

飞秒激光抽运-探测法对金纳米薄膜非平衡传热的研究

朱丽丹^{1,2} 孙方远^{1,2} 祝捷¹ 唐大伟¹

(¹中国科学院工程热物理研究所, 北京 100190)

(²中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要 飞秒激光与金属作用后,电子被瞬间加热,电子温度将远远高于声子温度,并逐渐将能量传递给声子,这种非平衡过程中电子和声子间传热能力由电子-声子耦合系数表征。而到目前为止电子-声子耦合系数是否存在尺度效应还存在争议。采用飞秒激光抽运-探测法对金纳米薄膜非平衡传热过程进行了研究,利用抛物两步模型对实验数据进行拟合。通过对不同厚度的金纳米薄膜的电子-声子耦合系数的比较,研究表明,电子-声子耦合系数随着薄膜厚度的增加而减小。实验结果与已报道的基于电子自由程提出的理论模型所预测的变化趋势相一致。

关键词 激光技术;飞秒激光;电子-声子耦合;抽运-探测法;纳米金属薄膜

中图分类号 O436 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201239.0507001

Study on Nonequilibrium Heat Transfer in Au Nano Metal Films by Femtosecond Laser Pump and Probe Method

Zhu Lidan^{1,2} Sun Fangyuan^{1,2} Zhu Jie¹ Tang Dawei¹

(¹*Institute of Engineering Thermophysics, China Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

(²*Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

Abstract After femtosecond laser exciting the metals, photons excite electrons into higher energy levels, and then the excited electrons thermalize rapidly. The higher-temperature electrons transmit energy to the lattice through the electron-phonon scattering process, the electron-phonon coupling factor is used to govern the rate of electron-phonon thermal relaxation process. So far, the size effects of the electron-phonon coupling factor are still in controversial. We explore the femtosecond laser pump and probe method to study the nonequilibrium heat transfer in Au nano metal films, and explore the parabolic two-step radiation heating model to fit the experimental data. By studying on the different thicknesses of Au films' electron-phonon coupling factors, we find that with the thin film thickness increases, the electron-phonon coupling factor decreases. The experimental data is in agreement with the theory model, which is based on the mean free path forwarded.

Key words laser technique; femtosecond laser; electron-phonon coupling; pump and probe method; nano metal films

OCIS codes 320.2250; 310.6860; 140.6810

1 引言

当激光辐射材料表面后,激光辐射的光子能将转换为材料的内能,该过程会产生诸多热现象,如热脉冲传播、熔融、蒸发及烧蚀等现象。通过这些热现

象,激光技术可用于薄膜诊断^[1,2]、材料微加工^[3~6]等领域。在激光技术运用中,需对激光辐射的光子能沉积与输运过程做准确的理解及控制。对于光子能的沉积与转换过程,很多学者在深入研究的基础

收稿日期: 2011-11-29; **收到修改稿日期**: 2012-01-17

基金项目: 国家 973 计划(2012CB933200)和国家自然科学基金(50876103)资助课题。

作者简介: 朱丽丹(1981—),女,博士研究生,主要从事微尺度传热方面的研究。E-mail: zhulidan@mail.etp.ac.cn

导师简介: 唐大伟(1964—),男,博士,研究员,主要从事微尺度传热、大功率电子器件散热及斯特林机等方面的研究。

E-mail: dwtang@mail.etp.ac.cn(通信联系人)

上做了许多开创性的工作^[7~10]。研究表明在超高强度与超短脉冲激光加热金属薄膜时,当加热的脉冲时间与电子-声子耦合时间相当时,电子温度与周围晶格温度处于非平衡状态。Corkum 等^[11]研究发现电子-声子非平衡过程显著增加了钼膜与铜反射镜之间的热阻,从而导致反射镜出现热损坏。另外,因为金膜具有极高的反射率,对于高功率的红外激光系统通常采用金膜层作为反射镜。当超快脉冲激光作用于金膜镀层时,电子温度与声子温度同样会出现非平衡现象。即使金膜具有再高的反射率,仅少量的激光能量被金膜层吸收,也会导致反射镜因为过热而损坏^[12]。为防止过热所引起的反射镜损坏,有必要对金属薄膜的电子与声子的耦合机理进行深入的研究。

到目前为止,电子-耦合系数是否存在尺度效应还存在很大的争议^[13~19]。Arbouet 等^[14,15]研究发现电子-声子耦合系数随着纳米颗粒尺寸的减小而增大,而 Hodak 等^[16]通过实验研究发现电子-声子耦合系数并不随着金晶粒尺寸而变化。Orlande 等^[17]研究发现电子-声子耦合系数随着厚度的减小而增大,Hopkins 等^[18]提出由于界面的影响,电子-声子耦合系数会随着金属薄膜厚度的减小而增大,而 Hohlfeld 等^[19]的测量结果表明电子-声子耦合系数并不随厚度而变化。

本文在室温下,利用飞秒激光抽运-探测法对不同厚度的金薄膜非平衡传热过程进行观测,并利用抛物两步模型对实验数据进行拟合,从而研究金属薄膜厚度对电子-声子耦合系数的影响。并与 Qiu 等^[20]的理论预测值进行了比较。

2 抛物两步模型

在飞秒激光的超快速加热过程中金属材料中的电子和声子之间将出现明显的非平衡传热现象^[10]。首先,激光辐射的光子能量被金属中的自由电子吸收,使得电子温度迅速升高;之后通过电子与声子之间的碰撞作用,电子将能量传递给声子;最终电子温度和声子达到热平衡状态。该过程可采用抛物两步模型(PTS)来描述^[21]:

$$C_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[K(T_e, T_l) \frac{\partial T_e}{\partial t} \right] - G(T_e - T_l) + S, \quad (1)$$

$$C_l \frac{\partial T_l}{\partial t} = G(T_e - T_l), \quad (2)$$

式中 C 、 T 、 K 、 G 和 S 分别表示定容比热容、温度、热

导率、电子-声子耦合系数和激光热源,而下标 e 和 l 分别表示电子和声子两种体系。 K_e 是电子的有效热导率,包含电子-电子、电子-声子两种散射作用的影响,可以表达为 $K_e = K_{eq}(T_e/T_l)$, K_{eq} 是在初始温度下的电子导热系数。此时,电子温度与声子温度处于平衡状态。在高频周期激光加热条件下,金膜表面的热量散失忽略不计,从而可以采用绝热边界条件进行计算^[10]。

对于 Gauss 型激光能量分布的热源项可以表示为

$$S(x, t) = 0.94 \times J \frac{(1-R)}{\tau_p \delta} \times \exp \left[-\frac{x}{\delta} - 4 \ln 2 \times \left(\frac{t}{\tau_p} \right)^2 \right], \quad (3)$$

式中 R 、 δ 、 J 和 τ_p 分别表示反射率、激光渗透深度、激光脉冲功率和脉冲时间宽度。

在飞秒抽运-探测法实验中,探测光的反射率同时受到电子温度和声子温度的影响,金膜表面反射率的变化随电子温度和声子温度变化的简单线性关系为^[1]

$$\frac{\Delta R}{R} = a \Delta T_e + b \Delta T_l, \quad (4)$$

式中 a 与 b 分别表示电子温度和声子温度变化对反射率变化的影响能力。在非平衡传热过程中,电子因飞秒脉冲激光的加热,其温度在瞬间达到峰值,而此时声子温度的变化相对于电子温度的变化可以忽略,通过比对实验曲线的峰值与理论计算的电子温度变化曲线的峰值,可求出 a ; b 可由理论计算的电子、声子恢复平衡后的温度曲线与实验曲线相比较求得。电子-声子耦合系数采用理论预测值对实验测量值进行最小二乘拟合求得,其中抛物两步模型计算过程中所需金膜的物性参数列于表 1^[22]中。

表 1 金薄膜的物性参数

Table 1 Parameters of Au films

γ / [J/(m ³ ·K ²)]	C_l / [J/(m ³ ·K)]	K_{eq} / [W/(m ² ·K ⁻¹)]	δ / nm	$R@800$ nm
70	2.5×10^6	315	15.3	1.55 eV
				0.98

3 实验系统

3.1 系统的建立

采用飞秒激光抽运-探测法对金纳米薄膜中电子-声子在超短脉冲激光作用下的非平衡传热问题进行研究,图 1 为实验系统示意图。实验采用锁模钛宝石激光器发出脉宽为 300 fs,重复频率为 80 MHz,波长为 800 nm 的超短脉冲。脉冲激光经

$\lambda/2$ 波片与偏振分光镜(PBS)后分成抽运光与探测光两束光,其中抽运光通过声光调制器(AOM),被调制成 1 MHz 频率的方波信号;而探测光则通过 5 cm 的位移平台(精度为 100 nm)来改变光程,从而实现探测光相对于抽运光的时间延迟。之后,抽运光与探测光经由偏振分光棱镜共线,经物镜(10 \times)后聚焦到被测样品上。为提高信噪比,在光电探测器前放置消光比达到 10^{-6} 的格兰棱镜将抽运光全部滤掉仅允许探测光通过。探测光强变化通过探测器转化为电信号由锁相放大器采集,从而获得样品表面温度随时间的变化曲线。该温度变化曲线反映出样品内部的热过程,通过抛物两步模型对实验数据的拟合,最终得到所测样品的热物性值。

3.2 样品的制备

金/硅样品采用蒸镀法将被测金膜沉积到硅基底上,硅基底在用 O_2 等离子体清洗之前,首先用乙醇、三氯乙酸以及甲醇清洗,之后迅速将硅基底置于蒸镀室内。采用扫描电镜(SEM)对样品的晶粒尺

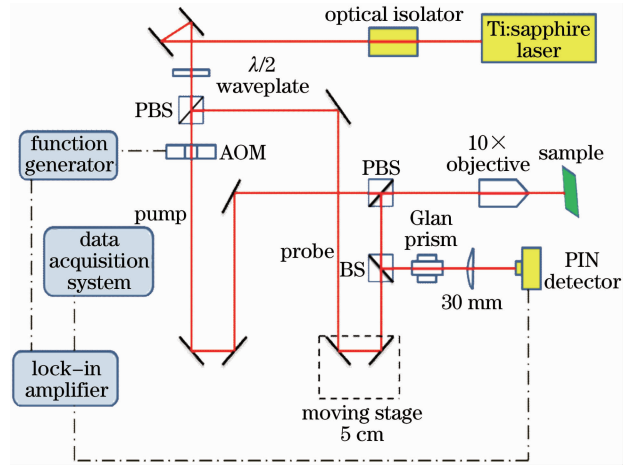


图 1 飞秒激光抽运-探测法示意图

寸及厚度进行测量。图 2(a)为 SEM 对样品 1 的表面扫描图,从图中可以看出所测样品为多晶薄膜。图 2(b)为 SEM 对样品 1 的截面扫描图。通过测量得到样品 1 与样品 2 的厚度分别约为 50 nm 与 100 nm;颗粒直径分别约为 28 nm 与 55 nm。

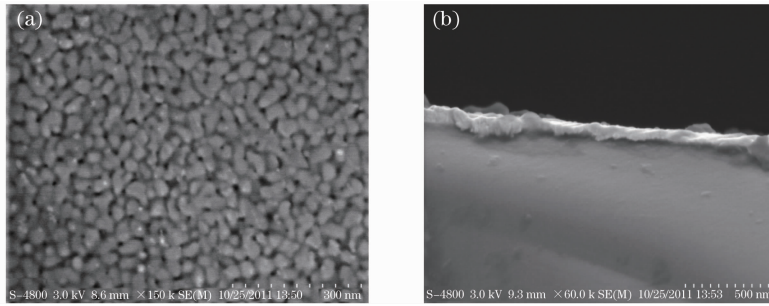


图 2 样品 1 的 SEM 扫描图。(a) 表面;(b) 截面

Fig. 2 SEM maps of sample 1. (a) Surface; (b) cross profile

4 结果与分析

实验是在室温下,保持抽运光强度(约 10 J/m^2)不变,利用飞秒激光抽运-探测法对各样品进行测量。实验中,每个样品的测量结果为 3 次测量后所取的平均值。样品 1 与样品 2 的测量值与平均值偏差最大分别为 2.2% 与 2.5%,测量置信度为 98%。这说明采用飞秒激光抽运-探测的实验测试系统是稳定的,可以用来对样品的电子-声子耦合系数进行测量。本文的工作旨在研究金纳米薄膜在超短激光脉冲加热下的电子-声子耦合过程,因此只对 5 ps 内的样品表面的热反射信号进行研究。

图 3 与图 4 分别为样品 1 与样品 2 对应的实验曲线及 PTS 模型拟合的曲线。当抽运光与探测光同时到达样品时,其延迟时间为零。从图 3,4 可以很直观地看到实验在零点位置处反射率的变化值达

到最大。通过 PTS 模型对实验数据进行拟合,发现声子温度在非平衡时间内,对于实验得到的金膜表面的温度影响极小,因此可以把热反射模型简化到只受电子温度的影响的模型。超短激光脉冲照射后的最初几百飞秒是电子能量状态的一种近似表征,因此图 3,4 中该时间范围内,不能完全拟合实验曲线。 G 的取值主要受尖峰之后 2 ps 内热过程的影响^[23,24],因此,只对尖峰时刻到 3.5 ps 内的实验数据采用 PTS 模型进行拟合。

在 PTS 模型对电子-声子耦合系数的拟合中,最佳曲线拟合受热导率与电子-声子耦合系数的共同影响。通过抛物两步模型对实验数据的拟合,得到样品 1 与样品 2 的电子-声子耦合系数分别为 $5 \times 10^{16} \text{ W}/(\text{m}^3 \cdot \text{K})$ 与 $4.5 \times 10^{16} \text{ W}/(\text{m}^3 \cdot \text{K})$ 。实验结果表明电子-声子耦合系数随着厚度的增加而减小,

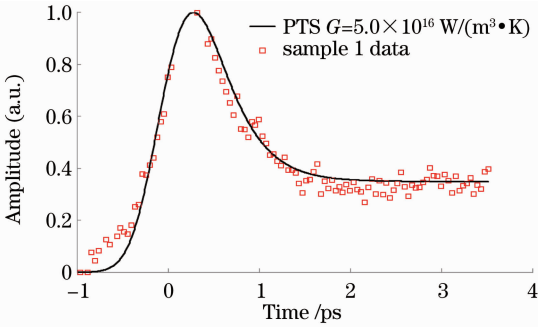


图 3 样品 1 的热反射曲线

Fig. 3 Thermoreflectance traces of sample 1

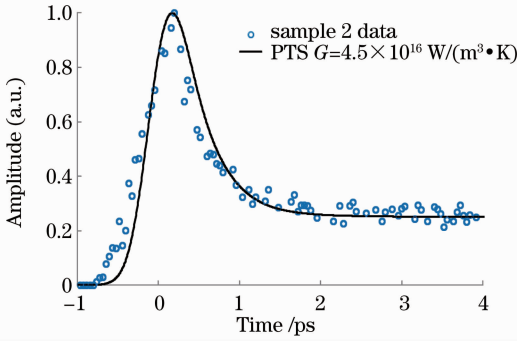


图 4 样品 2 的热反射曲线

Fig. 4 Thermoreflectance traces of sample 2

这种变化趋势与 Hopkins 等^[18]的实验结果相一致。

当薄膜厚度或者颗粒直径与电子平均自由程相当或者更小时,界面上电子的附件散射过程与背景电子-声子散射相比也变得重要,此时表面和晶界对薄膜表面的散射不可忽略。Qiu 等^[20]考虑了金属中对电子-声子耦合有贡献的电子数及每次碰撞所交换的平均能量,提出表达式

$$G_f = \frac{9}{16} \frac{nk^2 T_D^2 \nu_F}{\Delta_f T_i E_F}, \quad (5)$$

式中 n 为自由电子数密度, k 为玻尔兹曼常数, T_D 为德拜温度, Δ_f 为电子平均自由程, ν_F 和 E_F 为费米速度和费米能。

考虑到薄膜及颗粒边界对电子散射的影响,薄膜的电子平均自由程与薄膜厚度与颗粒直径相关,可以表达为^[20]

$$\Delta_f = \frac{\Delta_b}{1 + \frac{3\Delta_b}{8d}(1-P) + \frac{7}{5} \frac{R_g}{1-R_g} \frac{\Delta_b}{D}}, \quad (6)$$

式中 Δ_b 为体材料的电子平均自由程; P 是薄膜界面处的电子谱反射参数,因为电子波长(约 1 nm)远小于膜表面粗糙度^[15],因此 P 取 0; d 为薄膜的厚度; D 为平均颗粒直径,样品 1 与 2 的颗粒直径分别为 28 nm 与 55 nm, R_g 为颗粒边界上的电子反射率, R_g 取 0.17^[20]。

从(5)、(6)式得到薄膜的电子-声子耦合系数与体材料的电子-声子耦合系数的关系为

$$\frac{G_f}{G_b} = \frac{\Delta_b}{\Delta_f}, \quad (7)$$

式中 G_f, G_b 分别为薄膜和体材料的电子-声子耦合系数, G_b 为 $2.9 \times 10^{16} \text{ W}/(\text{m}^3 \cdot \text{K})$ ^[15]; 将实验测量得到的样品 1 与 2 所对应的电子-声子耦合系数、厚度以及颗粒直径代入(6)式,最终计算得到样品 1 与 2 对应的 Δ_b 值分别为 41 nm 与 62 nm。由于体材料中的 Δ_b 与颗粒直径相关,所以不同颗粒直径下的 Δ_b 值有所不同。

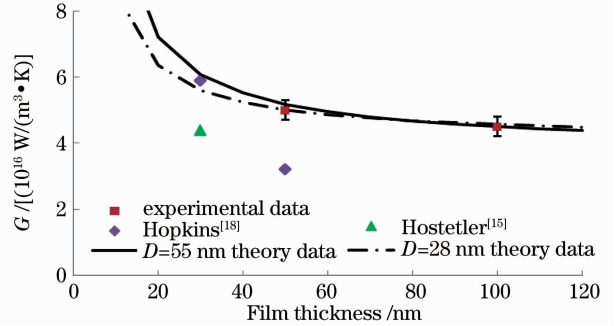


图 5 电子-声子耦合系数随薄膜厚度的变化

Fig. 5 Electron-phonon coupling factor changes with film thickness

图 5 为通过(6)式与(7)式计算得到的薄膜的电子-声子耦合系数随厚度变化的关系。其中实线的数值是通过将 $D=55 \text{ nm}$ 与 $\Delta_b=62 \text{ nm}$ 代入(6)式、(7)式得到的;点划线的数值是通过将 $D=28 \text{ nm}$ 与 $\Delta_b=41 \text{ nm}$ 代入(6)式、(7)式得到的。通过对比可以看到,本实验电子-声子耦合系数的测量值与 Qiu 等^[20]基于电子平均自由程的理论模型预测趋势相一致。电子-声子耦合系数的尺度效应可以从激光能量被自由电子吸收后,随之发生两种能量传递方式来解释:1) 电子做随机运动,将热量从表面加热的区域扩散到更远的区域;2) 电子-声子热化过程:电子通过与声子的碰撞,将部分吸收的光子能量传递给附近的声子。薄膜中电子受抽运光加热之后的能量弛豫可以看成电子-电子的耦合以及电子-声子的耦合过程,当薄膜厚度小于平均自由程时,热输运过程以电子热扩散为主;而当薄膜厚度大于平均自由程时,则为电子与声子通过碰撞进行热输运的过程,因而电子-声子耦合系数随着薄膜厚度的减小而变大。图 5 说明当薄膜的晶粒尺寸与电子自由程相当时,电子-声子耦合过程除了表面散射外,还存在晶粒散射的影响。本文同时考虑了表面散射及颗粒散射的影响,薄膜的电子平均自由程符合表面和晶

界对电子能量弛豫过程的假设,在实际的多晶薄膜中部分电子可以穿越晶界。在 Λ_b 值确定后,通过(7)式可以获得样品1与2的电子平均自由程 Λ_l ,分别为24 nm和40 nm。薄膜材料的电子平均自由程的确定,对研究薄膜的热导率具有重要的意义。当薄膜的厚度与热载流子的平均自由程相当或者更小而热载流子携带能量向空间运动时,不断被物界面散射回来,阻碍了热量的传递^[26],薄膜的热导率存在尺度效应。因此,当薄膜材料的电子平均自由程被确定后,可以被用来定性分析研究薄膜的热导率。本实验得到的电子-声子耦合系数的值与Hostetler等^[15,18]各不相同,在于薄膜的生成工艺、晶粒尺寸的不同所造成的。

5 结 论

在室温下,采用飞秒激光抽运-探测法对沉积在硅基底上50 nm和100 nm的金薄膜在超短激光脉冲作用下非平衡传热问题进行了研究。通过抛物两步模型对实验数据拟合,得到金纳米薄膜的电子-声子耦合系数分别为 $5.0 \times 10^{16} \text{ W}/(\text{m}^3 \cdot \text{K})$ 和 $4.5 \times 10^{16} \text{ W}/(\text{m}^3 \cdot \text{K})$ 。结果表明,电子-声子耦合系数随薄膜厚度的增加而减小。当薄膜的晶粒尺寸与电子自由程相当时,电子-声子耦合过程同时受表面散射与晶粒散射的影响。实验结果与Qiu等基于电子平均自由程提出的理论模型所预测的变化趋势相一致。此外,通过实验测得的电子-声子耦合系数值,可以间接得到2个样品的电子平均自由程,分别为24 nm和40 nm。获得金膜在非平衡过程中的电子-声子耦合机理,除了本文对电子与声子通过碰撞传热的研究外,还需对电子将能量传递给表面和晶界、基底对电子散射等因素综合起来做进一步研究。

参 考 文 献

- 1 Pamela M. Norris, Andrew P. Caffrey, Robert J. Stevens *et al.*. Femtosecond pump-probe nondestructive examination of materials[J]. *Rev. Scient. Instrum.*, 2003, **74**(1): 400~406
- 2 J. Opsal. The application of thermal wave technology of thickness and grain size monitoring of aluminum films[C]. *SPIE*, 1991, **1956**: 120~131
- 3 C. P. Grigoropoulos. Heat transfer in laser processing of thin films[J]. *Ann. Rev. Heat Transfer V*, 1994. 77~130
- 4 Yuan Genfu, Yao Yansheng, Chen Xuehui *et al.*. Experimental study on the quality of material surface applied laser-chemical combined etching[J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(1): 281~283
袁根福, 姚燕生, 陈雪辉等. 激光和化学复合刻蚀加工表面质量的实验研究[J]. *中国激光*, 2010, **37**(1): 281~283
- 5 Zhong Minlin, Fan Peixun. Applications of laser nano manufacturing technologies[J]. *Chinese J. Lasers*, 2011, **38**(6): 0601001

- 钟敏霖, 范培迅. 激光纳米制造技术的应用[J]. *中国激光*, 2011, **38**(6): 0601001
- 6 Shi Yongjun, Liu Yancong, Yao Zhenqiang *et al.*. Study on processing strategy of complicated double curved surface in laser forming[J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(2): 586~592
石永军, 刘衍聪, 姚振强等. 双曲率复杂型面激光热成形工艺规划研究[J]. *中国激光*, 2010, **37**(2): 586~592
- 7 G. L. Eesley. Observation of nonequilibrium electron heating in copper[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1983, **51**(23): 2140~2143
- 8 S. D. Brorson, J. G. Fujimoto, E. P. Ippen. Femtosecond electronic heat-transfer dynamics in thin gold films[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1987, **59**(17): 1962~1965
- 9 H. E. Elsayed-Ali, T. B. Norris, M. A. Pessot *et al.*. Time-resolved observation of electron-phonon relaxation in copper[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1987, **58**(12): 1212~1215
- 10 T. Q. Qiu, C. L. Tian. Heat transfer mechanisms during short-pulse laser heating of metals[J]. *ASME J. Heat Transfer*, 1993, **115**(4): 835~841
- 11 P. B. Corkum, F. Brunel, N. K. Sherman. Thermal response of metals to ultrashort-pulse laser excitation[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1988, **61**(25): 2886~2889
- 12 T. Q. Qiu, C. L. Tian. Femtosecond laser-heating of multilayer metals. I-analysis[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 1994, **37**(17): 2789~2797
- 13 G. V. Hartland. Electron-phonon coupling and heat dissipation in metal nanoparticles [J]. *International Journal of Nanotechnology*, 2004, **1**(3): 307~327
- 14 A. Arbouet, C. Voisin, D. Christofilos *et al.*. Electron-phonon scattering in metal clusters [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2003, **90**(17): 177401
- 15 John L. Hostetler, Andrew N. Smith, Daniel M. Czajkowsky *et al.*. Measurement of electron-phonon coupling factor dependence on film thickness and grain size in Au, Cr, and Al[J]. *Appl. Opt.*, 1999, **38**(16): 3614~3620
- 16 J. H. Hodak, A. Henglein, G. V. Hartland. Electron-phonon coupling dynamics in very small (between 2 and 8 nm diameter) Au nanoparticles [J]. *J. Chem. Phys.*, 2000, **112** (13): 5942~5947
- 17 H. R. B. Orlande, M. N. Özisik, D. Y. Tzou. Inverse analysis for estimating the electron-phonon coupling factor in thin metal films[J]. *J. Appl. Phys.*, 1995, **78**(3): 1843~1849
- 18 Patrick E. Hopkins, Jared L. Kassebaum, Pamela M. Norris. Effects of electron scattering at metal-nonmetal interfaces on electron-phonon equilibration in gold film [J]. *Appl. Phys.*, 2009, **105**(2): 023710
- 19 J. Hohlfeld, S. S. Wellershoff, J. Güdde *et al.*. Electron and lattice dynamics following optical excitation of metals[J]. *Chem. Phys.*, 2000, **251**(1-3): 237~258
- 20 T. Q. Qiu, C. L. Tian. Size effects on nonequilibrium laser-heating of metal-films [J]. *Journal of Heat Transfer-Transactions of the ASME*, 1993, **115**(4): 842~847
- 21 T. Q. Qiu, C. L. Tian. Femtosecond laser-heating of multilayer metals. II-experiments[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 1994, **37**(17): 2799~2808
- 22 J. L. Hostetler. Investigation of femtosecond transient thermoreflectance technique applied to characterization of microscale heat transfer properties in thin films [D]. USA: University of Virginia, 2001. 125
- 23 Andrew N. Smith, Pamela M. Norris. Influence of intraband transitions on the electron thermoreflectance response of metals [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **78**(9): 1240~1242
- 24 Patrick E. Hopkins, J. Michael Klopff, Pamela M. Norris. Influence of intraband transitions on electron-phonon coupling in Ni films[J]. *Appl. Opt.*, 2007, **46**(11): 2076~2083
- 25 A. F. Mayadas, M. Shatzkes. Electrical-resistivity model for

polycrystalline films; the case of arbitrary reflection at external surfaces[J]. *Phys. Rev. B*, 1970, **1**(4): 1382~1389

26 Zhu Jie. Study of Thermal Transportation Mechanism of Nano-Scale Materials and Interfaces by Femtosecond Laser Pump and

Probe Method [D]. Beijing: Graduate University of Chinese Academy of Sciences, 2011. 3~4

祝 捷. 飞秒激光抽运探测法纳米材料及界面热输运机理研究 [D]. 北京: 中国科学院研究生院, 2011. 3~4

栏目编辑: 韩 峰