

# 准分子激光与 SiC 陶瓷的相互作用研究

罗艳<sup>1,2</sup> 吴晓斌<sup>1,2</sup> 周翊<sup>1,2</sup> 王宇<sup>1,2</sup><sup>1</sup>中国科学院光电研究院, 北京 100094<sup>2</sup>北京市准分子激光工程技术研究中心, 北京 100094

**摘要** 采用准分子激光对 SiC 陶瓷表面进行了不同脉冲数、不同单脉冲能量和不同重复频率的辐照实验, 获得了 SiC 陶瓷的辐照损伤二维和三维表面形貌, 并分析了微观作用机制。结果表明, 193 nm 准分子激光辐照 SiC 陶瓷时既产生光热作用又产生光化学作用, 其中光热作用占主导; SiC 表面损伤的宏观形貌与激光辐照参数相关, 辐照脉冲数增加或单脉冲能量增加均会加重辐照损伤, 增大激光重复频率会导致辐照损伤深度略微下降。

**关键词** 激光技术; 辐照损伤; 损伤机制; 准分子激光; SiC 陶瓷

**中图分类号** TN23; O439 **文献标识码** A

**doi:** 10.3788/LOP53.121403

## Interaction Between Excimer Laser and SiC Ceramic

Luo Yan<sup>1,2</sup> Wu Xiaobin<sup>1,2</sup> Zhou Yi<sup>1,2</sup> Wang Yu<sup>1,2</sup><sup>1</sup>Academy of Opto-Electronics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100094, China<sup>2</sup>Beijing Excimer Laser Technology and Engineering Research Center, Beijing 100094, China

**Abstract** Irradiation experiments are conducted on the SiC ceramic using excimer lasers with different pulse number, single-pulse energy, and repetition frequency. The two-dimensional and three-dimensional damage morphologies of irradiation-damaged SiC ceramic are acquired, and the microscopic damage mechanism is analyzed. The results indicate that, with 193 nm excimer laser irradiating on SiC ceramic, both the photo-thermal and photo-chemical effects are involved and the photo-thermal effect is dominant. The macroscopic damage morphology is closely related to laser irradiation parameters and the increment of either the irradiation pulse number or single-pulse energy aggravates the irradiation damage. Increasing the laser repetition frequency results in a little reduction of scratch depth.

**Key words** laser technique; irradiation damage; damage mechanism; excimer laser; SiC ceramic

**OCIS codes** 140.3330; 140.2180; 140.3390; 350.3390

## 1 引言

工程陶瓷材料, 如  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、SiC、 $\text{ZrO}_2$  等, 具有很高的硬度和良好的耐磨性、耐热性、耐化学腐蚀性, 已广泛应用于电子行业、精密机械工业和航空航天工业。但由于陶瓷材料既硬又脆, 采用传统的加工方法加工时, 工件容易产生裂纹, 而且加工周期长, 很难加工复杂的外形。激光器的出现为陶瓷材料的加工提供了便利。激光加工属无接触加工, 效率高, 便于实现自动化<sup>[1-2]</sup>。

位于紫外波段的准分子激光具有波长短、脉宽窄、光子能量大和材料吸收率高等优点, 空间分辨率高<sup>[3]</sup>。准分子激光加工能完成激光热加工不能完成的一些工作, 在脆性陶瓷加工方面具有激光热加工无法比拟的优越性, 具有广阔的应用前景<sup>[4]</sup>。

由于陶瓷种类繁多, 且材料本身的性质对激光与材料相互作用机理有着很大的影响, 结合材料性质研究

**收稿日期:** 2016-06-17; **收到修改稿日期:** 2016-08-17; **网络出版日期:** 2016-12-06

**基金项目:** 国家科技重大专项(2012ZX02702001)

**作者简介:** 罗艳(1987—), 女, 硕士, 工程师, 主要从事激光辐照损伤和表面改性方面的研究。

E-mail: luoyan@aoe.ac.cn

其作用机理是必要的。本文针对 SiC 陶瓷材料,开展了 193 nm ArF 准分子激光与陶瓷相互作用的研究,得到 SiC 陶瓷的准分子激光辐照损伤宏观形态,分析了损伤产生的微观机制,并探索了激光辐照工艺参数对损伤的影响。研究结果为准分子激光微加工 SiC 陶瓷技术的研究提供了一定的理论参考。

## 2 实验

### 2.1 实验装置

辐照损伤实验系统如图 1 所示,实验采用俄罗斯物理仪器中心生产的 CL7100 ArF 准分子激光器,其中中心波长为 193 nm,脉宽为 12~20 ns,重频范围为 1~100 Hz,最高重频时的最大平均功率为 15 W。通过可调衰减器调节辐照到样品表面的准分子激光能量;利用聚焦透镜会聚光束并调节辐照到样品上的光斑尺寸;会聚后的光束通过一分束镜,利用能量计采集分束镜反射部分激光,用于实时测量准分子激光的能量,同时透射部分激光辐照样品表面;被辐照样品置于一套可三维调节的样品座上,可调节辐照点的位置。以聚焦透镜的焦点为原点建立坐标系,样品面垂直方向为  $y$  轴,辐照样品的光束方向为  $z$  轴,另一垂直方向为  $x$  轴。实验时准分子激光器的放电电压恒定为 20 kV。

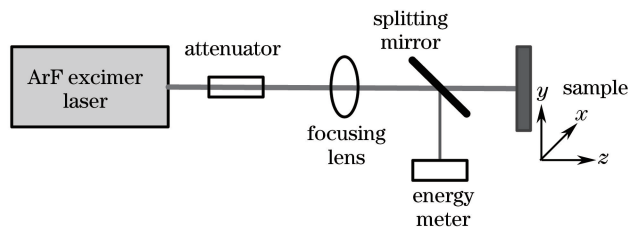


图 1 实验系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental system

### 2.2 实验过程

用于辐照损伤实验的样品为高强度致密烧结 SiC 陶瓷,其物理参数如表 1 所示。将陶瓷材料加工成 50 mm×50 mm×10 mm 的陶瓷板,对材料表面进行抛光处理,使其表面粗糙度均方根(RMS)值达到 0.3  $\mu\text{m}$ 。采用无水乙醇超声清洗材料并烘干。材料置于样品座上,调节样品座,使陶瓷表面的被辐照点正好在聚焦透镜的焦点上,且被辐照表面与辐照光路垂直。样品辐照完后,采用美国 ZYGO 三维(3D)表面轮廓仪进行辐照损伤宏观形态分析与测量,并用日本奥林巴斯的 BX51 光学显微镜进行损伤微观机制分析。

表 1 SiC 陶瓷材料的物理参数

Table 1 Physical parameters of SiC ceramic

Parameter	Melting point $M_p/\text{K}$	Boiling point $B_p/\text{K}$	Density $\rho /(\text{g}/\text{cm}^3)$	Thermal conductivity $k /[\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})]$	Thermal capacity $C_p /[\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})]$
Value	2750	3350	3.02	490	750

## 3 结果与讨论

### 3.1 辐照损伤宏观形态

采用重复频率为 1 Hz,单脉冲能量为 5.98 mJ 的 ArF 准分子激光对 SiC 表面辐照 100 个脉冲后,肉眼可见明显损伤,通过 3D 表面轮廓仪观察辐照损伤形貌,如图 2(a)所示。由图可见,准分子激光经过透镜聚焦后对 SiC 表面产生明显的刻蚀痕迹,形成尺寸约为 0.16 mm×1 mm 规则矩形的刻蚀坑。对刻蚀坑的横纵剖面进行分析[图 2(b)],可以看到凹坑中间最深,最深处可达 -9  $\mu\text{m}$ ,且凹坑两侧的材料堆积形成了凸起,最高近 3  $\mu\text{m}$ 。

从 ArF 准分子激光器布鲁斯特窗出射的光斑形状几乎为规则的矩形,光斑尺寸约为 2.5 mm×15 mm,光斑中心能量密度高,边缘能量密度弱。由此可知,辐照损伤坑与光斑的形状较为相似。刻蚀凹坑在深度上的不均匀变化,一方面是因为光斑能量密度在横纵方向上分布的不均匀性,另一方面是因为刻蚀凹坑中央区域温度梯度小,吸收的光子能量很少能以热扩散的形式耗散,而边缘温度梯度大,热扩散速度快。这两种因素共同造成材料的损伤是从光斑中部对应的高能量区域开始,形成损伤凹坑。

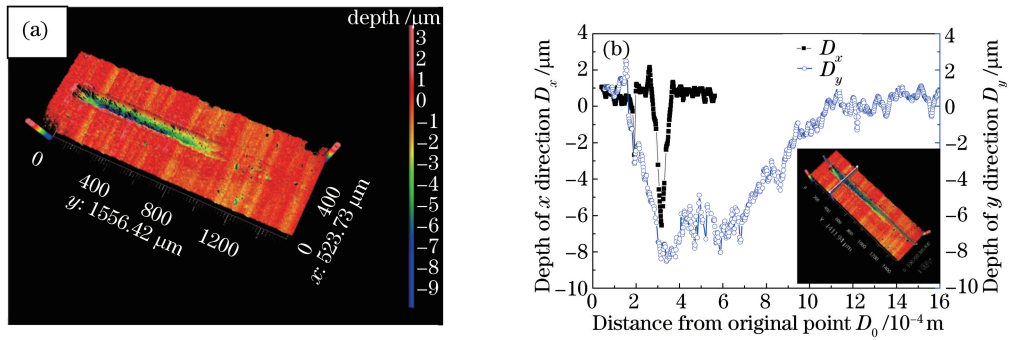


图 2 SiC 辐照损伤形貌。(a)多脉冲辐照形貌图;(b)损伤坑剖面深度图

Fig. 2 Morphology of irradiation-damaged SiC. (a) Morphology under multiple pulse irradiation; (b) cross-sectional depth images of damage pits

### 3.2 辐照损伤微观机制分析

对 SiC 陶瓷进行单脉冲辐照, SiC 陶瓷被辐照处的颜色明显变白, 采用 1000 倍光学显微镜观察其显微组织, 结果如图 3 所示。通常, 可将受激光辐照的材料组织分为三部分: 母材区、熔融区和热影响区。母材区也叫激光无影响区, 是未发生准分子激光辐照的区域, 其显微组织为大量的 SiC 颗粒, 能看到明显的晶界。熔融区为激光辐照区, 即图 3 中明显发白的区域, SiC 颗粒熔化合为一体, 晶界消失; 熔融区还出现许多弥散分布的黑色颗粒物质。熔融区与母材区之间有非常窄的过渡区, 为热影响区, 其颜色比母材深。

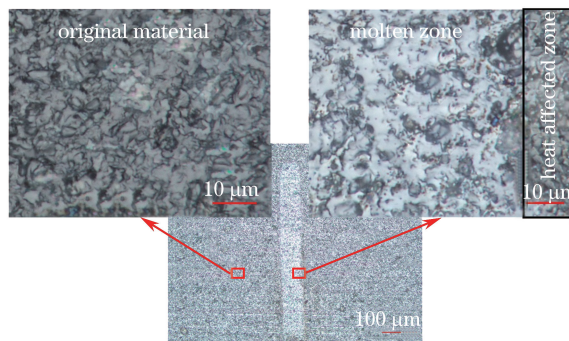


图 3 单脉冲辐照损伤显微组织

Fig. 3 Damage microstructure under single pulse irradiation

逐渐增加对 SiC 陶瓷的辐照脉冲数, 图 4(a)为两个脉冲下的辐照损伤微观组织, 图 4(b)为 5 个脉冲下的辐照损伤微观组织。随着辐照脉冲数的增加, 辐照区材料吸收热量越来越多, 被熔化的组织也增多, 热影响区的颜色也越来越深且有较多块状物质出现。

193 nm 的准分子激光与 SiC 陶瓷是明显的热作用机制。章琳等<sup>[5]</sup>给出了激光与物质相互作用时, 材料表面的温升  $T_0$  与激光能量密度  $F_0$  的关系:

$$T_0 = c\alpha F_0 / (C_p \rho), \quad (1)$$

式中系数  $c$  为光能转化为热能的比例,  $\alpha$  为材料吸收系数,  $C_p$  为材料的比热容,  $\rho$  为材料的密度。

当足够能量的准分子激光辐照到 SiC 陶瓷表面时, 材料吸收光子能量转换为热量, 陶瓷温度升高。由于准分子激光能量密度分布不均匀, 根据(1)式, 被辐照区的温升也不同。单脉冲辐照时, 由于光斑中心区的激光能量密度非常高, 光斑中心区陶瓷温度瞬间升高到沸点而发生气化现象, 光斑边缘的陶瓷只有部分温度达到熔点而发生熔融现象。多脉冲辐照时, 光斑中心区材料继续气化而得到去除, 边缘的陶瓷吸收足够能量, 温度达到沸点后也发生气化现象。无论是中心还是边缘的材料, 气化的材料被高能激光电离形成等离子体, 等离子体发生喷溅, 部分沉积在热影响区。喷溅物温度高, 与空气接触面积大, 极易发生氧化, 故热影响区的颜色比母材深<sup>[6]</sup>。经过多脉冲辐照后, 得到去除的被辐照区材料越来越多而形成凹坑, 凹坑两侧越来越多材料堆积形成凸起。193 nm 的准分子激光与陶瓷作用的热影响区窄, 一方面是因为气化产生的等离子体发生喷溅带走了大部分热量, 另一方面是因为 193 nm 的准分子激光的脉宽很小, 与材料作用时没有足够时间向

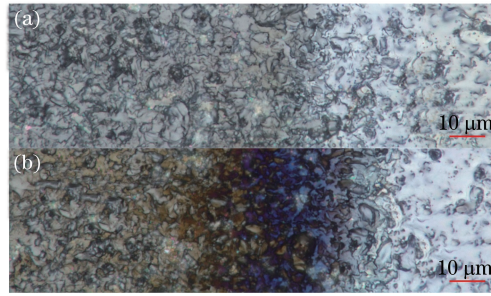


图4 多脉冲辐照损伤显微组织。(a)2脉冲;(b)5脉冲

Fig. 4 Damage microstructures of multiple pulse irradiation. (a) 2 pulses; (b) 5 pulses

周围材料扩散热量<sup>[4]</sup>。

193 nm 的准分子激光与 SiC 陶瓷还存在光化学作用。由于 SiC 为原子晶体,1 个 Si 原子与 4 个 C 原子相连,同时 1 个 C 原子又与 4 个 Si 原子相连,晶体中只存在 Si—C 化学键,其键能为 3.60 eV,而 193 nm 的准分子激光单光子能量为 6.44 eV,光子在很薄的材料表层能引起化学键 Si—C 的迅速断开。当化学键的断裂速率大于其复合速率时,大量的 C 原子结合,故熔融区会出现黑色的弥散分布的小碳颗粒。

与红外波段的激光不同,紫外波段的激光与物质的作用同时涉及两种现象:光热作用和光化学作用<sup>[7]</sup>。根据 Beer-Lambert 定律<sup>[8]</sup>,一定波长的激光入射到材料上,光化学作用与材料吸收系数  $\alpha$  相关,光束的传播深度  $L_0$ 。即光化学刻蚀深度近似为吸收系数的倒数  $\alpha^{-1}$ 。而光热作用与材料特性和激光脉宽均有关,单脉冲激光作用过程中热量的扩散深度  $L_e$  为<sup>[9]</sup>

$$L_e = 2 (\kappa \cdot t)^{1/2}, \quad (2)$$

式中  $\kappa$  为热扩散系数, $t$  为激光脉宽。热扩散系数  $\kappa$  的计算公式为

$$\kappa = \frac{k}{\rho \cdot C_p}, \quad (3)$$

式中  $k$  为热传导率。

SiC 陶瓷的吸收系数  $\alpha$  为  $10^6 \text{ cm}^{-1}$ ,则 193 nm 准分子激光单脉冲在其表面的传播深度  $L_0$  为  $0.01 \mu\text{m}$ 。利用(2)式和(3)式,计算得 193 nm 准分子激光单脉冲对 SiC 的光热作用深度  $L_e$  为  $3.72 \mu\text{m}$ 。显然,193 nm 准分子激光对 SiC 陶瓷的光热作用更加明显,因此绝大部分 SiC 陶瓷吸收激光光子能量发生熔化,符合图 3,4 所示的实验结果。文献[10]也指出陶瓷的刻蚀主导机制是光热机制。

### 3.3 激光工艺参数的影响

准分子激光对 SiC 陶瓷进行辐照,辐照脉冲数由低到高逐渐增加,分别测量辐照损伤处的表面粗糙度和最大损伤深度,结果如图 5(a)所示。显然,少数几个脉冲激光辐照时,SiC 表面只是粗糙度增加,刻蚀坑并不明显,此时的粗糙度变化是样品表面的不均匀性造成的。随着脉冲数的增加,最大损伤深度几乎线性递增,材料平均单脉冲去除率约为  $0.11 \mu\text{m}$ ,表面粗糙度也迅速增加。当重复频率和单脉冲能量一定时,辐照脉冲数越多,发生气化和喷溅的物质就越多,故辐照损伤凹坑的深度增加。

当重复频率为 1 Hz 时,改变单脉冲能量,对 SiC 陶瓷进行 50 个脉冲数的辐照,结果如图 5(b)所示。由图可见,随着单脉冲能量的增加,损伤深度增大,陶瓷表面粗糙度也增加。当重复频率和脉冲数一定时,单脉冲能量增加,准分子激光与物质作用后的热能增多,材料温度升高加快,更易发生气化和喷溅,因此辐照损伤凹坑的深度随单脉冲能量的增加而增加。

采用不同的重复频率对 SiC 陶瓷进行 100 个脉冲数的辐照,统计刻蚀坑的深度,结果如图 5(c)所示。由图可见,当辐照脉冲数一定时,增大重复频率,辐照损伤深度基本没变化,只略微下降,其原因是增加重复频率会导致单脉冲能量略微下降。采用不同的重复频率对 SiC 陶瓷进行 5 s 的辐照,统计损伤坑的深度。由图可见,同样的辐照时间,随着重复频率的增大,辐照脉冲数显著增加,且脉冲数对辐照损伤的影响远远大于重复频率的影响,故损伤深度增加;当重复频率超过 20 Hz 后,损伤深度增加到超过 3D 表面轮廓仪的探测下限,测试数据无效。

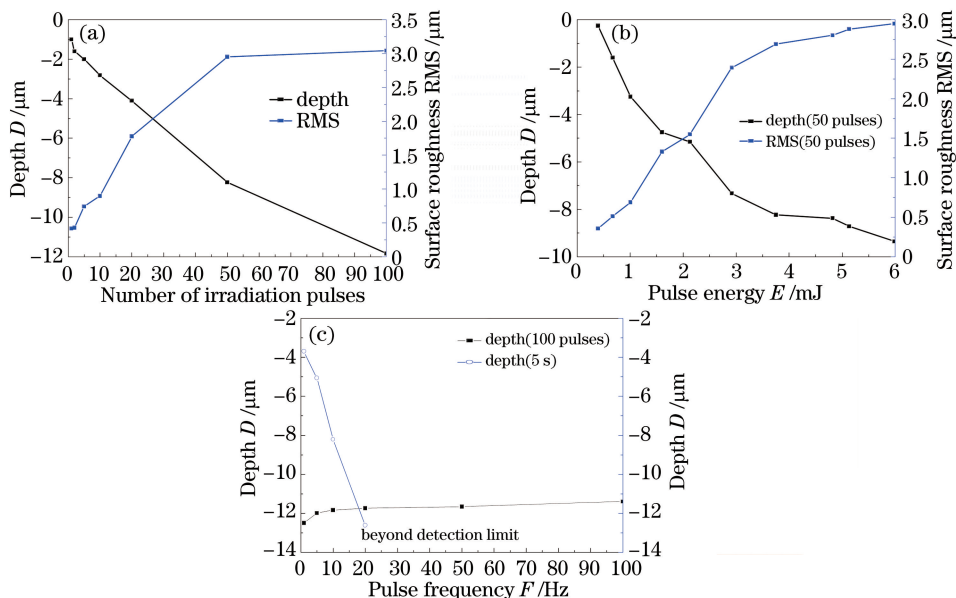


图 5 激光参数对辐照损伤的影响。(a)脉冲数;(b)单脉冲能量;(c)脉冲重复频率

Fig. 5 Influence of laser parameters on irradiation damage. (a) Pulse number; (b) single pulse energy; (c) pulse repetition frequency

## 4 结 论

193 nm 的 ArF 准分子激光单光子能量很高,对 SiC 陶瓷既有光热作用又有光化学作用。经计算,单脉冲准分子激光的光化学作用深度为  $0.01\ \mu\text{m}$ ,光热作用深度为  $3.72\ \mu\text{m}$ ,后者为主导机制。光热作用导致 SiC 陶瓷发生熔化、喷溅和气化。多脉冲辐照后, SiC 陶瓷表面形成刻蚀坑,且刻蚀坑的形貌与光斑形状和能量密度分布均有关。光化学作用导致 SiC 陶瓷的 Si—C 键断裂、C—C 键结合,使熔融区表面出现黑色弥散分布的小颗粒碳。

ArF 准分子激光对 SiC 陶瓷表面的作用效果与激光的辐照脉冲数、单脉冲能量和重复频率均有关。单独增加脉冲数(0~100)或单脉冲能量(0~6 mJ)均会加重辐照损伤,单独增大重复频率(0~100 Hz)会导致单脉冲能量略微下降,它们同时作用时辐照损伤深度略微下降。采用准分子激光进行陶瓷材料表面加工时,需根据加工要求寻找合适的工艺参数,以便获得最优的加工质量,这也是今后进一步研究的工作。

## 参 考 文 献

- Deng Qilin, Zhang Hong, Zhang Yongkang, *et al.* Comparison and analysis among excimer laser, CO<sub>2</sub> laser and Nd:YAG laser on ceramic manufacturing[J]. Aviation Precision Manufacturing Technology, 1995, 31(2): 27-29.  
邓琦林, 张宏, 张永康, 等. 准分子激光器与 CO<sub>2</sub>、Nd:YAG 激光器在陶瓷加工中的比较和分析[J]. 航空精密制造技术, 1995, 31(2): 27-29.
- Jiang Chao, Wang Youqing, Hu Shaoliu, *et al.* Study on precision machining Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by 248 nm KrF excimer laser[J]. Laser Journal, 2002, 23(2): 59-61.  
江超, 王又青, 胡少六, 等. 248 nm KrF 准分子激光精密加工 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的实验研究[J]. 激光杂志, 2002, 23(2): 59-61.
- Zhang Anfeng, Zhou Zhimin, Zhu Gangxian, *et al.* Development of research on micromachining and cladding characteristics of excimer laser[J]. Foundry Technology, 2007, 28(9): 1252-1256.  
张安峰, 周志敏, 朱刚贤, 等. 准分子激光微加工与熔覆特性的研究进展[J]. 铸造技术, 2007, 28(9): 1252-1256.
- Zhang Anfeng, Zhu Gangxian, Zhou Zhimin, *et al.* Comparison of cladding characteristics on CO<sub>2</sub> laser, Nd:YAG laser and excimer laser[J]. Heat treatment of Metals, 2008, 33(6): 14-18.  
张安峰, 朱刚贤, 周志敏, 等. CO<sub>2</sub> 激光、Nd:YAG 激光和准分子激光熔覆特性的比较[J]. 金属热处理, 2008, 33(6): 14-18.

- 5 Zhang Lin, Lou Qihong, Wei Yunrong, *et al.* Comparison of etching characteristics of polymers by 193 nm and 308 nm excimer laser radiation[J]. Chinese J Lasers, 2002, 29(1): 25-28.  
章琳, 楼祺洪, 魏运荣, 等. 193 nm 和 308 nm 准分子激光对聚合物刻蚀特性比较[J]. 中国激光, 2002, 29(1): 25-28.
- 6 Qi Shuming, Chen Chuansong, Zhou Xinling, *et al.* Study of damage mechanism on HgCdTe semiconductor material by excimer laser irradiation[J]. Acta Sinica Quantum Optica, 2009, 15(1): 76-83.  
戚树明, 陈传松, 周新玲, 等. 准分子激光辐照 HgCdTe 半导体材料的损伤机理研究[J]. 量子光学学报, 2009, 15(1): 76-83.
- 7 Tseng A A, Chen Y T, Ma K J. Fabrication of high-aspect-ratio microstructures using excimer laser[J]. Opt Lasers Eng, 2004, 41(6): 827-847.
- 8 Cai Lvzhong, Wang Chengyan, Zhou Yufang. Optics (Revised Edition)[M]. Jinan: Shandong University Press, 2002: 8-81.  
蔡履中, 王成彦, 周玉芳. 光学(修订版)[M]. 济南: 山东大学出版社, 2002: 8-81.
- 9 Desbiens J P, Masson P. ArF excimer laser micromachining of Pyrex, SiC and PZT for rapid prototyping of MEMS components[J]. Sensors and Actuators A, 2007, 136(2): 554-563.
- 10 Zhu Chao. KrF excimer laser micro-machining mechanism and process experiment of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2010: 1-27.  
祝超. KrF 激光微细加工 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷机理及试验研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2010: 1-27.