

单光束飞秒激光诱导微纳周期结构的现象与机理*

王丽 丁婷 邱建荣†

(浙江大学材料科学与工程系 杭州 310027)

摘要 飞秒激光具有超快和超强(聚焦后局域电场达到 10^{10} V/cm, 相当于氢原子的库仑场强)的特点, 因此它与材料发生相互作用时会产生多光子吸收、多光子电离、自聚焦等非线性效应。文章介绍最近发现的单光束飞秒激光在物质内部诱导自组装纳米光栅, 沿光束传播方向排列成行的纳米周期孔洞结构以及材料表面诱导纳米周期结构等新现象, 并对这些现象的机理作了阐述。

关键词 光电功能材料, 纳米周期结构, 飞秒激光

Phenomena and mechanisms of single beam femtosecond laser induced periodic microstructures

WANG Li DING Ting QIU Jian-Rong†

(Department of Materials Science and Engineering Zhejiang University Hangzhou 310027, China)

Abstract A femtosecond laser produces ultrashort pulses and ultrahigh electric fields. Various nonlinear effects, such as multiphoton absorption, multiphoton ionization, self-focusing and so on will occur when this laser radiation interacts with matter. We describe the novel phenomena and mechanisms of single beam femtosecond laser induced polarization-dependent nanogratings, periodic nanovoid structures along the propagation direction of the laser beam, and the alignment of nanoripples formed on the surface of crystals, which were all discovered recently.

Keywords photoelectronic functional materials, periodic nanostructure, femtosecond laser

1 引言

激光是 20 世纪最伟大的发明之一, 它的诞生改变了人类历史发展的进程。虽然 Maiman 首次实现激光输出以来才 46 年, 但激光已被广泛应用于各个领域。激光技术的发展也非常迅速。1981 年, 美国贝尔实验室的 Fork 等报道了脉冲碰撞锁模(CPM)激光器的实验结果^[1], 将激光脉冲宽度推进到 fs (10^{-15})量级, 从此激光技术进入了飞秒时代。

关于飞秒激光的特点, 在本刊中已有很多相关的文章作过介绍, 由于飞秒激光具有超短脉冲和超高电场强度等特征, 已在超大容量信息传输^[2]、超快实时光谱测量^[3]、基因手术^[4]、光频精密测量^[5]、惯性约束核聚变^[6]、激光引雷^[7]、细胞成像^[8]等信息、环境、能源、医疗等领域大显身手。因此, 现在国内外许多科学家都在从事飞秒激光的基础和应用方

面的研究。

由于飞秒激光所具有的与连续和长脉冲激光不同的特点, 飞秒激光与物质的相互作用很早就为人们所关注。如飞秒激光诱导折射率变化^[9]、微爆炸形成的微小孔洞^[10]和自聚焦成丝等现象, 这些都是早期大量理论研究成果所能预测到的。本文重点介绍最近观察到的全新的基于单光束飞秒激光诱导的微纳周期结构现象^[11-14], 并对这些现象产生的机理进行了阐述。

2 单光束飞秒激光诱导玻璃内部自组装纳米光栅

* 国家重点基础研究发展计划(批准号 2006CB806000b)资助项目
2006-03-22 收到初稿 2006-09-11 收到修改稿

† 通讯联系人, Email: zjr@zju.edu.cn

Shimotsuma^[11]等观察到了单光束钛宝石飞秒激光(120fs、800nm)聚焦照射石英内部后形成的周期性纳米结构.这一发现基于我们观察到的飞秒激光诱导的有记忆性的偏振依赖的发光现象^[15].激光聚焦照射后,在光学显微镜下观察到在激光焦点处有微米级的亮斑,将样品抛光至诱导结构的中心,背反射电子成像显示与激光偏振方向垂直的约20 nm宽的条纹状周期结构(图1).这是迄今为止由激光直接雕入材料内部的最小周期结构.这种自组装光栅结构的周期可以通过脉冲能量和辐照脉冲数控制在140—320 nm.

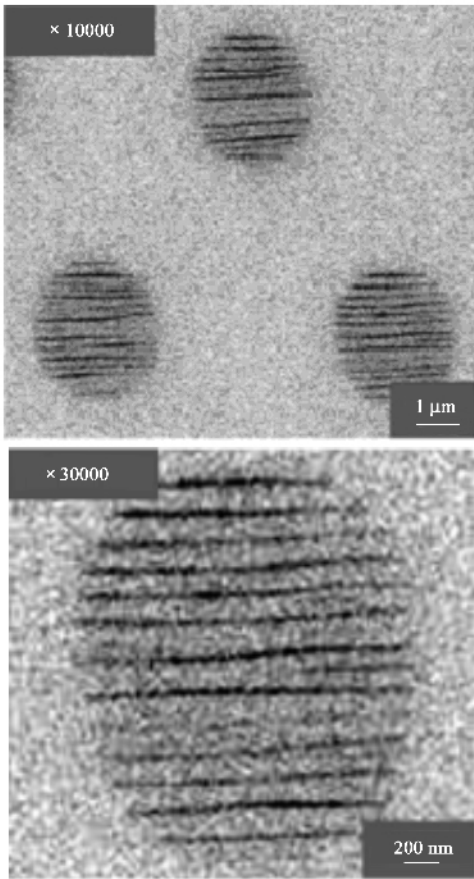


图1 飞秒激光诱导的光“指纹”同一表面的背散射成像(上图和下图的放大率分别为10000×和30000×)

俄歇光谱分析表明,沿垂直于激光偏振方向排列的条纹状周期性结构的暗区域的氧浓度偏低,而Si的浓度基本相同(图2).周期结构由周期分布的缺氧区域(SiO_{2-x})组成.

这个现象可解释为入射光光场与入射光诱导的高密度等离子体的电场产生非线性相互作用,导致玻璃内部等离子体密度产生周期性调制所致.基于理论的计算发现与实验观察到的结果基本一致.发

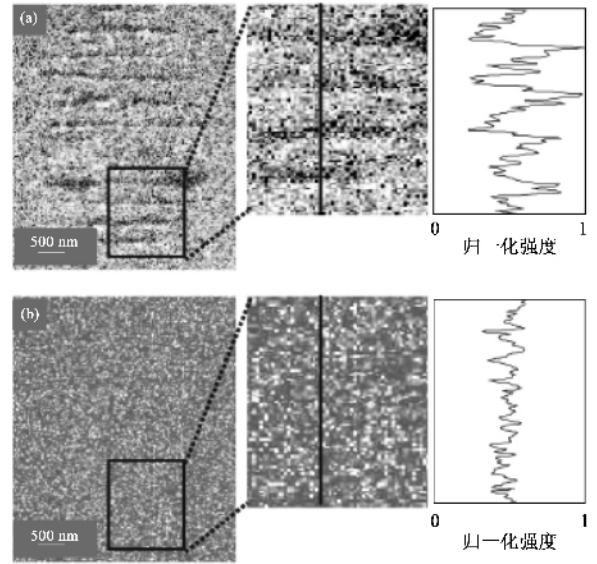


图2 靠近焦点处同一硅酸盐玻璃表面氧(a)和硅(b)的俄歇图谱和相应线的扫描

现此现象的重要性除了首次给出了光和电子密度波的相互干涉的直接证据外,观察到的光“指纹”是迄今为止光产生的最小的可用于光存储和光子晶体制造的嵌入式结构.

3 单光束飞秒激光诱导的沿激光传播方向形成的周期性纳米孔洞结构

Kanehira等^[12]用单光束飞秒激光照射硼硅酸盐玻璃,发现沿光的传播方向形成了周期性排列的纳米孔洞结构(图3).图3(a)为脉冲能量为10 μJ的飞秒激光照射后,硼硅酸盐玻璃内部形成的微结构的光学显微镜照片.一个有趣的特征是位于玻璃样品下表面以上约90 μm的区域中分布了周期性排列的孔洞,在孔洞或聚焦点的周围没有观察到微裂纹或灾难性的崩塌.离玻璃样品下表面越近,相邻空位的直径和间隔就越小,并且距底面距离接近极限值(约为90 μm).也就是说,周期部分存在于距底面约90 μm的范围内.周期部分的孔洞直径比聚焦点的孔洞直径小得多,推测是由于自聚焦的作用.实验发现用低数值孔径的物镜NA[0.45(20×)或0.3(10×)]不产生孔洞结构,因为在聚焦处能量不足以发生介电击穿.

孔洞的周期、数目和孔洞结构的总长度可以通过改变激光能量、脉冲数和聚焦点的位置来控制.这个发现可以用于透明块状材料内部三维周期纳米结

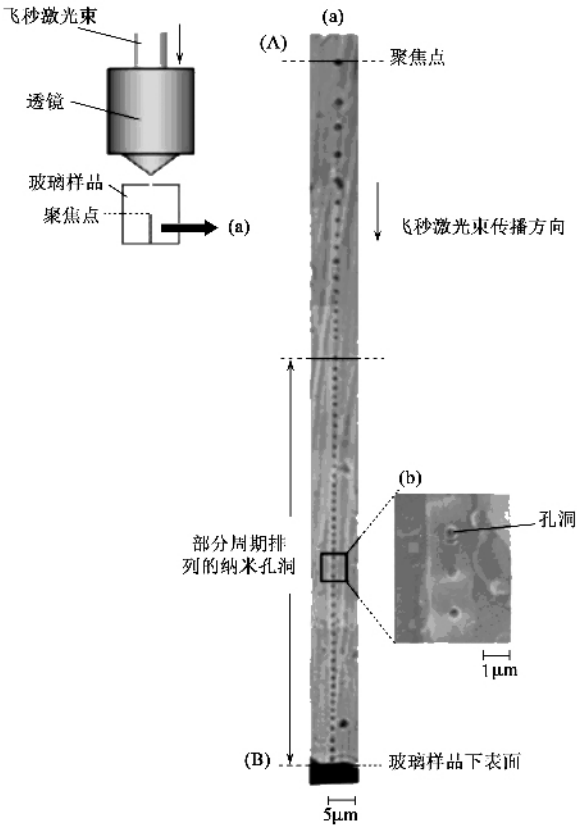


图3 (a)脉冲能量为 $10 \mu\text{J}$ 的单光束飞秒激光 (1kHz fs) 照射 $1/4\text{ s}$ 后 0.9 mm 厚的硼硅酸盐玻璃的横截面的光学显微镜照片 (250 个脉冲聚焦于距入射面深 $750 \mu\text{m}$ 处, 激光脉冲由 A 入射至 B) (b) 周期性纳米孔洞结构的 SEM 照片

结构的制造. 他们在硼硅酸盐玻璃内部制造了三维周期结构. 这种技术有望在构建三维光子晶体中得到应用. 近来, 我们在 CaF_2 晶体等材料也发现了类似的现象, 表明这种单光束飞秒激光诱导的周期纳米孔洞结构是有普适性的^[16]. 但是, 这个现象的解释还存在许多问题, 如我们最近观察到的周期结构的形成并非从下表面开始形成. 这需要采用进一步的实验验证和理论计算模拟.

4 单光束飞秒激光诱导纳米平面阵列

最近, V. R. Bhardwaj^[13] 等观察到 Ti 蓝宝石飞秒激光束聚焦照射后, 在熔融石英内形成了宽度 $\leq 10\text{ nm}$ 的平面阵列. 图 4 (a) 是平面阵列的 AFM 成像, 光栅平面间距不依赖于脉冲能量. 图 4 (b) 是在激光偏振方向与扫描方向成约 45° 时得到的. 获得的光栅平面是倾斜的, 它们的法线与偏振方向一致. 光栅无法由圆形偏振光产生. 他们认为这种平面阵列是由不均匀的介电击穿时导致的局部场强增强引

起的. 此现象可以用纳米等离子体模型予以解释^[13].

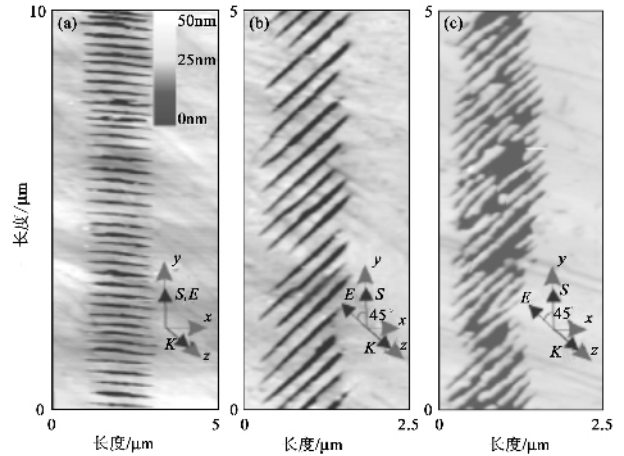


图4 激光加工区域化学侵蚀 ($4\text{ min}, 1\% \text{ HF}$) 后的 AFM 成像. 激光偏振方向与扫描方向成 0° (a) 45° (b), 与扫描方向一致 (c) ((a) 和 (b) 的激光辐照波长为 800 nm , 而 (c) 的激光辐照波长为 400 nm , 激光能量在 800 nm 时为 300 nJ , 在 400 nm 时为 150 nJ)

5 单光束飞秒激光诱导表面周期性纳米波纹结构

最近, Jia^[14] 等用单光束飞秒激光辐照 $6\text{H} - \text{SiC}$ 晶体, 观察到在该晶体表面形成周期性纳米波纹状结构和纳米颗粒. p 偏振的波长为 800 nm 的飞秒激光得到的纳米波纹的周期为 150 nm , s 偏振的波长为 400 nm 的飞秒激光得到的纳米波纹的周期为 80 nm .

图 5 (a) 为样品表面经 500 个连续的波长为 800 nm ($4 \mu\text{J}$) 的飞秒激光脉冲辐照后的 SEM 照片. 可以观察到纳米波纹的周期为 150 nm , 方向与偏振方向一致. 图 5 (b) 为经 500 个连续的波长为 400 nm ($0.9 \mu\text{J}$) 飞秒激光脉冲辐照后的 SEM 照片, 可以看到纳米波纹的周期为 80 nm , 比图 5 (a) 的小, 且方向与图 5 (a) 的垂直.

起初, Jia 等对纳米波纹的形成机理解释为入射光引起的散射光和表面等离子体的相干引起的. 但是, 当他们用波长为 800 nm 和 400 nm 的飞秒激光同时辐照样品的后, 出现了他们预料之外的平行排列的纳米点阵 (图 6 (a)). 图 6 (a) 是样品经波长为 400 nm ($1.1 \mu\text{J}$) 和 800 nm ($2.1 \mu\text{J}$) 的飞秒激光同时辐照后的 SEM 照片. 尽管波长为 800 nm 的激光

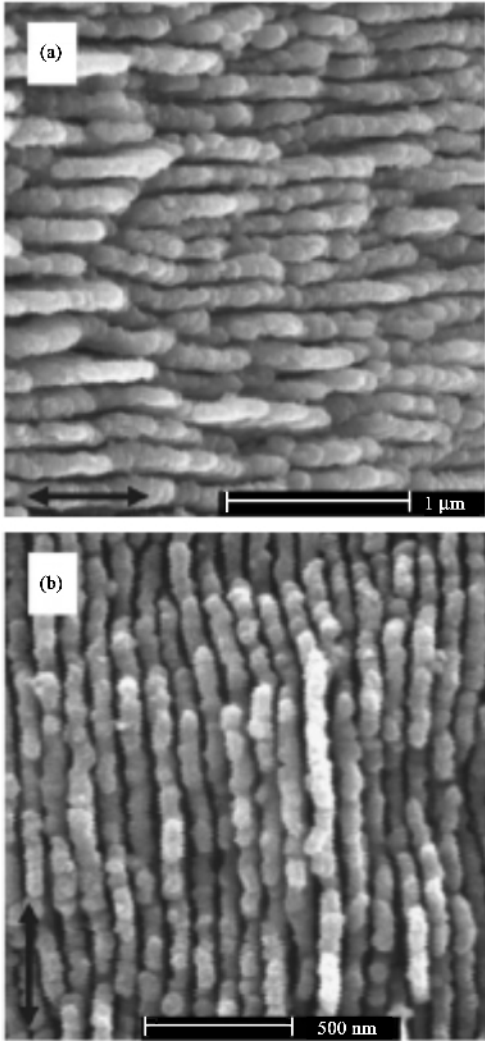


图5 (a)和(b)分别为样品表面经500个连续的波长为800 nm (4 μJ)和400 nm(0.9 μJ)的飞秒激光脉冲辐照后的SEM照片(偏振方向如图中箭头所示)

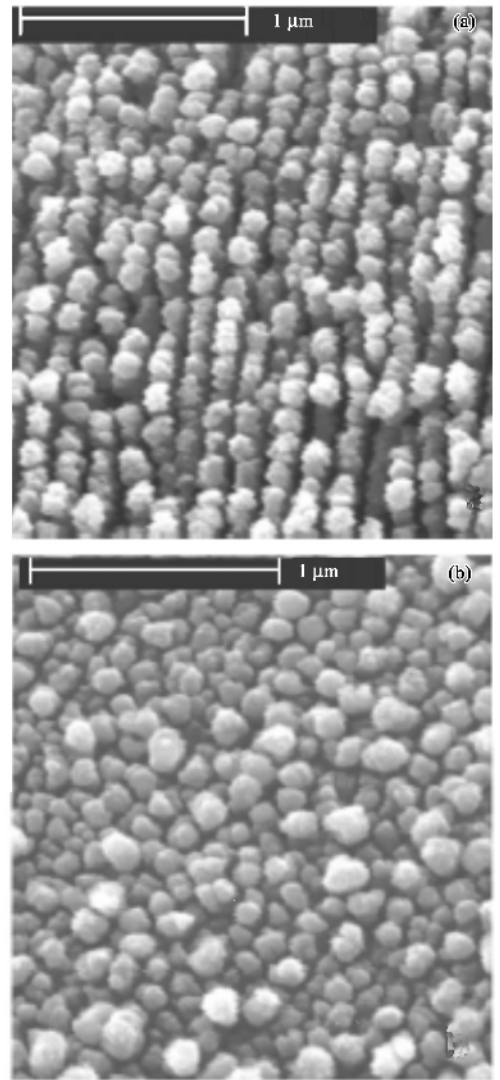


图6 (a)样品经400 nm(1.1 μJ)和800 nm(2.1 μJ)的飞秒激光同时辐照后的SEM照片 (b)样品经500个圆形偏振的波长为800 nm(3 μJ)的飞秒激光辐照后的SEM照片

能量更大,但是图6(a)中纳米颗粒的排列方向与400 nm的激光偏振方向几乎一致.图6(a)中纳米颗粒的直径约为140 nm,与单独由圆形偏振的800 nm的飞秒激光诱导的纳米颗粒的直径大致相等(见图6(b)).这两个现象与纳米结构是由入射光引起的散射光的相干而诱导的机制相矛盾.

由于得到的纳米结构比波长 λ 短很多,与样品的二次谐波的长度几乎相同,所以他们提出入射光的二次谐波在纳米结构的形成过程中扮演了重要角色.通过实验证实了他们这个观点是正确的.纳米结构的排列方向随着波长为400 nm的激光偏振方向的旋转而旋转,而不是随着波长为800 nm的激光.单独由波长为800 nm的激光诱导时,纳米结构的方向是水平的.当波长为400 nm的激光能量增加时,其方向随着旋转,表明入射光的二次谐波在纳米周

期结构的形成中起到了重要作用.

5 结束语与展望

本文综述了单光束飞秒激光在物质内部诱导周期性纳米微结构的最新进展,介绍了飞秒激光在玻璃内部诱导偏振依赖自组装纳米光栅,沿激光传播方向形成的周期性纳米孔洞结构的现象,光致诱导纳米平面列阵,和在晶体表面诱导周期性纳米波纹结构的现象,并对产生这些微结构的机制作了阐述.飞秒激光具有超快、超强的特点,它会在照射过程中诱导各种非线性反应,引发复杂的物理化学现象.这些特殊的微纳结构有望赋予玻璃或晶体新的光功能.本文旨在抛砖引玉,引起人们对超短脉冲激光与

物质相互作用的广泛兴趣. 我们相信, 今后飞秒激光诱导的新的微纳结构将不断出现, 并在光电领域得到广泛的应用.

参 考 文 献

- [1] Fork R L, Greence B J, Shank C V. *Appl. Phys. Lett.*, 1981, 38(9):671
- [2] Tamura K, Nahazama E. *IEEE Photon. Tech. Lett.*, 1999, 11(3):319
- [3] Kobayashi T, Saito T, Ohtani H. *Nature*, 2001, 414(6863):531
- [4] Tirlapur U, Koenig K. *Nature*, 2002, 418(6895):290
- [5] Udem T, Reichert J, Holzwarth R *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1999, 82(18):3568
- [6] Kodama R, Norreys P, Mima K. *Nature*, 2001, 412(6849):798
- [7] Rodriguez M, Sauerbrey R, Wille H *et al.* *Opt. Lett.*, 2002, 27(9):772
- [8] Denk W, Strickler J, Webb W. *Science*, 1990, 248(4951):73
- [9] Miura K, Qiu J, Inouye H *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1997, 71(23):3329
- [10] Glezer E, Milosavljevic M, Huang L *et al.* *Opt. Lett.*, 1996, 21(24):2023
- [11] Shimotsuma Y, Kazansky P G, Qiu J, *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2003, 91(24):1
- [12] Kanehira S, Si J, Qiu J *et al.* *Nano. Lett.*, 2005, 5(8):1591
- [13] Bhardwaj V R, Simova E, Rajeev P P *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2006, 96:057404
- [14] Jia T Q, Zhao F L, Huang M *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 88:111117-1
- [15] Qiu J, Kazansky P G, Si J *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 77(13):1940
- [16] Hu X, Qiu J, Dai Y *et al.* *J. Appl. Phys.* in Press

· 物理新闻和动态 ·

高温超导 20 年

在高温超导发现 20 周年之际, *Science* 周刊发表了一组(三篇)纪念文章, 分别聚焦于:(1)高温超导的发生机理,(2)技术应用,(3)发现者 Bednorz 和 Mueller 的研究经历. 文章的作者都是专业记者(Cho A, Service R F 以及 Clery D). 他们作了广泛的调研, 采访了众多的科学家, 因此文章内容丰富.

尽管付出了 20 年的艰苦努力, 物理学家们仍然不能对高温超导作出(具有共识意义的)解释. 然而, 他们或许已经锁定了他们必须解决的难题. 关于超导材料, 已有超出 100000 篇文章发表. 对机理研究而言, 并不缺乏实验数据. 可是, 各种理论往往相互冲突. 理论家 Kivelson S 说, 理论工作的难处在于: 是对是错, 没有一个显而易见的判据. 他寄希望于“超冷原子-光学晶格”实验, 因为有可能借此绘制出 Hubbard 模型的相图. 诺贝尔奖得主 Ketterle W 也对构建该实验系统充满信心. 不过, 超冷原子实验并不涉及配对机制, 并且模型与超导材料之间的关联也只是一种理论假设. 在高温超导体中, 超流电子被限制在 Cu-O 面内, 配对态电子波函数呈“d 波”形式. 已经提出的电子配对机制包括: 磁涨落、RVB(由 Anderson P W 提出的共振价键理论)、声子, 以及它们之间的某种组合. 其他机制还有: “电荷条纹”和在每一个 Cu-O 四方单元内流动着的“环流”. 值得高兴的是: 对高温超导的研究努力已经获得了很好的回报. 它导致了新材料、新概念和新物质态的发现, 促进了凝聚态物理实验技术的大发展, 并且开拓了一个全新的研究领域: 强关联电子学.

1987 年人们对高温超导应用的憧憬达到了高潮: 磁浮列车、超快计算机、各类传感器、输电电缆, 等等. 很快科学家们便意识到, 技术应用前景被高估了. 目前, 若没有风险投资, 超导公司很难赢利. 然而努力并没有停止, 第一代超导线(BSCCO)已进入商业化阶段, 第二代超导线(YBCO)也有了中试产品. 今年 7 月在纽约繁华街区的地下, 一条 350 米长的高温超导(BSCCO)输电电缆已被接入电网, 并且其中的 30 米明年还将升级为第二代超导电缆. 移动通信基站的高温超导滤波器被认为有赢利潜能, 不过常规滤波器的不断改进, 正在向前者提出挑战. 关于 Bednorz 和 Mueller, 文章的作者认为, 他们成功的关键在于: 精深的知识, 良好的直觉, 严谨刻苦和团结合作.

(戴闻 编译自 *Science* 2006 314:1072, 1075, 1078)