

激光烧蚀高纯 Zn 形成的微米金属球体对后续脉冲激光的耦合增强效应*

陈明^{1)†} 李爽¹⁾²⁾ 崔清强¹⁾ 刘向东^{1)3)‡}

1) (山东大学物理学院, 济南 250100)

2) (山东协和学院计算机学院, 济南 250100)

3) (山东大学晶体材料国家重点实验室, 济南 250100)

(2013年3月14日收到; 2013年4月19日收到修改稿)

脉冲激光束在低真空(约 2 Pa)环境下聚焦到高纯 Zn 靶表面, 烧蚀区域不仅有中心深孔的宏观损伤, 而且还发现大量微米量级的类似足球形状的金属 Zn 球体结构附着生长在孔洞内侧表面. 实验过程中采用等离子体光谱诊断技术研究宏观和微观损伤对后续脉冲激光的影响程度. 与聚焦于金属 Zn 平滑表面相比, 宏观损伤可以使后续激光诱导的 Zn 原子 334.5 nm 谱线强度提高 10.3%, 在此基础上大量 Zn 微米球体附着在内表面可以使谱线强度再提高 34.3%. 因此, 推断这些金属 Zn 微球表面镶嵌着光洁的纳米量级六边形和五边形小平面, 可以对后续脉冲激光产生镜面反射, 使得激光能量汇聚并耦合增强, 提高烧蚀效率. 实验结果还表明, 这些微米球体的数目随着激光脉冲次数的增加而增多, 使得后续激光能够诱导产生更为致密高温的等离子体. 研究结果有望为激光-金属微孔技术提供新思路.

关键词: 脉冲激光烧蚀, 微纳米结构, 激光诱导等离子体

PACS: 52.38.Mf, 61.72.Qq, 52.50.Jm

DOI: 10.7498/aps.62.165202

1 引言

高功率脉冲激光束 ($> 1 \text{ GW/cm}^2$) 与合金材料相互作用一直是材料物理领域的研究焦点^[1-7], 它可以瞬间烧蚀电离金属, 产生高温致密的等离子体, 在特种合金材料表面改性、沉积制备高温超导薄膜、稀有金属元素微量分析等领域取得显著成果. 近年来, 研究人员充分利用激光束与材料的超快速 (fs—ps) 相互作用特性, 在微纳米材料制备领域取得了令人鼓舞的研究成果^[3-5]. 例如, 2011 年研究人员采用脉冲激光烧蚀 ZnO 纳米胶体的方法, 成功制备出了空间分布均匀、外形高度对称的 ZnO 纳米球^[5]. 该项技术合成周期短, 无须引入其他催化试剂, 实验过程简单快捷, 不易引入杂质, 在微纳米

材料合成制备领域具有极其重要的实际应用价值. 近期, 国内研究人员探讨大功率激光焊接不锈钢板的飞溅特性^[6], 实验模拟分析激光烧蚀球墨铸铁材料裂解槽的裂解性能^[7].

不断地深入探索脉冲激光与合金材料的烧蚀机理以及演化特性等相关内容是改善并提高现有应用的关键, 而且为开发新型应用奠定基础. 众所周知, 脉冲激光与材料相互作用是瞬态多变的物理化学过程, 不仅与材料本身相关, 而且与激光参数 (脉宽、波长、能量、频率等), 作用环境 (气体种类、压强), 脉冲烧蚀次数等诸多因素有密切关系. 近年来, 我们已经初步探讨了高功率脉冲激光烧蚀金属 Zn 材料后表面区域形成微纳米球形结构的形成机制及演化特性^[8,9]. 研究表明: 纳秒量级脉冲激光与金属 Zn 相互作用时, 金属的外

* 国家自然科学基金 (批准号: 11105085, 11075097)、山东省优秀中青年科学家科研奖励基金 (批准号: BS2012CL024) 和山东省高等学校科技计划 (批准号: J12LA51) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: chenming@sdu.edu.cn

‡ 通讯作者. E-mail: xdliu@sdu.edu.cn

表面区域经历了迅速汽化并急剧冷却的过程,而浅表层区域存在着气态和液态混合的亚稳态^[8,9].此外,我们还注意到烧蚀产生的宏观褶皱结构能够提高后续脉冲激光诱导等离子体的电子温度和密度^[10].然而,多次烧蚀后形成的微观球体结构是否能够对后续激光束产生影响?该问题涉及多次脉冲激光烧蚀过程中是否存在不同的作用机制,充分了解该项内容有助于深入研究高频脉冲激光微加工技术.因此在前期研究的基础上,本文采用高功率(14 GW/cm²)激光束作为激发源,低真空条件(约2 Pa)下聚焦于高纯度(99.99%) Zn 靶,结合等离子体光谱诊断技术,重点研究脉冲激光烧蚀 Zn 靶表面形成的微纳米球体结构对后续脉冲激光束的汇聚增强效应.

2 试验系统

本次实验体系与文献[8—10]中所涉及的实验设施相似,实验过程中采用 Nd:YAG 高功率抽运调 Q 激光器,基频激光波长为 1064 nm,脉冲宽度为 10 ns,频率固定在 2 Hz,脉冲激光能量通过能量计(Molelectron, EPM1000)实时监测.实验中靶室的气压抽至机械泵极限值 2 Pa 左右,并将样品置于三维可调的钢质杜瓦瓶中,激光器输出的脉冲激光束经 90° 全反镜改变光路,由焦距为 111 mm 的石英透镜聚焦于高纯度(99.99%)金属 Zn 靶表面.激光作用区域的微纳米结构通过扫描电子显微镜(日立公司生产,型号 S-4800)详细分析,纵深方向的烧蚀深度通过探针式扫描台阶仪(Wyko, NT9100)精确测量.实验过程中诱导产生等离子体的发射光谱通过 50 mm 的石英透镜以 1:1 成像于光谱(Andor, SR-500)入射狭缝,狭缝宽度设为 20 μm,高分辨率的分光光谱仪内置光栅刻痕为 1200/mm(中心闪耀波长为 500 nm),采用 DH740 型号的增强型电荷耦合器件(ICCD)作为光谱探测系统.为了得到等离子体谱线随着时间演化规律,固定光谱采集点(距离靶材料表面 2 mm 垂直距离处),软件控制 ICCD 延迟器,探测器曝光时间固定为 5 ns,这样记录了等离子体不同演变时刻的瞬态信息.

3 实验系统及测量结果

在低真空环境里(约 2 Pa)脉冲激光束作用于高纯度 Zn 靶后的烧蚀区域通过扫描电镜分析,如图 1 所示,入射激光功率密度固定为约 14 GW/cm².

图 1(a)—(d) 依次显示为经过 1, 10, 20 和 30 次脉冲激光烧蚀后的损伤区域扫描电镜图像.

激光束的脉冲次数从单次增加到 30 次,圆形烧蚀区域半径从约 250 μm 逐渐增加到约 290 μm,烧蚀面积增加为原来的 2.56%. 单次脉冲激光束仅在 Zn 靶金表层区域形成损伤.沿着纵深方向,通过扫描台阶仪测量的中心最大深度约 40 μm,然而当激光脉冲次数增加到 30 次,烧蚀区域形成中心深孔,最大深度约 530 μm,损伤深度增加为原来的 13.45 倍.通过对比图 1 中扫描电镜图像,可以发现金属 Zn 靶的烧蚀区域最大横截面积几乎不随着激光脉冲次数的增加而发生明显的改变,然而中心区域的孔洞深度显著增加了十几倍.为了更为精确地描述烧蚀区域在纵深方向的变化规律,通过扫描台阶仪测量高纯 Zn 金属的最大烧蚀深度随着激光脉冲次数的渐变情况,如图 1(e) 所示.根据图 1(e) 的数据及函数拟合情况,可以得出结论:高功率脉冲激光束烧蚀金属 Zn 靶时,中心孔洞最大深度随着脉冲次数的递增呈指数增加趋势.本文的实验过程中激光束的参数(频率、脉宽、波长、能量等)以及环境气体始终保持不变.排除这些实验因素,我们推测图 1 给出的实验结论主要由多次激光束在金属表面形成的烧蚀结构能够对后续脉冲激光束产生耦合增强效应.本文所涉及的烧蚀结构由两部分构成:1) 宏观结构,例如图 1(d) 中的中心深孔;2) 微纳米量级的微观结构,我们注意到在烧蚀区域的中心范围内存在大量的微小金属颗粒镶嵌在中心孔洞的内侧表面的波浪状褶皱峰,尤其是在图 1(c) 中观测更加明显.通过进一步放大扫描电镜倍数,得到 20 次脉冲激光烧蚀后中心区域的精细图像,如图 2 所示.

我们发现中心孔洞的内表面附着生长的金属 Zn 颗粒呈现出微米量级的球形结构,如图 2(b),球体半径大约 2.5 μm.这种几何形貌高度对称的球体表面由许多规则的纳米量级六边形和五边形小平面互相黏合拼接,构成类似足球形状.如图 2(c) 所示,这些具有光洁表面的小平面边长大约在 600—800 nm 范围.这种类似足球形状的微米量级金属 Zn 球体主要形成于低气压(约 2 Pa)烧蚀环境^[9],由于金属 Zn 近表层范围在脉冲激光烧蚀过程中存在着过热的亚稳态,当激光脉冲结束后,外表层 Zn 经历着急剧冷却过程,而近表层的熔融气态金属 Zn 还能够处于热膨胀过程,内外温度梯度较大,迅速冷凝阶段形成微球结构.

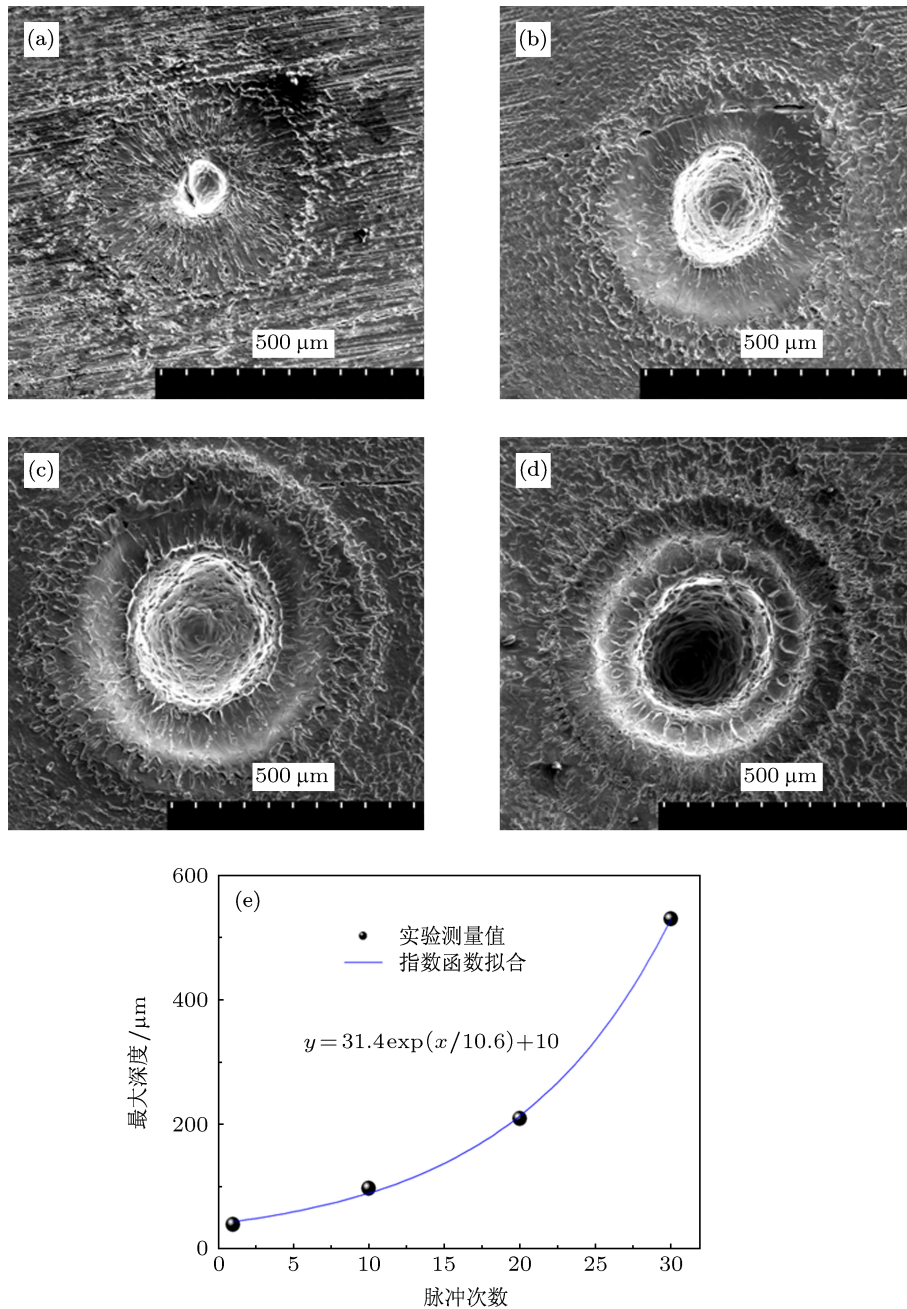


图1 1064 nm 脉冲激光在低真空(约 2 Pa)环境中烧蚀高纯度 Zn 靶,密度约 14 GW/cm²,通过扫描电镜分析烧蚀区域的形貌 (a) 1 次脉冲烧蚀; (b) 10 次脉冲烧蚀; (c) 20 次脉冲烧蚀; (d) 30 次脉冲烧蚀; (e) 扫描台阶仪测量中心孔洞最大深度随着脉冲次数变化情况

我们设计了一套实验方案,来确定两种烧蚀结构(宏观损伤结构以及观测到的微米金属球体)对后续入射激光束的影响情况.首先选取一块未经过激光辐照的金属 Zn(平滑表面)作为参照样,如图 3(a)所示.选取第二块样品要求只有宏观损伤结构.由于微米金属 Zn 球体的形成与烧蚀气压密切相关^[9],将靶室气压增加到常压环境(10⁵ Pa),多次激光烧蚀后金属 Zn 表面只有宏观损伤的中心孔洞,如图 3(b)所示.第三块样品选用图 1(c)给出的既有中心孔洞又有大量的微米金属 Zn 球体

镶嵌在内表面.当后续脉冲激光束作用于三块样品时诱导产生了等离子体,采用光谱探测技术采集等离子体中金属 Zn 的特征光谱线,对比三种情况下的谱线强度,分析烧蚀结构对后续脉冲激光的影响情况.实验过程中光谱探测时间设定为 2 ms,以等离子体中 Zn 原子的特征谱线 330.26 和 334.5 nm 作为光谱分析对象,实验测量结果如图 3(c)所示.相同条件的激光束按照顺序烧蚀三块样品时产生 Zn 原子 334.5 nm 特征谱线峰值强度分别为 2.9×10^4 , 3.2×10^4 和 4.3×10^4 (任意单位).

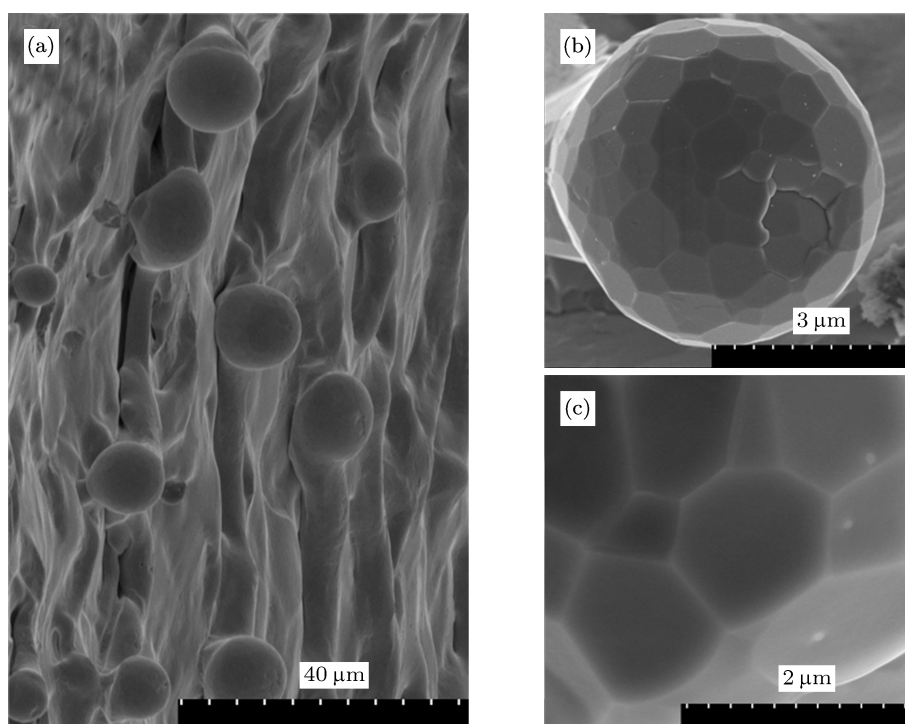


图2 (a)20次脉冲激光束聚焦 Zn 靶, 烧蚀区域中心孔洞的内表面局部放大扫描图像; (b) 再次放大扫描倍数, 观察到类似足球形状的微米量级金属 Zn 球体结构; (c) 进一步放大扫描倍数, 规则排布的纳米量级六边形和五边形小平面

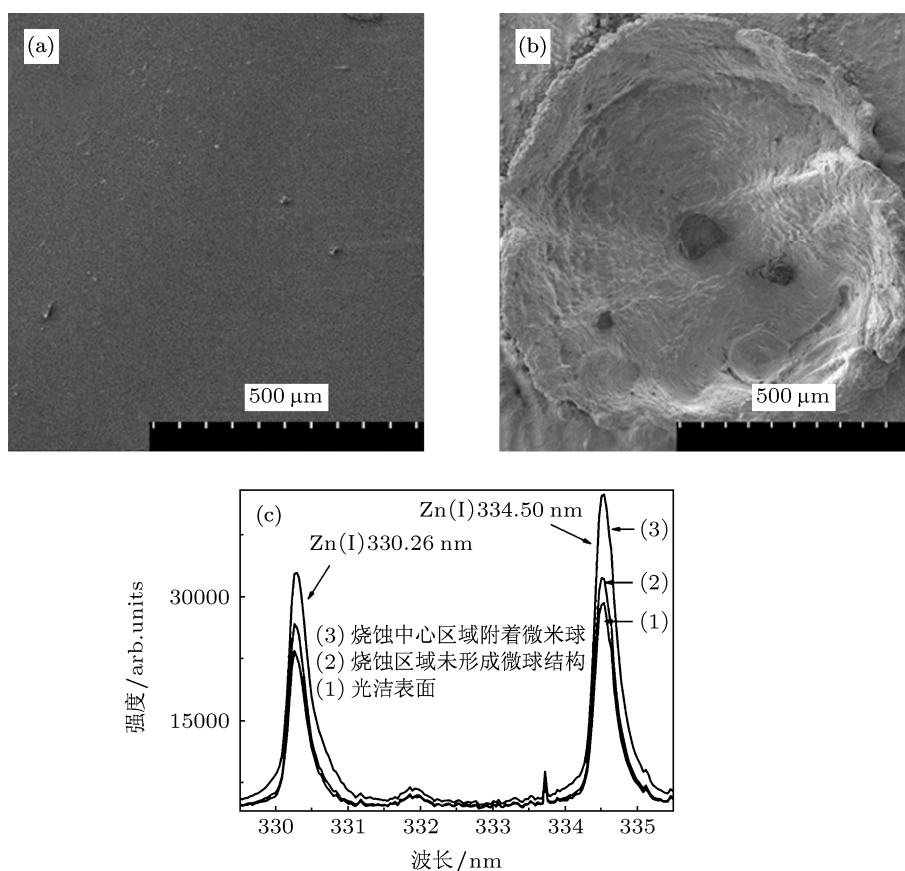


图3 (a) 未经过激光辐照的 Zn 光洁表面; (b) 在常压 (10^5 Pa) 环境下烧蚀 Zn 产生的坑洞; (c) 后续脉冲激光烧蚀三块样品产生等离子体中 Zn 原子 330.26 nm 特征谱线强度变化情况

实验结果表明:与平滑的金属 Zn 相比,宏观损伤的孔洞结构可以使 334.5 nm 谱线强度提高 10.3%;在中心孔洞结构的基础上,大量微米金属 Zn 球体附着在内表面,后续激光诱导产生的 Zn 谱线再次提高 34.3%.至此,可以给出以下结论:脉冲激光束烧蚀金属 Zn 靶后产生的宏观孔洞和内表层附着的大量微米金属 Zn 球体结构使得后续脉冲激光能量汇聚并耦合增强,并且微米球体起到主要作用.结合图 2(c) 的描述,我们推断大量的金属 Zn 球体表面镶嵌着规则的纳米量级六边形和五边形小平面,这些光洁的小平面可以对后续脉冲激光产生镜面反射现象,在孔洞的内表层产生汇聚增强效应,极大地提高了后续激光烧蚀的功率密度.

对比图 1(a)—(d) 还可以清晰看到微米金属 Zn 球体的数量随着激光脉冲次数的增加而明显增多.我们通过相同的激光束对四种烧蚀区域 (1, 10, 20, 30 次脉冲) 再次作用,利用等离子体光谱诊断技术,进一步确认球体的数量对后续激光束的影响程度.为表述清晰,本文将 1, 10, 20 和 30 次烧蚀后的损伤区域分别定义为 N_1 , N_2 , N_3 , 和 N_4 , 光谱分析过程中以等离子体中 Zn 原子的孤立特征谱线 (468.01, 472.21 和 481.5 nm) 作为研究对象.当后续脉冲激光依次作用于 N_1 — N_4 表面时,产生特征谱线的积分强度如图 4(a) 所示.可以发现 Zn 原子的特征谱线的峰值强度随着烧蚀样品从 N_1 变化到 N_4 呈现出明显提高趋势:后续脉冲激光诱导产生的 Zn 原子 481.5 nm 谱线峰值依次为 2.4×10^3 , 3.9×10^3 , 6.2×10^3 和 10.7×10^3 (任意单位).

根据等离子体光谱诊断技术中的玻尔兹曼图解法和孤立谱线斯塔克增宽机制分别计算等离子体的电子温度和密度^[11,12].

在局部热力学平衡的假设下,同一电离状态得到一系列相关谱线强度,利用它们来计算电子温度,即玻尔兹曼图解法.决定电子温度的表达式为^[11]

$$L_n(I_{mn}\lambda_{mn}/A_{mn}g_m) = L_n(N/Z) - (E_m/KT_e), \quad (1)$$

对从高能级 m 跃迁到低能级 n 这一过程来说, λ_{mn} 是跃迁波长, E_m 及 g_m 分别是高能级的能量及统计权重, K 是玻尔兹曼常数, T_e 是电子温度,以 $L_n(I_{mn}\lambda_{mn}/A_{mn}g_m)$ 为纵坐标, E_m 为横坐标根据上式做图.总的电子密度 N 配分比 Z 对温度并不起决定作用, $L_n(N/Z)$ 可以看作常数项 (B), 可以简化为

$$L_n(I_{mn}\lambda_{mn}/A_{mn}g_m) = -(E_m/KT_e) + B. \quad (2)$$

通过图线斜率 ($-1/kT_e$) 的负倒数即可推导出电子温度 T_e . 本文中计算等离子体电子温度所选取的 5

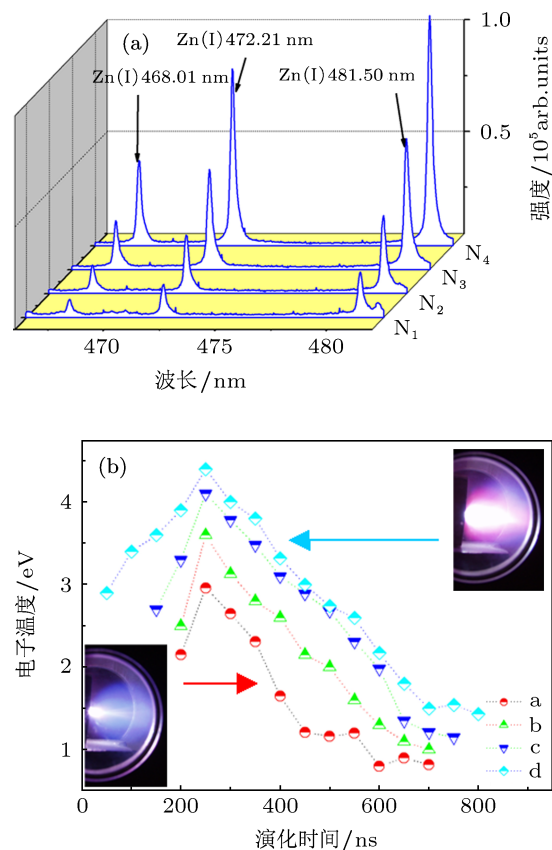


图 4 (a) 脉冲激光依次聚焦在经过 1, 10, 20 和 30 次激光损伤区域, 诱导产生的 Zn 原子的孤立特征谱线 (468.01, 472.21 和 481.5 nm); (b) 四次聚焦后诱导产生等离子体的电子温度随着演化时间的变化情况

条 Zn 离子谱线分别为 330.26, 334.5, 472.21, 481.05 和 656.14 nm. 所选用的计算电子温度谱线跃迁波长为 λ_{mn} , 上能级能量为 E_m , 上下能级统计权重为 g_m, g_n , 跃迁概率为 A_{mn} , 选自文献 [11]. 计算电子密度的公式采用中性原子和一次电离、非类氢离子的孤立谱线的斯塔克增宽并且主要是电子引起的, 在良好的近似条件下半高全宽为^[12]

$$\Delta\lambda_{1/2} = 2W(N_e/10^{16}), \quad (3)$$

文中采用 Zn 离子的 334.5 nm 谱线作为计算电子密度, 展宽系数 W 选自文献 [12] 计算出的 $\Delta\lambda_{1/2}$ 的单位为 \AA . 通过计算得知诱导产生的等离子体电子温度在 0.8—4.5 eV 范围, 电子密度在 1.2×10^3 — $3.7 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$. 在时间演化过程中, 电子温度和密度呈现出非常相似的变化曲线, 因此本文在图 4(b) 中只列出电子温度随延迟时间增长的演化特性. 如图 4(b) 计算结果所示, 后续激光束在四种不同的样品表面 N_1, N_2, N_3 和 N_4 诱导产生的等离子体电子温度随着等离子体膨胀呈现出相同的瞬态曲线: 首先在等离子体演化早期 (0—250 ns) 增加至最大值, 然后随着等离子体冷却而缓慢减小到稳定状态 (250—

600 ns). 同时我们也注意到在等离子体演化过程中, 后续激光诱导 N_1 — N_4 样品产生的电子温度数值逐渐提高. 对比其他三种情况, 经过 30 次脉冲烧蚀后的区域能够被诱导产生更为致密高温的等离子体. 通过高像素相机记录了在 N_1 和 N_4 表面的等离子体图像, 能够清晰地看到在 N_4 表面诱导产生更为明亮的辐射状等离子体. 大量存在的类似足球状的金属 Zn 微米球体随着脉冲次数的增加而增多, 进一步增强了对后续激光束的汇聚作用, 使得诱导产生更为致密高温的等离子体. 今后的研究中将进一步详细探讨微米 Zn 球体表面上的纳米量级小平面对入射激光的汇聚机制, 以期能充分利用这种耦合增强效应, 为深入掌握激光微孔技术开辟新思路.

4 结论

脉冲激光在低真空条件下聚焦到高纯金属 Zn 靶, 烧蚀形成中心孔洞的最大深度随着脉冲次数递

增呈指数增长趋势. 并发现大量微米量级类似足球状的金属 Zn 球体附着在中心孔洞的内表面. 利用等离子体光谱诊断技术分析宏观损伤和微观结构对后续激光烧蚀的影响程度, 后续激光束分别聚焦于平滑金属 Zn 表面; 宏观孔洞的损伤表面既具有宏观孔洞又在内侧附着大量微米球体. 与烧蚀平滑金属 Zn 相比, 后续激光诱导产生的 Zn 原子 334.5 nm 特征谱线峰值强度由于 Zn 表面的宏观孔洞提高 10.3%, 在此基础上由于内表面附有微观球体还可以再次提高 34.3%. 实验结果表明: 大量微米级金属球体的存在对后续脉冲激光产生耦合增强效应起主要作用. 我们还发现随着激光脉冲次数的递增, 金属微球的数目随之增多, 进一步增强了对后续激光的汇聚作用, 使得诱导产生更为致密高温的等离子体. 后续工作将集中在理论探讨这种增强耦合的内在物理机制, 为深入研究高频率的短波长激光微加工技术奠定基础.

-
- [1] DeMange P, Negress R A, Raman R N, Colvin J D, Demos S G 2011 *Phys. Rev. B* **84** 054118
- [2] Carr C W, Radousky H B, Rubenchik A M, Feit M D, Demos S G 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 087401
- [3] Yan Z J, Bao R Q, Huang Y, Caruso A N, Qadri S B, Dinu C Z, Chrisey D B 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 3869
- [4] Yan Z J, Bao R Q, Huang Y, Chrisey D B 2011 *Nanotechnology* **22** 265610
- [5] Wang H Q, Koshizaki N, Li L, Kawaguchi K, Li X, Pyatenko A, Swiatkowska-Warkocka Z, Bando Y, Golberg D 2011 *Adv. Mater.* **23** 1865
- [6] Gao X D, Long G F, Wang R L, Katayama S 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 098103 (in Chinese) [高向东, 龙观富, 汪润林, Katayama Seiji 2012 物理学报 **61** 098103]
- [7] Yu G, Yang S H, Wang M, Kou S Q, Lin B J, Lu W C 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 092801 (in Chinese) [于歌, 杨慎华, 王蒙, 寇淑清, 林宝君, 卢万春 2012 物理学报 **61** 092801]
- [8] Chen M, Liu Y H, Liu X D, Zhao M W 2012 *Laser Phys. Lett.* **9** 730
- [9] Chen M, Liu X D, Liu Y H, Zhao M W 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 103108
- [10] Chen M, Liu X D, Liu Y H, Zhao M W 2012 *Chin. Opt. Lett.* **10** 051402
- [11] Wiese W L, Martin G A 1969 *Atomic Transition Probabilities* (Washington: National Stand)
- [12] Bekfi G 1976 *Principles of Laser Plasmas* (New York: Wiley)

Effect of laser-induced zinc micro-spheres on enhanced absorption of subsequent pulse laser*

Chen Ming^{1)†} Li Shuang¹⁾²⁾ Cui Qing-Qiang¹⁾ Liu Xiang-Dong^{1)3)‡}

1) (School of Physics, Shandong University, Jinan 250100, China)

2) (School of Computer, Shandong Xiehe University, Jinan 250100, China)

3) (State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, China)

(Received 14 March 2013; revised manuscript received 19 April 2013)

Abstract

Numerous football-shaped Zinc micro-spheres on inner surface of the crater are produced by pulsed laser ablation of Zn metals in vacuum condition (~ 2 Pa). Pulsed laser induced plasma emission spectrum is measured to reveal the effects of macro- and micro-structures on subsequent pulse laser ablation. The intensity of spectral line at 334.5 nm originating from Zn atoms by subsequent laser ablation of the ablated spot is 10.3% higher than that created over a smooth surface. The intensity of the same spectral line produced over a ablated spot with a great number of micro-spheres is 1.343 times higher than that produced by the plasma generated over the ablated spot. The Zn micro-sphere completely covered with nano-scaled regular pentagonal and hexagonal facets can lead to an enhanced absorption of the following laser energy. The total number of Zn micro-spheres increases as the number of laser shots increases, which can result in hotter and dense plasma by subsequent laser ablation. The proposed results are of importance for developing the laser micro-drilling technique.

Keywords: laser ablation, micro-structures, laser induced plasma

PACS: 52.38.Mf, 61.72.Qq, 52.50.Jm

DOI: 10.7498/aps.62.165202

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11105085, 11075097), the Excellent Youth and Middle Age Scientists Fund of Shandong Province, China (Grant No. BS2012CL024), and the Project of Shandong Province Higher Educational Science and Technology Program, China (Grant No. J12LA51).

† Corresponding author. E-mail: chenming@sdu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: xdliu@sdu.edu.cn