

激光与光电子学进展

基于超快激光的聚四氟乙烯二维光子晶体制备工艺研究

王正波¹, 吴超^{1*}, 程立², 刁兆磊¹¹中南民族大学计算机科学学院, 湖北 武汉 430074;²中南民族大学激光与智能制造研究院, 湖北 武汉 430074

摘要 聚四氟乙烯由于具备低介电常数、对 0.7~2.5 THz 的光传输损耗低等特性,在光子晶体基底材料领域具有广阔的应用前景和巨大的潜在价值。采用飞秒激光器对聚四氟乙烯薄板进行制备二维光子晶体的工艺研究,其中激光器脉宽为 388 fs,重复频率为 100 kHz。通过对激光烧蚀试验结果拟合,得到聚四氟乙烯薄板在 1040 nm 波长下的单脉冲损伤阈值为 840 mJ/cm²。此外,分析了不同激光参数对二维光子晶体制备工艺结果的影响,发现激光在多脉冲冲击法路径下获得的单层微孔加工质量最好。进一步研究了激光加工功率、扫描速度和扫描次数对圆柱形周期性结构的影响规律,结果表明,在激光加工功率为 9 W、扫描速度为 100 mm/s、扫描次数为 9 时能获得结构均匀的微孔阵列。本试验对采用超快激光加工制备聚四氟乙烯二维光子晶体有一定的参考价值。

关键词 光栅; 二维光子晶体; 飞秒激光加工; 聚四氟乙烯薄板; 损伤阈值; 微孔阵列

中图分类号 TN249

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP212980

Preparation of Two-Dimensional Photonic Crystals of Polytetrafluoroethylene Based on Ultrafast Laser

Wang Zhengbo¹, Wu Chao^{1*}, Cheng Li², Diao Zhaolei¹¹School of Computer Science, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074, Hubei, China;²Institute of Laser and Intelligent Manufacturing Technology, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074, Hubei, China

Abstract Polytetrafluoroethylene has broad application prospects and great potential value in the field of photonic crystal substrate materials because of its low dielectric constant and low loss of light transmission at 0.7~2.5 THz. This paper describes the use of femtosecond laser, with a pulse duration of 388 fs and repetition frequency of 100 kHz, to research the preparation of two-dimensional photonic crystal from polytetrafluoroethylene sheet. By fitting the experimental results, the calculated radiation exposure was found to be 840 mJ/cm² at wavelength of 1040 nm. In addition, it was revealed that laser parameters affected the quality of the two-dimensional photonic crystal and the single-layer micropore processing quality under the multi-pulse tapping path were the best. Further, the effects of laser power, scanning speed, and scanning times on the periodic cylindrical structure were investigated. Desirable preparing results were obtained at an average laser power of 9 W, scanning speed of 100 mm/s, and scanning times of 9. The results of this study can be useful for preparing two-dimensional photonic crystal of polytetrafluoroethylene by ultrafast laser.

Key words gratings; two-dimensional photonic crystal; femtosecond laser processing; polytetrafluoroethylene sheet; damage threshold; micropore array

1 引言

光子晶体的概念由 Yablonovitch 和 John 几乎同一

时间提出^[1],由于其能对光子进行调制^[2]而引起科学家们的浓厚兴趣。其中二维光子晶体具有特殊能带结构、尺寸小、极易引入缺陷等特点^[3],近些年在光通信、

收稿日期: 2021-10-17; 修回日期: 2021-11-26; 录用日期: 2021-11-29; 网络首发日期: 2021-12-10

基金项目: 湖北省科技重大专项 (2020AAA003)、中南民族大学院科研基金 (YZZ17005)、中南民族大学基本科研业务费专项资金 (CZP20009)、中南民族大学省级大学生创业训练项目 (S202110524048X)

通信作者: *wind0101880@126.com

光存储、传感等光子领域受到青睐^[4-5]。在众多材料的二维光子晶体中,聚合物二维光子晶体更容易引入缺陷,具有刺激响应特性^[6]等优势,被广泛关注。

聚四氟乙烯(PTFE)是典型的全碳和氟元素复合组成的人工合成高分子聚合物,具有抗酸碱、耐高温、低介电常数、优良的电荷储存稳定性等特点^[7-8],被称为塑料之王。其在 0.7~2.5 THz 之间,作为背景材料可提供较高的传感响应、较高的功率值和较少的损耗,是天然的太赫兹波段光子晶体材料^[9]。

制备二维光子晶体的方法多种多样,如光刻法^[10]、电化学法^[11-12]、微挤压法^[13]等。其中:Utkin 等^[14]通过电子束光刻的方式在硅表面制备了二维光子晶体,但这种方法产率较低,很难精确控制刻蚀尺寸,并且设备结构复杂,价格昂贵。曹远迎等^[15]采用全息光刻和二次显影的方法在 InP 制备了柱形二维光子晶体,并且制备出均匀性和重复性很好的不同周期的二维结构。夏侯命玖^[16]采用激光全息光刻法在 PVC、PDMS 和铬板等材料上制备了二维光子晶体,但是这种方法容易受到制备材料条件的限制,无法在大部分材料上加工。Byeon 等^[17]采用纳米压印光刻和电感耦合等离子体刻蚀方法,制备了 p-GaN 层光子晶体,这种方法脱模难度大,容易污染产物,并且大多数是不连续生产,压印质量的好坏取决于模板质量,不能大规模制备。任宸锐等^[18]通过针尖注射法制备了聚苯乙烯二维光子晶体阵列,并且填充聚乙烯醇,得到聚乙烯醇二维光子晶体水凝胶,这种方法制备出的二维光子晶体模板完整度低,得到的二维光子晶体质量较差。Dai 等^[19]利用自组装制备大面积微晶纤维素二维光子晶体,但是该方法得到的组装体结构不稳定,需要依附于其他材料上。

超快激光直写技术(LDW)具有超短激光脉冲、超高功率密度、低损耗、高效率、热影响区小及可实现冷加工等特点^[20-24],同时能避免由热效应或应力引起的材料表面形变,被广泛应用于二维光子晶体和波导^[25]的制备中。Qiao 等^[26]通过飞秒激光脉冲的圆柱聚焦,在钨表面的硬质金属材料上制备周期性约为 560 nm 的多光子晶体结构。Chen 等^[27]利用聚焦的飞秒近红外激光束在铈酸锂晶体中制备二维光子晶体。

二维光子晶体对特定频率电磁波的选择作用原理是电磁波在周期性结构的二维光子晶体表面形成相干衍射^[11],Shelby 等^[28]在 0.25 mm 厚的 G10 玻璃纤维上制备了二维光子晶体,考虑到样品材料的厚度对二维光子晶体功能的影响,制备所得二维光子晶体的孔径和锥度成为评价二维光子晶体质量的重要依据。

本文采用飞秒激光器对聚四氟乙烯表面进行微加工,制备特定结构的二维光子晶体,通过改变激光的加工功率、扫描速度、扫描次数等参数,实现对二维光子晶体质量的控制。依据二维光子晶体的形貌特征,获得最优的加工参数,可为多功能传感器的制备、太赫兹技术^[29-30]等提供有价值的借鉴和参考。

2 试验部分

2.1 试验设备及材料

试验使用的飞秒激光加工系统的结构如图 1 所示。红外激光束经过反射镜 M1、M2 两次反射后进入到激光扩束镜(扩束比例为 1:3)中,再经过反射镜 M3、M4 两次反射进入扫描振镜中,最后垂直入射至待加工样品表面,完成 PTFE 二维光子晶体制备试验。将加工后的样品通过三维(3D)激光共聚焦显微镜(基恩士 VK-X250K, 测量最高分辨率为 12 nm)进行表征。

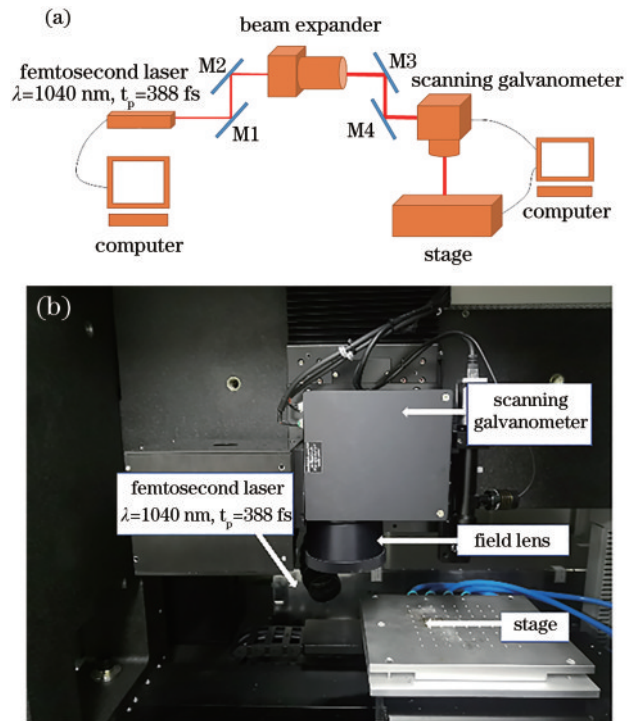


图 1 飞秒激光加工系统。(a)试验装置原理图;(b)飞秒激光加工设备照片

Fig. 1 Femtosecond laser processing system. (a) Schematic of experimental setup; (b) picture of the femtosecond laser processing equipment

激光器是由美国 Newport Corporation 公司提供的 SPRIT 16 HE SHG 型飞秒激光器,主要技术参数如表 1 所示。

表 1 激光器主要技术参数
Table 1 Technical parameters of lasers

Technical parameter	Value
Wavelength /nm	1040
Average power /W	0~16
Repeat frequency /kHz	100
Pulse duration /fs	388
Focal spot diameter / μm	14

试验样品是由长沙鑫康新材料有限公司提供的 PTFE 薄板,其部分物理性质列于表 2 中。

表 2 试验样品 PTFE 的物化参数

Table 2 Physical and chemical parameters of experimental sample PTFE

Technical parameter	Value
Melting point / °C	327-342
Flammability	VTM-2
Moisture absorption / %	<0.01
Surface resistivity / Ω	>1×10 ¹⁰
Volume resistivity / (Ω·cm)	>1×10 ¹⁵
Dielectric dissipation factor	0.001-0.003
Coefficient thermal expansion / (10 ⁶ ·°C ⁻¹)	22
Thickness of PTFE / μm	280
Refractive index / %	1.37

2.2 二维光子晶体的制备

光子晶体是一种介电常数周期变化的功能材料^[1],本试验制备的二维光子晶体是由飞秒激光刻蚀聚四氟乙烯薄板产生的 15×15 的圆形微孔阵列,通过引入线性缺陷,垂直二维光子晶体入射的光经过反射,特定频率的光通过缺陷传出,实现频率选择的目的。其中本试验制备的微孔的孔径为 100 μm,孔间距为 250 μm,如图 2 所示。

图 3 是利用 MATLAB 编程仿真计算得到的二维光子晶体结构的完全光子带隙,所采用的参数如下:空气柱的介电常数 ε_a=1,背景介质聚四氟乙烯介电常数 ε_b=2.55,填充比 k=0.3534。从图 3 可以看出,完全光子晶体带隙的频率范围为 1.4348~1.4404 THz,带宽为 0.0056 THz。

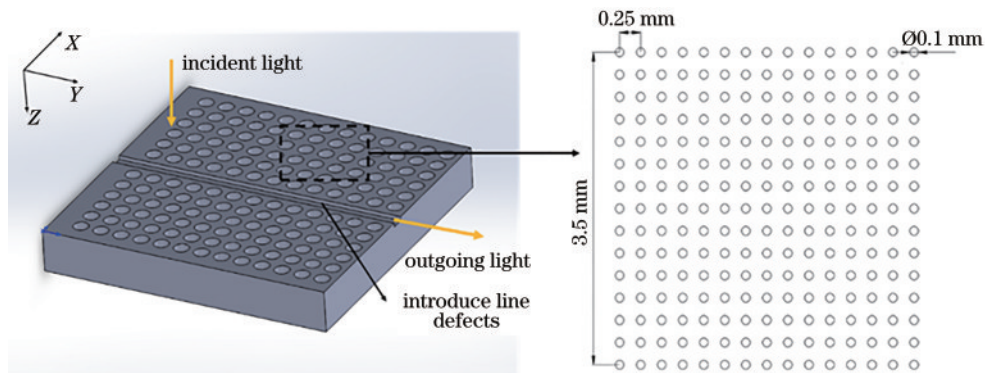


图 2 二维光子晶体频率选择及微孔阵列 CAD 示意图

Fig. 2 Two-dimensional photonic crystal frequency selection and micropore array CAD drawing

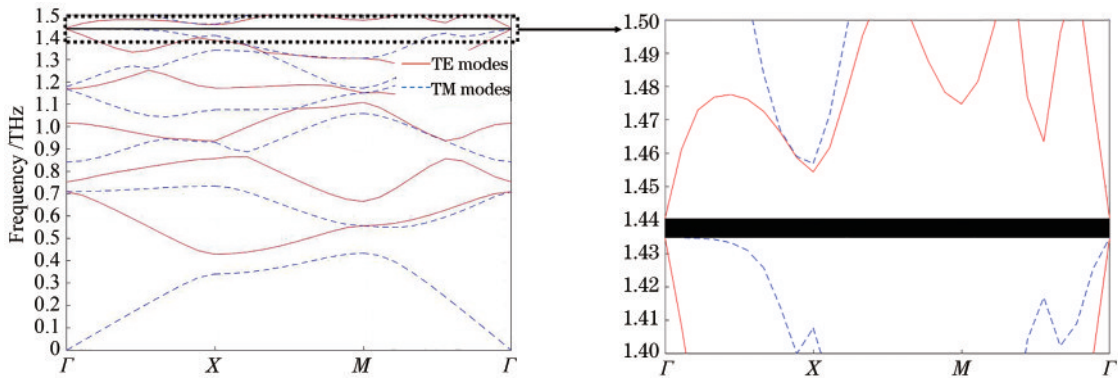


图 3 二维光子晶体结构的完全带隙

Fig. 3 Complete photonic-band-gap of two-dimensional photonic crystal structure

激光加工微孔路径繁多,如多脉冲叩击法打孔、直线往复扫描打孔、环形扫描打孔、直线往复扫描和环形扫描共同作用打孔等^[31-32]。加工路径决定了微孔的质量和加工效率,选择合适的加工路径将提高微孔的质量。

2.2.1 激光加工路径的选择

为了获得质量较好的微孔,将上述加工微孔的路径在同一激光加工参数下应用于 PTFE 样品中,加工路径及形貌示意图如图 4 所示。

通过共聚焦显微镜测量孔的最大直径、最小直径以及微孔周围的最大热影响区,圆度公式表示为

$$C = \frac{D_{\min}}{D_{\max}}, \quad (1)$$

式中: D_{\min} 为微孔最小直径; D_{\max} 为微孔最大直径。计算每种加工路径的圆度,测量和计算结果如表 3 所示。

经过比较,多脉冲路径加工圆度高达 0.9925,并且其产生的热影响区也是最小的,故采用多脉冲叩击法进行路径加工。

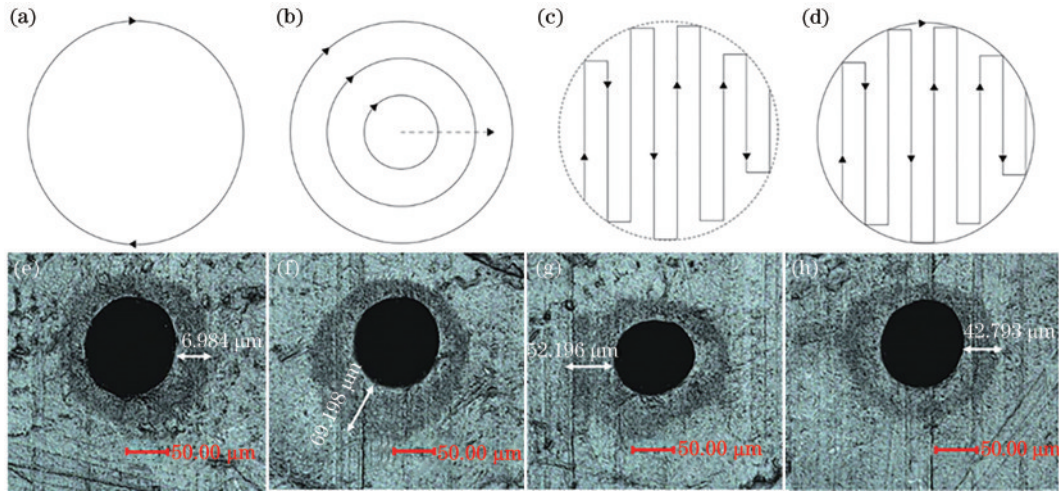


图 4 加工路径及形貌图。(a)多脉冲冲击法加工路径;(b)同心圆填充加工路径;(c)直线往复填充加工路径;(d)直线往复填充+多脉冲冲击法加工路径;(e)多脉冲冲击法加工形貌;(f)同心圆填充加工形貌;(g)直线往复填充加工形貌;(h)直线往复填充+多脉冲冲击法加工形貌

Fig. 4 Laser processing path and morphology. (a) Multi-pulse tapping machining path; (b) concentric circle filling machining path; (c) linear reciprocating filling machining path; (d) linear reciprocating filling + multi-pulse tapping machining path; (e) multi-pulse tapping machining morphology; (f) concentric circle filling machining morphology; (g) linear reciprocating filling machining morphology; (h) linear reciprocating filling + multi-pulse tapping machining morphology

表 3 不同加工路径下微孔形貌参数

Table 3 Micropore morphology parameters under different processing paths.

Machining path	$D_{max} / \mu m$	$D_{min} / \mu m$	Roundness	Heat affected zone / μm
Multi-pulse tapping	101.02	100.26	0.9925	36.984
Concentric circle filling	111.56	107.53	0.9639	69.198
Linear reciprocating filling	96.22	80.93	0.8411	52.196
Linear reciprocating filling+multi-pulse tapping	113.39	102.82	0.9068	42.793

2.2.2 二维光子晶体的制备过程

按照如图 5 所示步骤,通过 CAD 设计需要加工的图形,对加工功率、扫描速度、扫描次数等参数进行设

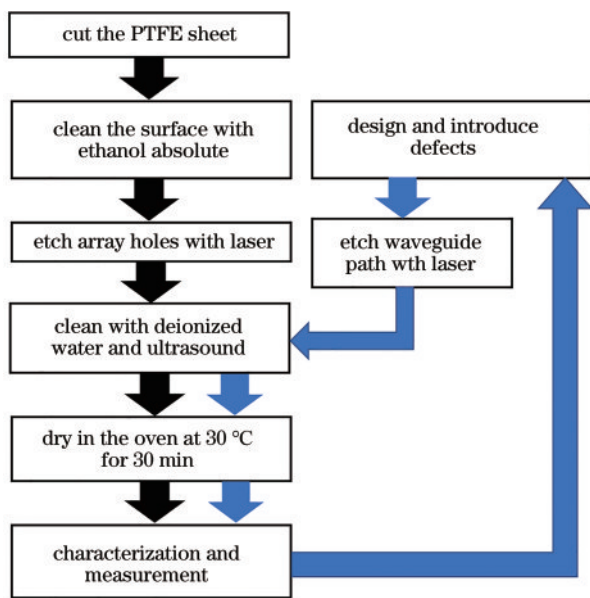


图 5 二维光子晶体制备流程图

Fig. 5 Flow chart of two-dimensional photonic crystal preparation

置,将样品放置在影像中心下,调整加工位置,移至加工中心进行加工。

3 分析与讨论

3.1 PTFE 薄板单脉冲损伤阈值测定

损伤阈值是指单位面积材料能够承受的最大激光能量,是确定材料产生烧蚀的重要参数。本文采用面积推算法^[33],通过测量不同激光加工功率 P_{avg} 下材料表面烧蚀区域的直径 D ,推算出材料的单脉冲损伤阈值 F_{th} 。两者之间的关系,表示为

$$D^2 = 2\omega^2 \left(\ln \frac{2}{\pi f \omega^2 F_{th}} + \ln P_{avg} \right), \quad (2)$$

式中: ω 为激光在材料表面的光斑半径; f 为激光脉冲重复频率。将不同加工功率与对应的样品烧蚀区域直径通过线性拟合的方法,推算出样品材料的损伤阈值。在不同激光加工功率下,将扫描线速度设置为 6000 mm/s 即可获得明显的光斑分离效果,其试验参数如表 4 所示。

图 6(a)是在不同加工功率的飞秒激光烧蚀 PTFE 样品时得到的微观形貌图,通过激光扫描共聚焦显微镜测量不同加工功率下单脉冲烧蚀的孔径。图 6(b)

表 4 PTFE 表面单脉冲损伤阈值试验数据

Table 4 Experimental data of single-pulse damage threshold on PTFE surface

Number	P_{avg}/W	$D/\mu m$	$\ln P_{avg}$	$D^2/\mu m^2$
1	1.93	19.75	0.66	390.06
2	2.55	20.58	0.94	423.54
3	3.19	21.26	1.16	451.99
4	3.84	21.82	1.35	476.11
5	4.48	22.26	1.50	495.51
6	5.12	22.65	1.63	513.02
7	5.78	23.03	1.75	530.38
8	6.47	23.24	1.87	540.10
9	7.15	23.44	1.97	549.43
10	7.84	23.63	2.06	558.38

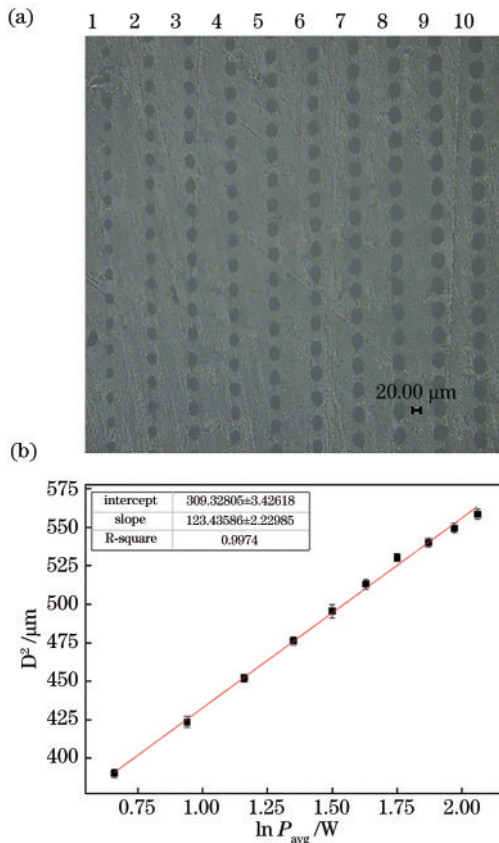


图 6 试验结果。(a) PTFE 薄板经过飞秒激光烧蚀后的形貌；(b) 烧蚀孔径的平方与脉冲能量对数的拟合图

Fig. 6 Experimental results. (a) Morphology of the PTFE sheet ablated by femtosecond lasers; (b) fitting results between square of ablation diameter and logarithm of pulse energy

是激光加工功率与烧蚀孔径的关系图,其中纵坐标是烧蚀孔径的平方 D^2 ,横坐标是激光加工功率的对数 $\ln P_{avg}$ 。根据式(2),将烧蚀孔径的平方 D^2 和激光加工功率的对数 $\ln P_{avg}$ 做线性拟合,线性相关度为 99.73%。根据图 6(b)可得光斑半径 $\omega = 7.86 \mu m$, PTFE 单脉冲损伤阈值为 $F_{th} = 840 mJ/cm^2$ 。

3.2 PTFE 薄板多脉冲激光加工参数分析

激光对 PTFE 薄板的烧蚀作用,实质上是激光能量在 PTFE 表面和内部传递^[34]。当激光能量作用至 PTFE 薄板表面时,由于其表面光滑且透光性较好,损耗部分激光,剩余的能量被材料表面的电子吸收,之后转移到晶格中^[35],使其温度升高,同时转化的热能在材料内部以热传导的形式扩散,通过 PTFE 薄板某一部分达到其熔点或沸点去除 PTFE。飞秒激光脉冲作用在 PTFE 薄板上会产生如图 7 所示的三个区域^[36],即等离子区、非热熔区和热影响区(HAZ)。

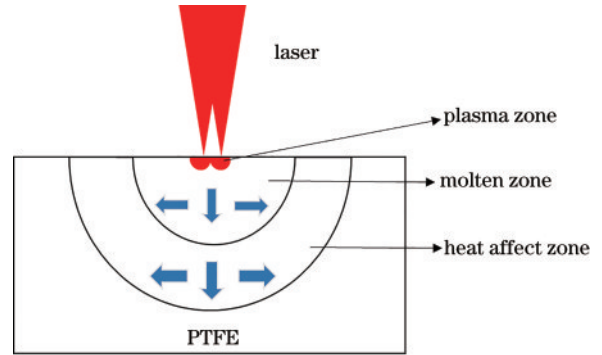


图 7 激光脉冲作用在 PTFE 薄板上产生的三个区域
Fig. 7 Three regions created by laser pulses acting on PTFE sheet

前文提到,本试验二维光子晶体是利用飞秒激光在 PTFE 材料表面加工形成的圆柱形微孔阵列。由于本试验采用的飞秒激光脉冲能量函数近似于高斯分布函数,如图 8 所示,激光能量自光斑中心沿半径方向向

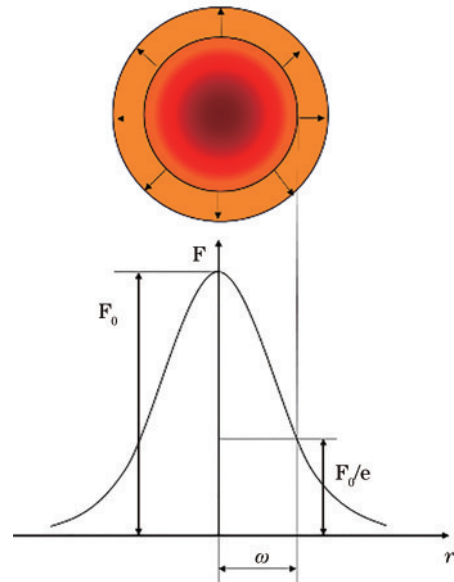


图 8 高斯光束能量分布
Fig. 8 Energy distribution of Gaussian beam

外逐渐降低,导致激光在加工过程中能量分布不均匀,使得微孔阵列的孔径受到激光脉冲能量、光斑重叠率变化的影响。

为获得质量较好的二维光子晶体,本文采用控制变量法,通过控制激光加工功率、扫描速度、扫描次数等单因素变化,结合 3D 激光扫描共聚焦显微镜对加工样品的形貌进行测量和分析,研究其对二维光子晶体出入口孔径、锥度的影响规律,锥度的计算公式^[37]表示为

$$\theta = \arctan \frac{D_{En} - D_{Ex}}{2h}, \quad (3)$$

式中: θ 为微孔的锥度; D_{En} 为微孔的入口孔径; D_{Ex} 为微孔的出口孔径; h 为 PTFE 薄板的厚度。试验参数及结果如表 5 所示。通过比较与分析,为基于聚四氟乙烯材料的二维光子晶体的制备提供了方法和参考数据。

表 5 飞秒激光下 PTFE 薄板制备微孔阵列试验数据

Table 5 Experimental data of micropore array prepared by PTFE sheet under femtosecond laser

Number	P_{avg}/W	Scanning speed / (mm·s ⁻¹)	Scanning times	$D_{En}/\mu m$	$D_{Ex}/\mu m$	Taper / (°)
1	7	100	9	88.05	51.28	3.76
2	8	100	9	94.30	58.48	3.66
3	9	100	9	99.97	64.81	3.59
4	10	100	9	104.99	70.54	3.52
5	11	100	9	108.02	75.00	3.48
6	12	100	9	108.31	75.3	3.46
7	9	60	9	115.27	80.84	3.42
8	9	80	9	110.57	74.94	3.54
9	9	120	9	96.13	62.17	3.65
10	9	140	9	88.87	57.91	3.71
11	9	160	9	84.98	50.95	3.78
12	9	180	9	84.76	39.55	4.61
13	9	200	9	83.66	32.71	5.20
14	9	100	7	92.52	47.28	4.62
15	9	100	8	97.26	55.65	4.25
16	9	100	10	102.00	68.23	3.45
17	9	100	11	105.21	73.98	3.19
18	9	100	12	105.57	74.50	3.16

3.2.1 飞秒激光加工功率对微孔阵列质量的影响

图 9 显示了在扫描速度为 100 mm/s、扫描次数为 9 时,不同激光功率下微孔入口孔径、出口孔径以及微孔锥度的变化,飞秒激光不同加工功率下微孔入口、出口形貌如图 10 和图 11 所示。随着激光功率的增加,焦

点处光斑能量密度增大,单位时间内激光输出的能量和聚四氟乙烯吸收的能量增加,微孔的入口孔径和出口孔径在不断增加,微孔的锥度在不断减小。值得注意的是,当功率由 11 W 增加到 12 W 时,入口孔径仅变化了 1.7 μm ,出口孔径基本不变。

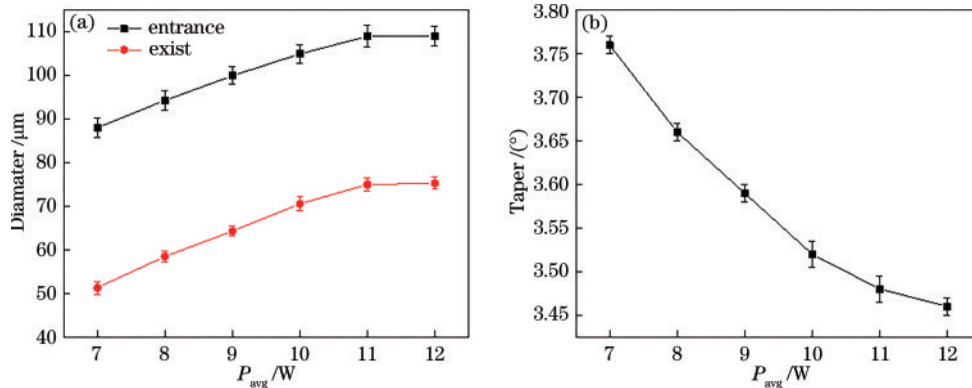


图 9 微孔孔径和锥度与加工功率的关系。(a)入口孔径和出口孔径与加工功率关系;(b)微孔锥度与加工功率关系

Fig. 9 Relationship among micropore diameter, taper, and machining power. (a) Relationship among entrance diameter, exist diameter, and processing power; (b) relationship between micropore taper and machining power

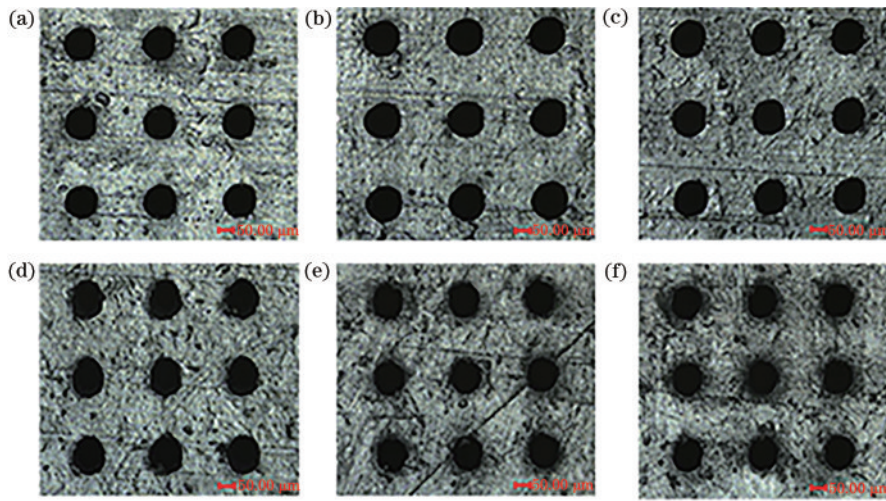


图 10 不同功率下微孔入口形貌图。(a) $P_{avg}=7\text{ W}$; (b) $P_{avg}=8\text{ W}$; (c) $P_{avg}=9\text{ W}$; (d) $P_{avg}=10\text{ W}$; (e) $P_{avg}=11\text{ W}$; (f) $P_{avg}=12\text{ W}$
 Fig. 10 Morphology of micropore entrance under different powers. (a) $P_{avg}=7\text{ W}$; (b) $P_{avg}=8\text{ W}$; (c) $P_{avg}=9\text{ W}$; (d) $P_{avg}=10\text{ W}$; (e) $P_{avg}=11\text{ W}$; (f) $P_{avg}=12\text{ W}$

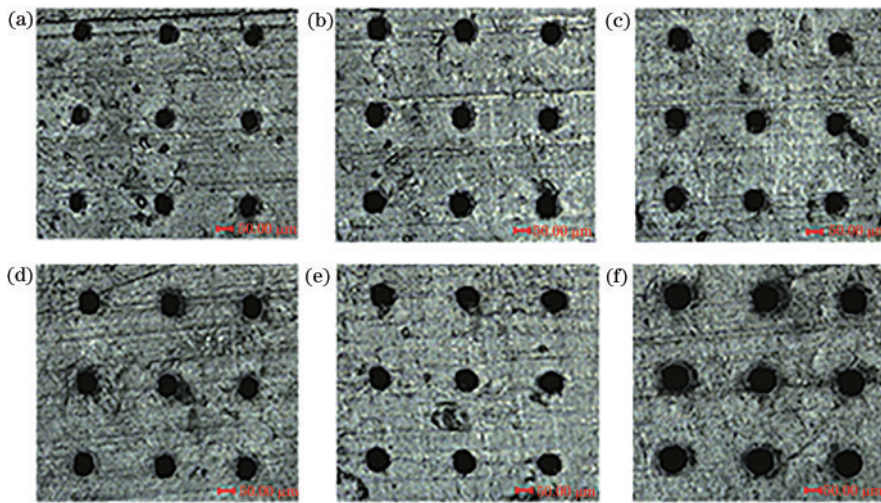


图 11 不同功率下微孔出口形貌图。(a) $P_{avg}=7\text{ W}$; (b) $P_{avg}=8\text{ W}$; (c) $P_{avg}=9\text{ W}$; (d) $P_{avg}=10\text{ W}$; (e) $P_{avg}=11\text{ W}$; (f) $P_{avg}=12\text{ W}$
 Fig. 11 Morphology of micropore exist under different powers. (a) $P_{avg}=7\text{ W}$; (b) $P_{avg}=8\text{ W}$; (c) $P_{avg}=9\text{ W}$; (d) $P_{avg}=10\text{ W}$; (e) $P_{avg}=11\text{ W}$; (f) $P_{avg}=12\text{ W}$

我们可以用飞秒激光对 PTFE 材料作用机理来解释这一现象。如图 12 所示,在激光脉冲的照射下,聚合物表面处于瞬间熔融状态^[35]。当功率较小时,激光加工产生的等离子区较小,材料去除效果较差,导致微孔的入口孔径和出口孔径较小。随着激光功率增大至 10 W,等离子区不断膨胀,高温高压的等离子区将材料气化,入口孔径和出口孔径不断增大。当功率大于

11 W 时,等离子区增加速度减慢,而热影响区迅速增大,如图 10(e)、(f) 所示,微孔在 11 W 和 12 W 下的热影响区比较大,并且微孔的入口孔径和出口孔径变化均小于 $0.3\ \mu\text{m}$ 。通过适当增加激光功率,单位面积 PTFE 吸收的能量增加,更大范围的温度升高,从而达到去除材料、制备二维光子晶体的目的。

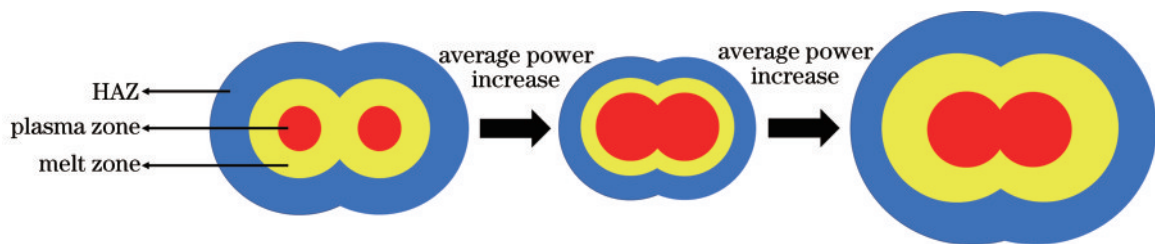


图 12 加工功率对 PTFE 等离子区和热影响区的影响
 Fig. 12 Effects of processing power on PTFE plasma zone and HAZ

3.2.2 飞秒激光扫描速度对微孔阵列质量的影响

图 13 显示了在加工功率为 9 W、扫描次数为 9 时，不同扫描速度下微孔入口孔径、出口孔径和锥度的变化，微孔入口、出口形貌如图 14、15 所示。从图 13 可以看出，微孔的入口孔径、出口孔径随着扫描速度的增加

在不断减小，锥度在不断增大。值得注意的是：当扫描速度大于 100 mm/s、小于 160 mm/s 时，随着扫描速度的增加，微孔入口孔径的减小速度变缓；当扫描速度大于 160 mm/s 时，入口孔径趋于稳定，波动范围小于 0.9 μm，而微孔的锥度急剧增大。

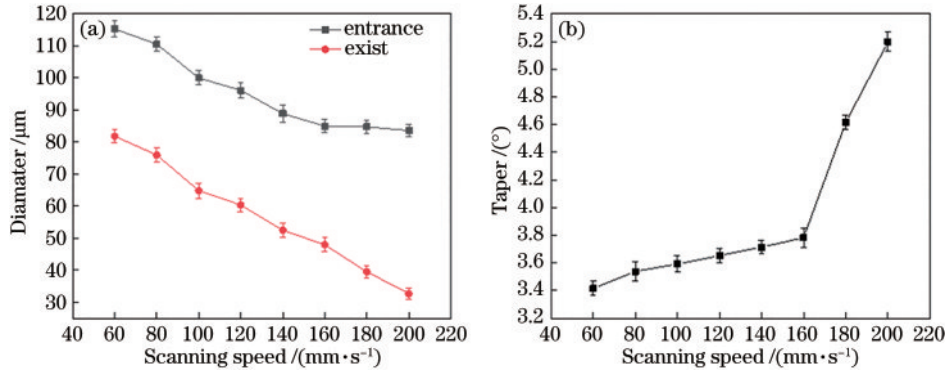


图 13 扫描速度对微孔阵列质量的影响。(a)微孔孔径与扫描速度的关系；(b)微孔锥度与扫描速度的关系

Fig. 13 Influence of scanning speed on the quality of micropore array. (a) Relationship between micropore diameter and scanning speed; (b) relationship between micropore taper and scanning speed

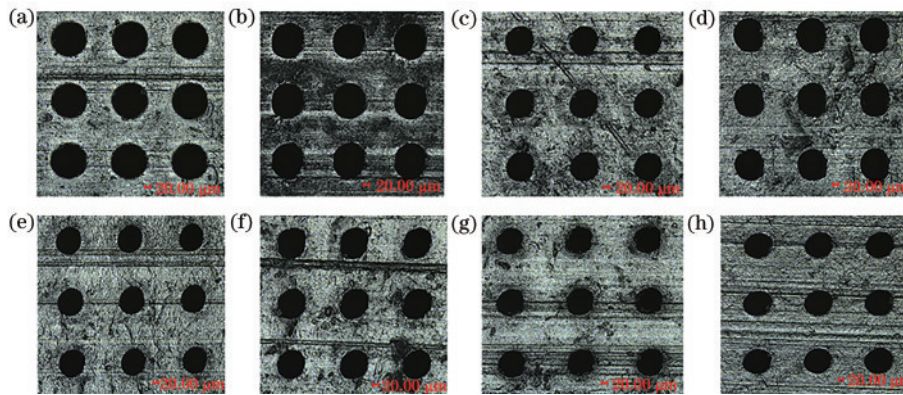


图 14 不同扫描速度下微孔入口形貌图。(a) $v=60$ mm/s; (b) $v=80$ mm/s; (c) $v=100$ mm/s; (d) $v=120$ mm/s; (e) $v=140$ mm/s; (f) $v=160$ mm/s; (g) $v=180$ mm/s; (h) $v=200$ mm/s

Fig. 14 Morphology of micropore entrance under different scanning speeds. (a) $v=60$ mm/s; (b) $v=80$ mm/s; (c) $v=100$ mm/s; (d) $v=120$ mm/s; (e) $v=140$ mm/s; (f) $v=160$ mm/s; (g) $v=180$ mm/s; (h) $v=200$ mm/s

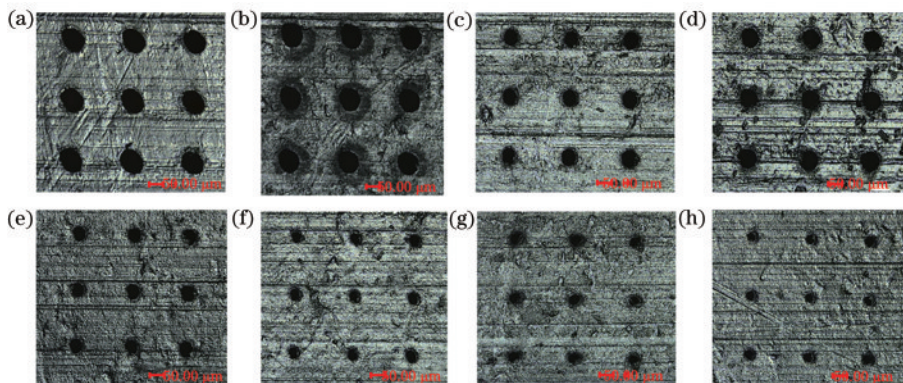


图 15 不同扫描速度下微孔出口形貌图。(a) $v=60$ mm/s; (b) $v=80$ mm/s; (c) $v=100$ mm/s; (d) $v=120$ mm/s; (e) $v=140$ mm/s; (f) $v=160$ mm/s; (g) $v=180$ mm/s; (h) $v=200$ mm/s

Fig. 15 Morphology of micropore exist under different scanning speeds. (a) $v=60$ mm/s; (b) $v=80$ mm/s; (c) $v=100$ mm/s; (d) $v=120$ mm/s; (e) $v=140$ mm/s; (f) $v=160$ mm/s; (g) $v=180$ mm/s; (h) $v=200$ mm/s

在固定加工功率下,多脉冲光斑耦合公式表示为

$$\psi_{\text{pulse}} = \frac{L_p}{2\omega} \times 100\% = \left(1 - \frac{v}{2f\omega}\right) \times 100\%, \quad (4)$$

式中: ψ_{pulse} 为光斑耦合率; L_p 为耦合的距离; ω 是激光在材料表面的光斑半径; f 为激光脉冲重复频率。由式(4)可知,扫描速度决定着激光的光斑耦合,导致等离子区耦合发生变化,从而影响着脉冲作用区域的能量密度,扫描速度的增加导致复合区域发生变化,如图 16 所示。当扫描速度较小时,激光光斑的耦合率较高,相邻激光脉冲作用在 PTFE 表面产生的等离子区、非热熔区耦合程度较大,其中,我们定义相邻两个等离子区之间和周围重合的非热熔区为复合区。前文提到,飞秒激光的能量由光斑中心沿半径方向向外逐渐减小,非热熔区的产生是由于脉冲能量无法达到材料

的电离气化所需的能量,但可以使材料成为熔融态。在激光多脉冲作用下,复合区的能量近似为两个非热熔区能量的叠加。当扫描速度 $v=100 \text{ mm/s}$ 时,光斑耦合率为 87.3%,此时复合区较大,材料去除效果明显。随着扫描速度的增加,复合区在不断减小,当扫描速度 $v=160 \text{ mm/s}$ 时,光斑耦合率为 75.5%,光斑耦合率的降低导致复合区急剧变小导致该区域能量变小,使得能量不足完全纵向传递到出口孔,大部分能量只能在入口处传递,造成微孔的入口孔径缓慢变小,出口孔径急剧减小,微孔锥度急剧变大。同时,激光加工过程中会溅出大量碎屑和颗粒物,也会对微孔产生影响。在高扫描速度、较低光斑耦合率下,由于单位面积内激光能量不足,碎屑难以从微孔中喷出,微小的颗粒将粘附在孔的底部和孔壁上,并引起激光束的吸收和反射,这种现象会严重降低激光能量的利用率,不利于微孔加工。

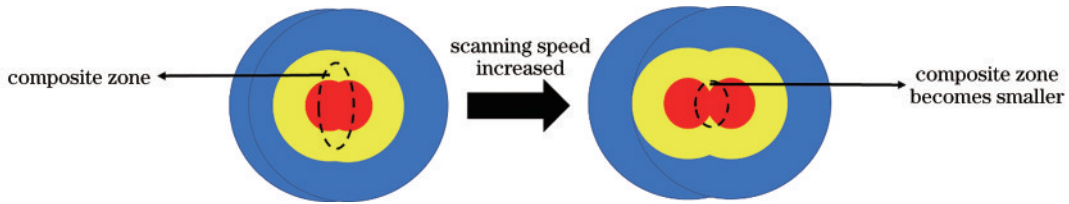


图 16 扫描速度增加导致复合区域变化示意图

Fig. 16 Schematic of composite zone changes due to scanning speed increase

3.2.3 飞秒激光扫描次数对微孔阵列质量的影响

图 17 显示在激光加工功率为 9 W、扫描速度为 100 mm/s 时,扫描次数对微孔入口孔径、出口孔径和锥度的影响趋势,入口、出口形貌如图 18、19 所示。由图 17

可知,微孔的入口孔径变化较小,可见不同扫描次数对微孔的入口孔径影响不大,这是由于在激光脉冲作用后,被加工熔融部分瞬时凝固,重复加工对微孔的影响较小,但微孔的锥度随着加工次数的增加在不断减小。

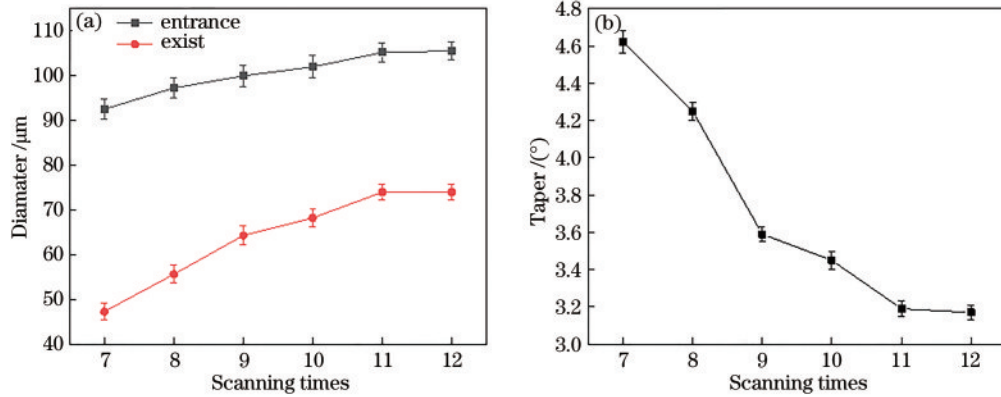


图 17 微孔孔径和锥度与扫描次数的关系。(a)入口孔径和出口孔径与扫描次数关系;(b)微孔锥度与扫描次数关系

Fig. 17 Relationship among micropore diameter, taper, and scanning times. (a) Relationship among entrance diameter, exist diameter, and scanning times; (b) relationship between micropore taper and scanning times

值得注意的是,当扫描次数大于 9 时,锥度减小的速率变缓,这是由于随着加工深度的增加,激光的焦点不再在材料表面,出现离焦现象,材料表面受到的能量大幅减小,如图 20 所示。当扫描次数大于 11 时,微孔的入口孔径和出口孔径没有明显增大,主要是因为激光在烧蚀样品材料过程中,激光每扫描一次,熔融部分就会瞬间凝固一次,随着扫描次数的增加,激光的离焦

现象越来越严重,使之后增加次数带来的大部分能量无法作用在材料表面,只有极少数能量被吸收,微弱的能量不足以使原本较大的入口有很大的变化量,相对而言,较小的出口会产生与入口相比较大的变化,导致微孔入口孔径和出口孔径增大变缓,微孔的锥度随着加工次数的增加不断减小。

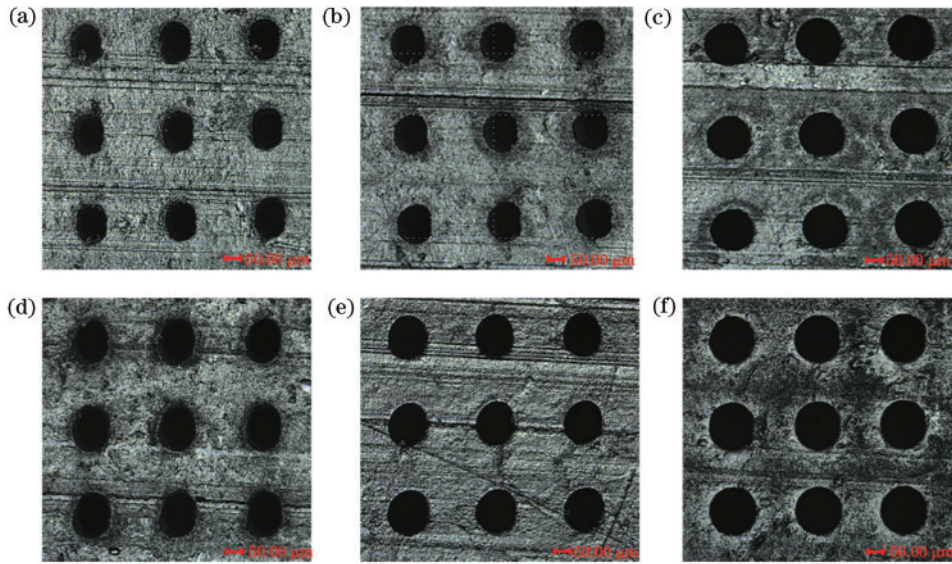


图 18 不同扫描次数下微孔入口形貌图。(a) $n=7$; (b) $n=8$; (c) $n=9$; (d) $n=10$; (e) $n=11$; (f) $n=12$

Fig. 18 Morphology of micropore entrance under different scanning times. (a) $n=7$; (b) $n=8$; (c) $n=9$; (d) $n=10$; (e) $n=11$; (f) $n=12$

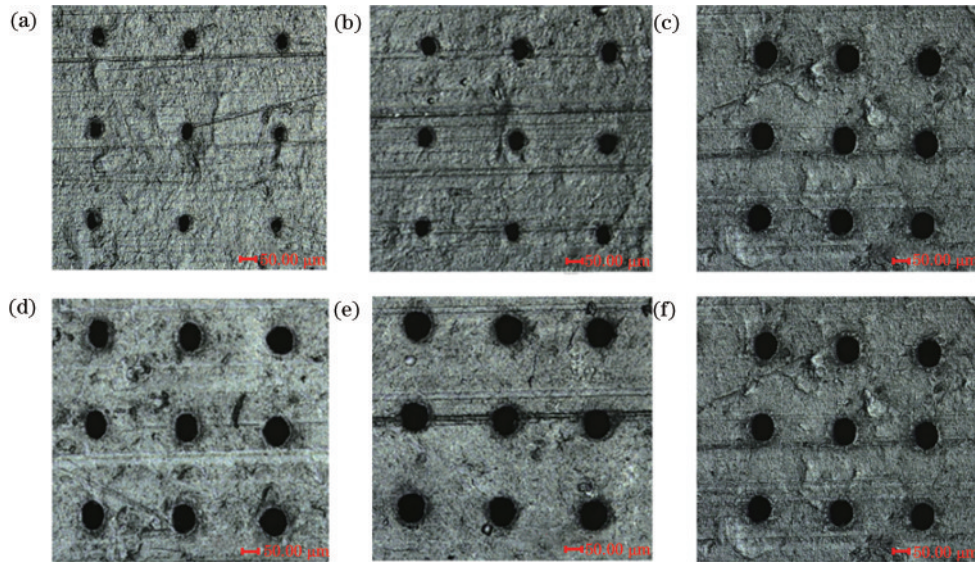


图 19 不同扫描次数下微孔出口形貌图。(a) $n=7$; (b) $n=8$; (c) $n=9$; (d) $n=10$; (e) $n=11$; (f) $n=12$

Fig. 19 Morphology of micropore exist under different scanning times. (a) $n=7$; (b) $n=8$; (c) $n=9$; (d) $n=10$; (e) $n=11$; (f) $n=12$

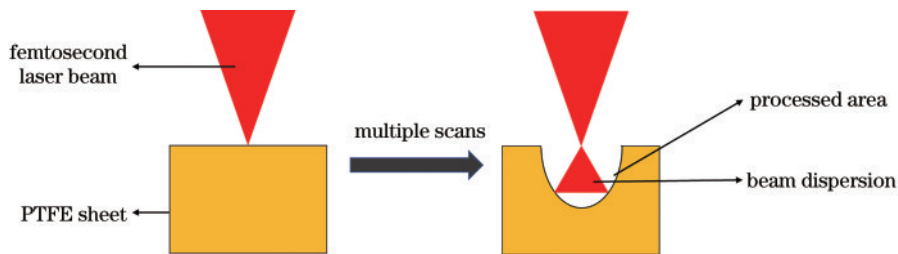


图 20 离焦现象示意图

Fig. 20 Schematic of defocus phenomenon

4 结 论

本文通过脉宽为 388 fs、重复频率为 100 kHz 的飞秒激光器对 PTFE 二维光子晶体制备工艺进行研究，

以共聚焦显微镜为表征手段，首先研究了 1040 nm 波长下单脉冲 PTFE 薄板的损伤阈值，针对多脉冲加工时分析了不同加工路径对于单层微孔加工的影响，最后通过改变激光加工功率、扫描速度和扫描次数，分析

了不同激光参数对 PTFE 微孔入口孔径、出口孔径和锥度的影响规律。研究发现:1)根据 PTFE 的单脉冲加工形貌,得到在激光波长为 1040 nm 下 PTFE 薄板单脉冲损伤阈值为 840 mJ/cm^2 ;2)通过对不同激光加工路径的试验比对,发现采用多脉冲冲击法获得的单层微孔加工效果最为理想。激光加工功率通过影响等离子区和热影响区的大小来改变微孔孔径,是影响孔径的主要因素;扫描速度通过影响由光斑耦合,改变耦合产生的复合区的大小,从而影响孔径和锥度;扫描次数通过影响加工深度,使激光发生离焦,从而改变 PTFE 薄板加工区域吸收的激光脉冲能量;扫描速度和扫描次数是影响锥度的主要原因。综上考虑,当激光加工功率 $P_{\text{avg}}=9 \text{ W}$ 、扫描速度 $v=100 \text{ mm/s}$ 、扫描次数为 9 时,可制备出入口孔径为 $100 \mu\text{m}$ 、出口孔径为 $70 \mu\text{m}$ 、锥度为 3.59° 、加工效果最好的圆柱形周期性结构。本试验获得的 PTFE 二维光子晶体加工参数及其对入口孔径、出口孔径和锥度的影响规律,对基于超快激光的 PTFE 二维光子晶体制备工艺的研究有一定的借鉴作用。

参 考 文 献

- [1] 陈诚,董志强,陈昊文,等.二维光子晶体[J].化学进展,2018,30(6):775-784.
Chen C, Dong Z Q, Chen H W, et al. Two-dimensional photonic crystals[J]. Progress in Chemistry, 2018, 30(6): 775-784.
- [2] 周华英,文化锋,胡帆,等.基于表面波调制的二维三角晶格光子晶体定向辐射[J].光电子·激光,2020,31(4):421-425.
Zhou H Y, Wen H F, Hu F, et al. A two-dimensional triangular lattice photonic crystal directional radiation structure based on surface wave modulation[J]. Journal of Optoelectronics·Laser, 2020, 31(4): 421-425.
- [3] Awazu K, Fujimaki M, Wang X M, et al. Fabrication of two-dimensional photonic structure of titanium dioxide with sub-micrometer resolution by deep X-ray lithography [J]. MRS Online Proceedings Library, 2004, 820(1): 300-305.
- [4] 李晓博,王海龙,马利男,等.基于光子晶体的量子点半导体光放大器波长转换特性[J].光学学报,2022,42(2):0206001.
Li X B, Wang H L, Ma L N, et al. Wavelength conversion characteristics of quantum-dot semiconductor optical amplifier based on photonic crystal[J]. Acta Optica Sinica, 2022, 42(2): 0206001.
- [5] 王校辉,陈功,董志强,等.分子印迹光子晶体的研究进展[J].材料工程,2020,48(4):60-72.
Wang X H, Chen G, Dong Z Q, et al. Progress in molecular imprinted photonic crystals[J]. Journal of Materials Engineering, 2020, 48(4): 60-72.
- [6] Chiappini A, Tran L T N, Trejo-Garcia P M, et al. Photonic crystal stimuli-responsive chromatic sensors: a short review[J]. Micromachines, 2020, 11(3): 290.
- [7] 占彦龙,李文,李宏,等.激光微加工技术制备浸润性可控聚四氟乙烯超疏水表面[J].高分子材料科学与工程,2018,34(4):147-151,158.
Zhan Y L, Li W, Li H, et al. Fabrication of polytetrafluoroethylene superhydrophobic surface with controllable wettability by laser micromachining technology[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2018, 34(4): 147-151, 158.
- [8] 吴志鹏,银恺,吴俊瑞,等.飞秒激光微纳制造水下气体浸润性表面[J].激光与光电子学进展,2020,57(11):111418.
Wu Z P, Yin K, Wu J R, et al. Femtosecond laser micro-nano fabrication of underwater gas wettable surface [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2020, 57(11): 111418.
- [9] Kanmani R, Ahmed K, Roy S, et al. The performance of hosting and core materials for slotted core Q-PCF in terahertz spectrum[J]. Optik, 2019, 194: 163084.
- [10] Suslik L, Pudis D, Gorau M, et al. Photonic crystal and photonic quasicrystal patterned in PDMS surfaces and their effect on LED radiation properties[J]. Applied Surface Science, 2017, 395: 220-225.
- [11] 乔立青,李玉平,李若楠,等.垂直取向介孔 SiO_2 二维光子晶体薄膜的制备[J].应用化工,2020,49(2):312-316.
Qiao L Q, Li Y P, Li R N, et al. Preparation of vertically oriented mesoporous SiO_2 two-dimensional photonic crystal films[J]. Applied Chemical Industry, 2020, 49(2): 312-316.
- [12] 张晚云,季家榕,袁晓东,等.利用 p 型(100)硅片制备二维光子晶体的工艺[J].半导体学报,2005,26(5):941-946.
Zhang W Y, Ji J R, Yuan X D, et al. Fabrication technique of p-type (100) silicon-based two-dimensional photonic crystals[J]. Chinese Journal of Semiconductors, 2005, 26(5): 941-946.
- [13] Deng J P, Wang M Q, Yang Z, et al. Preparation of TiO_2 nanoparticles two-dimensional photonic-crystals: a novel scattering layer of quantum dot-sensitized solar cells [J]. Materials Letters, 2016, 183: 307-310.
- [14] Utkin D E, Nasimov D A. Formation of two-dimensional photonic crystals by electron-beam lithography[C]//2011 International Conference and Seminar on Micro/Nanotechnologies and Electron Devices Proceedings, June 30-July 4, 2011, Erlagol, Russia. New York: IEEE Press, 2011: 119-121.
- [15] 曹远迎,张永刚,李耀耀,等.全息光刻和二次显影法制备柱形二维光子晶体(英文)[J].红外与毫米波学报,2014(1):45-49.
Cao Y Y, Zhang Y G, Li Y Y, et al. Fabrication of column shape two dimensional photonic crystals: double developments in holographic lithography process[J]. Journal of Infrared and Millimeter Waves, 2014(1): 45-49.
- [16] 夏侯命玖.基于全息光刻法的红外光子晶体薄膜的研制[D].南昌:南昌航空大学,2016:18-40.
Xiahou M J. Research on the preparation method of thin

- film of infrared photonic crystal based on the holographic lithography[D]. Nanchang: Nanchang Hangkong University, 2016: 18-40.
- [17] Byeon K J, Hwang S Y, Lee H. Fabrication of two-dimensional photonic crystal patterns on GaN-based light-emitting diodes using thermally curable monomer-based nanoimprint lithography[J]. Applied Physics Letters, 2007, 91(9): 091106.
- [18] 任宸锐, 刘根起, 秦夏彤, 等. 聚乙烯醇二维光子晶体水凝胶的制备及乙醇响应行为[J]. 高等学校化学学报, 2019, 40(7): 1520-1526.
- Ren C R, Liu G Q, Qin X T, et al. Preparation of PVA two-dimensional photonic crystal hydrogel and its responsive behavior to ethanol[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2019, 40(7): 1520-1526.
- [19] Dai Z F, Li Y, Duan G T, et al. Phase diagram, design of monolayer binary colloidal crystals, and their fabrication based on ethanol-assisted self-assembly at the air/water interface[J]. ACS Nano, 2012, 6(8): 6706-6716.
- [20] 史杨, 许兵, 吴东, 等. 飞秒激光直写技术制备功能化微流控芯片研究进展[J]. 中国激光, 2019, 46(10): 1000001.
- Shi Y, Xu B, Wu D, et al. Research progress on fabrication of functional microfluidic chips using femtosecond laser direct writing technology[J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(10): 1000001.
- [21] 李民康, 向显嵩, 周常河, 等. 基于超精密激光直写系统制作二维光栅[J]. 光学学报, 2019, 39(9): 0905001.
- Li M K, Xiang X S, Zhou C H, et al. Two-dimensional grating fabrication based on ultra-precision laser direct writing system[J]. Acta Optica Sinica, 2019, 39(9): 0905001.
- [22] 张晓, 刘凯, 王明娣, 等. 基于飞秒激光的覆铜板刻蚀工艺[J]. 光学学报, 2019, 39(12): 1214003.
- Zhang X, Liu K, Wang M D, et al. Etching technology for copper-clad laminates based on femtosecond laser[J]. Acta Optica Sinica, 2019, 39(12): 1214003.
- [23] Cai Z, Qi X B, Pan D, et al. Dynamic Airy imaging through high-efficiency broadband phase microelements by femtosecond laser direct writing[J]. Photonics Research, 2020, 8(6): 875-883.
- [24] Zhao Y G, Wang L, Chen W D, et al. Structured laser beams: toward 2- μm femtosecond laser vortices[J]. Photonics Research, 2021, 9(3): 357-363.
- [25] 丁焯, 李强, 李靖怡, 等. 超快激光在无源光波导器件制造中的应用综述[J]. 中国激光, 2021, 48(8): 0802020.
- Ding Y, Li Q, Li J Y, et al. Application of ultrafast lasers in the manufacture of passive optical waveguide devices: a review[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(8): 0802020.
- [26] 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.
- [27] Chen X, Karpinski P, Shvedov V, et al. Two-dimensional domain structures in Lithium Niobate via domain inversion with ultrafast light[J]. Photonics Letters of Poland, 2016, 8(2): 33-35.
- [28] Shelby R A, Smith D R, Schultz S. Experimental verification of a negative index of refraction[J]. Science, 2001, 292(5514): 77-79.
- [29] 刘晨辉, 刘根起, 任宸锐, 等. 高灵敏度二维光子晶体水凝胶 Cu^{2+} 传感器[J]. 高分子学报, 2020, 51(7): 762-770.
- Liu C H, Liu G Q, Ren C R, et al. Highly sensitive two-dimensional photonic crystal hydrogel Cu^{2+} sensor[J]. Acta Polymerica Sinica, 2020, 51(7): 762-770.
- [30] 马家军, 欧阳春梅, 陈懿宇, 等. 二维太赫兹拓扑光子晶体的远场探测[J]. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2021, 51(5): 68-74.
- Ma J J, Ouyang C M, Chen X Y, et al. Far-field detection of two-dimensional terahertz topological photonic crystals[J]. Scientia Sinica (Physica, Mechanica & Astronomica), 2021, 51(5): 68-74.
- [31] 张云龙, 孙树峰, 王茜, 等. 激光加工微孔质量的研究[J]. 激光与光电子学进展, 2021, 58(19): 1900002.
- Zhang Y L, Sun S F, Wang X, et al. Research on quality of micro-holes fabricated by laser drilling[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2021, 58(19): 1900002.
- [32] 阿古文, 吴影, 肖宇, 等. 超快激光微孔加工工艺研究进展[J]. 中国激光, 2021, 48(8): 0802013.
- A Z W, Wu Y, Xiao Y, et al. Research progresses of process technology in ultrafast laser micro-hole drilling[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(8): 0802013.
- [33] 陈亮, 刘晓东, 刘静, 等. 飞秒激光在石英玻璃表面刻蚀微槽的研究[J]. 光学学报, 2020, 40(23): 2314001.
- Chen L, Liu X D, Liu J, et al. Microgroove etching with femtosecond laser on quartz glass surfaces[J]. Acta Optica Sinica, 2020, 40(23): 2314001.
- [34] Xi M, Yong J L, Chen F, et al. A femtosecond laser-induced superhydrophobic surface: beyond superhydrophobicity and repelling various complex liquids[J]. RSC Advances, 2019, 9(12): 6650-6657.
- [35] Yang T S, Lin H, Jia B H. Ultrafast direct laser writing of 2D materials for multifunctional photonics devices[J]. Chinese Optics Letters, 2020, 18(2): 023601.
- [36] 李纪楷. 基于紫外纳秒激光脉冲的薄膜微结构加工技术研究[D]. 天津: 天津大学, 2018: 9-10.
- Li J K. Study on fabricating technology for film microstructure based on ultraviolet nanosecond laser pulse[D]. Tianjin: Tianjin University, 2018: 9-10.
- [37] 刘晓东, 陈亮, 王曦照, 等. 紫外激光微铣削 Al_2O_3 陶瓷盲孔的工艺研究[J]. 激光与光电子学进展, 2021, 58(5): 051405.
- Liu X D, Chen L, Wang X Z, et al. Micromilling blind holes in Al_2O_3 ceramics using UV laser[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2021, 58(5): 051405.