

激光辅助近场纳米制造中的物理机制探索

徐岫^{1,2}, 朱红阳¹, 张莉君³, 岳亚楠⁴, 王信伟^{2*}

¹上海工程技术大学机械与汽车工程学院, 上海 201620;

²美国爱荷华州立大学机械工程系, 美国 爱荷华州 50011;

³上海海洋大学工程学院, 上海 201306;

⁴武汉大学动力与机械学院, 湖北 武汉 430072

摘要 激光辅助近场纳米制造是利用近场聚焦激光束突破衍射极限对材料进行加工,使其发生纳米域内的相变或爆炸,从而制造纳米级材料和复杂结构的技术。基于探针的激光辅助近场制造技术是激光辅助近场纳米制造的一大分支。加工域内原位光场、温升、应力以及材料结构演变是纳米加工动态过程中的重要信息,有助于深入理解纳米加工过程多物理场相互作用的物理机制,以及进一步优化加工过程控制。本文主要综述了基于扫描探针显微镜探针针尖的激光辅助近场纳米加工中光场、温度场、应力场探测的实验和结构演变的理论计算工作。

关键词 显微; 近场显微镜; 激光辅助纳米制造; 拉曼光谱; 分子动力学模拟

中图分类号 O436; V261.8

文献标志码 A

doi: 10.3788/CJL202148.0600001

1 引言

纳米制造和加工涉及纳米尺度的材料、结构以及相关装置和系统的制造^[1-3]。纳米制造过程可分为两种基本类别,即自上而下和自下而上或自组装过程,其中包含多种多样的化学和物理技术,例如化学合成、化学气相沉积、分子束外延、原子层外延、光刻、自组装以及很多新开发的技术^[4-6]。在这些技术中,激光辅助技术由于激光光源能量连续可调、加工位置高度可控以及其他各种物理参数可协调性高而在纳米制造和加工领域被广泛应用。为了获得低于衍射极限的分辨率,在过去的几十年中,研究人员陆续开发出了基于激光辅助技术的近场纳米制造技术,例如,激光辅助纳米图形化技术和纳米压印光刻技术、近场扫描光学显微镜(NSOM)技术、超透镜技术、纳米光圈技术以及扫描探针显微镜(SPM)技术等。

基于激光辅助探针近场技术的制造方法是使用 SPM 探针针尖进行激光辅助制造的一大分支。在此技术中,SPM 探针针尖很小,而且针尖的几何形

状使其成为无孔 NSOM 的理想工具。当激光照射 SPM 探针针尖时,针尖可以使激光的传播方向弯曲,并使激光聚焦,增强针尖尖端附近的光场。使用扫描隧道显微镜(STM)探针可以实现大于 100 倍的光场增强倍率^[7]。这种增强的光场会在样品中产生大量的热,并导致表面发生纳米级的相变,最终导致表面形貌发生变化。因此,可以利用这种增强光场的技术开发新的制造方法。与 STM 相似,原子力显微镜(AFM)探针的针尖也可以将激光束聚焦至纳米尺度,实现纳米级的表面制造。

本文重点介绍激光辅助近场纳米制造过程中纳米域中光场、温度、应力的实验探测和计算机模拟方面的工作。本文第二部分主要介绍 AFM 探针辅助近场聚焦激光加热时温度和光场分布的实验和模拟,第三部分主要讨论 AFM 探针尖端附近硅基底温度测量和光场分布的模拟研究,第四和第五部分分别介绍微米/亚微米颗粒下硅板的近场热、光、和力学现象的实验和计算机模拟研究,第六部分主要讨论近场激光加热下材料结构变化的模拟工作,包

收稿日期: 2020-07-24; 修回日期: 2020-09-08; 录用日期: 2020-10-26

基金项目: 国家自然科学基金(51576145)、国家留学基金(201908310026)、上海市青年东方学者人才计划、美国自然科学基金(CBET1930866, CMMI2032464)

*E-mail: xwang3@iastate.edu

括结构演变和激波的影响。

2 基于 AFM 探针的近场聚焦和加热：针尖效应

已有大量工作报道了纳米级针尖内部和周围的增强光场分布,但该区域温度分布和传热过程的研究报道较少。针对 AFM 针尖内部和周围区域的传热问题,Chen 等^[8]系统地模拟了激光辐照下 AFM 钨探针和硅基底中的电磁场和温度场,以及钨探针中的近场热输运过程。

2.1 激光照射下 AFM 探针的光学和热学物理过程模拟

在 Chen 等^[8]的工作中,AFM 探针可以近似为悬于硅基底上方的一个圆锥形针尖,如图 1(a)所示。探针尖端采用半球形结构,如图 1(b)所示。Chen 等使用 HFSS V12.1 软件在整个计算域(包含针尖、基底和真空环境)内,通过求解麦克斯韦方

程获得电磁场分布。入射激光为平面波,并沿 x 方向入射。他们将整个计算域划分为长度小于入射光波长四分之一的四面体元素。针对模拟过程中可能发生的高梯度场情况,他们采用了自适应网格。域边界设置为吸收边界。针尖模型的高度 L 设置为 600 nm(大于入射波长 532 nm),半径和半锥角分别设置为 $r = 30$ nm 和 $\theta = 10^\circ$,这样可以很好地模拟 15 mm 长商用 AFM 探针在激光照射下的光、热响应。针尖与基底之间的距离 d 设置为 5 nm。

坡印廷矢量 DE 模拟结果如图 1(d)所示,入射波矢在尖端周围弯曲并聚焦在针尖下方,形成非常大的电场增强,最大增强因子可达 15;同时,尖端内部的电场并不对称,其强度梯度沿波矢的入射方向逐渐减小。相较于针尖外部,只有少量波矢进入针尖内部,因此内部电场的增强远小于针尖外部。

以下三个因素会显著影响针尖电场的增强:激光的偏振方向、探针的几何形状以及尖端与基底之

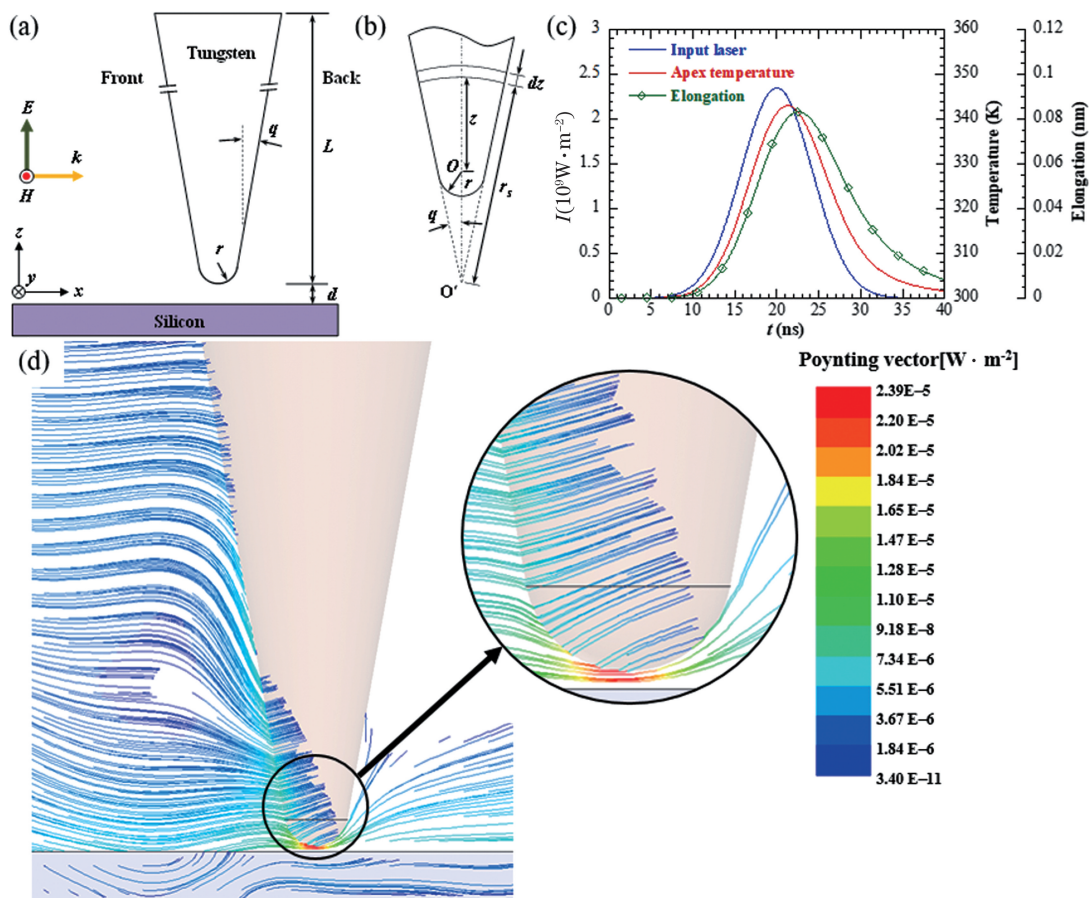


图 1 激光辐照下探针针尖的近场光、热和应力模拟^[8]。(a)探针针尖-基底模型结构示意图;(b)探针针尖的几何模型;

(c)激光强度、针尖温度和热膨胀随时间的变化;(d)针尖周围的坡印廷矢量分布

Fig. 1 Simulation of near field optical, thermal, and stress fields of the tip under laser irradiation^[8]. (a) Configuration of the tip-substrate system under modeling; (b) geometric configuration of the tip; (c) evolution of the laser intensity, apex temperature, and elongation (thermal expansion) with time; (d) Poynting vector distribution around the tip

间的距离。由于入射光中只有沿探针轴向的分量对尖端附近的电场增强有贡献,因此电场强度的增强取决于 $\cos^2 \varphi$ (φ 是入射激光偏振方向相对于探针轴向的极化角)。研究发现,探针的半锥角和直径都会影响电场增强。当半锥角 θ 为 10° 时,电场增强的最佳半径 r 约为 9 nm 。对于固定半径为 30 nm 的尖端,当 θ 小于 25° 时,光场增强随 θ 的增大而增加;当 θ 在 $25^\circ \sim 30^\circ$ 范围内时,光场的增强几乎保持恒定;当 θ 大于 35° 时,光场增强随着 θ 的进一步增大而减小。此外,随着尖端与基底距离的增加,光场增强的峰值呈指数下降,峰值位置发生偏移,并逐渐远离尖端所在轴,当尖端接触基底时,该偏移消失。

Chen 等^[8]通过 FLUENT 软件模拟研究了室温 (300 K) 下施加单个脉冲的探针尖端的温度演变和分布。相较于激光脉冲的峰值能量时间,探针中

的热传导过程在更大程度上延迟了探针尖端最高温度的出现,如图 1(c) 所示。最终的温度分布受两个因素影响:吸收激光产生的热源以及尖端的几何形状。随着偏振角或尖端半径增加,尖端的峰值温度降低。半锥角会强烈影响尖端的热传递,即使探针吸收的激光强度增加,尖端的峰值温度也会随着半锥角的增大而降低。

2.2 激光照射下 AFM 探针温度的实验研究

为了验证理论模拟的结果,Chen 等^[9]在具有微米级空间分辨率的激光辐照下,使用 AFM 硅探针进行了相应的测温实验。在他们的工作中,铽掺杂单晶硅探针 (CSG10) 被固定在空间分辨率可达 20 nm 的三维压电驱动平台上,激光从探针侧面入射。AFM 硅探针的电镜图如图 2(a) 和图 2(b) 所示。平台被置于空气环境下的共聚焦拉曼显微镜系

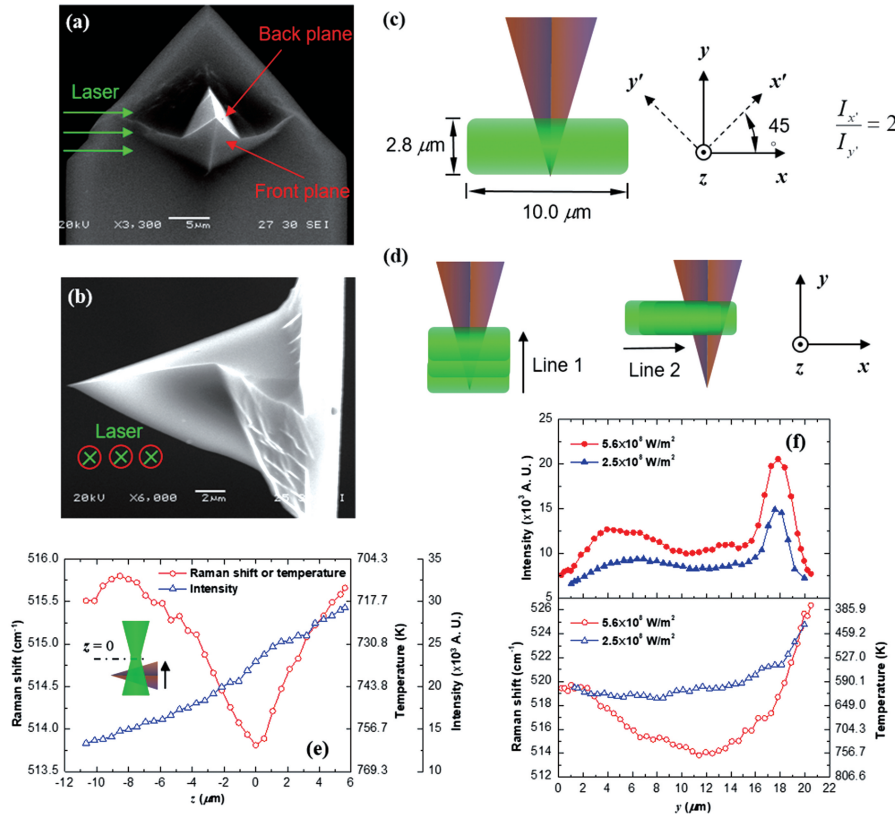


图 2 激光辐照下硅探针尖端上微米量级的热响应^[9]。(a) AFM 硅探针正面的电镜图;(b) AFM 硅探针侧面的电镜图;(c) 激光照射探针侧面时,焦平面处激光光斑与探针的位置关系;(d) 实验中激光光斑相对于探针的移动方向;(e) 探针在焦点附近沿 z 方向移动时的拉曼位移、温度和拉曼强度;(f) 激光强度分别为 $5.6 \times 10^8 \text{ W/m}^2$ 和 $2.5 \times 10^8 \text{ W/m}^2$ 时的拉曼强度以及位移沿图 2(d) y 方向扫描线 1 的变化

Fig. 2 Microscale spatially resolved thermal response of Si tip to laser irradiation^[9]. (a) SEM image of the front plane of the AFM silicon tip; (b) SEM image of the side plane of the AFM silicon; (c) positional relationship between the laser beam at the focal spot and the tip when the laser illuminates the tip side; (d) the moving directions of laser spot with respect to the tip during the experiment; (e) Raman shift, temperature, and Raman intensity variation when the tip moves upward along the z direction in the vicinity of focal spot; (f) Raman intensity and shift along line 1 (as shown in Fig. 2(d), in the y direction) under laser intensity of $5.6 \times 10^8 \text{ W/m}^2$ and $2.5 \times 10^8 \text{ W/m}^2$, respectively

统中,532 nm 入射激光同时作为拉曼激发源和加热源,并沿 20 倍显微镜物镜($NA = 0.40$,工作距离 $D_w = 12.0$ mm)载物台的 z 方向聚焦在探针上,激光光斑的尺寸为 $2.8 \mu\text{m} \times 10.0 \mu\text{m}$ 。探针轴向垂直于激光光斑的长轴。激光的偏振方向如图 2(c) 所示,分别沿 x' 和 y' 方向。在这种情况下,探针轴向相对于偏振激光强度最强的方向成 45° 角。

为研究近场激光的加热效果,Chen 等^[9]分别采用 4, 7, 12.7, 15.9 mW 的激光照射硅探针尖端,分析了硅探针拉曼特征峰的位移,以确定激光辐照下探针的温升(当拉曼探测区域的温度升高时,特征峰的拉曼位移变小),然后根据 McCarthy 等^[10]的理论计算出了准确的温升。在实验测量过程中,Chen 等^[9]通过监测探针在激光照射下的衍射图像来监控聚焦的水平,从而消除了散焦对实验结果的影响。所测光谱中的硅拉曼特征峰均利用高斯函数进行拟合,以提高拉曼位移测量的准确性。

Chen 等^[9]首先研究了探针沿 z 方向移动时探针内部的温升[在整个 z 方向上移动探针的行程中,激光光斑完全覆盖探针,如图 2(e) 所示]。当探针由下向上移动到靠近激光焦平面时,拉曼位移减小,温度升高;当探针通过焦平面继续向上移动时,拉曼位移增加,温度下降。相较于拉曼位移的先减小后增加,拉曼强度在整个过程中都呈现一直增加的趋势。当激光光斑在焦平面上沿探针轴向从探针顶点向悬臂梁移动时,由探测的拉曼位移及温度可知探针的温度先升高后降低,即先从 330°C 升高到 481°C ,然后下降到 455°C ,如图 2(f) 所示。这是对增加激光吸收面积与增加探针到针尖底部(甚至是悬臂梁)之间的热传导进行权衡造成的。

Chen 等^[9]进一步研究了探针上的近场加热机理,他们使用 2.1 节所述有限元方法来计算探针尖端周围以及内部的电场分布。计算结果显示,探针尖端外侧和内部的最大电场增强分别为 5.19 和 2.86。他们使用一维传热模型计算了探针轴向的温度分布^[9],结果表明,在半球顶点获得的最高温度为 175°C ,略低于实际测得的温度(约 327°C)。两者之间的差异可能是因为硅探针中的掺杂剂降低了探针的热导率,以及低估了激光在探针上的散射或吸收效率。

3 基于 AFM 探针的微纳尺度近场聚焦和加热:基底的影响

Chen 等^[9]的研究结果显示,当外部激光照射 AFM 探针时,探针的近场作用会使其尖端附近的

电磁场增强,同时在靠近探针的基底中也会形成局部加热,并产生较大的温升。Yue 等^[11]首次实现了基底中温度的直接测温,他们同样采用拉曼位移法测量了 AFM 探针顶端下方硅基底表面以下 10 nm 区域内的温度分布。

3.1 实验方法

在测温之前,Yue 等^[11]首先校准了硅样品从室温到 230°C 之间的特征峰拉曼位移。他们在热校准实验中使用功率可调的电加热器加热硅样品,并通过 T 型热电偶测量硅样品的实际温度。同时,他们采用拉曼光谱仪及 785 nm 激发光激发并探测硅的拉曼峰,然后对拉曼峰进行高斯函数拟合,以精确获取硅的拉曼位移。该位移与温度之间的线性关系将用于下一步实验中确定硅基底的温度。

实验装置如图 3(a) 所示。Yue 等^[11]将硅基底

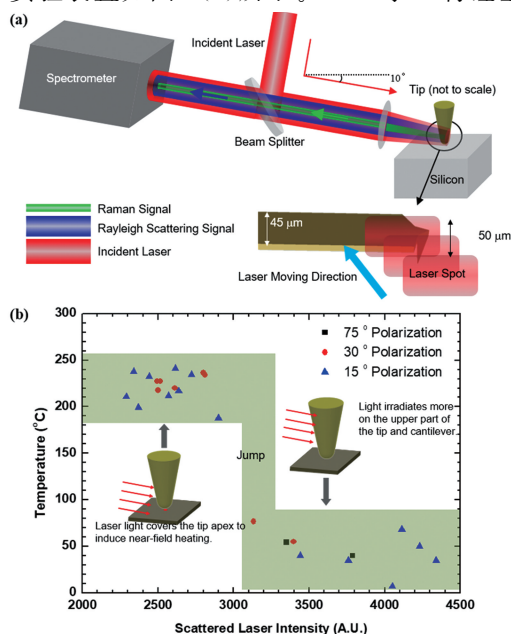


图 3 近场激光加热下非接触式温度测量^[11]。(a) 无孔 NSOM 测温实验装置光学系统示意图;(b) 硅基底表面温度与入射光斑照射针尖位置之间的关系(横坐标中激光散射强度弱表示激光光斑照射在针尖尖端,而激光散射强度高则表示激光光斑照射在针尖上方靠近悬臂梁的位置)

Fig. 3 Noncontact temperature measurement in near-field laser heating^[11]. (a) Schematic of experimental setup for thermal probing using the apertureless NSOM; (b) relationship between the measured silicon surface temperature and laser spot position on the tip (a weak laser scattering intensity in the x axis indicates the laser spot is on tip apex, while a strong scattering intensity indicates the laser spot is on the upper part of the tip near the cantilever beam)

安装在三维平移台上,并将表面镀金(20 nm 厚)的 AFM 硅探针悬于硅基底上方。同时,他们把拉曼光谱仪安装在另一个三维载物平台上,并置于 AFM 探针尖端-基底系统的前面。通过透镜将入射的拉曼激发光聚焦于探针上,然后利用分束器收集反射的入射激光,用于监视照射位置。激光入射角与探针轴向的夹角保持在 80° 左右,以降低未加热硅的拉曼信号。Yue 等^[11]分别研究了偏振角为 15° 、 30° 和 75° (激光偏振方向与探针轴向的夹角)三种情况下硅基底表面温度与入射光斑照射针尖位置之间的关系,如图 3(b)所示。在夹角为 15° 和 30° 的情况下,由于 AFM 探针尖端附近的近场聚焦效应,硅基底亚表面(表面以下 10 nm 以内的区域)的温升超

过了 200°C 。

3.2 近场光、热效应的模拟研究

针对上述近场加热实验,Yue 等^[11]对物理模型进行了光电场增强的有限元分析,并解释了上述实验的物理机制。他们应用 HFSS V13 软件计算了图 4(a)所示探针-基底结构中的电场分布。计算区域定义为矩形,其中包含镀金(20 nm 厚)的硅探针和 200 nm 厚的硅晶片基底材料。针尖长度 L 为 600 nm,半锥角 θ 为 10° ,顶点半径 r_1 为 10 nm。偏振激光沿 x 方向以与 z 方向成 80° 的入射角照射尖端。模拟结果如图 4(b)~(f)所示,仅在针尖与基板接触点附近的电场得以强烈增强。这种极强的电场在硅基底中聚焦成了直径小于 10 nm 的半球。

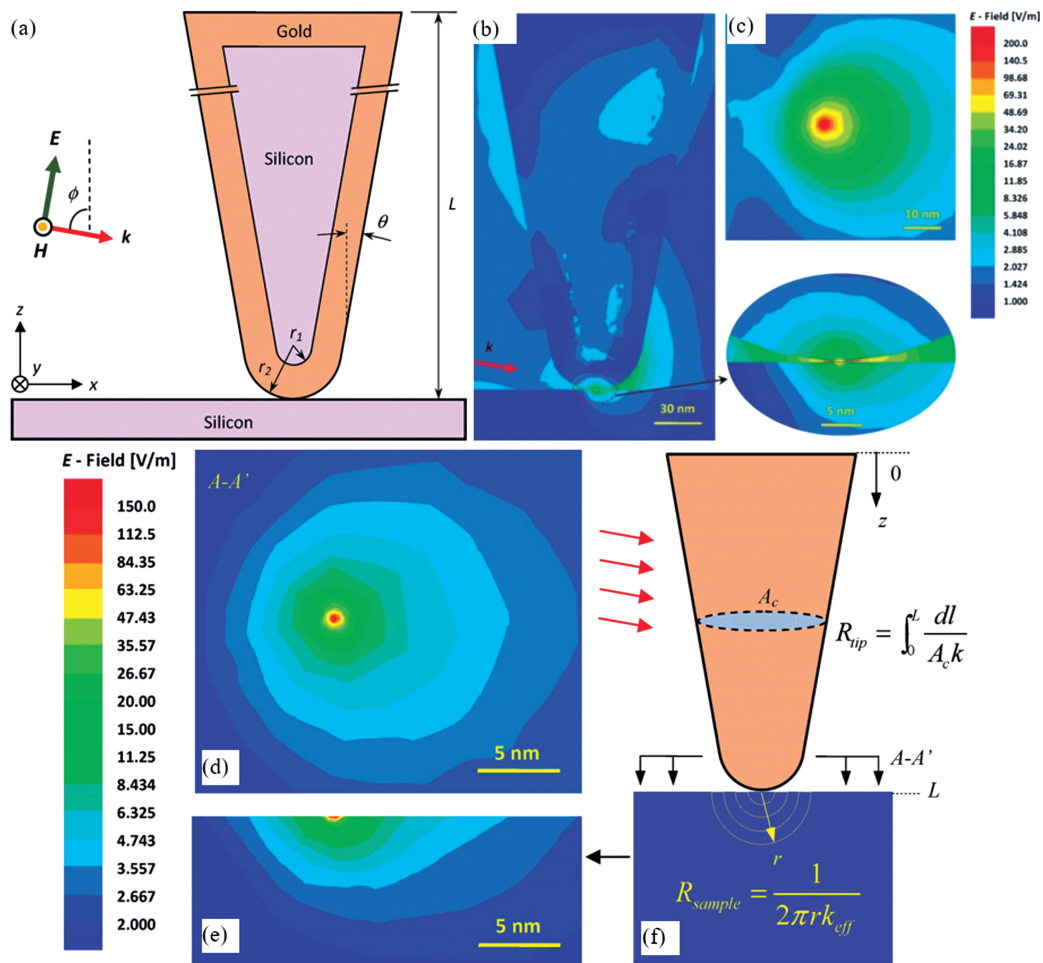


图 4 硅探针针尖上近场光场的模拟^[11]。(a)探针-基底模型示意图;(b)探针周围的电场在 $y=0$ 平面分布的前视图;(c)探针周围的电场在探针尖端下方分布的俯视图和横截面图;(d)A-A'平面中的电场分布图;(e)横截面中的电场分布图;(f)探针和硅基底热阻计算示意图

Fig. 4 Simulation of near-field optical field in silicon tip^[11]. (a) Tip-substrate domain in the simulation; (b) front view of the electric field around the tip distributed in the $y=0$ plane; (c) top view and cross-sectional view of the electric field around the tip under the tip apex; (d)electric field distribution in the A-A' plane; (e) electric field distribution in the cross-section; (f) schematic of the thermal resistance calculation of the tip and silicon substrate

3.3 近场聚焦作用下基底中的非线性光学吸收和弹道热传导

在近场加热区域中,当增强光场产生的热量与从加热区域向外传输的热量达到平衡时,可以通过建立传热模型来计算近场加热区域中的温升。传热模型的表达式为

$$\int_{\Delta V} I\beta dV = (T - T_{\infty})/R_{th}, \quad (1)$$

式中: ΔV 是近场加热域的体积, $\Delta V \approx 2\pi r_e^3/3$, r_e 是该加热域的有效半径; R_{th} 是加热域到边界的总热阻; I 是入射激光的强度; β 是光学吸收深度。由于探针近场效应作用于入射激光,因此探针下方的电场首先得到增强,而后这个增强的电场再次激发探针,进一步增强辐射电场。入射激光和探针尖端对电场的增强都是二阶的,同时它们的作用是相乘的关系;因此,增强电场的强度约为 M^4 ^[12]。但在低偏振角(15° 和 30°)情况下,硅基底中半径为 1 nm 的半球区域会产生强度高达 10^{14} W/m² 的光场(电磁场),这源于高强度光场在硅基底中引起的非线性光子吸收。因为硅晶片的吸收深度(75 nm)较短,当近场聚焦的电场强度超过该区域的阈值时,雪崩电离就会发生^[12];因此,当偏振角为 15° 时,半球区域的有效半径 r_e 约为 0.8 nm。除此之外,还需要明确加热区域向外部传热的热阻。热阻的计算公式为

$$R_{th} = 1/(2\pi r_e k_{eff}), \quad (2)$$

式中: k_{eff} 是局域有效热导率。但是这个极小的加热区域尺寸(约 10 nm)小于室温下硅晶片中声子的平均自由程(约 43 nm),由于声子的散射和碰撞不足,无法实现热平衡^[13]。局域有效热导率 k_{eff} 可以通过弹道传热效应来确定,其表达式为

$$K_{eff} = 3k/(3 + 4/\tau), \quad (3)$$

式中: k 是硅晶片块材的热导率; τ 为无量纲径向距离, $\tau = r/\Lambda$, Λ 是硅晶片块材的声子平均自由程。因此,在本例计算域中,有效热导率 k_{eff} 约为 2.5 W/(m·K)。在偏振角为 15° 和 30° 的情况下,模拟计算得到了该 10 nm 区域内的温升分别为 235°C 和 105°C ,这一结果与实验结果非常吻合。在偏振角为 75° 的情况下,光场增强较小,温度升高可以忽略不计。

4 微纳米球辅助近场聚焦技术:实验研究

微纳米球辅助近场聚焦技术是另一种有效的、可突破光学衍射极限的技术。微纳米球可在亚波长

范围内聚焦入射激光并产生局域加热。该技术已被广泛应用于大面积基板上的激光辅助纳米图案化和纳米光刻。目前,探测纳米尺度极小区域(等效直径约为 100 nm 或更小)中的温度场、应力场和光场仍然是一个巨大的挑战,这是因为加热区域太小,传统的温度传感器无法直接进行测温。Tang 等^[14-16]首次使用拉曼光谱法分别测量了单个氧化硅微米球、单根玻璃纤维和单层氧化硅微米球阵列中硅片的温度场和应力场分布,通过实验开创性地研究了基于微米球的近场聚焦对硅片的影响。

4.1 实验方法

Tang 等^[14]采用倾斜技术在干净的硅片上制备了单层自组装氧化硅纳米颗粒薄膜,氧化硅纳米颗粒的直径分别为 200,400,800,1210 nm。测量温度场、应力场和光场的实验方案如图 5 所示。他们将样品安装在多维组装样品台上的共聚焦拉曼系统中。样品台包括一个沿 x 方向(成像方向)分辨率为 20 nm 的压电驱动纳米平台和一个沿 z 方向的电动平移台。测绘过程沿 x 方向进行,同时固定电动平台以排除 z 方向的漂移。拉曼激光同时用于近场激发和探测,它通过 100 倍物镜($NA = 0.8$)聚焦在玻璃微米球顶部。当激光穿过氧化硅微米球时,会进一步被聚焦至亚波长尺寸。通过连续获得沿 x 方向不同位置的拉曼光谱就可以进行温度场和应力场的测量。

4.2 解耦温度、应力和光场

针对获取的硅拉曼光谱特征峰,首先使用高斯函数进行拟合,精确获取其拉曼特征峰强度、拉曼位移和拉曼线宽。拉曼特征峰强度、拉曼位移和拉曼线宽会随温度而变化;当温度升高,拉曼特征峰强度和拉曼位移减小,而拉曼线宽变大。其中,拉曼线宽与声子寿命密切相关,它取决于测量区域内的温度,而受应力的影响较小。因此,基于线宽的测温方法可用于直接测量温度。拉曼位移同时受到局部应力和温度的影响,而拉曼强度主要受人射激光强度和温度的影响。因此,通过分别分析拉曼强度和拉曼位移可以同时得到光场强度的变化和应力分布。Tang 等^[14]利用该方法分析了周期性结构下方硅片的拉曼特征峰强度、拉曼位移和线宽在空间中的变化,分别测量了近场光加热下温度、局部应力和光场的周期性变化。

系统中的光学准直和激光能量变化会影响拉曼强度测量的准确性,但与样品无关;因此,可在相同的测量条件下,用氧化硅微米球下方的硅晶片拉曼

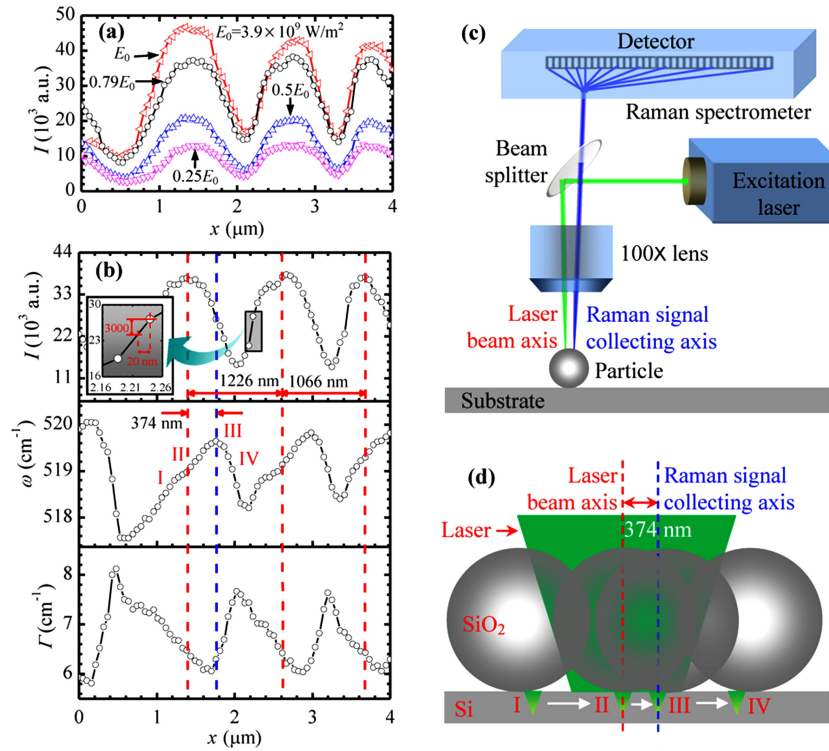


图 5 1210 nm 直径氧化硅微米球在辅助近场加热下的物理场的纳米量级扫描^[14]。(a)不同激光能量下,拉曼强度 I 沿扫描方向的变化;(b)激光强度为 $3.1 \times 10^9 \text{ W/m}^2$ 时硅的拉曼强度 I 、拉曼位移 ω 和线宽 Γ 沿 x 方向的变化;(c)激光入射轴与拉曼散射收集轴之间的位置偏移;(d)氧化硅微米球相对于激光入射轴和拉曼散射收集轴的位置

Fig. 5 Nanoscale mapping of physics fields under 1210 nm silica micro-particles assisted near-field heating^[14]. (a) Under different laser irradiation energy, the variation of Raman intensity I along the mapping direction; (b) variations of Raman intensity I , Raman shift ω , and linewidth Γ of silicon in the x direction with laser intensity of $3.1 \times 10^9 \text{ W/m}^2$; (c) deviation between the laser beam axis and Raman scattering collecting axis; (d) schematic of the positions of a silicon particle with respect to the laser beam axis and Raman scattering collecting axis

强度 I_{SiO_2} 和裸露硅晶片拉曼强度 I_{Si} 的比值 ($I_{\text{SiO}_2} / I_{\text{Si}}$), 来消除入射激光及光路引起的误差, 并基于此比值定量获取氧化硅微米球下方硅晶片纳米尺度的局部应力和温度。实验中发现, 在不同的激光能量照射下, I_{SiO_2} 和 I_{Si} 不相同, 两者之间的差异是由硅晶片温升不同引起的。氧化硅微米球的近场聚焦效应大大提高了硅晶片探测区域的激光入射能量密度及温度。通过将上述强度比值除以外延法推导的 0 mW 激光能量下强度比值 $[I_{\text{SiO}_2} / I_{\text{Si}}]_{E=0}$ 的方法来归一化强度比值 $I_{\text{SiO}_2} / I_{\text{Si}}$ 。实验发现, 当激光能量增加时, 归一化强度比 $[I_{\text{SiO}_2} / I_{\text{Si}}] / [I_{\text{SiO}_2} / I_{\text{Si}}]_{E=0}$ 减小。当激光能量从 25% 变为 100% 时, 直径为 1210 nm 的氧化硅微米球下方硅晶片的温升 ΔT 可以从 10.0 K 升至 56.1 K, 不确定度为 $\pm 7.0 \text{ K}$ 。

知道硅晶片的温度分布后, 可以利用拉曼位移 ω 和拉曼线宽 Γ 对温度响应灵敏度的差异来确定氧化硅微米球下方硅晶片内部的热应力 σ 。线宽 Γ 对应力的响应灵敏度低, 故可忽略应力对线宽的影响。

因此, 实验测得的拉曼线宽和拉曼位移可以分别表示为 $\Delta\Gamma_{\text{exp}} = \Delta\Gamma_{\Delta T} + \Delta\Gamma_{\text{focus}}$ 和 $\Delta\omega_{\text{exp}} = \Delta\omega_{\Delta T} + \Delta\omega_{\text{focus}} + \Delta\omega_{\sigma}$ 。其中下标 ΔT 表示温度升高的贡献值, 下标 focus 表示微米球引起的离焦效应使线宽产生的变化量; 下标 σ 表示由应力引起的变化量。依据热校准获得的线宽温度系数以及根据拉曼强度计算得到的温升 ΔT , 可以得到 $\Delta\Gamma_{\Delta T}$, 并由 $\Delta\Gamma_{\text{exp}}$ 表达式获得离焦对线宽的影响 $\Delta\Gamma_{\text{focus}}$ 。而离焦过程中由散焦效应引起的拉曼位移 $\Delta\omega_{\text{focus}}$ 和线宽 $\Delta\Gamma_{\text{focus}}$ 之间的关系校准为 $\Delta\omega_{\text{focus}} = -0.210 - 0.767 \cdot \Delta\Gamma_{\text{focus}}$ 。 $\Delta\omega_{\Delta T}$ 由拉曼位移温度系数和温升确定, 再由 $\Delta\omega_{\text{exp}}$ 关系式可得到源于应力作用的 $\Delta\omega_{\sigma}$ 。再依据文献^[17]报道的拉曼位移/应力比值 ($-3.6 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$), 就可计算得到硅晶片内部的应力 σ 。随着激光能量从 25% 增加到 100%, 直径为 1210 nm 的氧化硅微米球下方硅晶片的内部应力从 140 MPa 增大到 370 MPa, 不确定性为 40 MPa。

Tang 等^[14] 还测量了直径为 800, 400, 200 nm

等较小尺寸微米球下方硅晶片内部的温度场和应力场分布,结果发现,最大拉曼强度比(I_{\max}/I_{\min})随着微米球直径的减小而减小,如图 6(a)所示。单层 1210 nm 氧化硅微米球下方硅晶片的拉曼强度比(I_{\max}/I_{\min})为 4.8,如图 5(b)所示,以拉曼强度变化 1%作为可分辨标准,可获得约 20 nm 的最佳分辨

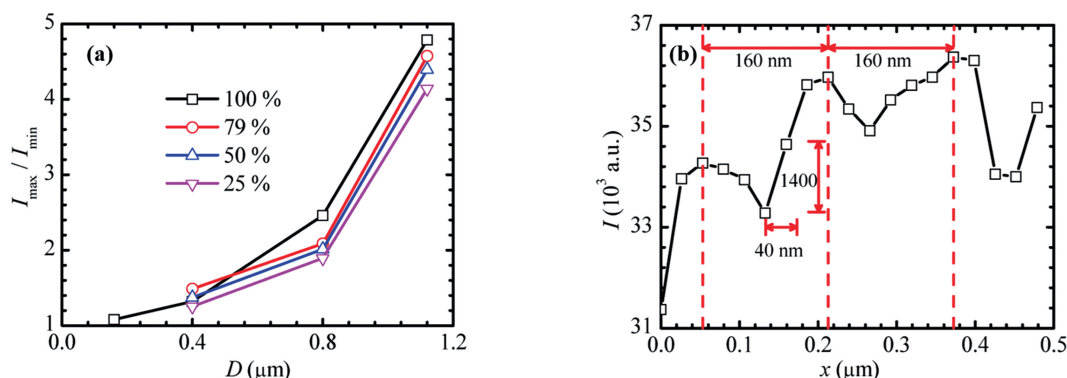


图 6 氧化硅微米球辅助近场检测的空间极限^[14]。(a) I_{\max}/I_{\min} 随氧化硅微米球直径的变化趋势;(b) 200 nm 氧化硅微米球下方硅晶片的拉曼强度 I 沿 x 方向的变化

Fig. 6 Spatial resolution limit of silica microsphere assisted near-field detection^[14]. (a) Trend of I_{\max}/I_{\min} against the diameter of the silica particle; (b) variation of Raman intensity I along the x direction for a silicon wafer under a 200 nm diameter silica particle

5 近场热、光和应力场:模拟

Tang 等^[14-16] 还采用有限元方法研究了 1210 nm 氧化硅微米球及其基底的光电场分布。为了优化网格密度和计算量,他们的模型使用了四分之一的氧化硅微米球和硅晶片基底。入射光(波长 $\lambda = 532$ nm)设为平面波,从微米球顶部入射。实验中的激光光斑小于氧化硅微米球的直径。仿照具体的实验过程,他们的模型中仅保留了部分激光照射区域内的微米球,对称平面设为完美磁场和电场对称边界,其他边界设为吸收边界。图 7(a)显示了两种激光/微米球在不同相对位置时电场分布的模拟结果。基于电场分布结果,他们使用 FLUENT 软件计算了硅晶片基底内部的温度分布。计算域外围和底部的温度以及硅晶片的初始温度均设置为 300 K,得到的氧化硅微米球下方硅基底内部的温度场如图 7(b)所示。

Tang 等^[15] 将模型及温度分布从 FLUENT 导入至 ANSYS V14 中,进一步模拟了单个氧化硅微米球下方硅基底中的应力分布。模型的外侧和底部为固定边界,顶部边界不受限,两个垂直横截面都为对称边界。模拟得到的硅晶片基底内部的热应力分布如图 8 所示。在单个微米球近场聚焦情况下,最大热应力约为 30 MPa,远低于由拉曼位移和拉曼线

率;而单层 200 nm 氧化硅微米球下方硅晶片的 I_{\max}/I_{\min} 约为 1.08,如图 6(b)所示,即以 40 nm 为空间分辨率扫描一个小球得到的拉曼散射强度仅变化约 4%。考虑到实验系统的测量极限,直径为 140 nm 的微米球近场聚焦加热下的物理场分析将是该共聚焦拉曼系统可以检测的极限尺寸。

宽确定的实验值(160 MPa),这是因为实验中入射激光的离焦效应造成了实验结果与模拟值之间的较大差异,如图 7(c)、(d)所示。

6 近场激光加热下的材料结构演变

由于纳米级针尖的近场聚焦增强了入射激光的强度,因此针尖尖端下方材料的纳米区域在极短时间内经历了剧烈的加热、相变、相爆炸、应力产生和传播,以及快速的结构演变,最终实现了激光辅助 STM 探针的纳米结构制造。前人的研究主要集中在 STM 探针针尖下方的光场增强和光限制效应以及仅在无相变情况下样品表面的温度演变。计算机模拟研究侧重于小规模 and 短时间内的加热过程。除此之外,在表面纳米结构制造中,表面纳米结构的最终形貌还取决于熔融材料的固化。而固化过程则由材料中的热传导来驱动,并且比加热和熔化过程慢很多。Tang 等^[14-16] 建立了亿级原子数的大型系统,研究了基于激光辅助 STM 探针技术的纳米结构制造中的加热、熔化、相变、凝固和缺陷形成等长期行为和结构演变。尽管模拟结果基于少量假设,但模拟中使用的模型是按真实尺寸设计的,为相关研究人员提供了非常前沿和细致的对物理图像的认识和理解。

6.1 大尺度分子动力学并行模拟

在激光纳米加工中,人们无法对纳米尺度上的

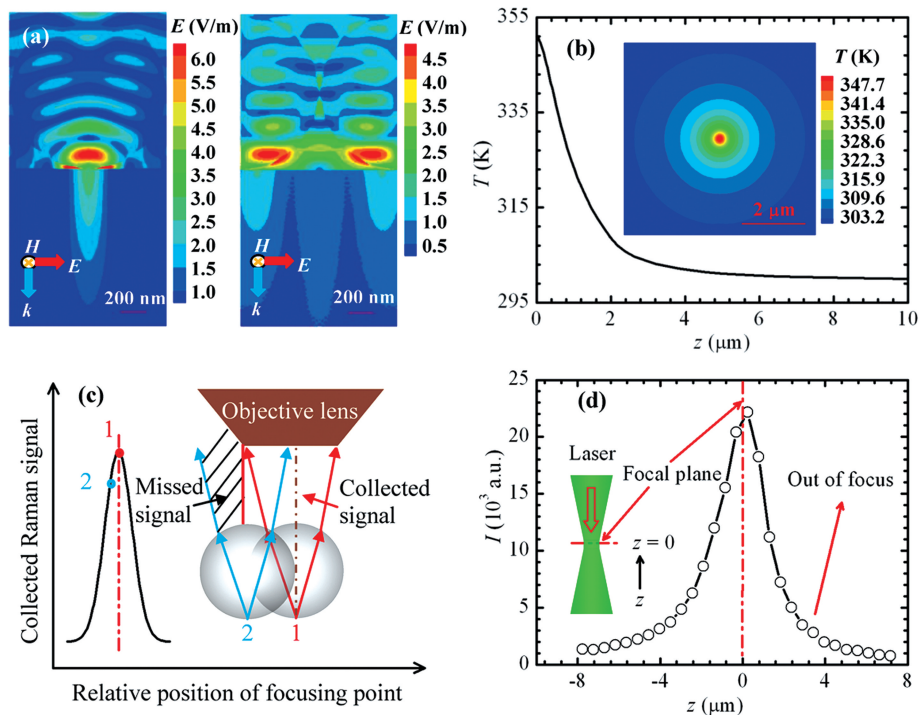


图 7 氧化硅微米球和硅基底中光电场和温度场模拟以及误差分析^[14]。(a)当激光照射在单颗氧化硅微米球上和两颗氧化硅微米球之间时的电场分布模拟结果;(b)在近场聚焦激光加热下,1210 nm 氧化硅微米球下方硅晶片的内部温度沿 z 方向的分布,插图显示了基底表面的温度分布;(c)物镜聚焦光轴与微米球 1、2 中的拉曼散射光路示意图;(d) z 方向离焦效应对硅峰拉曼强度的影响

Fig. 7 Simulation and error analysis of electric and temperature fields in silica particles and the silicon substrate^[14]. (a) Modeling results of the electric field for two situations: laser spot on a single particle and between two particles; (b) under the near-field focused laser heating, silicon wafer temperature variation along the thickness (z) direction directly under a 1210 nm silica particle, and the inset shows the temperature distribution at the surface of silicon substrate; (c) configuration of the confocal axis of the objective and the optical path of Raman scatterings in particles 1 and 2; (d) influence of out-of-focus effect on Raman intensity of silicon peak

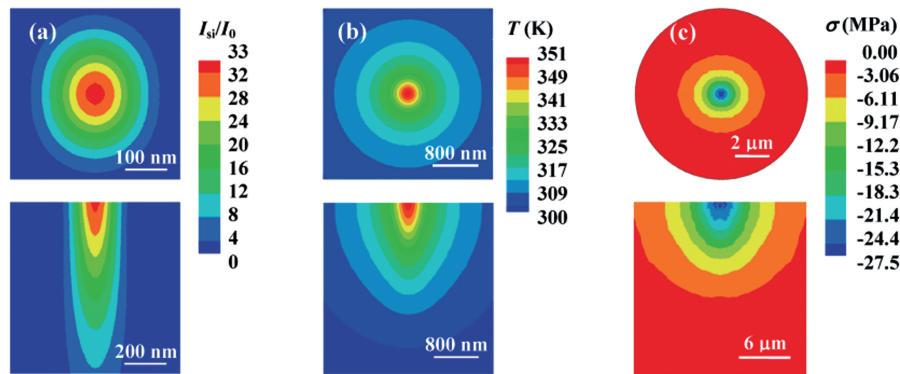


图 8 硅基底表面和内部横截面的光场、温度场和热应力场^[15]。(a)光场;(b)温度场;(c)由温度升高引起的热应力场
Fig. 8 Optical field, temperature field, and thermal stress field at the surface and in cross-section of the silicon substrate^[15]. (a) Optical field; (b) temperature field; (c) thermal stress field introduced by the temperature rise

原子建立热平衡,原子的热运动在空间上表现出强烈的统计规律。分子动力学(MD)模拟可以直接跟踪原子的运动,可以研究原子位置的变化,探索原子水平的物理现象。Wang 等^[18-19]利用 MD 模拟了温度为 50 K 时近场聚焦激光束照射悬浮氩固体薄膜中的原

子运动。入射激光束在空间和时间上的光场分布为

$$I = I_0 \exp \left[\frac{-(r - r_0)^2}{r_g^2} \right] \exp \left[\frac{-(t - t_0)^2}{t_g^2} \right], \quad (4)$$

式中: I_0 是激光束强度常数; r 是激光束的位置; r_0 是样品表面的中心位置; r_g 是表征激光束长度的常数;

t 是时间; t_0 是表征激光强度在时域中峰值位置的时间常数; t_g 是表征激光束脉冲宽度的时间常数。

氩薄膜中原子的运动可以用牛顿第二定律描述为

$$m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} = \sum_{j \neq i} F_{ij}, \quad (5)$$

式中: m_i 和 r_i 分别是原子 i 的质量和位置; F_{ij} 是原子 i 和 j 之间的相互作用力, 可由公式 $F_{ij} = -\partial\varphi_{ij}/\partial r_{ij}$ 得到, 其中 L-J 势 (Lennard-Jones potential) φ_{ij} 的表达式为

$$\varphi_{ij} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma_e}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_e}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (6)$$

式中: ϵ 是 L-J 阱深参数, 氩原子的对应值为 $1.653 \times$

10^{-21} J; $r_{ij} = r_i - r_j$; σ_e 是平衡分离参数, 氩原子的对应值为 0.3406 nm。Wang 等在 MD 模拟中使用了半步蛙跳算法。对于氩原子, 截止距离 r_c 采用公认的 $2.5\sigma_e$ 。

在研究大型系统的长期行为时, Wang 等^[18-19]将物理域划分为 N 个大小相同的子域, 如图 9(a) 所示。这些子域分布在由 N 个计算节点组成的并行计算机上, 每个节点负责一个子域的 MD 模拟, x 和 y 方向上的边界应用周期性边界条件, z 方向上的边界采用自由边界条件。该并行子域方案利用基于 MPICH 开发的并行程序进行模拟^[18], 为计算节点之间的数据交换节省了大量时间。

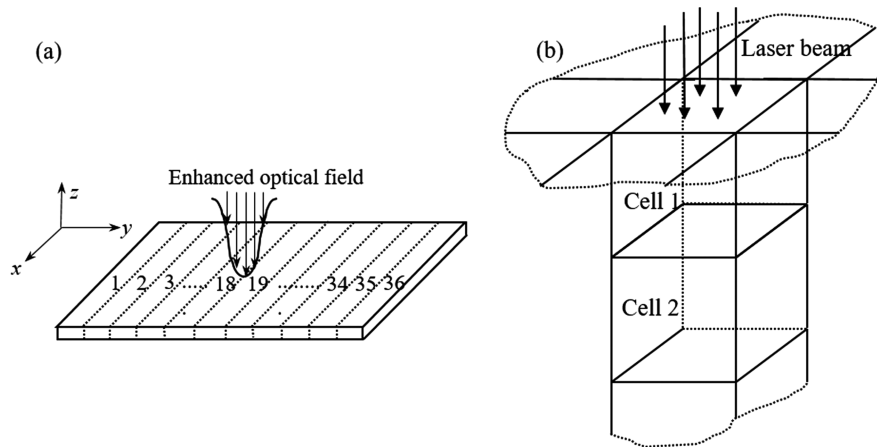


图 9 MD 模型及材料中的激光吸收示意图^[19]。(a)MD 模型结构示意图; (b)材料中的激光吸收示意图

Fig. 9 Schematics of MD model and laser beam absorption in the material^[19]. (a) Schematic of MD model; (b) schematic of laser beam absorption in the material

样品中激光吸收的数值处理方法如图 9(b) 所示。MD 单元被划分为立方单元, 其大小比原子之间相互作用的截止距离略大。以单元 1 和单元 2 为例, 当激光沿着 z 方向从一层传输到另一层时, 单元 1 是第一个吸收激光能量的单元。在每个时间步中, 单元 1 吸收的激光能量为

$$\delta E_1 = E_1 \left[1 - \exp\left(\frac{-\delta z}{\tau_1}\right) \right], \quad (7)$$

式中: E_1 是在单位时间步长 δt 内到达单元 1 的激光能量, $E_1 = \int_A I \delta t \cdot dA$, 其中 A 是单元 1 的顶表面积; δz 是单元 1 在 z 方向的单位长度。由于加热、相爆炸及其他物理过程中材料的物性会发生变化, 因此 τ_1 是考虑物性变化后得到的修正光学吸收深度, 该吸收深度旨在反映样品对激光束的体积吸收, 而不是代表实际的实验条件。当激光到达单元 2 时, 能量为 $E_2 = E_1 - \delta E_1$ 。单元 2 吸收的激光能量可以用(4)式计算得到。激光在后续单元中持续传输, 直至能量被

完全吸收为止。材料中原子的动能由激光传递的能量激发, 而动量在激光能量吸收过程中守恒。

6.2 材料结构演变: 加热、熔化、相变、凝固和缺陷的形成

基于上述大尺度分子动力学并行模拟方法, Wang^[19]建立了一个由 2 亿多个原子组成的系统, 探索了激光辅助 STM 探针技术进行纳米结构制造时, 纳米孔加工过程中的温度、应力和结构变化, 并观察到了纳米孔边缘的不规则扰动。他们研究的样品在 x 和 y 方向上包含 648 个面心立方单位晶格 (350.83 nm), 在 z 方向上包含 60 个面心立方单位晶格 (32.48 nm)。单个脉冲能量设为 1.6×10^{-14} J, 相当于 100 MW/cm² 水平的能量密度。由于样品吸收了激光能量会产生温升, 因此样品亚表面会产生巨大的压应力。样品中的温升和应力随时间的演变过程分别如图 10 和图 11 所示。这个压应力驱动原子运动, 进而引发相爆炸, 如图 12 所示。另外, 晶体

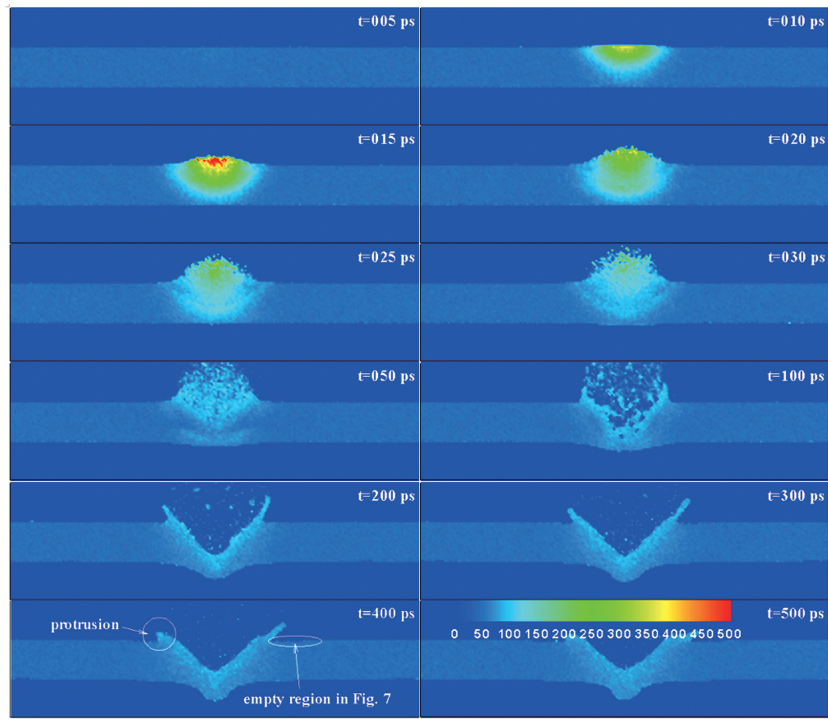


图 10 $x-z$ 截面上的温度分布及其演变^[19]

Fig. 10 Temperature distribution and evolution in $x-z$ cross-section^[19]

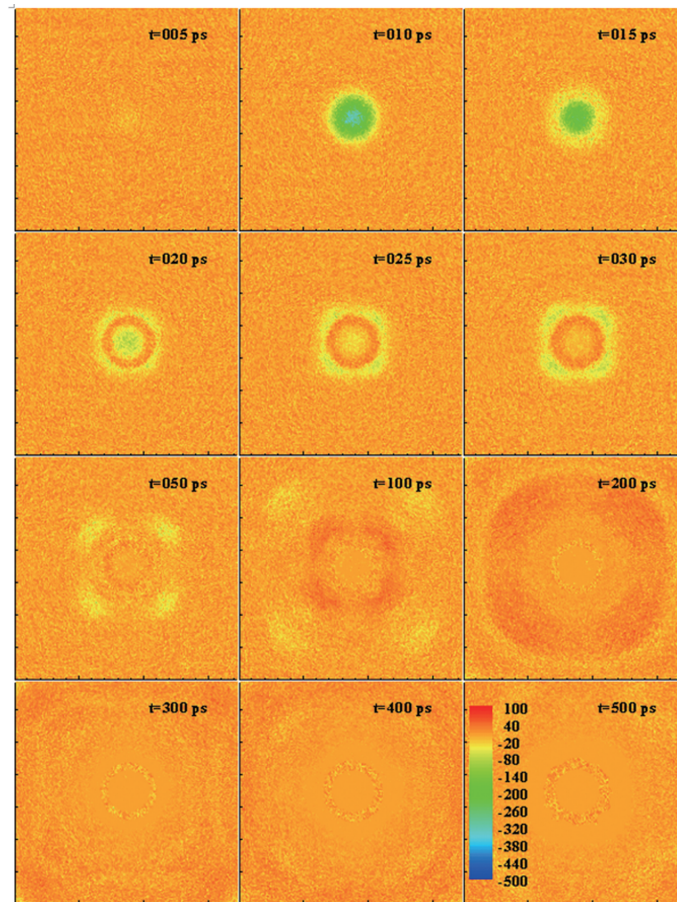
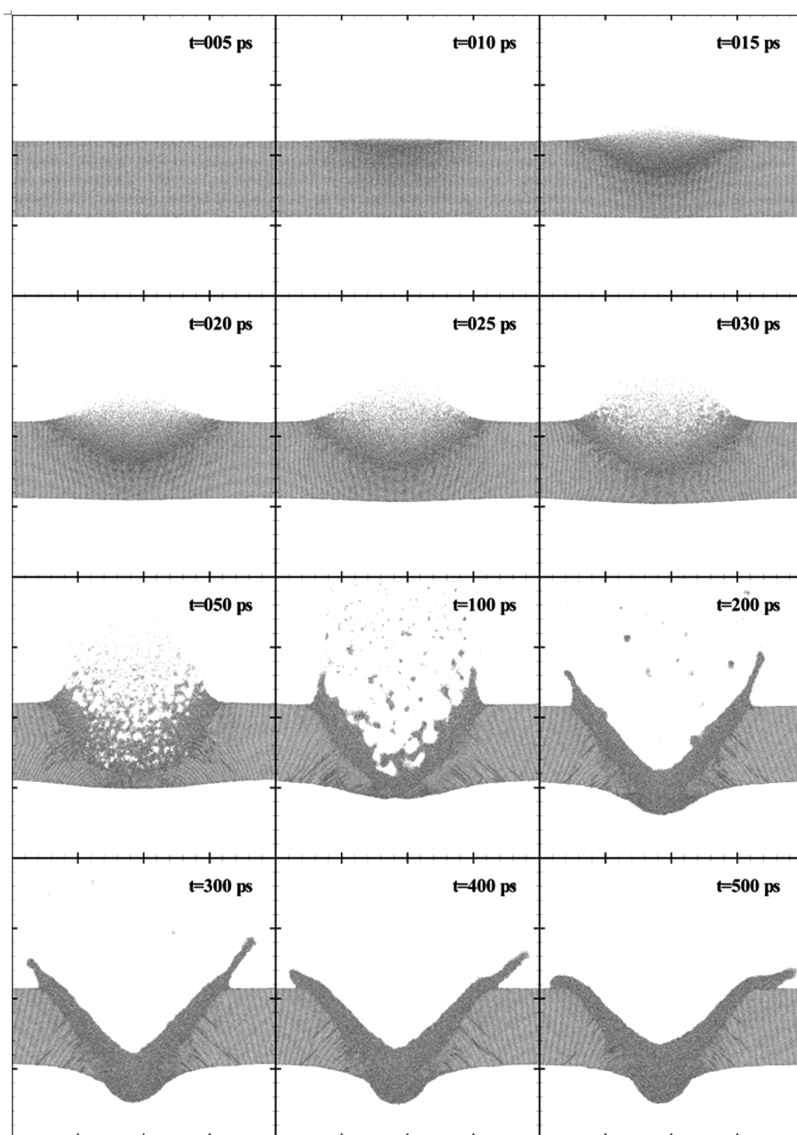


图 11 正应力 σ_{xx} (MPa) 在 $x-y$ 平面内随时间的演变和传播^[19]

Fig. 11 Normal stress σ_{xx} (MPa) development and propagation in $x-y$ plane^[19]

图 12 $x-z$ 截面内不同时刻的氩原子位置^[19]Fig. 12 Snapshots of argon atom positions in $x-z$ cross-section at different moments^[19]

中各个方向的应力波速度不同,应力在材料中发生各向异性传播,在与 z 轴成 45° 方向上观察到了明显的亚表面结构破坏(图 12 中 50~500 ps 时刻)。底部压应力的反射所产生的强拉应力在结构破坏中起着主要作用。

Wang 等^[20]在上述工作的基础上延长了 MD 模拟时间,进一步研究了氩晶体薄膜在近场增强脉冲激光辐照后 2 ns 内液相的凝固和结晶过程。在 MD 模拟中,激光单个脉冲的能量取 8×10^{-15} J,相当于 50 MW/cm^2 水平的激光功率密度。在进行激光加热前,系统先运行 100 ps 调整原子速度,使原子速度逐渐达到 50 K 时的统计平衡态。在此之后,再进行 100 ps 的模拟,以消除速度调整引入的干扰。同时,晶体薄膜上下方应留有自由空间,以捕获

逃逸的原子。

图 13(a)分别显示了纳米孔中液相凝固和晶体外延生长的过程,从 500 ps 到 2 ns,液相部分从上表面开始凝固,液相部分的体积逐渐减小。晶体外延生长主要沿着固相部分的晶体取向生长(与 z 方向成 45°);图 13(b)显示的是 2 ns 时局部区域内的原子分布。除此之外,1.5 ns 快速凝固过程中材料内部的剪切应力是外延晶体生长中原子位错[如图 13(b)所示]的主要成因。在 MD 模拟中,尽管这个纳米区域采用对称条件,但原子位错不具有对称性。这是因为原子热运动的不均匀性影响了纳米区域系统的力学行为,并严重影响了形成原子位错的区域。

纳米孔中液相凝固过程的液相固化速率对于了

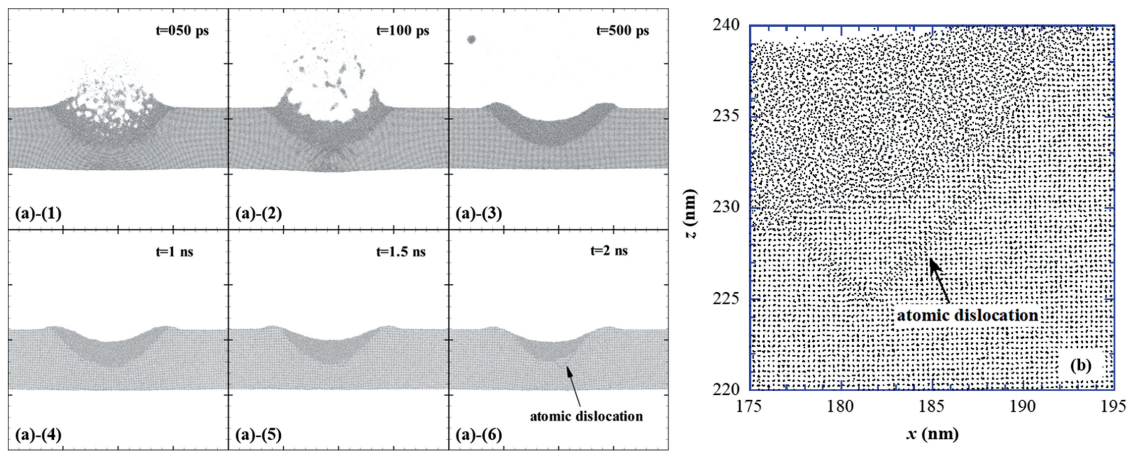


图 13 表面纳米结构的凝固和外延再生生长^[20]。(a) 长时间凝固过程中, $x-z$ 截面内不同时刻氩原子的位置; (b) 2 ns 时 $x-z$ 截面的放大图, 以显示外延生长和原子位错

Fig. 13 Solidification and epitaxial regrowth in surface nanostructuring^[20]. (a) Snapshots of argon atom positions in $x-z$ cross-section during a long time solidification; (b) magnification in the $x-z$ cross-section at $t=2$ ns to show the epitaxial growth and atomic dislocation

解纳米结构化过程非常重要, Wang 等^[20]基于 X 射线衍射理论建立了描述结晶度的函数 $\Phi(r_{i,z})$, 该函数值可以反映不同空间位置处材料的结晶状态。该函数的计算公式为

$$\Phi(r_{i,z}) = \frac{1}{N} \left| \sum_i \exp [j2\pi(2r_{i,z}/\lambda)] \right|, \quad (8)$$

式中: $r_{i,z}$ 是原子 i 的 z 坐标; N 是在计算域内的总原子数; λ 是晶格常数 a 。固相的结晶度较高, $\Phi(r_{i,z})$ 通常大于 0.8, 晶体结构的 $\Phi(r_{i,z})$ 为 1; 相较于固相, 液相的结晶度低, 函数 $\Phi(r_{i,z})$ 的值一般小于 0.3。图 14 显示了纳米孔中的液相在凝固过程中于不同时刻的 $\Phi(r_{i,z})$ 值分布以及固液相的变化情况。以 $\Phi(r_{i,z})$ 值为 0.5 区分固液相的阈值, 可以发现, 固液界面以 3~5 m/s 的平均速度移动, 并且该平均速度随时间的延长而增加。同时, 固液界面移动速度的空间分布不均匀, 纳米孔中液体区域的两个边缘首先凝固, 且其凝固速度比底部更快, 这是因为两个边缘处的导热面积比底部面积大得多, 因此导致不均匀的外延生长。

激光能量密度能够强烈地影响纳米结构的直径、深度和边缘形貌。Feng 等^[21]通过 MD 模拟研究了不同能量密度的脉冲激光加热后纳米孔的凝固过程。他们采用的激光能量分别为 0.05, 0.1, 0.2, 0.35, 0.5, 0.75, 1.0, 1.1 fJ (对应的能量密度约为 12, 24, 48, 84, 120, 180, 240, 260 MW/cm²)。结果如图 15 所示, 随着激光能量密度增加, 纳米孔的直径、深度和边缘凸起都会增加。最大熔化厚度出现在停止激光加热之后, 这是由于热传导速率远低于

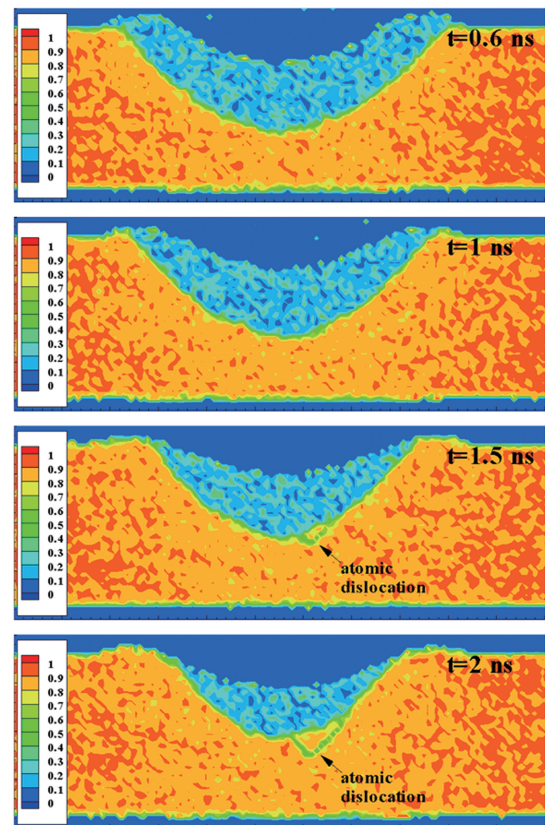


图 14 不同时刻 $x-z$ 截面上函数 $\Phi(r_{i,z})$ 的分布^[20]
Fig. 14 Distribution of function $\Phi(r_{i,z})$ at different times in $x-z$ cross-section^[20]

加热速度, 因此熔化过程在停止加热后仍在继续。MD 模拟过程中选取了较大的计算域, 目的是减小样品底部应力反射对最终纳米结构的影响。表 1 列出了模拟区域的详细尺寸。

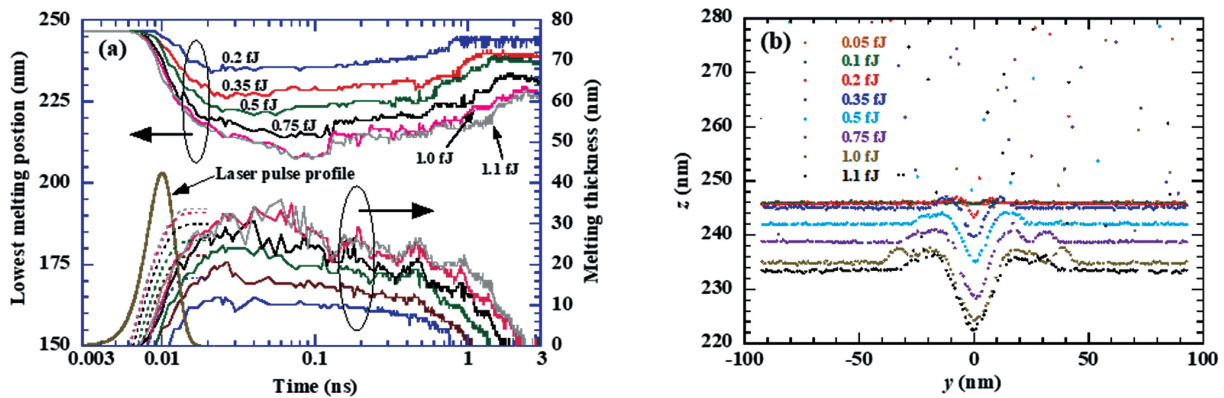


图 15 激光通量对熔体凝固的影响^[21]。(a)熔融物层厚和最低位置随时间的变化趋势;(b)不同激光脉冲能量下表面完全凝固后的最终形貌

Fig. 15 Effects of laser fluence on solidification of melts^[21]. (a) Evolution of thickness and lowest melting position of the molten material with time; (b) final surface profiles under different laser pulse energies after complete solidification

表 1 文献[21]中三种计算域的具体尺寸信息

Table 1 Detailed information about the three computational domains studied in Ref. [21]

Domain	Sample 1	Sample 2	Sample 3
FCC cubes in the domain ($x \times y \times z$)	$5 \times 324 \times 60$	$5 \times 648 \times 60$	$5 \times 324 \times 120$
Domain size / (nm \times nm \times nm)	$2.707 \times 175.4 \times 32.48$	$2.707 \times 350.8 \times 32.48$	$2.707 \times 175.4 \times 64.97$
Atom number	388800	777600	777600

6.3 激 波

在基于激光辅助 STM 探针技术的纳米结构制造中,高能量密度的激光加热可以直接将固相材料转化为气相,并向外发射具有很高能量和运动速度的原子,形成相爆炸。当这种高速运动的原子与环境气体中的原子相遇时,会在极短的时间内压缩环境气体原子,产生强烈的激波。尽管激波在纳米制造中较少被关注,但这是一个非常重要的现象。因为纳米加工域中激波的形成会显著影响激光材料相互作用区域以及纳米结构化过程。Zhang 等^[22-23]首次完成了皮秒激光与材料相互作用时环境气体中激波形成和传播的一维建模工作,系统地研究了长时间相变过程,包括固液界面速度、温度、最大熔化深度和材料剥离速率。在 Zhang 等的模拟中,整个模型分为两个子域,其中:子域 I 直接受纳秒激光照射,其在 y 方向的长度远大于激光熔化深度;子域 II 仅经历了热传导,其长度大于材料中的热扩散尺寸。子域 I 和 II 分别用有限差分法和 MD 方法进行模拟,界面处的温度和热通量是连续的。通过模拟观察到固液界面和熔池表面存在强烈的波动,但在固液界面上没有观察到过热现象。较高的熔化峰值速度伴随较高的激光通量一起出现,材料溅射量

和激光通量之间呈近似的线性关系,这表明有弱相爆炸发生。

Feng 等^[24]建立了激光加热样品的三维模型,研究了近场激光-材料加工过程中纳米域中的激波。在纳米域中,从固体靶材溅射出的熔融颗粒高速运动导致气体压缩,同时熔融颗粒与气体原子之间的相互作用压缩气体并形成了陡峭的激波阵面,该阵面以超音速运动。气体快速压缩的同时形成了密度、温度和压力分布陡峭的界面,如图 16 所示,这是纳米域激波的典型特征。图 17 显示了激波波前位置、速度和马赫数在波传播期间快速衰减的演变过程。由于能量耗散,激波的温度、压力和速度会快速衰减,但马赫数始终高于 1,这意味着激波在模拟过程中始终存在。

在激光加工时,样品所处环境的气体性质(包括相对分子质量和密度)也会影响激波的产生及性质^[25-26]。Guo 等^[25]和 Li 等^[26]建立了准三维模型并采用了并行计算,研究了气体环境中的氩晶体薄膜。Guo 等^[25]分别研究了 8 种不同环境气体下激波的形成和传播过程,研究结果如图 18 所示。较低的环境压力(即密度低)或较轻的环境气体(即相对分子质量 M 小)使靶材熔融颗粒的扩散范围更大,但

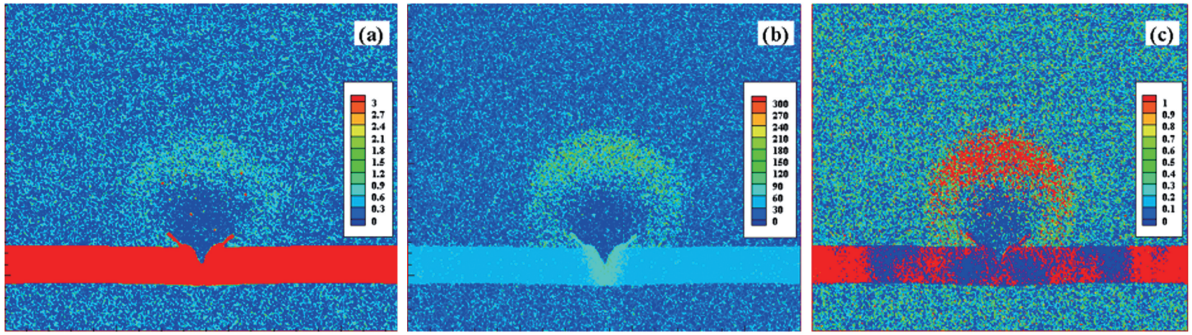


图 16 200 ps 时,系统在厚度方向截面上的物理特性分布^[24]。(a)密度(nm^{-3});(b)温度(K);(c)压力(MPa)

Fig. 16 Physical properties distribution in a cross-section of the system at 200 ps^[24]. (a) Density (nm^{-3}); (b) temperature (K); (c) pressure (MPa)

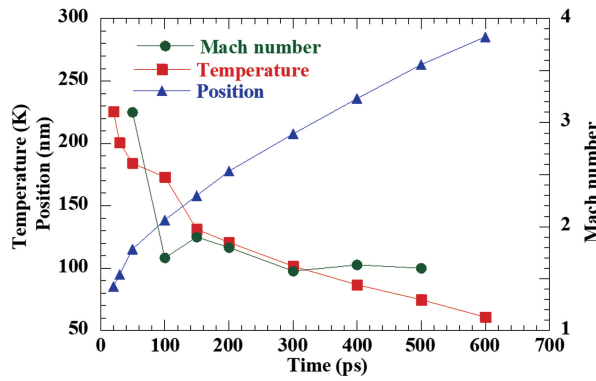


图 17 激波波前温度、位置和马赫数随时间的演变^[24]

Fig. 17 Evolution of shock wave front temperature, position and Mach number with time^[24]

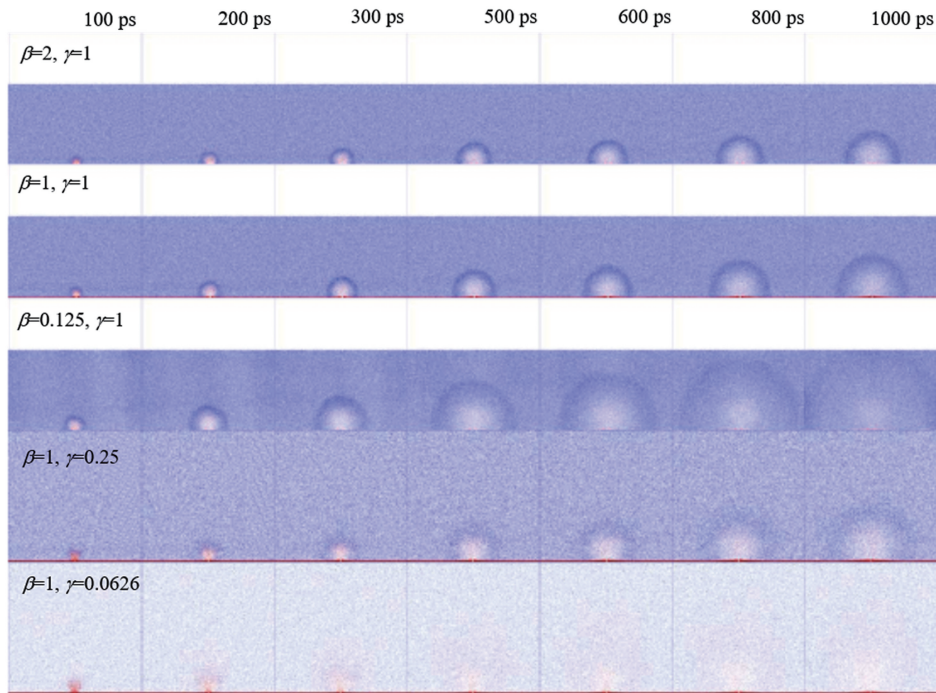


图 18 在不同气体环境下的不同瞬间($\beta = M_{\text{gas}}/M_{\text{solid}}$, $\lambda = p_{\text{ambient}}/p_{\text{ref}}$),激波形成和传播过程中原子位置的演变^[25](红色:靶材原子;蓝色:环境气体原子)

Fig. 18 Evolution of atom positions during shock wave formation and propagation for different cases ($\beta = M_{\text{gas}}/M_{\text{solid}}$, $\lambda = p_{\text{ambient}}/p_{\text{ref}}$) at different instants^[25] (red dots: target atoms; blue dots: ambient gas atoms)

激波波前较弱(即密度差、温度差和压力差较小)。在不考虑环境压力和激光能量密度的情况下,环境气体的相对分子质量对剥离材料的最终动能和背景气体的能量几乎无影响。当环境压力降低时,溅射出的材料中会保留更多的动能,有更少的能量转移到环境气体中。通过研究时域中的溅射行为,Guo 等发现较重的环境气体可以使溅射材料弹回。

7 结束语

本文主要总结回顾了激光辅助 SPM 探针和基底相互作用的实验和模拟工作,包括采用拉曼热测量方法测量探针和基底的温度,以及近场聚焦效应对针尖内部和下方光场的增强。大型并行 MD 模拟揭示了对靶材施加强激光脉冲后其表面的长时间演变,包括材料结构演变,如加热、熔化、相变、凝固和缺陷形成。此外还探讨了激光加工中重要的激波现象,以及环境对激波的影响。

纳米结构制造是一个动态过程,并且加工区域非常小(低至纳米级),在该区域发生的物理现象很难观察和探测。在 SPM 探针辅助的纳米加工中,由于针尖易损,近场效应很容易改变。针尖的损坏或污染都会使尖端直径变宽,导致针尖周围的近场光场分布发生改变。此外,在探针-基底结构中,探针和基底非常接近(纳米级),可以近似认为彼此接触。由局部激光加热引起的探针和基底的任何热膨胀行为都会导致测量不稳定。目前,与纳米制造快速动态过程相比,基于激光辅助探针技术的纳米制造中的测量需要更长的时间,在快速响应测量、规模化制造及提高扩展工业化应用等方面,该技术仍有较大的发展空间。

参 考 文 献

- [1] Grigoropoulos C P. Laser synthesis and functionalization of nanostructures [J]. *International Journal of Extreme Manufacturing*, 2019, 1(1): 012002.
- [2] Ahmadi Z, Yakupoglu B, Azam N, et al. Self-limiting laser crystallization and direct writing of 2D materials [J]. *International Journal of Extreme Manufacturing*, 2019, 1(1): 015001.
- [3] Hasan M, Zhao J, Jiang Z. Micromanufacturing of composite materials: a review [J]. *International Journal of Extreme Manufacturing*, 2019, 1(1): 012004.
- [4] Zhang D S, Ranjan B, Tanaka T, et al. Underwater persistent bubble-assisted femtosecond laser ablation for hierarchical micro/nanostructuring [J]. *International Journal of Extreme Manufacturing*, 2020, 2(1): 015001.
- [5] Liu Y, Xiong W, Li D W, et al. Precise assembly and joining of silver nanowires in three dimensions for highly conductive composite structures [J]. *International Journal of Extreme Manufacturing*, 2019, 1(2): 025001.
- [6] Zhao L, Cheng J, Chen M, et al. Formation mechanism of a smooth, defect-free surface of fused silica optics using rapid CO₂ laser polishing [J]. *International Journal of Extreme Manufacturing*, 2019, 1(3): 035001.
- [7] Lu Y F, Hu B, Mai Z H, et al. Laser-scanning probe microscope based nanoprocessing of electronics materials [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2001, 40(6B): 4395-4398.
- [8] Chen X W, Wang X W. Near-field thermal transport in a nanotip under laser irradiation [J]. *Nanotechnology*, 2011, 22(7): 075204.
- [9] Chen X W, Wang X W. Microscale spatially resolved thermal response of Si nanotip to laser irradiation [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(45): 22207-22216.
- [10] McCarthy B, Zhao Y M, Grover R, et al. Enhanced Raman scattering for temperature measurement of a laser-heated atomic force microscope tip [J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 86(11): 111914.
- [11] Yue Y N, Chen X W, Wang X W. Noncontact sub-10 nm temperature measurement in near-field laser heating [J]. *ACS Nano*, 2011, 5(6): 4466-4475.
- [12] Downes A, Salter D, Elfick A. Finite element simulations of tip-enhanced Raman and fluorescence spectroscopy [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(13): 6692-6698.
- [13] Chen G. Nonlocal and nonequilibrium heat conduction in the vicinity of nanoparticles [J]. *Journal of Heat Transfer*, 1996, 118(3): 539-545.
- [14] Tang X, Xu S, Wang X. Nanoscale probing of thermal, stress, and optical fields under near-field laser heating [J]. *PLoS One*, 2013, 8(3): e58030.
- [15] Tang X D, Xu S, Wang X W. Thermal probing in single microparticle and microfiber induced near-field laser focusing [J]. *Optics Express*, 2013, 21(12): 14303-14315.
- [16] Tang X D, Yue Y N, Chen X W, et al. Sub-wavelength temperature probing in near-field laser heating by particles [J]. *Optics Express*, 2012, 20(13): 14152-14167.
- [17] Beechem T, Graham S, Kearney S P, et al. Invited article: simultaneous mapping of temperature and stress in microdevices using micro-Raman

- spectroscopy [J]. The Review of Scientific Instruments, 2007, 78(6): 061301.
- [18] Wang X W, Lawrence C. Molecular dynamics simulation of thermal conductivity of silicon films using environment-dependent interatomic potential [C]//Proceedings of ASME 2004 Heat Transfer/Fluids Engineering Summer Conference, July 11 - 15, 2004, Charlotte, North Carolina, USA. New York: American Society of Mechanical Engineers, 2009: 619-625.
- [19] Wang X W. Large-scale molecular dynamics simulation of surface nanostructuring with a laser-assisted scanning tunnelling microscope[J]. Journal of Physics D Applied Physics, 2005, 38(11): 1805-1823.
- [20] Wang X, Lu Y. Solidification and epitaxial regrowth in surface nanostructuring with laser-assisted scanning tunneling microscope[J]. Journal of Applied Physics, 2005, 98(11): 114304.
- [21] Feng X H, Wang X W. Effects of laser fluence on near-field surface nanostructuring [J]. Applied Surface Science, 2008, 254(13): 4201-4210.
- [22] Zhang L J, Wang X W. Dynamic structure and mass penetration of shock wave in picosecond laser-material interaction[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2008, 47(2): 964-968.
- [23] Zhang L J, Wang X W. Hybrid atomistic-macroscale modeling of long-time phase change in nanosecond laser-material interaction [J]. Applied Surface Science, 2008, 255(5): 3097-3103.
- [24] Feng X H, Wang X W. Nanodomain shock wave in near-field laser-material interaction [J]. Physics Letters A, 2007, 369(4): 323-327.
- [25] Guo L, Wang X. Effect of molecular weight and density of ambient gas on shock wave in laser-induced surface nanostructuring [J]. Journal of Physics D, 2009, 42(1): 015307.
- [26] Li C, Zhang J C, Wang X W. Phase change and stress wave in picosecond laser-material interaction with shock wave formation [J]. Applied Physics A, 2013, 112(3): 677-687.

Exploration of Physical Mechanism in Laser Assisted Near-field Nanomanufacturing

Xu Shen^{1,2}, Zhu Hongyang¹, Zhang Lijun³, Yue Yanan⁴, Wang Xinwei^{2*}

¹School of Mechanical and Automotive Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China;

²Department of Mechanical Engineering, Iowa State University, Iowa 50011, USA;

³College of Engineering Science and Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China;

⁴School of Power and Mechanical Engineering, Wuhan University, Wuhan, Hubei 430072, China

Abstract

Significance Laser-assisted near-field nanomanufacturing uses a near-field focused laser beam to break down the diffraction limit and heat materials to induce phase change or phase explosion to fabricate nanoscale materials and complex structures. It has an outstanding feature in both academic and industrial fields due to its highly coherent features, including continuously adjustable incident laser power, highly controllable processing position, and accessible to nanodomains. Among various near-field technologies, the tip-based near-field technique utilizes the tiny but sharp geometry of scanning probe microscope (SPM) tips to focus the incident optical field into an extremely small area in proximity to the tip apex. The highly enhanced electromagnetic field generates huge but localized heat in the surface to be manufactured and modifies its morphology through photon absorption and consequent phase change at the nanoscale.

Progress In the processing domain, *in-situ* information about the optical field, temperature rise, stress, and material structure evolution is critical for understanding and refining nanomanufacturing. It is helpful for in-depth understanding of the physical mechanism of multiphysics interaction and further optimization and process control. The enhanced electromagnetic field in and around SPM tips has been fully studied in recent decades; however, a knowledge gap remains relative to temperature rise and thermal stress evolution in the same region. A high-fidelity simulation on atomic force microscopy (AFM) tungsten tip under laser irradiation demonstrated that the electric field was primarily concentrated at the apex outside the tip rather than inside (Fig. 1). The geometry and irradiating position on the tip were found to be important factors affecting the temperature rise of the tip. A systematic

experiment measuring the temperature of the tip revealed that the temperature rise was a trade-off between the absorption area size and heat conduction to the base of the AFM tip (Fig. 2). In addition to temperature rise in the tip, the temperature in the substrate is also important. Yue et al. performed the first experimental study on a silicon substrate under an AFM tip. Based on the Raman thermometry theory, the Raman shift of scatterings from the silicon substrate was collected by a self-developed temperature measurement system. A temperature rise of ~ 240 °C in a sub-10-nm area in the silicon substrate was achieved when the laser was focused on the tip end (Fig. 3). A simulation based on the experimental conditions further uncovered the nonlinear photon absorption in this limited area (Fig. 4).

Micro/nanoparticles represent an alternative geometry employed to introduce near-field focusing and simultaneous heating at the sub-wavelength scale, especially in the application of laser-assisted nanopatterning and nanolithography on a large-area substrate. Knowledge of the temperature and thermal stress beneath particles is critical; however, acquiring this knowledge remains a significant challenge for immediate sensing. Tang et al. has conducted pioneering experimental work on direct measurement of temperature and thermal stress in a silicon substrate beneath various transparent microstructures, including a single silica particle, a glass fiber, and a layer of particles (Fig. 5). The corresponding simulation of the same particle-substrate structure was performed to correlate the simulated optical field with the experimental result (Fig. 8).

Although various experimental methods have been developed for nanoscale probing, the theoretical simulation, e. g. , molecular dynamic simulation, is a predominant method to predict atomic-level phenomena in an ultrafast period in laser-assisted near-field nonmanufacturing processes. In addition, the previous work primarily focused on enhancing the optical field under SPM tips, the light confinement effect, and the temperature evolution of the tip and substrate only under the condition of no phase change. However, the incident laser is extremely focused and enhanced in a nanodomain in the surface to be processed under the tip; thus, the material in this domain undergoes intense heating, phase change, phase explosion, stress generation and propagation, and rapid structural evolution in a very short time. Computer simulation research has focused more on small-scale and short-time heating processes, which would lose important information on material/structure evolution. Wang established a large-scale system with hundreds of millions of atoms and studied the long-term behavior and structural evolution of heating, melting, phase transition, solidification, and defect formation in laser-assisted tip-based near-field nanomanufacturing (Figs. 9–14). In addition, the shock wave during the nanomanufacturing process has been studied extensively (Figs. 16–18). Although simulation results were based on a few assumptions, the models used in the simulations were designed according to real dimensions, and this provided cutting-edge and detailed knowledge and understanding of physical images.

Conclusions and Prospects This review primarily focuses on experimental and theoretical investigations of the optical, temperature, and stress fields, and simulation study of the structural evolution in SPM tip-based laser-assisted near-field nanomanufacturing. However, unsolved problems remain in laser-assisted near-field nanomanufacturing. In the ultrafast and dynamic process of nanostructure manufacturing, the physical phenomena in such a small domain (e. g. , nano to subnano domains) are difficult to observe and detect. Although newly developed laser-assisted probe methods are nanoscale accessible, they take much more time to satisfy signal collecting than the entire time range of ultrafast dynamic process of nanomanufacturing. In addition, SPM tips are fragile and can be easily damaged and contaminated, and their geometric shape change significantly affects the near-field electromagnetic field distribution. The unexpected change in tips shape will then widen the near-field light field distribution around the needle apex and make the manufactured structure deviate from expectation. The high temperature rise in laser-assisted near-field nanomanufacturing will introduce large thermal expansion in both the tip and the processed surface, and yield unstable measurements because the distance between the tip and substrate is only several nanometers. In terms of rapid response measurement, large-scale manufacturing, and improving and expanding industrial applications, this technology still has room for significant development and improvement.

Key words laser manufacturing; microscopy; near-field microscope; laser-assisted nanomanufacturing; Raman spectroscopy; molecular dynamics simulation

OCIS codes 180.4243; 220.4241; 300.6450