

脉冲激光沉积动力学研究进展*

何敏华^{1,2} 张端明^{2,†}

(1 武汉工程大学理学院 武汉 430073)

(2 华中科技大学物理学院 武汉 430074)

摘要 脉冲激光沉积技术是现代常用的先进薄膜材料制备技术之一. 文章在简要介绍脉冲激光沉积技术及其进展的基础上,较全面地介绍了脉冲激光沉积动力学的基本物理图像和动力学构架,深入地探讨了激光烧蚀靶材过程、等离子体膨胀过程和薄膜沉积过程的动力学规律,阐述了我国学者在脉冲激光沉积动力学研究方面的贡献,例如包括脉冲激光沉积三个工艺过程自洽的统一模型,等离子体膨胀的冲击波模型,基于局域能量动量守恒定律的新等离子体演化动力学模型,包括热源项、蒸发项、等离子体屏蔽效应和动态物性参数的烧蚀热传导模型,考虑电子碰撞效应和能带结构变化的修正双温模型,能统一描写从纳秒级到飞秒级脉冲激光烧蚀规律的统一双温模型.

关键词 脉冲激光沉积,脉冲激光烧蚀,等离子体膨胀,薄膜生长

The dynamics of pulsed laser deposition technology

HE Min-Hua^{1,2} ZHANG Duan-Ming^{2,†}

(1 School of Science, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, China)

(2 School of Physics, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract Pulsed laser deposition (PLD) is a modern method to prepare many kinds of functional materials. The process can be divided into three stages: laser ablation, plasma expansion, and film growth. There are many complex phenomena in these processes, and we shall briefly describe the current research on the mechanism of PLD. The dynamics of the basic physical processes of the three stages will be explored in detail, with particular emphasis on the work in China. We introduce various models such as the self-consistent unified model covering all three PLD processes, the shock wave plasma expansion model, a new plasma evolution dynamics model based on local energy-momentum conservation, the ablative heat conduction model which includes terms taking into account the heat source, evaporation, plasma shielding, and dynamic physical parameters, and a unified thermal model suitable for higher energy fields which takes into account electron-electron collisions and the density of states effect, and can explain thermophysical effects with pulse widths ranging from nanoseconds to femtoseconds.

Keywords pulsed laser deposition, pulse laser ablation, plasma expansion, thin film growth

1 脉冲激光沉积技术及其进展概况

脉冲激光沉积(PLD)技术是20世纪80年代中期发展起来的一种先进的薄膜制备技术.20世纪60年代,世界上第一台红宝石激光器诞生,随即人们发现,激光束照射固体材料时,在材料表面附近形成发光等离子区^[1],会产生烧蚀物,在衬底上凝结得到薄膜,这就是激光镀膜的概念.1965年,Smith^[2]等人

第一次尝试用红宝石激光沉积光学薄膜.其后人们开始用CO₂激光和Nd玻璃激光制备薄膜.但由于激光波长较长,固体被熔蚀后的液态层较深,易产生溅射,形成较多的微滴,从而影响薄膜质量.20世纪

* 国家自然科学基金(批准号:50872038,50972040,10604017,10675048,51102103)资助项目

2011-09-02 收到

† 通讯联系人. Email: zhangduanming@163.com

70年代中期,随着电子Q开关的应用,短脉冲激光应运而生,激光功率密度达到 10^8 W/cm^2 以上,致使烧蚀深度变浅,减少液体微滴产生,从而提高了薄膜的质量,同时拓宽了被烧蚀材料的可选范围.1987年,美国贝尔实验室的D. Dijkkamp等人采用KrF准分子激光器,首次成功地制备出高温超导薄膜 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ ^[3],立即在世界范围内掀起了一个用PLD技术制备高温超导薄膜以及其他种类薄膜的热潮,从而使PLD技术获得迅速发展.

PLD法制备薄膜的典型实验装置如图1所示.一束激光通过汇聚透镜聚焦,从窗口进入真空室,照射在靶材上,一般可获得 $1\text{--}10\text{ J/cm}^2$ 的能量(激光烧蚀靶材过程);从靶面上溅射出的气态粒子,在真空室或充满特殊气氛的真空室内形成高温、高压等离子体羽辉,羽辉沿着垂直于靶材表面的方向迅速膨胀(等离子体膨胀过程);最终在衬底上沉积成膜(薄膜沉积过程).

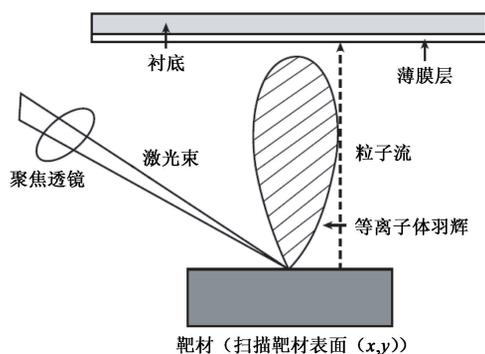


图1 PLD法制备薄膜的典型实验装置

目前关于薄膜材料的制备方法很多^[4],PLD技术由于其独特的优点,受到材料学界的广泛关注.其主要优点有:

- (1) 具有良好的保成分性.对多组分薄膜,易获得期望的化学计量比.
- (2) 沉积速率高,实验周期短.
- (3) 工艺参数可任意调节,对靶材的种类没有限制.
- (4) 发展潜力巨大,具有极大的兼容性.
- (5) 便于清洁处理,可以制备多种薄膜材料.

当前PLD技术发展的主要趋向是高频化和高强度化.高频化是指脉冲激光的宽度由纳秒迈向皮秒和飞秒,甚至于达到阿秒量级;高强度化是指脉冲激光的功率密度由 10^4 W/m^2 猛增到 10^{13} W/m^2 .值得指出的是,2008年,美国密歇根大学使用“大力神”钛蓝宝石激光器辐射的30fs脉冲,产生了创纪录的功率密度 $2 \times 10^{22} \text{ W/m}^2$.PLD技术的飞速发

展,大幅度地提高了制备薄膜的效率,并使制备的薄膜性能更加优良,均匀度更好,致密性更强.

相对PLD技术的发展,对于其动力学机理的研究显得滞后.自从上世纪90年代,Singh等提出PLD制备薄膜过程的三个阶段的物理图像和等离子体演化的基本方程以来,在美国、欧洲以及我国的一些研究单位分别针对烧蚀阶段、等离子体演化阶段和沉积阶段的物理过程进行了研究,有的还取得了相当好的成绩.但很少有研究团队^[4]从整体上系统地研究PLD动力学的物理图像.

近十几年来,我们课题组在利用PLD等技术制备铁电、铁磁、光电材料薄膜等方面进行了大量的工作^[5-10],并在实践的基础上对PLD技术的各个工艺阶段的物理图像进行了系统的探索,从总体上研究了PLD动力学的一般原理.下面综合国际学术界和我们课题组的工作,重点介绍PLD动力学原理研究探索的主要结果.

2 PLD制备过程的基本物理机制

2.1 PLD技术的物理图像

2.1.1 烧蚀过程

将靶材固定在真空室内的衬底上,真空室由机械泵与分子泵将背景真空度抽到 $\leq 1.33 \times 10^{-5} \text{ Pa}$.根据不同的需要,随即通入一定的气氛气体.将衬底固定在气氛室内,并利用加热器、热电偶以及红外探测器对衬底进行加热,实施实时温度监控,并将衬底温度调到沉积薄膜所需要的合适温度.然后,高功率脉冲激光束经汇聚透镜聚焦,通过石英窗口入射到靶材上.激光束与靶材之间发生强烈的相互作用,从靶材表面溅射出高温高密气态分子,形成等离子体羽辉.这是第一个物理过程.

2.1.2 等离子体膨胀过程

等离子体羽辉在气氛室内,沿着靶材表面法线方向,经过短暂的等温膨胀,继而进行绝热膨胀.随着以后的脉冲激光的周期性重复,不断周期性地形成新的等离子体羽辉,并进行等温、绝热膨胀.这些等离子体羽辉很快(约几十纳秒之后)就穿越气氛室到达衬底.这是第二个物理过程.

2.1.3 薄膜沉积过程

等离子体到达衬底后,开始薄膜沉积过程.沉积过程首先发生在衬底表面生长核(一般是衬底表面的缺陷)周围,形成孤立的生长岛.随着等离子体不断的沉积,不断地出现新的生长岛,原有的生长岛也

会继续增大,一直到这些生长岛并合在一起,连结成完整的膜.在沉积过程中,膜的厚度会累积增大直到所需的厚度.然后关闭激光源,沉积停止.

PLD 制备薄膜的工艺参数分为三类:一类是几何参数,如偏轴、靶与衬底的距离等;一类是激光参数,如激光能量密度、激光波长、脉冲宽度和频率等;还有一类是薄膜生长的工艺参数,如衬底温度 T_s 、气氛压、沉积速率等. PLD 技术研究的最终目的就是通过实验工艺的研究,寻找这三类实验参数的最佳数值和它们之间的最佳匹配,从而实现高效率地制备高性能的、质地优良的薄膜.

2.2 烧蚀过程和激光与靶材的相互作用

当脉冲激光照射固体靶材时,激光与靶材之间存在着强烈的相互作用,伴生许多物理过程和物理效应.首先,激光能量会被不透明的靶材凝聚态物质吸收,被照射表面下的一个薄层被加热,结果使表面温度升高.与此同时,能量向靶材的内层传导,使被加热层的厚度不断增加.但是,随着热传导深度的增加,温度梯度越来越小,从而导致热传导引起的热输运速度随时间而减弱.换言之,热传导只会渗透到靶材表面层一个很薄的厚度,称之为渗透深度.

由于渗透到靶材内部的能量极少,绝大部分的能量都聚集在靶材的表面,这就导致表面和表面附近的温度持续上升.如果激光能量密度足够高,对于纳秒脉冲激光器,激发态电子有充分时间通过碰撞将能量传递给晶格,使靶材加热,使得靶材整体达到热平衡.其中有部分粒子热运动不断加剧,具有足够的动能,摆脱周围粒子对它的束缚,从而产生相变:熔化、沸腾、蒸发.由于 PLD 技术的脉冲激光功率密度极大,蒸发粒子的温度都很高,以致在这些粒子中有相当多的原子被激发和离子化.这些被激发的原子和离子,会吸收激光辐射,直到蒸汽中的粒子几乎全部被离子化,导致在靶的表面出现等离子体羽辉.

激光与靶材的强相互作用使靶表面附近形成复杂的层状结构.在脉冲激光作用时,在几十个纳秒内,最外层靶材以等离子体状态喷出,实际烧蚀物中还包括众多的原子和分子,以及少量的团簇和微米尺度的流体和固态颗粒物.在靠近靶材表面的等离子体羽辉粒子密度非常高,称为电晕区.电晕区通过逆韧致效应,吸收绝大部分脉冲激光能量($\sim 98\%$),从而屏蔽激光向靶材表面所辐射的能量.在电晕区外面的等离子体,由于粒子密度相对较低,对于激光能量没有吸收效应,称为导热区.在靶材的表层即渗透层,存在较激烈的能量输运现象,其中以固相物质

为主,实际上还存在液相和气相物质.这种层状结构在脉冲激光的作用下,不断向靶材的深处推进.此外,在激光与靶材的相互作用中,实际上还包含了许多复杂的子物理过程,例如电子激发效应(诱导电子-空穴对产生)、光电效应、原子或团簇发射等等^[11].

如果激光能量密度足够高,比如说当激光功率密度达到 10^{10} W/cm^2 时,熔融靶材表面层的粒子的能量骤然提高,在通常的情况下,应该产生沸腾现象.由于没有汽化核,加之熔融过程极其迅猛,熔融层的温度迅速上升,虽然超过了沸点,但是没有沸腾,产生超热现象.超热熔融体处于一个亚稳态,就是说,任何一个微小的扰动(比如密度的微小起伏,杂质缺陷的形成等),都会立刻引起剧烈的爆炸性的沸腾,这就是近年 PLD 研究的一个重点方向——相爆炸(phase explosion)^[11].

必须强调,上述靶材的烧蚀蒸发,与普通的蒸发并不完全相同.其本质的区别在于,烧蚀蒸发在靶材表面形成 Knudsen 层^[13].在激光辐照下的靶表面蒸发时,若蒸发物粒子的密度不够高,其碰撞可以忽略,则激光使材料蒸发就与普通蒸发没有什么不同.然而在典型的 PLD 条件下,即激光功率密度大于 10^9 W/cm^2 时,激光辐照使靶材蒸发出的粒子的密度可达 $10^{16} \sim 10^{27} \text{ cm}^{-3}$,如此高密度的粒子能够发生可观的相互碰撞,导致蒸发物粒子的速度重新进行了调整和分布,使蒸发物的空间分布由通常的 $\cos\theta$ 形式变为 $\cos^n\theta (n>1)$ 形式,而且是沿靶面法线向外的高度择优分布.

PLD 技术具有高的保成分性最根本原因在于存在 Knudsen 层,否则靶材烧蚀产生的各种成分不同的粒子,最后到达衬底的时间会不一致,从而造成靶材与薄膜组分不一致.由于靶材表面附近存在 Knudsen 层,其中粒子的密度极大,碰撞极为频繁剧烈,在很短的时间内,各种不同成分的粒子的速度趋于一致.它们膨胀到达衬底的时间基本相同.烧蚀机制在 PLD 中占主导地位,但通常的蒸发机制也总是同时存在,只不过在不同的条件下烧蚀和通常的蒸发所占的份额有所不同罢了.

现在,我们再对电晕区的逆韧致辐射效应所引起的屏蔽效应稍加说明.在脉冲激光辐照靶材期间,在靶表面约 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 的范围(即电晕区)内,将形成高温高密等离子体,其密度可达 $10^{16} \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$,温度可达 20000 K .电晕区形成后,其中的等离子体吸收后续激光的能量,使其温度迅速升高.等离子体对激光能量的吸收是通过逆韧致辐射吸收效应实现的.

逆韧致辐射吸收系数 K_a 与等离子体羽辉中的离子密度和温度的关系可用萨哈方程表示^[4]。一般说来,吸收系数与离子密度的平方成正比,离子密度的稍微增加即可引起对激光的强烈吸收,从而导致激光能量绝大部分不能辐射到靶材的表面,形成等离子体屏蔽效应。在脉冲激光作用时,由于屏蔽效应,使激光的能量绝大部分被等离子体吸收,从而导致等离子体的温度剧烈上升,大大增强了等离子体的辐射。固体靶材对这种辐射的吸收率,一般比直接接收激光辐射能量的吸收率要高得多,因而这种辐射会使固态和液态靶表面的温度继续升高。除了吸收激光能量之外,在等离子体中还存在散射效应。它导致等离子体中的离子获得很高的能量,从而提高离子的活性,有利于获得高质量的薄膜。

激光与靶材作用决定了烧蚀物的组成、产生、速度和空间分布,而这些直接影响和决定着薄膜的成分、结构和性能。PLD中的几个最重要的特征,如烧蚀物呈现 $\cos^n\theta$ 形式的空间分布,烧蚀物中有很高能量的离子和原子等等,这些都是激光与靶材相互作用的结果。特别重要的是,严重制约 PLD 发展的大颗粒物问题是由于激光与靶材相互作用导致的。因此,研究激光与靶材相互作用,对提高薄膜质量,特别是对减少乃至消除薄膜颗粒物有重要意义。

2.3 等离子体膨胀

等离子体膨胀过程是指高能激光脉冲溅射产生的烧蚀物离化为高温高密的等离子体,并在经历绝热和等温膨胀两个阶段后,从靶材表面输运到衬底的过程。

当受到高强度激光照射时,靶面温度急剧上升,被加热的部分材料会被喷射出来。然后入射的激光和被喷射的材料相互作用,产生由电子、离子、原子、分子以及团簇组成的等离子体。在等离子体膨胀的初期,等离子体的径向尺度比横向尺度要大得多,沿横向的压力梯度远远大于径向压力梯度,因而可以将等离子体膨胀简化为一维情况讨论。但是,随着时间的推移,等离子体的横向尺度可以与径向尺度相比拟或大于径向尺度时,等离子体的膨胀就不能简化为一维情况,需要拓展到三维情形。等离子体中的粒子在到达衬底前的运动可分为两个阶段:

第一阶段为脉冲激光作用时期——等温膨胀。在等离子体中,由于电子转移其能量到粒子的过程由电声弛豫时间制约,这一时间在亚皮秒至几十皮秒的量级,因而在皮秒或飞秒脉冲激光沉积中,在激光与靶材相互作用阶段,电子的温度和离子以及其

他粒子的温度是不同的。等离子体中粒子的温度分布是复杂的,需要一定的时间达到平衡。而在纳秒量级的脉冲激光沉积中,即使初始时电子的温度和离子的温度的差别非常大,系统的平衡很快就可以达到。因而在纳秒脉冲激光沉积中,可以认为等离子体处于局域的热力学平衡,即电子与离子以及其他粒子的温度几乎相同。

等离子体吸收能量和热能快速向离子动能的转移之间存在一个动态平衡。当热化时间比等离子体膨胀时间要少得多时,可认为等离子体吸收的能量整体上是均匀分布,即等离子体中各部分的温度相同。实验结果确实如此。从动力学的角度上看,在脉冲激光烧蚀阶段,被蒸发的材料为膨胀的等离子体提供了一个粒子源和一个能量源。能量源使得等离子体的温度保持不变,而粒子源使得等离子体的密度不断地变化并维持高压。

第二阶段为脉冲激光作用结束后,由于基本上与外界没有能量的交换,等离子体可认为是在做绝热膨胀。急剧的绝热膨胀使得等离子体温度迅速下降。

在等离子体膨胀过程中,在靠近烧蚀表面,即横坐标靠近坐标原点区域,等离子体密度很大;随着距离烧蚀面越远(即横坐标向右推移),密度越低。如令等离子体密度下降到最大值的 e^{-1} (e 为自然对数的底)处为等离子体的边缘,则等离子体的边缘速度随时间呈线性增加。我们数值模拟的结果表明^[14],随着时间的推移,等离子体羽辉由近圆盘逐渐形成一个拉长的椭球羽辉,如图 2 所示,实验观察确实如此。

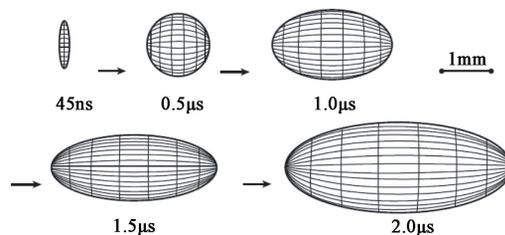


图 2 等离子体羽辉外形随时间的演化

Singh 等人^[15]于 1990 年测量了等离子体温度随时间的变化关系,发现在脉冲激光作用时间内,等离子体羽辉的温度基本保持不变;而在脉冲激光停止作用后,等离子体羽辉的温度随时间近似地按理想气体绝热曲线下降。

根据特定的需要,在采用脉冲激光沉积技术制备薄膜时,往往需要有一定压强的气氛存在,因此高能激光溅射产生的烧蚀物在传输过程中将经历诸如碰撞、散射、激发以及气相化学反应等一系列过程,而这些过程又影响和决定了烧蚀物到达衬底时的状

态、数量、动能等,从而最终影响和决定薄膜的成分、结构和性能.研究羽辉传输的动力学和其中的微观过程,对提高薄膜质量以及扩展脉冲激光沉积技术的应用范围具有重要意义.

2.4 在衬底上沉积成膜

等离子体膨胀到达衬底后最终沉积成膜,具体过程如下:首先,气相的粒子在衬底上相互集聚在一起,不断形成所谓的生长核,随着沉积过程的进行,生长核不断长大,在衬底上形成岛状结构.生长岛不断长大,会逐渐彼此接触并合,一直到形成整体连续的一层膜.根据需要,可以控制沉积条件,一层一层地不断生长,直到薄膜的厚度达到预定目标.薄膜的生长是一个十分复杂的过程,其中包括烧蚀粒子(包括原子、分子、离子、原子团等)与衬底表面的相互作用,各种粒子之间的相互作用,衬底的温度,粒子的入射能量等因素.这些因素都对生长过程的演化有着重要影响.

在研究薄膜的生长演化过程中,表面缺陷的形成,粒子在衬底表面的迁移和扩散,粒子聚集成核的热力学和动力学,以及薄膜生长的具体模式等,都是十分重要的研究课题.在薄膜生长过程中,沉积原子的形核和生长初期阶段的性质的研究尤其重要.因为薄膜生长演化的这一阶段,将直接影响着整个薄膜的质量.研究薄膜生长过程的理论方法主要可以分为连续方程理论和数值模拟两类.考虑到薄膜生长实际上是一个随机的动力学过程,因此在研究薄膜生长过程时,蒙特卡罗(Monte-Carlo)方法是应用最广泛的方法.

2.5 PLD的Z-L模型

2001年,我们探索构建PLD动力学的整体理论框架,提出自洽地反映PLD技术三个阶段(烧蚀阶段、等离子体演化阶段和沉积阶段)的动力学模型,即Z-L模型(Zhang D. M. 和 Li Z. H. 提出的模型)^[16].特点是将PLD的全部过程作为一个整体进行研究:将前面过程的末态视为后面过程的初始条件.由此模型可以将薄膜的制备质量与输入的工艺条件直接对应起来,便于优化工艺.

对于烧蚀阶段的研究,首先是深入研究纳秒级和皮秒级脉冲激光烧蚀靶材阶段的动力学机理.从本质上来说,脉冲激光对靶材的加热及熔融效应中的热传导,应该构成了一个三维热流问题.但由于脉冲激光持续的时间 τ 很短,其宏观扩散距离很小,靶材的熔融深度非常小.一般来说,脉冲激光的辐照面积的线度在毫米级以上,因此,与之对应的靶材熔融

面积的线度也在毫米级以上.因此,垂直于靶材表面方向的熔融深度,比平行于靶材表面方向的熔融面积的线度要小几个数量级.我们将相关的热传导问题简化为一维热流问题.

在此基础上,我们建立了烧蚀阶段的热动力学方程,提出了烧蚀阶段的热传导模型.根据实际工艺过程,用此模型对烧蚀阶段进行系统研究,得到液相区的温度分布.用此模型对等离子体的膨胀阶段进行研究,我们给出了符合实验观察的各向异性演化规律,特别是在我们的模型中,由工艺初始条件自然地得到了等离子体羽辉随时间的演化规律.采用蒙特卡罗方法构建了薄膜沉积模型,得到了许多有价值的新结论:例如,无论激光功率密度多大,沿平行于衬底表面方向(y 轴),薄膜的厚度分布都是不均匀的;在 y 轴零点,薄膜厚度最大,偏离 y 轴零点越远,薄膜厚度逐渐降低.薄膜厚度分布的这种特点,原因非常清楚,即由于等离子体中的烧蚀粒子是完全随机地被溅射出来,因而其浓度的空间分布,应是类高斯分布,即在 y 轴零点等离子体浓度最大,偏离 y 轴零点越远,等离子体浓度逐渐降低.这样浓度分布的等离子体,在衬底上不断的沉积,形成的薄膜厚度分布,自然也就出现了薄膜厚度分布的上述特点.在对等离子体演化的实验研究中,我们还提出了冲击波模型,与实验能很好地吻合^[17].比较同时期国外的有关工作^[15,18],我们的模型在构建的物理基础和反映实验事实两个方面都具有优势.

3 激光烧蚀阶段热动力学的探索

我们对激光烧蚀阶段热动力学的探索主要分两个方面:纳秒级脉冲激光烧蚀过程和飞秒级脉冲激光烧蚀过程的热动力学探索.

3.1 纳秒级脉冲激光烧蚀过程探索

3.1.1 建立了激光烧蚀的基本模型和含热源项的模型

我们首先给出了关于激光烧蚀的基本模型框架以及其中的物理背景,给出了基本热传导方程和相应的边界条件.应该指出,这个模型与国外的同类模型相比较,最重要的特点是,它细致地考虑了在烧蚀阶段靶材中固液相共存的事实,导出了在不同物理条件下(如考虑热源项的影响,蒸发项的影响以及靶材吸收系数变化与否的影响等),烧蚀面和固液界面随时间的演化规律.同时,还进一步研究了在烧蚀过程中的不同阶段(如靶材熔融前与靶材熔融后阶段,

熔融后但脉冲激光还在持续阶段,以及熔融后脉冲激光停止阶段),靶材温度分布随时间的演化规律。

研究表明,利用简化的矩形波模拟脉冲激光能量输出,得到的结果是不可靠的.为此必须采用高斯形激光脉冲能量输出。

研究表明,激光对于靶材表面的辐射,导致靶材表面等离子体以及电晕区的形成,对靶材的热传导过程产生重大影响,因此热源项的影响是不能忽略的.我们研究了由热源项产生的逆韧致辐射效应和屏蔽效应,详细讨论了相应的热传导规律.得到的结果与文献[19]是基本一致的.但文献[19]采用的边界条件与实际相差甚远,因而也与我们模型采用的边界条件相差很远.这表明,边界条件对于温度分布有影响,但不影响温度分布的总体趋势。

3.1.2 建立了含蒸发项和热源项的以及靶材动态吸收率的烧蚀模型

该模型^[20-22]考虑了在烧蚀阶段靶材气化对热传导的影响,在热传导方程中引入了蒸发项;同时在研究热源项的影响时,细致考虑了脉冲激光烧蚀作用期间和脉冲间歇期间两阶段的热传导的不同特点.得到了激光作用持续期间的靶材温度演化规律,讨论了蒸发项对靶材烧蚀特性的影响,进而研究了在激光脉冲结束后仍有蒸发时的热传导方程,给出了整个靶材(包括熔融的液态层和固态层)的温度分布的演化规律,尤其是对演化中呈现的温度分布滞后效应进行了深入细致探讨.结果表明,对于超热液体,在脉冲结束后的一段时间内,熔化过程将继续进行,固液面仍将向靶材的纵深方向移动一段距离.但对液相区,在脉冲激光作用下,前部分熔化液态将处于超热态,此时液相区应分为超热液态层区和普通熔化区。

对于靶材吸收特性的动态变化和屏蔽效应对烧蚀特性的影响进行了研究,结果表明,吸收率随材料表面温度的动态变化行为和等离子体屏蔽效应,对于脉冲激光沉积的整个工艺过程的研究有重大影响。

3.2 飞秒脉冲激光的热动力学研究

飞秒激光的烧蚀特点与纳秒激光相比明显不同.纳秒激光的脉冲持续时间长,在激光与物质相互作用的过程中,物质会在较大范围内吸收激光能量,并由固态变为液态,再变为气态.热效应的存在不仅使加工范围加大,同时使周围产生应力,从而加大了烧蚀边缘的粗糙度和裂痕.而飞秒激光能够以极快的速度将其全部能量注入到很小的作用区域,瞬间内的高能量密度沉积将使电子的吸收和运动方式发

生变化,避免了激光线性吸收、能量转移和扩散的影响,从根本上改变了激光与物质相互作用的机制,使飞秒脉冲激光加工成为具有超高精度、超高空间分辨率和超高广泛性的非热融“冷”处理过程,开创了激光加工的崭新领域.我们在与此有关领域的主要工作是双温方程的新的改进方案(包括统一双温方程框架)和飞秒激光引起的靶材物态参数与能带结构的变化效应的研究。

3.2.1 双温方程理论的发展

1975年,苏联学者 S. I. Anisimov 等人提出脉冲激光烧蚀金属材料的经典的双温模型(TTM)^[4,23,24].考虑到超短脉冲时光子与电子及电子与晶格两种不同的相互作用过程,给出了靶材中电子与晶格两个子系统的温度变化微分方程组(即双温模型).双温模型的物理背景是,在超短脉冲激光辐照靶材时,由光子传递给靶材电子系统的能量,来不及通过电声作用传递给晶格系统,以致靶材中存在两个温度不同的子系统:电子系统和晶格系统,这就是双温方程取名的缘由。

1984年,英国学者 J. G. Fujimoto 以双温模型为基础,用皮秒与飞秒染料激光器辐照铜靶材,进行了确定耦合特征参数 g 的研究.1987年,美国学者 H. E. Elsayed-Ali^[4]分别利用 150fs 及 300fs 的脉冲激光研究热量在铜薄片中的传导,用实验验证了双温方程的合理性。

1988年,加拿大学者 P. B. Corkum^[4]得到了双温模型的解析解,并与铜和铝两种靶材的烧蚀阈值的实验值进行比较.发现当脉宽小于纳秒量级时,双温模型确实可以很好地解释激光烧蚀金属时引起的损伤.1997年,B. N. Chichkov 等人^[4]研究了钛宝石激光器产生的脉宽从 150fs 至 30ps 的脉冲激光对金属材料的烧蚀.2002年,J. K. Chen 等人^[4]以双温模型和电子爆破模型为基础,提出了一系列相互关联的瞬时热弹性应变方程,结果表明,超短脉冲激光烧蚀的主要动力来源于热电子爆炸力。

2004年,澳大利亚学者 E. G. Gammally^[4]利用脉宽为 170fs 的飞秒激光对铜、铝、钢、铅四种金属靶材进行了实验研究,证明了非平衡烧蚀的存在.并指出金属热传导时间比脉宽长很多倍.在脉冲作用时间内,热渗透深度小于表层深度.在激光作用过程中,可以忽略电子热传导项,得到新的双温模型,得到的烧蚀阈值理论值与实验值符合得较好。

3.2.2 改进的双温方程和统一的双温方程^[25-27]

实验研究发现,当电子的温度高于 4000K 时,

飞秒激光烧蚀中电子-电子碰撞起着非常重要的作用,从而引起相应的热物理参数发生变化,传统的 TTM 方程已经不能合理地描述其相应的热物理机制.我们在研究高能飞秒激光对靶材物性参数的影响时,给出靶材物性参数(电子热容和热导率、吸收系数、吸收率等)随靶材温度和激光波长的变化关系,建立了改进的双温方程:

$$C_e T_e \frac{\partial}{\partial t} T_e = k_0 \frac{B T_e}{A T_e^2 + B T_i} \frac{\partial^2}{\partial x^2} T_e - g(T_e - T_i) + S(x, t), \quad (1)$$

$$C_i \frac{\partial}{\partial t} T_i = g(T_e - T_i), \quad (2)$$

其中 $S(x, t)$ 是热源项, T_e, T_i 为电子及晶格系统的温度, C_i, C_e 分别为离子的比热容和电子的比热容, k_0 是电子热传导率, g 是靶材的电声耦合系数.从而得到了靶材电子亚系统和晶格亚系统随时间的演化规律,并与实验结果完全一致.

当电子温度高于 10000K 时,极高的辐射能会导致靶材能带结构和电子态密度(DOS)发生改变,从而引起相应的热物理参数发生变化,进而影响激光烧蚀靶材的规律.我们研究了 DOS 效应对飞秒激光烧蚀的影响.与文献[28]不同,我们没有利用分子动力学的 VASP 软件计算电子结构,而是通过与 Ni 和 Au 实验资料拟合 DOS 效应,得到电子热容和电声耦合系数随电子温度变化曲线,得到相应的拟合函数,再代入 TTM 方程,得到新的改进的 TTM 方程,并给出电子热容随电子温度变化曲线.更加令人满意的是我们的结果是解析表达式,更便于以后利用 TTM 方程.我们研究了靶材的亚系统温度随时间的变化规律和电声弛豫时间与激光能量密度的关系,特别是研究了一定厚度的薄膜的融化阈值问题,讨论了超快融化过程,得到了令人满意的结果.

我们建立了能描述从纳秒到飞秒各脉宽的激光烧蚀过程的非傅里叶统一双温模型.模型关键之处在于引入了过渡因子 $\exp(-a \frac{\tau_R}{\tau_L})$, 其中 τ_R 为电声耦合弛豫时间, τ_L 为脉宽, a 是描写靶材特征的待定常数.当 $\tau_R \gg \tau_L$ 时,脉宽远小于弛豫时间,也就是 $\exp(-a \frac{\tau_R}{\tau_L}) \rightarrow 0$, 对应非平衡烧蚀,所谓统一双温模型转换为简单的双温方程;当 $\tau_R \ll \tau_L$ 时, $\exp(-a \frac{\tau_R}{\tau_L}) \rightarrow 1$, 则方程简化为经典的一维热传导方程;当 $\tau_R \approx \tau_L$ 时,相当于皮秒级脉冲激光,我们的方程将具有独特

的作用,因为此时传统的双温方程和经典的热传导方程都不起作用了.利用统一方程,我们研究了激光烧蚀金靶材时不同脉宽下的损伤阈值,研究了电子和晶格亚系统的温度随时间和位置的演化,以及蒸发阈值随脉宽的演化,得到的结果与实验数据吻合^[29].

4 等离子体膨胀和薄膜沉积阶段动力学研究

4.1 等离子体膨胀阶段的动力学新探索

我们对等离子体膨胀动力学的新探索有两个亮点:一是要在考虑等离子体动力源和电离效应的影响时进行等离子体密度和压强的计算,将 Chen 等人于 1999 年在文献[30]中提出的一维动力源模型发展为三维理论.这里所谓动力源是指由于激光与靶材相互作用而喷射出的由电子、离子、原子、分子以及团簇组成的等离子体气化产物.二是基于局域能量和动量守恒定律提出新的等离子体演化基本方程.在此之前,文献依据的动力学方程基本上来自于整体能量和动量守恒定律,因而我们提出的新方程可以更加自然、准确地描述等离子体的演化规律.

根据我们的基本方程,对等离子体的动力学特性进行分析,得到如下结论:平行于靶材表面方向的等离子体的内部速度是自相似的;等离子体的绝热膨胀是自相似的;影响等离子体内部及边缘速度的主要因素有等离子体的温度、粒子的质量以及等离子体的电离度等,与实验完全吻合.但在以前的文献^[31]中,都是将这些结论作为其理论假设.

我们的新方程给出的绝热阶段和等温阶段的等离子体演化的物理图像,其理论结果与实验结果可以进行定量比较.在对等温阶段和绝热阶段的定量描写方面,我们也取得了以下新的进展^[32,33]:

(1) 我们的新方程给出了纵向和径向的等离子体边界速度值,比其他文献给出的要大得多,与实验结果更为吻合.

(2) 发现电离效应对等离子体纵向和径向的速度演化有重要影响,其效应相当于为等离子体提供了一个新的动态等离子体源.

(3) 在激光烧蚀阶段,径向与纵向具有截然不同的等离子体空间数密度分布特征.在垂直于靶材表面方向,由于大的密度梯度与高的溅射初速度,导致了沿此方向等离子体数密度最大值不在靶材表面

而在靶材表面附近的临近区域的分布特点. 在平行于靶材表面的径向, 由于等离子体的膨胀主要源于大的密度梯度而非大的初始速度, 所以等离子体数密度就在靶材表面. 在烧蚀的整个过程中, 靶材表面附近几个平均自由程内的数密度将近似保持一个常数值.

4.2 薄膜沉积阶段动力学研究

1998年, Taylor^[34]等人采用蒙特卡罗方法模拟了PLD技术与分子束外延(MBE)技术中的薄膜生长模式的变化, 并初步探讨了PLD薄膜生长过程中的两个主要特征(脉冲式沉积与高能沉积), 及其对薄膜表面粗糙度的不同影响, 但其模型没有研究粒子入射动能、脉冲强度、脉冲频率等参数对岛密度及薄膜形貌的影响. Kuama^[35]等人同样利用蒙特卡罗方法模拟了薄膜生长初期岛密度在不同基底温度下的变化, 并简单地给出了入射动能不同时薄膜的形貌图, 但同样没有涉及能量粒子在基底表面的微观动力学过程、脉冲强度及脉冲频率的影响. 此外, 还有文献讨论了PLD薄膜生长过程中的不同于一般标度理论的特殊的标度行为^[36,37].

我们提出了脉冲动力学蒙特卡罗物理模型^[38,39]. 该模型研究基底温度和入射粒子动能对薄膜形貌生长的影响规律, 讨论脉冲激光强度和频率对PLD薄膜生长的影响, 发现了一个新的标度定律, 并纠正了文献给出的关于激光强度标度定律错误的临界常数.

4.2.1 脉冲动力学蒙特卡罗物理模型特点

PLD薄膜是以脉冲式模式生长, 其中包括吸附粒子在基底上的沉积、扩散、脱附的物理过程. PLD薄膜生长过程的物理图像特点鲜明:

(1) 高能沉积(energetic deposition). 磁控溅射和分子束外延等技术一般采用热源(如电阻加热)使靶材受热气化, 获得蒸发物, 最后在基底上沉积成膜. 这样获得的气态粒子到达基底时动能一般仅有 10^{-1} — 10^0 eV. 而在PLD技术中, 脉冲激光烧蚀靶材产生的粒子的动能为 10^0 — 10^3 eV数量级. 这样当高能粒子到达基底表面时, 就会产生轰击效应, 使吸附粒子获得瞬时的活性, 促进它在表面扩散. 另外, 如果基底原子被轰击并获得足够的能量, 它们将越过势垒离开原晶格位置成为间隙原子或者被溅射, 产生一些点缺陷结构. 这种缺陷结构将更容易吸引后继粒子, 增加凝聚核的密度, 加速薄膜层状生长.

(2) 脉冲式沉积(pulsed deposition). 受脉冲激光的脉冲效应的影响, 激光烧蚀的产物也以脉冲的

方式到达基底凝聚成膜, 这是表征PLD脉冲式生长的最明显的特征. 脉冲式的入射, 使基底表面获得瞬时的超高的粒子浓度, 增加了粒子相遇结合的几率, 使表面岛的数量增多, 促进薄膜层状生长.

4.2.2 脉冲动力学蒙特卡罗模型中的物理过程

脉冲动力学蒙特卡罗模型包括如下几个物理过程:

(1) 沉积事件. 入射粒子随机选择在基底格子上的落点, 若格点空则占据, 格点不空则重新选择空的格点落下.

(2) 扩散事件. 在两个脉冲的间隔时间内, 没有新粒子沉积, 所有基底表面的单粒子在表面做扩散运动. 粒子在扩散过程中若遇到其他的粒子或者已形成的岛, 根据它自身的能量状态, 有可能粘附到岛上, 也有可能继续在基底表面扩散. 能量粒子的能量在扩散过程中会不断损失, 最终与基底达到温度平衡.

(3) 脱附事件. 粒子在基底表面的驻留时间内, 有可能从基底表面脱附, 重新回到气态.

我们的模型研究了薄膜温度对工艺形貌的影响, 其中包括: 给出了基底温度对薄膜形貌的影响; 给出了薄膜生长初期, 岛密度及平均岛尺寸随基底温度的变化图; 同时还给出了薄膜生长初期, 岛的形貌随基底温度的变化图.

我们发现较低动能入射粒子沉积对薄膜生长的影响显著, 并给出了能量粒子沉积的微观动力学过程, 得到了基底温度与入射动能对薄膜生长的影响是有相互关联的结果. 这些研究结果与工艺参数紧密相关, 为制备光滑、致密、均匀的优质薄膜提供了宝贵的信息. 模拟研究表明, 脉冲强度和脉冲频率对PLD薄膜生长有极大的影响.

研究表明, 文献^[36,37]给出的脉冲强度变化时PLD薄膜生长的标度理论中的临界指数有错误, 并指出文献错误的原因是没有考虑粒子的动能. 我们同时给出了正确的临界指数. 我们的模拟研究还发现, 脉冲频率变化时PLD薄膜生长岛密度之间存在标度规律, 其标度行为大大不同于脉冲强度变化时薄膜生长的标度行为.

5 展望

飞秒脉冲技术的发展异常迅猛, 以致于飞秒脉冲沉积技术只是其广泛应用领域中的很狭窄的一部分. 20世纪90年代初, 随着激光锁模技术和啁啾技

术的发展,飞秒脉冲激光烧蚀(PLA)技术得到了突飞猛进的发展.以Ti:蓝宝石为代表的新一代飞秒激光器,脉宽最短可至5fs,激光中心波长位于近红外波段($\sim 800\text{nm}$),当借助啁啾脉冲放大技术(chirped pulse amplification, CPA)后,单个脉冲能量可以从几个纳焦耳放大至几百毫焦耳(甚至焦耳)量级,此时脉冲的峰值功率可达GW(10^9W)或TW(10^{12}W)量级,经过聚焦后的功率密度可以达到 $10^{15}\text{--}10^{18}\text{W}/\text{cm}^2$,甚至更高.这种激光能产生极端物理条件,该领域的快速发展导致在强场物理开创出了一个全新的前沿分支,为许多前沿科学提供了前所未有的研究条件,如电子加速、质子加速、超短脉冲中子源、超短脉冲X射线辐射以及激光聚变快点火等. PLA技术尽管属于PLD技术中的一个必不可少的环节,但这两种技术之间毕竟存在本质的不同.

一个飞秒是千万亿分之一秒(10^{-15}s),是人眼所能分辨的时间极限(0.05s)的十万亿分之一,比现代的电子采样示波器(10^{-12}s)还要快3个量级.正是由于飞秒激光脉冲的宽度极窄,所以它可以在较低的单脉冲能量下得到较高的功率密度.经过放大后的飞秒激光脉冲的峰值功率可以高达 10^{15}W (PW量级),聚焦光强度可达 $10^{21}\text{W}/\text{cm}^2$,甚至达创纪录的 $10^{22}\text{W}/\text{cm}^2$;电场强度可达 $10^{11}\text{V}/\text{cm}$,这样的电场强度相当于氢原子束缚其核外电子的库仑电场强度的上百倍.在如此高的电场强度作用下,飞秒激光与物质相互作用的过程中会表现出各种奇特的非线性光学效应,如二次非线性光学效应和高压冲击波效应,从而增强并加深了我们对光与物质相互作用的理解.当这种脉宽很窄、峰值功率极高的激光与物质作用时,能够产生高次谐波;产生高密度(接近固体密度)的等离子体(它是一种较好的相干X射线源);产生中子射线、 10^9Gs 的磁场强度和 10^{21}g 的加速度,等等.而其中许多的极端物理条件是地球上所不存在的以及用其他的实验方式也不可能得到的^[4],对我们实验研究有很大的帮助.

飞秒激光技术的发展目前已达到阿秒量级,阿秒激光技术是当前人类在实验室条件下能够获得的最短光脉冲的重要技术手段.经历染料飞秒激光、固体飞秒激光,直到近年来发展起来的光子晶体光纤飞秒激光技术,其应用领域迅速扩展,是当代最重要的高科技手段之一^[4].

随着光子晶体光纤的问世,新一代飞秒激光研究从2000年以后蓬勃发展起来.光子晶体光纤飞秒

激光技术是超短脉冲激光技术继染料飞秒激光和固体飞秒激光后发展的又一新阶段,它以低廉的成本,能抗击外部环境影响的封闭式结构,无需繁琐调试的集成化及高功率、高光束质量等突出优势开创了飞秒激光应用普及的新时代,在原子分子状态变化、能量转移、化学动力学、生物信息传递、计量标准及微纳精细加工、太赫兹波、激光受控核聚变、第四代光源等众多基础学科、高新技术、大科学工程中发挥着不可替代的作用.

参考文献

- [1] Hohig R H, Woolston J R. *Appl Phys Lett.*, 1963, 2(7): 138
- [2] Smith H M, Turner A F. *Appl Opt.*, 1965, 4(1): 147
- [3] Dijkkamp D, Venkatesan T, Wu X D. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, 51(8): 619
- [4] 张端明等. 脉冲激光沉积动力学原理. 北京: 科学出版社, 2011
- [5] Xu J, Zhang D M *et al.* *J. Appl. Phys.*, 2008, 104(11): 113922
- [6] Wei N, Zhang D M *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.*, 2007, 90(50): 1434
- [7] Yang F X, Zhang D M *et al.* *J. Appl. Phys.*, 2003, 94(4): 2553
- [8] Zhang D M, Wei N *et al.* *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2006, 39: 1963
- [9] Wu Y Y, Zhang D M *et al.* *Mat. Chem. Phys.*, 2009, 113: 422
- [10] Zhang D M, Yang F X *et al.* *Jour. Appl. Phys.*, 2006, 98: 036103
- [11] Barbara J G, Tatiana E I *et al.* *Phys. Rev. E*, 2003, 68: 041501
- [12] Perez D, Lewis L J. *Phys. Rev. Lett.*, 2002, 89(25): 255504. 1
- [13] Kelly R, Miotello A. *Phys. Rev. E.*, 1999, 60(3): 2616
- [14] Liu D, Zhang D M. *Chin. Phys. Lett.*, 2008, 25(4): 1368
- [15] Singh K, Narayan J. *Materials Science and Engineer*, 1989, B3: 217
- [16] Zhang D M, Li Z H, Guan L *et al.* *Science in China (Series A)*, 2001, 44(11): 1485
- [17] Li Z H, Zhang D M, Yu B M *et al.* *Modern Physics Letters: B*, 2003, 17(19): 1057
- [18] Callies G, Berger P, Hugel H. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1995, 28: 794
- [19] Hassan A F, El-Nicklawey M M, El-Adawi M K *et al.* *Optics & Laser Technology*, 1993, 25(3): 155
- [20] Zhang D M, Tan X Y, Li Z H *et al.* *Physica B*, 2005, 357: 348
- [21] Li L, Zhang D M, Li Z H *et al.* *Phys. Stat. Sol.*, 2006, 203(5): 906
- [22] Li L, Zhang D M, Li Z H *et al.* *Physica B*, 2006, 383(2): 194
- [23] Anisimov S I, Kapeliovich B L. *Sov. Phys. JETP*, 1974, 39: 375
- [24] Yoichi H, Minoru O. *J. Appl. Phys.*, 2005, 97: 64903
- [25] Fang R R, Zhang D M, Wei H *et al.* *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 2008, 42: 229
- [26] Fang R R, Zhang D M, Wei H *et al.* *Solid State Commun.*, 2008, 145(11-12): 556

- [27] Zhang D M, Liu D, Li Z H. *Appl. Surf. Sci.*, 2007, 253: 6144
- [28] Lin Z B, Zhigilei L V. *Phys. Rev. B*, 2008, 77: 075133
- [29] Jiang L, Tsai H L. *J. Heat Trans.*, 2005, 127: 1167
- [30] Chen K R, King T C, Leboeuf J N *et al.* *Phys. Rev. B*, 1999, 60(11): 8383
- [31] Antonio R P. *Plasma Physics and Controlled Fusion*, 1986, 28(18): 388
- [32] Tan X Y, Zhang D M, Li Z H *et al.* *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2008, 41: 35210
- [33] Tan X Y, Zhang D M, Li Z H *et al.* *Phys. Lett. A*, 2008, 380: 64
- [34] Taylor M E, Atwater H A. *Appl. Surf. Sci.*, 1998, 127—129: 159
- [35] Kuzma M, Bester M, Pyziak L *et al.* *Appl. Surf. Sci.*, 2000, 168(11): 132
- [36] Hinnemann B, Hinrichsen H, Wolf D E. *Phys. Rev. Lett.*, 2001, 87(13): 135701
- [37] Hinnemann B, Hinrichsen H, Wolf D E. *Phys. Rev. E*, 2003, 67(1): 11602
- [38] Zhang D M, Guan L, Li Z H *et al.* *Surf. Coat. Tech.*, 2006, 200(12,13): 4027
- [39] Zhang D M, Guan L, Li Z H *et al.* *Appl. Surf. Sci.*, 2006, 253(2): 874