

超短脉冲激光照射下氧化铝的烧蚀机理*

李晓溪 贾天卿 冯东海 徐至展

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

(2003 年 6 月 3 日收到, 2003 年 11 月 21 日收到修改稿)

利用烧蚀面积与激光脉冲能量的线性关系, 确定了氧化铝的破坏阈值, 同时采用散射光探测法, 研究了 800 和 400nm 超短脉冲激光作用下氧化铝的破坏阈值对激光脉宽的依赖关系, 并探讨了氧化铝的烧蚀规律. 利用雪崩击穿模型, 解释了实验结果, 并讨论了导带电子光吸收机理.

关键词: 飞秒激光, 氧化铝, 破坏阈值, 雪崩模型

PACC: 4255R, 4265, 7750, 7820

1. 引言

随着激光技术的快速发展, 超短脉冲激光与透明介质的相互作用已经成为广泛关注的课题^[1,2]. 研究的热点主要集中在探讨一些被广泛用于高功率激光的透明材料烧蚀阈值和破坏机理上, 例如熔石英和氟化钙等^[3-5]. 由于氧化铝具有较好的机械、光学和电学特性, 成为人们广泛研究的对象. 人们研究发现在长脉宽领域, 材料的烧蚀阈值与脉宽的二分之一次方成正比, 并推出激光烧蚀主要由热传导过程控制^[6,7]. 但是在超短脉宽领域内, 实验发现了较大的偏离. 随着脉宽的减小, 有的实验小组发现阈值增大^[6], 有的实验小组发现阈值缓慢变小^[4], 并推断材料是由雪崩击穿导致破坏的. 因此, 研究材料的破坏阈值与脉宽的依赖关系对于说明激光对材料的烧蚀机理具有重要意义. 但是在超短脉冲领域内氧化铝的烧蚀阈值与脉宽的依赖关系还未见报道. 目前人们主要是利用 800nm 的激光研究氧化铝表面的烧蚀形貌^[8]、表面的能量沉积^[9]和激光烧蚀阈值与脉冲枪数的关系^[10-12]等, 对于其他波长的超短脉冲激光与材料的相互作用尚未进行系统的研究. 另外, 由于采用不同的标准和判断方法, 各个研究小组得出的氧化铝的烧蚀阈值相差较大. 即使采用同样的标准和判断方法, 由于仪器的测量精度和系统误差, 结果也存在较大差异. 因此, 确定材料的

烧蚀阈值的方法还有待改进.

本文分别采用 800 和 400nm 波长的激光, 研究了在超短脉冲作用下氧化铝的烧蚀形貌, 给出了烧蚀体积及烧蚀面积与激光强度的依赖关系, 同时利用烧蚀面积与激光脉冲能量的线性关系, 计算了氧化铝在 800nm 45fs 激光照射下的烧蚀阈值. 本文还研究了在超短脉冲领域内氧化铝的烧蚀阈值与脉宽的依赖关系, 并讨论了飞秒激光烧蚀氧化铝的物理机理.

2. 实验安排

实验采用钛蓝宝石激光器, 输出波长为 800nm, 脉宽为 45fs. 线偏振激光透过半波片, 再由偏振片反射, 通过旋转半波片可以得到 0—0.7mJ 连续改变的脉冲能量输出. 采用非线性光学玻璃(ZF₆)对脉宽进行展宽, 可以得到 45—800fs 之间变化的不同脉宽. 激光经过凸透镜聚焦后照射在材料的前表面, 束腰半径 ω_0 约为 14 μ m. 氧化铝样品为直径 10mm, 厚度 1mm 的圆片, 双面抛光, 表面的平均粗糙度约为 10nm. 本文利用扫描电子显微镜和原子力显微镜对不同能量的脉冲激光照射下样品表面的烧蚀斑进行了测量, 以确定其绝对烧蚀阈值. 采用原位散射光探测法测量了材料的烧蚀阈值与脉宽的相对依赖关系. 同时, 也研究了利用倍频晶体 KDP 产生 400nm 波长激光照射下氧化铝的烧蚀阈值及其对脉

* 国家重点基础研究项目(批准号: G1999075200)资助的课题.

宽的依赖关系.

3. 结果与讨论

3.1. 烧蚀形貌

已有的研究表明,在皮秒激光领域,当激光强度很弱时,材料表面出现轻微的烧蚀斑,当激光强度较强时,表面会形成粗糙的烧蚀坑,并由此提出了“轻微”烧蚀(“gentle” ablation)和“重”烧蚀(“strong” ablation)的概念.在飞秒激光领域,观察到了类似的情形,如图 1 所示.图 1 给出一个典型烧蚀坑的形貌.烧蚀坑的边缘就是类似“轻微”烧蚀形貌,而中央就是明显的“重”烧蚀形貌.在图 2 的烧蚀侧面图中,在烧蚀坑的底部观察到条纹的出现,我们认为这是在烧蚀末期能量波动以及激光线偏振性等因素引起的.

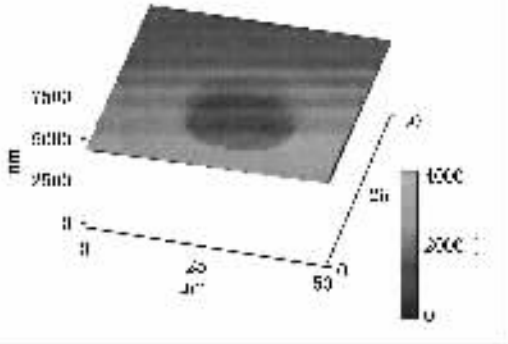


图 1 800nm 激光照射下氧化铝的烧蚀形貌 能量为 12J/cm²

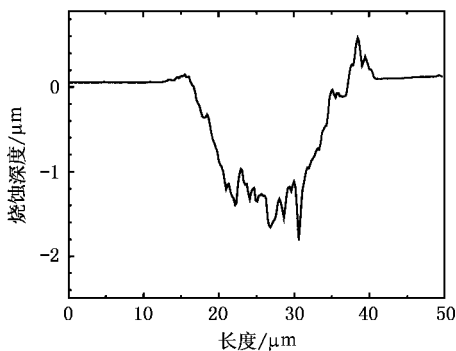


图 2 800nm 45fs 激光照射下激光烧蚀坑的侧面轮廓图

采用 400nm 波长激光烧蚀晶体表面,利用扫描电子显微镜测量材料烧蚀斑的形貌,结果如图 3 所示.实验表明其烧蚀斑较圆,边界明晰,没有尖角状的裂痕.同时烧蚀半径较小,而烧蚀深度却较深.

这说明采用短波长的激光得到的烧蚀斑的质量比 800 nm 激光有较大的提高,有利于材料的微加工.

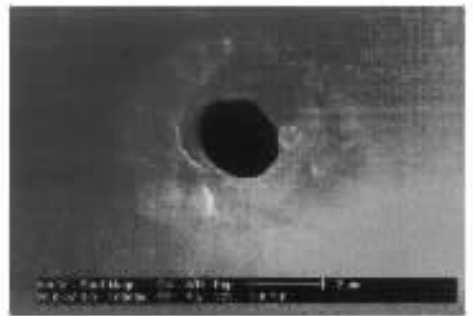


图 3 400nm 激光烧蚀氧化铝的扫描电子显微镜图

利用原子力显微镜得到了材料的烧蚀体积对激光强度的依赖关系,如图 4 所示.实验发现,在激光能量稍高于烧蚀阈值时,材料的烧蚀体积迅速增加,Guizard 等人也观察到了类似的现象^[13].随后,材料的烧蚀体积与激光强度近似呈线性关系.当激光强度增大到一定程度时,烧蚀体积不再增加,而近似保持一定值.我们认为这是因为当激光强度很大时,激光脉冲的前半段在材料表面产生了等离子体,由于等离子体对激光的高反射性,使激光脉冲的后半段不能完全参与材料的破坏过程所致.

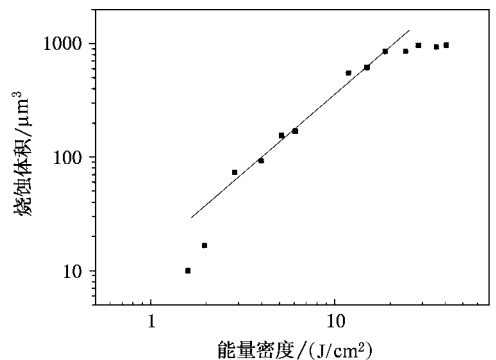


图 4 800nm 激光照射下烧蚀体积对能量密度的依赖关系

3.2. 损伤阈值与破坏机理

透明介质的破坏阈值是材料与激光相互作用研究中的热点,对材料到达阈值点的判定大致有三种方法:一是采用原位散射光探测法,观察是否有等离子体出现;二是样品取下后在显微镜下观察是否有永久性损伤;还有一种是文献 [14] 提出的外推法,通过将烧蚀体积与激光强度的线性关系曲线外推至 $V = 0$ 处得出材料的破坏阈值.我们认为采用外推法

确定材料的烧蚀阈值是一种可行的方法,但目前还存在问题。(1)这种线性规律还缺乏理论基础。(2)由于烧蚀体积形状不规则,计算烧蚀体积存在较大误差。(3)在激光强度逐渐降低靠近烧蚀阈值处,材料的烧蚀体积陡然减小,偏离了其线性规律,从而使外推产生较大的偏差。同时,无论采用以上哪种方法确定材料的烧蚀阈值,都要利用激光的束腰半径,而束腰半径的测量还存在误差。

Liu 首先在实验中发现了烧蚀面积和激光脉冲能量的线性关系,并推出通过该线性关系可简单地计算出材料的烧蚀阈值^[15]。实验中我们也观察到材料的烧蚀面积与激光脉冲能量较好的线性关系,结果如图 5 所示。利用激光光束场强在横截面上的高斯分布,通过对单脉冲积分可以得到激光强度分布与脉冲能量 U 的关系:

$$E = \frac{2U}{\pi\omega_0^2} \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega_0^2}\right), \quad (1)$$

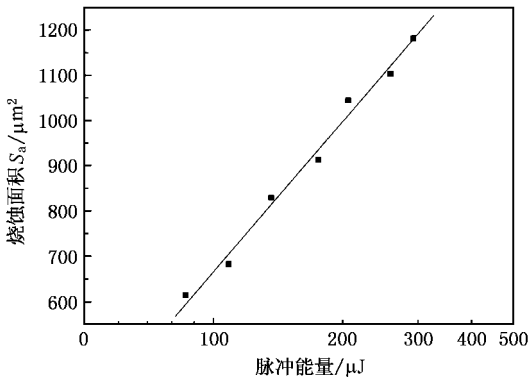


图 5 800nm 激光照射下烧蚀面积对脉冲能量的依赖关系

其中 E 为能量密度, U 为脉冲能量, r 为烧蚀坑的半径。由于同一种材料破坏时临界能量密度 E 保持为一定值,因此脉冲能量与烧蚀面积呈较好的线形关系。利用这种线性关系来确定烧蚀阈值,可以适当加大激光的能量,以减小测量脉冲能量和材料烧蚀面积的相对误差,从而可以有效地避免系统误差和测量 ω_0 时所引入的人为误差。计算结果显示,激光的束腰半径 ω_0 约为 $15\mu\text{m}$,稍大于我们的测量值。在 800nm, 45fs 激光照射下,氧化铝的烧蚀阈值约为 $4.5\text{J}/\text{cm}^2$ 。

利用非线性玻璃对激光脉宽展宽,分别测定了 400 和 800nm 激光照射下氧化铝的烧蚀阈值对脉宽的依赖关系,结果如图 6 和图 7 所示。这个依赖关系明显地偏离了热学破坏的规律,说明在飞秒激光

作用下,材料发生了光学击穿。

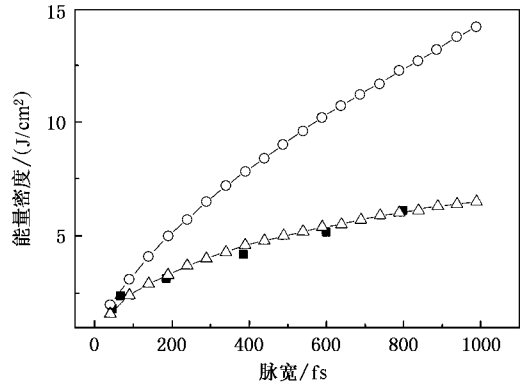


图 6 400nm 激光照射下损伤阈值与脉宽的依赖关系 碰撞电离系数 $\sigma = 0.5$ 。○为只考虑光致电离,△为考虑光致电离和碰撞电离,■为实验结果

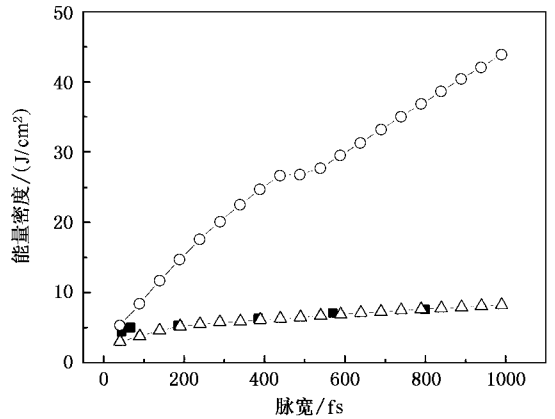


图 7 800nm 激光照射下损伤阈值与脉宽的依赖关系 碰撞电离系数 $\sigma = 1.5$ 。图注同图 6

对于材料烧蚀的机理,人们普遍认为是在激光照射下,大量的材料价带电子转变为导带电子,使其密度迅速增加,当其密度超过等离子体密度时,材料开始大量吸收激光能量,从而导致材料的破坏。从价带电子到导带电子的转变途径有两种:一是价带电子吸收多个光子直接跃迁到导带,即光致电离过程;二是导带电子吸收激光能量导致其动能增加,当其动能超过材料带隙后撞击价带电子,使后者能被激发到导带,一个导带电子变成两个,实现导带电子的数目翻番,这就是雪崩过程,即碰撞电离。因此导带电子数密度 n_e 的演化方程可表示为

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} = W_{PI}(E) + \gamma(E)n_e, \quad (2)$$

其中 E 为激光强度, $W_{PI}(E)$ 为光致电离速率, $\gamma(E)$ 为碰撞电离速率。由于飞秒激光脉冲与材料

相互作用的时间很短,我们忽略了电子散射和电子-空穴的复合速率。对于光致电离速率我们利用 Keldysh 理论计算,计算结果如图 8 所示。其中氧化铝的带隙 E_g 取 8.5eV ,电子与空穴的折合质量近似用导带电子质量代替。碰撞电离的速率拟采用 double-flux 模型计算:

$$\gamma(E) = 1 \int_0^{E_g} \frac{dE_k}{W(E_k)}, \quad (3)$$

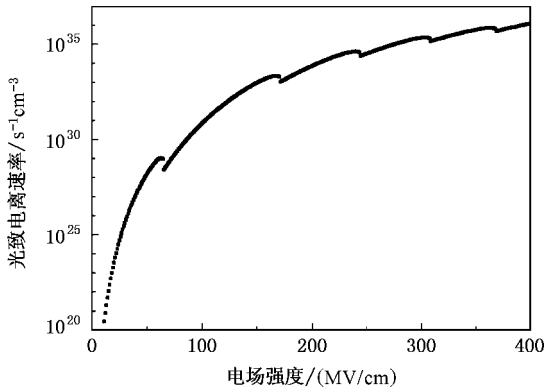


图 8 Keldysh 理论下光致电离速率随电场强度的变化曲线

其中 $W(E_k)$ 为导带电子吸收激光能量的速率。由于对氧化铝的相关研究较少,我们未查到氧化铝中电子-声子的耦合系数,无法计算导带电子对激光能量的吸收速率,从而无法计算碰撞电离速率。但是根据文献 [16] 可以知道,碰撞电离速率与激光强度近似呈线性关系,即 $\gamma(I) = \sigma I$ 。因此根据相关报道,采用不同的系数 σ 对碰撞电离速率进行拟合。将碰撞电离速率和光致电离速率代入导带电子数密度方程中,用等离子体的电子密度 ($n_e = 1.6 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$) 作为材料开始破坏的标准,数值求解方程 (2),可得烧蚀阈值与脉宽的依赖曲线,结果如图 6 和图 7 所示。结果表明:在超短脉冲领域,氧化铝的烧蚀阈值随脉宽的减小而不断降低。如果仅考虑光致电离,理论结果明显高于实验值,且依赖关系也不甚符合。如果考虑了碰撞电离,则可较好地解释实验结果,说明碰撞电离还是在材料的破坏中起着较重要的作用,利用雪崩模型可以较好地解释氧化铝的烧蚀机理。

对比图 6 与图 7,可以发现当激光脉宽从 45 变化到 800fs 时,在 800nm 激光照射下,材料的烧蚀阈值增加了 75% ,而在 400nm 激光照射下,材料的烧蚀阈值却增加了 250% 。我们认为这是由于光致电

离和碰撞电离在烧蚀过程所起的作用不同导致的。在 400nm 激光照射下,材料导带电子主要是由光致电离产生,因此它与只考虑光致电离的计算结果相似,即随脉宽的变小,材料的烧蚀阈值急剧下降。而在 800nm 激光照射下,材料中的导带电子主要是由碰撞电离过程产生,光致电离产生的电子只是作为碰撞电离的“种子”,因此烧蚀过程由碰撞电离控制,所以随脉宽的增加,烧蚀阈值增加的幅度并不大。

为了保持能量和动量守恒,导带电子吸收光子时必须同时吸收或发射一个声子,根据 Drude 金属交流电导理论,单个导带电子吸收激光能量的速率为

$$W_c = \frac{e^2 v E_1^2}{m_e (v^2 + \omega^2)}, \quad (4)$$

其中 E_1 为激光场的平均电场强度, ω 为角频率, v 为电子-晶格离子的散射速率,它包含电子-声学声子和电子-光学声子散射速率。因此,在依靠声子支持的光子吸收条件下,电子-声子相互作用决定了碰撞电离速率。Guizard 等人 [17] 在对氧化镁、二氧化硅和氧化铝的研究中发现:氧化铝中导带电子的寿命大于 3ps ,比二氧化硅中导带电子的寿命(约为 $150\text{—}250\text{fs}$) 高出一个数量级,并推出在二氧化硅中电子-声子的耦合作用要远远强于氧化铝。同时,文献 [18, 19] 计算表明,在 800nm 激光照射下,石英晶体中碰撞电离速率系数 $\sigma = 4.07$,而我们对实验结果的拟合表明,同样条件下氧化铝中的碰撞电离速率系数 $\sigma = 1.5$,仅为二氧化硅该系数的 $1/2$ 强。这说明在氧化铝中,单纯依靠声子支持的光子吸收不足以产生这么大的碰撞电离系数。因此,在氧化铝中,导带电子对激光能量的吸收机理就成为关注的焦点。就我们所知,除声子支持的光子吸收外,导带电子还可以通过空穴散射支持的光子吸收来吸收激光能量。同时,通过价带电子的阈值以上光致电离 (ATI),也可以得到能量足够大的导带电子,以产生雪崩效应。但是对于空穴支持的光子吸收,其吸收速率与空穴的浓度成正比。由于在 400nm 激光作用下其光致电离速率较高,空穴浓度相应也较高,因此其碰撞电离速率应该比 800nm 激光作用下的速率高。对于光致电离由于 400nm 单光子能量比 800nm 单光子能量大也存在同样的趋势,然而实验结果却恰恰相反,我们观察到在 800nm 激光作用下碰撞电离速率比 400nm 激光作用下碰撞电离速率要高。这个现象是我们无法解释的,也许还有别的光吸收机

理在起作用. 因此对于氧化铝中导带电子的光吸收机理, 还值得进一步研究.

4. 结 论

本文研究了在超短脉冲领域内 400 和 800nm 激光与氧化铝的相互作用. 实验发现采用短波长的激

光可以得到较好的烧蚀质量. 利用烧蚀面积与脉冲能量的线性关系, 通过激光强度在横截面上的高斯分布, 准确计算了材料的烧蚀阈值和激光的束腰半径. 实验结果表明在脉宽小于 1ps 范围内, 材料的烧蚀阈值随脉宽的减小不断地降低. 根据雪崩击穿模型, 较好地解释了实验结果, 并对导带电子的光吸收机理进行了讨论.

- [1] Stuart B C *et al* 1995 *Phys. Rev. Lett.* **74** 2248
- [2] Wu Z X *et al* 2002 *Opt. Lett.* **27** 448
- [3] Tien A C *et al* 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 3883
- [4] Varel H, Ashkenasi D, Rosenfeld A, Herrmann R, Noack F and Campbell E E B 1996 *Appl. Phys. A* **62** 293
- [5] Harald O *et al* 2002 *Appl. Surf. Sci.* **197** 839
- [6] Du D, Liu X and Kom G 1994 *Appl. Phys. Lett.* **64** 3071
- [7] Niemz M H 1995 *Appl. Phys. Lett.* **66** 1181
- [8] Tam A C, Brand J L, Cheng D C and Zapka W 1994 *Appl. Phys. Lett.* **55** 2045
- [9] Dreyfus R W, McDonald F A and von Gutfeld R J 1987 *Appl. Phys. Lett.* **50** 1491
- [10] Ashkenasi D, Rosenfeld A, Varel H, Wahmer M and Campbell E E B 1997 *Appl. Surf. Sci.* **120** 65
- [11] Kautek W *et al* 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 3146
- [12] Walkup R E, Jasinski J M and Dreyfus R W 1986 *Appl. Phys. Lett.* **48** 1690
- [13] Guizard S, Semerok A, Gaudin J, Hashida M, Martin P and Quere F 2002 *Appl. Surf. Sci.* **186** 364
- [14] Lenzner M *et al* 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 4076
- [15] Liu J M 1982 *Opt. Lett.* **7** 196
- [16] Stuart B C *et al* 1996 *Phys. Rev. B* **53** 1749
- [17] Guizard S *et al* 1995 *Europhys. Lett.* **29** 401
- [18] Jia T Q, Li R X, Liu Z and Xu Z Z 2002 *Appl. Phys. A* **74** 503
- [19] Jia T Q, Chen H and Wu X 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1277 (in Chinese) [贾天卿、陈 鸿、吴 翔 2000 物理学报 **49** 1277]

The mechanism of ablation of sapphire by an ultra-short pulse laser^{*}

Li Xiao-Xi Jia Tian-Qing Feng Dong-Hai Xu Zhi-Zhan

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

(Received 3 June 2003 ; revised manuscript received 21 November 2003)

Abstract

Based on the linear dependence of laser pulse energy on the ablation area, the ablation threshold fluence of sapphire is calculated in this paper. Meanwhile the threshold fluence of sapphire as a function of pulse duration is studied with an ultra-short pulse laser. The experimental results agree well with the theory of avalanche mode. Finally we discussed the photon absorption mechanism of the conduction band electrons in Al_2O_3 .

Keywords : femtosecond laser, sapphire, threshold fluence, avalanche mode

PACC : 4255R, 4265, 7750, 7820

^{*} Project supported by the State Key Program of Basic Research of China (Grant No. G1999075200).