

文章编号: 1001-3806(2010)05-0708-04

飞秒激光作用下薄膜的热力学研究

任乃飞, 顾佳方, 许美玲, 罗艳, 江杰, 陈秋月
(江苏大学 机械工程学院, 镇江 212013)

摘要: 为了描述飞秒激光与金属薄膜相互作用过程中的非平衡传热现象, 采用有限差分的方法对金属薄膜内的温度场进行了1维数值模拟。对双温模型中电子-晶格耦合系数 G 、激光脉宽和电子的弹道运动等因素对金属薄膜表层电子和晶格温度的影响进行了理论分析。结果表明, G 影响材料表面电子的温升, 电子和晶格温度平衡时的延迟时间随着 G 的增大而减小, 二者呈指数变化关系。这一结果对改善半导体元件中薄膜的温升是有帮助的。

关键词: 超快光学; 非平衡; 双温模型; 金属薄膜

中图分类号: O484.2 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1001-3806.2010.05.036

Research of thermodynamics in thin film irradiated by femtosecond laser

REN Nai-fei, GU Jia-fang, XU Mei-ling, LUO Yan, JIANG Jie, CHEN Qiu-yue
(School of Mechanical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: To describe the non-equilibrium phenomenon in interaction between the metal thin film and femtosecond laser, the temperature field of metal film was simulated by means of finite-difference method. The effects of electron-lattice couple coefficient G , pulse width and electrical ballistic contribution on surface temperature of metal film were analyzed. The results show that G determines the surface temperature rising rate and electron-lattice couple time decreases exponentially with the increase of G . The result is helpful to improve the temperature rise of thin films in the semiconductor.

Key words: ultrafast optics; non-equilibrium; double-temperature function; metal film

引言

在微机电系统、微电子器件和集成电路^[1]中, 由于加工工艺和材料本身的热、声、光、机、电等特性, 各种金属薄膜被广泛使用。随着科学技术的不断进步以及电子器械集成度的提高, 金属薄膜的传热研究已成为当前科学研究的热点。以往对薄膜材料热传导的研究都是建立在平衡条件基础上的。但是, 随着微电子器件向微型化的快速发展和飞秒激光在激光加工和激光诊断中的应用, 能量的沉积和输运过程已经深入到飞秒量级。在飞秒量级时间范围内, 金属中电子温度和晶格温度非平衡现象已经变得十分明显。当激发时间小于电子-晶格耦合时间或者和电子-晶格耦合时间相当的时候, 就会出现非平衡热输运过程。在极短的时间内能量来不及传递给晶格, 因此, 在飞秒脉冲与电子相互作用过程中晶格保持相对低温, 而电子可以在很短的时间内被加热到很高的温度, 此时电子温度要远高于周围晶格的温

度, 在物体内部形成非常复杂的温度分布。因此, 研究薄膜的非平衡传热对于指导飞秒激光在加工、诊断与镀膜技术领域的应用以及推动微尺度传热及热物理领域的发展具有重要的科学意义和现实意义。

目前, 国际上对于飞秒激光与金属薄膜材料作用过程的理论分析还不多。对于非平衡、超快传热问题的研究, 无论在实验上还是在数值模拟上都还处于初级阶段, 实验数据极少, 还没有形成规律性。为了描述超短脉冲激光与金属作用的过程, 苏联学者 ANISIMOV 于 1974 年提出双温模型^[2]。因为飞秒激光和材料作用的时间极短, 宏观连续的热传导模型已不能描述飞秒激光和材料的作用过程。利用玻尔兹曼输运方程简化得到的 1 维双温模型可对电子和晶格耦合系统进行研究。该模型对光子与电子及电子与晶格两种不同的相互作用过程进行描述, 列出了电子与晶格的温度变化微分方程^[3,4]。

作者从双温方程本身入手, 采用有限差分方法, 综合考虑了各项因素对金属薄膜表面温度变化的影响。

1 模型建立

1.1 1 维双温方程

双温模型把能量的传递过程分为两个步骤: (1)

作者简介: 任乃飞(1964-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事激光冲击强化、逆向工程与快速制造技术、数字网络化制造、光子制造与测试等方面的研究工作。

E-mail: rnf@ujs.edu.cn

收稿日期: 2009-09-22; 收到修改稿日期: 2009-12-22

光子能量仅被电子吸收;(2)晶格通过电子-晶格耦合被加热。飞秒量级脉冲间隔内,热传导过程十分缓慢^[5],在能量耦合时间内,由热传导引起的热传导深度只有几个纳米。因此,忽略双温方程中热传导项以及材料与外界之间的能量交换^[6],描述飞秒激光与物质相互作用的双温方程简化为:

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

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

式中, T_e, T_l 为电子及晶格系统的温度, c_e, c_l 为电子及晶格系统的比热容, G 为电子与晶格耦合系数, $S(x,t)$ 为激光热源项, x 为薄膜内部主表面的距离, t 为激光到达材料表面后的时间延迟。

飞秒激光脉冲为高斯脉冲的情况下,激光热源项 $S(x,t)$ 记为^[7]:

$$S(x,t) = 0.94 \frac{1-R}{t_p \delta} J \cdot \exp\left[-\frac{x}{\delta} - 2.77\left(\frac{t}{t_p}\right)^2\right] \quad (3)$$

HOLHFELD 等人为了使双温模型能够解释非平衡电子的弹道运动,将热源项 $S(x,t)$ 记为^[8]:

$$S(x,t) = 0.94 \frac{1-R-T}{t_p(\delta+\delta_b)} J \cdot \exp\left[-\frac{x}{(\delta+\delta_b)} - 2.77\left(\frac{t}{t_p}\right)^2\right] \times \frac{1}{\left\{1 - \exp\left[-\frac{d}{(\delta+\delta_b)}\right]\right\}} \quad (4)$$

式中, R 为反射率, T 为透射率, t_p 为激光脉冲的半峰全宽(full width half maximum, FWHM)弛豫时间, δ 为激光脉冲在材料表面穿透深度, δ_b 为电子弹道运动深

度, J 为激光能量密度(J/m^2), d 为薄膜的厚度。

1.2 有限差分法

有限差分法是解偏微分方程的一种有效方法,利用这种方法解微分方程必须把连续的问题离散化^[9]。对于双温模型按照空间与时间域划分网格。文中分析飞秒激光在金属薄膜内的热传递,故采用隐式格式有限差分进行计算,建立差分格式如(5)式和(6)式所示:

$$c_e \times \left(\frac{T_{e,i,j+1} - T_{e,i,j}}{\Delta t}\right) = -G \times (T_{e,i,j+1} - T_{l,i,j+1}) + S(x,t) e^{-\alpha \Delta x} \quad (5)$$

$$c_l \times \left(\frac{T_{l,i,j+1} - T_{l,i,j}}{\Delta t}\right) = G \times (T_{e,i,j+1} - T_{l,i,j+1}) \quad (6)$$

式中, α 为材料的吸收系数, Δx 为纵向的距离步长, Δt 为时间步长。整理(5)式和(6)式后得:

$$T_{e,i,j+1} = \frac{1}{1 + G\Delta t/c_e} \left[T_{e,i,j} + \frac{G\Delta t}{c_e} T_{l,i,j+1} + \frac{S(x,t) e^{-\alpha \Delta x}}{c_e} \right] \quad (7)$$

$$T_{l,i,j+1} = \frac{1}{1 + G\Delta t/c_l} \left(T_{l,i,j} + \frac{G\Delta t}{c_l} T_{e,i,j+1} \right) \quad (8)$$

当时间长度大于脉冲宽度时,则不考虑热源作用,(7)式就可简化为:

$$T_{e,i,j+1} = \frac{1}{1 + G\Delta t/c_e} \left(T_{e,i,j} + \frac{G\Delta t}{c_e} T_{l,i,j+1} \right) \quad (9)$$

初始条件为:

$$T_{e,0,0} = T_{l,0,0} = 295K \quad (10)$$

1.3 模拟参量

计算模拟的材料为单晶铜,薄膜厚度 $d = 100nm$,激光波长 $\lambda = 800nm$,激光能量密度 $J = 0.25J/m^2$,脉冲宽度 $t_p = 30fs$, γ 是电子比热容随温度变化的系数。其余物理参量^[6]见表1。

Table 1 Physical properties of material

physical quantity	$c_l/(10^6 J \cdot m^{-3} \cdot K^{-1})$	$\gamma/(J \cdot m^{-3} \cdot K^{-2})$	$G/(10^{16} W \cdot m^{-3} \cdot K^{-1})$	R	T	δ/nm	δ_b/nm
magnitude	3.45	98	10	0.51	0.092	14.9	70

2 数值模拟结果分析

图1中给出了在 $t_p = 30fs, J = 0.25J/m^2$ 的激光辐照下, $c_e(T_e) = 98J/(m^3 \cdot K)$ 时100nm厚铜膜前表面电子及晶格的温度随时间的变化曲线。由图1可知,在超短脉冲加热铜薄膜时,自由电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:前表面自由电子升温特别快,最大值为538K,这时前表面晶格的温度仅为295K。

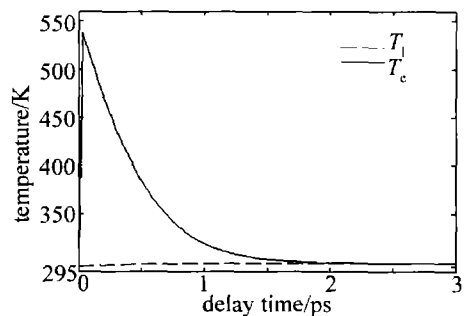


Fig. 1 Time dependence of electron and lattice temperature on the front surface of the thin film

图2为在其它条件均与图1一致的情况下,仅使

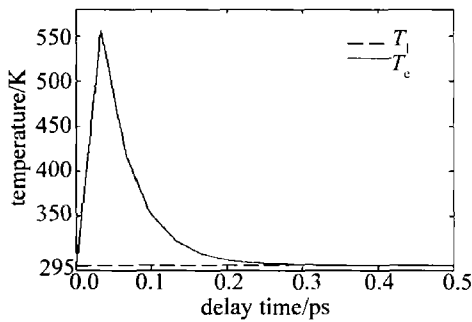


Fig. 2 Time dependence of electron and lattice temperature when ($c_e = 2.89 \times 10^4 \text{ J}/(\text{m}^3 \cdot \text{K})$)

电子比热容保持常温下的实验值时,铜膜前表面电子及晶格的温度随时间的变化曲线。这时电子达到的最高温度为556K,比图1中的538K高;电子与晶格温度达到平衡的时间仅为0.35ps左右,比图1所示的2.66ps早得多。由此可见,电子比热容这一参量选择得是否合理,对电子的最大温度和电子-晶格的热平衡时间等,均会产生影响。

图3是在激光热源项 $S(x,t)$ 为(4)式时模拟得

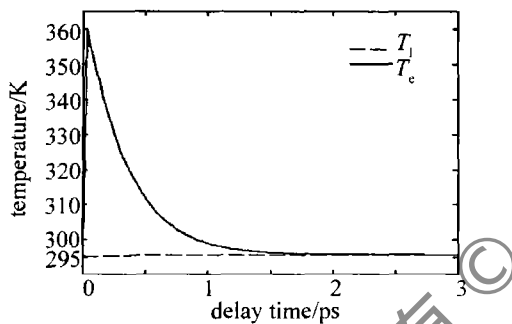


Fig. 3 Time dependence of electron and lattice temperature when $S(x,t)$ is equation (4)

到的铜膜前表面电子和晶格的温度变化曲线。与图1相比,电子温度和晶格温度的变化趋势相同,电子温度和晶格温度达到平衡的时间也基本相同,达到平衡的温度也基本相同,只是电子温度达到的最大值要低得多,前表面电子温度最大值为360K。可见,考虑了电子的弹道运动后,对电子温度和晶格温度产生了明显的影响,电子的弹道运动和热电子扩散将吸收的能量传递到更深处,降低了表面区域的温度。电子的弹道运动主要对表面电子温度造成了较大的影响,而对表面晶格温度和热平衡时间影响较小。

图4中给出了不同脉冲宽度对表层电子和晶格温度的影响。激光脉宽分别选取30fs,60fs和90fs进行计算模拟。结果表明:激光脉宽越长,表层电子到达的最高温度越高,并且电子温度最高时的延迟时间也越长;电子晶格系统热平衡时的温度,也会随激光脉宽的增加而有所提高。电子-晶格耦合时间为2ps~3ps,与参考文献[10]中的结果相吻合。

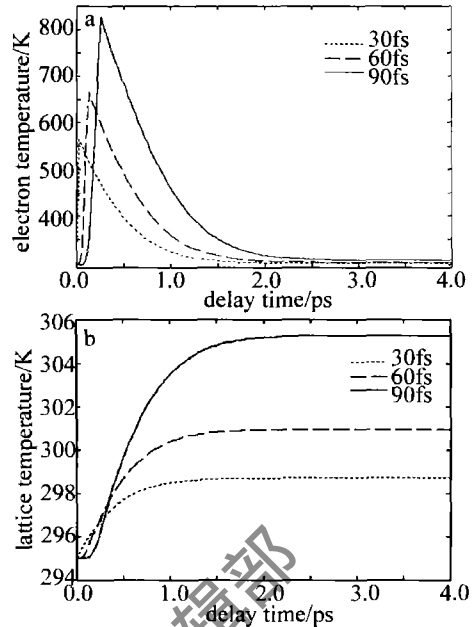


Fig. 4 Time dependence of electron and lattice temperature on different pulse width

图5所揭示的是在 $d = 50\text{nm}$ 的铜薄膜不同深度

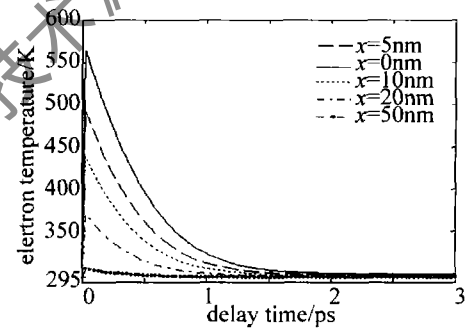


Fig. 5 Electron temperature of 50nm thick film with different depths

处,电子温度的分布规律。由图中可以看出:随着深度的增加,电子温度达到的最大值逐渐降低。从图中还可以看出,当薄膜深度 x 为0nm,5nm,10nm时,3条曲线从初始状态上升到峰值时的坡度较陡,而当 x 为20nm,50nm时,2条曲线从初始状态上升到峰值时的坡度较平缓。这是由于当 x 小于光穿透深度 ($\delta = 14.9\text{nm}$) 时,薄膜内部吸收了较多的激光能量,导致薄膜内电子温度在较短的时间内就上升到峰值;而当薄膜深度大于光穿透深度时,薄膜内部吸收的激光能量较少,电子吸收的光子能量也相应减少,导致电子温度在较长的时间内上升到峰值。

图6中给出了电子-晶格耦合系数 G 对电子温度和晶格温度的影响^[11]。在双温模型中,激光脉冲首先对金属中的自由电子进行加热,获得激光辐射能量的自由电子温度迅速升高。具有较高温度的自由电子不仅通过扩散向空间传递能量,还通过电子-晶格相互作用把能量传递给晶格。电子-晶格耦合系数 G 是表征电子与晶格间作用强度的参量, G 越大表示两者作用

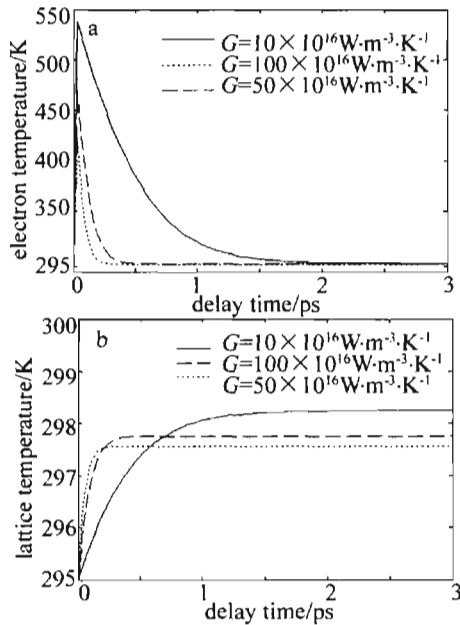


Fig. 6 Electron and lattice temperature with different electron-lattice coupling constants

越强。从图中可以看出,当 $G = 10 \times 10^{16} \text{ W}/(\text{m}^3 \cdot \text{K})$ 时,电子温度上升达到最大值为 538K,随后下降大约经过 2.6ps 恢复到稳定值 298.3K;当 $G = 50 \times 10^{16} \text{ W}/(\text{m}^3 \cdot \text{K})$ 时,电子温度上升达到最大值为 469K,随后下降大约经过 0.6ps 恢复到稳定值 297.8K;当 $G = 100 \times 10^{16} \text{ W}/(\text{m}^3 \cdot \text{K})$ 时,电子温度上升达到最大值为 423K,随后下降大约经过 0.3ps 恢复到稳定值 297.6K。因此,在相同的激光功率下,由于 G 值的增大,电子在吸收辐射能量过程中向晶格散失的能量也增加,因此,电子能够达到的最大温升也随 G 值的增大而下降^[12]。由于晶格在非平衡加热阶段主要通过电子-晶格作用从电子体系得到能量,因此表现出和电子温度几乎相反的规律,随着 G 值的增大,晶格温度上升速度加快,在非平衡加热阶段,整体温度呈上升趋势。

由图 7 可看出,电子温度和晶格温度达到平衡值

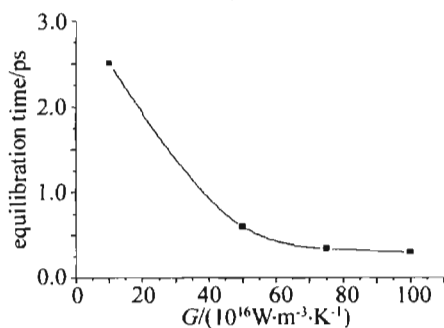


Fig. 7 Equilibration time achieved by electron and lattice temperature with different electron-lattice coupling constants

的时间随 G 值的增大相应变短,二者的关系呈指数变

化趋势;在不同的电子-晶格耦合系数 G 时,电子温度和晶格温度达到的平衡值几乎不变,约为 298K。

3 结论

(1) 电子的弹道运动和电子热容对电子的最大温度和电子-晶格的热平衡时间会产生影响。(2) 激光脉宽越长,表层电子到达的最高温度越高,并且电子温度最高时的延迟时间也越长。(3) 电子温度和晶格温度在薄膜内存在温度梯度,并且空间分布不同;在相同的激光功率下,电子温度达到的最大值随着电子-晶格耦合系数 G 的增大而减小,电子温度和晶格温度达到的平衡温度值几乎不变,而达到平衡时的延迟时间随着 G 的增大而减小,二者的关系呈指数变化趋势。

参考文献

- [1] GAO L, HUA Y Q, CHEN R F. Preparation and structure characterization of Cu films deposited on glass substrates by D. C. magnetron sputtering[J]. *Microfabrication Technology*, 2008 (3): 21-24 (in Chinese).
- [2] ANISIMOV S I, KAPELIOVICH B L, PERELMAN T L, *et al.* Electron emission from metal surfaces exposed to ultrashort laser pulses [J]. *Soviet Physics*, 1974, 39: 375-37.
- [3] WANG Z J, JIA W, NI X Ch, *et al.* Numerical Simulation of the heat affected zone of Nickel ablated with femtosecond laser [J]. *Laser Technology*, 2007, 31 (6): 578-580 (in Chinese).
- [4] DENG S H, TAO X Y, LIU M P, *et al.* Thermal analysis of metal ablation by means of femtosecond-to-nanosecond laser pulses [J]. *Laser Technology*, 2007, 31 (1): 4-7 (in Chinese).
- [5] CHICHKOV B N, MOMMA C, NOLTEET S, *et al.* Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids [J]. *Appl Phys*, 1996, A63 (2): 109-115.
- [6] SCHAFER C, URBASSEK H M. Metal ablation by picosecond laser pulses: a hybrid simulation [J]. *Phys Rev*, 2002, B66 (11): 115404/1-1154404/8.
- [7] QIU T Q, TIEN C L. Femtosecond laser heating of multi-layer metals-I. Analysis [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 1994, 37 (17): 2789-2797.
- [8] HOHLFELD J, WELLERSHOFF S S, GÜDDE J, *et al.* Electron and lattice dynamics following optical excitation of metals [J]. *Chemical Physics*, 2000, 251 (1/3): 237-258.
- [9] CHEN Y, XIAO Ch. Femtosecond laser processing [J]. *Laser and Optronics Progress*, 2001 (3): 53-57 (in Chinese).
- [10] ELSAYED-ALI H E, NORRIS T B, PESSOT M A, *et al.* Time-resolved observation of electron-phonon relaxation in copper [J]. *Phys Rev Lett*, 1987, 58 (12): 1212-1215.
- [11] LIAO Ch R. Theoretical and experimental studies on femtosecond laser micromachining of metals [D]. Wuhan: Huazheng University of Science and Technology, 2007: 1-49 (in Chinese).
- [12] WANG H. Experimental investigation on ultrafast electron dynamics properties of $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ thin films [D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2007: 51-60 (in Chinese).