

文章编号: 0253-2239(2005)11-1526-5

# 超短脉冲照射下氟化锂的烧蚀机理 及其超快动力学研究\*

李晓溪 贾天卿 冯东海 孙海轶 徐世珍 李成斌 王晓峰 徐至展

(中国科学院上海光学精密机械研究所强场激光物理国家重点实验室, 上海 201800)

**摘要:** 研究了超短脉冲激光照射下 LiF 晶体的破坏机理及其超快动力学过程, 利用扫描电镜和原子力显微镜等测试手段, 观测了飞秒激光照射下 LiF 晶体的烧蚀形貌。利用烧蚀面积与激光脉冲能量的对数关系确定了 LiF 晶体的破坏阈值, 并利用非线性玻璃棒展宽脉宽, 得到了 800 nm 激光作用下 LiF 破坏阈值对激光脉宽(50~1000 fs)的依赖关系; 利用抽运-探针超快探测平台, 探测了 LiF 烧蚀过程中反射率的变化。采用雪崩击穿模型, 并根据晶体材料反射率与材料的介电常量的依赖关系, 通过数值计算, 模拟了材料烧蚀阈值与脉宽的依赖关系及材料激发过程中反射率的变化关系。结果表明, 理论结果与实验结果符合较好。讨论了飞秒激光照射下 LiF 晶体中导带电子数密度的变化规律, 并解释了相应的实验结果。

**关键词:** 非线性光学; 超快动力学; 飞秒激光; LiF 晶体; 雪崩模型; 抽运-探针技术

中图分类号: O437.5 文献标识码: A

## The Ablation Mechanism and Ultra-Fast Dynamics Property of Lithium Fluoride with the Ultra-Short Pulse Laser

Li Xiaoxi Jia Tianqing Feng Donghai Sun Haitie Xu Sizhen

Li Chengbin Wang Xiaofeng Xu Zhizhan

(State Key Lab of High Field Laser Physics, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics,  
The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

**Abstract:** The ablation mechanism and ultra-fast dynamics property of LiF crystal are studied. By means of SEM and AFM the damage features induced by femtosecond laser are observed. Based on the logarithmic dependence of the ablated area on laser pulse energy, the ablation threshold fluence of LiF crystal is calculated. Meanwhile, stretching the pulse duration up to 800 fs with dispersive material, the threshold fluence of LiF is got as a function of pulse duration. By use of pump-probe technique, the dependence of reflectivity of LiF crystal on delay time is got while irradiated by 800 nm femtosecond laser with 70 fs and 500 fs pulse duration respectively. Then based on the avalanche mode and the relationship between the reflectivity and the dielectric constant, a calculation in theory is made. The theoretical calculation results agree well with the experimental results. Finally the variety of the density of conduction band electrons in the ablation process is discussed and the experimental result with avalanche mode is interpreted.

**Key words:** nonlinear optics; ultra-fast dynamics; femtosecond laser; LiF crystal; avalanche mode; pump-probe technology

## 1 引 言

啁啾脉冲放大技术的发展,使激光脉宽从纳秒、

皮秒缩短到飞秒的时间尺度,开辟了激光与材料相互作用的全新领域<sup>[1,2]</sup>。氟化锂(LiF)晶体是一种

\* 国家自然科学基金(60108002)资助课题。

作者简介: 李晓溪(1973~),男,中国科学院上海光学精密机械研究所强场激光物理国家重点实验室博士研究生,主要从事激光与物质相互作用的研究。E-mail: lxxbrooklet@sohu.com

收稿日期: 2005-01-27; 收到修改稿日期: 2005-03-15

优异的消色差和复色差材料,在远紫外 110 nm 到红外 7  $\mu\text{m}$  之间具有良好的透光性和较低的折射系数,在光学仪器中用作紫外、红外、可见光窗口和棱镜。研究飞秒激光与 LiF 晶体的相互作用具有重要的应用价值。

## 2 实验

实验采用钛蓝宝石激光器,输出波长 800 nm、脉宽 50 fs。线偏振激光透过半波片,再由偏振片反射,通过旋转半波片可以得到 0~0.7 mJ 连续改变的脉冲能量输出。激光经过凸透镜聚焦后照射在材料的前表面,束腰半径  $\omega_0$  约为 15  $\mu\text{m}$ (采用刀口法测量)。LiF 样品为 10 mm $\times$ 10 mm $\times$ 1 mm 的方片,双面抛光,表面平均粗糙度约 10 nm。利用扫描电镜和原子力显微镜对不同能量的脉冲激光在样品表面的烧蚀斑进行了测量,根据烧蚀面积与激光脉冲能量的对数关系,确定其烧蚀阈值。

利用色散介质对激光脉宽的展宽效应,采用不同厚度的非线性光学玻璃(ZF<sub>6</sub>)对激光脉宽进行展宽,可以得到从 50~1000 fs 之间变化的脉宽,并确定了材料的阈值随脉宽变化的依赖关系。利用抽运-探针平台,采用 800 nm 激光为抽运光,400 nm 激光为探测光,研究了烧蚀过程中 LiF 晶体的超快动力学。实验装置如图 1 所示。

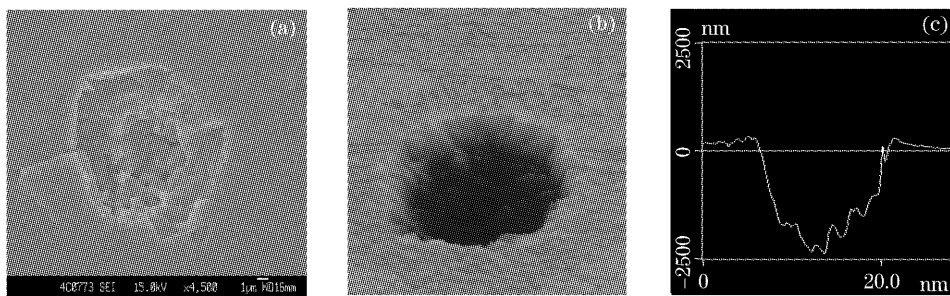


图 2 飞秒激光照射下 LiF 晶体烧蚀斑的扫描电镜图(a),原子力显微镜下 800 nm 激光照射 LiF 的烧蚀形貌图(b)及侧面轮廓图(c),能量 15 J/cm<sup>2</sup>

Fig. 2 SEM (a), AFM (b) and profile (c) of the ablated pit on LiF crystal induced by fs laser with energy of 15 J/cm<sup>2</sup>

### 3.2 破坏阈值与烧蚀机制

确定材料的破坏阈值是研究材料与激光的相互作用中的热点<sup>[4~6]</sup>。判定材料的破坏阈值大致有三种方法:一是采用原位散射光探测法,观察是否有等离子体出现;二是样品取下后在显微镜下观察是否有永久性损伤;还有是参考文献[7]提出的外推法,通过将烧蚀体积与激光强度的线性关系外推至  $V=0$  处得出材料的破坏阈值。上述方法都还存在一定的误差。

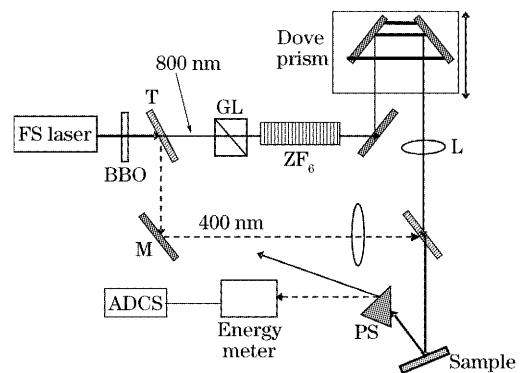


图 1 抽运-探针实验装置示意图。T:分光镜;

M: 反射镜; L: 凸透镜; GL: 格兰棱镜

Fig. 1 Experimental device of pump-probe setting.

T: spectroscopy; M: reflector; L: lens; GL: Glan prism

## 3 实验结果

### 3.1 烧蚀形貌

在 ns 和 ps 激光作用下,由于材料的热传导和熔化物的流动与波动等热力学效应,会导致激光焦斑周围几十微米、甚至上百微米的范围内被熔化,因此烧蚀边界非常模糊。图 2(a)~图 2(c)是飞秒激光作用下烧蚀斑的扫描电镜和原子力显微镜图片。可以看到材料表面的烧蚀边界非常清楚、明晰。这表明:飞秒激光由于与材料相互作用的时间非常短,能够有效抑止材料在烧蚀过程中的热学及流体力学效应<sup>[3]</sup>,可以大大提高激光微加工的精度。

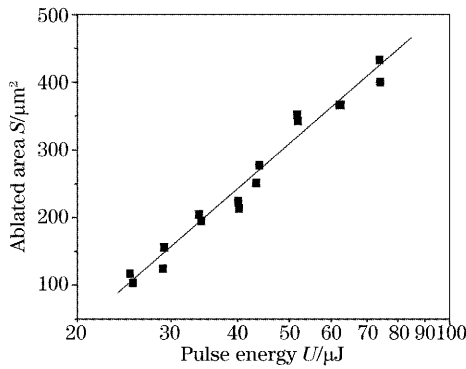


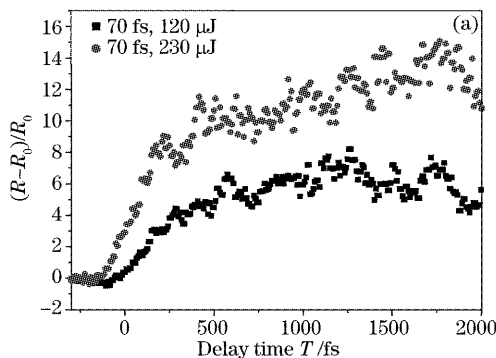
图 3 烧蚀面积对脉冲能量的依赖关系

Fig. 3 The dependence of the ablated area on pulse energy  $\omega_0$  为激光的束腰半径。同一种材料破坏时的临界能量密度  $E$  保持为定值, 脉冲能量与烧蚀面积成较好的对数关系。可以简单地计算出材料的烧蚀阈值及激光的束腰半径。采用这种方法, 不需要测量激光的束腰半径, 同时可以适当的加大激光的能量, 以减小测量脉冲能量和材料烧蚀面积的相对误差, 可以有效避免系统误差和测量  $\omega_0$  时所引入的测量误差。计算结果显示: 激光的束腰半径  $\omega_0$  约为  $13 \mu\text{m}$ , 在  $800 \text{ nm}$ 、 $50 \text{ fs}$  激光的照射下, LiF 的烧蚀阈值为  $2.5 \text{ J/cm}^2$ 。

ZF<sub>6</sub> 玻璃具有较强的色散能力, 当高斯光束通过介质后, 根据色散原理, 计算出激光的脉宽展宽为

$$\Delta x = 4\sqrt{\alpha} \sqrt{1 + \frac{(\partial^2 \omega / \partial t^2)^2 t^2}{\alpha^2}}$$

其中  $\alpha$  为光束高斯分布常数,  $\omega$  为波包的色散函数,  $t$  为传播的时间。采用不同厚度的玻璃, 可以将激光的脉宽从  $50 \text{ fs}$  展宽到  $1 \text{ ps}$ 。测定了  $800 \text{ nm}$  激光照射



下 LiF 的烧蚀阈值对脉宽的依赖关系。结果如图 4 所示。在长脉冲激光照射下材料发生热致损伤的阈值与脉冲宽度的平方根成正比, 即  $F_{th} \propto \tau^{1/2}$ 。而实验结果明显偏离了热学破坏的规律, 说明在飞秒激光作用下, 材料发生了光学击穿<sup>[8]</sup>。

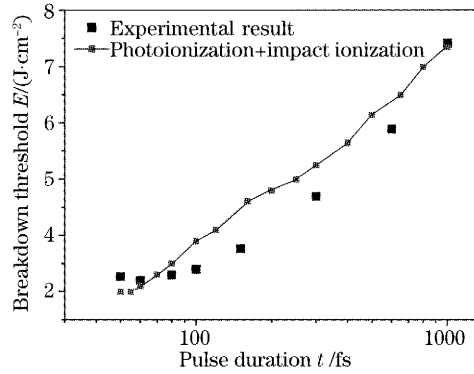


图 4 损伤阈值与脉宽的依赖关系

Fig. 4 Experimental and theoretical result of the  $F_{th}$  vs pulse duration with avalanche coefficient  $\sigma = 2.6$

### 3.3 超快动力学

抽运光波长  $800 \text{ nm}$ , 探针光  $400 \text{ nm}$ , 利用抽运-探针超快探测技术, 分别采用  $70 \text{ fs}$  和  $500 \text{ fs}$  激光, 以不同的脉冲能量抽运, 观测其激发过程中反射率的变化情况, 结果如图 5 所示。实验表明, 在相同脉宽下, 抽运激光能量越大, 反射率的变化也越大, 同时反射率变化的起点也越靠前。而当抽运光的脉宽增加后, 反射率变化的起点更加靠前, 反射率变化的速率却降低了。在如此短暂的时间内反射率如此灵敏的变化充分表明, 这种变化是由晶体内激发的导带电子数密度变化造成的。

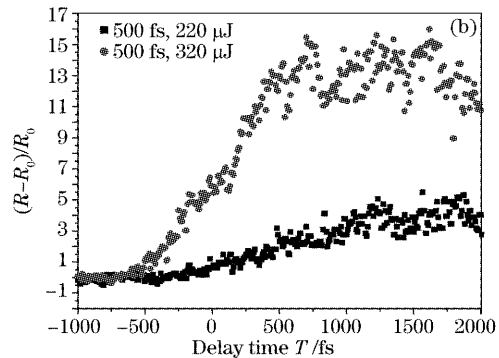


图 5 70 fs (a) 和 500 fs (b) 激光作用下材料激发过程的反射率变化

Fig. 5 Dependence of the reflectivity on delay time in exciting process while irradiated by 70 fs (a) and 500 fs laser (b)

材料烧蚀过程中反射率的变化, 结果如图 6 所示。实验表明, 在激光脉冲与材料作用的过程中, 反射率快速上升。当激光脉冲过后, 反射率上升速率

减缓, 在脉冲过后约  $500 \text{ fs}$  达到最大值, 随后快速下降, 在  $5 \sim 6 \text{ ps}$  后, 反射率下降速度变慢, 逐渐降低到开始的水平。

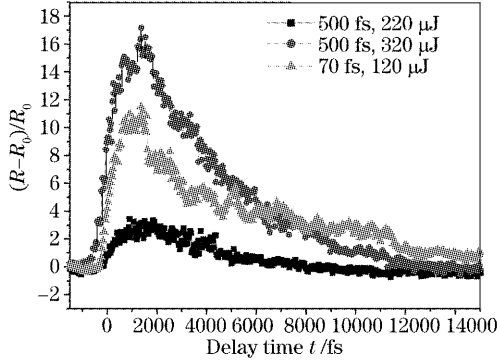


图 6 材料烧蚀过程中反射率随时间延迟的变化  
Fig. 6 Dependence of the reflectivity on delay time in ablation process while irradiated by 70 fs laser

#### 4 结果讨论

在激光的照射下,材料的价带电子被激发至导带,使导带电子密度迅速增加,当其密度达到  $10^{21}/\text{cm}^3$ ,材料开始大量吸收激光能量,导致材料的破坏。从价带电子到导带电子的转变途径有两种:即光电离和碰撞电离。因此导带电子数密度  $n_e$  的演化方程可表示为

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} = [W_{\text{PI}}(E) + \eta(E)n_e] \cdot (1 - n_e/N_0), \quad (1)$$

其中  $E$  为激光强度,  $W_{\text{PI}}(E)$  为光电离速率,  $\eta(E)$  为碰撞电离速率,  $N_0$  为总价带电子数密度。飞秒激光脉冲与材料相互作用的时间很短,忽略了电子散射和电子-空穴的复合速率。利用凯尔迪什(Keldysh)理论计算光电离速率。LiF 的带隙  $E_g$  取  $10.3 \text{ eV}^{[10]}$ , 电子与空穴的折合质量用导带电子质量代替。

由于飞秒激光与材料作用的时间非常短,在电子激发过程中只有光电离起作用,碰撞电离不会发生<sup>[11,12]</sup>。在只考虑光电离,不考虑碰撞电离的基础上。用等离子体的电子密度( $n_e = 1.6 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ )作为材料开始破坏的标准,数值求解(1)式。计算结果表明,当脉宽从 50 fs 增加到 1000 fs 时,其烧蚀阈值从  $6.4 \text{ J}/\text{cm}^2$  增加到  $65.4 \text{ J}/\text{cm}^2$ ,明显高于实验值,且变化规律也与实验结果并不相符。而采用雪崩击穿模型,同时考虑光电离与碰撞电离,数值求解(1)式,计算结果如图 4 中点化线所示。其中,由于 LiF 的相关研究较少,查不到 LiF 电子-声子的耦合系数,无法详细计算碰撞电离速率。但是根据文献[9],碰撞电离速率与激光强度近似成线性关系,即:  $\eta(E) = \sigma E$ 。因此根据相关的报道<sup>[13]</sup>,采用不同的

系数  $\sigma$  对碰撞电离速率进行拟合。结果表明,理论计算结果与实验结果基本符合,这说明碰撞电离在材料的破坏过程中起重要作用。同时,实验结果与理论计算结果还存在一定的差异,这主要是因为所取的碰撞电离系数为定值的原因。研究表明<sup>[14]</sup>,碰撞电离不仅与激光强度成比例,还与空穴的密度有关:

$$\eta(E) = \alpha_1 E + \alpha_2 E^2 + \alpha_3 E N_h.$$

随着电子密度的增加,材料的介电常量将发生变化<sup>[15]</sup>,其随等离子密度的关系可用下式表示:

$$\epsilon^*(\hbar\omega) = 1 + [\epsilon_g(\hbar\omega + \Delta E_{\text{gap}}) - 1] \frac{N_0 - N_{e-h}}{N_0} - \frac{N_{e-h} e^2}{\epsilon_0 m_{\text{opt}}^* m_e \omega^2} \frac{1}{1 + i(1/\omega\tau_D)},$$

其中  $N_0$  为总的价带电子数密度,  $N_{e-h}$  为电子-空穴等离子体密度,  $m_{\text{opt}}^*$  为电子-空穴的约合有效质量,  $\tau_D$  为德鲁德(Drude)衰减时间。介电常量的变化主要来源于三方面,包括带的填充、带隙重整、自由载流子响应。其中,被激发至导带的自由载流子响应(式中的最后一项)将起最主要的作用。根据介电常量与折射率、消光系数以及反射率的变化关系,利用下式即可计算出材料的反射率的变化:

$$n^2 = (n - ik)^2 = \epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2,$$

$$R = |r|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2},$$

利用以上方程和雪崩击穿模型,理论模拟了激发过程中材料反射率的变化规律,结果如图 7 所示。对比试验与理论结果,可以看到,理论模拟计算结果基本反映了反射率变化的趋势和时间尺度,表明该理论模型是有效的。

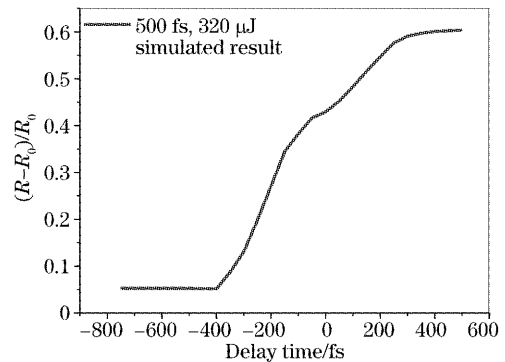


图 7 材料激发过程中反射率的数值模拟计算  
Fig. 7 Theoretical calculation of the dependence of reflectivity on the delay time in exciting process

在激光脉冲作用的前半段( $t \leq 300 \text{ fs}$ ),反射率快速上升,这主要是由于导带电子密度迅速增大造

成的,理论模拟计算也证明了这一点。随着电子密度急剧增加,等离子产生,电子大量吸收激光能量,导致带隙塌缩,形成类金属相,或者发生超快融化,使反射率继续增加并达到最大值。接着,反射率快速下降,对应着材料的部分气化,喷射以及等离子体的湮灭,材料的烧蚀过程也到此为止。最后,随着导带电子的弛豫及晶格的重整,反射率逐渐缓慢下降至最低水平。

## 5 结 论

本文研究了超短脉冲 800 nm 激光作用下 LiF 晶体的烧蚀及其超快动力学。结果表明,当激光脉宽从 50 fs 变化到 1000 fs,材料的烧蚀阈值从  $2.5 \text{ J/cm}^2$  增加到  $7.4 \text{ J/cm}^2$ ,材料发生了光学击穿。根据雪崩击穿模型,较好地解释了实验结果。通过抽运-探针系统,探测了材料的反射率随烧蚀过程的变化,根据反射率与导带电子密度的变化关系,研究了导带电子的激发过程。超快动力学结果表明,在飞秒激光的作用下,材料的烧蚀过程在 5~6 ps 内就完成了,如此短暂的时间有效地抑制了热学效应和流体力学效应,有利于提高激光微加工精度。

**致谢** 感谢同济大学物理系李杰、朱国栋对实验结果的原子力显微镜分析所给予的帮助,同时也感谢强光实验室陆海鹤、葛晓春提供稳定的激光光源和实验条件。

## 参 考 文 献

- 1 B. C. Stuart, M. D. Feit, A. M. Rubenchik *et al.*. Laser-induced damage in dielectrics with nanosecond to subpicosecond pulses[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1995, **74**(12): 2248~2252
- 2 Gong Qihuang, Ren Haizhen, Chen Jianxin *et al.*. The field ionization and Coulomb explosion of molecules in intense femtosecond laser fields [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2003, **39**(Supl.): 13~27 (in Chinese) 龚旗煌,任海振,陈建新等. 飞秒强激光场下分子的场致电离和
- 3 Liu Qing, Cheng Guanghua, Wang Yishan *et al.*. Three-dimensional optical storage inside silica glass using femtosecond pulse and mechanism study[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2003, **32**(3): 276~279 (in Chinese) 刘 青,程光华,王屹山等. 飞秒脉冲在透明材料中的三维不存储及机理[J]. 光子学报, 2003, **32**(3): 276~279
- 4 Haiyi Sun, Zhizhan Xu, Tianqing Jia *et al.*. Femtosecond laser-induced breakdown of multilayers and gold film[J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2005, **3**(1): 60~62
- 5 Ni Xiaochang, Wang Qingyue. Finite difference method for thermal analysis of femtosecond-picosecond pulse laser ablation on metal surface[J]. *Chin. J. Lasers*, 2004, **31**(3): 277~280 (in Chinese) 倪晓昌,王清月. 飞秒、皮秒激光烧蚀金属表面的有限差分热分析[J]. 中国激光, 2004, **31**(3): 277~280
- 6 Zhou Dongping, Fan Zhengxiu, Liu Liming *et al.*. Study on laser-induced damage of infrared filter [J]. *Chin. J. Lasers*, 1994, **21**(11): 893~896 (in Chinese) 周东平,范正修,刘立明等. 红外滤光片激光损伤的研究[J]. 中国激光, 1994, **A21**(11): 893~896
- 7 M. Lenzner, J. Kruger, S. Sartania *et al.*. Femtosecond optical breakdown in dielectrics[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1998, **80**(18): 4076~4079
- 8 J. M. Liu. Simple technique for measurements of pulsed Gaussian-beam spot sizes[J]. *Opt. Lett.*, 1982, **7**(5): 196~199
- 9 B. C. Stuart, M. D. Feit, S. Herman *et al.*. Nanosecond-to-femtosecond laser-induced breakdown in dielectrics [J]. *Phys. Rev. (B)*, 1996, **53**(4): 1749~1761
- 10 Hiroshi Tatewaki. Ionization threshold of crystalline LiF [J]. *Phys. Rev. (B)*, 1999, **60**(6): 3777~3786
- 11 A. Kaiser, B. Rethfeld, M. Vicanek *et al.*. Microscopic process in dielectrics under irradiation by subpicosecond laser pulses[J]. *Phys. Rev. (B)*, 2000, **61**(7): 11437~11450
- 12 B. Rethfeld. Unified model for the free-electron avalanche in laser-irradiated dielectrics[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2004, **92**(18): 187401-1~187401-4
- 13 Jia Tianqing, Chen Hong, Wu Xiang. Defect precursors of 5.0 eV absorption band in fused silica[J]. *Acta Optica Sinica*, 2000, **20**(3): 423~427 (in Chinese) 贾天卿,陈 鸿,吴 翔. 石英玻璃中 5.0 eV 吸收带的起源[J]. 光学学报, 2000, **20**(3): 423~427
- 14 Tianqing Jia, Hong Chen, Yumei Zhang. Photon absorption of conduction-band electrons and their effects on laser-induced damage to optical materials[J]. *Phys. Rev. (B)*, 2000, **61**(24): 16522~16529
- 15 K. Sokolowski-Tinten, D. von der Linde. Generation of dense electron-hole plasmas in silicon [J]. *Phys. Rev. (B)*, 2000, **61**(4): 2643~2650