

# 飞秒激光在钨表面制备二维周期复合结构的研究

乔红贞<sup>1,2</sup>, 王飞<sup>1</sup>, 张楠<sup>1</sup>, 杨建军<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>商丘师范学院电子电气工程学院, 河南 商丘 476000

**摘要** 通过控制飞秒激光脉冲分别在线偏振和角向偏振条件下的入射脉冲个数, 在金属钨材料表面获得了周期性亚波长条纹和金属纳米线复合而成的新型微纳米结构。实验结果表明, 线偏振激光脉冲诱导形成亚波长表面条纹结构的周期和脊面宽度随脉冲个数的增加而减小; 在两种不同偏振情况下, 飞秒激光脉冲在样品表面诱导形成的金属纳米线结构随激光脉冲个数的增加逐渐趋于消失, 而形成微纳米结构的区域面积随激光脉冲个数逐渐增加而增大, 并在飞秒激光脉冲个数为 150 时趋于不变。

**关键词** 激光制造; 二维周期复合结构; 线偏振光; 角向偏振光; 金属钨

中图分类号 O436/TN249

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201744.0102010

## Femtosecond Laser Fabrication of Two-Dimensional Periodic Composite Structures on Tungsten Surface

Qiao Hongzhen<sup>1,2</sup>, Wang Fei<sup>1</sup>, Zhang Nan<sup>1</sup>, Yang Jianjun<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Key Laboratory of Optical Information Science and Technology of the Ministry of Education,

Institute of Modern Optics, Nankai University, Tianjin 300071, China;

<sup>2</sup>School of Electrical & Electronic Engineering, Shangqiu Normal University, Shangqiu, Henan 476000, China

**Abstract** We report the fabrication of two-dimensional periodic composite micro- and nano-structures consisting of subwavelength ripples and nanowires on tungsten surface by adjusting femtosecond laser pulse number with either linear or azimuthal polarization in repetitive irradiation. The experiment results show that both the spatial periodicity and ridge width of the subwavelength ripples tend to decrease with the increase of the overlapped pulse number. Femtosecond laser pulses induced metallic nanowires on the sample surface gradually disappear when the overlapped pulse number of femtosecond laser with both polarization states increases. The structured area of the sample surface gradually increases with the increase of overlapped laser pulses number, but the obtained area appears to be saturated when the pulse number reaches up to 150.

**Key words** laser manufacturing; two-dimensional periodic composite structures; linearly polarized light; azimuthally polarized light; tungsten

**OCIS codes** 140.3390; 240.6648; 320.2250; 240.6700

## 1 引言

自从 1965 年 Birnbaum 等<sup>[1]</sup>首次发现激光可以在半导体锗(Ge)表面形成规则的光栅条纹结构以来, 人们利用激光在金属、半导体、有机聚合物、绝缘介质等多类型块体和薄膜材料表面诱导产生微纳米量级周期性结构方面做了大量的研究工作<sup>[2-7]</sup>。目前已有的实验结果表明, 选取合适能量的线偏振飞秒激光可以在材

收稿日期: 2016-08-08; 收到修改稿日期: 2016-09-13

基金项目: 国家自然科学基金(11274184)、天津市自然科学基金(12JCZDJC20200)、教育部博士点基金(20120031110032)

作者简介: 乔红贞(1979—), 女, 博士研究生, 主要从事飞秒激光微纳米加工方面的研究。

E-mail: qiaohongzhen@mail.nankai.edu.cn

导师简介: 杨建军(1970—), 男, 博士, 博士生导师, 主要从事超短脉冲激光技术及其应用方面的研究。

E-mail: jjyang@nankai.edu.cn(通信联系人)

料表面诱导产生周期为亚波长或者深亚波长的一维光栅状条纹结构,其空间排列方向一般与入射激光偏振方向垂直,条纹周期特征不但与入射光的中心波长密切相关,而且还会受到入射激光其他参数(能量、脉冲宽度、脉冲数目和入射角度等)、环境气体和靶材属性的影响。研究结果证实表面具有微纳米结构的固体材料可以有效增强材料的光学吸收和热辐射性能,改善材料的亲/疏水和粘滞性能,或者用于表面等离子激元产生等<sup>[8-10]</sup>。在相关的理论研究方面,基于传统散射光干涉模型无法有效解释超短脉冲激光诱导产生亚波长周期结构的现象,国内外研究者相继提出了二次谐波、库伦爆炸以及激光与其材料表面等离子体波干涉等多个物理模型<sup>[11-13]</sup>。最近也有研究人员开展了矢量光束在玻璃、半导体和金属等材料表面诱导产生新型微纳米结构的研究<sup>[14-16]</sup>,其中 Tsihidis 等<sup>[17]</sup>研究了径向偏振飞秒激光在金属镍表面形成微纳米结构的特征,其物理机制来源于入射光与材料表面等离子体波的干涉,并结合流体机制和热弹力模型解释了激光束烧蚀问题;王慧田研究组通过采用不同类型的矢量光束在硅和铜材料表面分别制备出了多种形态的表面微纳米结构<sup>[16]</sup>。金属钨材料优良的化学物理特性,例如高硬度、耐腐蚀、高电导率,较小的膨胀系数等,使其相应的微纳米结构器件在增强热辐射、热光伏等领域具有广阔应用前景。

本文采用两种不同偏振态的近红外飞秒激光脉冲,即线偏振标量光束和角向偏振矢量光束,分别聚焦照射在金属钨材料表面,在实验中观测到了纳米线和亚波长条纹复合的周期性表面结构产生,分析研究了激光脉冲个数对二维复合周期结构特征的影响,并对其产生的物理机制给予了初步探讨。

## 2 实验装置和方法

实验装置如图 1 所示,主要由掺钛蓝宝石飞秒激光器(HP-Spitfire 50, Spectra Physics 公司,美国)、分束片、角向偏振转换器、功率计、物镜(4×)、三维微米电控平移台(UTM100 PPE1, New Port 公司,美国)等组成。首先激光光源输出中心波长 800 nm、脉冲宽度 50 fs 的水平线偏振飞秒激光脉冲,输出脉冲个数可以通过控制触发激光放大器进行调节。角向偏振的飞秒脉冲激光则是通过在光路中放置角向偏振转换器(Altechna 公司)得以实现。实验中飞秒激光经一个 4×物镜垂直聚焦到放置于三维电控平移台上的抛光金属钨样品(GoodFellow 公司)表面,通过调节平移台的位置将样品表面移至光束焦点前方 0.3 mm 处,其中金属钨片的尺寸为 25 mm×25 mm×0.05 mm,纯度为 99.95%。在激光照射前后,材料均将浸入丙酮溶液通过超声清洗干净。实验过程中,控制入射飞秒激光的脉冲能量为 6 μJ。飞秒激光加工后的表面形貌通过扫描电子显微镜(SEM)进行观测和表征。

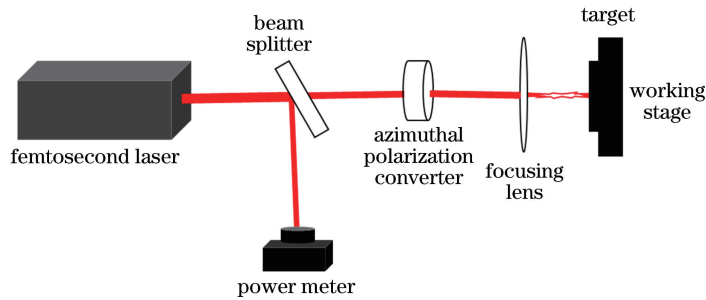


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic of the experimental setup

## 3 实验结果和分析

### 3.1 线偏振飞秒激光脉冲诱导产生的表面二维周期微纳复合结构

在实验中,当入射的水平偏振飞秒激光脉冲个数为  $N=20$  时,在样品表面获得了图 2 所示的周期性微纳米结构,其中白色双箭头代表入射激光的偏振方向。从其高清放大图中可以发现,该表面形貌实际上是由两种不同类型的条纹结构复合而成:即沿竖直方向排列分布的大周期条纹结构和沿水平方向排列分布的小周期条纹结构。显然,两种不同类型周期条纹结构的排列方向相互交叉,前者垂直于激光偏振方向,空间排列周期  $\Delta_{\perp}$  约为 650 nm,小于激光中心波长,其脊面宽度约为 430 nm;后者平行于激光偏振方向,空间排列

周期  $\Lambda_{\parallel}$  约为 300 nm, 其中单个条纹的横向长度约 200 nm, 其脊面宽度约 80 nm, 称为金属纳米线。此时受飞秒激光辐照的材料表面呈现出由周期性分布的金属纳米线和亚波长条纹构成的交叉组合结构。

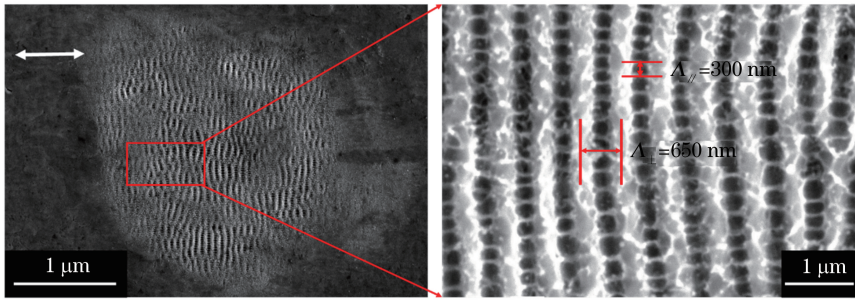


图 2 线偏振飞秒激光脉冲个数  $N=20$  时, 在金属钨表面诱导产生二维周期微纳米复合结构的 SEM 图像

Fig. 2 SEM images of two-dimensional periodic micro- and nano-scale composite structures formed on tungsten surfaces when the linearly polarized femtosecond laser irradiates with the pulse number of 20

如图 3 所示, 飞秒激光脉冲个数  $N=50, 100, 150$  时在金属钨表面形成微纳米结构的形貌图。实验结果表明, 在相同入射激光能量条件下, 当脉冲个数  $N < 100$  时, 金属钨表面均可以获得由金属纳米线和亚波长条纹交叉组合而成的周期性微纳米结构, 而且沿竖直和水平方向排列的微纳米结构周期都将随着激光脉冲个数增加而逐渐减小; 当激光脉冲个数增加至  $N=150$  时, 则沿水平方向排列的金属纳米线结构几乎不可见。另外, 在给定的入射激光能量条件下, 样品表面到光束焦点之间距离的改变也将会影响材料表面复合微纳米条纹结构的产生。图 4 展示了实验测得的飞秒激光在钨材料表面诱导产生的沿竖直方向排列的条纹周期及其脊面宽度随辐照脉冲个数的变化曲线。从该图中可以看出, 随着激光脉冲个数的增加, 条纹周期和脊面宽度均呈现逐渐减小的趋势。

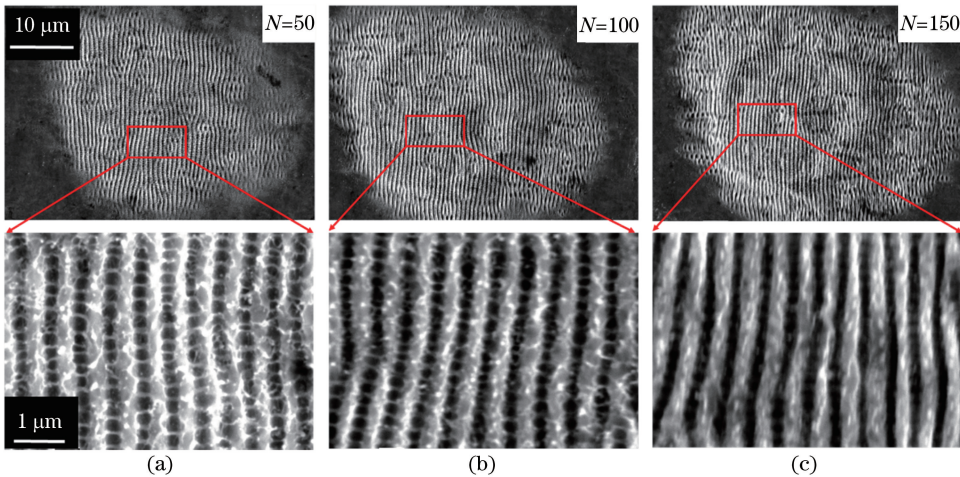


图 3 当入射线偏振飞秒激光脉冲个数  $N=50, 100, 150$  时, 在金属钨材料表面诱导产生微纳米结构的 SEM 图像

Fig. 3 SEM images of two-dimensional periodic micro- and nano-scale composite structures on the tungsten surfaces induced by linearly polarized femtosecond laser pulses when the overlapped pulse number is 50, 100, 150, respectively

### 3.2 角向偏振飞秒激光脉冲诱导产生的表面二维微纳复合结构

图 5 所示为飞秒激光脉冲为角向偏振光时, 在金属钨材料表面诱导产生的二维微纳米复合结构, 其中入射激光脉冲个数分别为 20, 50, 100, 200。从整体的形貌特征来看, 材料表面光斑中心处存在一个圆形未烧蚀区域, 这是由角向偏振光束的中心暗场导致的; 而在其周围区域产生了沿光斑半径方向的辐射状条纹结构, 其空间排列方向与矢量光场在该位置处所对应的偏振方向相垂直。另外, 从实验结果的高清放大图中可以看出, 在激光脉冲个数  $N=20$  时, 相邻辐射状条纹之间存在近似周期性排列的金属纳米线结构, 其长度约 200 nm, 宽度约 80 nm, 排列方向与径向辐射状条纹相垂直, 或者说与角向偏振光的电场方向一致。随着脉冲个数的逐渐增多, 径向辐射状条纹结构将变得更加清晰; 与此同时, 中心未烧蚀的区域面积将进一步减小,

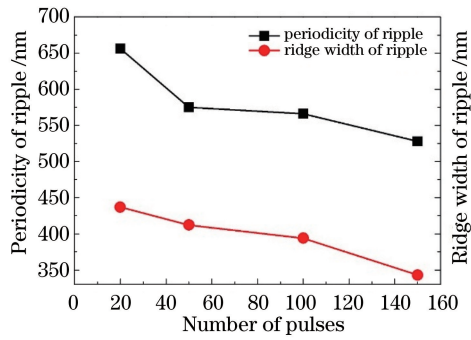


图 4 金属钨表面诱导产生亚波长条纹结构的周期及其脊面宽度随线偏振飞秒激光脉冲个数的变化  
Fig. 4 Measured variations of the periodicity and ridge width for the subwavelength ripple structures on the tungsten surfaces with the overlapped pulse number of the linearly polarized femtosecond laser

而条纹结构形成的整体区域范围不断扩大。在激光脉冲个数增加到 200 时,如图 5(d)所示,在材料表面结构覆盖区域内明显出现了一些环状分布的纳米坑。事实上,这种纳米坑的产生与角向偏振光空间强度分布特征有关,即是由角向偏振飞秒激光束在这些环状位置处的光强较大所导致。从图中还可以发现,随着入射激光脉冲个数的增多,与光束偏振具有相同空间排列方式的金属纳米线会发生断裂,并残留在径向辐射状条纹的边缘形成尺寸更小的纳米点状结构。

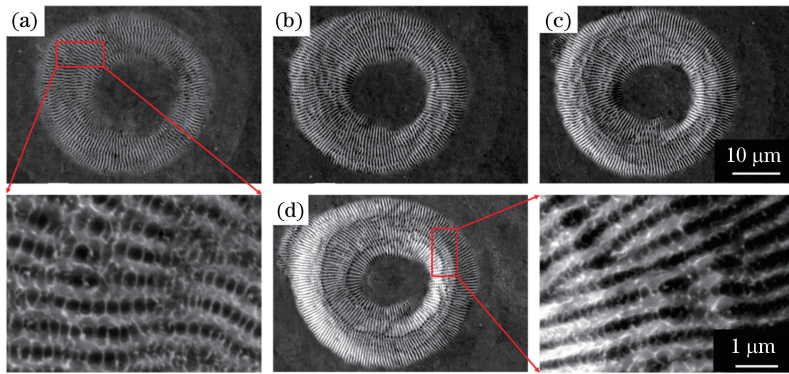


图 5 角向偏振飞秒激光脉冲个数分别为(a)  $N=20$ , (b)  $N=50$ , (c)  $N=100$ , (d)  $N=200$  时, 在金属钨材料表面诱导产生二维微纳复合结构的 SEM 图像

Fig. 5 SEM images of two-dimensional micro- and nano-scale composite structures on tungsten surface induced by azimuthally polarized femtosecond laser beam with different pulses. (a)  $N=20$ ; (b)  $N=50$ ; (c)  $N=100$ ; (d)  $N=200$

图 3 和图 5 的实验结果表明,当入射激光脉冲个数  $N=20\sim 100$  时,材料表面容易形成金属纳米线和亚波长条纹构成的周期性微纳复合结构,这种现象可以理解为当飞秒激光脉冲照射到金属钨表面时,飞秒激光瞬间改变了材料表面的介电常数,继而激发诱导超快表面等离子体波<sup>[11]</sup>,并基于两者相互干涉作用在材料表面形成激光能量的空间周期性分布<sup>[18]</sup>。在这些能量沉积区域,材料温度迅速升高并发生熔化,形成与其偏振方向相垂直的亚波长周期性烧蚀沟槽;由于能量沉积部位与其周边区域之间存在温度梯度差异<sup>[19]</sup>,且在金属液面冷却过程中表面张力作用会使液面发生周期性断裂,导致形成沿横向排列的纳米线阵列。另外,飞秒激光脉冲个数将影响材料表面的粗糙度,使得材料表面损伤阈值发生改变<sup>[20]</sup>。脉冲个数小于 20 时,材料表面的损伤阈值相对较高,激光作用效果多为随机分布的热熔状凝结物<sup>[21]</sup>,难以形成周期稳定的微纳复合结构;在脉冲个数大于 100 时,材料表面的损伤阈值减小,激光能量沉积的热效应增强并使得加工区域的温度升高,相应的表面张力也发生变化,此时形成的金属纳米线结构容易发生断裂,并最终收缩至亚波长条纹脊面两侧边缘处形成纳米点。在脉冲个数增至 200 时,材料表面的周期性微纳结构区域开始出现烧蚀孔现象。如果继续增加脉冲个数,则上述微纳结构形貌会被严重破坏并形成明显的烧蚀弹坑<sup>[19]</sup>。

### 3.3 飞秒激光脉冲个数对表面二维微纳复合结构形成区域面积的影响

通常情况下,金属材料表面的损伤阈值会受人射飞秒激光的脉冲个数和脉冲宽度等因素的影响<sup>[2,11]</sup>。

与单脉冲激光作用情况相比,多脉冲飞秒激光作用下材料表面的损伤阈值会有所降低<sup>[11,20]</sup>,而且多脉冲作用也会影响材料表面微纳米结构化的区域面积,这种变化在本质上来源于多个激光脉冲辐照过程中材料表面发生的卵化效应。

图 6 给出了入射飞秒激光分别为线偏振和角向偏振状态时在金属钨材料表面诱导形成二维微纳米复合结构的区域面积随入射激光脉冲个数的变化曲线。针对两种不同情况,样品表面微纳米结构区域面积均随入射激光脉冲个数增加呈现增长趋势。当激光脉冲个数分别为 20 和 50 时,线偏振激光诱导产生微纳米结构的区域面积远小于角向偏振激光的情况;当激光脉冲个数为 100 时,两种光场条件下形成的微纳米结构区域面积几乎相同;而当激光脉冲个数继续增至为 150 时,线偏振激光产生的微纳米结构区域面积大于角向偏振激光。随着激光脉冲个数增多,样品表面形成微纳米结构的区域面积将会持续增大,此现象与增加入射激光通量的情况相类似。实际上,当多个飞秒激光脉冲与材料作用时,先入射激光脉冲将会改变材料表面粗糙度,进而增强了后续入射激光脉冲的光学吸收和能量沉积效果,这在一定程度上起到了预加热作用,并将降低后续激光在材料表面产生结构的能量阈值,从而可以形成更大面积的微纳米结构。

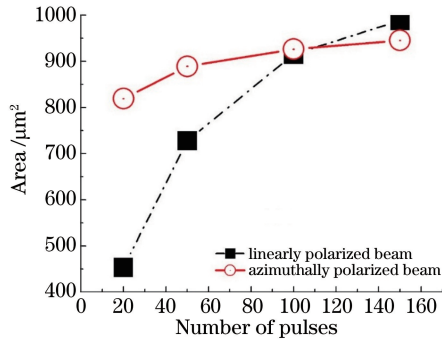


图 6 线偏振和角向偏振飞秒激光在金属钨材料表面诱导产生二维复合结构的区域面积随脉冲个数的变化  
Fig. 6 Measured pulse number dependent area of two-dimensional composite structures on tungsten surfaces induced by femtosecond laser with either linear or azimuthal polarization

## 4 结 论

实验上通过采用线偏振和角向偏振的近红外飞秒激光脉冲聚焦照射金属钨表面,发现了材料表面不仅可以产生排列方向与激光偏振方向垂直的亚波长周期条纹结构,而且在其相邻单元之间可以形成排列方向与激光偏振方向平行的周期纳米线结构,这种特殊空间分布的交叉复合周期性微纳结构被证实仅在入射激光脉冲个数为 20~100 时获得。随着激光脉冲个数的逐渐增加,周期分布的金属纳米线结构会逐渐消失,而亚波长周期条纹结构依然能够保留。初步分析认为这种纳米线结构产生的物理原因是材料表面亚波长条纹结构形成过程中熔融金属液面张力引发的毛细现象。另外,通过定量比较分析,发现了线偏振和角向偏振飞秒激光在金属钨材料表面诱导形成二维微纳米复合结构的区域面积随脉冲个数增加而逐渐增大的变化趋势。上述研究结果将有助于未来在金属表面设计和制备多种新型微纳米结构,并为其进一步应用提供技术支持,该类表面微纳米复合结构有望用于防伪、光存储、超疏水、颜色显示和增强材料热辐射等领域。

## 参 考 文 献

[1] Birnbaum M. Semiconductor surface damage produced by ruby lasers[J]. Journal of Applied Physics, 1965, 36(11): 3688-3689.  
 [2] Zhao Q Z, Malzer S, Wang L J. Formation of subwavelength periodic structures on tungsten induced by ultra-short laser pulses[J]. Optics Letters, 2007, 32(13): 1932-1934.  
 [3] Montross C S, Wei T, Ye L, *et al.* Laser shock processing and its effects on microstructure and properties of metal alloys: a review[J]. International Journal of Fatigue, 2002, 24(10): 1021-1036.  
 [4] Voisiat B, Gedvilas M, Indrišiūnas S, *et al.* Picosecond-laser 4-beam-interference ablation as a flexible tool for thin film microstructuring[J]. Physics Procedia, 2011, 12: 116-124.

- [5] Fluegel B, Peyghambarian N, Olbright G, *et al.* Femtosecond studies of coherent transients in semiconductors[J]. Physical Review Letters, 1987, 59(22): 2588.
- [6] Sohn I B, Lee M S, Woo J S, *et al.* Fabrication of photonic devices directly written within glass using a femtosecond laser[J]. Optics Express. 2005, 13(11): 4224-4229.
- [7] Yong J, Chen F, Yang Q, *et al.* Femtosecond laser weaving superhydrophobic patterned PDMS surfaces with tunable adhesion[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(47): 24907-24912.
- [8] Pan Huaihai, Wang Zhuo, Fan Wenzhong, *et al.* Superhydrophobic titanium surface micro/nanostructures induced by femtosecond laser pulses[J]. Chinese J Lasers, 2016, 43(8): 0802002.  
泮怀海, 王 卓, 范文中, 等. 飞秒激光诱导钛表面超疏水微纳结构[J]. 中国激光, 2016, 43(8): 0802002.
- [9] Wang Y H, Wu J Z. Broadband absorption enhancement of refractory plasmonic material with random structure[J]. Plasmonics, 2016: 1-6. doi: 10. 1007/s11468-016-0287-1.
- [10] Vorobyev A Y, Guo C L. Enhanced absorptance of gold following multipulse femtosecond laser ablation[J]. Physical Review B, 2005, 72(19): 195422.
- [11] Vorobyev A Y, Makin V S, Guo C L. Periodic ordering of random surface nanostructures induced by femtosecond laser pulses on metals[J]. Journal Applied Physics, 2007, 101(3): 034903.
- [12] Dong Y Y, Molian P. Coulomb explosion-induced formation of highly oriented nanoparticles on thin films of 3C-SiC by the femtosecond pulsed laser[J]. Applied Physics Letters, 2004, 84(1): 10-12.
- [13] Borowiec A, Haugen H K. Subwavelength ripple formation on the surfaces of compound semiconductors irradiated with femtosecond laser pulses[J]. Applied Physics Letters, 2003, 82(25): 4462-4464.
- [14] Beresna M, Gecevičius M, Kazansky P G, *et al.* Radially polarized optical vortex converter created by femtosecond laser nanostructuring of glass[J]. Applied Physics Letters, 2011, 98(20): 201101.
- [15] Tan B, Venkatakrishnan K. A femtosecond laser-induced periodical surface structure on crystalline silicon[J]. Journal of Micromechanics Microengineering, 2006, 16(5): 1080-1085.
- [16] Lou K, Qian S X, Ren Z C, *et al.* Femtosecond laser processing by using patterned vector optical fields[J]. Science Reports, 2013, 3: 2281.
- [17] Tsibidis G D, Skoulas E, Stratakis E. Ripple formation on nickel irradiated with radially polarized femtosecond beams [J]. Optical Letters, 2015, 40(22): 5172-5175.
- [18] Qiao H Z, Yang J J, Wang F. *et al.* Femtosecond laser direct writing of large-area two-dimensional metallic photonic crystal structures on tungsten surfaces[J]. Optics Express, 2015, 23(20): 26617-26627.
- [19] Zhang D P, Cai Q Z, Liu J H, *et al.* Research on process and microstructure formation of W-Ni-Fe alloy fabricated by selective laser melting[J]. Journal of Materials Engineering Performance, 2011, 20(6): 1049-1054.
- [20] Li Zhihua, Fan Jingqin, Li Punian, *et al.* Effect of laser energy accumulation on surface periodic structures induced by femtosecond laser[J]. Chinese J Lasers, 2010, 37(1): 68-73.  
李智华, 范敬钦, 李普年, 等. 能量累积效应对飞秒激光诱导表面周期结构的影响[J]. 中国激光, 2010, 37(1): 68-73.
- [21] Vorobyev A Y, Makin V S, Guo C. Periodic ordering of random surface nanostructures induced by femtosecond laser pulses on metals[J]. Journal of Applied Physics, 2007, 101(3): 034903.