

University of Science and Technology of China A dissertation for master's degree



# Research on Influence of the Adhesive Layer on Thermal Boundary Conduce at Metal/Silica Interface

Author: Dai Chaolun

Speciality: Measurement Technology and Instrumentation

Supervisors: Prof. Zhao Yang

Finished time:May 14th, 2018

# 中国科学技术大学学位论文原创性声明

本人声明所呈交的学位论文,是本人在导师指导下进行研究工作所取得的成果。除已特别加以标注和致谢的地方外,论文中不包含任何他人已经发表或撰写 过的研究成果。与我一同工作的同志对本研究所做的贡献均已在论文中作了明确 的说明。

作者签名:\_\_\_\_\_

签字日期: \_\_\_\_\_

# 中国科学技术大学学位论文授权使用声明

作为申请学位的条件之一,学位论文著作权拥有者授权中国科学技术大学拥 有学位论文的部分使用权,即:学校有权按有关规定向国家有关部门或机构送交 论文的复印件和电子版,允许论文被查阅和借阅,可以将学位论文编入《中国学 位论文全文数据库》等有关数据库进行检索,可以采用影印、缩印或扫描等复制 手段保存、汇编学位论文。本人提交的电子文档的内容和纸质论文的内容相一致。

保密的学位论文在解密后也遵守此规定。

□公开 □保密(\_\_\_年)

作者签名:\_\_\_\_\_

导师签名:\_\_\_\_\_

签字日期:\_\_\_\_\_

签字日期: \_\_\_\_\_

### 摘要

随着科学技术的发展,微纳米尺度传热的应用领域越来越广泛。在尺寸收缩 的同时,薄膜间界面密度增大,界面热导在该种器件的传热中起到主导作用。对 界面热导的精确测量以及提高薄膜间的界面热导对器件的热管理具有重要意义。 随着飞秒激光技术的发展,时域热反射法(TDTR)成为了研究纳米结构热传导 的有效方法。

金属/氧化硅薄膜结构作为微电子器件中的常见结构,其较低的界面热导数 值对器件散热造成困难。在构成界面材料确定的情况下,影响界面热导的因素有 很多。本文主要研究粘附层对金属/氧化硅间界面热导的影响。首先采用基于 TDTR 方法搭建的双光束飞秒激光测量系统对含有不同粘附层(Cr 和 Ti)以及 不同金属层(Au 和 Al)的金属/氧化硅样品的界面热导进行测量。测量结果显示 铝/氧化硅间界面热导高于金/氧化硅间界面热导。Ti 粘附层的存在能有效提高金 属/氧化硅间界面热导,提升幅度约1倍,而 Cr 粘附层对金属/氧化硅间界面热导 影响不明显。考虑到测量参数的拟合灵敏度问题,对实验参数以及样品结构进行 改进。进一步研究了不同厚度 Cr 粘附层对金/氧化硅间界面热导的影响。结果表 明 Cr 粘附层的存在对金氧化硅界面热导的提升有重要作用,随着 Cr 粘附层厚度 增大,金/二氧化硅界面热导数值有微弱的增大趋势,基本不变。粘附层的存在使 金与二氧化硅之间的结合由物理粘附转化为化学粘附,增大界面之间的结合力, 从而起到增大界面热导的作用。本文利用纳米划痕实验法比较了金/氧化硅间的 界面结合力,其结果与界面热导数值具有相同的趋势。

关键词:时域热反射法;界面热导;粘附层;飞秒激光

II

### ABSTRACT

With the development of science and technology, the application fields of micronanoscale heat transfer are becoming more and more widespread. At the same time as the size shrinks, the interface density between thin films increases, so the thermal boundary conductance plays a dominant role in the heat transfer of the device. Accurate measurement and enhancement of thermal boundary conductance between thin films are important for thermal management of devices. With the development of femtosecond laser technology, Time Domain Thermoreflectance (TDTR) method has become an effective tool to study thermal transport in nanoscale structures.

The metal/silica film structure is a common structure in microelectronic devices, it is difficult for heat dissipation because of its low thermal boundary conductance. There are many factors that affect the thermal boundary conductance when the materials composite the interface are determined. This article focuses on the effect of the adhesion layer on the thermal boundary conductance of the metal/silica interface. First, thermal boundary conductances of metal/silica samples containing different adhesion layers (Cr and Ti) and different metal layers (Au and Al) were measured using a dual-beam femtosecond laser measurement system based on the TDTR method. The measurement results show that the interface between the aluminum/silica has a higher thermal boundary conductance than the gold/silica interface. The existence of the Ti adhesion layer can efficaciously enhance the thermal boundary conductance between the metal/silica interface, about a factor of one increase while the effect of the Cr adhesion layer on the thermal boundary conductance between the metal/silica interface is not obvious. As a consideration of the fitting sensitivity of the measurement parameters, the experimental parameters and the sample structure were improved. The effect of Cr adhesion layer with different thicknesses on the thermal boundary conductance at the gold/silica interface was further studied. The results show that the presence of Cr adhesion layer plays an important role in the enhancement of the thermal boundary conductance at the metal/silica interface. As the thickness of the Cr adhesion layer increases, the thermal conductivity value at the gold/silica interface slightly increases, basically unchanged. The presence of the adhesion layer converts the bonding between gold and silica from physical adhesion to chemical adhesion, which improves the bonding force between interfaces, thus increasing the thermal boundary conductance at the gold/silica interface. The interface bonding forces of the samples are compared by Nano scratch test, and the result is the same trend as the thermal boundary conductance.

**Key Words:** time domain thermoreflectance; thermal boundary conductance; adhesion layer; femtosecond laser

目	录

摘	要	f		I
AB	STRA	ACT		III
第	章	绪论.		1
	1.1	课题研	究背景和意义	1
	1.2	国内夕	个研究发展和现状	2
		1.2.1	<b>TDTR</b> 方法研究	2
		1.2.2	界面热导研究	4
	1.3	本文主	主要内容	6
第2	2章	测量原	ē理及热传导模型	9
	2.1	测量原	夏理	9
	2.2	超短肢	永冲激光加热后的热传导	10
		2.2.1	金属非平衡热传导	10
		2.2.2	界面热导和基底热传导	11
	2.3	热传导	异模型	12
		2.3.1	锁相放大器的响应信号分析	12
		2.3.2	样品热传导分析	14
		2.3.3	相位角的修正	16
		2.3.4	灵敏度的分析	17
	2.4	本章总	总结	18
第:	3章	双光束	更飞秒激光测量系统	19
	3.1	总体设	及计	19
	3.2	主要位	义器设备	20
		3.2.1	飞秒脉冲激光器	20
		3.2.2	电光调制器	21
		3.2.3	锁相放大器	21
		3.2.4	倍频晶体	22
		3.2.5	位移台	22
		3.2.6	系统控制与数据米集	23
		3.2.7	光宋质重分析仪	23
		3.2.8	光电探测器	24
	3.3	糸统り	尚试与测量	25
		3.3.1	系统调试	25
	<b>.</b>	3.3.2		27
	3.4	系统访	关左	
		3.4.1	电丁喋戸	
		5.4.2 2.4.2	相十别	
		5.4.3	向观ፓ里 ພッカー	
		3.4.4	激尤切举波动	29

3.5 本章总结2	9
第4章 粘附层对金属/氧化硅界面热导影响	1
4.1 样品制备与表征	1
4.2 界面热导测量	2
4.3 分析与讨论	3
4.3.1 金属层	3
4.3.2 粘附层	5
4.3.3 灵敏度分析3	5
4.4 本章总结	6
第5章 粘附层对金/氧化硅界面热导影响	7
5.1 灵敏度分析	7
5.1.1 调制频率的影响	7
5.1.2 样品结构影响	8
5.2 样品制备与表征	9
5.3 界面热导测量4	0
5.4 界面结合强度测量4	1
5.5 分析与讨论4	2
5.6 本章总结4	3
第6章 总结与展望4	5
6.1 研究内容总结4	5
6.2 展望4	6
参考文献4	7
致 谢	3
在读期间发表的学术论文与取得的其他研究成果5	5

# 第1章 绪论

### 1.1 课题研究背景和意义

随着科学技术的急速发展,我们的实验和应用技术的界限正走向微型化甚至 纳米尺度。当设备的特征尺寸与热载流子的平均自由程(热载流子发生两次连续 碰撞之间所走过的平均距离)相当时,热物性参数(如热导率、体积热容等)会 表现出尺度效应;当能量传递的特征时间与热载流子的弛豫时间(热载流子两次 散射之间所经历的时间)相当时,会发生超快时间尺度内的传热<sup>[1]</sup>。在这两种情 况下,宏观的热扩散理论无法应用,热物性的测量非常具有挑战性,通常需要新 的方法或改进的实验技术。而微纳米尺度传热在很多方面都具有重要作用,对纳 米尺度热传导机理研究越来越重要。

1. 微电子器件<sup>[2-3]</sup>以及半导体激光器<sup>[4]</sup>的散热问题。商业集成电路中器件的特征尺寸已达纳米量级,而工作频率却高达万兆赫兹,局部产热量庞大,又不能及时疏散,导致器件温度升高,影响正常工作甚至损坏。如图 1.1 为 AlGaN/GaN器件的示意图<sup>[3]</sup>。该器件 AlGaN 薄膜的典型厚度为 30nm,工作频率确可以达到 300GHz,工作时产生的热量对器件的影响巨大。散热问题也同样限制了半导体激光器的性能。在这些情况下,对超快尺度/纳米尺度下的热运输进行准确预测对于优化集成电路结构,缓解散热问题具有总要意义。



图 1.1 AlGaN/GaN 器件的示意图

2. 热电转换效应中提高热电转换效率的问题。热电效应的本质为电子既是电载流子同时又是热载流子。热电转换效率由品质因数 $ZT = S^2 \sigma T / k$ 决定,其中

S为塞贝克系数, σ为电导率, T为温度, k为热导率<sup>[5]</sup>。纳米层状结构的热导率比 热扩散理论预测的要低很多, 主要是由于纳米层状结构中界面热导的存在<sup>[6]</sup>。利 用该种结构可以通过降低热导率来提高热电转换效率, 是热电材料的热门选择<sup>[7-8]</sup>。故能准确测量纳米层状结构材料的热物性参数对热电转换器件的材料选择以 及结构设计的意义重大。

3. 激光微加工中的加工材料烧蚀问题。超短激光脉冲凭借其低能量、高精 度等优点普遍用于微尺度精密加工<sup>[9]</sup>。而在加工过程中,由于激光脉冲多为飞秒 或皮秒量级,材料内部热传输机理较为复杂,对金属薄膜的瞬态热传导研究对激 光微加工的定量调控具有重要意义。

微纳米尺度传热的诸多应用对超快时间/空间尺度热物性的准确预测提出迫 切要求。

### 1.2 国内外研究发展和现状

#### 1.2.1 TDTR 方法研究

随着飞秒激光技术的进步,激光脉冲宽度越来越小,现已能达几十飞秒量级, 该技术对超快时间/空间尺度的热测量提供了基础。超短脉冲具有优异的时间分 辨率,并且能将这优异的时间分辨率转换为空间分辨率。比如,用一个脉宽为 100fs 的超短激光脉冲给待测量的系统一个瞬时的激励,再用另外一束状态相似 的超短激光脉冲来探测该系统 10ps 后的状态,在如此短暂的时间内,能量载体 在系统内部的行程只有几个纳米,就可以通过该探测激光脉冲的光学性质(反射 率、吸收率或透射率)的变化来测量该系统在这几个纳米中的属性。且通过改变 两束超短激光脉冲之间的光程差来调节两束超短激光脉冲到达系统的时间(常用 微米级精度的位移平台实现),从而得到随延迟时间变化的探测激光脉冲信息, 间接反应出待测系统内部的热传导过程。该方法通常被称为瞬态热反射(TTR) 技术,如果测量的量为探测激光脉冲的吸收率,则为瞬时吸收(TA)技术。

TTR 技术的时间分辨率取决于激光脉冲宽度,适合用于飞秒到纳秒时间尺度的各种运输过程,并将该时间分辨率转化为空间分辨率,非常适用于研究微纳米尺度热传导。1986年,Paddock和Eesley<sup>[10-11]</sup>首先将该技术运用于微纳米传热研究。图 1.2 为基于瞬态热反射技术搭建的光学系统示意图<sup>[10]</sup>。他们使用两个同步染色激光分别作为加热激光和探测激光,重复频率为246MHz。后来 Marris和Carpinski等人<sup>[12-14]</sup>为该技术提出较为精确的理论模型,另外,他们在探测激光经过位移台后增加了光纤来消除在位移台移动过程中探测激光发散形成的误差。2003年,Norris等人<sup>[15]</sup>利用该技术测量电子-声子耦合系数以及金属薄膜的热导

率。且证明了 TTR 技术可区分金属薄膜中不同掺杂浓度以及合金化程度。在 TTR 技术的基础上通过长行程位移平台的使用 ,将延迟时间长达几个纳秒,该技术 称为时域热反射法(TDTR)。TDTR 方法更适合应用于从纳米尺度到宏观尺度 的热物性测量。后来 Cahill 等人<sup>[16-20]</sup>提出用同相信号与反相信号之比作为拟合信 号,并详细地解释了层状结构热传导模型。同时对基于 TDTR 方法搭建的测试系 统进行改进,增加了 CCD 相机用于观察样品表面以及光斑状态,使用单个物镜 同时聚焦加热激光与探测激光,将一个前置滤波放大器与光电探测器串联使信噪 比提升 10 倍以上。2008 年, Schmidt 和 Chen 等[21]利用 BIBO 倍频晶体能产生二 次谐波的特性将 TDTR 方法改造成双波长,波长为 800nm 的飞秒脉冲激光为加 热激光,而通过倍频晶体产生的波长为 400nm 的激光为探测激光,使用滤波片 将进入到光电探测器中的加热激光滤除,使信噪比又一次大大提升。他们还将该 方法运用于固-液界面热导率的测量。同年,唐大伟等<sup>[22-23]</sup>也利用 TTR 技术建立 了实验测量系统并且将之用于金属纳米薄膜尺度热传导过程的研究。2011年,祝 捷等<sup>[1]</sup>对倍频模块进行改进,由于激光器出射的光斑非100%圆形,而是椭圆形, 经过倍频晶体后, 蓝光光束的椭圆度进一步变差, 聚焦到样品表面后变为细长条 形状。为将光斑改善,利用圆柱透镜组实现加热激光的倍频。圆柱透镜组可改变 光斑在某一方向的尺寸,用来改善加热激光的椭圆度。



图 1.2 基于瞬态热反射技术搭建的光学系统示意图

随着激光技术的发展,激光脉冲可达几十飞秒量级,而 TDTR 方法的时间分 辨率由激光脉冲的脉宽限制,故该方法具有很高的时间分辨率。由于加热激光的 调制频率一般为 1~10MHz,热量在材料内部的穿透深度一般在几百纳米量级, 对纳米尺度材料热物性的测量灵敏度高。且由于是光测法,所以对样品表面没有 损伤,样品结构大多为层状结构,制作简单。不过该方法测量的样品有一个限制 就是都需要在样品表面镀上一层金属层用来反射激光,且金属层的材料选择也受 限于金属对激光的光热反射系数大小,运用的最广泛的一些金属层材料有 Al、 Au、Pt、Cu等。

TTR 技术与 TDTR 方法由于其优良的特性被广泛应用于微纳米尺度传热研究,包括金属薄膜内非平衡热传导<sup>[24-31]</sup>研究,固体液体中的相干声波<sup>[32-34]</sup>研究, 薄膜热导率<sup>[35-37]</sup>的测量,固-固界面以及固-液界面热导<sup>[13, 17, 18-19, 38-48]</sup>的测量。

#### 1.2.2 界面热导研究

#### 1. 界面热阻理论模型

如图 1.3 所示,当热流穿过两层材料组成的界面时,界面两侧材料的温度并不是连续的,而是存在一个温度差,也就是说界面的存在对热传导具有阻挡作用,这种阻挡作用我们可以认为在界面上存在一个界面热阻(界面热导的倒数)。而在微纳米尺度器件中,由于器件的尺寸很小,固-固接触的界面密度增大,界面热阻对微纳米尺度器件热传导的主导作用日益明显。界面处的热传导一般由声子主导,最常见的计算界面热阻的模型有两种,分别是 Little<sup>[49]</sup>提出的声学不匹配模型(AMM)以及 Swartz 等<sup>[50]</sup>提出的扩散不匹配模型(DMM)。AMM 假设声子在界面处镜面反射,构成界面的两侧材料本身的声学阻抗决定了声子在界面处的穿透系数:

$$\alpha_{12} = \frac{4Z_1 Z_2}{(Z_1 + Z_2)^2} \tag{1.1}$$

式中的Z = ρυ是材料的声学阻抗,ρ和υ分别是材料的质量密度以及声速,该模型 适用于低温且界面非常光滑的情况下。低温下,声子的波长比界面的粗糙度以及 界面缺陷的尺度大很多,所以这个时候声子在界面可以看作镜面反射,而温度升 高后,声子的波长变小,该假设失效,AMM 模型不再适用,误差较大。与AMM 相比,DMM 则没有低温的限制条件。DMM 假设声子在界面上为广泛散射,声 子散射后对散射前的状态没有记忆(即散射前后的声子模态,波矢量等没有关联), 不过声子散射前后的频率不变,为弹性散射。声子是否穿透界面由构成界面两侧 的材料的声子态密度决定。该模型相较于 AMM 更接近于实验结果,不过界面热 阻不仅仅由组成界面的两侧的材料热物性决定,而且还与界面本身的特性有关。 比如界面粗糙度,界面缺陷,界面原子混合,界面结合强度等等,而这些又取决 于界面生成的方法。所以大部分理论预测模型与实际测量结果之间都会有些许差 别,而同样的材料构成的界面,由于制作方式不同,其界面热导也会产生差别。



图 1.3 热流穿过界面示意图

#### 2. 界面热导影响因素

TDTR 方法已广泛运用于薄膜层状结构的界面热导测量, 其中大概包含这么 几类: 1.金属与金属薄膜之间的界面热导<sup>[19]</sup>: 2.界面热导随温度变化<sup>[20,40]</sup>研究: 4.金属与非金属薄膜之间的界面热导[38-39,43-44,48]; 5.界面热导影响因素研究[41,45-<sup>46,52-54]</sup>; 6: 固体与液体之间的界面热导<sup>[47]</sup>。当构成薄膜的两侧材料确定时,如何 改变界面热导(提高或降低)对界面热导的调控以及器件热管理具有重要意义。 Zhang 等<sup>[51]</sup>利用该方法测量了金属/氧化硅之间的界面热导,与金属和硅之间的 界面热导(约100 MWm<sup>-2</sup>K<sup>-1</sup>)相比,金属/氧化硅之间的界面热导数值较低(金/氧 化硅与铝/氧化硅之间的界面热导数值分别为 53  $MWm^{-2}K^{-1}$ 和 85  $MWm^{-2}K^{-1}$ )。在微 纳米加工过程中,经常在界面上增加粘附层(Cr 或 Ti)以起到增加界面结合强 度的效果。Duda 等<sup>[52]</sup>已经证实在金/硅界面通过去掉硅表面的自然氧化层以及增 加 Cr 作为粘附层可以提高金和硅之间的界面热导。Hopkins<sup>[41]</sup>等人研究了具有不 同厚度原子混合层的以及不同 Si 表面粗糙度的 Cr/Si 界面热导,结果显示界面 热导会受这两个因素的影响,但是不呈线性相关。Koh 和 Cahill<sup>45]</sup>等人研究了 Au/Ti/石墨烯/SiO2的界面热导,其中石墨烯为多层结构(1-10),测得界面热导 大致为 Au/Ti/Si02 间界面热导的 25%, 说明石墨烯对金/氧化硅之间的界面热传 导具有阻碍作用。Collins 和 Chen 等<sup>[46]</sup>人对 Al 和金刚石间的界面热导进行测 量,金刚石表面进行热氢和氧化处理,分别得到憎水以及亲水的表面。结果表面 亲水处理后 A1 与金刚石间的界面热导大致是憎水处理后的 4 倍,大大提高了界 面热导。Duda 和 Hopkins 等<sup>[53]</sup>利用 TDTR 方法测量了 100-300K 温度范围内 A1/Si 界面热导,在镀金属 A1 膜前,基底讲过不同的化学腐蚀处理,导致界面粗糙度 的不同,最后得到不同的界面热导。这种通过刻蚀技术能达到对于界面热导的稳 定调控对热传导的控制具有重要意义。Losego 等<sup>[54]</sup>将 Au 薄膜转印到自组装单层 分子(SAM)上,并且通过不同的化学反应终止,利用 TDTR 方法测量 Au-SAM 之 间的界面热导,实验证明,改变单层分子层内共价键的密度可以调节界面结合强 度以及界面热导。上述成果进一步证实界面本身的特性对界面热导具有重要影响, 可以通过调节界面粗糙度,界面结合强度,界面原子混合等界面本身的特性实现

5

对界面热导的调控。

### 1.3 本文主要内容

本文主要包括三个方面的内容,第一个部分是课题的研究背景、研究意义以 及该课题的国内外研究发展现状,在此基础上建立自己的研究方向;第二部分是 将 TDTR 方法应用于微纳米尺度热热传导研究的具体测试系统的实现(主要是借 鉴了 Schmidt 等<sup>[21]</sup>人搭建的测量系统),其中包括 TDTR 方法的理论基础,柱坐 标下傅里叶传热模型的建立以及双光束飞秒激光测试系统的搭建;第三部分是基 于 TDTR 方法研究了粘附层对金属/氧化硅间界面热导的影响,包括不同金属层, 不同粘附层以及粘附层厚度的不同对界面热导的影响,并对实验结果进行理论分 析。

第1章主要介绍了微纳米尺度传热在各个领域的应用情况,提出了测量微纳 米尺度结构材料热物性的迫切性要求。由于飞秒激光技术的发展,TDTR 方法由 于其高时间分辨率、高灵敏度的特性被广泛应用于微纳米尺度传热研究。在微纳 米尺度器件中,界面密度升高,界面热导在整个器件的热传导中起到关键性作用。 在构成界面材料确定的情况下,界面本身的特性对界面热导具有很大影响,可以 通过改变界面本身的特性从而达到对界面热导进行有效调控的目的。

第2章首先介绍 TDTR 的测量原理以及飞秒激光脉冲到达纳米尺度层状结构 样品后的传热机理,包括金属内非平衡热传导,界面热传导以及基底内部的热传 导。在此基础上,分析了锁相放大器的响应信号并建立了柱坐标下傅里叶热传导 模型用于实验数据拟合。另外,对由器件造成的相位偏移进行校正且对拟合参数 的灵敏度分析给出方法。

第3章介绍了基于 TDTR 测量原理搭建的双光束飞秒激光测试系统。包括测试系统的整体光路设计,主要仪器设备的型号、厂家、性能参数、优点以及用途, 光路的调试重难点以及样品测量步骤。双波长的设计、前置滤波放大装置的使用、 高频扼流圈的放置对提高测量系统的信噪比,精确测量结果具有重要意义。

第4章和第5章主要是对研究的具体内容做一个详细的介绍。由前期的调研 结果显示界面热导不仅受组成界面两侧材料的热物性参数限制,还由界面本身的 特性决定,如界面粗糙度等。通过改变界面特性可有效对界面热导进行调控。金 属/氧化物层状结构作为微电子器件中的常见结构,其较低的界面热导限制了器 件的散热。故对不同金属层,不同粘附层以及不同厚度粘附层对金属/氧化硅间 界面热导进行研究,结果发现A1与氧化硅的结合由于Au和氧化硅的结合。该结 果可用 DMM 模型进行解释。另外,粘附层的存在能有效提高金属/氧化硅间的界 面热导,主要由于粘附层使得金属与氧化硅之间的接触由物理粘附变为化学粘附, 有效提高界面结合强度,从而使得界面热导升高。而由纳米划痕实验得到的界面 结合力的结果也从侧面证明了粘附层的存在使界面结合强度增大。

第6章将整个论文串联起来,对本文所有内容做一个总结,并提出对未来发展的展望。基于 TDTR 方法搭建的测试系统能得到进一步地改进,将之用于更多不同类型的微纳米尺度的传热研究。从而使得微纳米尺度传热研究能更加成熟,应用更加广泛。界面热导的影响因素研究进一步成熟,找到更多能有效调控界面热导的因素与方法。

## 第2章 测量原理及热传导模型

### 2.1 测量原理

样品表面的反射率与温度成线性相关,这个关系可以用光热反射系数来表示 (*dR/dT*)。TDTR 方法正是通过测量样品表面的光热反射系数变化从而得到样品 表面的温度变化,进一步得到飞秒到纳秒时间尺度下的热传导过程。TDTR 方法 的具体实现:将飞秒脉冲激光分为两束,一束为加热激光(pump),照射到样品 表面,使样品产生瞬态热响应;另一束为探测激光(probe),经过一个长行程 位移台,使探测激光相对于加热激光有一定的时间延迟,且该时间延迟会随位移 台移动距离的变化而变化,从而可以测得样品表面光热反射系数随时间的变化。 间接得到样品表面温度随时间的变化。将变化曲线与相应的理论热学模型进行拟 合,从而得到样品的热物性数值。

图 2.1 为 TDTR 方法的测量原理图<sup>[55]</sup>,该图中所用飞秒激光脉冲的重复频率 为~76MHz,脉宽为~150fs。用频率为 1MHz 的方波对对加热激光(图中为抽运激 光)进行调制,调制后加热激光为图(a)所示;当加热激光照射到样品表面时, 样品表面有一个瞬时的温升,然后温度逐渐下降,如图(b)所示;由于金属的 光热反射系数与温度成线性相关,故样品光热反射系数(图中为反射率)的变化 如图(c)所示;探测激光在延迟时间τ后到达样品表面同一位置,如图(d)所 示;探测激光的反射信号表明了反射率随延迟时间的变化,也就是温度随时间变 化,并且该信号包含在调制频率为 1MHz 的分量,如图(e)所示;光电探测器的 工作是完成反射的探测激光的光强信号与电流信号之间的转换,并将电流信号通 过电压的方式输入到锁相放大器中,转换得到的电流信号如图(f)所示;该电 信号(输入信号)与 1MHz 调制信号(参考信号)一同进入锁相放大器,提取出 该电信号在 1MHz 上的分量,如图(g)所示;锁相放大器能输出该提取信号的同 相信号(in-phase)、反相信号(out-of-phase)、幅值信号(amplitude)以及 相位信号(phase),通过位移台控制延迟时间τ,即可得到热反射信号(温度) 随时间的变化,如图(h)所示。

9



图 2.1 TDTR 方法测量原理图

### 2.2 超短脉冲激光加热后的热传导

#### 2.2.1 金属非平衡热传导

在 TDTR 方法测量纳米结构材料热物性的实验中,大部分样品表面都会有一 层金属层,厚度大约为 70-100nm。该金属层有两个作用:1. 在短时间内将激光脉 冲的光能量转换为热能;2. 金属的反射率与温度成线性关系,该金属层相当于温 度传感器。在短时间内,金属内的能量吸收与重新分配不能用经典的傅里叶模型 说明,为金属非平衡热传导。

金属内非平衡热传导过程如图 2.2 所示[21]。



图 2.2 金属内非平衡热运输

在飞秒激光脉冲照射到金属表面后,光子能量首先被金属中的一部分自由电子吸收,接着两个过程同时发生:弹道电子传递热量以及受激发电子与在费米能级附近的电子之间相互碰撞来传递热量<sup>[56-58]</sup>。假设电子速度约为10<sup>6</sup>m/s<sup>[58]</sup>,弹道电子能在100fs内穿过100nm。由于在大部分金属中,电子的平均自由程为50-100nm<sup>[59]</sup>,故热电子会在100-200fs内在金属层中均匀分布。在500fs内,电子群的温度将统一。

由于电子热容较小,所以电子的温度将比晶格的温度高上 2-3 个能级,可能 达到平衡熔点的几千度以上。从量子力学的角度来看,晶格的震动可以看作是声 子的震动,而电子与晶格间的热传递可以看作是电子与声子之间的热传递。这个 过程我们可以用两个耦合一阶方程来估计:

$$C_e \frac{dT_e}{dt} = -G(T_e - T_p)$$
(2.1)

$$C_p \frac{dT_p}{dt} = -G(T_e - T_p) \tag{2.2}$$

式中的 $C_e$ 和 $C_p$ 分别是电子和声子的体积热容, $T_e$ 和 $T_p$ 分别为电子和声子的温度,G为电子-声子耦合系数(取决与金属的特性参数和沉积方式)。电子和声子温度平衡的时间 $\tau$ 为:

$$\tau^{-1} = G(C_e^{-1} + C_p^{-1}) \tag{2.3}$$

实际上这个模型的近似程度并不是很好,虽然声子的体积热容与电子-声子耦合 系数在 300K 以上的温度下可以看作与温度无关,但是电子的体积热容随着电子 温度成线性相关<sup>[59]</sup>。不过这个方法还是可以让我们大致的估算平衡时间,典型的 温度平衡时间为几到几十皮秒。

另外一种更简单的估算电子和声子温度平衡时间的方法为计算在绝缘薄膜 中热扩散的时间常数:  $\tau \approx d^2/\pi^2 \alpha$ , 式中d为薄膜的厚度,  $\alpha$ 为热扩散系数。例如 在 100nm 的铝薄膜中,该时间常数~10-30ps。由于在 A1 纳米薄膜中的热扩散系 数有可能低于体材料的 A1 中的热扩散系数,故会有这个范围存在,而不是一个 特定的值。

#### 2.2.2 界面热导和基底热传导

从金属向基底的热传导通过声子-声子相互作用,对于导电基底,也存在电子-电子相互作用。当热载流子的光谱作用被忽略时,穿过界面的热传导可以看作一个界面热导h<sub>Bd</sub>,穿过界面的热流f与其关系为:

$$f = h_{Bd} \Delta T \tag{2.4}$$

式中ΔT为界面温度差。

热量在基底中的传播是通过声子之间的碰撞,在导电材料中,也有电子之间的碰撞。为了用傅里叶定律来模拟热传导,测量的时间必须比热载流子的弛豫时间大得多。而在硅基底中,通过分子动力学的研究表明在室温时,大部分的热量由弛豫时间为100ps或更长的长波声子运载<sup>[60]</sup>。

本文中所研究的重点在于界面热传导,界面热传导主要由声子主导,金属薄膜内部的非平衡传热大致需要几十皮秒的时间,声子一般需要 100ps 的量级才会 在界面进行散射。所以要用第3章中建立的柱坐标下的傅里叶传热模型来模拟热 传导过程,延迟时间必须大于 100ps。

### 2.3 热传导模型

#### 2.3.1 锁相放大器的响应信号分析

本实验采用的飞秒激光脉宽为~100,频率为80MHz。如果将整个热传导系统 看成是一个线性时不变系统,则系统对一系列脉冲激光的响应可以看成是对每 个脉冲激光响应的叠加。在热传递过程中,若系统温度的变化很小以至于热物性 参数可以保持恒定,则系统温度也遵循叠加原理。

我们假设一个热传递复函数Z(ω),ω为热输入频率,故锁相放大器的输出(该 输出为延迟时间和样品热物性的函数)为(对于参考信号e<sup>iω₀t</sup>):

$$Ae^{i(\omega_0 t + \varphi)} = Z (\omega_0) e^{i\omega_0 t}$$
(2.5)

式中 A 为幅值, $\varphi$ 为相位, $\omega_0$ 为电光调制器(EOM)的频率。

在这里,将锁相放大器的输出分为两个部分: 1.脉冲响应, h (t); 2.频率 响应, H (ω)。EOM 产生的调制信号为方波信号,但是该信号可以分解为一系 列傅里叶级数的叠加,又因为系统为线性,我们可以只考虑基础波。假设加热激 光单脉冲能量为 Q,则加热激光表示为:

 $q(t) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} Q\delta(t - mT - T_0)$ (2.6)

式中 $\delta$ 为 Delta 函数, T为激光脉冲周期,  $T_0$ 为从 0 时刻到第一束加热脉冲 到达样品表面的任意一个时间偏移。利用采样定理, 可得到加热脉冲照射到样品 表面, 样品表面的温度响应 $Q(\omega)$ , 如图 2.3 所示<sup>[21]</sup>。

$$Q(\omega) = \frac{2\pi Q}{T} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \delta(\omega - \omega_0 - k\omega_s) e^{-ik\omega_s T_0}$$
(2.7)

式中 $\omega_s$ 为采样频率, $\frac{2\pi}{T}$ ,本实验中为80MHz。探测激光经过延迟时间 $\tau$ 后到达样 品表面同一位置,得样品表面温度的温度响应 $\Theta(t)$ ,如图 2.4 所示<sup>[21]</sup>。

$$\Theta(t) = H(\omega)Q(\omega) = \frac{2\pi Q}{T} \sum_{k=-\infty}^{\infty} H(\omega)\delta(\omega - \omega_0 - k\omega_s) e^{-ik\omega_s T_0} \quad (2.8)$$

将*θ*(*t*)视为待采样函数,采用周期为 T 的脉冲探测激光作为冲击串。在时域上, 探测激光可以表示为:

$$\mathbf{p}(\mathbf{t}) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(t - nT - \tau) \tag{2.9}$$

式中τ为延迟时间。在频域上,该式转换为:

$$P(\omega) = [\omega_S \sum_{k=-\infty}^{\infty} \delta(\omega - k\omega_S)] e^{i\omega\tau}$$
(2.10)

则利用采样定理得到探测激光延迟时间7后的反射信号为:

$$Z(\omega) = \frac{2\pi R Q Q_{probe}}{T} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \Theta(\omega - n\omega_s) e^{-in\omega_s(T_0 + \tau)} e^{-ik\omega_s T_0} \qquad (2.11)$$

$$=\frac{2\pi RQQ_{probe}}{T^2}\sum_{n=-\infty}^{\infty}\sum_{k=-\infty}^{\infty}H(\omega-n\omega_s)\delta(\omega-\omega_0-(k+n)\omega_s)e^{-in\omega_s\tau}e^{-i(k+n)\omega_sT_0}$$

式中R为样品反射率, Qprobe为探测激光单脉冲能量。

由 Delta 函数的性质, 探测激光响应信号除 $\omega = \omega_0 - (k + n)\omega_s$ 外, 其他频率都使 $Z(\omega)$ 为 0。 $\omega_0$ 为调制频率, 而 $\omega_s$ 为飞秒激光脉冲的重复频率, 由于锁相放大器只采集 $\omega_0$ 的信号, 故除n = -k外, 其余都使 $Z(\omega)$ 为 0。将式(2.11)简化为:

$$Z(\omega) = \frac{2\pi R Q Q_{probe}}{T^2} \sum_{k=-\infty}^{\infty} H(\omega_0 + k\omega_s) e^{-in\omega_s \tau} \delta(\omega - \omega_0) \qquad (2.12)$$

对式 (2.12) 作傅里叶反变换,可得:  $z(t) = Z(\omega_0)e^{i\omega_0 t}$  (2.13)

对比式 (2.13) 和式 (2.5),可以得到锁相放大器采集信号,如图 2.5 所示[21]。

$$Z(\omega_0) = \frac{2\pi R Q Q_{probe}}{T^2} \sum_{k=-\infty}^{\infty} H(\omega_0 + k\omega_s) e^{-in\omega_s \tau}$$
(2.14)

图 2.5 中实线为 EOM 调制过的加热激光信号,虚线是锁相放大器采集的与 EOM 调制频率相同的热反射信号。该热反射信号由同相信号*V<sub>in</sub>和反相信号V<sub>out</sub>*,由式(2.14)可得到:

$$V_{in} = Re\{Z(\omega_0)\}$$
(2.15)

$$V_{out} = \operatorname{Im}\{Z(\omega_0)\}$$
(2.16)

从而得到幅值 A 和相位 $\varphi$ 如下:

$$A = \sqrt{V_{in}^{2} + V_{out}^{2}}$$
(2.17)

$$\varphi = tan^{-1} \frac{V_{out}}{V_{in}} \tag{2.18}$$



图 2.3 样品表面对加热脉冲的温度响应



Time (a.u.)

图 2.4 探测激光测得样品表面温度随时间变化



图 2.5 锁相放大器采集信号

### 2.3.2 样品热传导分析

1. 一维热传导

图 2.6 显示了单层薄膜的一维热传导<sup>[21]</sup>。针对这种情况下的热传导问题, 柱坐标下的傅里叶热传导模型通过变换后由下式矩阵表达:



图 2.6 单层薄膜的一维热传导

$$\begin{bmatrix} \theta_b \\ f_b \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cosh(qd) & \frac{-1}{\sigma_z q} \sinh(qd) \\ -\sigma_z q \sinh(qd) & \cosh(qd) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \theta_t \\ f_t \end{bmatrix}$$
(2.19)

该式中d为薄膜厚度,  $\sigma_z$ 为法向热导率,  $q^2 = i\omega/\alpha$ ,  $\alpha$ 为热扩散率,  $\theta$ 为温度, f为热流密度。当扩展到多层薄膜结构的热传导问题时,可以通过各个单层薄膜 的参数矩阵相乘来解决。图 2.7 显示的是多层薄膜结构的一维热传导<sup>[21]</sup>。



图 2.7 多层薄膜结构的一维热传导

$$\begin{bmatrix} \theta_b \\ f_b \end{bmatrix} = M_n M_{n-1} \cdots M_1 = \begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \theta_t \\ f_t \end{bmatrix}$$
(2. 20)

该式中 $M_i$ 为第i层薄膜材料的热参数矩阵,如果第 n 层为绝热材料或可以被视为 半无限大,则可得到 $C\theta_t + Df_t = 0$ ,则顶层薄膜表面的温度 $\theta_t$ 可以用下式子表示:

$$\theta_t = \frac{-D}{C} f_t \tag{2.21}$$

当热流通过两种材料构成的界面时,界面会对热流的传导起到阻碍作用,也 就是说在界面有一个热阻的存在,这里我们考虑热阻的倒数,界面热导。由界面 热导的定义可知界面热导满足下列关系:

$$\mathbf{f} = h_{Bd}(\theta_1 - \theta_1) \tag{2.22}$$

式中f为穿过界面的热流, $\theta_1$ 与 $\theta_2$ 为界面两侧的温度。用矩阵可以表示为:

所以界面热导也可以看成是单层材料并入公式(2.20)中,不过得将公式(2.19) 中的热容取0极限,界面热导定义为:

$$h_{Bd} = \frac{\sigma_z}{d} \tag{2.24}$$

#### 2. 径向热传导

若实验中探测激光相对于加热激光的光斑来说足够小,则一维热传导模型可以用来进行数据拟合,但是实验中并不能保证做到这一点,样品还是存在径向热传导,所以此时我们就要采用 Cahill<sup>[16-17]</sup>的二维热学模型对测量数据进行拟合, 柱坐标下傅里叶传热模型为:

$$C\frac{\partial\theta(r,z,t)}{\partial t} = k_z \frac{\partial^2\theta(r,z,t)}{\partial z^2} + \frac{k_r}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\theta(r,z,t)}{\partial r} \right)$$
(2.25)

式中r为径向坐标,z为法相坐标,C为材料体积热容,k<sub>r</sub>和k<sub>z</sub>分别为材料的径向 热导和法向热导。由于高斯光斑具有圆柱对称性,我们可以通过零级汉克尔

(Hankel) 变换来简化方程可以得到:

$$-k_r l^2 \theta(k) + k_z \frac{\partial^2 \theta(k)}{\partial z^2} = C \frac{\partial \theta(k)}{\partial t}$$
(2.26)

此时再次利用傅里叶变换得:

$$\frac{\partial^2 \theta(r, z, \omega)}{\partial z^2} = q^2 \theta(r, z, \omega)$$
(2.27)

$$q^2 = \frac{k_r l^2 + iC\omega}{k_z} \tag{2.28}$$

当径向导热系数为0时,二维热传导模型重新变为上述一维模型。

当用加热激光对薄膜表面进行加热时,在薄膜表面引起的热流变化服从高斯 分布,因此加热激光的热流密度可以表示为:

$$I_{pu}(r) = \frac{2E_{pu}}{\pi R_{pu}^2} exp(-\frac{2r^2}{R_{pu}^2})$$
(2.29)

式中*Rpu*为加热激光光斑半径, *Epu*为加热激光单个脉冲的强度。对该式进行汉克尔变换后得:

$$I_{pu}(k) = \frac{E_{pu}}{2\pi} \exp\left(-\frac{k^2 R_{pu}^2}{8}\right)$$
(2.30)

将该式插入式(2.21)中得在一个加热激光脉冲到达样品表面后,温度随时间的 响应为:

$$\theta_{pu}(k) = -\frac{D}{c} \frac{E_{pu}}{2\pi} \exp\left(-\frac{k^2 R_{pu}^2}{8}\right)$$
(2.31)

将式(2.31)进行汉克尔反变换得:

$$\theta_{pu}(r) = \int_0^\infty k J_0\left(kr\right) \left(-\frac{D}{c}\right) \left(\frac{E_{pu}}{2\pi}\right) \exp\left(-\frac{k^2 R_{pu}^2}{8}\right) dk \qquad (2.32)$$

同理得探测激光的热流密度为:

$$I_{pr}(r) = \frac{2E_{pr}}{\pi R_{pr}^2} exp(-\frac{2r^2}{R_{pr}^2})$$
(2.33)

同样对该式做汉克尔变换得:

$$I_{pr}(k) = \frac{E_{pr}}{2\pi} exp\left(-\frac{k^2 R_{pr}^2}{8}\right)$$
(2.34)

系统的热响应H(k)可以表示为 $\theta_{pu}(k)$ 与 $I_{pr}(k)$ 以及光热反射系数R的乘积:

$$H(k) = R\theta_{pu}(k)I_{pr}(k)$$
(2.35)

将该式进行汉克尔反变换则得到频域热响应H(ω):

$$H(\omega) = R \frac{E_{pr}E_{pu}}{2\pi} \int_0^\infty k\left(-\frac{D}{c}\right) exp\left(-\frac{R_{pr}^2 + R_{pu}^2}{8}\right) dk \qquad (2.36)$$

### 2.3.3 相位角的修正

在实验数据拟合时,通常选用同向信号与反向信号之比或者相位角的测量值

与理论模型进行拟合。但是在实验中,由于 BNC 连接线,光电二极管,前置滤波 放大器和锁相放大器各个器件都有一定的相位延迟,故应对相位角进行校正。该 相位角的校正常用的两种方法,其中一种是在正式测量前,通过调整锁相放大器 的自带的相位角来补偿这个相位偏移。具体做法是测量得到一组实验数据,在延 迟时间为 0 时,同向信号的改变值为Δ*X*<sub>0</sub>,异向信号的改变值为Δ*Y*<sub>0</sub>,相位延迟 为:

$$\Delta \varphi = tan^{-1} \left( \frac{\Delta Y_0}{\Delta X_0} \right) \tag{2.37}$$

将该延迟角度与锁相放大器显示的相位角相加,然后再测量一组数据,得到 新的相位延迟,再与锁相放大器显示的相位角相加。重复上述步骤,直到相位延 迟角度约为0。

另一种方法就是直接先进行测量,测量后的实验数据,用下列公式进行校正:

$$X_{fixed} = X\cos(\Delta\varphi) - Y\sin(\Delta\varphi)$$
(2.38)

$$Y_{fixed} = Y\cos(\Delta\varphi) + X\sin(\Delta\varphi)$$
(2.39)

式中 X 和 Y 分别为测量数据中的同相信号与异相信号, X<sub>fixed</sub>和Y<sub>fixed</sub>为校正过后的同相信号与异相信号,直接用校正过后的数据进行拟合。

#### 2.3.4 灵敏度的分析

在测量实验中,给出测量数据的灵敏度非常必要。因此我们需要对已有的二 维模型进行灵敏度分析,仅对灵敏度较大的参数进行拟合,而灵敏度较小的参数 由于其对模型输入的变化并不敏感,此时拟合可能会导致参数的失真,因此我们 不考虑这类参数。灵敏度的描述一般有两种方式,一种是用公式计算。在这里给 出一个变量x的敏感度定义式<sup>[21]</sup>:

$$S_x = \frac{dlnY}{dlnx} \tag{2.40}$$

式中Y为信号输出, x为需要拟合的热学参数,例如热导率、界面热导、体积热容、薄膜厚度等。灵敏度的值越大,说明测量的信号受该热物性参数的影响就越大,则测量结果的精度就越高。相反则测量结果的精度相对较低。

而另一种表征灵敏度的方式就直观图法。把与实验数据与最佳的拟合曲线 中所得的其它各参数值固定,改变待测量的值,比如±10%,观察得到的理论模 型曲线与实验数据的差异大小,如果差异很大,超过了测量数据的标准差,则 拟合的灵敏度高,测量精确,反正则灵敏度低,测量精度低。不过该方法表征 的灵敏度受其它参数值的影响较大,只适用于直观地观测。

### 2.4 本章总结

本章主要介绍了 TDTR 方法的测量原理、微观传热机理、锁相放大器响应信 号的分析以及理论传热模型的建立,具体包含下内容:

1. TDTR 方法的基础是金属表面的光热反射系数一般与温度成线性相关,可 通过热反射系数的变化得到温度的变化,从而得到样品内部的传热过程。TDTR 方 法的实现分为两步,一步是利用加热激光给待测样品一个瞬态激励,另一步是将 探测激光经过一定的时间延迟,到达样品表面相同位置,从而得到随延迟时间变 化的样品表面温度情况,通过与理论模型的拟合可得到待测样品的热物性参数;

介绍了飞秒激光照射到样品表面后样品内部的传热机理,包括金属非平衡传热、界面热传导与基底热传导,本文研究重点在于界面处的热传导,故要用柱坐标下的傅里叶模型模拟样品内部的热传导,必须要使延迟时间超过 100ps。

3. 介绍了锁相放大器响应信号的分析,输出信号的数据处理;

建立了柱坐标下的傅里叶热传导模型用于实验数据的拟合,包括单层薄膜结构的一维热传导模型,界面处的热传导模型,多层薄膜结构的热传导模型,并且通过汉克尔变换得到柱坐标下的傅里叶热传导理论模型;

5. 由于拟合的量为相位信息(异相与同相之比的相反数),而测量系统中的某些器件会对相位带来一个原始的偏差,给出去掉该相位偏差的两种方法。测量结果的精确程度不仅由测量系统的测量误差决定,还与待测参数的拟合灵敏度相关,给出了两种灵敏度的分析方式

### 第3章 双光束飞秒激光测量系统

# 3.1 总体设计

本实验所采用的双光束飞秒激光测试系统的总体设计如图 3.1 所示,实物图 如图 3.2 所示。



图 3.1 双光束飞秒激光测量系统



图 3.2 双光束飞秒激光测量系统实物图

在该系统中,我们使用的钛: 蓝宝石激光器发出一系列重复频率为 80MHz, 脉宽~100fs,中心波长~800nm 的飞秒激光脉冲。相对于重复频率较低的激光脉 冲,该激光器有更高的信噪比。激光器发出的激光脉冲首先经过一个半波片(Wave Plate)和一个偏振分光镜(PBS),使激光按一定能量比例(probe 光所占比例约 为10%)分为两束,一束为加热激光,另一束为探测激光。加热激光经过电光调制 器(EOM)。EOM 给加热激光一个方波调制信号(频率可选 1~10MHz)。后经过 一个凸透镜,使激光脉冲聚焦到倍频晶体(BIB0)中,从此处开始,加热激光波

长变为400nm,频率与脉冲宽度都不变。相对于单光束测量系统,双光束探测系 统可以将更大幅度地滤除进入光电探测器中的加热激光,提高系统的信噪比,从 而提高测量精度。倍频晶体后的凸透镜作用为激光准直。后经过一个红色滤光片 (High-Pass Filter),进一步阻隔未被倍频的 800nm 激光通过。探测激光经分 光镜后,通过一个位移台,该位移台行程为 30cm,由于经过两次反射,故实际延 迟距离可达 60cm, 可测的信号时间长度达 4ns。之后探测激光经过一个半波片, 相当于在偏振分光镜前的起偏器,目的是为了调整照射到样品表面的激光强度。 探测激光与加热激光通过冷镜合成一束光束。共线的光路调试简单,聚焦光斑更 接近圆形。该光束通过一个 20 倍的长工作距离物镜聚焦到样品表面。探测激光 由样品表面原路返回,再次经过物镜后变为平行光。图中1/4波片的作用是使探 测激光两次通过1/4波片后,偏振方向改变90度。故再次到达分光棱镜处(PBS), 探测激光可以通过,而加热激光则不能通过。在探测激光达到光电探测器之前, 还加入了蓝色滤光片(Low-Pass Filter),进一步阻隔加热激光进入到光电探 测器中。光电探测器将探测激光的光强信号转变为电压信号,并与参考信号(EOM 调制信号)一同输入到锁相放大器中,提取出与调制频率相同的信号分量。锁相 放大器输出随延迟时间τ变化的该信号的同相、反相、幅值和相位信号。

### 3.2 主要仪器设备

### 3.2.1 飞秒脉冲激光器

测量系统中所用的飞秒脉冲激光器为光谱物理(Spectra-Physics)公司所 生产的钛: 蓝宝石 Mai Tai 飞秒激光器。激光器如图 3.3。该飞秒脉冲激光器所 发出的飞秒激光脉冲的重复频率为 80MHz,脉冲宽度~100fs,波长可在 690nm-1040nm 范围内连续调节(本实验所采用飞秒激光脉冲中心波长为 800nm)。钛: 蓝宝石振荡器采用享有专利的自动色散补偿技术,经专门优化,用于多光子显微 镜检查。Mai Tai 飞秒激光器可向样本传输业内最高的峰值功率,从而获得最强 荧光信号,其平均输出的激光功率高达 2.5W。该振荡器采用超稳定再生锁模技 术,具有很高的可靠性。该激光器具有无漏失波长调谐功能,通过鼠标操作就能 快速收集激光曲线。另外,其采用的 StabiLok 实时监控技术可使光束指向稳定 平均功率波动减小,消除波长偏移,从而提升系统稳定性与可靠性。



图 3.3 激光器实物图

### 3.2.2 电光调制器

本实验所用电光调制器为 Conoptics 公司生产的 Model 350-160。EOM 如图 3.4。EOM 的原理是其内部的 KDP 晶体在电压的作用下,光学性质发生改变,通过电压的控制,可以调整激光在晶体内传播的偏振态,在末端放上自带的格兰棱镜,可以达到调制光强的目的。该 EOM 响应时间快(8ns),频率调制范围最高达 30MHz。



图 3.4 电光调制器实物图

#### 3.2.3 锁相放大器

本实验所用的锁相放大器为斯坦福生产的 Model SR844,如图 3.5 所示,频 率范围为 25kHz-200MHz。锁相放大器是一种用于测量动态信号的仪器设备,主要 由振荡器、混频器以及低通滤波器组成。锁相放大器最常用的功能就是从被噪声 淹没的信号中提取出某一特定频率的信号的相位和幅值(该频率由输入锁相放大 器的参考信号的频率决定)。锁相放大器运用了正交性原理,将非选定频率的信 号(即噪声)除去而选定频率的信号可以保留下来并输出。由于锁相放大器具有很 强的去噪声能力,故该仪器设备被广泛应用于各种高精测量系统中。本实验中的 实际测量量为金属的光热反射系数随温度的变化,该值取决于金属的电子能带结 构以及光子波长,对于常用的金属层材料(A1,Cu,Au),光热反射系数的值大 致在10<sup>-4</sup>-10<sup>-5</sup>K<sup>-1</sup>量级,是一个比较小的信号,故采用锁相放大器可以方法该测量 信号,并且滤除噪声,提高信噪比,增大测量精确度。



图 3.5 锁相放大器实物图

#### 3.2.4 倍频晶体

本实验所用的倍频晶体是福晶科技公司生产的 BIBO 晶体,中心波长为 800nm 的飞秒脉冲激光聚焦到该晶体上,能产生中心波长为 400nm 的蓝光,其主要原理 为光经过非线性晶体时会产生二次谐波。BIBO 晶体具有较大的有效非线性光学 系数(是 LBO 的 3.5-4 倍, BBO 的 1.5-2 倍)以及高损伤阈值,不宜潮解,光学 均匀性优良。本实验中加热激光倍频后能量最大能达到 100mW。通过调节入射角, 可实现对蓝光的功率调节。

#### 3.2.5 位移台

本实验所用的位移台为 PI 公司生产的 M-531,精密线性导向装置配置带预 载再循环滚珠丝杠,可实现高行程精度和负载能力。空回补偿型滚珠丝杠,螺距 为2毫米。应力消除铝基座可实现高稳定性。该位移台的最大位移长度为306mm, 移动速度最高为100mm/s,最位移为0.5µm,单向重复精度为0.5µm,每100毫 米的偏转角为±35 微弧度,每100毫米的平面度为1µm。位移台如图3.6 所示。



图 3.6 延迟台实物图

#### 3.2.6 系统控制与数据采集

图 3.7 为由 Labview 编写的实验仪器控制以及数据采集集成软件的操 作界面。该程序可以对位移台的起始点选择、最长位移、采集速度以及返回 速度进行控制。实现对实验数据的采集、数据处理实时绘图、以及实验数据 输出。该程序界面简洁明了,操作简单,输出的实验数据可直接用于 Matlab 进行与热传导理论模型的数据拟合。



图 3.7 Labview 编写的实验仪器控制以及数据采集集成软件的操作界面

### 3.2.7 光束质量分析仪

图 3.8 为光束质量分析仪的实物图。该光束质量分析仪主要用于测量飞 秒激光的光斑大小,聚焦光斑的强度中心位置,光斑的功率大小,在调试光 路以及测量前的准备工作中起到重要作用。我们采用的是 Thorlabs 公司生 产的双扫描狭缝式光束质量分析仪,型号为 BP209-VIS。该光束质量分析仪 的波长扫描范围为 200-1100nm,扫描孔径为 9mm,能扫描光斑大小范围为 2.5µm-9mm,光斑大小的测量分辨率为 1.2µm,扫描速率为 2-20Hz,。双 扫描狭缝式光束质量分析仪能精确分析近似高斯光束以及光束横截面轮廓, 对用户指定的光束横截面的 X 轴和 Y 轴进行强度分布测量,给出准确的强度 中心位置。20 Hz 的高扫描速率能够实时对准光学系统。测量结果可用于光 束质量评估、重建光束轮廓检验以及监测长期的稳定性。



图 3.8 光束质量分析仪的实物图

### 3.2.8 光电探测器

光电探测器的主要原理是基于光电效应,探测器通过吸收光能后温度上升, 其电学性能改变。本文所采用的光电探测器是 Thorlabs 公司生产的硅偏压光电 探测器,型号是 DET10A。图 3.9 为光电探测器的实物图。该光电探测器的波长 接受范围为 200-1100nm,,上升时间为 1ns,带宽是 350MHz,有效接收面积为 0.8mm<sup>2</sup>,噪声等效功率是5×10<sup>-14</sup>WHz<sup>-1/2</sup>,典型暗电流是 0.3nA,结电容是 6pF, 最大偏压是 10V。该光电探测器具有宽带的直流耦合输出,适用于飞秒脉冲激光 的探测。



图 3.9 光电探测器实物图

### 3.3 系统调试与测量

#### 3.3.1 系统调试

双光束飞秒激光测量系统的测量量为微小信号,为了得到高精度的实验结果, 在光路每一个器件的调试过程中要尽可能地完美,才能保证最终得到准确的信号, 也能保证测试系统的稳定性。

首先在整个光路行进过程中,光线要与光学面包板的台面平行,我们的做法 是在一条直线上放两个距离较远的相同高度的光阑,使得激光同时穿过两个光阑 的中心小孔。在改变中心高度时,需要两个反射镜以调节激光的准直。加热激光 与探测激光的初始光程差决定了延迟时间为0的位置,故最好使两束激光的光程 差控制在10-20cm的范围内在。这样既可以清楚地观测到突变的最高点,也就是 0时刻,也可以有尽量长的变化的延迟时间,有效的实验数据更多。

探测激光打到位移台上的直角反射镜时,如果激光不是垂直入射,会造成出 射光的位置变化,对最后两束光斑的合束起到不利作用。具体调节方法如下:

- 粗调:将出射光打到较远的位置(墙面),在墙面上贴上一张标有十字 刻度的纸片,使光斑打在十字刻度的中心位置。移动位移台到另一端, 观察光斑位置变化,通过调节光束入射的反射镜旋钮使位移台移动过程 中,光斑的 X 方向与 Y 方向的位置基本保持不变;
- 细调:将光束通过物镜聚焦,把光束质量分析仪放在光束聚焦的位置(光 斑最小的位置),观察聚焦光斑的强度中心位置。通过微调光束入射的 反射镜旋钮使光斑强度中心位置在位移台移动过程中的变化精度达到 ±1.2µm(光束分析仪的精度)。图 3.10 为光束质量分析仪的界面。



图 3.10 光束分析仪界面

加热激光主要调试难点在于电光调制器以及倍频晶体。电光调制器的调试步

骤如下:

- 用功率计测量进到电光调制器镜筒之前的加热激光功率(初始加热激光 功率较大,可先衰减后再调试);
- 使光束通过电光调制器的镜筒,调节电光调制器的镜筒位置,使光线方向与镜筒方向平行,如图 3.11 所示(将镜筒旋转至出射光功率最大的位置,通过功率计测量通过镜筒后加热激光功率功率,不少于之前的85%);



图 3.11 光束方向与镜筒方向平行

 连接镜筒与电光调制器的放大器,接线图如图 3.12 所示。信号发生器可 先不连,给调制信号的时候再连也可以。



图 3.12 电光调制器接线图

- 打开放大器电源,调节电源 bias 旋钮,观察功率计上出射光功率的变化, 使该功率的最大最小值之比尽量接近 100:1,最后将旋钮旋至使出射光 的功率达到最大或最小,同时 bias 示数最接近 0 的位置;
- 连接信号发生器与放大器,通过信号发生器给电光调制器一个方波信号, 从而达到调制加热激光的目的。

倍频晶体的调试步骤如下:

1. 将两个凸透镜放在电光调制器后方,使最后出射的加热激光为平行光(通

过光束分析仪测量不同位置的光斑大小确定),凸透镜的焦距可根据实际情况选择,焦距越小,倍频产生的蓝光功率越大;

 将倍频晶体放在第一个凸透镜的焦点位置,通过功率计测量倍频产生的 蓝光功率大小确定倍频晶体的位置和角度。

最后通过冷镜使加热激光与探测激光合束,冷镜的作用是透过红光,反射蓝 光,在两束激光的重合过程中要通过调节冷镜的安放位置使得两束光打在冷镜的 同一个位置,通过调节冷镜的镜架旋钮使得两束激光经过冷镜后合二为一。将装 有冷镜的镜架放置在一个小型二维移动平台上,首先将该移动台大致确定位置, 使两束激光的光斑均打在冷镜上。然后在冷镜上贴一个小纸片,调节 X 方向和 Y 方向的位置使得两个光斑在冷镜上重合。后者具体也分粗调和细调两个步骤。粗 调:将两个光阑放置在冷镜后的光路上,使加热激光和探测激光分别通过两个光 阑的中心孔;细调:将两束光通过厂工作距离物镜聚焦到光束质量分析仪上。先 挡住加热激光,记下光束质量分析仪测得的探测激光聚焦光斑的强度中心位置, 然后挡住探测激光,调节冷镜镜架的旋钮使得加热激光的聚焦光斑强度中心位置 与探测激光聚焦光斑的强度中心位置相同(X 方向和 Y 方向)。

### 3.3.2 系统测量

在测量过程中,我们要求钛: 蓝宝石激光器的输出功率保持恒定不变。为满 足这一条件,该实验台需要长期置于恒温恒湿的实验室中,以保证锁模激光器的 激光发生功率保持稳定,最大程度的减小因为激光功率变化的影响而导致的样品 表面加热不均所带来的测量误差。

测量系统调试完成后,只要不碰其中的光具,其测量的稳定性还是可以保持 的。测量时首先将光束质量分析仪放置在光束聚焦位置,挡住加热激光,记下探 测激光的功率,光斑大小以及强度中心位置,移动位移台,检查在位移台移动过 程中,探测激光的功率、光斑大小以及强度中心位置是否发生改变,上述数据都 基本不变的话可以进行下一步,反之,则要重新调节探测激光的光路。接着将 探测激光挡住,记下加热激光的功率以及光斑大小,并观察探测激光与加热激光 的聚焦光斑的强度中心位置是否重合,如果重合可以进行下一步,反之,则要重 新调节探测激光与加热激光的合束。然后再换上贴有样品的样品台,调节样品台 的位置,使得两束激光聚焦在样品表面同一位置。微调冷镜镜架的旋钮,使得锁 相放大器上的幅值最大(两个光斑重合)。然后进行相位差校准,具体方法如2.3.3 节所述。最后正式开始测量。也可以直接进行测量,将测量得到的实验数据进行 相位补偿处理,相位补偿后的数据可直接进行数据拟合。

### 3.4 系统误差

#### 3.4.1 电子噪声

噪声的主要来源是粉红噪声,即 1/f 噪声,在参考信号周围的探测激光强度 浮动<sup>[21]</sup>。当参考信号的频率为 10MHz 时,粉红噪声~2×10<sup>-7</sup>/√Hz,锁相放大器 的带宽一般为 10Hz,造成信号浮动~6×10<sup>-7</sup>。该测试系统的测量信号在 10<sup>-4</sup>-10<sup>-5</sup> 量级,信噪比尚可。当参考信号的频率小于 1MHz 时,粉红噪声约为10<sup>-6</sup>/√Hz, 要降低对测量信号的影响,就要增加锁相放大器的时间常数,减小锁相放大器的 带宽。

#### 3.4.2 相干射频传感器

信号的调制频率越高,辐射越厉害,信号线与电源线起到天线的作用,接受 环境中的高频干扰信号,若这些高频干扰信号叠加在测量信号上,会造成严重测 量误差。在信号线和电源线上绕上磁环形成射频扼流圈能有效地抑制高频干扰信 号。图 3.12 所示为射频扼流圈。



图 3.12 射频扼流圈

#### 3.4.3 高频分量

在实验中,信号发生器给电光调制器的是一个方波信号,而锁相放大器无法 滤除方波信号中所携带的奇次高频分量<sup>[21]</sup>。所以在光电探测器与锁相放大器之间 要加上一个前置滤波放大装置。该装置的电路示意图如图 3.13 所示,图 3.14 是 装置的内部电路实物图。光电探测器中光电二极管的电容为 $C_J = 6pF$ ,锁相放大 器的输入电阻为 $R_{LI} = 50\Omega$ ,根据所需要的调制频率选择合适的电感 $L_{in}$ 构成该装 置,可以有效滤除高频分量,并且放大信号。筛选出的共振频率计算公式如下:

$$f = \frac{1}{2\pi\sqrt{L_{in}C_J}} \tag{3.1}$$

不过该公式计算得到的频率并不一定就是前置滤波放大装置筛选出的调整 频率,只能得到一个大致的调制频率。要得到精确的量,须在该值附近改变信号 发生器输给电光调制器以及锁相放大器的信号频率,观察锁相放大器上的幅值信 号。当幅值信号最大时,信号发生器的输出频率就对应了该前置滤波放大装置的 选择频率。通过不同电感的选择,可以制作得到不同筛选频率的前置滤波放大装置。



图 3.13 前置滤波放大装置电路示意图



图 3.14 前置滤波放大装置实物图: (a) 外形图; (b) 内部电路图

#### 3.4.4 激光功率波动

激光器的输出功率会出现无规律的波动,造成反射的探测激光的光强浮动, 从而导致测量信号的幅值变化。为了消除该影响,将异相信号与同相信号的相反 数作为拟合量(即相位信息),且在实验过程中,多次测量取平均值为最后的测 量结果。

### 3.5 本章总结

本章主要介绍基于 TDTR 方法搭建的双光束飞秒激光测量系统,具体包括以下几个方面:

1. 双光束飞秒激光测量系统的光路设计与整体光路走向,其中倍频晶体与滤 波片的采用都是为了尽可能地滤除进入光电探测的加热激光,提高信噪比;

2. 双光束飞秒激光测量系统的主要构成设备以及各设备的出处、性能、优点、
 用途。主要包括飞秒激光器,锁相放大器,电光调制器,位移台,倍频晶体,系
 统控制与数据采集软件,光束质量分析仪;

3. 双光束飞秒激光测量系统的调试重难点在于两束激光的对准,合束,光程 差调节,电光调制器位置的调节与镜筒的调节,倍频晶体的位置与角度调整,探 测激光进入位移台后的光束位置调节;

4. 双光束飞秒激光测量系统的误差来源以及减小误差的办法,包括电子噪声, 由信号线与仪器设备的电源线带来的高频干扰信号,由方波调制带来的奇次高频 分量,激光功率波动带来的信号波动。

# 第4章 粘附层对金属/氧化硅界面热导影响

金属/氧化硅薄膜结构作为微电子器件中常见的结构,其较低的界面热导数 值对器件散热造成困难<sup>[51]</sup>,提高金属/氧化硅界面热导并对该界面热导进行准确 测量变得越来越重要。在 MEMS 制作中,经常在氧化硅表面先镀一层粘附层,再 镀金属,可以使得金属与氧化硅之间的结合强度增大,金属层不容易掉下来。根 据之前文献<sup>[52]</sup>可以发现 Ti 粘附层对金/氧化硅界面热导具有提高作用。为了进一 步研究粘附层对金属/氧化层界面热导的影响,本文选择两种常见的金属材料(Au 和 A1)以及粘附层材料(Ti 和 Cr)分别作为金属层和粘附层,基底选用具有 ~300nm 二氧化硅的硅片。利用第3章介绍的双光束飞秒激光测试系统对不同金 属/氧化硅界面热导进行测量。

### 4.1 样品制备与表征

本实验所使用的样品为具有不同粘附层和金属层的金属/氧化硅薄膜结构样品。首先在硅片表面通过热氧化法生长厚度~300nm的二氧化硅,二氧化硅层厚度通过膜厚仪测得。接着将样品依次放入酒精,丙酮和去离子水中清洗,再利用氮气吹干样品。最后通过磁控溅射在二氧化硅表面溅射粘附层(Ti和Cr)以及金属层(Au和A1),粘附层以及金属薄膜的厚度通过溅射时间、功率、气压等控制,并且利用台阶仪表征。得到金属层厚度~80nm,粘附层厚度~8nm。表4.1显示样品细节配置,图4.1为样品横截面示意图。

金属层	样品	粘附层
Al Series	А	无
	В	Cr
	С	Ti
Au Series	D	无
	Е	Cr
	F	Ti

表 4.1 样品细节



图 4.1 样品横截面示意图

### 4.2 界面热导测量

实验中加热激光与探测激光在样品表面的光斑直径分别为 12 μm和 8 μm。 为避免受样品均匀性的影响,每种样品测量不同位置的三个点,每个点测量三组 数据减少随机误差。最终结果取 9 组数据的平均值,9 组数据的标准差为测量误 差。

将由双光束飞秒激光测量系统测得的实验数据与第 2 章中所介绍的理论传 热模型进行拟合,通过调整不确定的参数值来减小实验测量数据与理论传热模型 之间的误差从而得到金属与氧化硅之间的界面热导数值。拟合所用材料的热物性 参数<sup>[62]</sup>,如金、铝、二氧化硅以及硅的热导率、热容以及厚度为已知参数,金属 与二氧化硅之间的界面热导为需要拟合参数,由于粘附层的厚度相比于金属薄膜 厚度来说很小,所以粘附层两侧的温差可以忽略,它只作用于金和二氧化硅之间 的界面热导。图 4.2 展示了样品热测量的实验数据与最佳的拟合曲线。表 4.2 显 示了不同样品的界面热导。



图 4.2 实验数据与最佳拟合曲线: (a) Al Series; (b) Au Series

实验结果显示 A1 与氧化硅之间的界面热导高于 Au 与氧化之间的界面热导。 Ti 粘附层对金属/氧化硅之间的界面热导有显著的提高作用,对 A1 金属层和 Au 金属层的提高分别为 123%和 102%。而 Cr 粘附层对金属 /氧化硅之间的界面热导 没有明显的影响。

样品	金属层	粘附层	界面热导/MWm <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup>
А	A1	无	77
В	A1	Cr	76
С	A1	Ti	172
D	Au	无	40
Е	Au	Cr	40
F	Au	Ti	81

表 4.2 不同样品界面热导

# 4.3 分析与讨论

#### 4.3.1 金属层

通过该实验我们可以看到铝与氧化硅之间的结合比金与氧化硅之间的结合 更加紧密,这与经典的界面热导预测模型扩散不匹配模型(DMM)的结果趋势相 同。金属与氧化硅之间的热传导由声子主导。DMM 认为声子在界面的散射基于三 个假设<sup>[83]</sup>:1.声子为弹性散射(散射前后频率不变);2.声子为广泛散射(散射 前后波矢量与模态与散射后的波矢量与模态无关);3.构成界面的两边材料为弹 性各向同性(所有晶向上,纵向和横向声子速度不变)。图 4.3 显示了 DMM 中声 子在界面的散射。



图 4.3 DMM 中声子在界面的散射

从材料 1 到材料 2 的总热通量为单位时间入射到界面单位面积内的所有不同频率和不同入射角度的声子总和。单位面积内给定声子频率ν与入射角度(θ和 γ)的声子总数N为:

$$N = \frac{N_{1,j}(\nu,T)}{4\pi} d\Omega c_{1,j} \cos\theta \qquad (4.1)$$

式中 $c_{1,j}$ 为材料 1 中模态为j的声子速度(模态有一个纵向,两个横向), $d\Omega$  =

 $d\gamma sin\theta d\theta$  .

$$N_{1,j}(\mathbf{v},T) = \frac{\mathbf{v}^2}{2\pi^2 c_{1,j}^3 \left[ \exp\left(\frac{\hbar \mathbf{v}}{k_B T}\right) - 1 \right]}$$
(4.2)

式中 $k_B$ 为玻尔兹曼常数, $\hbar$ 为普朗克常量除以 $2\pi$ 。所以单位面积从材料 1 到材料 2 的热通量为:

 $\frac{Q_{1\to2}^{gross}(T)}{A} = \frac{1}{2} \sum_{j} \int_{0}^{2\pi} \int_{0}^{\nu_{1}^{max}} N_{1,j}(\nu,T) \hbar \nu c_{1,j} \alpha_{1\to2}(\theta,j,\nu) \cos\theta \sin\theta d\theta d\omega \quad (4.3)$ 

式中 $v_1^{max}$ 为材料 1 中声子的最大频率,  $\alpha_{1 \rightarrow 2}(\theta, j, v)$ 为给定模态, 给定频率, 给定 入射角的声子从材料 1 到材料 2 的穿透系数。当 $(T_2 - T_1)/T_2$ 很小时,  $T_1$ 和 $T_2$ 分 别为材料 1 和材料 2 的温度, 界面热导可以表示为:

$$h_{Bd} = \frac{Q_{1 \to 2}^{gross}(T_2) - Q_{1 \to 2}^{gross}(T_1)}{A(T_2 - T_1)}$$
(4.4)

当 $T_1$ 和 $T_2$ 非常接近的时候,界面热导为单位面积热通量 $\frac{Q_{1\rightarrow 2}^{gross}(T)}{A}$ 对温度 T 的偏导。 基于 DMM 的假设,散射后声子的波矢量和声子的模态与声子的散射无关,只是频 率不变。因此,穿透系数可以被替换为:

$$\alpha_{1\to 2}(\theta, j, \nu) = \alpha_{1\to 2}(\nu) \tag{4.5}$$

另外,利用细致平衡原理<sup>[13]</sup>,穿透系数可表示为声子速度的函数:

$$\alpha_{1\to 2}(\omega) = \frac{\sum_{j} c_{2,j}^{-2}}{\sum_{i,j} c_{i,j}^{-2}}$$
(4.6)

下标"*i*"代表了界面的两边,结合方程(4.2),(4.3)和(4.6)可以得到界面热导的表达式:

$$h_{Bd} = \frac{1}{8\pi^2} \sum_j c_{1,j}^{-2} \int_0^{\nu_1^{max}} \frac{\hbar^2 \nu^4}{k_B T^2} \frac{\exp(\frac{\hbar\nu}{k_B T})}{\left[\exp\left(\frac{\hbar\nu}{k_B T}\right) - 1\right]} \frac{\sum_j c_{2,j}^{-2}}{\sum_{i,j} c_{i,j}^{-2}}$$
(4.7)

将 $\hbar v/k_BT$ 看成一个x,式(4.7)可简化为:

$$h_{Bd} = \frac{1}{8\pi^2} \sum_{j} c_{1,j}^{-2} \int_0^{\frac{T_D}{T}} \frac{k_B^4 T^3}{\hbar^3} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \frac{\sum_{j} c_{2,j}^{-2}}{\sum_{i,j} c_{i,j}^{-2}} dx \qquad (4.8)$$

式中的 $T_D = \hbar v_D / k_B$ , 材料 1 的德拜温度,  $v_D$ 为德拜频率。

根据 DMM 对界面热导的计算公式以及各层材料的声子速度、德拜温度等信息 可计算得到 DMM 预测的金/氧化硅和铝/氧化硅之间的界面热导,分别为 76 MWm<sup>-2</sup>K<sup>-1</sup>和 840 MWm<sup>-2</sup>K<sup>-1</sup>。各层材料的参数如表 4.3 所示。可以发现 DMM 的预测结果与 实际测量结果的趋势相同。主要原因在于铝与氧化硅之间的声子匹配比金和氧化 硅之间的声子匹配更好,而由公式(4.6)可知声子在界面的穿透系数由材料的 声子速度决定,在金/氧化硅界面和铝/氧化硅界面声子的穿透系数分别为 10%和 37.6%,这也解释了该实验的结果,铝/氧化硅界面热导高于金/氧化硅界面热导。

材料	纵向声速/ms⁻¹	横向声速/ms⁻¹	德拜温度/K
A1	6240	3040	428
Au	3390	1290	265
$SiO_2$	6090	4100	550

表 4.3 DMM 计算所需各层材料参数

同时从此也可发现 DMM 理论计算得到的界面热导值还是高于实际测量值,主要原因是界面质量问题<sup>[51]</sup>。首先,DMM 假设的界面为一个理想界面,没有原子间的混合。但是实际的界面在两层材料中间还会有一个过渡层(包含构成界面的两种原子),声子在过渡层中多次散射,从而导致界面热导降低。其次,金属原子在磁控溅射过程中到达基底表面时会造成基底损伤,进一步增强界面的声子散射,降低界面热导。

#### 4.3.2 粘附层

该实验结果还表明,Ti 粘附层对金属/氧化物界面热导的提高具有一定的促进作用。具体来说,对于A1 膜,热导率增加123%,Ti 粘附层和金膜,增加102%,而 Cr 粘附层对金属/氧化物接触的界面热导的影响不大。由于粘附层的存在使金属/氧化硅之间的界面结合从物理吸附变为化学吸附,界面结合强度的增大也导致了界面热导的增大。除此之外,低频声子谱的重叠可以导致更好的声子传输和界面热导的增加,粘附层与氧化硅之间有更大的声子谱重叠。这个也是导致粘附层的存在使金属/氧化硅间界面热导增大的原因之一。

#### 4.3.3 灵敏度分析

双光束飞秒激光测量系统是将实验测量数据与理论传热模型进行拟合,通过 调整各层材料的热物性参数值使测量数据与理论传热模型尽量重合,重合的最好 的热物性参数值即为测量结果。由于是多参数拟合,不同参数的灵敏度也不同, 所以要提高测量的精度,必须要使测量量的拟合灵敏度尽量的高。根据第2章中 公式(2.40)对灵敏度的定义,可以计算得到金属/氧化硅之间界面热导的灵敏 度(此以金/氧化硅界面热导为例)。如图4.4所示,本次实验中金/氧化硅界面 热导的灵敏度很低,最大值不到0.4,这样的拟合灵敏度带来的拟合误差非常大, 造成测量结果不准确。为此提高测量量的灵敏度对利用此测试系统的准确测量具 有重要意义。在下一章节会对此进行改进。



图 4.4 金/氧化硅界面热导灵敏度随时间变化曲线

### 4.4 本章总结

本章节主要介绍了在室温下,通过双光束飞秒激光测试系统对不同金属层以 及不同粘附层的金属/氧化硅界面热导进行测量,具体包括:

1. 在长有 300nm 二氧化硅的硅片上通过磁控溅射镀粘附层(Cr 和 Ti)以及金属层(Au 和 A1),粘附层的厚度和金属层的厚度通过溅射时间、功率、气压等控制,并且利用台阶仪表征。得到金属层厚度~80nm,粘附层厚度~8nm;

2. 通过双光束飞秒激光测试系统测量得到不同样品的界面热导,结果表明A1 和氧化硅之间的界面热导高于 Au 和氧化硅之间的界面热导,Ti 粘附层的存在对 金属/氧化硅的界面热导有显著的提高作用,对金/氧化硅和铝/氧化硅间界面热 导的提升分别为 123%和 102%,而 Cr 粘附层对界面热导的影响不大;

3. 利用 DMM 模型对金/氧化硅以及铝/氧化硅之间的界面热导进行了估算,估算结果与实验结果趋势相同,从声子散射穿透概率的角度分析了铝与氧化硅比金和氧化硅结合更好的原因;

4. 从界面结合强度以及两层材料之间声子谱的重合程度两个方面解释了粘 附层的存在使得界面热导增加的原因

5. 由于该实验前未提前对测量量进行灵敏度的分析,导致选择的测量参数不 合理,拟合灵敏度较低,最终测量结果的准确度较低,应进行改进。

36

### 第5章 粘附层对金/氧化硅界面热导影响

本章节在上一章的基础上对粘附层对金/氧化硅界面热导进行进一步的研究。 考虑到拟合灵敏度对测量结果的重要性,在实验前,首先对灵敏度的影响因素进 行分析,选择合适的测量参数以及对样品结构进行合理设计。由于 Au 与氧化硅 的界面热导相比与 A1 与氧化硅之间的界面热导更低,对具有大量该种结构的设 备散热影响较大,所以本章主要研究粘附层对金/氧化硅间界面热导的影响。且 上个实验中 Cr 对金属/氧化硅界面热导影响不大,这个结果是否由于测量不准确 造成,故这里主要研究 Cr 粘附层对金/氧化硅界面热导的作用,在此基础上,研 究了 Cr 粘附层厚度的影响,并且利用划痕实验法进一步确定 Cr 粘附层的存在 对界面结合强度的影响。

### 5.1 灵敏度分析

TDTR 方法的测量参数对于测量信号的拟合灵敏度大小对测量结果的准确性 意义重大,影响灵敏度的主要因素有加热激光的调制频率,加热激光以及探测激 光的光斑大小,样品各层的热物性参数以及样品的结构。这里根据实际的实验条 件主要研究调制频率,样品结构对金/氧化硅界面热导的影响。

#### 5.1.1 调制频率的影响

调制频率一般的取值范围为 1~10MHz,为研究调制频率对金属/氧化硅界面 热导的影响,保证其它参数不变(探测激光与加热激光光斑直径分别为 6µm 和 9µm),对 80nm 金/300nm 氧化硅/硅结构样品进行灵敏度计算,图 5.1 显示调 制频率对灵敏度的最大值和平均值的影响。由此可以看到随着调制频率的增大, 金/氧化硅界面热导的灵敏度最大值不断增大,平均值先增大后减小。调制频率 除了影响灵敏度之外,对测量信号的幅值大小,测量信噪比等均有影响。调制频 率越大,测量信号的幅值越小,反正,则测量信号的幅值越大。根据第 3 章中对 信噪比的分析可知,调制频率越大,信噪比越小,反之则信噪比越大。此外,调 制频率的具体选择与前置滤波放大装置的选择频率相同,所以具体受限于组装前 置滤波放大装置的电感。综合以上因素,本次实验选择的调制频率为7.3MHz。



图 5.1 灵敏度最大值与平均值随调制频率的变化

#### 5.1.2 样品结构影响

#### 1. 样品组成影响

金/氧化硅界面热导的灵敏度相比于金/硅界面热导的灵敏度来说低很多,主 要是由于在热穿透深度内,界面热导越小,界面热阻越大,传热越缓慢,对测量 信号的影响越大,灵敏度高<sup>[64]</sup>。而硅的热导率比氧化硅的热导率大很多,金/氧 化硅结构在热传导中主要集中在氧化硅层,所以界面的灵敏度不高,氧化硅的热 导率灵敏度很高。这是样品本身的组成以及各层材料的热物性参数造成的影响, 在本次实验中,这个因素没有办法改进。

#### 2. 金属层厚度影响

金属层作为温度传感器,它的厚度选择需要合理规划。一方面,金属层需要 足够厚,保证飞秒激光不会直接透过金属层到达基底上,产生自己的瞬态热反射 信号与金属层表面的瞬态热反射信号重叠。另一方面,如果金属层过于厚,金属 层内吸收激光能被激发的电子会干扰结果<sup>[14]</sup>。这里选择的可行研究范围为 40~120nm,为了研究金属层厚度对金/氧化硅界面热导灵敏度的影响,保证其它 参数不变,选择调制频率为7.3MHz,计算不同金属层厚度下,金/氧化硅界面热 导对测量信号的灵敏度。结果如图5.2所示。从图中可以看到,金属层厚度越小, 金/氧化硅界面热导的灵敏度越大,故这里选择在氧化硅上镀 40nm 厚的金薄膜。

38



图 5.2 灵敏度最大值与平均值随金属层厚度的变化

#### 3. 氧化硅厚度影响

氧化硅层的厚度主要影响的是氧化硅和硅之间的界面热导,不过对金/氧化 硅之间的界面热导也有作用。本实验测量量为金/氧化硅之间的界面热导,要使 该参数的灵敏度尽量高,使其它参数的灵敏度尽量低,避免其它高灵敏度的参数 对金/氧化硅的界面热导测量结果产生影响。图 5.3 显示了灵敏度的最大值与平 均值随氧化硅厚度的变化曲线(调制频率为 7.3MHz,Au 层厚度为 40nm,探测激 光与加热激光的光斑直径分别为 6 μ m 和 9 μ m)。从该图中我们可以看到氧化硅 的厚度在 280~480nm 的范围内对金/氧化硅灵敏度的影响不是很大。且氧化硅层 是通过热氧化法生长而成,最终用膜厚仪测得氧化硅的厚度~470nm。可以看到, 按这样的测量参数和样品结构,金/氧化硅间界面热导对测量信号的灵敏度可达 0.1 以上,比之前的最大值 0.04 还要高 1.5 倍,测量精度大大提高。



图 5.3 灵敏度的最大值与平均值随氧化硅厚度的变化

# 5.2 样品制备与表征

本文实验所使用的样品为具有不同厚度 Cr 粘附层的金/氧化硅薄膜结构样

品。首先在硅片表面通过热氧化法生长厚度~470 nm 的二氧化硅,二氧化硅层厚 度通过膜厚仪测得。接着把样品依次放入酒精,丙酮和去离子水中清洗,再用氮 气吹干样品。最后通过磁控溅射在二氧化硅表面镀 Cr 粘附层以及 Au 薄膜, Cr 粘附以及 Au 薄膜的厚度通过溅射时间、功率、气压等控制,并且利用台阶仪表 征。粘附层 Cr 的厚度从 0 到 4nm 不等, Au 薄膜的厚度~40nm 表 5.1 显示样品细 节配置,图 5.4 为样品横截面示意图。

样品	粘附层厚度/nm
А	0
В	0.5
С	1
D	2
E	4

表 5.1 样品细	I节
-----------	----



图 5.4 样品横截面示意图

# 5.3 界面热导测量

本次实验中加热激光与探测激光在样品表面的光斑直径分别为 9 µm和 6 µm。其它测量方式与第 4 章中所描述的相同。图 5.5 展示了样品热测量的实验 数据与最佳的拟合曲线。



图 5.5 实验数据与最佳拟合曲线

通过实验结果可以得到, Cr 粘附层的存在使金/氧化硅间界面热导增大约 1 倍,不过当 Cr 粘附层的厚度从 0.5 nm 增加到 4 nm,金/氧化硅间的界面热导的 变化不显著。

### 5.4 界面结合强度测量

本文中用界面结合力来表征界面结合强度。纳米划痕实验法,又称纳米划入 技术被广泛运用于微纳米薄膜界面结合强度的测量<sup>[65]</sup>。图 5.6 为纳米划痕实验的 示意图。如图 3 所示,实验中纳米压头在样品表面按设定的速度滑行,同时在垂 直方向上给压头施加连续增大的载荷,直到薄膜与基底脱离,将薄膜从基底脱离 的最小压力(临界载荷*L*<sub>c</sub>)作为界面结合强度的度量(界面结合力)。本文实验 中采用三棱锥型纳米压头,压头曲率半径为 50nm。压头移动速度为 1/3 µ m/s, 横向移动距离为 10 µ m,法向加载 0-400 µ N 连续变化的载荷,每种样品在 5 个 不同位置进行实验。



图 5.6 纳米划痕实验示意图

通过纳米划痕实验得到随时间变化的切向力,法向力,划入深度数据,传统 方法为观察切向力以及划入深度的突变,从而得到划破时刻的临界载荷。图 5.7 中(a)和(b)分别显示了样品 A 和样品 E 的切向力,划入深度以及法向力随时 间变化的曲线。从图中可以看到,没有镀 Cr 粘附层的金/氧化硅样品的界面结合 力小, 划破瞬间的突变很明显, 而镀 Cr 粘附层后, 金/氧化硅间的界面结合力增 大, 划破瞬间的突变不明显。也由于这个原因, 用传统的观察法得到具有不同厚 度 Cr 粘附层的金/氧化硅间界面结合力存在困难。对此, 根据划破前后切向力曲 线的平滑程度, 给出每种样品五组数据的切向力随时间变化的标准差值, 规定标 准差值大于 4 就认为已划破, 将此时刻的法向力值定为临界载荷, 即界面结合力。 表 5.2 展示了五种样品的界面结合力, Cr 粘附层厚度对界面结合力的增幅作用 不明显。



图 5.7 切向力, 划入深度和法向力随时间变化的曲线。(a) 样品 A; (b) 样品 E

样品	界面结合力/µN
А	95
В	171
С	153
D	195
Е	175

表 5.2 五种样品的界面结合力

# 5.5 分析与讨论

图 5.8 显示了五种样品的界面热导与界面结合力随 Cr 粘附层厚度的变化。 由图中可以看到, Cr 粘附层的存在对金/氧化硅间的界面结合力以及界面热导都 有积极作用,前者主要由于 Cr 粘附层的存在使金/氧化硅之间的界面结合从物理 吸附变为化学吸附,从而使得界面结合力增大,界面结合强度的增大也导致了界 面热导的增大。除此之外,由于 Cr 粘附层是金属薄膜,金属与金属之间的界面 热阻(界面热导的倒数)通常比金属与非金属之间的界面热阻低一个数量级<sup>[19]</sup>, 在金/氧化硅界面传热中起主导作用的为 Cr 与氧化硅之间的界面热导。在金属与 非金属的界面,声子为主要传热的载流子。Cr 的德拜温度(630K)比起 Au 的德 拜温度(165 K)来说更接近氧化硅的德拜温度(550 K)<sup>[13, 39]</sup>,这意味着 Cr 的 声子频率分布更接近于氧化硅的声子频率分布。因此,在 Cr 与氧化硅界面声子 更容易通过,这个也是导致 Cr 粘附层的存在使金/氧化硅间界面热导增大的原因 之一。这里采用 DMM 模型对金/氧化硅以及铬/氧化硅间的界面热导进行估测,根 据第4章中的公式(4.8)以及表 5.3 给出的声子特征参数可计算得到金/氧化硅 以及铬/氧化硅之间的界面热导分别为 76 MWm<sup>-2</sup>K<sup>-1</sup>和 1868 MWm<sup>-2</sup>K<sup>-1</sup>。DMM 计算结果 同时也显示了 Cr 粘附层的存在对金/氧化硅间界面热导的提升确实有重要的积 极作用。Wang 等人<sup>[66]</sup>研究了不同铜层厚度对金表面三聚氰胺吸附作用的影响, 该文章表示 1 层或 2 层铜原子的存在不足以完全覆盖金原子层,而 3 层及以上铜 原子可使得三聚氰胺完全跟铜原子层接触,得到了一个从物理吸附逐步转化为化 学吸附的过程。本文研究中 Cr 粘附层的厚度没有对界面热导产生一个明显逐步 递增的现象主要是由于 Cr 层的厚度已经完全覆盖氧化硅层,使得 Au 和氧化硅之 间的接触直接转变为 Au 和 Cr 以及 Cr 和氧化硅之间的接触。



图 5.8 界面热导与界面结合力随 Cr 粘附层厚度的变化

表 5.3 声子特征参数

材料	横向声速 /ms⁻¹	纵向声速 /ms⁻¹
Au	3390	1290
Cr	7190	6980
$SiO_2$	6090	4100

### 5.6 本章总结

本章节主要介绍了在室温下,通过双光束飞秒激光测试系统对不同厚度 Cr 粘附层的金/氧化硅界面热导进行测量,并且将界面热导与通过划痕实验法得到 的界面结合力进行比较,具体包括:

1. 实验前对金/氧化硅界面热导的拟合灵敏度进行分析,确定合适的样品结

构与测量参数(金属层厚度、氧化硅层厚度、探测激光与加热激光光斑大小以及 调制频率);

2. 在长有 470nm 二氧化硅的硅片上通过磁控溅射镀 Cr 和 Au, 粘附层的厚度 和金属层的厚度通过溅射时间、功率、气压等控制,并且利用台阶仪表征。得到 金属层厚度~40nm,粘附层厚度 0~4nm;

3. 通过双光束飞秒激光测试系统测量得到不同样品的界面热导,结果表明粘附层 Cr 的存在对金属/氧化硅的界面热导有显著的提高作用,而随着 Cr 粘附层的增厚,界面热导有微小的增大趋势,基本不变;

4. 利用划痕实验法对金/氧化硅间的界面结合力进行表征,可以发现 Cr 粘附 层使金/氧化硅间界面结合力增大,而 Cr 粘附层的厚度对界面结合力的影响甚 微;

4. 在粘附层的作用下,金/氧化间的界面热导主要取决于铬/氧化硅之间的界面热导,利用 DMM 模型对金/氧化硅以及铬/氧化硅之间的界面热导进行了估算,估算结果与实验结果趋势相同;

5. 将不同样品的界面结合力与界面结合强度进行对比,界面结合强度与界面 热导成正相关的关系,也印证了粘附层的存在使金与氧化硅之间的结合由物理粘 附转化为化学粘附;

6. 不同厚度的 Cr 粘附层对界面热导没有明显的影响,主要原因为在研究厚度范围内, Cr 原子层已完全覆盖氧化硅层,将 Au 原子与氧化硅隔离开。

44

### 第6章 总结与展望

### 6.1 研究内容总结

随着科技的发展,器件的特征尺寸越来越往极端化发展。而微纳米尺度热传导的应用领域广泛,精确预测热量在微纳米器件中的传导机理对于器件材料的选择,结构的合理设计都存在重要的指导作用。随着飞秒激光技术的发展,TDTR方法称为了用于微纳米尺度传热研究的普遍工具。本文在借鉴前人成果的基础上,基于 TDTR 方法建立了双光束飞秒激光测试系统,并将该方法用于粘附层对金属/氧化硅界面热导的研究。具体内容如下:

1. 基于 TDTR 方法建立了双光束飞秒激光测试系统,利用倍频晶体将加热激 光的波长由 800nm 变为 400nm,并且采用滤光片滤除未被倍频的 800nm 的加热激 光,防止其进入光电探测器,影响探测信号。利用前置滤波放大装置将由方波信 号产生的奇次分量滤除,提高信噪比。在信号连接线以及器件的电源线上放置高 频扼流圈,去除高频干扰信号。

2. 建立层状结构的传热模型,与实验数据进行拟合,得到测试结果。拟合量为信号中的相位信息,但是各个器件会对相位产生一个相位偏移,为去除该初始相位偏移,提出了两种解决方法。一种是在正式测量前利用锁相放大器提供一个相位补偿;另一种是将实验数据先通过数据处理,将偏移相位去掉,得到真实的相位,同相和异相的信息。

3. 测量了含有不同金属层(Au和A1)和不同粘附层(Cr和Ti)的金属/氧化硅之间的界面热导,结果表明Al和氧化硅之间的界面热导高于Au和氧化硅之间的界面热导,Ti粘附层的存在对金属/氧化硅的界面热导的提升作用明显,对金/氧化硅和铝/氧化硅间界面热导的提升分别为123%和102%,而Cr粘附层对界面热导的影响不大。利用DMM模型对两种结构的界面热导进行了估算,其结果与实验结果趋势相同,从声子散射穿透概率的角度分析了铝/氧化硅间界面热导高于金/氧化硅间界面热导。从界面结合强度以及两层材料之间声子谱的重合程度两个方面解释了粘附层的存在使得界面热导增加的原因。由于该实验前未提前对测量量进行灵敏度的分析,导致选择的测量参数不合理,拟合灵敏度较低,最终测量结果的准确度不高,应进行改进。

4. 进一步研究 Cr 粘附层厚度对金/氧化硅之间界面热导的影响。为了提高测量量的拟合灵敏度,实验前对金/氧化硅界面热导的拟合灵敏度进行分析,确定合适的样品结构与测量参数(金属层厚度、氧化硅层厚度、探测激光与加热激光光斑大小以及调制频率)。通过双光束飞秒激光测试系统测量得到不同样品的

界面热导,结果显示粘附层 Cr 的存在提高了金属/氧化硅之间的界面热导,而随着 Cr 粘附层的增厚,界面热导基本不大。为了研究粘附层的存在对界面结合强度的影响,利用划痕实验法对金/氧化硅间的界面结合力进行表征,可以发现 Cr 粘附层使金/氧化硅间界面结合力增大,而 Cr 粘附层的厚度对界面结合力的影响甚微。在粘附层的作用下,金/氧化间的界面热导主要取决于铬/氧化硅之间的界面热导,利用 DMM 模型对金/氧化硅以及铬/氧化硅之间的界面热导进行了估算,估算结果与实验结果趋势相同。将不同样品的界面结合力与界面结合强度进行对比,界面结合强度与界面热导成正相关的关系,也印证了粘附层的存在使金与氧化硅之间的结合由物理粘附转化为化学粘附。不同厚度的 Cr 粘附层对界面热导没有明显的影响,主要原因为在本文研究的粘附层厚度范围内,Cr 原子层已完全覆盖氧化硅层,将 Au 原子与氧化硅隔离开。

### 6.2 展望

TDTR 方法作为一种高时间分辨率,高测量灵敏度,对样品无损的检测技术, 已经被广泛应用于微纳米尺度热传导的研究。希望未来能对该方法做进一步的改 进,使之为微纳米尺度热传导研究做出更多贡献。比如可以通过改变加热激光与 探测激光的光斑聚焦位置,从而可以测得样品内部的径向热传导。建立温控系统, 可以测量界面热导随温度的变化。

界面热导的影响因素研究更一步地完善,找到更多能有效调控确定材料界面 热导的因素与方法。比如热界面材料的加入(铜纳米线、碳纳米管),对样品进 行退火后研究界面热导的变化情况

46

# 参考文献

- [1] 祝捷.飞秒激光抽运探测法纳米材料及界面热运输机理研究[D].北京:中国科学院工程 热物理研究所,2011.
- [2] Goodson KE, Ju YS. 1999. Heat conduction in novel electronic films[J]. Annual Review of Materials Science, 29(1): 261-293.
- [3] Smith AN, Calame JP. 2004. Impact of thin film thermophysical properties on thermal management of wide bandgap solid-state transistors[J]. International journal of thermophysics, 25(2): 409-422.
- [4] Chen G. 1996. Heat transfer in micro-and nanoscale photonic devices[J]. Annual Review of Heat Transfer, 7(7):69.
- [5] Goldsmid H. Thermoelectric refrigeration[M]. Plenum Press, New York, 1964.
- [6] Chen G. 1998. Thermal conductivity and ballistic-phonon transport in the cross-plane direction of superlattices[J]. Physical Review B, 57(23): 14958.
- [7] Harman TC, Taylor PJ, Walsh MP, et al. 2002. Quantum dot superlattice thermoelectric materials and devices[J]. Science, 297(5590): 2229-2232.
- [8] Yang R, Chen G. 2004. Thermal conductivity modeling of periodic two-dimensional nanocomposites[J]. Physical Review B, 69(19): 195316.
- [9] Wellershoff SS, Hohlfeld J, Güdde J, et al. 1999. The role of electron–phonon coupling in femtosecond laser damage of metals[J]. Applied Physics A, 69(1): S99-S107.
- [10] Paddock CA, Eesley GL. 1986. Transient thermoreflectance from thin metal films[J]. Journal of Applied Physics, 60(1): 285-290.
- [11] Clemens BM, Eesley GL, Paddock CA. 1988. Time-resolved thermal transport in compositionally modulated metal films[J]. Physical Review B, 37(3): 1085.
- [12] Capinski WS, Maris HJ. 1996. Improved apparatus for picosecond pump-and-probe optical measurements[J]. Review of Scientific Instruments, 67(8): 2720-2726.
- [13] Stoner RJ, MarisH J. 1993. Kapitza conductance and heat flow between solids at temperatures from 50 to 300 K[J]. Physical Review B, 48(22): 16373.
- [14] Capinski WS, Maris HJ, Ruf T, et al. 1999. Thermal-conductivity measurements of GaAs/AlAs superlattices using a picosecond optical pump-and-probe technique[J]. Physical Review B, 59(12): 8105.
- [15] Norris PM, Caffrey AP, Stevens RJ, et al. 2003. Femtosecond pump–probe nondestructive examination of materials[J]. Review of scientific instruments, 74(1): 400-406.

- [16] Cahill DG. 2004. Analysis of heat flow in layered structures for time-domain thermoreflectance[J]. Review of scientific instruments, 75(12): 5119-5122.
- [17] Costescu RM, Wall MA, Cahill DG. 2003. Thermal conductance of epitaxial interfaces[J]. Physical Review B, 67(5): 054302.
- [18] Lyeo HK, Cahill DG. 2006. Thermal conductance of interfaces between highly dissimilar materials[J]. Physical Review B, 73(14): 144301.
- [19] Gundrum BC, Cahill DG, Averback RS. 2005. Thermal conductance of metal-metal interfaces[J]. Physical Review B, 72(24): 245426.
- [20] Cahill DG, Watanabe F. 2004. Thermal conductivity of isotopically pure and Ge-doped Si epitaxial layers from 300 to 550 K[J]. Physical Review B, 70(23): 235322.
- [21] Schmidt AJ. Optical characterization of thermal transport from the nanoscale to the macroscale[D]. Massachusetts Institute of Technology, 2008.
- [22] 祝捷,唐大伟,程光华等.飞秒激光抽运-探测热反射系统的建立与调试[J].工程热物 理学报,2008,29(7):1227-1230.
- [23] 韩鹏, 唐大伟, 陈光华等. 金属纳米薄膜微尺度热运输过程实验研究[J]. 工程热物理学报, 2008, 29(2): 297-300.
- [24] Eesley GL. 1983. Observation of nonequilibrium electron heating in copper[J]. Physical review letters, 51(23): 2140.
- [25] Fujimoto JG, Liu JM, Ippen EP, et al. 1984. Femtosecond laser interaction with metallic tungsten and nonequilibrium electron and lattice temperatures[J]. Physical Review Letters, 53(19): 1837.
- [26] Elsayed-Ali HE, Norris TB, Pessot MA, et al. 1987. Time-resolved observation of electronphonon relaxation in copper[J]. Physical Review Letters, 58(12): 1212.
- [27] Fann WS, Storz R, Tom HWK, et al. 1992. Direct measurement of nonequilibrium electronenergy distributions in subpicosecond laser-heated gold films[J]. Physical review letters, 68(18): 2834.
- [28] Groeneveld RHM, Sprik R, Lagendijk A. 1992. Effect of a nonthermal electron distribution on the electron-phonon energy relaxation process in noble metals[J]. Physical review B, 45(9): 5079.
- [29] Hostetler JL, Smith AN, Czajkowsky DM, et al. 1999. Measurement of the electron-phonon coupling factor dependence on film thickness and grain size in Au, Cr, and Al[J]. Applied Optics, 38(16): 3614-3620.
- [30] Qiu TQ, Tien CL. 1993. Size effects on nonequilibrium laser heating of metal films[J]. Journal of Heat Transfer, 115(4): 842-847.

- [31]Brorson SD, Kazeroonian A, Moodera JS, et al. 1990. Femtosecond room-temperature measurement of the electron-phonon coupling constant γ in metallic superconductors[J]. Physical Review Letters, 64(18): 2172.
- [32]Zhu TC, Maris HJ, Tauc J. 1991. Attenuation of longitudinal-acoustic phonons in amorphous SiO 2 at frequencies up to 440 GHz[J]. Physical Review B, 44(9): 4281.
- [33] Lin HN, Stoner RJ, Maris HJ, et al. 1991. Phonon attenuation and velocity measurements in transparent materials by picosecond acoustic interferometry[J]. Journal of applied physics, 69(7): 3816-3822.
- [34] Thomsen C, Grahn HT, Maris HJ, et al. 1986. Picosecond interferometric technique for study of phonons in the Brillouin frequency range[J]. Optics communications, 60(1-2): 55-58.
- [35] Caffrey AP, Hopkins PE, Klopf JM, et al. 2005. Thin film non-noble transition metal thermophysical properties[J]. Microscale Thermophysical Engineering, 9(4): 365-377.
- [36] Schmidt AJ, Collins KC, Minnich AJ, et al. 2010. Thermal conductance and phonon transmissivity of metal–graphite interfaces[J]. Journal of Applied Physics, 107(10): 104907.
- [37] Matsui G, Kato H. 2011. Analysis of thermal diffusivity of Ti thin film by thermoreflectance and periodic heating technique[J]. Review of Scientific Instruments, 82(3): 034905.
- [38] Komarov PL, Burzo MG, Kaytaz G, et al. 2003. Transient thermo-reflectance measurements of the thermal conductivity and interface resistance of metallized natural and isotopically-pure silicon[J]. Microelectronics journal, 34(12): 1115-1118.
- [39] Stevens RJ, Smith AN, Norris PM. 2005. Measurement of thermal boundary conductance of a series of metal-dielectric interfaces by the transient thermoreflectance technique[J]. Journal of Heat Transfer, 127(3): 315-322.
- [40] Hopkins PE, Salaway RN, Stevens RJ, et al. 2007. Temperature-Dependent Thermal Boundary Conductance at Al/Al 2 O 3 and Pt/Al 2 O 3 Interfaces[J]. International Journal of Thermophysics, 28(3): 947-957.
- [41] Hopkins PE, Norris PM, Stevens RJ, et al. 2008. Influence of interfacial mixing on thermal boundary conductance across a chromium/silicon interface[J]. Journal of Heat Transfer, 130(6): 062402.
- [42] Norris PM, Hopkins PE. 2009. Examining interfacial diffuse phonon scattering through transient thermoreflectance measurements of thermal boundary conductance[J]. Journal of Heat Transfer, 131(4): 043207.
- [43] Collins KC, Chen S, Chen G. 2010. Effects of surface chemistry on thermal conductance at aluminum–diamond interfaces[J]. Applied Physics Letters, 97(8): 083102.
- [44] Schmidt AJ, Collins KC, Minnich AJ, et al. 2010. Thermal conductance and phonon

transmissivity of metal-graphite interfaces[J]. Journal of Applied Physics, 107(10): 104907.

- [45] Koh YK, Bae MH, Cahill DG, et al. 2010. Heat conduction across monolayer and few-layer graphenes[J]. Nano letters, 10(11): 4363-4368.
- [46] Ge Z, Cahill DG, Braun PV. 2006. Thermal conductance of hydrophilic and hydrophobic interfaces[J]. Physical review letters, 96(18): 186101.
- [47] Schmidt A, Chiesa M, Chen X, et al. 2008. An optical pump-probe technique for measuring the thermal conductivity of liquids[J]. Review of Scientific Instruments, 79(6): 064902.
- [48] Zhu J, Tang D, Wang W, et al. 2010. Ultrafast thermoreflectance techniques for measuring thermal conductivity and interface thermal conductance of thin films[J]. Journal of Applied Physics, 108(9): 094315.
- [49] Little WA. 1959. The transport of heat between dissimilar solids at low temperatures[J]. Canadian Journal of Physics, 37(3):334-349.
- [50] Swartz ET, Pohl RO. 1989. Thermal boundary resistance[J]. Reviews of modern physics, 61(3): 605.
- [51] Zhang CW, Bi KD, Wang JL, et al. 2012. Measurement of thermal boundary conductance between metal and dielectric materials using femtosecond laser transient thermoreflectance technique[J]. Science China Technological Sciences, 55(4):1044-1049.
- [52] Duda JC, Yang CYP, Foley BM, et al. 2013. Influence of interfacial properties on thermal transport at gold:silicon contacts[J]. Applied Physics Letters, 102(8):081902.
- [53] Duda JC, Hopkins PE. 2012. Systematically controlling Kapitza conductance via chemical etching[J]. Applied Physics Letters, 100(11): 111602.
- [54] Losego MD, Grady ME, Sottos NR, et al. 2012. Effects of chemical bonding on heat transport across interfaces[J]. Nature materials, 11(6): 502.
- [55] 朱丽丹,唐大伟.基于飞秒激光抽运-探测技术的纳米薄膜热运输特性研究[D].北京: 中国科学院研究生院,2012.
- [56] Hohlfeld J, Wellershoff SS, Güdde J, et al. 2000. Electron and lattice dynamics following optical excitation of metals[J]. Chemical Physics, 251(1-3): 237-258.
- [57] Schoenlein RW, Lin WZ, Fujimoto JG, et al. 1987. Femtosecond studies of nonequilibrium electronic processes in metals[J]. Physical Review Letters, 58(16): 1680.
- [58] Brorson SD, Fujimoto JG, Ippen EP. 1987. Femtosecond electronic heat-transport dynamics in thin gold films[J]. Physical Review Letters, 59(17): 1962.
- [59] Ashcroft NW. Mermin ND. Solid State Physics[M]. Holt Reinhart and Winston, New York, 1976.
- [60] Henry AS, Chen G. 2008. Spectral phonon transport properties of silicon based on molecular

dynamics simulations and lattice dynamics[J]. Journal of Computational and Theoretical Nanoscience, 5(2): 141-152.

- [61] Carslaw HS, Jaeger JC. Conduction of heat in solids[M]. Oxford: Clarendon Press, New York, 1959:109-112.
- [62] Bergman TL, Lavine AS, Incropera FP, et al. Introduction to heat transfer[M]. John Wiley & Sons, 2011:899-918.
- [63] Cahill DG, Bullen A, Seung-Min L. 2000. Interface thermal conductance and the thermal conductivity of multilayer thin films[J]. High Temperatures High Pressures, 32(2): 135-142.
- [64] 孙方远.飞秒激光抽运探测法固液界面热输运机理研究[D]. 北京: 中国科学院研究生院, 2014.
- [65] 张泰. 微/纳米力学测试技术及其应用[M]. 北京: 机械工业出版社, 2005.
- [66] Wang L, Li P, Shi H, et al. 2017. Thickness-Dependent Adsorption of Melamine on Cu/Au (111) Films[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 121(14): 7977-7984.

### 致 谢

今年就是在科大的最后一年了,也是我来合肥的第七个年头。想起当初毅然 地选择了这个城市,选择了这所大学,这七年是我人生中一段非常难忘的经历。 我能成就今天的自己,离不开老师的指导,同学的帮助,朋友的关怀,在此我真 诚地感谢所有对我有过善意的人。

首先感谢我的导师赵旸教授,此论文是在导师耐心的指点和细心的帮助下完成的,赵旸老师在微纳米尺度传热领域的见识广博,学术功底深厚,见解独到。 每次实验在遇到瓶颈或者棘手的问题时,赵老师都会认真地帮我分析解决方法。 写的论文以及做的报告导师都会认真帮我检查,提出宝贵的意见和建议。赵老师 积极向上的生活态度,认真严谨的科学研究,踏实肯干的工作态度使我获益匪浅, 受用一生。在此,向她致以最诚挚的感谢!

感谢辜萍老师给我提供测量样品界面结合力的纳米压痕仪,并且在百忙之中 耐心地帮助我进行样品测试,且对最后的实验数据处理提出了建设性意见。

本实验系统的搭建要特别感谢东南大学九龙湖校区飞秒激光探测实验室的 陈伟宇博士和陶毅师兄。陈伟宇博士对 TDTR 方法的研究程度颇高,对双光束飞 秒激光测试系统的调试问题、测量问题都非常熟悉,并热心地指导我们系统搭建 所需要注意的问题,仪器设备的选择以及光路调试的要点,他改良过后的双光束 飞秒激光探测系统为我实验室双光束飞秒激光测试系统的搭建提供了有用的参 考范例。陶毅师兄对 Matlab 拟合程序的编写应用,实验系统问题解决也给我带 来了很多帮助,甚至还亲自来我实验室帮我分析探测激光光路存在的不足,并提 出解决方案。真心感谢他们无私的帮助。

感谢本实验室刘亚同学,该实验系统的搭建主要由我们两个负责,跟她在一 起合作非常愉快,且经常一起探讨实验的问题,相互监督,相互协作,共同进度, 感谢一路有你。

感谢本实验室陈列师兄以及张鹏师弟为我样品设计提出有用的想法,并且在 样品结构设计的摸索阶段(提高灵敏度)不断给予改进建议。由于我没有操作磁 控溅射的权限,所以经常麻烦张鹏师弟帮我进行样品金属薄膜以及粘附层的溅射 镀膜。除此之外,感谢实验室所有的师弟师妹们,希望你们也能越来越棒。

感谢本校微纳研究与制造中心为我样品的制备与表征提供设备。感谢中心的 王秀霞工程师,魏钰工程师,彭金兰工程师等对我的帮助以及指导。感谢朱伍林 老师为我样品二氧化硅层的生长提供热氧化炉,并且热心地指导我该仪器设备的 使用。

53

感谢班上所有对我有过帮助的同学,感谢室友的陪伴,感谢爸爸妈妈的支持 与奉献,你们的鼓励是我前进最大的动力。谢谢!

2018年6月

# 在读期间发表的学术论文与取得的其他研究成果

### 已发表论文:

- [1] 戴超伦, 刘亚, 赵旸. 铬粘附层对金/二氧化硅界面热导影响研究[J]. 应用 激光, 2018 (已录用).
- [2] Liu Y, Dai C, Pei Y, et al. 2018. Thermal interfacial coupling between electroplated copper and indium[J]. Materials Research Express, 5(9):096416.

### 参加会议:

[1] INFLUENCE OF ADHESION LAYERS ON THERMAL BOUNDARY CONDUCTANCE AT METAL AND SIO2 CONTACTS. 全文.
2017,第一届亚洲热学会(ACTS).
[2] 对金属-氧化硅纳米薄膜结构热传导的实验研究. 全文.
2015,第十四届全国实验力学会.