

飞秒激光热反射系统测量金属薄膜中的热波^{*}

王海东¹⁾ 马维刚¹⁾ 张 兴^{1)†} 王 玮²⁾

1) (清华大学航天航空学院, 热科学与动力工程教育部重点实验室, 北京 100084)

2) (北京大学微电子学研究院, 北京 100871)

(2009 年 9 月 4 日收到; 2009 年 12 月 9 日收到修改稿)

金属材料中的热波现象可以利用包含电子弛豫时间影响的双曲两步模型进行理论分析. 通过飞秒激光热反射实验系统对金属薄膜材料进行了测量. 利用偏振分光棱镜将飞秒激光分成抽运光和探测光, 其中较强的抽运光用于加热金属薄膜而较弱的探测光用于探测薄膜表面反射率随时间的变化, 两束光之间的光程差通过步进电机进行精确控制. 利用金属薄膜反射率和电子温度的正比例关系就可以得到电子温度随时间的变化规律. 实验发现在加热激光脉冲过后的电子温度下降区间会出现另一个较弱的电子温度波峰, 并利用相同厚度的两块金属薄膜样品重复测量对实验结果进行了验证. 理论上这一现象可以解释为金属薄膜中热波在背面反射的结果, 并且实验结果和双曲两步模型给出的热波理论计算结果相符合. 根据实验结果计算出热波传递速度约为 5×10^5 m/s, 对应的电子弛豫时间为 60 fs.

关键词: 飞秒激光热反射系统, 热波, 双曲两步模型, 电子弛豫时间

PACC: 0720, 4260, 6320K

1. 引 言

金属薄膜材料在现代电子工业领域占据重要地位, 在半导体集成电路、薄膜电容器、薄膜开关、微机电系统等方面都有广泛的应用. 深入研究激光加热金属薄膜的物理机制, 对于金属薄膜材料的激光微加工方法具有实际的应用价值和理论意义. 当激光脉冲宽度在皮秒量级以上时, 可以认为金属薄膜中的能量传递过程符合传统的 Fourier 定律^[1,2], 然而飞秒或更短的激光脉冲加热金属薄膜的热传导过程将偏离平衡态热扩散理论预测, 出现电子和晶格之间的非平衡热传导^[3-5]. 尤其当激光脉冲宽度接近电子弛豫时间时, 金属中热量的波动传递作用将凸显出来. 已有研究者在低温液氮的实验中证实了热波现象的存在^[6], 另外文献^[7, 8]分别在 1987 年和 1990 年通过不同的激光实验系统观测到了金属中的热波传递, 对室温条件下的热波研究提供了实验支持. 最近, 过增元等^[9]提出的热质理论可以对热波现象的本质进行解释, 即认为这是在极端导热条件下热质运动惯性的体现. 本文利用飞秒

激光热反射实验系统测量了 Au 薄膜电子温度随时间的变化并得到了热波反射信号, 实验结果和热波理论预测相符合.

2. 飞秒激光热反射实验系统

飞秒激光器的超快速加热作用可以用来研究金属材料中电子、晶格之间的非平衡热传导过程. Brorson 等^[10]利用飞秒激光热反射系统测量了不同金属薄膜材料的电子-声子耦合系数, 并且证明该方法适用于各种不同金属薄膜. Qiu 和 Tien^[11]测量了 Au 和 Cr 的单层、多层薄膜飞秒激光热反射信号, 验证了双温度理论模型的正确性. Taketoshi 等^[2]利用皮秒激光热反射系统测量了不同厚度的 Al, Cu 薄膜的法向热扩散率, 实验结果近似于体材料数值. Norris 等^[12-14]利用飞秒激光热反射/透射系统测量了金属/半导体薄膜的反射率和透射率随时间的变化曲线, 并研究了不同厚度的基底材料对耦合系数的影响. 目前超快速激光热反射方法已经成为研究纳米薄膜材料性质的有力实验工具, 尤其适用于瞬态导热问题的研究. 图 1 为本文实验中所采用的飞

^{*} 国家自然科学基金 (批准号: 50676046, 50730006, 50976053) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: x-zhang@tsinghua.edu.cn

秒激光抽运-探测系统的装置示意图.

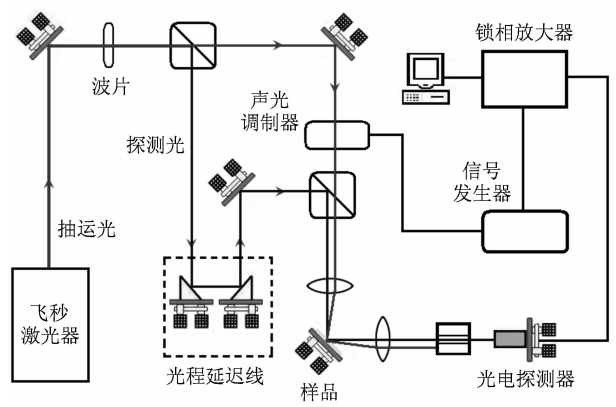


图1 飞秒激光实验系统示意图

在抽运-探测系统中,钛蓝宝石激光器产生的飞秒激光通过分光棱镜分成抽运光和探测光两束,其中探测光的强度约为抽运光的 1/60. 抽运光用于加热样品薄膜,而时间延迟后的探测光用于测量样品表面反射率的变化信号. 通过半波片可以将探测光的偏振方向旋转 90°使之垂直于抽运光,而调整光电探测器前格兰棱镜的光轴方向就可以消除加热光的影响,仅测量探测光强度的变化. 实验中利用步进电机提供两束光之间的时间延迟,光路中需要保证步进电机的移动方向和探测光严格平行,步进电机每移动 1 μm 将产生 6.67 fs 的时间延迟. 抽运光和探测光通过凸透镜聚焦在样品薄膜表面,利用电荷耦合器件 (CCD) 镜头可以对样品表面的聚焦光斑位置进行观测,同时需要对聚焦透镜进行细微调整以保证两束光的焦点完全重合. 根据 CCD 镜头观测估算抽运光聚焦光斑直径为 100 μm. 实验中利用声光调制器对抽运光光强进行周期性调制,同时通过锁相放大器对该调制频率下的探测光热反射

信号进行采集. 计算机控制电控平台移动并逐点扫描绘出抽运光加热后金属薄膜表面反射率随时间的变化曲线. 实验系统的时间分辨率可以达到飞秒量级. 表 1 列出了实验中使用的激光器、步进电机及锁相放大器的各项参量取值.

3. 金属双温度模型及反射率变化

Anisimov 等^[15]首先提出了金属中的双温度模型,认为当超短脉冲激光辐射金属薄膜时将出现明显的非平衡热传导过程. 首先,金属中的电子接收光子能量,电子温度迅速升高;此后,通过电子和声子的碰撞作用将能量传递给晶格,在电子温度下降的同时使晶格温度升高;最后,电子温度和晶格温度相等并达到平衡状态. 当电子的弛豫时间和激光脉冲宽度相当时将出现热量的波动传递现象,此时适用于下面的双曲两步 (hyperbolic two-step, 简记为 HTS) 模型^[3,16]:

$$c_{ve} \frac{\partial T_e}{\partial t} = - \nabla \cdot q_e - G(T_e - T_l) + S, \tag{1}$$

$$\tau_e \frac{\partial q_e}{\partial t} + q_e = - \kappa_e \nabla T_e, \tag{2}$$

$$c_{vl} \frac{\partial T_l}{\partial t} = - \nabla \cdot q_l + G(T_e - T_l), \tag{3}$$

$$\tau_l \frac{\partial q_l}{\partial t} + q_l = - \kappa_l \nabla T_l, \tag{4}$$

其中 c_v, T, τ, κ, q 和 G 分别表示定容比热容、温度、弛豫时间、热导率、热流密度和电子-声子耦合系数,而下标 e 和 l 分别代表电子和晶格. 考虑到物性参数随温度的变化关系,可以取电子定容比热容为

$$c_{ve} = A_e T_e,$$

电子热导率为^[3]

$$\kappa_e = \kappa_0 \frac{T_e}{T_l}.$$

激光辐射热源 S 可以表示为^[4, 17]

$$S(x, t) = \sqrt{4 \ln 2} \frac{(1 - R) J}{t_p \delta \sqrt{\pi}} \times \exp\left(-\frac{x}{\delta} - 4 \ln 2 \left(\frac{t}{t_p}\right)^2\right), \tag{5}$$

其中 R, J, t_p 和 δ 分别为金属表面反射率、激光功率密度、激光脉冲宽度和激光渗透厚度.

对 HTS 模型中的方程 (1), (2) 进行整理并消去电子热流密度 q_e , 可以得到电子温度的波动方程

表 1 实验中各项参量取值	
参 量	取值
波长/nm	800
脉冲宽度/fs	80
脉冲重复频率/MHz	80
抽运光最大功率/mW	300
探测光功率/mW	<5
抽运光聚焦光斑直径/μm	100
单步移动距离/nm	8.5
最大移动距离/cm	10
调制频率/MHz	1.2
时间常数/ms	100
探测信号量程/mV	1

$$\begin{aligned} &\tau_e c_{ve} \frac{\partial^2 T_e}{\partial t^2} + (c_{ve} + \tau_e G) \frac{\partial T_e}{\partial t} \\ &= \kappa_e \frac{\partial^2 T_e}{\partial x^2} + \tau_e G \frac{\partial T_l}{\partial t} + \tau_e \frac{\partial S}{\partial t} \\ &\quad - G(T_e - T_l) + S. \end{aligned} \tag{6}$$

方程(6)为阻尼波动方程,可以用来预测金属中的热波传递.

金属薄膜表面反射率的变化是同材料的介电函数 ε 直接相关的,介电函数可以表示为^[14]

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega), \tag{7}$$

其中 ε_1 和 ε_2 分别表示介电函数的实部和虚部. 光电理论研究表明,介电函数是由金属中不同能量的入射光子对激发电子的能级带间跃迁、带内跃迁作用所决定的. 介电函数不仅和入射光子的频率相关,在一定频率激光辐射条件下电子温度和晶格温度的变化也会影响介电函数,并表现为材料表面反射率的变化^[18]. 对于波长较短的高能光子辐射,电子的带间跃迁对表面反射率变化起主导作用. 而对于波长较长的激光辐射(本文实验条件),带内跃迁也会影响金属表面反射率的变化^[19]. 在本文的实验条件下,计算可达到的最高电子温升在 20 K 以内,晶格温升在 1 K 以内,此时通常可以采用如下的反射率线性关系式^[3, 9, 14]:

$$\Delta R = a\Delta T_e + b\Delta T_l, \tag{8}$$

其中 a 和 b 分别为电子温升和晶格温升影响反射率变化的比例常数. 由于在飞秒激光加热的很短时间(本文实验条件为 0—2 ps)晶格温升可以忽略不计,则反射率变化和电子温升成正比,即

$$\Delta R = a\Delta T_e.$$

4. HTS 模型计算结果

利用具有二阶精度的 Crank-Nicolson 格式求解 HTS 模型可以得到超快速激光加热金属薄膜条件下电子温度的波动解(图 2). 由于飞秒激光属于瞬态加热,薄膜前后表面可以取为绝热边界条件^[20]. 计算中选择 Au 薄膜厚度 $D = 80$ nm,反射率 $R = 0.94$,激光渗透厚度 $\delta = 15.3$ nm,电子定容比热容系数 $A_e = 70$ J/m³K²,晶格定容比热容 $c_{cl} = 2.5 \times 10^6$ J/m³K,平衡态电子热导率 $\kappa_0 = 315$ W/mK,电子弛豫时间 $\tau_e = 60$ fs.

通过求解 HTS 模型可以观察到金属薄膜中电子气的能量以波动方式传递. 其中 $D = 0$ 为薄膜前

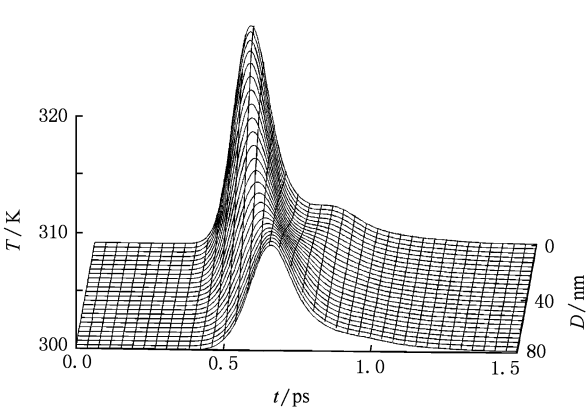


图 2 电子温度的时间-空间曲面

表面, $D = 80$ nm 为薄膜后表面. 当飞秒激光辐射薄膜前表面时电子吸收光子能量使其温度迅速增加,之后电子将能量传递给晶格的同时电子温度下降形成第一电子温度峰值. 由于电子的热化时间和弛豫时间相当,除去通过声子碰撞传递给晶格的能量外还有部分电子能量以波动形式在薄膜中传递,而薄膜背面反射的热波将在前表面形成一个较弱的电子温度波峰. 根据电子温度的波动方程(6)可以得到热波传递速度为

$$v = \sqrt{\frac{\kappa_e}{c_{ve}\tau_e}}.$$

同时,由电子气的 Boltzmann 输运方程得到电子弛豫时间^[21]

$$\tau_e = \frac{3m_e\kappa_e}{\pi^2 n_e k_B^2 T_e},$$

其中 m_e, n_e, k_B 分别为电子质量、电子数密度和 Boltzmann 常数. 计算得出热波的传递速度为

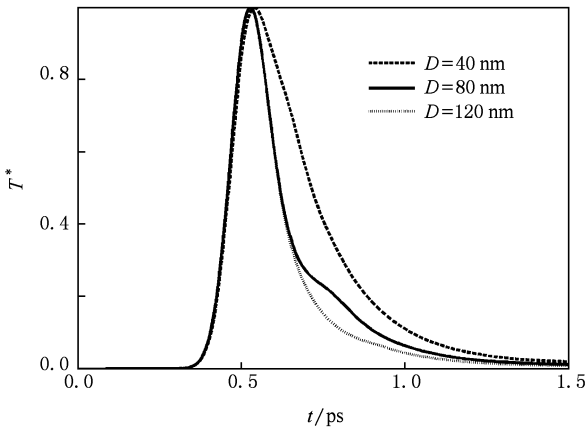


图 3 不同厚度 Au 薄膜前表面归一化电子温度曲线 T^* 表示归一化电子温度

$$v = \sqrt{\frac{\pi^2 n_e k_B^2 T_e}{3 c_{ve} m_e}}$$

由此可知 v 与电子温度 T_e 的 $1/2$ 次方成正比. 热波速度会随着电子温度的增加而增加, 而在室温条件下波速的数量级为 10^5 m/s.

在一定的电子温度条件下热波的波速是确定的. 当薄膜厚度较小时由反射热波引起的电子温度波峰会受到激光脉冲波形的影响而无法分辨; 当薄膜厚度较大时热波在传递过程中将完全衰减从而无法在前表面观察到 (图 3). 根据理论计算, 当 Au 薄膜厚度在 80 nm 左右时可以在电子温度快速下降之后观察到反射热波引起的电子温度波峰, 由两次

波峰之间的时间间隔可以计算得到电子气中热波的传递速度.

5. 实验测量结果分析

实验样品采用热蒸镀方法在 Si 基底上制备厚度为 80 nm 的 Au 薄膜, 并且在 Si 基底与 Au 薄膜之间加入了约 1 μ m 厚的 SiO₂ 绝热层以尽量减少背面热波反射的热量损失. 实验中制备了样品 A 和样品 B 两块相同厚度的 Au 薄膜用以验证测量结果的重复性.

图4—图7分别显示了样品A和样品B两块薄

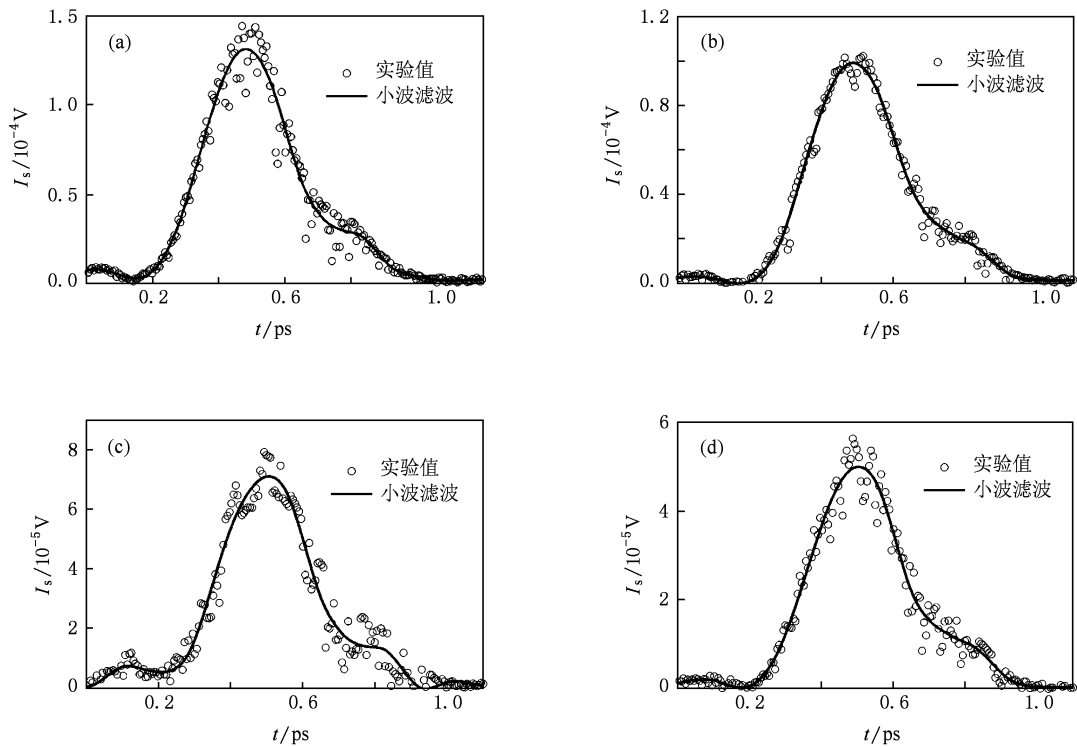


图4 样品 A 在不同加热光功率下的热反射信号 (a)加热光功率为 300 mW, (b)加热光功率为 250 mW, (c)加热光功率为 200 mW, (d)加热光功率为 150 mW

膜热反射信号的实验测量结果, 其中采用了软阈值的小波变换方法对原始信号进行高频滤波. I_s 为锁相放大器得到的信号幅值, 即探测光强度变化的绝对值. 由于探测光的入射光强一定, I_s 即表现为 Au 薄膜表面反射率的变化, 也直接反映出电子温度随时间的变化规律. 实验中选择了 4 种不同加热光功率重复测量, 发现热反射信号峰值随加热光功率呈线性规律增长, 而最大热反射信号幅值在 10^{-4} V 数量级.

图 8 中比较了样品 A 和样品 B 测量的不同热反射信号, 其中 I_s^* 为归一化信号幅值. 图 8 的对比

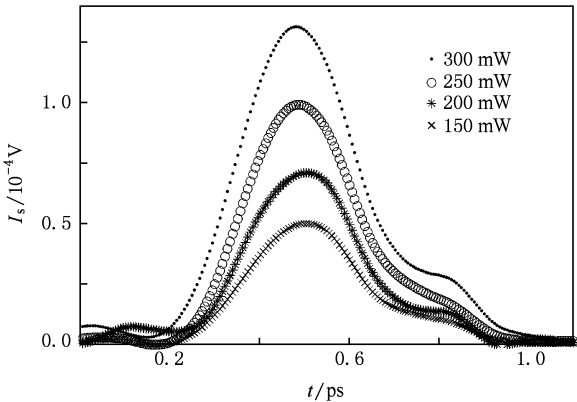


图5 样品 A 在不同加热光功率下热反射信号的比较

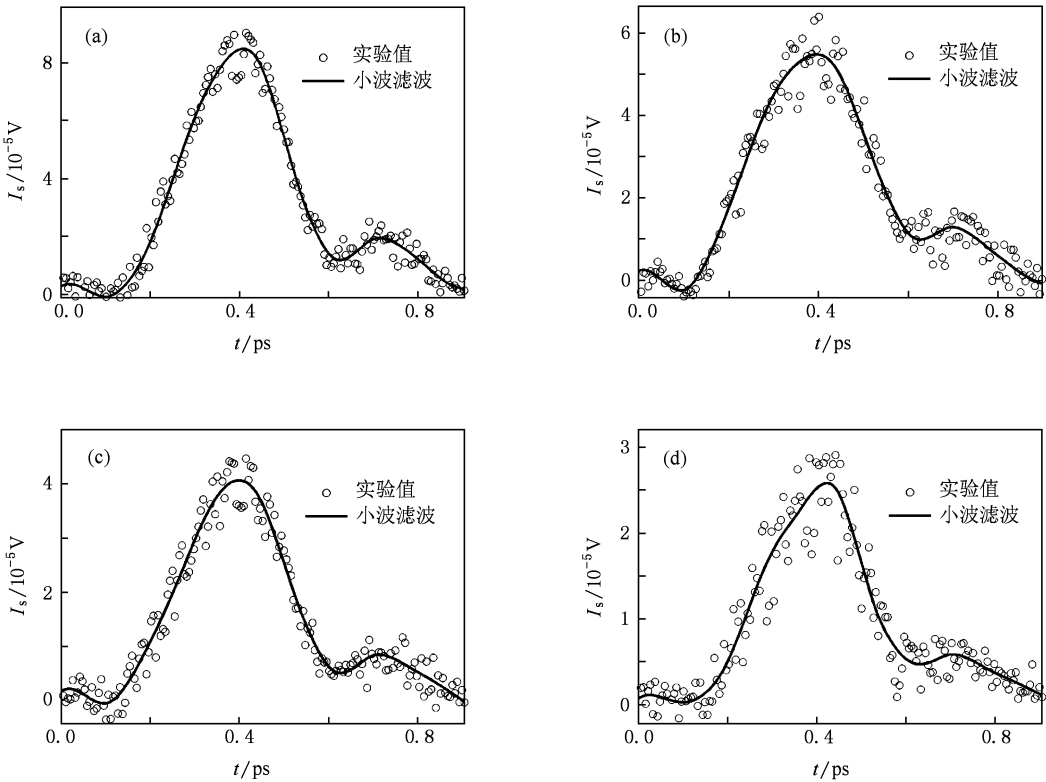


图6 样品 B 在不同加热光功率下的热反射信号 (a) 加热光功率为 300 mW, (b) 加热光功率为 250 mW, (c) 加热光功率为 200 mW, (d) 加热光功率为 150 mW

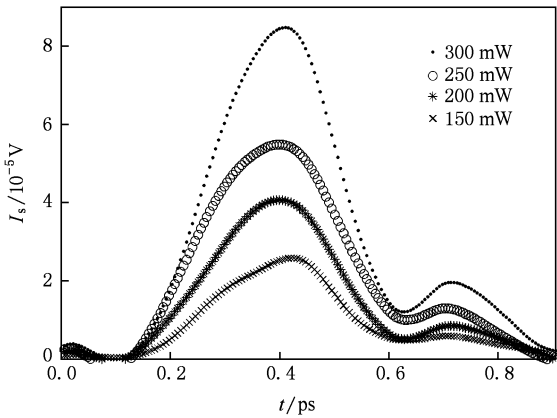


图7 样品 B 在不同加热光功率下热反射信号的比较

结果说明两块样品测量的热反射信号曲线具有重复性,并且样品 A 和样品 B 测量的电子温度反射波峰位置基本重合,只是样品 B 由于金属薄膜表面情况的差异而使得信号峰值相对较低. 根据两次实验的测量结果可以计算得到热波传递速度为 $v = \frac{2D}{\Delta t} \approx 5 \times 10^5 \text{ m/s}$, 其中 Δt 为两次波峰之间的时间间隔.

隔. 这一结果和文献[6]中利用不同厚度 Au 薄膜测量得到的热波速度 ($6.5 \times 10^5 \text{ m/s} \sim 8.6 \times 10^5 \text{ m/s}$) 相接近.

电子弛豫时间是反映热波传递性质的重要参数,一定条件下弛豫时间越长能量传递的“滞后”作用就越明显,波动性也越强. 当电子弛豫时间 τ_e 趋向于零时双曲波动方程(6)将退化为扩散方程,热波作用消失. 图9对比了电子温度下降区间内不同电子弛豫时间条件下的 HTS 理论计算曲线和实验曲线,实验结果和理论预测基本符合. 根据此前得

到的热波传递速度 $v = \sqrt{\frac{\kappa_e}{c_{te}\tau_e}} = 5 \times 10^5 \text{ m/s}$ 可以计算出电子弛豫时间为 $\tau_e = 60 \text{ fs}$. 根据测量数据点的分散度可以估计电子温度峰值时间点的不确定度为 50 fs,而根据薄膜制备工艺估计厚度的不确定度为 10 nm,则电子弛豫时间的相对不确定度约为 18%. 室温条件下的金属材料中电子弛豫时间在 10^{-14} s 数量级,而通常情况下的加热时间远大于电子弛豫时间,因此金属中电子导热的波动性完全可以忽略,仅表现为热扩散性质. 但在极端高热流密

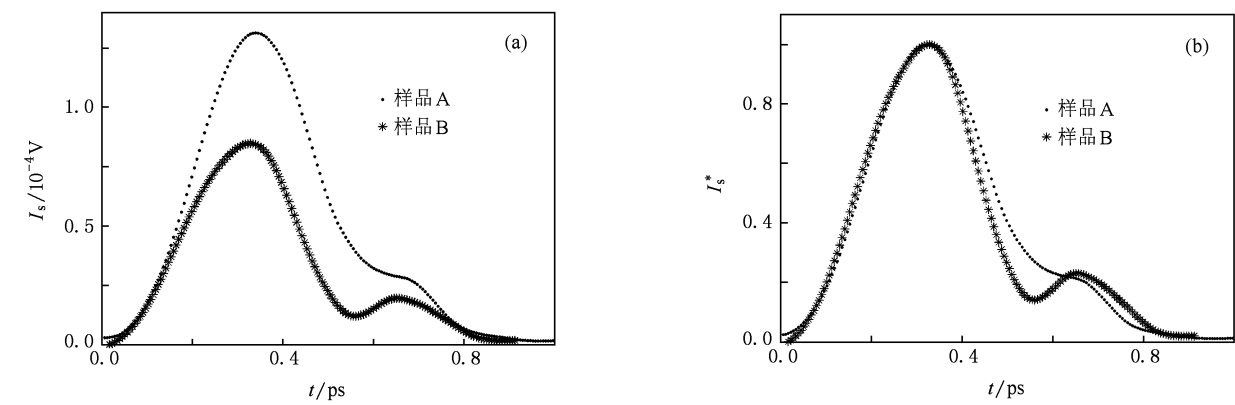


图 8 加热光功率为 300 mW 时样品 A 和样品 B 热反射信号的比较 (a)热反射信号幅值曲线,(b)归一化热反射信号曲线

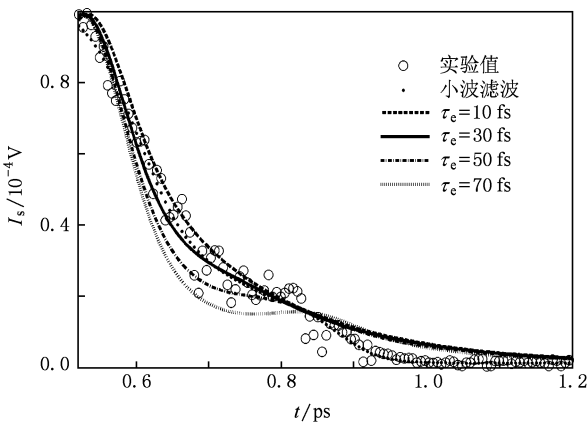


图 9 不同电子弛豫时间的 HTS 理论预测曲线和实验值的比较

度($q\geq 10^{11}\text{ W/m}^2$)的瞬态导热条件下热波传递作用会十分显著,瞬间产生的温升将远高于 Fourier 定律的预测结果,此时如果忽略热波作用的影响将会导致材料的热失效^[22, 23].

6. 结 论

本文通过飞秒激光热反射实验系统测量了金属薄膜在超快速激光加热条件下的电子温度响应.在电子能量传递给晶格的同时电子温度快速下降,在这一过程中出现了另一较弱的温度波峰,通过对样品 A 和样品 B 两块相同厚度的 Au 薄膜重复测量验证了这一现象.根据 HTS 模型预测,这应该是由于电子气中热波反射回前表面而引起的,并且实验结果和理论计算曲线相符.由测量结果计算出 Au 薄膜电子气中热波传递速度约为 $5\times 10^5\text{ m/s}$,同时得到电子弛豫时间为 60 fs,和已有的实验结果相近.金属材料中热波传递机制的研究对瞬态高热流密度的激光加工具有实际的指导意义.

本文工作得到了过增元院士、侯泉文博士、曹炳阳副教授的大力帮助和支持,在此表示感谢.

[1] Qiu T Q, Tien C L 1993 *J. Heat Transf.* **115** 835

[2] Taketoshi N, Baba T, Ono A 2001 *Meas. Sci. Technol.* **12** 2064

[3] Qiu T Q, Tien C L 1993 *Int. J. Heat Mass Transf.* **37** 2789

[4] Tang D W, Araki N 1996 *J. Phys. D* **29** 2527

[5] Tzou D Y 1995 *J. Heat Transf. -Trans. ASME* **117** 8

[6] Zhang P, Wang R Z, Murakami M 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1350 (in Chinese) [张 鹏、王如竹、Murakami M 2002 物理学报 **51** 1350]

[7] Brorson S D, Fujimoto J G, Ippen E P 1987 *Phys. Rev. Lett.* **59** 1962

[8] Sigel R, Tsakiris G D, Lavarenne F, Massen J, Fedosejevs R, Meyer-ter-Vehn J, Murakami M, Eidmann K, Witkowski S, Nishimura H, Kato Y, Takabe H, Endo T, Kondo K, Shiraga H, Sakabe S, Jitsuno T, Takagi M, Yamanaka C, Nakai S 1990 *Phys. Rev. Lett.* **65** 587

[9] Guo Z Y, Cao B Y 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4273 (in Chinese) [过增元、曹炳阳 2008 物理学报 **57** 4273]

[10] Brorson S D, Kazeroonian A, Moodera J S, Face D W, Cheng T K, Ippen E P, Dresselhaus M S, Dresselhaus G 1990 *Phys. Rev. Lett.* **64** 2172

[11] Qiu T Q, Tien C L 1993 *Int. J. Heat Mass Transf.* **37** 2799

[12] Hopkins P E, Kassebaum J L, Norris P M 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 023710

- [13] McLeskey J T, Norris P M 2001 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **69** 165
- [14] Norris P M, Caffrey A P, Stevens R J, Klopff J M, McLeskey J T, Smith A N 2003 *Rev. Sci. Instrum.* **74** 400
- [15] Anisimov S I, Kapeliovich B L, Perelman T L 1974 *Sov. Phys. JETP* **39** 375
- [16] Qiu T Q, Tien C L 1992 *Int. J. Heat Mass Transf.* **35** 719
- [17] Chen J K, Tzou D Y, Beraun J E 2006 *Int. J. Heat Mass Transf.* **49** 307
- [18] Rosei R, Lynch D W 1972 *Phys. Rev. B* **5** 3883
- [19] Smith A N, Norris P M 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 1240
- [20] Dai W Z, Niu T C 2008 *Nonlin. Anal. : Hybrid Syst.* **2** 121
- [21] Maurer M J 1969 *J. Appl. Phys.* **40** 5123
- [22] Maurer M J, Thompson H A 1973 *J. Heat Transf. -Trans. ASME* **95** 284
- [23] Zhang H Y, Wu S G 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5314 (in Chinese) [张红鹰、吴师岗 2007 物理学报 **56** 5314]

Measurement of the thermal wave in metal films using femtosecond laser thermorefectance system^{*}

Wang Hai-Dong¹⁾ Ma Wei-Gang¹⁾ Zhang Xing^{1)†} Wang Wei²⁾

1) (Key Laboratory for Thermal Science and Power Engineering of Ministry of Education, School of Aerospace, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

2) (Institute of Microelectronics, Peking University, Beijing 100871, China)

(Received 4 September 2009; revised manuscript received 9 December 2009)

Abstract

The thermal wave phenomenon induced by the ultrafast laser heating in metal films has been studied by different experimental methods in the past. In our experiment, a femtosecond laser pump-probe system is used to study the ultrafast energy transport between the electrons and phonons. The experiments showed a weak wave peak in the electron temperature curve following the main peak caused by the laser pulse. The reproducibility of the results has been tested for different laser intensities and different film samples. This weak peak in electron temperature could be explained by the reflection of the thermal wave from the rear surface. The experimental results agree with the theoretical curves calculated by the hyperbolic two-step model. The speed of the thermal wave is about 5×10^5 m/s and the electron relaxation time is about 60 fs.

Keywords: femtosecond laser thermorefectance system, thermal wave, hyperbolic two-step model, electron relaxation time

PACC: 0720, 4260, 6320K

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50676046, 50730006, 50976053).

[†] Corresponding author. E-mail: x-zhang@tsinghua.edu.cn