

# 飞秒激光前向转移诱导产生金属纳米结构薄膜

余佳, 何书通, 宋寰宇, 王清月, 胡明列

天津大学精密仪器与光电子工程学院超快激光研究室光电信息技术科学教育部重点实验室, 天津 300072

**摘要** 使用掺镱光子晶体光纤飞秒激光放大系统作为加工光源, 利用激光诱导前向转移(LIFT)技术对铜膜进行加工, 产生纳米结构。通过控制飞秒激光光源参数, 得到不同纳米结构的金属薄膜。在功率较低时, 能够得到纳米团簇; 随着功率升高, 团簇尺寸变大; 到达一定功率时, 出现纳米线结构。通过实验分析了飞秒激光与材料相互作用时发生的物理过程。利用该机理, 对 20, 40, 200 nm 三种厚度的铜膜在相同实验条件下的实验结果进行比较, 获得了产生纳米团簇和纳米线结构薄膜的最佳条件。

**关键词** 激光制造; 激光加工; 飞秒激光; 纳米结构

**中图分类号** TN249

**文献标识码** A

**doi:** 10.3788/CJL201744.0102009

## Metal Nanostructured Film Generated by Femtosecond Laser Induced Forward Transfer

Yu Jia, He Shutong, Song Huanyu, Wang Qingyue, Hu Minglie

*Ministry of Education Key Laboratory of Optoelectronics Information Technology, Ultrafast Laser Laboratory, School of Precision Instrument and Opto-Electronics Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China*

**Abstract** Yb-doped photonic crystal fiber femtosecond laser amplification system is used as the processing light source, and nanostructures are produced from copper thin films by laser induced forward transfer (LIFT) technique. Metal films composed of different nanostructures can be obtained by controlling the parameters of femtosecond laser source. Nanoclusters are produced under lower power, and their sizes grow bigger with the power increasing. Then nanowire structures appear when the power rises to a certain level. Some physical processes of the interaction between femtosecond laser and materials are analyzed by experiments. On the basis of the mechanisms, experimental results of copper thin films with three different thicknesses of 20, 40, 200 nm are compared under the same experimental conditions. According to the results, optimum parameters are obtained for the generation of nanoclusters and nanowire structures.

**Key words** laser manufacturing; laser processing; femtosecond laser; nanostructure

**OCIS codes** 140.3390; 140.7090; 160.4236

## 1 引言

由于其独特的形状和性能特征, 纳米材料在多个领域具有很好的研究价值和应用前景。例如, 纳米颗粒和纳米线在生物探测<sup>[1-2]</sup>、光电传感<sup>[3]</sup>、催化应用<sup>[4]</sup>、增强表面拉曼散射<sup>[5]</sup>等方向已经有着广泛应用。而纳米结构薄膜在具备纳米材料优良特性的同时, 还具有较大的比表面积, 能够在催化反应、电极材料等领域发挥更加突出的作用<sup>[6]</sup>。目前主要采用化学反应和脉冲激光诱导的方法来产生纳米结构。化学反应方法虽然是比较成熟的技术, 但是在反应过程中需引入还原剂, 从而污染纳米产物。脉冲激光诱导物质转移技术是一种工序较为简单的方法, 无需引入试剂, 能够保证产物的纯度。脉冲激光诱导的光源现在多是皮秒或者飞秒(fs)激光。相比于其他光源, 飞秒激光具有脉冲持续时间很短、平均功率较低、峰值功率密度很强等特点。

**收稿日期:** 2016-08-10; **收到修改稿日期:** 2016-09-21

**基金项目:** 国家自然科学基金(61322502, 61535009, 11274239)、教育部长江学者创新团队计划(IRT13033)

**作者简介:** 余佳(1991—), 男, 硕士研究生, 主要从事飞秒激光微纳加工方面的研究。E-mail: yujia215@tju.edu.cn

**导师简介:** 胡明列(1978—), 男, 博士, 教授, 主要从事超短脉冲激光技术方面的研究。

E-mail: huminglie@tju.edu.cn(通信联系人)

因此飞秒激光与材料相互作用的过程中引入的热量很少,并能够从而获得很高的加工精度。

基于飞秒激光诱导的前向转移(fs-LIFT)技术工序更为简单、无污染且对材料限制更少,因此成为了研究人员研究的热点。为了研究飞秒激光诱导材料转移的机理,研究人员在实验中引入了具有时间分辨性的高速 CCD 摄像装置来观察材料转移的过程。同时,使用 fs-LIFT 的方法产生不同的纳米结构,在不同领域已经能够发挥作用。例如,2004 年 Fernández-Pradas 等<sup>[7]</sup>利用 Nd:YAG 飞秒激光器和 fs-LIFT 技术制备了 DNA 微阵列,该微阵列可作为生物传感器。2012 年, Tseng 等<sup>[8]</sup>使用 fs-LIFT 技术制备了等离子器件。2015 年, Florian 等<sup>[9]</sup>同样利用 fs-LIFT 技术制备了银导线,并将其应用于微电器件。

由于 fs-LIFT 技术具有简单方便的特性,所以在产生纳米结构薄膜上具有重要的研究和应用价值。本文在 fs-LIFT 技术的基础上,采用了高重复频率光纤飞秒激光系统作为加工光源,提出一种大面积、高效率产生纳米团簇和纳米线结构金属薄膜的方法。在转移材料的选择上,考虑到铜及其氧化物(CuO 和 Cu<sub>2</sub>O)的应用范围广等因素,选择了不同厚度的铜膜作为转移材料。实验中,对铜膜进行快速线扫描加工,在接收基底上得到较大面积的纳米结构材料薄膜。使用扫描电子显微镜(SEM)对材料进行分析,发现通过选择转移的飞秒激光功率,可以产生不同形式的纳米结构薄膜。利用高重复频率飞秒激光能够高效率地完成大面积的材料前向转移,形成均匀分布的纳米结构薄膜。

## 2 实验装置

实验装置及加工方法如图 1 所示。采用实验室自行搭建的掺镱光子晶体光纤飞秒激光放大系统作为光源,该光源能够输出重复频率为 500 kHz、脉宽为 300 fs、中心波长为 1040 nm 的飞秒脉冲。飞秒激光经过数值孔径为 0.4 的物镜聚焦在样品上,聚焦后光斑半径约为 8 μm。飞秒激光光源输出线偏光,通过调节半波片改变其偏振方向,从而改变了其在直接通过偏振分光棱镜(PBS)的偏振方向上的光强,最终实现对激光功率的控制。所以在实验中,可以通过调节半波片来控制加工功率,并且可以利用同轴 CCD 观察加工情况,使用电脑控制快门和三维位移平台来实现加工扫描和速度变化。如图 1 右上角的加工方法示意图所示,飞秒激光经过透明基底,聚焦在铜膜上,通过控制快门和位移平台进行“几”字形线扫描。被去除的材料在光压的推动作用向接收基底转移,并沉积在基底上。最终,能够利用较快的扫描速度在基底上得到较大面积的纳米材料。使用 SEM(型号:Nanosem430,美国 FEI 公司)观测接收材料的形貌。

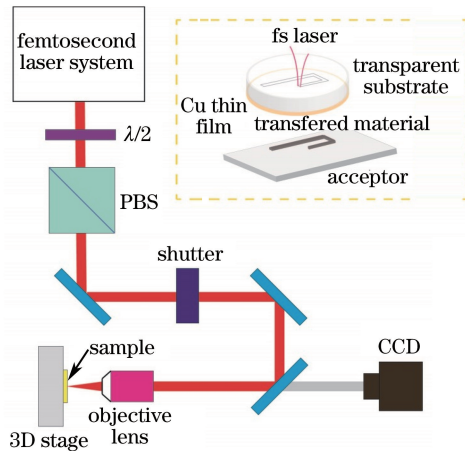


图 1 实验装置图。插图为加工方法示意图

Fig. 1 Diagram of the experimental setup. The insert is diagram of the process method

## 3 实验结果及分析

### 3.1 激光诱导材料转移

为了获取最优化的纳米结构薄膜,利用 fs-LIFT 技术对纳米结构薄膜的产生过程进行了系统的实验研究。首先以 20 nm 厚的铜膜结果为例,在不同功率的飞秒激光作用下,接收基底上的 SEM 图如图 2 所示。

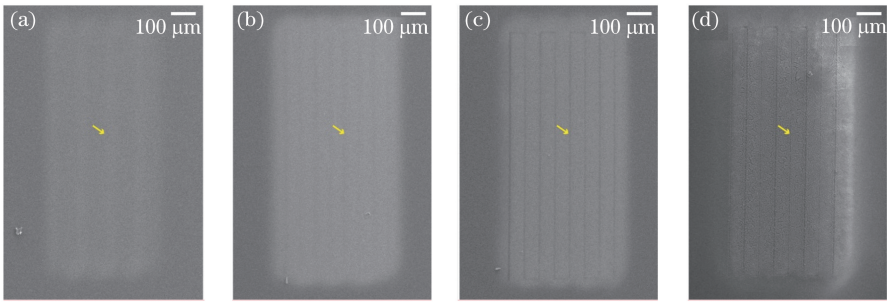


图 2 20 nm 铜膜在不同功率下接收基底的 SEM 图。(a)125 mW; (b) 375 mW; (c) 500 mW; (d) 875 mW

Fig. 2 SEM images on acceptor of 20 nm copper thin film under different powers.

(a) 125 mW; (b) 375 mW; (c) 500 mW; (d) 875 mW

从图 2 可以看出,在高重复频率激光的作用下,使用线扫描的方法能够快速将较大面积的纳米材料转移到基底上。金属材料在受到飞秒脉冲作用时,能够产生等离子体。在激光的作用下,等离子体的温度和压力升高,同时在膨胀时受到薄膜基底和材料的约束,从而形成高压冲击波。在冲击波的作用下,金属材料会快速向接收基底转移。从基底上可以观察到图 2 中箭头标出的线和激光对铜膜的扫描线相对应,而且随着功率的增加,线越来越清晰。从图 3 所示的细节放大图可以看出,线上的纳米颗粒密度明显小于两边,形成了中间少、两边多的分布特点。杨丽等<sup>[10]</sup>在铜膜微滴转移实验中同样观察到了中间少、边缘多、最终呈环状分布特性。飞秒激光与材料作用产生的相爆炸使转移材料具有较高的动能。转移材料在沉积时与接收基底发生较剧烈的碰撞,向四周溅射,从而出现中间少、两边多的颗粒分布现象。

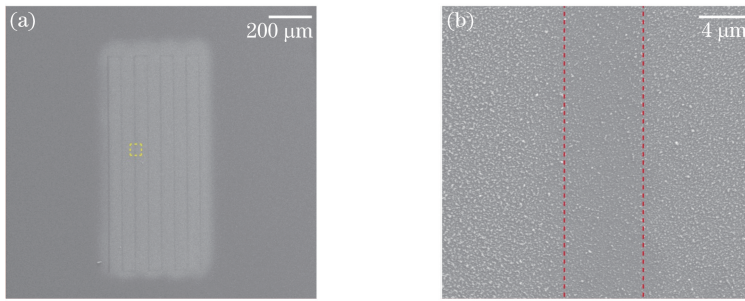


图 3 500 mW 功率下接收基底的(a)SEM 图以及(b)细节放大图

Fig. 3 (a) SEM image and (b) detail enlarged image on acceptor under the power of 500 mW

### 3.2 飞秒激光诱导产生纳米团簇和纳米线

实验发现在不同功率的激光作用下,转移的物质表现出了不同的纳米结构。图 4 为 20 nm 厚的铜膜在不同功率下产生的纳米结构。在功率较低(125 mW)时,产生了纳米颗粒以及一些尺寸在 50 nm 左右的纳米团簇,如图 4(a)所示。随着功率增加,形成的纳米团簇尺寸随之增大,在 250 mW 时约为 100 nm,如图 4(b)所示;在 500 mW 时约为 200 nm,如图 4(c)所示。继续增加功率到 750 mW,产生了新的纳米结构。从图 4(d)中可以看出,新的结构是由纳米短线熔融堆叠形成的,每条短线的宽度在 20 nm 左右。

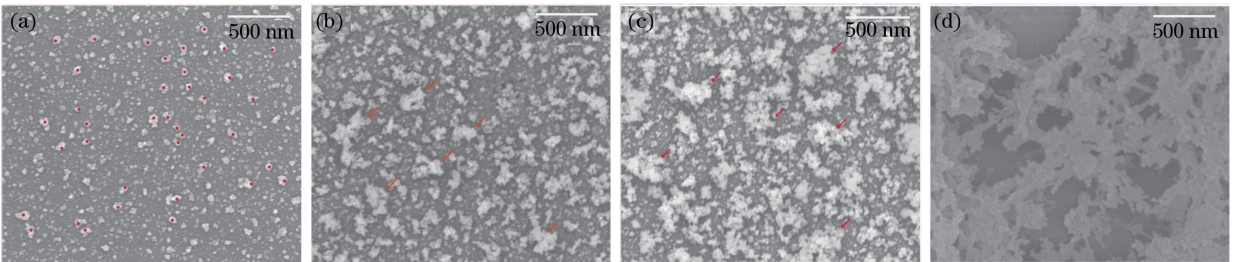


图 4 20 nm 铜膜在不同功率下产生的纳米结构 SEM 图。(a) 125 mW; (b) 250 mW; (c) 500 mW; (d) 750 mW

Fig. 4 SEM images of nanostructures of 20 nm copper thin film under different powers.

(a) 125 mW; (b) 250 mW; (c) 500 mW; (d) 750 mW

在高重复频率飞秒激光与铜膜作用时,铜膜迅速升温,能够在极短的时间内进入高温高压状态。此时的金属薄膜处于亚稳态,即以过热的液态形式存在。为了释放瞬间形成的高压,材料向基底喷射。喷射材料与空气接触导致密度和温度急剧下降,并结晶形成纳米颗粒。同时,产生的纳米颗粒可能会吸收激光能量从而熔融在一起。随着入射功率的增加,产生的纳米颗粒数量变多,熔融的几率变大,熔融的颗粒更多,因而形成尺寸较大的纳米团簇<sup>[10-13]</sup>。

在不同厚度铜膜的实验中同样也能观察到纳米结构随功率变化的现象。图 5 显示了 40 nm 厚的铜膜在不同功率下产生的纳米结构。当激光功率从 125 mW 增加到 250 mW 时,产生的纳米团簇尺寸增大;功率为 375 mW 时,纳米团簇之间出现了纳米线;功率增加到 500 mW 时,基底上纳米团簇基本消失,产生了清晰的纳米线-空穴组成的疏松多孔状结构。200 nm 铜膜在相同实验条件下的结果与 40 nm 铜膜的相似。

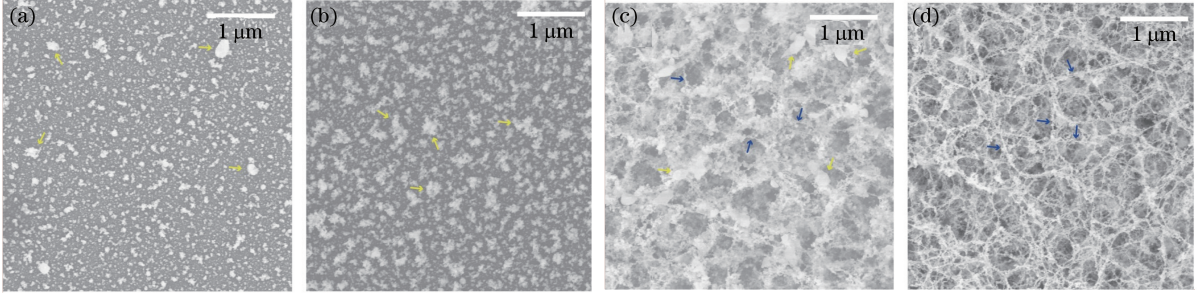


图 5 40 nm 铜膜在不同功率下产生的纳米结构 SEM 图。(a) 125 mW;(b) 250 mW;(c) 375 mW;(d) 500 mW

Fig. 5 SEM images of nanostructures of 40 nm copper thin film under different powers.

(a) 125 mW; (b) 250 mW; (c) 375 mW; (d) 500 mW

从图 6 中可以看出,转移材料的边缘和中间都出现了由纳米线-空穴组成的纳米结构。中间区域由于能量更高,而且存在多条扫描线相互喷溅结果的叠加,所以该区域可以看作是边缘结构堆叠而成的多层形貌。从图 6(a)中可以清晰地看到纳米线的形状,其宽度约为 20 nm,且纳米线上还附着尺寸更小的纳米颗粒。附着的纳米颗粒说明其物理过程仍然包含由过热液态金属向外喷射、冷却结晶的过程。纳米线虽然在激光加工中早已出现<sup>[14-15]</sup>,但其形成机理尚无定论。

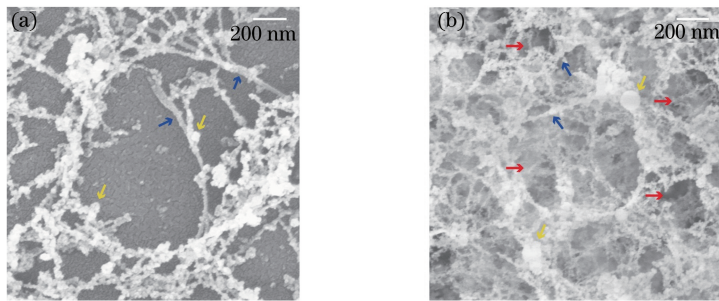


图 6 40 nm 铜膜在 500 mW 功率下产生的纳米结构 SEM 图。(a)接收区域边缘;(b)接收区域中间

Fig. 6 SEM images of nanostructures of 40 nm copper thin film under the power of 500 mW.

(a) Edge of the acceptor area; (b) middle of the acceptor area

如图 5(c)所示,40 nm 铜膜在 375 mW 功率下产生了纳米线和纳米团簇两种结构。在使用 200 nm 铜膜进行实验时,能够在 250 mW 功率下观察到类似现象,如图 7 所示。从图 7 中可以看到,纳米团簇开始向一个方向生长,即纳米颗粒开始在团簇之间呈线性排列。继续增加功率,则出现纳米线结构。这种由纳米团簇向纳米线转变的过程在一些实验中同样出现<sup>[16-18]</sup>。实验中,适当地提高功率,能够提高纳米团簇向纳米短棒和纳米线转化的几率。伴随着纳米线产生的空穴结构,在飞秒激光微加工的研究中也曾经出现,并有研究者尝试对此现象进行解释<sup>[19-21]</sup>。如前所述,金属薄膜在飞秒激光的照射下,容易形成局部高温高压,并使材料进入过热液体状态。在压力释放的过程中,容易对处于亚稳态的材料产生拉张应力,从而形成空穴。

在对三种厚度的铜膜进行实验的过程中,均发现随着功率变化产生不同纳米结构的现象。对于同一厚度的铜膜,较低功率下能够得到纳米颗粒以及纳米团簇,较高功率下能够得到纳米线。金属薄膜在飞秒激光

的作用下能够产生纳米颗粒。同时,在多个脉冲以及线扫描时的重复作用下,这些纳米颗粒容易吸收热量熔融而成纳米团簇。当功率继续升高,团簇体积足够大时,发生向纳米短棒或者纳米线转化的现象。因此出现了转移物质的结构形貌受激光功率调控的现象。对于不同厚度的铜膜,相同功率下,较厚的铜膜产生较多的纳米颗粒,形成的纳米团簇尺寸更大,从而在较低功率下出现纳米线结构。因此能够通过选择铜膜厚度来选择产生纳米团簇和纳米线两种不同结构的合适源材料。对比实验结果发现,20 nm 铜膜能够在更宽的功率范围内得到纳米团簇;40 nm 和 200 nm 铜膜能够在更宽的功率范围内得到纳米线。同时,200 nm厚的铜膜在功率很高时,容易产生较明显的熔融现象,从而破坏纳米结构。因此,基于当前的实验条件,选择 40 nm 厚的铜膜作为产生纳米线的源材料最合适。

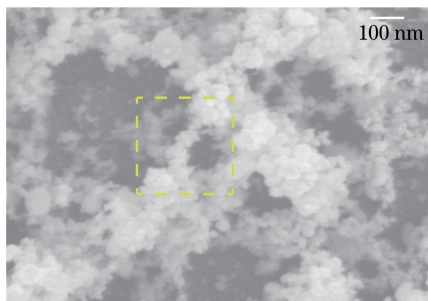


图 7 200 nm 铜膜在 250 mW 功率下产生的纳米结构 SEM 图

Fig. 7 SEM image of nanostructures of 200 nm copper thin film under the power of 250 mW

## 4 结 论

实验研究了铜膜在飞秒激光下的 LIFT 过程,探讨了不同功率、不同薄膜厚度对产生纳米结构的影响,同时阐述了不同纳米结构产生的物理机制。通过调节功率,可以控制纳米团簇和纳米线的产生,该过程方便快捷,无污染。实验采用的 LIFT 技术可以按需求更换接收基底,未来可以应用在材料表面改性、提高非线性效率、化学反应催化、生物成像等多个领域。实验使用线扫描的方法,稳定产生了较大面积的纳米结构薄膜。在探讨了飞秒激光与物质作用机理的同时,也为未来大规模生产纳米结构提供了新思路。

## 参 考 文 献

- [1] Shang L, Dong S, Nienhaus G U. Ultra-small fluorescent metal nanoclusters: synthesis and biological applications[J]. *Nano Today*, 2011, 6(4): 401-418.
- [2] Niidome T. Development of functional gold nanorods for bioimaging and photothermal therapy[C]. *Journal of Physics: Conference Series*. IOP Publishing, 2010, 232(1): 012011.
- [3] Sadeghi S M. Plasmonic metaresonance nanosensors: ultrasensitive tunable optical sensors based on nanoparticle molecules[J]. *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 2011, 10(3): 566-571.
- [4] Connell J G, Al Balushi Z Y, Sohn K, *et al.* Growth of Ge nanowires from Au-Cu alloy nanoparticle catalysts synthesized from aqueous solution[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2010, 1(23): 3360-3365.
- [5] Xue M, Zhang Z, Zhu N, *et al.* Transfer printing of metal nanoparticles with controllable dimensions, placement, and reproducible surface-enhanced Raman scattering effects[J]. *Langmuir*, 2009, 25(8): 4347-4351.
- [6] Zhang H, Zhou Y N, Sun Q, *et al.* Nanostructured nickel fluoride thin film as a new Li storage material[J]. *Solid State Sciences*, 2008, 10(9): 1166-1172.
- [7] Fernández-Pradas J M, Colina M, Serra P, *et al.* Laser-induced forward transfer of biomolecules[J]. *Thin Solid Films*, 2004, 453-454(2): 27-30.
- [8] Tseng M L, Chang C M, Chen B H, *et al.* Fabrication of plasmonic devices using femtosecond laser-induced forward transfer technique[J]. *Nanotechnology*, 2012, 23(44): 444013.
- [9] Florian C, Caballero-Lucas F, Fernández-Pradas J M, *et al.* Printing of silver conductive lines through laser-induced forward transfer[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 374: 265-270.
- [10] Yang L, Wang C, Ni X, *et al.* Microdroplet deposition of copper film by femtosecond laser-induced forward transfer [J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89(16): 161110.

- [11] Glover T E. Hydrodynamics of particle formation following femtosecond laser ablation[J]. Journal of the Optical Society of America B, 2002, 20(1): 125-131.
- [12] Zhang N, Zhu X, Yang J, *et al.* Time-resolved shadowgraphs of material ejection in intense femtosecond laser ablation of aluminum[J]. Physical Review Letters, 2007, 99(16): 167602.
- [13] Amoruso S, Ausanio G, Bruzzese R, *et al.* Femtosecond laser pulse irradiation of solid targets as a general route to nanoparticle formation in a vacuum[J]. Physical Review B, 2005, 71(3): 033406.
- [14] Liu W Z, Xu H Y, Wang L, *et al.* Size-controlled growth of ZnO nanowires by catalyst-free high-pressure pulsed laser deposition and their optical properties[J]. AIP Advances, 2011, 1(2): 022145.
- [15] Zhang Y, Russo R E, Mao S S. Femtosecond laser assisted growth of ZnO nanowires[J]. Applied Physics Letters, 2005, 87(13): 133115.
- [16] Gudixsen M S, Lieber C M. Diameter-selective synthesis of semiconductor nanowires[J]. Journal of the American Chemical Society, 2000, 122(36): 8801-8802.
- [17] Susner M A, Carnevale S D, Kent T F, *et al.* Catalyst-free ZnO nanowires on silicon by pulsed laser deposition with tunable density and aspect ratio[J]. Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures, 2014, 62: 95-103.
- [18] Swarnkar R K, Pandey J K, Soumya K K, *et al.* Enhanced antibacterial activity of copper/copper oxide nanowires prepared by pulsed laser ablation in water medium[J]. Applied Physics A, 2016, 122(7): 1-7.
- [19] Anoop K K, Fittipaldi R, Rubano A, *et al.* Direct femtosecond laser ablation of copper with an optical vortex beam[J]. Journal of Applied Physics, 2014, 116(11): 113102.
- [20] Zhakhovskii V V, Inogamov N A, Nishihara K. New mechanism of the formation of the nanorelief on a surface irradiated by a femtosecond laser pulse[J]. JETP Letters, 2008, 87(8): 423-427.
- [21] Wu C, Zhigilei L V. Microscopic mechanisms of laser spallation and ablation of metal targets from large-scale molecular dynamics simulations[J]. Applied Physics A, 2014, 114(1): 11-32.