

# 飞秒激光烧蚀高定向热解石墨的超快过程研究

张楠<sup>1</sup> 杨景辉<sup>1,2</sup> 朱晓农<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>南开大学现代光学研究所 光学信息技术科学教育部重点实验室, 天津 300071)  
<sup>2</sup>中国人民武装警察部队学院基础部, 河北 廊坊 065000)

**摘要** 脉冲激光烧蚀高定向热解石墨(HOPG)是制备富勒烯、碳纳米管等碳纳米材料的重要方法之一。研究和认识飞秒脉冲激光烧蚀高定向热解石墨的超快物理过程,可以为探索飞秒激光烧蚀制备各种碳纳米材料提供重要的实验和理论基础。利用抽运-探测技术记录了 0.33~20 J/cm<sup>2</sup> 不同激光能流下 50 fs 激光脉冲烧蚀高定向热解石墨在 0~9 ns 时间窗口内的超快动态过程,并且比较分析了烧蚀高定向热解石墨和烧蚀铝靶的差别。实验发现,随着入射到高定向热解石墨表面的激光能流从 20 J/cm<sup>2</sup> 下降到 0.33 J/cm<sup>2</sup>,光热机制导致的物质去除逐渐减少,光机械机制的应力释放导致的大颗粒物质喷射逐渐成为主要的物质去除过程。分析表明,靶材的吸收系数是导致高定向热解石墨和铝靶烧蚀动态过程不同的主要因素。

**关键词** 超快光学;烧蚀动力学过程;抽运-探测技术;高定向热解石墨;飞秒激光脉冲

**中图分类号** O437 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201239.0503002

## Investigation of the Ultrafast Process of Femtosecond Laser Ablation of Highly Oriented Pyrolytic Graphite

Zhang Nan<sup>1</sup> Yang Jinghui<sup>1,2</sup> Zhu Xiaonong<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>Key Laboratory of Optical Information Science and Technology, Institute of Modern Optics,  
Nankai University, Tianjin 300071, China  
<sup>2</sup>Basic Course Teaching Department, Chinese People's Armed Police Forces Academy,  
Langfang, Hebei 065000, China)

**Abstract** Pulsed laser ablation of highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) is one of the most important methods for fabricating fullerene, carbon nanotube and other carbon nano-materials. Investigation of the ultrafast process of femtosecond laser ablation of HOPG can provide important insights for exploring the method of producing carbon nano-materials with femtosecond laser. Using the pump-probe technique, the ultrafast processes of 50 fs laser ablation of HOPG at different laser fluences from 0.33 J/cm<sup>2</sup> to 20 J/cm<sup>2</sup> are investigated within the time window of 0~9 ns after the laser pulse strikes the target. The differences between the ablation processes of HOPG and aluminum under the strike of laser pulses with the same parameters are studied. It is found that as the pump laser fluence changes from 20 J/cm<sup>2</sup> to 0.33 J/cm<sup>2</sup>, the HOPG target material removed by the photothermal mechanism gradually decreases; however the ejected material composed of larger particles induced by the photomechanical mechanism gradually increases. It is also found that the absorption coefficient of the ablated target is the main factor that causes the differences between the ablation processes of HOPG and aluminum.

**Key words** ultrafast optics; dynamic ablation process; pump-probe technique; highly oriented pyrolytic graphite; femtosecond laser pulse

**OCIS codes** 320.7130; 320.7100; 350.3390

收稿日期: 2011-12-19; 收到修改稿日期: 2012-02-13

基金项目: 国家自然科学基金(60637020 和 11004111)、天津市自然科学基金(10JCZDGX35100)、高等学校博士学科点专项科研基金(20100031120034)和中央高校基本科研业务费专项资金资助课题。

作者简介: 张楠(1981—),男,博士,讲师,主要从事飞秒激光烧蚀方面的研究。E-mail: zhangn@nankai.edu.cn

\* 通信联系人。E-mail: xnzhu1@nankai.edu.cn

## 1 引言

飞秒激光烧蚀过程是激光微纳加工、激光纳米材料制造、激光手术以及激光诱导电离光谱(LIBS)分析技术等一系列重要激光应用中的基本物质去除过程<sup>[1~4]</sup>。由于飞秒激光烧蚀一般发生在极短的时间尺度(皮秒到纳秒)和极小的空间范围(微米到百微米)内,并且通常同时涉及原子化、临界点相分离、物质碎裂和相爆炸等多种不同的物理机制<sup>[5~8]</sup>,因此,飞秒激光烧蚀是微观尺度上的复杂的光与物质相互作用的超快过程,目前人们对其仍没能获得全面和深入的认识。此外,飞秒激光烧蚀过程往往会产生瞬态的热动力学极端非平衡的物质和强度极大的应力波等通常实验条件下观察不到的物质状态和物理过程。因此,对飞秒激光烧蚀超快动态过程的研究,不但对认识物质的极端热不平衡态以及超短超强光脉冲作用下的材料响应特性具有重要的意义,而且还有利于促进相关激光应用的发展。

脉冲激光烧蚀高定向热解石墨(HOPG)是制备富勒烯、碳纳米管以及石墨烯等碳纳米材料的重要方法之一<sup>[9~12]</sup>,然而使用飞秒激光制备这些碳材料的方法尚处在探索阶段。本文使用抽运-探测技术记录了飞秒激光烧蚀 HOPG 初期(0~9 ns)的超快动态过程,研究了该过程随烧蚀激光能流变化(20~0.33 J/cm<sup>2</sup>)的物理规律。还研究了对应激光能流下的飞秒激光烧蚀铝靶的超快动态过程,并与 HOPG 烧蚀过程进行比较,分析了靶材性质,特别是吸收系数对烧蚀过程的影响。

## 2 实验装置

实验装置如图 1 所示,其中,钛宝石飞秒激光放大系统(HP-Spitfire, Spectra-Physics Inc.)可以产生脉宽 50 fs、最大单脉冲能量 2 mJ、中心波长 800 nm、重复频率 1 kHz 的激光脉冲。由该系统产生的飞秒激光经分束镜分束后,一路用作抽运光,另一路用作探测光。抽运光和探测光之间的时间延迟通过光路中的延迟线来调节。抽运光经过一个 10×,数值孔径(NA)为 0.25 的物镜聚焦,聚焦后到达靶材表面的抽运脉冲能量为 0.12 mJ。靶材固定在一个可以进行三维直线和两维俯仰调节的五维调整架上。实验中使用的石墨是 II 级 HOPG[Mosaic spread 小于(0.8°±0.2°),广州汉室电子科技有限公司]。HOPG 的 *c* 轴与抽运光的传播方向平行。

中心波长 800 nm 的探测光经过一个 2 mm 厚

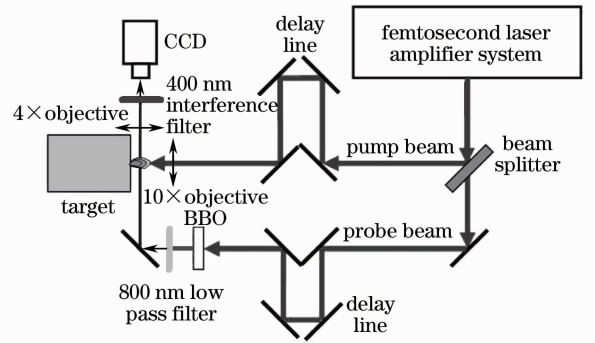


图 1 利用抽运-探测技术记录飞秒激光烧蚀固体靶材超快时间分辨阴影图的实验装置

Fig. 1 Experimental setup for recording the time-resolved shadowgraphs of femtosecond laser ablation of solid targets by the pump-probe technique

的 BBO 晶体倍频为中心波长 400 nm 的探测光(第一类相位匹配)。倍频后的探测光经过一个低通滤波片,滤掉残余的 800 nm 基频光。探测光沿与抽运光垂直的方向照射发生烧蚀的区域,经一个 4×, NA 为 0.1 的物镜成像后,用一个 10 位的数字 CCD 相机(LU135M, Lumenera Inc.)记录烧蚀过程的时间分辨阴影图。为了防止激光脉冲烧蚀靶材时产生的荧光进入 CCD,在 CCD 前放置了一片 400 nm 窄带干涉滤光片。

实验中,利用计算机控制飞秒激光放大系统和 CCD,先使 CCD 进入单帧采集状态,然后使放大系统发射一个脉冲,从而记录某一个给定时间延迟下烧蚀过程的时间分辨阴影图。每记录一张阴影图,在调整时间延迟的同时都要改变靶材的位置,使每个脉冲轰击的总是未被烧蚀过的靶材。

烧蚀靶材的不同激光能流是通过改变靶与聚焦透镜的相对位置来实现的。实验时,首先在大延迟下(比如 9 ns)记录小脉冲能量的抽运激光诱导空气电离形成的冲击波的时间分辨阴影图。由于此时产生冲击波的激光能量很小,仅在聚焦光束的束腰附近电离空气,因此,这时冲击波中心的位置可以认为是聚焦后的高斯光束的束腰位置。实验中靶材放置在比该束腰位置更靠近聚焦透镜的一侧,通过记录靶材相对束腰位置的距离,利用高斯光束透镜变换公式,计算出靶材表面的激光能流。

## 3 实验结果和讨论

### 3.1 激光能流对飞秒脉冲激光烧蚀 HOPG 的超快动态过程的影响

图 2 给出了 20~0.33 J/cm<sup>2</sup> 的 50 fs 脉冲激光

烧蚀 HOPG 在 0~9 ns 时间延迟范围内的时间分辨阴影图。图(a)~(l)为抽运光从左向右入射,图片右侧黑色区域为靶材;图(m)~(t)为抽运光从上向下入射,图片下部黑色区域为靶材(实际是记录图像的 CCD 旋转了 90°,已获得更大的视场)。图(c)和(d)中冲击波顶部的突起是空气电离形成的。实验中在主脉冲前存在微弱的预脉冲或激光本底。在 20 J/cm<sup>2</sup> 的高激光能流下,预脉冲或本底可使靶材发生微弱的烧蚀,从而降低空气电离的阈值,使

20 J/cm<sup>2</sup> 的抽运激光即在靶表面产生空气电离。当抽运激光能流为 20 J/cm<sup>2</sup> 和 5.2 J/cm<sup>2</sup> 时,在图 2(a),(b)和(e),(f)两组图中可以看到烧蚀喷射物在探测光照射下随着时间延迟的增大,在烧蚀喷射物的内部形成条纹图样的过程;当抽运激光能流为 2.3 J/cm<sup>2</sup> 和 0.84 J/cm<sup>2</sup> 时,在图 2(i),(j)和(m),(n)中仍可以观察到类似条纹图样的形成过程,但很不清晰;当抽运激光能流降为 0.33 J/cm<sup>2</sup> 时,则完全观察不到条纹图样的形成过程。

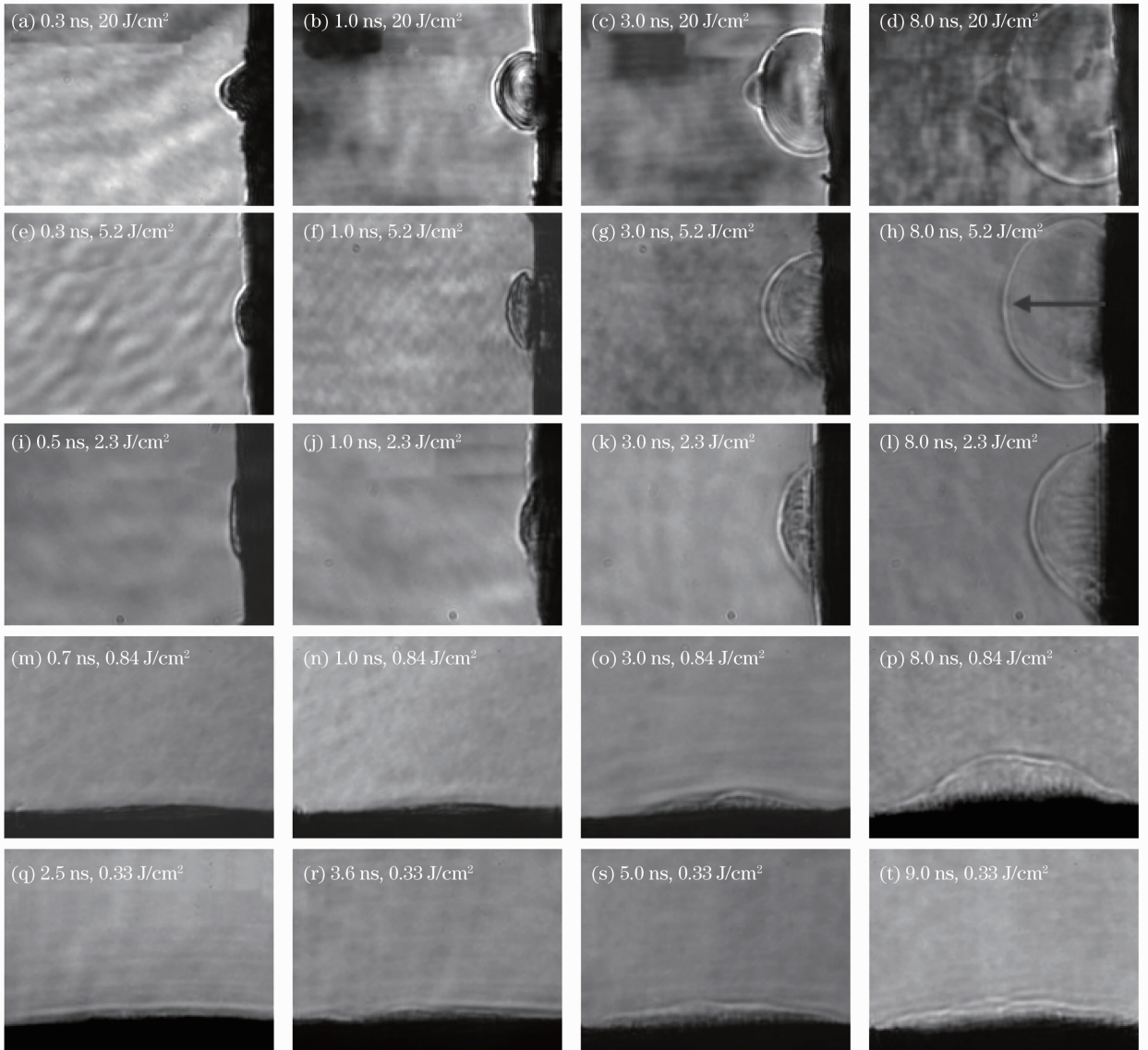


图 2 不同激光能流(20 ~ 0.33 J/cm<sup>2</sup>)的 50 fs 激光脉冲烧蚀 HOPG 的时间分辨阴影图(图片尺寸:230 μm×172 μm)

Fig. 2 Time-resolved shadowgraphs of 50 fs laser ablation of HOPG at different laser fluences from 20~0.33 J/cm<sup>2</sup> (frame size: 230 μm×172 μm)

以前的实验已经证明<sup>[13,14]</sup>,1.0 ns 延迟时间附近出现的条纹图样是探测光照射在由环境气体包围的烧蚀喷射物上形成的衍射图样(这种衍射图样主要是由于探测光在烧蚀喷射物边缘的入射角接近

90°,根据菲涅耳折反射公式,此时探测光的透射率接近 0。因此,探测光在烧蚀喷射物的边缘发生了衍射;又由于成像系统是对烧蚀喷射物的对称面成像的,所以不会在烧蚀喷射物的外侧形成衍射条

纹)。从记录的时间分辨图像中可以看出,随着烧蚀喷射物的膨胀,其密度逐渐降低,喷射物对探测光的透射率逐渐升高,条纹图样也随之越来越清晰。因此,可以推断形成条纹图样的喷射物实际上是处在等离子体状态的物质。在时间延迟较小时,烧蚀喷射物的温度较高,自由电子密度较大,对探测光的吸收和散射较大,探测光透射率较低,因此,无法形成清晰完整的衍射条纹;随着膨胀的发生,喷射物的温度降低,电子密度下降,探测光的透射率增大,因而在1.0 ns延迟时间附近观察到完整规则的衍射条纹。

实验观察到的条纹形成过程说明,形成衍射条纹的喷射物的烧蚀机制能够产生大量的自由电子。 $20 \text{ J/cm}^2$ 的抽运激光烧蚀形成的具有条纹图样的喷射物的主要烧蚀机制应为原子化,这与理论计算的结果一致<sup>[5]</sup>。由于受到时间分辨阴影图能够提供的物理信息的限制,目前尚无法准确判断较小激光能流( $5.2 \sim 0.84 \text{ J/cm}^2$ )下,形成条纹图样的喷射物的烧蚀机制。但是根据阴影图中形成条纹图样的喷射物的圆弧状形态(明显不同于大延迟下,冲击波内部的垂直于靶面的应力释放导致的物质喷射),条纹图样喷射物的烧蚀机制应为光热机制(原子化、临界点相分离或相爆炸)。综上所述,图2的实验结果说明,随着抽运激光能流的下降,这些能够产生大量自由电子的光热烧蚀机制在烧蚀过程中所占的比重越来越小。

图2中,在较大时间延迟下(大于等于3.0 ns),形成条纹图样的喷射物进一步膨胀,位于喷射物边缘的起衍射作用的区域逐渐向成像系统的物面收缩。因此,像面上的条纹结构逐渐消失。此时,可以清晰地观察到空气冲击波[见图2(b)中箭头所指的半圆形]。在冲击波的内部,出现了垂直于靶面的物质喷射。这些垂直于靶面的物质喷射,其形态明显不同于形成条纹图样的物质喷射。这种不同说明,这两种在时间上依次发生的物质喷射过程很可能源于不同的烧蚀机制。

当抽运激光能流较大( $20 \text{ J/cm}^2$ )时,在冲击波内部,只能看到微弱的物质喷射。从图2(d)、(h)、(l)看到,随着抽运激光能流的下降,冲击波内部的物质喷射的量和颗粒尺寸越来越大(喷射物沿靶面的不均匀性被认为是大颗粒物质喷射时排开冲击波内部剩余空气引起的,因此,判断有大颗粒喷射物出现)。当抽运激光能流进一步降低( $0.84 \text{ J/cm}^2$ 和 $0.33 \text{ J/cm}^2$ ),垂直于靶面的物质喷射几乎成了9 ns

时间延迟内唯一的物质喷射过程。

由于激光能量是按照比尔-朗伯定律在靶内部沉积的。因此,靶内部不同深度处吸收的激光能量是不同的,这将在垂直靶面的方向上形成极大的温度和应力梯度。图2冲击波内部的烧蚀喷射物均沿靶面法线方向喷射,由此推断,靶内部的应力释放导致了垂直靶面的物质喷射。因此,光机械机制<sup>[15]</sup>是导致冲击波内部物质喷射的主要机制。

综上所述,在0~9 ns时间延迟内,不同抽运激光能流下HOPG的烧蚀过程是不同的。随着抽运激光能流的下降,光热机制导致的烧蚀越来越少,光机械机制导致的烧蚀逐渐成为主要的烧蚀过程,大颗粒的烧蚀喷射物所占比例逐渐增加。当然,由于只观察了0~9 ns内的烧蚀过程,因此并不能排除较高激光能流下(如 $20 \text{ J/cm}^2$ )的大颗粒物质喷射会在更大的时间延迟发生。但是,光机械机制是一种高效的物质去除机制,与热去除机制相比,光机械去除的效率要高得多<sup>[15]</sup>。因此,当光热机制在烧蚀过程中占有相当的比例时,物质去除率将明显下降<sup>[16]</sup>。所以,在高能流飞秒激光烧蚀过程中,即使在更大的时间延迟下会有大颗粒物质喷出,但是由于较多的能量已被初期的光热机制消耗,因此烧蚀产生的大颗粒物质还是会明显少于低能流激光烧蚀的情况。上面分析的HOPG的烧蚀过程随激光能流的变化规律,也适用于铝靶(见图3)。

### 3.2 HOPG和铝靶烧蚀动态过程的比较

图3给出了不同能流下50 fs脉冲激光烧蚀HOPG和铝靶的时间延迟为3.0 ns和8.0 ns的时间分辨阴影图。较高能流的飞秒激光烧蚀铝靶时,同样会出现衍射条纹图样。以前的实验表明<sup>[17]</sup>,这种条纹图样在不同靶材的烧蚀过程中几乎是相同的。因此,这里只比较烧蚀HOPG和铝靶的冲击波内部的物质喷射。

从图3可以看到,当抽运激光能流为 $20 \sim 2.3 \text{ J/cm}^2$ 时,在3.0 ns和8.0 ns的时间延迟下,铝靶冲击波内的烧蚀喷射物对探测光的吸收均明显强于HOPG冲击波内喷射物对探测光的吸收。当抽运激光能流进一步下降,两种靶材冲击波内部的喷射物对探测光吸收的差别逐渐减小;当抽运激光能流为 $0.33 \text{ J/cm}^2$ 时,几乎无法从图中观察到两种靶材冲击波内部喷射物的差别。

飞秒激光烧蚀HOPG和铝靶时冲击波内的喷射物对探测光的吸收取决于如下因素:1)喷射物本身的性质;2)喷射物的量或密度。这两个因素都是



由靶材性质决定的。实验中,抽运光传播方向沿 HOPG 的  $c$  轴,偏振方向与  $c$  轴垂直,这种情况下 HOPG 的吸收系数约为铝吸收系数的  $1/5^{[18]}$ 。所以,与 HOPG 相比,铝吸收的激光能量更加集中于靶表面的薄层,铝靶表面薄层内沉积的能量更大,温度和应力梯度也更大。当抽运激光能流较大时 ( $20\sim 2.3\text{ J/cm}^2$ ),较大的沉积能流和梯度,以及较浅的能量沉积尺度,导致了铝在烧蚀初期发生了比 HOPG 更加猛烈的物质喷射。而且,由于铝的金属

性和较大的沉积能流而导致喷射物具有更高的温度(因而产生了更多的电离物质),使其喷射物比 HOPG 的喷射物对光有更强的吸收。由于物质去除存在阈值,在低能流的抽运激光作用下,无论何种材料都只有表面物质吸收的能量能达到物质去除的阈值。因而,两种靶材烧蚀过程的差别缩小了。同时,冲击波内的铝靶喷射物的温度下降,对探测光的吸收减少,也是两种靶材烧蚀过程在低能流激光辐照下趋同的一个原因。

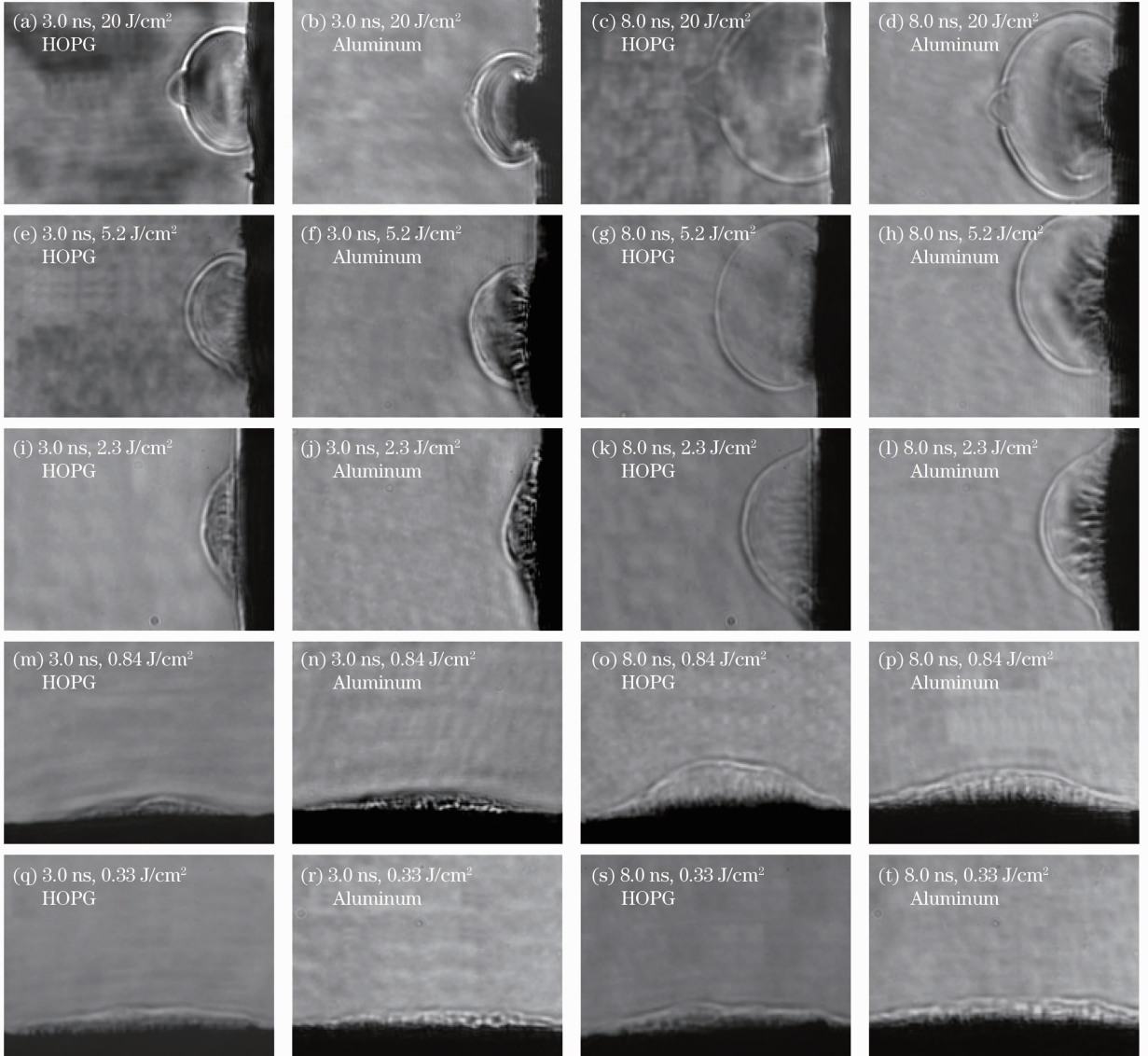


图3 不同能流( $20\sim 0.33\text{ J/cm}^2$ )的50 fs脉冲激光烧蚀 HOPG 和铝靶的时间分辨阴影图(图片尺寸: $230\text{ }\mu\text{m}\times 172\text{ }\mu\text{m}$ )

Fig. 3 Time-resolved shadowgraphs of 50 fs laser ablation of HOPG and aluminum at different laser fluences from  $20\sim 0.33\text{ J/cm}^2$  (frame size:  $230\text{ }\mu\text{m}\times 172\text{ }\mu\text{m}$ )

## 4 结 论

利用时间分辨抽运-探测阴影图方法对飞秒激光烧蚀高定向热解石墨的超快动态过程进行了实验

研究。实验发现随着 HOPG 表面抽运激光能流的下降,在 1 ns 时间延迟附近出现的衍射条纹逐渐减少并最终消失,空气冲击波内部沿 HOPG 表面法线

喷射的物质的量和颗粒尺寸逐渐增大。这说明,随着抽运激光能流的下降,在飞秒激光烧蚀 HOPG 的 0~9 ns 的时间延迟内,光热机制在烧蚀过程中所占的比例逐渐减少,而光机械机制导致的烧蚀逐渐成为主要的烧蚀过程。此外,原子力显微分析表明,在 0.84 J/cm<sup>2</sup> 的抽运激光烧蚀过的 HOPG 表面存在几十平方微米的整体剥离的石墨片,厚度约为 500 个石墨层。因此,认为光机械机制主导的较低能流的飞秒激光烧蚀会更有利于直接产生各种碳纳米材料,而高能流飞秒激光的烧蚀过程产生的喷射物主要由原子/离子化的物质组成。

通过比较飞秒激光烧蚀 HOPG 和铝的超快动态过程还发现,当抽运激光能流在 20~2.3 J/cm<sup>2</sup> 时,HOPG 的烧蚀喷射物对探测光的吸收明显小于铝靶的烧蚀喷射物。这可以归因于 HOPG 的吸收系数明显小于铝的吸收系数。同时,由于物质去除阈值的存在,当激光能流进一步下降时,两种靶材都只有位于表面的物质被烧蚀。因此,两种靶材的烧蚀喷射物的差别逐渐减小并最终消失。

### 参 考 文 献

- Zhang Weigang, Liu Zhuolin, Yin Limei. Femtosecond laser micro-machined V-shaped fiber micro-cavity and its interference spectrum characteristics[J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, **31**(7): 0706007  
张伟刚, 刘卓琳, 殷丽梅. 飞秒激光刻蚀 V 型光纤微腔及其干涉谱特性[J]. *光学学报*, 2011, **31**(7): 0706007
- Wu Tengfei, Zhou Changhe, Zhu Linwei. Periodic microstructures on chromium film induced by femtosecond laser [J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(3): 722~725  
武腾飞, 周常河, 朱林伟. 飞秒激光诱导铬膜产生周期性微结构 [J]. *中国激光*, 2010, **37**(3): 722~725
- Zhang Zhenxi, Yao Cuiping, Wang Jing *et al.*. Development and application of the laser cell microsurgery[J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, **31**(9): 0900124  
张镇西, 姚翠萍, 王 晶 等. 激光细胞微手术的发展和应 [J]. *光学学报*, 2011, **31**(9): 0900124
- G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi *et al.*. Influence of

- ambient gas pressure on laser-induced breakdown spectroscopy technique in the parallel double-pulse configuration[J]. *Spectrosc. Acta Part B*, 2004, **59**(12): 1907~1917
- F. Vidal, T. W. Johnston, S. Laville *et al.*. Critical-point phase separation in laser ablation of conductors[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2001, **86**(12): 2573~2576
- P. Lorazo, L. J. Lewis, M. Meunier. Short-pulse laser ablation of solids: from phase explosion to fragmentation[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2003, **91**(22): 225502
- A. Miotello, R. Kelly. Critical assessment of thermal models for laser sputtering at high fluences[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **67**(24): 3535~3537
- Xuan Liu, Yang Wang. Femtosecond laser ablation of metals: a molecular dynamics simulation study [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2005, **3**(1): 57~59
- C. Bower, S. Suzuki, K. Tanigaki *et al.*. Synthesis and structure of pristine and alkali-metal-intercalated single-walled carbon nanotubes[J]. *Appl. Phys. A*, 1998, **67**(1): 47~52
- E. Cappelli, S. Orlando, V. Morandi *et al.*. Nano-graphene growth and texturing by Nd:YAG pulsed laser ablation of graphite on silicon[J]. *J. Phys.*, 2007, **59**(1): 616~624
- S. Eliezer, N. Eliaz, E. Grossman *et al.*. Nanoparticles and nanotubes induced by femtosecond lasers[J]. *Laser Part. Beams*, 2005, **23**(1): 15~19
- Lei Yiwen, Sun Jing, Du Xiwen *et al.*. Mechanism of phase transformation of diamond synthesized by laser with lower power density[J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(2): 295~299  
雷怡文, 孙 景, 杜希文 等. 低功率密度激光合成金刚石的相变机制[J]. *中国激光*, 2007, **34**(2): 295~299
- N. Zhang, X. Zhu, J. Yang *et al.*. Time-resolved shadowgraphs of material ejection in intense femtosecond laser ablation of aluminum[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2007, **99**(16): 167602
- Z. Wu, X. Zhu, N. Zhang. Time-resolved shadow graphic study of femtosecond laser ablation of aluminum under different ambient air pressures[J]. *J. Appl. Phys.*, 2011, **109**(5): 053113~053120
- G. Paltauf, P. E. Dyer. Photomechanical processes and effects in ablation[J]. *Chem. Rev.*, 2003, **103**(2): 487~518
- N. Zhang, W. Wang, X. Zhu *et al.*. Investigation of ultrashort pulse laser ablation of solid targets by measuring the ablation-generated momentum using a torsion pendulum [J]. *Opt. Express*, 2011, **19**(9): 8870~8878
- Zehua Wu, Nan Zhang, Mingwei Wang *et al.*. Femtosecond laser ablation of silicon in air and vacuum[J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2011, **9**(9): 093201
- E. D. Palik. Handbook of Optical Constants of Solids II[M]. San Diego: Academic Press, 1991. 458