

## 飞秒激光诱导玻璃可控析出二阶非线性光学晶体研究进展

何 璇<sup>1,2</sup>, 刘启明<sup>1</sup>, 赵 雷<sup>2</sup>

(1. 武汉大学物理科学与技术学院, 人工微结构教育部重点实验室, 武汉 430072;

2. 武汉科技大学省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 武汉 430081)

**摘 要:** 飞秒激光因脉冲持续时间短、峰值功率高、聚焦区域小等特性, 在透明介质中能有效产生多光子非线性吸收选择性改变透明介质内部空间结构, 从而使材料表现出很多优异性能, 近些年备受关注。本文主要以飞秒激光对玻璃的改性为基础, 阐述了飞秒激光诱导析晶及可控定向析晶的基本原理, 综述了近年来利用飞秒激光技术在氧化物玻璃内实现  $\text{LaBGeO}_5$ 、 $\text{LiNbO}_3$  和  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_4$  等几种典型二阶非线性光学晶体可控析出的研究现状, 分析了其在倍频光波导等领域的应用前景。

**关键词:** 二阶非线性; 光学晶体; 飞秒激光; 可控析晶

中图分类号: TQ171.71 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)04-1022-11

网络出版时间: 2022-03-22



## Femtosecond Laser Induced Controllable Crystallization of Second-Order Nonlinear Optical Crystals in Glass

HE Xuan<sup>1,2</sup>, LIU Qiming<sup>1</sup>, ZHAO Lei<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory of Artificial Micro-and Nano-structures of Ministry of Education, School of Physics and Technology, Wuhan University, Wuhan 430072, China; 2. The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science & Technology, Wuhan 430081, China)

**Abstract:** Femtosecond laser is usually utilized to realize the space-selective modification in transparent medium for the induced nonlinear absorption of multi-photon due to its ultrashort pulse duration, high peak density and limited focus area. This review represented the mechanism of femtosecond laser-induced precipitation and controllable crystallization. In addition, recent work on the controllable crystallization of second-order nonlinear optical crystals (*i.e.*,  $\text{LaBGeO}_5$ ,  $\text{LiNbO}_3$  and  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_4$ ) in oxide glass by femtosecond laser technology and its application in the field of frequency-doubling optical waveguides was also described.

**Keywords:** second-order nonlinear; optical crystals; femtosecond laser; controllable crystallization

近年来, 飞秒激光因其脉冲时间短、脉冲峰值功率高等特征, 能在短于晶格热扩散的时间内将能量沉积到透明介质内部, 实现三维结构可控改变, 利于玻璃中实现光学波导、光子晶体诱导及布拉格光栅等光学器件的制备而广受关注<sup>[1-15]</sup>。相对于传统的熔融淬冷法<sup>[16]</sup>、表面超声处理<sup>[17]</sup>、热机械挤压<sup>[18]</sup>、电场或磁场诱导析晶<sup>[19-20]</sup>等方法, 利用激光辐照诱导相变等可实现玻璃内部选择性改性。与连续波长激光不同, 飞秒激光具有超快能量沉积及局域多光

子非线性吸收效应等特征, 可通过强光场与物质之间的作用使玻璃材料内部形成热积累效应, 实现在玻璃中内部三维空间选择性的功能晶体析出<sup>[4, 21-23]</sup>。其中, 可用于倍频、混频、参量振荡及放大等变频技术的具有二阶非线性光学效应的功能晶体在光通讯等领域有广泛的应用。因此, 利用飞秒激光在玻璃内部实现三维空间内二阶非线性光学晶体的选择性可控析出, 是实现大规模集成光子器件的一个重要发展方向。自 2000 年 Miura 等<sup>[24]</sup>第一次通过

收稿日期: 2021-11-30。 修订日期: 2021-12-27。

基金项目: 国家自然科学基金(51572202, 22105151)。

第一作者: 何 璇(1985—), 女, 博士, 副教授。

通信作者: 刘启明(1973—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2021-11-30. Revised date: 2021-12-27.

First author: HE Xuan (1985—), female, Ph.D., associate Professor.

E-mail: xuan.he@wust.edu.cn

Correspondent author: LIU Qiming (1973—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: qmlu@whu.edu.cn

飞秒激光辐照在玻璃内部诱导析出倍频晶体  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  之后, 在过去的二十多年中, 一系列的二阶非线性晶体如  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$  [23, 25–26]、 $\text{LiNbO}_3$  [26–27]、 $\text{Ba}_2\text{TiGe}_2\text{O}_8$  [28] 及  $\text{Sr}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$  [29] 晶体等均已实现飞秒激光诱导选择性析出, 通过调控激光辐照参数等对晶体的极轴偏转方向进行取向性调控, 为实现高质量单晶晶线的可控析出提供了实验和理论基础。基于此, 本文在介绍飞秒激光诱导玻璃内部析晶的基本原理基础上, 综述了近年来飞秒激光诱导二阶非线性光学晶体的可控析出的研究进展。

## 1 飞秒激光与玻璃的相互作用

由于飞秒脉冲具有非常高的强度, 当它聚焦于透明介质内部时, 高强度的光与物质间会伴随着多光子的非线性吸收等相互作用 [30]。也正是由于这种非线性激发导致玻璃中存在多光子吸收、光致电离以及雪崩电离等现象 [31], 这一过程引发了微爆炸和

压力波, 以及由于局部温度过高发生熔化而产生的微空洞、微裂纹和致密化等结构变化, 使飞秒激光可在材料内部数微米的局部区域内实现微损伤精确改性 [5, 31]。

飞秒激光辐射会在材料造成孔洞或裂痕、折射率改变或晶体析晶行为 [32–33]。研究人员通过改变激光强度、透镜的数值孔径(numerical aperture, NA)与石英玻璃内部结构变化进行了系统的分析找到结构改性阈值并对其进行区域划分(如图 1 所示) [34]: 阈值  $T_1$  表示与激光传播方向垂直的平面上出现各向同性折射率变化; 阈值  $T_2$  表示在与激光传播方向垂直的平面上出现各向异性的折射率变化, 当脉冲能量大于  $T_2$  时, 石英中形成的纳米光栅 [35–36]、纳米平面 [37] 或激光辐射诱导产生的内应力等会导致玻璃中出现较强的线性双折射现象 [38–39]; 阈值  $T_3$  则表示激光辐照使玻璃内部形成孔洞或裂纹。为之后的研究工作起到了一定的指导作用。

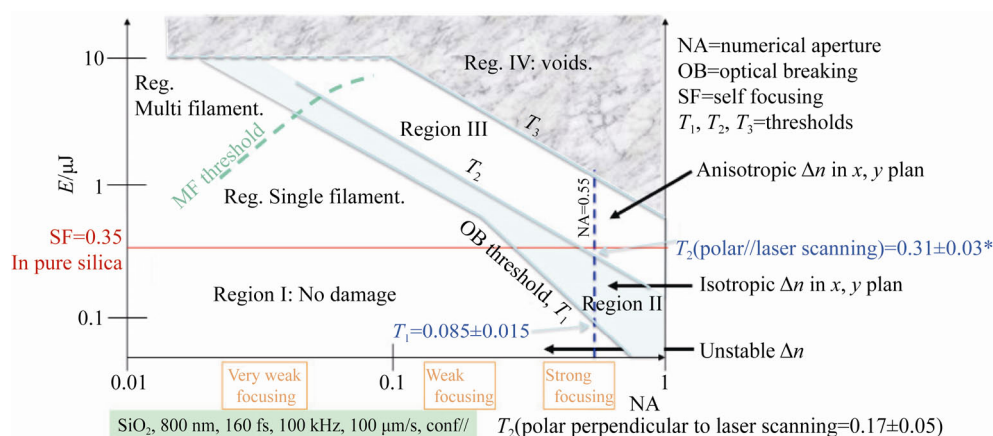


图 1 石英玻璃中激光脉冲能量与数值孔径示意图, 图中蓝色虚线所在位置代表此处发现不同的激光改性现象 [34]

Fig. 1 Laser pulse energy versus numerical aperture diagram in defining regions with different kinds of laser interaction with pure silica. The blue discontinuous line marks the position where we have precisely positioned the thresholds by means of different types of observations [34]

## 2 飞秒激光诱导玻璃内部析晶机理

当超快脉冲激光聚焦于透明介质中的微区域时(数微米区域内), 产生的高光强会促使电介质价带电子吸收多个光子的能量从而使电子激发到导带。随后, 部分电子通过与带正电荷局部畸变耦合, 在纳秒范围内弛豫形成自陷态激子(STE)。所形成的自陷态激子在一定时域范围内(纳秒、微秒甚至毫秒)通过与晶格的耦合后发生湮灭。电子的弛豫过程以及自陷态激子的湮灭都为加热晶格做出了重要贡献。一般来说, 激光对材料加工的本质过程是通过

电子-声子耦合, 将入射光子-受激电子-声子转化热能的过程。而当激光脉冲的宽度远远小于电子与声子耦合的时域范围时, 单个脉冲与介质相互作用是仅在焦点处发生多光子非线性吸收效应激发玻璃中的电子产生自由电子等离子体, 并通过单光子逆韧致辐射过程促进能量进一步吸收。此时不会出现电子与声子的能量弛豫和热扩散, 仅在激光聚焦点处沉积能量, 使该处温度急剧升高。随着激光脉冲能量不断的注入, 激发的电子弛豫, 沉积的能量以热的形式被释放出来。这与连续波长激光诱导析晶则完全不同。后者主要是通过玻璃内部掺杂的离子作为

激光能量吸收中心而进行热积累,如稀土原子热处理(REAH)和过渡金属原子热处理(TMAH)。掺杂离子的电子通过传统的线性吸收能量之后,通过弛豫等方式将能量转移及释放给周围玻璃基质从而发生析晶过程<sup>[40]</sup>。

当飞秒激光的重复频率低时,脉冲与脉冲之间有足够的用来平衡玻璃基质的温度。这使得焦点处有一系列快速加热和淬冷的循环过程。但基体的平均温度几乎保持不变,且该温度不适宜晶体的成核及生长,因而一般无法通过热效应使玻璃内部析出晶体。相反,当重复率高时(超过 200 kHz<sup>[41]</sup>),单一脉冲形成的热量在后一脉冲到达之前并未从聚焦点完全散去。快速加热和淬冷的循环过程再次出现,但由于脉冲重复频率更高,连续的能量注入导致聚焦点附近出现热积累现象,使得平均温度升高与玻璃基质形成较陡峭的温度梯度。其平均温度取决于单脉冲能量及材料本身的热学性能。

理论上说,玻璃具有长程无序、短程有序的结构特点,它长期处于亚稳态,存在向低能量稳定态晶体转变的趋势。在玻璃中形成晶体需要经过成核-晶体生长的过程,只有在成核速率与晶体生长速率曲线

相交的较窄的温度范围内才能析出晶体。以 Li-Nb-Si-O 硅酸盐玻璃体系为例(如图 2),当激光聚焦于玻璃内部 A 处时,聚焦中心平均温度会急剧上升且在 100  $\mu\text{s}$  左右因热积累效应达到最大值;当聚焦中心由 A 移至 B 时, A 始终位于激光辐照区域,此时 A 处温度稳定,其稳定时长取决于激光光斑大小及移动速度;当激光离开 B 处时此处温度则在数微秒内迅速降至室温。不同的脉冲能量决定了聚焦中心平均温度是否处于晶体成核区或晶体生长区。仅当玻璃内部稳定的温度位于析晶及成核的重叠的温度范围内,才能保证玻璃内部晶体的成核及生长。因此,聚焦中心平均温度决定了玻璃中析晶动力学过程,找到玻璃材料内部适宜析晶的温度范围是实现激光诱导改性的关键之一。另外,在玻璃体相中经飞秒激光辐照较难发生均质成核,激光辐照诱导玻璃内部成核生长过程一般须依赖激光诱导结构改变(如裂纹或空洞等缺陷处)作为籽晶起始位点。与此同时,玻璃体系在激光辐照下形成的组成梯度以及该组成下本征的成核及晶体生长速率是影响晶体的形成另一关键问题,若激光辐照利于聚焦区域玻璃组成偏离成玻区,则相同条件下容易发生诱导析晶。

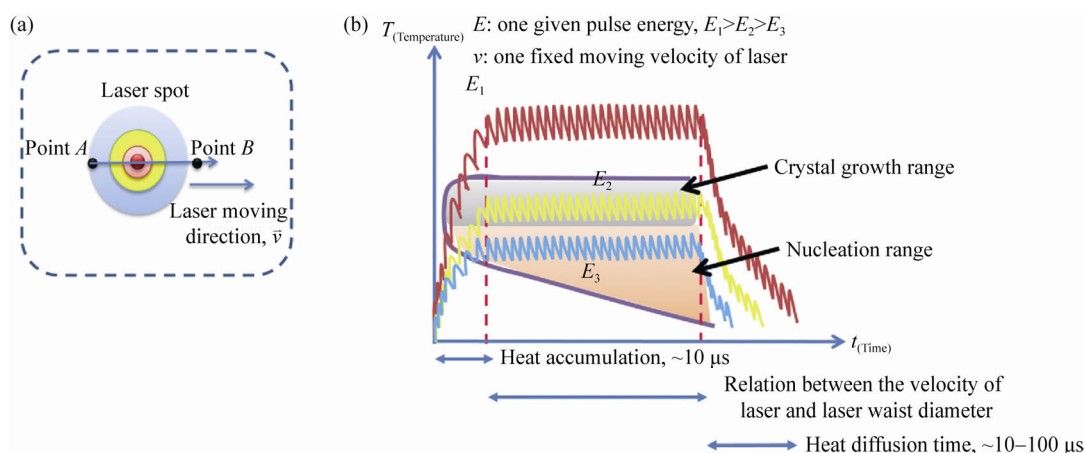


图 2 激光光斑由 A 移动至 B 示意图(a), 其中  $AB \geq$  激光光斑半径; 位于 A 处的温度-时间曲线(b), 其中脉冲能量  $E_1 > E_2 > E_3$ <sup>[42]</sup>  
Fig. 2 (a) Schema of laser spot moving from point A to point B with  $AB \geq$  laser diameter. (b) Temperature-time profiles at point A at different pulse energies:  $E_1$  (red)  $>$   $E_2$  (yellow)  $>$   $E_3$  (blue)<sup>[42]</sup>

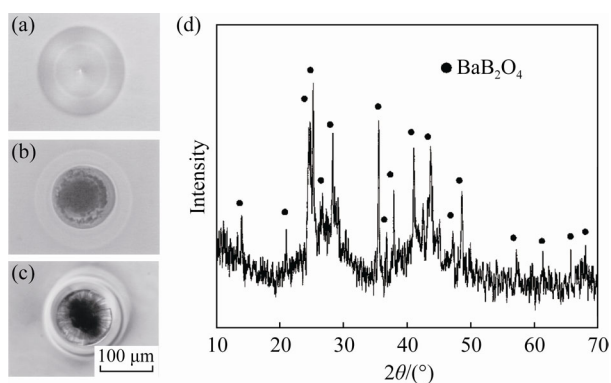
### 3 飞秒激光诱导玻璃内部二阶非线性光学晶体可控析出

在静态辐射过程中,辐射状的热扩散现象导致相互作用区域内温度梯度方向均指向焦点处,在无其他外力的作用下,析出的晶体的极轴则指向焦点<sup>[26]</sup>。相对于激光静态诱导析晶,通过移动飞秒激光焦点

实现激光直写晶线析出的过程则更为复杂。不仅要考虑脉冲能量,还需考虑利用激光扫描速度等参数调整中心平均温度是否能使其温度梯度处于适宜晶体成核-生长的范围。同时,激光扫描过程中,激光的扫描方向、偏振方向、脉冲前端倾斜(PFT)、有质动力(光压)及压应力等因素均会影响高斯光束强度分布的对称性,对晶线中晶体取向有一定的影响。

因此, 如何通过飞秒激光诱导析出高质量的单晶线并将其应用到光电器件中是各国研究者一直追求的目标。

Miura 等<sup>[24]</sup>通过飞秒激光在 47.5BaO-5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-47.5B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(%, 摩尔分数, 下同)体系中成功析出具有二阶非线性的 $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (BBO)晶体(如图 3 所示)。Yu 等<sup>[43]</sup>在前期研究的基础上, 分别在 32.5Li<sub>2</sub>O-27.5Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-40SiO<sub>2</sub> (%)与 32.5BaO-32.5TiO<sub>2</sub>-35SiO<sub>2</sub> (%)体系中激光诱导析出 LiNbO<sub>3</sub> 和 Ba<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 晶体。Zhu 等在玻璃内部实现飞秒激光诱导选择性析晶, 得到 Ba<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 非线性光学晶体。同时 Er<sup>3+</sup> 的存在使玻璃同时出现上转换发光及倍频现象, 而前者存在部分能量转移导致 Er<sup>3+</sup> 掺杂玻璃体系中 Ba<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 初始析出时间更长。通过对比不同辐照时间后的激光诱导阵点的大小与  $t^{1/3}$  之间的关系可知阵点形成及其直径变化与热扩散有关<sup>[23]</sup>。Lu 等<sup>[44]</sup>则利用 250 kHz 的飞秒激光在 33.3BaO-16.7TiO<sub>2</sub>-50.0SiO<sub>2</sub> 组分的玻璃内部选择性的析出 Ba<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 晶体并得到倍频光, 表明玻璃组分与晶体析出类型相关, 析出晶体化学组成与玻璃组成相同时则不会出现离子迁移等现象。随着激光技术的发展, 研究人员也开始探索如何在玻璃内部通过激光参数进行三维图案的构筑、在实现非线性晶体析出的同时有效调控其取向、折射率及双折射特性等<sup>[2, 45]</sup>。



(a) Immediately after focused irradiation and (b) 20 min and (c) 30 min after irradiation, (d) X-ray diffraction pattern for crystals created by the irradiation of focused laser beam.

图 3 激光辐照后聚焦点处微观形貌<sup>[24]</sup>

Fig. 3 Microscopic photographs taken near the focal point<sup>[24]</sup>

### 3.1 LaBGeO<sub>5</sub> 晶体

由于 25La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-25B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50GeO<sub>2</sub> 体系易成玻且析出晶体组分与玻璃组分一致, 析晶过程中没有较复杂的化学组分波动等问题, Stone 等<sup>[46]</sup>在该体系中通过飞秒激光辐射析出具有倍频效应的 LaBGeO<sub>5</sub>

晶体。通过显微 Raman 光谱测试技术发现激光直写诱导析出的晶体分布均匀, 晶体的  $c$  轴取向与激光写入方向一致。同时, 晶体  $c$  轴取向会沿着扫描方向(曲线或折线)改变。这是因为焦点中心处及晶线周边的非晶态区域产生晶格应变延缓了晶界的形成, 使得晶体取向未发生骤变, 而是会随着激光写入方向发生渐变, 随着激光线的走势保持单晶的特性, 同时他们认为初期形成的晶种的取向并不影响激光扫描方向对晶体取向的作用。

随后, Stone 等<sup>[40]</sup>通过探讨飞秒激光和连续波长激光诱导析晶的特征, 分析了飞秒激光直写晶线的形成机理, 提出激光诱导玻璃内部晶体析出与温度梯度、元素分布及玻璃本征的成核-生长速率有关。通过调整写入速度或者脉冲能量可在一定程度上调整聚焦区域的温度使其适合晶体生长。但他们指出, 激光辐射时需要有足够的能量保证非线性吸收的发生, 但不能使其过高造成焦点处的适温区过窄, 因此调整材料本征的成核与生长速率才是有效途径。同时, 他们认为激光聚焦深度会影响聚焦中心处的温度, 改变该处形成的空洞的大小及密度, 当激光诱导形成的空洞表面或其他缺陷作为异质成核位点时, 静态析晶过程和聚焦深度会表现出关联性<sup>[47]</sup>。为了解决聚焦深度对激光诱导析晶造成的影响, Stone 等<sup>[48]</sup>利用像差校正, 保证了脉冲能量不变的前提下激光-玻璃相互作用区域的大小和性质不随着深度而发生变化, 环境扫描示意图(ESEM)及晶粒取向反极图(IPF)均显示可通过飞秒激光辐照在玻璃内部诱导析出具有高取向性的 LaBGeO<sub>5</sub> 晶线(如图 4 所示)。在前期研究的工作基础上, 该组随后提出利用动态相位调制进行动态像差校正实现玻璃内部三维图像构建, 通过定量地评估激光直写倍频波导的能量传输性能, 首次验证了激光诱导光子器件的制备可能性<sup>[49]</sup>。Lipat'ev 等<sup>[50]</sup>则认为, Gauss 脉冲光束诱导析出的晶线质量较差, 不能作为波导应用。通过加入其它光学器件破坏高斯光束的对称性形成椭圆脉冲光束, 可使激光辐射过程中引起更大面积的非线性吸收, 降低了自聚焦的可能性。他们在 25La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-30B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-45GeO<sub>2</sub> 玻璃内部利用椭圆脉冲光束直写形成的晶线中发现多模波导现象, 其传播损失低于 3.1 dB/cm (1 030 nm)。该数值与同种单晶波导的传播损失在同一数量级, 且其 SHG 转换效率约为 0.91%/W。同时, 用椭圆脉冲光束替代高斯脉冲光束, 可以得到高度取向的激光线的同时还可以有效的提高写入速度, 提高写入效率。

而在激光辐照后通过热处理, 可以有效的减少激光光线中的缺陷, 提高单晶质量。随后他们还通过空间光调制(SML)来实现光斑特性调控, 从 Gauss 光束变为光学涡旋光束来调控玻璃中析晶行为<sup>[51]</sup>。

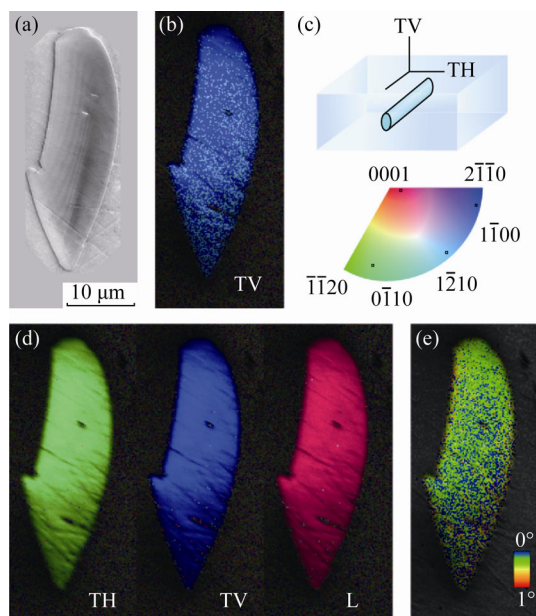
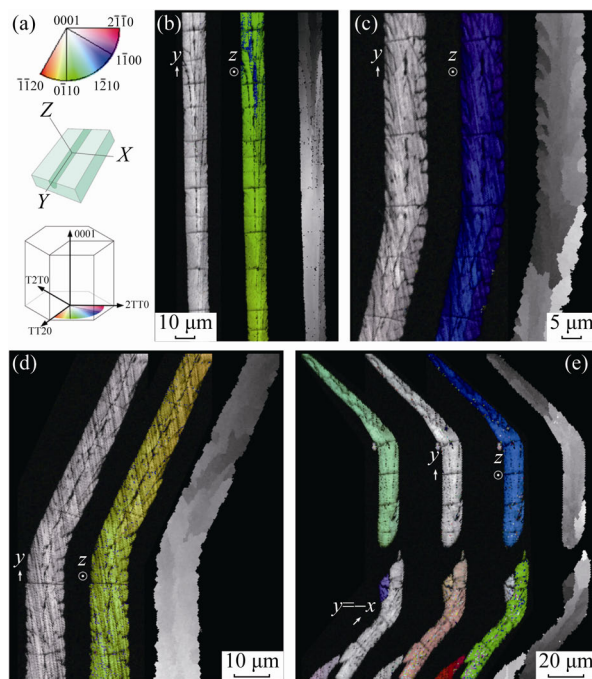


图4 LaBGe<sub>5</sub> 晶线横截面的 ESEM 图及晶粒 IPF 示意图<sup>[48]</sup>  
Fig. 4 ESED image of the cross section of LaBGe<sub>5</sub> crystal line and IPF maps<sup>[48]</sup>

另外, 该玻璃体系中首先会析出 Ge 纳米晶及中间相 LaBO<sub>3</sub>。Ge 纳米晶可以作为异质成核位点促进 LaBGeO<sub>5</sub> 晶体的形成。如果不能形成 Ge 纳米晶, 则较难形成 LaBO<sub>3</sub> 和 LaBGeO<sub>5</sub> 微晶。而玻璃中飞秒激光直写晶线中晶体的取向变化及其析晶过程与原始玻璃组分是否有关, 还需进一步探讨<sup>[52]</sup>。为了得到高质量单晶的激光直写三维图案, Stone 等<sup>[53]</sup>通过研究激光直写晶线的不同弯曲角度下晶粒的取向特征, 提出晶粒的择优取向是晶粒在不同方向上竞争生长的结果。电子背散射衍射(EBSD)结果显示, 弯曲角度较小时, 则晶粒的取向因小角度晶界的积累逐渐变化; 弯曲角度较大时, 则会突兀地出现新的取向(如图 5 所示)。且激光写入速度、温度梯度及晶粒的最快生长速率都会影响晶线中晶粒取向和分布。McAnany 等<sup>[54]</sup>则通过非化学计量比的玻璃组分中进行玻璃内部飞秒激光诱导析晶的探索, 分析了玻璃组成-激光扫描速率-激光诱导析晶行为之间的关系。他们指出, 在 La 过量的玻璃体系中 (La1.1), 其成核范围较广, 在聚焦点处适合析晶的区域更广, 而对于 La 不足的体系 (La0.9), 其本征成核温度范围较窄, 成核几率小, 在静态辐射过程中

较难析晶。通过将 La1.1 玻璃和 La0.9 玻璃经过热处理融合一起, 在 La1.1 体系内部形成籽晶后通过移动焦点将其引入至 La0.9 体系内实现激光直写析晶。他们认为窄的成核区域会避免取向紊乱的新晶粒的出现可保证晶线的单晶质量。因此, 高扫描速率的激光直写更适合在 La1.0 和 La1.1 体系中形成定向析晶而低扫描速率激光直写则适合 La0.9 体系。



The bend angles is of 0°, 15°, 25°, and 45°, respectively.

图5 不同弯曲角度的晶线的 EBSD 谱<sup>[53]</sup>  
Fig. 5 EBSD results for crystal lines grown at 20 μm/s with varying degrees of bends<sup>[53]</sup>

随后, 文献[55]结合 X 射线吸收近边结构 (XANES) 及 X 射线荧光光谱 (XRF) 等方法, 探讨了玻璃经激光辐射后在析晶前的结构变化: LaBGeO<sub>5</sub> 晶体析出前, 辐照区域 Ge—O 键的键长较玻璃基质中的更长, 且随着 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的增加, B 的配位数会减少。在辐照区域会形成 Ge 纳米颗粒, 这与前人的研究结果相一致<sup>[52]</sup>。而激光辐照产生的等离子体形成电场会驱使元素会沿着光束传播的方向非均匀分布, 使得 Ge 与 La 元素在激光-玻璃作用区域内发生非均质聚集。

### 3.2 LiNbO<sub>3</sub> 晶体

LiNbO<sub>3</sub> 晶体作为一种重要的铁电材料, 因其优良的电-光效应、光折射及非线性性能, 广泛应用于表面声波器件、集成光学中的相位调制波导等方面。因此如何在玻璃内部进行高取向 LiNbO<sub>3</sub> 晶体的激光直写可控析出则吸引了广泛的关注。研究学

者首先通过连续波长激光在不同玻璃体系中, 如  $1\text{CuO}:40\text{Li}_2\text{O}-32\text{Nb}_2\text{O}_5-28\text{SiO}_2$ 、 $0.5\text{CuO}:40\text{Li}_2\text{O}-32\text{Nb}_2\text{O}_5-28\text{SiO}_2$ 、 $0.5\text{CuO}-0.5\text{Er}_2\text{O}_3:40\text{Li}_2\text{O}-32\text{Nb}_2\text{O}_5-28\text{SiO}_2$  及  $5\text{Sm}_2\text{O}_3:35\text{Li}_2\text{O}-30\text{Nb}_2\text{O}_5-20\text{SiO}_2-15\text{B}_2\text{O}_3$  体系的玻璃表面通过 REAH 和 TMAH 可得到  $c$  轴方向与激光写入方向平行的  $\text{LiNbO}_3$  晶线<sup>[56]</sup>。Poumellec 等<sup>[27]</sup>仅通过飞秒激光辐照在  $0.6(\text{Li}_2\text{O}-\text{NbO}_5)-0.4\text{SiO}_2$  体系中得到具有一定取向性的  $\text{LiNbO}_3$  相晶体。结果指出, 晶线中大部分晶粒的  $c$  轴与激光写入的方向平行, 在析晶区域上部和尾部晶粒的  $c$  轴则与激光写入方向垂直。他们还通过检测偏振方向-二次谐波产生的强度之间的关系来衡量晶线中晶体的宏观取向性。同时, 通过温度场计算模拟可得移动的温度场不再是圆环形, 而是在光斑后形成一个更大的加热区及更弱的梯度场(如图 6 所示)。激光写入时温度场分布与激光脉冲的能量、重复频率和材料本征热扩散性质有关。温度场及化学势梯度决定了籽晶生长的方向。由于温度梯度方向上的变化使区域 1 中晶粒沿着激光写入的方向进行取向, 区域 2 中晶粒取向则与激光写入方向垂直。随后 Liu 和 He 等<sup>[42]</sup>通过改变激光参数在同玻璃体系找到激光改性阈值, 同时探讨激光脉冲能量及写入时偏振方向对晶体析出及取向的关系: 聚焦中心平均温度处于晶粒成核-生长适温区则易形成大尺寸晶粒, 反之则会得到较小的纳米晶甚至不会析晶; 由于脉冲前倾斜(PFT)的存在, 激光偏振方向会影响聚焦区域形成

等离子体密度梯度, 从而在微秒的范围内形成难以被温度场消除的非对称的空间电荷(其方向决定于 PFT 和激光偏振方向), 晶粒的取向则决定于铁电晶体偶极矩(极轴)方向和空间电荷形成的电场方向, 当偶极矩方向正好与 PFT 和偏振方向平行平行时, 则仅考虑温度梯度的影响。因此, 他们提出通过改变空间电荷形成的电场方向是对晶粒的取向进行调控的一个策略。

Poumellec 等<sup>[57]</sup>则进一步发现当脉冲能量较小时, 该体系中激光-玻璃作用区域中形成的自组装纳米结构会导致晶线中出现双折射现象且慢轴与激光偏振方向垂直, 升高能量会使作用区域析出晶体并形成有序纳米结构。同时, 当激光偏振方向与写入方向平行时, 晶粒形成织构; 当激光偏振方向与写入方向垂直时, 则晶粒取向紊乱。他们指出这个纳米结构的产生与热力学引起的化学组成波动有关。通过进一步分析发现, 玻璃体相中并无化学组成变化, 而在析晶区域有纳米尺度的 Si 和 Nb 元素迁移现象, 这可能是因为共熔体冷却时存在分相使得析晶区域形成  $\text{SiO}_2$  非晶相及  $\text{LiNbO}_3$  晶相, 进一步解释了 Zhang 等<sup>[58]</sup>在研究过程中存在的问题。他们通过 XANES 表征发现 Nb 周边的有序性增加, 提出在 Nb 原子周边开始发生析晶<sup>[59]</sup>。随后, 他们通过探讨高频条件下脉冲能量、激光-玻璃作用区域内结构及折射率之间的关系, 表明晶线折射率的变化与晶粒的织构有显著的联系。而且通过改变脉冲能量、

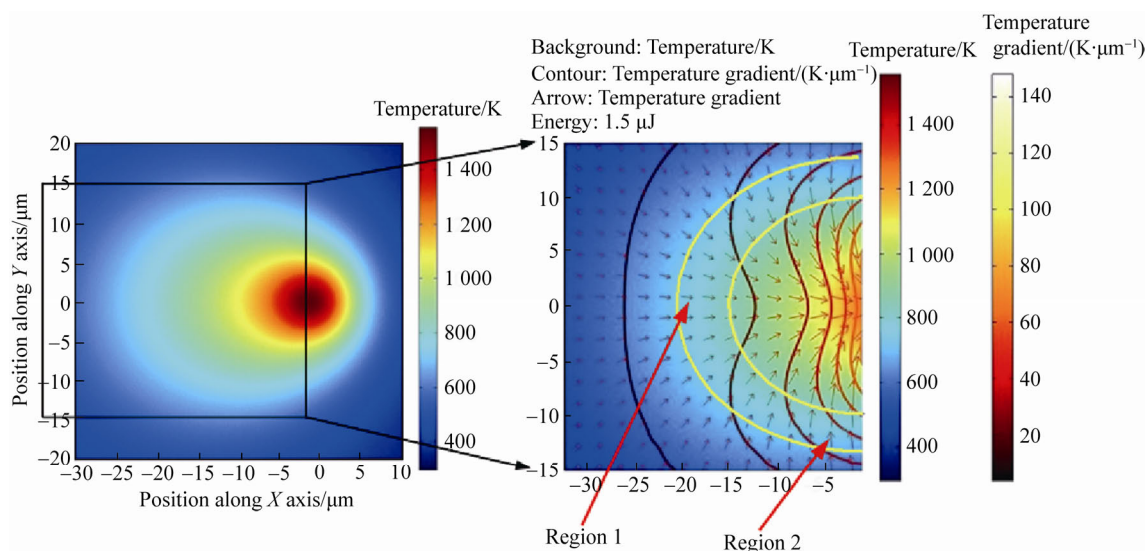


图 6  $0.6(\text{Li}_2\text{O}-\text{NbO}_5)-0.4\text{SiO}_2$  玻璃体系聚焦中心处温度场及温度梯度计算模拟图, 激光参数:  $1.5 \mu\text{J}/\text{pulse}$ 、 $100 \mu\text{m}/\text{s}$ 、 $300 \text{kHz}$ <sup>[27]</sup>  
Fig. 6 Calculation of the temperature field and of the thermal gradient distribution under scanning in the middle depth of the volume interaction  $0.6(\text{Li}_2\text{O}-\text{NbO}_5)-0.4\text{SiO}_2$  glass for pulse energy of  $1.5 \mu\text{J}/\text{pulse}$ , scanning speed of  $100 \mu\text{m}/\text{s}$  to the right-hand side and repetition rate of  $300 \text{kHz}$ <sup>[27]</sup>

激光写入偏振方向等参数, 可以有效的改变激光作用区域中纳米微结构的取向、分布及折射率等<sup>[60]</sup>。通过分析系统的总结了激光参数对激光诱导析晶和取向性的调控机制, 为实现三维多功能光学器件如二次谐波产生波导、光电波导、全集成光学隔离器和基于双折射的光学器件提供了理论基础<sup>[61]</sup>。

Veenhuizen 等<sup>[62]</sup>则认为激光扫描速度和能量密度可以有效控制单晶写入, 而在顶部及底部析出的多晶则多是因为球形像差引起的温度梯度不同。从紊乱取向到与激光写入方向平行, 晶体的  $c$  轴是渐变式旋转。晶线中对称的取向导致晶体的折射率从中心向外部降低, 为其在单晶渐变折射率光波导中的应用提供了可能性。

随后, 研究人员通过比较不同玻璃体系 (40SrO-20TiO<sub>2</sub>-40SiO<sub>2</sub> 和 33Li<sub>2</sub>O-33Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-34SiO<sub>2</sub>) 中激光诱导析晶情况, 指出玻璃体系本身的物理化学性能的差异及 Sr/Si 元素在温度梯度作用下的迁移现象<sup>[63]</sup>会导致两类玻璃体系中激光线内析出晶体的尺寸、形貌、晶粒取向及相组成均有所不同<sup>[64]</sup>。Lotarev 等<sup>[65]</sup>讨论了同玻璃体系中组分比例不同时 (25Li<sub>2</sub>O-30Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-45GeO<sub>2</sub> 和 30Li<sub>2</sub>O-25Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-45GeO<sub>2</sub>) 飞秒激光诱导析出 LiNbO<sub>3</sub> 相晶体, 并讨论了不同组分中激光偏振方向与双折射快轴取向之间的关系。Muzi 等<sup>[66]</sup>则探讨了 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的引入对于不同玻璃体系中 (LNSB: Li<sub>2</sub>O-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 玻璃体系与 LNS: Li<sub>2</sub>O-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> 体系) 激光诱导定向析晶的影响。他们发现 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 可有效降低玻璃的黏度提高晶体生长速率, 使该体系具有更宽的析晶适温区, 更容易实现激光诱导析晶。事实上, 聚焦点处的最高平均温度取决于脉冲能量及重复频率, 并不随激光扫

描速度而改变。因此, 在前者中即使将激光写入速度提高至 5 倍 (612  $\mu\text{m/s}$ ), 其聚焦点附近温度梯度仍处于玻璃析晶温度范围内, 仍可进行激光直写定向析晶 (如图 7 所示)。激光写入速度不会影响激光-玻璃相互作用区域的尺寸大小, 但是会改变作用区域内部析出晶粒大小影响光散射: 激光写入速度越高, 作用区域内部的层状结构越小, 双折射相位延迟相应减小; 写入速度越小, 虽然晶粒可能形成类似单晶的组织但是强光散射也限制其应用。同时, 他们发现部分 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 取代 SiO<sub>2</sub> 并不影响晶粒取向的调控, 仍能在 LNSB 体系中通过改变激光写入偏振方向调整晶粒取向从而调控材料的 SHG 的特性<sup>[67]</sup>。

### 3.3 Fresnoite 型晶体 Ba<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (Sr<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/Ba<sub>2</sub>TiGe<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)

Fresnoite 型 (钡钛硅型) 晶体 Ba<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 是一种较为昂贵的晶体, 其非线性系数与 LiNbO<sub>3</sub> 相当, 在电-光调制、铁电存储等方面有广泛的应用。在 Yonesaki 等<sup>[68]</sup>的工作基础上, Dai 等<sup>[69]</sup>在 BaO-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 玻璃内部实现了飞秒激光诱导晶体 Ba<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 的析出及晶线直写。随后, 他们改变玻璃组成, 在 BaO-TiO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub> 玻璃表面利用飞秒激光辐照析出具有一定取向性的 Ba<sub>2</sub>TiGe<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 晶线, 实现激光诱导定向析晶<sup>[4]</sup>。Liu 等<sup>[2]</sup>则在他们工作的基础上, 将 SrO 替换 BaO 在 33.3SrO-16.7TiO<sub>2</sub>-50SiO<sub>2</sub> 体系中经飞秒激光诱导得到了钡钛硅相晶体-Sr<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>。与前人研究结果不同的是, 他们发现析晶区域仅在激光-玻璃相互作用区域头部及边界处且晶粒的取向为非对称分布。他们认为激光辐照过程中存在的 Sr 和 Si 元素的迁移, 焦点中心处的温度过高不适宜晶体成核-生长的发生, 且因有质

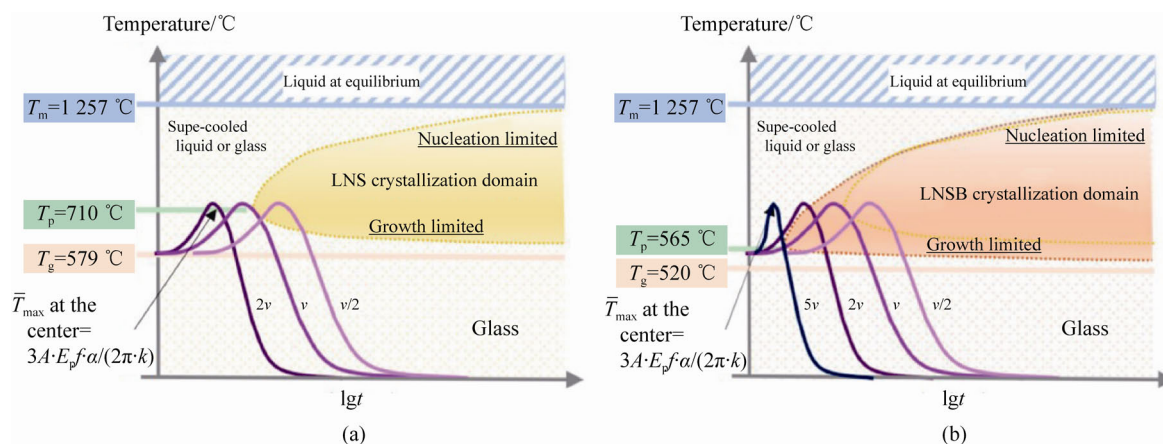


图 7 激光扫描速率对(a) LNS 体系和(b) LNSB 体系中诱导析晶的影响示意图<sup>[67]</sup>

Fig. 7 Scheme of the effect of the scanning speed on the crystallization for the two glasses ((a) LNS and (b) LNSB) investigated<sup>[67]</sup>

动力(光压)的存在使得玻璃内部空间电场、电荷分布及应力分布存在非对称性,从而出现非对称取向析晶的现象。

Lipat'ev 等<sup>[70]</sup>则对激光脉冲能量及扫描速度对晶线中  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$  晶粒的析出及形貌影响进行了分析,并在此基础上将高斯光束转换为椭圆形光束<sup>[71]</sup>,提高写入速度的同时还得到高度取向的激光线。此外,他们提出可在激光辐照后通过后续热处理过程减少激光线中的缺陷,提高晶线单晶质量<sup>[72]</sup>。若玻璃中激光诱导析出的晶体缺陷较多或需要对其析晶区域进行剪裁,则可通过激光诱导析晶的逆过程-激光诱导玻化在玻璃内部空间实现晶体玻化的过程<sup>[73]</sup>。

### 3.4 其他非线性光学晶体晶体

自 Miura 等<sup>[24]</sup>在  $47.5\text{BaO}-5\text{Al}_2\text{O}_3-47.5\text{B}_2\text{O}_3$  玻璃内部通过飞秒激光诱导析出具有二阶非线性光学性能的  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  晶体后,研究学者们开始尝试不同玻璃体系中通过激光诱导在玻璃内部析出功能晶体,如在  $50\text{BaF}_2-25\text{Al}_2\text{O}_3-25\text{B}_2\text{O}_3$  中析出二阶非线性晶体  $\text{BaAlBO}_3\text{F}_2$ <sup>[74]</sup>、 $21.25\text{Gd}_2\text{O}_3-63.75\text{MoO}_3-15\text{B}_2\text{O}_3$  中析出铁电晶体  $\beta\text{-Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ <sup>[75]</sup>、 $40\text{ZnO}-30\text{Bi}_2\text{O}_3-30\text{B}_2\text{O}_3$  玻璃体系中析出非线性晶体  $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ <sup>[76]</sup>、 $5\text{PbO}-3\text{GeO}_2$  体系中析出铁电晶体  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ <sup>[77]</sup>等,他们通过寻找不同玻璃体系中激光诱导晶体析出的适宜条件,阐述了飞秒激光诱导可控析晶过程及其对非线性性能的影响机制,为飞秒激光诱导析晶领域的拓展开辟了新的途径。

## 4 总结与展望

主要综述了飞秒激光在玻璃内部实现空间选择性可控析晶的近期研究进展,以  $\text{La-B-Ge}$ 、 $\text{Li-Nb-Si}$ 、 $\text{Ba}(\text{Sr})\text{-Ti-Si}$  等氧化物玻璃体系为例,介绍了飞秒激光辐照过程中激光-玻璃内部之间的相互作用及其实现玻璃内部空间选择性析晶的影响机制。以激光参数为考量,其重复频率、脉冲强度、偏振方向、PFT 方向、扫描速度、聚焦深度、球形像差等因素都会影响其与玻璃的相互作用;以玻璃体系为考量,其组成(成玻特性)、本征物化性质(热扩散系数、密度、热容等)等均会影响其在辐照后的结构变化行为。

目前,研究学者们已采用热场辅助激光写入或空间光调制等手段在  $\text{La-B-Ge}$  玻璃体系中实现单晶写入并进行二阶非线性波导性能测试,这为实现大规模集成光子器件的制备奠定了重要的基础,但其

中仍存在许多问题函待解决,如激光诱导析晶过程中晶相-非晶相界面处结构的变化等还需进一步探讨。同时,研究学者们开始拓宽玻璃体系丰富激光诱导晶体析出类型,并且通过理论计算模拟来探讨辐射过程中玻璃微结构的变化及其与折射率、双折射等光学性质之间的关系,但是如何在不同玻璃体系中有效控制激光写入时玻璃微结构及晶体取向,如何实现定向析晶的同时调控这些光学性质,使其真正达到应用要求,是实现光子器件制备的重要挑战。另外,玻璃的组分灵活多样,利用飞秒激光可在玻璃内部空间实现其他功能晶体如上转换晶体、金属纳米颗粒、高折射率晶体等可控析出,使其在光存储、光学显示及全光开关等领域得到应用也是该领域的应用拓展方向。

### 参考文献:

- [1] QIU J, MIURA K, HIRAO K. Femtosecond laser-induced microfeatures in glasses and their applications[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2008, 354(12): 1100–1111.
- [2] HE X, POUMELLE B, LIU Q M, et al. One-step photoinscription of asymmetrically oriented fresnoite-type crystals in glass by ultrafast laser[J]. *Opt Lett*, 2014, 39(18): 5423–5426.
- [3] QIU J R. Controlling the metastable states of glasses by external fields[J]. *Int J Appl Glass Sci*, 2016, 7(3): 270–284.
- [4] 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.
- [5] GLEZER E N, MAZUR E. Ultrafast-laser driven micro-explosions in transparent materials[J]. *Appl Phys Lett*, 1997, 71(7): 882–884.
- [6] MIURA K, QIU J R, INOUE H, et al. Photowritten optical waveguides in various glasses with ultrashort pulse laser[J]. *Appl Phys Lett*, 1997, 71(23): 3329–3331.
- [7] HOMOELLE D, WIELANDY S, GAETA A L, et al. Infrared photosensitivity in silica glasses exposed to femtosecond laser pulses[J]. *Opt Lett*, 1999, 24(18): 1311–1313.
- [8] SUDRIE L, FRANCO M, PRADE B, et al. Writing of permanent birefringent microlayers in bulk fused silica with femtosecond laser pulses[J]. *Opt Commun*, 1999, 171(4/6): 279–284.
- [9] MIURA K, QIU J R, 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.
- [10] STRELTSOV A M, BORRELLI N F. Fabrication and analysis of a directional coupler written in glass by nanojoule femtosecond laser pulses[J]. *Opt Lett*, 2001, 26(1): 42–43.
- [11] ZEIL P, VOIGTLANDER C, THOMAS J, et al. Femtosecond laser-induced apodized Bragg grating waveguides[J]. *Opt Lett*, 2013, 38(13): 2354–2356.
- [12] GRENIER J R, FERNANDES L A, HERMAN P R. Femtosecond laser

- writing of optical edge filters in fused silica optical waveguides[J]. *Opt Express*, 2013, 21(4): 4493–4502.
- [13] CHEN H Y, LV T, ZHENG A S, et al. Directly writing embedded waveguides in lithium niobate by a femtosecond laser[J]. *Optik*, 2013, 124(3): 195–197.
- [14] BRICCHI E, MILLS J D, KAZANSKY P G, et al. Birefringent fresnel zone plates in silica fabricated by femtosecond laser machining[J]. *Opt Lett*, 2002, 27(24): 2200–2202.
- [15] 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.
- [16] DING Y, MIURA Y, NAKAOKA S, et al. Oriented surface crystallization of lithium niobate on glass and second harmonic generation[J]. *J Non-Cryst Solids*, 1999, 259(1/3): 132–138.
- [17] DING Y, MIURA Y, YAMAJI H. Oriented surface crystallisation of lithium disilicate on glass and the effect of ultrasonic surface treatment[J]. *Phys Chem Glass*, 1998, 39(6): 338–343.
- [18] ASHBEE K H G. Anisotropic glass-ceramics produced by extrusion through opposed dies[J]. *J Mater Sci*, 1975, 10(6): 911–917.
- [19] KEDING R, RUSSEL C. The mechanism of electrochemically induced nucleation in glass melts with the composition  $2\text{BaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot 2.75\text{SiO}_2$ [J]. *J Non-Cryst Solids*, 2005, 351 (16/17): 1441–1446.
- [20] TOYOHARA N, BENINO Y, FUJIWARA T, et al. Enhancement and depression in second-order optical nonlinearity of  $\text{Ba}_2\text{TiGe}_2\text{O}_8$  in crystallized glass prepared in a high magnetic field[J]. *J Appl Phys*, 2006, 99(4): 043515.
- [21] FISETTE B, BUSQUE F, DEGORCE J Y, et al. Three-dimensional crystallization inside photosensitive glasses by focused femtosecond laser[J]. *Appl Phys Lett*, 2006, 88(9): 091104.
- [22] KOMATSU T, IHARA R, HONMA T, et al. Patterning of non-linear optical crystals in glass by laser-induced crystallization[J]. *J Am Ceram Soc*, 2007, 90(3): 699–705.
- [23] ZHU B, DAI Y, MA H L, et al. Femtosecond laser induced space-selective precipitation of nonlinear optical crystals in rare-earth-doped glasses[J]. *Opt Express*, 2007, 15(10): 6069–6074.
- [24] MIURA K, QIU J, MITSUYU T. Space-selective growth of frequency-conversion crystals in glasses with ultrashort infrared laser pulses[J]. *Opt Lett*, 2000, 25 (6): 408–410.
- [25] DAI Y, ZHU B, QIU J R, 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.
- [26] 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(10/11): 885–892.
- [27] FAN C X, POUMELLE B, LANCRY M, et al. Three-dimensional photoprecipitation of oriented  $\text{LiNbO}_3$ -like crystals in silica-based glass with femtosecond laser irradiation[J]. *Opt Lett*, 2012, 37(14): 2955–2957.
- [28] DAI Y, MA H L, 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.
- [29] DAI Y, ZHU B, QIU J R, et al. Space-selective precipitation of functional crystals in glass by using a high repetition rate femtosecond laser[J]. *Chem Phys Lett*, 2007, 443(4/6): 253–257.
- [30] BRABEC T, KRAUSZ F. Intense few-cycle laser fields: Frontiers of nonlinear optics[J]. *Rev Mod Phys*, 2000, 72(2): 545–591.
- [31] SCHAFFER C B, BRODEUR A, MAZUR E. Laser-induced breakdown and damage in bulk transparent materials induced by tightly focused femtosecond laser pulses[J]. *Meas Sci Technol*, 2001, 12(11): 1784–1794.
- [32] CHAN J W, HUSER T R, RISBUD S H, et al. Modification of the fused silica glass network associated with waveguide fabrication using femtosecond laser pulses[J]. *Appl Phys a Mater*, 2003, 76(3): 367–372.
- [33] CHAN J W, HUSER T, RISBUD S, et al. Structural changes in fused silica after exposure to focused femtosecond laser pulses[J]. *Opt Lett*, 2001, 26(21): 1726–1728.
- [34] POUMELLE B, LANCRY M, CHAHID-ERRAJI A, et al. Modification thresholds in femtosecond laser processing of pure silica: review of dependencies on laser parameters[J]. *Opt Mater Express*, 2011, 1(4): 766–782.
- [35] BRICCHI E, KLAPPAUF B G, KAZANSKY P G. Form birefringence and negative index change created by femtosecond direct writing in transparent materials[J]. *Opt Lett*, 2004, 29(1): 119–121.
- [36] SHIMOTSUMA Y, KAZANSKY P G, QIU J R, et al. Self-organized nanogratings in glass irradiated by ultrashort light pulses[J]. *Phys Rev Lett*, 2003, 91(24): 247405.
- [37] CANNING J, LANCRY M, COOK K, et al. Anatomy of a femtosecond laser processed silica waveguide[J]. *Opt Mater Express*, 2011, 1(5): 998–1008.
- [38] BHARDWAJ V R, CORKUM P B, RAYNER D M, et al. Stress in femtosecond-laser-written waveguides in fused silica[J]. *Opt Lett*, 2004, 29(12): 1312–1314.
- [39] POUMELLE B, SUDRIE L, FRANCO M, et al. Femtosecond laser irradiation stress induced in pure silica[J]. *Opt Express*, 2003, 11(9): 1070–1079.
- [40] STONE A, SAKAKURA M, SHIMOTSUMA Y, et al. Formation of ferroelectric single-crystal architectures in  $\text{LaBGeO}_5$  glass by femtosecond vs. continuous-wave lasers[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2010, 356(52/54): 3059–3065.
- [41] KIM E, SHIMOTSUMA Y, SAKAKURA M, et al. Nano periodic structure formation in 4H-SiC crystal using femtosecond laser double-pulses[J]. *J Superhard Mater*, 2018, 40(4): 259–266.
- [42] HE X, FAN C X, POUMELLE B, et al. Size-controlled oriented crystallization in  $\text{SiO}_2$ -based glasses by femtosecond laser irradiation[J]. *J Opt Soc Am B*, 2014, 31(2): 376–381.
- [43] YU B, CHEN B, YANG X, et al. Study of crystal formation in borate,

- niobate, and titanate glasses irradiated by femtosecond laser pulses[J]. *J Opt Soc Am B*, 2004, 21(1): 83–87.
- [44] LU B, DAI Y, MA H L. Femtosecond laser induced  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$  crystal precipitation in glass[J]. *J Inorg Mater*, 2009, 24(4): 769–772.
- [45] CAO J, POUMELLE B, BRISSET F, et al. Tunable angular-dependent second-harmonic generation in glass by controlling femtosecond laser polarization[J]. *J Opt Soc Am B*, 2016, 33(4): 741–747.
- [46] STONE A, SAKAKURA M, SHIMOTSUMA Y, et al. Directionally controlled 3D ferroelectric single crystal growth in  $\text{LaBGeO}_5$  glass by femtosecond laser irradiation[J]. *Opt Express*, 2009, 17(25): 23284–23289.
- [47] 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.
- [48] 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.
- [49] STONE A, JAIN H, DIEROLF V, et al. Direct laser-writing of ferroelectric single-crystal waveguide architectures in glass for 3D integrated optics[J]. *Sci Rep-Uk*, 2015, 5: 10391.
- [50] LIPAT'EV A S, LIPAT'EVA T O, LOTAREV S V, et al. Specifics of the crystallization of lanthanum borogermanate glass by a femtosecond laser beam[J]. *Glass Ceram*, 2017, 73 (11/12): 441–445.
- [51] LIPAT'EV A S, LOTAREV S V, SMAYEV M P, et al. Space-selective crystallization of glass by an optical vortex beam[J]. *Crystengcomm*, 2020, 22(3): 430–434.
- [52] LIPAT'EV A S, LOTAREV S V, LIPAT'EVA T O, et al. Early stages of crystallization of lanthanum-borogermanate glass by a femtosecond laser beam[J]. *Glass Ceram*, 2018, 75(5/6): 213–216.
- [53] 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.
- [54] MCANANY S D, VEENHUIZEN K, NOLAN D A, et al. Challenges of laser-induced single-crystal growth in glass: Incongruent matrix composition and laser scanning rate[J]. *Cryst Growth Des*, 2019, 19(8): 4489–4497.
- [55] MCANANY S D, VEENHUIZEN K J, KISS A M, et al. Evolution of glass structure during femtosecond laser assisted crystallization of  $\text{LaBGeO}_5$  in glass[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2021, 551: 120396.
- [56] KOMATSU T, KOSHIBA K, HONMA T. Preferential growth orientation of laser-patterned  $\text{LiNbO}_3$  crystals in lithium niobium silicate glass[J]. *J Solid State Chem*, 2011, 184(2): 411–418.
- [57] CAO J, MAZEROLLES L, LANCERY M, et al. Modifications in lithium niobium silicate glass by femtosecond laser direct writing: morphology, crystallization, and nanostructure[J]. *J Opt Soc Am B*, 2017, 34(1): 160–168.
- [58] ZHANG X C, HE X, LIU Q M, et al. Abnormal elemental redistribution in silicate glasses irradiated by ultrafast laser[J]. *J Alloy Compd*, 2017, 727: 444–448.
- [59] CAO J, POUMELLE B, MAZEROLLES L, et al. Nanoscale Phase separation in lithium niobium silicate glass by femtosecond laser irradiation[J]. *J Am Ceram Soc*, 2017, 100(1): 115–124.
- [60] CAO J, POUMELLE B, BRISSET F, et al. Pulse energy dependence of refractive index change in lithium niobium silicate glass during femtosecond laser direct writing[J]. *Opt Express*, 2018, 26(6): 7460–7474.
- [61] CAO J, LANCERY M, BRISSET F, et al. Femtosecond laser-induced crystallization in glasses: Growth dynamics for orientable nanostructure and nanocrystallization[J]. *Cryst Growth Des*, 2019, 19(4): 2189–2205.
- [62] VEENHUIZEN K, MCANANY S, NOLAN D, et al. Fabrication of graded index single crystal in glass[J]. *Sci Rep-UK*, 2017, 7: 44327.
- [63] WANG Y T, WEI S E, CICCONE M R, et al. Femtosecond laser direct writing in  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  binary glasses and thermal stability of Type II permanent modifications[J]. *J Am Ceram Soc*, 2020, 103(8): 4286–4294.
- [64] HE X, LIU Q M, 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[J]. *Crystals*, 2020, 10(11): 979.
- [65] LOTAREV S V, LIPAT'EVA T O, LIPAT'EV A S, et al. Laser writing of crystalline structures in lithium-niobium-germanate glasses[J]. *Glass Ceram*, 2021, 77(11/12): 409–411.
- [66] 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[J]. *Crystals*, 2021, 11(3): 290.
- [67] MUZI E, CAVILLON M, LANCERY M, et al. Polarization-oriented  $\text{LiNbO}_3$  nanocrystals by femtosecond laser irradiation in  $\text{LiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  glasses[J]. *Opt Mater Express*, 2021, 11(4): 1313–1320.
- [68] SAKAKIBARA N, ITO T, TERASHIMA K, et al. Dynamics of solvated electrons during femtosecond laser-induced plasma generation in water[J]. *Phys Rev E*, 2020, 102(5): 053207.
- [69] KURITA T, SHIMOTSUMA Y, FUJIWARA M, et al. Direct writing of high-density nitrogen-vacancy centers inside diamond by femtosecond laser irradiation[J]. *Appl Phys Lett*, 2021, 118(21): 214001.
- [70] LIPAT'EV A S, MOISEEV I A, LOTAREV S V, et al. Femtosecond laser assisted local crystallization of barium-titanate-silicate glass[J]. *Glass Ceram*, 2018, 74(11/12): 423–427.
- [71] LIPAT'EV A S, LIPATEVA T O, LOTAREV S V, et al. Direct laser writing of  $\text{LaBGeO}_5$  crystal-in-glass waveguide enabling frequency conversion[J]. *Cryst Growth Des*, 2017, 17(9): 4670–4675.
- [72] LIPAT'EV A S, MOISEEV I A, LOTAREV S V, et al. Growth of fresnoite single crystal tracks inside glass using femtosecond laser beam followed by heat treatment[J]. *Cryst Growth Des*, 2018, 18(11): 7183–7190.
- [73] LOTAREV S V, LIPAT'EV A S, LIPATEVA T O, et al. Ultrafast-laser vitrification of laser-written crystalline tracks in oxide glasses[J]. *J*

Non-Cryst Solids, 2019, 516: 1–8.

- [74] DU X, ZHANG H, ZHOU S, et al. Femtosecond laser induced space-selective precipitation of a deep-ultraviolet nonlinear BaAlBO<sub>3</sub>F<sub>2</sub> crystal in glass[J]. J Non-Cryst Solids, 2015, 420: 17–20.

- [75] ZHONG M J, HAN Y M, LIU L P, et al. Crystallization of 21.25Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-63.75MoO<sub>3</sub>-15B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass induced by femtosecond laser at the repetition rate of 250 kHz[J]. Appl Surf Sci, 2010, 257(4):

1185–1188.

- [76] LIU Z, ZENG H D, JI X M, et al. Formation of Bi<sub>2</sub>ZnB<sub>2</sub>O<sub>7</sub> nanocrystals in ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass induced by femtosecond laser[J]. J Am Ceram Soc, 2015, 98(2): 408–412.

- [77] LOTAREV S V, LIPATIEV A S, LIPATEVA T O, et al. Ultrafast laser-induced crystallization of lead germanate glass[J]. Crystals, 2021, 11(2): 193.

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



何璇，目前就职于武汉科技大学材料与冶金学院，博士，副教授/硕士研究生导师。近年来主要从事光电信息材料的微结构与其光学性能之间的联系及理论分析等相关工作，围绕强光场-玻璃材料的内部结构-非线性光学性能之间的有效联系等工作进行研究。担任中国稀土学会光电材料与器件专业委员会委员，在国内外核心期刊 Chem. Comm.、Journal of Power Source 等发表论文近 40 篇，申请中国专利 6 项，授权 5 项，主持并完成国家自然科学基金青年科学基金项目、湖北省科技厅面上项目，作为主要研究人员参与了国家自然科学基金、湖北省科技支撑计划、法国科研属 FLAG 项目等。



刘启明，武汉大学物理科学与技术学院教授，博士生导师。2021 入选武汉东湖高新区第十三批“3551 光谷人才计划”，2016 年武汉大学珞珈特聘教授，2007 年入选教育部“新世纪优秀人才支持计划”，2006 年获湖北省青年杰出人才基金，2007 年获第七届中国硅酸盐学会青年科技奖，2009 年获“湖北省自主创新岗位”首批人选(全省 10 人)，2009 年获第九届湖北省青年科技奖，2010 年入选武汉市“学科带头人计划”。兼任中国硅酸盐学会溶胶凝胶分会常务理事、中国稀土学会光电材料与器件专业委员会委员等，近 5 年作为项目负责人主持承担国家自然科学基金、教育部“新世纪优秀人才支持计划”、武汉市学科带头人计划、武汉“3551 光谷人才计划”、国家知识产权局专利战略推进工

程项目、教育部科学研究重点项目、湖北省青年杰出人才基金、湖北省科技攻关项目、苏州市纳米科技专项、中法先进研究计划(PRA)、深圳市知识创新计划基础研究项目、企业委托等项目 30 多项。在国内外学术刊物上发表研究论文 130 余篇，1 篇入选 ESI 高被引，申请法国专利 1 项，欧洲专利 1 项，国内专利 30 项(授权 10 项)，参加国际会议 23 次(其中邀请报告 6 次)。