

Nd:YAG 纳秒脉冲激光水下烧蚀锗靶研究

黄宏坤, 来建成*, 陆 健, 李振华

(南京理工大学理学院, 江苏南京 210094)

摘要: 激光在液体中烧蚀靶材不仅能改变靶材表面形貌, 还能在溶液中制备出微纳材料。作为一种“绿色”、低成本以及方便操作的材料制备方法受到许多学者的关注。利用 Nd:YAG 纳秒脉冲激光在水下烧蚀锗靶制备微米级和亚微米级锗颗粒。通过紫外-可见吸收光谱、X 射线衍射谱 (XRD) 和扫描电子显微镜 (SEM), 研究了锗颗粒产物的特性。接着, 具体研究了锗靶在激光烧蚀后的凹坑形貌和烧蚀质量。发现烧蚀质量随着激光脉冲次数的增加而增加, 但增加的比例却在下降, 即烧蚀效率在降低。最后, 分析了烧蚀效率降低的原因, 为提高液相激光烧蚀法制备材料的效率提供理论参考和可行方案。

关键词: 液相激光烧蚀; 锗颗粒; 凹坑形貌; 烧蚀效率

中图分类号: O439 文献标志码: A DOI: 10.3788/IRLA20190498

Study on Nd:YAG ns pulsed laser ablation of Ge target in water

Huang Hongkun, Lai Jiancheng*, Lu Jian, Li Zhenhua

(School of Science, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: Laser ablation in liquid can modify the target morphology, as well as fabricate micro-nano materials in the solution. Many researchers were attracted by this method, because it was chemically clean, low cost and simple operation. Here, germanium particles with micron and submicron scale were prepared by Nd: YAG nanosecond pulsed laser ablation in water. The characteristics of germanium particles were studied by ultraviolet-visible absorption spectrum (uv-vis), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). Then, studied the target morphology and ablation quality were studied after laser ablation of the germanium target. It was found that the ablation quality increases with the number of laser pulses, but the increase rate decreases, which means the ablation efficiency decreases. Finally, the reasons for the decrease of ablation efficiency were discussed to provide theoretical reference and feasible strategy for improving the preparation rate of materials fabricated by laser ablation in liquid.

Key words: laser ablation in liquid; germanium particles; target morphology; ablation efficiency

收稿日期: 2019-12-10; 修订日期: 2020-02-25

作者简介: 黄宏坤 (1986-), 男, 博士生, 主要从事激光与物质相互作用方面的研究。Email: hkh@njust.edu.cn

通讯作者: 来建成 (1978-), 男, 副教授, 博士生导师, 博士, 主要从事激光应用方面的研究。Email: laijiancheng@njust.edu.cn

0 引言

自高能激光问世以来,激光烧蚀技术一直是人们研究的热点,它在国防军事、航空航天、材料制备与加工等领域都有广泛的应用^[1]。学者们利用激光烧蚀技术进行厘米级空间碎片清除^[2]、对航空航天材料和探测器材料进行损伤研究^[3-4]、在材料表面进行微纳结构制备^[5]。针对材料的制备与加工,人们还提出了利用水环境辅助法对材料表面进行加工^[6],以及在溶液环境中利用激光烧蚀(Laser Ablation in Liquid, LAL)制备微纳材料^[7]。

LAL 是一种“绿色”、低成本以及方便操作的微纳材料制备方法。该方法的基本原理是利用高能脉冲激光对溶液中的靶材进行烧蚀,通过烧蚀产生的靶材物质和溶液反应制备所需要的材料。相比传统的微纳材料生产工艺,如金属-有机气相沉积、分子束外延法等,LAL 由于在烧蚀过程中等离子体和空泡在束缚下能够形成高温高压环境,所以不需要人为提供极端温度和压力环境,非常有利于材料的合成^[8]。国内外学者利用这种方法进行了各种材料制备的研究。利用液相激光烧蚀制备各种金属、合金、氧化物纳米晶,研究激光参数、溶液性质以及靶材材料对制备结果的影响^[9]。虽然液相激光烧蚀法已经被广泛地应用于制备各类微纳结构中,但其制备效率低,阻碍了其进一步的发展。于是,针对液相激光烧蚀机理和过程,开展了进一步的研究,希望从根本上解决这一问题。研究认为,主要原因是随着烧蚀的进行,溶液中

的产物颗粒浓度不断上升,使到达靶面的激光能量下降,从而导致烧蚀效率降低^[10]。因此,最直接的方法是提高激光能量来提高效率。此外,研究人员还提出改变液体层参数以及聚焦透镜的距离来提高烧蚀效率^[11];利用高功率高重复率超快扫描激光系统提高烧蚀效率^[12];利用微流控辅助的液相脉冲激光烧蚀技术提高烧蚀效率^[13]。然而,大部分的研究分析仅仅关注产物颗粒,忽略了烧蚀靶材表面的变化。其实烧蚀靶材表面产生的凹坑与烧蚀产物紧密联系。

文中利用 1 064 nm、脉宽 7 ns 的脉冲激光聚焦后烧蚀水溶液中的锆靶,制备了微米级和亚微米级锆颗粒。具体研究了锆颗粒产物的特性、锆靶在激光烧蚀后的凹坑形貌,以及随着激光烧蚀的进行,凹坑深度和烧蚀质量的变化过程,进一步分析了烧蚀效率降低的原因,为提高液相激光烧蚀法制备材料的效率提供理论参考和可行方案。

1 实验方案

液相激光烧蚀法制备材料装置如图 1 所示。Nd:YAG 纳秒脉冲激光器产生的激光束(波长 1 064 nm,脉宽 7 ns,重复频率 10 Hz)经反射镜、聚焦镜(焦距 15 cm)装置,聚焦在锆靶(纯度 99.999%)上,靶材位于烧杯中的溶液底部。烧杯里放置磁子,激光烧蚀制备材料时利用磁力搅拌器对产物溶液进行搅拌,使溶液混合均匀,避免颗粒集中于靶材表面影响烧蚀。所有实验过程在常温常压下进行。图 1 的插图给出了液相激光烧蚀靶材的微观过程,可分为主要的三个阶段

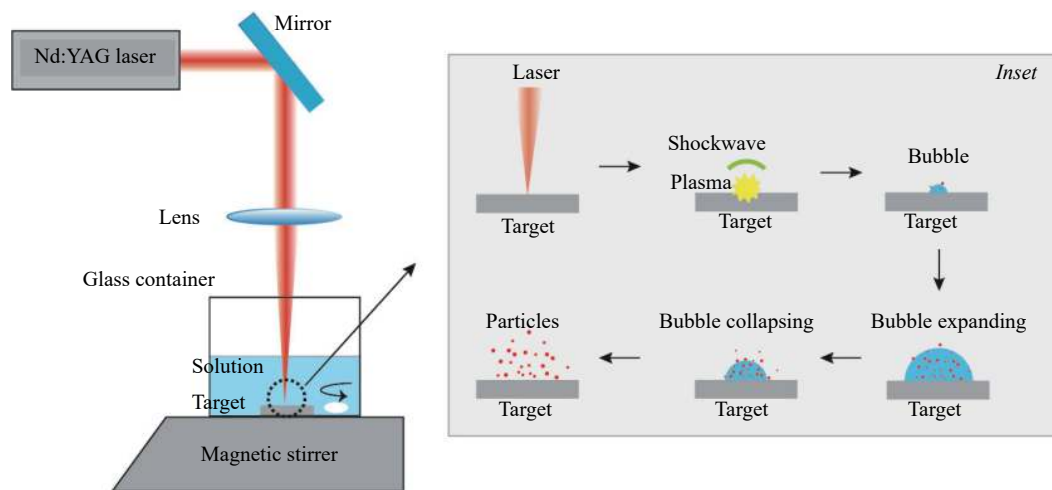


图 1 液相激光烧蚀法制备材料装置图

Fig.1 Experimental setup of laser ablation in liquid for materials fabrication

段: 等离子体相阶段, 气相 (气泡) 阶段, 气泡溃灭后固相颗粒与周围液相环境接触长大阶段。首先激光脉冲聚焦到靶材表面, 靶材表面迅速产生等离子体及其冲击波, 随后等离子体快速溃灭, 气泡开始形成, 接着气泡经历膨胀和收缩, 直至溃灭。微纳米颗粒在气泡内部成核生长, 气泡溃灭后, 颗粒被释放于溶液中, 与溶液进一步接触反应, 形成最终产物。

2 结果分析

2.1 微纳米颗粒产物

锗是一种非常重要的半导体材料, 在光电领域中应用广泛。不同形貌或结构的锗材料, 如块体锗、锗微纳米颗粒、锗纳米线等, 具有不同的光学、电学性能。目前关于液相激光在溶液中烧蚀锗靶的研究还较少^[14]。文中利用图 1 的实验装置进行烧蚀实验, 激光脉冲能量设置为 100 mJ, 聚焦后光斑大小 1 mm, 烧蚀时间为 20 min。烧蚀靶材为锗靶, 溶液为去离子水。液相激光烧蚀锗靶后的产物 XRD 谱如图 2 所示。锗晶体标准的 XRD 峰位在 27.3°、45.3°、53.7°、66.0° 和 72.8°, 分别对应 (111)、(220)、(311)、(400) 和 (331) 晶面。液相激光烧蚀锗靶后产物的 XRD 谱与标准图谱峰位对应较好, 说明产物为锗颗粒, 且结晶性较好。烧蚀后的产物溶液及其紫外可见吸收光谱如图 3 所示。发现烧蚀后溶液颜色明显改变, 由烧蚀前的澄清透明变为棕褐色, 说明溶液中已悬浮很多锗颗粒。从产物溶液的紫外可见吸收光谱图上发现, 在 287 nm 附近有明显的吸收峰。参考文献 [15] 的锗块体在 288 nm 有尖锐的吸收峰, 在 550 nm 附近有一个平缓的小吸收鼓包。从锗的能带结构图^[16]中可知这两个吸收峰是由于特定位置的直接带隙吸收跃迁产生的。对于不同尺寸的锗纳米晶还可能出现其他的吸收峰位, 比如 300、350 nm^[15]。无论什么形貌的锗材料, 在 300 nm 左右总会会出现一个吸收峰。这里利用液相激光烧蚀法制备的锗颗粒也在 300 nm 左右出现一个吸收峰, 但它的半高宽较宽, 吸收波段可一直延续到可见光波段。

图 4 和图 5 为液相激光烧蚀锗靶后产物颗粒的扫描电子显微镜图以及根据该图统计的粒径分布。从图中可以看到锗颗粒的基本形貌为球状, 将 SEM 图局部放大后可以发现, 颗粒并不是规则的球形, 颗

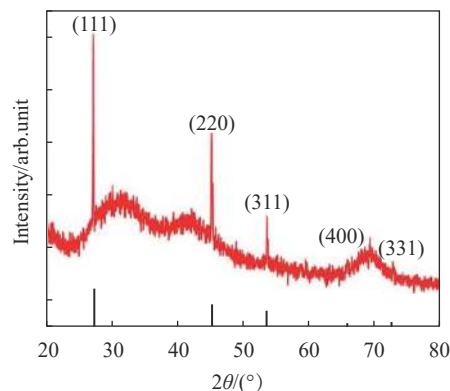


图 2 激光水下烧蚀锗靶后的产物 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of the particle products obtained by laser ablation of Ge target in water

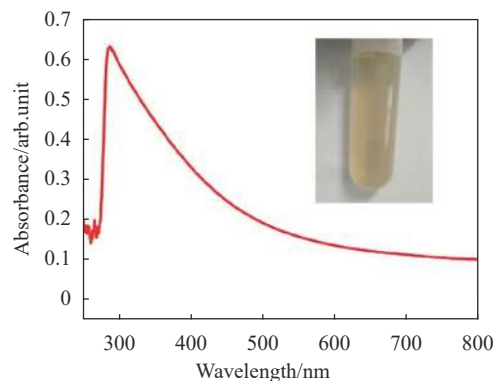


图 3 激光水下烧蚀锗靶后的产物溶液及其紫外可见吸收光谱

Fig.3 Solution product after laser ablation of Ge target in water and its uv-visible absorption spectra

粒直径在 0.3 ~ 2.9 μm 之间, 平均直径为 1.1 μm。图 5 的粒径分布在 0.9 μm, 1.3 μm 处都呈现了峰值, 图 4 中也可明显看出大颗粒和小颗粒并存的情况。因此推测烧蚀过程中一方面靶材被烧蚀形成产物颗粒, 由于周围压强、空泡等的影响使形成的颗粒大小不一。这些已形成的颗粒会悬浮于溶液中, 随着烧蚀的不断进行, 溶液中的颗粒浓度不断增加。另一方面激光束聚焦过程中会经过溶液, 会和悬浮于溶液中的颗粒相互作用, 并存在两种过程: 一种大颗粒烧蚀变成小颗粒; 另一种小颗粒熔融合成大颗粒。两种情况都将影响最终产物的粒径分布。目前, 大多数已报道的液相激光烧蚀法制备的锗颗粒的粒径为纳米或亚微米量级^[17-18]。Marina Rodio 等人使用 15 mJ 不同波长 (1 064、532、355 nm) 的 ps 激光在水溶液中烧蚀 60 min 制备了 40 ~ 2 nm 粒径的锗纳米晶^[18]。Dongshi Zhang 等人利用能量为 75 μJ 波长为 532 nm 的 ps 激

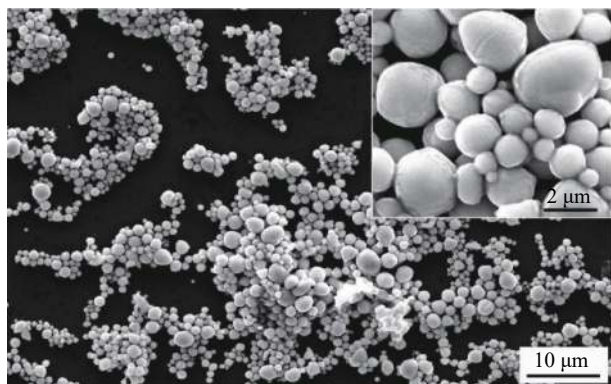


图 4 激光水下烧蚀锗靶后产物颗粒的 SEM 图像

Fig.4 SEM image of particle products obtained by laser ablation of Ge

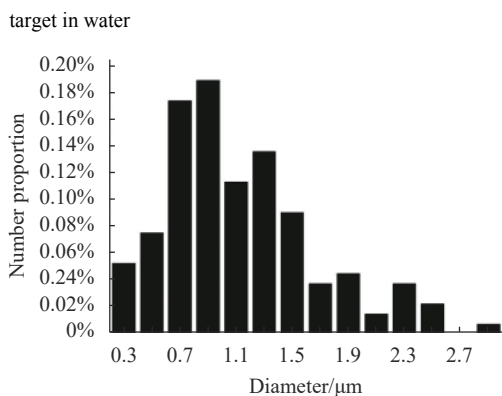


图 5 激光水下烧蚀 Ge 靶后产物颗粒的粒径分布

Fig.5 Size distribution of the particle products obtained by laser ablation of Ge target in water

光在流动的水和异丙醇溶液中制备 0.2~1.8 μm 粒径的锗颗粒^[17]。因此,产物的粒径和实验中使用的激光参数以及溶液有很大关系。

2.2 靶材形貌

除了溶液中的锗颗粒产物,还具体研究了锗靶在激光烧蚀后的凹坑形貌,以及随着激光烧蚀的进行,凹坑深度的变化过程,如图 6 所示。图 6(a) 给出了激光烧蚀脉冲次数 $N=1$ 、10、100、1 000 时的显微镜照片。可以看出,凹坑的直径变化不大,这与激光光斑的直径有关。凹坑的深度在逐渐加深, $N=1$ 时,从显微镜图上可以清楚的看到凹坑底部形貌; $N=10$ 时,底部形貌变得不清晰; $N=100$ 时,隐约可以看到凹坑底部; $N=1 000$ 时,已看不到凹坑底部。为了得到凹坑的具体深度,利用白光共聚焦显微镜对靶材表面的 3D 形态进行了测试,见图 6(b)。图 6(c) 给出了 $N=100$ 时烧蚀凹坑的剖面轮廓,图 6(d) 给出了凹坑深度随激光烧蚀脉冲数量的变化。从图中可以看出凹坑成锥状,凹坑深度随激光脉冲次数的增加而增加。利用凹坑的锥状形貌,可以近似算出烧蚀凹坑体积和烧蚀质量,如表 1 所示。烧蚀质量也随着激光脉冲次数的增加而增加,但增加的比例却在下降,即烧蚀的效率在降低。整个烧蚀过程和机理类似于激光打孔,包括表面蒸发、表面凹陷、孔的形成等阶段。对于凹坑的变

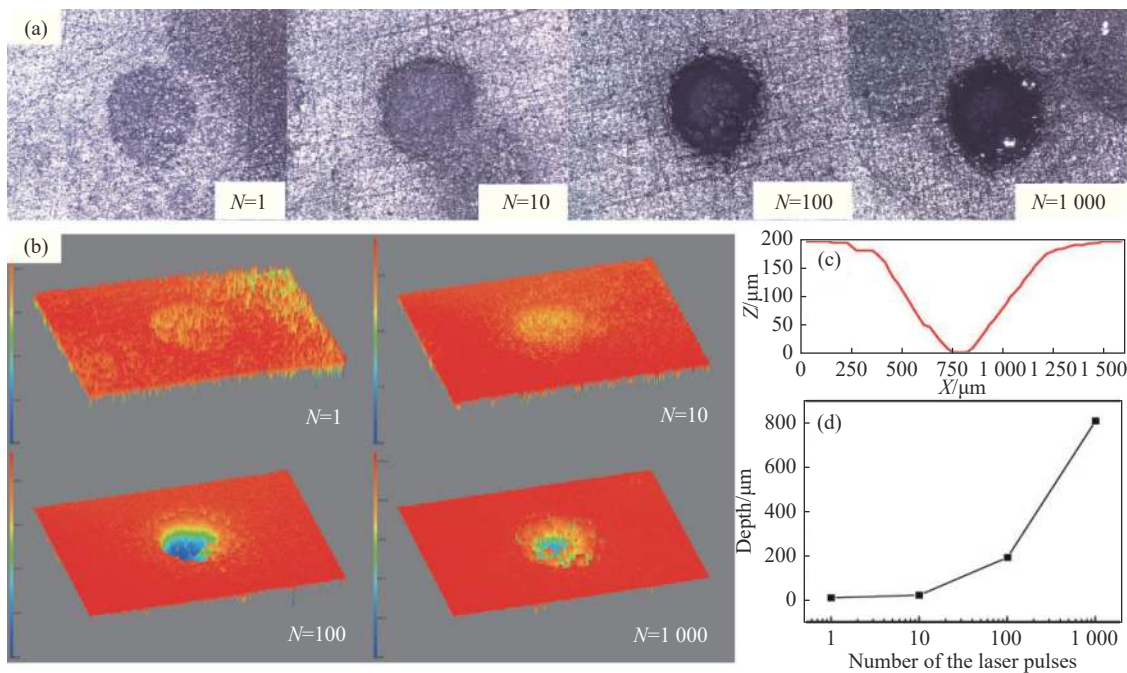


图 6 不同数量的激光脉冲烧蚀后的靶材形貌

Fig.6 Target morphology after ablation of different number of laser pulses

化过程这里的结果也与其他激光打孔文献类似见参考文献 [16-17]。

表 1 不同数量的激光脉冲烧蚀凹坑体积和烧蚀产物质量

Tab.1 Ablated volume and mass after ablation by different number of laser pulses

Number of laser pulses	1	10	100	10 000
Ablated volume/mm ³	0.00104	0.00461	0.03738	0.15626
Ablated mass/mg	0.00557	0.02466	0.20000	0.83601

烧蚀凹坑的变化过程可以反映激光烧蚀效率和溶液中微纳米颗粒的产率。从上面的结果中,可以看出随着激光烧蚀的进行烧蚀效率将不断下降。一方面是大家公认的原因,随着烧蚀的进行,溶液中的产物颗粒浓度不断上升,使到达靶面的激光能量下降,从而导致烧蚀效率降低;另一方面,随着凹坑的加深,激光需要进入凹坑内部进行烧蚀,由于烧蚀位置的变化以及凹坑的束缚使部分喷射的物质沉积在凹坑内部,最终导致烧蚀效率降低。因此,仅仅通过延长烧蚀时间很难达到提高微纳米颗粒产率的目的,建议在烧蚀一段合适的时间后通过改变激光烧蚀的位置来提高烧蚀效率。

3 结 论

利用 Nd:YAG 纳秒脉冲激光在水下烧蚀锆靶制备了微米级和亚微米级锆颗粒。通过紫外-可见吸收光谱、X 射线衍射谱 (XRD) 和扫描电子显微镜 (SEM), 研究了锆颗粒产物的特性。发现产物的结晶性较好, 在 287 nm 附近有明显的吸收峰。锆颗粒并不是规则的球形, 平均直径为 1.1 μm。推测烧蚀过程中一方面靶材被烧蚀形成产物颗粒, 由于周围压强、空泡等的影响使形成的颗粒大小不一。这些颗粒会悬浮于溶液中, 随着烧蚀的不断进行, 溶液中的颗粒浓度不断增加。另一方面激光束聚焦过程中会经过溶液, 会和悬浮于溶液中的颗粒相互作用。两种情况都将影响最终产物的粒径分布。此外, 笔者还具体研究了锆靶在激光烧蚀后的凹坑形貌, 以及随着激光烧蚀的进行, 凹坑深度和烧蚀质量的变化过程。发现凹

坑成锥状, 凹坑深度和烧蚀质量随激光脉冲次数的增加而增加, 但增加的比例却在下降, 即烧蚀的效率在降低。烧蚀效率降低的原因主要是: (1) 随着烧蚀的进行, 溶液中的产物颗粒浓度不断上升, 使到达靶面的激光能量下降, 从而导致烧蚀效率降低; (2) 随着凹坑的加深, 激光需要进入凹坑内部进行烧蚀, 由于烧蚀位置的变化以及凹坑的束缚使部分喷射的产物沉积在凹坑内部, 最终导致烧蚀效率降低。

文中的研究结果一方面为制备不同形貌或结构的锆材料提供方案, 拓宽其光电应用; 另一方面为提高液相激光烧蚀法制备材料的效率提供理论参考和可行方案。

参考文献:

[1] Cheng Yong, Zhu Mengzhen, Ma Yunfeng, et al. Mechanism and effects of complex laser ablation [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2016, 45(11): 1105005. (in Chinese)
程勇, 朱孟真, 马云峰, 等. 激光复合损伤机理与效应研究[J]. 红外与激光工程, 2016, 45(11): 1105005.

[2] Wen Ming, Li Nanlei, Wu Jie. Experimental study on impulse coupling characteristics of 532 nm/1 064 nm laser ablated Al target [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2017, 46(S1): S106005. (in Chinese)
文明, 李南雷, 吴洁. 532 nm/1 064 nm 激光烧蚀铝靶冲量耦合特性实验研究[J]. 红外与激光工程, 2017, 46(S1): S106005.

[3] Zhang Changbin, Shao Junfeng, Li Xuelei, et al. Femtosecond pulsed laser induced damage characteristics on Si-based multi-layer film [J]. *Chinese Optics*, 2019, 12(2): 371-381. (in Chinese)
郑长彬, 邵俊峰, 李雪雷, 等. 飞秒脉冲激光对硅基多层膜损伤特性[J]. 中国光学, 2019, 12(2): 371-381.

[4] Li Wenzhi, Wei Chenghua, Gao Lihong, et al. Relationship between laser ablation threshold of graphite-SiO₂ and scattering light signal [J]. *Chinese Optics*, 2016, 9(6): 642-648. (in Chinese)
李文智, 韦成华, 高丽红, 等. 散射光信号与石墨-二氧化硅激光辐照烧蚀阈值的关系[J]. 中国光学, 2016, 9(6): 642-648.

[5] Zhang Chengyun, Liu Haiying, Man Wenqing, et al. Femtosecond laser induced surface micro-and nano-structures by orthogonal scanning processing [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2017, 25(12): 3063-3069. (in Chinese)
张成云, 刘海英, 满文庆, 等. 飞秒激光正交线扫描诱导表面微纳结构[J]. 光学精密工程, 2017, 25(12): 3063-3069.

- [6] Yao Yansheng, Chen Qingbo, Wang Jun, et al. Water-jet assisted laser precision processing of Si_3N_4 ceramics [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2018, 26(11): 2723-2731. (in Chinese)
姚燕生, 陈庆波, 汪俊, 等. 氮化硅陶瓷水射流辅助激光精密加工[J]. *光学精密工程*, 2018, 26(11): 2723-2731.
- [7] Zeng H, Du X W, Singh S C, et al. Nanomaterials via laser ablation/irradiation in liquid: a review [J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(7): 1333-1353.
- [8] Kai L, Jun C, Huasong Q, et al. Bubble dimer dynamics induced by dual laser beam ablation in liquid [J]. *Applied Physics Letters*, 2018, 113(2): 021902.
- [9] Amendola V, Meneghetti M. What controls the composition and the structure of nanomaterials generated by laser ablation in liquid solution [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15(9): 3027-3046.
- [10] Chen J, Li X, Gu Y, et al. Probing mesoscopic process of laser ablation in liquid by integrated method of optical beam deflection and time-resolved shadowgraphy [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 489(S1): 38-46.
- [11] Barsch N, Jakobi J, Weiler S, et al. Pure colloidal metal and ceramic nanoparticles from high-power picosecond laser ablation in water and acetone [J]. *Nanotechnology*, 2009, 20(44): 445603.
- [12] Streubel R, Barcikowski S, Gokce B. Continuous multigram nanoparticle synthesis by high-power, high-repetition-rate ultrafast laser ablation in liquids [J]. *Optics Letters*, 2016, 41(7): 1486-1489.
- [13] Guan Kaimin, Liu Jinqiao, Xu Ying, et al. Efficient pulsed laser ablation in liquid based on microfluidic technology [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2017, 44(4): 0402006. (in Chinese)
关凯珉, 刘晋桥, 徐颖, 等. 基于微流控技术的高效液相脉冲激光烧蚀法[J]. *中国激光*, 2017, 44(4): 0402006.
- [14] Iqbal M H, Bashir S. Laser induced surface and structural modification of germanium in liquid environments [J]. *Journal of Laser Applications*, 2018, 30(1): 012005.
- [15] Wilcoxon J P, Provencio P P, Samara G A. Synthesis and optical properties of colloidal germanium nanocrystals [J]. *Physical Review B*, 2001, 64(3): 035417.
- [16] Sze S M, Ng K K, Physics of Semiconductor Devices[M]. New York: John Wiley & Sons, 2006.
- [17] Zhang D S, Lau M, Lu S W, et al. Germanium sub-microspheres synthesized by picosecond pulsed laser melting in liquids: educt size effects [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 40355.
- [18] Rodio M, Scarpellini A, Diaspro A, et al. Tailoring of size, emission and surface chemistry of germanium nanoparticles via liquid-phase picosecond laser ablation [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(46): 12264-12271.