

文章编号: 0253-2239(2008)05-01017-04

不同烧蚀条件下飞秒激光脉冲诱导 ZnO 纳米结构研究

郭晓东¹ 李儒新¹ 余晷鯤² 马洪良³

(¹ 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)
(² 上海大学理学院物理系, 上海 200444; ³ 上海大学分析测试中心, 上海 200444)

摘要 烧蚀条件对飞秒激光脉冲诱导氧化锌纳米结构有重要影响。研究了 800 nm, 150 fs, 250 kHz 的飞秒激光脉冲分别在空气中, 去离子水中以及无水乙醇中垂直聚焦于氧化锌晶体表面, 诱导形成不同形态的纳米结构。实验结果表明, 在空气中利用飞秒激光脉冲辐照样品表面, 形成了周期为 180 nm 的纳米线; 在去离子水中辐照诱导形成了由氧化锌纳米线聚集而成的“纳米球”; 在无水乙醇中形成出现分叉结构的纳米线。拉曼光谱分析辐照前后晶体晶相结果表明, 形成的纳米结构相对于辐照前特征峰 437 cm^{-1} 强度有所下降, 在 570 cm^{-1} 处的峰值则显著增强。分析了在各种烧蚀条件下诱导形成纳米结构的演化过程以及物理机理。

关键词 超快光学; 飞秒激光; 纳米结构; ZnO 晶体; 半导体材料

中图分类号 O437.5 文献标识码 A

Femtosecond Laser Pulses Induced Nanostructures on ZnO in Different Ablation Conditions

Guo Xiaodong¹ Li Ruxin¹ Yu Bingkun² Ma Hongliang³

(¹ State Key Laboratory of High Field Laser Physics, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Science, Shanghai 201800, China)
(² Department of Physics, College of Science, Shanghai University, Shanghai 200444, China)
(³ Instrumental Analysis and Research Center, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract Ablation conditions play an important role in the femtosecond laser pulses induced nanostructures on ZnO. When 800 nm, 150 fs, 250 kHz femtosecond laser pulses were focused on the surface of ZnO in air, distilled water and ethanol, different nanostructures were produced. Experimental results show that femtosecond laser pulses induce nanowires with period of 180 nm in air, nanoballs constituted by ZnO nanowires are formed in distilled water, and obvious bifurcations are found in the nanostructures induced in ethanol. The results of Raman spectra indicate that the intensity of the fingerprint peak at 437 cm^{-1} declines after the irradiation, and the peak at 570 cm^{-1} is enhanced greatly. Surface nano-structuring evaluations and physical mechanisms under different conditions are analyzed in detail.

Key words ultrafast optics; femtosecond laser; nanostructures; ZnO crystals; semiconductor materials

1 引 言

利用飞秒激光脉冲与物质表面相互作用形成纳米结构的研究是一个十分活跃并广泛研究的领域^[1]。飞秒激光以其极高的峰值功率和较低的平均

功率的完美结合, 大大缩短了激光脉冲与材料相互作用的时间尺度, 使飞秒激光在材料微加工等方面表现出其显著的优越性。纳米材料很多重要的物理化学性能是由其形貌所决定的。如何制作形貌可控

收稿日期: 2007-09-05; 收到修改稿日期: 2007-10-30

基金项目: 上海市科委纳米专项(0652nm005)和(06DZ22015)资助课题。

作者简介: 郭晓东(1982-), 男, 山东人, 博士研究生, 主要从事飞秒激光与物质相互作用等方面的研究。

E-mail: xdguo@siom.ac.cn

导师简介: 李儒新(1969-), 男, 福建人, 研究员, 主要从事强场激光物理与技术、飞秒激光与物质相互作用等方面的研究。E-mail: Ruxinli@shcnc.ac.cn

的纳米结构成为广泛的研究热点^[2~7]。

烧蚀条件对飞秒激光诱导材料微结构有重要的影响, Mazur^[8]在 Cl_2 , SF_6 , N_2 , He 等烧蚀条件下诱导形成了不同形态的微结构。M. Y. Shen^[9]利用不同脉冲数辐照 10mm 水层下的硅表面诱导形成了硅峰。H. Yonekubo 小组^[8~9]利用飞秒激光脉冲辐照水和硅界面,在辐照点得到波纹围绕的环形结构,在没有水的情况下这种结构没有出现。

ZnO 是具有纤维锌矿晶体结构的直接宽带隙半导体材料,其室温带隙约为 3.37 eV,而且具有高达 60 meV 的激子束缚能,使得 ZnO 在紫外发光^[12,13]、场发射^[14,15]、压电器件^[16]等方面成为一种关键性材料。本文利用飞秒激光脉冲分别在空气中辐照形成了周期为 180 nm 的纳米线,在去离子水中辐照诱导形成了由纳米线聚集而成的“纳米球”,在无水乙醇中形成了明显的分叉结构的纳米条纹。

分析了在各个烧蚀条件下诱导形成纳米结构的演化过程以及物理机理。

2 实验装置

实验装置如图 1 所示。实验采用相干公司的 Ti:Sapphire 再生放大激光器 (RegA 9000, Coherent), 输出 800 nm, 脉冲宽度为 150 fs, 单脉冲能量 $3 \mu\text{J}$, 重复频率 250 kHz 的脉冲。激光脉冲经 $20\times$ 物镜(数值孔径 $NA=0.46$)聚焦到样品表面, 辐照在样品的脉冲数通过快速机械快门控制。ZnO 样品是通过水热法生长的单晶, 样品尺寸为 $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$, 垂直于晶体 C 轴抛光, 样品放在由电脑控制的三维工作台上。辐照后样品由场发射扫描电镜(FE-SEM)(JSM-6700F, JEOL)以及拉曼光谱(Renishaw, Ar 离子激光)表征。所有测试都在室温下进行。

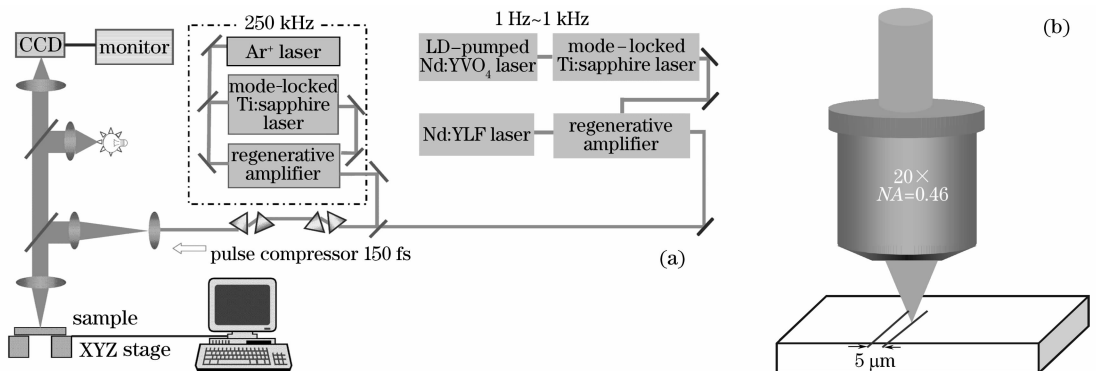


图 1 150 fs, 800 nm, 250 kHz 的飞秒激光系统(a), 经过聚焦后光束辐照样品(b)

Fig. 1 Femtosecond laser system of 150 fs, 800 nm, 250 kHz. (a) the focused beam irradiating the sample surface

3 实验结果及讨论

图 2 为飞秒激光在不同条件下辐照 ZnO 样品的实时 CCD 图片。ZnO 晶体是纤维锌矿结构, 有很强的二阶非线性。从图 2(a)中可以看出入射到样品表面的 800 nm 的激光脉冲在辐照过程中有很强的 400 nm 倍频光出现。与空气中不同, 在去离

子水中辐照时将光束聚焦到水面以下 5 mm 的 ZnO 晶体表面上。从图 2(b)可以看出在辐照点形成了一个气泡, 随着时间的增加气泡半径逐渐增大, 辐照烧蚀掉的氧化锌笼罩在辐照点周围。辐照结束后, 气泡经过一段时间后破裂, ZnO 碎屑随之消散。在无水乙醇中现象与前两者都不同, 由于乙醇的密度

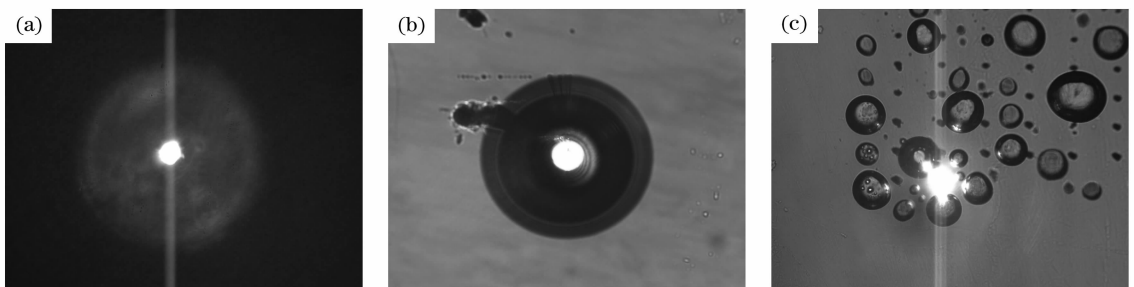


图 2 ZnO 样品分别在空气中(a), 去离子水中(b), 以及无水乙醇中(c)辐照过程的实时 CCD 图片

Fig. 2 In-situ CCD images of the ZnO sample irradiated in air (a), distilled water (b), and ethanol (c), respectively

比较小而且很容易挥发,在辐照点形成的气泡没有聚集成一个大气泡,而是形成很多小气泡,从辐照点上升到液体表面并破碎[图 2(c)].在水中和乙醇中的 ZnO 晶体样品辐照以后在去离子水中清洗,在空气中晾干后进行表征。

图 3 为飞秒激光脉冲辐照后在辐照点形成纳米结构的扫描电镜(SEM)图片。在图 3(a)中,0.8 μJ, 2.5×10⁴ 个激光脉冲脉冲在空气中辐照诱导形成了规则的纳米条纹。条纹的周期远远小于入射激光的波长(800 nm),约为 180 nm,并且在辐照点保持连续。由于在图 2(a)中 CCD 图片观测到的很强倍频光,说明二次谐波在诱导纳米结构的周期上有重要的影响。二次谐波在样品表面传播的波长为 $\Delta = \lambda / (2n)$,其中 λ 为基频光在真空中波长, n 为样品折射率。当入射波长为 800 nm 时得到二次谐波波长为 197 nm,与纳米条纹的周期很接近。在辐照

点的周围的黑色烧蚀线可以看出条纹的间隔在 15 nm 左右。推测这个烧蚀精度与飞秒激光脉冲的半峰全宽(FWHM=15 nm)有关。在去离子水中,0.7 μJ,7.5×10⁵ 个脉冲辐照形成了由纳米线组成的纳米球,单根的纳米线显示了良好的六方晶柱结构。辐照过程中在辐照点形成了一个巨大的气泡,将入射的激光脉冲能量分散,随着辐照时间的增加,在辐照点逐渐孕育成一个由纳米线组成的球体。在乙醇中以 0.4 μJ,2.5×10⁴ 个脉冲辐照得到了规则的纳米线,这种结构与空气中的纳米线比较相似,但是乙醇中诱导形成的纳米线出现了明显的分叉结构,在以往报道中曾出现这种结构^[17],这种结构的形成来自于材料表面经过激光辐照后,处于液态的自组织过程。在无水乙醇辐照过程中仍然可以观察到有紫色的倍频光出现。

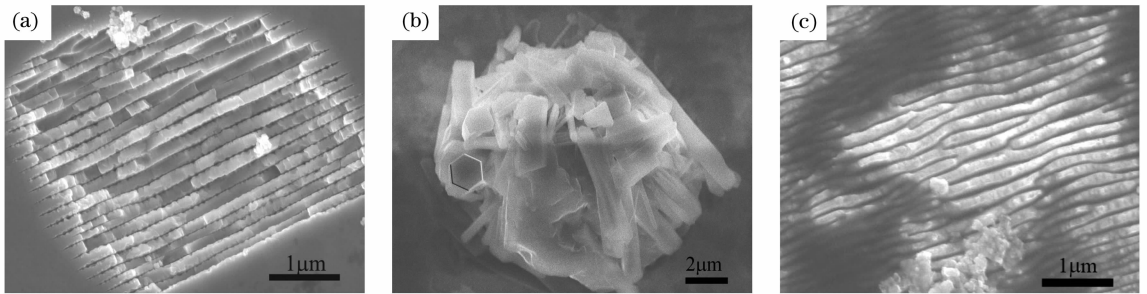


图 3 飞秒激光脉冲在氧化锌表面诱导纳米结构的扫描电镜图片。(a) 空气中,0.8 μJ, 2.5×10⁴ 个脉冲,(b) 去离子水中,0.7 μJ,7.5×10⁵ 个脉冲,(c) 无水乙醇中,0.4 μJ, 2.5×10⁴ 个脉冲

Fig. 3 SEM images of the nanostructures formed by irradiation with femtosecond laser pulses on ZnO surface. (a) in air, 0.8 μJ, 2.5×10⁴ pulses, (b) in water, 0.7 μJ,7.5×10⁵ pulses, (c) in ethanol, 0.4 μJ, 2.5×10⁴ pulses, respectively

ZnO 属于纤锌矿 C_{6v}⁴(P6₃mc) 点群结构,它在布里渊区 Γ 的光学声子模式为

$$\Gamma_{opt} = A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2,$$

其中 A₁, E₁ 是极化的,分成横向光学模和纵向光学模,均具有拉曼和红外活性。E₂ 是包含高低两个频率模,但 E₂ 只具有被激活的拉曼模式,而 B₁ 则是被

禁止的,既不具有红外活性也不具有拉曼活性。对于 A₁ 和 E₁ 对称的晶格振动模式,原子分别平行和垂直于 C 轴^[18]。在图 4(a)中给出了未辐照的 ZnO 晶体的拉曼谱线,其中在 437 cm⁻¹处可以清晰的看到 E₂ 振动模式,在 100 cm⁻¹处的拉曼峰归属于 E₂ 下振动模式,其强度变化规律和 437 cm⁻¹ 保持一

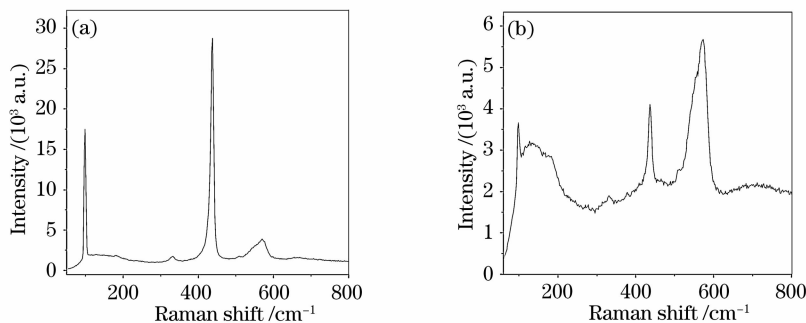


图 4 未辐照的 ZnO 晶体(a)与在水中诱导纳米球(b)的拉曼光谱

Fig. 4 Raman spectra of the unirradiated ZnO sample (a) and nanoballs induced in water (b), respectively

致。570 cm^{-1} 处的峰值对应于 574 cm^{-1} 的 4 cm^{-1} 的红移,属于 $A_1(\text{LO})$ 光子模式,在 330 cm^{-1} 处的一个小峰归属与二阶拉曼过程^[19]。空气中辐照诱导 ZnO 纳米结构的拉曼光谱^[20],水中诱导形成纳米球的拉曼光谱,如图 4(b)所示。与未辐照的晶体相比,纳米球在 437 cm^{-1} 处的峰值强度有所下降,在 570 cm^{-1} 处的峰值则显著增强。570 cm^{-1} 的峰值是由于晶体结构缺陷(氧空位或杂质)引起的,在未辐照的晶体中这个峰值强度很弱,辐照后峰值增强表明在去离子水中利用飞秒激光辐照诱导形成的纳米球晶格缺陷有所增加,在重新结晶的过程中引入了杂质,形成的纳米球由原来的 ZnO 晶体由单晶态变为多晶态。在 100~200 cm^{-1} 处形成了很宽的阶梯状包络,这个峰位变化归因于在飞秒激光辐照过程中,ZnO 晶体的熔融再结晶过程产生的晶格错位,以及纳米球形成过程中的应力作用。另外对于辐照点拉曼光谱强度下降的原因,产生的纳米结构导致拉曼光谱散射强度下降的因素应当考虑进去。在乙醇中辐照后的样品的拉曼谱线与空气中结果类似。

4 结 论

利用飞秒激光脉冲在各种烧蚀条件下辐照 ZnO 晶体,分别在空气中,去离子水中以及无水乙醇中诱导形成了规则纳米线,纳米球和分叉的纳米线。讨论了各种结构形成的机理。通过拉曼光谱分析了纳米结构形成前后各个峰位和峰值的变化规律。进一步的实验期望精确控制辐照参量,通过线扫描以及面扫描诱导形成规则的纳米光栅,纳米棒阵列等新型结构,并研究其场发射,受激发光等特性。由于 ZnO 是一种有广泛应用前景的半导体材料,利用飞秒激光在各种条件下诱导形成新型纳米结构不仅具有重要的研究价值,而且在研究材料的光电特性并制作新型光电子器件方面有重要意义。

参 考 文 献

- Guo Xiaodong, Li Ruxin, Yu Bingkun *et al.*. Recent development in nanostructures on material surface induced by femtosecond laser[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2006, **43**(8): 1~10
郭晓东,李儒新,余昊鲲等.飞秒激光诱导材料表面纳米结构研究新进展[J].*激光与光电子学进展*, 2006, **43**(8): 3~12
- Jiang Chengyong, Zhou Guoqing, Jiang Xiongwei *et al.*. Effect of irradiation on YAG crystals by femtosecond pulse laser[J]. *Acta Optica Sinica*, 2003, **23**(10): 1273~1276
蒋永清,周国清,姜雄伟等.飞秒脉冲激光对 YAG 晶体的辐照作用的研究[J].*光学学报*, 2003, **23**(10): 1273~1276
- Li Ping, Wang Yu, Feng Guojin *et al.*. Study of silicon microstructuring using ultra-short laser pulses[J]. *Chin. J. Lasers*, 2006, **33**(12): 1688~1691
李平,王煜,冯国进等.超短激光脉冲对硅表面微构造的研究[J].*中国激光*, 2006, **33**(12): 1688~1691
- Yuan Yonghua, Liu Songhao, Sun Chengwei *et al.*. Study of the characteristics of the surface ripple on Si material irradiated by pulsed laser[J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(2): 239~242
袁永华,刘颂豪,孙承伟等.脉冲激光辐照硅材料引起表明波纹的特性研究[J].*光学学报*, 2004, **24**(2): 239~242
- Han Zehua, Zhou Changhe, Dai En-wen. Microripple structures induced by femtosecond laser pulses[J]. *Chin. J. Lasers*, 2007, **34**(5): 715~718
韩泽华,周常河,戴恩文.飞秒激光诱导波纹状微突起结构[J].*中国激光*, 2007, **34**(5): 715~718
- Li Chengbin, Jia Tianqing, Sun Haiyi *et al.*. Femtosecond laser-induced damage and ultrafast dynamics of high-reflection coatings[J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(3): 458~462
李成斌,贾天卿,孙海轶等.飞秒激光对高反膜的破坏及其超快动力学过程[J].*光学学报*, 2006, **26**(3): 458~462
- Wu Xiaojun, Jia Tianqing, Zhao Fuli. Fabrication of nanostructures on 6H SiC crystal induced by femtosecond laser[J]. *Acta Optics Sinica*, 2007, **27**(1): 105~110
吴晓君,贾天卿,赵福利等.飞秒激光在 6H SiC 晶体表面制备纳米微结构[J].*光学学报*, 2007, **27**(1): 105~110
- Tsing-hua Her, Richard J. Finlay, Claudia Wu *et al.*. Microstructuring of silicon with femtosecond laser pulses[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **73**(12): 1673~1675
- M. Y. Shen, C. H. Crouch, J. E. Carey *et al.*. Femtosecond laser-induced formation of submicrometer spikes on silicon in water[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**(23): 5694~5696
- H. Yonekubo, K. Katayama, T. Aawada. Formation of a ripple pattern at a water silicon interface using an oscillating bubble[J]. *Appl. Phys. A*, 2005, **81**: 843~846
- Kenji Katayama, Hideaki Yonekubo, Hsuguo Sawada. Formation of ring patterns surrounded by ripples by single shot laser irradiation with ultrashort pulse width at the solid liquid interface[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **82**(24): 4244~4246
- Michael H. Huang, Samuel Mao, Henning Feick *et al.*. Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers[J]. *Science*, 2001, **292**(5523): 1897~1899
- Y. C. Kong, D. P. Yu, B. Zhang *et al.*. Ultraviolet-emitting ZnO nanowires synthesized by a physical vapor deposition approach[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **78**(4): 407~409
- C. X. Xu, X. W. Sun, B. J. Chen. Field emission from gallium-doped zinc oxide nanofiber array[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**(9): 1540~1542
- C. X. Xu, X. W. Sun. Field emission from zinc oxide nanopins[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **83**(18): 3806~3808
- Zhonglin Wang, Jinhui Song. Pizeoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays[J]. *Science*, 2006, **312**(5771): 242~246
- F. Costache, M. Henyk, J. Reif. Surface patterning on insulators upon femtosecond laser ablation[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2003, **208**~**209**: 486~491
- Ü. Özgür, Ya I. Alivov, C. Liu *et al.*. A comprehensive review of ZnO materials and devices[J]. *J. Appl. Phys.*, 2005, **98**(4): 041301-1~041301-103
- Khan A. Alim, Vladimir A. Fonoberov, Alexander A. Balandin. Origin of the optical phonon frequency shifts in ZnO quantum dots[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86**(5): 053103-1~053103-3
- X. D. Guo, R. X. Li, Y. Hang *et al.*. Raman spectroscopy and luminescent properties of ZnO nanostructures fabricated by femtosecond laser pulses[J]. *Materials Letters*, 2007, **61**: 4853~4856