

文章编号: 1000-324X(2007)02-0328-05

飞秒激光烧蚀  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  透明陶瓷的实验研究余本海<sup>1,2</sup>, 戴能利<sup>1</sup>, 李玉华<sup>1</sup>, 郑启光<sup>1</sup>, 陆培祥<sup>1</sup>

(1. 华中科技大学 武汉光电国家实验室激光科学与技术部, 光电子科学与工程学院, 武汉 430074;

2. 信阳师范学院 物理电子工程学院, 信阳 464000)

**摘要:** 实验研究了 800nm 飞秒激光与  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  透明陶瓷的相互作用, 得到其在单脉冲、多脉冲情况下的损伤阈值和损伤面积, 用 CCD 成像技术和扫描电镜观察了烧蚀点的形貌特征, 用显微红外光谱仪测试了烧蚀区域的透过光谱. 结果表明: 单脉冲烧蚀条件下, 烧蚀面积与脉冲能量近似为线性关系, 而在多脉冲烧蚀条件下, 烧蚀面积随着脉冲数量的增加呈近似波尔兹曼 (Boltzmann) 增大; 当激光功率接近损伤阈值时, 烧蚀后的区域在波数为  $2500\sim 7000\text{cm}^{-1}$  范围内的红外透过率由 82% 提高到 86%, 当激光功率超过损伤阈值后, 透过率降低 20% 左右.

**关键词:** 飞秒激光;  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  透明陶瓷; 损伤阈值; 红外透过率

**中图分类号:** O739 **文献标识码:** A

Experimental Study on the Ablation of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  Transparent Ceramic by a Femtosecond LaserYU Ben-Hai<sup>1,2</sup>, DAI Neng-Li<sup>1</sup>, LI Yu-Hua<sup>1</sup>, ZHENG Qi-Guang<sup>1</sup>, LU Pei-Xiang<sup>1</sup>

(1. Wuhan National Laboratory for Optoelectronics and Institute of Optoelectronics Science & Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China; 2. College of Physics & Electronics Engineering, Xinyang Normal University, Xinyang 464000, China)

**Abstract:** The damage threshold and ablation area for  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  transparent ceramic (MATC) by a femtosecond laser pulse at a wavelength of 800nm were studied. The ablated spots were examined by means of a charge coupled device (CCD) camera and a scanning electron microscope (SEM). The IR transmission properties of MATC machined by femtosecond laser pulses were measured by a micro-IR spectrum device. The result shows that the damaged area exhibits a linear dependence with the increase of pulse energies under the condition of a single pulse, and the area is Boltzmann distribution with the increase of the pulse number under the condition of multipule pulses. The ablated spot under optimized energy pulses (near the damage threshold energy) can improve the IR transmission from 82% to 86% in the band of  $2500\sim 7000\text{cm}^{-1}$  for MATC. When the pulse energy exceeds the threshold energy, the transmission of MATC decreases rapidly by 20%.

**Key words** femtosecond laser;  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  transparent ceramic; damage threshold; IR transmission

## 1 引言

近年来, 飞秒激光由于其“超快”、“超强”特性而在材料微结构制作领域中体现出独特魅力. 其“超快”特性使脉冲宽度可以达到飞秒量级 ( $1\text{fs}=10^{-15}\text{s}$ ),

远远短于材料中电子弛豫到晶格的时间 (ps 量级), 因此产生的热效应和热扩散明显低于长脉宽 (ps, ns) 激光器. 其“超强”特性可以引起透明介电材料的多光子吸收效应, 从而导致非线性光子电离,

收稿日期: 2006-04-17, 收到修改稿日期: 2006-06-30

基金项目: 国家自然科学基金 (10574050)

作者简介: 余本海 (1970-), 男, 博士研究生, 副教授. E-mail: hnyubenhai@163.com

通讯联系人: 陆培祥. E-mail: lupeixiang@mail.hust.edu.cn

如: 多光子电离, 隧道电离和雪崩电离等. 利用飞秒激光的非线性效应对透明材料的烧蚀与改性研究受到极大关注, 如对各种硅酸盐玻璃<sup>[1-3]</sup>、硼硅酸盐玻璃<sup>[4,5]</sup>、磷酸盐玻璃<sup>[6]</sup>、氟化物玻璃<sup>[7,8]</sup>、晶体<sup>[9,10]</sup>等的烧蚀与改性研究, 人们主要关注烧蚀后材料折射率的改变、透过率的变化、光致暗化与损伤等方面, 并已经应用于制作光波导<sup>[11,12]</sup>、光耦合<sup>[13]</sup>、光存储<sup>[14]</sup>等光电子器件领域.

激光烧蚀透明介电材料时, 如果激光的功率密度较低, 则透明材料会具有很高的透过率, 当激光的功率密度超过透明材料的“损伤阈值”以后, 透明材料对激光能量的非线性吸收较强. 人们一般认为, 飞秒激光对透明材料的损伤原因是在激光照射下, 大量的价带电子转变为导带电子, 使其密度迅速增加, 当其密度超过等离子体密度时, 材料开始大量吸收激光能量, 从而导致材料的破坏. 从价带电子到导带电子的转变途径有多光子电离过程和碰撞电离过程, 研究结果表明, 飞秒激光烧蚀石英玻璃、氧化铝等透明材料主要是多光子电离起重要作用<sup>[15,16]</sup>.

$\text{MgAl}_2\text{O}_4$  透明陶瓷 (MATC) 既具有陶瓷的耐高温、耐磨损、耐腐蚀、抗冲击、高强度、高硬度、良好的电绝缘性能等优点, 又具有蓝宝石晶体、石英玻璃的光学性能, 具有从紫外到近红外光波段 ( $0.3\sim 6.5\mu\text{m}$ ) 的良好透过能力, 因此广泛用于导弹双波段制导 (紫外、红外) 光学整流罩, 透明装甲光电对抗、聚变系统、瓦斯探测器窗口、棱镜、投影电视发光基片、集成电路衬底等领域. 研究飞秒激光与 MATC 相互作用产生的材料物理效应一方面可以加深对透明材料激光改性的理解, 另一方面可以对 MATC 进行微细加工, 有利于拓宽其在微光器件制作方面的应用.

本工作实验研究了飞秒激光脉冲与 MATC 的相互作用, 得到其在单脉冲、多脉冲等情况下的损伤阈值的变化, 以及其损伤面积的改变大小与不同单脉冲能量和作用时间的关系, 同时, 我们用 CCD 成像技术和扫描电镜观察了烧蚀点的形貌, 并分析了不同激光能量作用后对 MATC 透过率的影响, 并首次发现飞秒激光脉冲烧蚀后红外透过率提高的现象, 这使 MATC 在微光器件领域有着新的应用前景.

## 2 实验

实验装置如图 1 所示, Ti:Sapphire 激光系统输

出激光的脉冲宽度为  $(50\pm 5)\text{fs}$ , 中心波长为  $800\text{nm}$ , 重复频率为  $1000\text{Hz}$ , 激光脉冲能量在  $0\sim 2\text{mJ}$  连续可调, 与 MATC 作用的脉冲数量通过机械快门 (shutter) 控制, 并通过 4 倍物镜 (OM,  $\text{NA}=0.1$ ) 聚焦在样品上表面, 根据光斑直径  $D$  与激光波长  $\lambda$  和聚焦物镜数值孔径  $\text{NA}$  的关系  $D=1.22\times\frac{\lambda}{\text{NA}}$ , 聚焦后照射在样品表面的束斑直径约为  $10\mu\text{m}$ . 三维控制平台在  $x$ 、 $y$  轴的控制精度为  $0.03\mu\text{m}$ , 在  $z$  轴的控制精度为  $1\mu\text{m}$ . 实验使用的样品为北京中非人工晶体研究所提供, 其尺寸为  $10\text{mm}\times 5\text{mm}\times 1.5\text{mm}$ , 在  $800\text{nm}$  处的折射率为  $1.708$ , 熔点为  $2135^\circ\text{C}$ , 密度为  $3.58\text{g}/\text{cm}^3$ . 实验中, 可通过 CCD 成像技术观察到飞秒激光对 MATC 的烧蚀过程, 并可对烧蚀点进行成像观察, 如图 2 所示.

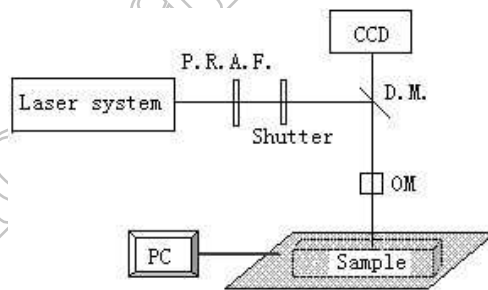


图 1 飞秒激光烧蚀 MATC 的实验装置

Fig. 1 Femtosecond laser processing system with a polarization rotation attenuation filter, mechanical shutter, XYZ stage, and CCD camera

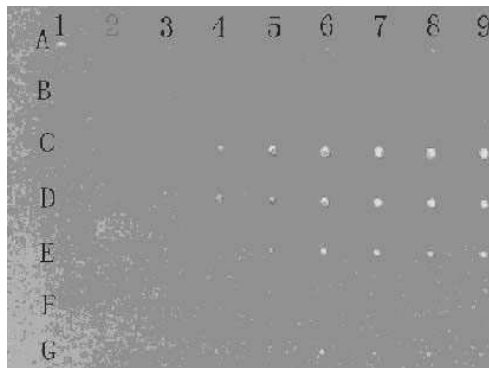


图 2 不同参数的飞秒脉冲烧蚀后的 CCD 照片

Fig. 2 Various modification spots with different pulse energies observed by CCD camera

## 3 结果和讨论

### 3.1 单脉冲和多脉冲烧蚀的损伤阈值

透明介质的暗化阈值和损伤阈值是飞秒激光与透明材料相互作用研究中的热点. 透明介质的暗化是由于飞秒激光的光强足够大, 使得照射处透明介质产生了多光子吸收, 激发出自由电子并留下空

穴, 结果产生色心, 即光致暗化现象. 玻璃的暗化阈值约为  $10^{12} \text{W/cm}^2$  [17,18], 而与玻璃相比, 在晶体中形成色心要困难一些 [19], 这与我们的实验结果是一致的. 我们将激光脉冲作用 MATC 后在显微镜下观察到有永久性损伤时的能量值作为损伤阈值.

实验中分别采用不同能量的单脉冲和多脉冲对 MATC 进行烧蚀, 结果如图 2 所示, A、B 两行作用点为单脉冲烧蚀点, 其余为不同能量下多脉冲作用. 实验结果表明, 在单脉冲激光作用下, 当激光功率密度达到  $6.0 \times 10^{12} \text{W/cm}^2$  时, MATC 开始暗化, 当激光功率密度达到  $2.4 \times 10^{13} \text{W/cm}^2$  时, MATC 开始损伤. 图 3 所示为不同飞秒脉冲数量烧蚀 MATC 的损伤阈值, 由图 3 可以看出用多脉冲烧蚀时, 作用脉冲的数量越多, 损伤阈值就越低, 用 4 个脉冲烧蚀时, 损伤阈值为  $1.2 \times 10^{13} \text{W/cm}^2$ , 用 1000 个脉冲烧蚀时, 损伤阈值降低到  $4.0 \times 10^{11} \text{W/cm}^2$ , 这说明飞秒激光对 MATC 烧蚀时的能量具有一定的累积效应. 在实验中还发现, 当单脉冲的激光功率密度  $< 2.6 \times 10^{11} \text{W/cm}^2$  时, 无论烧蚀时间多长, MATC 不会出现暗化和损伤.

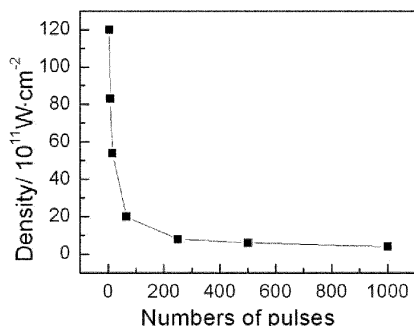


图 3 不同飞秒脉冲数量烧蚀 MATC 的损伤阈值  
Fig. 3 Damage threshold of MATC after femtosecond laser ablation with various numbers of pulses

### 3.2 不同激光参数对烧蚀点面积和形貌的影响

利用激光光束场强在横截面上的高斯分布, 通过对单脉冲积分可以得到激光强度分布与脉冲能量  $U$  的关系为:

$$E = \frac{2U}{\pi \cdot \omega_0^2} \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega_0^2}\right)$$

其中  $E$  为能量密度,  $U$  为脉冲能量,  $r$  为烧蚀区域的半径. 图 4(a) 是在单脉冲烧蚀时, 实验测得 MATC 烧蚀点的面积与激光能量的关系, 可以看出在激光能量较低时, MATC 出现暗化但并没有损伤, 这时激光能量的增大对暗化点面积的影响较小, 随着激光能量的进一步增大, MATC 出现损伤, 此时损伤面积与激光能量近似呈线性增大,

其结果与上式的理论分析一致, 与飞秒激光烧蚀氧化铝晶体的结果也相似 [16]. 图 4(b) 为单脉冲激光能量为  $10.6 \mu\text{J}$  时, 烧蚀面积与脉冲数量的关系, 通过对该曲线拟合, 发现烧蚀点的面积与脉冲数量呈现近似的波尔兹曼分布, 而且从图 4(b) 中的局部放大来分析, 在低于 500 个脉冲数量下, 其损伤面积与脉冲数量的关系更接近波尔兹曼分布.

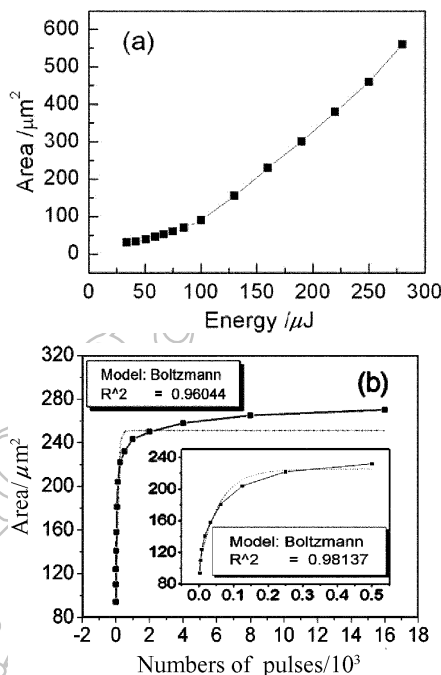


图 4 不同飞秒脉冲参数对烧蚀面积的影响

Fig. 4 Correlation of areas of the ablated regions and pulse parameters

(a) A single pulse; (b) Multiple pulses

图 5 是用扫描电镜 (SEM) 观察到不同能量下激光脉冲烧蚀 MATC 样品的损伤形貌. 图 5(a)~(c) 是 1000 个脉冲作用下, 单脉冲能量分别为  $10.6$ 、 $12.9$  和  $21.3 \mu\text{J}$  的飞秒激光烧蚀的结果, 可以看出由 MATC 表面到内部形成近圆锥形的烧蚀孔, 在晶体表面的烧蚀面积分别约  $40$ 、 $70$ 、 $90 \mu\text{m}^2$ , 而且在烧蚀孔孔壁上均有激光剥离材料后留下的周期性层状分布结构, 能量较低时剥离的层数明显减少. 图 5(d)、(e) 是单脉冲能量为  $12.9 \mu\text{J}$ , 分别为 8 个、16 个脉冲烧蚀的结果, 在晶体表面的烧蚀面积分别约  $20$ 、 $30 \mu\text{m}^2$ , 图 (f) 是图 (e) 的局部放大图片. 可以看出, 能量较低、数量较少的脉冲激光烧蚀后在 MATC 表面呈现大约  $200 \text{nm}$  周期性分布的微结构, Yasuhiko Shimotsuma 等人在研究石英玻璃时也发现了类似的纳米结构, 并认为是由于入射波和近面散射波的干涉造成的结果 [20], 我们认为除了上述原因外, 可能还与晶体的周期性结构有关, 这也是本工作进一步研究的重点.

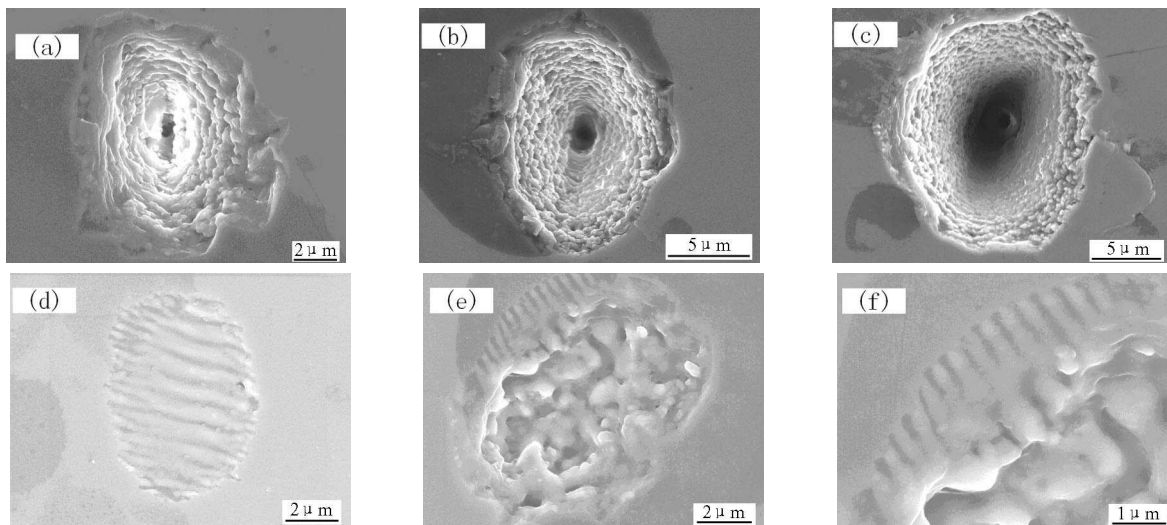


图 5 不同脉冲能量和脉冲数量烧蚀 MATC 的扫描电子显微镜图

Fig. 5 Images of SEM for the structure change of the MATC irradiated with various pulse energies

(a) 10.6 μJ; (b) 12.9 μJ; (c) 21.25 μJ; (d) 8 pulses/12.9 μJ; (e) 16 pulses/12.9 μJ; (f) 16 pulses/12.9 μJ

### 3.3 MATC 烧蚀后对红外透过率的影响

影响 MATC 红外透过率的因素很多, 主要有: 原料与添加剂、晶间气孔与晶内气孔、晶界结构、烧成气氛、表面加工光洁度等, 另外 MATC 的成形压力、烧成温度、产品厚度等对透过率也有重要影响<sup>[21]</sup>. MATC 的理论透过率是通过下式计算:

$$T = \left[ 1 - \frac{(n_D - 1)^2}{(n_D + 1)^2} \right]^2$$

其中  $n_D$  为折射率,  $T$  为透过率, MATC 在越接近红外波段, 其透过率越接近理论透过率<sup>[22]</sup>.

采用德国 Bruker 公司产的 VERTEX 70 型傅立叶变换显微红外 / 拉曼光谱仪分析了不同参数情况下的飞秒脉冲烧蚀 MATC 对其红外透过率的影响. 图 6(a) 所示为单脉冲作用下, 不同能量烧蚀点透过率的变化, 可以发现当激光功率密度在  $1.44 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$  和  $2.04 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$  时 (接近损伤阈值  $2.4 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ ), 波数在  $2500 \sim 7000 \text{ cm}^{-1}$  范围内的透过率高出烧蚀前 4%~6%; 激光功率密度较低或者超过损伤阈值时的透过率低于烧蚀前 8%~20% 左右. 图 6(b) 所示为激光能量在  $12.9 \mu\text{J/Pulse}$  时, 用多脉冲对 MATC 烧蚀 (图 2 中的 E1-E9), 烧蚀点波数在  $2500 \sim 7000 \text{ cm}^{-1}$  范围内的透过率与作用脉冲数量的关系, 可以看出在功率密度接近多脉冲作用损伤阈值时 (图 2 中的 E4, E5) 的透过率明显高于改性前, 而功率密度较低或者高于损伤阈值后的透过率低于烧蚀前, 该结果与  $\gamma$  射线辐照 MATC 的结果相似<sup>[23]</sup>. 何捷等人认为适当剂量的  $\gamma$  射线辐照 MATC 能提高红外透过率是由于局部产生退

火效应, 使部分缺陷中的电子或空穴获得能量从陷阱中逃逸出来, 产生复合, 而且由于局部退火在局部产生热量较大, 使 MATC 中存在的晶界和少量气孔部分消失, 从而减少晶界和气孔引起的散射损耗, 提高红外透过率. 我们通过损伤阈值附近烧蚀点的 SEM 图判断 (如图 5(d)), 当飞秒激光在改性能量阈值附近作用 MATC 时, 由于激光诱导折射率的微小增加, 在材料表面可能形成微凸透镜, 因

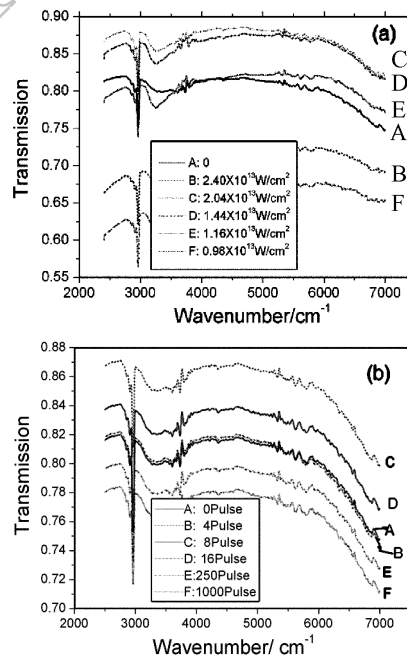


图 6 不同脉冲能量烧蚀 MATC 后对其红外透过率的影响

Fig. 6 IR transmission of the MATC irradiated with various pulse energies

(a) A single pulse; (b) Multiple pulses

此在测量红外透过率时, 光通过改性点时产生光的会聚, 减小了光散射的损耗, 进而提高透过率。

## 4 结论

通过脉冲宽度为 50fs、中心波长为 800nm、重复频率为 1000Hz 的飞秒激光脉冲烧蚀 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 透明陶瓷发现, 在单脉冲作用情况下, MATC 的损伤阈值为  $2.4 \times 10^{13} \text{W/cm}^2$ , 在多脉冲作用情况下, 作用的脉冲数量越多, 损伤阈值就越低, 但当单脉冲的激光功率密度  $< 2.6 \times 10^{11} \text{W/cm}^2$  时, MATC 不会出现损伤; 单脉冲作用下的烧蚀面积与脉冲能量近似呈线性关系, 而多脉冲作用下的烧蚀面积与脉冲数量近似呈波尔兹曼分布; 当激光功率接近损伤阈值时, 烧蚀后的区域在波数为  $2500 \sim 7000 \text{cm}^{-1}$  范围内的透过率由 82% 提高到 86% 左右, 当激光功率超过损伤阈值后, MATC 的透过率降低 20% 左右。

## 参考文献

- [1] Davis K M, Miura K, Sugimoto N, *et al.* *Opt. Lett.*, 1996, **21**: 1729–1731.
- [2] Saliminia A, Nguyen N T, Chin S L, *et al.* *Optics Communications*, 2004, **241**: 529–538.
- [3] Shen M Y, Crouch C H, Carey J E, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **82**: 1715–1717.
- [4] Adela Ben-Yakar, Robert L. Byer, Anthony Harkin, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **83**: 3030–3032.
- [5] Chris B. Schaffer, Alan O. Jamison, and Eric Mazur. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**: 1441–1443.
- [6] James W. Chen, Thomas R. Huser, Subhash H. Risbud, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **82**: 2371–2733.
- [7] Natura U, Feurer T, Ehrt D. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2000, **166-167**: 470–475.
- [8] Miura K, Qiu Jianrong, Mitsuyu T, *et al.* *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1999, **256 & 257**: 212–219.
- [9] Jiang Chengyong, Zhou Guoqing, Xu Jun, *et al.* *Journal of Crystal Growth*, 2004, **260**: 181–185.
- [10] Dyer P E, Maswadi S M, *et al.* *Opt. Commun.*, 1986, **60**: 296–297.
- [11] Efimov O M, Glebov L B, Richardson K A, *et al.* *Optical Materials*, 2001, **17**: 379–386.
- [12] Hirao K, Miura K. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1998, **239**: 91–95.
- [13] Fukuda Takeshi, Ishikawa Shimon, TomokoFujii Tomoko, *et al.* *Proceeding of SPIE-The International Society for Optical Engineering*, V5339, Photo Processing in Microelectronics and Photonic III, 2004. 524–538.
- [14] Qiu Jianrong, Mitsuru S, Takayuki N, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**: 3040–3042.
- [15] 邓蕴沛, 贾天卿, 冷雨欣, 等. 物理学报, 2004, **53 (7)**: 2216–2220.
- [16] 李晓溪, 贾天卿, 冯东海, 等. 物理学报, 2004, **53 (7)**: 2154–2158.
- [17] 姜雄伟, 等 (JIANG Xiong-Wei, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2003, **18 (1)**: 34–38.
- [18] 姜雄伟, 邱建荣, 朱从善, 等. 物理学报, 2001, **50 (5)**: 871–874.
- [19] 姜本学, 赵志伟, 潘守夔, 等. 量子电子学报, 2005, **22 (2)**: 135–141.
- [20] Shimotsuma Y, Kazansky P G, Qiu J, *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2003, **91**: 247405.
- [21] 吉亚明, 等 (JI Ya-Ming, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2004, **19 (2)**: 275–282.
- [22] 黄存新, 雷牧云, 彭载学. 人工晶体学报, 2001, **30 (1)**: 67–71.
- [23] 何捷, 林理彬, 卢勇, 等. 人工晶体学报, 2002, **31 (1)**: 63–66.