英华，孙陶亨. 激光物理学. 第一版. 北京：北京大学出版社，1991.
3. Y. R. Shen. *The Principles of Nonlinear Optics*. New York: Wiley, 1984
4. 陈军. 现代光学及技术. 第一版. 浙江：浙江大学出版社，1996.
5. 钱士雄，王恭明. 非线性光学-原理与进展. 上海：复旦大学出版社，2001.
6. C. B. Schaffer, *Ph. D. thesis, Interaction of Femtosecond Laser Pulse with Transparent Materials*. Cambridge: Harvard University, 2001.
7. J. H. Marburger. Self-Focusing: Theory. *Prog. Quantum Electron*, 1975, 4(1):35~109.

8. A. L. Geta. Catastrophic Collapse of Ultrashort Pulses. *Phys. Rev. Lett.*, 2000, 84(16):3582~3585.
9. M. J. Soileau, W. E. Williams, N. Mansour, and E. W. van Stryland. *Opt. Eng.*, 1989, 28(10):1133~1144.
10. L. V. Keldysh. Ionization in the field of a strong elelctromagnetic wave. *Sov. Phys. JETP*, 1965, 20(5):1307~1314
11. S. C. Jones, P. Braunlich, R. T. Casper, X. A. Shen, and P. Kelley, *Opt. Eng.*, 1989, 28(10):1039~1068.
12. M. Lenzner, J. Kruger, S. Sartania, Z. Cheng, Ch. Spielmann, G. Mourou, W. Kautek, and F. Krausz, Femtosecond Optical Breakdown in Dielectrics. *Phys. Rev. Lett.*, 1998, 80(18):4076~4079.
13. D. Du, X. Liu, and G. Mourou. Reduction of multi-photon ionization in dielectrics due to collisions. *Appl. Phys. B*, 1996, 63(6):617~621
14. B. C. Stuart, M. D. Feit, S. Herman, A. M. Rubenchik, B. W. Shore, and M. D. Perry. Nanosecond-to-femtosecond laser-induced breakdown in dielectrics. *Phys. Rev. B*, 1996, 53(4):1749~1761.
15. B. C. Stuart, M. D. Feit, S. Herman, A. M. Rubenchik, B. W. Shore, and M. D. Perry. Optical ablation by high-power short-pulse lasers. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1996, 13(2):459~468.
16. N. Bloembergen. Laser-Induced Electric Breakdown in Solids. *IEEE J. Quantum Electron*, 1974, QE-10(3):375~386.
17. A. C. Tien, S. Backus, H. Kapteyn, M. Murnane, and G. Mourou. Short-Pulse Laser Damage in Transparent Materials as a Function of Pulse Duration. *Phys. Rev. Lett.*, 1999, 82(19):3883~3886.
18. K. K. Thomber. Applications of scaling to problems in high-field electronic transport. *J. Appl. Phys.*, 1981, 52(1):279.~290.
19. E. Yablonovitch, and N. Bloembergen. Avalanche ionization and the limiting diameter of filaments induced by light pulses in transparent

- media. *Phys. Rev. Lett.*, 1972, 29(14):907~910.
20. M. N. Niemz. Threshold dependence of laser-induced optical breakdown on pulse duration. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, 66(10):1181~1183.
21. M. J. Soileau, W. E. Williams, E. W. Van Stryland, T. F. Boggess, and A. L. Smirl. *Natl. Bur. Stand. Spec. Publ.*, 1984, (U. S.) 669:387.
22. D. Du, X. Liu, G. Korn, J. Squier, and G. Mourou. Laser-induced breakdown by impact ionization in SiO<sub>2</sub> with pulse widths from 7ns to 150 fs. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, 64(23):3071~3073.
23. E. N. Glezer, M. Milosavljevic, L. Huang, R. J. Finlay, T. H. Her, J. P. Callan, and E. Mazur. Three-dimensional optical storage inside transparent materials. *Opt. Lett.*, 1996, 21(24):2023~2025.
24. M. Lenzner, J. Kruger, W. Kautek, and F. Krausz. Incubation of laser ablation in fused silica with 5-fs pulses. *Appl. Phys. A*, 1999, 69(4) 465~466

### 第三章 激光脉冲与透明介质结构改变

#### 3.1 定义损伤阈值

近些年来，飞秒激光已经被广泛用来作为微加工技术，一些研究小组已经展示了飞秒激光脉冲可以消熔任何材料，并且加工的精度可以达到甚至超过其他激光加工技术<sup>[1-2]</sup>。对于带隙较大的材料，因为在透明介质中能量的吸收是非线性的，激光加工依赖于高强度激光脉冲的非线性吸收，飞秒激光满足了这个条件，它能够通过紧聚焦到很小的范围，激光能量能够沉积在材料的内部，因而可以用作三维微加工技术。飞秒激光聚焦后产生的结构改变可以小于衍射极限。

对近红外光透明的光学物质来说，物质的能隙宽度一般较高，一个近红外光子的能量不足以使其发生电离。因此，在一般强度的近红外激光照射下，介质表现出不吸收光能量的“透明”性质。但当脉冲激光的强度很高时，非线性光电离发生的几率将大大增加。在透明介质中的导带电子通过逆向轫致辐射吸收激光脉冲的能量，再经过碰撞电离将其它原子或分子的价带电子激发到导带上，导致处于导带上的电子数以几何级数增加。所形成的大量导带电子将吸收后续激光脉冲中的大部分能量。这些具有较高动能的导带电子可以通过发射声子的方式，将能量传递给物质的晶格，导致大部分激光能量沉积到透明物质的局部区域内，从而导致在透明物质中形成物理、化学结构的改变<sup>[3]</sup>。适当控制照射到透明介质内部的激光强度，只有少量的激光能量沉积在物质中时，会导致介质发生小的折射率改变或出现色心结构<sup>[4, 5, 6]</sup>；当入射的激光强度很高时，在透明介质内部将产生较强的结构改变，甚至发生“微爆”现象，在介质内形成一个被高密层所包围的较低密度区域，甚至形成一个空腔结构<sup>[7, 8, 9]</sup>。这种微爆形式的损伤结构具有很高的信噪比，可以用来进行高密度的三维光数据存储<sup>[8-17]</sup>。由于微爆结构是由介质中（折射率增大的）密度较高层所包围的空腔（或低密度区域），其折射率改变非常不均匀，光线通过此区域会产生较强的散射，不适于用来制造光子器件或衍射元件。因此在制作光栅、光波导等微光子器件时，应谨慎地选择使用适当的激光强度，以避免介质中出现裂丝和微爆等结构<sup>[18-29]</sup>。

从严格的物理意义上说，要研究激光脉冲在物质表面或体内构成的损伤，首

先需要给出一个为大家普遍接受的损伤的定义，即：激光脉冲使得物质发生了怎样的改变；或者说用什么办法样的办法对物体进行测量，并发现了怎样的现象，才能认为是给物体构成了损伤。

而实际上对物质形成损伤的看法，也各不同。Du等人<sup>[32]</sup>通过监测激光脉冲透射光的改变和物质中发生等离子体复合时的发光，认为是单个激光脉冲在介质中形成损伤的标志；Stuart等人<sup>[30,37]</sup>通过Nomarski显微镜观察600个激光脉冲累计形成的结构改变，作为在介质中形成永久性损伤的判据。Tien等人<sup>[31]</sup>用Nomarski显微镜来确定单个脉冲形成的损伤。Varel等人<sup>[25]</sup>使用了多种方式（包括Nomarski光学显微镜，原子力显微镜和扫描电子显微镜）的观察，来确定单脉冲给物质形成的损伤。由于这些研究人员所使用的方法各异，使得其所得出的结果之间很难进行比较。可以说，到目前为止，还没有一个为大家普遍接受的对物质损伤的定义。

另外，在研究激光与物质的相互作用时，研究人员一般简单地用能描述入射激光某种性能的一个物理量，来表示激光对物质开始形成损伤的损伤阈值—当激光的这个性能指标达到此值时，物质内将开始出现损伤。但由于激光（特别是脉冲激光）与物质的相互作用并不仅只与哪一个激光参数有关，与其有关的物理量有：激光的脉冲宽度，激光脉冲的峰值功率，激光光束的照射面积，以及激光能量的时空分布，激光的聚焦条件等等。所以，单就脉冲激光来说，激光对物质的损伤阈值就有多种不同的表达方式，常见的有：（单脉冲）能量损伤阈值（J）、能流量损伤阈值（J/cm<sup>2</sup>），有时还有：光强阈值（W/cm<sup>2</sup>）、功率阈值（W）等。不同的阈值适合于不同的场合。由于我们使用的激光脉冲的参数（脉冲宽度，时空分布等）基本上是确定的，一般只是聚焦条件和单脉冲能量有所不同，因此我们使用的是针对某种物镜聚焦条件下的（单脉冲）能量损伤阈值。

我们将单脉冲能量损伤阈值定义为：通过图像传感器（CCD）或相位对比光学显微镜观察，在介质中形成了结构改变的最小单脉冲激光能量，作为单发激光脉冲的能量损伤阈值。以下我们测量的能量损伤阈值都是在此定义的基础上进行的。

### 3.2 对透明介质中形成的结构改变形态的观察

在本节中，我们分别使用脉冲宽度为ps和fs量级，波长为800nm，重复频率1kHz的激光脉冲，在熔融石英中形成了单发脉冲导致的损伤位点阵列。并对单个损伤位点，使用光学显微镜和图像传感器对其形态进行了观测。同时参考了Chris B. Schaffer与它的研究小组采用不同能量和不同聚焦条件下110fs的单脉冲激光照射石英玻璃产生的损伤形态。

#### 3.2.1 皮秒与飞秒激光脉冲在玻璃中形成的损伤

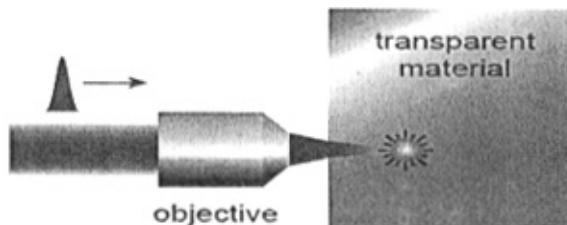


图 3-1：激光脉冲聚焦入射到透明介质内部示意

如图3-1所示：将石英玻璃样品固定在一个计算机控制的三维移动平台上，分别使用数值孔径为0.45、0.65和0.85的显微物镜，将不同单脉冲能量的2.1ps，800nm的激光脉冲聚焦到熔融石英体内同一深度处，用相位对比光学显微镜观察其损伤情况。得出在不同聚焦条件下，2.1ps的激光脉冲对熔融石英玻璃的能量损伤阈值，观测了不同能量的激光脉冲所形成的损伤形态。观测结构如图3-2和图3-3。之所以要求将激光脉冲聚焦到透明介质表面下一定深度处，是因为考虑了光束在通过一定厚度的透明物质后，会形成像差的原故。

经测量，0.45-NA、0.65-NA和0.85-NA的物镜聚焦2.1ps的激光脉冲到熔融石英介质内距表面30μm处的能量损伤阈值分别为300nJ、150nJ和60nJ。在对能量损伤阈值进行测量的实验中，发现不论用那种数值孔径的物镜进行聚焦，其最小的结构改变都是处于聚焦点附近的，近似球形的结构。

当入射激光脉冲能量高于能量损伤阈值数倍时，用不同数值孔径的显微物镜对激光脉冲进行聚焦，对所得到的损伤位点的形态进行了比较。如图3-2所示，使用0.85-NA物镜时，损伤为很短的圆柱型结构；使用0.65-NA物镜，损伤为圆锥型；使用0.45-NA物镜时，有些脉冲在介质中沿入射光方向形成了两个分离的损伤点。

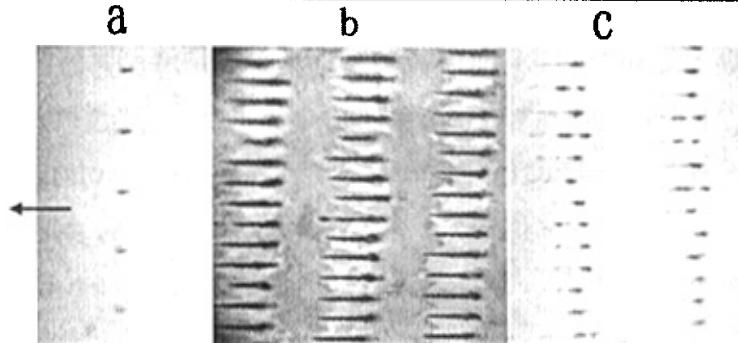


图 3-2：不同数值孔径，不同能量的皮秒激光脉冲在熔融石英中形成的损伤位点的侧面图像。图中箭头表示激光入射方向。

- (a) 0.85-NA, 300nJ(能量阈值的 5 倍), 5μm 点间距,
- (b) 0.65-NA, 600nJ(能量阈值的 4 倍), 5μm 点间距, 21μm 层间距。
- (c) 0.45-NA, 2400nJ(能量阈值的 8 倍), 10μm 点间距, 21μm 层间距。

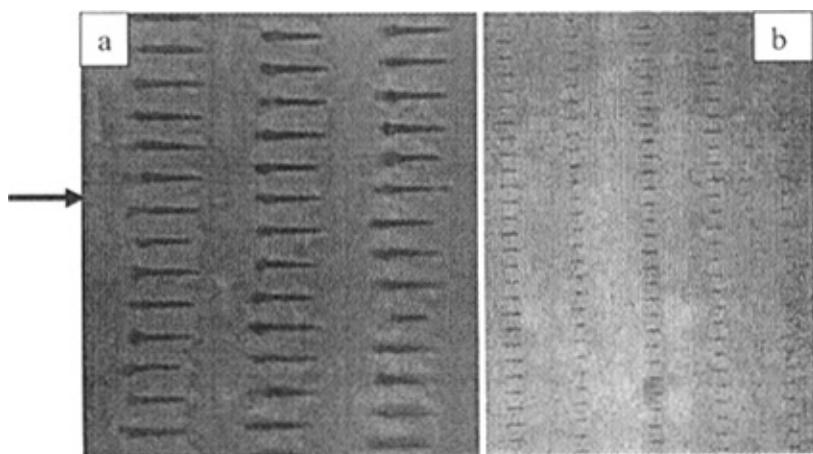


图 3-3：用 0.65-NA 物镜聚焦 2.1ps 不同能量脉冲形成的损伤位点侧面图像。(a)600nJ 脉冲, 点间距 5μm, 行间距 21μm; (b)300nJ 脉冲, 点间距 2.5μm, 行间距 10.5μm。两幅图像的尺度相同。箭头方向为激光入射方向。

当所使用的激光脉冲能量不同时, 所形成的损伤位点的直径和长度均有不同, 图3-3是使用0.65-NA, 40倍的显微物镜聚焦, 在熔融石英表面以下30μm处形成的多层损伤位点阵列的相位对比光学显微镜侧面图像。图3-3(a)中使用的脉冲能量为600nJ(能量损伤阈值的4倍), 位点阵列的点间距为5μm, 行间距21μm。图3-3(b)是使用300nJ脉冲能量(能量损伤阈值的2倍), 在熔融石英表面30μm以下位置处记录的多层损伤位点阵列的侧面透射光图像。点间距2.5μm, 行间距10.5μm。两幅图像的标尺相同。图中箭头方向为激光入射方向。所使用的激光脉冲均为2.1ps、800nm、重复频率为1kHz。

我们对0.45-NA物镜聚焦 $2.4\mu\text{J}$ 能量的脉冲所形成的两个分离的损伤点的现象作如下解释：当物镜的数值孔径为0.85和0.65时，激光聚焦角度较大，自聚焦的影响很小，而对于0.45-NA的物镜来说，必须要考虑自聚焦对损伤的影响。因为对于0.45-NA以下的物镜来说，当物镜焦点处达到强度损伤阈值时，激光脉冲的功率接近于物质的自聚焦临界功率，此时必须考虑自聚焦和其它的非线性传播效应[38-40]。

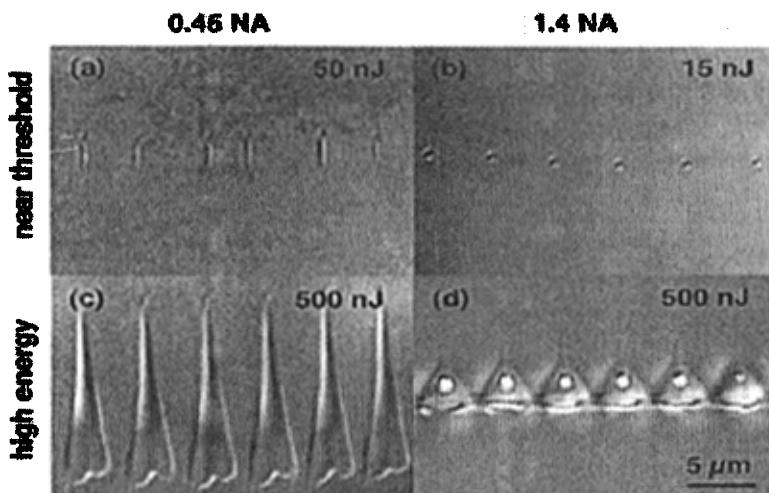


图 3-4：用 110fs 单脉冲激光照射石英玻璃，不同的激光能量和数值孔径侧面图

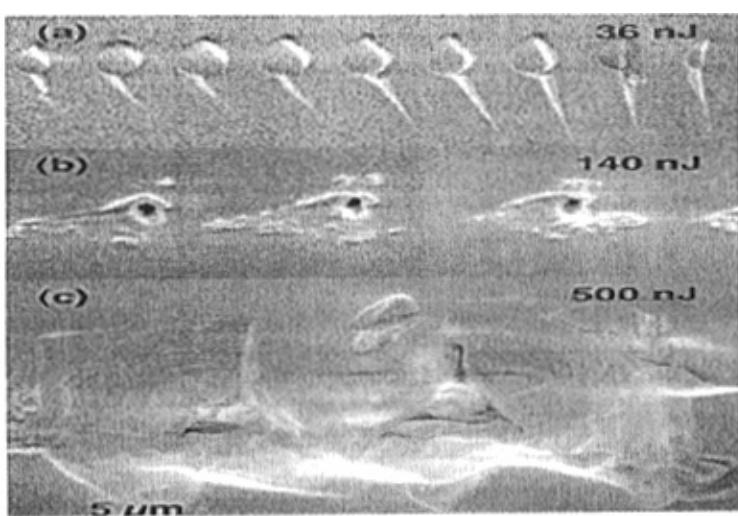


图 3-5：用 110fs 脉冲激光 NA 为 1.4 照射石英玻璃侧面图

a) 36nJ    b) 140nJ    c) 500nJ

当单脉冲能量较高时，随着光束的传播，由于自聚焦，轴线附近的脉冲强度增高，形成等离子体，等离子体将吸收激光能量，同时也导致后续光束的散焦，未能完全吸收的激光部分在通过等离子体区域后，又会出现自聚焦现象，形成第二个等离子体区域，从而形成多个损伤位点。根据H. Kumagai等人<sup>[38]</sup>对的非线性薛定谔方程的数值计算表明，当使用更高的脉冲能量时，沿着入射光方向将出现更多分立的损伤结构。

图3-4记录了采用不同的激光能量和聚焦条件110fs激光照射硼硅酸盐玻璃所产生的结构变化侧面图。图3-4a所示的结构是通过采用50nJ的激光脉冲在0.45-NA物镜聚焦下的结果，图3-4b的结构是采用15nJ的激光脉冲在1.4-NA物镜下聚焦的结果。对于使用激光脉冲能量超过阈值十倍或以上来照射，结构改变的形状将比柱状结构更为复杂。图3-4c展示了采用500nJ在0.45-NA物镜下聚焦的结果。锥形结构朝向激光脉冲的入射方向，结构改变的区域也大于激光聚焦的尺寸。而且这一结构改变发生的位置与激光聚焦平面相比也更靠近激光入射方向。飞秒激光在透明介质中传播时的自聚焦作用是主要原因。图3-4d展示了采用500nJ激光脉冲在1.4-NA物镜聚焦下的结果。锥形的结构有更大的角度与图3-4c相比，锥形结构的底部也经出现了破裂的迹象。锥形结构的中心是一个椭圆形的空洞，在白光下清晰可见。说明此处的折射率改变较其他地方大。

比较飞秒激光和皮秒激光对玻璃的结构改变发现，飞秒激光脉冲在透明介质中引发的强烈自聚焦效应使激光焦斑小于衍射极限，飞秒激光产生的结构改变更为复杂，阈值模型和微爆模型等理论都不能给予完整的解释。

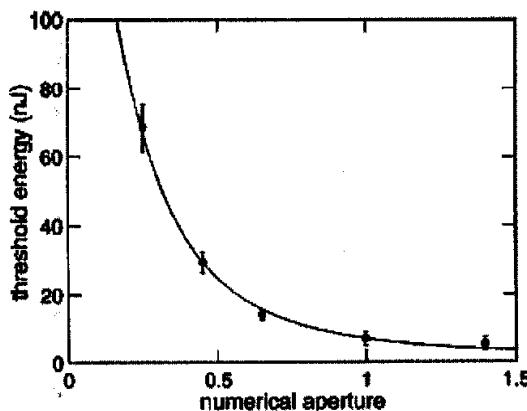


图3-6：数值孔径和阈值能量的关系

另外，实验发现，透明介质的材料损伤阈值与聚焦条件有关系，如图3-6，随着数值孔径的增加，阈值能量逐渐减小。因此，即使是使用较低输出功率的情况下，通过使用较大的数值孔径的聚焦透镜，也可以在透明介质中形成结构改变和损伤。

### 3.2.2 飞秒激光脉冲在晶体中形成的结构改变

在研究激光与物质相互作用时，被研究的物质多是各向同性介质，很少涉及到各向异性的光学材料；事实上，由于它们的各向异性，使得它们对激光辐射的参数，光热效应、光化学效应和光物理效应更为敏感。因此，在研究飞秒激光脉冲与物质相互作用和飞秒激光诱导的非线性效应时，在各向异性的晶体（尤其是具有光折变效应、压电效应和一些高功率窗口材料）内加载强电磁场时，会产生与晶体结构相关的结构改变。

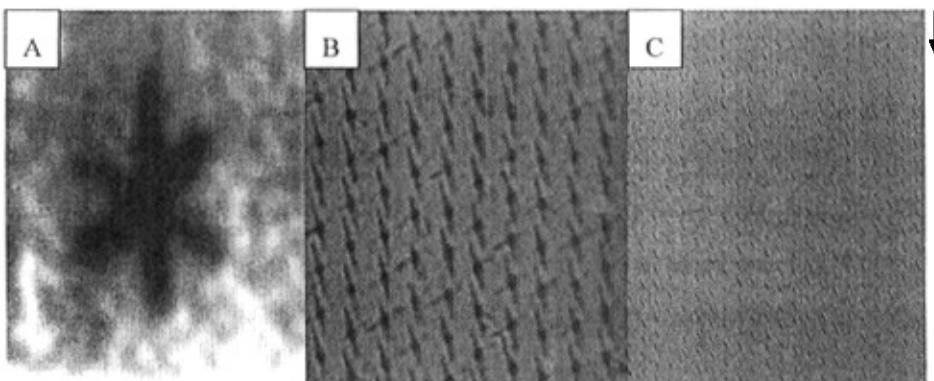


图 3-7：A 纳秒激光脉冲在[0001]切割的白宝石晶体内产生的损伤外形，这种外形与晶体的结构参数一致。B 皮秒激光脉冲在[0001]切割的白宝石晶体内产生的损伤外形，激光波长 800nm，脉冲宽度 2.1ps，能量 1μJ，箭头显示激光的偏振方向。C 170nJ，150fs 激光脉冲在<0001>切割的白宝石片内部产生的光学损伤形态，与 ps 激光损伤不同，损伤呈“一”字形。

实验过程中我们用了三台不同脉冲宽度的钛宝石激光器：(1) 调 Q 的 YLF (Photonic Inc, USA) 泵浦的钛宝石激光器，输出脉冲宽度 30ns，能量 1mJ；(2) 钛宝石再生放大器 (Spitfire, Spectra Physica, USA)，输出脉冲宽度 100fs、

单脉冲能量 0.8mJ；和（3）自己组装的钛宝石再生放大器，输出能量 0.1mJ、脉冲宽度 2.1~0.15ps。光学介质为切割方向为〈0001〉白宝石。聚焦物镜为数值孔径 0.55 的长工作距离物镜；激光入射方向与 Z 轴垂直。

同样如图 3-1 所示：将白宝石样品固定在一个计算机控制的三维移动平台上，平台的最小分辨率达到 7nm。样品的损伤情况直接用物镜—CCD 相机组成的放大系统实时监控，通过控制移动平台的速度，确保每个损伤点只有一个脉冲。用 ps 和 fs 激光脉冲辐照白宝石晶体时，在监视系统中可以观察到损伤的阈值比熔融石英高。对我们的系统和激光参数而言（聚焦物镜 50×，0.55NA，13mm 工作距离；800nm，150fs），熔融石英的损伤阈值为 100nJ，而白宝石片的损伤阈值为 150nJ。

图 3-7A 是白宝石在 ns 激光脉冲作用下形成的典型的“米”字形结构（〈0001〉切割），这与白宝石晶体结构相对应。图 3-7B 是用 0.55 数值孔径的物镜聚焦 1μJ 的 2.1ps 激光脉冲到晶体内部产生的“十”字形损伤，我们旋转了激光的偏振方向，“十”字方向没有产生变化；当我们旋转晶体时，“十”字方向产生了相应的旋转，这说明损伤外型与偏振方向无关；图 3-7C 是用 170nJ 的 fs 激光脉冲聚焦到白宝石内部时，出现的“一”字形结构。改变激光的偏振方向，发现这些结构与激光的偏振方向无关。

纳秒激光损伤主要是热效应，由于白宝石晶体的热膨胀系数比熔融石英大；因此，纳秒激光脉冲对白宝石的损伤形态与微秒脉冲和连续光相似，外型都呈现规则的“米”字形结构。这与六方晶系（0001）方向的晶胞结构图一致，XYZ三轴在同一平面内，相互间的夹角为 120°。这说明在热应力作用下，晶体沿轴向发生滑移，出现类似位错一样的损伤。ps 激光脉冲聚焦到白宝石表面刻写的一个阵列，点间距为 5μm，中间出现一道明显的位错。实际上，在生长白宝石晶体的冷却过程中，也会出现由于热应力产生的线性缺陷<sup>[41]</sup>。

### 3.3 损伤形态分析

分别采用了不同脉宽和不同聚焦条件下的激光脉冲对玻璃和晶体进行了照射实验，得到不同的损伤外形。根据这一结果，我们给予一定的分析与解释。超短激光脉冲聚焦到透明介质内部，会诱导材料内部产生强烈的非线性吸收，与长脉冲相比，雪崩电离的作用随脉冲宽度的变短而迅速减弱。和长脉冲吸收机理的结

果相似，产生一个高浓度的自由电子等离子体。但对100fs的激光脉冲来说，自由电子来不及将能量传递给附近的离子或晶格，热效应不明显，只有在焦点以内的区域才会产生一些物理或化学变化。

### 3.3.1 折射率改变

当透明的光学物质内局部温度超过了其熔化温度时，将使得此种物质发生熔化，最后导致介质中局部范围内非均匀地重新凝固，从而在介质的局部范围内形成物质密度和折射率的改变。当入射的激光能量接近于物质的能量损伤阈值时，透明介质内部的结构改变可以很小，电子和离子的热度不足以导致介质发生从聚焦点向外的爆炸性扩散，随后电子和离子发生复合，熔化的物质冷却、固化。由于物质熔化时，在空间上温度的梯度变化很大，其固化也是极其不均匀的，从而使得物质的密度或折射率发生改变。用此种方法制作微光子器件时，应该尽可能地使得物质内局部范围内的折射率改变均匀。对于不同的物质（如一些半导体物质）来说，飞秒激光脉冲还可以通过打破物质中分子结合键的方式，导致物质结构的直接改变，而几乎没有热效应产生。

由于不同的物理、化学原因，激光脉冲在物质中形成的具有不同形态的局部结构改变，可以用于不同的目的。在激光能量稍高于物质的能量损伤阈值时，在介质中产生的小的密度改变和折射率改变可以用来形成波导结构、构造光栅、光分离器等微光子器件。而在入射能量较高时在物质中所形成的空腔结构，具有较高的光学对比度，可用于二进制数据的三维光存储。

### 3.3.2 圆锥形结构

从图3-3(b)中可以明显看出，当使用0.65-NA物镜聚焦时，在透明介质中形成的是圆锥形的结构改变区域。对此的解释如下。当脉冲能量明显比物质的能量损伤阈值高时，脉冲前沿在焦点处形成了临界密度的等离子体。这种脉冲前沿产生的结构改变对应于圆锥形顶的位置。因为其余脉冲能量仍高于在焦点处产生临界密度等离子体的能量，导致等离子体的形成区域从激光焦点处向与入射激光的反方向扩展，此时激光束具有更高的能量，光斑尺度更大。在随后的脉冲时间段

里，产生了更大范围的结构改变，其位置要比焦点更靠近入射激光的方向，构成了如图3-3(b)中的圆锥形状结构。在脉冲的峰值到达时，处于距激光焦点最远处的等离子体吸收了大量的激光能量，形成了圆锥的底。所形成的等离子体强烈吸收后续的激光脉冲能量，导致了圆锥底的结构改变具有更大的尺度。圆锥形底的结构改变范围最大，而且出现了裂纹现象；在圆锥形结构改变的内部形成了空腔；沿着入射激光方向最远处，在接近圆锥形顶处，物质发生小折射率改变。从微加工的观点出发，在激光能量接近于物质能量损伤阈值时，发生的结构改变具有最高的精确度。激光导致的物质结构改变的范围与透镜的聚焦区域、所使用的激光单脉冲能量有关。

### 3.3.3 空腔结构

在介质中所形成的空腔是微爆发生的明显证据。经过高强度的激光照射后，热电子将能量传递给物质晶格，物质中很小的局部区域内的温度和压力急剧上升，导致气态的物质离子从聚焦区域向周围爆炸性地扩散，留下一个被高密层包围的空腔（或更小密度的中心）区域。

这种结构可以通过对物质进行抛光处理，将发生结构改变的区域暴露在介质的表面上，用原子力显微镜或扫描电子显微镜进行观察，而得到其结构形态。由于这种结构具有很高的光学信噪比，我们使用这种结构进行飞秒激光脉冲在透明介质中的三维光存储的实验研究。

### 3.4 激光能量在透明介质中的沉积

将激光脉冲紧聚焦到透明介质体内，使得部分激光脉冲的能量沉积在物质中，导致透明光学物质内局部结构发生改变。让这些结构在透明介质体内进行有序地排列，可以制作微光子器件、或在透明物质中进行三维高密度光存储。

在第二章中已经介绍了激光在透明介质中的传播，在高带隙宽度的光学介质中形成的非线性电离，和不同脉冲宽度的激光光束在高能隙宽度的透明介质中形成能量沉积的物理原因。高强度激光脉冲在其聚焦区域内可以通过多光子电离、

隧道电离和雪崩电离将电子从价带激发到导带上。

这种非线性电离导致了在激光强度很高的聚焦区域内形成等离子体和光损伤。对于熔融石英来说，在激光脉冲照射物质的时间范围（150fs）内，激光脉冲的能量只是沉积在电子中，而离子仍是冷的。经过大约 10ps 的时间，电子通过与离子的碰撞，将能量传递给离子，在  $10^5\text{K}$  时达到热平衡。经过 10ns 的时间，电子与离子发生复合，此时热电子将发出光子，降低能量而从导带回到价带上，所以会观察到标志着光损伤的火花<sup>[42]</sup>。等离子体复合后，沉积在物质中的激光能量转变为热能。这种热能将在 ps 时间内从聚焦区域中扩散出去<sup>[42]</sup>，形成物质的损伤。

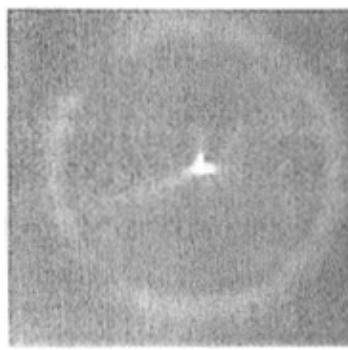


图 3-8 飞秒激光脉冲在石英内部  
记录过程中产生的光斑图样

图 3-8 是将 150fs 脉冲聚焦到熔融石英中时，用 CCD 观察到的火花的图像。在对融石英进行损伤实验时，我们常以此作为损伤产生的标志，这也是 3.1 节中提到的 Du 等人<sup>[32]</sup>认为形成损伤的标准。使用 150fs 与 2.1ps 脉冲的区别，在于 2.1ps 脉冲出现的火花更亮一些。这显然是因为对于 2.1ps 的脉冲来说，形成损伤所需要的的能量更大，脉冲持续时间更长，电子与离子发生复合的时间也更长、数量更多，因此亮度更高。我们还发现对熔融石英处理时，火花的成像半径随着聚焦点的深入而变大，亮度变暗。

我们对此的解释是，出现热电子与离子发生复合时的火花范围和强度，标志着发生复合时导带电子的分布范围和密度。实验中发现火花的范围很大（如图 3-8 中所示，成像面积为  $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ ），表明（由于扩散等原因）导带电子的分布范围很大。但只有火花中心处的强度极高，表明此处导带电子的密度很高，除火花

中心外的区域获得的热量不足以使得物质发生损伤；随着激光脉冲聚焦点的深入，由于像差的原因，使得光束直径展宽，其中心的峰值功率也相应地降低，因此形成的火花范围增大，亮度也变暗。

当激光能量高于其能量损伤阈值时，就会在介质中发生永久性的结构改变。导致这些改变有几种不同的机制或物理过程，从而在介质中形成不同的损伤形态，从小的物质密度的改变，直至在透明介质中形成微爆，导致空腔结构。当使用物质能量损伤阈值以下的激光能量照射介质时，不会在介质中形成（永久性的）结构改变。用更高的激光能量照射时，介质体中局部范围内的温度快速超过了物质的熔化温度，导致物质的熔化。当温度冷却下来时，物质将重新凝固，但这种凝固是非均匀性的，从而导致物质局部密度和折射率发生改变。当入射到介质中的脉冲能量更高时，介质内部局部区域内的温度急剧增加至介质的汽化温度以上，产生极高的温度和压力，热电子和离子爆炸性地从聚焦区域扩散开来。这种爆炸性的扩散将在物质中留下一个被高密度层包围的较低密度的中心区域（甚至空腔）。在光学介质中所形成的这些不同的局部结构改变依赖于激光的参数、介质的各种物理和化学参数，以及激光光束的聚焦情况。

对于更长脉宽的激光脉冲来说，要达到非线性电离的能量阈值，相对来说需要的能量更高一些。从而在更长的时间范围内，导致更多的能量沉积在介质中，这些能量向外扩散的范围也更大，这种无序的热扩散可能会在物质体中导致从聚焦区域向外扩展开来的裂丝。以前的研究工作表明，当脉冲较宽时，激光脉冲在介质中产生的结构改变区域更大，形成的损伤具有更大的不规则性。

## 参考文献

1. S. Nolte, G. Kamlage, F. Korte, T. Bauer, T. Wagner, A. Ostendorf, C. Fallnich, and H. Welling, *Advanced Engineering Materials* **2**, 23 (2000).
2. X. Liu, D. Du, and G. Mourou, *IEEE J. Quantum Electron.* **33**, 1706 (1997).
3. N. Bloembergen. Laser-Induced Electric Breakdown in Solids. *IEEE J. Quantum Electron.*, 1974, QE-10(3) :375~386
4. K. M. Davis, K. Miura, N. Sugimoto, et al. Writing waveguides in glass with a

- femtosecond laser. *Opt.Lett.*, 1996, 21(21) :1729~1731
5. C. Schaffer, A. Brodeur, and E. Mazur. Laser induced breakdown and damage in transparent materials using tightly-focused femtosecond laser pulses. *Measurement Science and Technology*, 2001, 12(11) :1784~1789
6. 程光华, 刘青, 王屹山, 程昭, 马琳, 陈国夫. 飞秒激光脉冲作用下光学玻璃的色心和折射率变化. *光子学报*, 2004, 33(4) :412~415
7. E. N. Glezer and E. Mazur. Ultrafast-laser driven micro-explosions in transparent materials. *Appl. Phys. Lett.* 1997, 71(7) : 882~884
8. K. Yamasaki, S. Juodkazis, M. Watanabe, H.-B. Sun, S. Matsuo, and H. Misawa. Recording by microexplosion and two-photon reading of three-dimensional optical memory in polymethylmethacrylate films. *Applied physics letters.*, 2000, 76(8): 1000~1002
9. E. N. Glezer, M.Miliosavljevle, L. Huang, R. J. Flulay, T.H.Her, J.P.Callan, and E. Mazur. 3-D Optical Storage Inside Transparent Materials. *Optics letters*, 1996, 21(24): 2023~2035
10. M. Watanabe, H. b. Sun, S. Juodkazis, T. Takahashi, S. Matsuo, Y. Suzuki, J. Nishii and H. Misawa. Three-Dimensional Optical Data Storage in Vitreous Silica. *Japan. J. Appl. Phys.*, 1998, 37(7) : L1527~L1530
11. W. Mitsuru, J. Saulius, H. B. Sun, S. Matsuo, and M. Hiroaki. Transmission and photoluminescence images of three-dimensional memory in vitreous silica. *Applied physics letters*, 1999, 74(26) :3957~3959
12. M. Watanabe, S. Juodkazis, H. B. Sun, S. Matsuo, and H. Misawa. Two-photon readout of three-dimensional memory in silica. *Applied physics letters*, 2000, 77(1) :13~15
13. 刘青, 程光华, 王屹山 等. 飞秒脉冲在透明材料中的三维光存储及其机理. *光子学报*, 2003, 32(3) :276~279
14. Cheng guanghua, Wang Yishan, White J.D., et al. Demonstration of high-density three-dimensional storage in fused silica by femtosecond laser pulses. *J. of Appl.*

- Phys.* 2003, 94(3) :1304~1307
15. 刘青, 程光华, 刘卜, 陈国夫. 使用飞秒脉冲在透明介质进行的三维光数据体存储. *宁夏大学学报*, 2003, 24(1) :78-80
  16. Q. Liu, G. h. Cheng, Y. Sh. Wang, W. Zhao, G. F. Chen. Three-dimensional optics storage in fused silica using modulated. femtosecond pulses, *Chinese Optics Letters*, 2004, 2(5) :292~294
  17. He Fengtao(贺锋涛) Cheng Guanghua(程光华) Feng Xiaoqiang(冯晓强) Zhang Dongling(张东玲) Cheng Zhao (程昭) Liu Qing(刘青) Zhao Wei(赵卫)Chen Guofu(陈国夫)Hou Xun(侯洵). Three-dimensional optical data storage using a solid immersion lens to focus a femtosecond laser pulse. *Chinese Optics Letters*, 2004, 2(8) :423~425
  18. K.Miura, J.Qiu, H.Inouye, T.Mitsuyu, et al. Photowritten optical waveguides in various glasses with ultrashort pulse laser. *Appl. Phys. Lett.* 1997, 71(23) :3329~3331.
  19. Hirao K., Miura K., "Writing waveguides and gratings in silica and related materialsby a femtosecond laser", *J. Non-Cryst. Solids*, 1998, 239:91~95.
  20. Miura K., Inouye H., Qiu J., et al. "Optical waveguides induced in inorganic glasses by a femtosecond laser", *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 1998, 141 726–732.
  21. L. Sudrie, M. Franco, B.Prade, et al. Writing of permanent birefringent microlayers in bulk fused silica with femtosecond laser pulses. *Optics Communications*, 1999, 171(5) :279~284
  22. S. H. Cho, H. Kumagai, K. Midorikawa. Fabrication of internal diraction gratings in planar silica plates using low-density plasma formation induced by a femtosecond laser. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 2002, 197:73~82
  23. O. M. Efimov, L. B. Glebov, and V. I. Smirnov. High-frequency Bragg gratings in a photothermorefractive glass. *OPTICS LETTERS*, 2000, 25(23) :1693~1695

24. J. H. Klein-Wiele, G. Marowsky, P. Simon. Subpicosecond time resolved ablation studies of submicrometer gratings on metals and semiconductors. *Appl. Phys. A*, 1999, 69(S), S187~S190
25. H. Varel, D. Ashkenasi, A. Rosenfeld, M. Wahmer, and E. E. B. Campbell. Micromachining of quartz with ultrashort laser pulses. *Appl. Phys. A*. 1997, 65(4-5), 367~373
26. X. Liu, D. Du, and G. Mourou. Laser Ablation and Micromachining with Ultrashort Laser Pulses, *IEEE J. Quantum Electron.* 1997, 33(10), 1706~1716
27. L. Ma , S. X. Shi, G. H. Cheng , L. j. Yu, Q. Liu. Writing waveguides in fused silica using a femtosecond laser. *The Proceeding of SPIE*, 2003, 5280:114~118
28. 程光华, 刘青, 王屹山, 陈国夫, 赵卫. Writing of internal gratings in optical glass with a femtosecond laser. *Chinese Optics Letters*, 2004, 2(2):119~121
29. M. Lenzner, J. Kruger, S. Sartania, Z. Cheng, Ch. Spielmann, Mourou, W. Kautek, and F. Krausz," Femtosecond Optical Breakdown in Dielectrics. *Phys. Rev. Lett.* 1998, 80(18), 4076~4079
30. B. C. Stuart, M. D. Feit, S. Herman, A. M. Rubenchik, B. W. Shore, and M. D. Perry. Nanosecond-to-femtosecond laser-induced breakdown in dielectrics. *Phys. Rev. B*, 1996, 53(4), 1749~1761
31. A. C. Tien, S. Backus, H. Kapteyn, M. Murnane, and G. Mourou. Short-Pulse Laser Damage in Transparent Materials as a Function of Pulse Duration. *Phys. Rev. Lett.* 1999, 82(19), 3883~3886.
32. D. Du, X. Liu, G. Korn, J. Squier, and G. Mourou. Laser-induced breakdown by impact ionization in Si02 with pulse widths from 7 ns to 150 fs. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, 64(23):3071~3073
33. A. Rosenfeld, M. Lorenz, R. Stoian, and D. Ashkenasi, "Ultrashort-laser-pulse damage threshold of transparent materials and the role of incubation. *Appl. Phys. A*, 1999, 69(Suppl), S373~S376
34. M. Lenzner, J. Kruger, W. Kautek, and F. Krausz. Incubation of laser ablation in

- fused silica with 5-fs pulses. *Appl. Phys. A*, 1999, 69 (4) 465~466
35. Daniel Day and Min Gu. formation of voids in a doped polymethylmethacrylate polymer. *Applied physics letters*, 2002, 80(13): 2404~2406
36. P. J. Scully, D. Jones and D. A. Jaroszynski. Femtosecond laser irradiation of polymethylmethacrylate for refractive index gratings. *J. Opt. A*, 2003, 5(4), S92~S96
37. B. C. Stuart, M. D. Feit, S. Herman, A. M. Rubenchik, B. W. Shore, and M. D. Optical ablation by high-power short-pulse lasers. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1996, 13 (2) :459~469
38. H. Kumagai, S-H Cho, K. Ishikawa, et al. Observation of the complex propagation of a femtosecond laser in a dispersive transparent bulk material. *J. Opt. Soc. Am. B*, 2003, 20(3) :597~602
39. Y. R. Shen, The Principles of Nonlinear Optics (Wiley, New York, 1984)
40. M. J. Soileau, W. E. Williams, N. Mansour, and Eric W. Van Stryland. Laser-induced damage and the role of self-focusing. *Optical Engineering*, 1989, 28 (10) : 1133~1144
41. B. Senderson. Imperfections in crystal. College education press. 1983, Edition 1 P16.
42. A. L. Geta. Catastrophic Collapse of Ultrashort Pulses. *Phys. Rev. Lett.*, 2000, 84 (16), 3582~3585

## 第四章 飞秒激光照射玻璃产生的色心以及光致晶化现象

飞秒激光的发展，给玻璃的研究带来了崭新的内容。目前的主要研究方向有光致破坏、光致变色、光致玻璃折射率变化、光致稀土离子价态变化、光致玻璃显微晶化、光致长磷光产生等。本章着重针对光致变色和光致玻璃显微晶化以及超连续谱产生进行了实验研究，讨论了飞秒激光照射玻璃后出现的色心的机理，以及折射率变化和色心之间的关系。分析了光致玻璃显微晶化的原因。这些现象在高密度光贮存和光波导、光子晶体、三维显示器件、三维光路的制备以及透明材料的内部雕刻等方面都具有广泛的应用。

透明介电材料在高功率激光下的变化，已经得到了广泛深入的研究，因为高功率激光系统本身就包含有大量的由透明介电材料制成的光学元件，如工作物质，各种透镜，薄膜等。这些透明光学元件在高功率激光作用下所发生的结构调整乃至最后的破坏，明显地影响到高功率激光系统本身的性能。可以说，阻碍高功率激光进一步发展的主要因素就是各种光学器件的强光破坏现象。但是，从应用角度来看，我们可以充分利用这种透明介电材料在高功率激光下发生的结构调整，从而形成制备新材料的新工艺。

### 4.1 光致玻璃变色

一些系统的玻璃，在低于破坏阈值飞秒激光作用后，虽然不会出现破坏现象，但会出现变暗现象。也就是玻璃在飞秒激光作用后，作用区域在可见光范围的吸收系数会大大增加。而且随时间的推移，吸收系数会慢慢地减少，直到某一数值才稳定下来，这一数值比原始玻璃的吸收系数要大得多。这一现象的形成原因还有待进一步探讨。各国研究人员对透明光学介质在高功率激光下的破坏前变化已经进行了一些研究<sup>[1]</sup>。

Efimov 等人<sup>[2, 3]</sup>对光学玻璃的破坏前光致变化过程进行了研究。他们利用低于破坏阈值的高功率飞秒激光照射玻璃，发现照射过的地方产生了变色，变色是

玻璃中产生色心的结果。Efimov 等人认为，玻璃在 850nm 的飞秒激光的作用下，发生了光谱增宽，增宽后的光谱可以为从紫外一直到红外。而色心是由增宽光谱的紫外部分的线性吸收和双光子吸收引起的。色心的生成改变了介质的吸收系数和折射率，使介质产生了光学不均匀。一般认为，透明介质在低于破坏阈值的激光的作用下，随着电子的非线性激发(电子碰撞电离或多光子吸收电离)，激光的能量可以通过电子—光子—声子的碰撞传递给晶格，再通过光化学反应，结果产生点缺陷。晶格的吸热与点缺陷的生成，都会导致内应力的生成，从而引起透明光学介质的破坏性变化。

透明光学介质在低于破坏阈值的高功率脉冲激光多次照射后，其破坏阈值会发生明显的下降。其原因就是透明光学介质在脉冲激光作用下产生了色心，而色心在多次作用过程中产生了累积，使得透明光学介质的吸收系数大大增加，从而增加介质对激光的吸收。玻璃在高功率脉冲激光的作用下，会产生色心，固然会降低它的破坏阈值，影响其使用性能。但是，如果利用玻璃的这一性能，则可以为超高密度、超快速读写存贮技术提供一种廉价的方法。

通过实验，可以从玻璃微观结构变化的角度，对近红外飞秒激光在石英玻璃中诱导产生色心的过程和辐照参数对色心变化的影响进行了研究。实验采用波长为 800nm，脉冲宽度为 120fs，重复频率为 1kHz 的飞秒激光。将样品放置在三维移动平台，扫描过程通过 CCD 实时监测。

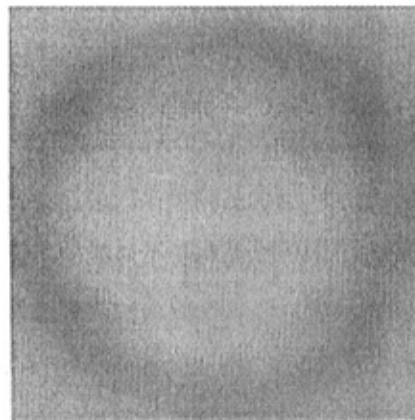


图 4-1：飞秒激光脉冲在石英玻璃中诱导的色心

图 4-1 为飞秒激光（平均功率为 0.8W）在石英玻璃照射后产生的圆环状色心。飞秒激光辐照石英玻璃过程中，发射光谱中心波长在 453nm，对应于激子自陷时产生的荧光谱。 $\text{SiE}'$  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。Griseom D L 等人<sup>[5]</sup>曾提出，在激光作用下，石英玻璃内的激子自陷会形成  $\text{SiE}'$  心。

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。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驰豫，并伴随激子自陷。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，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。

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  $\text{SiE}'$  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。

## 4.2 光致玻璃显微晶化

### 4.2.1 简介

众所周知，含有贵金属光敏离子如： $\text{Ag}^+$ ， $\text{Au}^+$ 和敏化离子  $\text{Ce}^{3+}$ 的玻璃，在紫外光照射并在转变温度处理后，会出现晶化现象。但这种晶化是玻璃表面附近整个照射区域的晶化，想在表面下形成点晶化是不可能的。但使用飞秒激光，由于照射点的强光强引起的多光子反应，可以在玻璃内部有选择的产生点晶化而不引起其它地方，如表面产生晶化<sup>[6, 7]</sup>。Y. Kondo 等人<sup>[6]</sup>用 630nm 的非共振波长的飞秒激光照射含  $\text{Ag}^+$  和  $\text{Ce}^{3+}$  的光敏玻璃，在热处理后，产生了约 10μm 的点晶化。点晶化的形成，是由于飞秒激光照射引起了多光子反应，产生了自由电子，

自由电子被  $\text{Ag}^+$  吸收形成  $\text{Ag}$ 。在热处理中  $\text{Ag}$  便充当了晶核剂引起了晶化。

玻璃的显微晶化，可以应用于三维光子晶体的制备中。光子晶体是 Yablonovitch 等人<sup>[8]</sup>于 1987 年提出来的新概念。这种光子晶体材料，其介电常数在空间中呈周期性的排列，导致在其中传播的光波的色散曲线呈带状结构，带与带之间有可能会出现类似于半导体禁带的“光子禁带”(photonicbandgap)。频率落在禁带中的光于是被严格禁止传播的。所以由光子晶体做成的器件可以如人所愿地控制光子的流动，就象半导体中的电子一样。光子晶体的应用<sup>[9, 10]</sup>，使得由光子代替电子应用于信息产业向前迈进了可喜的一步。

当玻璃中同时有光敏、热敏组合及成核因子时，在一定的光能和热能作用下将可能会产生敏化、析晶及密度等一系列物理和化学变化，如果有目的地控制光、热处理工艺参数，则可以得到所要求的表面微小光学元件<sup>[11, 12]</sup>。例如，采用深紫外激光照射掺锗的玻璃光纤造成了永久性折射率改变，选择一定合适的曝光条件下，成功制作了光纤布喇格光栅<sup>[11]</sup>。Sato<sup>[12]</sup>等人发现利用波长为 1064nm 的 Nd:YAG 激光器照射  $\text{BaO-Sm}_2\text{O}_3-\text{TeO}_2$  系玻璃后，经过热处理在该玻璃结构中产生了  $\text{Sm}_2\text{Te}_6\text{O}_{15}$  微晶相。Fujiwara 等人<sup>[12]</sup>利用波长为 308nm 的 XeCl 准分子激光器照射  $\text{K}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5-\text{TeO}_2$  系玻璃成功地制作了周期性的纳米微晶结构。另外，对于制作光存储、光开关等光子器件，光敏玻璃也显示了其优异的性能。光致晶化作用被普遍认为是造成玻璃结构改变的原因。折射率变化随激光辐照强度和时间的改变而改变，最终趋向饱和值。然而辐照强度和时间的增加会引起结构改变的区域增大，因而降低了空间分辨率。再者，高强度激光辐照会导致内部网络结构的不规则变化，因而造成光散射。因此，同时获得高空间分辨率和折射率改变将是制作光子器件的需要解决的重要问题<sup>[11]</sup>。

用皮秒或飞秒激光对玻璃材料进行处理和加工因其对材料结构的改变具有良好的空间选择性也已经引起了广泛的关注<sup>[11-17]</sup>。当用飞秒激光加工透明介质材料时，由于多光子电离，加工过程不受材料本身的线性吸收系数的影响，同时，对材料表面或内部的缺陷不敏感。因此，将光敏材料和飞秒激光技术相结合被认为是一种非常有前景的制作光子器件的方法<sup>[17]</sup>。本小结报道了采用高温熔融法制备银掺杂的锂铝硅酸盐微晶玻璃，以及在较低能量的飞秒激光照射及随后的热处理

作用下的析晶现象并对其做了形成机制的分析和探讨。

#### 4.2.2 实验

实验所采用的玻璃组分摩尔分数为：0.1%AgCl、0.02%CeO<sub>2</sub>的Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系玻璃，加入少量Na<sub>2</sub>O以保证得到氧化气氛，使银在熔制过程中始终保持离子状态，否则玻璃因金属银游离而着色。另加入少量Ti<sub>2</sub>O和ZrO<sub>2</sub>用作晶体成核诱导剂。混合原料在研钵中研磨，使其充分均匀混合，在1400℃下将原料逐次加入石英坩埚中，用硅碳棒电炉进行加热至1450℃。熔制时间为4h，其间用铂金液浆按指定的转速进行搅拌。然后将浇注的玻璃放置在退火炉中。调节温度至500℃恒温2h，最后以20℃/h的降温速度冷却至室温。选择无气泡、无条纹部分样品加工成20mm×20mm×2mm的薄片，双面抛光，光洁度为III级。实验使用的飞秒激光系统、光束聚集系统和三维移动平台如图4-2所示。其中飞秒激光参量为波长800nm，脉宽150fs，重复频率为1kHz，平均功率为5mW。光束聚集系统是长工作距离显微物镜（工作距离13mm，数值孔径0.55NA，放大倍数：50），用来聚焦光束至玻璃样品的指定位置。计算机控制的三维移动平台用于精确控制玻璃样品在X、Y、Z上的位置，X方向精度为100nm/步，Y方向为125nm/步，Z方向为7nm/步。

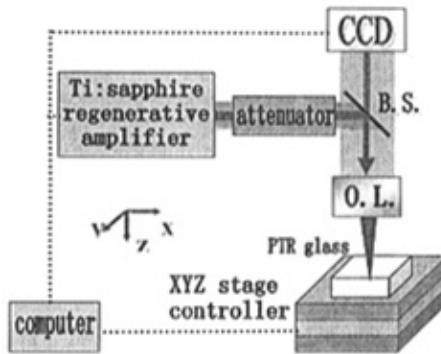


图4-2：飞秒激光脉冲照射光敏玻璃实验装置

利用衰减器调节激光功率至100μW，用显微镜物镜NA为0.55的镜头将激光光束聚焦到距离玻璃样品表面0.5mm的位置，通过计算机控制三维移动平台在玻璃内部扫描6mm×6mm大小区域。通过显微镜观察，玻璃结构没有明显变化。

然后将照射后的样品放置在退火炉中进行热处理。温度调节至450℃左右，使玻璃样品中晶体成核，恒温1h后升温至650℃，使成核后的晶体生长。从退火炉取出。将其置于光学显微镜下观察并进行X射线衍射分析测试。

实验所用的光学显微镜为日本奥林巴斯51XB研究型显微镜，最小分辨率为200nm。X衍射分析测试采用日本理学公司的D/MAX-3C X射线衍射仪，靶材为Cu靶，电压为35kV，电流为40mA，用两片<111>切割的锗片衍射出波长1.5406nm的单色X射线，运行方式为连续扫描，扫描速度为16°/min。

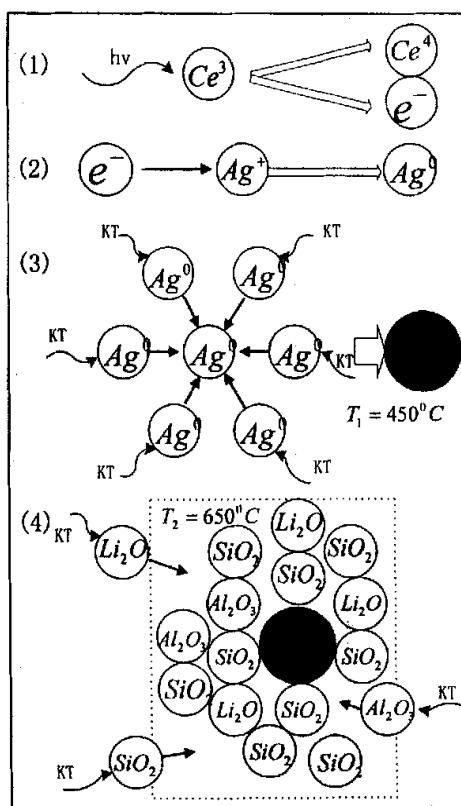


图4-3 光热作用致折射率改变过程  
(1)光致电离作用 (2)银离子还原  
(3)在450℃下，银原子聚集成核  
(4)在650℃下， $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ 微晶生长。

当使用飞秒激光照射玻璃样品时，由于脉冲能量较低，未达到光致损伤阈值，因而玻璃结构没有明显变化。再经过热处理后玻璃结构中出现结晶现象，色泽乳白，晶体细小，大约 $10\mu m$ ，呈四边型或六边型，如图4-4所示。

对其作 X 射线衍射分析,发现当  $2\theta$  分别等于  $19.66^\circ$ ,  $25.26^\circ$ ,  $48.28^\circ$ ,  $56.44^\circ$  时, 出现衍射峰。其中当  $2\theta=25.26^\circ$  时, 衍射强度最高。参照图 4-5 所示。对照粉末衍射卡 (PDF 卡), 确定结晶成份为  $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ 。

#### 4.2.3 实验结果与分析

光敏玻璃在激光辐照后进行热处理产生的析晶现象可以解释如下: 如图 4-3 所示。首先, 玻璃样品在飞秒激光的照射下导致  $Ce^{3+}$  释放一个电子本身变成  $Ce^{4+}$ , 然后这个电子被  $Ag^+$  捕获, 由于  $Ag^+$  在常态下的高度不稳定, 在接受一个电子后, 还原成中性  $Ag$  原子, 飞秒激光导致的多光子吸收和超连续谱对这一变化起了重要作用<sup>[31]</sup>。开始这一过程在肉眼观察下没有明显的颜色变化, 2min 后在高倍光学显微镜下观察, 发现玻璃样品颜色变深, 成浅灰色, 说明  $Ag^+$  已经被还原成  $Ag$  原子。因为晶体的形成包括成核与晶体长大两个步骤, 所以随后的热处理也包括两个过程。热处理时, 玻璃中先后发生分相, 晶核生长, 晶体生长, 二次结晶生长等过程。由于热处理, 高度分散的中性  $Ag$  原子在  $T_1=450^\circ C$  时紧密聚集在一起形成晶核。将此时的玻璃样品从退火炉取出, 冷却后在高倍的光学显微镜下观察, 发现激光照射部分颜色成灰黑色, 说明  $Ag$  原子已经紧密聚集形成晶核。随着温度的增加, 当温度至  $T_2=650^\circ C$  时, 微晶开始生长。最终形成  $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$  多晶结构。色泽乳白, 属六方晶系。在显微镜下观察呈四边型或六边形。它是一种介于  $\beta$ -锂霞石 ( $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ) 和  $\beta$ -锂辉石 ( $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ ) 之间的固溶体。折射率在 1.52~1.55 之间。



图 4-4: PTR 玻璃经光照和热处理后在光学显微镜下观察到的  $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$  晶体。

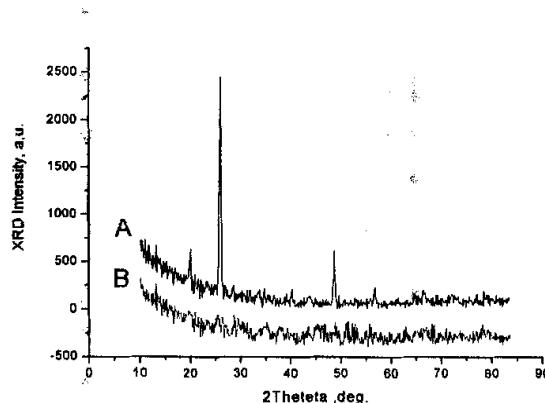


图 4-5：X 射线衍射图样 (A) 为照射后 (B) 为照射前

$\beta$ -石英的晶体是由大量的硅氧四面体连接成的六角螺旋结构。而  $\beta$ -石英中的  $Si^{4+}$  离子有规则地用  $Li^+$  和  $Al^{3+}$  离子取代时，便生成具有不同成份和性质的  $\beta$ -石英固溶体。此时， $Al^{3+}$  位于  $Si^{4+}$  的格点位置，而  $Li^+$  填充于  $Al^{3+}$  附近的构架空隙中而使电性中和。其中比较稳定的成份是半数的  $Si^{4+}$  离子被取代，即生成  $\beta$ -锂霞石 ( $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ )。如果  $ZrO_2$  的含量较少，则析出的  $\beta$ -石英晶体很容易转变为膨胀系数较大的  $\beta$ -锂辉石 ( $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ )。 $\beta$ -锂霞石和  $\beta$ -石英之间可形成一系列连续的固溶体，因为它们具有同样的六角螺旋结构。 $\beta$ -石英固溶体可以从  $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$  系玻璃中以微晶状态析出，这样得到的微晶玻璃含有  $\beta$ -石英固溶体和残余玻璃相。前者的负膨胀和后者的正膨胀相抵消，就成为膨胀系数接近于零的微晶玻璃。

同时，光敏微晶玻璃相密度变化对于其形成几何光学特征具有重要的实际意义。如果光敏微晶相的容积分数足够大，而且有比原始均匀玻璃更大的密度，则当热处理温度高于玻璃软化温度时，曝光区将变得致密，由于微晶相的应力作用，挤压软化态的未曝光区表面上升，并因表面张力变化产生几何图形的变化，从而形成一定的几何图形表面<sup>[18]</sup>。

进一步研究表明光子与物质相互作用时，除产生致密化效应外，还会产生热膨胀效应。由致密化效应引起的折射率的变化为正，而由热膨胀引起的玻璃折射率的变化为负。另外，在当光与玻璃相互作用过程中，不仅仅因产生的热而使玻

玻璃体积膨胀。玻璃还因其内部载流子状态的变化而产生膨胀效应<sup>[19-20]</sup>。如：在硫族玻璃中，有些玻璃的结构类似于层状结构，通过具有其带隙能量的光辐照后，玻璃中的空穴与电子都处于激发状态，但空穴比电子具有更高的机动性。由于空穴的扩散移动，使负电荷在玻璃的局部出现累积，造成玻璃层状结构之间的静电排斥力，引起了玻璃体积的膨胀，从而影响玻璃的折射率。进一步的机制有待探讨。

### 4.3 超连续谱

超连续谱 (supercontinuum, 简称为 SC) 是一种复杂的非线性光学现象，它在很多领域都有很高的应用价值，引起人们极大的研究兴趣。超连续谱的产生主要有两种方法，一是压缩超短光脉冲得到宽的频谱，另外就是利用器件的非线性展宽脉冲的频谱。产生超连续谱的介质要求具有高的非线性系数和适当的色散条件，白光连续谱是最容易观察到的非线性现象，如果把超短脉冲激光聚焦到  $10^{12} \sim 10^{14} \text{W/cm}^2$  的强度，在熔融石英、水等透明介质中，激光脉冲会变成白光，其光谱范围从紫外 300nm 到红外 2000nm 的范围。

#### 4.3.1 实验

实验采用平均功率为 10mW，脉宽为 150fs 的激光脉冲用 60mm 长焦距透镜聚焦到 2mm 的熔融石英片上，通过控制中性密度衰减片来改变激光能量，由于光谱在空间分布不均匀，我们用光谱仪探测散射光来获取光谱，由于 800nm 光强度较大，在光谱仪探头前面加入了一个 800nm 宽带反射镜，因此光谱在 700~800nm 之间很弱。我们主要是分析短波长的成分，评估熔融石英玻璃对短波长超连续谱的吸收。

实验结果如图 4-6 所示，A, B 的峰值功率密度分别为  $10^{13} \text{W/cm}^2$ ,  $10^{14} \text{W/cm}^2$  的不同能量的飞秒激光脉冲在熔融石英玻璃内部产生的超连续谱光谱。当功率较低时 ( $10^{13} \text{W/cm}^2$ )，出现了超连续谱，不同频率的光谱呈环状分开。当功率达到熔融石英微爆阈值时，焦点处熔融石英出现明显的结构变化，光斑出现分裂，此时，紫光频率成分增加。

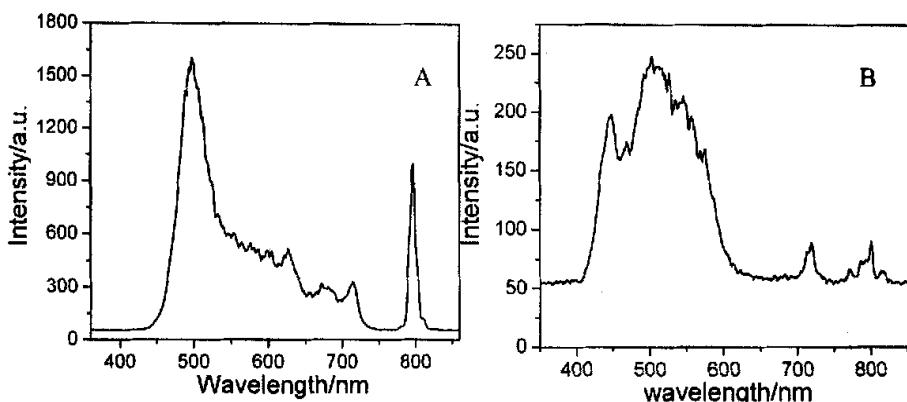


图 4-6 不同能量的飞秒激光脉冲在熔融石英玻璃内部产生的超连续谱，  
A 和 B 峰值功率密度分别为  $10^{13}\text{W/cm}^2$ ， $10^{14}\text{W/cm}^2$ 。

#### 4.3.2 实验结果与分析

超连续谱的产生是一个含有光信号的时间和空间光束特征的复杂过程，其主要机理是由于折射率和强度有关引起的自相位调制，但也包括其他的非线性效应，如参量混频、喇曼散射；其证据来源于白光超连续光谱的光谱分布不对称和自陡化。因为自相位调制产生的光谱展宽是沿中心波长对称的，而且强度单调减小。

我们测量了 800nm 飞秒激光脉冲在熔融石英玻璃内部产生的超连续谱，在不同的强度超连续光谱成分有相当大的差异，如图 4-6 所示。超连续光谱具有下面一些明显的特征，1) 对同一种材料，光谱宽度随入射功率的增加而加宽，但有一个最大值，这个最大值取决于材料的带宽。2) 超连续谱激发满足能量守恒，但光束质量会产生明显的改变。3) 超连续光谱光斑会出现分层，呈现锥形发射，各部分的频率不完全相同，边沿频率高于中心频率。4) 等离子体细丝之间会产生杨氏干涉，形成类似频率梳的干涉条纹。

为了解释这些现象，前人已经做了非常多的工作，利用各种模型成功的解释了上面提到的现象。但这些结果并不能对超连续光谱产生给出令人信服的解释。最初，人们都把注意力集中在自相位调制和自聚焦上，更多一点，考虑到群速色散和参量过程。但是这些简单的模型并不能解释超连续光谱的各种现象。进一步的实验研究表明超连续谱与等离子体成丝是密切相关的。例如 I. Golub<sup>[21]</sup>用等离子体的契伦科夫 (Pavel Cerenkov) 辐射解释超连续光谱的锥形发射，因为契伦科

夫辐射是与角度相关的，从图 4—6 可以看出，锥形发射的波长都在 800nm 以下，因此契伦科夫辐射的解释在这个角度是和实验结果一致的。但契伦科夫发射有两个苛刻的条件：离子在介质中的速度大于光在介质中的速度以及离子运动是匀速的。而且，等离子体发光波长主要集中在 300~600nm 范围，而红光成分不能用等离子体发光来解释<sup>[22]</sup>。

K. Cook 等<sup>[23]</sup>发现了飞秒激光在水中产生的超连续光斑形成彩色的条纹，类似频率梳的干涉条纹，他们假设等离子体细丝为光源，两个光源发生杨氏干涉后的条纹间距和观察到的条纹间距一致，模型成功解释了所观察到的现象。既然超连续谱与等离子体成丝紧密相关，超连续光谱光斑的形变和歪曲也可以有等离子体成丝来解释。

因飞秒激光焦点附近的能量密度很高，在极短的时间内将巨大的能量注入到玻璃内部激光焦点附近，激光与物质间产生复杂的非线性相互作用<sup>[24~25]</sup>，如自聚焦、多光子吸收和激光的自相位调制引发的白光的单光子或多光子吸收，诱导出玻璃的各种各样的微结构变化。根据激光的能量密度、脉冲频率等条件的变化，诱导出的微结构大致可分为四种类型<sup>[26]</sup>：(a) 由于色心的形成和光活性离子(稀土离子、过渡金属离子以及金、银等重金属离子)的氧化还原所引起的着色；(b) 缺陷的形成和局域致密引起的折射率的变化；(c) 熔融和激光冲击波所引起的微小孔隙；(d) 光学击穿所引起的微裂纹。在许多情形，诱导的结构是复合型的，具有一定的空间分布。例如，在形成微裂纹的同时，在其边缘诱发色心等缺陷。

## 参考文献

1. O.M.Efimov, Y.A.Matreev, A.M.Medryukov. Quantum Electronics, 1994,24,311
2. O.M.Efimov, K.Gabel , S.V Gamov ,et al . J. Opt. Soc. Am. B, 1998,15,193
3. L.B. Glebov, O.M.Efimov, O.N.Bosyi. SPIE 1995,2428,546
4. Skuja L Optical active oxygen-deficiency related centers in amorphous silicon dioxide J. Non-Cryst. Solids 1998 239 16
5. Tsai T E , Griscom D L . Experimental evidence for excitonic mechanism of defect generation in high -purity silica .Phys. Rev. Lett .1991, 67,2517~2520
6. Y.Kondo,T.Suzuki,H.Inouye et al. Jpn.J.Appl.Phys. 1998,37,94

7. Y.Kondo,T.Suzuki,H.Inouye et al Proceedings of XIII international Congress on Glass .C11 1998,36
8. Yablonovitch E. Phys.Rev.Lett. 1987,58,2059
9. 万钧、张淳、王灵俊、资剑。物理 1999 , 28, 393
10. Joanopoulos J D, Villeneuve P. R ,Fan S. Solid State Commun.1997m102,165
11. K.O.Hill, B.Malo, F.Bilodeau,et al. Bragg gratings fabricated in monomode photosensitive optical fiber by UVexposure through a phase mask Appl.Phys.Lett, 1993,62:1035~1037
12. Zeng hui dan ,Qiu jian rong ,Jiang xiong wei et al. Influence of femtosecond laser irradiation and heat treatment on precipitation of silver nanoparticles in glass Chin.Phys.Lett ,2003,20:932~934
13. Ya Cheng,K.Sugioka,M.Masuda,et al Optical gratings embedded in photosensitive glass by photochemical reaction using a femtosecond laser Optic Express2003 ,11: 1809~1816
14. CHEN G, JAIN H, VLCEK M,et al. Light-induced vector changes in the local structure of As-Se glasses.XIII th International Symposium on Non-Oxide Glasses and New Optical Glasses.Pardubice, Czech Republic, 2002. 331~340
15. Y.Li,W.Watanabe,K.Yamada ,et al. Holographic fabrication of multiple layers of grating inside soda-lime glass with femsecond laser pulses Appl.Phys.Lett,2002,80:1508~1510
16. T.Honma,Y.Benino,T.Fujiwara,et al. Nonlinear optical crystal-line writing in glass by yttrium aluminum garnet laser irradiation. Appl.Phys.Lett,2003 ,82 :892~894
17. Jianrong Qiu ,M.Shirai,T.Nakaya,et al. Space-selective precipitation of metal nanoparticles inside glasses .Appl.Phys.Lett,2002,81:3040~3042
18. 李磊等.光热敏微晶玻璃的制备及其特性研究.光学 精密工程 1998,6(2):29~35 Lei Li et al Studies of preparation and characteristics in Photothermo-sensitive Microcrystal Glasses. OPTICS AND PRECISION ENGINEERING, 1998,6(2):29~35

19. J.Nishii Photosensitive and thermal glassed for waveguide .XIII International Symposium on Non-Oxide Glasses and New Optical Glasses.Pardubice, Czech Republic,2002 629~635.
20. B.Poumellec,P.Niay,M.Douay et al .The UV-induced refractive index grating in Ge SiO<sub>2</sub> performs additional CW experiments and the macroscopic origin of the change in index .J Phys D Appl Phys, 1996, 29 :1842~1856.
21. Golub. .Optical characteristic of supercontinuum generation. Opt. Lett. 1990 15(6) 305~307
22. P B Corkun, Claude Rolland. Supercontinuum generation in air. Phys. Rev. Lett. 1986 57(18) 2268~2272
23. K. Cook, A. K.Kar, R. A. Lamb. White-light supercontinuum interference of self-focused filaments in water. Appl Phys Lett. 2003 83(19)3861~3863
24. Y. R. Shen(沈元壤), The Principles of Non—linear Optics(非线性光学), translated by S. J. Gu(顾世杰)(Beijing , Science Press, 1983)p213
25. R. R. Alfano, S. L. Shapiro “observation of self—phase modulation and small — scale filaments in crystals and glasses”, Phys. Rev. Lett ,24(11), 592(1970)
26. O.M.Efimov, K.Gabel, S.V. Garnov, L. B. Glebov, S. Grantham, M. Richardson, M. J. Soileau, color —center generation in silicate glasses exposed to infrared femtosecond pulses, J. opt. Soc. Am, B15(1), 193(1998)

## 第五章 总结与展望

高功率飞秒脉冲激光的发展，使得利用相对较小的台式激光设备来获得瞬间高功率成为可能，加上再利用透镜，就能将飞秒激光脉冲会聚于很小的一点，从而在会聚点获得很高的光场强度。各种材料，例如半导体、金属、介电材料等，在这种高功率密度激光脉冲的作用下，将产生许多新的变化。另外，飞秒激光加工日益显示出其独特性和优越性，飞秒激光加工不仅能够获得常规长脉冲无法比拟的高精度和低损伤，而且有越来越多的新奇独特应用被发现。目前国内外在飞秒激光加工这一领域获得了很大进展。

### 结论

本文针对这一领域中的一些问题进行了讨论，特别是对飞秒激光脉冲与透明介质非线性相互作用进行了初步的研究。

1 分别使用脉冲宽度为 ps 和 fs 量级，波长为 800nm，重复频率 1kHz 的激光脉冲，在熔融石英中形成了单发脉冲导致的损伤位点阵列。并对单个损伤位点，使用光学显微镜和图像传感器对其形态进行了观测。分析了激光照射后沿入射光方向将出现分立的损伤结构原因。另外，发现透明介质的材料损伤阈值与聚焦条件有关系，随着数值孔径的增加，阈值能量逐渐减小。

2 使用不同脉冲宽度的激光照射白宝石晶体，得到不同的损伤形态。白宝石在 ns 激光脉冲作用下形成的典型的“米”字形结构，这与白宝石晶体结构相对应。用 0.55 数值孔径的物镜聚焦  $1\mu\text{J}$  的  $2.1\text{ps}$  激光脉冲到晶体内部产生的“十”字形损伤。 $170\text{nJ}$  的 fs 激光脉冲聚焦到白宝石内部时，出现的“一”字形结构。损伤外型与偏振方向无关，显然不同脉宽的激光照射晶体产生不同的热效应。

3 近红外飞秒激光在石英玻璃照射后诱导产生色心，分析认为，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 SiE' 心的形成主要是由于超短脉冲激光引起的焦点区域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。

4 采用高温熔融法制备了银掺杂的锂铝硅酸盐微晶玻璃。经近红外飞秒激光照射和热处理后，通过显微镜观察及 X 射线衍射分析，发现玻璃内部形成以银原

子为晶核的  $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$  多晶结构微晶，晶体细小，呈乳白色，为六方晶系。呈现空间取向分布结构。飞秒激光照射部位玻璃折射率发生明显变化，出现析晶；未照射部位折射率无明显变化，仍为玻璃体。

### 展望

随着超短脉冲激光技术的发展，激光脉冲的宽度在不断地缩短、激光强度不断提高，其与各种物质之间新的非线性相互作用现象也不断地被发现，超短脉冲激光在进一步地扩展其应用领域。关于飞秒激光与物质相互作用的研究还有许多悬而未决的问题。有待进一步的研究和探索。

1 在飞秒脉冲激光与透明物质间的非线性相互作用中存在着许多复杂的影响因素。电离机理还不是很清楚，由于非线性电离导致的飞秒脉冲激光在透明介质中的能量沉积，飞秒脉冲在介质中的自聚焦，等离子散焦，飞秒激光脉冲在介质中的像差，以及电子与晶格之间的热传递等相互关系的动力学过程仍不清楚。

2 飞秒激光由于其独特的加工优势得到了人们广泛的关注，利用飞秒激光在对金属、玻璃、金刚石、各种聚合物、陶瓷等材料进行微加工制作微光子器件，进行了深入广泛的研究，得到一些结果，但真正走向实用化还有一段距离，飞秒激光微加工的工艺研究成为研究的方向。

3 材料科学与激光技术的发展将促进飞秒激光微加工技术的发展，利用透明介质材料在高功率飞秒激光作用下的结构调整，从而形成制备新材料也是一种新思路。随着激光脉冲宽度的进一步变小，阿秒时代的来临，超短脉冲与物质的相互作用必然出现许多新的现象。

---

发表文章

- 1 游牧 赵卫 邹快盛 程光华 光敏玻璃在飞秒激光作用下的析晶现象 激光技术 已录用
- 2 邹快盛 游牧 程光华 李玮楠 陆敏 PTR 玻璃的制备及其性能研究 强激光与粒子束 已录用

## 致谢

本论文的研究工作是在导师赵卫研究员的指导下完成的。在此对他表示诚挚的感谢。赵老师学识渊博、学风严谨、忘我的工作热情和高效的工作方式给我留下了深刻的印象，并会成为激励我以后工作学习的精神动力。

衷心感谢陈国夫研究员，陈老师严谨的工作作风、务实的科研态度和丰富的科学经验给我的科研工作极大的帮助和重要的指导。在工作中陈老师有时甚至是手把手地对我们进行教导，从来不会对学生表现出急躁的心态。这些品质都是我学习的榜样和努力的方向。

衷心感谢陆敏老师对我的指导和教诲，陆敏老师工作认真，平易近人。在我读研期间给了很多的指导和鼓励。

感谢我们课题组的成员王屹山副研究员、刘青博士和程光华博士，他们对我的工作给予了极大的帮助和热情鼓励。许多工作都是在他们的直接指导下完成，使得我的论文得以顺利的完成。和他们一起工作、学习使我受益匪浅。还要特别感谢邹快盛博士对我工作的帮助和支持。

同时，感谢和我一起学习和生活的同学朋友。他们分别是董淑福、杨玲珍、熊红军、李康、关俊、丁广雷、沈华、朱香平、王红英、马海全、张文松、任志伟、门克、李伟楠、李金萍、门海宁、刘员山，高存孝等同学，还有光机所2002级的全体同学。大家在几年的共同学习和生活中相处得十分融洽。相互的探讨和交流给了我许多启发。感谢他们。

感谢瞬态室的老师和工作人员。他们是李萍女士、韩金芳女士、孙传东老师、王水才老师、刘百玉老师、过小辉老师、王国志老师、丰善老师。杨延龙和朱少岚等等。

感谢研究生部的张波主任、王哲老师、赵萍老师、雷雪野老师、姜海林老师，还有所有给我上过课的老师，感谢他们的培养和指导。

再次感谢我的导师、我的家人和所有给予我帮助的人。在此致以最衷心的祝福。祝大家幸福安康、万事如意！

# 超短激光脉冲与透明介质相互作用

作者：游牧  
学位授予单位：中国科学院西安光学精密机械研究所  
被引用次数：2次

## 参考文献(148条)

1. Davis K Miura. Sugimoto N Writing waveguides in glass with a femtosecond laser 1996
2. Glezer E N. Milosavljevic M. Huang L Three-dimensional optical storage inside transparent materials 1996
3. Glezer E N. Mazur E Ultrafast-laser driver micro-explosions in transparent materials 1997
4. L S Ruddock. D J Bradley Bandwidth-limited subpicosecond pulse generation in modelocked cw dye laser 1976
5. R L Fork Generation of optical pulses shorter than 0.1 ps by colliding pulse modelocking 1982
6. J A Valdmanis. R L Fork Design considerations for a femtosecond pulse laser balancing self-phase modulation, group velocity dispersion, saturable absorption and saturable gain 1986
7. G Chen Generation and measurement of 19 Femtosecond light pulses 1988
8. P M W French. G F Chen Tunable group velocity dispersion interferometer for intracavity and extracavity applications 1986(04)
9. A Finch. G Chen Pulse asymmetry in the colliding-pulse mode-locked dye laser 1988(02)
10. P F Moulton Spectroscopic and laser characteristics of Ti:Al2O3 1986(03)
11. J Goodberlet femtosecond passively mode-locked Ti:Al2O3 laser with a nonlinear external cavity 1989
12. Y Ishida Generation of 50-fs pulses from a pulse-compressed, cw, passively mode-locked Ti:sapphire laser 1991
13. D E Spence 60-fs pulse generation from a self-mode-locked Ti:sapphire laser 1991
14. A Stingl. M Lenzner. Ch Spielmann Sub-10-fs mirror dispersion controlled Ti:sapphire laser 1995(06)
15. A Kasper. K J Witte 10-fs pulse generation from a unidirectional Kerr-lens mode-locked Ti:sapphire ring laser 1996(05)
16. Xu Lin. Christian Spielmann. Ferenc Krausz Ultrabroadband ring oscillator for sub- 10fs pulse generation 1996(16)
17. I D Jung. F X Kartner. N Matuschek Self-starting 6.5-fs pulses from a Ti:sapphire laser 1997(13)
18. U Morgner. F X Kartner. S H Cho Sub-two-cycle pulses from a Kerr-lens mode-locked Ti:sapphire laser [外文期刊] 1999(06)
19. J G Fujimoto 查看详情 1988
20. R L Fork. C H Brito Cruz. P C Becker Compression of optical pulses to six femtosecond by using cubic phase compensation 1987
21. Andrius Baltuska. Wei Zhiyi. Maxim S Pshenichnikov Optical pulse compression to 5fs at a 1-MHz repetition rate 1997(02)
22. Sartania S. Cheng Z. Lenzner M Generation of 0.1-TW 5-fs optical pulses at a 1-kHz repetition rate 1997(20)

23. Nadeem H Rizvi Femtosecond laser micromachining:Current status and applications 2003
24. Miura K. Jianrong Qiu. Inouye H Photowritten optical waveguide in various glasses with ultrashort pulse laser 1997
25. Sung-Hak Cho. Hiroshi Kumagai. Katsumi Midorikawa Fabrication of double cladding structure in optical multimode fibers using plasma channeling excited by a high-intensity femtosecond laser[外文期刊] 1999
26. Chen J K. Grimes J E Modeling of femtosecond laser-induced non-equilibrium deformation in metal films 2002
27. Pronko P P. Dutta S K. Squier J Machining of sub-micron holes using a femtosecond laser at 800nm 1995
28. Hand D P. Russell P. St J Photoinduced refractive-index changes in germanosilicate glass 1990
29. Bemandin J P. Lawandy N M Dynamics of the formation of Bragg gratings in germanosilicate optical fibers 1990
30. Stojan Radic. Essiambre R J. Robert Boyd Photofabrication in lead-tin fluorophosphate glasses 1998
31. Sudrie L. Franco M. Prade B A Study of damage in fused silica induced by ultrashort IR laser pulses 2001
32. Eric-Bricchi. Klappauf B G. Kazansky P G Form birefringence and negative index change created by femtosecond direct writing in transparent materials[外文期刊] 2004
33. Scheider D H. Breere M A. McDonald J 查看详情 1993
34. Bitenskii S. Murakhmetov M N. Parillis ES 查看详情 1979
35. Cheng H P. Gillaspy J D Nanoscale modification of silicon surfaces via Coulomb explosion 1997
36. Henyk M. Mitzner R. Wolfframm D Laser-induced ion emission from dielectrics 2000
37. Henyk M. Wolfframm D. Reif J Ultra short laser pulse induced charged particle emission from wide bandgap crystals 2000
38. Egidijus Vanagas. Igor Kudryshov. Dmitrii Tuzhilin Surface nanostructuring of borosilicate glass by femtosecond nJ energy pulsed 2003(02)
39. Nadeem H Rizvi Femtosecond laser micromachining:Current status and applications 2003
40. Miura K. Jianrong Qiu. Inouye H Photowritten optical waveguides in various glasses with ultrashort pulse laser 1997
41. Schaffer C B. Andre Brodeur. Jose F Garcia Micromachining bulk glass by use of femtosecond laser pulses with nano-joule energy 2001
42. Kaoru Minoshima. Kowalevica A M. Ingmar Hartl Photonic device fabrication in glass by use of nonlinear materials processing with a femtosecond laser oscillator[外文期刊] 2001
43. Kaoru Minoshima. Kowalevicz A M. Ingmar Hartl Photonic device fabrication with femtosecond laser oscillator 2003
44. Matthias Will. Stefan Nolte. Chichkov B N Optical properties of waveguides fabricated in fused silica by femtosecond laser pulses 2002
45. Chan J W. Huser T R. Risbud S H Waveguide Fabrication in phosphate glasses using femtosecond laser pulses 2003

46. Roberto Osellame. Stefano Taccheo. Marco Marangoni Femtosecond writing of active optical waveguides with astigmatically shaped beams 2003
47. Homoelle D. Wielandy S. Gaeta A L Infrared photosensitivity in silica glasses exposed to femtosecond laser pulses 1999
48. Streltsov A M. Borreli N F Fabrication and analysis of a directional coupler written in glass by nanojoule femtosecond laser pulses[外文期刊] 2001
49. Kaoru Minoshima. Kowalevicz A M. Ippe E P Fabrication of coupled mose photonic devices in glass by nonlinear femtosecond laser materrials processing 2002(10)
50. Kawamura K. Ogawa T. Sarukura N surface relief gratings on transparent dielectric materials by two-beam holographic method using infrared femtosecond laser pulses 2000
51. Sudrie L. Franco M. Prade B Writing of permanent birefringent microlayers in bulk fused silica with femtosecond laser pulses 1999
52. Venkatakrishnan K. Sivakumar N R. Hee C W Direct fabrication of surface-relief grating by interferometric technique using femtosecond laser 2003
53. Ya Cheng. Koji Sugioka. Masashi Masuda Optical gratings embedded in photosensitive glass by photochemical reaction using a femtosecond laser. 2003 2003(11)
54. Williams J A R. Zhang L UV-wrtten in-fiber Bragg gratings 1996
55. Mihaiov S J. Smelser C W. Ping Lu Fiber Bragg gratings made with a phase mask and 800 nm femtosecond radiation 2003
56. Jianrong Qiu. Kojima K. Miura K Intrared femtosecond laser pulse-induce permanent reduction of Eu<sup>3+</sup> to Eu<sup>2+</sup> in a fluorozirconate glass 1999
57. Wataru Watanabe. Tadamasa Toma. Kazuhiro Yamada Optical seizing and merging of voids in silica glass with infrared femtosecond laser pulses[外文期刊] 2000
58. Wataru Watanabe. Kazuyoshi Itoh Motion of bubble in solid by femtosecond laser pulses 2002(10)
59. 石顺祥. 陈国夫. 赵卫. 刘继芳 非线性光学 2003
60. 邹英华. 孙陶亨 激光物理学 1991
61. Y R Shen The Principles of Nonlinear Optics 1984
62. 陈军 现代光学及技术 1996
63. 钱士雄. 王恭明 非线性光学-原理与进展 2001
64. C B Schaffer Interaction of Femtosecond Laser Pulse with Transparent Materials 2001
65. J H Marburger Self-Focusing:Theory 1975(01)
66. A L Geta Catastrophic Collapse of Ultrashort Pulses[外文期刊] 2000(16)
67. M J Soileau. W E Williams. N Mansour. E. W. van Stryland 查看详情 1989(10)
68. L V Keldysh Ionization in the field of a strong elec electromagentic wave 1965(05)
69. S C Jones. P Braunlich. R T Casper. X. A. Shen, P. Kelley 查看详情 1989(10)
70. M Lenzner. J Kruger. S Sartania. Z. Cheng, Ch. Spielmann, G. Mourou, W. Kautek, F. Krausz Femtosecond Optical Breakdown in Dielectrics[外文期刊] 1998(18)

71. D Du, X Liu, G Mourou Reduction of multi-photon ionization in dielectrics due to collisions 1996(06)
72. B C Stuart, M D Feit, S Herman, A. M. Rubenchik, B. W. Shore, M. D. Perry Nanosecond-to-femtosecond laser-induced breakdown in dielectrics 1996(04)
73. B C Stuart, M D Feit, S Herman, A. M. Rubenchik, B. W. Shore, M. D. Perry Optical ablation by high-power short-pulse lasers 1996(02)
74. N Bloembergen Laser-Induced Electric Breakdown in Solids 1974(03)
75. A C Tien, S Backus, H Kapteyn, M. Murnane, G. Mourou Short-Pulse Laser Damage in Transparent Materials as a Function of Pulse Duration[外文期刊] 1999(19)
76. K K Thomsen Applications of scaling to problems in high-field electronic transport 1981(01)
77. E Yablonovitch, N Bloembergen Avalanche ionization and the limiting diameter of filaments induced by light pulses in transparent media 1972(14)
78. M N Niemz Threshold dependence of laser-induced optical breakdown on pulse duration 1995(10)
79. M J Soileau, W E Williams, E W Van Stryland, T. F. Boggess, A. L. Smirl 查看详情 1984
80. D Du, X Liu, G Korn, J. Squier, G. Mourou Laser-induced breakdown by impact ionization in SiO<sub>2</sub> with pulse widths from 7ns to 150 fs 1994(23)
81. E N Glezer, M Milosavljevic, L Huang, R. J. Finlay, T. H. Her, J. P. Callan, E. Mazur Three-dimensional optical storage inside transparent materials 1996(24)
82. M Lenzner, J Kruger, W Kautek, F. Krausz Incubation of laser ablation in fused silica with 5-fs pulses 1999(04)
83. S Nolte, G Kamrage, F Korte, T. Bauer, T. Wagner, A. Ostendorf, C. Fallnich, H. Welling 查看详情 2000(02)
84. X Liu, D Du, G Mourou 查看详情 1997
85. N Bloembergen Laser-Induced Electric Breakdown in Solids 1974(03)
86. K M Davis, K Miura, N Sugimoto Writing waveguides in glass with a femtosecond laser 1996
87. C Sehaffer, A Brodeur, E Mazur Laser induced breakdown and damage in transparent materials using tightly-focused femtosecond laser pulses 2001(11)
88. 程光华, 刘青, 王屹山, 于连君, 赵卫, 陈国夫 飞秒激光脉冲作用下光学玻璃的色心和折射率变化[期刊论文]-光子学报 2004(4)
89. E N Glezer, E Mazur Ultrafast-laser driven micro-explosions in transparent materials[外文期刊] 1997(07)
90. K Yamasaki, S Juodkazis, M Watanabe, H.-B. Sun, S. Matsuo, H. Misawa Recording by microexplosion and two-photon reading of three-dimensional optical memory in polymethylmethacrylate films[外文期刊] 2000(08)
91. E N Glezer, M Milosavljevic, L Huang, R. J. Flulay, T. H. Her, J. P. Callan, E. Mazur 3-D Optical Storage Inside Transparent Materials 1996(24)
92. M Watanabe, H b Sun, S Juodkazis, T. Takahashi, S. Matsuo, Y. Suzuki, J. Nishii, H. Misawa Three-Dimensional Optical Data Storage in Vitreous Silica[外文期刊] 1998(07)
93. W Mitsuru, J Saulius, H B Sun, S. Matsuo, M. Hiroaki Transmission and photoluminescence images of three-dimensional memory in vitreous silica[外文期刊] 1999(26)

94. M Watanabe, S Juodkazis, H B Sun, S. Matsuo, H. Misawa Two-photon readout of three-dimensional memory in silica [外文期刊] 2000(01)
95. 刘青, 程光华, 王屹山, 赵卫, 陈国夫 飞秒脉冲在透明材料中的三维光存储及其机理 [期刊论文]-光子学报 2003(3)
96. Cheng guanghua, Wang Yishan, White J D Demonstration of high-density three-dimensional storage in fused silica by femtosecond laser pulses [外文期刊] 2003(03)
97. 刘青, 程光华, 刘卜, 陈国夫 使用飞秒脉冲在熔融石英中进行的三维光数据体存储 [期刊论文]-宁夏大学学报(自然科学版) 2003(1)
98. 刘青, 程光华, 王屹山, 程昭, 赵卫, 陈国夫 Three-dimensional optical storage in fused silica using modulated femtosecond pulses [期刊论文]-中国光学快报(英文版) 2004(5)
99. 贺锋涛, 程光华, 冯晓强, 张东玲, 程昭, 刘青, 赵卫, 陈国夫, 侯洵 Three-dimensional optical data storage using a solid immersion lens to focus a femtosecond laser pulse [期刊论文]-中国光学快报(英文版) 2004(7)
100. K Miura, J Qiu, H Inouye, T. Mitsuyu Photowritten optical waveguides in various glasses with ultrashort pulse laser 1997(23)
101. Hirao K, Miura K Writing waveguides and gratings in silica and related materials by a femtosecond laser 1998
102. Miura K, Inouye H, Qiu J Optical waveguides induced in inorganic glasses by a femtosecond laser 1998
103. L Sudrie, M Franco, B Prade Writing of permanent birefringent microlayers in bulk fused silica with femtosecond laser pulses [外文期刊] 1999(05)
104. S H Cho, H Kumagai, K Midorikawa Fabrication of internal diffraction gratings in planar silica plates using low-density plasma formation induced by a femtosecond laser 2002
105. O M Efimov, L B Glebov, V I Smirnov High-frequency Bragg gratings in a photothermorefractive glass [外文期刊] 2000(23)
106. J H Klein-Wiele, G Marowsky, P Simon Subpicosecond time resolved ablation studies of submicrometer gratings on metals and semiconductors 1999(zk)
107. H Varel, D Ashkenasi, A Rosenfeld, M. Wahrner, E. E. B. Campbell Micromachining of quartz with ultrashort laser pulses 1997(4-5)
108. X Liu, D Du, G Mourou Laser Ablation and Micromachining with Ultrashort Laser Pulses [外文期刊] 1997(10)
109. L Ma, S X Shi, G H Cheng, L. j. Yu, Q. Liu Writing waveguides in fused silica using a femtosecond laser 2003
110. 程光华, 刘青, 王屹山, 于连军, 赵卫, 陈国夫 Writing of internal gratings in optical glass with a femtosecond laser [期刊论文]-中国光学快报(英文版) 2004(2)
111. B C Stuart, M D Feit, S Herman, A. M. Rubenchik, B. W. Shore, M. D. Perry Nanosecond-to-femtosecond laser-induced breakdown in dielectrics 1996(04)
112. D Du, X Liu, G Korn, J. Squier, G. Mourou Laser-induced breakdown by impact ionization in SiO<sub>2</sub> with pulse widths from 7 ns to 150 fs 1994(23)
113. A Rosenfeld, M Lorenz, R Stoian, D. Ashkenasi Ultrashort-laser-pulse damage threshold of transparent

114. M Lenzner. J Kruger. W Kautek. F Krausz Incubation of laser ablation in fused silica with 5-fs pulses 1999(04)
115. Daniel Day. Min Gu formation of voids in a doped polymethylmethacrylate polymer 2002(13)
116. P J Scully. D Jones. D A Jaroszynski Femtosecond laser irradiation of polymethylmethacrylate for refractive index gratings 2003(04)
117. B C Stuart. M D Feit. S Herman. A. M. Rubenchik, B. W. Shore, M. D. Optical ablation by high-power short-pulse lasers 1996(02)
118. H Kumagai. S-H Cho. K Ishikawa Observation of the complex propagation of a femtosecond laser in a dispersive transparent bulk material 2003(03)
119. Y R Shen The Principles of Nonlinear Optics 1984
120. M J Soileau. W E Williams. N Mansour. Eric W. Van Stryland Laser-induced damage and the role of self-focusing 1989(10)
121. B Senderson Imperfections in crystal 1983
122. O M Efimov. Y A Matreev. A M Medryukov 查看详情 1994
123. O M Efimov. K Gabel. S V Gamov 查看详情 1998
124. L B Glebov. O M Efimov. O N Bosyi 查看详情 1995
125. Skuja L Optical active oxygen-deficiency related centers in amorphous silicon dioxide 1998
126. Tsai T E. Griscom D L Experimental evidence for excitonic mechanism of defect generation in high-purity silica 1991
127. Y Kondo. T Suzuki. H Inouye 查看详情 1998
128. Y Kondo. T Suzuki. H Inouye 查看详情 1998
129. Yablonovitch E 查看详情 1987
130. 万钧 光子晶体及其应用 [期刊论文]-物理 1999(7)
131. Joanopoulos J D. Villeneuve P R. Fan S 查看详情 1997
132. K O Hill. B Malo. F Bilodeau Bragg gratings fabricated in monomode photosensitive optical fiber by UVexposure through a phase mask 1993
133. Zeng hui dan. Qiu jian rong. Jiang xiong wei Influence of femtosecond laser irradiation and heat treatment on precipitation of silver nanoparticles in glass Chin 2003
134. Ya Cheng. K Sugioka. M Masuda Optical gratings embedded in photosensitive glass by photochemical reaction using a femtosecond laser 2003(11)
135. CHEN G. JAIN H. VLCEK M. ct al light-induced vector changes in the local structure of As-Se glasses 2002
136. Y Li. W Watanabe. K Yamada Holographic fabrication of multiple layers of grating inside soda-lime glass with femsecond laser pulses 2002
137. T Honma. Y Benino. T Fujiwara Nonlinear optical crystal-line writing in glass by yttrium aluminum garnet laser irradiation 2003

138. Jianrong Qiu. M Shirai. T Nakaya Space-selective precipitation of metal nanoparticles inside glasses [外文期刊] 2002
139. 李磊. 席淑珍 光热敏微晶玻璃的制备及其特性研究[期刊论文]-光学精密工程 1998(2)
140. Lei Li Studies of preparation and characteristics in Photothermo-sensitive Microcrystal Glasses 1998(02)
141. J Nishii Photosensitive and thermal glassed for waveguide 2002
142. B Poumellec. P Niay. M Douay The UV-induced refractive index grating in Ge SiO<sub>2</sub> performs additional CW experiments and the macroscopic origin of the change in index 1996
143. Golub Optical characteristic of supercontinuum generation 1990(06)
144. P B Corkun. Claude Rolland Supercontinuum generation in air 1986(18)
145. K Cook. A K Kar. R A Lamb White-light supercontinuum interference of self-focused filaments in water 2003(19)
146. 沈元壤. 顾世杰 非线性光学 1983
147. R R A 1 fano. S L Shapiro observation of self-phase modulation and small-- scale filaments in crystals and glasses 1970(11)
148. O M Efimov. K Gabel. S V Garnov. L. B. Glebov, S. Grantham, M. Richardson, M. J. Soileau color -center generation in silicate glasses exposed to infrared femtosecond pulses 1998(01)

#### 本文读者也读过(6条)

1. 陈洪新. 贾天卿. 赵福利. 黄敏. 邓少芝. 许宁生. 徐至展 飞秒激光的波长对SiC材料烧蚀的影响[会议论文]-2004
2. 程光华 飞秒激光与透明介质相互作用的非线性及应用[学位论文]2004
3. 杨俊毅 飞秒激光诱导微纳结构研究[学位论文]2008
4. 魏要丽 超短超强激光对透明介质的烧蚀特性研究[学位论文]2005
5. 马琳 飞秒激光与透明介质非线性相互作用的研究[学位论文]2006
6. 龚小竞. 褚家如. 王翔. 黄文浩. 杨建军. 张铁群. 朱晓农. GONG Xiao-jing. CHU Jia-ru. WANG Xiang. HUANG Wen-hao. YANG Jian-jun. ZHANG Tie-qun. ZHU Xiao-nong 飞秒激光多次聚焦在并行加工中的应用[期刊论文]-光学精密工程 2008, 16(1)

#### 引证文献(2条)

1. 贾俊. 冯国英. 韩敬华. 张秋慧. 杨李茗. 朱启华. 谢旭东 激光聚焦位置对K9光学玻璃损伤的影响[期刊论文]-强激光与粒子束 2009(2)
2. 贾俊. 冯国英. 韩敬华. 张秋慧. 杨李茗. 朱启华. 谢旭东 高强度纳秒激光与K9光学玻璃体损伤的实验研究[期刊论文]-光学与光电技术 2008(4)