

文章编号: 1001-3806(2007)06-0646-03

## 脉冲激光制备 ZnO 薄膜烧蚀过程中的温度演化

胡春香<sup>1,2</sup>, 陶向阳<sup>1,2\*</sup>, 叶志清<sup>1,2</sup>, 饶丰<sup>1,2</sup>

(1. 江西师范大学 物理与通信电子学院, 南昌 330022; 2. 江西师范大学 光电子与通信重点实验室, 南昌 330022)

**摘要:** 为了研究脉冲激光烧蚀氧化锌靶材的整个过程, 给出脉冲激光作用块状靶材的烧蚀模型。从包含热源项的导热方程出发, 利用适当的动态边界条件, 详细研究了靶材在熔融前的温度分布规律。结果表明, 靶材熔融前, 在固定位置, 温度随时间推移而升高, 且距离靶面越近, 变化率越大。在同一时刻不同位置, 温度随着热扩散距离增加而下降; 并采用精确解与积分近似法相结合的方案, 给出熔融后固液两相的温度分布与时间和位置的变化关系。液相的温度梯度随扩散距离增加而下降, 在距烧蚀面  $0.5\mu\text{m}$  之内, 温度梯度很大; 在  $0.5\mu\text{m}$  后面的部分, 温度变化就很缓慢; 固相的温度变化较为复杂。

**关键词:** 激光技术; 熔融; 温度演化; 热流方程

**中图分类号:** O469 **文献标识码:** A

## The development of temperature in target ablation of pulsed laser deposition of ZnO thin film

HU Chun-xiang<sup>1,2</sup>, TAO Xiang-yang<sup>1,2</sup>, YE Zhi-qing<sup>1,2</sup>, RAO Feng<sup>1,2</sup>

(1. College of Physics & communications Electron, Jiangxi Normal University, Nanchang 330022, China; 2. Key Laboratory of Photoelectric & Communication, Jiangxi Normal University, Nanchang 330022, China)

**Abstract** The whole ablation process of target ZnO heated by pulsed laser was studied. The ablating model of a bulk target irradiated by a pulse laser was set up. Under the appropriate dynamic boundary conditions, the heat flow equation with heat generation term, and the temperature distribution of target before and after the melting were studied in detail. The results showed that before the melting, at a fixed location, the temperature increased with the ablation time. The less the heat diffusion distance was, the faster the variety rate of the temperature was. At the same time, in different location, the temperature decreased gradually along with the increase of the heat diffusion distance. Using the combination of analytical method and integral approximation method, and solving the heat flow equation, the temperature distribution of solid and liquid phases' functions of time and location were obtained. The temperature gradient of liquid phases decreased with the increase of the heat diffusion distance. Within  $0.5\mu\text{m}$  distance from the ablation surface, the temperature gradient of liquid phases was great; beyond  $0.5\mu\text{m}$ , the variety rate of the temperature became very slow; while the temperature distribution of solid phases was more complex.

**Key words** laser technique; melting; temperature distribution; heat diffuse equation

## 引 言

近年来随着高功率脉冲激光技术的发展, 脉冲激光沉积 (pulse laser deposition, PLD) 制膜技术<sup>[1,2]</sup>, 日益显示了其独特的优越性: 薄膜沉积速率高, 基片衬底温度低, 薄膜的组分与靶材组分极为相似等<sup>[3,4]</sup>。人们在实验上利用脉冲激光制膜技术已成功制备了许多薄膜<sup>[5-7]</sup>, 但在理论上对脉冲激光制膜技术的成膜机理等研究较少。作者通过给出适当的边界条件, 从包含热源项的导热方程出发, 详细研究了靶材在熔融前

的温度分布规律, 同时利用解析法和积分法得出熔融后固液两相的温度演化方程。这对深入研究脉冲激光与靶材相互作用的机理是非常有意义的, 特别是可以根据各自研究的需要, 在这些已有理论的指导下, 来改善和控制具体的实验条件, 以期达到更好的实验目的是相当有意义的。

### 1 靶材表面发生熔融前的温度分布规律

#### 1.1 熔融前的导热方程

高能脉冲激光照射靶材, 靶材表面发生熔融前, 还没有喷射出高温高密度等离子体, 对入射激光没有吸收, 因此应该用包含激光作用所引起的热源项影响的导热方程。强激光照射靶材过程中, 靶材内任意一点某一时刻的温度  $T(x, t)$  所满足的导热方程应为:

作者简介: 胡春香 (1983-), 女, 硕士研究生, 主要从事激光与物质的相互作用的研究。

\* 通讯联系人。E-mail: x.y.tao@163.com

收稿日期: 2006-07-26 收到修改稿日期: 2006-09-01

$$\rho_s c_{p,s} \frac{\partial T(x,t)}{\partial t} = \kappa_s \frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2} + (1+R)I_0 b e^{-bx}, \quad (0 < t \leq \tau_m, 0 < x \leq \delta_m) \quad (1)$$

$x$  轴指与靶材垂直的方向, 坐标原点在烧蚀面上。  $\rho_s, c_{p,s}, \kappa_s$  分别是固态时的质量密度、单位质量定压热容和导热系数。后面的  $\rho_l, c_{p,l}, \kappa_l$  则分别代表液态时的质量密度、单位质量定压热容和导热系数。  $\tau_m, \delta_m$  是烧蚀至熔融所需时间和热渗透深度。

1.2 初始条件和边界条件

激光辐照前有: 整个靶材温度为初始温度  $T_0$ , 靶材表面的反射率取  $R$ , 靶材对激光的吸收系数  $b$ 。在  $0 < t \leq \tau_m$  时, 激光能量沉积在靶材表面附近。根据能量守恒条件和绝热条件, 可得靶材前、后表面的边界条件为:

$$-\kappa_s \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=0} = (1-R)I_0 b e^{-bx} \quad (2)$$

$$\kappa_s \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=\delta_m} = 0 \quad (3)$$

1.3 数值模拟

微分方程 (1) 式没有满足边界条件的解析解, 对氧化锌靶材用有限差分法进行数值求解。首先, 将时间和空间区域进行离散化处理, 所处理的空间区域的限度为在熔融时间  $\tau_m$  内的热扩散距离  $\delta_m$ ,  $\tau_m$  步长为  $1\mu s$ 。  $\tau_m$  的计算方法由文献 [8] 中给出, 式中  $T_m$  为靶材熔点。氧化锌的物性参数如表 1 所示<sup>[9]</sup>。表中

Table 1 The parameters of calcific prosperity of ZnO

$T_m / K$	$\kappa_s / (W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1})$	$\rho_s / (g \cdot cm^{-3})$	$c_s / (J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1})$
2243	0.595	5.676	0.494
$T_q / K$	$\kappa_l / (W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1})$	$\rho_l / (g \cdot cm^{-3})$	$c_l / (J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1})$
2873	0.256	5.480	0.486

$T_q$  为靶材的汽化温度。实验中, 靶材初始温度为 300K, 氧化锌靶材在脉宽为 15ns, 激光功率密度为  $2.2 \times 10^7 W / m^2$  激光垂直照射下, 靶材表面的反射率取 0.7, 靶材对激光的吸收系数  $b$  在固态和液态氧化锌中分别为  $10^5$  和  $10^6$ 。

图 1 为靶材内的温度-位置-时间关系分布图, 由此可见, 靶材前表面的温度随时间变化很快, 越远离表

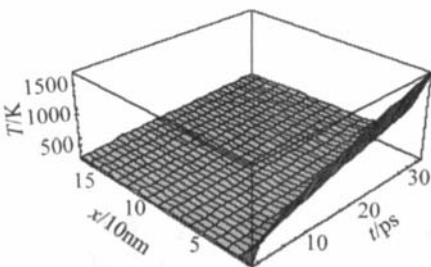


Fig 1 Temperature distribution in the target

面温度随时间变化就逐渐变得缓慢。靶材后表面的温度几乎不变。

2 靶材在表面开始发生熔融后的温度分布规律

2.1 方程与边界条件

高能脉冲激光照射靶材, 等离子体体系形成后, 98% 激光能量主要以逆韧致辐射吸收效应被等离子体吸收<sup>[10]</sup>, 所以在研究靶材部分时可略去热源项。此时将坐标原点选在烧蚀面上, 且设  $T(x, t)$  为靶材内任意一点某一时刻的温度, 则由导热方程可得:

$$\rho_i(T) C_{p,i}(T) \frac{\partial T_i(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ \kappa_i(T) \frac{\partial T_i(x,t)}{\partial x} \right], \quad (\tau_m < t \leq \tau) \quad (4)$$

式中,  $i = s, l$  代表固相,  $l$  代表液相。

设固液相界面处于  $S(t)$  处, 靶材的熔化潜热为  $L$ , 靶材的熔点为  $T_m$ , 初始温度为  $T_0$ , 则在固液相界面处应该满足能量平衡方程和温度连续性条件, 即:

$$-\kappa_s \frac{\partial T_s}{\partial x} \Big|_{x=S} + \kappa_l \frac{\partial T_l}{\partial x} \Big|_{x=S} = L \frac{\partial S}{\partial t} \quad (5)$$

在固相后表面可以作绝热近似; 脉冲激光作用时间内  $(\tau_m < t \leq \tau)$ , 对于液相前表面 (即烧蚀面) 的温度一直是靶材的汽化温度  $T_q$ ; 当一个脉冲激光作用完毕之后  $\tau < t < \tau + t_0$  ( $\tau + t_0$  为脉冲激光的一个脉冲周期), 对烧蚀面同样可以作绝热近似。

2.2 分析与计算

方程求解的复杂性在于它研究的是有界区域, 而且其耦合边界条件 (5) 式是非线性的边界条件, 因此, 难于求出其解析解。下面对液相使用解析解法, 对固相采用近似解法-积分解法, 来讨论固液相的温度演化规律。

(1) 液相

温度分布可用误差函数表示为:

$$T_l(x,t) = T_q + A \times \text{erf}(x / \sqrt{4a_1 t}) \quad (6)$$

式中,  $A$  为待定常数,  $a_1$  为液相时的热扩散率。再由温度连续性边界条件 (5) 式得:

$$A = \frac{T_m - T_q}{\text{erf}(S / \sqrt{4a_1 t})} \quad (7)$$

因  $A$  为待定常数, 且  $T_m$  和  $T_q$  是常数, 如令  $\beta = S(t) / \sqrt{4a_1 t}$ , 可推知  $\beta$  亦应是和时间与位置无关的待定常数, 则 (6) 式可表示为:

$$\frac{T_l(x,t) - T_q}{T_m - T_q} = \frac{\text{erf}(x / \sqrt{4a_1 t})}{\text{erf}(\beta)} \quad (8)$$

显然有:

$$S(t) = \beta \sqrt{4a_1 t} \quad (9)$$

即在熔化的过程中, 固液相界面是以时间的二次方根的关系向前推进。

## (2) 固相

对于固相部分, 采用积分法进行求解。将 (5) 式从  $x = S(t)$  到  $x = \delta(t)$  进行积分, 并整理得:

$$\frac{\partial T_s}{\partial x} \Big|_{x=S(t)} + \frac{T_0}{a_s} \frac{d\delta}{dt} - \frac{T_m}{a_s} \frac{ds}{dt} = \frac{1}{a_s} \frac{d}{dt} \left[ \int_{s_0}^{\delta(t)} T_s(x, t) dx \right] \quad (10)$$

区域  $S \leq x \leq \delta$  的固相温度分布为多项式形式, 无量纲形式的温度剖面可选为<sup>[11]</sup>:

$$\frac{T_s - T_0}{T_q - T_0} = \left[ \frac{\delta - x}{\delta - S} \right] \frac{T_m - T_0}{T_q - T_0} \quad (n \geq 2) \quad (11)$$

可以看出, 该剖面满足边界条件 (6) 式。经验表明, 幂函数高于四次方以后, 解的精确性不再有明显的改善, 这里  $n$  取 4。渗透深度均呈  $\delta = c\sqrt{a}$  的形式<sup>[6]</sup>,  $c$  为常数。因此可以假定  $\delta(t)$  和  $t$  有如下关系:  $\delta(t) = r\sqrt{4a_1t}$  其中,  $r$  是待定常数。将 (8) 式、(9) 式和 (11) 式代入积分方程 (10) 式, 计算整理得:

$$r = \frac{n+1}{2} \sqrt{\beta^2 + \left[ \frac{2n}{2n+1} \right] \frac{a_s}{a_1} - \left[ \frac{n-1}{2} \right] \beta} \quad (12)$$

(12) 式给定了两待定常数  $r$  和  $\beta$  的关系, 将固液相的温度表达 (8) 式和 (11) 式代入能量守恒方程 (5) 式中, 并整理得:

$$\frac{e^{-\beta^2}}{\operatorname{erf}(\beta)} + \frac{K_1}{K_s} \left( \frac{a_1}{a_s} \right)^{1/2} \left( \frac{T_m - T_0}{T_m - T_q} \right) \times \frac{n\sqrt{\pi}}{(n+1) \left[ -\beta \sqrt{\frac{a_1}{a_s} + \frac{\beta^2 a_1}{n+1}} \right]} = \frac{\beta L \sqrt{\pi}}{c_p s (T_m - T_0)} \quad (13)$$

该式是关于待定常数  $\beta$  的一超越方程。

用二分法和逐步逼近法分别计算了不同  $n$  时的  $\beta$  值, 再由 (12) 式来确定  $r$  的值。给定  $\beta$  和  $r$  之后, 就可以由 (8) 式、(9) 式和 (11) 式来作出氧化锌靶材开始熔融到脉冲结束时固液相的温度分布情况。

从图 2 图 3 可以看出, 靶材液相和固相温度随位置时间的演化规律。液相温度随热扩散距离的增加而下降, 且根据温度随热扩散距离的变化梯度可明显划分为两个不同区域: 在距烧蚀面  $0.5 \mu\text{m}$  之内, 由于激光束的能量远远大于热传导损失的能量, 因而温度

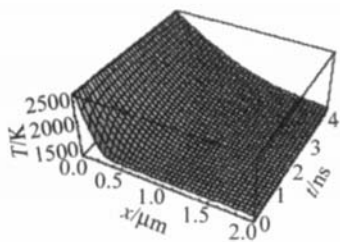


Fig 2 Liquid temperature distribution when  $n = 4$

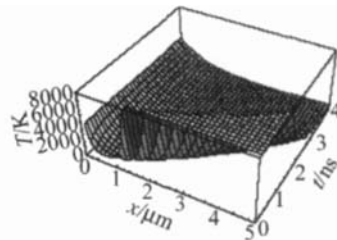


Fig 3 Solid temperature distribution when  $n = 4$

梯度很大; 在  $0.5 \mu\text{m}$  后面的部分, 入射激光束的能量与热传导损失的能量相互平衡, 温度变化就很缓慢, 即大部分的激光能量被很薄的表层吸收; 而固相温度变化趋势则较为复杂。

## 3 结 论

给出脉冲激光作用块状靶材的烧蚀模型。利用导热方程边界条件和初始条件, 详细研究了靶材在熔融前的温度分布规律, 并利用精确解与积分近似法相结合的方案, 给出熔融后固液两相的温度分布与时间和位置的变化关系, 并计算模拟了激光烧蚀的整个过程。为 PLD 法的机理研究提供了理论依据。

## 参 考 文 献

- [1] CHEN Ch Zh, BAO Q H, YAO Sh Sh *et al*. Pulsed laser deposition and its application [J]. Laser Technology, 2003, 27(5): 443~446 (in Chinese).
- [2] AO Y H, HU Sh L, LONG H *et al*. Study on pulsed laser deposition technology [J]. Laser Technology, 2003, 27(5): 453~459 (in Chinese).
- [3] AGOSTINELLI J A, BRAUNSTEIN G H, BLANTON T N. Epitaxial  $\text{LiTaO}_3$  film by pulsed laser ablation [J]. A P L, 1993, 63(2): 123~132.
- [4] LIU J M, ZHANG F, LIU Z G, *et al*. Epitaxial growth of optical  $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$  waveguide film by pulsed laser deposition [J]. A P L, 1994, 65(16): 1995~2011.
- [5] HU Sh L, JIANG Ch, HE J P *et al*. Study on the Al/Ag doping functional gradient thin films deposition by pulsed excimer laser [J]. Laser Technology, 2004, 28(5): 463~468 (in Chinese).
- [6] JIU Zh X, ZHANG B L, YAO N. ZnS thin film deposited by pulsed lasers and its luminescent characteristic [J]. Laser Technology, 2004, 28(6): 620~624 (in Chinese).
- [7] CHEN Ch Zh, YAO Sh Sh, BAO Q H *et al*. A review of hydroxyapatite films deposited by pulsed laser [J]. Laser Technology, 2004, 28(1): 74~77 (in Chinese).
- [8] ZHANG D M, HOU S P, GUAN L *et al*. Target ablation characteristics during pulsed laser deposition of thin films [J]. Acta Physica Sinica, 2004, 53(7): 2237~2243 (in Chinese).
- [9] YOO J H, JEONG S H, GREIF R *et al*. Explosive change in crater properties during high power nanosecond laser ablation of sillon [J]. Appl Phys, 2000, 88(3): 1638~1649.
- [10] de GROOT J S, CAMERON S M. Distributed absorption model for moderate to high laser powers [J]. Phys Fluids, 1992, B4(3): 701~707.
- [11] ZHANG D M, LI Zh H, HUANG M T *et al*. Study on the twin dynamic interfaces of bulk target irradiated by pulsed laser [J]. Acta Physica Sinica, 2001, 50(5): 914~919 (in Chinese).