

目 录

1 绪言	3
1.1 飞秒激光技术的发展	3
1.2 飞秒激光技术的应用领域	5
2 综述	8
2.1 激光加工技术	8
2.2 飞秒激光微加工技术	9
2.2.1 飞秒激光微加工的特征	9
2.2.2 飞秒激光微加工的机理	10
2.2.3 飞秒激光微加工的最新进展	15
2.3 本文中研究的内容和结构安排	29
3 飞秒激光与物质相互作用的理论模型	30
3.1 与透明介质相互作用的模型	30
3.2 与金属相互作用的模型	34
3.2.1 双温模型	35
3.2.2 分子动力学模型	43
3.2.3 组合的双温—分子动力学模型	44
3.2.4 超快热弹性模型	45
3.3 总结	47
4 飞秒激光脉冲参数的测量	48
4.1 强度自相关法	48
4.2 频率分辨光学开关法	50
4.2.1 频率分辨光学开关法的基本原理	50
4.2.2 二次谐波频率分辨光学开关法	52
4.2.3 脉冲重构算法	55
4.2.4 局限性和误差来源	57
4.2.5 频率分辨光学开关法的相关讨论	62
4.3 飞秒激光脉冲的实验测量	63
4.4 总结	65
5 飞秒激光微加工的研究	66

5.1 飞秒激光微加工的研究	66
5.1.1 飞秒激光微加工实验装置	66
5.1.2 微加工实验结果与讨论	67
5.2 双脉冲飞秒激光微加工的研究	71
5.2.1 双脉冲飞秒激光微加工实验	71
5.2.2 偏振双脉冲飞秒激光微加工实验	76
5.3 飞秒激光导致微突起结构的研究	81
5.4 总结	85
6 总结和展望	87
参考文献	89
韩泽华在攻读博士期间发表的论文目录	103
致谢	104
韩泽华个人简历	105

1 绪言

1.1 飞秒激光技术的发展

近二十年来,从染料激光器到克尔透镜锁模的钛宝石飞秒激光器,以及后来的二极管泵浦的全固态飞秒激光器和飞秒光纤激光器,虽然说飞秒激光的脉冲宽度和能量的记录在不断刷新,但最大进展莫过于获得超快飞秒脉冲变得轻而易举了。美国桑迪亚国家实验室的 Rick Trebino 评论说:“在过去 10 年中,超快技术已有显著改善,钛蓝宝石激光器和现在的光纤激光器正在使这种飞秒激光器的运转变得简洁和稳定。这种激光器现在人们已可买到,而在 10 年前,你却必须自己建立”。比如,著名的飞秒激光系统生产商美国 Clark-MXR 公司将产生高功率飞秒脉冲的所有部件全部集成到一个箱子里,采用掺铒光纤飞秒激光器作为种子源,加上无需调整(No Tweak)的特殊设计,形成了世界上独一无二,超稳定、超紧凑的 CPA2000 系列钛宝石啁啾脉冲放大系统。这种商品化的系统不需要飞秒激光技术专家来操作,完全可以广泛应用于科研和工业上的许多领域里。

由电磁场时域和频域的傅立叶变换关系可知,脉冲时域宽度越窄,相应的脉冲光谱带宽就越宽。因此,要产生超短激光脉冲,必须要用增益与带宽之积很大的增益介质。常用的飞秒激光增益介质有: $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$ 、 Cr:LiSAF 、 Cr:LiCAF 、 Cr:Forsterite 、 Cr:YAG 。这几种晶体都可以用固体激光源泵浦。掺钛蓝宝石晶体($\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$)是目前被广泛应用的飞秒激光晶体,它具有宽的调谐范围,相当大的增益截面,短的荧光寿命,非常高的热导率,优越的化学稳定性和机械稳定性,该类晶体的生长技术已经成熟,所以具有优越的光学质量,用 Nd:YAG 激光泵浦,其总体效率可以达到 40%左右[1]。

除了选择合适的增益介质,还需要使激光器实现锁模运转。而锁模技术作为实现超短超强激光脉冲的关键技术,在过去的四十多年中获得了很大的发展,其发展历程如图 1.1 所示。早期的飞秒锁模激光器是碰撞锁模(CPM)激光器,1985 年美国的 Valdmann 等人采用有机染料 Rhodamine6G (Rh6G)为增益介质,在腔内加入低损耗布儒斯特棱镜对来补偿色散,可以输出中心波长 620nm,脉冲宽度 27fs 的激光脉冲[2]。1987 年福克(R. L. Fork)等人通过运用光纤—棱镜—光栅对压缩技术对碰撞锁模染料激光器的输出脉冲进一步压缩后获得了脉冲宽度为 6fs 的极窄脉冲[3]。不过由于染料激光器结构复杂,调节困难,不利于飞秒激光器的小型化和实用化。80 年代成功获得了人工生长的以钛宝石晶体为代表的多

种性能优良的固体激光晶体,为飞秒激光器的固体化、小型化和实用化奠定了基础。钛宝石晶体具有很宽的荧光光谱宽度(600nm-1200nm)和较大的增益截面面积($\sim 3 \times 10^{-19} \text{cm}^2$)是一种理想的飞秒激光增益介质。

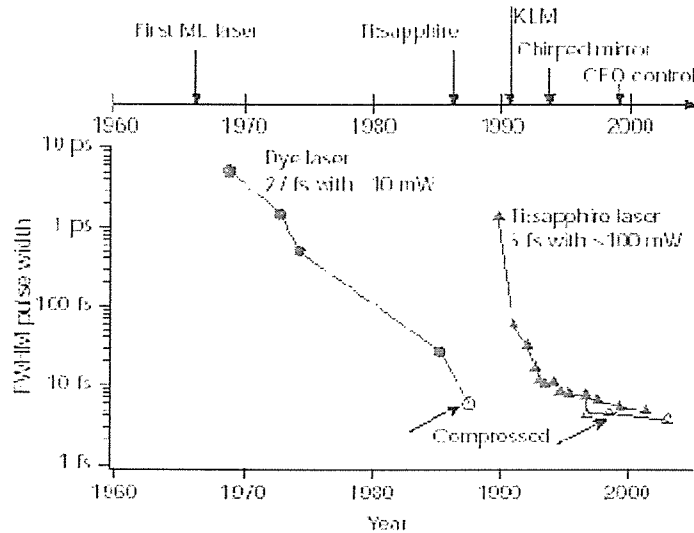


图 1.1 飞秒激光器的发展历程

1991 年 D. E. Spence 等人发现了钛宝石激光器中的自锁模现象,并用 8W 左右的氩离子激光器全腔泵浦,在腔内用 SF14 棱镜对补偿色散,首次获得了 60fs 的超短激光脉冲输出[4]。随后美国 MIT 的 Hause 提出的克尔透镜锁模 (Kerr lens mode-locking, KLM) 理论揭示了钛宝石激光器的锁模机理[5]。在飞秒钛宝石激光器中,由于非线性克尔效应的作用使光束在钛宝石中产生自聚焦现象,与腔内的光阑结合构成了一个等价于快饱和吸收体的自振幅调制器,同时在腔内引入负色散器件来补偿腔内其他器件带来的色散,从而实现多个纵模的位相锁定,获得超短脉冲输出。对钛宝石激光器锁模机理研究的不断深入表明,假设二阶色散与激光频率无关的情况下,脉冲宽度与二阶色散成正比,然而当脉冲宽度小于 30fs 后,高阶色散的影响就变得重要起来,控制高阶色散成为获得更窄脉冲的关键,随着多种色散补偿方法和辅助锁模装置被用于钛宝石飞秒激光器中,飞秒激光脉冲宽度的极限不断被打破。1993 年 M. T. Asaki 等人在掺钛蓝宝石激光器中采用的石英棱镜对进行色散补偿,获得了 10.9fs 的激光脉冲[6]。1994 年 J. P. Zhou 等人采用 2mm 的钛宝石晶体和双石英棱镜对获得了 8.5fs 的激光脉冲[7]。1995 年 A. Stingl 等人利用啁啾介质反射镜作为钛宝石激光器的腔镜来补偿色散,获得了 8fs 的脉冲输出[8]。1997 年 I. D. Jung 等同时使用啁啾镜和棱镜对补偿色散,得到了 6.5fs 的脉冲输出[9]。同年,瑞士联邦工业大学的 U. Keller 等人将 SESAM 应用于钛宝石激光器来启动 KLM 锁模,并用双啁啾镜补偿色散得到了小于 6.5fs 的自启动飞秒锁模脉冲输出[10]。

此外,将飞秒种子光脉冲通过中空光纤或者多孔的光子晶体光纤进行光谱展宽后再用光栅对或者 SLM 等装置对光谱位相的畸变进行纠正,可以获得更短的脉冲宽度,2003 年日本的 K. Yamane 等人将飞秒激光脉冲通过充满氩气的中空光纤产生超连续光谱,然后利用 SLM 对光谱位相进行校正,得到了 3.4fs 的超短激光脉冲输出[11]。最近,他们又通过进一步优化实验方案,获得了 2.8fs, 1.5 个光学周期的变换受限超短激光脉冲输出[12]。

一些物理、化学实验需要脉冲具有极高的峰值功率,飞秒激光振荡器的输出功率通常只有几毫瓦到几百毫瓦,重复频率 100MHz 左右,每脉冲能量大约只有几十个 pJ 到几个 nJ,峰值功率远远不能满足这些实验的需求,这就需要对振荡器输出的脉冲进行放大。但是由于飞秒激光脉冲宽度极窄,直接对振荡器输出的脉冲进行放大会损伤光学器件,产生增益饱和效应降低激光脉冲的放大功率。1985 年 Michigan 大学的 G. Mourou 等提出了啁啾脉冲放大(chirped pulse amplification, CPA)技术[13],即将振荡器输出的超短脉冲通过展宽器后通过放大器放大,经过脉冲选择后的种子脉冲在放大增益介质中充分抽取能量,将放大后的脉冲通过压缩器压缩到较窄的脉冲宽度,这样使整个放大系统的效率得到了很大的提高,而且不会造成光学元器件的损伤。通过啁啾脉冲放大后脉冲的峰值功率得到极大的提高,近几年,已经有多家 100TW ($1\text{TW}=10^{12}\text{W}$) 量级的高功率激光放大器投入运行[14-16]。为了适应一定的实验需求,CPA 放大后的脉冲重复频率一般会降至几 Hz 到几千 Hz,脉冲宽度通常会比振荡器的脉冲要宽。

1.2 飞秒激光技术的应用领域

飞秒激光技术的出现为人类在物理、化学、生物、医学、材料、信息科学以及环境保护等方面的进步提供了有利的工具。随着近代工业和科学技术的发展,超短脉冲技术将被应用于通讯、高速光电系统、光谱学、生物医疗光学等各个领域。

在工业方面,飞秒激光可以被应用于打孔、雕刻、切割、焊接、金属表面的强化等,飞秒激光器在工业中的应用研究已达到普及水平,与其它激光相比,飞秒激光在工业加工方面具有独特的优势。飞秒激光在工业方面的应用主要用于直接对材料进行精细加工,汇聚到材料上的飞秒光束可以制造出精微的切口、小孔、条纹或者选择性的消除某些物质进行表面加工。成功的精细加工要求在加工的过程中对加工部位的周围或底层无热损伤,这就使得飞秒激光的优势得以显现。由于再生式放大飞秒激光脉冲输出 TEM_{00} 模,这就使得飞秒激光具有高的空间分辨率,飞秒激光能够会聚到接近于衍射极限点而射到材料表面,此外钛宝石飞秒激光器输出的 800nm 波长的衍射极限比中红外激光的要小的多,这些对直接加工过程也是非常关键的。由于飞秒激光的高峰值功率,因此可以通过倍频技术有效地转换成可见和紫外光,可以实现飞秒激光的紫外加工。由于烧蚀作用与激光

能量密度之间的非线性关系,飞秒激光加工的横截面比高斯光束的宽度小的多,导致了加工的分辨率甚至低于衍射限。飞秒激光脉冲除了能够提供直接加工的灵活性外,同时它所能加工的材料范围也比其他激光的广,这为激光材料加工的广泛应用带来了极大的方便,它不仅能够提高现有的激光加工过程,而且它能够应用于传统激光所不能的领域。例如,飞秒激光能够在比较硬的陶瓷和不锈钢中加工出边缘光滑的有型空,其他一些特殊应用如为燃料喷嘴和喷墨打印机头打孔。飞秒激光还可以用于半导体故障分析。飞秒激光的另外一个重要应用是可用于显微光刻的模板修理,而这用其它技术是无法完成的。随着高重复率飞秒激光的发展,采用飞秒非线性材料加工技术可以制造多种光子元件[17]。

在医疗方面,Dr. Andrei Rode 于 2002 年向人们展示了用红外飞秒激光除掉牙齿中的某些物质而对周围的部分却无任何的伤害作用,其他的激光由于热效应和脉冲宽度的原因无法做到这一点。用脉冲重复频率在千赫兹范围的飞秒激光可以极大地提高手术切割的准确性[18]。超快激光能够制造微小的医疗装置如用于血管瘤诊断的展幅器。尤其在手术方面,飞秒激光脉冲的切割比纳秒激光要准确的多。脉冲越短,光切断所需的能量和手术时的孔就越小。10 纳秒的激光脉冲可以产生直径 300-120mm 的孔,60 皮秒的激光脉冲可以产生直径 30-120mm 的孔,500 飞秒的激光脉冲可以产生 3-13mm 的孔。而所需的能量从纳秒的 $185\text{J}/\text{cm}^2$ 降低到飞秒的 $1.6\text{J}/\text{cm}^2$ 。飞秒激光脉冲同样为光学透视和其他的医疗光学扫描开辟了新的领域。在这些扫描中,要求直线穿过组织的探测光子要远远多于散射光子,并且能够把它们区分开,用飞秒激光可以使光子有效地穿过组织并且很容易地把它们与散射光子分开,不仅可以用这样的直线光子透视扫描身体以发现肿瘤和病变,而且可以使用它们的光谱进行研究。由于折射率与光的能量密度有关,当强烈的飞秒激光脉冲会聚到含水组织时,自相位调制就产生连续谱,变化的能量密度产生频率啁啾。当这些啁啾沿组织标本或身体的某一部分传播时,用光谱仪和闪光相机就可以记录下不同频率的光子到达的时间。这样我们可以生动的记下肿瘤和其他组织的光谱。

激光器的出现使光波通信成为一项重要的技术。现代社会的发展对通信信息的交换提出了更高更快的要求,而最快的信息载体就是光子,要提高光通信传输信息的速率和计算机处理信息的速率,同时进行大信息量处理,这就要求使用的激光脉冲宽度极窄。对于半导体中超快现象的研究、特别是对于超晶格、量子阱中超快过程的研究以及表面与界面科学中超快现象的研究,将对微电子学与超高速光电子学产生巨大的影响,从而促进高速度大容量光通讯技术、电子计算机技术、光计算技术与快速光学信息处理技术的进步。高重复率的飞秒激光在光通信领域将会有着广阔的应用前景,研究者现在正在考虑把采用飞秒激光脉冲的傅立叶波形整形技术,应用于时分复用(OTDM)、波分复用(WDM)和码分多址(CDMA)等大容量光通信中。此外,利用超短飞秒激光器可成功地研制响应时间极快的光学元件,如光学开关、调制器和接收器,可以被广泛应用于光通讯领域。

一切深入到微观过程的物理、化学、生物、材料及信息科学研究工作都离不

开飞秒激光技术。飞秒激光的应用已经获得了显著的经济效益和社会效益。飞秒超快激光技术为其他的学科，如物理、化学、生物学、和材料学等学科领域提供了一种重要的研究工具。可以预见，飞秒激光技术对于现代高科技产业，如新型材料、超快通信、生命科学等领域的研究和发展将起到关键的作用。因此，深入开展飞秒激光技术的各种应用研究是当前十分重要，也非常有价值的一项研究课题。

2 综述

2.1 激光加工技术

由于激光具有方向性好、能量高和单色性好等一系列优点,自 60 年代初第一台红宝石激光器问世以来,就受到科研领域的高度重视。激光技术推动了诸多领域的迅猛发展,应用范围越来越广,在加工领域中的应用成果尤为显著。激光加工是指激光束作用于物体的表面而引起物体形状的改变,或物体性能的改变的加工过程。按光与物质相互作用机理,大体可将激光加工分为激光热加工和光化学反应加工两类。激光热加工是指激光束作用于物体所引起的快速热效应的各种加工过程;激光光化学反应加工系指激光束作用于物体,借助高密度高能量光子引发或控制光化学反应的各种加工过程,也称为冷加工。热加工和冷加工均可对金属材料和非金属材料进行切割、打孔、刻槽、标记等。热加工对金属材料进行焊接、表面强化、切割均较有利;冷加工则对光化学沉积、激光刻蚀、掺杂和氧化很合适。

当前激光加工应用的行业涉及到机械制造、纺机、医疗器械、汽车、航空航天、电子电器、电站电机、量具刀具、冶金、化工、包装和工艺装饰等各个领域。而用于传统激光加工的激光器主要有三类:CO₂, Nd:YAG, 和准分子激光器。

其中,CO₂ 激光器的输出功率较高,而且激光束品质也很好,在工业制造等领域具有广泛的应用前景。市售的 20~45kW 的大功率激光器现已用于桥梁、造船、建筑机械和原子技术等领域。该种激光器可切割厚度达 30mm 以上的钢板。现计划将 CO₂ 激光的输出功率提高到 50Kw 级,主要用于钢铁、造船、桥梁厚板的焊接和切割。

准分子激光器是以卤素气体与稀有气体混合物为工作介质的激光器,包括 XeF(351nm, 3.5eV)、XeCl(308nm, 4.0eV)、KrF(248nm, 5.0eV)、ArF(193nm, 6.4eV)和 F₂(157nm, 7.9eV)等。目前用于加工的准分子激光器以 XeCl 和 KrF 为主。准分子激光器由于波长短、光子能量大,并且脉冲宽度可达纳秒量级,材料被其照射后可瞬间蒸发,因此可实现刻蚀加工。这种加工几乎没有热影响层,又无熔融残留物,因此多用于喷墨打印机的喷嘴等加工,亦可用于硅片、美术品的清洗。

高输出功率的 YAG 激光器目前在重工业领域已得到广泛应用。通过切割对比实验发现,用高功率 YAG 激光器可以实现质量不低于 CO₂ 激光器的钢板切割

加工。YAG 激光器可以通过光纤传输, 将其装配在卡车上在室外使用, 亦可用于建筑或发生事故船只的拆卸以及对地震灾区的救援等。YAG 激光器的另一种用途是在微加工领域。在微加工中对平均功率虽然要求不高, 但却要求有较高的峰值功率。实验结果表明, YAG 激光器可在不锈钢板上打出高深宽比的微孔, 打孔时一般要求用多个脉冲重复照射。另外, 在 YAG 激光器诸多的优点中, 脉宽和波长可变是其突出的优点[19]。其基波长为 1064nm, 通过非线性光学元件可以获得二次谐波(532nm)、三次谐波(355nm)和四次谐波(266nm)。其中四次谐波的波长与 KrF 准分子激光器的波长相近, 因此可用于类似的刻蚀加工。此外 YAG 高倍频激光器还具有其他特点, 诸如不使用危险气体、安全性高、谐振腔容易维护等。另外, 由于是固体激光器, 因此操作容易、输出稳定。

此外, 随着半导体激光技术的迅速发展, 二极管激光器(LD)、二极管泵浦全固态激光器(DPSSL)、光纤激光器(FL)和超短脉冲激光器(USPL)已逐步进入材料加工领域, 并将发挥越来越多的作用[20]。

2.2 飞秒激光微加工技术

2.2.1 飞秒激光微加工的特征

飞秒激光脉冲具有飞秒量级的脉冲持续时间, 极高的峰值功率和功率密度, 因而在材料微加工中具有作用时间极短并能够诱发各种非线性效应等独特的优势。概括起来, 飞秒激光与材料相互作用时具有以下主要特征:

1. 多光子吸收

使用飞秒激光进行烧蚀加工时, 除了脉冲的持续时间外, 激光的峰值强度也很重要。这是因为物质对它吸收时, 依赖于激光强度的非线性过程起了很重要作用。如果 1 个光子的能量大于物质的电离能量和解离能量时, 物质吸收 1 个光子后, 状态将会发生变化。这时, 因为吸收系数不依赖于激光强度, 离子数将会按照辐射强度成比例增加。而当最终状态的能量大于 1 个光子的能量时, 加大激光强度, 就会产生同时吸收多个光子的多光子吸收现象。通过这种多光子吸收, 一旦生成自由电子, 该电子将在激光场被加速, 得到运动能量(逆制动辐射加热), 与周围的原子或离子发生冲撞, 产生 2 个电子, 这种如同雪崩一样倍增电子的过程叫做雪崩电离。一旦达到离子雪崩, 其后的激光吸收便受逆制动辐射过程控制, 对于金属和导体材料来说没有差异。激光脉宽小于 100fs 时, 与电子碰撞造成的雪崩电离相比, 激光场造成的直接光电离效果不能忽视, 因此材料的差异变得明显。这些过程中生成的自由电子通过碰撞在 100fs 以下的短时间内达到热平衡态。储存在该电子体系的能量按皮秒级以声子形式释放出来, 激发固体中的晶格振动。晶格振动的能量变成热量扩散到固体中。这里, 通过激光注入的能量第一次以被加工物质的温度上升这种形式出现。此后的热量向周围传递取决于物质固

有的热力学特性。

2. 高速的能量注入

利用飞秒激光进行加工的最大特点是：与物质的热扩散速度相比，能更快的在激光照射部位注入能量，激光辐照区淀积的能量难以通过热扩散的途径逸出辐照区域，照射的能量没有在照射区域外损失，激光与物质相互作用的范围被严格限定从而得到有效利用。将材料的热扩散系数设为 D ，激光的脉宽设为 τ ，激光照射时的热扩散长度 L_D 可以用 $L_D = (D\tau)^{1/2}$ 表示，其中 $D = k_T / \rho C_p$ ， k_T ， ρ ， C_p 分别表示热传导率、密度及热容量。即使是热扩散系数很大的金属，热扩散长度 L_D 在 1ps 时间内也只有 10nm，金属表面吸收激光的长度只有表皮厚度左右（数纳米），显然飞秒激光照射各种材料时的热扩散可以忽略，能量只在照射区积蓄，可以达到以往激光加工所无法达到的高温高密度状态。

3. 避免等离子体屏蔽

另外用脉冲激光照射固体表面时，将产生线性或非线性吸收，生成等离子体。这种高温高密度等离子体从固体表面向外喷出，产生烧蚀。通常的激光加工中，从固体表面喷出并膨胀的等离子体会吸收激光，通过等离子体中的热传导，使激光能量注入加工领域。当照射激光的脉宽与等离子体的形成时间相比足够长时，激光等离子体频率与照射激光频率达到平衡，即在临界密度领域被遮蔽，无法再继续进入物体，这就是所谓的等离子体屏蔽。临界密度可以用 $n_c = m_e \omega^2 / 4\pi e^2$ 来表示，其中 m_e 为电子质量， e 为电子电荷， ω 为激光频率。从可见光到近红外的波长，其临界密度为 10^{21} cm^{-3} 左右。

由于激光照射，在固体表面产生的等离子体从表面向外侧膨胀时的膨胀速度 v_p 可以用 $v_p = (zk_B T / m_i)^{1/2}$ 来表示。这里的 z 为离子价数， $k_B T$ 为等离子体温度， m_i 为离子质量。现在将等离子体温度设为几十电子伏时， v_p 为 $\sim 10^6 \text{ cm/s}$ ，使用 100fs 以下超短脉冲激光时，可以看到等离子体膨胀前，激光照射就终止了。这也是使用飞秒激光在提高加工精度的同时又能提高效率的一个原因。

4. 传输过程中的自聚焦现象

自聚焦效应是由于折射率是光强的函数： $n(r) = n_0 + n_2 I(r)$ ，其中 n_2 称为二次非线性折射率，比例于三次磁化系数 $\chi^{(3)}$ 。我们一般将飞秒激光束看作高斯分布，即：折射率在高强度脉冲的截面内变化。光束中心的强度高，周围强度低，恰似光束在通过凸透镜一样，这种现象称为自聚焦。利用飞秒激光诱发的这一现象甚至可以突破衍射极限获得更小的特征尺寸。

2.2.2 飞秒激光微加工的机理

由于飞秒激光具有很高的峰值功率（可达 10^{12} W ）和功率密度（可达 10^{18} W/cm^2 ），与各种材料相互作用时往往诱发如多光子效应、自聚焦现象、雪崩电离等各种非线性现象，飞秒激光与各种材料作用的机理各不相同而且目前尚不

十分清楚，还处于探索阶段，但根据现有的实验现象和结果，对于各种材料人们提出了各种不同的解释模型，主要有以下几种情况：

1. 阈值模型：飞秒激光加工主要是利用飞秒激光对材料的烧蚀作用，将飞秒激光聚焦在被加工材料表面或者体内产生烧蚀。传统的长脉冲烧蚀主要是热破坏机制，烧蚀阈值满足式子 $F_{th} \propto \tau^{1/2}$ ，其中 F_{th} 表示烧蚀阈值， τ 表示脉宽。当脉宽在几十皮秒以上时，实验结果与上式符合很好，但当脉宽继续降低 ($\tau < 10ps$ 时)，D. Du 等人于 1994 年首次观察到烧蚀阈值与上式有较大的偏离[21]。材料与激光相互作用，长脉冲情况下电子被加热的同时将能量通过热传导传递给离子，电子与离子始终处在热平衡状态。而在飞秒激光的情况下，如此短的时间内能量来不及传递给离子，因而在脉冲与电子相互作用过程中离子保持相对低温，电子可以在很短的时间内被加热到很高温度。当光强超过一定的数值时，电子可以获得大于费米能的能量而从靶中逃逸。而激光的有质动力又将离子推向靶的深处，这样就得到一个由电荷分离而产生的静电场。离子在静电场力作用下向靶外逃逸而造成烧蚀。研究表明：从连续波到脉宽几十个皮秒，烧蚀过程是离子雪崩，始于内部电子。该脉冲范围内，烧蚀阈值常常有很大的偏离，能量在很大范围内均可引起烧蚀，然而飞秒脉冲的烧蚀阈值的偏离非常小，只有能量密度达到一定值时才会发生烧蚀现象，烧蚀从一种统计属性转变为一种确定行为。因此，对于飞秒激光脉冲，可以通过适当的控制其激光能流密度，使脉冲中心很小区域的能量超过烧蚀阈值，从而得到比焦点还要小的特征结构。利用材料具有特定的烧蚀阈值的特性还可以克服衍射极限，这一观点最初在 1995 年就被 P. P. Pronko 等人提出[22]。他们利用飞秒脉冲得到直径为 300nm 的孔，约为焦点尺寸的 10%。

2. 微爆炸模型：哈佛大学 E. Mazur 领导的小组研究了飞秒激光在熔融二氧化硅、石英、蓝宝石、BK7 光学玻璃等透明材料内部产生微爆炸现象[23]，除了金刚石外，被测试的样品材料内均导致了直径为亚微米的立体像素。实验采用克尔透镜锁模再生放大的钛宝石飞秒激光器，输出为波长 780nm，脉宽 100fs，脉冲能量 0.5μJ 的激光脉冲经数值孔径(NA)为 0.65 的显微物镜聚焦至材料内部。利用光学显微镜、衍射特性、扫描电镜(SEM)及原子力显微镜(AFM)研究分析产生的亚微米结构(直径为 200-250nm)表明，飞秒激光脉冲在透明介质中引发的强烈自聚焦效应使激光焦斑小于衍射极限。自聚焦效应是由于折射率是光强的函数 $n(r) = n_0 + n_2 I(r)$ ，其中 n_2 正比于三阶非线性极化系数 $\chi^{(3)}$ 。纳秒脉冲情况下，自聚焦效应不是重要因素，但在 100fs 脉冲强度接近损伤阈值情况下自聚焦效应不能被忽略。AFM 观察及光学衍射测量表明微爆炸形成一个微腔，腔周围是高密度材料。微腔结构被认为是由于巨大的压力使材料从爆炸中心向外而形成。微爆炸过程中由于在恒定体积内温度的升高产生巨大压力。飞秒激光在各种透明材料内的微爆炸现象提供了一种透明材料的内部微加工的方法；1996 年 E. N. Glezer 等人利用该方法在各种透明材料(包括熔融石英、熔融二氧化硅、蓝宝石、BK7 光学玻璃、各种塑料材料等)中进行高密度三维光存储，提供了一种新的具

有亚微米量级存储单位的光存储技术[24]。图 2.1 是利用飞秒激光的微爆炸现象在熔融硅材料表面下 100 微米获得的体像素阵列[23]。另外飞秒激光的微爆炸现象还可以用于制作如衍射光学元件、光子晶体及光栅等；利用在微爆炸时产生的条件还可以开展高温高压研究的微型实验。

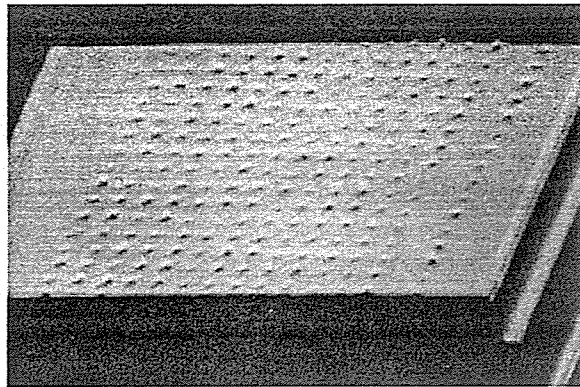


图 2.1 利用飞秒激光微爆炸在熔融硅内产生空间间隔为 2 微米的体像素阵列

3. 对于各种玻璃材料主要有 (1) 色心模型：1990 年 D. P. Hand 和 P. St. J. Russell 根据 K-K (Kramers-Kronig) 因果关系提出了色心模型[25]，该模型的前提是假设光敏效应产生于缺陷处局域电子的激发。紫外光照射下，掺锗石英光纤材料中的缺氧锗缺陷将发生电离，所释放出的光电子陷落在附近位置上形成新的缺陷中心，这种色心缺陷粒子数的变化将永久性地改变光纤的紫外吸收谱。色心模型理论在一定范围里解释了折射率变化的原因，但 Russell、Williams 等人分别通过吸收光谱测量以及进行 K-K 变换发现得到的折射率变化与实验结果会有两个数量级的差异。而且近红外飞秒激光在石英玻璃中得到的折射率改变量通常大于 10^{-3} ，无法通过色心模型进行合理解释。(2) 偶极模型：偶极模型建立在光子激发电离玻璃内的缺陷结构锗氧空位，从而形成内建周期性空间电荷场的基础之上[26]。光电离锗缺氧心 Ge-Si、Ge-Ge 会产生带正电的 GeE' 空穴心和自由电子，电子扩散开在邻近的 Ge(1)、Ge(2) 处被捕获，形成带负电的 Ge(1)⁻、Ge(2)⁻ 电子捕获。GeE' 空穴捕获和 Ge(1)⁻、Ge(2)⁻ 电子捕获形成电偶极子，空间距离在几个埃量级。每一个形成的偶极子都会产生静电直流极化场，延伸到多个分子距离。通过直流克尔效应，这些静电场诱导出的局域折射率改变正比于 E^2 。在写入布拉格光栅过程中，光纤曝光于紫外干涉光场中，高光强区的自由电子进行扩散，直至被低光强区的缺陷捕获。电荷的重新分布会在光纤内建立周期性空间电荷电场。这个周期性折射率改变正比于 $\chi^{(3)}E^2$ ， $\chi^{(3)}$ 是三阶非线性极化系数，E 是偶极源电场。偶极模型和色心模型均建立在光漂白锗缺氧心，并通过电子和空穴捕获产生新的色心结构，因此这两个模型的适用性都取决于激光辐照过程中产生的色心密度。(3) 压缩模型：是指激光辐照引起密度变化，从而使折射率发生改变。

压缩模型认为石英玻璃的折射率的改变是由于内部结构的重组引起的,压缩是通过高阶环结构被破坏后在石英玻璃中形成了更稳定的 2 元或 3 元环结构而成[27]。K.Hirao 等人通过聚焦的飞秒激光在石英玻璃内部诱导出的光波导结构分析发现,玻璃内折射率的增加是由辐照区域体积收缩引起的。(4)应力释放模型:认为折射率的改变是由纤芯中内建热弹应力的减小引起的。在拉光纤时,由于光纤纤芯和包层热膨胀系数差异使掺锗的石英纤芯处于紧张状态。通过应力-光学效应(光弹效应),张力使折射率减小。紫外光照射过程中,错误键断裂,促进了紧张状态玻璃的结构弛豫,从而减小了光纤芯中冻结的热应力。(5)新的网络结构的形成:铅-锡-氟磷酸盐玻璃在紫外光照射下,形成的条纹状结构是由折射率改变引起的,但不存在玻璃结构的致密化,未曝光区折射率减小[28]。Sn-P-Pb-O-F 玻璃的结构是在 F-Sn 位置处内联成键的复杂双链梯状结构。引起曝光区与未曝光区折射率差异的原因可能是紫外光辐照破坏了内联成键的位置,由此引起的一系列反应使链状结构减短,这会导致折射率降低。类似的光照引起的结构变化在硫系玻璃中也曾观察到。

另外对于各种玻璃材料,依赖于飞秒激光强度可分三种不同性质的破坏类型[29]:低的激光强度产生正的折射率变化(类型1),可用于获得光波导、耦合器;中等的强度产生双折射率变化(类型2);高的强度破坏形成空腔(类型3),可用于产生光子晶体及进行光存储。最近,英国 Erica Bricchi 等人研究了中等强度下的情况即类型2的情况,建立了一种双折射形成模型[30]。他们采用干涉测量相位步进技术测量飞秒激光辐照后的样品各区域的相位变化,从而得到各区域的折射率变化情况。实验结果证实了负折射率变化及折射率变化符合对偏振态的依赖性。

4. 金属材料:1996 年,德国汉诺威激光中心 B. N. Chichkov 等人用 0.2ps-5000ps 的钛宝石激光脉冲对金属材料进行烧蚀研究,在不同的激光脉宽下对双温方程进行约化,并求得解析解,显示出飞秒激光相对纳秒及皮秒激光在材料加工中的优势[31]。1997 年,该中心 S. Nolte 等人继续研究了钛宝石激光脉宽 150fs 至 30ps 的激光脉冲对金属材料的烧蚀特性,仍从求解双温方程入手,发现当激光脉宽 τ_L 远远小于晶格的受热时间 τ_r 时,烧蚀时间不依赖于激光脉宽。飞秒激光脉冲情况下金属热扩散所起的作用明显降低,为精密微加工提供了条件,而且无熔融材料产生,因而非常稳定且可重复生产[32]。1999 年, Falkovsky 和 Mishchenko 基于玻尔兹曼方程和费米狄拉克配分函数提出了热电子爆炸模型来描述金属材料中的超快形变[33]。2002 年, J. K. Chen 等人综合双温模型及电子爆炸模式假定单轴应变三维高压条件下,提出了一系列相互关联的瞬时热弹性耦合方程[34]。数值结果表明,在超短激光脉冲烧蚀过程中,非熔融态损伤占支配地位,而这种非熔融态损伤的主要动力就来源于热电子爆炸力。

5. 库仑爆炸模型:库仑爆炸模型最初的提出是针对表面损伤[35,36]。当高度电离的离子到达表面时,强烈的库仑场足以将电子迅速从固体中吸出,甚至当离子离表面有很多原子直径大小远时。电子被捕获至高位 Rydberg 能级态,从

而形成一个过度激发的“空原子”，并可以被完全中和。原子通过 Auger 级联可以衰减(坍塌)至基态，在这一过程中喷射出电子，或者通过其他机制如辐射衰减或表面等离子体形成等。只有当电子喷射足够快，而离子到达表面足够慢时，在离子达到表面期间电子才能够继续从固体中迁出。因此 Z 个完全剥离的入射离子至少可以迁移 Z 个电子，并有可能更多。如果离子不完全被中和，并在碰撞之前坍塌，那么在离子与固体表面碰撞期间及碰撞之后将有更多的电子喷出。1997 年，Hai-Ping Cheng 和 J. D. Gillaspay 利用大规模分子动力学模拟研究硅表面的库仑爆炸[37]。过程的研究首先在硅[111]面嵌入由 265-365 带单个电荷的 Si^+ 离子组成的区域。排斥的电子能最初储存在带电区域，形成一个超高压高应力的局部状态。在能量释放过程中，部分势能传播到周围区域而剩余部分转变成动能从而导致库仑爆炸。图 2.2 给出库仑爆炸过程的时间演变的快照，红色代表 Si 原子，绿色代表 Si^+ [37]。该系统由 365 个离子组成。最初的库仑斥能存储在半球形区域约 87.3keV。0~40fs，电荷区明显膨胀。80fs 时，超过 100 个离子从表面射出，形成一个明显的孔。至 360fs 时，孔变得很大，大约有 800 个离子和原子逃离表面。2000 年德国 M. Henyk 等人分析了飞秒激光烧蚀蓝宝石(晶态 Al_2O_3)[38]，实验过程中使用飞行时间质谱仪研究离子发射，发现最凸出的峰为 Al^+ 离子和 O^+ 离子。分析了放射出的阳离子强度对激光能流和激光脉冲数目的依赖关系及离子动能分布，表明基本的烧蚀过程是由于表面爆炸即库仑爆炸所引起的。另外该小组还对飞秒激光爆炸烧蚀 NaCl 及 BaF_2 等宽带隙晶体材料进行了研究，同样证实了库仑爆炸的合理性[39]。2003 年 Egidijus Vanagas 等人利用具有纳焦能量的飞秒激光脉冲在硼酸硅玻璃形成丘状纳米结构，烧蚀机理与库仑爆炸相一致[40]。丘状烧蚀物没有明显的熔融和环形凹痕证实了在熔融或汽化之前材料开始离开表面。受损部位的横向尺寸小于聚焦于样品表面的焦斑大小 4 至 5 倍，这与多光子效应所致的破坏机理相一致。

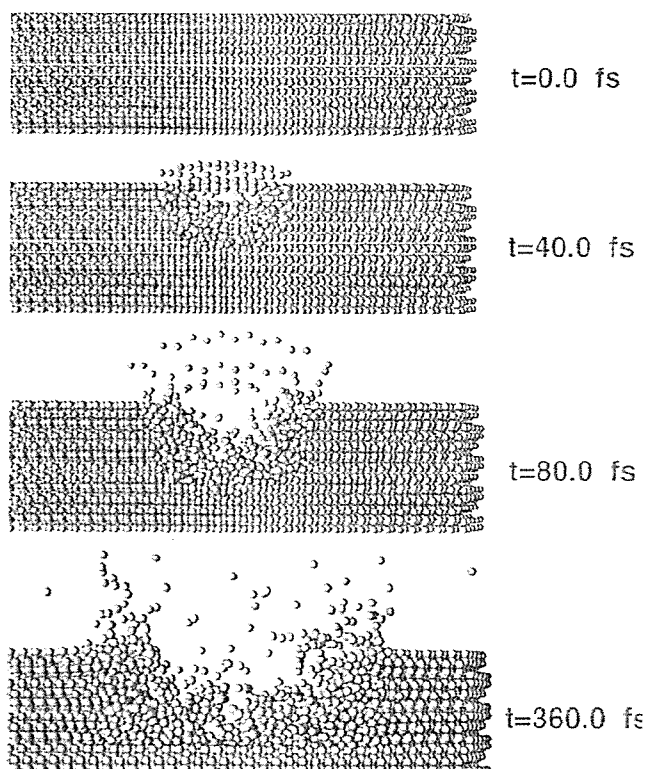


图 2.2 库仑爆炸过程的时间演变的快照

6. 在特殊气体中的材料加工。最近 James E. Carey 等人发现在六氟化硫 (SF_6) 的氛围中飞秒激光脉冲照射硅片表面后, 原本光滑的表面变成绒状, 经扫描电镜观察到准有序的锥形微结构阵列, 而且此时的硅片光电特性也发生改变[41]。在 SF_6 (六氟化硫) 的氛围经飞秒激光脉冲照射后的硅片对红外光具有很高的吸收率, 这种现象可以解释为锥形微结构对入射光的多次反射造成的。这为红外光的探测提供了一种新的材料。不仅如此, 在 SF_6 (六氟化硫) 的氛围, 硅片经飞秒激光脉冲照射后的场致发射特性也发生变化。在其他气体中飞秒激光照射硅片, 发现在 H_2 中得到的硅表面形貌与在 SF_6 中的相似, 但是不具有对红外光的高吸收特性和高的场致发射性能; 在 H_2S 氛围内飞秒激光照射硅片后也发现高的红外吸收特性。分析比较发现由于硫元素掺杂使硅微结构具有高的红外光吸收特性及高的场致发射性能。硅材料表面形貌的变化该小组早在 1998 年就已经发现, 同样的现象在 Cl_2 中也观察到, 而在 He 和 N_2 中却没有锥形微结构阵列形成[42]。

2.2.3 飞秒激光微加工的最新进展

从1995年飞秒激光开始用于材料加工以来[22], 由于其独特的加工优势很快得到人们广泛的关注。飞秒激光几乎能够加工金属、半导体和电介质等所有的材

料。研究表明：从连续波到脉宽几十个皮秒，烧蚀过程是离子雪崩，始于内部电子。该脉冲范围内，烧蚀阈值常常有很大的偏离，能量在很大范围内均可引起烧蚀，然而飞秒脉冲的烧蚀阈值的偏离非常小，只有能量密度达到一定值时才会发生烧蚀现象，烧蚀从一种统计属性转变为一种确定行为。因此，对于飞秒激光脉冲，可以通过适当的控制其激光能流密度，使脉冲中心很小区域的能量超过烧蚀阈值，从而得到比焦点还要小的特征结构。2001年德国汉诺威激光中心F. Korte等人报道了在镀有100-200nm厚金属铬层表面产生亚微米结构，在铬层和玻璃上分别获得500nm和200nm的孔[43]。2003年Nadeem H. Rizvi总结了飞秒激光对金属、玻璃、金刚石、各种聚合物、陶瓷等材料的微加工进展情况，从各方面证实了飞秒激光是一种优秀的微加工光源[44]。在此重点描述飞秒激光非线性现象所引发的一系列新的应用如在玻璃内部写入光波导、耦合器、光栅、光子晶体、微光学元件等，以及利用多光子聚合产生亚微米结构超衍射极限加工方面的进展状况。

1. 各种玻璃材料

利用飞秒激光在各种玻璃（掺锗的硅玻璃、纯硅玻璃、硼玻璃等）及光纤等透明材料内部诱导的多光子效应，使被照射区域材料的折射率发生变化，可以在各种透明材料内直接写入光波导、各种耦合器、光栅以及进行光存储等。

(1) 光波导

1996年日本的K. M. Davis等人首次利用再生放大的钛宝石飞秒激光成功地在各种玻璃(如高硅玻璃、硼酸盐玻璃、钠钙玻璃及氟化玻璃)内得到光波导，检测到纯硅、掺锗硅玻璃被照区域折射率增加量(Δn)为0.01至0.035[45,46]。1999年日本物理化学研究所(RIKEN)的Sung-Hak Cho等人在光纤纤芯中得到长度为9至10毫米单模光波导结构并检测到最大的折射率变化量为0.021[47]。飞秒激光放大器通常具有较低的重复频率，因而大大限制了飞秒微加工的速度，此外飞秒放大器价格相对昂贵和复杂。2001年，哈佛大学Chris B.Schaffer等人直接聚焦未经放大的由飞秒激光振荡器输出的具有纳焦能量的飞秒激光脉冲，在Corning0211玻璃内写入波导[48]，大大提高了加工速度并降低系统成本。美国Kaoru Minoshima等人也利用飞秒激光振荡器输出的红外飞秒光在Corning0215玻璃中得到单模X耦合器和三维光波导[49]并采用OCT的方法来表征得到的光波导及耦合器的性能，测得被改性区域的折射率变化[50]。2002年德国耶拿大学Matthias Will等人利用飞秒激光脉冲在熔融二氧化硅内获得2.5厘米长的光波导，得到了损耗低于1dB/cm(对波长514nm的光而言)，并且通过控制写入速度可以控制波导的模数目[51]。2003年，加利福尼亚的James W. Chan等人利用飞秒激光在磷酸铝玻璃(Schott IOG-1)中写入椭圆形波导，发现与纯熔融二氧化硅玻璃现象明显不同，波导在飞秒激光光束焦点的周围形成，而缺陷如色心则在中心焦点区域而且该区域的折射率降低[52]。最近意大利的Roberto Osellame等人利用整形的飞秒脉冲掺铒和铈(Er:Yb)的玻璃基片得到9毫米长单模光波导，该方法克服了波导固有的不对

称性,使所得波导能够有效地耦合到标准光纤中[53]。图2.3给出了所写光波导的图片[49]。

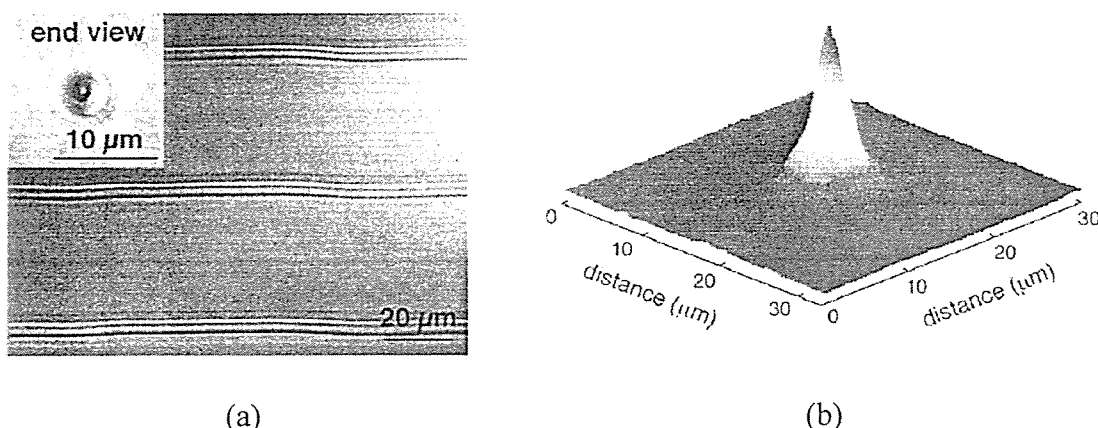


图2.3 利用飞秒激光在玻璃内部得到的光波导结构(a)以及其近场模式(b)

(2) 耦合器

1999年,美国D. Homoelle等人利用钛宝石飞秒放大器输出的飞秒激光脉冲,分别使纯熔融二氧化硅和掺硼石英玻璃折射率增大 3×10^{-3} 和 5×10^{-3} ,在纯熔融二氧化硅内部获得Y型耦合器[54]。美国康宁公司Alexander M. Streltsov等人于2001年首次利用飞秒钛宝石振荡器输出的纳焦飞秒脉冲在Schott KZF2硅酸硼玻璃内加工得到定向耦合器[55],大大提高了加工速度并降低系统成本。2002年,Kaoru Minoshima利用扩展式腔飞秒激光器制作了具有不同相互作用长度和耦合系数的方向耦合器[56]。通过控制入射脉冲能量,焦点大小及扫描速度,可以制造不同尺寸、不同模式结构的光波导。为了验证耦合模式理论,加工了一系列的具有不同波导间距 d 和作用距离 L 的耦合器,首次证实了耦合系数的振荡性变化和飞秒非线性材料加工耦合模式装置。

(3) 光栅

2000年,日本科技株式会社のK. Kawamura等人首次通过两束红外飞秒激光发生干涉,在各种透明的电介质材料(如蓝宝石单晶、二氧化硅玻璃等)得到表面浮雕全息光栅[57]。该方法是产生两束飞秒激光后经过普通的聚焦透镜,样品置于激光焦平面。法国巴黎理工学校L. Sudrie等人利用再生放大的钛宝石飞秒激光在熔融二氧化硅内写入永久性双折射结构,得到线宽6至7微米周期为20微米的光栅[58]。2003年,新加坡南洋科技大学K. Venkatakrishnan等人采用啁啾脉冲放大的飞秒激光,通过两束平行的飞秒激光干涉在铜样品表面得到周期为3.2微米的光栅[59]。最近,日本物理化学研究所(RIKEN)的程亚等人在Foturan光敏玻璃内得到光栅结构,并调查了玻璃在温度 500°C 至 550°C 之间的后烘时间与折射率变化的关系[60]。该研究发现经飞秒激光照射样品后,显微镜观察无可见的变化,

氦氛激光经过后也没有衍射效应出现,显然此时玻璃的折射率变化可以忽略。但是当样品经过后烘,在显微镜下可以明显观察到颜色变化,而且随着后烘时间的增长,光栅的颜色越深。另外,增加Foturan玻璃内部掺杂银离子的浓度也可以获得更高的折射率变化量。这一现象提供了一种通过后烘控制Foturan光敏玻璃折射率的变化率。由于使用低脉冲能量进行加工,可以提高空间分辨率、降低加工粗糙度而且不必使用啁啾脉冲。图2.4是经过18小时的后烘得到的光栅结构[60]。光栅的衍射性能通过He-Ne激光的衍射花样给出。

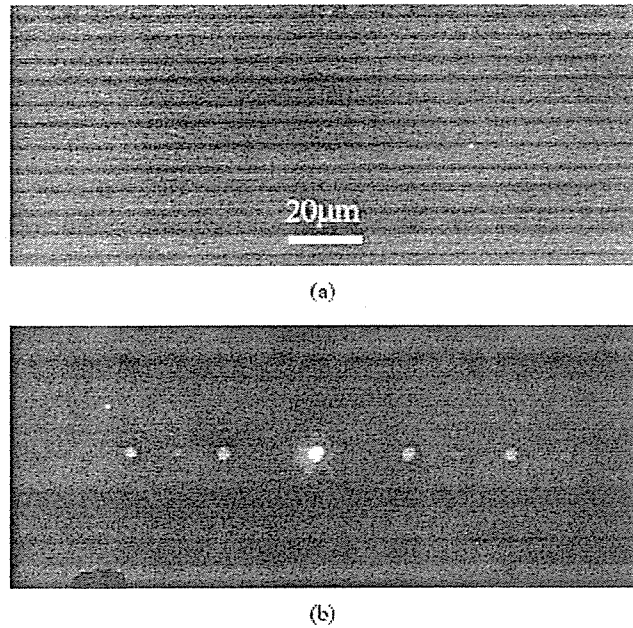


图2.4飞秒激光辐照光敏玻璃后经18小时的后烘得到的光栅结构及He-Ne激光经过该光栅的衍射花样

光纤Bragg光栅具有有效的选频特性,且与光纤通信系统易于连接且耦合损耗小,因此它在频域中呈现出丰富的传输特性,使其成为光纤器件的研究热点[61]。传统的光纤Bragg光栅(FBG)通常是采用紫外(UV)激光直接写入法诱导单模光纤纤芯折射率呈周期性变化[62]。使用相位掩模技术与飞秒激光脉冲相结合可以写入光纤Bragg光栅,但该方法具有潜在的问题是飞秒脉冲光谱展宽,脉冲能量扩散到很大面积。

最近加拿大通讯研究中心的一个小组采用800nm钛宝石(Ti:sapphire)飞秒激光脉冲与无零次相位板结合在掺锗通信光纤纤芯中写入高质量的反射Bragg光栅[63]。实验中使用的相位掩模板是精确刻蚀的在800nm波长低量零次通过。采用飞秒激光获得光纤Bragg光栅具有极高的折射率调制范围,而且与通过紫外光获得的光栅相比,具有很高的温度稳定性。折射率变化机制可能是多光子吸收过程与锗掺杂有关。图2.5是他们利用飞秒激光在光纤纤芯中获得的折射率调制光纤

光栅结构。

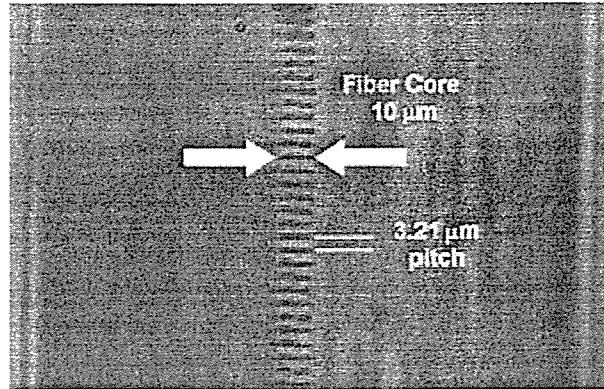


图2.5飞秒激光在光纤纤芯中光诱导折射率变化图片，两线间距为 $3.21\mu\text{m}$

(4) 光存储

1999 年, 日本 Jianrong Qiu 等人首次观察到红外飞秒脉冲照射后的氟锆酸盐玻璃内永久性光致还原现象(Eu^{3+} 离子还原为 Eu^{2+}), 该现象提供了一种具有高存储密度的三维光存储方法[64]。2000 年, 日本大阪大学 Wataru Watanabe 等人首次研究了飞秒激光脉冲照射二氧化硅玻璃时对空穴的捕获及两空穴的合并现象, 提供了一种新的可再写三维光存储技术[65]。2002 年该日本大阪大学 Wataru Watanabe 和 Kazuyoshi Itoh 报道了经再生放大的钛宝石飞秒激光照射后晶态氟化钙和非晶态二氧化硅玻璃中空穴的移动现象, 空穴移动的最大距离 2 微米左右, 这一现象提供了一种三维可重组光存储方法[66]。空穴移动的机理在于: 经聚焦的飞秒激光强度非常高以至于诱导材料通过多光子及雪崩光电离过程对激光能量进行非线性吸收, 从而导致材料的光学破坏和高密度电离的形成。热离子爆炸膨胀至周围材料, 在材料内部发生微爆炸形成永久性损坏空穴。聚焦的高强度区从空穴形成的点向上扩展。随后的激光脉冲有足够的强度在第一个脉冲形成的空穴稍向上的位置产生光学损伤, 当光损伤发生在空穴前界面处, 新空穴的碎屑将堵塞旧空穴, 从而观察到空穴向上移动。这一移动现象将持续到激光强度降低到低于产生光损伤为止。当有意地移动焦点, 单脉冲造成空穴移动的距离可以通过控制焦点移动的大小来控制。

(5) 各种非线性晶体

2000 年, 日本 Kiyotaka Miura 等人首次成功的利用 800nm 飞秒激光在 $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 玻璃内部生长出具有单晶结构的 BBO(偏硼酸钡)倍频晶体, 并观察到入射红外激光的蓝色倍频光 [67]。样品玻璃的组成是 $47.5\text{BaO}:5\text{Al}_2\text{O}_3:47.5\text{B}_2\text{O}_3$, 飞秒激光经显微物镜聚焦到样品内部, 发现激光辐照部分有球形区域形成, 并随时间扩大然后变为恒值。当停止激光辐照时, 圆形面

积有轻微的缩小然后保持固定。分析认为球形区域的形成是由于聚焦激光束的压力波和局部受热造成的。当照射10分钟后,在焦点附近有晶体产生。移动激光束焦点位置可在玻璃样品内连续地产生晶体。最近,我国的余曷赬等人研究了飞秒激光脉冲辐照下的硼酸盐玻璃、铌酸盐玻璃及钛酸盐玻璃内各种晶体的形成状况[68]。采用研究样品的拉曼光谱的手段,研究人员发现经过一定时间的激光辐照后,在飞秒激光焦点处上述玻璃样品内分别形成了偏硼酸钡(β -BaB₂O₄)晶体、铌酸锂(LiNbO₃)晶体及钛酸钡(Ba₂TiO₄)晶体。随着辐照时间的增长,观察到更加明显的晶体特征峰。

(6) 微光学元件

2003年日本物理化学研究所(RIKEN)的程亚等人利用飞秒激光在光敏玻璃内(Foturan)制作了三维微光学元件[69]。采用方法主要包括以下几步:(1)飞秒激光光束经聚焦后直接在样品内部写入图形,(2)在程序控制的炉内烘烤样品使变性区域形成,(3)将样品放入超声波浴的10%的HF酸溶液内刻蚀使改性区域被有选择的去除。实验中他们不仅在玻璃内部制作了45°内部微型反射镜,还制作了由三个内部微型反射镜组成的光学回路,可以使光束在4mm×5mm面积内转270°角。实验过程中发现,如果对样品作退火处理,刻蚀表面的粗糙程度会得到很大改善,从而也改善了光学元件的光学性能。同时该小组也在Foturan玻璃内获得三维微结构[70],并对进行微加工时激光脉冲的临界剂量作了调查。实验过程中发生六光子吸收效应,使玻璃内部产生微结构,这一技术将大大促进微总分析系统(μ -TAS)模型的发展。另外该小组还研究了利用狭缝控制飞秒激光在玻璃内形成的微槽的形状,得到更加对称的结构形貌[71]。图2.6是飞秒激光在Foturan玻璃内写入的微光学回路,可以使光束传播方向改变270°角[69]。

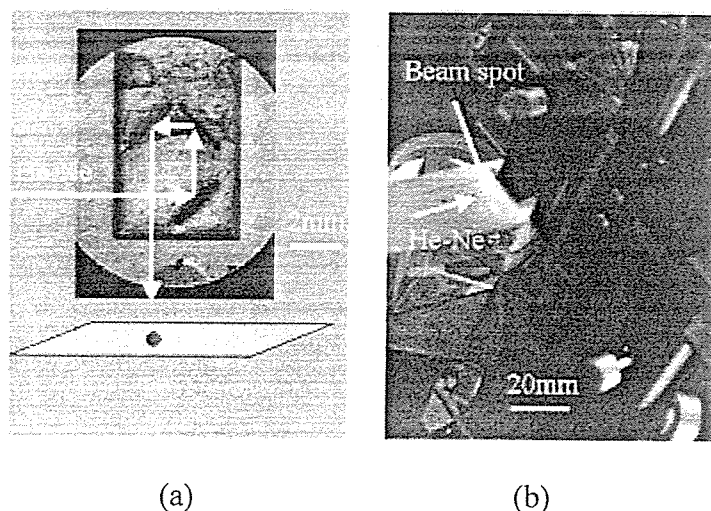


图2.6 飞秒激光在Foturan玻璃内写入的微光学回路(a)及输出的光束光斑(b)

2. 各种聚合物材料

聚合物（又称光学塑料）由于具有很强的可适应性和热稳定性，在工业上有十分重要的应用，因此聚合物的精密加工也具有十分重要的意义。1994 年，日本 Hiroshi Kumagai 等人利用高峰值功率钛宝石飞秒激光对 PTFE, FEP 及 PI 等聚合物薄膜进行烧蚀，飞秒激光的多光子吸收效应使各种聚合物可以有效吸收红外波段的飞秒光，而无需进行频率上转换至紫外波长[72]。德国 S. Baudach 等研究了飞秒激光对 PMMA, PC, PI 等各种聚合物的烧蚀情况，给出烧蚀阈值对脉冲数目的依赖关系并引入了积累模式，认为烧蚀阈值与照射到同一点的脉冲数目有关系，即当单脉冲时，能流要达到较大值才能实现照射区域的烧蚀，对多脉冲时只需较低能量即可实现照射区域首先出现裂痕及小范围的洞，随着脉冲数目的增加，裂痕和小洞逐渐扩大，直至形成烧蚀区域[73, 74]。2002 年日本 Osaka 大学 Yan Li 等人利用单脉冲飞秒激光在 PMMA(聚甲基丙烯酸甲酯，俗称有机玻璃)写入全息光栅，并进行了全息存储方面的研究，图 2.7 是 PMMA 表面全息存储的实验效果展示[75]。

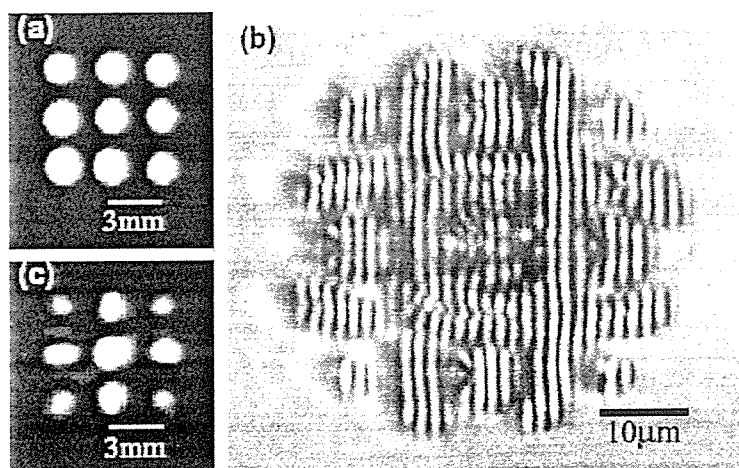


图2.7 在PMMA表面进行相干数据存储(a)数据模板(b)相应的相干记录，每束光具有脉冲能量 $\sim 80 \mu\text{J}$ (c)数据模板的再现图象

2001 年 8 月 Nature 杂志报道了日本科学家使用飞秒激光诱发的双光子聚合技术雕刻出了一个 10 微米长、7 微米高的立体公牛像，如图 2.8 所示[76]。这头公牛是他们对该项技术进行改良、把精确度提高到 120 纳米的结果。与此同时，他们使用同样的方法已经造出了一个“纳米弹簧”，它能在激光作用下像普通的金属弹簧一样振动。双光子吸收(TPA)技术的原理是将飞秒激光(femtosecond laser)聚焦在液态树脂（如丙烯酸酯及环氧基树脂等）中，这种液态树脂对于红外光来说是透明的，因此，不会吸收激光。但是如果以高能量且短脉冲的激光聚焦在此液态树脂中，由于短脉冲激光聚焦在很小的一点，功率密度相当高，将诱发双光

子吸收(two photon absorption)的现象, 此时液态树脂就会吸收激光的能量, 进行高分子聚合反应, 使原本液态的树脂变成固态的高分子固体, 通过控制聚焦光束的空间移动, 就可以塑造出三维的立体结构。双光子聚合技术提供了一种可控制晶格常数和晶格对称性, 实现近红外和可见光波段光子晶体的简洁方法。

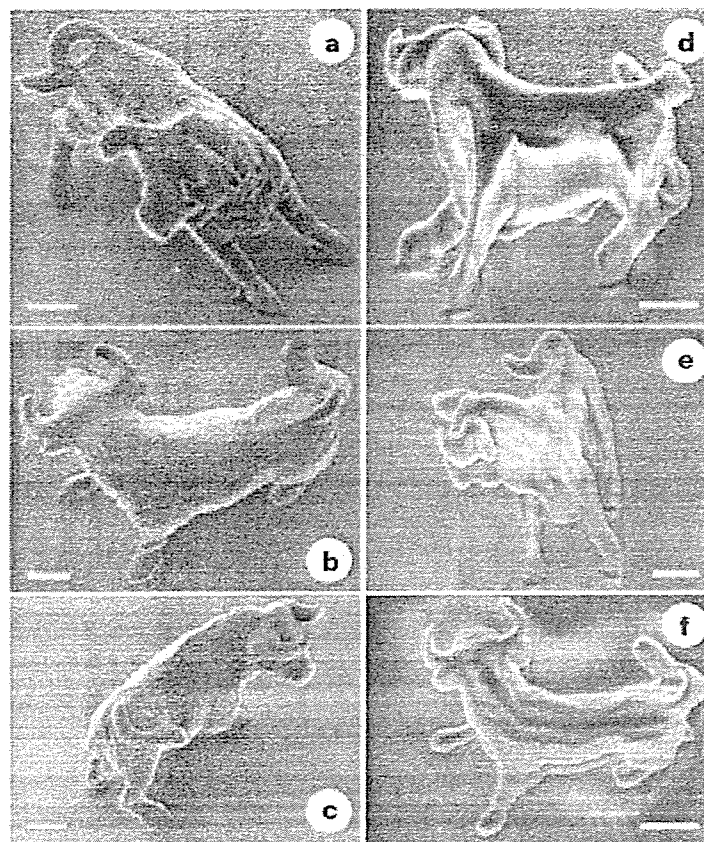


图2.8 利用2PP技术获得的长10微米高7微米的各种姿态的立体公牛图像

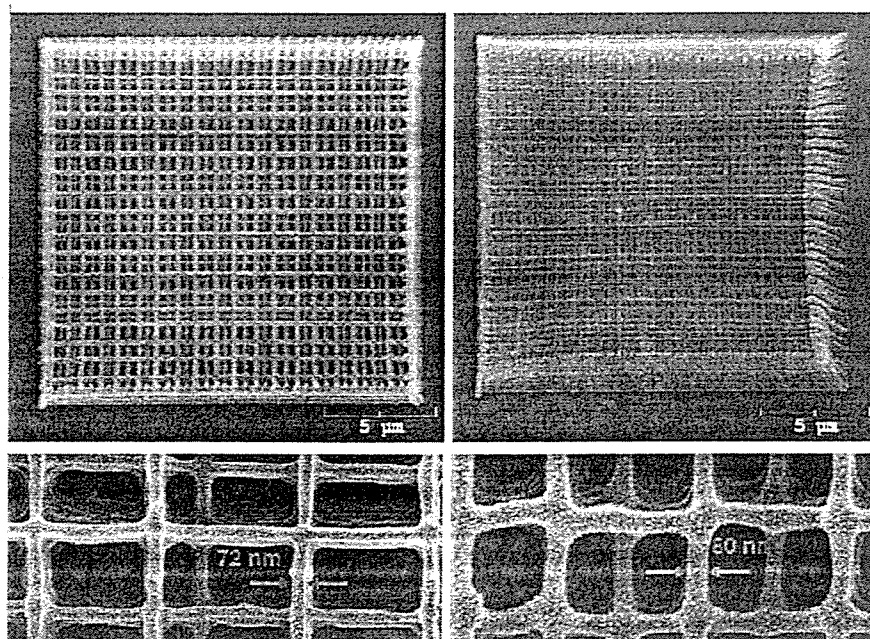
3. 光子晶体

光子晶体(PhC)是折射率在空间具有周期性调制的介电结构, 其变化周期和光的波长为同一个数量级。光子晶体的发现, 提供了一种全新的控制光子传播的机制。通过光子晶体的带隙以及带隙中的缺陷态可以很方便地禁止或允许一定频率的光子通过。这一特性决定了光子晶体有着广泛的应用潜力, 特别是在光通信领域中。2001年日本德岛大学Hong-Bo Sun等人利用飞秒激光多光子吸收效应能够在掺锗二氧化硅玻璃内构造任意晶格的光子晶体, 该技术能够单独地为单个原子选址[77]。同年, 该大学Toshiaki Kondo等人采用多光束飞秒激光干涉的方法来制作光子晶体, 并得到了一维、二维和三维的周期性结构。该激光干涉技术的优点在于装置简单、加工时间短并且可以获得大体积的周期性结构[78]。2002年

日本S. Juodkakis等人在石英和 $30\text{NbO}_{5/2} \cdot 70\text{TeO}_2$ 玻璃以及树脂内得到光子晶体结构。测得的光子带隙光谱表明光子禁带(PBG)的不完全性[79]。

2003年日本Toshiaki Kondo等人报道了利用多束飞秒激光干涉制作二维光子晶体,实验表明通过改变曝光条件控制周期性结构的特征尺寸[80]。实验过程中采用不同的干涉角,发现所得结构的周期随着干涉角的增加而减小。仅采用四束光中的三束进行实验时,原本周期性结构柱状的横截面变为椭圆形,而周期相同。说明不改变晶格的情况下可以控制周期性结构的形状。PBG严格依赖于光子晶体的晶格类型及折射率调制的幅度大小。为了尽可能的使PBG效应最大,需要构造更加复杂的晶格以适合光子态密度。最近日本Koshiro Kaneko等人利用2PP技术构造具有明显PBG效应的共价键型金刚石晶体结构。分析了所得光子晶体的投射光谱,单周期透射率衰减为35%表明选择合适的晶格类型对于获得强的PBG效应是非常有必要的[81]。

2003年德国J. Serbin等人研究了飞秒激光诱导无机-有机混和材料(ORMOCERs)的双光子聚合现象,并利用该技术得到结构尺寸小于200nm,周期为450nm的三维微结构和光子晶体[82]。ORMOCERs是为紫外光光刻而设计的,对于近红外尤其是780nm的光而所有的ORMOCERs都是透明的,这一特点确保Ti:Sapphire飞秒激光脉冲可以聚焦在液态树脂体积内部通过飞秒激光引发的双光子吸收得到三维结构。最近,美国乔治理工学院的W. Haske等人利用520nm飞秒激光在一种光敏树脂(DABP-triacrylate resin)内制作出线宽只有65nm的木堆状光子晶体结构,图2.9为他们在两种不同飞秒激光功率条件下利用2PP技术所制作的光子晶体结构[83]。



(a)

(b)

图2.9 在不同飞秒激光功率条件下, 利用2PP技术获得的木堆状光子晶体结构的扫描电子显微镜图片 (a) $0.60\mu\text{W}$, (b) $0.45\mu\text{W}$

4. 飞秒激光对金属材料的加工

对于金属材料, 由于具有高的热传导性和低的熔化温度, 利用传统的长脉冲激光进行加工时伴随着很大的热影响区, 从而限制了加工精度和结构的质量, 利用飞秒激光却得到了很好的加工质量[32]。1995年美国密歇根大学P. P. Pronko等人研究了利用飞秒激光聚焦至 3000nm 的焦斑对金属金、银薄膜的烧蚀, 获得直径为 300nm 深度为 52nm 的孔[22], 这是飞秒激光首次应用在材料微加工领域。该研究中利用金薄膜进行阈值测量, 银薄膜用于微加工。能够在金属薄膜上产生亚微米的孔主要是基于(1)材料具有特定的烧蚀阈值, (2)热扩散作用。热扩散长度 $L_{th} = (D\tau)^{1/2}$, 其中 D 是热扩散率, τ 指激光脉宽; 材料的吸收深度为 $1/\alpha$, 其中 α 是材料对辐射的吸收系数。当波长为 800nm , 脉宽为 7ps 时, 银薄膜的热扩散长度与吸收深度相等; 当脉宽小于 7ps 时, 吸收深度大于扩散长度, 所以激光能量的传输取决于材料的吸收深度。脉宽 200fs 的情况下, 吸收深度 11.7nm 而扩散长度仅 5.8nm 。显然与纳秒激光加工相比较, 飞秒激光由于产生的热扩散效应降低从而表现出其加工优越性, 能够得到更高的加工精度及更细的特征线宽。

(1)制作金属掩模板

新加坡南洋科技大学K.Venkatakrishnan等人利用飞秒激光对各种金属薄膜进行烧蚀实验。利用金属金薄膜作为吸收层, 用飞秒激光直写的方法制作了以石英为基底的金属掩模板, 并将前入射与后入射两种方案作了比较, 发现采用前入射的方法能够得到更小的特征尺寸和好的边缘质量[84]。同时他们还对飞秒激光烧蚀各种金属薄膜(铝、铜及白金等)进行了研究[85], 在相同实验条件下比较三种金属材料的烧蚀情况, 白金薄膜上获得最好的加工质量, 无熔滴产生。在白金薄膜上获得直径 100nm 的孔, 接近于焦斑直径的 $1/20$, 但对金属铝和铜, 由于它们具有较低的烧蚀阈值, 很难控制激光强度使之达到这样的加工精度。

(2)金属掩模板的修正

石英基底的金属铬掩模板的制作是非常昂贵且很难作到无缺陷。典型的缺陷如在应该被去除的地方残留有多余的吸收材料, 缺陷的去除必须保证石英基底和邻近的区域不被破坏。利用飞秒激光可以有效地修补金属光掩模板的缺陷, 由于吸收材料的烧蚀阈值低于模板基底玻璃, 保证了掩模板被修正的同时基底不受损坏[86], 而且空间分辨率非常高, 甚至可以实现超衍射极限加工。目前构建的飞秒激光修正光掩模板的工具已在IBM的柏林顿、佛蒙特州的掩模制作设备中运行, 对于光掩模版的修正效果如图2.10所示[87]。

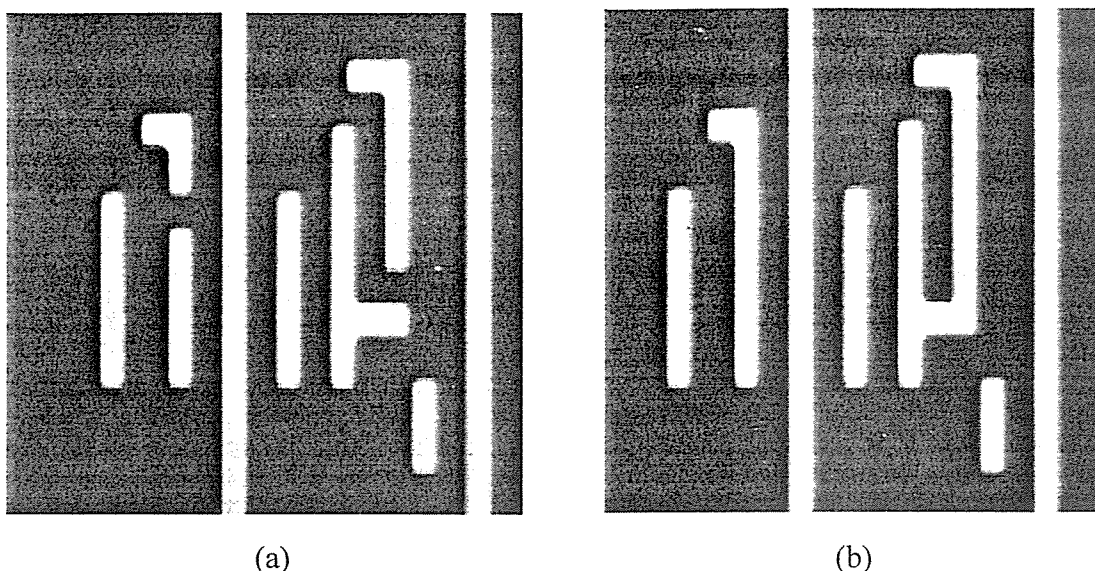


图2.10 IBM公司中利用飞秒激光对光掩模版的修正 (a)修正前, (b)修正后

(3)金属的着色

最近, 美国罗切斯特大学光学研究所的A. Y. Vorobyev和Chunlei Guo在2008年2月的应用物理快报 (Applied Physics Letters) 上报导了一个关于金属着色的最新研究成果[88]。利用超短激光脉冲对金属表面进行处理, 可以在金属表面形成诸如洼坑、小珠状和细线状等纳米微结构。由于这些微结构尺寸小于可见光波长, 因此它们反射光线的方式高度依赖于纳米微结构特殊的尺寸与形状。改变激光强度、脉冲长度与脉冲数量, 就可以控制纳米微结构的配置, 进而可以控制金属所能反射的颜色。他们通过对金属铝的处理, 在其表面产生了纳米级周期性微结构, 使得不同波长的反射光线在不同的方向上发生干涉现象, 从而获得彩虹般的鲜艳颜色。如图2.11所示, 经过飞秒激光表面处理的金属铝就可以在不同的方向上呈现出不同的颜色。这项技术直接改变了金属的颜色, 从而意味着油漆不再是必不可少的涂料。他们还指出, 经过激光处理的金属表面往往更耐磨损、抗撕扯, 特别是在高温条件下, 这些表面比油漆表面更加耐用, 不会褪色或脱落。之前, 早在2006年时, 他们就通过飞秒激光表面处理的方法, 使高反射率的金属, 转变成了可对入射光几乎完全吸收的“黑金”。

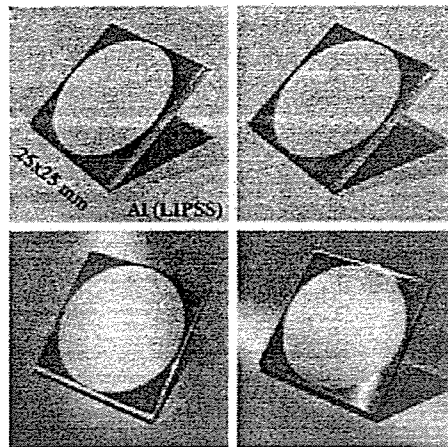


图2.11 经过飞秒激光表面处理的金属铝在不同的方向呈现出不同的颜色

5. 利用扫描近场光学显微镜(SNOM)

传统的远场技术由于衍射极限的限制, 横向分辨率受到极大的限制, 从而也限制了纳米范围下的物理化学特性以及远场情况下的纳米范围的运输机制的研究。SNOM已被证明在研究纳米尺寸的各种材料物理化学性能时是非常有效的。瑞士B. A. Nechay等利用飞秒激光泵浦—探测技术与SNOM相结合, 提供了一种具有150nm空间分辨率、250fs的时间分辨率的系统, 该系统能够显示远场无法获得的物理信息, 开拓了一种测量纳米尺寸结构的载流子动力学过程的方法[89]。利用扫描近场光学显微镜(SNOM)对材料进行表面改性同样不受衍射极限的限制并可以在大气压下进行。1999年, 德国汉诺威激光中心S. Nolte等人首次报道了飞秒激光脉冲结合SNOM对材料进行表面改性, 利用钛宝石飞秒激光三倍频光(260nm)在金属铬层制作了线宽200nm的凹槽[90], 得到了特征尺寸小于光波长的结构, 实验所采用的SNOM装置结构如图2.12所示。在SNOM中, 由于在光纤中波导模式的截止, 只有很少的一部分光可以通过探针端口。无孔径近场扫描光学显微镜(ANSOM)通过使用金属端口代替光纤孔径克服这一缺点来获得纳米量级的分辨率。2002年美国Xiaobo Yin等人将ANSOM技术与双光子吸收技术相结合用于平版制版[91]。实验采用120fs的激光脉冲和广泛使用的SU-8负性光刻胶, 获得了70nm的空间分辨率。

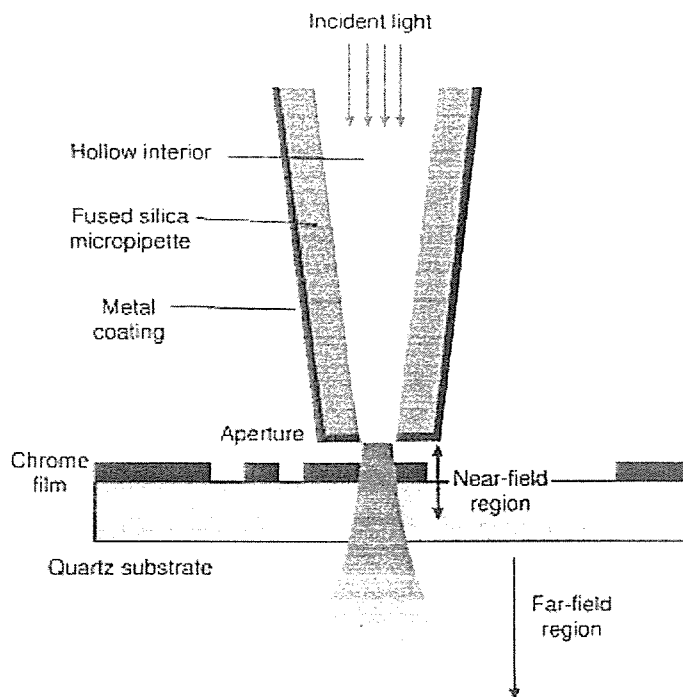


图2.12 飞秒激光结合扫描近场光学显微镜(SNOM)的实验装置

6. 在特殊气体中的飞秒激光材料加工

飞秒激光在微加工中的新现象引导各国学者不断发现各种飞秒激光加工的新应用。最近James E. Carey等人在各种特殊气体氛围下研究了飞秒激光对硅片材料照射后的一些变化[41]。研究发现在 SF_6 (六氟化硫)的氛围下飞秒激光脉冲照射硅片表面后,硅片原本光滑的表面变成绒状,经扫描电镜观察到准有序的锥形微结构阵列,这一现象该小组于1998年在 SF_6 及 Cl_2 中利用飞秒激光辐照硅材料后就曾观察到[42]。令人惊奇的是此时的硅片光电特性也发生改变,对可见光的吸收由原来的65%升高到95%[41]。这种现象可以解释为锥形微结构对入射光的多次反射造成的。同时在 SF_6 (六氟化硫)的氛围经飞秒激光脉冲照射后的硅片对红外光也具有最高的吸收率,这为红外光的探测提供了一种新的材料。不仅如此,在 SF_6 (六氟化硫)的氛围,硅片经飞秒激光脉冲照射后的场致发射特性也发生变化,提供了一种简单的一步制作大功率、高效率硅基场致发射阵列。在其他气体中飞秒激光照射硅片,发现在 H_2 中得到的硅表面形貌与在 SF_6 中的相似,但是不具有对红外光的高吸收特性和高的场致发射性能;在 H_2S 氛围内飞秒激光照射硅片后也发现高的红外吸收特性。分析比较发现由于硫元素掺杂使硅微结构具有高的红外光吸收特性及高的场致发射性能。图2.13是飞秒激光脉冲在 SF_6 气体氛围中照射硅基片后在其表面观察到的锥形微结构阵列[41]。

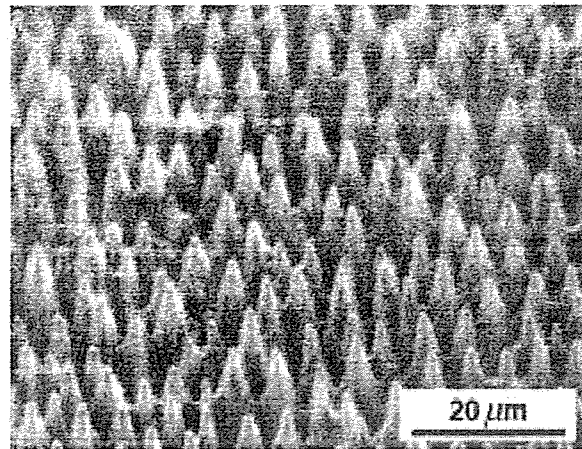


图2.13 硅基片经飞秒激光照射区域表面的扫描电镜图片

飞秒激光加工日益显示出其独特性和优越性。在此简单介绍了飞秒激光对各种材料的加工进展及具体应用状况。飞秒激光加工不仅能够获得常规长脉冲无法比拟的高精度和低损伤,而且越来越多的新奇独特的应用被发现。除了文中提到的利用对材料的局部改性产生光波导、耦合器、光栅、光子晶体,进行光存储等方面的应用以及双光子聚合、超衍射极限加工外,飞秒激光对材料烧蚀期间产生的高能等离子体还可以淀积获得优质薄膜等更多新的应用在逐渐发现。当采用经时间整形的飞秒激光脉冲进行材料加工还可以大幅度的改善加工质量[92]。此外,飞秒化学作为一门新兴学科,最近也在国际上引起了广泛的关注[93]。目前国内外在飞秒激光加工这一领域均获得了很大进展,我国在这方面也开展了大量的研究并取得了一定的成果。显然飞秒激光在材料加工方面具有独特的优势,有更多的新应用在不断出现,相信随着研究的进一步深入,各方面技术的进一步成熟,飞秒激光在材料加工方面将发挥更大的作用。

2.3 本文中研究的内容和结构安排

由于飞秒激光微加工具有诸多独特的优点,自 1995 年 Pronko P. P. 等人采用飞秒激光用于材料加工以来,国内外很多学者就开始针对飞秒激光与材料的作用机理进行了大量的研究。虽然现在有很多各种各样的关于飞秒激光微加工方面的模型,但至今还没有一种模型能够完全解释飞秒激光和各种材料相互作用的机制和具体的作用过程,所以这一领域仍需要进行大量的实验研究和理论工作。

本论文对飞秒激光微加工金属铬掩模版进行了深入的理论和实验研究,主要内容有以下几个方面:

1. 飞秒激光与物质相互作用各种理论模型的分析;
2. 飞秒激光微加工金属铬掩模版的实验研究;
3. 双脉冲飞秒激光微加工金属铬掩模版的实验研究;
4. 飞秒激光导致的微突起结构形成机制的研究。