

超短脉冲激光辐照下金属薄膜的热行为

赵 刚 郝秋龙* 齐文宗 陈建国

(四川大学电子信息学院, 成都 610064)

摘 要 对双温模型的重要热学参量电子热容、电子弛豫时间、电子热导率进行量子化处理,使双温模型能适用于自由电子温度比较高的情况. 利用前向差分算法,数值求解了电子-晶格双温双曲两步热传导模型,所得的结果更接近实验值. 经过分析得出: 1) 薄膜前表面自由电子温度达到最大值的时间约为 0.27 ps,得到的损伤阈值与实验值符合较好. 2) 电子热容对电子温升规律影响非常大,电子热导率对自由电子温升规律也有较大的影响. 3) 在趋肤层内自由电子温升非常快,不同厚度自由电子温度达到最大值所需的时间延迟不明显. 趋肤层以下自由电子温度升高较慢,不同厚度自由电子达到最大值所需的时间延迟明显.

关键词 超短脉冲激光; 金属薄膜; 非傅里叶导热; 人工粘性; 微加工

中图分类号 TK124; O437

文献标识码 A

文章编号 1004-4213(2007)01-0009-4

0 引言

飞秒脉冲激光与长脉冲激光相比具有脉冲持续时间短,峰值功率极高的特点. 飞秒脉冲的持续时间可以短至几个 fs,光在 1 fs 内仅仅传播 0.3 μm,比大多数细胞的直径还要短. 飞秒激光将脉冲能量集中在几个至几百个 fs 的极短时间内,因此其峰值功率很高. 其光功率密度可达到 $10^{18} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$,将其换算成电场强度则为 $2 \times 10^{11} \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$,而氢原子库仑场强为 $5 \times 10^{10} \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$. 所以,飞秒激光有可能把电子从原子中直接剥离出来,这已超出微扰理论的范畴^[1]. 由于飞秒激光具有很多的优点,近年来飞秒激光已经在物理、化学、生物等基础科学以及工程学、医学、生命科学、环境科学、能源科学甚至宇宙科学各个领域获得了广泛的应用^[2-3].

飞秒脉冲激光作为对物质进行处理的工具,具有非接触,导致的热作用区域小、速度快和精密度高等优点,被广泛应用于物质的消融、钻孔、切割、焊接加工等方面. 激光损伤和消融主要是通过物质的直接气化形成的,飞秒脉冲的微加工可以达到微米和亚微米尺度. 本文对超短脉冲激光辐照下金属薄膜的热行为作了研究. 对双温模型的重要热学参量电子热容、电子弛豫时间、电子热导率进行量子化处理,使双温模型能适用于自由电子温度比较高的情况.

1 计算模型

在大多数工程应用中,以及处理 ns 以上脉宽激光辐照下材料的温升问题时,其热传导过程均可由

经典的傅里叶热传导定律来描述. 由于经典傅里叶定律隐含了传热时间项的无限大的假设,而对于超急速传热问题以及微时间微空间尺度下的传热问题必须考虑热传播速度的有限性,也就是必须考虑热传递的非傅里叶效应. 因此经典的傅里叶热传导定律不适合超短脉冲激光辐照下超快导热问题的研究^[4-5].

在处理超短脉冲辐照金属材料的超急速传热问题时, Qiu 和 Tien^[6] 在量子力学和统计学的基础上,给出了金属传热的双曲两步模型,对该问题做了比较准确的描述: 第一步是入射超短脉冲激光对吸收深度内的自由电子的热激发; 第二步是热激发电子将能量传递到附近的晶格; 再通过自由电子和晶格二体系内的热传导过程,以及电子-声子间的热耦合过程,将能量传递到材料的较深区域. 单次脉冲结束后,上述过程一直持续到自由电子和晶格的温度达到平衡状态为止. 一维双温双曲两步热传导模型的非线性方程为^[7]

$$C_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial t} = -\frac{\partial q_e}{\partial z} - G(T_e - T_l) + Q(z, t) \quad (1)$$

$$\tau_e(T_e, T_l) \frac{\partial q_e}{\partial t} + q_e = -K_e(T_e, T_l) \frac{\partial T_e}{\partial z} \quad (2)$$

$$C_l \frac{\partial T_l}{\partial t} = -\frac{\partial q_l}{\partial z} + G(T_e - T_l) \quad (3)$$

$$\tau_l \frac{\partial q_l}{\partial t} + q_l = -K_l \frac{\partial T_l}{\partial z} \quad (4)$$

式中 C, T, q, K, τ 分别代表热容, 温度、热流、热传导率, 弛豫时间; 下标 e, l 分别表示自由电子和晶格; $G = 2.6 \times 10^{16} \text{ W} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$ 是金的自由电子-声子耦合因子; Q 是体热源.

在高斯激光脉冲辐照下, Q 的表达式为^[6]

* Tel: 028-88063191 Email: hql101@eyou.com

收稿日期: 2006-07-03

$$Q(z, t) = \sqrt{\frac{\beta}{\pi}} \frac{(1-R)J_0}{t_p z_s} \exp \left[-\frac{z}{z_s} - \beta \left(\frac{t-2t_p}{t_p} \right)^2 \right] \quad (5)$$

在激光辐照前,认为金属薄膜整体的温度等于环境温度;并假定整个激光辐照过程中没有热量损失.由此假设得到下列的初始条件以及边界条件

$$T_e(z, 0) = T_l(z, 0) = T_0 \quad (6)$$

$$q_e(z, 0) = 0 \quad (7)$$

$$q_e(0, t) = q_e(L, t) = 0 \quad (8)$$

式中 z 为薄膜厚度方向坐标, J_0 为激光峰值能流, R 为金属薄膜表面对激光的反射率, z_s 表示吸收深度,这里取 $z_s = 15.3 \text{ nm}$, $R = 0.93$, t_p 为激光脉宽, $\beta = 4 \ln(2)$.

由于金属材料的光学、机械以及热力学的性质都与材料的温度有关.而在高能量超短脉冲激光辐照下,金属材料表面附近自由电子的温度,在极短的时间内,可以从室温变化到几万 K.由于自由电子的温度变化的范围很大,在计算自由电子热容时要全量子化处理.电子能态(ϵ_k)的平均值 $\langle n_k \rangle$ 服从费米分布

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{e^{\beta(T_e)[\epsilon_k - \mu(T_e)]} + 1} \quad (9)$$

式中, $\beta(T_e) = 1/k_B T_e(t, z)$ 和 μ 是化学势.自由电子气的化学势可用式(10)计算

$$\mu(n_e, T_e) = \epsilon_F(n_e) \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T_e(t, z)}{\epsilon_F(n_e)} \right)^2 + \frac{\pi^2}{80} \left(\frac{k_B T_e(t, z)}{\epsilon_F(n_e)} \right)^4 \right] \quad (10)$$

这里忽略了更高阶的项, z 是深度坐标, ϵ_F 是费米能级.式(10)只有在自由电子处于平衡状态时才准确.用费米-狄喇克分布描述飞秒激光脉冲对自由电子的扰动.式(10)在激光脉宽比电子的弛豫时间大的多的条件下适用^[8].费米能级由式(11)确定

$$\epsilon_F = \left(\frac{hc}{8m_e c^2} \right) \left(\frac{3}{\pi} \right)^{2/3} n_e^{2/3} \quad (11)$$

C 为真空中的光速.每个电子的平均动能为

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{\sum_k \langle n_k \rangle \epsilon_k}{N_e} = \frac{\int_0^\infty \frac{1}{e^{\beta(T_e)(\epsilon - \mu(T_e))} + 1} \rho(\epsilon) \epsilon d\epsilon}{\int_0^\infty \frac{1}{e^{\beta(T_e)(\epsilon - \mu(T_e))} + 1} \rho(\epsilon) d\epsilon} \quad (12)$$

式中, ϵ 是自由电子动能, N_e 是自由电子总数, $\rho(\epsilon)$ 材料的密度

$$\rho(\epsilon) = \frac{8\sqrt{2}\pi m_e^{3/2}}{h^3} \sqrt{\epsilon} \quad (13)$$

h 为普朗克常量.电子的热容可由式(14)计算

$$C_e(T_e) = n_e \left(\frac{\partial \langle \epsilon \rangle}{\partial T_e} \right)_V \quad (14)$$

式中 V 代表体积. n_e 为自由电子密度.当 $0 < T_e <$

T_F 时,式(9)~(14)可以简化成

$$C_e(T_e) = \frac{\pi^2 n_e}{2} \left(\frac{k_B T_e}{\epsilon_F} \right) k_B = C_{e0} T_e \quad (15)$$

式中 C_{e0} 是与材料有关的常量,对于金, $C_{e0} = 70 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$.式(15)被广泛的应用在双温模型中^[6,9-10].

式(15)适用于自由电子温度低于费密温度的情况,而电子弛豫时间可由式(16)计算^[11]

$$\tau_e = \frac{1}{A_e T_e^2 + B_l T_l} \quad (16)$$

针对金属金, $A_e = 1.2 \times 10^7 \text{ K}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $B_l = 1.23 \times 10^{11} \text{ K}^{-1} \text{ s}^{-1}$,而金属自由电子的热导率随温度变化的公式为^[12]

$$K_e = \chi \frac{(\mu_e^2 + 0.16)^{5/4} (\mu_e^2 + 0.44) \mu_e^2}{(\mu_e^2 + 0.092)^{1/2} (\mu_e^2 + \eta \mu_l)} \quad (17)$$

式中 $\mu_e = T_e/T_F$, $\mu_l = T_l/T_F$, T_F 为费密温度,对金属材料来说 $T_F = 6.42 \times 10^4 \text{ K}$; $\chi = 353 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $\eta = 0.16$ 是一个常量.

由于在本文计算条件下,晶格热力学参量对温度的变化与电子相比不太敏感,并且晶格的温度变化范围与电子的相比不算很大,故忽略了温度对晶格热力学参量的影响.这里取晶格的弛豫时间为 38.7 ps ,晶格的热导率为 $315 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ ^[13].

2 计算结果与分析

本文采用引入具有人工粘性^[14]的自适应时间步长的有限差分法,对耦合了多个与温度有关的非线性项的控制方程求解解析.在求解时由 Courant 条件可以判定该算法是稳定且收敛的.本文所取的时间步长是归一化的自适应时间步长,温度越高时间步长越小.空间步长则取为 0.05 nm 的固定步长.

由图1可知,在超短脉冲加热金薄膜时自由电

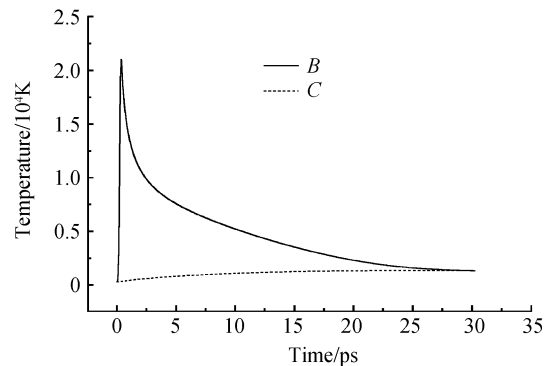


图1 在 $t_p = 0.14 \text{ ps}$, $J_0 = 4700 \text{ J/m}^2$ 的激光辐照下 200 nm 厚金膜前表面自由电子及晶格的温度随时间的变化曲线

Fig. 1 Time histories of the electron and lattice temperatures at front surface of a 200 nm gold film heated by a laser with $t_p = 0.14 \text{ ps}$, $J_0 = 4700 \text{ J/m}^2$

子温度和晶格的温度有明显的差别,即有明显的非热平衡性. 前表面自由电子温升特别快,在 0.27 ps 的极短的时间里就达到最大值;这时前表面晶格的温度仅为 319 K. 在 27 ps 左右薄膜温度在整个空间上达到平衡. 平衡温度为 1340 K(金的熔融温度为 1337.58 K). 若把金晶格温度的最大值达到融熔点时当作材料开始损伤;由此,得到的损伤阈值是 4700 J/m^2 . 在相同条件下试验得到的损伤阈值为 $0.43 \pm 0.04 \text{ J/cm}^2$ [15]. 图 2 为电子热容取常温下的值时金膜前表面电子及晶格的温度随时间的变化曲线. 这时电子达到最高温度所需的时间为 0.28 ps 比图 1 的 0.27 ps 稍晚,而最高温度是图 1 的 10 倍还多. 图 2 中电子与晶格温度达到平衡的时间仅为 5 ps 左右,比图 1 的 27 ps 早得多.

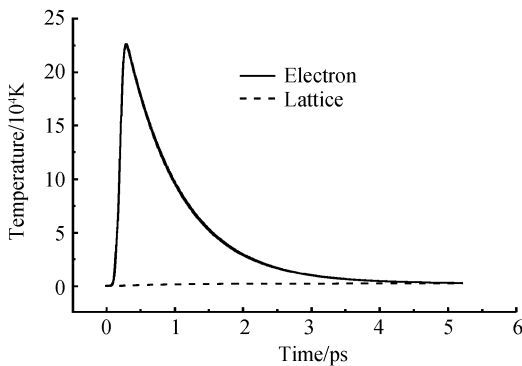


图 2 $C_e=96.6 \text{ J/cm}^3 \cdot \text{K}^2$ 时,金膜前表面电子及晶格的温度随时间的变化曲线
Fig. 2 Time histories of the electron and lattice temperatures at front surface of a 200 nm gold film heated by a laser with $t_p=0.14 \text{ ps}$, $J_0=4700 \text{ J/m}^2$, calculated with $C_e=96.6 \text{ J/cm}^3 \cdot \text{K}^2$

从图 3 中可以看出两曲线 1、2 的自由电子温度的最大值几乎是同时出现的,仅相差 0.01 ps. 最大值的差别不大,仅相差 1%. 可见,电子热导率对自由电子的温度影响与电子热容相比并不大.

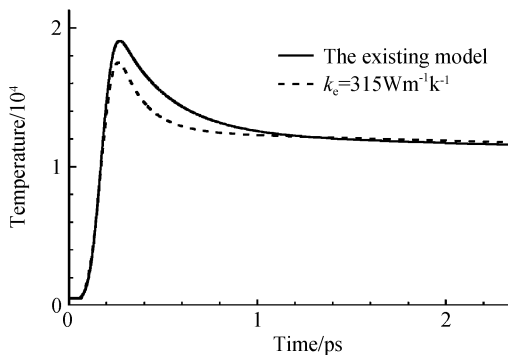


图 3 电子热导率随温度变化时前表面电子温度随时间变化曲线
Fig. 3 Time histories of the electron temperature at front surface of a 200 nm gold film irradiated by a laser with $t_p=0.14 \text{ ps}$, $J_0=4700 \text{ J/m}^2$

图 4 为自由电子在不同深度处温度曲线图. 由

图中可以看出,随着深度的增加电子温度最大值在时间上有延迟. 在吸收深度内,自由电子温度有急剧上升的尖峰;吸收深度以下,自由电子温升较为缓慢.

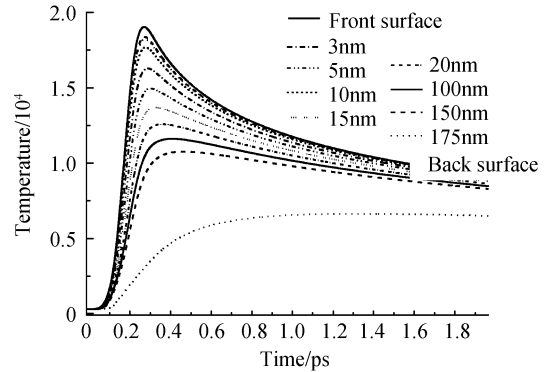


图 4 在 $t_p=0.14 \text{ ps}$, $J_0=4700 \text{ J/m}^2$ 的激光辐照下 200 nm 厚金膜的自由电子温度分布

Fig. 4 Time histories of the electron temperature distribution of a 200 nm gold film heated by a laser pulse with $t_p=0.14 \text{ ps}$, $J_0=4700 \text{ J/m}^2$

3 结论

本文对双温模型的重要热学参量进行全量子化处理,利用具有人工粘性的、自适应时间步长的前向差分算法,数值求解了电子-晶格双温双曲两步热传导模型,所得的结果更接近实验值. 经过分析得出如下结论:1)薄膜前表面自由电子温度达到最大值的时间约为 0.27 ps,损伤阈值与实验值符合较好;2)电子热容、电子热导率对电子温升有较大的影响;3)在趋肤层内自由电子温升非常的快,不同厚度自由电子温度达到最大值所需的时间延迟不明显. 趋肤层以下自由电子温度升高较慢,不同厚度自由电子达到最大值所需的时间延迟明显.

参考文献

[1] BAUER D, MULSER P. Exact field ionization rates in the barrier suppression regime from numerical time-dependent schrodinger equation calculations[J]. *Phys Rev A*, 1999, **59**(1): 569-577.
 [2] TANIMURA Y, YAMASHITA K, ANFINRUD P A. Femtochemistry [C]. *Proc Natl Acad Sci, USA*, 1996; 8823-8824.
 [3] GUO J Y, SI J H, QIAN G D, et al. Photoinduced birefringence in bulk azodye-doped hybrid inorganic materials by a femtosecond laser[J]. *Chem Phys Lett*, 2003, **378**: 553-558.
 [4] JIANG Fang-ming, LIU Deng-ying. New progress on non-fourier heat conduction[J]. *Advances in Mechanics*, 2002, **32**(1): 128-140.
 蒋方明, 刘登瀛. 非傅里叶导热的最新研究进展[J]. *力学进展*, 2002, **32**(1): 128-140.
 [5] LIU Jing. Micro-/Nano-scale heat transfer[M]. Beijing: Science Press, 2002.
 刘静. 微米/纳米尺度传热学[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
 [6] QIU T Q, TIN C L. Heat transfer mechanisms during short-pulse laser heating of metals[J]. *ASME J Heat Transfer*, 1993, **115**: 835-841.

- [7] CHEN J K, BERAUN J E. Numerical study of ultra-short laser pulse interaction metal films[J]. *Numer, Heat Transfer Part A*, 2001, **40**: 1-20.
- [8] RETHFELD B, KAISER A, VICANEK M, *et al.* Ultrafast dynamics of nonequilibrium electrons in metals under femtosecond laser irradiation[J]. *Phys Rev B*, 2002, **65**: 214303-214313.
- [9] QIU T Q, TIEN C L. Femtosecond laser heating of Multi-layer Metals-I analysis[J]. *Int J Mass Transfer*, 1994, **37**: 2789-2797.
- [10] TZOU D Y, CHEN J K, BERAUN J E. Hot-electron blast induced by ultrashort-pulsed lasers in layered media[J]. *Int J Heat Mass Transfer*, 2002, **45**: 3369-3382.
- [11] WANG X Y, RIFFLE D M, LEE Y S. Time-resolved electron-temperature measurement in a highly excited gold target using femto-second thermionic emission[J]. *Phys Rev B*, 1994, **50**: 8016-8019.
- [12] ANISIMOV S I, Rethfeld B. On the theory of ultra-short laser pulse interaction with metal[C]. *SPIE*, 1997, **3093**: 192-203.
- [13] TZON D Y. Macro-to micro-scale heat transfer: the lagging behavior[M]. Washington, DC: Taylor & Francis, 1997.
- [14] ZHOU Nan, QIAO Deng-jiang. Materials dynamics under pulse beam radiation[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2002. 320-332
周南, 乔登江. 脉冲束辐照材料动力学[M]. 北京: 国防工业出版社, 2002. 320-332.
- [15] STUART B C, FEIT M D, HERMAN S, *et al.* Optical ablation by high-power short-pulse laser[J]. *J Opt Soc Am B*, 1996, **13**: 459-468.

Thermal Behavior of Thin Metal Films Irradiated by Ultra-Short Pulse Laser

ZHAO Gang, HAO Qiu-long, QI Wen-zong, CHEN Jian-guo

College of Electronic Information, Sichuan University, Chengdu 610064

Received date: 2006-07-03

Abstract The important parameters of two-temperature model with high electron temperature are studied by using full-run quantum treatment, including the electron heat capacity, electron relaxation time and electron conductivity. A dual-hyperbolic two temperature model is solved numerically using an accurate and stable forward-difference scheme, in which one kind of artificial viscosities and adaptive time steps method are introduced. The conclusions are: 1) Electron temperatures of front surface rise to the maximum temperature in 0.27 ps. This model predicts the damage thresholds more accurately compared with published experimental results. 2) electron heat capacity have a great influence on the law of temperature rise, electron conductivity also has a lesser influence. 3) The temperature of free electron gas rises more quickly in optical depth. In difference thickness, the time of free electron gas reaching the maximum temperature not obvious delay. Under optical depth temperature of free electron gas rises relatively slower, and the time delay obviously.

Key words Ultra-short pulse laser; Metal film; Non-Fourier heat conduction; Artificial viscosities; Micro-machining



ZHAO Gang was born in Chongqing in 1982. He is an associate professor of Sichuan University, His research field includes image processing, digital signal processing, laser physics and laser technology.