

飞秒激光加热双层金属薄膜的理论研究

陈安民^{1,2}, 何喜明³, 费德厚^{1,2*}, 金明星^{1,2}

¹吉林大学原子与分子物理研究所, 吉林 长春 130012;

²吉林大学吉林省应用原子分子光谱重点实验室, 吉林 长春 130012;

³长春师凯科技产业有限责任公司, 吉林 长春 130012

摘要 通过双温模型研究了飞秒激光照射单层银薄膜和银/金、银/铜双层金属薄膜时的热行为, 计算获得了相应电子温度和晶格温度随着时间和空间的分布。计算结果表明, 双层金属结构能改变顶层银的晶格温度, 进而改变其损伤阈值。选择具有更大电子晶格耦合系数的铬作为银的底层薄膜时, 顶层银的损伤阈值得到进一步提高。这对采用银薄膜制作可见光范围内飞秒激光的反射镜具有重要的指导意义。

关键词 激光技术; 飞秒激光; 双层金属; 电子温度; 晶格温度; 损伤阈值

中图分类号 O436 **文献标识码** A

doi: 10.3788/LOP54.051402

Theoretical Study on Femtosecond Laser Heating of Two-Layer Metal Films

Chen Anmin^{1,2}, He Ximing³, Fei Dehou^{1,2}, Jin Mingxing^{1,2}

¹*Institute of Atomic and Molecular Physics, Jilin University, Changchun, Jilin 130012, China;*

²*Jilin Provincial Key Laboratory of Applied Atomic and Molecular Spectroscopy, Jilin University, Changchun, Jilin 130012, China;*

³*Changchun Shi Kai Science and Technology Industry Co., Ltd., Changchun, Jilin 130012, China*

Abstract The thermal behavior of single-layer Ag film or Ag/Au and Ag/Cu two-layer films irradiated by femtosecond laser is studied with the two-temperature model. The corresponding distributions of electron temperature and lattice temperature versus time and space are calculated. The results show that the two-layer metal structure can change the lattice temperature of the top Ag layer, and then change its damage threshold. When selecting chromium with a larger electron-lattice coupling coefficient as the bottom layer metal for Ag film, the damage threshold of the top Ag layer is further enhanced. These results provide important guiding significance for using Ag films to manufacture the reflective mirrors for visible femtosecond lasers.

Key words laser technique; femtosecond laser; two-layer metal; electron temperature; lattice temperature; damage threshold

OCIS codes 140.6810; 140.3330; 140.7090

1 引言

飞秒激光在脉冲激光制备、材料加工、分子光谱、多原子分子的解离与电离等领域已经得到了广泛的应用。随着超快激光技术的发展, 飞秒激光脉冲的输出能量越来越大。在高能量的飞秒激光应用中, 常用的反射镜分为介质膜反射镜和金属膜反射镜。金属银在可见光范围内有较高的反射率, 平均值在 95% 以上。基于银的这个物理特性, 镀银的反射镜常常被应用于可见光飞秒激光脉冲的反射。而镀银反射镜的损伤阈值

收稿日期: 2016-12-18; **收到修改稿日期:** 2016-12-28

基金项目: 国家自然科学基金(11674128, 11474129, 11504129)、吉林省科技发展计划项目(20170101063JC)、吉林省教育厅科学研究计划项目(2016[400])

作者简介: 陈安民(1979—), 男, 博士, 副教授, 主要从事强激光与原子分子相互作用的研究。

E-mail: amchen@jlu.edu.cn

* 通信联系人。E-mail: dhfei@jlu.edu.cn

是一个非常重要的限制飞秒激光系统能量的因子。

近年来,人们开展了大量关于飞秒脉冲激光照射金属薄膜过程中的物理机制方面的研究^[1-3],其中对金属层表面损伤阈值的计算研究极具价值^[4]。飞秒脉冲激光照射并加热金属是一个较为复杂的过程^[5],这是因为金属中自由电子的比热容非常小,当一束飞秒脉冲激光辐照到金属表面时,自由电子的温度会在一个极短的时间里急剧升高,而晶格温度几乎保持不变,这会使在金属中的电子和晶格之间产生一个巨大的温度差,进而形成一个电子和晶格的非平衡态系统。这个非平衡态系统内的能量传递过程主要是基于电子与晶格的耦合机制^[6]。由于多层薄膜的结构能更好地满足光电元件对热、光与电的要求,基于以上的物理过程,Ibrahim等^[7]研究了飞秒激光脉冲照射多层金属薄膜时的热传递物理过程。通常情况下,金属的热物理属性主要是基于金属内的电子-电子碰撞和电子-声子碰撞。对于多层结构的金属薄膜,电子与声子的耦合起着非常重要的作用,因此,不同组合的多层结构金属薄膜的热过程呈现出不同的特点。在飞秒激光脉冲照射金属的整个过程中,飞秒激光能量在金属表面趋肤层内使自由电子温度迅速升高,随后在电子与晶格的耦合机制下,晶格温度累积而缓慢升高,可能损伤金属表面。因此,若在表层金属薄膜下附加另一金属薄膜层,有可能提高表层金属的损伤阈值。

双温模型(TTM)^[8]用于模拟飞秒激光照射时金属薄膜的热行为,它很好地描述了飞秒激光脉冲与金属相互作用中的非平衡态过程。这个过程可以分为三个阶段:1)飞秒激光脉冲能量通过自由电子在金属表面趋肤层进行沉积;2)激光能量通过自由电子的热扩散传递到金属内部;3)热电子通过电子晶格耦合机制将激光能量转移给晶格。本文利用 TTM 模拟了飞秒激光照射银薄膜或以银膜作为顶层金属并结合其他金属的双层结构金属薄膜,发现在双层结构中底层金属对顶层银膜的温度变化和损伤阈值有着非常重要的影响。

2 理论模型

在飞秒激光脉冲照射金属的过程中,金属内含有的大量自由电子通过逆韧致吸收过程吸收飞秒激光能量。当金属趋肤层内的电子吸收飞秒激光的能量时,由于自由电子的比热容非常小,自由电子温度将在短时间内迅速升高。接下来,电子通过热扩散将吸收的激光能量传递到金属内部,与此同时,电子通过电子晶格耦合过程将能量转移给晶格^[9]。电子温度 T_e 与晶格温度 T_l 随时间和金属层深度的变化可以用一维 TTM 进行描述,双温方程为^[10-13]

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

$$C_l \frac{\partial T_l}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(k_l \frac{\partial T_l}{\partial x} \right) + G(T_e - T_l), \quad (2)$$

式中 t 为时间, x 为深度, $C_e = \gamma T_e$ 为电子比热容, $k_e = k_{e0} B T_e / (A T_e^2 + B T_l)$ 为电子热传导率, C_l 为晶格比热容, k_l 为晶格热传导率, G 为电子-晶格耦合系数, $S(x, t)$ 为激光热源项,其中 γ, k_{e0}, A, B 为相关系数。

热源项 $S(x, t)$ 可以用高斯(Gauss)型时间变化函数来表示^[14-15],即

$$S(x, t) = \sqrt{\frac{\beta}{\pi}} \frac{(1-R)I}{t_p \alpha} \exp \left[-\frac{x}{\alpha} - \beta \left(\frac{t - 2t_p}{t_p} \right)^2 \right], \quad (3)$$

式中 R 为金属表面的反射率, t_p 为飞秒激光的脉冲宽度, $\alpha = 1/\delta$ 为飞秒激光的吸收系数, I 为飞秒激光能量密度, $\beta = 4 \ln 2$ 。

图 1 为飞秒激光照射双层结构金属薄膜的示意图,双层金属的总厚度 $L = 200$ nm,顶层金属的厚度 $l = 100$ nm,深度方向 x 为正方向。TTM 方程可写成

$$C_e^I \frac{\partial T_e^I}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(k_e^I \frac{\partial T_e^I}{\partial x} \right) - G(T_e^I - T_l^I) + S^I(x, t), \quad (4)$$

$$C_l^I \frac{\partial T_l^I}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(k_l^I \frac{\partial T_l^I}{\partial x} \right) + G(T_e^I - T_l^I), \quad (5)$$

$$C_e^{II} \frac{\partial T_e^{II}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(k_e^{II} \frac{\partial T_e^{II}}{\partial x} \right) - G(T_e^{II} - T_l^{II}), \quad (6)$$

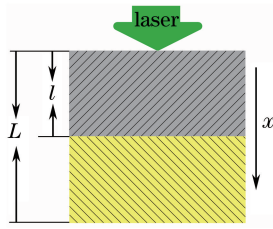


图1 飞秒激光加热双层金属薄膜的示意图

Fig. 1 Schematic diagram of two-layer metal film irradiated by femtosecond laser

$$C_1^{\text{II}} \frac{\partial T_1^{\text{II}}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(k_1^{\text{II}} \frac{\partial T_1^{\text{II}}}{\partial x} \right) + G(T_e^{\text{II}} - T_1^{\text{II}}), \quad (7)$$

式中 I、II 分别代表上、下层金属。为了计算(4)~(7)式,必须给出其初始条件与边界条件。在飞秒激光加热金属之前,电子与晶格子系统处于室温($T_0 = 300 \text{ K}$)状态^[16],即

$$T_e^{\text{I}}(x, 0) = T_1^{\text{I}}(x, 0) = T_0, \quad (8)$$

$$T_e^{\text{II}}(x, 0) = T_1^{\text{II}}(x, 0) = T_0. \quad (9)$$

飞秒激光脉冲照射金属的整个过程是瞬态的,因此金属薄膜上下表面热对流和热辐射的损失可忽略不计,则边界条件的形式为^[17]

$$\left. \frac{\partial T_e^{\text{I}}}{\partial x} \right|_{x=0} = \left. \frac{\partial T_e^{\text{II}}}{\partial x} \right|_{x=L} = 0, \quad (10)$$

$$\left. \frac{\partial T_1^{\text{I}}}{\partial x} \right|_{x=0} = \left. \frac{\partial T_1^{\text{II}}}{\partial x} \right|_{x=L} = 0. \quad (11)$$

在双层结构金属薄膜的接口位置,假设两层金属薄膜接触非常好,则接口位置的边界条件为^[18]

$$T_e^{\text{I}} \Big|_{x=l} = T_e^{\text{II}} \Big|_{x=l}, \quad (12)$$

$$T_1^{\text{I}} \Big|_{x=l} = T_1^{\text{II}} \Big|_{x=l}, \quad (13)$$

$$k_e^{\text{I}} \left. \frac{\partial T_e^{\text{I}}}{\partial x} \right|_{x=l} = k_e^{\text{II}} \left. \frac{\partial T_e^{\text{II}}}{\partial x} \right|_{x=l}, \quad (14)$$

$$k_1^{\text{I}} \left. \frac{\partial T_1^{\text{I}}}{\partial x} \right|_{x=l} = k_1^{\text{II}} \left. \frac{\partial T_1^{\text{II}}}{\partial x} \right|_{x=l}. \quad (15)$$

3 计算结果与讨论

首先,对厚度均为 200 nm 的单层银薄膜与双层结构金属薄膜进行数值计算。其中两种双层金属薄膜为:1) 100 nm 厚的银与 100 nm 厚的金(Ag/Au);2) 100 nm 厚的银与 100 nm 厚的铜(Ag/Cu)。在计算过程中,为了模拟可见光范围内的飞秒激光照射,采用的激光波长为 620 nm,脉冲宽度为 100 fs。对于银,相应激光波长的反射率 $R = 0.944$,吸收系数 $\alpha = 85 \mu\text{m}^{-1}$,计算中各金属的热物理参数见表 1。在激光能量密度为 200 mJ/cm^2 的条件下,单层银膜和双层金属薄膜表面的电子温度和晶格温度随延迟时间的变化如图 2 所示。

表1 金属的热物理参数

Table 1 Thermal physical parameters of metals

Parameter	Au	Ag	Cu	Cr
$G / (10^{17} \text{ J} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	0.21	0.31	1.0	4.2
$\gamma / (\text{J} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-2})$	68	63	97	194
$k_{e0} / (\text{J} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	318	428	401	95
$C_1 / (10^6 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1})$	2.5	2.5	3.5	3.3
$A / (10^7 \text{ s}^{-1} \cdot \text{K}^{-2})$	1.18	0.932	1.28	7.90
$B / (10^{11} \text{ s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	1.25	1.02	1.23	13.4

从图 2(a) 可以看到,三种不同结构金属薄膜表面电子温度在激光照射后迅速升高,并在极短时间内均

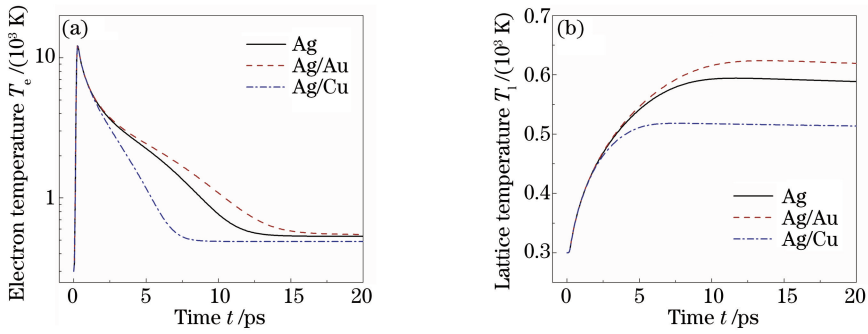


图 2 激光能量密度为 200 mJ/cm^2 时,金属薄膜表面温度随延迟时间的变化。(a)电子温度;(b)晶格温度
Fig. 2 Change of surface temperature of metal film with delay time when laser energy density is 200 mJ/cm^2 .

(a) Electron temperature; (b) lattice temperature

达到了最大表面电子温度,即 $12.1 \times 10^3 \text{ K}$ 。接着,电子温度在电子热扩散效应下快速降低,此时各类金属薄膜的表面电子温度的变化不同。单层银膜电子温度的衰减率处于两种双层金属之间,说明双层金属可以延长或缩短热平衡时间(电子温度和晶格温度达到平衡时所需的时间)。Ag/Cu、Ag、Ag/Au 薄膜的热平衡时间分别为 8, 13, 16 ps。从图 2(b)可以看出,当延迟时间为 20 ps 时,Ag/Cu、Ag、Ag/Au 薄膜表面的晶格温度分别为 588, 619, 513 K。在双层结构金属薄膜里,激光能量首先确立趋肤深度内的分布,而后基于电子热扩散效应将激光能量传递到金属内部,并通过电子-晶格耦合将能量转移给晶格,使晶格温度升高。这种过程有助于改变银表面的电子温度,从而有效改变银表层的晶格温度。

当脉冲过后延迟时间为 20 ps 时,晶格温度随深度的变化如图 3 所示。可以看到,在表面区域 ($0 \leq x \leq 100 \text{ nm}$),晶格温度随深度的增加而逐渐降低。对于双层金属 Ag/Cu,在两种金属接口位置 ($x = 100 \text{ nm}$),晶格温度突然上升而后缓慢降低;而双层金属 Ag/Au 的变化恰恰相反。这主要是由于底层 Cu、Au 的电子晶格耦合系数比 Ag 的分别高、低出很多,吸收的激光能量在双层结构金属内部进行了再分配。同时,电子与晶格耦合效率的不同,使得底层金属优先或者落后于顶层金属而被加热。从表 1 可以看出,在三种金属(Ag、Au、Cu)中,相差倍数最大的参数即为电子晶格耦合系数。

表面晶格温度随激光能量密度的变化如图 4 所示。对于三种不同的金属薄膜(Ag、Ag/Au、Ag/Cu),随着激光脉冲能量密度的增加,其表面晶格温度增加。其中,单层 Ag 薄膜表面晶格温度增加的速率处于 Ag/Au 的和 Ag/Cu 的之间,Ag/Au 表面晶格温度增加的速率高于 Ag/Cu 的。随着激光能量密度的增加,双层金属越来越有效地改变顶层银的晶格温度。

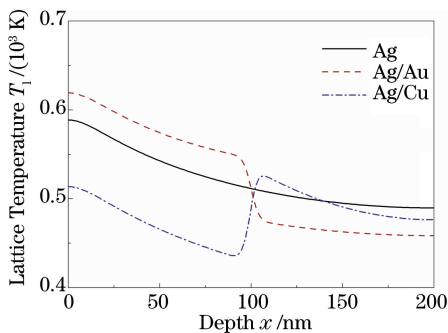


图 3 激光能量密度为 200 mJ/cm^2 时,金属薄膜热平衡晶格温度随深度的变化

Fig. 3 Change of lattice temperature of metal film at thermal equilibrium with depth when laser energy density is 200 mJ/cm^2

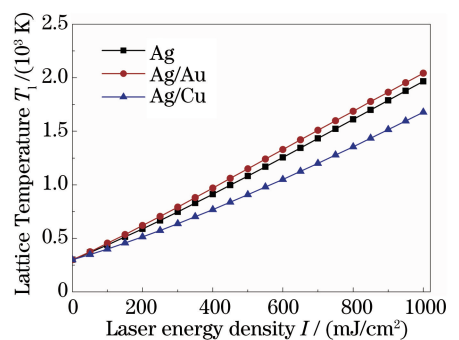


图 4 金属薄膜表面处最大晶格温度随激光能量密度的变化

Fig. 4 Change of maximum lattice temperature at metal film surface with laser energy density

图 5 对比了不同金属薄膜的损伤阈值及其变化百分比。这里定义金属薄膜表面损伤阈值为使顶层金属银的晶格温度达到熔点温度 T_m (1235 K) 的飞秒激光能量密度。在图 5 中,200 nm 厚单层 Ag 的损伤阈值为 588 mJ/cm^2 ; Au 作为底层金属时,双层金属的损伤阈值减小为 547 mJ/cm^2 ; Cu 作为底层金属时,双层金

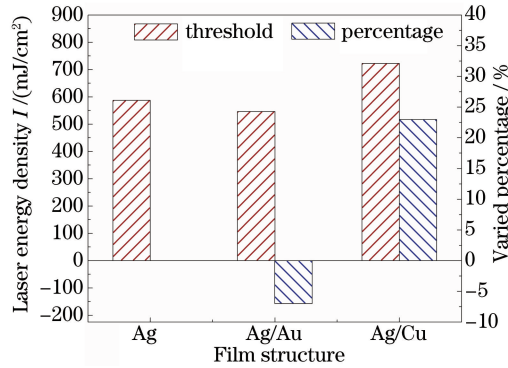


图5 金属薄膜损伤阈值及其变化百分比

Fig. 5 Damage threshold of metal film and its change percentage

属的损伤阈值增大为 723 mJ/cm^2 。分析可知,采用含有较大电子晶格耦合系数的底层金属能提高双层结构金属的损伤阈值。通过使用底层金属 Au 和 Cu,表层金属 Ag 损伤阈值改变的百分比分别为 -7% 和 23% 。

从以上的分析可知,选择具有较高电子晶格耦合系数的金属作为底层金属,能有效提高 Ag 薄膜表面的损伤阈值。由表 1 可知,金属铬(Cr)的电子晶格耦合系数是 Ag 的 20 倍。激光能量密度为 200 mJ/cm^2 时,金属薄膜电子温度和晶格温度的变化及损伤阈值如图 6 所示。由图 6(a)可知,Ag/Cr 的表面晶格温度最低。由图 6(b)可知,Ag/Cr 的表面损伤阈值为 770 mJ/cm^2 ,提高了 31% 。

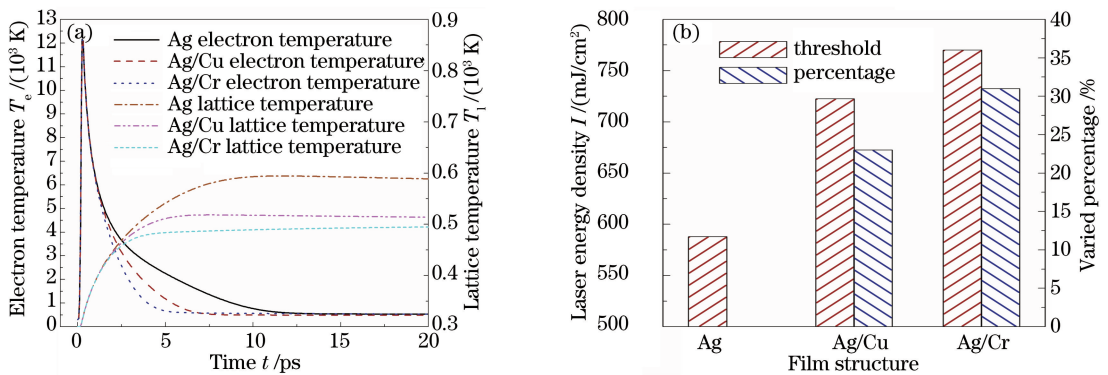


图 6 (a)金属薄膜表面电子温度和晶格温度随延迟时间的变化;(b)金属薄膜的损伤阈值及其变化百分比
Fig. 6 (a) Changes of electron temperature and lattice temperature at metal film surface with delay time;

(b) damage threshold of metal film and its change percentage

4 结 论

为了提高银薄膜表面的损伤阈值,通过双温方程计算对比了双层金属薄膜(Ag/Au、Ag/Cu)电子温度和晶格温度的变化,结果显示,附加不同底层的金属薄膜能改变顶层金属的温度。比较 Ag、Au、Cu 的热物理参数,发现三者差距最大的热物理参数是电子晶格耦合系数,因此采用电子晶格耦合系数较大的金属作为底层的金属薄膜表面具有更高的损伤阈值。选用具有更大电子晶格耦合系数的金属铬作为底层金属,结果显示顶层银的表面损伤阈值提高了 31% 。

参 考 文 献

- [1] Liang Jianguo, Ni Xiaochang, Yang Li, *et al.* Numerical simulation of the ablation on copper with ultrashort laser pulses[J]. Chinese J Lasers, 2005, 32(9): 1291-1294.
梁建国, 倪晓昌, 杨 丽, 等. 超短激光脉冲烧蚀铜材料的数值模拟[J]. 中国激光, 2005, 32(9): 1291-1294.
- [2] Shao Junfeng, Guo Jin, Wang Tingfeng. Thermal behavior of metal thin film irradiated by femtosecond double-pulse laser[J]. High Power Laser and Particle Beams, 2014, 26(9): 091017.
邵俊峰, 郭 劲, 王挺峰. 飞秒双脉冲激光照射金属薄膜的热行为[J]. 强激光与粒子束, 2014, 26(9): 091017.

- [3] Ni Xiaochang, Wang Qingyue. Research progress of femtosecond laser ablation[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2002, 39(12): 4-9.
倪晓昌, 王清月. 飞秒激光烧蚀研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2002, 39(12): 4-9.
- [4] Krüger L, Dufft D, Koter R, *et al.* Femtosecond laser-induced damage of gold films[J]. Applied Surface Science, 2007, 253(19): 7815-7819.
- [5] Chen Anming, Gao Xun, Jiang Yuanfei, *et al.* Numerical simulation of femtosecond laser heating of metal films using electron thermal emission[J]. Acta Physica Sinica, 2010, 59(10): 7198-7202.
陈安民, 高 勋, 姜远飞, 等. 数值模拟飞秒激光加热金属的热电子发射[J]. 物理学报, 2010, 59(10): 7198-7202.
- [6] Chen Anmin, Jiang Yuanfei, Liu Hang, *et al.* Numerical simulation of femtosecond laser ablation by two-temperature model[J]. Laser & Infrared, 2012, 42(8): 847-851.
陈安民, 姜远飞, 刘 航, 等. 双温方程用于飞秒激光烧蚀金属的模拟分析[J]. 激光与红外, 2012, 42(8): 847-851.
- [7] Ibrahim W M G, Elsayed-Ali H E, Shinn M D, *et al.* Femtosecond damage threshold of multi-layer metal films[C]. SPIE, 2003, 4932: 55-65.
- [8] Anisimov S I, Kapeliovich B L, Perel' man T L. Electron emission from metal surfaces exposed to ultrashort laser pulses[J]. Soviet Physics JETP, 1974, 39(2): 375-377.
- [9] Wang Defei, Yu Jiping, Guo Chunfeng, *et al.* Thermal effect analysis of metal film ablation by ultra-short laser pulses [J]. Chinese J Lasers, 2008, 35(10): 1579-1584.
王德飞, 于继平, 郭春风, 等. 超短脉冲激光烧蚀金属薄膜材料的热效应分析[J]. 中国激光, 2008, 35(10): 1579-1584.
- [10] Wang Zhijun, Jia Wei, Ni Xiaochang, *et al.* Numerical simulation of the heat affected zone of nickel ablated with femtosecond laser[J]. Laser Technology, 2007, 31(6): 578-580.
王志军, 贾 威, 倪晓昌, 等. 飞秒激光烧蚀金属镍热影响区的数值模拟[J]. 激光技术, 2007, 31(6): 578-580.
- [11] Deng Suhui, Tao Xiangyang, Liu Mingping, *et al.* Thermal analysis of metal ablation by means of femtosecond-to-nanosecond laser pulses[J]. Laser Technology, 2007, 31(1): 4-7.
邓素辉, 陶向阳, 刘明萍, 等. 飞秒-纳秒脉冲激光烧蚀金属热效应分析[J]. 激光技术, 2007, 31(1): 4-7.
- [12] Xu Bin, Wu Xiaoyu, Ling Shiquan, *et al.* Numerical simulation of thermal electron emission in metal films ablated by multi-pulse femtosecond laser[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2012, 49(8): 083201.
徐 斌, 伍晓宇, 凌世全, 等. 多脉冲飞秒激光烧蚀金属箔的热电子发射数值分析[J]. 激光与光电子学进展, 2012, 49(8): 083201.
- [13] Hu Mengning, Ge Licheng, Zhang Jinping, *et al.* Hole-drilling with high depth-diameter ratio using multi-pulse femtosecond laser[J]. Chinese J Lasers, 2016, 43(4): 0403006.
胡梦宁, 葛励成, 张晋平, 等. 多脉冲飞秒激光深小孔的加工[J]. 中国激光, 2016, 43(4): 0403006.
- [14] Zhang Yanfei, Wang Leilei, Gong Jinliang. Numerical simulation of femtosecond laser multi-pulse ablation of Ni-Ti alloy[J]. Acta Photonica Sinica, 2016, 45(5): 0514002.
张彦斐, 王雷雷, 宫金良. 飞秒激光多脉冲烧蚀镍钛合金的数值模拟[J]. 光子学报, 2016, 45(5): 0514002.
- [15] Yan Yan, Li Ling. Molecular dynamics simulation of femtosecond laser irradiating gold foils[J]. Acta Optica Sinica, 2016, 36(8): 0814001.
闫 焱, 李 凌. 飞秒激光照射金箔的分子动力学模拟[J]. 光学学报, 2016, 36(8): 0814001.
- [16] Xu Pan, Hao Qiulong, Qi Wenzong. Microcosmic theory of heat exchange study on gold films irradiated by femtosecond laser[J]. Laser & Infrared, 2007, 37(11): 1149-1152.
徐 攀, 郝秋龙, 齐文宗. 飞秒激光辐照纳米金膜的导热机制研究[J]. 激光与红外, 2007, 37(11): 1149-1152.
- [17] Yang Qing, Du Guangqing, Chen Feng, *et al.* Ultrafast thermal relaxation characteristics in gold film excited by shaped femtosecond laser pulses[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(5): 0502005.
杨 青, 杜广庆, 陈 烽, 等. 飞秒激光整形脉冲激发金膜的超快热弛豫特性[J]. 中国激光, 2014, 41(5): 0502005.
- [18] Wang H J, Dai W Z, Melnik R. A finite difference method for studying thermal deformation in a double-layered thin film exposed to ultrashort pulsed lasers[J]. International Journal of Thermal Sciences, 2006, 45(12): 1179-1196.