

# 飞秒激光脉冲作用下氧化镁的烧蚀及其超快动力学过程\*

徐世珍<sup>1,2</sup> 贾天卿<sup>2</sup> 徐至展<sup>2</sup> 李晓溪<sup>2</sup> 冯东海<sup>2</sup> 孙海轶<sup>2</sup> 李成斌<sup>2</sup> 王晓峰<sup>2</sup>

(1 电子科技大学物理电子学院, 成都 610054)

(2 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** 研究了双面抛光氧化镁单晶(111)表面 800 nm 飞秒激光单脉冲烧蚀阈值和激光脉宽的依赖关系. 利用泵浦-探针技术, 测量不同能量和脉宽作用下飞秒激光烧蚀的时间分辨反射率的演化. 通过扫描电镜观察其烧蚀形貌, 发现大量的沿氧化镁[100]晶向开裂的裂纹. 讨论了表面裂纹的形成机理, 并解释了飞秒激光烧蚀氧化镁的超快动力学过程.

**关键词** 飞秒激光脉冲; 烧蚀; 氧化镁; 超快动力学

**中图分类号** O434.14; TN248.1

**文献标识码** A

## 0 引言

近年来, 激光与透明介质材料的相互作用得到了广泛的研究<sup>[1~5]</sup>. 飞秒激光大大缩短了激光和材料相互作用的时间尺度, 使飞秒激光在基础研究和微加工等方面表现出其优越性<sup>[6]</sup>. 在飞秒激光作用下, 材料发生超快非热熔化和相变<sup>[7]</sup>, 或者发生库仑爆炸<sup>[8~10]</sup>使材料飞出表面发生烧蚀. 在飞秒激光作用下, 材料通过非线性吸收激光能量, 激发出导带电子, 形成高密度等离子体. 研究载流子的激发和弛豫等超快动力学过程对激光烧蚀机理的认识有非常重要的意义<sup>[11,12]</sup>.

单晶氧化镁具有纯度高、化学性质稳定、以及可见光透过率大等特性, 可作为高温超导器件生长基片, 高温高精度光学材料, 半导体材料的衬底等, 在高低温超导体, 激光器, 以及航天航空领域有广阔的发展前景<sup>[13,14]</sup>.

本文报道了单晶氧化镁在不同脉宽和脉冲能量激光照射下的烧蚀和破坏. 利用扫描电镜(Scanning Electron Microscope, SEM)观察其烧蚀形貌; 利用泵浦-探测(pump-probe)技术, 测量其时间分辨反射率的演化, 以探讨其烧蚀机理及超快载流子动力学过程.

## 1 实验方法

实验采用钛蓝宝石激光器, 输出波长为 800 nm, 脉宽为 50 fs. 通过调节压缩器可以改变激光器输出脉宽(40~968 fs). 激光透过半波片, 并由偏振片反射, 旋转半波片可以连续改变脉冲能量输出. 线偏振高斯脉冲经凸透镜( $f=150$  mm)聚焦后垂直照射到

材料的前表面. 材料置于二维靶架上, 随靶架移动, 使得每个激光脉冲作用到样品的新位置上. 氧化镁样品为  $10 \times 10 \times 1$  mm 的方片, 双面抛光, 表面粗糙度小于 10 nm. 利用扫描电镜对烧蚀斑进行观察和测量.

泵浦-探针实验装置(800 nm 激光为泵浦光, 400 nm 激光为探测光)如图 1. 以钛蓝宝石激光器作为光源, 光束经 BBO 晶体后产生倍频光, 经分光镜(T)分成两束: 一束为 800 nm 泵浦光, 另一束为 400 nm 探测光. 泵浦光的能量通过旋转格兰棱镜(Glan Prism)进行调节. 在泵浦光光路上, 通过插入玻璃棒(ZF6)对脉宽进行展宽, 得到约 500 fs 的泵浦光. 泵浦光经过延迟线(DL), 由透镜( $L, f=300$  mm)聚焦后和探测光经同一光路照射到样品表面(入射角约为  $10^\circ$ ). 探测光经另一透镜( $f=300$  mm)聚焦到样品表面, 其能量远小于样品的破坏阈值. 经样品表面的反射光通过棱镜(PS)分光后, 由能量计(Energy meter, 测量准确度至 nJ 量级)测量探测光的能量, 最后由数据自动采集系统(ADCS)记录下探测光相对强度随延迟时间的演化.

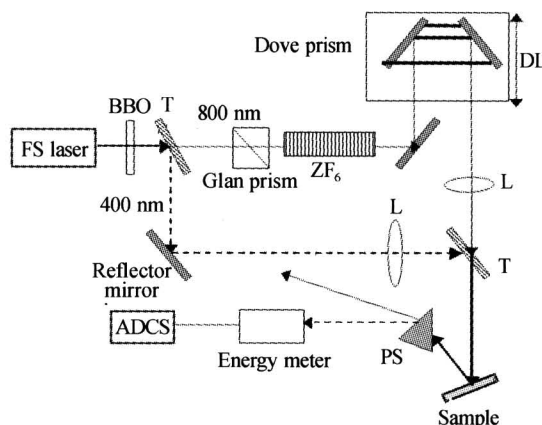


图 1 泵浦-探针实验装置  
Fig. 1 Experiment device of pump-probe setting

\* 国家自然科学基金资助(No. 60108002)

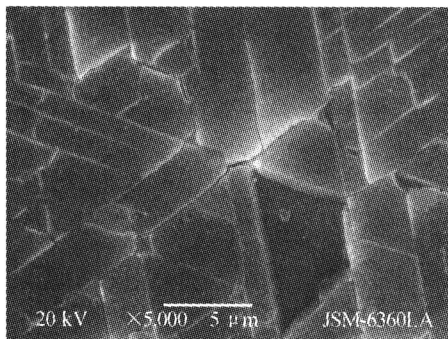
Tel: 028-83202130 Email: cecyxsz@yahoo.com.cn

收稿日期: 2005-04-20

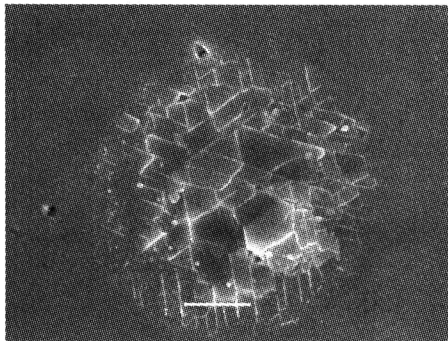
## 2 实验结果

### 2.1 烧蚀形貌

800 nm 飞秒激光单脉冲照射下氧化镁单晶(111)表面烧蚀形貌如图 2. 烧蚀斑内有大量沿 MgO[100]晶向开裂的裂纹,但是没有熔化的特征. 由于 MgO 晶体主要是沿解理面{100}解理的<sup>[14]</sup>,材料飞出物为三角形、菱形或梯形的棱形物(图 2(a)),且在烧蚀斑中心较大,而边沿较小(图 2(b)). 由于材料内缺陷的存在,影响了激光能量的沉积,从而使得裂纹发展呈现一定的弯曲. 经观察发现,在同一强度的激光作用下,脉宽越大,对应的烧蚀斑面积越小;在同一脉宽的激光作用下,能量越大,烧蚀斑面积越大.



(a) 40 fs and 86.0  $\mu\text{J}$



(b) 114 fs and 145.6  $\mu\text{J}$

图 2 800 nm 飞秒激光单脉冲照射下氧化镁(111)表面烧蚀 SEM 形貌图

Fig. 2 SEM micrographs showing a typical fracture pattern on a MgO-(111) surface with 800 nm single pulse

### 2.2 烧蚀阈值

图 3 给出了不同脉宽(40 fs, 114 fs, 和 986 fs)的 800 nm 激光照射下,烧蚀斑面积和激光能量对数值之间的关系. 通过线性拟合,外推直线至烧蚀斑面积  $S=0$ ,可以得到材料的烧蚀阈值<sup>[15]</sup>. 通过拟合直线的斜率,可计算得到束腰半径  $w_b = 17.0 \pm 0.5 \mu\text{m}$ .

氧化镁单晶在 800 nm 单脉冲作用下,其烧蚀阈值和激光脉宽之间的关系如图 4. 当激光脉宽从 40 fs 增加到 986 fs 时,材料的烧蚀阈值从  $2.1 \text{ J/cm}^2$  增加到  $8.4 \text{ J/cm}^2$ .

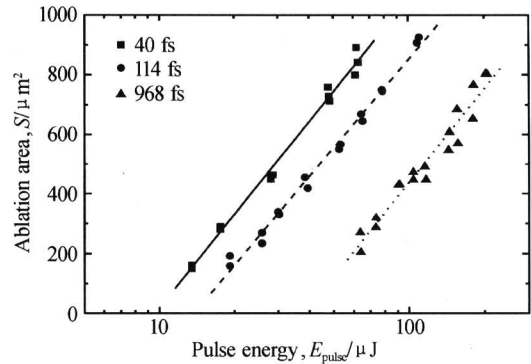


图 3 800 nm 激光照射下烧蚀斑面积和激光能量的关系  
Fig. 3 The dependence of measured ablation area on the pulse energy of 800 nm laser

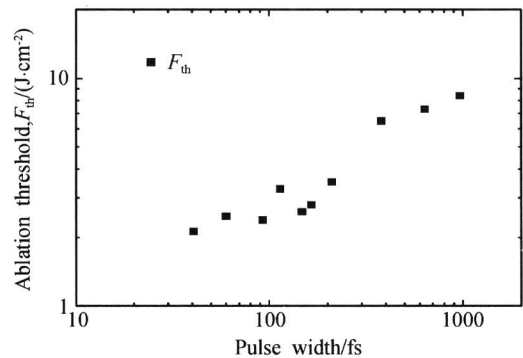


图 4 800 nm 单脉冲作用下氧化镁烧蚀阈值和激光脉宽的关系

Fig. 4 The ablation threshold fluence as a function of pulse duration of laser at 800 nm

### 2.3 超快动力学

利用 pump-probe 技术测量时间分辨反射率的变化,以研究材料在激光作用下的载流子的激发和迟豫等超快动力学特性,是一种简单而有效的方法<sup>[16]</sup>.

图 5 给出了不同脉宽和不同能量的 800 nm 激光脉冲泵浦下,样品对 400 nm 探测光的时间分辨反射率的演化.

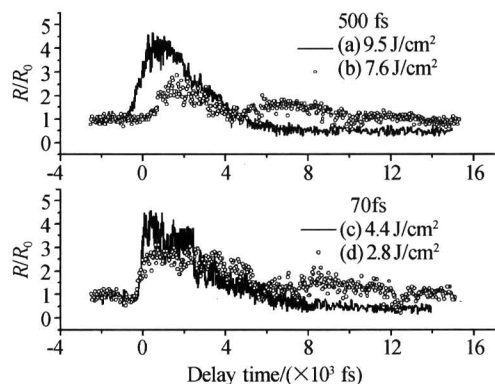


图 5 不同脉宽和激光能量的 800 nm 激光泵浦下,氧化镁对 400 nm 探测光的时间分辨反射率的演化  
Fig. 5 Time-resolved reflectivity changes of 800 nm pump and 400 nm probe measurements at different exciting pulse duration and laser fluence

如图 5, 反射率的相对变化( $R/R_0$ )大致经过了三个阶段: 快速上升, 达到相应的饱和值后快速下降, 以及缓慢下降过程. 在同一脉宽作用下, 激光能量越强, 反射率的相对变化( $R/R_0$ )越大, 且开始变化的时间点越靠前, 如图 5(a,b)和(c,d). 在激光能量较低的情况下(图 5(b,d)), 最终的反射率返回到初始值; 相反, 能量越大, 最终的反射率低于初始值(图 5(a,c)).

### 3 结果讨论

在飞秒激光作用下, 氧化镁烧蚀形貌和纳秒激光作用下的烧蚀形貌相同, 都有断裂特征<sup>[14]</sup>, 但是, 飞秒激光作用下, 烧蚀边界清楚、明晰, 热学及流体力学效应得到有效抑制, 可以大大提高微加工的准确度. 也就是说, 电子和离子热扩散时间在几个 ps 数量级, 远大于飞秒脉冲宽度而远小于纳秒脉冲宽度, 所以飞秒和纳秒激光作用下的烧蚀机理也不同.

纳秒激光烧蚀  $\text{CaF}_2$ 、 $\text{MgO}$  等的研究表明, 其裂纹的形成是光吸收形成的温度梯度产生热应力导致的<sup>[1,2,14]</sup>. 在飞秒激光照射下, 通过光致电离<sup>[17]</sup>和碰撞电离<sup>[18,19]</sup>, 在氧化镁表面层产生高能导带电子, 由于导带电子的扩散和漂移, 使得部分导带电子逃逸到材料表面, 在材料表面层形成强静电场, 材料离子粒子在大于晶格库仑力的静电力作用下, 发生库仑爆炸从表面飞出形成烧蚀<sup>[8,10]</sup>; 而剩余的电子能量被材料中空位等缺陷捕获, 导致应力从而形成裂纹<sup>[3]</sup>.

激光能量如何耦合到材料中去是研究激光和材料相互作用的关键问题. 材料的电声耦合常量直接影响到电子和晶格间的能量交换, 表现在导带电子的寿命不同. S. Guizard 等人利用时间分辨干涉测量技术(time-resolved interferometric technique)研究了载流子捕获(trapping)动力学. 结果表明,  $\text{SiO}_2$  导带电子寿命为 150 fs; 卤化物的导带电子寿命一般为 1~2 ps; 而  $\text{MgO}$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的导带电子弛豫到导带边附近或保持自由电子态的时间分别为 50 ps 和 100 ps<sup>[12]</sup>.  $\text{SiO}_2$  为强电声耦合材料, 电子易于吸收激光能量, 并很快将能量传给晶格, 导致材料的超快熔化和烧蚀<sup>[3]</sup>. 对于弱电声耦合材料的氧化镁, 能量不能快速传给晶格导致熔化, 所以没有观察到的熔化烧蚀形貌特征. 可见, 氧化镁中空穴(寿命约 50 ps)支持的离子粒子发射, 在约 20 ps 时间尺度内, 使材料从表面飞出形成烧蚀<sup>[3,20]</sup>.

探测光反射率的变化是由材料的介电常量改变引起的. 材料介电常量的变化来源于三方面: 带的填充、带隙重整、自由载流子响应, 其中载流子的影响

是最重要的<sup>[11,21]</sup>. 在激光照射下, 载流子密度增加, 使得材料对探测光的折射率和消光系数增大, 从而探测光的反射率增大. 激光结束后, 由于离子粒子发射, 反射率迅速下降; 以及剩余载流子经过扩散和复合, 反射率缓慢下降到最低值(如图 5). 能量较低时, 离子粒子发射较弱, 最后反射率恢复到初始值(图 5(b,d)); 而能量较大时, 离子粒子发射引起探测光的散射, 其最后反射率比初始值还低(图 5(a,c)). 从图 5(b,d)可以看出, 氧化镁在飞秒激光作用下, 离子粒子飞出时间约 15 ps, 与文献[3,20]报道的 20 ps 相当. 剩余的电子能量被材料中空位等缺陷捕获, 导致应力形成裂纹的时间尺度更长<sup>[3]</sup>.

### 4 结论

本文研究了 800 nm 飞秒激光脉冲作用下氧化镁单晶(111)表面的烧蚀及其超快动力学过程. 当激光脉宽从 40 fs 增大到约 986 fs 时, 材料的烧蚀阈值从 2.1 J/cm<sup>2</sup> 增加到 8.4 J/cm<sup>2</sup>. 烧蚀形貌 SEM 观察发现, 氧化镁烧蚀斑内有大量沿  $\text{MgO}[100]$  晶向开裂的裂纹, 但没有熔化的特征. 材料的烧蚀是由光电发射所形成强静电场作用下, 发生库仑爆炸飞出. 利用泵浦-探针实验技术, 测量了不同脉宽和激光能量的 800 nm 激光泵浦下, 氧化镁对 400 nm 探测光时间分辨反射率的演化. 超快动力学结果表明, 在飞秒激光的作用下, 离子粒子飞出时间约 15 ps, 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准确度.

**致谢** 感谢郭聚平对扫描电镜分析所给予的帮助, 同时也感谢陆海鹤、葛晓春为实验提供了稳定的激光光源.

### 参考文献

- 1 Ashkenasi D, Varel H, Rosenfeld A, *et al.* Pulse-width influence on the laser-induced structuring of  $\text{CaF}_2$  (111). *Appl Phys A*, 1996, **63**(2):103~107
- 2 Reichling M, Sils J, Johansen H, *et al.* Nanosecond UV laser damage and ablation from fluoride crystals polished by different techniques. *Appl Phys A*, 1999, **69**(7):S743
- 3 Rosenfeld A, Ashkenasi D, Varel H, *et al.* Time resolved detection of particle removal from dielectrics on femtosecond laser ablation. *Appl Surf Sci*, 1998, **127**~**129**(5):76~80
- 4 程光华, 刘青, 王屹山, 等. 飞秒激光脉冲作用下光学玻璃的色心和折射率变化. 光子学报, 2004, **33**(4):412~415  
Cheng G H, Liu Q, Wang Y S, *et al.* *Acta Photonica Sinica*, 2004, **33**(4):412~415
- 5 刘青, 程光华, 王屹山, 等. 用飞秒激光在透明介质体内形成衍射光栅. 光子学报, 2004, **33**(11):1290~1293  
Liu Q, Cheng G H, Wang Y S, *et al.* *Acta Photonica*

- Sinica*, 2004, **33**(11):1290~1293
- 6 杨宏,张铁桥,王树峰,等. 钛蓝宝石飞秒超快光谱技术及其应用进展. *物理学报*, 2000, **49**(7):1292~1296  
Yang H, Zhang T Q, Wang S F, et al. *Acta Physica Sinica*, 2000, **49**(7):1292~1296
  - 7 Guo C, Taylor A J. Nonthermal component in heat-induced structural deformation and phase transition in gold. *Phys Rev B*, 2000, **62**(18):R11921~R11924
  - 8 Bulgakova N M, Stoian R, Rosenfeld A, et al. Electronic transport and consequences for material removal in ultrafast pulsed laser ablation of materials. *Phys Rev B*, 2004, **69**(5):054102~054113
  - 9 Henyk M, Wolframm D, Reif J. Ultra short laser pulse induced charged particle emission from wide bandgap crystals. *Appl Surf Sci*, 2000, **168**(1~4):263~266
  - 10 Roeterdink W G, Juurlink L B F, Vaughan O P, et al. Coulomb explosion in femtosecond laser ablation of Si (111). *J Phys Lett*, 2003, **82**(23):4190~4192
  - 11 Linde D von der, Schüler H. Breakdown threshold and plasma formation in femtosecond laser-solid interaction. *J Opt Soc Am B*, 1996, **13**(1):216~222
  - 12 Martin P, Guizard S, Daguzan Ph, et al. Subpicosecond study of carrier trapping dynamics in wide-band-gap crystals. *Phys Rev B*, 1997, **55**(9):5799~5809
  - 13 Pinto R, Poothra J I, Purandare S C, et al. Grows and microstructural study of radio frequency magnetron sputtered MgO films on silicon. *J Vac Sci Technol A*, 1991, **9**(5):2670~2674
  - 14 Webb R L, Jensen L C, Langford S C, et al. Interactions of wide band-gap single crystals with 248 nm excimer laser radiation. I. MgO. *J Appl Phys*, 1993, **74**(4):2323~2337
  - 15 Ben-Yakar A, Byer R L. Femtosecond laser ablation properties of borosilicate glass. *J Appl Phys*, 2004, **96**(9):5316~5323
  - 16 Hirori H, Tachizaki T, Matsuda O, et al. Electron dynamics in chromium probed with 20 fs optical pulses. *Phys Rev B*, 2003, **68**(11):113102~113105
  - 17 Keldysh L V. Ionization in the field of a strong electromagnetic wave. *Soviet Physics JETP*, 1965, **20**(5):1307~1314
  - 18 Stuart B C, Feit M D, Herman S, et al. Nanosecond-to-femtosecond laser-induced breakdown in dielectrics. *Phys Rev B*, 1996, **53**(4):1749~1761
  - 19 Jia T Q, Xu Z Z, Li X X, et al. Microscopic mechanisms of ablation and micromachining of dielectrics by using femtosecond lasers. *Appl Phys Lett*, 2003, **82**(24):4382~4384
  - 20 Joly A G, Hess W P, Beck K M, et al. Femtosecond time-resolved photo-stimulated desorption from ionic crystals. *Appl Surf Sci*, 2002, **186**(1-4):339~344
  - 21 Sokolowski-Tinten K, Linde D von der. Generation of dense electron-hole plasmas in silicon. *Phys Rev B*, 2000, **61**(4):2643~2650

## Femtosecond Laser-induced Ablation and the Ultrafast Dynamics of MgO (111) Surfaces

Xu Shizhen<sup>1,2</sup>, Jia Tianqing<sup>2</sup>, Xu Zhizhan<sup>2</sup>, Li Xiaoxi<sup>2</sup>, Feng Donghai<sup>2</sup>,  
Sun Haiyi<sup>2</sup>, Li Chengbin<sup>2</sup>, Wang Xiaofeng<sup>2</sup>

<sup>1</sup> School of Physical Electronics, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054

<sup>2</sup> State Key Laboratory of High Field Laser Physics, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800

Received date: 2005-04-20

**Abstract** Single-shot laser damage of polished MgO (111) surfaces induced by 800 nm pulses at different laser pulse duration was studied by scanning electron microscopy (SEM) and time-resolved measurements of reflectivity. SEM observations after laser irradiation indicated that substantial surface fracture dominated over rapid vaporization. The linear relationship between the ablation area and the logarithm of the pulse energy provided the single-shot ablation threshold. The pump-probe technique was used to investigate the change of the reflectivity during and after laser irradiation. The results showed that the charged particle emission time was about 15 ps. The ablation mechanism was also discussed.

**Keywords** Femtosecond laser pulse; Ablation; Magnesia; Ultrafast dynamics



**Xu Shizhen** was born in 1979 and received her doctor's degree of Optical Engineering at the State Key Laboratory of High Field Laser Physics, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences. Her research interests are nonlinear optics, ultrafast dynamics of laser-material interaction, laser ablation and laser material processing.