

分类号_____

密级_____

UDC _____

编号_____

中国科学院研究生院

博士学位论文

飞秒激光抽运探测法纳米材料及界面热输运机理研究

祝捷

指导教师 唐大伟 研究员 工学博士

中国科学院工程热物理研究所

申请学位级别 工学博士 学科专业名称 工程热物理

论文提交日期 2011年4月 论文答辩日期 2011年5月

培养单位 中国科学院工程热物理研究所

学位授予单位 中国科学院研究生院

答辩委员会主席



**STUDY ON THERMAL TRANSPORTATION MECHANISM OF
NANO-SCALE MATERIALS AND INTERFACES BY
FEMTOSECOND LASER PUMP AND PROBE METHOD**

A Dissertation for the Doctoral Degree of Engineering
in the Graduate School of Chinese Academy of Sciences

by

Zhu Jie

Directed by

Research Scientist Tang Dawei

Institute of Engineering Thermophysics

Chinese Academy of Sciences

April 2011

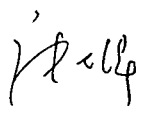
关于学位论文使用权声明

任何收存和保管本论文各种版本的单位和个人，未经著作权人授权，不得将本论文转借他人并复印、抄录、拍照、或以任何方式传播。否则，引起有碍著作权人著作权益之问题，将可能承担法律责任。

关于学位论文使用授权的说明

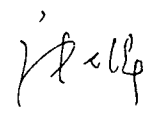
本人完全了解中国科学院工程热物理研究所有关保存、使用学位论文的规定，即：中国科学院工程热物理所有权保留学位论文的副本，允许该论文被查阅；中国科学院工程热物理所可以公布该论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存该论文。

（涉密的学位论文在解密后应遵守此规定）

签 名：祝捷 导师签名：  日 期：

关于学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立进行研究工作所取得的成果。尽我所知，除文中已经注明引用的内容外，本学位论文的研究成果不包含任何他人享有著作权的内容。对本论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明。

签 名：祝捷 导师签名：  日 期：

摘 要

本文建立双波长飞秒激光抽运探测热反射系统 (TDTR) 实现对纳米材料及界面热输运性质的研究。该系统中应用倍频模块将 800 nm 激光倍频为 400 nm 用作探测光。具有双波长设计的抽运探测系统, 在探测光进入探测器之前, 可以使用高选择透过性滤光片将抽运光彻底滤除。窄带滤光片滤除抽运光的效率可以达到 10^{-9} , 大大优于应用偏振方法的 10^{-3} 至 10^{-4} 的滤除效率, 从而从根本上解决常规单波长系统中信噪比过低的难题, 可以大幅提高测量精度, 实现对样品表面反射率变化的更精确测量。同时, 这种双波长的设计使得激光聚焦到样品时的光路可以采取探测光与抽运光共线的设计, 这样可以保证两束激光在聚焦到样品表面时都为圆形光斑, 对后期数据处理带来方便, 并使得调节两束光聚焦光斑重合更加容易。

利用该实验系统, 在低能量激光脉冲激发条件下, 对金膜中的热输运过程进行了实验研究。在此实验研究中, 最高电子温升不超过 10K, 这与文献中的测量的测量过程中电子温升为 $10^2 \sim 10^3$ K 的情况相比, 极大减小了温度变化的影响, 所以测量结果应更接近真实值。将测量信号与抛物两步模型 (PTS) 相对比得到了金膜的电-声子耦合系数。

测量了各种纳米薄膜材料的热导率, 包括 SiO_2 , 高分子聚合物及单分子层沉积膜 (MLD)。结果显示, 在几十到几百纳米厚度下, SiO_2 薄膜没有明显尺寸效应; MLD 薄膜的热导率会随厚度的增加而增大。

将 TDTR 的应用扩展到对微米结构材料的表面热物性的扫描探测, 可以较有效的实现微米量级空间分辨热成像。

建立了频域飞秒激光抽运探测热反射系统 (FDTR), 并被成功用于测量不同厚度 SiO_2 纳米薄膜的热导率及 SiO_2 与 Si 之间的界面热导。FDTR 的测量结果与 TDTR 的测量结果相符合, 但是只需要比后者更为简单的光路调试过程。

关键词: 飞秒激光抽运探测系统, 双波长设计, 纳米材料, 热导率, 界面热导

ABSTRACT

A two-color femto-second pump-probe thermorefectance system (TDTR) is established for the study of thermal transport behaviour within nano-structures or on interfaces. In this system, the second-harmonic generator (SHG) is used to double the frequency of the probe pulses, which produces a light train with a central wavelength of 400 nm. Such a near infrared (NIR)-blue two-color system has significant advantages over a single-color one since it is easier to isolate the scattered pump light from the detector by using dielectric mirrors and color filters which could have a transmission of 10^{-9} at the wavelength around 800 nm, much more efficient than a polarization arrangement. This also allows us to use a simple coaxial geometry where pump and probe beams are focused by the same objective lens, simplifying the overlap of pump and probe pulses and producing less deformation of the laser profile.

The experimental system is used to study the energy transport in gold films with lower intensity laser pulse heating. In this experiment, the maximum electron temperature change is less than 10K, which makes our measurement more accurate than others', since this temperature change could be as large as several hundred K in their experiments. By the comparison between the measurement data and PTS model, the electron-lattice coupling coefficient is given.

Different kinds of nano-thin films, like SiO_2 , polymer, and molecular layer deposition (MLD), are systematically measured. The results show that there is no size-effect in the thermal conductivity of SiO_2 thin films with a thickness from tens to hundreds nanometers, in the mean time, there is in MLD thin films.

Based on the TDTR method, a thermal mapping technique is applied to get the distribution of thermal conductivity on the surface of materials with micro-scale structures.

The frequency domain pump-probe thermorefectance system (FDTR) has also been

established, and successfully used to measure the thermal conductivity of SiO_2 thin films with different thicknesses and their interface thermal conductance with Si substrate. FDTR measurement results agree well with the TDTR measurements, but promises to be a much easier implementation than TDTR measurements.

Key words: femto-second pump-probe system, two-color design, nano-scale materials, thermal conductivity, interface thermal conductance

目 录

摘 要	I
ABSTRACT	III
目 录	V
第 1 章 引 言	1
1.1 课题的背景及意义	1
1.1.1 热输运过程的微观机理	1
1.1.2 极限时空尺度热输运过程的新现象	4
1.1.3 应用中的新问题、新挑战	6
1.2 国内外研究发展现状	7
1.2.1 飞秒-皮秒时间尺度非平衡热过程的观测	8
1.2.2 纳米结构材料热物性的测量	12
1.2.3 界面热阻的测量	16
1.2.4 微纳尺度热物性扫描技术	20
1.3 本文主要研究目的及研究内容	24
1.3.1 研究目的	24
1.3.2 研究内容	25
第 2 章 测量原理及传热模型	27
2.1 测量原理	27
2.2 两步热传导模型	31
2.3 柱坐标下傅里叶热传导模型	34
2.3.1 周期热源条件下的热传导模型	34
2.3.2 锁相放大器得到的响应信号	39
2.3.3 信号敏感度分析方法	41
2.4 本章小结	42

第 3 章 飞秒激光抽运探测热反射系统的建立.....	43
3.1 飞秒激光抽运探测热反射系统总体设计方案.....	43
3.2 主要仪器及模块.....	45
3.2.1 飞秒脉冲激光器.....	45
3.2.2 电光调制器.....	46
3.2.3 锁相放大器.....	47
3.2.4 分光模块.....	48
3.2.5 倍频模块.....	48
3.2.6 聚焦及探测模块.....	49
3.2.7 系统控制及数据采集软件.....	50
3.2.8 圆柱透镜组.....	51
3.3 系统的调试.....	52
3.3.1 光路调试.....	52
3.3.2 激光光谱及脉冲宽度测量.....	53
3.3.3 锁相放大器积分时间的设定.....	54
3.3.4 光斑直径测量.....	55
3.3.5 滤除高频分量及增加信噪比.....	58
3.5 本章小结.....	61
第 4 章 纳米材料热导率及界面热导测量.....	63
4.1 纳米金属薄膜的测量.....	63
4.1.1 Au 膜.....	63
4.1.2 Ni 膜.....	64
4.1.3 W 膜.....	65
4.1.4 Al 膜.....	65
4.2 双层结构的测量结果.....	67
4.3 非金属纳米薄膜的测量结果与分析.....	73
4.3.1 二氧化硅薄膜.....	73
4.3.2 高分子聚合物薄膜.....	75

4.3.3 单分子层沉积高分子聚合物薄膜	76
4.4 纳米线阵列的测量结果与分析	80
4.5 本章小结	82
第 5 章 微米结构材料热物性扫描	84
5.1 基于 TDTR 技术的热物性扫描方法	84
5.2 铜、锡样品	85
5.2 二氧化硅、硅样品	86
5.3 本章小结	89
第 6 章 频域方法的分析与测量结果	90
6.1 时域方法的敏感度分析	90
6.2 频域方法的敏感度分析	93
6.3 频域方法对纳米薄膜的测量结果	95
6.4 本章小结	99
第 7 章 结论与展望	100
7.1 本文研究总结	100
7.2 创新点	101
7.3 未来工作展望	101
主要符号表	104
参考文献	106
攻读博士学位期间发表的论文与专利目录	121
致 谢	123

第1章 引言

1.1 课题的背景及意义

纳米尺度下的热传到过程与宏观下相比有非常大的差别。当器件或者材料结构的特征尺寸减小到与载能粒子（光子、电子、声子、分子等）平均自由程相当时，或能量传递过程的特征时间与载能粒子松弛时间相当时，尺度效应逐渐显现，经典的热传输理论已经不再适用^[1-4]。最著名的两个例子是：具有纳米结构的复合材料（例如超晶格材料，这种材料的一般结构是两种或两种以上材料以纳米薄膜的形式交替重复堆积）的热导率不能用傅里叶定律（Fourire law）准确预测^[5, 6]；以及在微小缝隙间的辐射热传导已不能用斯蒂芬-玻尔兹曼定律（Stefan- Boltzmann law）准确预测^[7, 8]。近年来，尽管国际国内都已经在该领域有了不少工作发表，但是纳米尺度热传输特性仍然需要更进一步的研究及更深层次的认识。

本章中主要介绍热输运过程的微观机理，极限时空尺度热输运过程中的新现象、新问题，国内外的研究现状以及本论文主要的研究内容。

1.1.1 热输运过程的微观机理

宏观上，热传导过程可以由傅立叶定律（Fourier law）预测，

$$q = -k\nabla T \quad (1-1)$$

其中 k 为热导率， q 为热流密度， ∇T 为温度梯度。傅立叶定律下的热传导方程为扩散型方程，其中的热导率为材料的物理性质，是与材料的形状尺寸无关的物理量。

从纳米尺度下看，热传导过程主要是通过携带热能的微观粒子的输运来实现，载能粒子通过运动和碰撞的方式把热量从一个区域带到了另外一个区域。在绝缘晶体中，热量传递主要通过原子振动实现。绝缘晶体中的原子按一定的规律排列在晶格上，并且围绕其平衡位置不断振动。这些原子在振动的同时又受到原子间作用力的束缚，因此它们各自的振动并不是彼此独立进行。绝缘晶体的结构可以形象的用

图 1-1 a 所示的结构表示：小球代表原子，原子间的作用力用弹簧代替^[9]。在晶体中，每个原子的振动都要牵动周围的原子，使振动能量以弹性波的形式在晶体中传播。由于晶格振动的能量是量子化的，因此晶格振动的量子又称为声子。这样绝缘晶体的能量状态可以形象地用声子气来描述，如图 1-2 b 所示^[9]。声子的能量可以表示为：

$$E = h\nu \quad (1-2)$$

其中， h 为普朗克常量， ν 是晶格的振动频率。

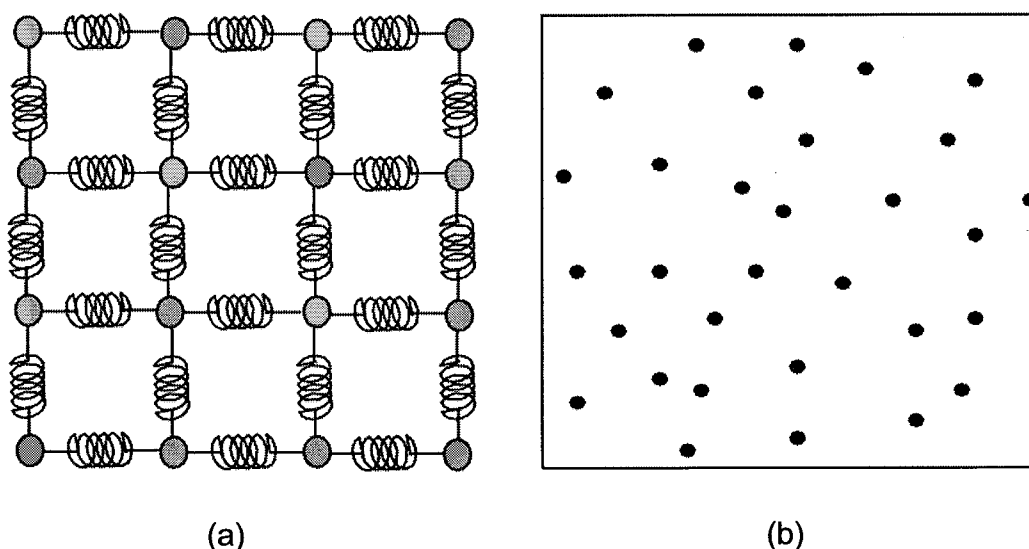


图 1-1 (a) 绝缘晶体的原子-弹簧模型；(b) 绝缘晶体的声子气模型

金属中的载能粒子主要包括自由电子和声子。金属原子外层的自由电子运动范围要比原子间距大，这就意味着自由电子在被电子、原子散射之前可以移动更长的距离。此外，自由电子的运动速度要远大于声子的运动速度，两者大约相差 10^3 量级，所以金属主要依靠自由电子导热。

半导体中的自由电子浓度一般要远低于金属中的自由电子浓度。在金属中自由电子浓度约为 10^{23} cm^{-3} ，而半导体中自由电子的浓度一般低于 10^{18} cm^{-3} ^[10]。因此，对于本征半导体或者掺杂浓度不高的半导体而言，载能粒子主要是声子。但对于掺杂浓度较高的 n 型半导体，自由电子浓度较高，自由电子在导热中所起的作用将有可能和声子所起的作用相比拟。载能粒子在运动过程中将不可避免的与其它粒子发

生碰撞，进而被其它粒子散射，改变原来的运动方向，这对导热是不利的。粒子间相互作用主要包括：电子-电子相互作用（如图 1-2 a 所示）、电子-声子相互作用（如图 1-3 b 所示）、声子-声子相互作用（如图 1-2 c 所示）。

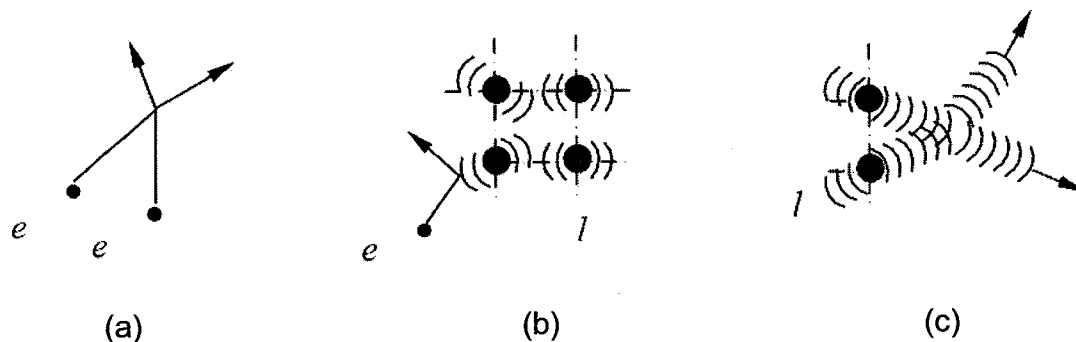


图 1-2 载能粒子间的相互作用

平均自由程是描述微观载能粒子的输运过程的重要特征尺度，它表征的是载能粒子发生两次连续碰撞之间所走过的平均距离。现假设一个载能粒子在相邻两次碰撞间移动的距离为 d_i ，则在一系列碰撞之后可以统计出此粒子两次连续碰撞间平均移动的距离为：

$$\Lambda = \frac{\sum_{i=1}^N d_i}{N} \quad (1-3)$$

其中， N 是碰撞次数，当 N 足够大时， Λ 就可以认为是载能粒子的平均自由程^[11]。但是这种计算平均自由程的方法非常复杂，特别是在对固体中的电子和声子进行计算时会非常复杂。对于声子，一般的做法是应用动力学理论及实验获得的热导率值相结合来估计出载能粒子的平均自由程：

$$k = \frac{1}{3} \int_0^{\omega_{\max}} C_{\omega} v_{\omega}^2 \tau_{\omega} d\omega = \frac{\Lambda}{3} \int_0^{\omega_{\max}} C_{\omega} v_{\omega} d\omega \quad (1-4)$$

其中 C 是体积比热容， v 是载流子速度， τ 是松弛时间， ω 为声子频率。

除此之外，热载流子还可能被物体界面和内部的结构缺陷散射，如图 1-3 所示。当物体的几何尺寸小到可以与热载流子平均自由程相当的时候，热载流子与物体界面发生碰撞的几率就可以和与其它粒子碰撞的几率相比拟。在这种情况下，热载流子携带能量向空间运动时，不断被物体界面散射回来，阻碍了热量的传递，这就是

导热的尺度效应，如图 1-3 a 所示。内部微观结构对热载流子的影响与物体界面对热载流子的影响相似。当物体内部的微结构尺寸小到可以和热载流子平均自由程相比的时候也会阻碍热量传递，这称为结构效应，如图 1-3 b 所示。

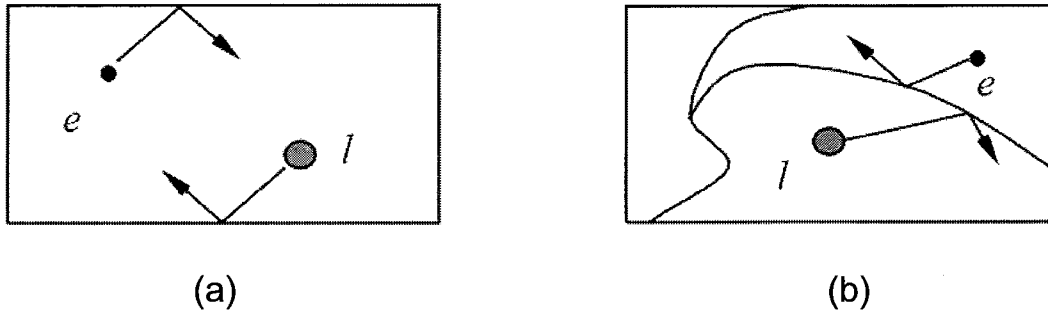


图 1-3 (a) 热载流子与边界的作用；(b) 热载流子与结构缺陷的作用。其中 e 表示电子；l 表示晶格。

1.1.2 极限时空尺度热输运过程的新现象

1.1.2.1 非平衡热过程

瞬态高强度光激发的微观能量吸收及传递过程是一个非平衡态的热过程。飞秒激光与金属作用后，电子被瞬间加热，电子温度远远高于声子温度，并逐渐将能量传递给声子，这种非平衡相互作用特征时间为皮秒 (ps, 10^{-12} s) [12]。飞秒激光作用于半导体时，光激发激子会经历激发、散射、俘获和复合等动力学过程：激发光可在材料中产生激发的电子和空穴，发生载能粒子的动量和能量空间的重新分布；再经过载流子间相互作用，激发的电子和空穴达到新的费米—狄拉克分布；在更长的时间后，这些热载流子会与光学声子相互作用而失去多余的能量，这些过程的时间尺度在飞秒 (fs, 10^{-15} s) 到皮秒量级。对于 III—V 族量子阱材料，由于其在超高速调制半导体激光器和接收器等光电子器件方面的重要应用前景，其载流子动力学即能量的转换和传递过程的研究引起了人们的极大关注。深入研究金属，半导体和绝缘体材料的非平衡态热输运过程机理，对发展飞秒激光加工技术，及对 N/MEMS 器件内部的发热、传热、散热机制和热电效应的微观过程的认识都有着指导性的意义。

另一方面，不同的声子支具有不同的特征参数，也存在非平衡的现象。例如，

电子更易于与光学声子相互作用，特别是与像 GaAs 材料内的极性光学声子相互作用^[13, 14]。但是与声学声子比起来，光学声子不能有效的携带热能，这便导致在某些条件下会有热光学声子生成，当然这也要依赖于光学声子和声学声子之间能量交换能力。此外，在声学声子内部，由于其较大的分散性，声学声子之间也可能会出现较强烈的非平衡现象。

1.1.2.2 热物性的尺寸效应

理论预测和实验研究均表明，随着薄膜材料的厚度的减小以及纳米线或纳米管直径和长度的变化，其热导率和热扩散率以及其他参数表现出明显的特异性，具有明显的尺度效应。比如，随厚度的减小，薄膜法向和面向的导热系数不断下降并表现出各向异性；对于激光晶体或微型传感器表面的增透膜、高反膜等多层纳米厚度的薄膜系统，薄膜之间的界面接触热阻影响也逐渐增大。此外，材料的导热率等参数的变化与温度有很大的关系，特别是在 MEMS 器件的加工和工作过程中温度的变化与导热率之间存在一定的依存关系。对于热电材料，在实现能量的转换过程中，其电导率和塞贝克系数随温度和尺度变化，影响热电转换效率。纳米材料的上述参数随沉积方法和工艺参数的不同，制备出的薄膜和 CNT 的微结构，如无定形程度、杂质原子的掺杂和缺陷的浓度等明显不同，明显影响热载流子的散射过程。

室温下声子-声子（声子-电子）散射是影响体材料晶格导热的主要机理，但是集成电路中微纳米元器件的尺度接近甚至小于室温下声子-声子散射平均自由程的数量级（10~100nm）或声子-电子散射的平均自由程（~10nm），声子或电子边界散射作用对导热作用影响增强。当系统的特征尺度与载能粒子平均自由程相当或更小时，对热输运过程所作的连续性假设不再适用。比如，对于放置于比较大介质中的场效应管，内部产生的热量在接点附近高度集中，利用热扩散方程和玻尔兹曼输运方程（Boltzmann transport equation）计算的温升之比与载能粒子平均自由程有很大关系。因此，对能量输运进行的微尺度热分析关键在于准确确定载能粒子平均自由程。目前采用的晶格导热系数预测的三种主要模型的可调节参数比较多。考虑高频声子对导热的作用，这些可调参数的变化可能产生相互矛盾的结果。

1.1.3 应用中的新问题、新挑战

超快激光技术及 MEMS/NEMS 等微/纳科技的飞速发展给能源、信息、生物、材料和制造等领域带来了广阔的发展机遇，同时由于其带来的向飞秒、纳米时/空尺度的拓展，也为诸多学科领域带来了极大的挑战。其中一个方面就是热物理领域的微/纳尺度能量输运问题^[15,16]，这已发展成为本领域的一个重要基础研究方向。以下针对飞秒、纳米时/空尺度带来的新问题与挑战用几个典型领域予以说明：

(1) 微电子/光电子散热：微电子/光电子等器件/系统工作时产生非常高的热流密度，比如目前 CPU 的热流密度已经超过核反应堆的热流密度^[17]。然而该类器件的工作效率极大的依赖于器件本身的温度，因此热堆积将直接影响到此类器件的效率和可靠性。另外 CPU 的时钟频率已跃升到 GHz，在超高速发热过程中产生的过热点 (hot spots) 也可能直接导致该类器件的损坏^[18]。解决这些问题，一方面可以通过对微器件内部热能产生及热输运过程的预测及控制，从根本上减少发热能力，国际传热学界已经有很多这方面的工作，但往往是针对某一特定材料，特定尺寸做的简单测量^[19-22]，都缺乏系统性；另一方面，可以研究并制造具有较高热导率又能够吸收热形变的新型热界面材料，实现有效的外部温度控制。而这些都依赖于对微/纳结构及界面的能量输运过程中最基本的电子、声子相互作用机理的掌握^[15]。

(2) 热电材料：热电材料在许多领域有着重要的应用，比如高精度仪器的正常工作需要即时的冷却保证核心部件的正常工作温度^[23, 24]。热电材料的效率 (ZT) 主要取决于电子、声子的热输运性质：一方面电导率和塞贝克系数需要越大越好，另一方面热导率需要尽可能的小。然而高电导率和低热导率本身具有部分的矛盾，主要是因为电子同时作为电和热的载流子。因此目前热电材料的研究中都采用维持电导率和塞贝克系数，增加声子散射以降低热导率中的声子贡献的方法^[25-27]。总体来讲，提高热电材料的效率也同样需要清晰的理解热输运中电，声子的相互作用和散射机理，进而设计合理的材料结构。

(3) 高性能换热器：高性能换热器在信息、能源等领域有着广泛的应用，其中高性能换热面的设计对换热能力的提高至关重要^[28, 29]，材料科学研究发现表面的微/纳米复合结构对其润湿及界面传热特性有很大影响，以此为基础可以开发高性能传热界

面,改善表面冷凝和沸腾传热特性。这里,微/纳结构所带来的特殊界面效应机理及其与结构的关系直接涉及其中载能粒子及分子的相互作用,这方面目前还缺乏微观层面上系统研究。而这对表面结构设计至关重要。

(4) 激光微加工:激光微加工技术目前已被广泛应用于微电子、微机械和微光学加工三大领域^[30],激光脉冲的宽度在飞秒至纳秒之间。实验表明采用超短脉冲激光会得到更好的加工效果,而且发现飞秒激光与较长脉冲激光或连续激光在物质表面产生的烧蚀过程完全不同。超短时激光辐射能量在物质内部的吸收、转换及传递的微观机理尚不清楚,这将直接影响超快激光微加工的定量控制及其在工业领域的推广和应用。

(5) 热整流效应:热整流效应是指同样一块材料当对其所加载的热流方向不同时,其热导率也会相应不同。宏观尺度材料的热整流效应虽早已被提出^[31],但由于这种整流效应非常弱而没有被重视。近几年来,随着对微纳尺度下热传输的非傅里叶性质的逐渐了解,具有纳米尺度结构材料的强热整流效应被越来越多的发现或预言^[32-34]。如果这类材料可以实现批量生产并应用于太阳能热发电^[23]等能源领域,在提高能源利用率方面将会显示巨大的潜力。但是这种纳米尺度的热输运现象的机理非常复杂,国际上对其理论和实验研究目前都还处于初级阶段。

综合分析上述这些典型案例,其中存在的共性科学问题包括(1)超短能量脉冲激发下的能量吸收、转换、传递规律及机理;(2)纳米空尺材料及界面的能量输运机理及特性描述。对于这些科学问题的研究,其复杂性主要体现在多载能粒子(声子,电子,空穴等)的相互作用和多尺度(时间和空间)的输运特性^[29,30]。能量输运中的载能粒子的相互作用主要包括电子-声子散射,声子-声子散射和声子-空穴散射,其作用一般发生在纳米到微米,飞秒到纳秒之间。虽然理论物理中关于散射的理论已经有详细的叙述,但是如何将其应用到具体的能量输运测量和模拟中始终是当前研究的难点。

1.2 国内外研究发展现状

本结主要总结飞秒-皮秒时间尺度、微纳米空间尺度上传热过程及热物理性质的国内外研究现状及发展趋势。包括飞秒-皮秒时间尺度非平衡热过程、纳米结构材

料热物性和界面热阻的理论模型、测量方法及实验结果，以及微纳尺度热物性扫描技术。

1.2.1 飞秒-皮秒时间尺度非平衡热过程的观测

微观非平衡热输运过程的理论研究可以追溯到上个世纪 50 年代。1957 年 Kaganov 等^[35]给出了最早关于非平衡热输运过程理论的研究。他们指出处于强电场作用下的电子温度会高出周围晶格温度，出现自由电子和晶格温度不平衡现象。1974 年 Anisimov 等^[36]，改进了 Kaganov 的理论，预测了在超短脉冲激光加热金属时，非平衡热输运过程的发生条件，提出了双温度模型（TTM）。在他的理论中，假定超短脉冲激光照射金属时存在非平衡热输运过程，金属内同时存在电子和晶格两个温度体系。金属自由电子首先从外部吸收辐射能量，然后通过电-声子耦合作用，将能量传给晶格，同时电子和晶格以扩散的方式将能量从吸收表面传递到物体内部。1987 年，Allen^[37]精简了 Kaganov（1957 年）^[35]以及 Anisimov（1974 年）^[36]关于电-声子耦合因子的计算公式，给出：

$$\gamma_T = \frac{3\hbar\lambda\langle\omega^2\rangle}{\pi k_B T_e} \quad (1-5)$$

公式中涉及到的基本物理参数可以通过实验得到。Allen 的工作奠定了非平衡导热的理论基础。

1958 年，Cattaneo^[38]和 Vernotte^[39]最早提出了波动热传导模型，或称 CV 模型，该模型消除了傅里叶定律中所假设的热量传播速度无穷大的矛盾，引入了一个松弛时间。后来，Maurer^[40]以及 Joseph 等^[41]指出在极低温度条件下，自由电子能够以波动的形式向空间方向传递热量。这种学说向认为自由电子只能依靠扩散的方式传递热量的传统理论提出了挑战。

上个世纪 80 年代初染料激光器的脉冲宽度发展到皮秒量级，相应的非平衡热过程的观测实验也迅速展开。1983 年，美国 GM 实验室的 Eesley^[42]发表了一篇关于金属 Cu 中非平衡导热实验研究的文章。这是超短脉冲激光第一次应用于微尺度热传递研究领域。Eesley 采用一束能量较强的皮秒脉冲激光加热金属 Cu 薄膜，另外用一束能量较弱的皮秒脉冲激光探测加热样品表面反射率的瞬时变化，实验系统

如图 1-4 所示。这种技术称为瞬态热反射 (Transient Thermoreflectance, TTR) 技术。到目前国际上已有很多课题组用 TTR 来研究热过程中载能粒子的非平衡相互作用 [42-68]。

1984 年, Fujimoto 等^[43]证实了金属钨在超短脉冲激光照射时存在非平衡热输运过程。在他的实验中激光脉冲宽度为 75 fs。实验结果表明超短激光脉冲加热金属钨膜时, 金属内部电子与晶格之间存在一个瞬时的温度非平衡, 这个非平衡过程持续时间为几百个飞秒。

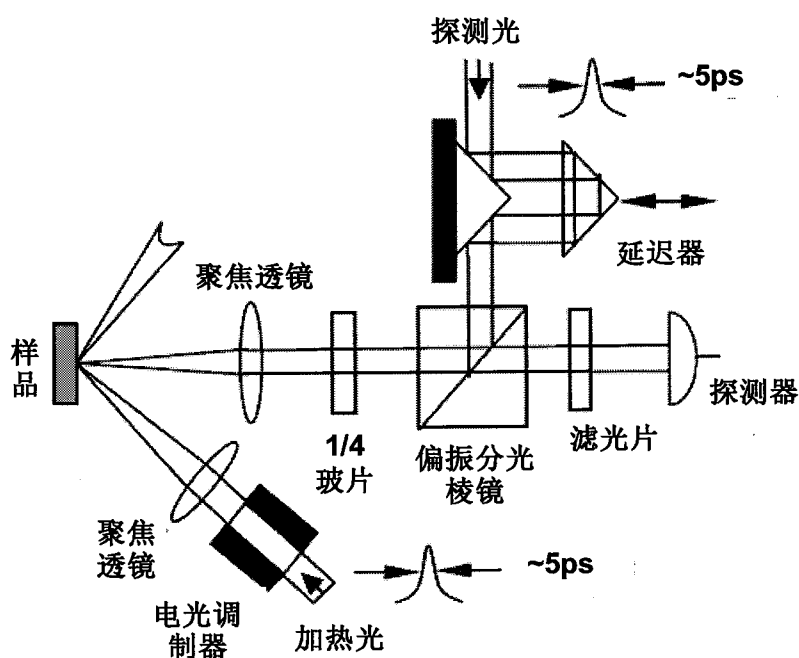


图 1-4 超短脉冲激光抽运-探测系统示意图

1987 年, Brorson 等^[44]利用 TTR 技术对不同厚度的金膜进行了测量。他们采用前表面加热后表面探测方法, 研究了金膜厚度对其导热过程的影响。他们发现, 热量穿透时间正比于金膜的厚度。热量的传输速率非常快, 接近电子的费米速度。

1987 年, Elsayed-Ali 等^[45]利用脉冲宽度为 150~300 fs 的脉冲激光观测了金属 Cu 膜中透射率的热调制信号, 研究了金属 Cu 中存在的电-声子温度非平衡现象。

1990 年, Brorson 等^[46]证明了由 Eesley 提出的 TTR 技术可以用来测量金属以及超导体中的电-声子耦合因子。他们把关于 Cu、Au、Cr、Ti、W、Nb、V、Pb、

NbN 以及 V_3Ga 的实验结果同 Allen 的理论预测结果进行了对比, 能够很好吻合。这是第一次关于金属内非平衡热输运过程的实验结果与理论预测结果的相互验证。

1991 年, Elsayed-Ali 等^[47]研究了单晶和多晶金膜中电、声子温度非平衡持续时间。他们发现, 金膜厚度接近光学吸收厚度时, 多晶金膜的电-声子非平衡持续时间要略短于单晶金膜的持续时间。

1992 年, Fann 等^[48]利用脉宽为 400 fs, 波长处在可见光范围内的脉冲激光加热金膜, 然后用 700 fs 时间分辨光电子谱测量了金膜内的电子能量分布。

1992 年, Groeneveld 等^[49]实验证实了激光加热金属后, 其电子分布是一个非热平衡分布, 并且指出这种非热平衡分布持续时间和电-声子间的弛豫时间相当。他们还研究了声子温度以及激光能量密度对金属 Au 和 Ag 薄膜中电-声子间弛豫时间的影响。

1994 年, Qiu 等^[50]利用飞秒激光 TTR 技术研究了激光能量在金和铬构成的多层薄膜中沉积和输运过程。实验结果表明, 激光能量首先被自由电子吸收, 而晶格的热化过程不仅发生在不同时刻, 而且还发生在不同空间区域。

1994 年, Sun 等^[51]利用波长可调的飞秒激光对金属中电-声子非平衡热化过程进行了研究, 实验结果与求解波尔兹曼方程得到的数值预测结果吻合良好。

1999 年, Hostetler 和 Norris 等^[52]测量了金、铬和铝三种金属纳米薄膜的电声子耦合系数与薄膜厚度和晶粒尺寸的关系。结果表明电声子耦合系数的测量值与考虑了尺寸效应和晶粒边界散射效应的理论值相当, 且随晶粒尺寸的减小而增大。

2001 年, Dou 等^[53]通过时间分辨方法测量了飞秒激光加热铝合金时, 样品表面的溶蚀深度与激光能量密度的对数呈现出两种规律。扫描电镜所作的样品表面的微观结构可以看作是激光能量密度的一个函数。

2002 年, Gamaly 等^[54]利用抽运-探测技术研究了镓在 150 飞秒激光照射下, 其反射率的瞬时变化, 其中抽运光的加热强度为: $10^9 \sim 10^{12} \text{ W/cm}^2$ 。实验发现探测光的时间分辨反射率在抽运光加热后的 1~4 ps 内受抽运激光强度的影响很大。从反射率的实验数据可以看到电子与声子之间的碰撞速率是温度的强函数, 也是激光能量密度的强函数。这种碰撞速率与平衡条件的碰撞速率明显不同。

上世纪 90 年代, Qiu 和 Tien 通过一系列理论和实验研究^[55-61]发现, 当超短脉

冲激光加热金属时，有四种不同的导热方式。他们通过求解波尔兹曼方程给出了包含扩散、热波和非平衡导热行为在内的导热模型。他们把这个模型命名为：双曲两步模型（Hyperbolic two-step, HTS）^[61]。此模型假设超短脉冲激光加热金属分两步完成，第一步是自由电子瞬时吸收激光辐射能的过程，第二步是能量在金属内部再分配过程。这个模型描述的波动导热行为仅出现在极低温条件下，所以在一般情况下，超短脉冲激光加热金属问题可以用抛物两步模型（Parabolic two-step, PTS）^[61]来描述。这个模型和 Anisimov 提出的半经典双温度模型具有相似的形式。当激光加热时间较长时，这个问题就退化为传统的扩散问题。所以 Qiu 和 Tien 把具有一个激光加热热源项的扩散模型称为抛物一步模型（Parabolic one-step, POS）^[50]；把 CV 模型称为双曲一步模型（Hyperbolic one-step, HOS）^[50]。Qiu 和 Tien 为人们理解微尺度传热概念作出了重要贡献。

Tzou 在 Fourier 热流方程中引入两个时间常数：热流滞后时间和温度梯度滞后时间，提出了双相滞模型（Dual-Phase-Lag model, DPL）^[69]。虽然和热波模型一样，他引入的时间常数的物理意义不是很清楚，但是双相滞模型在一定的条件下能够得到和抛物两步模型相似的形式，而且可以退化为热波模型以及扩散模型。

2006 年过增元^[70]提出热质模型，该模型根据爱因斯坦的质能关系的思路，建立了热质(量)的概念，及其与热能的定量对应关系。热质概念的建立是讨论热量运动规律基础。并提出了热子和热子气的模型，采用气体分子动理论求得了热子气的状态方程，热子气压力(热质压力)梯度是热子气(热量)流动的驱动力。从该模型出发可以解释稳态导热中的非傅里叶效应，并可以通过简化得到热波模型和傅里叶模型等^[71]。

在实验方面，从上个世纪 80 年代到现在，国际上已有众多的课题组开展了利用飞秒-皮秒激光的 TTR 技术；而国内由于受实验条件的限制，直到 2007 年，由中科院工程热物理所的唐大伟课题组才实现了该技术对技术薄膜内飞秒时间尺度电子-声子非平衡热过程的观测。其后，清华大学张兴课题组也成功开展了此项工作。在理论方面，抛物两步模型在描述超短脉冲激光作用下金属薄膜中的热传递过程比较成功，但是电-声子耦合因子的理论式尚需进一步研究，电-声子耦合因子在与实验对比时有一定的随机性；双相滞模型在有热源的情况下和抛物两步模型并不吻合，

给出的预测结果同实验结果偏差很大；上述模型都缺乏微观理论基础，与其相比，热质模型更加有着从物理本质上解释超快非平衡热过程的潜力。

1.2.2 纳米结构材料热物性的测量

随着纳米材料的广泛应用，对纳米尺度下热传输性质的研究在国际上也逐渐成为热点方向。对材料热物理性质的测量通常是通过对温度的测量和分析而实现，温度的测量往往采取间接的办法，比如通过对电阻，或光的反射率和透射率的测量以及这些性质与温度的关系得到温度变化的信号。这种间接测量方法远比其他可直接测量的物理性质（如电学性质，光学性质等）的测量方法难度大。而在纳米尺度下，这些测量方法的实践就更加困难，现在主要的测量方法有时域脉冲激光抽运探测热反射法（TDTR），谐波探测法（ 3ω ）和悬空岛热导法等。

TDTR 方法与 TTR 方法类似，也是使用超短激光脉冲来做抽运-探测的热反射方法，但是 TDTR 的延迟时间到几个纳秒（ns），位移平台的移动距离大大增加，且主要不是用来研究瞬时非平衡热过程，而是从纳米尺度到宏观尺度材料的热物性的测量。1996 年 Marris 和 Carpinski^[72]等对这种周期加热-脉冲探测的过程给出较为精确的数学模型，从而为应用该方法精确获得热物性参数奠定基础。此外，由于，位移平台的移动距离很长（60 cm），测量过程中聚焦光斑在样品上位置和大小很难保持恒定，这对测量结果的准确性是一个很大的挑战，为此，他们提出了一种光纤的方案解决了这个问题，但是却使得实验系统变得极为复杂且信号大为减弱。2001 年 Cahill 等^[73]提出用同相信号与反相信号之比作为待拟合信号可有效的降低样品上光斑大小和位置不变化所带来的误差，更简便的解决了这个问题，并在 2004 年对层状结构的热传导模型给出了详尽的分析^[74]。2008 年 Schmidt 和 Chen 等^[75]应用二次谐波生成装置将 TDTR 系统改造成双波长的设计，大大提高了该测量方法的信噪比，并将该方法成功运用到液体热导率的测量。TDTR 具有很高的时间分辨率（ $10^{-13}\sim 10^{-8}$ s），又具有较高的加热调制频率（ $10^6\sim 10^7$ Hz），使得热信号向被测材料内部渗透的深度一般在百纳米量级，因此这种方法对纳米尺度材料热物理性质敏感度较高。近几年，国际上越来越多的研究组应用该方法对纳米薄膜的热物理性质进行测量。

3ω 法是在待测材料表面制备一定尺度和形状的微型金属膜，把该金属膜同时

作为加热器和温度传感器，然后根据热波频率与温度变化的关系求得待测材料的导热系数。在实验过程中，对金属膜施加角频率为 1ω 的具有直流偏移分量的交流电流，根据 Holland 的分析^[76]，由于金属膜有一定的电阻，因焦耳效应产生的热量将以 2ω 的频率对金属膜和材料加热，而纯金属的电阻随温度升高而增大，增加电阻的变化频率也是 2ω ，与频率为 ω 的交流电流共同作用产生频率为 3ω 的电压。利用锁相放大器探测的 3ω 信号可以用来确定试样的导热系数。1987 年 Cahill 等^[77]介绍了该方法的电路设计及数据处理方法，并实现了对多种低热导率材料的测量。目前，该方法已被广泛运用于固体、液体材料及微纳米薄膜材料的热物性测量^[78-92]。

悬空岛热导法是利用微加工技术建造一个微尺度的测量装置，该装置由两块彼此靠近的氮化硅(SiN_x)岛组成。这两块岛由 3 根 200 mm 长，2 mm 宽的氮化硅梁支撑使之悬空。岛上面生长 30 nm 厚，200 nm 宽，150 mm 长的铂线作为加热器和量热器。待测的纳米线两端分别被焊在两个岛上，通过测量流过纳米线/管的热流和纳米线/管两端温度来计算得到纳米线的热导率^[93, 94]。该方法非常直观，具有重要的价值，可以用来获得纳米线、纳米管等准一维材料的热导率。

国际上许多课题组都针对应用中具有不同材料或者不同结构的纳米材料的热物理性质进行了实验研究：

SiO_2 和 SiN_x 薄膜作为优良的绝缘材料，被广泛的应用于半导体器件中的表面钝化、氧化和扩散保护。随着器件向集成化、小型化方向发展，这些薄膜的热物性显得越来越重要，其传热特性决定着微电子器件工作的稳定性和可靠性，因此研究 SiO_2 和 SiN_x 绝缘薄膜的热学特性对发展多种微电子器件具有重要的意义。1997 年 Lee 等^[82]利用 3ω 方法测量了温度范围为 78~400 K 内不同厚度的 SiO_2 和 SiN_x 两种电介质薄膜的热导率。结果表明，当薄膜厚度大于 100 nm 时，厚度对热导率的影响很小；当薄膜厚度小于 50 nm 时， SiO_2 和 SiN_x 的热导率很明显随着厚度的减小而减小。他们用界面热阻解释薄膜热导率的尺寸效应。2002 年 Yamane^[83]利用 3ω 法测试了采用不同制膜工艺制作的 SiO_2 膜法向的导热系数。分别采用溅射、喷涂和蒸发以及化学沉积法在厚度为 0.5 mm 的 Si 基体表面加工厚度为 100, 500 和 1000 nm 的 SiO_2 薄膜。采用微丝网印刷工艺加工宽度为 8 μm 、长度为 1.4 mm、厚度为 300 nm 的铝或铜加热膜。2003 年 Costescu 等^[95]用 TDTR 方法测量了 6.5 nm、11.8 nm 和 25

nm 厚 SiO_2 薄膜的有效热导率随温度的变化,发现薄膜热导率随厚度的减小而减小。

硅 (Si) 材料是微电子、微机械工业的重要原料,它可分为单晶硅和多晶硅。单晶硅被广泛的用于传感器,执行器以及晶体管的微加工上。而近年随着这些器件的特征尺度向减小到纳米尺度,越来越多的器件被加工在硅绝缘体晶片上面,自发热与热将降低硅绝缘体的可靠性。亚微米晶体管的自发热以及纳米尺度器件的热管理深受超薄单晶硅层的影响;而多晶硅被广泛的应用于微机械系统(MEMS) 和集成电路系统(ICS) 中。这些微装置以及 IC 电路和大功率晶体管的执行和可靠性,都依赖于多晶硅薄膜的热传导。多晶硅内含有多个颗粒,颗粒边界对于声子的散射将减小热导率。2006 年 Liu^[96]等利用焦耳加热和电抗测温法测量了厚度为 20 nm 以及 100 nm, 温度范围 30~450K 的单晶硅薄膜的横向热导率。他们认为,单晶硅的横向热导率随着厚度的减小而减小,其原因是声子在边界层的散射引起的。2001 年 Uma 等^[97]利用稳态焦耳热和电阻的热技术测量了多晶硅的热导率。他们发现热导率很大程度取决于颗粒尺寸分布的沉积过程。他们测得室温下,通过生长的多晶硅的热导率为 $13.8 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,而非晶再结晶形成的多晶硅的热导率为 $22 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。

半导体超晶格材料在电子器件和光电器件方面都有十分广泛的应用。电子器件例如 GaAs MESFET,它通过将电子转移到高纯度 GaAs 晶体中从而大幅度提高了电子迁移率。光电器件例如量子阱激光器、雪崩光电二极管及平面性掺杂势垒光探测器等。2002 年 B. Yang 等^[91]使用 3ω 方法对 n 型 $\text{Si}(80 \text{ \AA})/\text{Ge}(20 \text{ \AA})$ 超晶格的热导率、电导率及塞贝克系数等物性参数进行了测量。实验结果表明, Si/Ge 超晶格的面向热导率(in-plane thermal conductivity)比法向热导率(cross-plane thermal conductivity)高 5~6 倍。1999 年, Capinski 等^[98]使用 TDTR 法对 $(\text{GaAs})_n/(\text{AlAs})_n$ 单分子层超晶格的法向热导率进行了测量,其中 n 介于 1 到 40 之间。实验结果表明,法向热导率随超晶格层数的减少而减小,在 300K 的环境温度下, $(\text{GaAs})_{40}/(\text{AlAs})_{40}$ 的纵向热导率大约为 GaAs 体材料的 1/3,而 $(\text{GaAs})_1/(\text{AlAs})_1$ 的纵向热导率大约比 GaAs 体材料小一个数量级。

金刚石具有很高的热导率,单晶 IIa 型金刚石在室温下的热导率可高达 $2200 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,相当于 Cu 的热导率($400 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$) 5 倍多。金刚石膜的高热导率和高电阻率的特性被应用于高功率微电子器件和热沉等许多方面,因此研究 CVD 金刚

石膜的热导率显得非常重要。1991年, Anthony 等^[99]用直流与交流测量方法, 对化学沉积形成的掺杂 0.07% 的 ^{13}C 的金刚石薄膜的热导率进行了系统的研究。他们发现在同位素富集的 CVD 金刚石薄膜中热导率并没有变大。1995年 Goodson 等^[100]应用热线法和激光热反射法两种方法测量了 Si 基体上生长的 0.2、0.5、2.6 μm 厚的金刚石薄膜的法向有效热导率, 测量得到的热导率随厚度的增加而增加, 范围是为 14~75 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。

相变存储器 (PCM) 作为可行的非易失性数据存储技术而新兴出现。在 PCM 器件中, 可逆相变材料之间可实现非晶与一个或多个晶相的切换。相变是一种热激活过程, 很大程度取决于转换过程中温度的变化。器件向微尺度方向发展以及对相变材料的优化, 有必要对热性质进行深入的研究。2007年 Reifenberg 等^[101]利用光热反射法测量了厚度分别为 60, 120 与 350 nm 的 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 的热导率。结论表明热导率的尺度效应是因为边界热阻与微结构的缺陷而产生的。

聚合物薄膜在微传感器、微执行器及有机光电元件中发挥着重要的作用。聚合物的高膨胀系数特性使它们可用于包括 V 型槽连接和毛细管阵列在内的微传感器和执行器中, 聚合物薄膜的低介电常数可以减小电信号的延迟时间, 提高逻辑电路的速度, 因此也被用作高度集成电路的绝缘层, 导电聚合物薄膜具有易加工、低成本和高发光效应的特点, 正在被发展成为光电器件中的有机层。但是聚合物薄膜热导率低, 导致电路升温快, 对器件正常工作和使用寿命不利, 因此需要对其热导率加以研究。1992年 Rantala^[102]使用直流电加热红外探测方法对聚合物薄膜横向热导率进行了测量。实验结果表明, 聚合物薄膜的横向热导率高于纵向热导率, 具有较强的各向异性。2001年 Chu 等^[103]分别用纳秒 TTR 方法和热电阻法测量了高分子聚合物薄膜的法向和面向热导率, 结果显示 400 nm SPR-700 薄膜的法向热导率有随着电子束曝光强度变化的趋势, 其原因可能是材料结构会因曝光强度变化; 而 800 nm PMMA 薄膜的法向和面向热导率测量结果没有明显不同, 但是都比体材料的热导率小 1/3。2009年 J. Jin 等^[92]人使用 3ω 方法对聚合物薄膜的横向热导率和界面热阻进行了测量。实验结果表明, 聚合物薄膜横向热导率与薄膜厚度有关, 且当薄膜厚度接近声子自由程时, 热传导主要受声子-界面散射所支配。2010年 Losego 等^[104]用 TDTR 方法测量了 Al/PMMA/Si 结构中不同厚度 PMMA 薄膜的有效热导率, 结果显

示当厚度大于 3 nm 时, 有效热导率值接近体材料的 20 W/(m·K); 当厚度小于 3nm 时, 有效热导率值随厚度减小而减小, 在 1nm 厚时, 其值为 0.13 W/(m·K)。

碳纳米管 (CNT) 由于其特有的晶格结构, 内部的边界散射作用比较微弱, 因此具有很高的导热系数和特殊的导电性能。是纳米电子领域应用的首选材料。是研究量子导热现象的理想系统。2001 年 Kim^[93]采用悬空岛热导法首次利用热导技术测量了单个直径为 14 nm, 长度为 2.5 μm 的多壁 CNT (MWNT) 的热导率在室温下超过 3000 W/(m·K), 高于金刚石的热导率。2005 年 Fujii 等^[105]利用一个悬空的 T 型纳米结构测量了直径为 9.8 nm、16.1 nm 和 28.2 nm, 长度为几个微米单根 MWNT 的热导率。室温下直径为 9.8 nm 的 MWNT 的热导率为 2000 W/(m·K), 并且随直径的增加而减小。2007 年, Wang 等^[106]利用 3ω 法测量了单根不同长度单壁 CNT (SWNT) 的导热系数, 在测量的长度范围内 (0.5 μm~7 μm), 观察到室温下导热系数随长度的增加而增大。

从对纳米尺度材料的测量结果综合来看, 具有相似甚至相同材质和结构的材料的热导率测量值会因为应用不同方法或由不同课题组实施而有较大差别。这说明目前为止, 对于微纳结构材料热物性测量的方法还有待进一步完善和标准化, 并且材料制备技术本身也有待提高。

1.2.3 界面热阻的测量

在微纳米材料中, 由于材料间界面所占有的比例远大于宏观尺度器件, 界面热阻 (或界面热导) 对材料的传热属性起到非常重要甚至是决定性的作用。目前发现的极地热导率材料就是包涵大量界面的超晶格材料^[107, 108]。随着半导体器件的日益微型化, 界面热阻已逐渐成为微系统热管理和热设计研究的热点和难点^[2, 109]。理论上, 1959 年 Little^[110]发展了一个声学失配模型 (AMM) 来预测极低温下两个固体界面之间的有限温降。该理论的一个关键假设是所有声子与界面的相互作用均为镜面反射或折射, 即在界面上不存在散射。声子的界面传输系数由两侧材料的声学阻抗决定

$$T_{AB} = \frac{4Y_A Y_B}{(Y_A + Y_B)^2} \quad (1-6)$$

其中, $Y = \rho v$ 为声学阻抗, 而 ρ 为材料的质量密度, v 为材料的声速。这个假设在低温且界面光滑的条件下是合理的, 因为声子波长远大于与界面粗糙度及缺陷有关的尺度, 但会因温度的增加而失效。1989 年 Swartz 和 Pohl^[111]提出的扩散失配模型 (DMM) 可以克服该问题, 该模型认为所有入射到界面上的声子完全丧失记忆而被随机散射, 散射到界面这边或那边的可能性, 仅仅与两材料的声子态密度有关。研究表明, 由此得到的界面热阻较之 AMM 预测的结果更接近实验数据。但是由于界面热阻的实际大小与界面生成的方法及质量有很大关系, 所以这两个模型更多的是具有理论价值及粗略的估计, 而不能用来做准确的预测。因而, 针对具体的界面材料进行准确的测量便显得尤为重要, 目前用来测量界面热阻的实验手段主要为 TDTR 方法^[112-125]和 3ω ^[82, 126-128]方法。

1993 年 Stoner 和 Marris^[112]应用 TDTR 方法, 测量大 Debye 温度范围的金属和电介质间的界面热导, 金属包括 Pb, Au, Al 和 Ti, 电介质包括 BaF₂, 蓝宝石和金刚石, 温度范围 50~300 K。当两层膜 Debye 温度比值小于 5 时, 界面热导和晶格动力学结果符合较好; 比值若大于 5, 测量值大于预测值。但也有结果超出了声子辐射极限, 可能是金属的非简谐性引起。

1997 年 Lee 等^[82]应用 3ω 方法测量了 20~300 nm 的 SiO₂/Si 和 SiN_x/Si 薄膜的界面热阻和不同厚度下的薄膜热导率, 当厚度大于 100 nm 时, 热导率几乎不随厚度变化, 当薄膜厚度小于 50 nm 时, 热导率随厚度的减小而减小, 这是由于界面热阻的影响。分离出的界面热阻约为 $2 \times 10^{-8} \text{ K} \cdot \text{m}^2/\text{W}$, 相当于 20 nm 厚的 SiO₂ 薄膜的热阻。

2000 年 Cahill 等^[126]应用 3ω 方法测量了氧化钇稳定的氧化锆 (YSZ) 与 SiO₂ 纳米薄膜交替生长的多层膜结构, 厚度的重复周期是 7.8 nm 和 78 nm 两种。通过分析从中估计出这两种材料的界面热导为 $5 \times 10^9 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ 以上。异乎寻常地发现这种氧化物-氧化物薄膜间的界面热导是金属-氧化物^[112]、氧化物-半导体^[82]间的界面热导的 25 倍。

2003 年 Costescu 等^[114]应用 TDTR 方法 TiN/MgO 和 TiN/Al₂O₃, 理想的界面热导, 温度范围 79.4~294 K, 两种界面的热导本质上是相同的, 并且和晶格动力学以及 DMM 的预测值一致。在室温下, 界面热导 (界面热阻的倒数) 约为 7×10^8

$\text{W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$ 。

2005 年 Stevens 等^[115]应用 TDTR 方法测量了 Cr, Al, Au 和 Pt 金属薄膜与 Si, 蓝宝石, GaN 和 AlN 基体材料之间的界面热导, 结果显示这些不同金属-非金属界面的热导值之间有大体 3 倍的差距 ($0.71\times 10^8\sim 2.3\times 10^8\text{ W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$)。并得出结论, 当界面两边的材料具有相似声子谱时, DMM 模型预测的界面热导偏大; 而当界面两边材料的声子谱相差较大时, DMM 模型预测值会偏小。这一现象的原因可以解释为 DMM 模型只考虑了声子弹性散射部分的贡献, 所以其他散射机制导致了该模型的失效。

2005 年 Gundrum 等^[116]应用 TDTR 方法测量了铝 (Al) 和铜 (Cu) 金属-金属界面, 室温下界面热导是 $4\times 10^9\text{ W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$ 。该测量结果可用界面处电子输运的 DMM 预测。

2006 年 Lyeo 等^[117]应用 TDTR 方法测量了金属铅 (Pb)、铋 (Bi) 与 SiO_2 、蓝宝石等非金属间的高差异材料 (Debye 温度差别很大) 界面热导, 室温下界面热导处于 $8\sim 30\times 10^6\text{ W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$ 。部分值已超出辐射极限, 表明非简谐过程主导着界面处的能量传递。

2007 年 Hopkins 等^[118]应用 TDTR 方法, 在 $300\sim 500\text{ K}$ 的温度范围内测量了 Al/ Al_2O_3 , Pt/ Al_2O_3 的界面热导与温度的关系, 测量结果在 $10^8\text{ W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$ 量级。得出的结论是高温时界面热导会随着温度的增加增大, 由于非弹性散射使得界面传输随温度线性增加, 多声子散射影响着高温界面热导。

2008 年 Hopkins 等^[119]研究了具有不同状况 Cr/Si 界面对界面热导的影响。他们用 TDTR 方法测量了 6 个样品的界面热导, 每个样品的界面处具有不同的 Cr/Si 掺混厚度或者 Si 表面粗糙度。测量结果显示, 受这两个因素的影响, 这些样品的界面热导差别很大。

2008 年 Alvarez-Quintana 等^[127]利用 3ω 法在 $30\sim 300\text{ K}$ 温度范围内, 对 $20\sim 150\text{ nm}$ 的锗 (Ge) 膜与硅基体间界面热阻进行测量, 结果显示其随温度的升高而降低, 数量级在 $10^{-8}\sim 10^{-7}\text{ m}^2\cdot\text{K}/\text{W}$ 。

2010 年 Collins 和 Chen 等^[121]对金刚石表面分别做了热氢处理 (H-treatment) 和氧化处理 (oxygenation), 从而得到憎水和亲水表面。再用 TDTR 方法测量了在

这些表面上镀 Al 后的 Al/金刚石界面热导。结果表明, 界面热导的测量值均在 $10^7 \text{ W/m}^2\cdot\text{K}$ 量级, 但经过亲水表面处理的金刚石样品与 Al 之间的界面热导大约是憎水表面处理的样品的 4 倍。

2010 年 Schmidt 和 Chen 等^[122]应用 TDTR 方法测量了 Au, Al, Cr 和 Ti 四种金属与高度有序热解石墨 (HOPG) 之间的界面热阻与温度之间的关系, 并与 DMM 模型相比较得到了声子在界面上的透射系数。结果表明这些界面热导均在 $10^7 \text{ W/(m}^2\cdot\text{K)}$ 量级并与相应的金属与金刚石之间的界面热导测量值非常接近。

2010 年 Koh 和 Cahill 等^[123]石墨烯 (graphene) 应用 TDTR 方法测量了 Au/Ti/石墨烯/SiO₂ 层状结构的界面热导, 其中石墨烯的具有 n 层结构 ($1 \leq n \leq 10$)。室温下的测量结果为 $2.5 \times 10^7 \text{ W/(m}^2\cdot\text{K)}$, 这个数值为 Au/Ti/SiO₂ 结构的 1/4, 说明石墨烯的存在严重降低了界面热导。

2011 年 Jin 等^[128]应用 3ω 方法测量了 CuPc/Ag 和 CuPc/Al 多层膜结构, 发现其有效热导率会显著的随界面密度的增加而减少。但是当单层膜厚度达到一定值时, 样品的总热导率反而会开始随着膜厚的进一步减小而增加。从测量结果中分析出来的 CuPc/Ag 和 CuPc/Al 的界面热阻的数值分别为 $7.8 \times 10^{-8} \text{ K}\cdot\text{m}^2/\text{W}$ 和 $2.0 \times 10^{-8} \text{ K}\cdot\text{m}^2/\text{W}$ 。

2006 年 Cahill 等^[124]应用 TDTR 方法测量了经过亲水处理或者憎水处理的 Au 膜和 Al 膜与水之间的界面热阻, 得到的结果是亲水表面的固-液界面热导值在 $10^8 \text{ W/m}^2\cdot\text{K}$ 量级, 而憎水表面为 $10^7 \text{ W/(m}^2\cdot\text{K)}$ 量级。

2008 年 Schmidt 等^[125]应用 TDTR 方法测量了水, 乙二醇, 癸烷三种液体及空气的热导率, 以及它们与 Al 膜之间的界面热导。由于信号对界面热导的敏感度不够高, 只能估计出这些界面的热导值在 $0.5 \sim 1 \times 10^8 \text{ W/(m}^2\cdot\text{K)}$, 与 Cahill 等^[124]的测量结果一致。

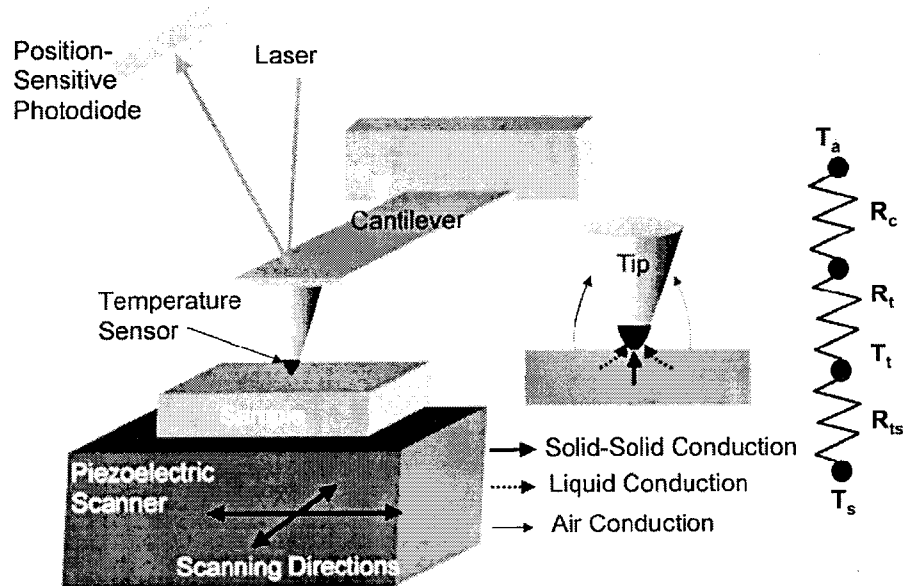
从实验研究情况来看, 金属-金属间及氧化物-氧化物间的界面热阻一般在 $10^{-9} \text{ m}^2\cdot\text{K/W}$, 非常小; 而金属与氧化物间及氧化物-半导体间的界面热阻量级为 $10^{-8} \sim 10^{-7} \text{ m}^2\cdot\text{K/W}$; 固-液界面的热阻与固液接触面上的浸润性质有关, 但其值也一般在 $10^{-8} \sim 10^{-7} \text{ m}^2\cdot\text{K/W}$ 量级。从中我们可以得到一个初步的结论: 相似材料间的界面热阻要比非相似界面间热阻小。界面热阻一般有很强的温度依赖性, 且加工工艺对界面热

阻影响也很大。

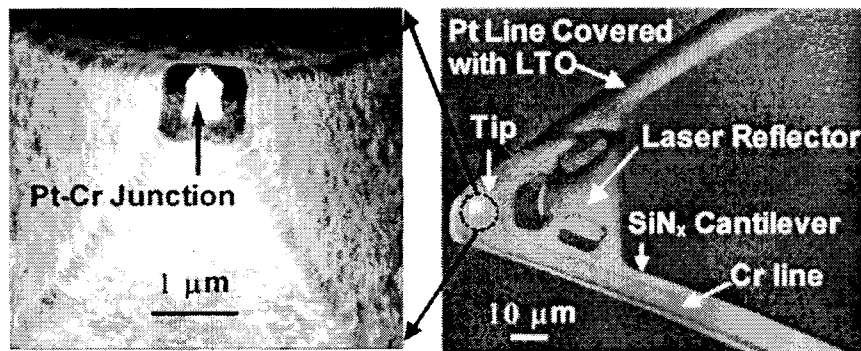
1.2.4 微纳尺度热物性扫描技术

本小节主要介绍国内外对材料表面微尺度热物性分布扫描及表面下热结构测量的几种主要方法的基本原理、特点和发展现状，包括基于原子力显微镜的扫描热显微镜，光热成像热显微镜和光热反射热显微镜。

1.2.4.1 基于原子力显微镜的扫描热显微镜



(a)



(b)

图 1-5 基于原子力显微镜的扫描热显微镜：(a) 测量原理及系统结构示意图；(b) 针尖结

构 SEM 照片^[73]

扫描热显微镜 (SThM)^[73, 129, 130]是在原子力显微镜 (AFM) 的基础上形成的。当 AFM 的探针与试样表面接触并沿着 X-Y 方向扫描时, 针尖与试样表面之间将会发生作用力, 使探针臂产生弯曲变形, 从而导致反射的激光束偏转, 该偏转被光探测器探测到, 然后送往反馈控制系统, 反馈系统输出一个信号到 X-Y-Z 扫描控制台, 控制试样沿 Z 方向上下移动, 使针尖与试样表面的作用力保持不变, 这时, 试样 Z 轴方向上的位移即反映了试样的表面形貌。

把 AFM 的探针发展为具有热测试功能的热探针, 并相应增加一些辅助电路, 就成为 SThM, 其组成如图 1-5 所示。它的工作模式有两种, 分别是主动模式 (导热系数测试模式) 和被动模式 (温度测试模式)。主动模式下, 探针既是探测器, 又是加热器, 较高温度的探针向试样传递热量, 可以认为探针是一个热源。被动模式下, 温度较高的试样将向探针传递热量, 可以认为试样是一个热源, 探针在扫描过程中对试样表面的热场影响很小。SThM 的目的是高空间分辨率 (30~50 nm^[73]) 地进行热物性测量。

1992 年 Nonnenmacher^[129]第一次证明了扫描探针显微镜用于表面下热结构成像的猜想, 提出了显微镜的一种新的对比机制。Hammiche 在 1996 年和 2001 年把扫描热显微镜应用在了表面下的金属粒子探测上^[131, 132], 探针既是加热器又是温度计, 得到了微米级的横向分辨率和数微米的纵向分辨率。用一维简化近似三维的方法理论模拟埋藏在不同深度 (0.1~10 μm) 下的 10 μm 直径的颗粒, 并与实验数据进行比较, 分析认为理论模拟结果与实验的误差在于一维的简化和试样表面不够平滑的因素上。

1.2.1.2 光热成像热显微镜

光热成像的原理是周期调制的激光器高度聚焦在一个强吸收的试样表面上, 由此引起的表面温度波动通过热波探测器来探测。光热成像信息包括试样内部不可见物体的位置, 形状和物性。1992 年 Friedrich^[133]详细讨论了光热成像的定义、分辨率和对比度, 为描述光热成像问题, 引入了点扩散方程 (PSF), 即点状埋藏物的热成像。PSF 可以预测任何激励或缺陷存在时的光热信号。图 1-6 是点加热和大面积探测下的点状缺陷的光热成像示意图 (r 是离加热点的距离, z_0 为缺陷的深度)。采

用摄动理论求解非均匀热扩散方程，从 PSF 推导出光热扫描测量振幅对比度和相位对比度。

Seidel^[134-136]等把光热信号描述成光热 PSF、热结构不均匀度的分布函数和加热光束的能量分布。分析了热波方法对表面下异物的定量表征和光热显微镜用于探测埋藏物的可行性。相应的做了两种实验：带激光扫描显微镜的光热偏转法和光热辐射测量法。

为了从幅值和相位差中得到表面下缺陷的形状和深度，需要对光热成像结果进行分析，涉及到求解光热成像的反问题，难点主要在于噪声带来的不确定度和不稳定性。Munidasa^[137]提出一维光射线模型，用 Green 方程求解。他们采用了很复杂的探测方法，在样品的背面探测光电信号。Crowther^[138]等提出一个反散射算法，基于 Green 方程法在光热效应中的应用，得出了表面下缺陷的形状，提高了其对比度，但不能准确得出缺陷所在的深度。Lan^[139, 140]等重新构建了表面硬化钢和机械制陶的热导率分布，证明了声光测量和 PSF 分析方法的可行性。Paoloni^[141]等将光热辐射测量方法和 PSF 用于研究粗糙钢表面和 SiC 等材料的热物性。Salazar^[142]以表面下埋藏直径为 500 μm 的不锈钢纤维的黑环氧树脂为实验试样，进行表面下埋藏物的实验研究，固定加热激光，由红外探测器探测加热光斑周围的温度分布。

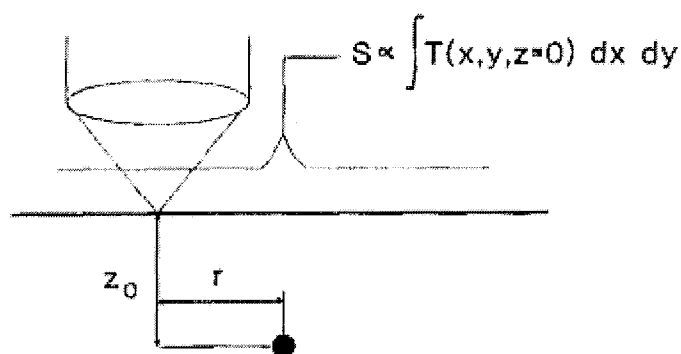


图 1-6 点加热和大面积探测下的光热成像示意图

1.2.1.3 光热反射热显微镜

光热反射技术是通过对材料表面反射率变化的测量，并结合反射率与温度的关

系，从而得到材料表面温度信息。光热反射热显微镜是将光热反射技术与显微技术相结合实现对材料的温度或热物性质的显微成像。用到的显微技术包括基于光电探测器扫描成像和基于CCD成像两种。2004年Huxtable和Cahill等^[145]在TDTR技术的基础上，建立了微米级空间分辨的热物性扫描系统，并对Nb-Ti-Cr-Si 合金材料中Ti-Cr扩散对附近热导率分布情况的二维扫描测量。该系统将探测脉冲与抽运脉冲之间的时间延迟固定在100 ps；空间分辨率为4 μm ；调制频率选择了10 MHz 以便减小面向热扩散对测量精度的影响。测量结果与电子探针显微分析照片的对比如图1-7所示。

此外，1999年Taketoshi等^[143] 使用基于光热反射技术的热显微镜扫描了包含NbTi细丝和铜框架的超导电缆的热浸透率（thermal effusivity）分布，得到定性的对比关系。2004年Yagi等^[144]测量生长在 MgO 基体上的800 nm YBCO 超导薄膜热浸透率的二维分布图。他们采用的实验手段都是频率扫描的调制光热反射测量技术。2005年Christofferson等^[146]用小孔阵列扫描的方法测量了 $50 \times 50 \mu\text{m}$ SiGe为制冷器的温度分布，二维空间分辨率为 $0.96 \mu\text{m}^2$ 。

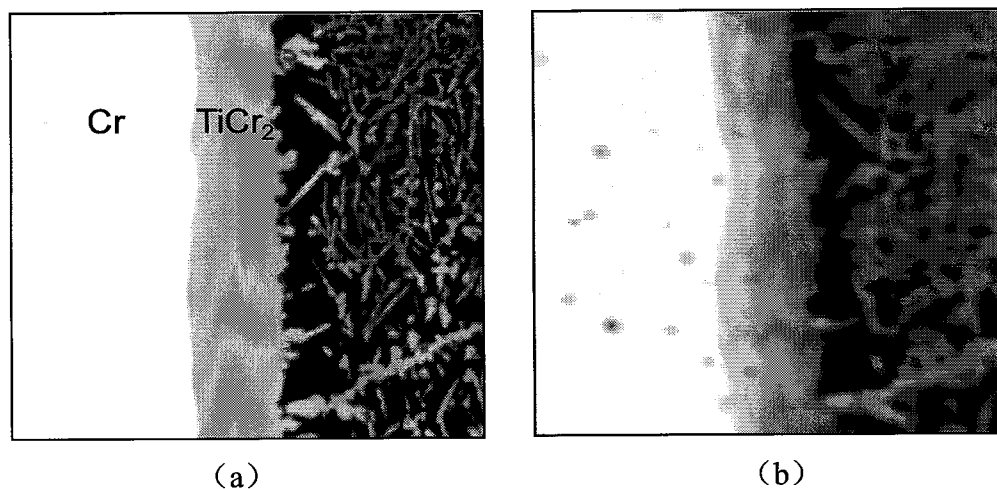


图 1-7 基于 TDTR 的扫描成像技术对合金材料中 Ti-Cr 扩散对附近热导率分布的二维测量^[145]。

(a) 电子探针显微分析仪对样品表面的成像图，图中区域的边长为 180 μm ；(b) 相同区域的热导率分布扫描图

1999 年 Grauby^[147]等建立了基于 CCD 相机及多通道锁相技术的光热成像系统。

本系统中,被测物体为一种电子设备,本身就是一个调制热源,其频率是 $F=1\text{MHz}$,作为探测光源的 LED 被调制成频率为 $2F+f$ 的周期光源,CCD 相机结合多通道锁相技术得到频率为 $4f$ 的热反射信号。通过外差法分析和一定的数据处理可得到反射信号的振幅成像图和相位差成像图。2006 年 Komarov 等[148]对比了基于 CCD 和基于单点扫描两种光热显微方法,对 $4\text{ }\mu\text{m} \times 200\text{ }\mu\text{m} \times 0.1\text{ }\mu\text{m}$ 金带的温度分布进行了测量,结果显示这两种测量方法的差别在 5%以内,但基于 CCD 的热显微成像方法可以实现 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 的高空间分辨率。2010 年 Christofferson 等[149]结合了皮秒激光,对纳秒电加热脉冲下亚微米电子器件的瞬态温度变化过程及二维空间分布进行了测量,如图 1-7 所示。他们实验中使用振动位移平台,给探测光路中入射到样品前的反射镜加载一个振幅为 1 mm , 频率为 150 Hz 的振动,再通过对不同振动位置得到的像进行平均,可以有效的减弱干涉和散射引起的噪音。

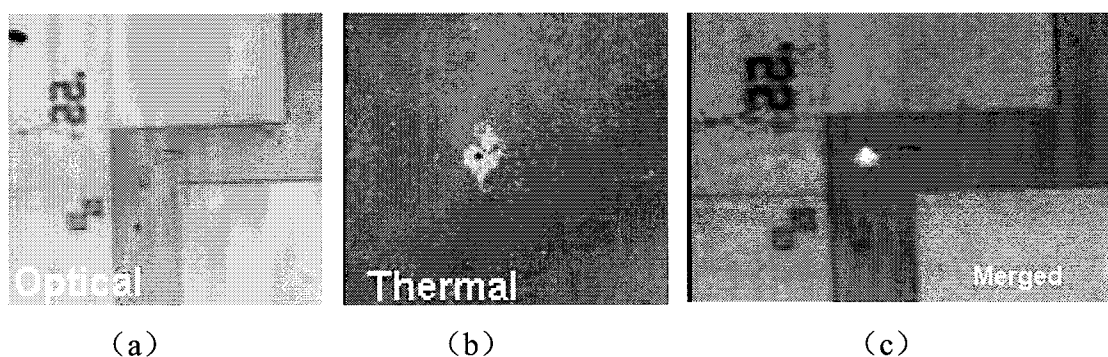


图 1-7 基于 CCD 相机的皮秒时间光热成像系统^[149] (a) 被测微米器件的光学成像; (b) 热显微成像, 图中热源的尺寸在亚微米级; (c) 光学成像和热成像的合成图片

比较上述三种测量方法,光热成像法和光热反射技术都是光热测量技术的一种,较基于原子力显微镜的 SThM 方法设备简单,更易实现,可选择的途径更加灵活多样,且可以实现非接触式测量。

1.3 本文主要研究目的及研究内容

1.3.1 研究目的

超短脉冲激光技术及 MEMS/NEMS 等微/纳科技的飞速发展,为能源、信息、生

物、材料和制造等领域带来了广阔的发展机遇。由此引入的飞秒、纳米时/空尺度下能量输运过程与常规时空尺度下有本质区别，体现出强烈的非平衡特征。本文研究的目的是建立合适的测量系统，实现对超短时间内的热过程进行观测，对纳米空间尺度下及界面上的热输运性质进行精确测量及对具有微空间分布材料的热物性进行扫描热成像。为解决微电子、光电子、半导体热电器件、高强度换热器及系统和热整流材料的设计和制造中，以及超短脉冲激光微加工中的热问题提供必要的理论依据和实验基础。

1.3.2 研究内容

采用飞秒激光抽运探测热反射实验系统对纳米结构材料的热物性及界面热导进行测量及分析。主要工作包括以下内容：

(1) 建立双波长飞秒激光抽运探测热反射实验系统及相应的热传导模型

传统的单波长飞秒激光抽运探测热反射系统往往由于抽运光信号很难完全从探测器中滤除而使得系统的调试过程非常费时费力，并严重影响信号质量和测量精度。本文中将系统改造为双波长的设计方案，即抽运光与探测光为不同颜色光，并用高选择透过性的滤光片滤除抽运激光。由于该种滤光片的滤除效率可以达到 10^{-7} 至 10^{-9} ，大大优于应用偏振方法的 10^{-3} 至 10^{-4} ，从而极大的改善了信号质量，大幅提高了测量精度。并对由脉冲串调制加热的多层膜结构下热传导过程进行细致分析，提炼出准确的传热模型，通过与实验结果相对比，获得纳米材料及界面上的热输运性质。

(2) 对具有纳米结构材料的热物性及界面热导进行测量

对各种纳米薄膜进行热输运性质进行测量，包括几种金属薄膜、 SiO_2 薄膜、高分子聚合物薄膜和单分子层沉积 (MLD) 薄膜等，获得这些薄膜的热导率及界面热导。并对 GaN 纳米线阵列填埋结构进行测量，填埋物质为铜、高分子聚合物中的一种或两者同时存在，从而为研究具有纳米线阵列结构的微器件的热管理方法提供必要的热物性测量数据。

(3) 应用飞秒激光抽运探测系统实现热物性分布扫描探测

通过移动样品平台，实现材料表面热物性分布的扫描，根据我们现有条件，可

以达到 $6\mu\text{m}$ 的空间分辨率。

(4) 频域飞秒激光抽运探测系统的建立及对纳米薄膜的测量

提出该测量方法在频域下的应用，并测量了不同厚度 SiO_2 纳米薄膜的热导率及 SiO_2 与 Si 之间的界面热导，比较了频域与时域方法的优缺点，拓宽了该方法在微纳空间尺度热物性的测量范围，并指出在未来通过两种方法地结合可以提高测量精度。

第 2 章 测量原理及传热模型

超短脉冲激光是近几十年间由激光科学发展起来的最强有力的新工具之一。随着激光科学的发展,在超短脉冲激光的脉宽记录不断刷新的同时,获得超短脉冲激光的技术也日益成熟。从染料激光器到克尔透镜锁模的钛宝石飞秒激光器,以及后来的二极管泵浦的全固态飞秒激光器和飞秒光纤激光器的出现可以看出,飞秒量级的超短脉冲激光技术已经走出实验室,转化成为成熟的商业产品。飞秒脉冲激光的一个直接应用是利用它作为光源,形成多种时间分辨光谱技术和抽运探测技术。

时域热反射技术(TDTR)是抽运探测技术的一种。TDTR 技术最早应用于热输运研究领域是上个世纪 80 年代。当时由于受激光技术发展的限制,时间分辨只能达到皮秒量级。1983 年美国 GM 实验室的 Eesley 利用 TDTR 技术观测金属铜中的非平衡热输运过程,所采用的激光脉冲宽度为 5 个皮秒。TDTR 技术一经问世,就体现出其超凡的应用价值,特别是飞秒激光诞生后,此技术被广泛应用于超快热输运机理研究。另外由于在皮秒-纳秒时间尺度下,材料内载能粒子的平均移动距离在纳米-微米量级,因而 TDTR 方法也非常适合对纳米空间尺度材料内及界面上的热输运性质的测量。

本章主要对基于飞秒脉冲激光的 TDTR 方法的测量原理及具体传热模型展开讨论,为完成本论文的实验测量提供理论基础。

2.1 测量原理

材料表面的反射率通常是与温度相关的,这种关系可以用热反射系数来表征,即温度没变化 1 K 相应的反射率相对变化值。对于金属晶体而言,其表面反射率与温度成近似线性关系^[150]。TDTR 是应用这种材料反射率与温度的关系,间接获得温度的绝对值或相对变化值的测量方法。所以,可以通过测量反射率随时间的变化得到其温度的变化过程。探测光可以是连续光也可以脉冲光,其区别是:连续光探测的时间分辨率受探测器和采集系统的响应时间所限,目前响应最快的探测器和示波器的响应时间也都在亚纳秒级别,限制了对飞秒-皮秒时间尺度过程的测量,而脉冲

光探测方法的时间分辨依赖脉冲宽度及光程差控制精度，现在飞秒激光已很普及，电控位移平台的精度也可以达到 $<100\text{nm}$ 量级（ 100 nm 的光程差可实现 0.67 fs 的时间间隔），完全可以突破探测器响应时间的限制；另外，脉冲激光由于具有极高的瞬时热流，可以得到更高的信号强度，例如飞秒脉冲激光，其峰值热流密度可以达到 10^4 W 量级甚至更高，这也是连续光方法所无法比拟的。

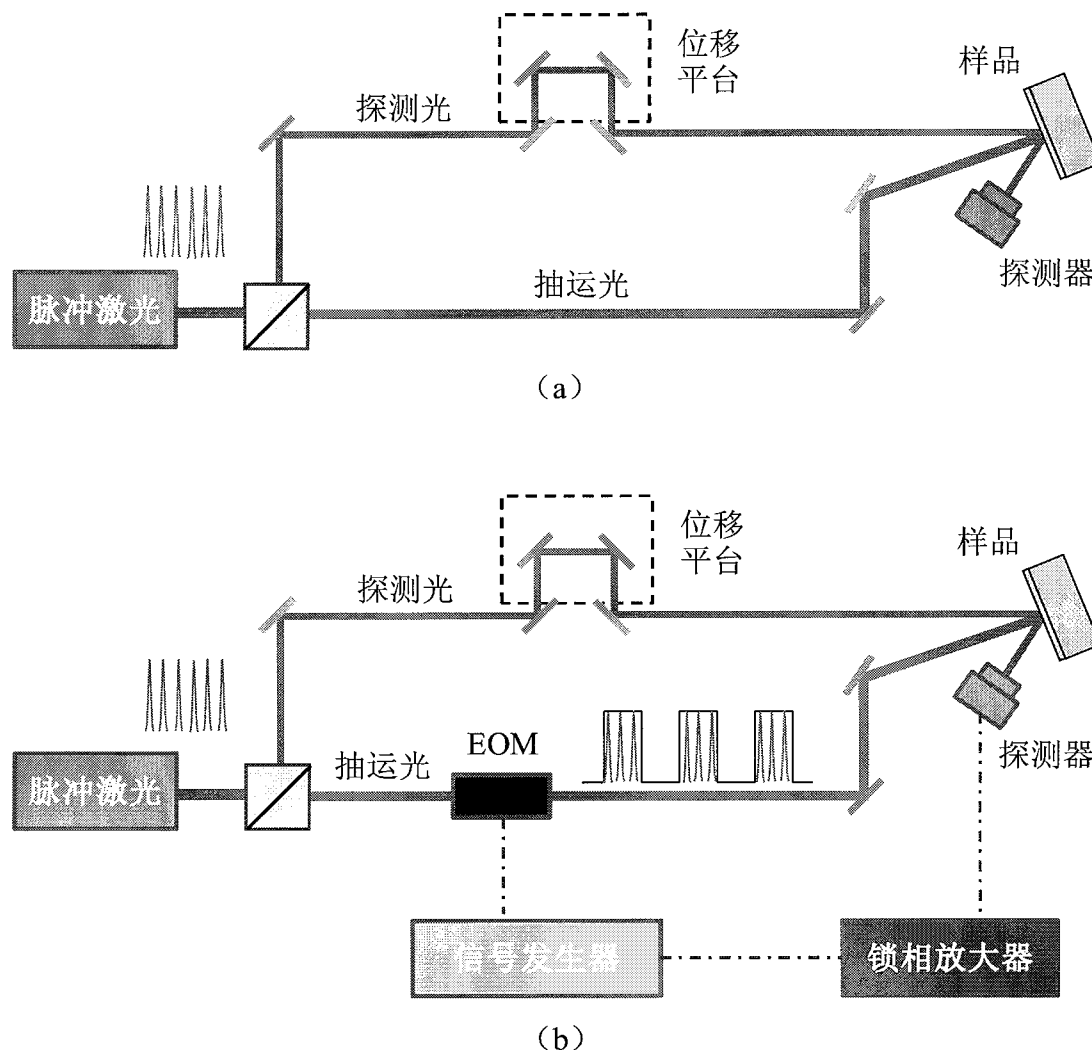


图 2-1 脉冲激光抽运探测系统装置示意图：(a) 可实现基本抽运探测功能的实验装置；(b) 应用调制锁相技术后的实验装置图

图 2-1 (a) 为脉冲激光抽运探测系统的基本测量装置示意图。激光脉冲串从激光器发出，通过分光棱镜分为两束，一束为探测光，一束为抽运光（也叫做加热光或泵浦光）。抽运光脉冲用来加热样品表面，制造一个瞬间温升，之后温度会因热能

向材料内部扩散而逐渐下降。探测光脉冲通过一个可以精确控制位置的位移平台，也照射到材料表面同一个位置。通过移动位移平台可以控制探测光路与抽运光路的光程差，从而改变探测脉冲相对抽运脉冲到达样品表面的时间差。通过探测器测量经样品表面反射后探测光的强度，当位移平台处于不同位置时可以获得抽运脉冲加热样品表面后不同时间点的探测光强的相对变化，从而获得样品表面温度随时间的变化曲线。这条温度变化曲线可以反映样品内部的热过程，通过与合适的传热模型的模拟曲线相比对，最终可以拟合得到该样品的热物性参数，从而研究热输运机理。

材料表面热反射系数通常很小，一般每变化一度，反射率相对变化只有 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ [150]，这会使得这种测量方法的信噪比极低。为了提高信噪比，一种调制锁相技术通常被采用。如图 2-1 (b) 所示，使用电光调制器 (EOM) 或声光调制器 (AOM) 为抽运光加载一个周期信号，该周期信号由信号发生器提供，这样，探测信号便会携带一个相同频率下的信号分量。最后应用锁相放大器，将该信号从基值探测信号中提取并放大。这种方法可以较有效的提高信噪比，其缺点是即使有微量抽运光进入探测器，也可能将调制频率下的探测信号淹没，使得信噪比下降甚至无法观测。因此，使用这种调制锁相技术时对抽运光的滤除程度有很高的要求，这也增加改方法的调试难度和稳定性。目前国际上绝大多数的 TDTR 系统中都是用空间分离法和偏振分离法来实现抽运光的滤除 [120]，这种方法效果并不理想，且调试过程较为繁琐。本文中建立的 TDTR 系统使用双波长的光路设计方法，从根本上解决了这个难题。

图 2-2 所示为飞秒脉冲激光抽运探测热反射法原理图。首先给抽运脉冲激光串加载一个调制频率，以 1 MHz (10^6 Hz) 为例，相应周期为 $1 \text{ } \mu\text{s}$ ，如图 2-2 (a) 所示；抽运脉冲入射到样品表面，会瞬间加热表面，温度陡然升高，然后逐渐下降 (图 2-2 (b))；相应的样品表面的反射率会随温度线性的变化 (图 2-2 (c))；探测脉冲经过位移平台获得与抽运脉冲之间的时间延迟 τ ，然后也入射到样品表面同一位置 (图 2-2 (d))；其反射后的信号会携带在该时间延迟点的反射率变化信息，也就是温度信息，并且该信号包含在调制频率上的分量 (图 2-2 (e))；探测光进入探测器后，光强信号被转化为电压信号 (图 2-2 (f))，并被输送到锁相放大器，提取其在调制频率上的信号分量 (图 2-2 (g))；锁相放大器可以输出该信号的同相信号 (in-phase signal)、反相信号 (out-of-phase signal)、幅值信号 (amplitude signal) 和

相位信号 (phase signal), 改变延迟时间 τ , 便可以得到热反射信号随时间变化的曲线, 如图 2-2 (h) 所示。

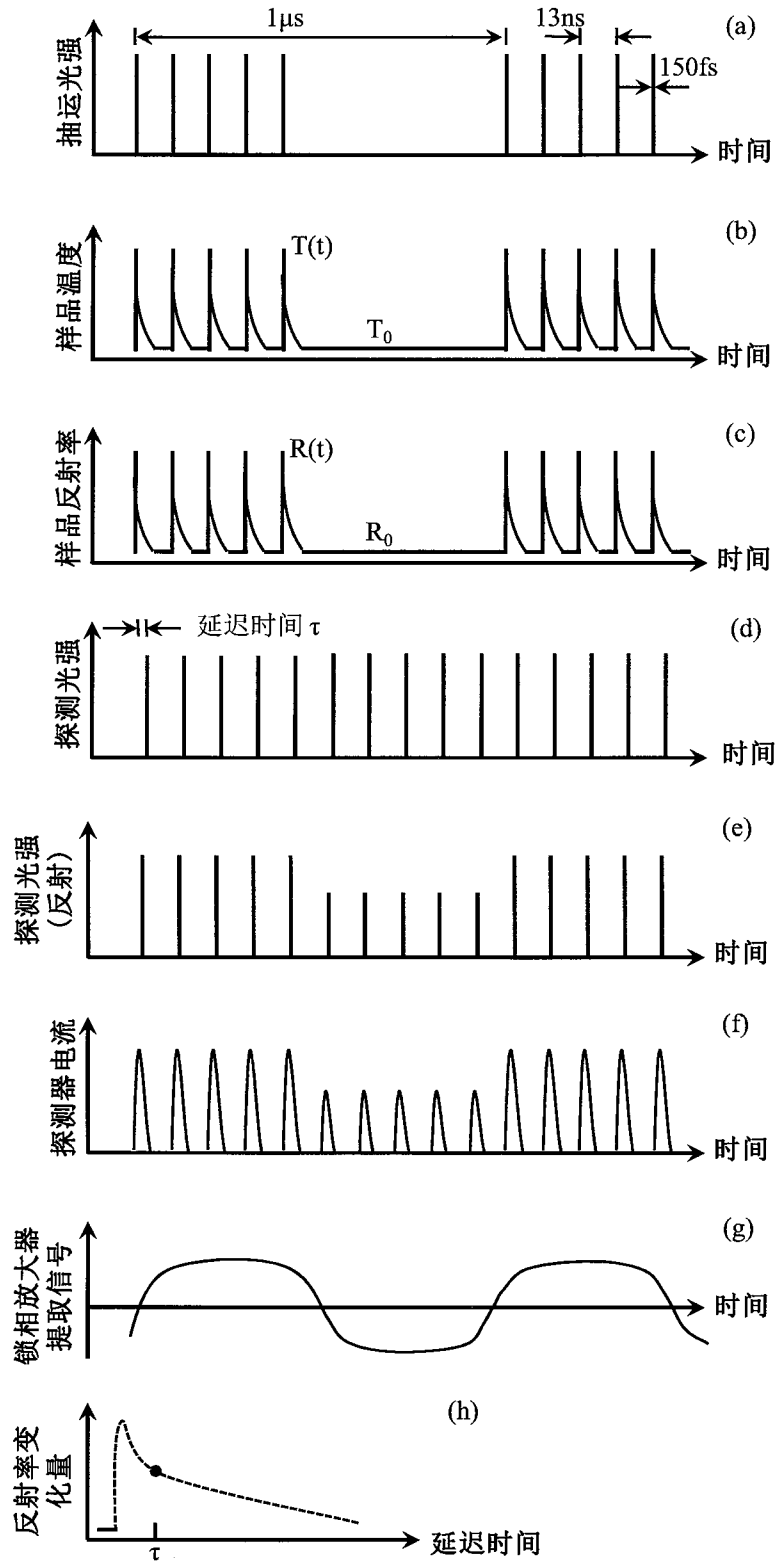


图 2-2 飞秒脉冲激光抽运探测热反射法原理

2.2 两步热传导模型

本节将会讨论基于非平衡电子-声子相互作用理论的抛物两步热传导模型 (PTS)，也叫双温度模型。PTS 模型是针对超短激光脉冲加热金属问题提出的，当加热时间和热化时间在同一量级甚至更小时，自由电子还没有来得及通过碰撞把热量传给晶格就被加热。这样，在一个极短的时间范围内，同一区域内的电子温度和声子温度会出现一个明显的差值。这就是通常所讲的金属中非平衡加热过程。这种非平衡热过程一般持续几个皮秒。抽运激光的光斑直径一般在几微米至几十微米范围，而在皮秒时间尺度，热能在材料内部传递的深度一般在几十至几百纳米量级，远小于光斑直径，所以这一问题可以近似按一维处理。一维 PTS 模型^[50]可以表示为：

$$C_e(\tilde{\theta}_e) \frac{\partial \tilde{\theta}_e}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} (k_e(\tilde{\theta}_e, \tilde{\theta}_p) \frac{\partial \tilde{\theta}_e}{\partial x}) - g(\tilde{\theta}_e - \tilde{\theta}_p) + S \quad (2-1)$$

$$C_p \frac{\partial \tilde{\theta}_p}{\partial t} = g(\tilde{\theta}_e - \tilde{\theta}_p) \quad (2-2)$$

在 PTS 模型中出现了两种温度：电子温度 $\tilde{\theta}_e$ 和声子温度 $\tilde{\theta}_p$ 。根据 Fann 等^[48]的结论，电子温度 $\tilde{\theta}_e$ 除了在超短激光脉冲照射后的最初几百飞秒内只能近似表征电子能量状态外，此后时间里完全可以准确表征电子的能量状态。声子温度 $\tilde{\theta}_p$ 是晶格内能的表征。由于 PTS 模型引入了两种温度，所以此模型又称为双温度模型。

PTS 模型包括两个方程，式 (2-1) 和 (2-2)，分别用来描述能量在电子体系和晶格体系中的输运过程。激光加热引入的热源项只出现在电子能量控制方程中，如式 (2-1) 所示，这说明激光的辐射能量只被电子吸收，这也是激光非平衡加热产生的主要原因。电子吸收辐射能量后，要向材料内部输运能量；式 (2-1) 右边第一项为扩散项，表明热能在电子体系中的输运方式仍然是扩散。但热能不仅在电子间传递，还通过电子与声子间的相互作用把部分能量传递给周围的晶格。电子向晶格传递能量体现在两个控制方程的共有部分 $g(\tilde{\theta}_e - \tilde{\theta}_p)$ 。此共有部分在式 (2-2) 中体现为热源，即电子传递给晶格的热能是通过此热源项引入到声子温度控制方程的。

在式 (2-1) 中, 此共有项为热汇, 表示热能从电子温度体系流失。由于电子的导热系数要远远大于晶格的导热系数, 所以热能通过晶格在空间的扩散可以忽略不计, 表现在式 (2-2) 中是没有扩散项。

$C_e(\tilde{\theta}_e)$ 是电子的体积比热容。电子的体积比热容是电子温度的函数, 一般认为与电子温度成正比^[50]。 C_p 是晶格的体积比热容, 一般认为其为常量, 不随电子温度及声子温度变化。 $k_e(\tilde{\theta}_e, \tilde{\theta}_p)$ 是电子的导热系数。电子的导热系数是电子温度和声子温度的函数, 一般认为与电子温度成正比, 与声子温度成反比。具体函数形式可以表示为^[50]:

$$k_e(\tilde{\theta}_e, \tilde{\theta}_p) = k_0 \frac{\tilde{\theta}_e}{\tilde{\theta}_p} \quad (2-3)$$

其中, k_0 是初始温度下的电子导热系数, 此时电子温度与声子温度处于平衡状态。

g 是电-声子耦合因子, 表征电子与晶格间能量传递强度。一般认为电-声子耦合因子是常数, 不随电子温度和声子温度改变。 S 是由于激光加热引入的热源项, 在时间坐标轴上呈高斯分布, 与激光脉冲形状一致; 在空间坐标轴上呈指数分布, 与金属材料的吸收特性一致, 其形式为:

$$S(x, t) = 0.94 \frac{Q_{pump}}{A t_p \delta} \exp\left(-\frac{x}{\delta} - 4 \ln 2 \left(\frac{t}{t_p}\right)^2\right) \quad (2-4)$$

其中 Q_{pump} 为单个抽运脉冲作用下样品表面吸收的激光能量, A 为抽运光的截面积, δ 为激光吸收深度, t_p 为单个激光脉冲的时间宽度。

方程 (2-1) 和 (2-2) 的边界条件为绝热。利用飞秒激光抽运探测热反射技术观测激光非平衡热输运过程, 被加热物体的温升一般不会很大, 而且考虑的热传输时间范围很短, 因此热能通过辐射向空间的散失, 以及通过导热向基体的渗透可以忽略, 绝热边界条件可以成立。绝热边界条件具体表示为:

$$\frac{\partial \tilde{\theta}_e}{\partial x}(0, t) = \frac{\partial \tilde{\theta}_p}{\partial x}(0, t) = 0 \quad (2-5)$$

$$\frac{\partial \tilde{\theta}_e}{\partial x}(d, t) = \frac{\partial \tilde{\theta}_p}{\partial x}(d, t) = 0 \quad (2-6)$$

其中 d 为金属膜的厚度。

方程初始条件的确定一般要考虑热源项的表达形式。从式 (2-4) 可以看出，在 $t=0$ 时刻，脉冲激光的峰值正好到达金属表面。如果要考察一个完整的激光脉冲作用金属后的温度响应，应该从更早的时刻算起。考虑到激光脉冲宽度的定义，一般把计算开始时刻定在：

$$t_0 = -2t_p \quad (2-7)$$

由此，均匀温度的初始条件可以表示为：

$$\tilde{\theta}_e(x, -2t_p) = \tilde{\theta}_p(x, -2t_p) = \tilde{\theta}_0 \quad (2-8)$$

其中 $\tilde{\theta}_0$ 为初始平衡温度。

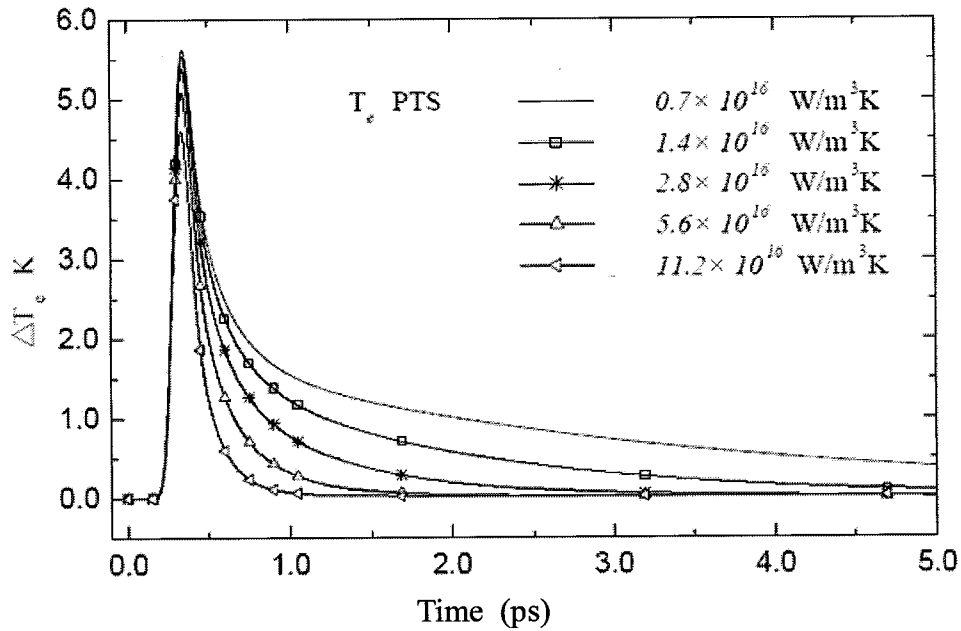


图 2-3 PTS 模型计算电-声子耦合因子对飞秒脉冲激光加热后金膜表面电子温度变化过程的影响

图 2-3 给出了电-声子耦合因子 g 对 PTS 模型中预测的受飞秒激光加热后样品表面处电子温度变化过程的影响。其中 $d = 200 \text{ nm}$ 、 $k_e = 315 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ 、 $C_e = 2.4 \times 10^4$

$J/(m^3 \cdot K)$ 、 $C_p = 2.5 \times 10^6 J/(m^3 \cdot K)$ 。在 PTS 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-声子相互作用把能量传递给晶格。电-声子耦合因子 g 是表征电子与声子间作用强度的参数, g 越大表示两者作用越强。因此, 在电子导热系数相同的情况下, 随着 g 值的增加电子向晶格传递能量的速度越大, 电子温度下降速度也就越大, 如图 2-3 所示。此外由于 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。

2.3 柱坐标下傅里叶热传导模型

当时间尺度大于 100 ps 时, 可以认为电子-声子、声子-声子间的非平衡过程都已经完全结束, 时间尺度上的非傅里叶效应消失。在空间尺度上, 对于纳米结构材料来讲, 结构尺寸可能与声子平均自由程相当, 使得热输运过程并不是纯扩散过程, 但是依然可以应用傅里叶模型来近似表征这个输运过程, 只是物性参数可能与体材料的不同。所以, 这里我们使用傅里叶热传导模型来模拟抽运激光脉冲加热材料表面后 100ps 之后的热输运过程。此外, 在本节的推导过程中还需要用另外一个假设: 样品的温度-反射率响应为线形连续的。

2.3.1 周期热源条件下的热传导模型

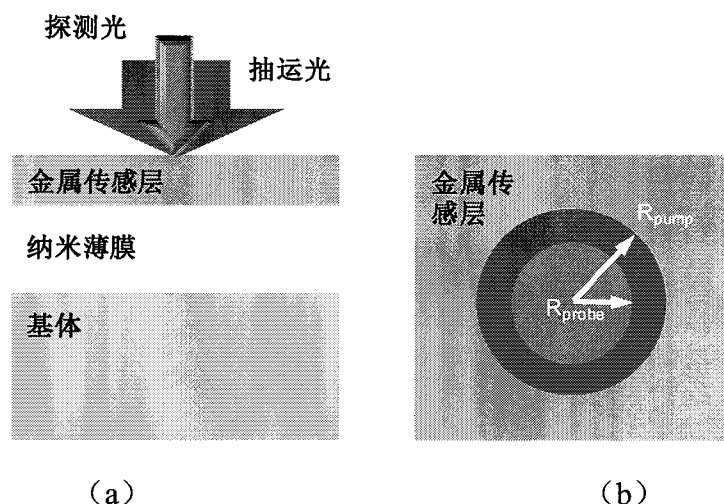


图 2-4 抽运光和探测光聚焦到多层膜结构样品表面

如图 2-4(a) 为用于薄膜物性测量的典型三层结构示意图；(b)为探测光与抽运光聚焦在样品表面的俯视图。这种三层结构样品由一层金属传感层，一层待测薄膜和基体材料组成。金属传感层的功能是同时作为抽运光的吸收层和探测光的温度传感器。抽运光的热量被铝膜吸收后扩散到下面各层并穿过它们之间的界面。探测光经过铝膜表面的反射后，携带该温度信号被探测器（光电二极管）吸收，转化为电信号，再输送给锁相放大器加以滤波和放大。对于单层膜在频域内求解傅立叶定律，而多层膜及多界面结构的热传导方程需要使用传输矩阵方法加以推导^[112]。

2.3.1.1 单层薄膜或界面

在一层薄膜内，圆形表面加热热传导方程可以写为式 (2-9) 的柱坐标形式：

$$\frac{k_r}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \tilde{\theta}}{\partial r} \right) + k_z \frac{\partial^2 \tilde{\theta}}{\partial z^2} = \rho c \frac{\partial \tilde{\theta}}{\partial t} \quad (2-9)$$

其中 r 为径向坐标， z 为法向坐标， t 是时间坐标， $\tilde{\theta}$ 为温度， ρ 为材料密度， c 为比热容， k_r 和 k_z 分别为平行于和垂直于膜表面的热导率。

为了便于柱坐标下的计算，对式 (2-9) 进行零阶 Hankel 变换可以得到

$$-k_r l^2 \theta(l) + k_z \frac{\partial^2 \theta(l)}{\partial z^2} = \rho c \frac{\partial \theta(l)}{\partial t} \quad (2-10)$$

其中 l 是变换变量， θ 是 Hankel 变换下的温度。在热反射方法的测量中，抽运光脉冲串被调制到频率 ω_0 下，然后锁相放大器将这个探测光信号在这个调制频率下的分量分离出来。所以我们需要找到方程 (2-10) 在频域下面的解，其形式如下：

$$\theta = u \exp[i(\omega t - \xi)] \quad (2-11)$$

其中 u 只是 z 的函数，而 ξ 是任意常数。这个解 θ 具有周期为 $2\pi/\omega$ 的形式。将式 (2-11) 代入式 (2-10) 得到：

$$\frac{\partial^2 \theta(\omega, z)}{\partial z^2} = q^2 \theta(\omega, z) \quad (2-12)$$

其中

$$q = \sqrt{\frac{k_r l^2 + i \rho c \omega}{k_z}} \quad (2-13)$$

方程 (2-12) 的一般解为

$$\theta(z) = \alpha \exp(qz) + \beta \exp(-qz) \quad (2-14)$$

$$F(z) = -\alpha k_z q \exp(qz) + \beta k_z q \exp(-qz) \quad (2-15)$$

其中 α 和 β 为常数, $\theta(z)$ 和 $F(z)$ 是在坐标 z 处的温度和热流。令 θ 和 F 分别为 $z=0$ 处的温度和热流, θ' 和 F' 分别为 $z=d$ 处的温度和热流。这四个量之间的关系可以表示为

$$\begin{bmatrix} \theta' \\ F' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \gamma_1 & \gamma_2 \\ \gamma_3 & \gamma_4 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \theta \\ F \end{bmatrix} \quad (2-16)$$

通过将式 (2-14) 和式 (2-15) 代入式 (2-16), 可以将 α 和 β 消去, 这样就可以得出

$$\gamma_1 = \gamma_4 = \cosh(qd) \quad (2-17a)$$

$$\gamma_2 = -\sinh(qd)/(k_z q) \quad (2-17b)$$

$$\gamma_3 = -k_z q \sinh(qd) \quad (2-17c)$$

当考虑热流是扩散通过一层界面的时候, 根据 Kapitsa 理论, 在界面的两侧将会有有一个温度的跳变, 而在这里描述传热过程的物理量为界面热导 G , 其定义式为

$$F = F' = G(\theta - \theta') \quad (2-18)$$

将式 (2-18) 写成矩阵的形式:

$$\begin{bmatrix} \theta' \\ F' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & -1/G \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \theta \\ F \end{bmatrix} \quad (2-19)$$

由此我们的到, 式 (2-16) 和式 (2-19) 分别是傅立叶导热定律下热传导方程在薄膜内和界面上的矩阵形式解。

2.3.1.2 多层膜结构

在多层膜结构的内部传热过程中, 既包括单层膜内的热传导也包括界面上

的热传导。假设一个具有 n 层的多层结构，如图 2-5，其中每一层可以是薄膜，也可以是界面。通过式 (2-16) 和式 (2-19)，我们可以看出无论对于薄膜还是界面，其传热方程得解的矩阵形式是相似的。例如，对于第 j 层 ($j=1, \dots, n$ 该层可以是薄膜或界面)，其上表面温度和热流分别为 θ_j 和 F_j ，下表面温度和热流分别为 θ_{j+1} 和 F_{j+1} ，那么这两组量可以通过一个矩阵 M_j 联系起来，形式如下：

$$\begin{bmatrix} \theta_{j+1} \\ F_{j+1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A_j & B_j \\ C_j & D_j \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \theta_j \\ F_j \end{bmatrix} = M_j \begin{bmatrix} \theta_j \\ F_j \end{bmatrix} \quad (2-20)$$

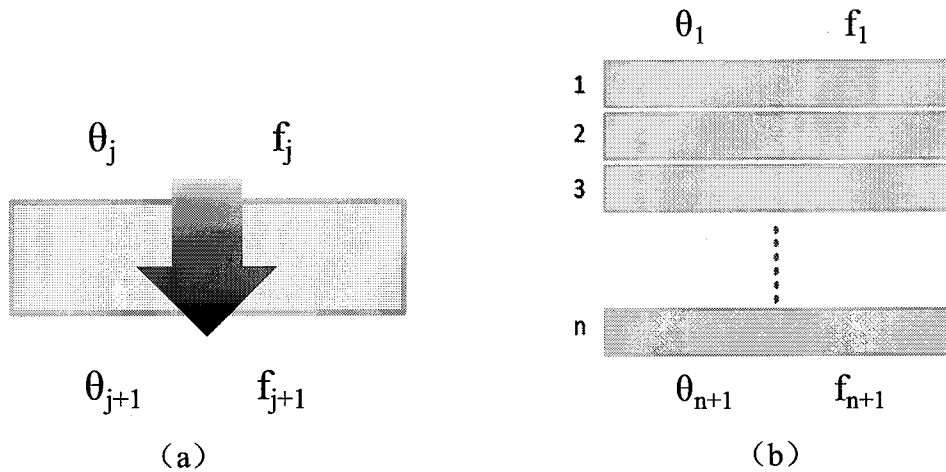


图 2-5 将热传导模型从单层结构向多层结果的推广：(a) 单层膜或单个界面两侧的温度和热流；
(b) 多层膜及界面的温度和热流

式 (2-20) 告诉我们，当我们知道单层结构下表面的温度和热流的时候，就可以通过将其与一个矩阵 M_j 相乘，就能得到上表面上的温度和热流。所以，多层膜结构的上下表面之间的温度热流关系就可以通过将各层的传热矩阵表达式乘起来而获得。这样我们就可以得到：

$$\begin{bmatrix} \theta_{n+1} \\ F_{n+1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \theta_1 \\ F_1 \end{bmatrix} \quad (2-21)$$

其中

$$\begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix} = M_n M_{n-1} \dots M_1 \quad (2-22)$$

而 θ_l 和 F_l 分别为多层膜结构上表面的温度和热流, θ_{n+l} 和 F_{n+l} 分别为多层膜结构下表面的温度和热流。根据我们实验的具体情况, 可以假设最上层为热流边界条件, 则 F_l 为已知, 而最下层 (第 n 层) 为半无穷大边界条件, 所以有 $F_{n+l}=0$ 。这样我们就可以以将式 (2-21) 写成

$$\theta_l = -\frac{D}{C} F_l \quad (2-23)$$

其中 C 和 D 可以由式 (2-22) 计算得出。

现在考虑为样品上表面加柱坐标下的激光引起的热流, 该热流为高斯分布

$$\tilde{I}_{pump}(r) = \frac{2Q_{pump}}{\pi R_{pump}^2} \exp\left(-\frac{2r^2}{R_{pump}^2}\right) \quad (2-24)$$

对式 (2-24) 进行 Hankel 变换, 得到

$$F_l(l) = I_{pump}(l) = \frac{Q_{pump}}{2\pi} \exp\left(-\frac{l^2 R_{pump}^2}{8}\right) \quad (2-25)$$

其中 Q_{pump} 是样品表面所吸收的抽运光的功率, R_{pump} 是抽运光聚焦的光斑半径 (如图 2-4 所示), 该光斑半径的定义为占光斑的总功率 $(1-1/e^2)$ 处的圆盘的半径。将式 (2-25) 代入式 (2-23) 得到上表面温度的表达式为

$$\theta_l(l) = -\frac{D}{C} \frac{Q_{pump}}{2\pi} \exp\left(-\frac{l^2 R_{pump}^2}{8}\right) \quad (2-26)$$

由于本实验中的样品在抽运光加热后的温升较小, 表面温度与探测光的反射率之间可近似看做成线形关系, 则表面温度变化的信号可以通过测量探测光反射率的变化来获得。令 Q_{probe} 为探测光的功率, R_{probe} 为探测光聚焦的光斑半径。则由探测光携带的热反射的信号 $H(l)$ 应该表示为表面温度 θ_l , 热反射系数 ν 及探测光功率密度分布三者的乘积:

$$H(l) = \nu \frac{Q_{probe}}{2\pi} \exp\left(-\frac{l^2 R_{probe}^2}{8}\right) \theta_l(l) = -\nu \left(\frac{D}{C}\right) \frac{Q_{pump} Q_{probe}}{4\pi^2} \exp\left[-\frac{l^2 (R_{pump}^2 + R_{probe}^2)}{8}\right] \quad (2-28)$$

式 (2-28) 表示在 Hankel 空间下的表面热反射信号。我们需要对式 (2-28) 进行反 Hankel 变换, 得到真实空间下频域热反射信号 $\tilde{H}(\omega)$:

$$\tilde{H}(\omega) = -\nu \frac{Q_{pump} Q_{probe}}{2\pi} \int_0^\infty l \left(\frac{D}{C} \right) \exp\left[-\frac{l^2 (R_{pump}^2 + R_{probe}^2)}{8} \right] dl \quad (2-29)$$

2.3.2 锁相放大器得到的响应信号

式(2-29)这个热反射信号实际上是连续光探测下的信号，对于用一系列重复的脉冲串作为探测光的情况，则根据采样定理可以得到^[74]

$$\tilde{Z}(\omega_0) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} \tilde{H}(\omega_0 + m\omega_s) \exp(im\omega_s \tau) \quad (2-30)$$

其中 τ 为探测光与抽运光之间的延迟时间， ω_s 为重复频率(在本实验中为 80 MHz) 这个信号最终被送往锁相放大器进行滤波。

锁相放大器(lock-in amplifier)可以从探测信号 $\tilde{Z}(\omega_0)$ 中提取出在调制频率 ω_0 下的谐频信号而滤除其他信号。从锁相放大器输出的信号包括实部和虚部两部分信号。这两部分信号与输入的参考信号 $\exp(i\omega_0 t)$ 作对比，分别对应为同相信号(in-phase signal) V_{in} 和反相信号(out-of-phase signal) V_{out} 。根据式(2-30)，这两部分信号分别可以表示为：

$$V_{in} = \text{Re}[\tilde{Z}(\omega_0) \exp(i\omega_0 t)] \quad (2-31)$$

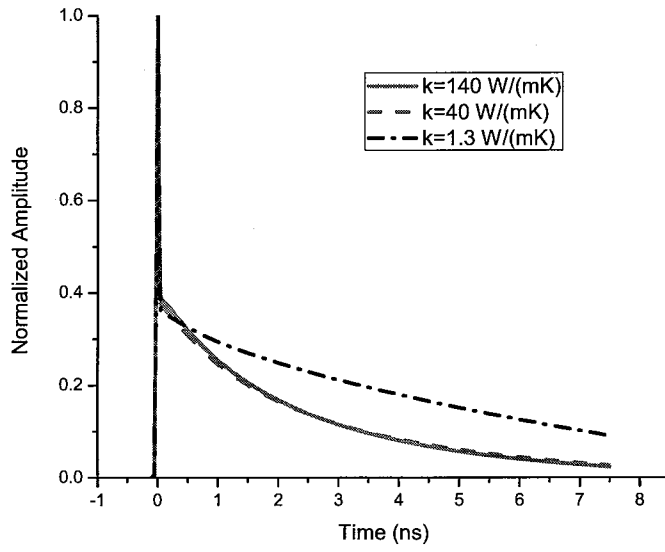
$$V_{out} = \text{Im}[\tilde{Z}(\omega_0) \exp(i\omega_0 t)] \quad (2-32)$$

锁相放大器还可以输出量外一对信号：幅值(amplitude) Amp 和相位(phase) φ ，这两个信号可以由同相信号和反相信号计算得到：

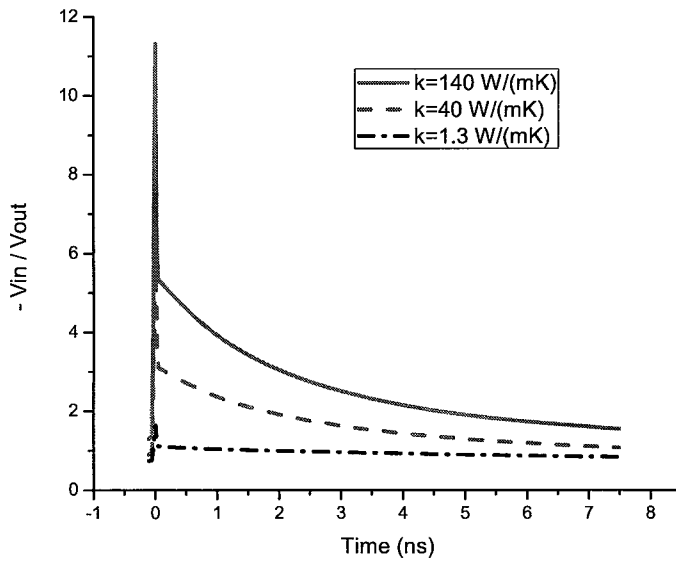
$$Amp = (V_{in}^2 + V_{out}^2)^{1/2} \quad (2-33)$$

$$\varphi = \arctan\left(\frac{V_{out}}{V_{in}}\right) \quad (2-34)$$

但在实际数据拟合的过程中，我们选择用同相信号于反相信号之比 ($-V_{in}/V_{out}$) 的测量值与模拟计算值进行比较，原因为：与幅值信号或同相信号相比，($-V_{in}/V_{out}$) 会将受噪音和光斑变化等外界因素的影响减小一个数量级^[74]，且不像处理幅值那样需要进行归一化。



(a)



(b)

图 2-6 多层膜结构傅里叶模型在不同热导率情况下的计算结果，计算中使用的样品为 100 nm Al 膜与基体的两层结构。(a) 归一化的幅值信号；(b) $(-V_{in}/V_{out})$ 信号

图 2-6 为根据本小节的模型计算出的两侧结构的模拟信号曲线：(a) 归一化的幅值信号；(b) $(-V_{in}/V_{out})$ 信号。计算所用到的参数为第一层 $d = 100 \text{ nm}$ ， $k = 237$

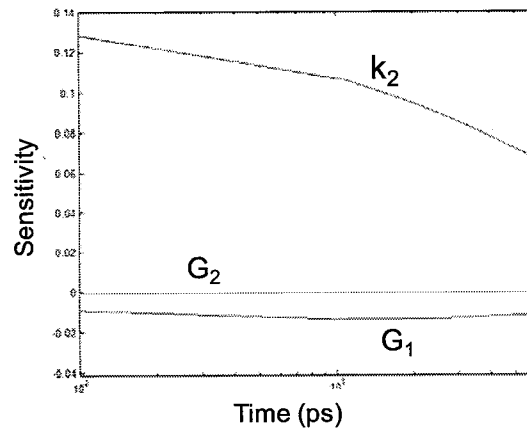
$\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, $C=2.32\times 10^4 \text{ J}/(\text{m}^3\cdot\text{K})$; 第二层为半无穷大基体, $C=2.4\times 10^4 \text{ J}/(\text{m}^3\cdot\text{K})$, 分别取 3 个不同的热导率 $k = 140、40、1.3 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$; 两层之间的界面热导为 $G=120 \text{ W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$; 调制频率为 1 MHz 。可以从曲线的对比中看出, $(-V_{in}/V_{out})$ 信号对不同热导率的区分要明显好于幅值信号。

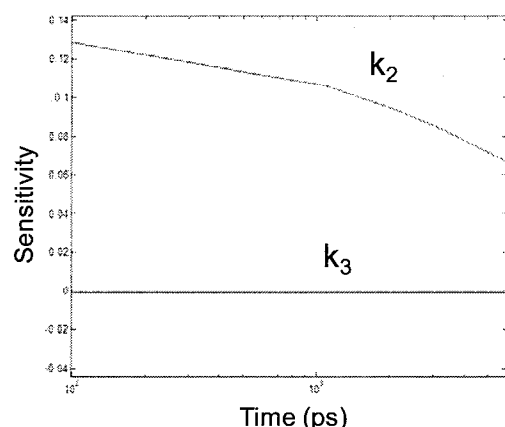
2.3.3 信号敏感度分析方法

测量信号对某一热物理性质的 x 的敏感度的定义式为^[116]

$$S_x = \frac{d(-V_{in}/V_{out})/(-V_{in}/V_{out})}{dx/x} \quad (2-35)$$

其中 $d(-V_{in}/V_{out})/(-V_{in}/V_{out})$ 是 $-V_{in}/V_{out}$ 信号的微小波动, x 是感兴趣的物理量, 它可以是图 2-5 中所示多层膜结构中的某一层的热导率、热容或者界面热导等热物性, 也可以是薄膜厚度等参数。敏感度的值越大, 说明测量信号受该物理量的影响越大, 则测量结果的精度也就越大, 反之则会精度越低。





(a)

(b)

图 2-7 三层结构模拟信号的敏感度分析

如图 2-7 为应用式 (2-35) 得到的三层膜结构的模拟信号的敏感度分析曲线。样品组成为 100 nm Al 膜, 1 μm SiO_2 膜和 Si 基体。 k_i ($i=2,3$) 和 G_j ($j=1,2$) 分别为热导率和界面热阻。通过计算和对比敏感度曲线, 可以更直观的了解信号对各个参数的敏感程度, 从而为更精确的测量提供判断分析的方法。

2.4 本章小结

本章中首先详细介绍了脉冲激光抽运探测法的实验原理, 各部分功能, 及该方法的主要研究对象——包括超短时间尺度的非平衡热输运过程的测量和微纳米空间尺度下热输运性质的测量。

针对超短脉冲抽运探测热反射方法的原理, 对两个传热模型进行了推导和分析——抛物两步模型和柱坐标下傅里叶热传导模型。抛物两步模型描述的是百飞秒-皮秒时间范围内金属电子与声子之间的非平衡热输运过程; 而傅里叶模型主要是用来描述多层膜结构下, 百皮秒到纳秒时间范围的内热输运过程, 研究这个过程可以为本文第 4,5,6 章中对纳米结构材料热物性测量提供理论模型。

最后介绍了敏感度分析法, 该方法是考量实验测量结果的精确性和有效性的的重要手段, 并可以为测量方法的改进及测量精度的提高提供理论指导。

第3章 飞秒激光抽运探测热反射系统的建立

飞秒激光抽运探测热反射测量原理本身已经比较复杂,然而,实现其测量的功能更是困难重重。本章内容将主要针对该测量系统的设计方案,主要设备和模块以及系统调试和参数测定方法开详细讨论。最终实现对超快非平衡热输运过程的观测和对微米纳米尺度材料热物性的准确测量。

3.1 飞秒激光抽运探测热反射系统总体设计方案

根据在第2章中介绍的系统原理,我们提出了如图3-1(a)的总体设计方案。80 MHz、800 nm、100 fs 的激光脉冲串从 Ti 蓝宝石激光发出,首先经过光隔离器,它的功能类似电路里的二极管,具有一定偏振方向的激光只能从一侧通过,它可以有效的组织反射回来的光进入激光器,从而避免激光由于过热而出现不稳定甚至是损坏。激光经过光隔离器后将进入一个分光模块,使激光可以按一定能量比例分成两束,一束为抽运光,另一束为探测光。

抽运光经过电光调制器(EOM),加载一个调制周期信号,然后经过2X扩束器,使光束直径增大到原来的2倍。这里增大光束直径的目的是为了减少激光由于经过的路程较长而发散,理论证明^[151],激光光束直径越大,在传播相同距离后发散角度越小。探测光首先经过倍频(SHG)模块,可以产生二次谐波,即400 nm的激光,该激光具有和入射光相同的频率和相近的脉冲宽度。这是该系统最重要的一项进步,使得双波长的光路设计得以实现。具有双波长设计的抽运探测系统,在探测光进入探测器之前,可以使用高选择透过性滤光片将抽运光彻底滤除。窄带滤光片滤除抽运光的效率可以达到 10^{-7} 至 10^{-9} ,大大优于应用偏振方法的 10^{-3} 至 10^{-4} 的滤除效率,从而从根本上解决常规单波长系统中信噪比过低的难题,可以大幅提高测量精度,实现对样品表面反射率变化的更精确测量。倍频后的探测光经过电控位移平台,实现时间延迟的控制。我们使用了60厘米超长位移平台,并采用双反射光路设计,实现可测信号时间长度达到8纳秒,不仅拓宽了可观测的时间范围,同时也可以大大提高对样品热物性测量的准确度。

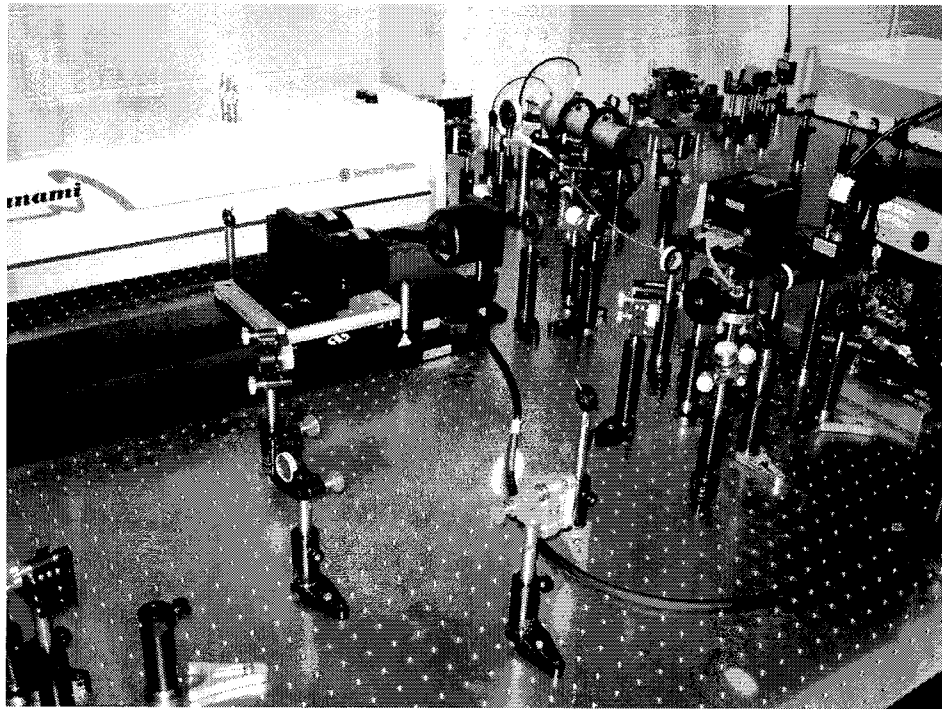
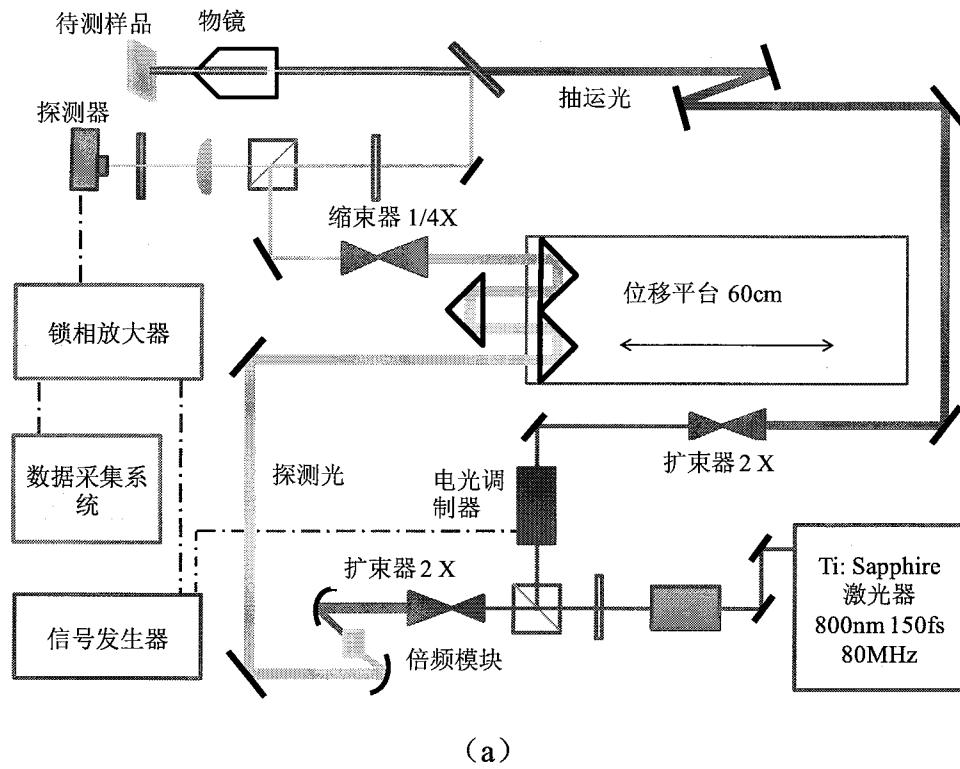


图 3-1 双波长抽运探测热反射实验系统 (a) 光路示意图; (b) 实验装置照片

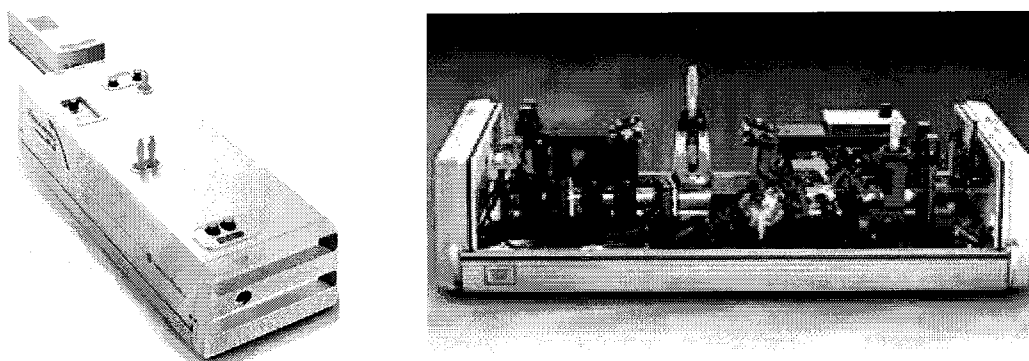
探测光和抽运光在进入聚焦物镜之前，通过冷光镜合为一束共线光。共线的光

路设计具有调试简洁的特点,且聚焦光斑形状更接近圆形,是聚焦光路设计的首选。但是以往的系统多数没有采用这种设计,其原因是探测光与抽运光共线后,进入探测器的抽运光会比非共线的设计方法增加很多,不利于信号采集和处理。由于我们已经实现了双波长的设计方案,使得这个问题得以充分解决。

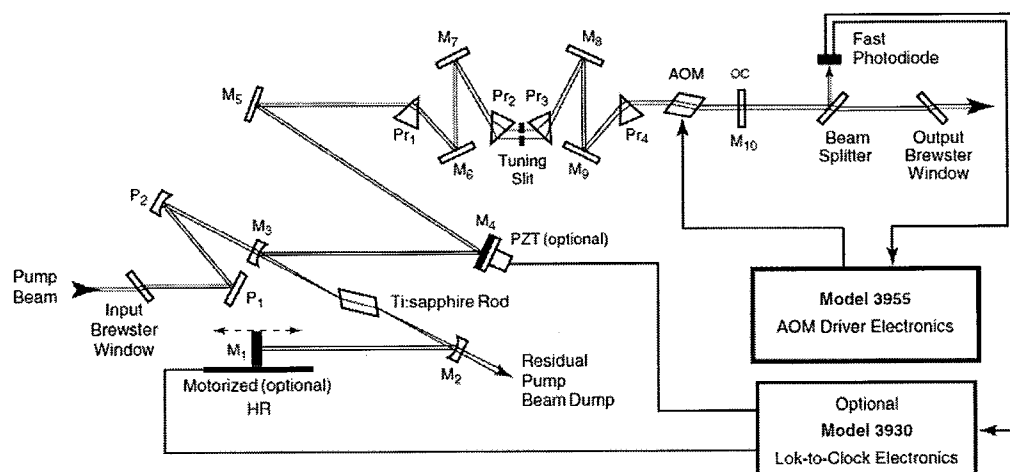
探测光由样品表面原路返回,再次经过物镜后恢复为平行光。进入探测器后,光强信号被转化为电压信号,并被输送到锁相放大器,提取其在调制频率上的信号分量。由锁相放大器输出该信号的同相信号、反相信号、幅值信号和相位信号。移动位移平台,即改变延迟时间 τ ,便可以得到热反射信号随时间变化的曲线。

3.2 主要仪器及模块

3.2.1 飞秒脉冲激光器



(a)



(b)

图 3-2 SpectraPhysics 生产的飞激光器 (a) 外部及内部的照片; (b) 激光器光路设计示意图

在这套系统中,所使用的飞秒激光器为光谱物理公司的被动锁模钛宝石飞秒激光器,脉冲激光波长为 800nm,脉宽约 100 fs,重复频率 80MHz。如图 3-2 所示,(a) 为激光器的外部、内部照片;(b) 为激光器光路设计示意图。

3.2.2 电光调制器

电光调制器(EOM)与声光调制器(AOM)的用途都是为激光束加载周期调制或脉冲调制信号的。但是这两种仪器的原理及性能的差别却非常大。EOM 的原理是 KDP 晶体在电压作用下,其光学性质会发生改变,可以通过控制,使得激光在晶体内传播时其偏振方向或者不变或者改变 90 度。在出光处配合放置一块偏振分光棱镜,就可以实现对激光加载信号的目的。EOM 响应时间较快,可以实现 DC 到 30 MHz 频率范围内的调制。如图 3-3 为本实验系统中所使用的 Conoptics 公司生产的 Model 350-160-01。

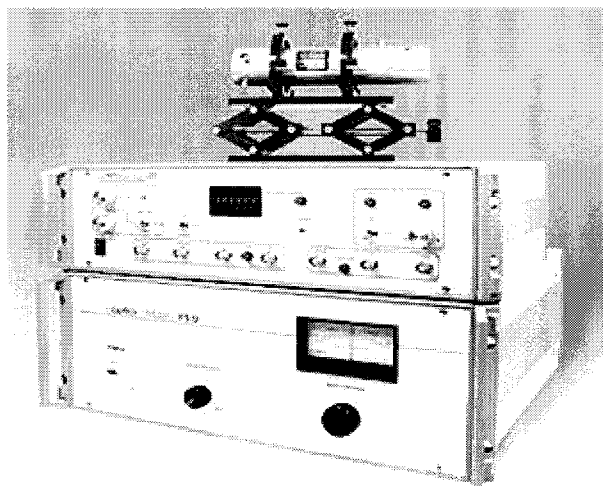


图 3-3 Conoptics 生产的电光调制器

AOM 的基础是传播中的弹性波引起折射率的变化。当有足够宽度的声波在介质中传播,在介质中引起材料结构上疏密交替的折射率有微小差别的层次,它对细的入射光束相当于一个体积光栅的衍射作用。平面入射光波入射到声光调制介质以后,介质各层对入射光有散射作用,这种散射作用相当于晶体中晶面对光的部分反射和部分投射作用。当入射光满足布拉格衍射条件时,能够得到强度最大的衍射光

束。这就是声光调制器使用的声光调制效应。声光调制器响应较慢，一般有效调制的最高频率在 2 MHz 左右。

3.2.3 锁相放大器

我们选择的锁相放大器为 Stanford Research System 生产的 SR844，如图 3-4 所示。锁相放大器是用来测量微小交流信号的仪器，它能够对纳伏级的微小信号进行测量。当被测量信号被比它大上千倍的噪声淹没时，锁相放大器仍然能够做到正确的测量。锁相放大器的主要优点为“窄的频宽”，能将电路特定的频率与相位提取出来，而获得需要的测量信号。

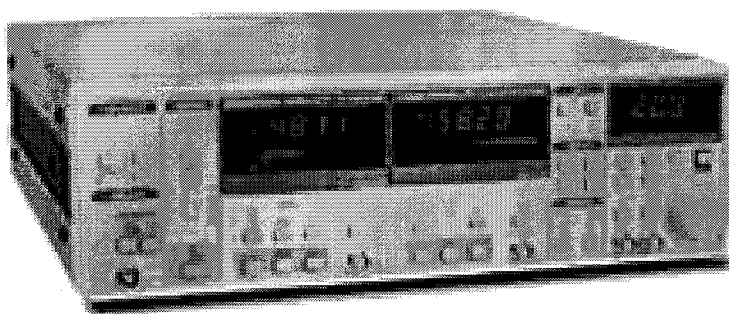


图 3-4 Stanford Research 生产的锁相放大器

锁相放大器从噪声中提取信号是通过一种称为 PSD (Phase-Sensitive Detection) 的技术实现的^[152]。首先锁相放大器的工作需要一个参考信号，此信号一般来自振荡器或函数发生器。如果用函数发生器作为一个实验的信号源来考察实验的响应信号，那么信号发生器的同步输出则可以作为锁相放大器的参考信号。锁相放大器一般通过混频器来实现实验的响应信号与参考信号的相乘。通过一个低通滤波器滤掉高频部分，可以得到被测量信号同相信号和反相信号，而幅值信号和相位信号可以通过前面两个信号计算出来。本文采用的锁相放大器为 Stanford Research 公司的 SR844，它能实现的测量范围为：25 kHz 到 200 MHz，图 3-9 给出了 SR844 锁相放大器的照片。

3.2.4 分光模块

飞秒激光抽运-探测热反射系统中的抽运光和探测光可以通过对同一束激光进行分光来实现。如图 3-5 所示，激光光束首先通过起偏器，使本来水平偏振的激光在竖直方向有一定的分量，起偏器可以是 $1/2$ 或 $1/4$ 玻片。偏振方向发生变化的激光进入偏振分光棱镜后，水平方向和竖直方向上的分量分离。分离出来的两束激光用来充当抽运光和探测光。两束激光偏振方向相互垂直，使得抽运光和探测光得以区分。起偏器一般装在可以旋转调节的调整架上，通过旋转起偏器可以改变激光偏振方向在水平和竖直方向上的分量的比例，从而改变两束激光的强度之比，实现不同比例分配方案。

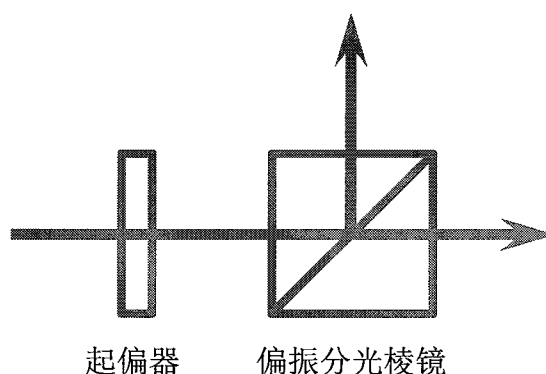


图 3-5 分光模块示意图

3.2.5 倍频模块

倍频模块（SHG）的原理是应用光经过 BBO 晶体时可产生二次谐波的特性，把波长为 800 纳米近红外光聚焦在 BBO 晶体上，产生波长为 400 纳米的蓝光（如图 3-6（a）所示）。在实验中我们应用这束蓝光作为探测光。应用倍频光的目的是：加热光和探测光分别为 800 纳米和 400 纳米的不同颜色光，在两束激光从样品表面反射之后，到达探测器之前，可以使用窄带滤光片滤除 800 纳米的加热激光。由于窄带滤光片的滤除效率可以达到 10^{-7} 甚至更高的量级，大大优于应用偏振方法的 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ 的滤除效率，所以这种双波长的光路设计可以有效地提高信号信噪比，实现对样品表面反射率变化的更精确测量。在国际上，目前只有我们和 MIT 的 Gang Chen

课题组成功将这一光路设计应用在热物性测量实验系统上^[75]。图 3-6 (b) 所示，为光倍频装置(SHG)的实物照片。

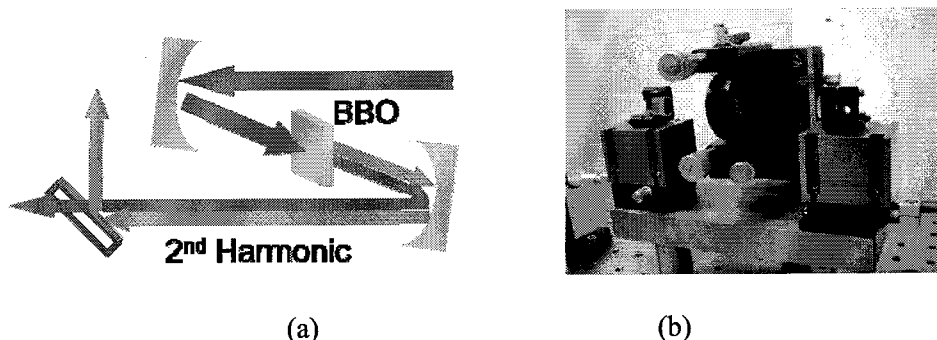


图 3-6 光倍频装置：将波长为 800nm 近红外光聚焦在 BBO 晶体上，产生波长为 400nm 的蓝光，经过冷光镜滤除近红外光，得到倍频激光束。(a)光路示意图；(b)倍频模块装置照片。

实验关键点：

- 1) BBO 晶体的倍频效率一般不超过 10%，并且与入射光功率相关，所以合理的分配抽运光和探测光的功率很重要，在本实验中，一般 SHG 入射近红外光的功率在 1W 以上；
- 2) 由于 BBO 晶体的倍频效率与入射光的角度强烈相关，所以晶体和两块聚焦凹面镜都需要做到多维精确定位；
- 3) 出射蓝光需要调节成平行光，并使用有波长选择的反射镜，滤除残余的近红外光。

3.2.6 聚焦及探测模块

这样的设计的目的：保证两束激光在聚焦到样品表面时都为圆形光斑，对后期数据处理带来方便；并使得调节两束光聚焦光斑重合更加容易。如图 3-7 所示，探测光在从位移平台上的反射镜出来之后，经过一个 1/4 X 缩束器，缩小光束直径，再由一个偏振分光棱镜反射通过 1/4 波片，使蓝光的偏振面旋转 45 度。然后经由波长选择反射镜（蓝光 45 度全反，红光 45 度全透）实现与抽运光的合束，再聚焦到阳平表面。由样品表面反射回来的蓝光会再经由相反的路线返回，再次经过 1/4 波片，使得蓝光偏振面的总偏转角积累为 90 度，此时的蓝光便可穿过偏振分光棱镜而进入探测器。这种设计的光路，简单易调节，并能够实现对光的功率最充分的利用，

一举多得。两束光共线的情况可以由激光光束波形量测器（LBP）观测得到，如图 3-8。

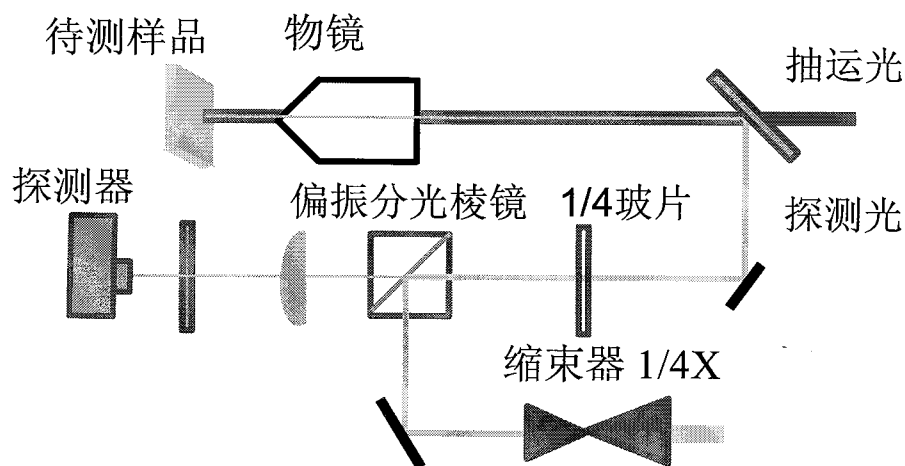


图 3-7 聚焦及探测模块的光路示意图

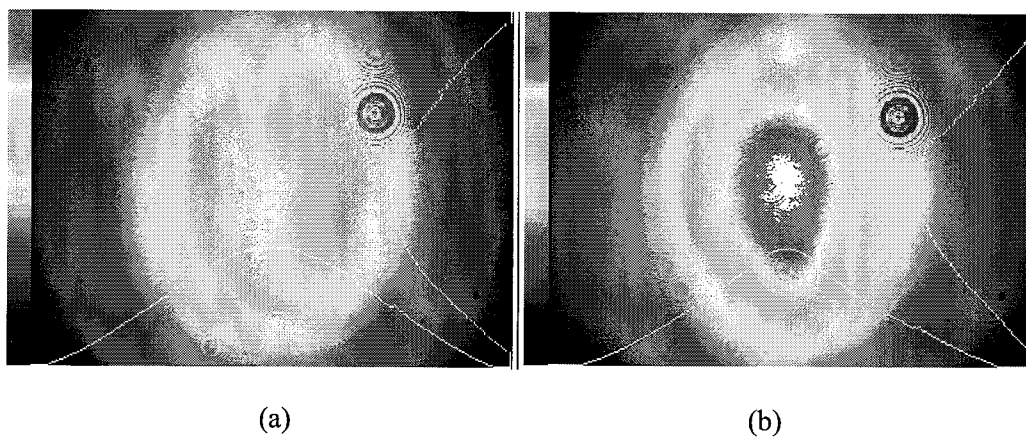


图 3-8 共线光路设计下应用激光光束波形量测器(LBP)调试加热光与探测光共轴。(a)加热光束；(b)加热光束和探测光束。

3.2.7 系统控制及数据采集软件

图 3-9 所示为由 Labview 编写的实验仪器控制及数据采集集成软件的操作界面。该软件可以实现同时对位移平台移动的步长和时间的控制，对信号发生器输出信号频率和电压的控制，对锁相放大器积分时间和数据采集的控制，及对采集到的数据

的实时绘图监测的功能。

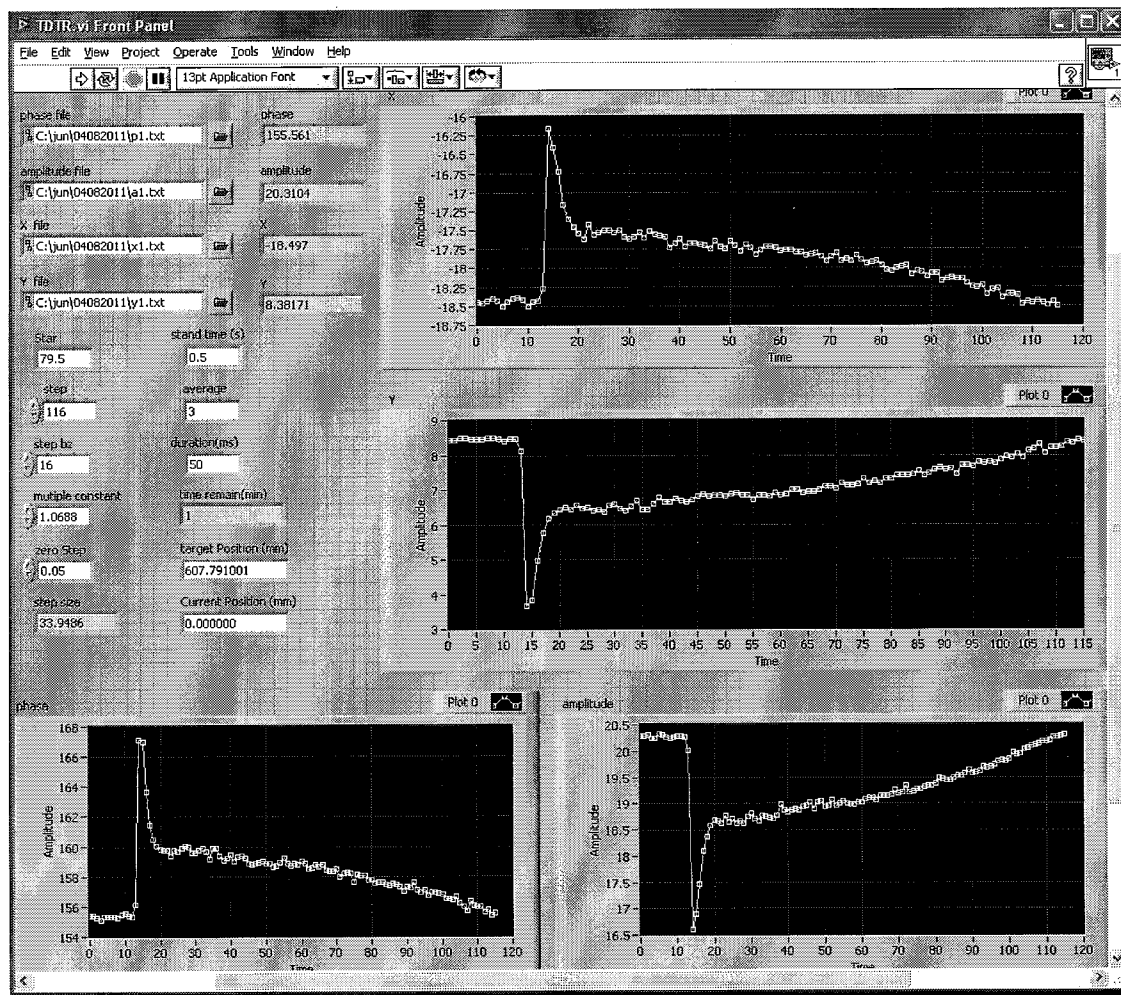


图 3-9 Labview 编写的实验仪器控制及数据采集集成软件界面

3.2.8 圆柱透镜组

由于激光器出射的光本来就具有有一点椭圆形状，经过倍频晶体后，蓝光光束界面变得更加偏离正圆，直到最后聚焦到样品前已经变成细长条形，如图 3-10 (a)。因此，我们需要采用柱面透镜组将蓝光的光束界面形状改回正圆来。这种圆柱透镜组由两个柱面透镜组成，一个凹面一个凸面，这种组合只能改变光斑在一个方向上的尺寸，而不影响另一方向，所以，只要选择正确的压缩比例，就可以将光斑形状改善，且出射仍为平行光。改善后的探测光束界面形状如图 3-10 (b) 所示，可以看出其主要部分已经非常接近正圆。

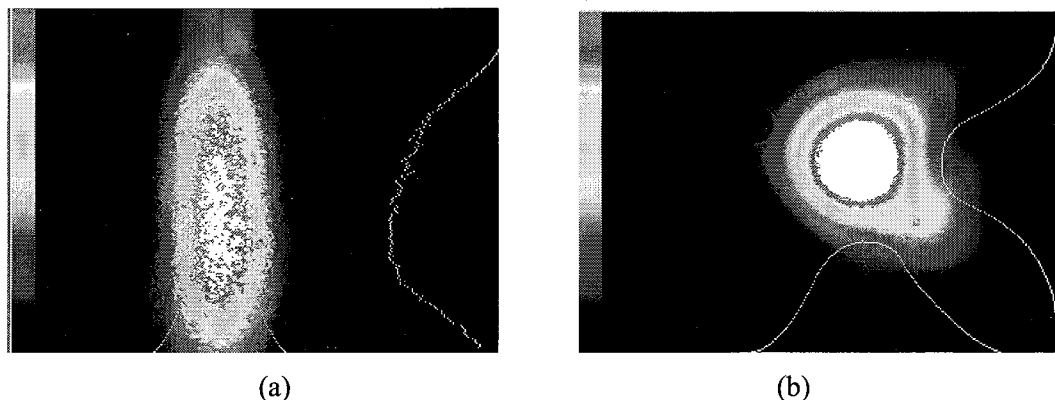


图 3-10 柱状透镜应用前后的探测光光斑形状对比(a)应用柱状透镜前，探测光为细长椭圆形；(b)应用柱状透镜后，探测光更接近圆形

3.3 系统的调试

3.3.1 光路调试

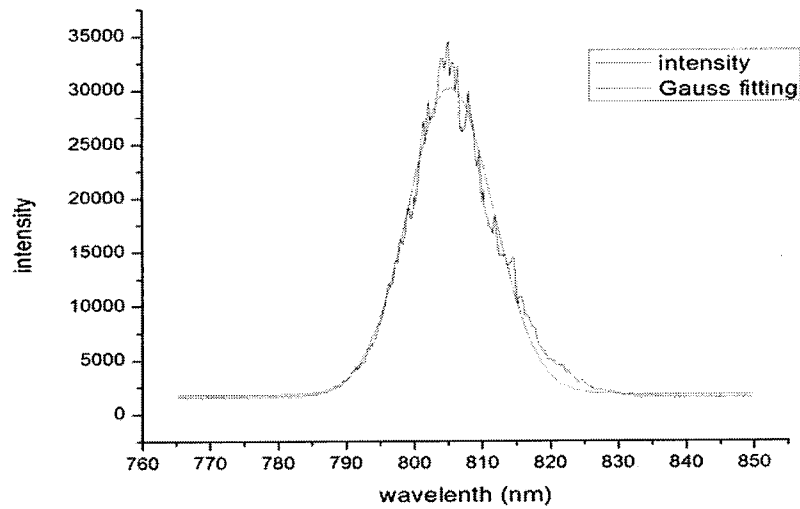
由于该实验系统测量的是微小信号，所以在调试过程中必须使每一项环节都达到最佳状态，否则就测量不到正确的信号。在开始调试之前要先将主要器件预热，比如激光器，锁相放大器等；确认各仪器的接地良好，这对减少信号的噪音很重要；然后确定各仪器之间的通讯线路是否畅通，打开软件，启动各个仪器与计算机的连接。电路部分要注意的是：信号发生器要尽量远离锁相放大器和光电探测器，并且良好地接地，否则会有串扰。当激光的能量和信号发生器的输出频率都调节到预定值后，开始调试光路。调试光路时要遵守以下几个基本原则：

- (1) 各段光线都尽量与台面平行；
- (2) 激光进入各光学器件时要垂直入射，如偏振片，偏振分光棱镜，格兰棱镜，物镜等；
- (3) 调节加热光对电光调制器的入射角度时，要以输出光线的质量和效率为依据；
- (4) 调节探测光的光路，使得移动电控位移平台时，入射到试样上的探测光光斑位置不发生改变。判断方法是将从位移平台出来的探测光经过几次反射引导到很远的地方（例如 10m 以外），然后前后移动平台，观察在远处的光斑位置是否发生变化，这样做的目的是尽量放大位移平台的影响，从而实现更高精度下的调节。

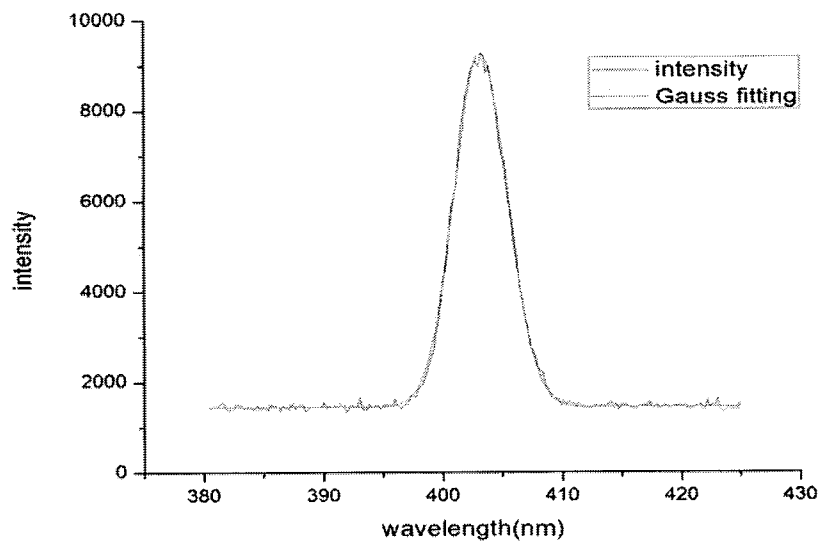
(5) 调节抽运光和探测光共线时

(6) 为了减少光程改变时光束的发散, 需要用扩束器将光束直径扩大 2-4 倍。

3.3.2 激光光谱及脉冲宽度测量



(a)



(b)

图 3-11 抽运光（近红外光）和探测光（倍频后得到的蓝光）光谱测量图：(a)近红外光光谱；

(b)蓝光光谱

在调试光路时，需要了解激光器的稳定性和状态参量。稳定性一般通过示波器观察，当激光稳定时，示波器上显示的脉冲曲线非常清晰干净；但是当激光不稳定时这些曲线会变虚。激光的状态参量主要包括激光光谱和脉冲宽度（FWHM）。这两个参量都会对实验测量有一定影响，需要在光路调试的开始阶段就掌握这两个参量的信息。首先，本实验系统使用的是双波长光路设计，倍频模块和探测器前面的滤光片都是对激光波长非常敏感的，如果光谱离预期偏差的太多就会严重降低这两部分器件的效率；另外，本实验系统要求激光脉冲为亚皮秒量级，且倍频晶体的效率也与 FWHM 有一定关系，所以实验前测量 FWHM 也很必要。如图 3-11 为抽运光和探测光的光谱测量曲线及其 Gauss 拟合曲线，图 3-12 为激光 FWHM 的测量结果，测量值为 105 fs。

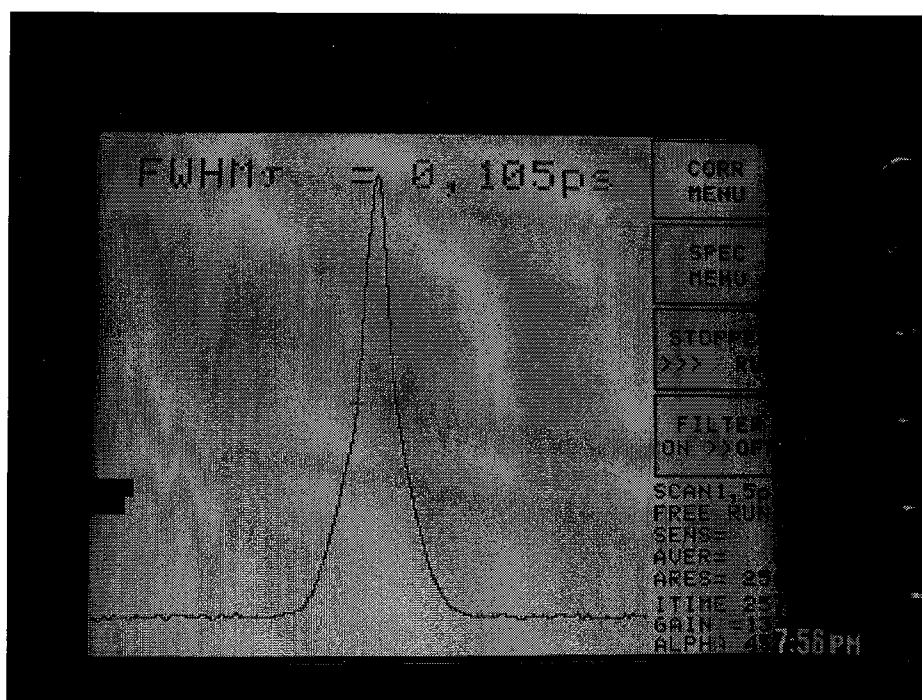


图 3-12 激光脉冲宽度(FWHM)测量结果

3.3.3 锁相放大器积分时间的设定

锁相放大器的一个重要参数为积分时间，它代表的是锁相放大器对多长时间段内的信号提取平均幅值、相位等信号。积分时间越长对滤除环境带来的噪声越有利；

但是积分时间过长，则实验中采集数据的时间也会相应延长，然而激光系统和各种仪器设备都有自身的稳定时间，所以增长数据采集时间也会增加很多不确定性，不利于正确获得测量结果。因此，寻找一个最优的锁相放大器积分时间很重要。图 3-13 所示为积分时间分别在 100 ms、300 ms 和 1 s 时获得的实验信号，可以看出这三组信号之间并无明显差别，所以选择其中较短的 100 ms 作为测量时的积分时间参量是比较合理的。

另外，滤波带宽为 12dB 时，其稳定的时间略小于 500ms，所以软件采集数据的时间设定要至少每步停留 500ms，否则得到的数据不是稳定后的结果。

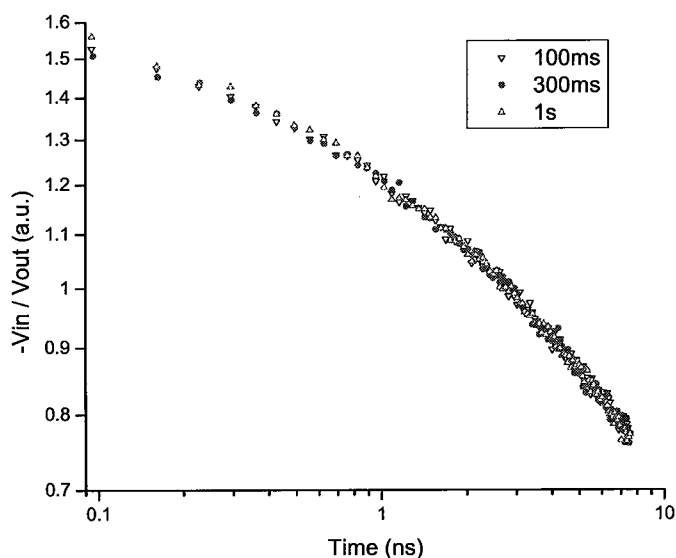


图 3-13 锁相放大器取不同积分时间时得到的测量信号

3.3.4 光斑直径测量

在飞秒激光抽运探测热反射方法中，聚焦到样品上的抽运光与探测光的光斑直径对测量信号有直接且重要的影响，从而对测量结果产生深远影响，所以对聚焦光斑直径的准确测量非常重要。在本实验中，我们采用传统的道口法，分别对抽运光和探测光在焦点附近的光束直径进行测量。测量原理如图 3-14 (a)、(b) 所示，先使光束完全射入探测器或功率计上，通过移动 X 方向的平台，使得刀片边缘可以挡住部分光，记录下被挡住光的能量在总能量的 $1/e^2$ 处和 $(1-1/e^2)$ 处，则两个位置之

差便近似为此处的光斑直径。再通过改变 z 方向平台的位置，从而找到并测量得到焦点处两束光的界面直径。测量结果如图 3-14 (c) 所示。我们所用的物镜可以得到最小的聚焦半径为 6 微米。

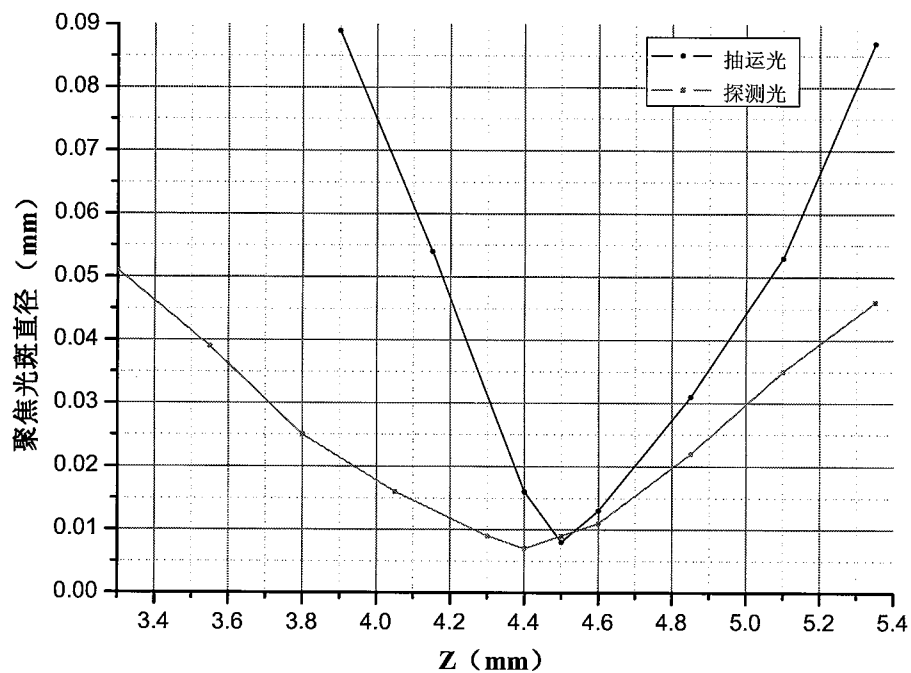
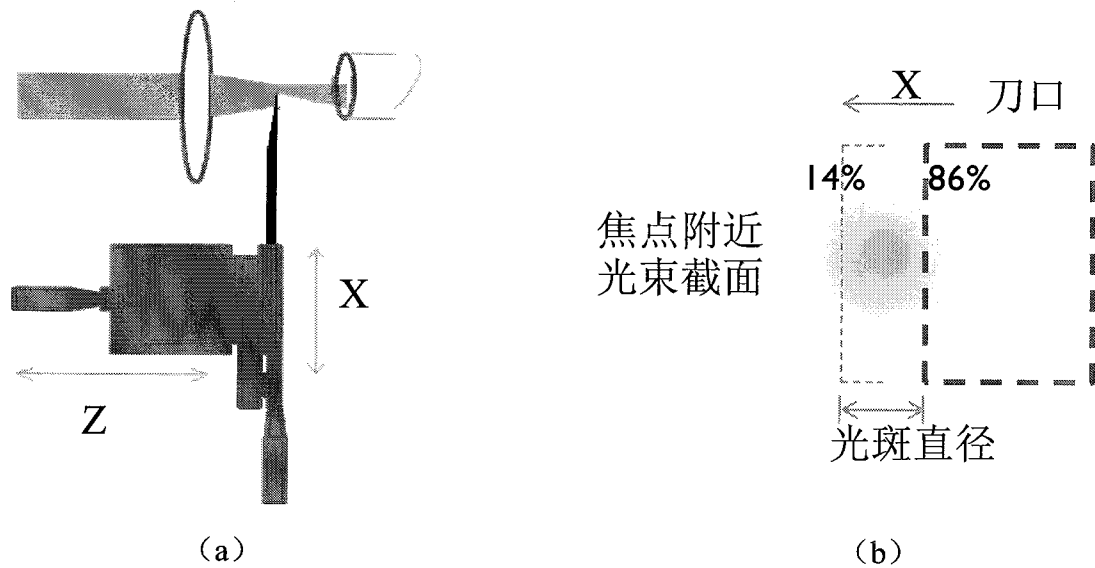
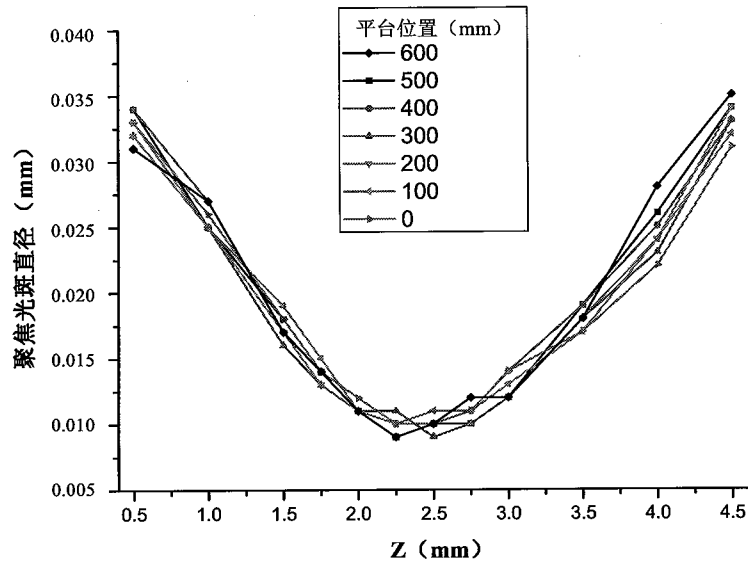
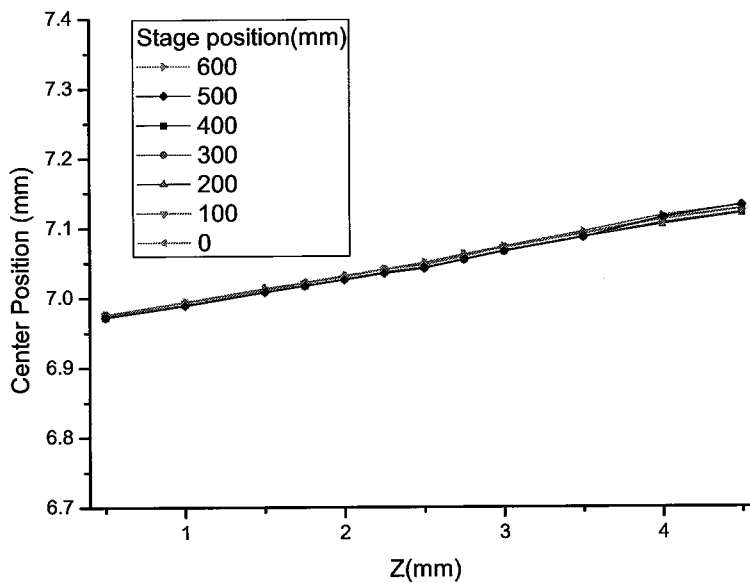


图 3-14 刀口法测量聚焦光斑的直径：(a) 刀口法原理示意图；(b) 焦点附近光束截面图；
(c) 探测光和抽运光的聚焦光斑直径测量结果



(a)



(b)

图 3-15 位移平台在不同位置时探测光聚焦光斑的直径 (a) 和位置 (b) 的对比测量结果

图 3-14 (c) 中的曲线是位移平台处于 0 mm 位置时测量获得, 为验证位移平台移动过程中, 这个聚焦光斑的大小和位置不发生明显变化, 我们还测量了位移平台在不同位置时探测光聚焦光斑的形状。如图 3-15 所示, (a) 为光束直径与距离的关

系曲线；(b) 为光束截面中心位置的对比。可以看出在位移平台处于不同位置时，聚焦光斑的直径与位置没有显著区别，说明位移平台的调节符合实验要求。

3.3.5 滤除高频分量及增加信噪比

在我们的实验中，信号发生器提供的信号为方波信号，而锁相放大器的滤波原理也是通过将待测信号与参考的方波信号相乘而实现，所以方波所携带的奇次高频分量是无法被锁相放大器所滤除的，这会影响信号的准确度。于是我们就需要在探测器与锁相放大器之间加上一个滤波放大装置。该装置可由一个电感简单实现，其电路原理图如图 3-15 所示^[153]。由光电二极管自身的电容 C_J ，锁相放大器的电阻 R_{LI} 以及后加进来的电感 L_{in} 组成的回路振荡器，可以有效的实现滤波放大功能。

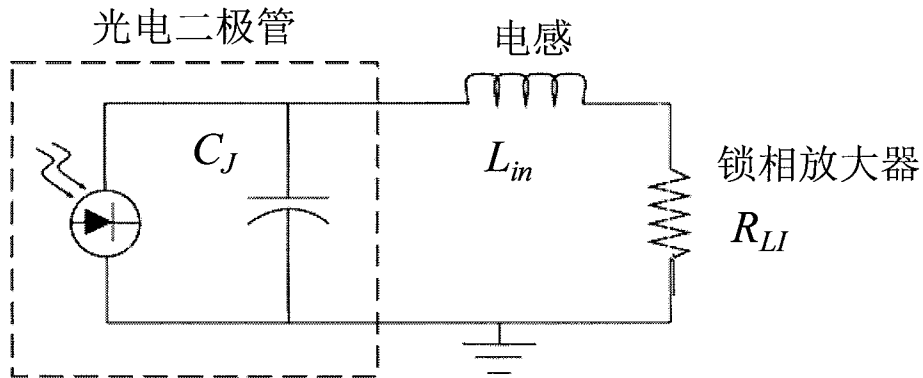


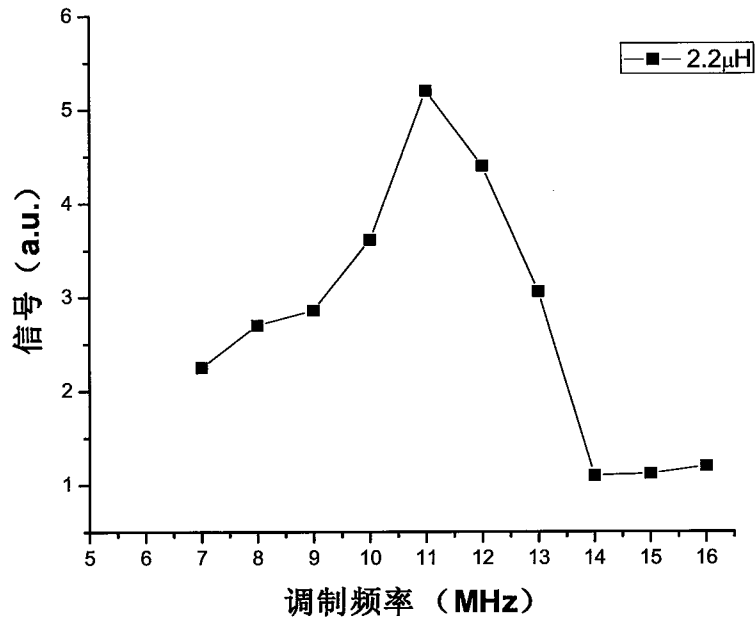
图 3-16 电感、光电二极管及锁相放大器构成的回路电路图

在频域内，分析图 3-16 所示的电路图，得到锁相放大器输入电阻两端的电压为：

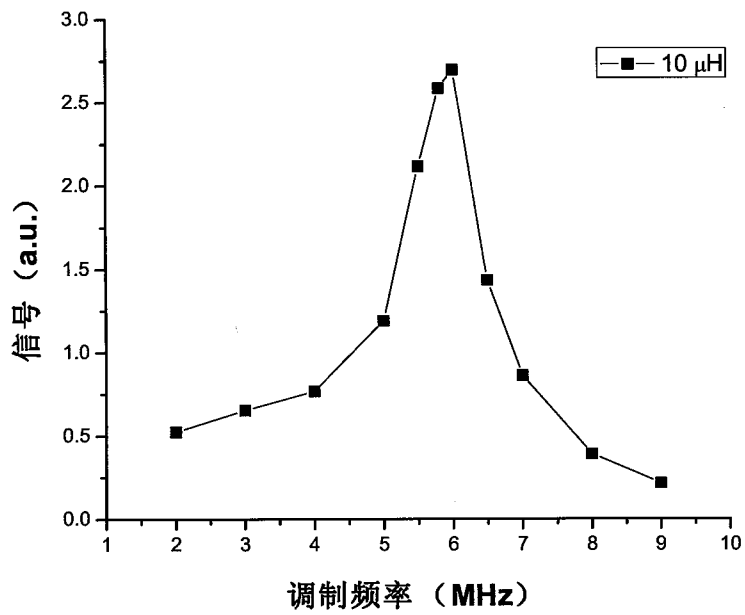
$$V = I \left(\left(\frac{-i}{\omega C_J} \right)^{-1} + (iL_{in}\omega + R_{LI})^{-1} \right)^{-1} \left(\frac{R_{LI}}{iL_{in}\omega + R_{LI}} \right) \quad (3-1)$$

当 $L_{in}\omega \gg R_{LI}$ 时，根据式 (3-1) 可以估计出谐振频率为 $\omega_0 \approx 1/\sqrt{L_{in}C_J}$ 。当调制频率在这个谐振频率附近时，调制频率上的信号会被放大，而其他频率的信号会被抑制。

如图 3-17 所示，在应用不同大小的电感时，可以实现不同频率下的滤波放大功能，由此方法滤波后得到的信号强度比未应用电感时要高近一个数量级。



(a)



(b)

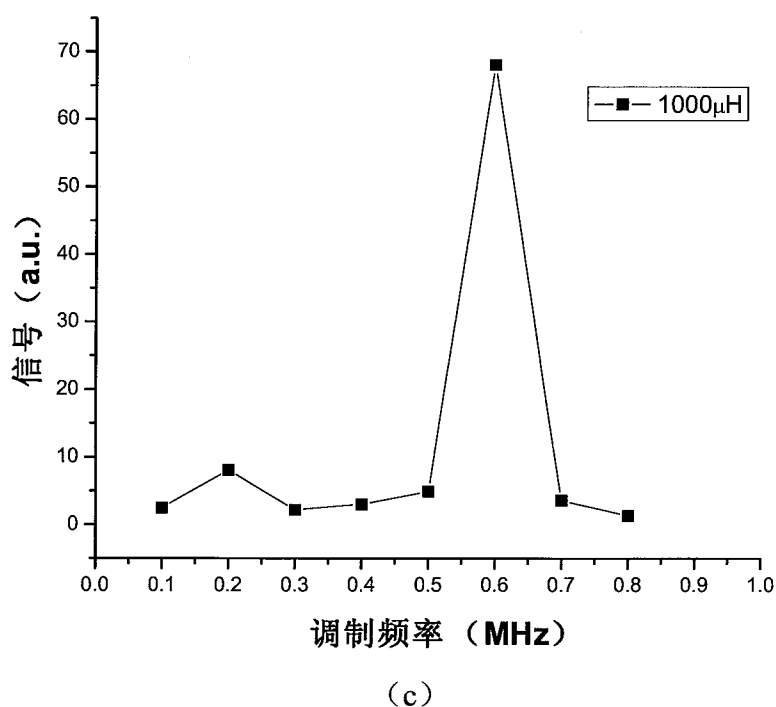


图 3-17 应用不同电感时锁相放大器输出信号强度与调制频率间的关系曲线: (a) $2.2\mu\text{H}$; (b) $10\mu\text{H}$;
(c) $1000\mu\text{H}$

如图 3-18 所示的为该滤波放大器的测试效果图, 可以看到当探测信号为方波时, 示波器上输出的信号为同频率下近似正弦波性, 效果比较理想。

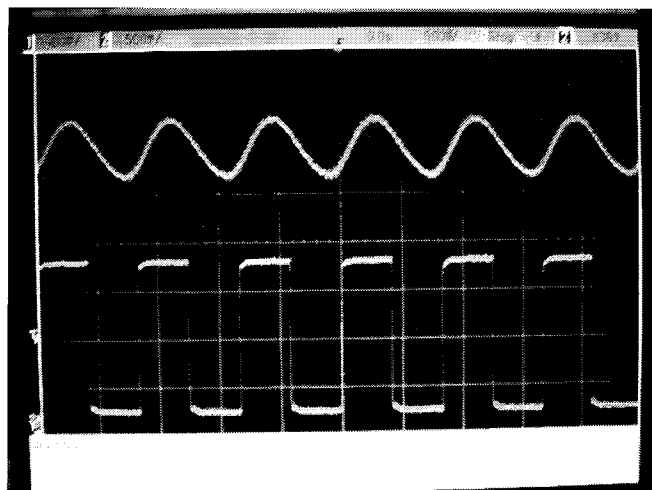


图 3-18 应用电感后的信号图形, 下方的图形 (绿色) 为参考方波信号, 上方的信号 (黄色) 为高频分量被移出后的信号曲线

经过以上各个调试步骤，该系统已经可以用于对测样品表面超快热反射信号的准确观测。并且可以和第2章中的模型相对比。如图3-19为飞秒激光抽运探测热反射系统对Si基体上镀有85nmAl膜的样品的测量结果及应用多层膜结构下傅里叶模型得到的拟合曲线。可以看出信号的质量及与模型的匹配程度都很好，说明该系统已经可以用于实际的测量了。

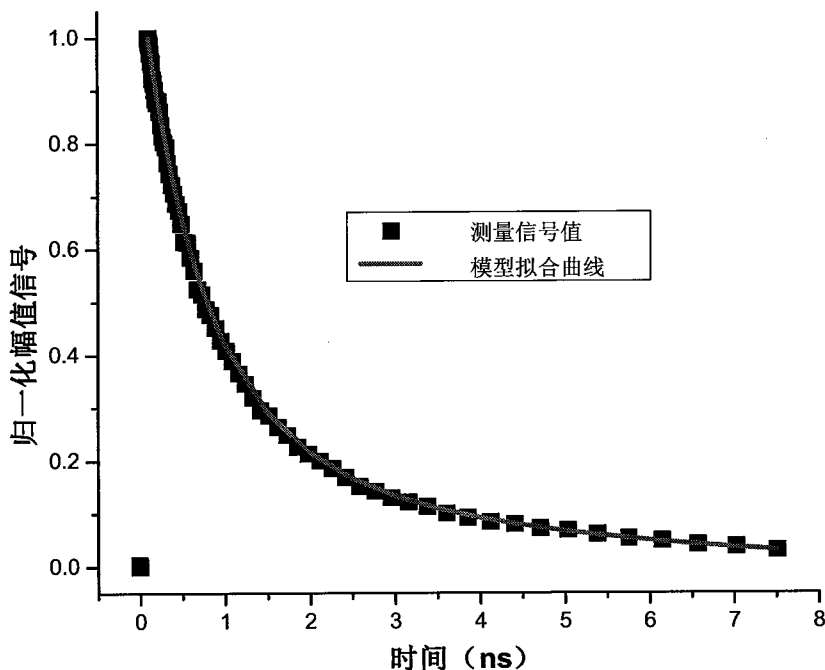


图3-19 飞秒激光抽运探测系统对Si基体上镀有85nmAl膜的样品的测量结果

3.5 本章小结

本章中对飞秒激光抽运探测热反射测量系统的总体设计方案，主要设备和模块以及系统调试和参数测定方法进行了详细的介绍。主要包括：

(1) 本系统采用双波长的设计方案，应用倍频模块将激光倍频为400 nm用作探测光。具有双波长设计的抽运探测系统，在探测光进入探测器之前，可以使用高选择透过性滤光片将抽运光彻底滤除。窄带滤光片滤除抽运光的效率可以达到 10^{-7} 至 10^{-9} ，大大优于应用偏振方法的 10^{-3} 至 10^{-4} 的滤除效率，从而从根本上解决常规单波长系统中信噪比过低的难题，可以大幅提高测量精度，实现对样品表面反射率

变化的更精确测量。倍频后的探测光经过电控位移平台，实现时间延迟的控制。

(2) 使用了 60 厘米超长位移平台，并采用两次反射光路设计，实现可测信号时间长度达到 8 纳秒，不仅拓宽了可观测的时间范围，同时也可以大大提高对样品热物性测量的准确度。

(3) 采用共线的聚焦模块，这样的设计达到的效果：保证两束激光在聚焦到样品表面时都为圆形光斑，对后期数据处理带来方便；并使得调节两束光聚焦光斑重合更加容易。

(4) 应用柱状透镜组，改善椭圆形甚至条性光斑的形状，使之更接近正圆。对提高测量数据与模型的匹配程度起到很重要的作用。

(5) 测量了聚焦光斑直径，激光的光谱及 FWHM，使得对该系统运行时情况的了解更加全面；并通过对不用锁相放大器积分时间下测量信号的对比，选择出最优的积分时间，为整套系统更高效、准确的运行奠定了基础。

(6) 应用滤波放大装置，实现了高频分量的滤除及信号强度的大幅提升。

第4章 纳米材料热导率及界面热导测量

本章是根据第3章建立起的飞秒激光抽运探测热反射系统，结合第2章给出的热传导模型，对纳米材料热导率及不同材料间界面热导进行测量。被测量的材料主要为纳米薄膜和纳米线阵列材料。

4.1 纳米金属薄膜的测量

对金属纳米薄膜的测量具有很重要的意义。首先金属薄膜本身的载能粒子包含电子和声子两种，在飞秒-皮秒时间尺度上具有非平衡的热输运特征。另外，由于金属一般具有较好的温度-反射率关系，且热导率较高，当定型化后很适合用作标准的传感层（transducer），镀在待测材料表面，这样可以这种测量方法流程话，定量化，有利于跟准确、简洁的对未知材料样品进行准确测量。本小节中将介绍对几十至一百纳米量级的金（Au）膜、镍（Ni）膜，钨（W）膜及铝（Al）膜的抽运探测信号进行研究。

4.1.1 Au 膜

实验样品采用的基片为蓝宝石，样品结构如图4-1所示。样品基片厚度为0.5 mm，形状为1 cm×1 cm的正方形。样品分两种，一种金膜的厚度为50 nm，另外一种金膜的厚度为100 nm。

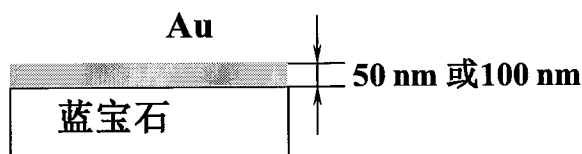


图4-1 样品结构：蓝宝石基体上蒸镀50 nm 和100 nm 金膜

测量结果及抛物两步模型的拟合曲线如图4-2所示。拟合中使用的物性参数为 $k_e = 315 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ 、 $C_e = 2.4 \times 10^4 \text{ J/(m}^3\cdot\text{K)}$ 、 $C_p = 2.5 \times 10^6 \text{ J/(m}^3\cdot\text{K)}$ ，拟合的到的电声子耦合系数 $g = 4.5 \times 10^6 \text{ W/(m}^3\cdot\text{K)}$ ，与文献中的测量结果在同一数量级^[50]。本次测量结

果中,幅值原始信号的最高点与基值的差值越为 2×10^{-6} V,而雪崩二级管的输出幅值越为 0.4 V,则可得相对反射率变化 ($\Delta R/R$) 的最大值为 5×10^{-6} 。而温度每升高 1K,相对反射率变化值相应的变化值在 10^{-6} 数量级^[50],所以可以判断这次实验中,金膜的最大温升<10K。这与文献中的测量的测量过程中电子温升为 $10^2 \sim 10^3$ K 的情况相比,极大减小了温度变化的影响,所以测量结果应更接近真实值。

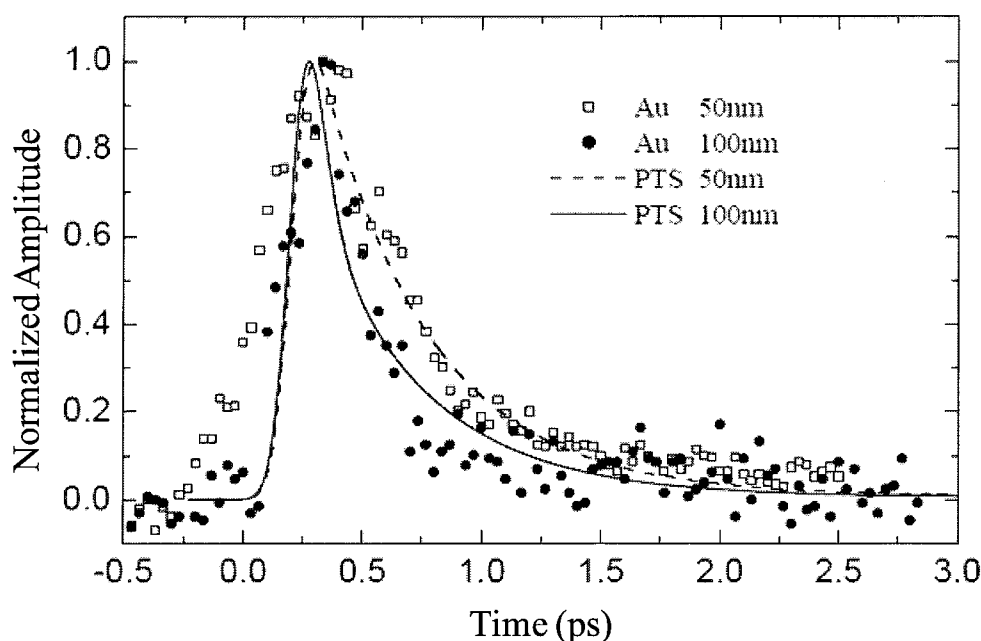


图 4-2 测量蓝宝石基体上 50 nm 和 100 nm 厚 Au 膜的归一化实验数据,及与两步模型数值模拟结果的比较

由于金膜的测量信号在几个皮秒之后就衰减到很小,所以 Au 膜并不适合作为传感层。

4.1.2 Ni 膜

测量中使用的样品是玻璃基体上蒸镀的 200 nm 厚 Ni 膜,其结构类似图 4-1 所示。由于 Ni 膜表面对 400 nm 探测光的热反射系数主要是对声子温度起作用,所以在前 5 ps 的信号中,看不到温度的骤然上升过程。而是温度缓慢上升,到 8 ps 附近达到最大值,此时间段内为电子通过与晶格相互作用,将自身热能传递给声子的过程;然后开始缓慢下降,为热扩散过程。如图 4-3 中左图所示。

从图 4-3 中又图可以看出, 在 250 ps 时间内发生了三次振动, 即回声现象。通过测量这种回声的时间间隔, 可以用来估计金属薄膜的厚度。Ni 的声速为 4970m/s, 信号中两次回声之间的时间间隔为 77.5ps, 即声波走过两倍薄膜厚度的距离所用的时间, 可以推算出 Ni 膜的厚度为 197 nm, 与预期结果吻合得很好。这种回声的方法为我们对实验中使用的金属薄膜厚度的测量提供了有效手段。

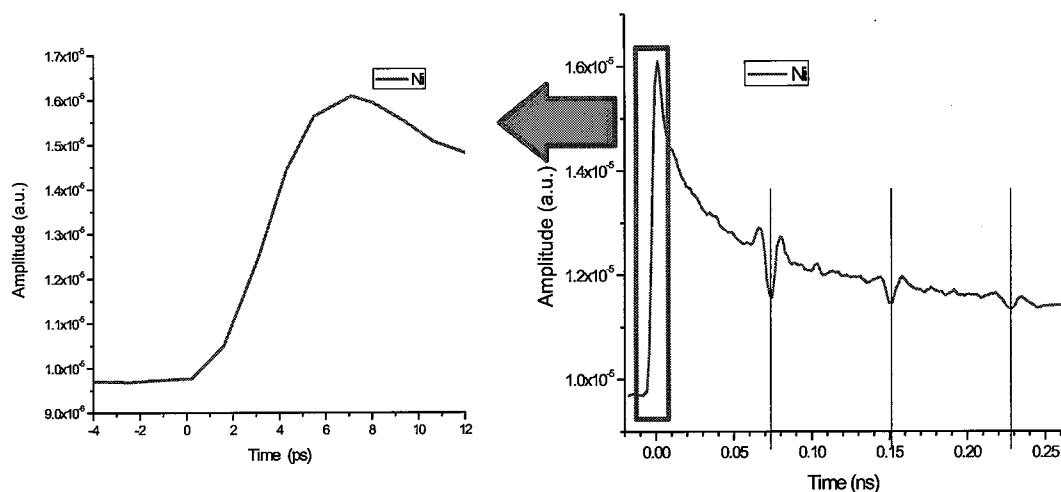


图 4-3 玻璃基体上 200 nm Ni 膜的热反射信号。左图为前 12 ps 的测量信号; 右图为 250 ps 的测量信号, 该信号包涵反射声波信息

4.1.3 W 膜

测量中使用的样品是 SiO_2 基体上蒸镀的 120 nm 厚 W 膜。从图 4-4 中可以看出, 测量的结果与 Ni 膜的相类似, 都不能得到电子的瞬间温度跳跃。并且可以用来测量薄膜厚度: W 的声速为 5180m/s, 信号中两次回声之间的时间间隔为 47ps, 推算出 W 膜的厚度为 121 nm, 与预期结果吻合得很好。

4.1.4 Al 膜

Al 膜的热反射系统同样主要是与声子温度有关, 所以也不能观察到电子的瞬间温度跳跃。对蓝宝石基体上的 116 nm Al 膜的测量结果如图 4-5 所示。Al 的声速约

为 6260m/s，两次回声时间间隔为 35ps，计算出的 Al 膜厚度为 110 nm。

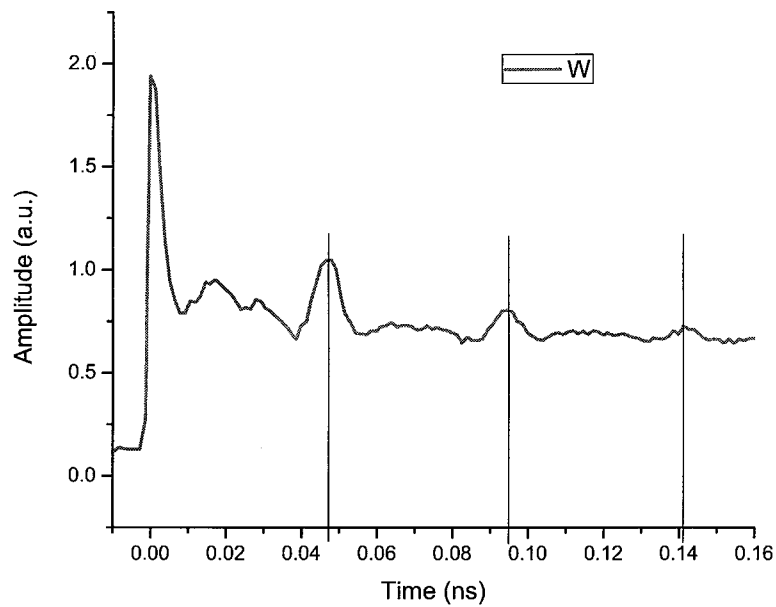


图 4-4 玻璃基体上 120 nm W 膜的热反射信号。

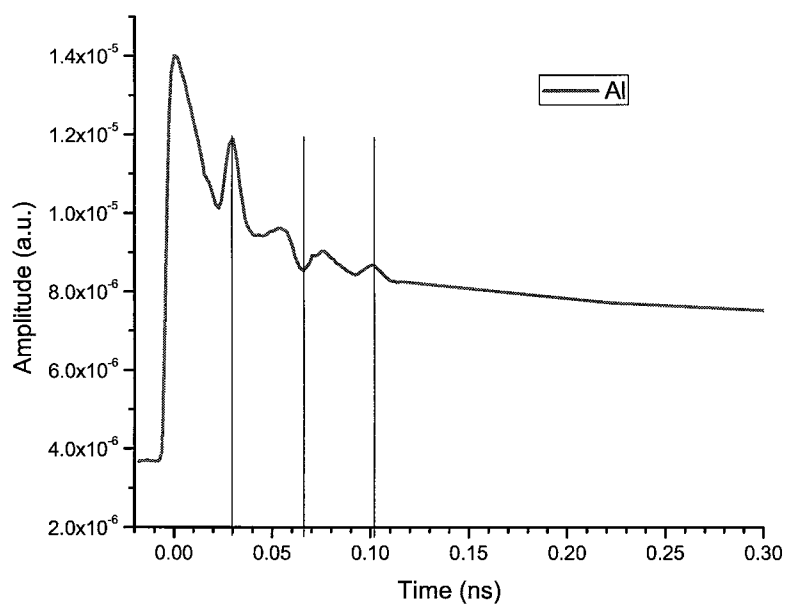
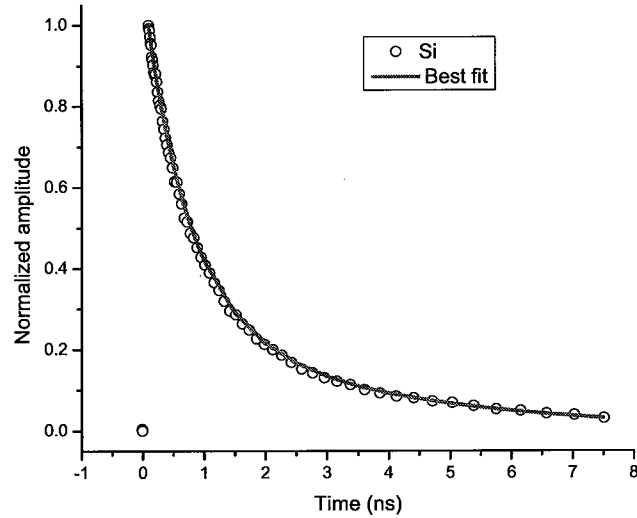


图 4-5 蓝宝石基体上 116 nm Al 膜的热反射信号

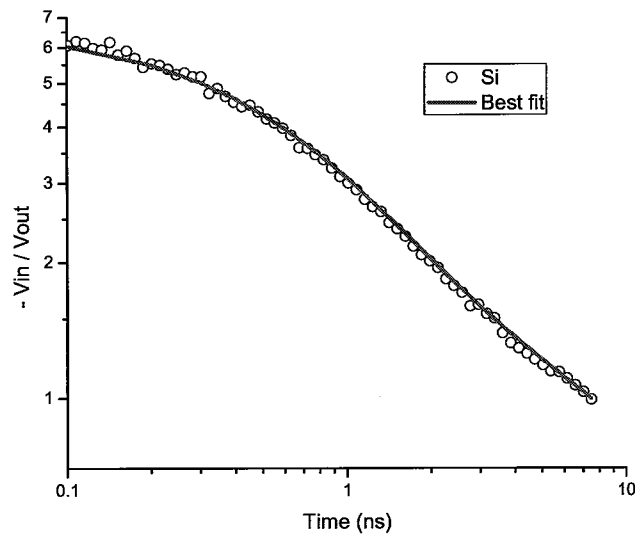
4.2 双层结构的测量结果

根据第2章的多层膜热传导模型，如果样品结构为两层，则该实验方法可以用来测量基体材料的热导率和金属传感层与基体间的界面热导。

(1) 首先以 Al 膜作为传感层，对硅 (Si)、铜 (Cu) 和蓝宝石 (sapphire) 为基体的样品进行了测量，测量信号及相应的拟合曲线如图 4-6、4-7 和 4-8 所示。

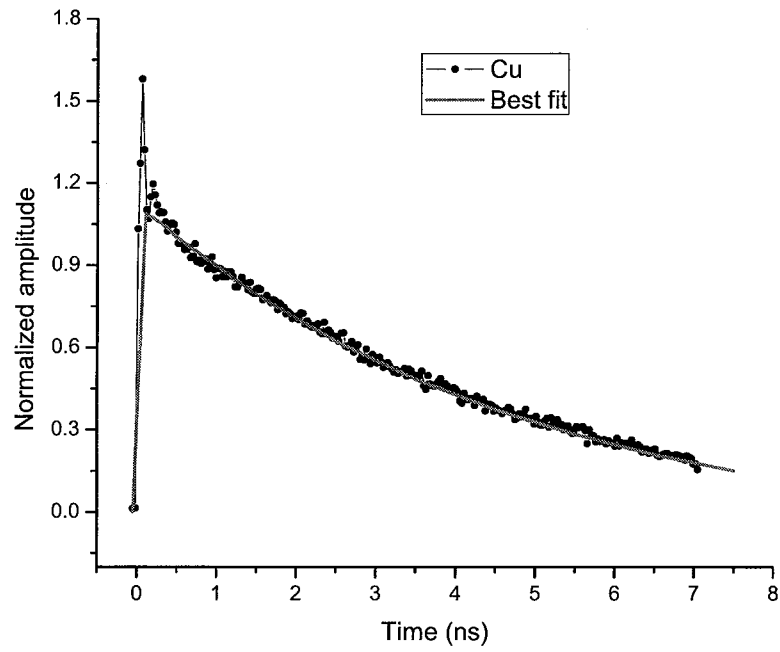


(a)

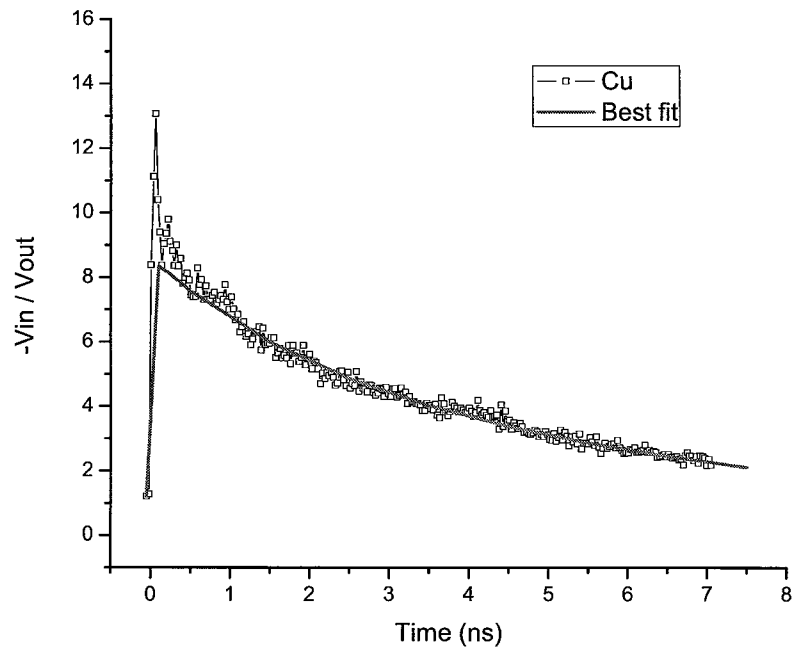


(b)

图 4-6 Al/Si 样品的热反射信号及拟合曲线，(a) 幅值信号；(b) $(-V_{in}/V_{out})$ 信号

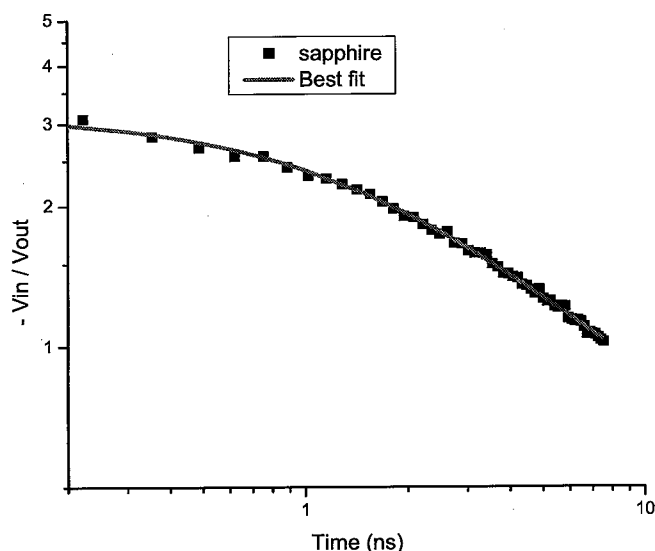


(a)



(b)

图 4-7 Al/Cu 样品的热反射信号及拟合曲线, (a) 幅值信号; (b) $(-V_{in}/V_{out})$ 信号

图 4-8 Al/蓝宝石样品的 $(-V_{in}/V_{out})$ 信号及拟合曲线

在这三组测量中，使用的 Al 膜厚度在 75~110 nm 不等，跨度较大。但是拟合用的 Al 的热导率都是 237 W/(mK)，即体材料的热导率。说明 Al 膜在这个尺寸范围内作为传感层具有较强的实用性。

测量得到的基体材料热导率值：Si 为 140 W/(mK)；Cu 为 360 W/(mK)；蓝宝石为 40 W/(mK)。界面热导值：Al/Si 为 250×10^6 W/(m²K)；Al/Cu 为 51×10^6 W/(m²K)；Al/蓝宝石为 125×10^6 W/(m²K)。

(2) 以 Ni 膜为传感层对 Si，玻璃和 SiO₂ 基体材料进行热物性测量，测量信号及相应的拟合曲线如图 4-9、4-10 和 4-11 所示。在这三组测量中，使用的 Ni 膜厚度在 193~200 nm 之间，跨度相对较小。但是拟合用的 Ni 的热导率在 35~38 W/(mK)，与 Ni 体材料的热导率 90 W/(mK) 相比小了很多，且在较小的范围内变动。说明 Ni 纳米薄膜的热导率具有尺寸依赖性，这会使得每次重新测量新材料的时候需要对 Ni 传感层重新标定，所以与 Al 膜相比较而言，Ni 膜不适合做传感层。

测量得到的基体材料热导率值：Si 为 139 W/(mK)；玻璃为 0.85 W/(mK)；SiO₂ 为 1.3 W/(mK)。界面热导值：Ni/Si 为 86×10^6 W/(m²K)；Ni/玻璃为 20×10^6 W/(m²K)；Ni/SiO₂ 为 35×10^6 W/(m²K)。

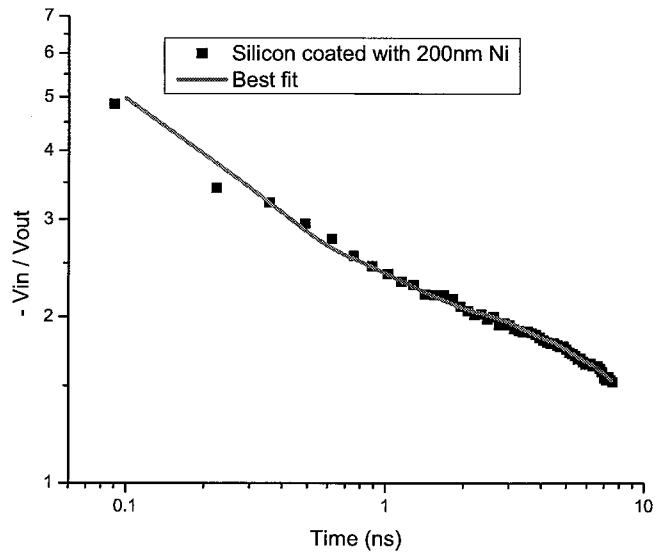


图 4-9 Ni/Si 样品的 ($-V_{in}/V_{out}$) 信号及拟合曲线

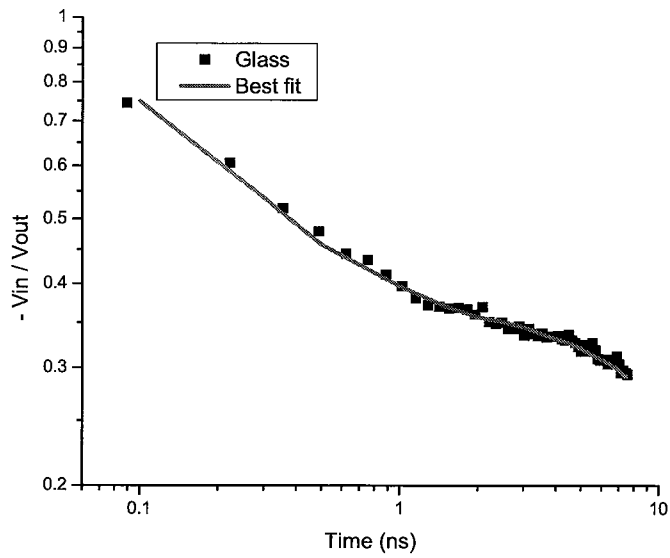


图 4-10 Ni/玻璃样品的 ($-V_{in}/V_{out}$) 信号及拟合曲线

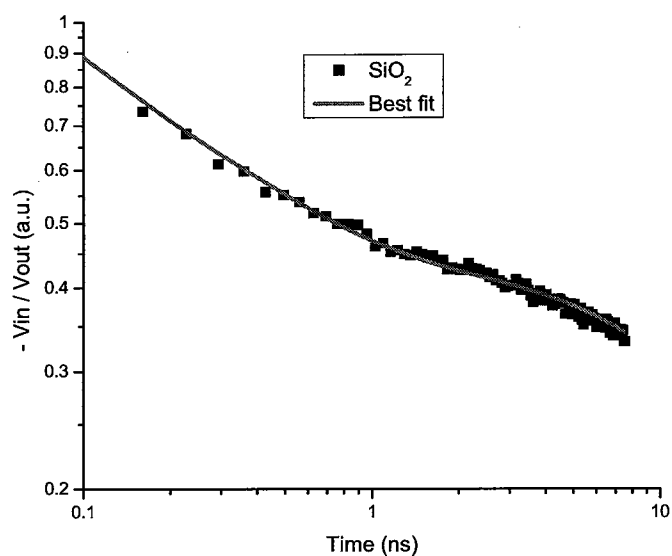


图 4-11 Ni/SiO₂ 样品的 $(-V_{in}/V_{out})$ 信号及拟合曲线

(3) 以 120 nm W 膜为传感层 SiO₂ 基体材料进行热物性测量，测量信号如图 4-12 所示。该测量结果没能得到合适的拟合曲线。还需要做更多的测试来查找拟合失败的具体原因。

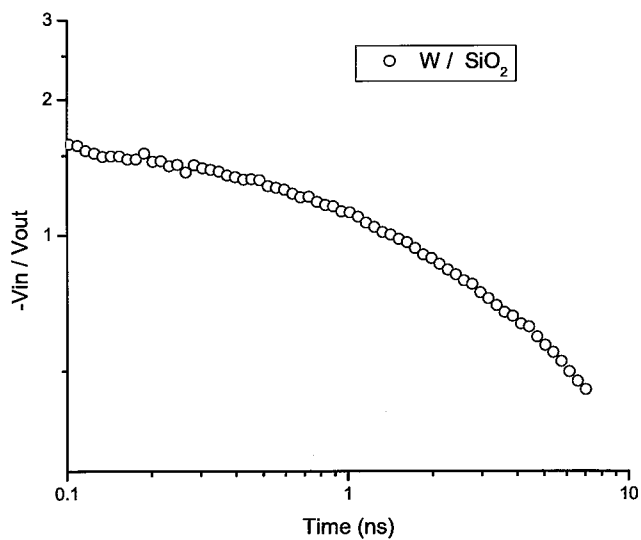


图 4-12 W/SiO₂ 样品的 $(-V_{in}/V_{out})$ 信号

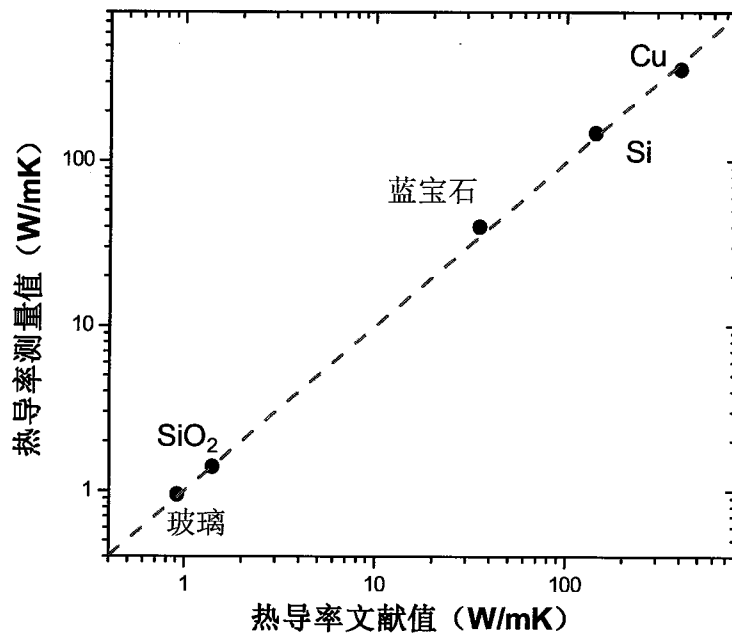


图 4-13 体材料热导率测量值与文献值的对比

图 4-13 所示为本次测量得到的体材料热导率值与文献中查到的结果的对比，可以看出脉冲激光抽运探测技术可以实现比较准确的体材料热导率测量。同时该方法还可以得到金属传感层与基体材料之间的界面热导。

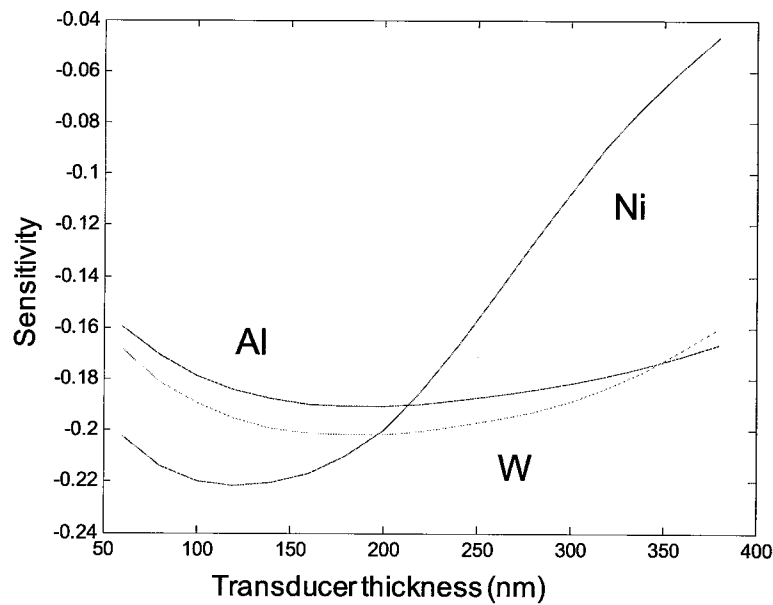


图 4-14 信号对传输层热导率的敏感度与传输层厚度的关系曲线

对于金属传感层的选择,通过对以上结果的分析可以总结出,Al膜和Ni膜都可以作传感层,但这两种薄膜相比较,Al膜具有更多的优点,包括:热导率较大,因而热阻较小,可以增强信号对Al下面材料的敏感度;热导率随薄膜厚度变化较小,不用每次测量都标定热导率;电声子耦合系数大,所以可以完全忽略电声子非平衡作用对界面热运输的影响;另外如图4-14所示,可以看出在传输层厚度为200 nm以下时,信号对传输层热导率的敏感度中Al的值最小,说明即使其热导率有微小变化,对信号的影响也是最小的。

4.3 非金属纳米薄膜的测量结果与分析

应用飞秒激光抽运探测热反射系统对非金属纳米尺度薄膜的进行测量时,样品结构通常为如图2-4所示的三层结构,在基体材料与金属传输层之间的一层为待测纳米薄膜材料。进行这种测量时,一般设定金属传感层和基体材料的热物性质均为一直,则待测的物性参数为传输层与待测薄膜间的界面热导、待测薄膜热导率和薄膜与基体的界面热导。本文中后面进行的测量都是用Al膜作为传输层。

4.3.1 二氧化硅薄膜

本文中的 SiO_2 样品是通过热氧化制备方法,在Si基体表面氧化一层 SiO_2 纳米薄膜,共5个样品,薄膜厚度分别为40 nm, 76 nm, 110 nm, 518 nm和860 nm。薄膜厚度是通过扫描电子显微镜(SEM)测量得到。图4-15为40nm和518nm样品的SEM照片。

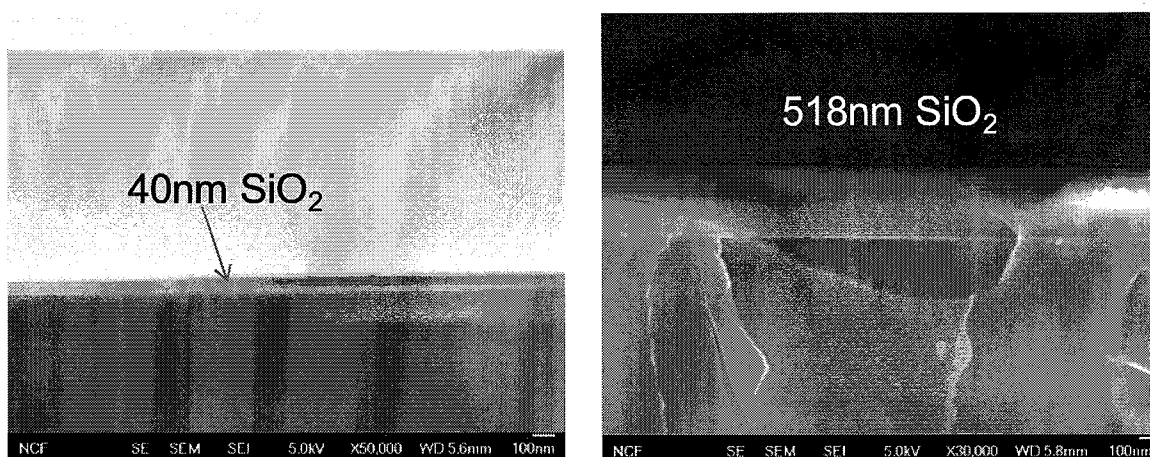


图4-15 40 nm和518 nm厚 SiO_2 薄膜样品的SEM照片,用来确定薄膜厚度

不同厚的的二氧化硅薄膜的抽运探测热反射法测量数据及拟合曲线如图 4-16 所示, 拟合得到的薄膜热导率值如图 4-17 所示。平均的 SiO_2/Si 界面热导为 $15 \times 10^6 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$ 。

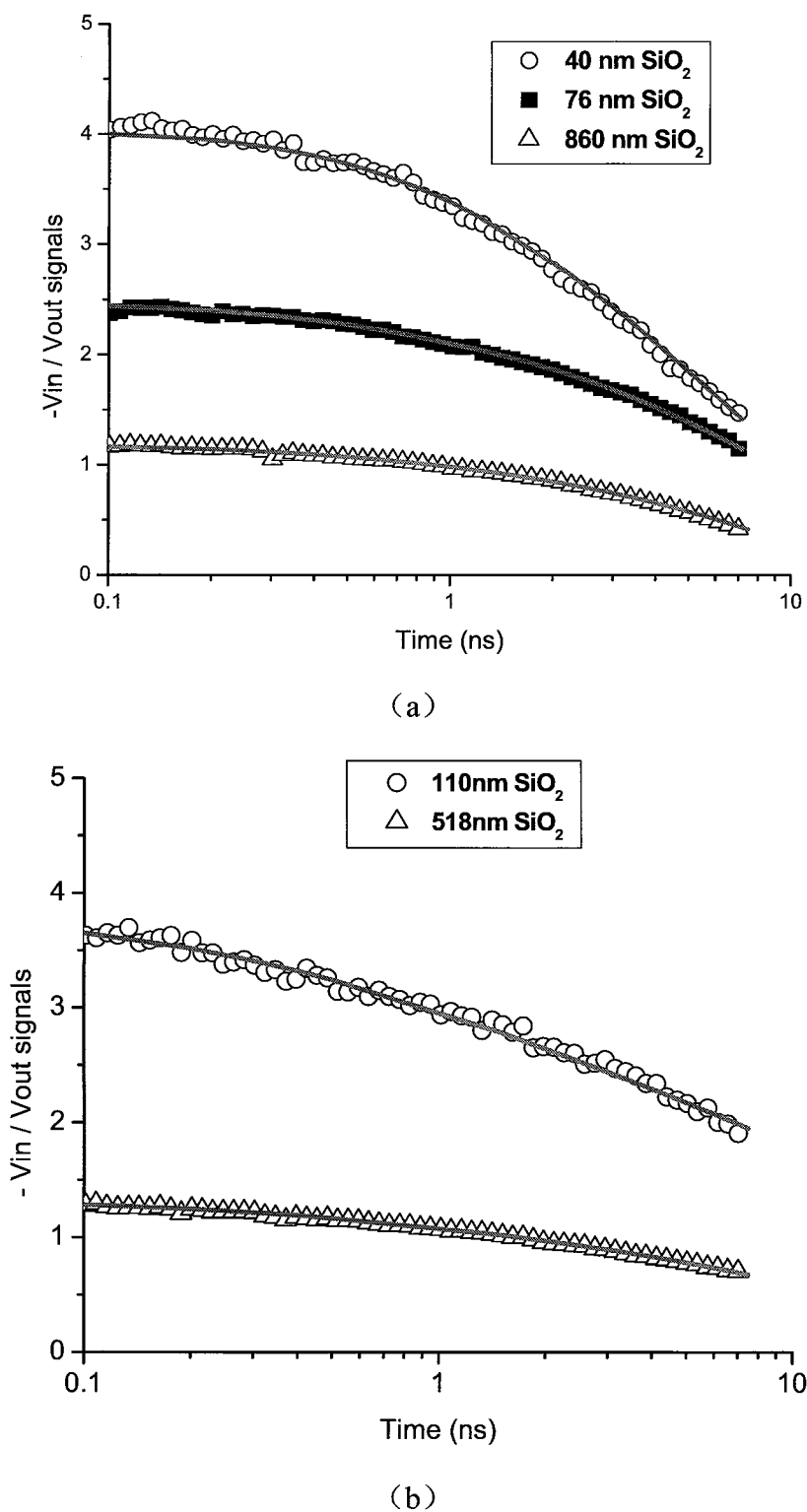


图 4-16 厚度分别为 40、78、110、518 和 860nm 的二氧化硅薄膜热反射信号及其拟合曲线

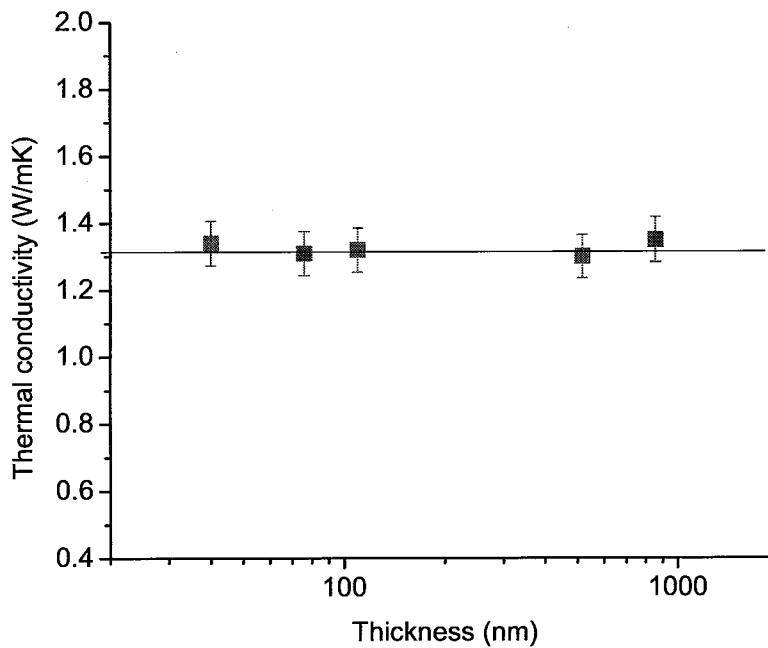


图 4-17 拟合得到的二氧化硅薄膜热导率与厚度的关系

70 nm, 110 nm, 518 nm 和 860 nm SiO_2 样品的热导率值由信号拟合直接得到。对于 40 nm 的 SiO_2 薄膜测量数据的拟合, 已经不能完全将薄膜热导率和界面热阻完全分开, 拟合得到的是一个总的热阻值, 它包括 Al/SiO_2 界面热阻, 薄膜热阻和 SiO_2/Si 界面热阻。通过对其他 4 个样品的测量, 可以得到其中这两个界面热阻的较为准确值, 所以 40 nm SiO_2 薄膜的热导率可以通过总热阻减去两个界面热阻的方法来获得。图 4-17 中所列出的热导率值就是通过这种方法计算出来的。从图 4-17 中可以看出二氧化硅薄膜在厚度为几十到几百纳米范围内, 没有明显的尺度效应。

4.3.2 高分子聚合物薄膜

实验中使用的高分子聚合物薄膜为在 Si 基体上通过甩胶 (spin coating) 方法获得。共 3 个样品, 分别为 150 nm PMMA 薄膜, 150 nm PS 薄膜和 50 nm PMMA/150 nm PS 复合薄膜, 其中测量最后一个样品的目的是测量这两种高分子聚合物薄膜之间的界面热导。测量信号及拟合曲线如图 4-18 所示。得到的拟合结果分别为: PMMA 热导率 0.19 W/(mK); PS 热导率 0.08 W/(mK); PMMA 与 PS 间界面热导 0.49×10^6

$W/(m^2K)$ ，非常小。其中 PMMA 和 PS 的热导率接近文献中的块材料值，而这两种材料间界面热导还没有文献报道。

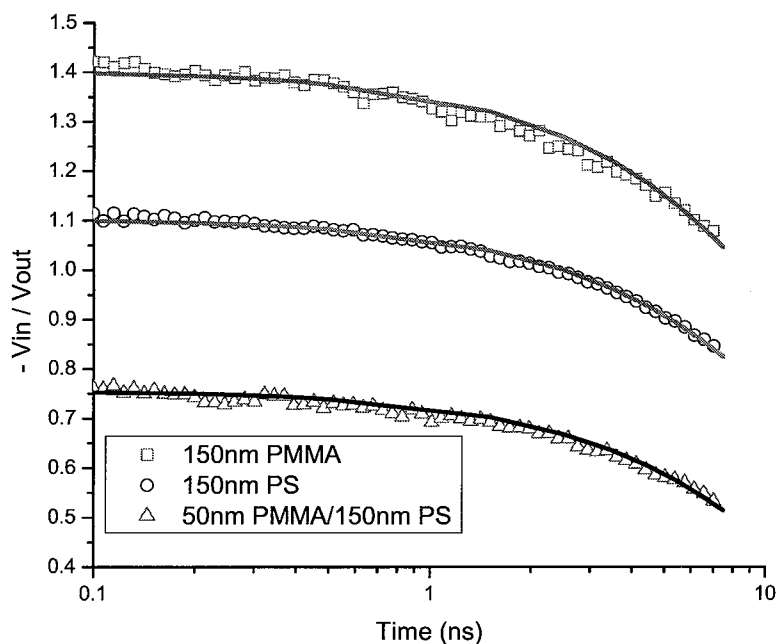


图 4-18 不同厚度 PMMA、PS 薄膜测量信号及拟合曲线

4.3.3 单分子层沉积高分子聚合物薄膜

单分子层沉积 (MLD) 方法与单原子层沉积方法 (ALD) 一样，都是通过化学控制方法，实现高精度的薄膜生长，这种薄膜的特点是缺陷非常少，且厚度的控制可以到分子（原子）级别。MLD 得到的主要是高分子聚合物薄膜，这种高分子聚合物薄膜的结构非常特殊，每一个分子都是伸展开并紧密排列在一起的。根据已有的实验及理论研究表明，这种拉伸式的高分子聚合物可能具有较高的热导率，并会有很强烈的尺寸效应^[154,155]，在未来有成为主要热界面材料的潜力。

本文中主要对由两种 MLD 合成方法得到的薄膜的热导率进行了系统的测量。这两种 MLD 合成过程如图 4-19 所示，(a) 为 AB 型 MLD，(b) 为 ABC 型 MLD。基体材料均为 Si。

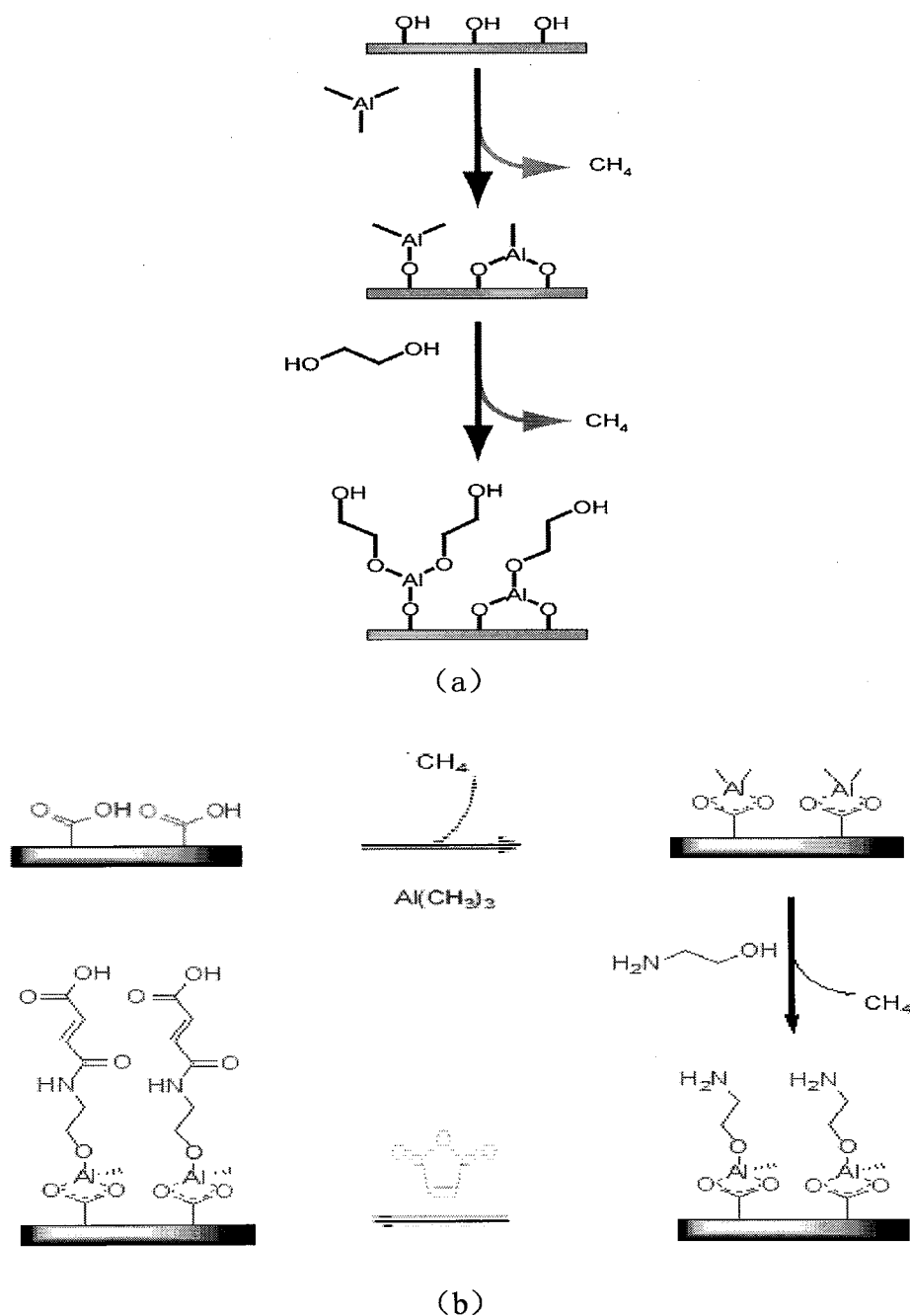


图 4-19 MLD 材料的合成过程：(a) AB 型，(b) ABC 型

测量的样品具有不同的厚度,其中AB型MLD的厚度分别为:19.2 nm,44.0 nm,62.3 nm, 93.0 nm 和 215.8 纳米,厚度是由X射线反射技术(XRR)测量得到。测量信号及拟合曲线如图4-20所示。测量中所使用得调制频率:19.2nm为6MHz;44.0nm和62.3nm为4.5MHz;93.0nm和215.8nm为2MHz。

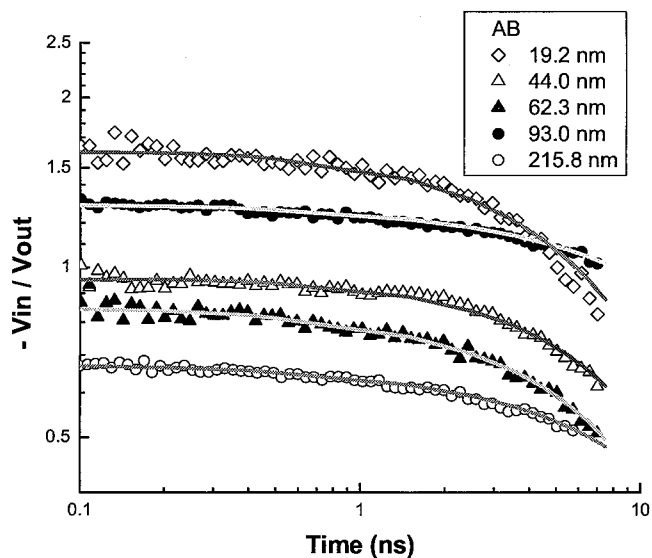


图 4-20 不同厚度 AB 型 MLD 薄膜的测量信号及拟合曲线

ABC 型 MLD 的厚度分别为: 21.7 nm, 41.9 nm, 100.0 nm 和 316.0 nm。测量信号及拟合曲线如图 4-21 所示。测量中所使用得调制频率均为 4.5 MHz。

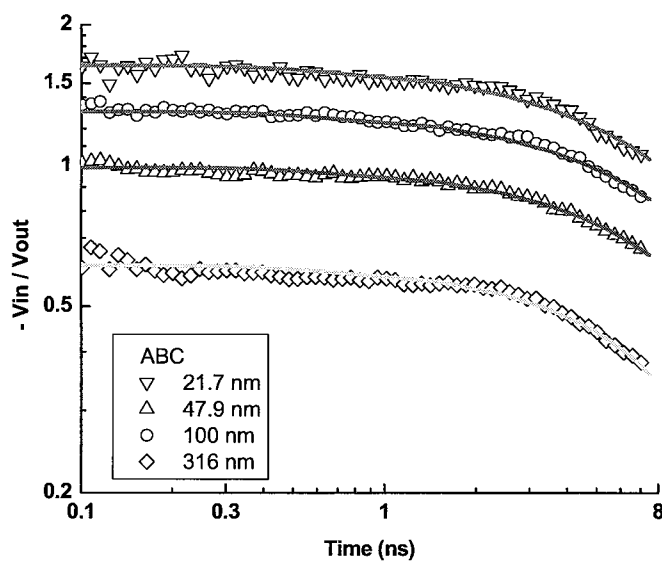
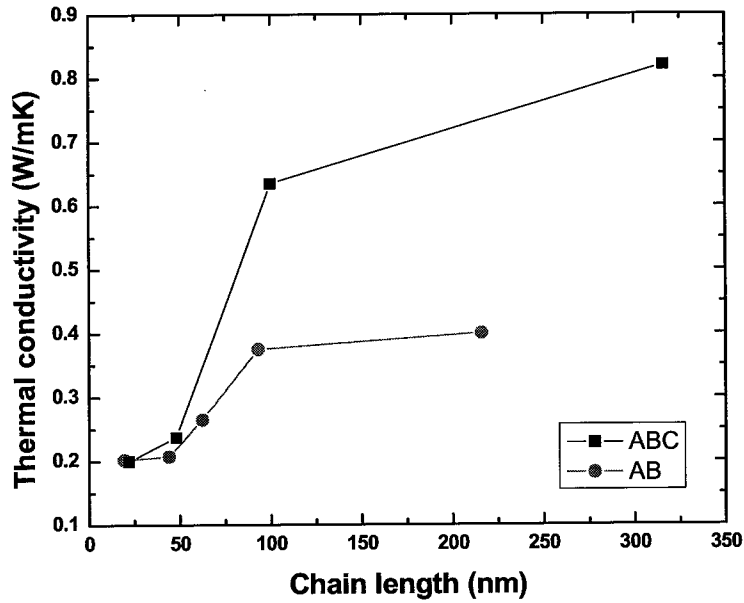


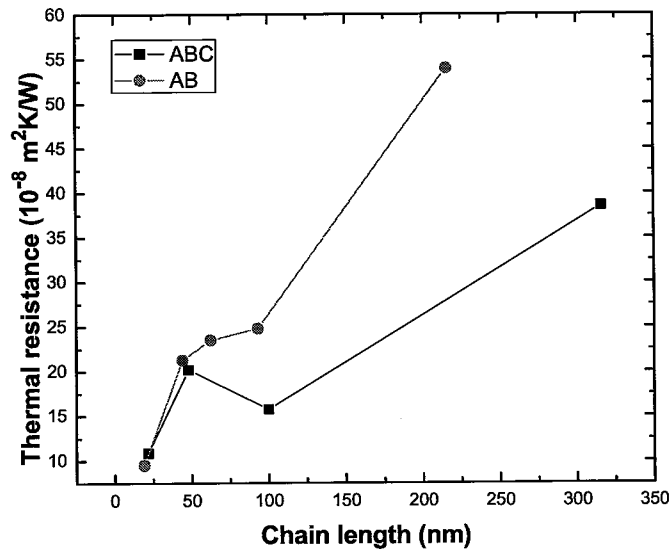
图 4-21 不同厚度 ABC 型 MLD 薄膜的测量信号及拟合曲线

测量得到的薄膜有效热导率值和热阻值如图 4-22 所示。可以看出: 热导率随

薄膜厚度的增加有增大的趋势；ABC 型 MLD 的热导率普遍高于 AB 型 MLD；图 4-22 (b) 中 ABC 型 MLD 薄膜的总热阻值在 100 nm 处出现明显下降，说明在这个厚度上薄膜的热导率有显著升高的趋势。



(a)



(b)

图 4-22 不同厚度 MLD 薄膜的热物性测量结果 (a) 有效热导率；(b) 总热阻

综合来看 MLD 薄膜的测量结果,可以看出其热导率值虽然已经可以比普通高分子聚合物的热导率高出一些,但并没有文献中的极大提高的现象出现。这种情况的可能原因是这两种生长过程得到的薄膜中 Al_2O_3 的含量均较高,可能使得分子链本身的热输运性能就不高,而且 MLD 生长过程中也会不可避免的发生一些分子链弯曲,缠绕甚至成环的事件,这些也可能导致薄膜的热导率提高不明显。

4.4 纳米线阵列的测量结果与分析

纳米线阵列材料在未来的微电子、光电子及器件,及生物医药领域都将有着广阔的用途。随着电子器件集成度的提高,热管理问题成为最急需解决的问题。本工作就针对 GaN 纳米线阵列在封装中的热管理问题进行研究。

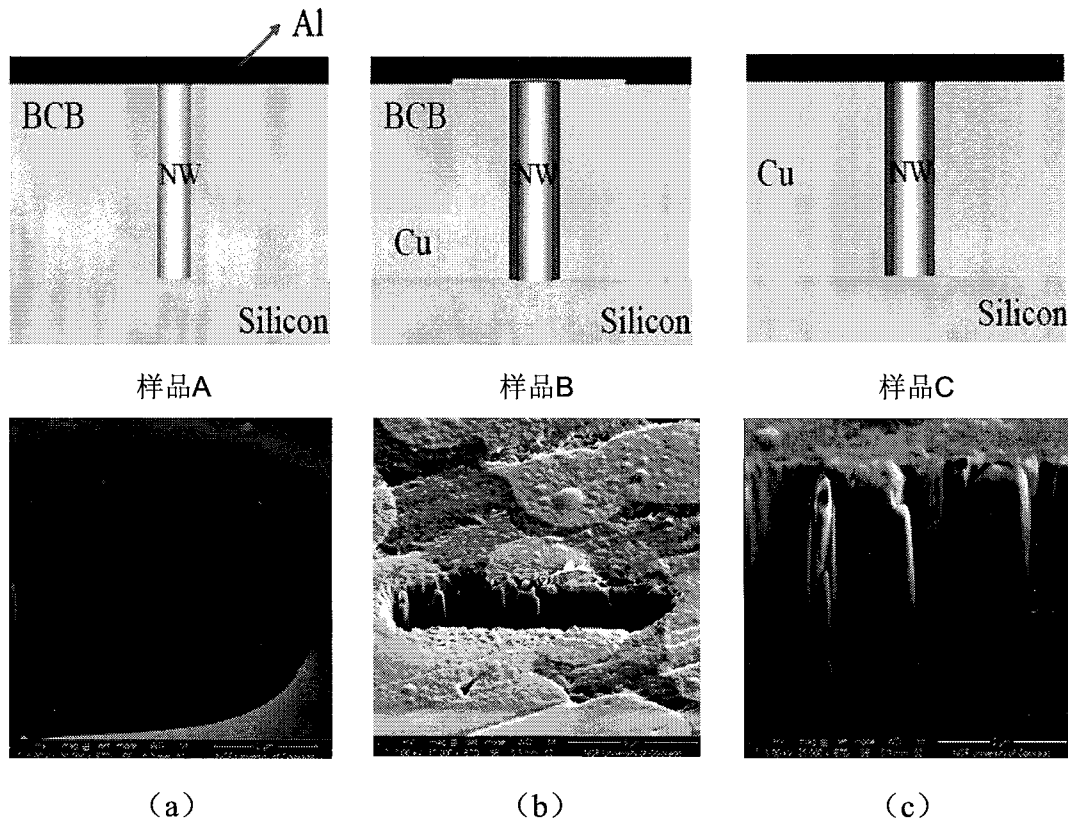


图 4-23 GaN 纳米线阵列填埋样品,上面 3 附图结构示意图,下面 3 附图 FESEM 照片:(a)

在聚合物 BCB 中;(b)在 Cu 及 BCB 中;(c)在 Cu 中

如图 4-23 所示,为三种由不同物质填埋的 GaN 纳米线阵列。样品 A 为纳米线

阵列由高分子聚合物 BCB 完全填充；样品 B 为 60% Cu+40% BCB 混合填充；样品 C 为 Cu 完全填充。在实际应用中，处于绝缘的考虑，一般不会使用样品 C 的填充方案，在这里，我们从研究热物性规律的角度出发，也对这种样品进行测量。通过应用飞秒激光抽运探测系统测量这三种结构的有效热导率，来比较不同填充物对器件散热性能的影响。

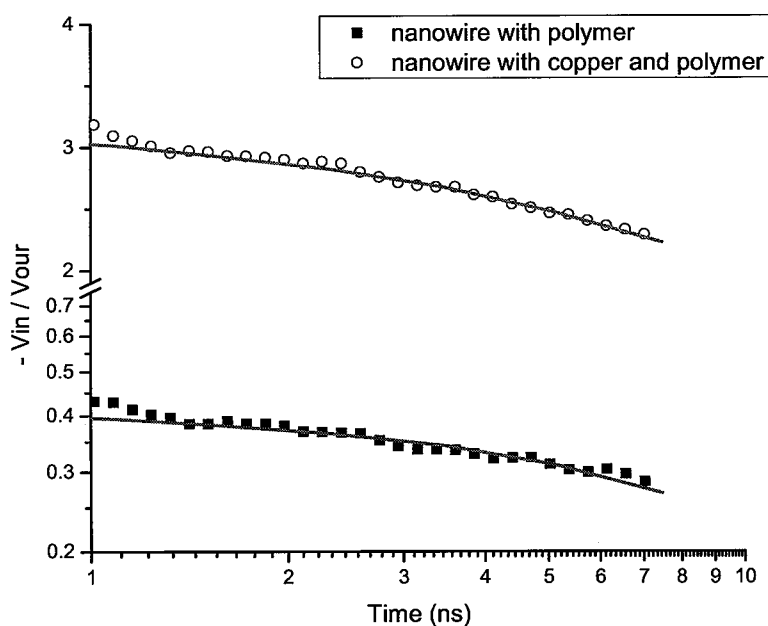


图 4-24 纳米线阵列填充阵列测量信号及拟合曲线

图 4-24 为测量数据及拟合曲线，图 4-25 所示为测量得到的纳米线阵列填充阵列有效热导率测量结果与 Cu 的体积分数的关系曲线，图中的实线为根据样品中各种材料所占百分数估算出来的有效热导率值。可以看出：测量的结果与计算预测的结果很接近，但均略低于计算值，这种结果的原因应该这是由于材料内部含有大量界面，使得样品的有效热导率降低；纳米线阵列填充样品的有效热导率是随着填充物中 Cu 的含量增高而增大的。

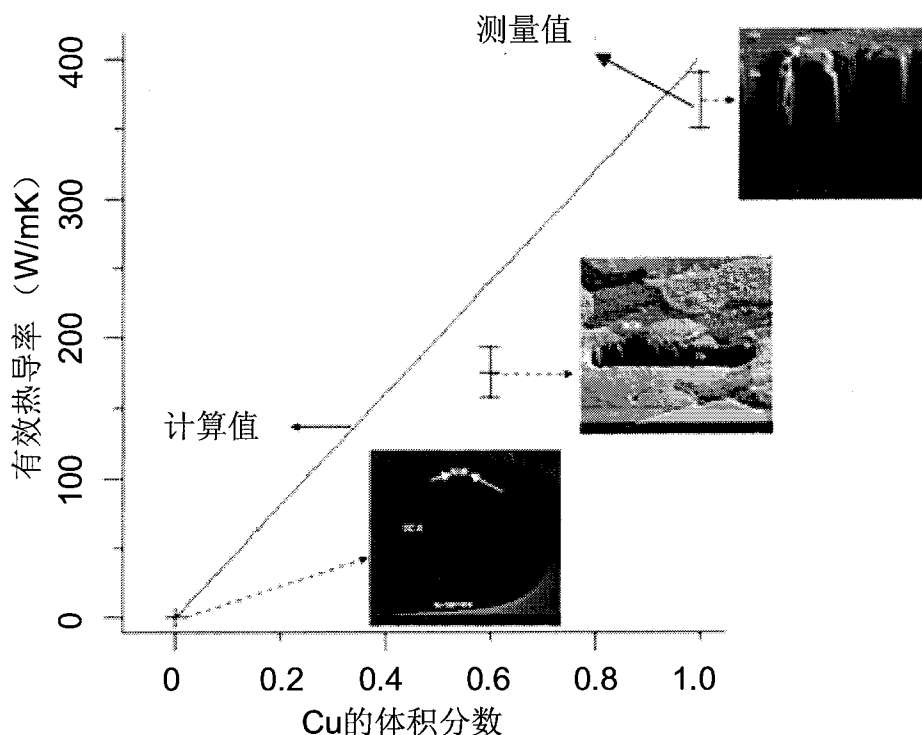


图 4-25 纳米线阵列埋阵列有效热导率测量结果与 Cu 的体积分数的关系

4.5 本章小结

本章中主要应用已建立起的飞秒激光抽运探测热反射实验系统对各种纳米材料及界面的热输运性质进行了测量。包括：

(1) 金膜中电声子耦合过程的观测及耦合系数的测量，由于我们使用的抽运能量很小，使得金膜的最大温升 $<10\text{K}$ ，这与文献中的测量的测量过程中电子温升为 $10^2\sim 10^3\text{K}$ 的情况相比，极大减小了温度变化的影响，所以测量结果应更接近真实值。

(2) 对 Al, Ni 和 W 三种金属薄膜样品进行了测量，实现了用回声法对金属薄膜厚度的准确估计。并对比这三种薄膜，得出结论，W 膜不适宜作传感层，Al 膜和 Ni 膜都可以作传感层，但这两种薄膜相比较，Al 膜具有更多的优点，包括：热导率较大，因而热阻较小，可以增强信号对 Al 下面材料的敏感度；热导率随薄膜

厚度变化较小,不用每次测量都标定热导率;电声子耦合系数大,所以可以完全忽略电声子非平衡作用对界面热输运的影响;另外信号对 Al 膜热导率的敏感度最小,说明即使其热导率有微小变化,对信号的影响也是最小的。

(3) 测量得到了 Cu, Si, 蓝宝石, SiO_2 和玻璃等体材料的热导率,通过与文献值相比对,证明我们所建立的测量方法结合热传导模型可以准确的测量体材料的热导率,并得到界面热导。

(4) 对 40 nm, 70 nm, 110 nm, 518 nm 和 860 nm 厚的 SiO_2 样品进行了测量,发现在这个尺寸范围内, SiO_2 薄膜的热导率没有明显的尺度效应。

(5) 测量得到了 150 nm PMMA 膜和 PS 膜的热导率,发现与其体材料热导率没有明显区别;并测量得到了这两种材料间的界面热导。

(6) 测量了 AB 型和 ABC 型两种 MLD 薄膜的热导率与厚度的关系,可以看出:热导率随薄膜厚度的增加有增大的趋势;其热导率值虽然已经可以比普通高分子聚合物的热导率高出一些,但并没有文献中的极大提高的现象出现。这种情况的可能原因是这两种生长过程得到的薄膜中 Al_2O_3 的含量均较高,可能使得分子链本身的热输运性能就不高,而且 MLD 生长过程中也会不可避免的发生一些分子链弯曲,缠绕甚至成环的事件,这些也可能导致薄膜的热导率提高不明显。

(7) 测量了三种填埋方式下的 GaN 纳米线阵列热导率,得出结论:纳米线阵列的填埋物质可以强烈的影响样品的有效热导率是;由于材料内部含有大量界面,使得样品的有效热导率比根据样品中各种材料所占百分数估算出来的有效热导率值略低。

第 5 章 微米结构材料热物性扫描

本章主要是应用飞秒激光抽运探测系统，与电控位移样品平台相结合，实现对具有微米尺度结构材料的表面热物性扫描探测。由于我们使用的 10X 聚焦物镜可以得到的最小聚焦光斑直径为 $6\text{ }\mu\text{m}$ ，所以我们测量得到的空间分辨率为 $6\text{ }\mu\text{m}$ 。测量前同样需要在样品表面蒸镀一层 Al 膜作为热反射信号传输层。

5.1 基于 TDTR 技术的热物性扫描方法

如图 5-1 所示，为基于 TDTR 技术的热物性扫描系统中的样品架示意图，用电控位移平台精确操控样品的面向移动距离，所使用的平台可以实现 30 nm 的精度。抽运光和探测光的聚焦光斑直径均为 $6\text{ }\mu\text{m}$ 。

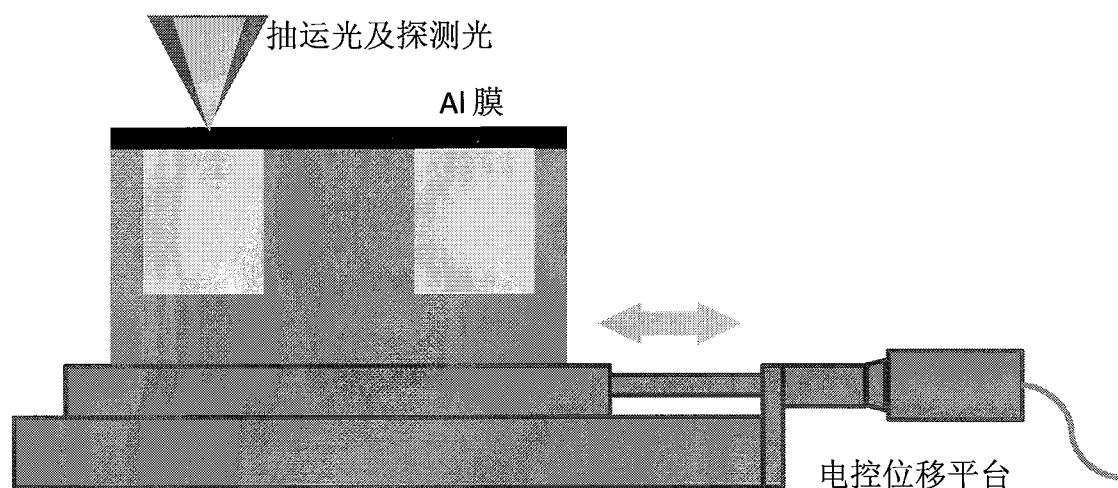


图 5-1 基于 TDTR 技术的热物性扫描系统中的样品架示意图

进行扫描探测时，如果在样品的每一位置都完全按照 TDTR 方法中的测量方式得到一条信号随时间的变化曲线来获得热导率，则扫描过程会极其漫长，这不利于信号的稳定性和结果的可靠性。所以在实际扫描过程中，我们首先选取某一两出特定点做细致的 TDTR 测量，得到这些点上的热导率；再固定抽运光与探测光之间的

延迟时间在 100 ps，进行整体扫描。通过将整体扫描信号与做过细致测量的点在 100ps 延迟时间的信号做对比，获得全扫描区域的热导率分布图。

5.2 铜、锡样品

图 5-2 所示为待扫描样品的显微放大照片。其结构为对 Cu 柱阵列用电镀的方法使其填埋在 Sn 中，Cu 柱直径 $140\mu\text{m}$ ，Cu 柱间中心距离 $280\mu\text{m}$ 。从图中看出该样品表面非常粗糙。

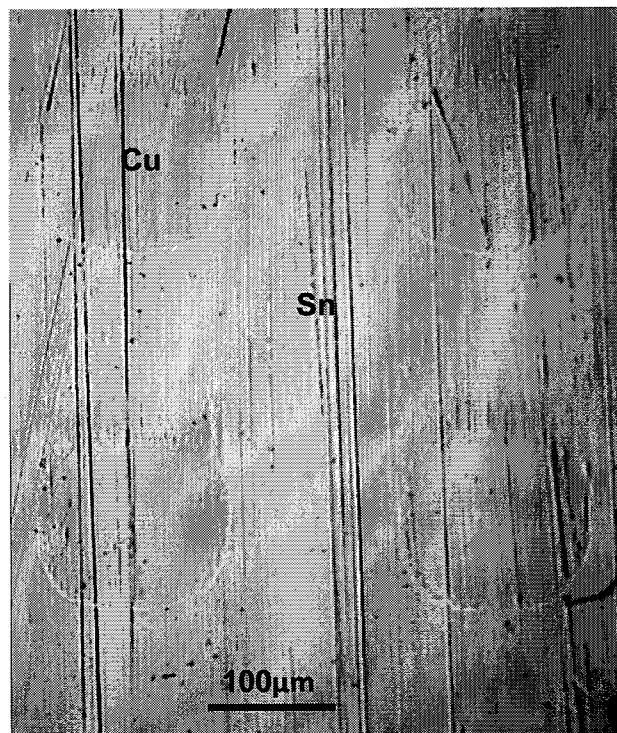


图 5-2 Cu 柱阵列填埋在 Sn 中，Cu 柱直径 $140\mu\text{m}$ ，Cu 柱间中心距离 $280\mu\text{m}$

图 5-3 为得到的测量信号。可以看出测量信号非常不光滑，但还是可以看到明显的周期阶跃。为了验证该周期信号不是由于表面不平整引起，我们又测量了没有抽运光加热时的信号，如图 5-3 中的黑色虚线，可以明显看出周期阶跃信号消失。这证明了测量的到是热反射信号。但是由于表面过于粗糙，该测量信号无法通过与热传导模型的对比得到热导率分布曲线。但是这种信号依然可以用来做表面下微结构的探测。

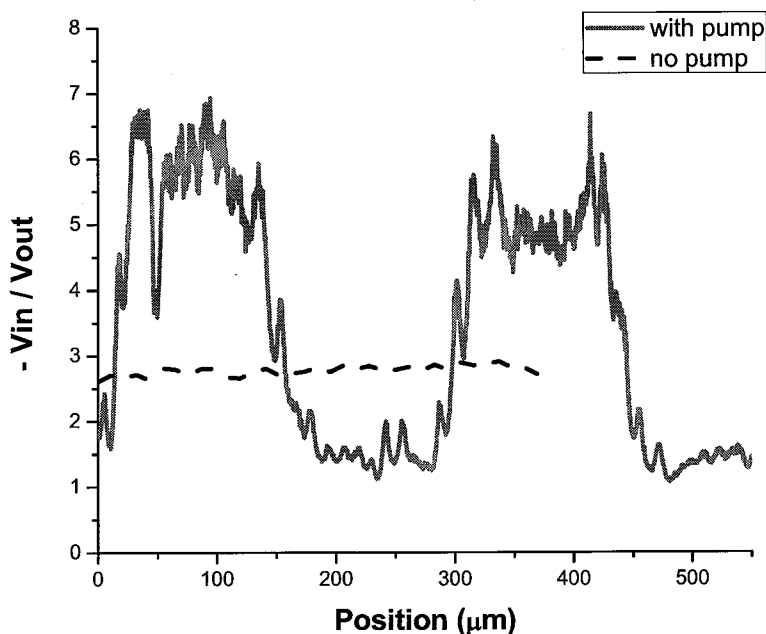


图 5-3 测量信号，实线（红）为有抽运光作用时的测量信号；虚线（黑）为没有抽运光作用下时测量信号

5.2 二氧化硅、硅样品

制备的另外一个待测样品为 SiO_2 薄膜与硅相间结构，如图 5-4 所示为该样品结构的截面示意图。该样品的制备方法为在已有的 100 nm SiO_2/Si 基体样品上用掩模板做光刻胶的如图 5-5 的微结构，再进行光学刻蚀去掉一部分 SiO_2 薄膜，是 Si 基体裸露出来，再去掉光刻胶。

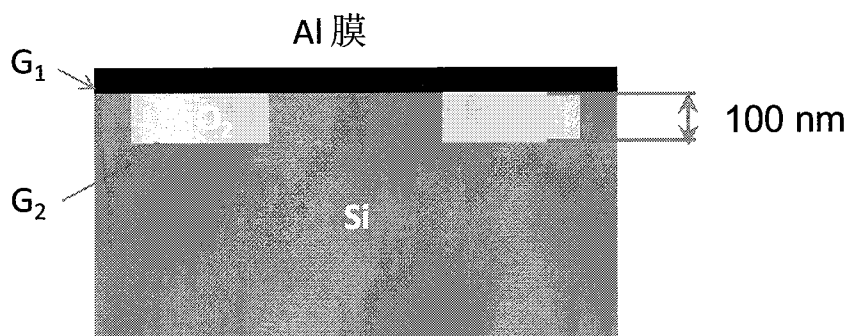


图 5-4 SiO_2/Si 样品的结构示意图

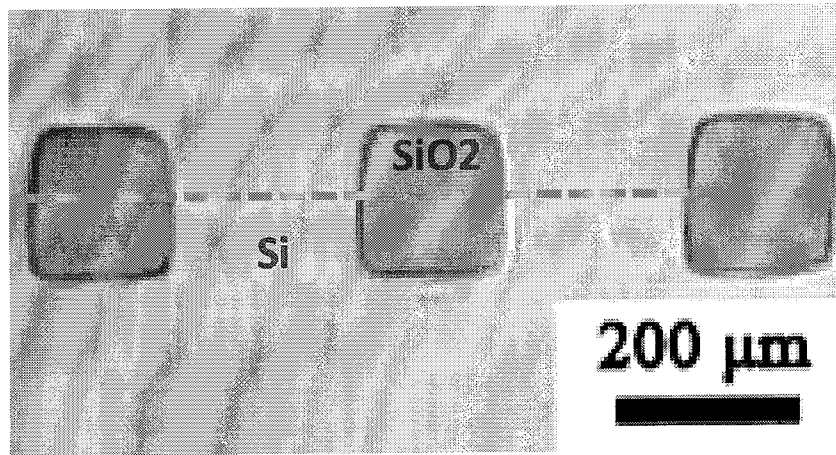
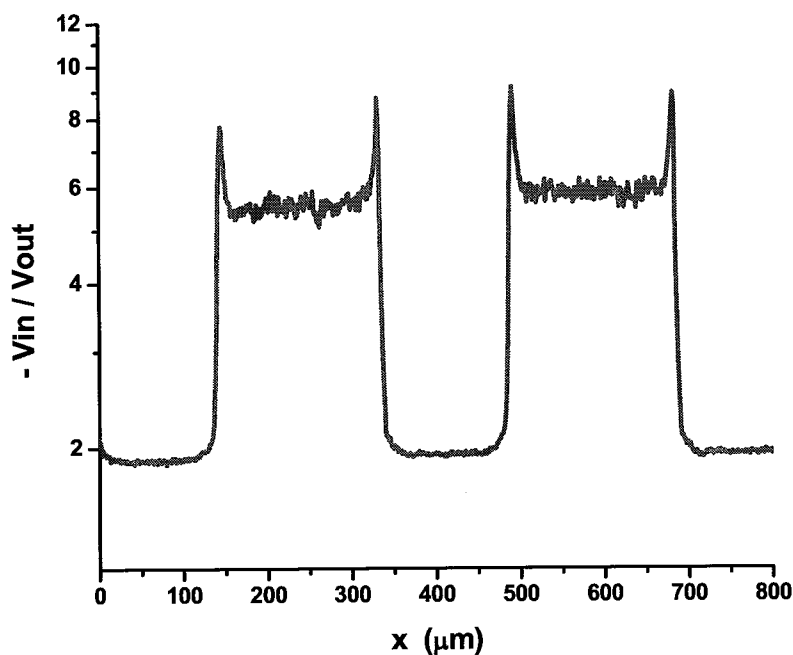
图 5-5 SiO₂/Si 样品上表面显微放大照片

图 5-5 为该样品上表面的显微放大照片，可以看出该样品的表面要非常光滑。对该样品的 TDTR 扫描测量信号如图 5-6 所示，可以看出测量信号也比较光滑，只是在 SiO₂/Si 交界处会有尖峰出现，这个现象的解释为该样品的表面并不是真正的平面，而是有 100 nm 的台阶，所以在 SiO₂/Si 交界出会有部分探测光被散射，使得进入探测器的光强发生较大变化，因而信号中出现不正常的尖峰。

图 5-6 SiO₂/Si 样品 TDTR 扫描信号

由于这种表面的不平整程度只有 100 nm，对于 17mm 的焦距来说微乎其微，所以不会影响聚焦光斑的大小，所以进行分析时可以忽略这个台阶的影响。图 5-7 所示为分别在 SiO_2 和 Si 处选择一点做完全 TDTR 测量，得到的信号及拟合曲线。可以看出测量效果很好。

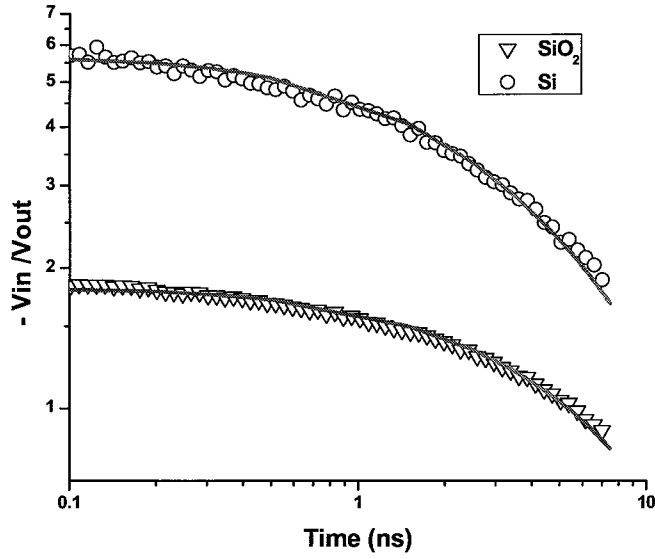


图 5-7 分别在 SiO_2 和 Si 处选择一点做完全 TDTR 测量的信号及拟合曲线

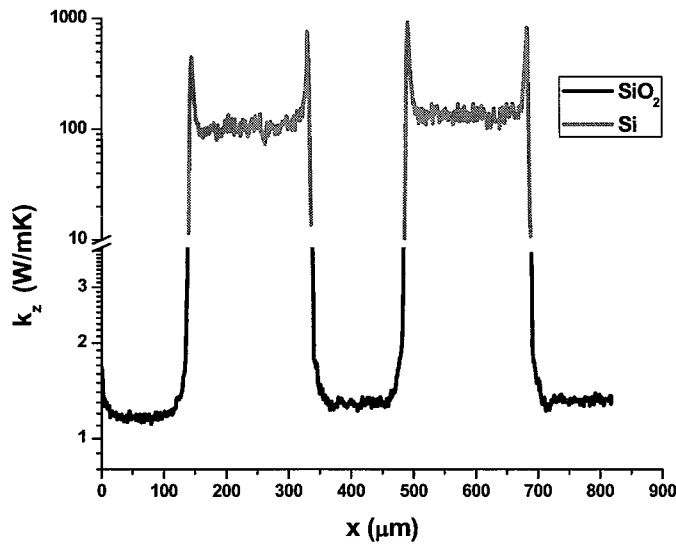


图 5-8 SiO_2/Si 样品热导率一维分布图

图 5-8 为分析后得到的 SiO_2/Si 样品表面一维热物性分布图。分析结果较准确的反应了 SiO_2 和 Si 各自的热导率,微米结构材料表面热物性扫描取得了很好的效果。

5.3 本章小结

本章中主要是将 TDTR 的应用扩展到对微米结构材料的表面热物性的扫描探测。得到的结论包括:

(1)这种基于 TDTR 技术的热物性扫描探测技术可以较有效的实现微米量级空间分辨热成像;

(2)表面平整程度会严重影响扫描效果,但即使是极不平整表面,应用该扫描方法仍然可以实现表面下微结构探测的功能。

第 6 章 频域方法的分析与测量结果

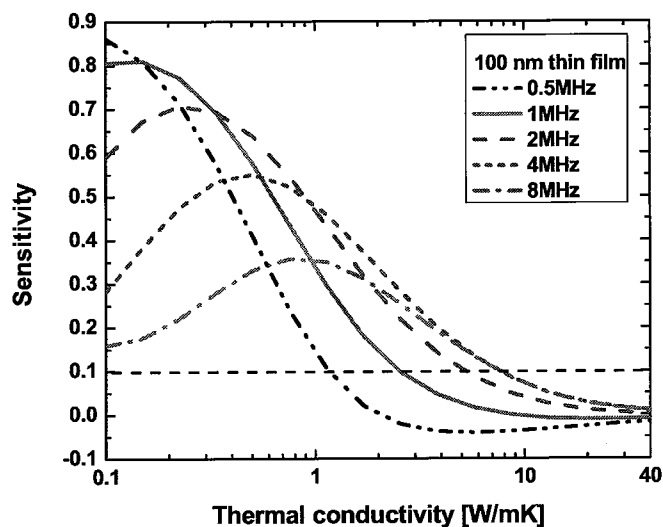
在上面介绍的飞秒激光抽运探测方法中，位移平台的调节的复杂性和不稳定性，以及探测光由于光程的改变所导致的聚焦光斑大小和位置的改变是该测量方法实现过程中的难点之一。为了彻底解决这个平台移动的问题，我们提出用频域方法（FDTR）来进行热反射信号的测量，从而达到简化系统的目的。在进行测量之前，我们首先进行了敏感度的分析，并将该方法与时域下的方法（TDTR）进行了对比分析，发现了 FDTR 在测量纳米薄膜材料的热物性时所具备的更多优点。

6.1 时域方法的敏感度分析

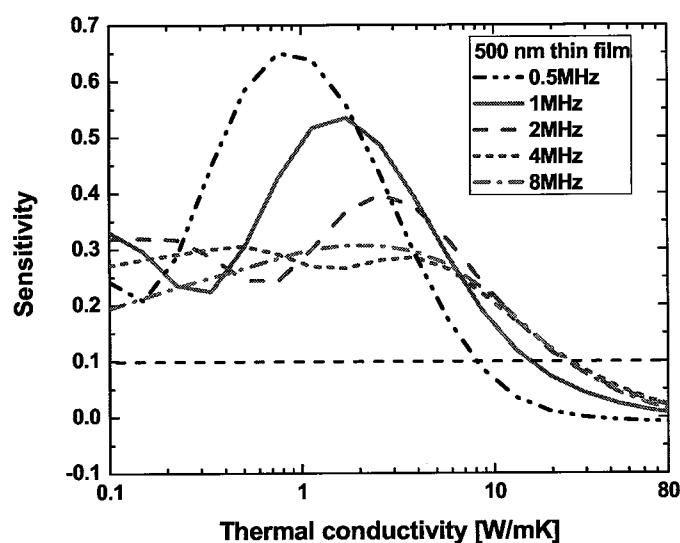
为了比较 TDTR 方法和 FDTR 方法各自的特点，我们在这里先对时域方法进行敏感度分析。虽然是时域分析，但是为了能够清楚的观察各种因素对敏感度的影响，我们在这里只选择 500ps 延迟时间点的信号作为代表进行研究。对于某一厚度薄膜，在一定频率下的测量信号对该薄膜热导率的敏感度是随着热导率值的变化而变化的。图 6-1 所示为一系列敏感度-热导率关系计算曲线，计算中应用的样品为 100nm 铝膜与硅基体之间夹一层（a）100nm 和（b）500nm 的待测薄膜，待测薄膜可能具有从 0.1 W/(mK)到 80 W/(mK) 的热导率。从图 6-1 中可以看出，每一条敏感度-热导率曲线中的敏感度最大和最小值都会有一个数量级的区别，并且薄膜的厚度和调制频率的大小都对敏感度的形状和最大值出现点有一定的影响。

从图 6-1（a）的 100nm 薄膜的计算曲线中可以看出：在每个调制频率下，如果薄膜热导率增加到一定值，敏感度就会很快的下降并趋近于零。说明在某一特定厚度和特定调制频率下，该方法会有一个薄膜热导率的可测量范围，也就是说，只有在这个范围内，该薄膜的热导率才能被独立测量得到。其原因是：在调制频率一定的条件下，热穿透深度 L （ $L = \sqrt{\alpha / (\pi f)}$ ）会随着热导率的增大而增大，当热穿透深度远大于薄膜的实际厚度的时候（ $d \leq 0.1L$ ），该薄膜就已经足够薄而被看作是一层热界面，所以表征它的热物性将是一个界面热导而非体热导率。因此，薄膜自身的热阻及其两边的界面热阻都被包含在一个总的热阻里面，而无法各自独立的被测

量。也就是说，对于极薄的薄膜($\ll 100\text{ nm}$)，其热导率已不可能与其两边的界面分开考虑了。对于图 6-1 (b) 中所示的 500 nm 薄膜的敏感度计算曲线，我们可以看到除了在高热导率部分的敏感度接近零的趋势，在低热导率部分同时还存在敏感度的谷值。所以，测量不同厚度和不同热导率的薄膜选择合适的调制频率非常重要。



(a)



(b)

图 6-1 不同厚度薄膜在不同调制频率下的测量信号 - V_{in}/V_{out} 对热导率的敏感度随热导率变化的曲线，(a) 100 nm 薄膜；(b) 500 nm 薄膜

图 6-2 为应用时域方法下,用不同频率对(a) 110 nm and (b) 518 nm 厚二氧化硅薄膜样品的测量信号,拟合曲线及将热导率改变 $\pm 20\%$ 的模拟曲线也出现在图中作为对比。信号对热物性敏感度越高,测量的精确度就会越高,也就是说为了得到较高的测量精度,图 6-2 中的 $\pm 20\%$ 的模拟曲线离开拟合曲线越远越好。从这两幅图中可以看出不同的调制频率下的测量结果的敏感度不同:(a) 对于 110nm 薄膜的测量,如果选取 1.34MHz 作为调制频率,信号对二氧化硅热导率的敏感度就会太低而无法得到精确的拟合结果,而更高的频率(2MHz)下的测量信号却可以给出比较好的敏感度;(b) 对于 518nm 薄膜的测量结果却正好相反,较低的频率(1MHz)下测量信号的敏感度要远好于高频(4MHz)测量。

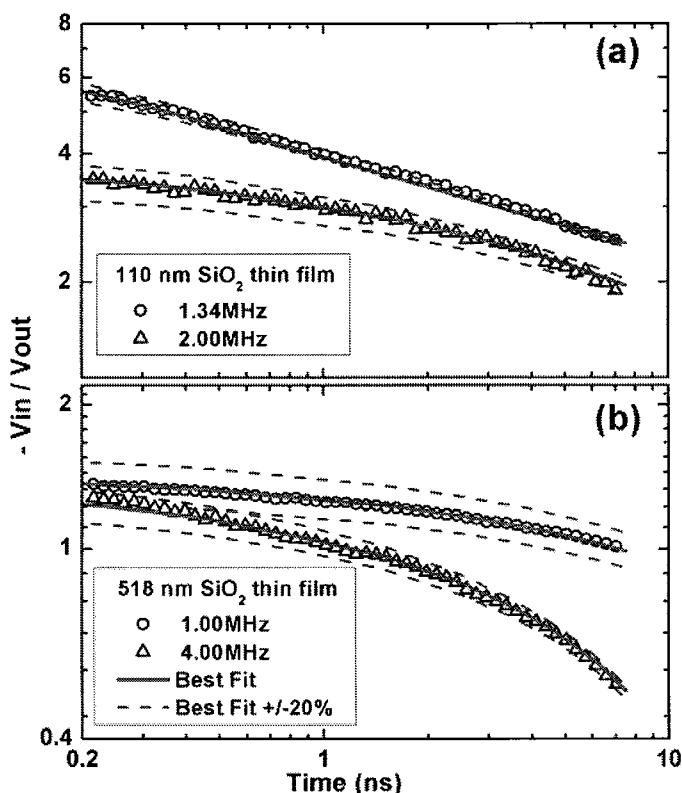


图 6-2 (a) 110nm 和 (b) 518nm 二氧化硅薄膜分别在不同调制频率下的测量信号, 图中红色实线为拟合曲线, 蓝色虚线为将热导率改变 $\pm 20\%$ 的模拟曲线

通过以上分析,我们可以得出结论,在时域飞秒激光抽运探测法中,信号对薄膜热物性的敏感度依赖于薄膜的厚度,热导率以及调制频率。当测量不同厚度,不

同材料的薄膜时，要选取合适的调制频率以便实现高精度的测量。但是，由于对频率选择过程有重要影响的热物性信息在测量前是未知的，从而使得这种优化选择无法实现。

6.2 频域方法的敏感度分析

为了避开这种频率的选择，我们想到了频域测量方法。频域下的飞秒激光抽运探测热反射法，其传热模型与时域方法的完全一样，只是将自变量由延迟时间改为调制频率。在测量中，以改变调制频率代替位移平台的移动，这样做同时也解决了光路中活动组件对实验精度的影响，简化了实验系统及调解过程，可谓一举多得。在我们的实验中，根据锁相放大器的工作量程，我们选择了 0.1-20MHz 的频率范围，这个范围最适合应用于对几百纳米到几微米薄膜的热物性测量。

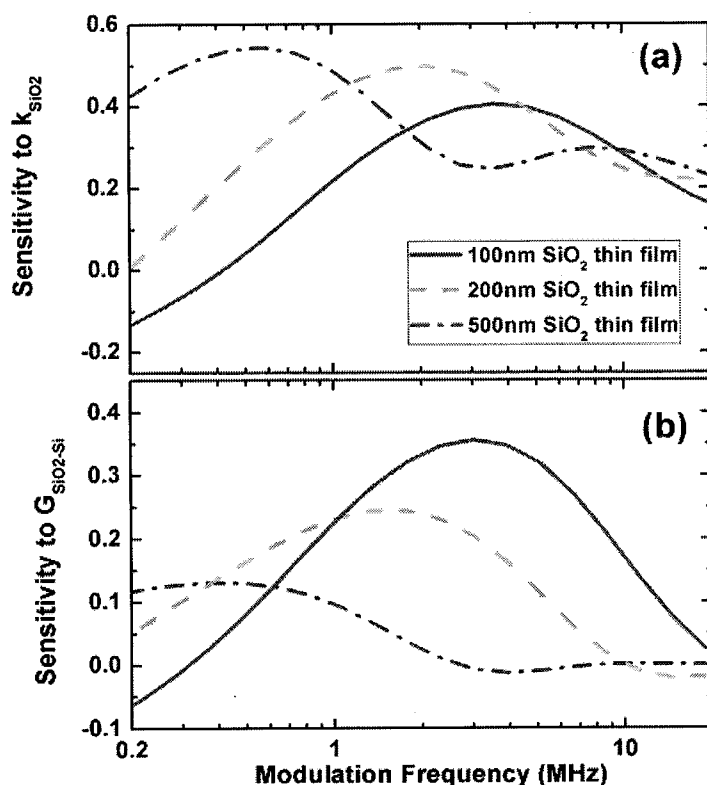


图 6-3 频域测量信号 $(-V_{in}/V_{out})$ 对 (a) 二氧化硅薄膜热导率和 (b) 二氧化硅薄膜与硅基体间界面热导的敏感度随频率变化曲线，图中用于计算的二氧化硅薄膜的厚度分别为 100nm, 200nm, 和 500nm

图 6-3 (a) 为频域测量信号 ($-V_{in}/V_{out}$) 对 100nm, 200nm, 和 500nm 厚二氧化硅薄膜热导率的敏感度随频率变化曲线。这里我们仍然选取 500ps 作为固定的延迟时间, 原因是延迟时间需要大于 100ps 以保证电声子的非平衡相互作用可以忽略, 但又需要小于 1ns 以便得到较强的热反射信号、较大的信噪比以及较高的敏感度, 500ps 接近于这个范围的中间位置。从该图中可以看出对这三种厚度的薄膜, 最高的信号敏感度总是可以出现在曲线中, 说明这种频域方法对于各种厚度薄膜的热导率都具有较好的测量精度。从图 6-3 (b) 中我们同样可以看出, 对于界面热导的测量, 这种频域的方法也可以避免时域方法中调制频率选择不当的情况。除此之外, 频域方法还有另外一个特点, 就是信号有很明显的分段特性。在不同的频率段内, 信号对薄膜热导率和界面热导的敏感度有较大差别, 这就对分别测量这两个热物性提供了非常好的方法。

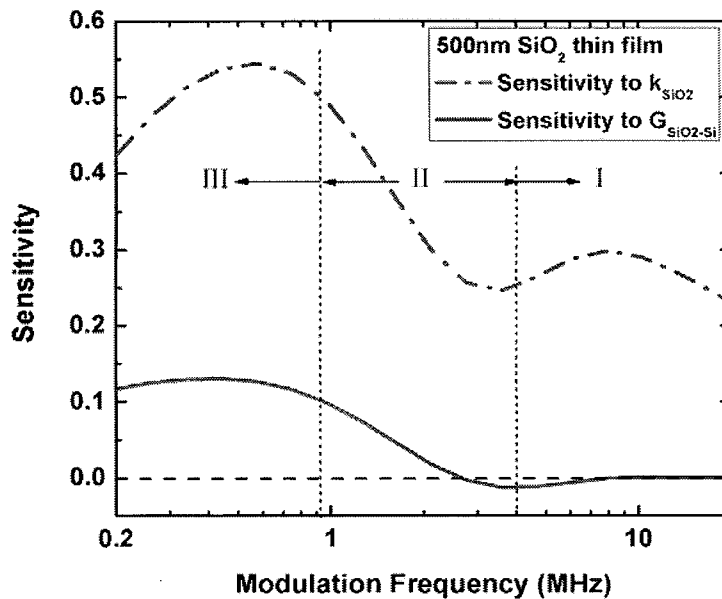
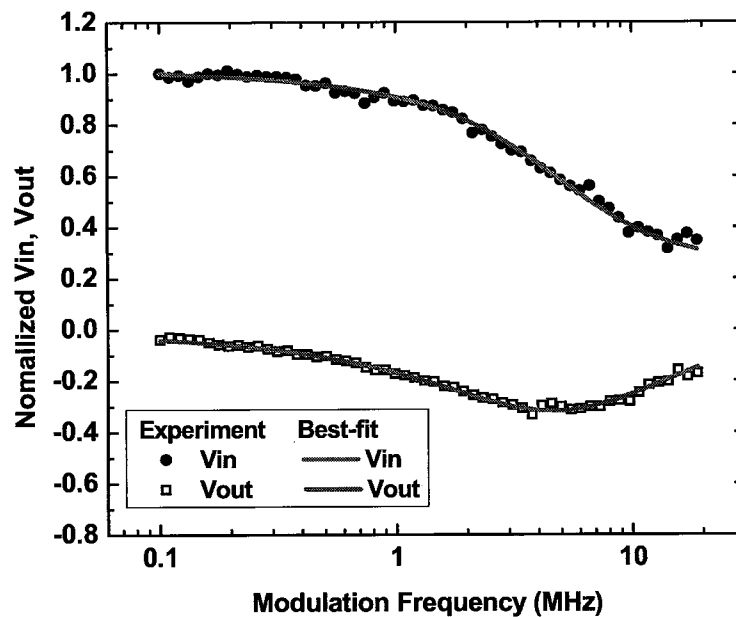


图 6-4 频域下测量信号对薄膜热导率及界面热导的敏感度对比, 二氧化硅薄膜厚度为 500nm, 铝膜为 100nm, 基体材料为硅, 延迟时间 500ps

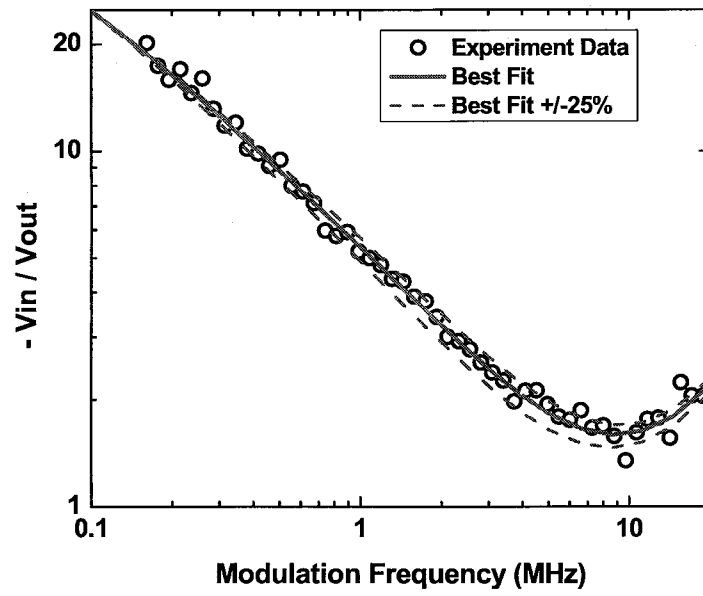
如图 6-4 所示,在整个测量的频率范围内,可以分成 3 个阶段(图中 I, II 和 III 区域):阶段 I, 频率较高, 所以热穿透深度 L 较浅, 小于薄膜的厚度 d ($d > L$), 所以在这个阶段信号对二氧化硅与硅之间的界面热导的敏感度几乎为零, 但是对薄膜热导率的敏感度却较高, 非常适合用来对薄膜热导率进行拟合, 可以有效地去除界面的干扰; 阶段 II, $d \sim L$, 为过渡区域, 在这里界面热导开始影响测量信号但是敏感度仍然较低; 阶段 III, $d < L$, 信号对界面的敏感度提升到了一定程度, 已经可以用来对界面热导的拟合求值。

在频域测量方法中, 由于这种 3 阶段传热机理的存在, 使得我们可以先通多对 I 区域进行薄膜热导率的单独拟合, 得到较精确的薄膜热导率值, 在将此值视为已知, 在 III 区域对界面热导进行拟合, 这样就实现了对测量曲线的最优化利用, 得到精度最高的测量结果。在图 6-3 和图 6-4 的计算中, 使用的参数为: 二氧化硅热导率 1.3 W/(mK) ; 二氧化硅与硅之间界面热导 $0.15 \times 10^8 \text{ W/(m}^2\text{K)}$ 。

6.3 频域方法对纳米薄膜的测量结果



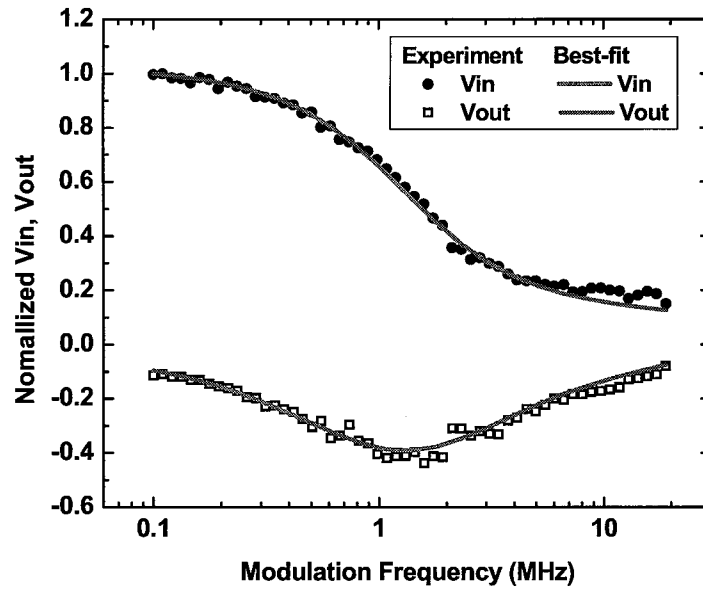
(a)



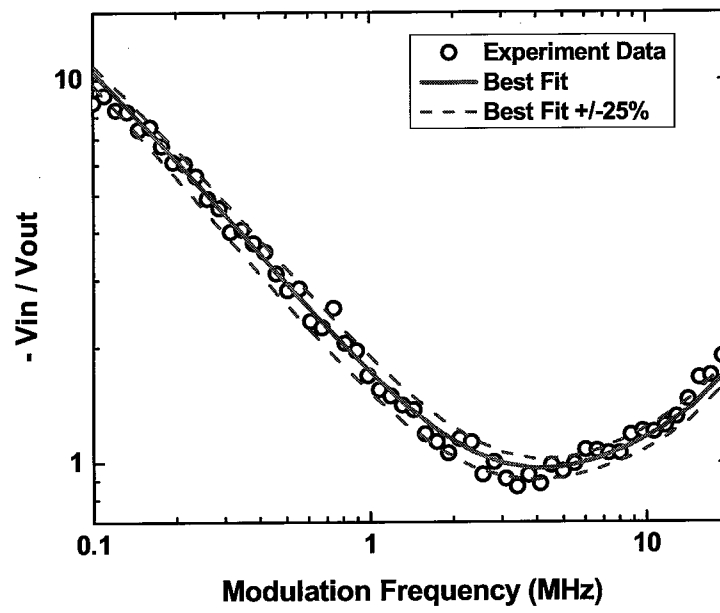
(b)

图 6-5 频域方法对不同厚度二氧化硅薄膜热物性测量信号及拟合曲线, SiO_2 的厚度为 110 nm(a)

归一化后的 V_{in} 和 V_{out} 信号; (b) $(-V_{in}/V_{out})$ 信号



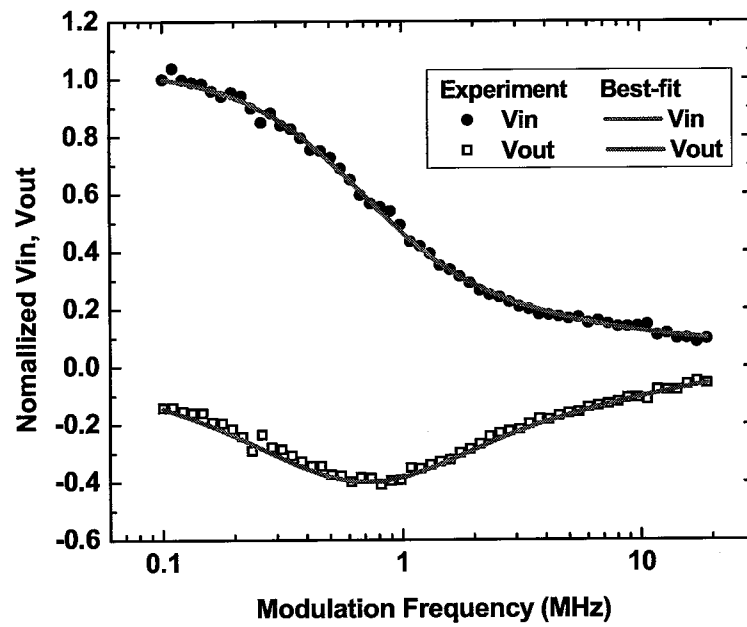
(a)



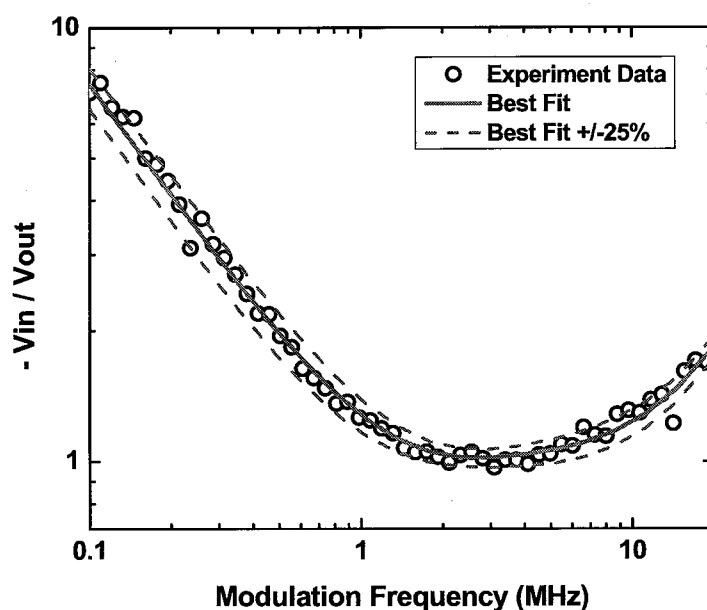
(b)

图 6-6 频域方法对不同厚度二氧化硅薄膜热物性测量信号及拟合曲线，SiO₂ 的厚度为 304 nm，

(a) 归一化后的 V_{in} 和 V_{out} 信号；(b) $(-V_{in}/V_{out})$ 信号



(a)



(b)

 图 6-7 频域方法对不同厚度二氧化硅薄膜热物性测量信号及拟合曲线, SiO_2 的厚度为 518 nm,

 (a) 归一化后的 V_{in} 和 V_{out} 信号; (b) $(-V_{in}/V_{out})$ 信号

为验证我们对频域方法的敏感度分析结论,我们对不同厚度的二氧化硅薄膜进行了频域飞秒激光抽运探测法测量,测量信号及拟合曲线如图 6-5、图 6-6 和图 6-7 所示。 SiO_2 薄膜分别为 110nm, 304nm 和 518nm 厚,由硅片上热氧化的方法得到。测量得到的各热物性参数值与时域下的结果基本相同(见表 6-1)。

表 6-1 FDTR 的测量结果

厚度 (nm)	110	304	518
k_{SiO_2} (W/mK)	1.30	1.31	1.35
$G_{\text{Al-SiO}_2}$ ($\times 10^8$ W/m ² K)	1.0	1.2	1.2
$G_{\text{SiO}_2\text{-Si}}$ ($\times 10^8$ W/m ² K)	0.17	0.15	0.16

6.4 本章小结

本章中通过对 TDTR 方法和 FDTR 方法的敏感度分析,对比了两种方法的特点,总结出得出结论: FDTR 方法可以避免 TDTR 方法中的位移平台的移动带来的调试难度和测量精度的问题,以及频率选择的矛盾,是一种很好的纳米薄膜材料热物理性质的测量工具。

并通过应用 FDTR 方法对 SiO_2 纳米薄膜热物理性质的准确测量,证明了改方法的准确性和有效性。在未来,我们期待着能通过频域和时域方法的结合来实现这两种方法的优势互补。这种结合可以通过两种形式:

(1) 分别测量频域和时域下的热反射信号,并同时拟合两组信号,实现对更多热物性的同时测量,例如薄膜热导率,热容,界面热阻甚至薄膜厚度。

(2) 先对样品进行频域下的测量,拟合得到粗略的热物理性质,然后通过敏感度分析,找到最佳的调制频率,再进行这个频率下的时域方法测量,从而可以到的最高精度的测量结果。

第 7 章 结论与展望

本文主要工作是建立双波长飞秒激光抽运探测热反射测量系统及相应的热传导模型，并应用该方法测量了超短时间内金属中电子-声子非平衡热过程及各种微纳米尺寸材料的热传输性质；初步实现了基于该测量系统的微米结构材料表面热物性扫描；分析并实现了频域内抽运探测方法对纳米结构材料及界面上的热物性测量。

7.1 本文研究总结

(1) 本文建立的飞秒激光抽运探测热反射系统中，应用倍频模块将 800 nm 激光倍频为 400 nm 用作探测光，实现了双波长的设计方案。具有双波长设计的抽运探测系统，在探测光进入探测器之前，可以使用高选择透过性滤光片将抽运光彻底滤除。窄带滤光片滤除抽运光的效率可以达到 10^{-7} 至 10^{-9} ，大大优于应用偏振方法的 10^{-3} 至 10^{-4} 的滤除效率，从而从根本上解决常规单波长系统中信噪比过低的难题，可以大幅提高测量精度，实现对样品表面反射率变化的更精确测量。

(2) 测量了百飞秒到皮秒时间范围内的金膜中电声子耦合过程，获得了电声子耦合系数。由于我们使用的抽运能量很小，使得金膜的最大温升 $< 10\text{K}$ ，这与文献中的测量的测量过程中电子温升为 $10^2 \sim 10^3 \text{ K}$ 的情况相比，极大减小了温度变化的影响，所以测量结果应更接近真实值。

(3) 对 Al, Ni 和 W 三种金属薄膜样品进行了测量，得出 Al 薄膜最适宜作为传感层的结论。Al 膜的优点包括：热导率较大，因而热阻较小，可以增强信号对 Al 下面材料的敏感度；热导率随薄膜厚度变化较小，不用每次测量都标定热导率；电声子耦合系数大，所以可以完全忽略电声子非平衡作用对界面热输运的影响；另外信号对 Al 膜热导率的敏感度最小，说明即使其热导率有微小变化，对信号的影响也是最小的。

(4) 对 40 nm, 70 nm, 110 nm, 518 nm 和 860 nm 厚的 SiO_2 样品进行了测量，发现在这个尺寸范围内， SiO_2 薄膜的热导率没有明显的尺度效应。

(5) 测量了 AB 型和 ABC 型两种 MLD 薄膜的热导率与厚度的关系，可以看

出：热导率随薄膜厚度的增加有增大的趋势；其热导率值虽然已经可以比普通高分子聚合物的热导率高出一些，但并没有文献中的极大提高的现象出现。这种情况的可能原因是这两种生长过程得到的薄膜中 Al_2O_3 的含量均较高，可能使得分子链本身的热输运性能就不高，而且 MLD 生长过程中也会不可避免的发生一些分子链弯曲，缠绕甚至成环的事件，这些也可能导致薄膜的热导率提高不明显。

(6) 测量了三种填埋方式下的 GaN 纳米线阵列热导率，得出结论：纳米线阵列的填埋物质可以强烈的影响样品的有效热导率；由于材料内部含有大量界面，使得样品的有效热导率比根据样品中各种材料所占百分数估算出来的有效热导率值略低。

(7) 将 TDTR 的应用扩展到对微米结构材料的表面热物性的扫描探测，可以较有效的实现微米量级空间分辨热成像。样品表面平整程度会严重影响扫描效果，但即使是极不平整表面，应用该扫描方法仍然可以实现表面下微结构探测的功能。

(8) 通过对 TDTR 方法和 FDTR 方法的敏感度分析，对比了两种方法的特点，总结出得出结论：FDTR 方法可以避免 TDTR 方法中的位移平台的移动带来的调试难度和测量精度的问题，以及频率选择的矛盾，是一种很好的纳米薄膜材料热物理性质的测量工具。并通过应用 FDTR 方法对 SiO_2 纳米薄膜热物理性质的准确测量，证明了改方法的准确性和有效性。

7.2 创新点

(1) 实现了飞秒激光抽运探测热反射系统的双波长设计方案，大大提高了信号质量及测量精度。

(2) 通过对三层膜结构的测量与分析，获得了非金属薄膜与基体材料间的界面热导，扩展了该方法的应用范围。

(3) 实现了微米空间分辨的材料表面热物性扫描。

(4) 提出并应用频域抽运探测方法对纳米薄膜热导率及界面热导进行测量。

7.3 未来工作展望

(1) 由于双波长飞秒激光抽运探测系统已经建成并实现了对各种纳米结构材料及界面上的热输运性质的测量，下一步可以应用该系统对更多种不同材料及厚度

纳米薄膜进行测量，建立纳米材料热物性数据库；对测量结果进行系统总结，寻找在纳米尺度下材料热物理性质的变化规律，对今后在热传导过程的的理论研究方面提供指导思路及验证手段。

(2) 进一步熟练掌握时域及频域飞秒激光抽运探测热反射测量技术，提高该方法的可靠性，稳定性和实用性；并通过频域和时域方法的结合来实现这两种方法的优势互补。这种结合可以通过两种形式：a) 分别测量频域和时域下的热反射信号，并同时拟合两组信号，实现对更多热物性的同时测量，例如薄膜热导率，热容，界面热阻甚至薄膜厚度；b) 先对样品进行频域下的测量，拟合得到粗略的热物理性质，然后通过敏感度分析，找到最佳的调制频率，再进行这个频率下的时域方法测量，从而可以得到最高精度的测量结果。

(3) 建立近场光学显微系统，其结构主要由探针、扫描系统、反馈控制系统和光子检测系统组成。通过近场光学系统，可以将 $10-100\text{nm}$ 级的空间分辨光信号导入光纤，由光子检测系统得到。该系统中的扫描系统是用来制造光纤探针的空间位移，从而得到二维纳米空间分辨的探测光信号。反馈控制系统是起到光纤探针尖部的反馈定位作用。将飞秒激光抽运探测热反射系统与该近场光学系统进行整合（如图 7-1）可以实现纳米尺度分辨的材料能量输运特性的测量。

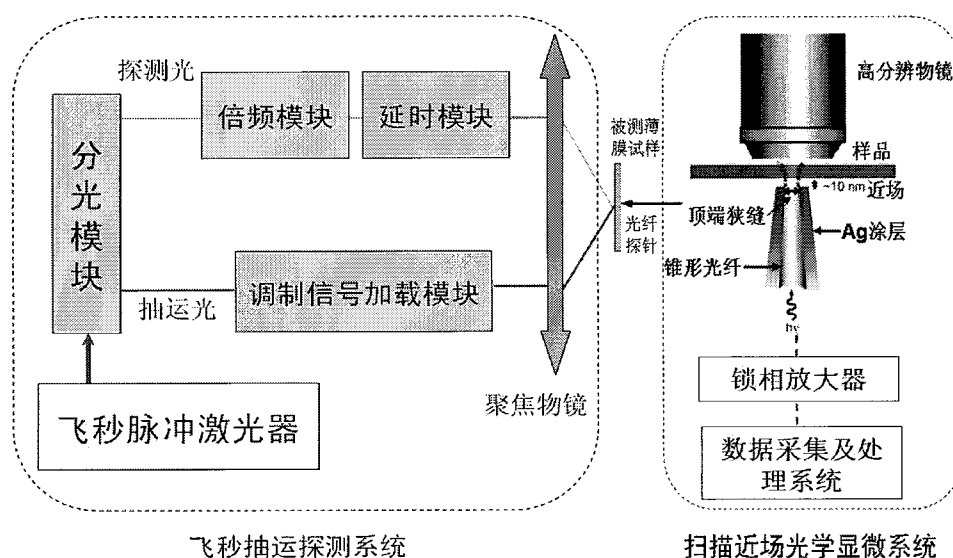


图 7-1 双波长飞秒激光抽运-探测热反射系统结合近场光学显微系统

(4) 利用飞秒激光抽运探测系统的高时间分辨特性，继续深入研究非平衡热

输运过程的物理本质。非平衡的热过程主要包括本文中已经讨论的几百飞秒至几个皮秒时间段的电声子耦合过程，以及几个皮秒至几十皮秒时间段的声子弹道散射过程^[2]。建立新的模拟方法将不同时间段的热传导过程联系起来，实现对热传输现象微观机理的更深层次理解。

主要符号表

拉丁字母符号

a	反射率温度系数	L	热扩散深度, m
Amp	锁相放大器幅值信号, V	L_{in}	滤波放大器电感, H
b	反射率温度系数	l	Hankel 变换变量
c	比热容, J/(kgK)	M	传输矩阵
C_e	电子体积比热容, J/(m ³ K)	n	样品层数
C_p	声子体积比热容, J/(m ³ K)	Q	抽运热流, W
C_J	光电二极管自身的电容, F	R_0	抽运光斑半径, m
d	薄膜厚度, m	R_I	探测光斑半径, m
F	法向热流密度, W/m ²	R_{LI}	锁相放大器的电阻, Ω
f	频率, Hz	r	空间径向坐标, m
g	电子声子耦合系数, W/(m ³ K)	S	敏感度
G	界面热导, W/(m ² K)	t	时间, s
h	普朗克常量, Js	t_p	单个激光脉冲的时间宽度, s
H	采样频域响应	v	材料的声速, m/s
i	虚数因子	V_{in}	锁相放大器同相信号, V
J_0	第一类零阶贝塞尔函数	V_{out}	锁相放大器反相信号, V
k	热导率, W/(mK)	Y	为声学阻抗, kg/(m ² s)

z 空间法向坐标, m

Z 锁相放大器输出信号, V

希腊字母符号

α = 热扩散率, m^2/s

ρ 材料的质量密度, kg/m^3

β = 热反射系数, $1/\text{K}$

τ 延迟时间, s

δ 激光吸收深度

φ 锁相放大器相位

$\tilde{\theta}$ 温度, K

ω_0 调制频率, Hz

θ Hankel 变换下的温度, K

ω_s 激光周期频率, Hz