

脉冲激光 沉积动力学原理

张端明 李智华 钟志成 著
李小刚 关 丽 校
何敏华



科学出版社

脉冲激光沉积动力学原理

张端明 李智华 钟志成 李小刚 关丽 著
何敏华 校

谨以本书献给武汉一中 80 周年华诞



NLIC 2970692600

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书对现代材料先进制备技术——脉冲激光沉积技术的机理,进行了深入、系统的讨论,是国际上第一本全面阐述脉冲激光沉积动力学的专著,内容取材于作者多年的科研结晶.本书介绍作者提出的能自洽描述全沉积过程的统一动力学模型,并逐一研究各工艺阶段的热动力学的规律,详尽地阐述有关的最新研究成果:基于局域守恒定律的等离子体的新演化模型,羽辉演化的近场、中场和原场行为的研究,包含热源项、蒸发项、吸收率动态变化和非傅里叶效应的综合烧蚀模型,薄膜的蒙特卡罗研究和若干标度规律的发现、修正和综合双温模型等.本书的飞秒激光动力学研究,其应用范围涉及微纳加工、光电、生物、信息和化学工程等,因而本书具有很强的科学性、原创性和实践性.

本书可作为材料科学、物理学以及相关专业的研究生教材,也可供从事飞秒激光技术研究和应用的科研工作者参考.

图书在版编目(CIP)数据

脉冲激光沉积动力学原理/张端明等著. —北京:科学出版社,2011
ISBN 978-7-03-030595-4
I. ①脉… II. ①张… III. ①脉冲(力学)-激光沉积-动力学-研究
IV. TN24
中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 044924 号

责任编辑:刘凤娟/责任校对:包志虹
责任印制:钱玉芬/封面设计:耕者设计工作室

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号
邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

骏志印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2011年3月第 一 版 开本: B5 (720 × 1000)
2011年3月第一次印刷 印张: 25 3/4
印数: 1—2 000 字数: 498 000

定价: 79.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

脉冲激光沉积 (PLD) 技术是伴随着激光技术的问世而发展起来的制备薄膜的新型技术. PLD 动力学原理是关于 PLD 技术机理的科学. 本书系统而全面地总结了作者及其课题组自 20 世纪 90 年代中期以来在制备各种电子功能材料薄膜, 如高温超导薄膜、特种铁电和铁磁功能材料薄膜, 尤其是非线性光电功能材料钽铌酸钾 (KTN) 薄膜中, 出于优化工艺的动机, 对 PLD 技术机理所做的一系列理论工作. 本书广泛吸取了国际同行有关研究的最新成果, 对 PLD 技术的动力学原理进行了深入、严谨的探讨, 是国际上第一本关于 PLD 动力学原理研究的专著.

PLD 技术, 是目前广泛应用的一种先进的制备薄膜的新型技术. 1965 年, Smith 等第一次尝试用红宝石激光沉积光学薄膜, 结果并不理想. 其后, 人们开始用 CO_2 激光和 Nd:Glass 激光制备薄膜, 但由于激光波长较长, 靶材上被烧蚀产生的融液层较深, 易产生溅射, 因而沉积过程中出现较多的微滴, 影响薄膜的质量. 到 20 世纪 70 年代中期, 由于电子 Q 开关的应用, 短脉冲激光应运而生, 使 PLD 技术取得较大进展. 这种激光的功率密度达到甚至超过 $10^8 \text{W}/\text{cm}^2$. 由于脉冲持续时间很短, 使烧蚀的深度变浅, 降低了烧蚀物中液体微滴的产生, 提高了薄膜的质量, 同时也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 等首次采用 PLD 技术, 利用 KrF 准分子激光器, 成功地制备出高温超导薄膜 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$. 在这一出色工作的带动下, 立即在世界范围内掀起了利用 PLD 技术制备高温超导及其他材料薄膜的热潮, PLD 技术获得迅速发展, 短短数年就发展成最好的制备薄膜的方法之一.

PLD 技术近年来受到广泛关注, 其主要优点有: ① 易获得期望化学计量比的多组分薄膜, 即具有良好的保成分性; ② 沉积速率高, 实验周期短, 衬底温度要求低, 制备的薄膜均匀; ③ 工艺参数任意调节, 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.

近年来, PLD 技术发展的主要趋向是: 高频化, 脉冲激光的宽度由纳秒 ($1\text{ns}=10^{-9}\text{s}$) 迈向皮秒 ($1\text{ps}=10^{-12}\text{s}$) 和飞秒 ($1\text{fs}=10^{-15}\text{s}$), 甚至于达到阿秒 ($1\text{as}=10^{-18}\text{s}$) 级; 高强度化, 脉冲激光的功率密度由 $10^4 \text{W}/\text{m}^2$ 猛增到 $10^{13} \text{W}/\text{m}^2$. 值得指出的是, 2008 年密歇根大学从“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 $2 \times 10^{22} \text{W}/\text{m}^2$. 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, 其动力学机理的研究显得滞后. 自从 20 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, 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. 但总的说来, 机理的研究远远落后于实验工艺的急剧提高和实验设备的迅速改进. 问题是, 没有一个研究团队, 从整体上系统地研究 PLD 动力学的物理图像, 因而没有建立起一个能够描述 PLD 整个动力学过程的基本理论框架. 一个奇怪的现象出现了, 尽管 PLD 技术已经问世了 20 余年, 尽管其他制备薄膜技术 (如磁控溅射等) 的相关机理的专著比比皆是, 然而关于 PLD 技术机理的专著国际上至今尚属阙如.

本书的结构如下.

第 1 章和第 2 章, 简略介绍功能薄膜材料及其常用的制备技术, 以及薄膜材料的常见表征手段. 选材不求完备, 但与本书内容密切相关. 例如, 关于薄膜材料的非线性光学性能的测试, 介绍的方法是我们表征 KTN 薄膜中所用到的.

第 3 章, 介绍作者在世纪之交所提出的自洽地反映 PLD 技术三个阶段的动力学模型, 即所谓 Z-L 模型. 特点是将 PLD 的全部过程作为一个整体进行研究, 前面过程的结尾状态视为后面过程的初始条件, 环环相扣. 由此模型可以将薄膜的制备质量与输入的工艺条件对应起来, 便于优化工艺.

第 4~6 章讨论的是烧蚀阶段的研究结果. 详尽阐述作者对纳秒级和皮秒级脉冲激光烧蚀靶材阶段的动力学机理的不断深入研究的成果. 这些成果主要是关于烧蚀阶段的深入系统研究, 包括固液相界面动态规律, 热源项、蒸发项和吸收率的动态变化的影响, 关于等离子体屏蔽效应对靶材烧蚀的影响, 尤其是脉冲激光到达皮秒级时, 普通的傅里叶传导定律不再适用, 而非傅里叶传热规律居于支配地位, 对靶材烧蚀的影响. 关于多组分高温超导靶材的烧蚀研究是具有特色的, 其中平均离化能概念的提出使得理论结果更加能反映实验结果.

第 7、8 章涉及的是对等离子体演化阶段的物理图像和演化规律的研究. 建立可以反映整个演化阶段 (近程、中程和远程) 的基本方程, 等离子体椭球体形成的物理机理和图像; 讨论工艺参数与沉积薄膜特性的关系. 尤其重要的是, 我们提出基于局域能量和动量守恒定律的新的等离子体演化基本方程, 更加自然、准确地描述等离子体的演化规律, 对绝热阶段和等温阶段的等离子体演化的物理图像、理论结果与实验可以进行定量比较.

第 9 章阐述的是关于薄膜沉积生长的研究成果. 我们提出 pulsed KMC 物理模型, 第一次成功地实现 PLD 薄膜生长阶段的蒙特卡罗模拟, 揭示生长过程的物理图像, 研究基底温度和入射粒子动能对于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, 发现两个相关的标度定律.

第 10~13 章介绍关于飞秒脉冲激光研究的若干成果以及相关领域的国际研究进展. 第 10 章介绍相爆炸, 这是飞秒激光出现以后发现的一种独特的现象. 第 11 章详尽阐述我们关于飞秒激光与靶材相互作用的研究成果, 主要是在电子温度高于 4000K, 必须考虑靶材中电子与电子之间的碰撞, 我们提出一种修正双温方程; 在电子温度高于 10000K, 必须考虑靶材的能带结构和电子态密度的变化, 我们提出又一种新的双温方程. 在这些修正模型中, 物性参数都会发生变化. 我们还提出一种能统一描写从纳秒级到飞秒级的所谓统一双温模型. 第 12 章则介绍我们提出的能量累积效应模型, 可以比较圆满地描述飞秒激光所诱导的靶材表面的周期性结构现象, 第 13 章则在此模型的基础上, 提出一种制备大面积规整纳米光栅的新的技术方案, 以及我们进行的初步实验工作. 当然, 第 13 章更多的内容是介绍飞秒脉冲激光在微加工和生物化学中的应用.

本书附录 A、B、C 均为正文的必要补充. 附录 D 介绍我们关于 KTN 材料的制备和表征方面的研究成果, 这些实验工作正是驱使我们研究 PLD 动力学机理的动力, 同时它们也受惠于机理的研究. 我们以为, 实验工作与理论探讨协调进行、相互配合、比翼双飞, 是现代科学研究的特色所在.

必须说明, 飞秒脉冲激光的应用远远超出了 PLD 技术, 其中的机理研究当然并不完全属于 PLD 动力学原理. 我们选材的基本原则是至少应该与脉冲激光烧蚀 (PLA) 相关.

我所指导的课题组, 参与本书相关实验和理论工作的有: 李智华博士、杨凤霞博士后、钟志成博士、关丽博士、李莉博士、房然然博士、徐洁博士、谭新玉博士、魏念博士、王世敏博士、吴云翼博士、杨斌博士、何敏华博士、陈志远博士、郑克玉博士、李小刚副教授, 以及马卫东硕士、王晓东硕士、陈中军硕士、刘素玲硕士、刘高斌硕士、刘丹硕士、侯思普硕士、严文生硕士、韩祥云硕士、胡德志硕士等.

本书内容涉及作者的约 150 篇论文, 均发表在国际和国内的权威学术刊物上: *Phys. Rev.*, *J. Appl. Phys.*, *American Ceramic Bulletin*, *Appl. Sur. Sci.*, *Phys. Lett.*, *Ferroelectric*, *Sol-Gel Tech*, *J. Euro. Phys.*, *Sur. Sci. Techn.*, *Physica A*, *Physica B*, *Phys. Stat. Sol.*, 及《中国科学》, 《科学通报》, *Chin. Phys. Lett.*, 《物理学报》, *Commu. in Theore. Phys.* 等.

本书的出版要感谢国家自然科学基金委员会和中国科学院. 没有国家自然科学基金委员会的多项基金的资助 (项目编号分别为: 50872038、10675048、50272022、10604017、11074085), 作者课题组的科研工作就不会顺利进行, 本书的出版也是不可想象的; 没有中国科学院科学出版基金的支持, 本书的顺利出版是不可能的.

由于作者水平有限,书中难免有不妥之处,恳请读者批评指正.

张端明

2010年8月6日

目 录

前言

第 1 章 薄膜材料与制备方法引论	1
1.1 薄膜材料的特点.....	1
1.2 常见的薄膜材料.....	2
1.2.1 结构薄膜材料.....	2
1.2.2 功能薄膜材料.....	4
1.3 常见的薄膜制备方法.....	10
1.3.1 真空蒸发沉积.....	10
1.3.2 分子束外延法.....	11
1.3.3 溶胶-凝胶法.....	11
1.3.4 溅射法.....	12
参考文献.....	14
第 2 章 薄膜的缺陷、界面与表征	18
2.1 薄膜的缺陷.....	18
2.1.1 点缺陷.....	18
2.1.2 线缺陷.....	20
2.2 薄膜的界面与薄膜间的相互扩散.....	23
2.2.1 薄膜与衬底间的界面.....	24
2.2.2 不同材料薄膜之间的界面.....	25
2.3 薄膜材料的表征.....	26
2.4 X 射线衍射分析.....	28
2.5 扫描隧道显微镜.....	32
2.6 扫描近场光学显微镜.....	38
参考文献.....	40
第 3 章 PLD 技术及其 Z-L 模型一般描述	44
3.1 PLD 发展过程.....	44
3.2 PLD 技术制备薄膜的实验工艺.....	47
3.3 PLD 制备过程的一般描述.....	51
3.3.1 PLD 技术的物理图像的一般描述.....	51
3.3.2 激光与靶材的相互作用.....	52

3.3.3	等离子体膨胀	55
3.3.4	衬底上沉积成膜	56
3.4	PLD 的 Z-L 模型简介	57
3.4.1	脉冲激光烧蚀靶材过程的描述	58
3.4.2	等离子体的空间膨胀过程研究	59
3.4.3	薄膜沉积特性研究	60
3.4.4	等离子体冲击波模型	61
	参考文献	62
第 4 章	激光烧蚀的基本模型与含热源项模型	65
4.1	激光烧蚀产生的烧蚀面的位置演化规律	65
4.1.1	烧蚀过程的基本物理图像	65
4.1.2	烧蚀面的位置演化规律	66
4.2	烧蚀方程的导热方程和定解条件	68
4.2.1	导热方程与定解条件	68
4.2.2	边界条件的非线性性	70
4.2.3	积分法	70
4.3	液相区和固相区的温度演化规律	71
4.3.1	液相区的温度演化规律	71
4.3.2	固相温度演化规律	72
4.4	蒸发弛豫过程对烧蚀面的影响	76
4.4.1	激光烧蚀能量阈值、弛豫时间	76
4.4.2	烧蚀面位置的演化规律	77
4.5	含热源项的激光烧蚀导热理论模型	77
4.5.1	导热方程	77
4.5.2	熔融前的定解条件	78
4.5.3	熔融后的定解条件	78
4.6	靶材熔融前的温度分布演化规律	79
4.6.1	靶材熔融前温度分布的差分模拟研究	79
4.6.2	靶材在熔融前温度随位置的分布规律	80
4.6.3	靶材熔融前温度分布的演化规律	81
4.7	靶材熔融后的温度和界面演化规律	82
4.7.1	固液相的温度演化规律和固液界面演化规律	82
4.7.2	硅靶材熔融后的温度分布模拟	83
	参考文献	85

第 5 章 含蒸发项、热源项和靶材吸收率的烧蚀模型	87
5.1 不同烧蚀阶段的含蒸发项的热传导问题	87
5.1.1 靶材熔融前导热方程和定解条件	88
5.1.2 靶材熔融后且脉冲持续阶段液相的导热方程	89
5.1.3 靶材熔融且脉冲结束后的液相导热方程	90
5.1.4 靶材熔融后固相的导热方程和有关定解条件的讨论	90
5.2 不同烧蚀阶段靶材温度演化及蒸发特性	91
5.2.1 熔融前固相温度分布演化规律	91
5.2.2 熔融后且脉冲持续阶段的液相部分温度演化及蒸发效应研究	93
5.2.3 熔融后脉冲持续阶段的靶材固态部分温度演化	95
5.2.4 脉冲结束后靶材的温度分布及蒸发效应研究	96
5.3 激光烧蚀的动态吸收率	100
5.3.1 靶材动态吸收率定义式	101
5.3.2 激光表面吸收率随时间的变化关系	101
5.3.3 入射靶材的高斯型激光功率密度	102
5.4 激光烧蚀的导热方程及边界条件	103
5.4.1 包含动态吸收率的激光烧蚀导热方程	103
5.4.2 定解条件	103
5.4.3 靶材熔融前的差分方程	104
5.5 数值模拟及讨论	104
5.5.1 吸收率变化时硅靶材温度随时间的变化规律	104
5.5.2 吸收率变化与不变两种情况所对应的温度随时间变化规律之比较	106
5.5.3 钨靶材表面温度的演化规律	108
5.6 带热源项的非傅里叶热传导模型与烧蚀熔融前靶材温度演化规律	110
5.6.1 理论模型	110
5.6.2 一维双曲热传导方程的分析求解	112
5.6.3 模拟结果和讨论	114
5.7 等离子体屏蔽效应	118
5.7.1 模型	119
5.7.2 以 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 为例计算并分析烧蚀过程中的一些变化规律	121
参考文献	124
第 6 章 高能激光烧蚀靶材动力学的新探索	129
6.1 紫外纳秒 PLA 的改进热动力学模型	130
6.1.1 靶材熔融前导热方程和定解条件	130
6.1.2 熔融后脉冲持续阶段液体靶材的热传导方程及定解条件	131

6.2	纳秒脉冲激光烧蚀的物理图像	132
6.3	烧蚀过程中动态吸收率	134
6.4	关于蒸发效应和等离子体屏蔽效应	135
6.5	改进模型的数值模拟研究	136
6.5.1	紫外激光辐照下铁靶材温度的三维变化图	136
6.5.2	三种热传导模型下的靶材温度演化分布规律比较	137
6.5.3	烧蚀深度随激光能量密度的演化规律	138
6.6	多组分靶材氧化物超导体的烧蚀研究	139
6.6.1	多组分靶材等离子体屏蔽效应	139
6.6.2	红外脉冲激光烧蚀多组分氧化物超导体的烧蚀模型	141
6.7	靶材表面的蒸发现象和等离子体屏蔽	142
6.7.1	靶材表面的蒸发现象	142
6.7.2	等离子体屏蔽效应	144
	参考文献	146
第 7 章	等离子体的演化及冲击波规律研究	150
7.1	脉冲激光烧蚀产生的等离子体发射	150
7.1.1	电子发射	151
7.1.2	离子发射	151
7.1.3	中性粒子发射	152
7.2	等离子体的空间膨胀	152
7.2.1	等离子体的空间等温膨胀过程	152
7.2.2	等离子体的绝热膨胀过程	154
7.3	激光工作参数与沉积薄膜特性关系	155
7.3.1	薄膜厚度分布与激光功率密度的关系	156
7.3.2	薄膜厚度分布与激光波长的关系	157
7.3.3	KTN 薄膜的组分特性与激光功率密度的关系	158
7.4	等离子体的速度及外形演化规律	159
7.4.1	等温膨胀阶段等离子体的速度演化规律模拟	159
7.4.2	绝热膨胀阶段等离子体速度演化规律模拟	162
7.4.3	等离子体外形随时间的演化规律	163
7.5	有限爆炸时间的冲击波模型的建立	164
7.5.1	Sedov-Taylor 瞬间点爆炸理论	165
7.5.2	脉冲激光等离子体冲击波积累的总能量的时间行为的研究	166
7.5.3	脉冲激光等离子体冲击波的传播特性的研究	167
7.5.4	脉冲激光等离子体冲击波能量特性的研究	168

7.5.5	脉冲激光等离子体冲击波波前位置随时间的演化特性研究	168
7.5.6	脉冲激光等离子体冲击波波前速度演化特性研究	169
7.6	冲击波的渐近行为的研究	170
7.6.1	高能脉冲激光等离子体冲击波的产生阶段 (第一阶段)	171
7.6.2	高能脉冲激光等离子体冲击波的传播阶段 (第二阶段)	171
7.6.3	自由参数的确定	172
7.6.4	等离子体冲击波在整个空间中传播的基本方程	173
7.6.5	冲击波最大马赫数 M_0 与总能量 E_0 的关系	174
7.6.6	冲击波传播过程中的衰减因子	175
	参考文献	176
第 8 章	等离子体演化动力学的新探索	178
8.1	等离子体演化中的物理图像	178
8.1.1	物理图像	178
8.1.2	一维动力源模型	180
8.2	新的等离子体膨胀动力学模型	181
8.2.1	考虑等离子体动力源时数密度的计算	181
8.2.2	考虑电离效应时等离子体粒子数密度和压强的计算	182
8.2.3	新的等离子体膨胀动力学方程	182
8.3	等离子体动力学方程组的约化	183
8.3.1	等温膨胀阶段中动力学方程组的约化	183
8.3.2	等离子体绝热阶段动力学方程的约化	184
8.4	等离子体的动力学特性的定性分析	186
8.5	纳秒脉冲激光沉积中等离子体膨胀过程的数值模拟研究	187
8.6	等离子体在真空中等温膨胀行为的定量研究	189
8.6.1	等温阶段等离子体速度演化特性研究	189
8.6.2	等温阶段等离子体的空间数密度分布特性研究	190
8.7	等离子体在真空中绝热膨胀行为的定量研究	192
8.7.1	绝热阶段等离子体速度演化特性研究	193
8.7.2	与实验结果的比较	194
8.8	本章小结	195
	参考文献	196
第 9 章	薄膜生长过程研究	199
9.1	薄膜生长过程中的微观变化	199
9.1.1	气相粒子的吸附	199
9.1.2	薄膜的形成	200

9.1.3	表面活性剂对薄膜生长的影响	201
9.2	薄膜生长的理论研究概况	202
9.2.1	分子动力学	203
9.2.2	能量最小化	204
9.3	蒙特卡罗方法及其在薄膜生长研究中的应用	204
9.4	在薄膜生长中主要应用的 MC 模型	206
9.4.1	扩散限制聚集模型及其相关模型	206
9.4.2	考虑衬底温度的蒙特卡罗模型	208
9.4.3	动力学蒙特卡罗模型	209
9.5	薄膜生长初期的蒙特卡罗模型	211
9.5.1	连续式沉积与脉冲式沉积	211
9.5.2	PLD 薄膜生长的主要特征	212
9.5.3	pulsed KMC 模型的基本内容	213
9.6	基底温度对薄膜形貌的影响	215
9.7	粒子入射动能对薄膜形貌的影响	220
9.7.1	较低动能粒子沉积对薄膜生长的影响	220
9.7.2	能量粒子沉积的微观动力学过程	223
9.7.3	基底温度与入射动能的影响之比较	226
9.8	脉冲强度对 PLD 薄膜生长的影响	228
9.8.1	脉冲强度对 PLD 薄膜生长的形貌影响	229
9.8.2	脉冲强度变化时 PLD 薄膜生长的标度理论	232
9.9	脉冲频率对 PLD 薄膜生长的影响	237
9.9.1	脉冲频率对于薄膜生长的形貌影响	237
9.9.2	脉冲频率变化时 PLD 薄膜生长的标度理论	240
	参考文献	242
第 10 章	相爆炸	247
10.1	激光烧蚀包含的基本热过程	247
10.1.1	激光烧蚀包含的基本热过程的分析	247
10.1.2	普通气化现象	248
10.1.3	正常沸腾现象	250
10.2	PLD 技术中的相爆炸现象	253
10.2.1	PLD 技术中的相爆炸	253
10.2.2	相爆炸的功率密度阈值	253
10.2.3	相爆炸发生的运动学限制条件	254
10.2.4	亚表面超热模型	257

10.3 相变与气相粒子行为的动力学理论	260
10.3.1 关于相变问题的研究	260
10.3.2 气相粒子行为的动力学理论	263
参考文献	266
第 11 章 超短强脉冲激光条件下的热动力学机制	269
11.1 超短强脉冲激光条件下的非傅里叶能量吸收	269
11.1.1 超短强激光作用下双温方程理论的发展	269
11.1.2 非傅里叶导热的物理图像	271
11.2 改进的双温方程及其应用	272
11.2.1 高能飞秒激光对靶材物性参数的影响	273
11.2.2 改进的双温方程	275
11.2.3 靶材电子和晶格亚系统随时间的演化规律	277
11.3 高能飞秒激光引起电子态密度变化的效应	280
11.3.1 态密度效应对靶材热物理参数的影响	281
11.3.2 态密度效应对靶材光物理参数的影响	283
11.3.3 考虑电子态密度效应的双温方程	284
11.3.4 靶材两个亚系统的温度随时间的演化规律	285
11.3.5 电声弛豫时间与激光能量密度的关系	286
11.3.6 超快熔化过程	287
11.4 从纳秒到飞秒的非傅里叶统一双温模型	288
11.4.1 统一双温模型	289
11.4.2 靶材损伤阈值与脉宽的关系	290
11.4.3 电子和晶格亚系统的温度随时间和位置的演化	292
11.4.4 蒸发阈值随脉宽的演化	293
参考文献	294
第 12 章 飞秒脉冲激光诱导靶材表面周期结构 (FLIPSS)	299
12.1 飞秒激光与物质相互作用	299
12.1.1 飞秒激光技术	299
12.1.2 飞秒激光与物质相互作用的物理图像	300
12.1.3 飞秒激光与物质相互作用的特征	302
12.1.4 飞秒激光的应用简介	304
12.2 飞秒激光诱导材料表面周期性结构	305
12.2.1 飞秒激光诱导材料表面周期性结构研究进展	305
12.2.2 激光诱导材料表面周期性结构应用前景	308
12.3 飞秒脉冲激光诱导表面周期性结构的实验研究	309
12.3.1 实验装置及过程简介	309

12.3.2	实验过程	311
12.3.3	靶材表面烧蚀形貌 ESEM 表征	312
12.4	飞秒激光诱导金属表面周期性结构理论研究	315
12.4.1	飞秒激光与金属相互作用理论	315
12.4.2	飞秒激光诱导材料表面周期性结构的现有理论模型	317
12.4.3	现有理论面临的困难	319
12.4.4	表面周期性结构的形成条件	319
12.4.5	表面周期性结构的表现形式	320
12.4.6	表面周期性结构的 DEAX 分析	322
12.4.7	激光入射角对表面周期性结构的影响	323
12.5	FLIPSS 能量阈值现象与能量累积效应研究	325
12.5.1	能量阈值现象	325
12.5.2	能量累积效应	327
12.6	本章小结	332
	参考文献	333
第 13 章	超短强脉冲激光技术发展与应用	337
13.1	超短强脉冲激光在材料加工中的应用	338
13.1.1	飞秒微加工技术机理的研究概况	338
13.1.2	飞秒微加工技术在材料领域的应用概况	340
13.2	超短强激光诱导表面大面积规整纳米光栅周期结构	342
13.2.1	高密度纳米周期结构的规整化的新技术方案	343
13.2.2	高密度纳米周期结构的大面积化的实现	348
13.2.3	超短强激光诱导表面纳米光栅	350
13.3	飞秒激光在光通信领域中的应用	353
13.3.1	飞秒激光技术在光电器件微加工中的应用	354
13.3.2	光子晶体光纤飞秒技术的进展	356
13.4	飞秒激光在生物学领域中的应用	358
	参考文献	364
附录 A	带再凝聚边界条件的 Knudsen 层特性	370
附录 B	反射边界条件	372
附录 C	马赫数 $M = 1$ 假设	373
附录 D	钽铌酸钾薄膜材料	374
D.1	KTN 材料的结构与相变	374
D.2	KTN 材料的介电、铁电和电光性能	376
D.3	KTN 材料的制备	377
后记		394

第 1 章 薄膜材料与制备方法引论

1.1 薄膜材料的特点

人类社会已步入知识经济时代,材料科学与技术是现代科学技术最重要的支柱之一.各种材料广泛应用于国民经济的各个产业部门和人们的日常生活,因此从某种意义上来说,人类社会的正常运行是离不开形形色色的材料的.尤其各种新材料如雨后春笋般相继问世,支撑着现代高新技术产业集群的蓬勃发展,构建了人类知识经济的骨架.

现在人们所应用的材料可以按照其本身的几何特征大致划分为四类:第一类是三维材料又称块状材料,这类材料指通常我们可以通过研究其单位体积的性质来表征整体的材料,这表明三维材料的性质是与材料体积大小无关的.第二类是二维的薄膜材料,这类材料的厚度在纳米至微米数量级.当三维块状材料的其中一维的线性尺度厚度减至这个数量级的时候,就会形成一个介于宏观系统和分子系统之间的一种中间系统即介观系统.该系统具有许多与块状材料不同的性质.第三类是一维材料,这类材料如一维纳米晶、半导体纳米棒、纳米管,特别是 II-VI 族半导体纳米材料一维量子线的研究,为未来实现分子水平设计、制造半导体纳米量子器件与分子导线奠定理论与实验基础.第四类是零维材料,指在空间三维尺度均在纳米尺度,如纳米尺度颗粒、原子团簇等.

在以上介绍的四类材料中,薄膜材料在现代科学技术中有着特殊重要的作用.这是由于比较其他形态的材料,薄膜具有许多优越的性质^[1~3]:

(1) 对于薄膜来说,在厚度这一特定方向上,尺寸很小,大致在微米量级,有些可达纳米级.此时研究物性,发现厚度的改变会对物性产生影响.这种效应称为尺寸效应.由于有上下表面、界面的存在,物质分布连续性发生中断,因此对物性产生各种各样的影响.例如,① 由于表面能的影响使熔点降低;② 干涉效应引起光的选择性透射和反射;③ 表面上电子的非弹性散射使电导率发生变化;④ 平面磁各向异性的产生;⑤ 表面能级的产生;⑥ 量子尺寸效应引起输运现象的变化,等等.

特别是近年来纳米材料的广泛应用,人们注意到在纳米尺度范围内原子及分子的相互作用,强烈地影响物质的宏观性质,使得物质的机械、电学、光学等性质发生剧烈的变化.当晶体小到纳米尺寸时,由于位错的滑移受到边界的限制而表现出晶体的硬度会比体材料高出很多,如铜的纳米晶体硬度是微米尺度铜的 5 倍.此外

纳米光学材料也会产生异常的吸收效应。而当多层膜的单层厚度达到纳米级时,往往会有巨磁阻效应等。

(2) 薄膜材料往往具有一些其块体材料所不具备的特殊性能。这是因为薄膜材料的成分可以灵活控制,容易形成细晶、非晶态;薄膜材料容易处于亚稳态;薄膜的特性受工艺条件的影响较大,用不同的制膜方法制备同一种材料的薄膜得到的薄膜其各项指标就会不同等。

(3) 许多情况下,材料功能的发挥和作用发生在材料的表面。例如,化学催化作用、光学反射、场致发射、热电子逸出等物理化学现象都是发生在材料的表面。因此,使用功能薄膜材料比使用块体功能材料可以保护资源、降低成本。

1.2 常见的薄膜材料

薄膜材料可以按照其几何形态、结构、成分、性能和实际用途等不同的方法进行分类。

按照薄膜的厚度,薄膜材料可以大体划分为厚膜、薄膜、超薄膜;按其结构来划分,可以分为单晶膜、多晶膜、含金属颗粒膜、非晶膜等;按其成分来划分,可以分为金属薄膜、无机非金属薄膜、有机高分子薄膜和复合薄膜;按其性能和实际用途划分,可以分为结构薄膜材料和功能薄膜材料。

下面我们按照实际用途的划分,分别介绍结构薄膜材料和功能薄膜材料。

一般认为,结构材料指以强度、刚度、硬度、韧性、耐磨性、疲劳强度等力学性能为特征的一类材料;功能材料相对结构材料而言,更多的则是利用它们的比较特殊的电学、磁学、光学、热学、化学(催化)、生物学等物理性能的一类材料^[4]。

1.2.1 结构薄膜材料

结构薄膜材料是一类以力学性能为主的薄膜材料。它们在人类社会中的应用极其广泛,尤其在切削刀具、机械器件、桥梁构件、耐腐蚀表面涂层、耐磨表层等领域起着不可替代的作用。

结构薄膜材料种类繁多,不胜枚举,其中氮化物薄膜材料和超硬薄膜材料应用比较广泛,我们重点介绍这两种结构薄膜材料。典型的氮化物薄膜材料有氮化钛、氮化铬、氮化硅等^[5,6]。

氮化钛(TiN)薄膜,通常作为硬质涂层和仿金装饰薄膜。其硬度一般在 $20\sim 40\text{GPa}$,与衬底物质有良好的结合力。该薄膜的韧性强,耐蚀性能好,具有类似黄金的色彩,是一种很好的装饰材料。但是这种材料热稳定性较差。应该指出,还有与之功能相似的碳化钛(TiC)、氮碳化钛(TiCN)、氮化钛铝(TiAlN)等 TiN 系薄膜材料。另外,氮化铬(CrN_x)薄膜,在金属切削工具,尤其是有色金属切削工具上