

# 飞秒激光加工碳纳米管薄膜试验研究

吴雪峰<sup>1\*</sup>, 尹海亮<sup>1</sup>, 李强<sup>2</sup>

<sup>1</sup>哈尔滨理工大学机械动力工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150080;

<sup>2</sup>哈尔滨工业大学机电工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001

**摘要** 采用不同的飞秒激光参数(波长、脉冲能量、脉冲数量)加工碳纳米管薄膜微孔,通过拟合获得不同波长下的单脉冲烧蚀阈值,飞秒激光中心波长为 1030 nm 时的烧蚀阈值为  $25 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 波长为 515 nm 时的烧蚀阈值为  $39.7 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。分析了激光参数对材料加工结果的影响规律,结果表明,脉冲能量是影响烧蚀孔径的主要因素,波长较短时可以产生更大区域的碳纳米管抛出物面积。采用拉曼光谱对不同波长下切割得到的材料切口处进行测试,测试结果表明,波长为 515 nm 的飞秒激光更适合用于碳纳米管薄膜的切割。分析了脉冲能量与扫描速度对切割质量的影响规律,最终在优选的工艺参数下获得了良好的切割质量。

**关键词** 激光技术; 飞秒激光; 碳纳米管薄膜; 烧蚀阈值; 微孔形貌

中图分类号 TN249

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201946.0902002

## Femtosecond Laser Processing of Carbon Nanotubes Film

Wu Xuefeng<sup>1\*</sup>, Yin Hailiang<sup>1</sup>, Li Qiang<sup>2</sup>

<sup>1</sup>School of Mechanical & Power Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin, Heilongjiang 150080, China;

<sup>2</sup>School of Mechatronics Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin, Heilongjiang 150001, China

**Abstract** Femtosecond lasers with different parameters (wavelength, pulse energy, pulse number) are used to process micro-holes of carbon nanotubes film. A theoretical calculation of the single-pulse ablation threshold of carbon nanotubes film for different wavelengths is made by fitting experimental results. The calculation results are  $25 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$  at a wavelength of 1030 nm and  $39.7 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$  at a wavelength of 515 nm. The influences of laser parameters on material processing results are investigated. The results indicate that the pulse energy of the laser is the primary factor influencing the diameter of the ablation, and a larger area of carbon nanotubes thrown area can be produced by a short wavelength femtosecond laser. Raman spectroscopy is used to assess the incisions of materials cut by femtosecond lasers with different wavelengths, and the results show that a femtosecond laser with a wavelength of 515 nm is more suitable for cutting carbon nanotubes film. The influences of pulse energy and scanning speed on the cutting quality are analyzed. The desired cutting quality is obtained under the optimized process parameters.

**Key words** laser technique; femtosecond laser; carbon nanotubes film; ablation threshold; micropore morphology

**OCIS codes** 140.3390; 140.7090; 160.4236

## 1 引言

碳纳米管薄膜是一种新型的微纳米级厚度的薄膜类碳材料,由日本专家 Iijima<sup>[1]</sup>在高分辨透射电子显微镜下意外发现的同轴管状碳分子结构——碳纳米管(CNTs)制备而成,CNTs 薄膜因具有优异的

力学、电学、光学和热学性能而被不同领域的科研工作者高度关注。CNTs 薄膜材料具有轻质透气、高弹性、可压缩性、较高的压缩强度,以及释放载荷后能恢复原始长度的特点,可用作柔性设备材料以及能量吸收层<sup>[2]</sup>。此外,CNTs 薄膜优良的导电性以及碳层之间的柔性,使其可以作为微纳米高灵敏度

收稿日期: 2019-01-21; 修回日期: 2019-04-08; 录用日期: 2019-04-28

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFB1107600)、“理工英才”计划基础研究项目(LGYC2018JC042)

\* E-mail: wuxuefeng@hrbust.edu.cn

传感器的材料<sup>[3]</sup>,在微纳米机电系统中制成电子元件及超级电容<sup>[4]</sup>;CNTs 薄膜对光子突出的吸收特性和高功率转化效率,使其在太阳能电池方面取得了显著进步<sup>[5]</sup>;CNTs 较高的导热性使其可作为可穿戴电子器件、装置的热管理材料<sup>[6]</sup>。

目前,将大面积的连续 CNTs 薄膜应用到宏观零件上还存在一定挑战,将 CNTs 薄膜制成复合材料或薄膜材料的同时,如何高效、准确地将 CNTs 薄膜类材料制成指定的尺寸与结构,是 CNTs 薄膜应用与发展的制约因素之一。目前 CNTs 薄膜的切割方法主要包括液相氧化切割、机械切割、电子束诱导切割和激光切割<sup>[7]</sup>,但这些切割方法都存在一定的弊端。比如:液相氧化切割法会导致 CNTs 薄膜产生大量的材料损失;机械切割虽然可以实现对 CNTs 薄膜的切割,但切割断裂处由于应力作用会使切痕处的材料表面凹陷,导致其表面质量不均;电子束诱导切割可以得到较高的切割精度,但其较严苛的切割条件、复杂的设备与操作、较高的成本等因素不利于材料切割的批量化生产。激光切割 CNTs 薄膜取得了一定成果,例如, Gbordzoe 等<sup>[7]</sup>采用纳秒激光切割 CNTs 薄膜,实现了微米级的加工尺寸,但是 CNTs 薄膜边缘和切缝附近会由于热影响而产生无定形碳,影响 CNTs 薄膜的力学性能。Chang 等<sup>[8]</sup>采用脉宽为 5~7 ns 的激光加工聚对苯二甲酸乙二酯(PET)基板上的 CNTs 薄膜,发现薄膜的烧蚀深度随激光能量的增加而增大,并成功制作出柔性矩阵触控面板。Lin 等<sup>[9]</sup>采用不同波长与重叠率的激光对基板上的 CNTs 薄膜进行蚀除试验,发现较短的波长和较低的重叠率将会产生较窄的蚀除线宽。Castro 等<sup>[10]</sup>采用多束干涉的纳秒激光对玻璃基板上沉积的 CNTs 薄膜进行烧蚀后发现,烧蚀区域的宽度随激光能量的增加而增大,激光干涉最大值的位置会产生缺陷。

飞秒激光作为一种超快脉冲激光可以克服以上缺点,飞秒激光与材料的作用时间极短,峰值功率极高,激光作用区域温度急剧上升,当超过材料熔化与气化的温度后,材料直接转变为气态或等离子态,以向外喷射的方式脱离材料本体,并带走大量的热,实现相对意义上的“冷”加工,而且对周围材料的热影响很小<sup>[11]</sup>。材料的切割精度与质量会受到飞秒激光参数的影响,对于任何薄膜材料而言,确定激光参数对材料蚀除的影响规律都是有必要的。Kalita 等<sup>[12]</sup>在采用飞秒激光诱导石墨烯薄膜加工微图案的试验中发现,合适的激光能

量将产生锐利的边缘轮廓和清洁的蚀刻线条,同时在切割时不会产生无定形碳。Yoon 等<sup>[13]</sup>采用飞秒激光加工由银纳米线和 CNTs 混合而成的薄膜材料,结果发现激光光束的均匀性与光斑形状是影响混合薄膜微加工边缘质量的主要因素。Yoon 等<sup>[14]</sup>采用飞秒激光蚀除聚合物基板上的 CNTs 薄膜,通过对 CNTs 膜的选择性去除来控制 CNTs 薄膜的透明度和导电性。

目前,采用飞秒激光工艺参数对 CNTs 薄膜材料进行蚀除方面的研究还比较少,故本文采用飞秒激光在 CNTs 薄膜上加工微孔及微槽,研究飞秒激光参数(激光波长  $\lambda$ 、脉冲能量  $E$ 、脉冲数量  $N$ )对 CNTs 薄膜烧蚀阈值及孔径的影响,然后采用扫描电子显微镜(SEM)、拉曼光谱分析加工机理与加工质量,选定最优的工艺参数并采用此参数进行切割,获得了良好的切割质量。飞秒激光的高柔性、高质量、低缺陷加工特性与获得的基础工艺参数为 CNTs 薄膜未来应用于柔性电子设备、导电膜、电极等提供了技术保障。

## 2 试验设置

采用的试验材料和飞秒激光加工系统如图 1 所示,试验材料为采用浮动催化化学气相沉积法制备的 CNTs 薄膜,其表面的含氧类烷烃、烯烃低聚物起黏结作用,电阻率为  $2 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ ,热导率为  $700 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,厚度为  $10 \mu\text{m}$ 。将 CNTs 薄膜贴合在 65 Mn 弹簧钢薄片上制成试样,试样尺寸为  $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ 。将试样放置于飞秒激光平移工作台上,在大气环境中进行加工。飞秒激光器为立陶宛 Light Conversion 公司的 Pharos 超短脉冲飞秒激光器,飞秒激光器主要的参数如下:脉冲宽度为 300 fs,偏振状态为线偏、水平,中心波长  $\lambda = 1030 \text{ nm}$ ,脉冲重复频率为  $1 \text{ kHz} \sim 1 \text{ MHz}$  可调,最大单脉冲能量可达  $400 \mu\text{J}$ ,聚焦镜焦距为 60 mm,基模(TEM<sub>00</sub>)下的光斑质量为 1.07,光斑直径约为  $11.48 \mu\text{m}$ 。可通过倍频改变激光的中心波长,每次试验前用功率计对激光的输出功率进行校验,光束强度符合高斯分布。XY 运动平台为高精度运动平台,运动分辨率为  $1 \mu\text{m}$ 。

将试件固定在飞秒激光平移工作台上,通过调节聚焦物镜使光斑聚焦在材料表面,采用不同的激光参数(波长  $\lambda$ 、脉冲能量  $E$ 、脉冲数量  $N$ )对 CNTs 薄膜进行加工打孔和切割试验,重复 3 次加工试验,测量尺寸取 3 次的平均值。采用 ZEISS 扫描电子

显微镜对工件的形貌进行观察与分析,采用Renishaw inVia 拉曼光谱仪对薄膜未加工处和切割

处材料的组成进行测试,激发激光波长为 532 nm,总功率为 50 mW,激发功率为 0.5 mW。

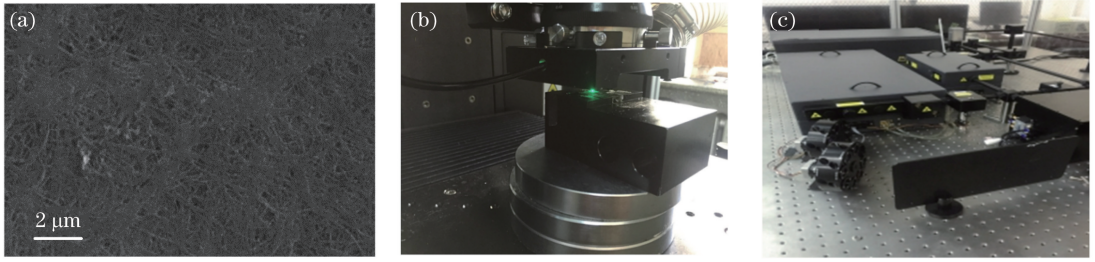


图 1 试验材料和飞秒激光加工系统。(a) CNTs 薄膜;(b)(c)飞秒激光加工系统

Fig. 1 Experimental material and femtosecond laser processing system. (a) CNTs film; (b)(c) femtosecond laser processing system

### 3 结果与分析

#### 3.1 CNTs 薄膜单脉冲烧蚀阈值

飞秒激光因其独特的加工特性而被广泛应用于微型元件的制备<sup>[15]</sup>。在飞秒激光与 CNTs 薄膜相互作用过程中,CNTs 断裂的主要原因是激光的烧蚀<sup>[16]</sup>。烧蚀阈值是材料产生不可逆转的破坏时,去除单层材料所需要的最小能量,是确定材料产生烧蚀的一个重要参数<sup>[17-18]</sup>。测量烧蚀阈值主要有以下三种方法:离子体辐射法、损伤检测法和外推法。其中损伤检测法可以分为散射光探测法和光偏转法,外推法可分为体积推算法和面积推算法。由于面积推算法具有方便测量与计算、结果准确等优点,本次试验采用面积推算法计算材料的烧蚀阈值。

当高斯脉冲激光作用在材料表面时,光轴中心位置具有最高的激光强度,其空间的能量密度分布  $\phi(r)$  可表示为

$$\phi(r) = \phi_0 \exp(-2r^2/\omega_0^2), \quad (1)$$

式中: $r$  为距离光束中心的尺寸, $\mu\text{m}$ ;  $\phi_0$  为激光束的能量密度, $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ ;  $\omega_0$  为激光光束的束腰半径, $\mu\text{m}$ 。

能量密度与脉冲能量的关系为

$$\phi_0 = 2E_p/(\pi\omega_0^2), \quad (2)$$

式中: $E_p$  为激光的脉冲能量, $\text{J}$ 。烧蚀或损坏区域的直径与能量密度之间的关系为

$$D^2 = 2\omega_0^2 \ln(\phi_0/\phi_{th}), \quad (3)$$

式中: $\phi_{th}$  为材料的烧蚀阈值, $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ ;  $D$  为烧蚀区域的直径, $\mu\text{m}$ 。

脉冲能量与能量密度之间呈线性关系,可根据烧蚀区域的直径及脉冲能量求得高斯光束的束腰半径:

$$D^2 = 2\omega_0^2 \ln[2E_p/(\pi\omega_0^2\phi_{th})], \quad (4)$$

整理后得到

$$D^2 = 2\omega_0^2 \ln 2 + 2\omega_0^2 \ln E_p - 2\omega_0^2 \ln(\pi\omega_0^2\phi_{th}). \quad (5)$$

从以上分析可以看出,入射脉冲能量的对数与烧蚀孔径的平方呈线性关系。

通过线性拟合可以得到拟合曲线的斜率  $k$ ,进而可以计算得到高斯光束的束腰半径。当拟合数值  $D=0$  时,可以认为是飞秒激光对这种材料作用的烧蚀阈值,进而通过(2)式将单脉冲能量转化为能量密度。

对于飞秒激光加工材料而言,材料的去除是线性与非线性吸收相结合的加工过程,虽然受材料表面的反射、散射率影响较小而减小了对波长的依赖性,但由于线性吸收的存在,加工质量在一定程度上还是会受到波长的影响,尤其是热导率较高的材料。波长越短,线性吸收越强,同时,较短的波长可以提高激光加工精度与边缘的清晰度,而且波长对材料的烧蚀阈值也有一定影响<sup>[19]</sup>,鉴于此,本文采用脉冲宽度为 300 fs、重复频率为 1 kHz、波长  $\lambda$  分别为 1030 nm 和 515 nm 的光束进行微孔加工试验。图 2 (a)、(b) 分别是  $\lambda=1030\text{ nm}$ 、 $\lambda=515\text{ nm}$  条件下,采用不同能量的飞秒激光烧蚀 CNTs 薄膜试样时得到的微观形貌图,采用 SEM 测量不同激光能量下烧蚀得到的孔径,得到入射激光能量的对数与烧蚀孔径平方的拟合图,如图 2(c)、(d) 所示。可得: $\lambda=1030\text{ nm}$  时,激光束的束腰半径为  $5.99\ \mu\text{m}$ ,单脉冲烧蚀阈值为  $25\ \text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ ;  $\lambda=515\text{ nm}$  时,束腰半径为  $5.91\ \mu\text{m}$ ,单脉冲烧蚀阈值为  $39.7\ \text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

#### 3.2 飞秒激光主要参数对材料蚀除特性的分析

飞秒激光与材料相互作用的过程是非常复杂的,并涉及多种因素<sup>[11]</sup>,例如激光能量、脉冲数量、波长等。飞秒激光的能量在空间上呈高斯分布,其光斑中心位置处的能量最高,随着与光斑中心距离的增加,激光能量随之降低。当激光强度较低时,CNTs 膜中的低聚物先达到烧蚀阈值,低聚物被蚀



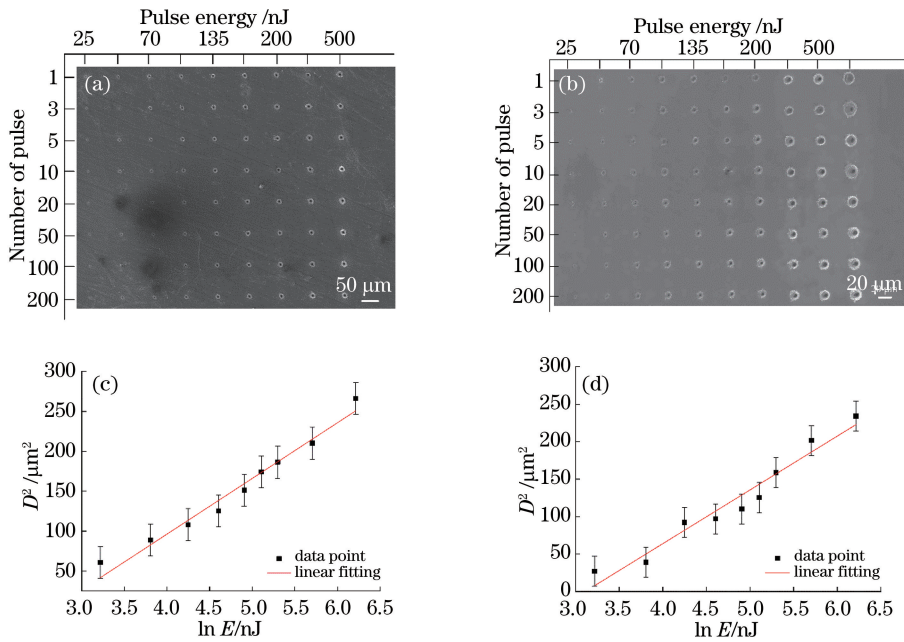


图 2 CNTs 薄膜经不同波长飞秒激光烧蚀后的形貌,以及烧蚀孔径的平方与脉冲能量对数的拟合图。

(a)  $\lambda = 1030 \text{ nm}$ , 烧蚀形貌; (b)  $\lambda = 515 \text{ nm}$ , 烧蚀形貌; (c)  $\lambda = 1030 \text{ nm}$ , 拟合图; (d)  $\lambda = 515 \text{ nm}$ , 拟合图

Fig. 2 Morphologies of CNTs film ablated by femtosecond laser with different wavelengths and fitting results between square of ablation aperture and logarithm of laser pulse energy. (a)  $\lambda = 1030 \text{ nm}$ , morphology after ablation; (b)  $\lambda = 515 \text{ nm}$ , morphology after ablation; (c)  $\lambda = 1030 \text{ nm}$ , fitting result; (d)  $\lambda = 515 \text{ nm}$ , fitting result

除,而此时还未达到 CNTs 的烧蚀阈值,图 3(a)激光辐照同心圆外圆环区域材料的表面物质结构组成已经发生变化,称为改性区。随着距离光斑中心位置的减小,当激光强度达到 CNTs 的烧蚀阈值时,图 3(a)激光辐照同心圆内圆区域将产生烧蚀,此区域为蚀除区。

飞秒激光加工技术原理与飞秒激光 ( $\lambda = 1030 \text{ nm}$ ,  $E = 25 \text{ nJ}$ ,  $N = 50$ ) 烧蚀 CNTs 薄膜的扫描电子显微镜微观形貌如图 3 所示,图 3(a)中  $\phi_1$ 、 $\phi_2$  分别为激光烧蚀区域和激光辐照区域的面积。

在材料蚀除区与改性区相交的位置会产生重

凝,此区域在 SEM 下观察为亮斑状,在不同的激光能量与 CNTs 薄膜作用下,通过 SEM 图像观察材料的烧蚀区与改性区,如图 3 所示:在低能量条件下,蚀除区面积相对较小且形状不规则,改性区面积相对较大且清晰可见;高能量下加工出了较高圆度的蚀除区,改性区的面积相对较小,同时产生了 CNTs 的丝状抛出物。因此,若要精确地控制飞秒激光对 CNTs 薄膜的蚀除与微加工,就要充分考虑激光的主要参数(波长  $\lambda$ 、脉冲能量  $E$ 、脉冲数量  $N$ )对材料蚀除的影响规律,进而得到优选的加工参数。首先通过飞秒激光的烧蚀微孔试验来研究激光的主

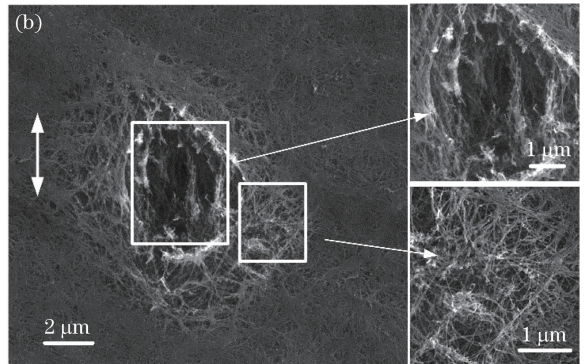
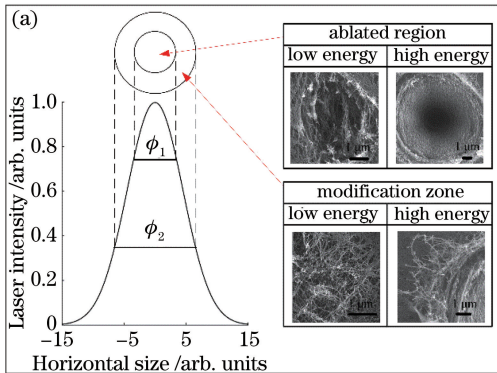


图 3 飞秒激光加工原理与 CNTs 薄膜的烧蚀微观形貌(箭头为偏振方向)。(a)激光加工原理;(b)微观形貌

Fig. 3 Principles of femtosecond laser processing technology and microscopic morphology of CNTs film ablation (arrow represents laser polarization direction). (a) Principle of laser processing; (b) microscopic morphology



要加工参数对 CNTs 薄膜蚀除的影响规律,从而得到飞秒激光对 CNTs 薄膜材料进行高质量、高效率蚀除的参数。

### 3.2.1 脉冲能量对微孔加工的影响

在脉冲宽度为 300 fs,  $\lambda=1030$  nm 以及  $N=50$  的条件下,脉冲能量对 CNTs 薄膜烧蚀形貌的影响如图 4 所示。

由图 4 可见:材料烧蚀区域的孔径随着脉冲能量的增加逐渐增大;当脉冲能量较低时,烧蚀孔径较小,而且孔边缘有较明显的局部低聚物蚀除区;随着能量增加,烧蚀孔径逐渐增大,且烧蚀深度有所增加,烧蚀孔的烧蚀边缘区变大,产生的 CNTs 丝状抛出物明显增多。

上述现象产生的原因是随着脉冲能量增大,

空间上呈高斯分布的激光能量密度增大,光斑辐照在 CNTs 薄膜上,原有的改性区能量不断升高,超过材料的烧蚀阈值,致使 CNTs 薄膜蚀除区域的直径和深度随着脉冲能量的增加而增大。烧蚀孔边缘的重凝区亮斑是由于光轴中心高能量区对深层材料烧蚀产生了气化,气化物在高温、高压作用下反向喷射脱离本体,在这个过程中遇冷重凝到已加工的 CNTs 薄膜微孔边缘而产生的重凝现象。同时,局部断裂的 CNTs 也会在这种反作用力下向四周抛出,因此在烧蚀孔周围会产生丝状抛出物。当  $\lambda=515$  nm 时,在不同脉冲能量下的烧蚀形貌图中也可以观察到类似的现象,但烧蚀区边缘的重凝区面积会明显减少,且随着能量变化,重凝区面积变化不大。

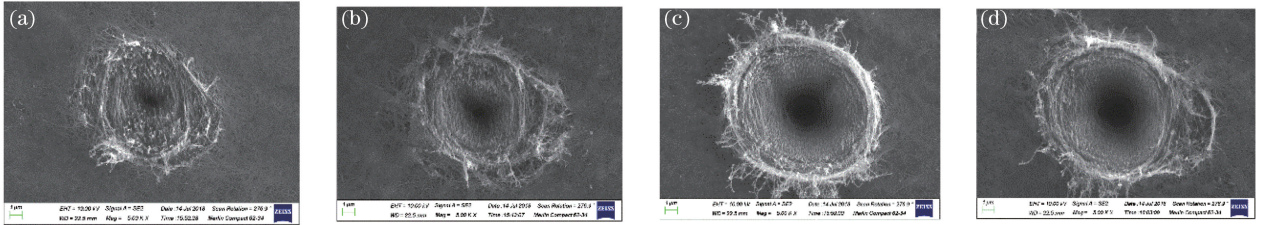


图 4 不同脉冲能量下 CNTs 薄膜的烧蚀形貌。(a)  $E=45$  nJ; (b)  $E=70$  nJ; (c)  $E=135$  nJ; (d)  $E=165$  nJ

Fig. 4 Ablation morphologies of CNTs film at different laser pulse energies.

(a)  $E=45$  nJ; (b)  $E=70$  nJ; (c)  $E=135$  nJ; (d)  $E=165$  nJ

### 3.2.2 脉冲数量对微孔加工的影响

在脉冲宽度为 300 fs,  $\lambda=1030$  nm 和  $E=25$  nJ 的条件下,脉冲数量对烧蚀形貌的影响如图 5 所示。

由图 5 可知,脉冲数量对 CNTs 薄膜材料蚀除区的面积影响较小,材料蚀除形貌变化不大。

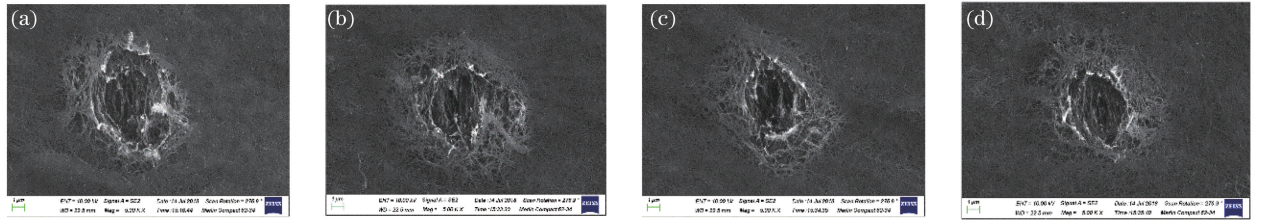


图 5  $E=25$  nJ 时,不同脉冲数量下 CNTs 薄膜的烧蚀形貌。(a)  $N=3$ ; (b)  $N=20$ ; (c)  $N=50$ ; (d)  $N=100$

Fig. 5 When  $E=25$  nJ, ablation morphologies of CNTs film with different pulse numbers.

(a)  $N=3$ ; (b)  $N=20$ ; (c)  $N=50$ ; (d)  $N=100$

不同脉冲能量下,脉冲数量与烧蚀孔径的关系如图 6 所示。

当飞秒脉冲能量较低时,CNTs 薄膜材料蚀除区的面积较小,蚀除区边缘有明显的低聚物蚀除区域,且脉冲数量的增加对材料的蚀除与微观结构影响不大。

通过改变激光的脉冲能量,分析脉冲数量对烧蚀孔径的影响。165 nJ 的脉冲能量已经远超过了材料的烧蚀阈值,通过图 6 可以观察到,在不同的脉冲

能量下,脉冲数量的增加虽然可以增大材料蚀除区的孔径,但对孔径尺寸的影响很小。在相同的试验条件下,采用波长为 515 nm 的飞秒激光进行微孔试验,得到的结果与上述相符。

这一结果与激光、材料的相互作用有关。材料通过吸收激光的能量而产生蚀除现象,在激光波长和能量不变的情况下,达到材料烧蚀阈值区域的面积相对稳定。当脉冲能量较低时,光斑边缘能量无法达到材料的烧蚀阈值,光斑中心区域产生微弱的

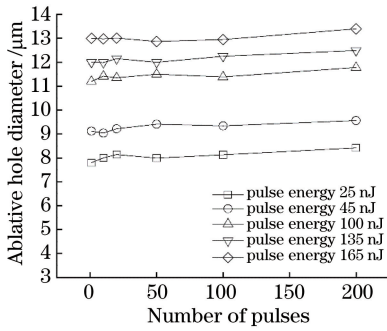


图 6 不同脉冲能量下,脉冲数量与烧蚀孔径的关系

Fig. 6 Relationship between pulse number and ablation aperture at different laser pulse energies

烧蚀现象;随着脉冲数量增加,光斑中心位置的能量被材料微孔内壁吸收,阻碍了激光与下层材料的相

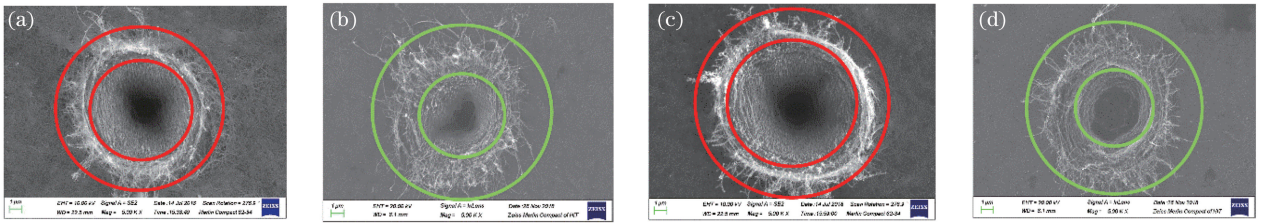


图 7 不同脉冲能量和波长下 CNTs 薄膜的烧蚀形貌。(a)  $E=70 \text{ nJ}, N=50, \lambda=1030 \text{ nm}$ ;

(b)  $E=70 \text{ nJ}, N=50, \lambda=515 \text{ nm}$ ; (c)  $E=135 \text{ nJ}, N=10, \lambda=1030 \text{ nm}$ ; (d)  $E=135 \text{ nJ}, N=10, \lambda=515 \text{ nm}$

Fig. 7 Ablation morphologies of CNTs film at different pulse energies and wavelengths. (a)  $E=70 \text{ nJ}, N=50, \lambda=1030 \text{ nm}$ ;

(b)  $E=70 \text{ nJ}, N=50, \lambda=515 \text{ nm}$ ; (c)  $E=135 \text{ nJ}, N=10, \lambda=1030 \text{ nm}$ ; (d)  $E=135 \text{ nJ}, N=10, \lambda=515 \text{ nm}$

由图 7 可以看出: $\lambda=1030 \text{ nm}$  的激光可以产生更大的蚀除区以及较小的抛出物面积,但相对于 $\lambda=515 \text{ nm}$  的激光在微孔边缘产生的重凝区相对较大; $\lambda=515 \text{ nm}$  沿光斑中心位置产生的蚀除区面积较小,但产生抛出物的面积相对较大。这可能是因为波长较长的光束产生的热作用相对较大,使得部分 CNTs 形成蚀除产生重凝,导致抛出物面积随之减小。此外,材料对不同波长激光的线性吸收系数不同,对波长较短的激光的线性吸收系数大,且散射较弱,同时由于激光存在衍射而使光束产生横向扩展,理论上光斑的大小将受到衍射的影响,激光聚焦后的光斑大小与波长成正比,因此 $\lambda=515 \text{ nm}$  的激光的光斑面积较小。综上,波长较短的飞秒激光产生的蚀除区较小,这与文献[19]中在飞秒激光加工过程中,波长较短容易获得较小尺寸的结构且加工精度高,因此若要提高飞秒激光的加工精度,可以选择短波长的飞秒激光。

### 3.3 飞秒激光切割 CNTs 薄膜

在飞秒激光对 CNTs 薄膜材料微孔烧蚀试验与分析的基础上,为了在得到较小切割线宽与较

互作用,所以激光对材料的蚀除能力较弱,且加工微孔的质量也较差。当脉冲能量远超过材料的烧蚀阈值时,原有激光辐照的改性区能量也达到了材料烧蚀阈值,因此蚀除区变大;但随着脉冲数量增加,光斑中心位置的激光能量向基体深层传导,边缘能量较低,无法对材料产生烧蚀,因此孔径的变化幅度很小。

#### 3.2.3 波长对微孔加工的影响

飞秒激光对材料的加工质量在一定程度上会受到波长的影响。为得到波长对材料加工质量的影响,在 300 fs 的脉冲宽度下,采用波长分别为 1030 nm 和 515 nm 的激光进行烧蚀试验,结果如图 7 所示。

优加工质量的同时,降低材料的损伤,采用不同波长与能量的激光进行切割,并用拉曼光谱对切缝处进行测试,测试结果如图 8 所示。

为研究不同波长激光切割 CNTs 薄膜造成的损伤,对相同激光能量和不同波长条件下切割的 CNTs 薄膜的切割边缘进行拉曼分析,图 8(a)所示为  $E=100 \text{ nJ}$ ,激光扫描速度  $v=0.1 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  下,不同波长激光加工区域以及未加工区域材料的拉曼光谱图,两个主要的拉曼散射特征 D 峰和 G 峰分别位于  $1349.1 \text{ cm}^{-1}$  和  $1582.8 \text{ cm}^{-1}$  (D 峰主要反映 CNTs 的缺陷与无序度,G 峰可归因于 CC 键的面内振动<sup>[20]</sup>)。可以看出,在相同能量下对 CNTs 薄膜进行切割时,1030 nm 激光切割后,D 峰与 G 峰的峰强明显高于未加工区域的拉曼峰,此时 CNTs 薄膜切割边缘存在很大的缺陷(与 SEM 观察到的结果相符),这是由材料切割边缘有部分聚合物的蚀除导致的。选用 515 nm 激光切割后,D 峰的峰强与未加工区域 CNTs 薄膜拉曼峰的峰强基本相同,G 峰的峰强略微升高,这表明采用 515 nm 波长进行切割时,对材料产生的损伤较小,可以保持切割边缘薄膜材料的完整性。图 8



中的  $2696.1\text{ cm}^{-1}$  特征峰 2D 峰为二阶双共振拉曼散射的过程,非 D 峰的倍频信号,它的产生与缺陷无关。

脉冲能量也会对 CNTs 薄膜切割质量产生一定的影响,选用  $515\text{ nm}$  的激光进行试验,研究了 D 峰与 G 峰的相对强度  $I_D/I_G$  (反映材料无序程度和缺陷密

集度)的变化,如图 8(b)所示。可见:随着脉冲能量增加,相应的拉曼 D 峰与 G 峰的峰强显著增强,当脉冲能量由  $100\text{ nJ}$  提高到  $500\text{ nJ}$  时,相对  $I_D/I_G$  由  $0.39$  提高到  $0.66$ 。这表明,随着脉冲能量增加,切割边缘的缺陷度增多,此时对材料造成损伤的原因不仅受限于脉冲能量,还有基底材料切缝边缘的烧蚀重凝。

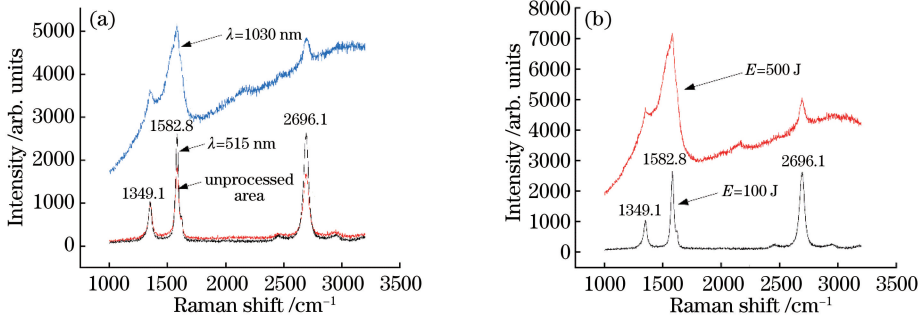


图 8 CNTs 薄膜的拉曼光谱图。(a)未加工区域与  $100\text{ nJ}$  激光加工后的拉曼光谱;  
(b)  $\lambda=515\text{ nm}$  时, $100\text{ nJ}$  和  $500\text{ nJ}$  激光加工后的拉曼光谱

Fig. 8 Raman spectra of CNTs films. (a) Raman spectra of unprocessed area and area processed with  $100\text{ nJ}$  laser;  
(b) Raman spectra processed with  $100\text{ nJ}$  and  $500\text{ nJ}$  laser when  $\lambda=515\text{ nm}$

对 CNTs 薄膜进行切割时激光参数的选择对切割质量起着重要作用,通过以上分析最终选取  $515\text{ nm}$  激光进行 CNTs 薄膜切割试验。采用不同的脉冲能量和扫描速度对材料进行加工,其他参数如下:脉冲宽度为  $300\text{ fs}$ ,重复频率为  $40\text{ kHz}$ 。

### 3.3.1 脉冲能量对 CNTs 薄膜切割的影响

飞秒激光直接扫描可以完成材料的切割,脉冲能量是影响材料切割的重要因素<sup>[21]</sup>,采用不同的脉冲能量切割 CNTs 薄膜(扫描速度  $v=0.1\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ),切割后的 SEM 图如图 9 所示。

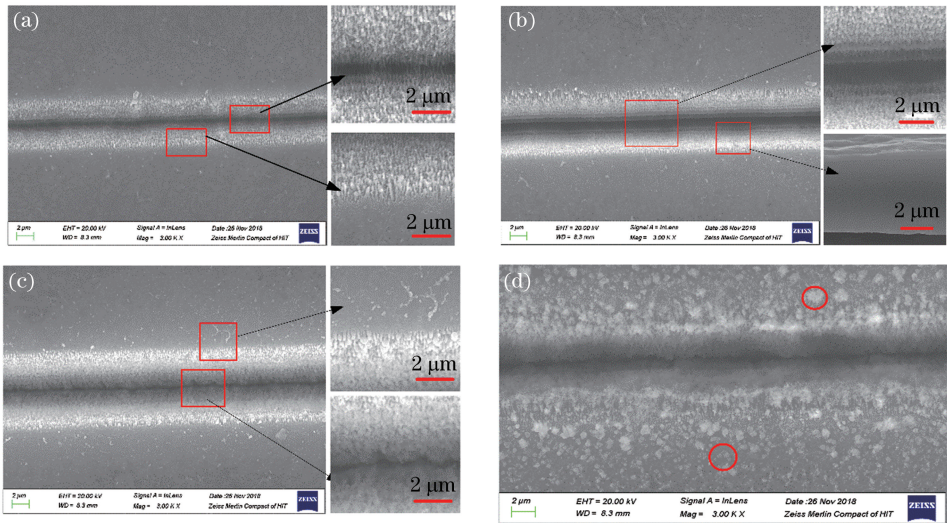


图 9 经不同脉冲能量的飞秒激光切割后,CNTs 薄膜的 SEM 形貌。  
(a)  $E=45\text{ nJ}$ ; (b)  $E=100\text{ nJ}$ ; (c)  $E=200\text{ nJ}$ ; (d)  $E=500\text{ nJ}$

Fig. 9 SEM morphologies of CNTs film cut by femtosecond lasers with different pulse energies.  
(a)  $E=45\text{ nJ}$ ; (b)  $E=100\text{ nJ}$ ; (c)  $E=200\text{ nJ}$ ; (d)  $E=500\text{ nJ}$

当脉冲能量为  $45\text{ nJ}$  时,CNTs 薄膜切割边缘整齐,线槽最宽处为  $6.1\text{ }\mu\text{m}$ ,但线槽内存在未完全断开的 CNTs 丝状物,如图 9(a)所示;当脉冲能量为

$100\text{ nJ}$  时,CNTs 薄膜切割边缘质量较高,线槽最宽处为  $7.8\text{ }\mu\text{m}$ ,线槽内无明显的 CNTs 丝状物,切割线槽截面平整,如图 9(b)所示;随着脉冲能量继续



增加到 200 nJ, CNTs 薄膜切割边缘可以观察到产生了明显的重凝颗粒, 线槽内存在大量的重凝物, 线槽底部宽度变小, 切割质量开始下降, 线槽最宽处为 8.6  $\mu\text{m}$ , 如图 9(c) 所示; 当脉冲能量为 500 nJ 时, CNTs 薄膜切割边缘质量变差, 同时薄膜表面产生了大量的重凝物, 线槽最宽处为 10.5  $\mu\text{m}$ , 如图 9(d) 所示, 此参数已经不适合进行切割。

这说明当飞秒激光与 CNTs 薄膜材料相互作用时, 45 nJ 的脉冲能量较低, 激光单次扫描后无法将材料完全蚀除, 无法实现完全切割的目的; 当脉冲能量增加到 100 nJ 后, 在激光扫描过的区域, CNTs 薄膜切割处实现了完全切割, 且拉曼光谱表明切割边缘未出现明显缺陷, 但线槽宽度随着脉冲能量的增加而变大; 随着脉冲能量继续增加至 200~500 nJ, 此时的能量已远超过材料的烧蚀阈值, 激光在对 CNTs 薄膜完全切割的同时也会对基底材料产生烧蚀, 部分基底材料被蚀除或重凝到 CNTs 薄膜上, 导致 CNTs 薄膜切割质

量下降。综上所述可知, 采用飞秒激光切割 CNTs 薄膜时, 随着脉冲能量增加, 加工质量先升高后降低, 当脉冲能量为 100 nJ 时可以达到较优的切割效果。

### 3.3.2 激光扫描速度对 CNTs 薄膜切割的影响

激光扫描速度会影响单位长度材料对能量的吸收, 是影响飞秒激光切割 CNTs 薄膜的重要因素。采用不同的扫描速度切割 CNTs 薄膜, 薄膜的 SEM 形貌如图 10 所示(脉冲能量为 100 nJ)。

如图 10(a) 所示, 0.1  $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$  的扫描速度可以实现高质量的切割效果; 随着激光扫描速度增大, 切割质量有所下降, 线槽变得宽度不均, 且呈直线度下降, 如图 10(b)、(c) 所示。产生这种现象的原因是, 在脉冲频率不变的条件下, 随着扫描速度增加, 单位面积上作用的脉冲数量减少, 相邻脉冲的重叠率下降, 导致切割 CNTs 薄膜时产生不规则的切缝。通过此试验可以得到较好的飞秒激光切割 CNTs 薄膜的参数:  $E=100\text{ nJ}$ ,  $v=0.1\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

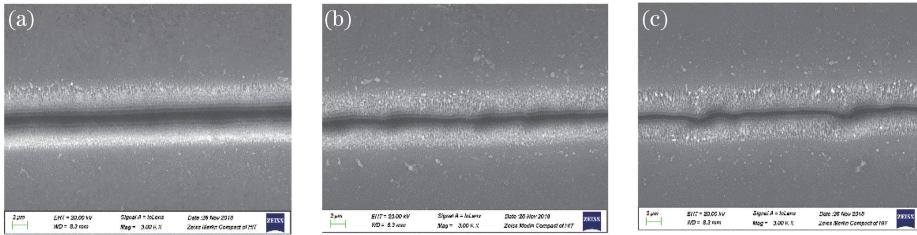


图 10 经不同扫描速度的飞秒激光切割后, CNTs 薄膜的 SEM 形貌。

(a)  $v=0.1\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ; (b)  $v=0.5\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ; (c)  $v=1.0\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$

Fig. 10 SEM morphologies of CNTs film cut by femtosecond lasers with different scanning speeds.

(a)  $v=0.1\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ; (b)  $v=0.5\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ; (c)  $v=1.0\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$

若要在不影响加工质量的前提下提高加工效率, 可以采用等比例提高重复频率和扫描速度的方法, 使单位面积上作用的脉冲数目相同。在 40 kHz~1 MHz 的激光重复频率范围内进行试验, 结果表明: 随着扫描速度从 0.1  $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$  增加到 1.3  $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ , CNTs 薄膜切割边缘的均一性与直线度变化不大; 当扫描速度超过 1.3  $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$  时, 直线度将随之下降, 导致加工质量降低, 这主要是激光加工移动平台等外界因素影响导致的。

基于上述研究得到的飞秒激光切割参数, 本文在  $E=100\text{ nJ}$ 、 $v=0.1\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  的条件下对 CNTs 薄膜进行图案化, 结果如图 11 所示, 切割边缘的均一性较好, 表面质量较高。这将对未来 CNTs 薄膜的加工提供了参考。

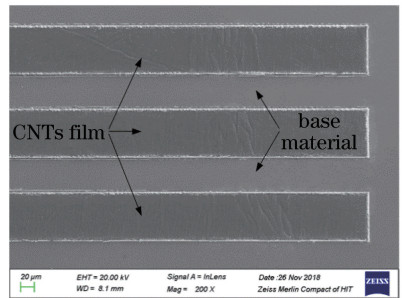


图 11 飞秒激光加工的 CNTs 薄膜的微结构

Fig. 11 Microstructure of CNTs film processed by femtosecond laser

## 4 结 论

采用飞秒激光对 CNTs 薄膜进行了打孔和切割研究, 获得了不同波长下 CNTs 薄膜的烧蚀阈值。同时得到了脉冲能量是影响 CNTs 薄膜孔径

的主要因素。当脉冲能量较低时,起黏结作用的低聚物优先被蚀除,此时激光对 CNTs 蚀除能力较弱,且微孔质量较差;随着脉冲能量增加,烧蚀孔径变大,微孔边缘产生了重凝,同时烧蚀孔四周出现了 CNTs 抛出物;当激光波长较短时,产生的 CNTs 抛出物面积相对较大,但微孔边缘的重凝物较少。此外,进行了飞秒激光切割 CNTs 薄膜的试验,并采用拉曼光谱对切缝处的物质结构组成进行测试,结果表明:较低的激光能量无法实现 CNTs 薄膜的完全蚀除;较高的脉冲能量将会对基底材料造成损伤,影响 CNTs 薄膜的加工质量;激光扫描速度增大会降低光斑的重叠率,进而形成不规则的切割边缘。得到较优的激光加工 CNTs 薄膜的参数如下: $\lambda = 515 \text{ nm}$ ,  $E = 100 \text{ nJ}$ ,  $v = 0.1 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。结合 SEM 和拉曼分析得到此参数可以保持材料切割的完整性,且不引入缺陷。本文获得的工艺参数及其对加工尺寸与质量的影响规律为 CNTs 薄膜微结构的制备提供了可行的解决方案,为 CNTs 薄膜应用于电极、柔性电子设备提供了技术支撑。

## 参 考 文 献

- [1] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. *Nature*, 1991, 354(6348): 56-58.
- [2] Cao A, Dickrell P L, Sawyer W G, *et al.* Super-compressible foamlike carbon nanotube films [J]. *Science*, 2005, 310(5752): 1307-1310.
- [3] Yilmazoglu O, Popp A, Pavlidis D, *et al.* Vertically aligned multiwalled carbon nanotubes for pressure, tactile and vibration sensing [J]. *Nanotechnology*, 2012, 23(8): 085501.
- [4] Zang X N, Zhou Q, Chang J Y, *et al.* Graphene and carbon nanotube (CNT) in MEMS/NEMS applications[J]. *Microelectronic Engineering*, 2015, 132: 192-206.
- [5] Cui K H, Maruyama S. Multifunctional graphene and carbon nanotube films for planar heterojunction solar cells [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2019, 70: 1-21.
- [6] Hu D M, Gong W B, Di J T, *et al.* Strong graphene-interlayered carbon nanotube films with high thermal conductivity [J]. *Carbon*, 2017, 118: 659-665.
- [7] Gbordzoe S, Yarmolenko S, Kanakaraj S, *et al.* Effects of laser cutting on the structural and mechanical properties of carbon nanotube assemblages[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2017, 223: 143-152.
- [8] Chang-Jian S K, Ho J R, John Cheng J W. Fabrication of transparent double-walled carbon nanotubes flexible matrix touch panel by laser ablation technique[J]. *Optics & Laser Technology*, 2011, 43(8): 1371-1376.
- [9] Lin H K, Lin R C, Li C H. Etching processes of transparent carbon nanotube thin films using laser technologies[J]. *Thin Solid Films*, 2010, 518(24): 7253-7257.
- [10] Castro M R S, Lasagni A F, Schmidt H K, *et al.* Direct laser interference patterning of multi-walled carbon nanotube-based transparent conductive coatings [J]. *Applied Surface Science*, 2008, 254(18): 5874-5878.
- [11] Wu X F. Studies on theories and experiments in femtosecond laser ablation of metal [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2006: 16-18. 吴雪峰. 飞秒激光烧蚀金属的理论及试验研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2006: 16-18.
- [12] Kalita G, Qi L T, Namba Y, *et al.* Femtosecond laser induced micropatterning of graphene film [J]. *Materials Letters*, 2011, 65(11): 1569-1572.
- [13] Yoon J W, Chang W S, Cho S H. Laser direct patterning of AgNW/CNT hybrid thin films [J]. *Optics and Lasers in Engineering*, 2015, 73: 40-45.
- [14] Yoon J W, So H M, Cho S H, *et al.* Effect of polarization of ultrafast laser irradiation on carbon nanotube film [J]. *Thin Solid Films*, 2013, 546: 69-72.
- [15] Cao X W, Zhang L, Yu Y S, *et al.* Application of micro-optical components fabricated with femtosecond laser [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2017, 44(1): 0102004. 曹小文, 张雷, 于永森, 等. 飞秒激光制备微光学元件及其应用[J]. *中国激光*, 2017, 44(1): 0102004.
- [16] Choi S B, Byeon C C, Park D J, *et al.* Polarization-selective alignment of a carbon nanotube film by using femtosecond laser ablation[J]. *Journal of the Korean Physical Society*, 2016, 68(2): 210-214.
- [17] Zhang Y J, Song H Y, Liu H Y, *et al.* Fabrication of millimeter-scaled holes by femtosecond laser filamentation[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2017, 44(4): 0402012. 张艳杰, 宋海英, 刘海云, 等. 飞秒激光成丝制备毫米级深孔[J]. *中国激光*, 2017, 44(4): 0402012.
- [18] Spellaugue M, Loghin F C, Sotrop J, *et al.* Ultra-short-pulse laser ablation and modification of fully sprayed single walled carbon nanotube networks [J]. *Carbon*, 2018, 138: 234-242.
- [19] Yu H J, Li G, Chen M, *et al.* Effect of femtosecond laser parameters on micromachining process [J]. *Laser Technology*, 2005, 29(3): 304-307.

- 于海娟, 李港, 陈檬, 等. 飞秒激光加工过程中光学参数对加工的影响 [J]. 激光技术, 2005, 29(3): 304-307.
- [20] Wu R L, Shao Z Z, Chang S L, *et al.* Study on Raman spectra of multi-walled carbon nanotubes with different parameters [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2014, 34(4): 982-985.
- 吴熔琳, 邵铮铮, 常胜利, 等. 不同参数多壁碳纳米管的拉曼光谱研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 34(4): 982-985.
- [21] Lin Z, Ye X H, Han J P, *et al.* Patterning of graphene by femtosecond laser cutting [J]. Chinese Journal of Lasers, 2015, 42(7): 0703002.
- 林喆, 叶晓慧, 韩金鹏, 等. 基于飞秒激光切割的石墨烯图案化研究 [J]. 中国激光, 2015, 42(7): 0703002.