

文章编号: 1001-3806(2005)05-0507-04

超短脉冲激光对透明材料的破坏

马法君¹, 田友伟¹, 何峰¹, 陆培祥^{1, 2*}

(1. 中国科学院上海光学精密机械研究所 强激光重点实验室, 上海 201800; 2. 华中科技大学 激光技术国家重点实验室, 武汉 430074)

摘要: 基于固体的能带理论和能量守恒原理建立了一个描述激光与非金属材料作用时载流子随时间空间变化的理论模型。讨论了材料的破坏阈值、烧蚀深度与激光脉宽、波长和强度之间的关系, 同时也讨论了破坏阈值、烧蚀深度与材料禁带宽度等特性之间的关系。讨论了多光子电离、隧道电离和雪崩电离在激光对材料破坏过程中的不同地位, 理论结果表明, 光电离在超短脉冲激光对非金属材料破坏过程中对破坏阈值的影响最大。

关键词: 光学材料; 激光破坏; 破坏阈值; 烧蚀深度

中图分类号: TN244 文献标识码: A

Ultra-short pulse laser-induced damage in transparent materials

MA Fa-jun¹, TIAN You-wei¹, HE Feng¹, LU Pei-xiang^{1, 2*}

(1. Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, the Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China; 2. National Laboratory of Laser Technology, HUST, Wuhan 430074, China)

Abstract A theoretical model based on solid state energy band theory and energy conservation is developed which can describe temporal and spatial distribution of carriers in nonmetal materials during laser induced damage. The relation between damage threshold, ablation depth and laser pulse duration, wavelength, energy fluence is studied with the model. The effects of the electronic properties of material on damage threshold and ablation depth are also discussed. The respective roles of multiphoton ionization, tunnel ionization, and avalanche ionization in laser induced damage are examined, and it is found that photoionization is always the most important role in the nonmetal materials during ultra-short laser induced damage.

Key words optical material; laser induced damage; damage threshold; ablation depth

引 言

超高强度激光在透明材料传播中往往会造成材料的破坏, 所以, 激光对透明材料破坏的机理对于发展超短超强激光非常重要。自上世纪 60 年代激光发明以来, 人们对透明材料的激光破坏开展了广泛的研究^[1, 2]。现在由于激光技术的发展, 激光脉冲宽度已经降低到几十个飞秒, 甚至几个飞秒^[3~6]。在这个时间尺度下, 多光子电离和雪崩电离等效应在瞬间产生高温等离子体, 激光能量被吸收后来不及传递到晶格, 热扩散也“冻结”了, 瞬间能量沉积导致了材料的破坏, 这就使得材料破坏主要由价带电子被激发的过程决定。飞秒激光与透明材料相互作用时在瞬间产生高温等离子体并形成微爆结构, 其特点是作用区域小, 无

热效应, 重复性高, 永久不变形, 所以, 飞秒激光与物质相互作用的新领域有很多诱人的科学技术应用, 尤其在上世纪 90 年代后期, 人们发现高功率飞秒激光在超精细加工、光存储、微光子器件制造、精密医疗器械制造、精密外科手术中有其独特的优势, 并具有潜在的应用价值。

超短脉冲激光对透明材料破坏的实质是材料导带电子在很短时间内迅速累积到一个临界密度, 一旦导带电子超过临界密度材料就产生破坏^[4]。为了揭示材料激光破坏现象人们提出了很多物理模型^[1, 7~9]。它们多数都侧重于解释材料的破坏阈值, 即材料刚好被破坏时的激光强度, 而无法解释激光对材料破坏的深度。虽然 SAUERBREY 的多光子电离模型能够准确解释入射激光能量密度与烧蚀深度之间的关系^[7], 但是它仅适用于有机材料, 比如塑料。因为在非金属材料中不但存在光电离而且存在雪崩电离, 所以多光子电离模型不适用于非金属材料。非金属材料在皮秒脉冲激光破坏时导带电子主要由雪崩电离提供, 多光子电离只提供雪崩电离的初始电子; 而对于几十飞秒脉冲虽然由雪崩电离控制, 光电离(多光子电离或者

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10375083); 国家重点基础研究专项基金资助项目(TG1999075206-2)

作者简介: 马法君(1980), 男, 硕士研究生, 主要从事激光与材料相互作用领域研究工作。

* 通讯联系人。Email: lpeixiang@mail.hust.edu.cn

收稿日期: 2004-06-15; 收到修改稿日期: 2004-09-29

隧道电离)已经占相当份额;对于几个飞秒的超短脉冲光电离可能提供全部导电电子。根据光电离和雪崩电离产生导电电子超过临界密度将产生材料破坏的观点,作者建立一个描述材料破坏过程的理论模型,并使用理论模型研究了材料的破坏阈值和烧蚀深度。

1 物理模型

在激光对材料的破坏中,尤其对超短脉冲而言,导电电子密度起着重要的作用,一旦导电电子密度超过等离子体临界密度,激光强度就达到了破坏阈值,所以,研究材料破坏的关键就是研究材料中导电电子的演化。一般用一个普适方程来描述导电电子密度 $\rho_c(x, t)$ 随时间演化^[1]:

$$\frac{\partial \rho_c(x, t)}{\partial t} = \left[\frac{\partial \rho_c(x, t)}{\partial t} \right]_{AI} + \left[\frac{\partial \rho_c(x, t)}{\partial t} \right]_{PI} - \left[\frac{\partial \rho_c(x, t)}{\partial t} \right]_{loss} \quad (1)$$

式中,右边的第1项表示雪崩电离所造成导电电子的变化;第2项为光电离造成的导电电子的变化;第3项表示由于多种原因载流子数量的减少,其中包括:载流子的扩散,载流子复合和载流子被晶体缺陷捕获。如果激光脉冲小于 1ps,那么最后一项可以忽略^[1]。

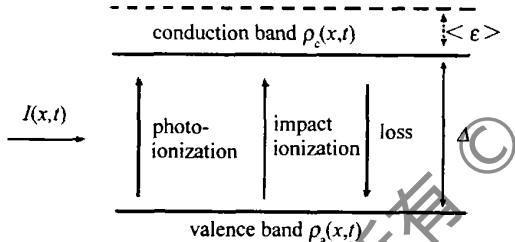


Fig 1 Simplified energy band structure

如果采用简化的两能级系统(见图1)并且忽略最后一项,(1)式可以变为:

$$\frac{\partial \rho_c(x, t)}{\partial t} = \eta(E) \rho_c(x, t) \left[1 - \frac{\rho_c(x, t)}{\rho_a(x, t)} \right] + w_{PI}(E) \left[1 - \frac{\rho_c(x, t)}{\rho_a(x, t)} \right] \quad (2)$$

式中, E 是电场强度, $\eta(E)$ 是雪崩电离系数, $w_{PI}(E)$ 是光电离系数, $\rho_a(x, t)$ 是价带电子密度。对于 $\eta(E)$ 计算中采用 Thomber 雪崩电离系数^[10]:

$$\eta(E) = \frac{v_s e E}{\Delta} \exp \left[- \frac{E_i}{E \left(1 + \frac{E}{E_p} \right) + E_{KT}} \right] \quad (3)$$

式中, v_s 饱和漂移速度(约 2×10^7 cm/s), e 是电子电荷, Δ 是禁带宽度。 E_i , E_p 和 $E_{KT} = E_i k_B T / \Delta$ 分别是载流子克服电离散射, 光学声子散射和热散射效应所需的电场强度。可以看出当 $E > \sqrt{E_p E}$ 时 $\eta(E) \propto E \propto I^{1/2}$ 。对于 $w_{PI}(E)$, 计算中采用 KELDYSH 所推导出晶

体光电离系数^[11]:

$$w_{PI}(E) = \frac{2\omega}{9\pi} \left[\frac{\omega m}{\sqrt{\gamma_1} \eta} \right]^{3/2} Q(\gamma, x) \times \exp \left[- \pi \langle x + 1 \rangle \frac{K(\gamma_1) - \xi(\gamma_1)}{\xi(\gamma_2)} \right] \quad (4)$$

式中, ω 为激光频率, $m = m_e m_h / (m_e + m_h)$ 为电子与空穴的减缩质量, $\gamma = \frac{\omega \sqrt{m} \Delta}{e E}$ 是固体的 Keldysh 参数,

$$\gamma_1 = \frac{\gamma^2}{1 + \gamma^2}, \quad \gamma_2 = 1 - \gamma_1 = \frac{1}{1 + \gamma^2}, \quad Q(\gamma, x) = \sqrt{\frac{\pi}{2K(\gamma_2)}} \times \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left[- n \pi \frac{K(\gamma_2) - \xi(\gamma_2)}{\xi(\gamma_1)} \right] \Phi \left[\frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{2\langle x + 1 \rangle - 2x + n}{K(\gamma_2) \xi(\gamma_2)}} \right],$$

$$x = \frac{2 \Delta}{\pi \eta \omega} \sqrt{1 + \gamma^2} \xi \left[\frac{1}{1 + \gamma^2} \right], \quad \Phi(z) = \int_0^z \exp(y^2 - z^2) dy,$$

K, ξ 分别为第1类和第2类完全椭圆积分, $\langle x + 1 \rangle$ 是 $x + 1$ 的整数部分, 根据多光子电离普遍方程可以知道: $w_{PI}(E) \propto E^{2n} \propto I^n$, 其中 n 为多光子电离所必需的光子数。

设激光随空间时间强度为 $I(x, t) = I_0 a(x) b(t)$,

(2)式变为:

$$\frac{\partial \rho_c(x, t)}{\partial t} = \eta(I_0) \sqrt{a(x) b(t)} \rho_c(x, t) \left[1 - \frac{\rho_c(x, t)}{\rho_a(x, t)} \right] + w_{PI}(I_0) [a(x) b(t)]^n \left[1 - \frac{\rho_c(x, t)}{\rho_a(x, t)} \right] \quad (5)$$

假设激光是一个方形脉冲, 即 $b(t) = 1$; 又因为价带电子减少等于导电电子增加的数目, 即 $\frac{\partial \rho_c(x, t)}{\partial t} =$

$$- \frac{\partial \rho_a(x, t)}{\partial t},$$

公式可以简化为:

$$\frac{\partial \rho_a(x, t)}{\partial t} = \eta(I_0) a^{1/2}(x) \rho_c(x, t) \left[1 - \frac{2\rho_c(x, t)}{\rho_a(x, t)} \right] + w_{PI}(I_0) a^n(x) \left[1 - \frac{2\rho_c(x, t)}{\rho_a(x, t)} \right] \quad (6)$$

根据能量守恒和光子与载流子之间比例关系, 可以得到方程:

$$\nabla \cdot \left[\frac{I(x, t)}{\eta \omega} \right] + N \frac{\partial \rho_c(x, t)}{\partial t} = 0 \quad (7)$$

式中, $N = \frac{\langle \epsilon \rangle + \Delta}{\eta \omega}$, $\langle \epsilon \rangle$ 是在等离子体中电子平均能量(见图1), $\eta \omega$ 是光子能量。对于纳秒脉冲, 存在等离子体温度的动态平衡, 价带和导电电子布局数满足玻耳兹曼分布^[12], 即 $\frac{\rho_c}{\rho_a} = \exp \left[- \frac{\Delta}{k_B T} \right] = \exp \left[- \frac{\Delta}{\langle \epsilon \rangle} \right]$, 其中 k_B 是玻耳兹曼常数, T 是等离子体动态平衡温度。

对于一维的情况方程, (7)式可以简化为:

$$\frac{1}{N \eta \omega} \frac{\partial I(x, t)}{\partial x} = - \frac{\partial \rho_c(x, t)}{\partial t} \quad (8)$$

解(6)式和(8)式, 可以得到等离子体电子密度:

$$\frac{\rho_c(x, t) = \rho_{c0} [W + H \rho_{c0}] \exp\left[\left(\frac{2W}{\rho_{c0}} + H\right)t\right] - W(\rho_{c0} - 2\rho_{c0})}{2[W + H \rho_{c0}] \exp\left[\left(\frac{2W}{\rho_{c0}} + H\right)t\right] + H(\rho_{c0} - 2\rho_{c0})} \quad (9)$$

式中, ρ_{c0} 为初始导带电子密度, $W = a^n(x) w_{PI}(I_0)$, $H = a^{1/2}(x) \eta(I_0)$ 。如果在 $x = 0$ $a(x) = 1$ 处 $\rho_c(x, t) = \rho_{cr}$, 可以得到破坏阈值, (9) 式变为:

$$\frac{\rho_{cr}(0, \tau) = \rho_{c0} [W_{th} + H_{th} \rho_{c0}] \exp\left[\left(\frac{2W_{th}}{\rho_{c0}} + H_{th}\right)\tau\right] - W_{th}(\rho_{c0} - 2\rho_{c0})}{2[W_{th} + H_{th} \rho_{c0}] \exp\left[\left(\frac{2W_{th}}{\rho_{c0}} + H_{th}\right)\tau\right] + H_{th}(\rho_{c0} - 2\rho_{c0})} \quad (10)$$

式中, τ 为激光的脉冲宽度, $W_{th} = w_{PI}(F_{th})$, $H_{th} = \eta(F_{th})$, F_{th} 为破坏阈值, 一般情况下 $\rho_{cr} = 1.6 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 。

根据 (8) 式积分 $(N \eta \omega_0)^{-1} \int [\partial I(x, t) / \partial x] dt =$

$\int \frac{\partial \rho_c(x, t)}{\partial t} dt$ 可以得到激光烧蚀深度:

$$x = \frac{1}{N \eta \omega (\rho_{c0} - 2\rho_{c0})} \times \left\{ F_{th} \left[2 + \frac{2W_F + H_F \rho_{c0}}{[W_F + H_F \rho_{c0}] \exp\left[\left(\frac{2W_F}{\rho_{c0}} + H_F\right)\tau\right] - 1} \right] \right\} dF \quad (11)$$

式中, F 是激光能量密度, $W_F = \left(\frac{F}{F_{th}}\right)^n w_{PI}(F_{th})$, $H_F = \left(\frac{F}{F_{th}}\right)^{1/2} \eta(F_{th})$ 。

2 数值结果与讨论

(10) 式和 (11) 式可以用来研究破坏阈值与激光脉冲宽度、单光子能量、材料禁带宽度之间的关系, 同时也可以研究激光破坏深度与激光脉冲宽度、单光子能量、材料禁带宽度之间的关系。

使用上面的模型计算了熔石英材料破坏阈值与激

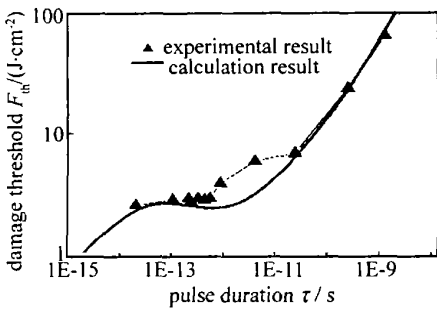


Fig 2 Damage threshold for fused silica as a function of laser pulse duration at $\lambda = 800\text{nm}$, the experimental data are from Ref (13), the solid curve is obtained by solving Eq (10) numerically for $\rho_{c0} = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, $\rho_{c0} = 1.76 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$

光脉冲宽度之间关系 (见图 2)。可以看出激光脉冲大于 1ps 时, 计算结果破坏阈值满足 $\sqrt{\tau}$ 关系, 而在 10fs 与 1ps 之间满足 τ^{-1} 关系, 这与参考文献 [13] 中的实验结论吻合得很好, 对于脉宽小于 10fs 的激光脉冲, 根据推导仍然满足 $\sqrt{\tau}$ 关系。激光脉冲小于 1ps 或者大于 100ps 计算结果和实验结果都吻合得很好, 而在 100fs 和 100ps 之间计算结果并不是太准确。这是因为长脉冲激光 ($\geq 100\text{ps}$) 对材料破坏主要是雪崩电离, 而超短脉冲激光 (小于 100fs) 对材料破坏关键在于多光子电离 (或隧道电离), 脉冲 1ps 到 100ps 破坏则是雪崩电离和多光子电离同时起作用, 破坏阈值应该比它们单独起作用时候更低, 作者也注意到在参考文献 [13] 中报道了这一趋势。

图 3 为脉冲宽度 100fs 激光对熔石英破坏阈值随

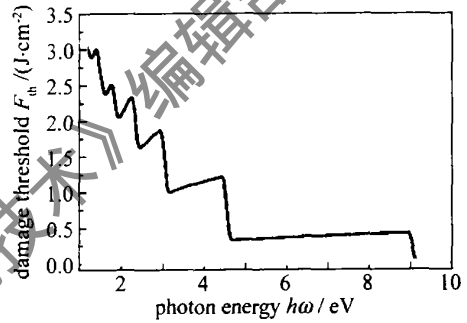


Fig 3 Laser induced damage threshold for fused silica as a function of photon energy at pulse duration $\tau = 100\text{fs}$ the solid curve is obtained by solving Eq (10) numerically for $\rho_{c0} = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, $\rho_{c0} = 1.76 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$, $\Delta = 9\text{eV}$

入射光子能量的变化曲线。可以看出, 虽然 100fs 脉冲激光对材料破坏主要依赖于雪崩电离, 但是在 1 \rightarrow 2 光子吸收, 2 \rightarrow 3 光子吸收, 3 \rightarrow 4 光子吸收等都会出现明显的台阶并且它们之间会出现一个平台, 与文献 [14] 中的实验结论是一致的。因为在纯净的透明材料本征载流子并不多 (约 10^{10} cm^{-3}), 多光子电离提供了雪崩电离的初始电子, 而禁带跃迁同时吸收更多光

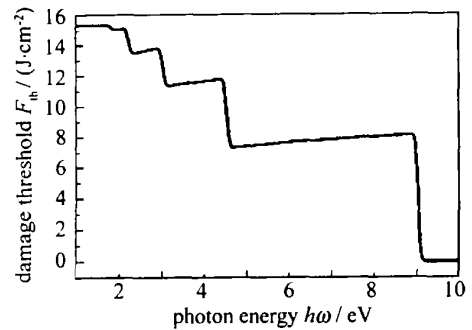


Fig 4 Laser induced damage threshold for fused silica as a function of photon energy at pulse duration $\tau = 100\text{fs}$ the solid curve is obtained by solving Eq (10) numerically for $\rho_{c0} = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, $\rho_{c0} = 1.76 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$, $\Delta = 9\text{eV}$

子的可能性更小,故要增加激光强度才能对材料破坏。这个结果指出了对于纯净材料而言不管雪崩电离是不是主导地位,多光子电离始终都是一个最大的影响因素。图4所示脉冲宽度100ps激光对熔石英材料的破坏阈值随入射激光光子能量的关系也证实了这一点,与图3相比只是更为平滑,原因是飞秒脉冲对材料破坏中多光子电离更为重要,而多光子电离系数在整数光子能量恰好等于禁带能量的时候存在奇点^[11]。

(11)式可以用来计算激光能量密度与烧蚀深度之间的关系。图5示出脉宽5fs激光能量面密度与熔

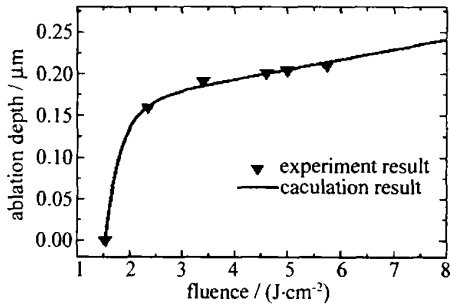


Fig 5 Ablation depth in fused silica as a function of laser energy fluence at pulse duration $\tau = 5$ fs. experimental data are from Ref [4] by transforming volume to depth the solid curve is obtained by solving Eq (11) numerically for $\rho_{c0} = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, $\rho_{d0} = 1.76 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$, $\lambda = 780 \text{ nm}$, $N = 38$

石英材料烧蚀深度的关系,理论计算结果与文献[4]中的实验值比较吻合,理论结果和实验都显示在接近破坏阈值时候激光能量密度与烧蚀深度是对数关系,而在远离破坏阈值时候二者之间的关系是直线关系,这是因为在激光强度接近破坏阈值的时候仍然满足Beer吸收定律,而在远离破坏阈值的时候能量守恒起主要作用。计算中采用的 $\rho_{c0} = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ 是一般纯净半导体材料中本征载流子浓度,考虑缺陷等因素石英玻璃初始电子浓度取 10^{10} cm^{-3} 是合理的。由于玻璃在结构上长程无序,短程有序,熔石英中存在 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 结构单元式一个硅对应4个化学键,每单元有8个共用电子。共用电子密度: $\rho = 2 \text{ g/cm}^3 \div 60 \text{ g/mol} \times 8 \times 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 1.76 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$, 等于在计算中所用的参数 $\rho_{d0} = 1.76 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$, 所以,模型中价带电子密度 ρ_{d0} 可以理解为材料破坏中激光可以激发外壳层电子。

3 结论

基于固体能带理论和能量守恒建立了一个描述非金属材料载流子密度和激光强度在时间和空间上的分布模型,可以用来计算透明材料的破坏阈值、烧蚀深度与激光脉宽、波长和强度之间的关系,并且描述破坏阈值与禁带宽度等材料性质之间的关系。由于在超短脉冲领域能量扩散可以忽略不计,该理论模型与实验结果更为接近。

参考文献

- [1] BLOEMBERGEN N. Laser induced electric breakdown in solids [J]. *IEEE JQ E*, 1974, QE10(3): 375~386
- [2] BLOEMBERGEN N. A brief history of light breakdown [J]. *J Nonlinear Optical Physics & Materials* 1997, 6(4): 377~385
- [3] ROUSE A, RISCHEL C, FOURMAUX S *et al*. Non thermal melting in semiconductors measured at femtosecond resolution [J]. *Nature* 2001, 410(6824): 65~67
- [4] LENZER M, KRUGER J, SARTANIA S *et al*. Femtosecond optical breakdown in dielectrics [J]. *Phys Rev Lett* 1998, 80(18): 4076~4079
- [5] TIEN A C, BACKUS S, KAPTEYN H *et al*. Shortpulse laser damage in transparent materials as a function of pulse duration [J]. *Phys Rev Lett* 1999, 82(19): 3883~3886
- [6] KASAPARA J, NAMPOOTHIRI A V V, RUDOLPH W. Femtosecond laser pulse induced breakdown in dielectric thin films [J]. *Phys Rev* 2001, B63(4): 045117-1~045117-5.
- [7] SAUERBERG R, PETTIG H. Theory for the etching of organic materials by ultraviolet pulses [J]. *A P L*, 1989, 55(5): 421~423
- [8] NIEMZM H. Threshold dependence of laser induced optical breakdown on pulse duration [J]. *A P L*, 1995, 66(10): 1181~1183
- [9] BULGAKOVA N M, STOIAN R, ROSENFELD A *et al*. Electronic transport and consequences for material removal in ultrafast pulsed laser ablation of materials [J]. *Phys Rev*, 2004, B69(5): 054102-1~054102-12
- [10] THORNER K K. Application of scaling to problems in high field electronic transport [J]. *J A P*, 1981, 52(1): 279~290.
- [11] KELDYSH L V. Ionization in the field of a strong electromagnetic wave [J]. *Sov Phys JETP*, 1965, 20(5): 1307~1314.
- [12] CARR C W, RADOUSKY H B, RUBENCHIK A M *et al*. Localized dynamics during laser induced damage in optical materials [J]. *Phys Rev Lett* 2004, 92(8): 087401-1~087401-4.
- [13] DU D, LIU X, KORN G *et al*. Laser induced breakdown by impact ionization in SiO_2 with pulse width from 7 ns to 150 fs [J]. *A P L*, 1994, 64(23): 3071~3073
- [14] CARR C W, RADOUSKY H B, DEMOS S G. Wavelength dependence of laser induced damage: determining the damage initiation mechanisms [J]. *Phys Rev Lett* 2001, 91(12): 127402-1~127402-4.