

飞秒激光整形脉冲激发金膜的超快热弛豫特性

杨 青^{1,2} 杜广庆^{1,2} 陈 烽^{1,2*} 吴艳敏^{1,2} 司金海^{1,2} 侯 洵^{1,2}

(¹西安交通大学机械工程学院机械制造系统工程国家重点实验室, 陕西 西安 710049)
(²西安交通大学电子与信息工程学院陕西省信息光子技术重点实验室, 陕西 西安 710049)

摘要 在传统双温模型中引入傅里叶热扩散机制, 提出了一种时间序列热弛豫模型。数值研究获得了飞秒激光整形脉冲与金膜作用的跨时间尺度(飞秒~纳秒)热弛豫特性及温度场时空进化规律, 并获得了双温弛豫周期与整形脉冲间隔的依赖关系。该研究对于澄清飞秒激光与金属作用的超快热弛豫机制, 调控飞秒激光微纳加工中的超快加热过程具有重要意义。

关键词 超快光学; 飞秒激光; 整形脉冲; 热弛豫; 双温模型

中图分类号 V261.8 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201441.0502005

Ultrafast Thermal Relaxation Characteristics in Gold Film Excited by Shaped Femtosecond Laser Pulses

Yang Qing^{1,2} Du Guangqing^{1,2} Chen Feng^{1,2} Wu Yanmin^{1,2} Si Jinhai^{1,2} Hou Xun^{1,2}

¹ State Key Laboratory for Manufacturing Systems Engineering, School of Mechanical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an, Shaanxi 710049, China

² Key Laboratory of Photonics Technology for Information, School of Electronics & Information Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an, Shaanxi 710049, China

Abstract The temporally sequential thermal relaxation model is proposed, in which the Fourier thermal diffusion mechanism is coupled into the two-temperature model for investigation of the full temperature evolution (fs~ns) in Au films under shaped femtosecond laser pulses excitation. The temperature field relaxations in Au films are obtained by solving the model. The studies clarify the roles of different thermal relaxation mechanisms in femtosecond laser heating of metal, which have the significance for optimizing ultrafast heating processes during femtosecond laser micro-and nanofabrication.

Key words ultrafast optics; femtosecond laser; shaped pulse; thermal relaxation; two-temperature model

OCIS codes 140.3390; 140.3330; 140.6810

1 引 言

飞秒激光能够对材料进行精细微纳加工, 这和飞秒脉冲与物质作用的机制紧密相关, 飞秒激光脉冲与不同性质物质作用机制不完全相同, 这导致了飞秒激光烧蚀材料中物理机制的复杂性。为了更好地控制飞秒激光微纳加工的过程, 人们对飞秒激光脉冲与物质作用机理进行着不断地探索。由于

飞秒激光和材料作用的时间非常短, 加工过程难以观测, 但是随着计算机技术的不断发展, 利用计算机模拟方法可对实验过程进行模拟仿真, 从而对实验过程进行合理的解释并对其进行指导。对于金属材料, 普遍认为飞秒激光烧蚀中的超快电子激发过程可以用双温模型(TTM)来描述, 即认为金属中的电子和声子处于非平衡加热过程。20 世纪 60 年代

收稿日期: 2013-09-01; 收到修改稿日期: 2013-10-01

基金项目: 国家自然科学基金(51335008, 61275008, 61176113)、国家重大仪器专项基金(2012YQ12004706)

作者简介: 杨 青(1968—), 女, 博士, 副教授, 主要从事飞秒激光超精细加工、微流控生物芯片、微光子学等方面的研究。

E-mail: yangqing@mail.xjtu.edu.cn

* 通信联系人。E-mail: chenfenf@mail.xjtu.edu.cn

本文电子版彩色效果请详见中国光学期刊网 www.opticsjournal.net

初,俄罗斯学者首次提出了超短脉冲与金属作用的双温方程,随后又有学者提出了热电子爆破模型,用来解释超短脉冲对金属的破坏机理^[1]。近些年,由于飞秒激光技术的进步,许多国家开始了飞秒激光脉冲与金属作用的理论与实验研究,并结合早期国外学者提出的理论模型,验证了双温度模型在飞秒激光加工领域的适用性^[2-6]。

近期实验研究发现,通过优化飞秒激光整形脉冲链参数(脉冲间隔可调的飞秒激光脉冲)可以明显提高材料的烧蚀效率,而且烧蚀的微结构形貌也得到明显改善,该现象引起了人们对飞秒激光整形脉冲链与物质作用机理的深入思考^[7]。飞秒激光整形脉冲链作用材料的加工过程与材料中的电子激发以及电声弛豫等动力学密切相关。传统的双温模型预测的热弛豫时间尺度为皮秒量级,该时间尺度内金属中电子和声子处于极端非平衡态,电子系统和声子系统具有各自的体系温度,大约几十皮秒后,电子系统和声子系统的温度达到平衡分布。由于温度梯度的存在,金属中电声弛豫过程结束后,傅里叶热扩散机制将会发生作用,这会对材料的烧蚀过程产生重要的影响。为了澄清飞秒激光整形脉冲作用物质的加热、破坏机制,优化飞秒激光微纳加工过程和结果,因而研究飞秒激光整形脉冲激发金膜超快热弛豫过程具有重要的意义。

本文在传统双温模型中引入傅里叶热扩散机制,得到了时间序列热弛豫模型,该模型可以对飞秒激光整形脉冲与金属作用的超快热弛豫过程进行理论预测。获得了时间整形双脉冲与金膜作用的二维温度场时空进化规律和时间整形脉冲对金膜双温弛豫时间的影响规律。该研究对于提升金属膜加工效率和优化微纳加工过程具有重要的意义。

2 理论模型和方法

当超短激光脉冲作用金属表面时,激光能量首先被金属中的自由电子吸收,电子系统瞬间(通常几个飞秒)达到超高的非平衡态。非平衡电子通过相互碰撞弛豫达到热平衡,这个过程大约在几个飞秒内完成。随后,在皮秒时间范围内,电子系统将其能量通过电声耦合的方式传递给局部的晶格,当晶格温度达到金属相爆温度时,金属中出现烧蚀破坏。基于上述物理思想,双温模型很早就已经被提出,双温模型描述的就是金属中电子和声子系统被激发和弛豫的物理过程,这个过程完成的标志是电子系统和声子系统达到热平衡。当飞秒激光脉冲序列作用

金属时,脉冲之间的间隔可以通过延迟线调节到飞秒~纳秒的范围,而传统双温模型能够预测的最大时间尺度为电声弛豫周期(皮秒时间尺度),因此仅考虑传统双温模型不足以表述脉冲链与金属作用的热弛豫规律。基于此,首次提出了时间序列热弛豫模型,该模型的核心是在双温模型中引入了傅里叶热扩散机制,时间序列热弛豫模型可以有效预测时间整形脉冲与金属作用跨时间尺度的热弛豫规律,并且可以描述多脉冲序列与金属作用的超快热弛豫过程。时间序列热弛豫模型描述为

$$C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = \nabla(K_e \nabla T_e) - G(T_e - T_p) + Q, \quad (1)$$

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

$$C \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla(K \nabla T) - \epsilon \sigma (T^4 - T_0^4) d^{-1}, \quad (3)$$

式中互相耦合的(1)式和(2)式描述激光能量沉积和非平衡双温弛豫过程,双温弛豫结束后,电子温度和声子温度达到热平衡,由于温度场梯度的存在,傅里叶热扩散机制将统治以后的热弛豫过程,这可由(3)式描述。上述等式中,变量 T_e 和 T_p 分别表示电子和声子温度; T 为电-声平衡态的温度; ϵ 是发射系数,取值为 0.03^[8]; σ 是 Stefan-Boltzmann 常数, d 为金膜厚度; T_0 为室温,通常为 300 K。

耦合(1)式和(2)式描述的双温弛豫周期通常在皮秒范围,(3)式描述的热扩散弛豫周期为纳秒时间尺度。该模型不仅能够描述飞秒激光单脉冲与金属作用的热弛豫过程,还可以描述整形脉冲链与金属作用的超快热弛豫规律。对于飞秒激光整形脉冲链与金属作用的情形,当脉冲间隔为飞秒或者皮秒量级时,该间隔小于声子的热扩散周期(纳秒量级),时间序列热弛豫模型可以简化为传统的双温模型;而当飞秒激光整形脉冲链间隔在纳秒尺度时,就必须通过时间序列热弛豫模型来描述其热弛豫规律。研究激光参数(脉冲宽度、能量密度、入射波长、脉冲数、脉冲间隔、脉冲能量比等)和薄膜参数(薄膜厚度、表面反射率、粗糙度等)对金属中的超快热弛豫过程的影响规律对于诸多重要的科学以及工程应用,例如在热弹力传感、抽运探测、生物光热治疗等方面具有非常重要的意义^[9-14]。

飞秒激光放大器或振荡器输出的脉冲通常为高斯脉冲,当考虑金属对激光的反射和材料对激光的吸收时,激光脉冲在金属中的热沉积能量吸收率可表示为

$$Q = S(x, r) \cdot T(t). \quad (4)$$

由于高斯光斑在空间上具有旋转对称性,将三维模型简化为二维模型,既可以完整描述飞秒激光与物质作用的一般规律,又可以节省计算时间,因此,这里将采用二维的激光热沉积源:

$$S(x, r) = \sqrt{\frac{4\ln 2}{\pi}} \frac{1-R}{t_p(\delta+\delta_b)} F \times \exp\left(-\frac{r+x}{\delta+\delta_b}\right), \quad (5)$$

式中 R 为反射率, t_p 为脉冲半峰全宽(FWHM), F 为激光能量密度, δ 为趋肤深度,其值取决于入射光波长和材料的性质, δ_b 是电子弹道传输长度,对于贵金属,例如金、银、铜等,电子弹道效应必须加以考虑。弹道效应是光在电子自由程范围可以无碰撞进入金属中的物理现象。通过抽运探测实验测定, Au 的弹道传输长度为 100 nm,弹道效应引起光的传输范围远大于其在材料中的趋肤深度。当研究金膜的激光破坏阈值时,引入电子弹道效应得到的阈值理论结果与实验数据吻合得非常好,这说明在贵金属激光破坏模型中考虑电子弹道效应的重要性。

通过叠加单脉冲时间轮廓可以得到飞秒激光整形脉冲时间轮廓,对于最简单的情形,即脉冲大小相同,脉冲间隔可调的时间整形脉冲序列,其热沉积源的时间项可以描述为

$$T_s(t) = \sum_{i=1}^n \exp\left\{-4\ln 2 \left[\frac{t-(i-1)\Delta-2t_{pi}}{t_{pi}}\right]^2\right\}, \quad (6)$$

式中 n 表示整形脉冲链中包含的脉冲个数, t_{pi} 为第 i 个脉冲的半峰全宽, Δ 为脉冲间隔。

近年来,实验证明:通过飞秒激光整形脉冲进行微纳加工,可以降低材料烧蚀中的热效应,而且通过优化飞秒激光整形脉冲链的时间间隔、脉冲能量比、脉冲宽度等可以获得最佳的烧蚀效率和最优的微结构形貌,这与飞秒激光整形脉冲链激发导致的材料特殊光学、热弛豫性质以及烧蚀机制密切相关。下面的章节会对飞秒激光整形脉冲与金属作用的超快热弛豫规律进行研究。温度依赖的电子热导^[15]

$$K_e = \chi \frac{(\theta_e^2 + 0.16)^{5/4} (\theta_e^2 + 0.44) \theta_e}{(\theta_e^2 + 0.092)^{1/2} (\theta_e^2 + \eta \theta_p)}, \quad (7)$$

式中 $\theta_e = T_e/T_F$, $\theta_p = T_p/T_F$, T_F 表示费米温度, χ 、 η 为材料常数。

在相对低温情况下,即 $T_e \ll T_F$, 电子热导可简化为

$$K_e = \frac{\pi^2 n_e k_B^2 T_e}{3m_e \nu} = K_0 \frac{T_e}{T_p}, \quad (8)$$

式中 n_e 为每单位体积的电子数密度, m_e 为电子质

量, ν 为电子碰撞频率,且 $\nu = \nu_{ep} + \nu_{ee} \approx \nu_{ep} = \gamma T_p$, ν_{ep} 和 ν_{ee} 分别为电子-声子和电子-电子碰撞频率, γ 为一常数, K_0 为常温下的电子热导率。

电声平衡态下的 Au 膜热导也可以表示为温度的函数, Au 膜在平衡条件下的热导为

$$K = 320.973 - 0.0111T - 2.747T^2 \times 10^{-5} - 4.048 \times 10^{-9} \times T^3. \quad (9)$$

温度依赖的电子热容可以表示为

$$C_e = C_{e0} \frac{T_e}{T_0}, \quad (10)$$

式中 C_{e0} 为室温下电子热容率,取值为 $2.1 \times 10^4 / (\text{J} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{K})$, T_0 为室温下电子温度(300K)。

当飞秒激光脉冲垂直入射 Au 膜时,将光斑中心位置设定为坐标原点,金薄膜中电子和晶格初始温度均为室温,即

$$T_e(x, y, 0) = T_p(x, y, 0) = 300 \text{ K}. \quad (11)$$

在超短的时间范围内(皮秒时间尺度), Au 薄膜和外界处于绝热状态,这是由于薄膜与外界的热交换时间为纳秒量级,而 Au 膜中的电子和声子的热弛豫周期为皮秒量级,电声弛豫周期内 Au 膜中的电子和声子来不及与外界进行能量交换,因此可以认为其与外界处于热绝缘状态,绝热边界条件可以表示为

$$\left. \frac{\partial T_e}{\partial n} \right|_{\Omega} = \left. \frac{\partial T_p}{\partial n} \right|_{\Omega} = 0, \quad (12)$$

式中 n 为垂直于表面方向, Ω 为对所有边界逐次取值。

3 结果和讨论

前面建立了飞秒激光与金属薄膜作用的超快热弛豫时间序列模型,在此基础上,采用有限元(FEM)方法对飞秒激光整形双脉冲与 Au 薄膜作用的热弛豫过程进行数值仿真,为了节省计算时间,提高计算效率,采用二维时间序列热弛豫模型对飞秒激光激发 Au 膜的超快热弛豫动力学过程进行研究。有限元方法通常分为三个步骤:1)建立几何模型;2)在所建立的几何模型上定义物理模型满足的数学方程(本研究中主要建立耦合的多物理场方程);3)对建立的物理模型进行网格划分、求解和后处理。在后面的研究内容中,将通过有限元方法对飞秒激光单脉冲与 Au 膜作用的超快热弛豫过程进行数值仿真和理论分析。

图 1 为飞秒激光整形双脉冲激发 Au 膜中的电子、声子温度场时空演化。Au 膜对飞秒激光的反射率为 0.93,飞秒的脉冲的宽度 t_{p1} 、 t_{p2} 都为 100 fs,

脉冲链能量密度 F 为 0.8 J/cm^2 , 脉冲间隔 Δ 为 4 ps , 模型尺寸为 $3 \mu\text{m} \times 8 \mu\text{m}$ 。首先第一个脉冲先到达 Au 膜表面, 由于电子对激光能量的共振吸收, Au 膜中的电子迅速被加热, 在 200 fs , 电子温度达到非常高的值, 此时声子仍处于“冷”状态; 随后, 电子和声子之间由于能量交换加强, 电子温度下降, 声

子温度上升 (2 ps 时刻); 在 4.2 ps 时, 第二个脉冲开始作用于 Au 膜, 电子再次被激发, 电子温度达到最高值 7805 K , 由于电声耦合作用持续进行, 声子温度进一步上升; 随后电子系统的温度持续下降, 声子温度逐渐上升, 大约 20 ps 后, 电子系统和声子系统达到热平衡。

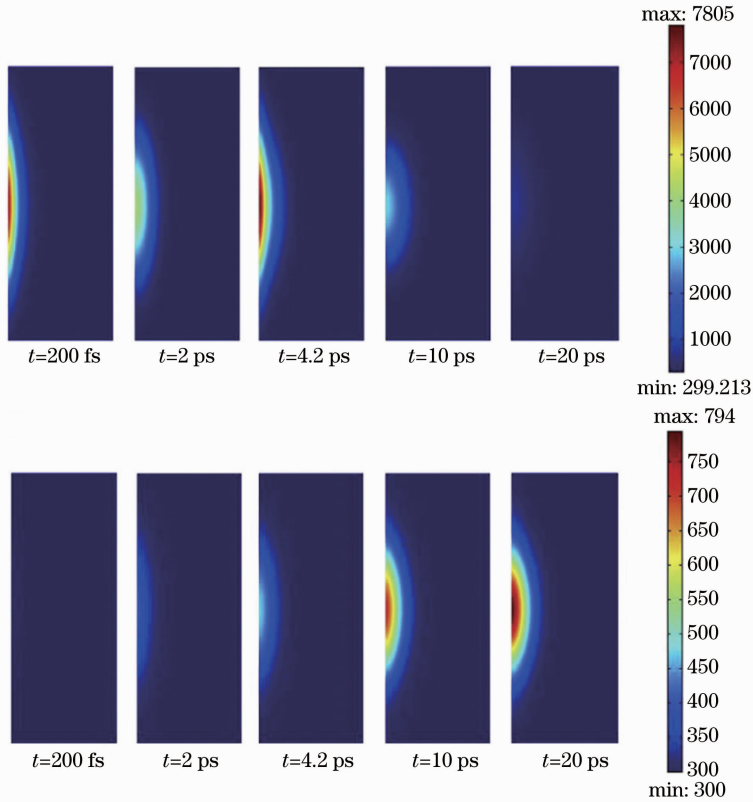


图 1 整形双脉冲作用 Au 膜表面电子、声子温度场时空演化。(a) 电子温度; (b) 声子温度

Fig. 1 Spatial-temporal evolution of electrons and phonons temperature fields in non-equilibrium state.

(a) Electron temperature; (b) phonon temperature

平衡温度场在随后的纳秒周期内通过傅里叶热扩散机制进行热弛豫 (图 2)。可以看出, 局域温度场扩散进入到 Au 膜内部, 这个过程大约持续几十

纳秒; 由于 Au 膜与外界环境存在辐射热交换损失, Au 膜温度与外界环境温度最终达到一致, 当激光能量密度足够高时, 材料的热影响区会发生超快相

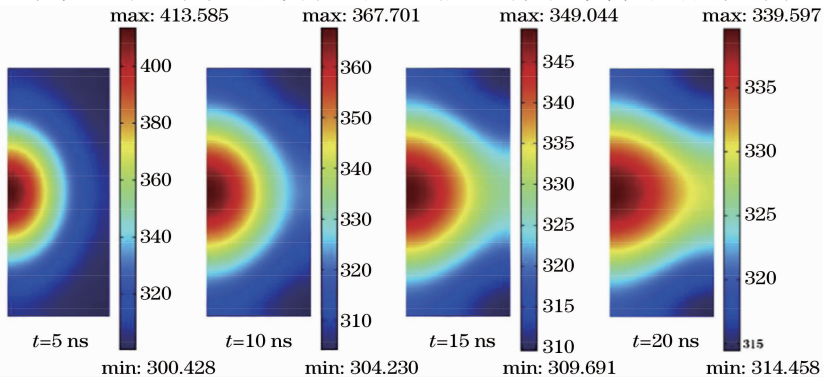


图 2 整形双脉冲作用 Au 膜表面电声平衡温度场时空演化图中的色彩代表温度 (红色: 高温, 蓝色: 低温)

Fig. 2 Spatial-temporal evolution of equilibrium temperature fields after electron-phonon relaxation termination

(red: high temperature, blue: low temperature)

变,进而发生相爆导致材料去除。

图 3 为 Au 膜表面光斑中心电子温度与整形双脉冲间隔的关系。当双脉冲链间隔小于 10 ps 时,电子温度变化随脉冲间隔的增加迅速减小;当整形双脉冲链间隔大于 10 ps 时,峰值电子温度变化趋于定值,该现象由电子温度轮廓叠加效应导致,电子-声子的弛豫时间大约为 10 ps,当整形双脉冲间隔小于电声弛豫时间时,第二个脉冲和第一个脉冲激发的弛豫态作用,电子温度轮廓具有叠加效应;当整形双脉冲间隔大于 10 ps,第二个脉冲达到 Au 膜表面,这时第一个脉冲激发的电声弛豫过程已经结束,因此并没有电子温度轮廓叠加效应产生,电子温度不随脉冲间隔增加而变化,可以看出,激光能量密度越大,电子温度上升越高。

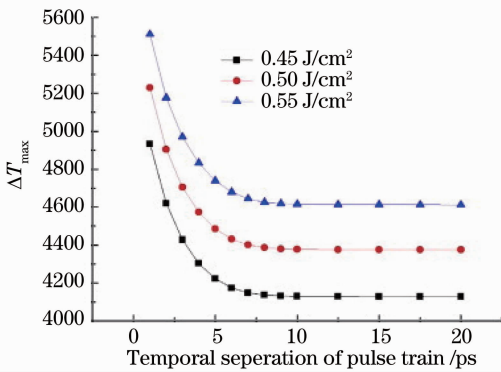


图 3 电子温度与整形双脉冲间隔的关系

Fig. 3 Dependences of electron temperature on shaped double pulse separation

图 4 为 Au 膜表面光斑中心最大声子温度与整形双脉冲间隔的关系。当脉冲间隔小于 10 ps 时,声子温度随脉冲间隔增加而上升;当脉冲间隔大于 10 ps 时,声子温度随脉冲间隔呈现慢慢下降的趋势。这是电子温度轮廓叠加效应导致的声子热累积

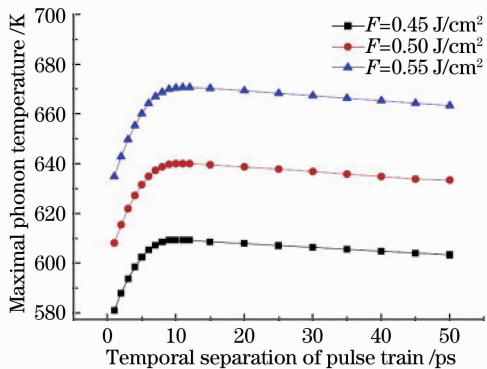


图 4 声子温度与整形双脉冲间隔的关系

Fig. 4 Dependence of phonon temperature on shaped double pulses separation

效应。当两个脉冲重合时,整形双脉冲形成一个大脉冲,这相当于单脉冲作用的情况,因此声子加热效率最低;当两个脉冲间隔超过 10 ps 时,在第二个脉冲作用 Au 膜时第一个脉冲激发的电声弛豫过程已经结束,电子温度脉冲之间没有叠加效应,因此声子温度加热也没有累积效应。可以看出,声子温度在整形双脉冲间隔大于 10 ps 时呈下降趋势,这是由于激光热能量向 Au 膜内部传输加强导致表面温度下降的结果。该研究的意义在于:通过选择最佳的整形脉冲间隔可以获得最高的声子加热效率,这为实验中寻找最佳整形脉冲链参数,进而提升 Au 膜烧蚀效率提供了重要的理论基础。

图 5 为飞秒激光整形脉冲链能量密度对电声弛豫时间的影响。可以看出激光能量密度越大电声弛豫时间越长,该结论与飞秒单脉冲激发 Au 膜中激光能量密度对电声弛豫时间的影响规律一致。该现象的原因在于:激光能量密度增加可以导致电子激发增强和电子温度增加,引起电子和声子耦合过程加强,因此电声弛豫时间也随着激光能量密度增加而变大。激光能量密度对电声耦合时间影响的物理机制与激光诱导的 LIPSSs 结构密切相关,Wang 等^[16]研究发现,电声耦合强度越大,飞秒激光诱导的 LIPSSs 轮廓越清晰,他们基于双温模型对其进行了合理的解释^[16]。更重要的是,随着脉冲数的增加,电声弛豫时间越长,通过调节整形脉冲链中的脉冲数可以对金膜电声弛豫过程进行有效调控。

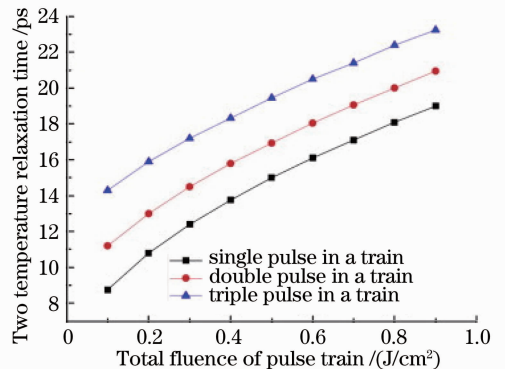


图 5 整形脉冲链能量密度对电声弛豫时间的影响

Fig. 5 Effect of shaped pulse fluence on electron-phonon relaxation time

4 结 论

提出了一种时间序列热弛豫模型,利用该模型成功获得了飞秒激光整形脉冲与金属作用的跨时间尺度(飞秒~纳秒)热弛豫过程和温度场进化规律。

研究表明:在皮秒时间尺度,飞秒脉冲与 Au 膜作用的能量沉积具有局域特性,而在纳秒时间尺度表现为扩散特性;通过调节整形激光参数,可以有效控制温度场局域沉积过程和调控双温弛豫周期。该研究成果对于澄清飞秒激光与金属作用的超快热弛豫机制,优化飞秒激光微纳加工中的超快加热过程具有重要意义。

参 考 文 献

- 1 S I Anisimov, B L Kapeliovich, T L Perel'man. Electron emission from metal surfaces exposed to ultrashort laser pulses [J]. *Sov Phys JETP*, 1974, 39(2): 375-377.
- 2 Ni Xiaochang, Wang Qingyue. Finite difference method for thermal analysis of femtosecond-picosecond pulse laser ablation on metal surface[J]. *Chinese J Lasers*, 2004, 31(3): 277-280. 倪晓昌,王清月. 飞秒、皮秒激光烧蚀金属表面的有限差分分析[J]. *中国激光*, 2004, 31(3): 277-280.
- 3 J Yang, Y Zhao, X Zhu. Theoretical studies of ultrafast ablation of metal targets dominated by phase explosion[J]. *Appl Phys A*, 2007, 89(2): 571-578.
- 4 J Byskov-Nielsen, J M Savolainen, M S Christensen, *et al.*. Ultra-short pulse laser ablation of copper, silver and tungsten; experimental data and two-temperature model simulations[J]. *Appl Phys A*, 2011, 103(2): 447-453.
- 5 S Amoruso, N N Nedyalkov, X Wang, *et al.*. Ultrafast laser ablation of gold thin filmtargets [J]. *J Appl Phys*, 2011, 110(12): 1-4.
- 6 P Papakonstantinou, N A Vainos, C Fotakis. Microfabrication by UV femtosecond laser ablation of Pt, Cr and indium oxide thin films[J]. *Appl Surf Sci*, 1999, 151(3): 159-170.
- 7 I Chowdhury, X Xu, A Weiner. Ultrafast double-pulse ablation of fused silica[J]. *Appl Phys Lett*, 2005, 86(15): 151110.
- 8 L Jiang, H L Tsai. Modeling of ultrashort laser pulse-train processing of metal thin films[J]. *Int J Heat Mass Trans*, 2007, 50(17-18): 3461-3470.
- 9 X Wang, X Xu. Thermoelastic wave induced pulsed laser heating [J]. *Appl Phys A*, 2001, 73(1): 107-114.
- 10 B S Yilbas, A F M Arif. Material response to thermal loading due to short pulse laser heating[J]. *Int J Heat Mass Trans*, 2001, 44(20): 3787-3798.
- 11 M Perner, S Gresillon, J Marz, *et al.*. Observation of hot-electron pressure in the vibration dyanmics of metal naonparticles [J]. *Phys Rev Lett*, 2000, 85(4): 792-795.
- 12 K Sokolowski-Tinten, J Bialkowski, M Boing. Thermal and nonthermal melting of gallium arsenide after femtosecond laser excitation[J]. *Phys Rev B*, 1998, 58(18): R11805-R11808.
- 13 F H Loesel, J P Fischer, M H Gozt, *et al.*. Non-thermal ablation of neural tissue with femtosecond laser pulses[J]. *Appl Phys B*, 1998, 66(1): 121-128.
- 14 W Watanabe, T Tamaki, K Itoh. Femtosecond laser micromachining and biological therapy[J]. *Laser Phys*, 2008, 18(3): 263-269.
- 15 J Huang, Yuwen Zhang, J K Chen. Ultrafast solid-liquid-vapor phase change in a thin gold film irradiated by multiple femtosecond laser pulses[J]. *Int J Heat Mass Trans*, 2009, 52(13): 3091-3100.
- 16 J C Wang, C L Guo. Ultrafast dynamics of femtosecond laser-induced periodic surface pattern formation on metals[J]. *Appl Phys Lett*, 2005, 87(25): 251914.

栏目编辑: 韩 峰