

超快激光在玻璃内部诱导选择性晶化技术研究进展

张 博, 王 卓, 孙 轲, 邱建荣

(浙江大学光电科学与工程学院, 杭州 310027)

摘 要: 近几年迅速发展的光量子技术对全无机透明介质内部先进功能结构的制造提出了更高的要求。利用超快激光与物质相互作用, 选择性修饰玻璃网络并快速产生功能各异的微晶结构无疑为制造各种新型光子元件提供了一种重要手段。首先介绍了超快激光选择性晶化的基本原理以及该技术所需要的激光参数和材料特性, 比较了该技术与传统晶化方法的优势与局限, 重点讨论了在不同类型玻璃材料中诱导功能晶体结构的新现象、新机制、新应用, 包括超快激光诱导的非线性晶体、晶体型纳米光栅、量子点等前沿领域的最新成果。最后提出了对超快激光选择性晶化加工的展望。

关键词: 超快激光; 玻璃; 选择性晶化; 微纳制造

中图分类号: TN249 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)04-1033-13

网络出版时间: 2022-03-21



Recent Research Progress on Ultrafast Laser-Induced Selective Crystallization in Glasses

ZHANG Bo, WANG Zhuo, SUN Ke, QIU Jianrong

(College of Optical Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Recent development on optical quantum technology requires a technology of creating advanced functional structures inside all-inorganic transparent media. Utilizing the ultrafast laser-matter interaction to selectively modify the glass matrix and quickly produce micro-crystalline structures with different functions undoubtedly provides an important approach for manufacturing novel photonic elements. This review introduced the basic principles of ultrafast laser inducing selective crystallization (ULISC), and discussed the corresponding laser parameters and material characteristics required by the technology. The performances of the ULISC and some conventional methods were compared. The phenomena, mechanisms, and applications of ultrafast laser inducing crystallite structures in different types of glasses were analyzed, *i.e.*, the latest achievements in cutting-edge fields like ultrafast laser-induced nonlinear crystals, crystalline nanogratings, and quantum dots. In addition, the prospect of the ULISC technology was also given.

Keywords: ultrafast laser; glass; selective crystallization; micro-nano manufacturing

随着推动电子计算机发展的摩尔定律逐渐走向终结, 未来, 光量子技术即将迎来新的发展契机。下一代光子元件很大程度上依赖于集成在透明光学介质内部的微纳结构, 如光波导^[1-2]、光存储器^[3-4]、光耦合器^[5-6]以及各种光子晶体^[7-8]等。光学氧化物玻璃(后文简称玻璃)作为一类各向同性的无机透明材料, 具有良好的物理化学稳定性、可塑性和设计性, 为构建大规模三维(3D)集成光子系统提供了性

能优异的平台^[9-10]。然而, 传统光刻技术无法在微纳尺度上实现玻璃材料的精细加工。因此, 如何在玻璃内部制造微纳光子结构是当前亟待解决的问题。超快激光是 20 世纪最伟大的科技发明之一, 2018 年的诺贝尔物理学奖被授予 Gerard Mourou 和 Donna Strickland 教授以表彰他们在超快激光领域做出的开创性贡献。超快激光本质上是脉冲激光的一种, 其脉宽一般在几个飞秒到几个皮秒, 因此具

收稿日期: 2021-11-26。 修订日期: 2021-12-19。

基金项目: 国家自然科学基金(U20A20211, 52161135109. 2); 中国博士后科学基金(2021M702799)。

第一作者: 张 博(1991—), 男, 博士, 助理研究员。

通信作者: 邱建荣(1964—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2021-11-26. Revised date: 2021-12-19.

First author: ZHANG Bo (1991—), male, Ph.D., assistant Researcher.

E-mail: 13808229317@163.com

Correspondent author: QIU Jianrong (1964—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: qjr@zju.edu.cn

有超高的峰值功率(已达拍瓦级^[11]),足以激发出强烈的非线性光吸收,极大拓展了人类对极端物理条件下光与物质相互作用的认知。随着超快激光技术日渐成熟,一大批新现象陆续被发现,催生了许多基于强场作用的新技术,如纳米材料合成^[12–13]、功能表面制造^[14–15]、激光辅助刻蚀^[16–17]、离子价态调控^[18–19]等。

超快激光与材料相互作用基于非线性光吸收,该过程严重依赖于光强度,光与物质相互作用实际仅发生在光强超过非线性吸收阈值的非常局限的区域中,这是超快激光能够实现超分辨加工的根本原因。同时,超快激光由于脉宽极短,单脉冲与材料相互作用时,能量沉积的速度远远大于热扩散的速度。因此,在低重复频率下,超快激光对材料的微纳加工被视作是一种“冷”加工^[20–21],可以避免辐照区周围材料的熔化,从而大幅提升微纳加工的质量,这一特性已被广泛用于基于超快激光打孔、切割等领域。相对而言,人们对超快激光热效应关注较少,如果有意识地操控超快激光,使得脉冲间隔小于热量扩散所需要的时间,就能产生高精度的热积累^[22–23]。通过设计激光参数和玻璃材料,完全可以利用超快激光的热效应诱导具有极高空间分辨率的选择性晶化,从而在玻璃内部构建基于相变的微纳光子元件,这是传统微纳加工技术难以实现的。由于玻璃本身是优秀的导光介质,这些嵌入玻璃内部的光子元件可以直接用于对光的控制。同时,相对传统的暴露在空气中的光子结构,这类嵌入式光子结构具有极高的稳定性和使用寿命,在未来拥有很大的应用潜力,近年逐渐成为超快激光与物质相互作用领域的研究热点。

在此背景下,本文概述了激光诱导选择性晶化的基本原理,比较了该技术和传统方法的优势和不足,介绍了近年来世界上主要课题组所取得的最新研究进展,并讨论了当前超快激光选择性晶化研究存在的问题和未来发展势。

1 超快激光诱导选择性晶化的基本原理

1.1 超快激光诱导选择性晶化的物理机制

在超快激光–物质相互作用过程中,具有极短脉冲持续时间(10 fs~10 ps)的激光脉冲能量被注入到透明电介质的聚焦区域,产生极高的辐照度(超过 10^{10} kW/cm²),这将激发一系列复杂的动

态过程,包括非线性多光子吸收、逆韧致辐射吸收,以及随后的多光子电离、隧道电离和雪崩电离等^[23–25]。这些过程将在聚焦区域内激发大量的高温高压等离子体,这些等离子体又会导致一系列复杂的二次过程,通过声子–电子和电子–电子相互作用在能量弛豫时对材料产生永久性修饰。Vonder 等^[26]概括了超快激光与物质相互作用过程中各种能量弛豫过程的时间尺度(图 1a),可以看到以大约 1 ps (10^{-12} s)的时间为分界线,超快激光与物质的相互作用可以分为非热和热 2 个阶段,这是操控超快激光在玻璃内部进行选择性晶化的物理基础。

一般而言,要诱导玻璃网络的选择性晶化,就需要引入局部热效应,使得目标区域玻璃网络结构弛豫,从而克服晶格形成所需的势垒,推动玻璃向晶体转变^[27–28]。常用的方法有 2 种。首先,在脉冲持续时间(即脉宽)较短的情况下,难以通过超快脉冲本身与介质的相互作用来产生热效应,但可以控制脉冲间隔时间小于介质吸收的能量扩散所需的时间来引发局部热积累效应(图 1b),以调制辐照区的温度分布^[22]。同时,热积累引起的高温又可以促进热激发自由电子的产生,这将引发雪崩电离而显著提高材料的光吸收率^[29],使得辐照区介质可以吸收更多的能量而导致热积累的进一步增强。Herman 等^[30]使用有限差分热扩散模型对超快激光在硼硅酸盐玻璃(Schott AF45)引发的热积累过程进行了模拟,发现当重复频率提升至数百千赫兹时(>100 kHz),就会出现显著的热积累现象(图 2a)。京都大学的 Sakakura 等^[31]通过理论计算发现使用 250 kHz 的超快激光照射玻璃仅 1 s 后,局部温度就可超过 1 000 °C。浙江大学 Qiu 等^[32]也发现,一旦重复频率低于 100 kHz,无论如何调节其他工艺参数,自组织微晶结构均无法被诱导。这些研究充分证明了,高重复频率引发的局部热积累是超快激光实现选择性晶化的重要因素。

除了重复频率,在保证峰值能量高于非线性吸收阈值的前提下,适当增加脉冲宽度,同样可以引发热效应,其基本原理是在高于材料非线性电离阈值的情况下,通过延长单个光脉冲与玻璃基质相互作用的时间,激发大量等离子体,从而增加辐照区材料的能量吸收效率,同时皮秒级的脉冲宽度本身也能激发热效应。Rayner 等^[33]通过实验证明,当超快激光诱导等离子体与超快激光发生共振时,玻璃对激光的能量吸收可以高达

90%。Hnatovsky 等^[34]也发现超快激光产生周期性修饰所需的能量阈值随着脉宽增加而显著降低。这些结果表明,适当增加脉宽能促进材料对能量的吸收,这对于微晶结构的产生有积极意义。Qiu 等^[32]随后直接证明了,脉宽为皮秒级的超快激光比脉宽在飞秒级的超快激光更有利于非常规玻璃中周期性微晶

结构的生成,并确定了约 1 ps 的脉宽阈值(图 2b),这与之前 Vonder 等所提出的热过程时间尺度相吻合。基于这些研究结果,不难发现,通过精细调控超快激光的重复频率和脉冲宽度,可以按需引入局部热效应,引发目标介质的相变,进而实现选择性晶化的目标。

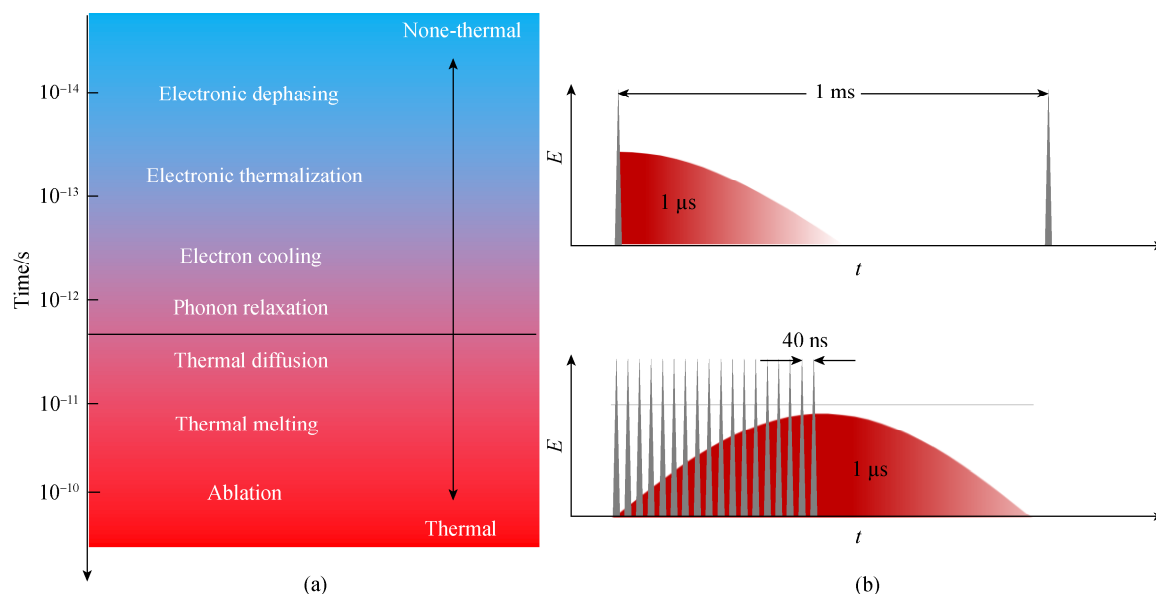


图 1 (a)超快激光与物质相互作用各种二次过程的时间尺度^[26]及(b)具有低重复频率的非热超快激光-物质相互作用,沉积的能量在下一个脉冲到达之前扩散出焦点区域(上图);具有高重复频率的热超快激光-物质相互作用,能量在焦点区域中积累(下图)^[22]

Fig. 1 (a) Time regime of various secondary processes in the ultrafast laser-matter interaction^[26] and (b) Non-thermal ultrafast laser-matter interaction with low repetition rate where the deposited energy diffuses out of the focal area before the next pulse arrives (above). Thermal ultrafast laser-matter interaction with high repetition rate where energy accumulates in the focal area (below)^[22]

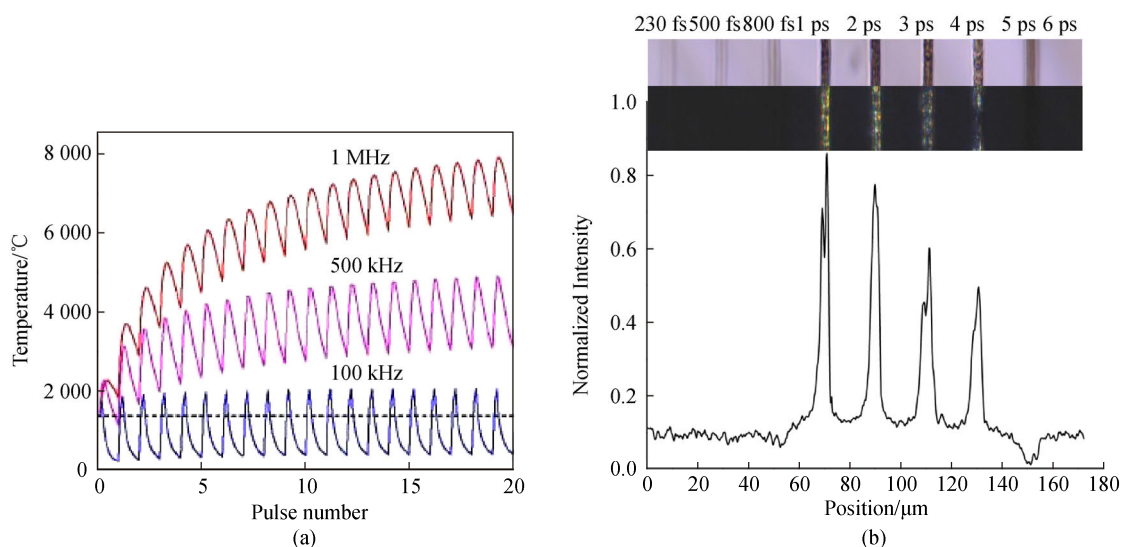


图 2 (a)根据差分模型模拟的玻璃温度随脉冲数的变化关系^[30]及(b)微晶结构的双折射信号随着超快激光脉冲宽度的变化关系^[32]

Fig. 2 (a) Theoretical relationship between glass temperature and incident pulse number^[30] and (b) Experimental relationship between the birefringence signal of crystalline nanogratings and the pulse duration of ultrafast laser^[32]

近年来,随着研究的深入,更多激光参量对晶化的影响陆续被揭示^[35–37],极大增进了人们对超快激光诱导晶化过程的认知。然而,目前关于超快激光诱导选择性析晶的物理机制尚未得到统一的结论,基于强场–物质相互作用的各种复杂过程对玻璃网络中晶体形核生长的影响还未被完全澄清,未来还需要更多深入的研究来解决这些问题。

1.2 超快激光诱导选择性晶化的材料特性

玻璃作为一种非晶态材料,狭义上是通过快速冷却等手段阻止熔融体在冷却过程中发生结晶而产生的物质,其最主要的特点之一是介稳性,即从熔融体向玻璃转化过程中,由于熔融体黏度的急剧增大,内部的原子或离子来不及进行有序排列形成晶体,结晶潜热无法释放,因此玻璃材料一般具有较高的内能,其能量介于熔融体和晶体之间。理论上,如果能通过超快激光激发热效应对玻璃网络进行扰动,激活玻璃中质点,促使其进行重排,就能实现玻璃到晶体的转化。

然而,大量研究表明,并不是所有玻璃材料都适合进行超快激光选择性晶化加工。许多商业化的玻璃,如石英玻璃、硼硅酸盐玻璃,其析晶能力很弱,不易诱导晶化结构^[38]。另一方面,要析出具有特殊功能性的晶体,就需要在玻璃制备过程中加入特定的前驱体。因此,目前用于超快激光进行选择性晶化加工的玻璃一般都是按需设计的非标准玻璃体系。同时,对于需要析出特定功能晶体的玻璃体系,往往需要按照相应的化学计量比设计组分^[39–41],而对于需要诱导特殊微纳结构(如纳米光栅)的玻璃体系,则需要平衡网络形成体和形核剂的比例,使得材料能够按照焦点区域的光场分布选择性析晶^[32]。此外,玻璃体系中某些组分含量的变化还可能导致不同的微晶种类^[42],这一特点有利于对微晶的光学性质进行操控,目前关于这一方面的报道仍然较少,有待进一步研究。

综上所述,超快激光选择性晶化的介质将影响其产物的性质和种类,因此合理设计目标玻璃材料至关重要。值得注意的是,目前各种非常规玻璃的制备仍然比较困难,缺乏统一工艺流程,所形成的玻璃并不均匀。未来,随着悬浮熔炼等技术等新型玻璃制造技术的发展^[43–44],还需要进行大量的研究工作,以形成一套适用于超快激光选择性晶化加工的玻璃材料的通用化设计准则。

1.3 超快激光诱导选择性晶化与传统晶化比较

通过一定的手段使玻璃中析出微晶,以实现发光、放大、存储等特殊功能是非常重要且应用广泛的材料修饰技术。目前常用的方法有原位析晶法和微晶–玻璃掺合法^[45]。前者主要通过热处理,在玻璃中原位析出微晶^[46],后者则通过将微晶与玻璃载体的前驱物质混合后烧结以形成复合材料^[47]。这2种方法适合进行大型玻璃块体的均匀晶化,在激光照明、白光LED等领域有着广泛应用^[48]。但就当前技术而言,传统析晶方法很难实现任意空间位置的高精度选择性晶体析出,而这一过程可以通过超快激光直写轻松实现,这是超快激光诱导晶化最重要的优势。例如,在近年来快速发展的玻璃内部高精度量子点图案化领域,超快激光诱导空间选择性析晶高分辨率、高自由度的优势得到了充分体现,部分研究报道的特征尺寸已到达 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下^[49–50],在超高清显示技术上有广阔应用前景。其次,传统方法进行玻璃晶化主要依靠热处理工艺,对析出微晶的控制维度单一,而超快激光选择晶化引入了一系列参数,包括偏振方向、重复频率、脉冲宽度、脉冲数量,扫描速度/方向等^[23, 35, 51],可以从多个维度上对析晶过程进行控制。例如,Jain等^[52]通过精细控制激光扫描速度在玻璃内部实现了高品质单晶波导的制造,并发现以高于阈值的速度扫描时,单晶生长前沿因无法跟上热源的移动而最终停止进一步生长,而以略高于阈值的速度扫描时,单晶生长仍可继续进行一段时间,但横截面逐渐变细,甚至能促进锥形单晶尖端的形成,这是传统晶化技术无法实现的。此外,超快激光与透明介质的相互作用主要基于非线性多光子吸收,因此超快激光诱导选择性晶化具有更高的适应性,对材料的要求相对较低,能够处理多种特殊组分的玻璃,如 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ 玻璃^[53]、 $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ta}_2\text{O}_5\text{--Nb}_2\text{O}_5$ 玻璃^[32]、 $\text{LiO}_2\text{--Nb}_2\text{O}_5\text{--SiO}_2$ 玻璃^[54]等,促成了一大批新现象、新机理的发现。然而,值得注意的是,由于激光直写加工原理的限制,超快激光诱导选择性晶化技术目前仍难以实现大批量大面积的材料修饰。因此,该技术并不是传统晶化方法的替代品,而是一种延伸和补充,大大拓展了玻璃晶化技术的适用范围。综上所述,得益于超快激光材料修饰的高分辨率、高自由度和高普适性,超快激光选择性晶化方法非常适合微纳光子结构制备、超高密度数据存储/加密、微区色彩/图案显示、非线性光学元件等领域,将在下文进行分类介绍。

2 超快激光诱导选择性析晶的研究进展

2.1 超快激光在玻璃中诱导非线性晶体

随着信息产业的飞速发展, 光电设备向着微型化、集成化方向发展, 尤其是应用广泛的非线性晶体元件, 目前仍非常依赖复杂的集成封装工艺, 使用时需要与一系列传输光路进行耦合, 严重限制了设备的小型化。如果能通过超快激光选择性晶化技术, 直接将非线性晶体制备在光学介质内部, 就将大大压缩光学系统的尺寸, 有力推进光电集成装备发展^[55-57]。

早在 2000 年, Miura 等^[58]就使用 800 nm, 130 fs, 200 kHz 的超快激光在 BaO-Al₂O₃-B₂O₃ 玻璃中成功诱导了 BaB₂O₄ 非线性晶体(图 3a), 当使用 800 nm 飞秒激光照射该晶体时, 检测到明显的 400 nm 倍频信号。实验结果表明, 通过改变扫描速率就可以控制析出晶体的类型。当扫描速率为 100 μm/s, 析出的晶体为多晶, 当扫描速率为 10 μm/s 时, 析出的晶体为类单晶。这是已知最早的关于超快激光诱导选择性析晶的报道, 它直接证明了通过超快激光与玻璃相的互作用, 可以在玻璃内部实现功能晶体的可控析出。此后, 涌现了大量关于超快激光在玻璃中诱导非线性晶体的研究, 展现了该技术的广阔前景。

2005 年, Yonesaki 等^[59]使用超快激光在 BaO-

TiO₂-SiO₂, Na₂O-BaO-TiO₂-SiO₂ 和 Li₂O-Nb₂O₅-SiO₂ 玻璃内实现了 LiNbO₃、BaTiO₃ 和 Ba₂TiSi₂O₈ 非线性晶体的析出(图 3b), 并基于微区电子探针分析(EPMA)揭示了辐照区元素分布规律, 由此提出了超快激光选择性晶化的机理, 他们认为焦点中心的微爆炸引起了热梯度, 也导致元素径向迁移, 形成了化学梯度。在热梯度和化学梯度的综合作用下, 形核发生在距焦点中心一定距离处。同时由于中心温度高于外围, 因此晶体是由外向内生生长(图 3c)。随后, 上海大学 Dai 等^[39, 60]使用高重频超快激光分别实现了 Ba₂TiSi₂O₈ 和 Sr₂TiSi₂O₈ 非线性光学晶体的析出。值得注意的是, 相对于 Ba₂TiSi₂O₈ 晶体, Sr₂TiSi₂O₈ 晶体很难通过常规的晶体生长技术获得, 而在他们的研究中, Sr₂TiSi₂O₈ 晶体可以通过超快激光在化学计量的 SrO-TiO₂-SiO₂ 玻璃中任意写入, 展现出超快激光选择性晶化在制备特殊光电晶体中的巨大优势。Dai 等认为该晶体的形核和后续的生长是热积累效应和激光诱导 Ti⁴⁺还原为 Ti³⁺共同作用的结果, 这项技术有望用于光频转换、三维光存储和激光显示等领域。该团队通过超快激光选择性晶化制备了具有大非线性极化率的 Ba₂TiGe₂O₈ 晶体^[61], 值得注意的是, 该晶体的生长是沿着光束运动方向从玻璃表面到内部进行, 表明扫描方向也对晶化过程起到重要作用, 展现了超快激光对析晶的多维度控制能力。

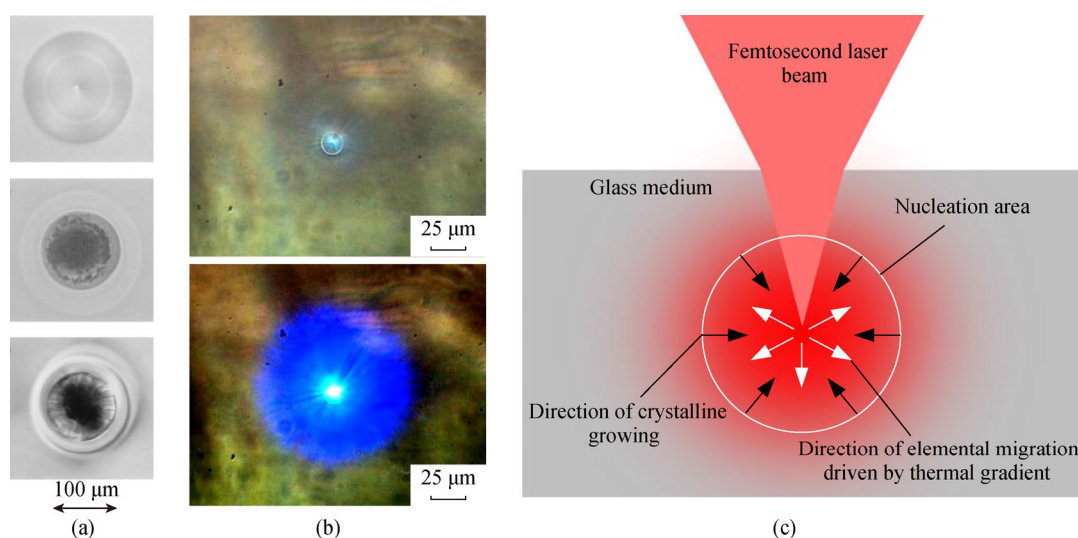


图 3 (a)超快激光照射时焦点附近拍摄的显微照片: 曝光瞬间(上), 照射 20 min (中), 照射 30 min (下)^[58]。(b)超快激光开始照射(上)和照射 120 s 后(下)焦点附近的光学显微镜照片^[59]。(c)超快激光诱导空间选择性结晶原理示意图^[59]

Fig. 3 (a) Images taken near the focus during ultrafast laser irradiation: the moment of exposure (top), exposure for 20 min (middle), and exposure for 30 min (bottom)^[58]. (b) Images in the vicinity of the focal point of an ultrafast laser beam in the glass immediately after the laser irradiation (top) and after the irradiation for 120 s (bottom)^[59]. (c) Schematic diagram of the ultrafast laser-induced spatially selective crystallization^[59]

美国理海大学的 Jain 团队以 $\text{La}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$ 玻璃为载体, 系统性研究了激光扫描方向对 LaBGeO_5 非线性晶体析出的影响^[62]。在激光直线运动过程中, 晶体生长对写入方向变化可能的响应有 3 种: 1) 晶格的取向不随晶体生长方向改变而发生变化; 2) 晶格的取向随晶体生长方向改变而发生变化; 3) 晶体生长方向改变时, 晶格在弯曲区域发生应变(图 4a)。实验结果表明, 即使在扫描方向发生弯曲后, $\text{La}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$ 非线性晶体的 c 轴仍与写入方向保持一致, 且在扫描方向弯曲高达 $\sim 14^\circ$ 的情况下, 观察到晶格取向逐渐变化而非突变, 初步实现了具有直线和弯曲的复杂、高度定向的三维非线性单晶结构的制造(图 4b)。随后, 该团队还进一步研究了聚焦深度对超快激光选择性晶化的影响^[63–64]。他们发现, 随着聚焦深度的增加, 介质所带来的球面像差会导致焦点光强降低和不良吸收条件, 利用空间光调制器进行像差校正可以有效消除这种影响, 但还需要进行更多研究工作来解决像差校正和自聚焦效应带来的一系列不利的附加影响。近年来, 随着分子动力学模拟^[65]、高分辨 X 射线光电子能谱^[66]、微区 X 射线衍射^[67]等多种理论工具和测试技术的快速发展, 可以预见, 超快激光诱导选择性晶化的物理化学机制将逐步得到澄清, 构建更加复杂的三维非线性晶体图案将成为可能。

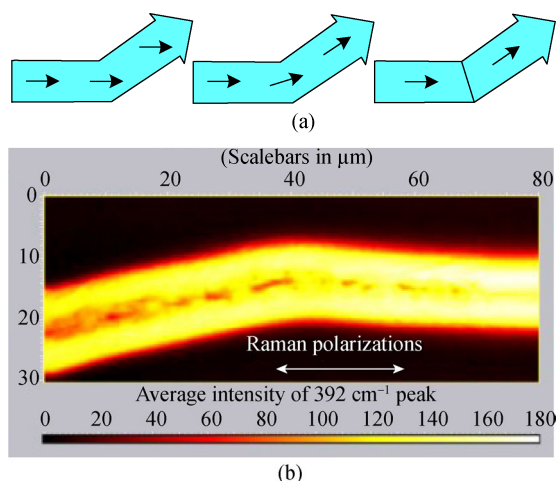


图 4 (a)晶格取向对激光扫描方向变化的响应模式。(b)超快激光诱导晶体特征拉曼峰面扫描图像。数据展显示了特征峰拉曼信号在经过 14° 弯曲时强度逐渐增强, 表明晶体随着激光扫描方向的变化逐渐发生晶格重新定向^[62]

Fig. 4 (a) Effect of laser scanning direction on crystal lattice orientation. (b) Scanning image of the characteristic Raman signal of the crystalline line. This result shows a gradual intensity increase across a 14° bend, indicating a gradual lattice reorientation in response to the change in writing direction^[62]

2.2 超快激光诱导晶型纳米光栅

在很长一段时间里, 超快激光诱导选择性晶化技术都无法制造复杂的亚波长光子结构, 这极大限制了该技术在微纳光子学领域的发展。同时, 超快激光诱导自组织纳米光栅已经被证明是构建先进集成光子元件的绝佳平台^[68–69], 这无疑为解决上述问题提供了新思路。近年来, 已经有学者将超快激光自组织工程和超快激光选择性晶化有机结合, 实现了高度规则的晶型纳米光栅结构, 这极大拓展了超快激光选择性晶化的加工能力, 使其成为制造集成光子元件的非常有潜力的工具。

2016 年, 巴黎第十一大学 Lancry 等^[70]在 $\text{Li}_2\text{O--Nb}_2\text{O}_5\text{--SiO}_2$ 锂铌硅酸盐玻璃体系中发现了具有一定周期性的晶体条纹, 并发现纳米晶体的极轴垂直于激光偏振方向, 初步证明了超快激光在玻璃中诱导的周期性结晶与偏振方向有关(图 5a)。该团队认为这种分层的微/纳米结构可以支持定向可调的二次谐波产生并形成双折射, 具有作为光子元件的潜力。然而, 受限于这种微晶条纹较差的规则性, 该研究未能展示其实际应用。2018 年, 日本京都大学的 Shimotsuma 等^[42]在 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Dy}_2\text{O}_3$ 玻璃中也观察到了偏振依赖的晶型纳米光栅结构(图 6a 和图 6b), 并发现通过调节玻璃中 Dy_2O_3 的含量, 可以实现 2 种不同晶体的析出。Raman 光谱测试表明, 对于 Al-30Dy 玻璃(Dy_2O_3 含量为 30%), 析出的晶体为 $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 石榴石, 而对于 Al-40Dy 玻璃(Dy_2O_3 含量为 40%), 根据脉冲能量的不同可以析出 $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 石榴石或 DyAlO_3 钙钛矿晶体(图 6c)。他们的实验表明, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Dy}_2\text{O}_3$ 玻璃中的晶型纳米光栅已经具有相当高的规则性和可控性, 具有更广阔的应用前景。2019 年, Qiu 等^[32]在 $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ta}_2\text{O}_5\text{--Nb}_2\text{O}_5$ 玻璃系统实现了类似的周期性微晶结构, 并研究了玻璃组分和激光参数对超快激光选择性晶化能力的影响。实验表明, 所形成的周期性微晶结构的双折射信号随着 Ta_2O_5 含量的提高而显著增强, 而在不含 Ta_2O_5 的 $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$ 玻璃中, 晶型纳米光栅很难形成。他们初步认为这是因为 Ta_2O_5 的加入增强了玻璃体系的析晶能力, 起到了形核促进的作用。值得注意的是, 该研究还展示了晶型纳米光栅在近红外波段的偏振依赖光衰减性能, 这是基于该结构的首次实际应用演示。

2021 年, Qiu 等^[71]进一步发现, 如果进行一定时间的预辐照, 在扫描路径上预先引入一个激光晶化点(预修饰), 在过去无法形成晶型纳米光栅的

玻璃体系中也可以很快地生成这种结构。研究表明, 预修饰可以大幅降低超快激光诱导的连续周期性晶化的脉冲能量阈值和脉冲数量阈值。同时, 电子顺磁共振测试(EPR)表明纳米晶内部存在大量 O^{-1} 束缚电子型氧空位。基于此, 超快激光诱导晶体型纳米光栅的基本过程得以澄清: 在焦点区域, 超快激光的热效应在玻璃基体中产生局部结晶, 同时, 由非线性电离激发的自由电子很快被周围的晶格俘获, 形成大量束缚电子型缺陷。当超快激光再次通过高缺陷结晶区时, 缺陷中的电子很容易被激发到导带, 从而实现激光诱导雪崩电离过程^[72-73]。然后, 入射光与散射波之间的干涉导致温度场的周期性分

布^[74], 导致形成周期性析晶。根据这一理论, 玻璃网络中的天然缺陷和不均匀性不再是产生周期性结构的主要原因, 而是激光主动诱导的缺陷起决定性作用, 这之前传统纳米光栅的形成理论完全不同。

在此基础上 Qiu 等^[75]首次提出一种全无机自组织相变光刻技术, 利用超快激光诱导周期性析晶实现了空间上高度规则的晶体型纳米光栅。如图 7a~图 7c 所示, 该技术的核心是基于单散射中心模型的焦区干涉场建立, 即多光子电离形成等离子体引起的散射波与聚焦光束外围的斜入射波发生干涉产生了明确定义的高强度焦区干涉场。随后, 在干涉相长区的非线性电离过程引发局部热积累会诱导玻璃

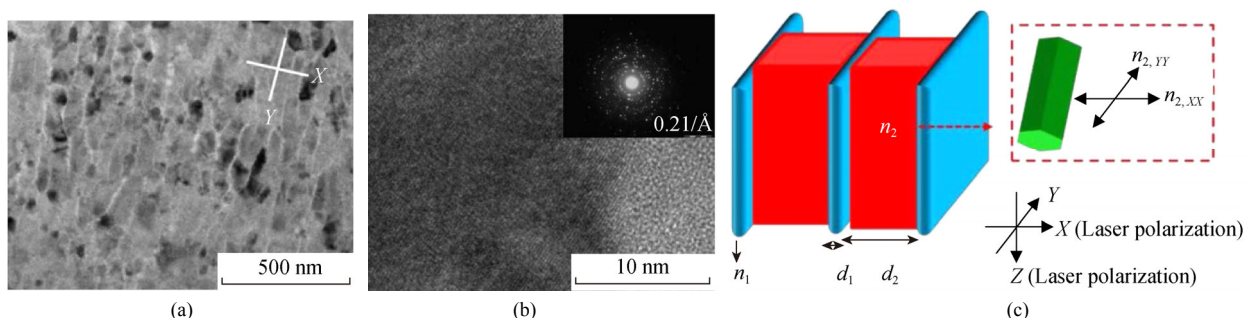
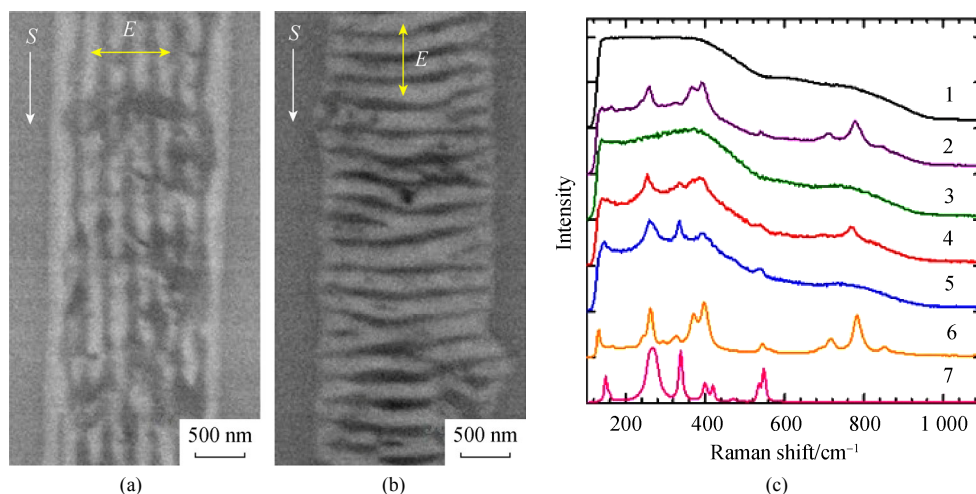


图 5 (a)晶体型纳米光栅 XY 平面的聚焦离子束切片(FIB)。(b)晶体型纳米光栅的相分离表征。插图为选区电子散射(SAED)花样。(c)超快激光诱导的具有非晶“壁”(蓝色区域)和纳米晶(红色区域)的晶体型纳米光栅结构示意图^[70]

Fig. 5 (a) Imaged XY section of crystalline nanogratings by focused ion beam cut. (b) Phase separation of crystalline nanogratings. (c) A schematic diagram of the glass-crystal type nanograting structure with amorphous “walls” (blue area) and crystallites (red area)^[70]



1: Al-30Dy glass; 2: modified region induced by 1 μJ laser pulses in Al-30Dy glass; 3: Al-40Dy glass; 4, 5: modified regions induced by 0.5 and 2.0 μJ laser pulses in Al-40Dy glass; 6, 7: Reference Raman spectra of $Dy_3Al_5O_{12}$ garnet crystal (6) and $DyAlO_3$ perovskite crystal (7).

图 6 (a)激光偏振方向垂直于扫描方向写入的晶体型纳米光栅在 XY 面上的二次电子图像。(b)激光偏振方向平行于扫描方向写入的晶体型纳米光栅在 XY 面上的二次电子图像。 E 和 S 分别表示激光偏振方向和扫描方向。(c)激光照射前后 Al_2O_3 - Dy_2O_3 玻璃的 Raman 光谱

Fig. 6 (a) Crystalline nanograting written with the laser polarization direction perpendicular to the scanning direction. (b) Crystalline nanograting written with the laser polarization direction parallel to the scanning direction. E and S represent the polarization direction and scanning direction, respectively. (c) Raman spectra of Al_2O_3 - Dy_2O_3 glass before and after laser irradiation^[42]

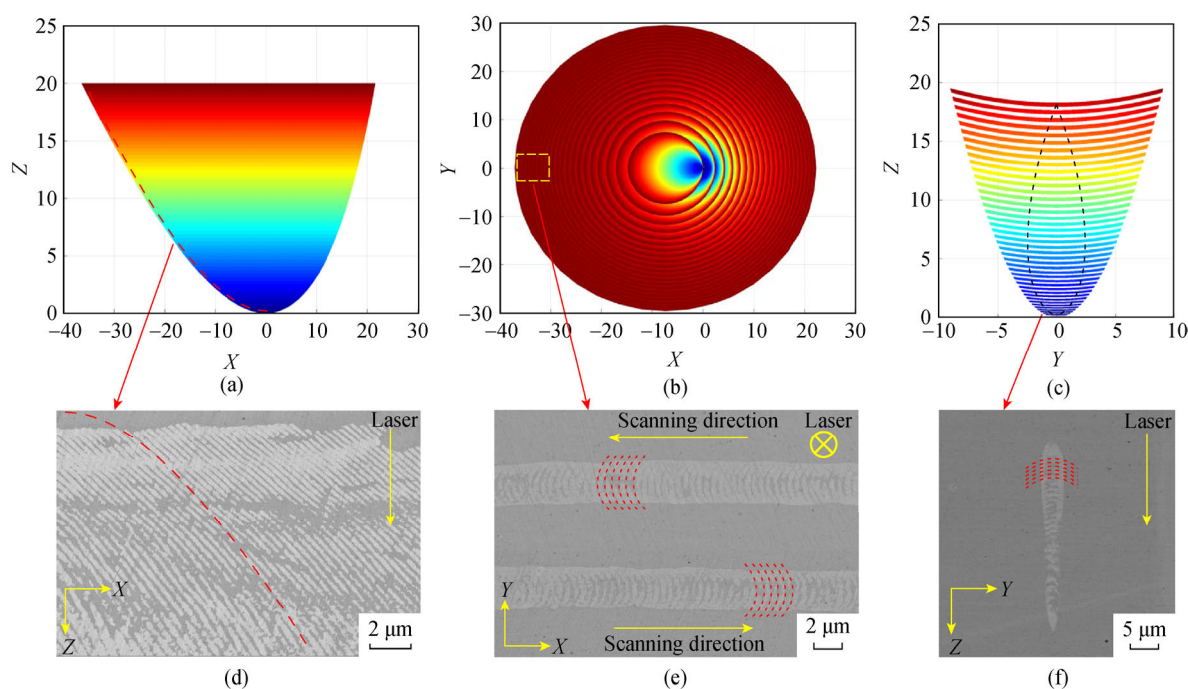


图7 (a)–(c)基于单散射中心模型的理论焦区干涉场空间形态。(d)–(f)实际形成的晶体型纳米光栅结构电子显微图像^[75]

Fig. 7 (a)–(c) Spatial morphology of the theoretical focal-area interference field based on the single scattering center model. (d)–(f) Actually formed crystalline nanogratings^[75]

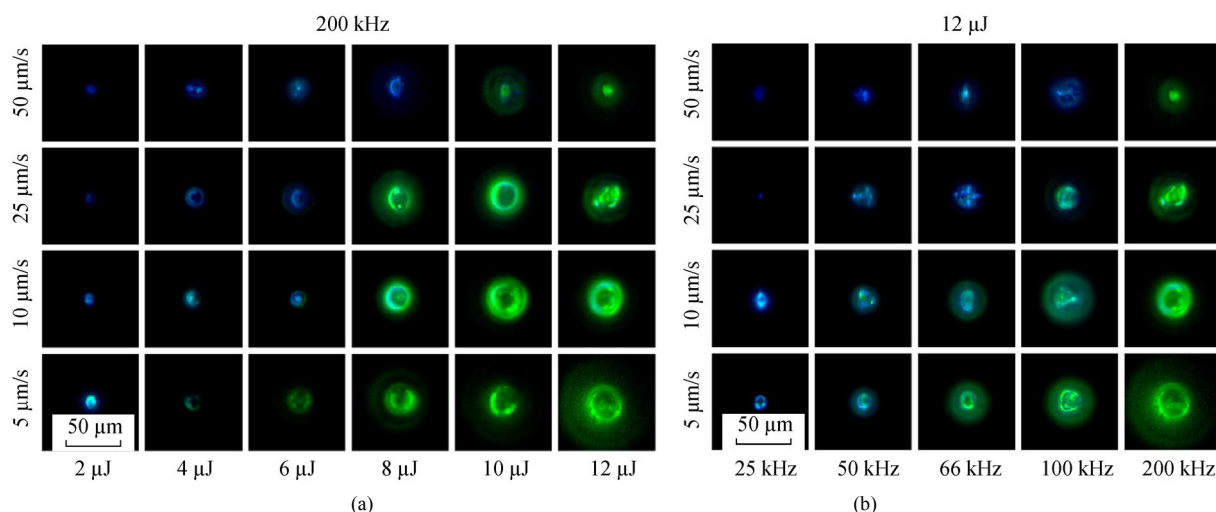
基质的周期性相变,并最终形成玻璃-晶体交替排列的纳米光栅结构,该结构与干涉场的空间形态高度一致(图7d~图7f)。根据这一理论,所形成的晶体型纳米光栅结构并不受到激光偏振的影响,而是方向相关的,与之前各个团队报道的偏振依赖型结构完全不同,是一种全新的方向依赖型结构。得益于这种结构高度规则的空间形貌和方向依赖性,其可以作为全无机近红外光子晶体元件和波导。值得注意的是,这种光子晶体的光子带隙可以通过可逆的二次相变控制其晶体部分的光学性质来进行调控,调控范围可达800 nm。该研究首次发现了方向依赖的晶体型纳米光栅,并提出了明确定义的单散射中心焦区干涉机理,同时证明了这种微晶结构在光调控方面的巨大应用潜力,为晶体型纳米光栅结构真正走向实用奠定了基础。

超快激光诱导晶体型纳米光栅是近几年刚出现,目前仍处于起步阶段,但正迅速发展。全新研究领域,大量新现象、新机理、新应用有待进一步发掘。未来,如果将超快激光诱导晶体型纳米光栅技术与其他光学技术,如空间光调制技术、光束整形技术、多光束干涉技术、超分辨技术等有机结合,有望实现更复杂功能微纳结构高效加工,在全无机光学系统的制造方面将会有非常广阔的前景。

2.3 超快激光在玻璃中诱导量子点/纳米晶

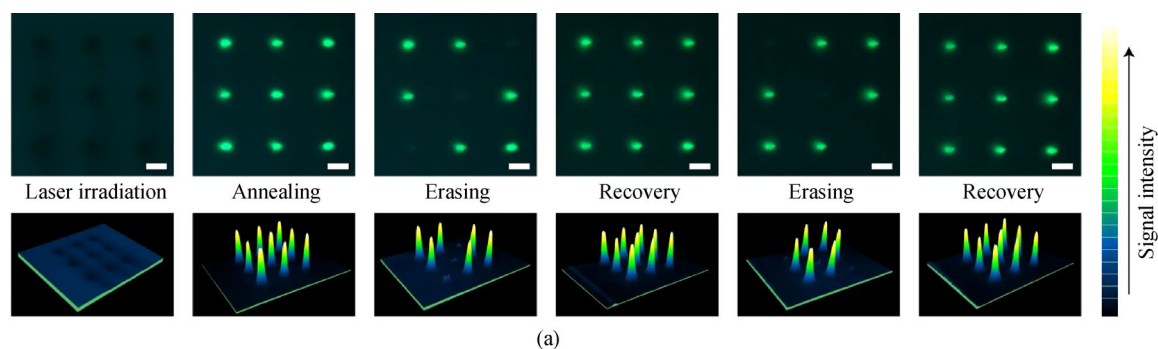
近年来,无机金属钙钛矿 CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)量子点(PQDs)和纳米晶(PNCs),由于具有易制备、低成本、高效率、窄带发光以及发光波段可调谐等优异的特性,受到全球学者的广泛关注。然而,相较于传统发光材料,稳定性不足一直是制约钙钛矿材料进一步发展的重大缺陷。由于PQDs的形成能较低,所以在室温下通过在溶液或固体中结合元素组分就可以容易地合成^[76–77]。与之对应的是,当PQDs暴露在水、空气、光照环境下,在没有保护层的情况下也很容易发生降解以及相转变^[78–79]。针对如何利用玻璃网络来改善钙钛矿材料稳定性的问题,人们展开了大量研究^[80–82]。最近,通过超快激光选诱导择性晶化技术在玻璃中嵌入PQDs已被确认为提高PQDs长期稳定性和实现其图案化的一种有效技术,并逐渐成为超快激光微纳制造领域的研究热点。

2019年,Liu等^[83]使用超快激光辐照在玻璃中实现了 CsPbBr_3 PNCs的选择性析出,并发现这种PNCs在蓝绿波段的荧光发射受到超快激光重复频率、脉冲能量以及扫描速度的影响。如图8所示,随着脉冲能量、重复频率和脉冲密度的增加,该PNCs的发光波段表现出显著的从蓝到绿的红移。基于此,他们利用这种方法制造了发光太阳能聚集

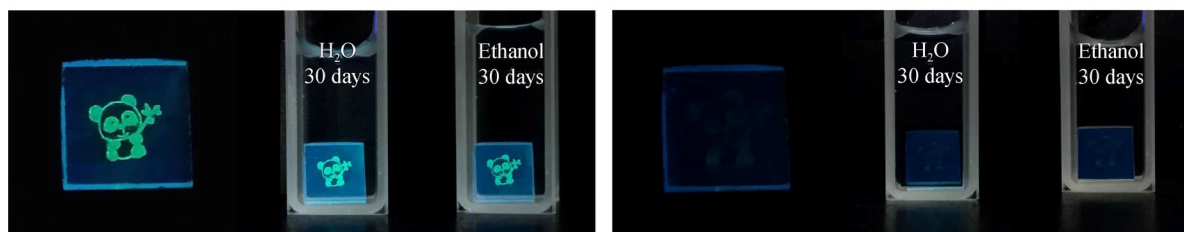
图 8 超快激光写入参数对玻璃中 PNCs 发光特性的影响^[83]Fig. 8 Influence of laser parameters on the luminescence characteristics of PNCs in glass^[83]

装置, 并通过减少钙钛矿 PNCs 的自吸收来提高太阳能电池的量子效率。该研究表明, 通过超快激光选择性晶化, 在玻璃中设计制造空间结构化的 PNCs 在微纳光学器件中具有巨大的潜力。2020 年, Chen 等^[84]系统研究了利用紫外到近红外(UV-NIR)的多种波段超快激光照射配合热处理工艺在低熔点硼磷酸盐玻璃中合成 CsPbBr₃ PQDs。研究表明, 激光在玻璃表面和内部诱导的结晶行为有很大不同, PQDs 可以通过使用低峰值能量的超快激光照射直接在玻璃表面析出。因为玻璃表面存在较多缺陷和晶核, 随后的热处理会导致纳米晶尺寸减小。然而, 由于

玻璃内部缺乏成核点, 需要高峰值能量的超快激光的照射配合随后的热处理来析出 PQDs。同时, 超快激光器的峰值功率越高, PQDs 的发光强度越强, 荧光寿命越长。随后, Dong 等^[85-86]通过 3D 超快激光直写在氧化物玻璃基质内实现了 PQDs (CsPbBr₃) 的可逆原位析出并演示了 PQDs 的图案化。研究表明, PQDs 荧光发射的尺寸和强度均可通过激光能量密度、曝光时间和扫描速度来调控。值得注意的是, 在 PQDs 原位析出可通过超快激光二次辐照进行擦除, 而在擦除之后这种嵌入在玻璃中的 PQDs 还可以通过连续的低温退火恢复(图 9a)。由于氧化



(a)



(b)

(c)

图 9 (a)玻璃中 PQDs 发光阵列的写入-擦除-恢复循环过程及(b)基于超快激光诱导 PQDs 的图案化及其耐久性测试。(c)经过擦除后的样品耐久性测试^[85]Fig. 9 (a) Write-erase-recover cycle of the PQDs-based light-emitting array in the glass and (b) patterning based on ultrafast laser-induced PQDs and its stability test. (c) Stability measurement of the PQDs pattern after erasing^[85]

物玻璃基质的保护,这种 PQDs 具有极高的稳定性,组成的 3D 发光图案可以在玻璃内长时间(30 d)保存(图 9b 和图 9c)。该研究有力证明了玻璃中的超快激光选择性晶化加工能够大幅提升 PQDs 微纳结构的稳定性和灵活性,在光学信息存储/加密、显示、发光等领域有着广阔的应用前景。

2021 年, Qiu 等^[87]通过设计超快激光诱导的热效应在玻璃中进一步实现了 CsPbI₃ PQDs 的 3D 多层可擦除重写。与 CsPbBr₃ 不同, CsPbI₃ PQDs 表现出高效的深红色光致发光,内量子效率可达 23%。更有趣的是, CsPbI₃ PQDs 对超快激光脉冲照射表现出强烈的双光子激发发光和光学限制响应,其双光子吸收系数约为 $9.76 \times 10^{-11} \text{ cm} \cdot \text{W}^{-1}$ 。值得注意的是,该团队证明了超快激光热效应工程在玻璃中对 CsPbBr₃ 和 CsPbCl₃ PQDs 进行图案化的通用性,并且还演示了利用超快激光选择性晶化技术制造超衍射极限的宽 800 nm 钙钛矿细线结构。玻璃中的 CsPbI₃ PQDs 在室温和紫外光照射下表现出优异的稳定性,同时, CsPbI₃ PQDs 独特的线性和非线性光学响应意味着其在高分辨率成像、光学存储和光电器件中具有大量潜在应用。该研究展现了超快激光诱导的精密热效应在玻璃中直接构建 PQDs 的广阔前景,为在一种玻璃中进行多种 PQDs 的同时析出和图案化奠定了基础。

通过超快激光诱导晶化诱导量子点/纳米晶由来已久^[88–89],却在钙钛矿领域大放异彩,其本质原因在于它在某种程度上解决了钙钛矿材料的稳定性问题。同时,得益于丰富多样的加工参数,超快激光选择性晶化技术非常适合对玻璃中 PQDs 的发光特性进行原位调控,这是传统方法无法实现的。然而,作为一个新兴领域,超快激光在玻璃中诱导 PQDs/PNCs 还存在大量问题有待解决,关于热效应、晶体形核生长、离子迁移和离子价态变化的许多机制还未得到澄清,未来还需要进行更多工作以提升 PQDs 和 PNCs 的量子效率,实现多波段发光的自由操控,解决玻璃内部 PQDs/PNCs 与其他器件的耦合问题,以及解决钙钛矿玻璃材料的均匀制备问题等。

3 总结与展望

综上所述,超快激光诱导选择性晶化技术作为一种高精度的相变加工方法,能够在玻璃内部实现多种先进微晶结构的高效构建,还可以通过调节重复频率、脉冲宽度、偏振方向、扫描速度等参数,

实现对生成结构的多维操控,在全无机微纳光子元件制造方面已经展示出广阔的应用前景。近年来,随着超快激光、新材料和新型探测技术的快速发展,超快激光选择性晶化在许多前沿领域崭露头角,涌现了一大批新现象、新机理、新应用,引起了全球学者的广泛关注。尤其是在微晶结构的形成机理、操控方法、应用场景等方面还需要进行大量研究,同时适用于超快激光诱导选择性晶化的新型玻璃材料也有待进一步开发。

目前,国内的浙江大学、上海光机所、华南理工大学、上海大学等研究机构在超快激光诱导选择性晶化领域进展迅速,做出了一大批各具特色的开创性成果,相关研究在国际上处于领先水平。在 5G 通信、大数据、量子芯片、中国制造 2025 的时代背景下,努力把握历史机遇,将超快激光选择性晶化技术服务于国家重大战略需求,尽快实现新型光子元件的实用化、产业化,为解决我国光电子装备领域面临的“卡脖子”难题提供新思路、新方案,是该领域未来的发展方向。

参考文献:

- [1] TAN D, SUN X, WANG Q, et al. Fabricating low loss waveguides over a large depth in glass by temperature gradient assisted femtosecond laser writing[J]. Opt Lett, 2020, 45(14): 3941–3944.
- [2] DAVIS K M, MIURA K, SUGIMOTO N, et al. Writing waveguides in glass with a femtosecond laser[J]. Opt Lett, 1996, 21(21): 1729–1731.
- [3] LEI Y, SAKAKURA M, WANG L, et al. High speed ultrafast laser anisotropic nanostructuring by energy deposition control via near-field enhancement[J]. Optica, 2021, 8(11): 1365–1371.
- [4] GECEVIČIUS M, BERESNA M, KAZANSKY P G, et al. Seemingly unlimited lifetime data storage in nanostructured glass[J]. Phys Rev Lett, 2014, 112(3): 33901.
- [5] MARSHALL G D, POLITI A, MATTHEWS J C F, et al. Laser written waveguide photonic quantum circuits[J]. Opt Express, 2009, 17(15): 12546–12554.
- [6] NASU Y, KOHTOKU M, HIBINO Y. Low-loss waveguides written with a femtosecond laser for flexible interconnection in a planar light-wave circuit[J]. Opt Lett, 2005, 30(7): 723–725.
- [7] NAYAK K P, HAKUTA K. Photonic crystal formation on optical nanofibers using femtosecond laser ablation technique[J]. Opt Express, 2013, 21(2): 2480–2490.
- [8] PAIVASAARI K, TIKHOMIROV V K, TURUNEN J. High refractive index chalcogenide glass for photonic crystal applications[J]. Opt Express, 2007, 15(5): 2336–2340.
- [9] DELLA VALLE G, OSELLAME R, LAPORTA P. Micromachining of photonic devices by femtosecond laser pulses[J]. J Opt A: Pure Appl Opt, 2008, 11(1): 13001.
- [10] FLAMINI F, MAGRINI L, RAB A S, et al. Thermally reconfigurable quantum photonic circuits at telecom wavelength by femtosecond laser micromachining[J]. Light: Sci Appl, 2015, 4(11): e354.
- [11] SUNG J H, LEE H W, YOO J Y, et al. 4.2 PW, 20 fs Ti:sapphire laser

- at 0.1 Hz[J]. *Opt Lett*, 2017, 42(11): 2058–2061.
- [12] TAN D, MA Z, XU B, et al. Surface passivated silicon nanocrystals with stable luminescence synthesized by femtosecond laser ablation in solution[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13(45): 20255–20261.
- [13] TAN D, XU B, CHEN P, et al. One-pot synthesis of luminescent hydrophilic silicon nanocrystals[J]. *RSC Adv*, 2012, 2(22): 8254–8257.
- [14] WANG L, CHEN Q, CAO X, et al. Plasmonic nano-printing: large-area nanoscale energy deposition for efficient surface texturing[J]. *Light: Sci Appl*, 2017, 6(12): e17112.
- [15] YONG J, CHEN F, LI M, et al. Remarkably simple achievement of superhydrophobicity, superhydrophilicity, underwater superoleophobicity, underwater superoleophilicity, underwater superaerophobicity, and underwater superaerophilicity on femtosecond laser ablated PDMS surfaces[J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5(48): 25249–25257.
- [16] RÓDENAS A, GU M, CORRIELLI G, et al. Three-dimensional femtosecond laser nanolithography of crystals[J]. *Nat Photon*, 2019, 13(2): 105–109.
- [17] LIAO Y, SONG J, LI E, et al. Rapid prototyping of three-dimensional microfluidic mixers in glass by femtosecond laser direct writing[J]. *Lab on a Chip*, 2012, 12(4): 746–749.
- [18] WANG Z, ZHANG B, TAN D, et al. Long-term optical information storage in glass with ultraviolet-light-preprocessing-induced enhancement of the signal-to-noise ratio[J]. *Opt Lett*, 2021, 46(16): 3937–3940.
- [19] QIU J, MIURA K, SUZUKI T, et al. Permanent photoreduction of Sm^{3+} to Sm^{2+} inside a sodium aluminoborate glass by an infrared femtosecond pulsed laser[J]. *Appl Phys Lett*, 1998, 74(1): 10–12.
- [20] 杨建军. 飞秒激光超精细“冷”加工技术及其应用(I)[J]. *激光与光电子学进展*, 2004(3): 42–52.
- YANG Jianjun. *Laser Photon Rev*(in Chinese), 2004(3): 42–52.
- [21] SUNDARAM S K, MAZUR E. Inducing and probing non-thermal transitions in semiconductors using femtosecond laser pulses[J]. *Nat Mater*, 2002, 1(4): 217–224.
- [22] TAN D, ZHANG B, QIU J. Ultrafast laser direct writing in glass: Thermal accumulation engineering and applications[J]. *Laser Photon Rev*, 2021, 15(9): 2000455.
- [23] TAN D, SHARAFUDEEN K N, YUE Y, et al. Femtosecond laser induced phenomena in transparent solid materials: Fundamentals and applications[J]. *Prog Mater Sci*, 2016, 76: 154–228.
- [24] GATTASS R R, MAZUR E. Femtosecond laser micromachining in transparent materials[J]. *Nat Photon*, 2008, 2(4): 219–225.
- [25] SHIMOTSUMA Y, HIRAO K, KAZANSKY P G, et al. Three-dimensional micro- and nano-fabrication in transparent materials by femtosecond laser[J]. *Jpn J Appl Phys*, 2005, 44(7A): 4735–4748.
- [26] VON DER LINDE D, SOKOLOWSKI-TINTEN K, BIALKOWSKI J. Laser-solid interaction in the femtosecond time regime[J]. *Appl Surface Sci*, 1997, 109/110: 1–10.
- [27] FOKIN V M, ZANOTTO E D, YURITSYN N S, et al. Homogeneous crystal nucleation in silicate glasses: A 40 years perspective[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2006, 352(26): 2681–2714.
- [28] GUTZOW I, AVRAMOV I, KÄSTNER K. Glass formation and crystallization[J]. *J Non-Cryst Solids*, 1990, 123(1): 97–113.
- [29] MIYAMOTO I, CVECEK K, SCHMIDT M. Evaluation of nonlinear absorptivity in internal modification of bulk glass by ultrashort laser pulses[J]. *Opt Express*, 2011, 19(11): 10714–10727.
- [30] EATON S M, ZHANG H, HERMAN P R, et al. Heat accumulation effects in femtosecond laser-written waveguides with variable repetition rate[J]. *Opt Express*, 2005, 13(12): 4708–4716.
- [31] SAKAKURA M, SHIMIZU M, SHIMOTSUMA Y, et al. Temperature distribution and modification mechanism inside glass with heat accumulation during 250 kHz irradiation of femtosecond laser pulses[J]. *Appl Phys Lett*, 2008, 93(23): 231112.
- [32] ZHANG B, TAN D, LIU X, et al. Self-organized periodic crystallization in unconventional glass created by an ultrafast laser for optical attenuation in the broadband near-infrared region[J]. *Adv Opt Mater*, 2019, 7(20): 1900593.
- [33] HOSONO H, KAWAMURA K, MATSUISHI S, et al. Holographic writing of micro-gratings and nanostructures on amorphous SiO_2 by near infrared femtosecond pulses[J]. *Nucl Instrum Methods Phys Res Sect B*, 2002, 191(1): 89–97.
- [34] HNATOVSKY C, TAYLOR R S, RAJEEV P P, et al. Pulse duration dependence of femtosecond-laser-fabricated nanogratings in fused silica[J]. *Appl Phys Lett*, 2005, 87(1): 14104.
- [35] MUZI E, CAVILLON M, LANCERY M, et al. Towards a rationalization of ultrafast laser-induced crystallization in lithium niobium borosilicate glasses: The key role of the scanning speed[Z]. 2021: 11.
- [36] MUZI E, CAVILLON M, LANCERY M, et al. Polarization controlled orientation of LiNbO_3 nanocrystals induced in $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ glasses by femtosecond laser irradiation[C]. Munich: Optical Society of America, 2021.
- [37] STONE A, SAKAKURA M, SHIMOTSUMA Y, et al. Femtosecond laser-writing of 3D crystal architecture in glass: Growth dynamics and morphological control[J]. *Mater Design*, 2018, 146: 228–238.
- [38] OLIVEIRA V, SHARMA S P, HERRERO P, et al. Transformations induced in bulk amorphous silica by ultrafast laser direct writing[J]. *Opt Lett*, 2013, 38(23): 4950–4953.
- [39] DAI Y, ZHU B, QIU J, et al. Direct writing three-dimensional $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ crystalline pattern in glass with ultrashort pulse laser[J]. *Appl Phys Lett*, 2007, 90(18): 181109.
- [40] HE X, LIU Q, LANCERY M, et al. Space-selective control of functional crystals by femtosecond laser: A comparison between $\text{SrO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ and $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ glasses[Z]. 2020: 10.
- [41] SHIMOTSUMA Y, TOMURA K, OKUNO T, et al. Femtosecond laser-induced self-assembly of Ce^{3+} -Doped YAG nanocrystals[Z]. 2020: 10.
- [42] SHIMOTSUMA Y, MORI S, NAKANISHII Y, et al. Self-assembled glass/crystal periodic nanostructure in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ binary glass[J]. *Appl Phys A*, 2018, 124(1): 82.
- [43] 徐诚, 刘小峰, 邱建荣. 利用悬浮熔炼法制备含氮铝酸盐玻璃[J]. *硅酸盐学报*, 2018, 46(11): 1535–1542.
- XU Cheng, LIU Xiaofeng, QIU Jianrong. *J Chin Ceram Soc*, 2018, 46(11): 1535–1542.
- [44] 邱建荣, 徐诚, 刘小峰. 悬浮法制备新型功能玻璃[J]. *硅酸盐学报*, 2018, 46(1): 11–20.
- QIU Jianrong, XU Cheng, LIU Xiaofeng. *J Chin Ceram Soc*, 2018, 46(1): 11–20.
- [45] 林世盛, 林航, 王元生. 低温共烧法制备荧光微晶玻璃研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(8): 1550–1558.
- LIN Shisheng, LIN Hang, WANG Yuansheng. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(8): 1550–1558.
- [46] LIU X, ZHOU J, ZHOU S, et al. Transparent glass-ceramics functionalized by dispersed crystals[J]. *Prog Mater Sci*, 2018, 97: 38–96.
- [47] LIN H, HU T, CHENG Y, et al. Glass ceramic phosphors: Towards

- long-lifetime high-power white light-emitting-diode applications-A review[J]. *Laser Photon Rev*, 2018, 12(6): 1700344.
- [48] ZHANG D, XIAO W, LIU C, et al. Highly efficient phosphor-glass composites by pressureless sintering[J]. *Nat Commun*, 2020, 11(1): 2805.
- [49] LIANG S, LIU Y, WANG S, et al. High-resolution *in situ* patterning of perovskite quantum dots via femtosecond laser direct writing[J]. *Nanoscale*. 2021. DOI:10.1039/D1NR07516K.
- [50] ZHAN W, MENG L, SHAO C, et al. *In situ* patterning perovskite quantum dots by direct laser writing fabrication[J]. *ACS Photon*, 2021, 8(3): 765–770.
- [51] CAO J, LANCERY M, BRISSET F, et al. Femtosecond laser-induced crystallization in glasses: growth dynamics for orientable nanostructure and nanocrystallization[J]. *Cryst Growth Design*, 2019, 19(4): 2189–2205.
- [52] STONE A, JAIN H, DIEROLF V, et al. Direct laser-writing of ferroelectric single-crystal waveguide architectures in glass for 3D integrated optics[J]. *Scient Rep*, 2015, 5(1): 10391.
- [53] SHIMOTSUMA Y, TOMURA K, OKUNO T, et al. Femtosecond laser-induced self-assembly of Ce^{3+} -Doped YAG nanocrystals[Z]. 2020: 10.
- [54] FAN C, POUMELLE B, LANCERY M, et al. Three-dimensional photoprecipitation of oriented LiNbO_3 -like crystals in silica-based glass with femtosecond laser irradiation[J]. *Opt Lett*, 2012, 37(14): 2955–2957.
- [55] 戴晔, 余曷鲲, 邱建荣. 激光在玻璃内诱导功能晶体新进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2008(6): 33–40.
DAI Ye, YU Bingkun, QIU Jianrong. *Laser Photon Rev*(in Chinese), 2008(6): 33–40.
- [56] 陈创天, 刘丽娟. 深紫外非线性光学晶体及其应用[J]. *硅酸盐学报*, 2007(S1): 1–9.
CHEN Chuangtian, LIU Lijuan. *J Chin Ceram Soc*, 2007(S1): 1–9.
- [57] 谭浩然. 铌酸锂光波导晶体材料的发展[J]. *硅酸盐学报*, 1991(4): 366–372.
TAN Haoran. *J Chin Ceram Soc*, 1991(4): 366–372.
- [58] MIURA K, QIU J, MITSUYU T, et al. Space-selective growth of frequency-conversion crystals in glasses with ultrashort infrared laser pulses[J]. *Opt Lett*, 2000, 25(6): 408–410.
- [59] YONESAKI Y, MIURA K, ARAKI R, et al. Space-selective precipitation of non-linear optical crystals inside silicate glasses using near-infrared femtosecond laser[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2005, 351(10): 885–892.
- [60] DAI Y, ZHU B, QIU J, et al. Space-selective precipitation of functional crystals in glass by using a high repetition rate femtosecond laser[J]. *Chem Phys Lett*, 2007, 443(4): 253–257.
- [61] DAI Y, MA H, LU B, et al. Femtosecond laser-induced oriented precipitation of $\text{Ba}_2\text{TiGe}_2\text{O}_8$ crystals in glass[J]. *Opt Express*, 2008, 16(6): 3912–3917.
- [62] STONE A, SAKAKURA M, SHIMOTSUMA Y, et al. Directionally controlled 3D ferroelectric single crystal growth in LaBGeO_5 glass by femtosecond laser irradiation[J]. *Opt Express*, 2009, 17(25): 23284–23289.
- [63] STONE A, SAKAKURA M, SHIMOTSUMA Y, et al. Unexpected influence of focal depth on nucleation during femtosecond laser crystallization of glass[J]. *Opt Mater Express*, 2011, 1(5): 990–995.
- [64] STONE A, JAIN H, DIEROLF V, et al. Multilayer aberration correction for depth-independent three-dimensional crystal growth in glass by femtosecond laser heating[J]. *J Opt Soc Am B*, 2013, 30(5): 1234–1240.
- [65] SUN W, DIEROLF V, JAIN H. Molecular dynamics simulation of the effect of cooling rate on the structure and properties of lithium disilicate glass[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2021, 569: 120991.
- [66] GOLOVCHAK R, CALVEZ L, LECOMTE A, et al. The structure of Ga-Sb-Se glasses by high-resolution X-ray photoelectron spectroscopy[J]. *Phys Status Solidi (b)*, 2021, 258(6): 2100074.
- [67] AU-YEUNG C, STAN C, TAMURA N, et al. *In situ* study of rotating lattice single-crystal formation in Sb_2S_3 glass by Laue μXRD [J]. *J Am Ceram Soc*, 2020, 103(7): 3954–3961.
- [68] ZHANG B, LIU X, QIU J. Single femtosecond laser beam induced nanogratings in transparent media - Mechanisms and applications[J]. *J Materiomics*, 2019, 5(1): 1–14.
- [69] 王珏晨, 张芳腾, 邱建荣. 单光束飞秒激光诱导玻璃内部纳米光栅机理及应用研究进展[J]. *中国激光*, 2017, 44(1): 9–28.
WANG Juechen, ZHANG Fangteng, QIU Jianrong. *China Laser*(in Chinese), 2017, 44(1): 9–28.
- [70] CAO J, MAZEROLLES L, LANCERY M, et al. Form birefringence induced in multicomponent glass by femtosecond laser direct writing[J]. *Opt Lett*, 2016, 41(12): 2739–2742.
- [71] ZHANG B, WANG Z, TAN D, et al. Ultrafast laser inducing continuous periodic crystallization in the glass activated *via* laser-prepared crystallite-seeds[J]. *Adv Opt Mater*, 2021, 9(8): 2001962.
- [72] SCHAFER C B, BRODEUR A, MAZUR E. Laser-induced breakdown and damage in bulk transparent materials induced by tightly focused femtosecond laser pulses[J]. *Measure Sci Technol*, 2001, 12(11): 1784–1794.
- [73] GERTSVOLF M, SIMOVA E, HNATOVSKY C, et al. Memory in nonlinear ionization of transparent solids[J]. *Phys Rev Lett*, 2006, 97(25): 253001.
- [74] NOLTE S, PESCHEL U, BUSCHLINGER R. Self-organized pattern formation in laser-induced multiphoton ionization[J]. *Phys Rev B*, 2014, 89(18): 184306.
- [75] ZHANG B, TAN D, WANG Z, et al. Self-organized phase-transition lithography for all-inorganic photonic textures[J]. *Light: Sci Appl*, 2021, 10(1): 93.
- [76] SUN S, YUAN D, XU Y, et al. Ligand-mediated synthesis of shape-controlled cesium lead halide perovskite nanocrystals *via* reprecipitation process at room temperature[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(3): 3648–3657.
- [77] LI X, WU Y, ZHANG S, et al. CsPbX_3 quantum dots for lighting and displays: Room-temperature synthesis, photoluminescence superiorities, underlying origins and white light-emitting diodes[J]. *Adv Funct Mater*, 2016, 26(15): 2435–2445.
- [78] WEI Y, DENG X, XIE Z, et al. Enhancing the stability of perovskite quantum dots by encapsulation in crosslinked polystyrene beads *via* a swelling-shrinking strategy toward superior water resistance[J]. *Adv Funct Mater*, 2017, 27(39): 1703535.
- [79] XIANG S, FU Z, LI W, et al. Highly air-stable carbon-based $\alpha\text{-CsPbI}_3$ perovskite solar cells with a broadened optical spectrum[J]. *ACS Energy Lett*, 2018, 3(8): 1824–1831.
- [80] YUAN S, CHEN D, LI X, et al. *In situ* crystallization synthesis of CsPbBr_3 perovskite quantum dot-embedded glasses with improved stability for solid-state lighting and random upconverted lasing[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(22): 18918–18926.

- [81] CAI Y, CUI J, CHEN M, et al. Multifunctional enhancement for highly stable and efficient perovskite solar cells[J]. *Adv Funct Mater*, 2021, 31(7): 2005776.
- [82] HWANG I, JEONG I, LEE J, et al. Enhancing stability of perovskite solar cells to moisture by the facile hydrophobic passivation[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7(31): 17330–17336.
- [83] HU Y, ZHANG W, YE Y, et al. Femtosecond-laser-induced precipitation of CsPbBr₃ perovskite nanocrystals in glasses for solar spectral conversion[J]. *ACS Appl Nano Mater*, 2020, 3(1): 850–857.
- [84] DU Y, WANG X, SHEN D, et al. Precipitation of CsPbBr₃ quantum dots in borophosphate glasses induced by heat-treatment and UV-NIR ultrafast lasers[J]. *Chem Eng J*, 2020, 401: 126132.
- [85] HUANG X, GUO Q, YANG D, et al. Reversible 3D laser printing of perovskite quantum dots inside a transparent medium[J]. *Nat Photon*, 2020, 14(2): 82–88.
- [86] HUANG X, GUO Q, KANG S, et al. Three-dimensional laser-assisted patterning of blue-emissive metal halide perovskite nanocrystals inside a glass with switchable photoluminescence[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(3): 3150–3158.
- [87] SUN K, TAN D, SONG J, et al. Highly emissive deep-red perovskite quantum dots in glass: photoinduced thermal engineering and applications[J]. *Adv Opt Mater*, 2021, 9(11): 2100094.
- [88] LIU C, KWON Y K, HEO J, et al. Controlled precipitation of lead sulfide quantum dots in glasses using the femtosecond laser pulses[J]. *J Am Ceram Soc*, 2010, 93(5): 1221–1224.
- [89] QIU J, SHIRAI M, NAKAYA T, et al. Space-selective precipitation of metal nanoparticles inside glasses[J]. *Appl Phys Lett*, 2002, 81(16): 3040–3042.

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



张博, 浙江大学光电科学与工程学院助理研究员。本科毕业于四川大学, 硕士毕业于西安交通大学, 博士毕业于浙江大学, 香港理工大学电机工程系访问学者, 浙江大学光电科学与工程学院博士后。研究领域为超快激光与物质相互作用、微纳光子器件、新型光存储技术。在 *Light: Science & Applications*、*Laser & Photonics Reviews*、*Advanced Optical Materials*、*Journal of Materiomics* 等领域内知名期刊上发表论文 8 篇。



邱建荣, 浙江大学光电科学与工程学院教授、博士研究生导师, 国家杰出青年基金获得者, 教育部长江学者特聘教授, 美国光学学会 Fellow, 美国陶瓷学会 Fellow, 世界陶瓷科学院院士。曾获日本稀土学会学术奖、日本陶瓷学会学术奖、德国 Abbe 基金国际 Otto-Schott 研究奖、美国陶瓷协会 G. Morey 奖。兼任国际玻璃协会理事, 中国硅酸盐学会特种玻璃分会副理事长, 中国硅酸盐学报、美国陶瓷协会、亚洲陶瓷协会、日本陶瓷协会英文期刊副主编。研究领域为超快激光与物质相互作用、玻璃与光纤材料、非线性与发光材料。在 *Science*、*Nature Photonics*、*Nature Communications*、*Light: Science & Applications*、*Advanced Materials*、*Physical Review Letters* 等国内外知名刊物上发表论文 400 余篇。