双超短激光脉冲辐照下脉冲间延迟与几何约束对薄金属靶损伤及光学特性的影响

George D. Tsibidis[1,a)]

[1]电子结构与激光研究所（IESL），研究与技术基金会（FORTH），Vassilika Vouton，70013，伊拉克利翁，克里特，希腊

a) 通讯作者：tsibidis@iesl.forth.gr

摘要

飞秒脉冲激光系统是实现材料微米/纳米尺度高精度结构化的有力工具。影响超快激光-材料相互作用效果的一个关键参数是激光诱导损伤阈值（LIDT），其定义为引起材料表面不可逆改性所需的最低激光能量密度。尽管单脉冲损伤机制已得到广泛研究，但对于双脉冲飞秒辐照下薄金属膜的响应，尤其是当薄膜厚度与光学穿透深度处于同一量级时，通常仍缺乏研究。本文对双脉冲激发条件下能量沉积、热化过程及光学参数变化的时空演化进行了严谨的理论研究。分析考察了脉冲间延迟和薄膜厚度等关键参数，以评估它们对一系列具有技术应用价值的金属——金、银、铜、铝、镍、钛、铬、铂、钨、钼及不锈钢（100Cr6）——的LIDT的影响。计算框架整合了多尺度模型，涵盖激光能量吸收、非平衡电子动力学、电子-声子耦合以及随后的热扩散。比较分析凸显了受控双脉冲辐照方案在调控能量耦合效率、提高激光诱导改性的空间选择性，以及为常用工业材料编制全面LIDT数据库方面的潜力。本研究旨在为广泛金属体系中的先进激光微加工和纳米制造方案的设计与优化提供坚实基础。

1. 引言

超短脉冲激光通过实现高度局域化的能量传递并尽量减少热影响，显著推动了精密材料加工的发展。其对能量沉积的精确控制能力，使超快激光成为加工多种材料（包括金属、电介质、半导体和聚合物）微/纳米尺度结构的理想工具 [1]。在已开发的多种超短激光技术中，双脉冲辐照是一种颇具前景的方法：两个激光脉冲之间的时间延迟为飞秒至皮秒量级，有望提升对激光与材料相互作用的控制能力。通过调节脉冲间延迟，可以控制脉冲对电子激发、能量吸收和晶格加热的累积效应。大量实验和理论研究表明，双脉冲方案既可能增强，也可能抑制材料去除，具体取决于延迟、能量密度以及靶材的固有性质 [2-14]。

另一方面，激光诱导损伤阈值（LIDT）是任何基于激光的材料加工方案中的一个基本参数，指引发靶材发生不可逆变化（即熔化）所需的最低能量密度。准确预测和控制 LIDT 对于优化加工效率和确保结构完整性都至关重要。此前的研究表明，靶材的几何形状会使 LIDT 的评估更加复杂，尤其是在材料厚度与光学穿透深度相当的薄膜或纳米结构层中 [15-22]。在这些情况下，热约束似乎尤为显著，从而影响其相较于块体材料的损伤机制 [15]。此外，研究还表明，金属的光学和热物理性质，包括反射率、吸收系数、电子-声子耦合强度和热导率，显然对激光辐照期间及之后能量的吸收、分布和耗散方式起着关键作用 [23-26]。

尽管大多数研究都聚焦于确定单脉冲激发下的 LIDT [15-22], , 但对于这一阈值在双脉冲激发下如何变化，尤其是在金属体系中，至今仍缺乏研究。尽管激光加工技术不断进步，但针对多种金属在强激发下材料厚度与脉冲间时间延迟如何共同影响损伤阈值的系统性比较研究仍然不足。

为弥补上述知识空白，本研究全面探讨了材料性质、脉冲间延迟和材料厚度对金属靶材激光诱导损伤行为的影响，研究对象为受到具有时间延迟的超短激光脉冲辐照的金属靶材。我们选取了多种常用且与工业密切相关的金属，包括金、银、铜、铝、镍、钛、铬、铂、钨、钼和 100Cr6，以揭示不同材料的特性趋势。本研究采用基于双温模型（TTM）的理论方法，模拟电子与晶格子系统的超快动力学，并纳入能量吸收、电子-声子弛豫和热扩散 [15, 25, 27]。通过系统改变脉冲间延迟和薄膜厚度开展研究，以确定激光诱导损伤增强或减弱的条件，同时评估光学参数与薄膜厚度及脉冲延迟之间的相关性。

2. 理论模型

本研究的主要目标是阐明材料内禀参数和外部激光参数对双脉冲辐照下激光诱导损伤阈值（LIDT）的调控作用。为模拟金属-介质双层结构中的超快动力学和热效应，采用一维双温模型（1D-TTM）[27]，通过一组耦合速率方程（方程1）进行描述。该模型考虑了激光波长为$\lambda_L = 1026$ 纳米、脉冲持续时间为τ_p =170 飞秒的飞秒激光脉冲，并假设由于激光光斑尺寸相对于薄膜厚度较大（即半径为~15 μ米），横向均匀性成立[15]。因此，可沿能量传播方向采用一维模型。模型中还纳入了介电基底的存在（方程1）。尽管也可以使用其他类型的材料，但本文将熔融石英作为基底[28]

$$
\begin{aligned}
C_e^{(m)}\frac{\partial T_e^{(m)}}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial z}\left(k_e^{(m)}\frac{\partial T_e^{(m)}}{\partial z}\right) - G_{eL}^{(m)}\left(T_e^{(m)} - T_L^{(m)}\right) + S^{(m)} \\
C_L^{(m)}\frac{\partial T_L^{(m)}}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial z}\left(k_L^{(m)}\frac{\partial T_L^{(m)}}{\partial z}\right) + G_{eL}^{(m)}\left(T_e^{(m)} - T_L^{(m)}\right) \\
C_L^{(S)}\frac{\partial T_L^{(S)}}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial z}\left(k_L^{(S)}\frac{\partial T_L^{(S)}}{\partial z}\right) + S^{(S)}
\end{aligned}
\qquad (1)
$$

其中，下标“m”（或“S”）表示薄膜（或基底）。在方程1中， $T_e^{(m)}$ 和$T_L^{(m)}$ 分别对应金属薄膜的电子与晶格温度。金属的热物理性质，例如电子 $C_e^{(m)}$ 和晶格 $C_L^{(m)}$ 体积热容、电子 $k_e^{(m)}$ （$= k_{e0}^{(m)} \quad {}^{B_e T_e\,(m)\,A_e\,(T_e\,(m))^2 + B_e T_L\,(m)}$）热导率、电子-声子耦合强度$G_{eL}^{(m)}$、 A_e、 B_e 以及方程1中的其他模型热物理参数，均列于表1中。需要强调的是，金属中的热传导主要由电子控制，这意味着晶格的热导率显著小于电子系统的热导率。为反映这一差异，$k_L^{(m)}$ 被近似为电子热导率的一个较小分数，例如（$k_L^{(m)}$=0.01$k_e^{(m)}$），这一约定已被先前研究采用[29, 30]。

式1中的量$S^{(m)}$ 表示向金属表面输送能量的激光诱导源项，其足以激发薄膜内的载流子。由于本研究关注光激发薄膜的效应，必须考虑若干关键因素：（i）部分激光能量被薄膜吸收，而另一部分透射进入基底；（ii）反射率和透射率受空气/金属界面与金属/基底界面处多次反射的影响；（iii）透射进入基底的能量不足以产生激发载流子。因此，式1中的第三个方程包含一项仅加热基底晶格的$S^{(S)}$；$T_L^{(S)}$、 $C_L^{(S)}$、 $k_L^{(S)}$分别表示基底温度、体积热容和热导率。用于描述厚度为d的金属表面激发的源项$S^{(m)}$ 的表达式由以下[16]给出

$$S^{(m)}=\frac{(1-R-T)\sqrt{4\log(2)}F}{2\sqrt{\pi}\tau_p(\alpha^{-1}+L_b)}\frac{1}{(1-\exp(-d/(\alpha^{-1}+L_b))}\left[\exp\left(-4\log(2)\left(\frac{t-3t_p}{t_p}\right)^2\right)+\exp\left(-4\log(2)\left(\frac{t-3t_p-t_d}{t_p}\right)^2\right)\right] \quad (2)$$

其中，R和T分别表示反射率和透射率，L_b 对应于弹道长度，α 为与波长相关的吸收系数，F为激光束的峰值能量通量。弹道输运也被纳入该表达式，因为已证明它在材料[15, 16]的响应中起着重要作用。最后，式2中的t_d 表示构成双脉冲的两个脉冲之间的时间延迟。

R、T和吸光度A=*1*-R-T的计算通过采用多重反射理论，并利用以下表达式推导得出[15, 31]（假设光束为p偏振光束）

$$R=|r_{dl}|^2,\quad T=|t_{dl}|^2\tilde{N}_S$$

$$r_{dl}=\frac{r_{am}+r_{mS}e^{2\beta j}}{1+r_{am}r_{mS}e^{2\beta j}},\quad t_{dl}=\frac{t_{am}t_{mS}e^{\beta j}}{1+r_{am}r_{mS}e^{2\beta j}} \quad (3)$$

$$\beta=2\pi d/\lambda_L, r_{CD}=\frac{\tilde{N}_D-\tilde{N}_C}{\tilde{N}_D+\tilde{N}_C},\quad t_{CD}=\frac{2\tilde{N}_C}{\tilde{N}_D+\tilde{N}_C}$$

其中，指标C=a,m和D=m,S分别表征各材料（“a”“m”“S”分别代表“空气”“金属”和“基底”）。空气、金属和基底等材料的复折射率分别表示为$\tilde{N}_a=1,\tilde{N}_m=Re(\tilde{N}_m)+Im(\tilde{N}_m)j,\ \tilde{N}_S=Re(\tilde{N}_s)$。鉴于基底材料采用熔融石英玻璃，$Re(\tilde{N}_s)(\lambda_L=1026\,nm)\cong 1.4501$ [32]。该方法可用于任何基底[28]。各金属介电函数的计算基于Rakic等人的分析，并采用德鲁德-洛伦兹模型（假设带间跃迁和带内跃迁均存在）[33]，同时考虑倒数的温度依赖性

电子弛豫时间 τ_e （即 $\tau_e=\left[A_e\left(T_e^{(m)}\right)^2+B_eT_L^{(m)}\right]^{-1}$） [34]。本研究所考察金属在 300 K 下的折射率列于表1。

参数	材料										
	Au	Ag	Cu	Al	Ni	Ti	Cr	钢（100Cr6）	W	Pt	Mo
$\tilde{N}_m$（在 λ_L=1026 纳米处）	DL [33]	DL [33]	DL [33]	DL [33]	DL [33]	DL [33]	DL [33]	DL [34]	DL [33]	DL [33]	2.4357+ i4.1672 [35]
$G_{eL}^{(m)}$ [钨$m^{-3}K^{-1}$]	Ab-开始 [36]	Ab-开始 [36]	Ab-开始 [36]	Ab-初始 [36]	Ab-初始 [36]	Ab-初始 [36]	Ab-初始 [36]	Ab-初始 [37]	Ab-初始 [36]	Ab-初始 [36]	Ab-初始 [36]
$C_e^{(m)}$ [$Jm^{-3}K^{-1}$]	Ab-初始 [36]	Ab-初始 [36]	Ab-初始 [36]	Ab-初始 [36]	Ab-初始 [36]	Ab-初始 [36]	$A_gT_e^{(m)}$ [16]	Ab-初始 [37]	Ab-初始 [36]	Ab-初始 [36]	Ab-初始 [36]
$C_L^{(m)}$ [$\times10^6$ 焦耳$\cdot^{-3}K^{-1}$]	2.48 [16]	2.5 [30]	3.3 [16]	2.4 [38]	4.3 [16]	2.35 [39]	3.3 [16]	3.27 [37]	2.5 [40]	2.8 [40]	2.33 [40]
$k_{e0}^{(m)}$ [瓦特$^{-1}K^{-1}$]	318 [16]	428 [30]	401 [16]	235 [38]	90 [16]	21.9 [39]	93.9 [16]	46.6 [37]	173 [40]	72 [40]	138 [40]
A_e [$\times10^7$ 秒$^{-1}K^{-2}$]	1.18 [30]	0.932 [30]	1.28 [30]	0.376 [38]	0.59 [30]	1 [39]	7.9 [29]	0.98 [37]	1 [39]	1 [39]	1 [39]
B_e [$\times10^{11}$ 秒-1K-1]	1.25 [30]	1.02 [30]	1.23 [30]	3.9 [38]	1.4 [30]	1.5 [39]	13.4 [29]	2.8 [37]	1.5 [39]	1.5 [39]	1.5 [39]
T_{melt} [K]	1337 [40]	1234 [40]	1357 [40]	933 [40]	1728 [40]	1941 [40]	2180 [40]	1811 [40]	3695 [40]	2045 [40]	2896 [40]

表 1：材料的光学和热物理性质 （DL 表示德鲁德-洛伦兹模型）；A_g=194 $Jm^{-3}K^{-1}$。

熔融石英玻璃的体积热容为 $C_L^{(S)}$ =1.6×10^6 $Jm^{-3}K^{-1}$，其热导率为$k_L^{(S)}$=1.3 $Wm^{-1}K^{-1}$。采用基于有限差分法的迭代克兰克-尼科尔森格式求解方程 1–3。假设物理系统在 t=0 时处于热平衡，因此，$T_e^{(m)}(z,t=0)=T_L^{(m)}(z,t=0)=$

300 K。假设基底较厚（即 $k_L^{(S)}\frac{\partial T_L^{(S)}}{\partial z}=0$），并在金属表面施加绝热条件（即 $k_e^{(m)}\frac{\partial T_e^{(m)}}{\partial z}=0$）。为数值求解方程 1–3，在顶层与基底之间的界面上采用以下边界条件：$k_L^{(m)}\frac{\partial T_{L_{(m)}}}{\partial z}=k_L^{(S)}\frac{\partial T_{L_{(S)}}}{\partial z}, k_e^{(m)}\frac{\partial T_{e_{(m)}}}{\partial z}=0,$ $T_L^{(m)}=T_L^{(S)}$。评估激光诱导损伤阈值（LIDT）的迭代方法详见补充材料。

3. 结果与分析

A. 损伤阈值

上一节提出的基于物理的理论模型旨在描述金属中电子与晶格子系统的超快动力学、光学行为与热响应。该模型着重详细探究激光子脉冲之间的脉冲间延迟以及材料厚度所起的作用。通过研究几何约束以及与激光脉冲时间间隔相关的吸收能量的影响，该模型阐明了金属的物理性质如何影响激光诱导损伤阈值（LIDT）及其光学特性。这些模拟旨在探究受辐照材料的热行为与光学行为如何取决于金属类型。具体而言，本文进行了详细分析，以阐明金属的本征性质及其热物理参数的瞬态变化如何影响其热响应。该分析涵盖十一种代表性金属，结果按其电子结构所决定的金属特征加以组织：（1）d 带近乎填满的过渡金属：镍、铂、铬和钼；（2）铝；（3）贵金属：金、银、铜；（4）d 带填充不足一半的过渡金属：钨和钛；（5）一种合金：不锈钢。

图1–11展示了基于所诱导热效应分析的结果。更具体而言，图1–11（a、c、d）展示了模拟数据的填充等值线图：（a）显示损伤阈值随脉冲间隔与材料厚度的变化，（c）描绘这些结果如何随材料厚度相对于单脉冲（单脉冲激光诱导损伤阈值）进行标度，（d）说明相对于块体样品预测的偏离。等值线之间的区域以颜色填充，以表示不同的数据范围。等值线层数（或其精确数值）经过调整，以控制数据范围划分的细节程度。此外，图1–11（b）展示了两种不同薄膜厚度下的电子与晶格温度演化：d=20 纳米（与光学穿透深度相当）和d=210 纳米（接近类块体行为）。温度的瞬态变化在F=DT_d^{SP}处计算，其中DT_d^{SP} 表示厚度为d的金属薄膜在单脉冲辐照下的损伤阈值。需要指出的是，模拟结果针对所有材料给出，d的范围为10纳米至310纳米，t_d 从0 fs（单脉冲）到25 ps。因此，当薄膜厚度远小于激光光斑半径时，热传输主要沿深度方向进行。因此，一维描述足以捕捉与损伤阈值确定相关的主导物理机制。相比之下，对于较厚的薄膜或较小的光斑尺寸，横向扩散可能变得显著，需要扩展到二维或三维建模方法，但这超出了当前工作的范围。材料特异性趋势凸显了固有热物理性质在决定损伤行为中的关键作用。模拟表明，金属薄膜的激光诱导损伤阈值在很大程度上由材料性质、几何约束以及双超短激光脉冲的时间间隔之间的相互作用所决定。原则上，每种材料在双超短激光脉冲辐照下的行为由其热学与光学性质决定，具体而言是其电子热导率和电子-声子耦合强度。对所有材料的一个基本观察是，随着薄膜厚度减小（从100纳米降至10纳米），激光诱导损伤阈值显著下降。这一效应十分显著，导致激光诱导损伤阈值相对于块体材料响应降低约73%至88%（图1–11d）；这是由于较小厚度下电子扩散受限所引起的热约束。此外，补充材料中给出的结果展示了材料厚度和脉冲间隔如何影响吸收能量的大小，而这是影响所产生热效应及预测激光诱导损伤阈值的关键因素。下文将针对每种材料详细讨论激光诱导损伤阈值对t_d 和d的依赖关系。图1–11中给出的填充等值线图由针对脉冲间隔和薄膜厚度离散采样的模拟数据生成。等值线中的轻微不规则源于这些离散网格点之间的插值，并不反映物理上的不连续性。网格收敛性测试证实，提高空间或时间分辨率并不影响所计算的损伤阈值或定性行为。更多的等值线会使可见性变差，而更细的网格（即更多的空间和时间点以及更小的步长）会延缓该图的获取，同时行为并不会相对于当前所用结果发生改变。虽然更多等值线可能降低清晰度，但通过增加空间和时间点来细化网格对获取时间的影响极小，且不会改变所观察到的行为。

1. 镍

镍在本研究考察的金属中表现出最为显著的t_d依赖响应之一。模拟结果表明，在较短的脉冲间延迟（$t_d<\tau_{e\text{-}ph}\approx$8-10 ps [21, 24] 以及补充材料）和相对较大的厚度下，损伤阈值（在图1（a、c）中称为DT）首先下降，随后在脉冲间隔接近电子-声子弛豫时间$\tau_{e\text{-}ph}$时出现最小值，之后激光诱导损伤阈值上升并弛豫至单脉冲激光诱导损伤阈值。将激光诱导损伤阈值结果投影到所达到的最高晶格温度上（即该温度与激光诱导损伤阈值呈反比关系）表明，它起初升高，然后在$t_d\approx \tau_{e\text{-}声子}$处达到最大值，随后缓慢下降。要解释材料表面激光诱导损伤阈值与最高温度的这种非单调行为，需要对超快现象和热效应以及受辐照固体的热物理性质进行分析。根据表I，镍具有较强的电子-声子耦合强度和中等热导率，因此在双脉冲飞秒激发下表现出独特的超快能量弛豫途径。以下物理过程发生在由脉冲间隔范围相对于$\tau_{e\text{-}ph}$所决定的三个时间尺度上：

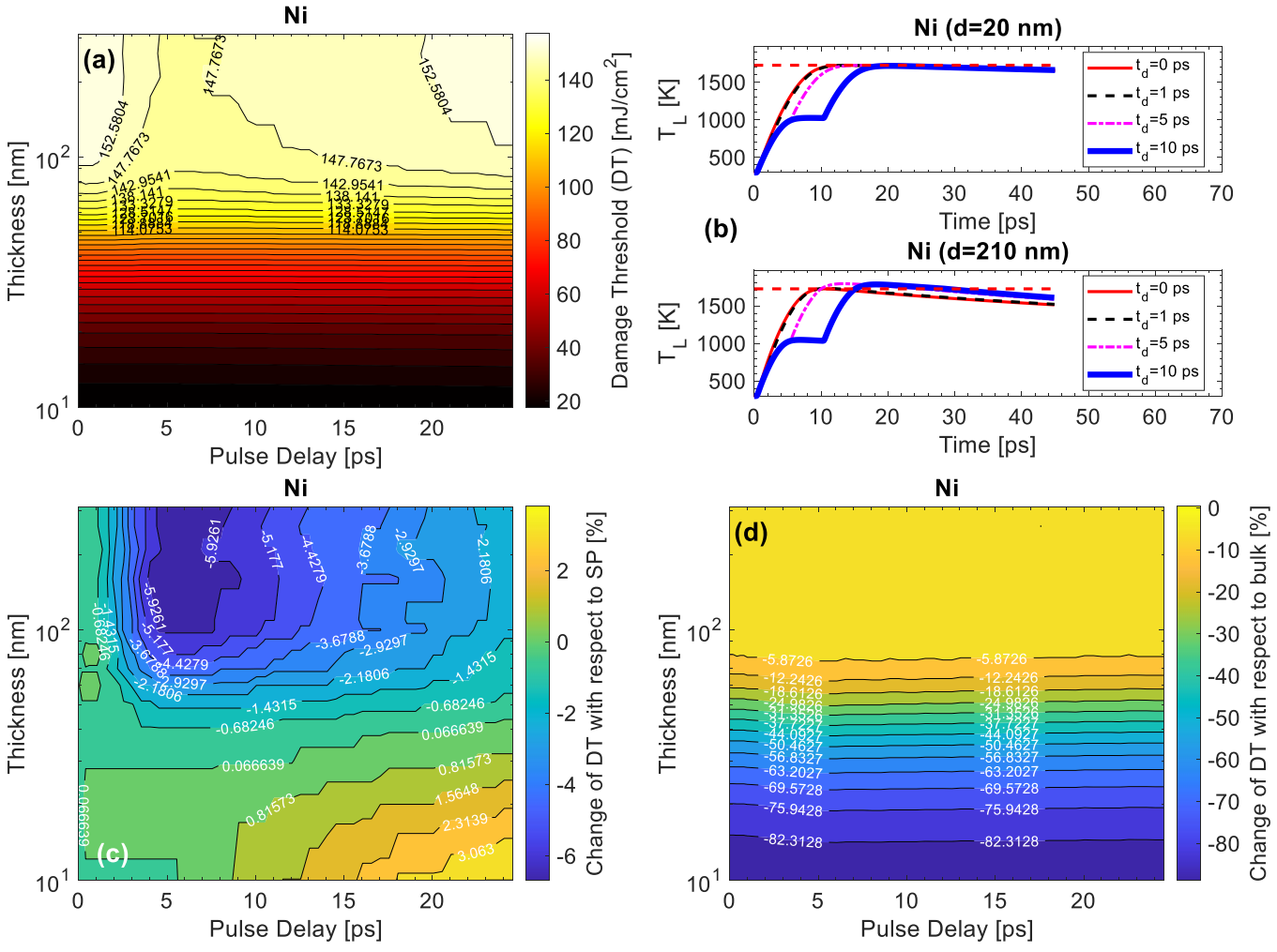


图1：不同脉冲延迟和材料厚度下 Ni 的结果：(a) 损伤阈值（DT），(b) d=20 纳米和 d=210 纳米在不同时间延迟 t_d 下的 F=DT_d^{SP} 晶格温度演化（水平红色虚线表示熔点温度，仅作视觉参考），(c) 相对于单脉冲照射的 DT 变化百分比，以及 (d) 相对于块体材料响应的 DT 变化百分比。

对于厚膜（d=210 纳米）和较短的脉冲间延迟（$t_d<\tau_{e\text{-}ph}$），双激光脉冲的第二个分量会与非平衡电子子系统相互作用；由于受到激光脉冲第一个分量的激发，电子温度仍然较高（见补充材料）。由于强烈的电子-声子

耦合（EPC），热电子群体向晶格的快速能量传递决定了弛豫过程。因此，晶格温度骤然升高，导致强烈的局域加热。另一方面，尽管部分电子能量已经传递至晶格，但尚未实现完全的热平衡，因为这一过程发生在由$\tau_{e\text{-}ph}$所确定的时间尺度上。这种时间上的重叠会增强能量吸收，这是由于观察到吸收率有所提高（见补充材料）。因此，激光能量沉积增加，与单脉冲辐照相比，LIDT降低。

当脉冲间隔处于 $\tau_{e\text{-}ph}$ ($t_d \approx \tau_{e\text{-}ph}$) 量级时，第二个脉冲施加前，电子与晶格子系统之间已部分实现热平衡。电子系统仍保持中等程度的高温，而晶格已吸收第一脉冲沉积能量中的很大一部分。由于镍的热导率相对较低，累积热量仍局限于局部，维持着增强的局部加热，进一步升高晶格温度，进而降低激光诱导损伤阈值。然而，随着系统开始热恢复，电子与晶格子系统的温度趋于平衡；因此，与较短的延迟时间相比，激光诱导损伤阈值开始升高，因为脉冲间发生了部分冷却（即晶格温度降低）。

最后，当脉冲间距较长（$t_d > \tau_{e\text{-}ph}$ ）时，电子与晶格子系统完全实现热平衡，随后辐照区域发生部分冷却（由扩散导致）。在这种情况下，第二个脉冲与温度近似平衡的表面相互作用，系统表现出的热效应增强可忽略不计。在这些延迟时间下，热扩散有效减小了局部温度梯度，电子与晶格温度均恢复至接近第二个脉冲加热固体之前的状态（见补充材料）。因此，激光诱导损伤阈值进一步升高，并逐渐接近单脉冲辐照时的阈值。由此，材料响应类似于两个时间上相互独立的单脉冲相互作用，而较短延迟时间下观察到的激光吸收增强现象则逐渐减弱。

上述趋势得到了晶格温度演化模拟的支持。模拟显示，当 t_d = 0 分别为 1、5、10 ps 时，最高温度分别为 T_L^{max}=1728、1731、1793、1784 K（见图1b下图）。

相比之下，薄膜（d=20 nm）在较短脉冲间隔下呈现出截然不同的行为（见图1b上图和图1(a,c)）：激光诱导损伤阈值随脉冲延迟的变化不同于单脉冲照射时的情况。具体而言，随着脉冲间隔增大，损伤阈值预计会升高，因为材料厚度较小，限制了电子扩散，使电子热导率相对于电子-声子耦合和弛豫过程的贡献可以忽略不计。换言之，热量受到高度限制，因此电子与晶格子系统能够迅速且均匀地达到平衡。由于均匀化过程十分迅速，第二个脉冲作用于一个相对平衡的系统。在模拟中，当 t_d = 0 分别为 1、5、10 ps 时，达到的最高晶格温度分别为 T_L^{max}=1728、1725、1724、1718 K，这证实了损伤阈值预计会升高。

总体而言，根据图1a所示的理论预测，对于本研究考察的镍靶材脉冲间隔与材料厚度范围，激光诱导损伤阈值可在18–158 mJ/cm^2 之间变化。

2. 铂

模拟（图2(a,c)）显示，铂的薄膜和厚膜均呈现相似的定性趋势。具体而言，对于厚膜（d=210 纳米），激光诱导损伤阈值先在$t_d < \tau_{e\text{-}ph}$ ($\tau_{e\text{-}ph} \approx$4–5 ps时出现初始下降（铂的情况，见补充材料），随后在约$\tau_{e\text{-}ph}$ 时达到最低值，之后损伤阈值有所上升。镍和铂均具有较强的电子-声子耦合，但铂的电子热导率低于镍，预计这会影响材料的热响应。更具体地说，我们的模拟显示，与镍相比，铂的激光诱导损伤阈值略有下降，尤其是在接近$\tau_{e\text{-}ph}$的短脉冲间隔下。与镍的情况一样，这种下降表明，第二个脉冲作用于尚未从初始激发中完全弛豫的靶材，从而产生更高的瞬态温度。另一方面，与镍相比，损伤阈值下降幅度较小，这是因为在较短延迟下，局域加热相对较弱；热扩散减弱，抑制了热效应的产生，因此不会导致激光诱导损伤阈值显著下降。

较低的电子电导率也是导致镍与铂在较长脉冲延迟（$t_d > \tau_{e\text{-}ph}$）下激光诱导损伤阈值增幅差异的原因（图2(a,c)）。与镍的情况一样，随着脉冲间延迟增加，激光诱导损伤阈值也随之升高。这种行为对应于双脉冲的第二个脉冲分量照射固体之前，电子与晶格子系统逐渐向热平衡弛豫。因此，当第二个脉冲开始加热材料时，大部分残余热已经耗散，从而减弱了累积热效应（图2b上图），使激光诱导损伤阈值升高。d=210 纳米的结果显示，在t_d = 0分别为1、3、10 ps时，最高温度分别为T_L^{max}=2045、2030、2057、1992 K（图2b下图），证实了上述对短脉冲间隔和长脉冲间隔的解释。比较镍和铂的行为，

在铂中观察到的更大激光诱导损伤阈值增幅进一步凸显了其较低电子热导率所对应的更强热约束和更慢的热平衡过程。

对于较薄薄膜（d=20 纳米），与镍类似，随着脉冲间隔增大，预计激光诱导损伤阈值会提高，因为材料厚度较小，限制了电子扩散。由于热量受到显著限制，电子与晶格子系统会迅速且均匀地达到热平衡。我们对激光诱导损伤阈值的预测也反映在晶格最高温度的下降上：对于 d =20 T_L^{max}=2047 纳米，模拟 2045 2044 2023 $_d$ = 0 1 3 10 2 得到的最高温度分别为 、 、 、 K，对应的 t 为 、 、 、 ps（图 b 上图）。与较薄薄膜中的镍相比，铂的激光诱导损伤阈值增幅更大（图2(a,c)），这也归因于铂较低的热导率。

最后，与镍相比，铂在达到峰值后晶格温度下降得更快（图1b、图2b），这归因于铂较低的热容，使其能够更快冷却。总体而言，根据图2a所示的理论预测，在本研究考察的脉冲间隔与材料厚度范围内，铂的激光诱导损伤阈值可在 14-117 mJ/cm^2 之间变化。

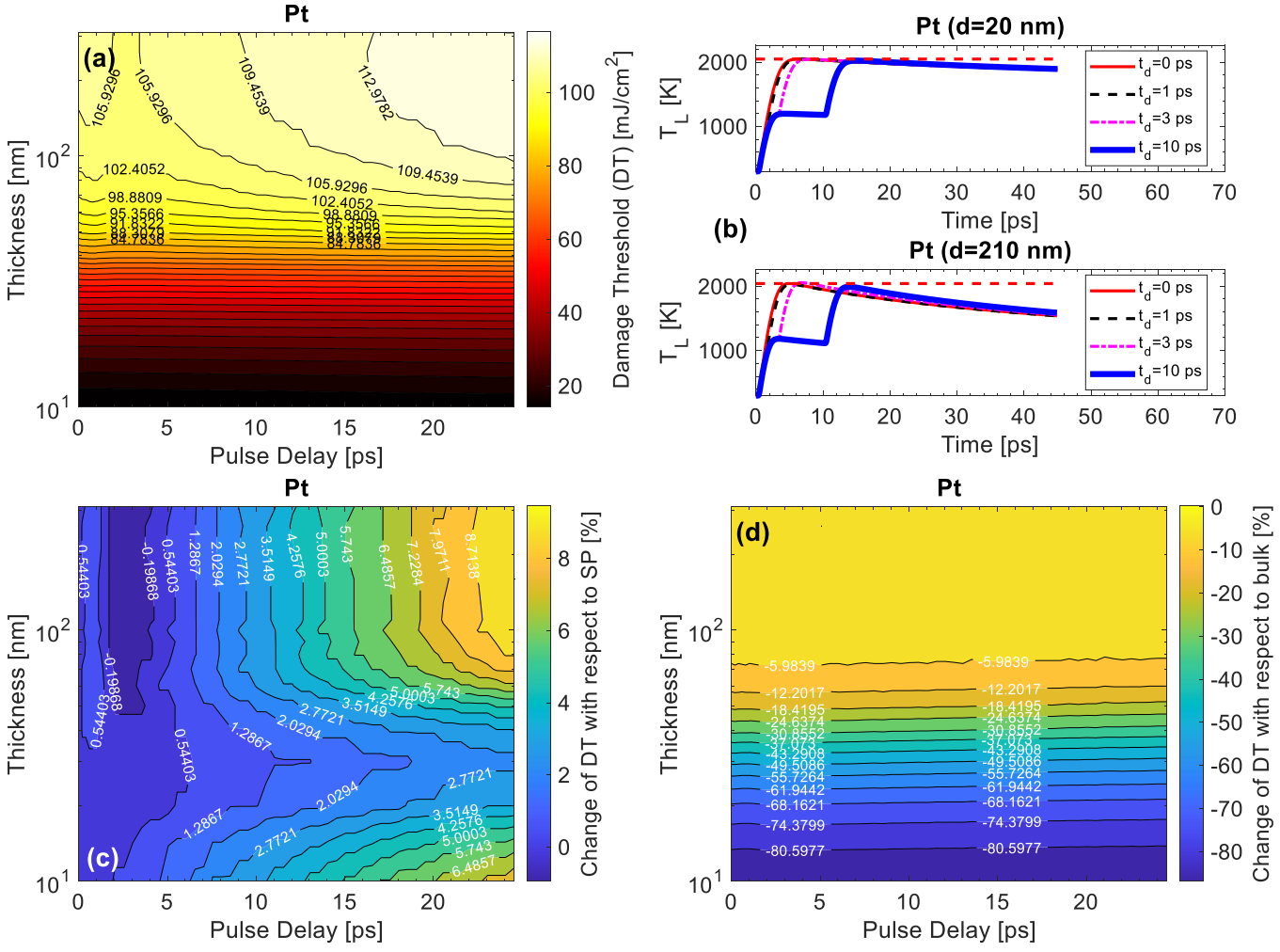


图2：不同脉冲延迟和材料厚度下铂的结果：(a) 损伤阈值（DT），(b) 在不同时间延迟 t_d 下，F=DT_d^{SP} 时 d=20 纳米和 d=210 纳米的晶格温度演化（水平红色虚线表示熔点温度，仅作视觉参考），(c) 相对于单脉冲照射的 DT 变化百分比，以及 (d) 相对于块体材料响应的 DT 变化百分比。

3. 铬

铬是一种过渡金属，其热导率与镍和铂相近，且其电子-声子耦合随激发水平的变化规律与另外两种材料不同（即，电子温度值 [41] 越高，耦合越强）。图3(a,c)所示的模拟结果表明，随着脉冲间隔增大，激光诱导损伤阈值升高。理论预测显示，在 t_d = 0、1、5、10 ps 时（d=210 nm），晶格温度的演变呈下降趋势，最高温度分别为（T_L^{max}=2180、2143、2099、2047 K

如图3b下图所示），这证实了前述激光诱导损伤阈值对脉冲延迟的依赖关系。较薄薄膜（d=20 nm）的激光诱导损伤阈值也呈现类似的单调变化，这一点可由 t_d = 0、1、5、10 ps 时达到的最高温度变化趋势证实（T_L^{max}=2180、2181、2172、2157 K，如图3b上图所示）。电子热导率与电子-声子耦合的数值共同决定了脉冲间隔增大时的变化：第二个脉冲照射材料之前，随着脉冲间隔增大，电子会向更深处输运，因此与电子系统相互作用的电子更少。另一方面，这些能量较低的电子与声子系统的耦合强度较弱，从而延缓平衡过程，使达到的最高晶格能更低。这些结果反映在不同脉冲间隔和薄膜厚度下模拟得到的 T_L^{max} 上（图3(a,c)）。显然，由于能量约束，较小厚度下 T_L^{max} 的变化幅度减小；另一方面，激光诱导损伤阈值相对于单脉冲情况的偏差会随着脉冲延迟和材料厚度的增加而增大。

总体而言，根据图3a所示的理论预测，在本研究考察的脉冲间隔和材料厚度范围内，铬的激光诱导损伤阈值可在16–106 mJ/cm² 之间变化。

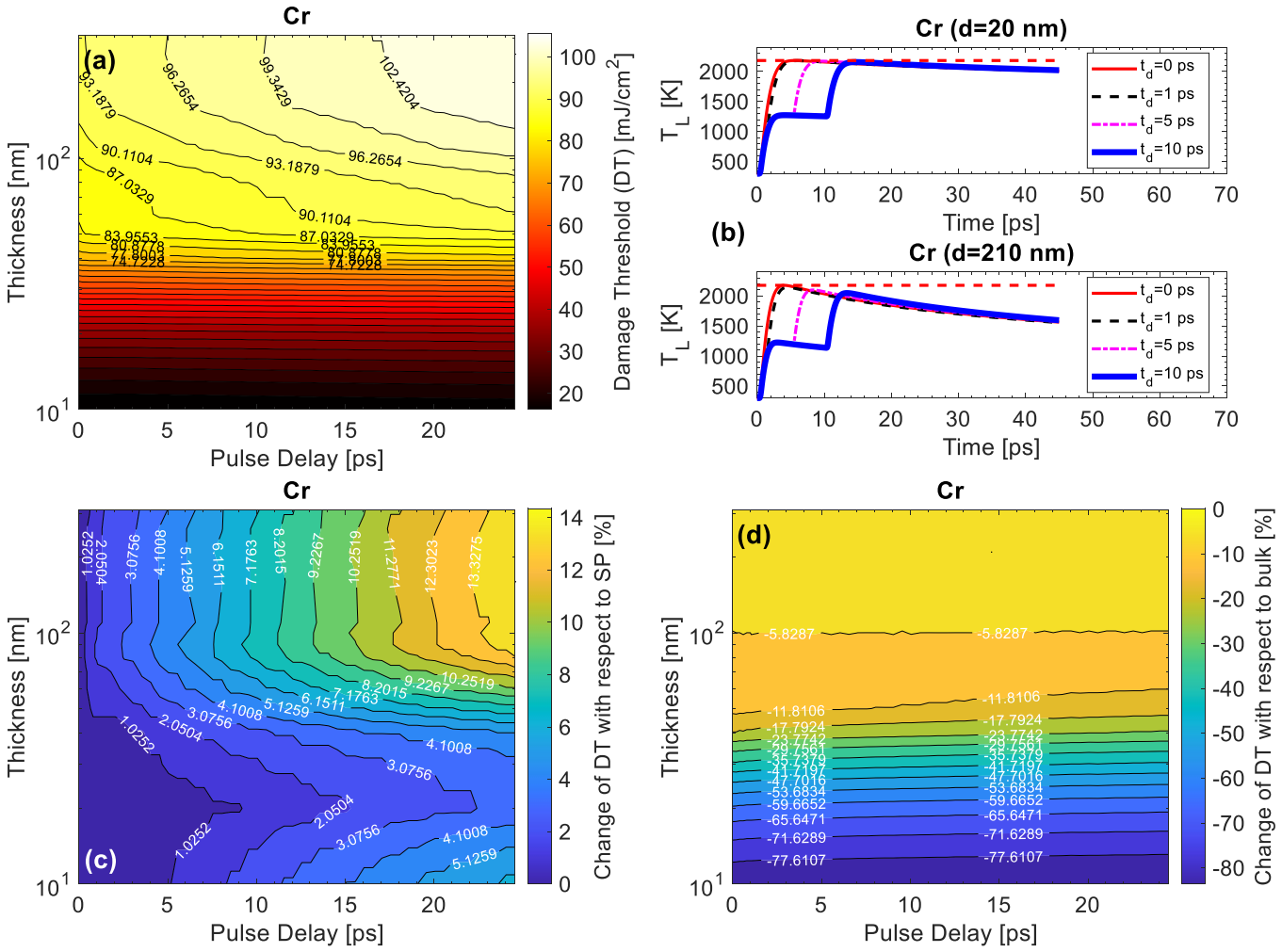


图3：不同脉冲延迟和材料厚度下铬的结果：(a) 损伤阈值（DT），(b) F=DT_d^{SP}在不同时间延迟 t_d 下、d=20 纳米和 d=210 纳米的晶格温度演化（水平红色虚线表示熔点温度，仅作视觉参考），(c) 相对于单脉冲照射的损伤阈值变化百分比，以及 (d) 相对于块体材料响应的损伤阈值变化百分比。

4. 钼

钼是一种熔点高、d 带几乎填满的过渡金属，其电子电导率高于铬，而 EPC 约比铬小十倍；不过，随着电子温度升高，它呈现出相似的变化趋势。图4(a,c)所示的模拟结果表明，随着脉冲间隔增大，LIDT 会升高。理论预测显示，晶格温度在 t_d = 0、1、5、10 ps（对于 d=210

纳米）下的变化趋势是最高温度值逐渐降低（下方面板图4b所示的 T_L^{max}=2896、2816、2688、2581 K），这证实了前述 LIDT 对脉冲延迟的依赖关系。较薄薄膜（对于 d=20 纳米）的 LIDT 也呈现类似的单调变化趋势，这与其达到的最高温度变化趋势一致（上方面板图4b所示的 T_L^{max}=2896、2870、2834、2802 K）。电子热导率与 EPC 值共同决定了脉冲间隔增大时的变化：第二个脉冲照射材料之前，随着脉冲间隔增大，电子会向更深处传输，因此与电子系统相互作用的电子更少。另一方面，这些能量较低的电子与声子系统的耦合强度较弱，从而延缓了平衡过程，因此达到的最高晶格能较低。这些结果反映在不同脉冲间隔和薄膜厚度下模拟的 T_L^{max} 中（图4a,c）。显然，由于能量约束，较小厚度下 T_L^{max} 的变化幅度减小；另一方面，LIDT 相对于单脉冲情况的偏差会随脉冲延迟和材料厚度的增加而增大。还应注意的是，与铬相比，较小的热容、较大的电子热导率以及较大的 EPC 会使 LIDT 更快弛豫，并使其与单脉冲 LIDT 值的偏差更大。

总体而言，根据图4a所示的理论预测，在本研究考察的脉冲间隔和材料厚度范围内，钼的激光诱导损伤阈值可在21–140 mJ/cm² 之间变化。有趣的是，尽管辐照过程中电子温度大幅升高，高效的热传导仍能迅速重新分配能量，从而避免晶格严重过热（见补充材料）。

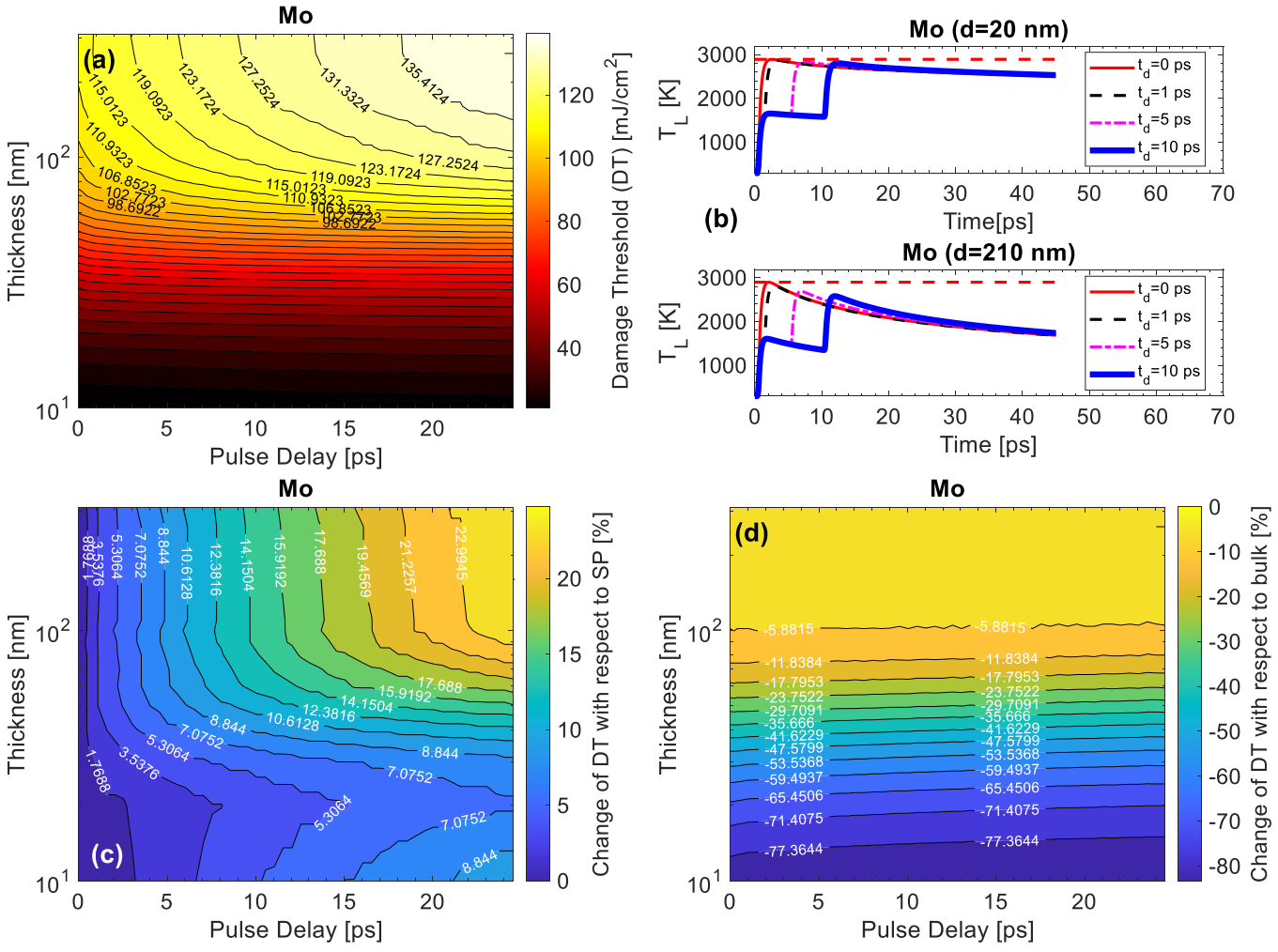


图4：钼在不同脉冲延迟和材料厚度下的结果：(a) 损伤阈值（DT）；(b) d=20 纳米和 d=210 纳米在不同时间延迟 t_d 下的 F=DT_d^{SP} 晶格温度演化（水平红色虚线表示熔点温度，仅作视觉参考）；(c) 相对于单脉冲照射的损伤阈值变化百分比；(d) 相对于块体材料响应的损伤阈值变化百分比。

5. 铝

铝的特点是电子热导率高，电子-声子耦合适中。如图5(a,c)所示，与镍和铂相比，铝呈现出相似的趋势，这主要是因为其电子-声子耦合强度和电子扩散的量级相近（原因与前述金属相同）：激光诱导损伤阈值先下降，随后上升。不过，铝较高的电子热导率使这一趋势即使在更小的厚度下也能持续。其电子系统（见补充材料）的响应与纯过渡金属相似：迅速激发，并快速向晶格传递能量。该特性也反映在系统的热响应中。随着脉冲间隔增大，对最大 T_L^{max} 的分析反映了激光诱导损伤阈值的变化趋势（T_L^{max} 呈现出与激光诱导损伤阈值相反的变化趋势）。对两种具有代表性的铝膜厚度进行了分析，进一步证实了这一点：d=20 nm和d=210 nm；在四种脉冲间隔t_d下，分别对应 T_L^{max}= 933、943、950、939 K和T_L^{max} = 933、937、941、917 K，脉冲间隔为t_d = 0、0.5、3、10 ps。本研究所考察条件下的激光诱导损伤阈值随t_d 增大而增大，范围为10 mJ/cm² 至254 mJ/cm²。

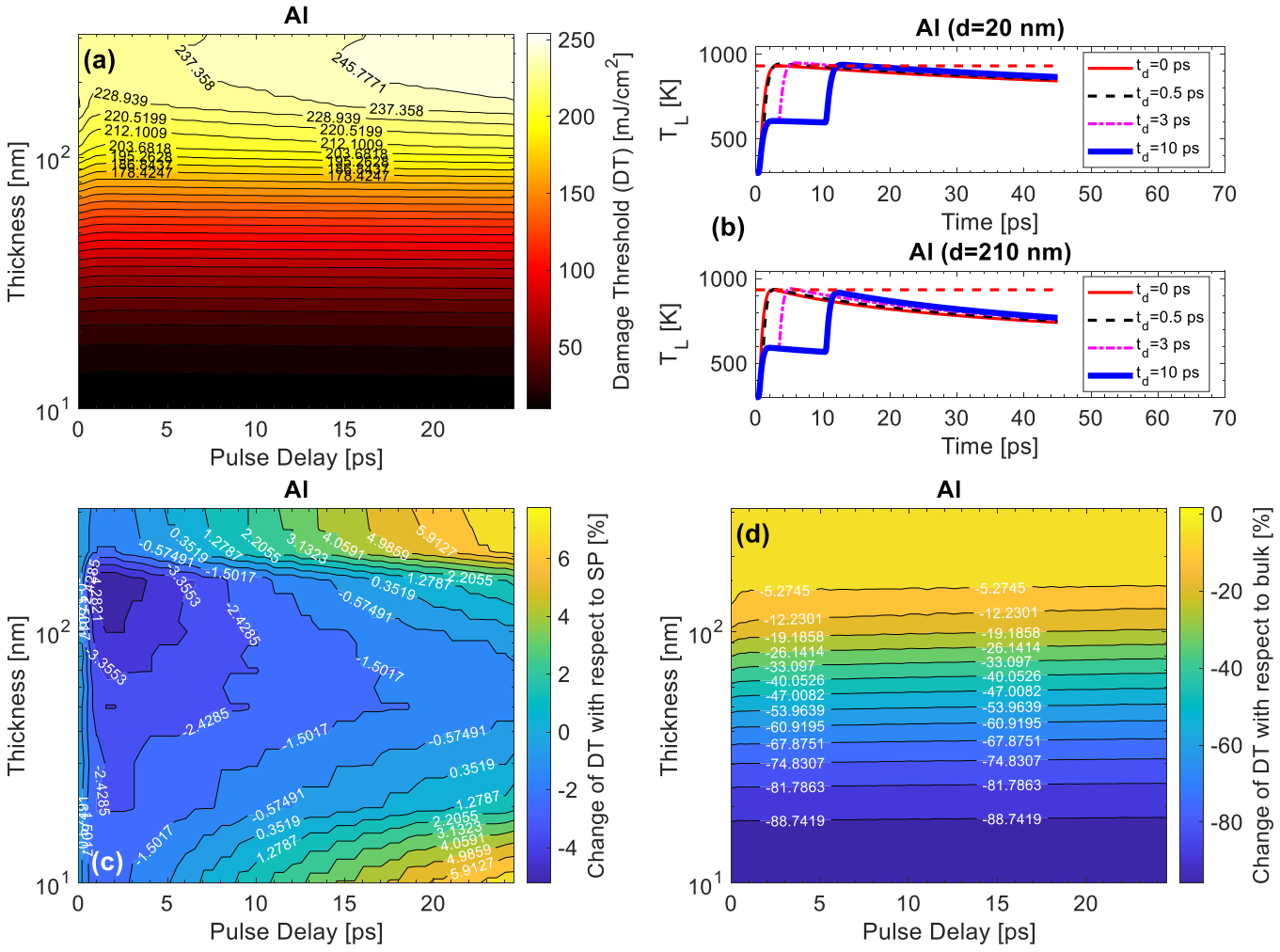


图5：不同脉冲延迟和材料厚度下铝的结果：（a）损伤阈值（DT）；（b）在不同时间延迟 t_d 下，d=20 纳米和 d=210 纳米材料的晶格温度演化，其中水平红色虚线表示熔点温度，仅作视觉参考；（c）相对于单脉冲照射的损伤阈值变化百分比；（d）相对于块体材料响应的损伤阈值变化百分比。

6. 金、银、铜

三种贵金属 Au、Ag 和 Ag 的特点是电子热导率较高（略高于铝），而电子-声子耦合较弱。因此，电子与晶格子系统达到平衡所需的时间显著更长（取决于 d，为 $\tau_{e\text{-}ph}$=15-30 ps，见补充材料），因而缓慢的能量传递

至晶格的过程使电子在第一脉冲之后的数皮秒内仍保持较高能量（见图 6b–8b 和补充材料）。由于电子-声子耦合强度较弱，预计在较长的脉冲间隔 t_d 下会发生能量累积，这与平衡更快的材料（即 Ni 和 Pt）的情况相反。另一方面，高电子热导率会产生相反的作用：它促进高能电子从辐照区域扩散出去，从而降低能量局域化。因此，这两种因素共同使这三种金属的激光诱导损伤阈值较高（图 6a–8a），且不同延迟时间下的激光诱导损伤阈值相对于单脉冲阈值的偏差显著更大（图 6c–8c）。具体而言，这三种材料的激光诱导损伤阈值范围分别为：金为 21–721 mJ/cm^2，银为 23–1176 mJ/cm^2，铜为 28–769 mJ/cm^2。较薄薄膜中，由于几何约束带来的能量约束，这种偏差会减小。将三种贵金属（图 6d–8d）与其余材料的激光诱导损伤阈值随厚度变化的百分比进行比较，我们的结果表明，金、银和铜的偏差更大。这种行为归因于这三种材料较大的弹道输运长度，使其在较大厚度下表现出类体特性。另一个值得注意的效应是，在不同脉冲间隔（t_d = 0、1、5、10 ps，见图 6b–8b）下观察到的晶格最高温度 T_L^{max} 存在显著变化，而且这种变化在延迟时间较长时愈发明显。如上一节所示，热导率较低且电子-声子耦合较强的材料中不会出现这一趋势。事实上，这些参数的大小会影响热响应，并导致观察到的行为差异。具体而言，平衡延迟使更多电子在将能量传递给晶格之前，通过增强的电子扩散而损失能量；最终，这会导致热量水平降低，显著低于其他材料中的相应水平。正如预期的那样，由于能量约束，在 d 较小时这一趋势不那么显著。

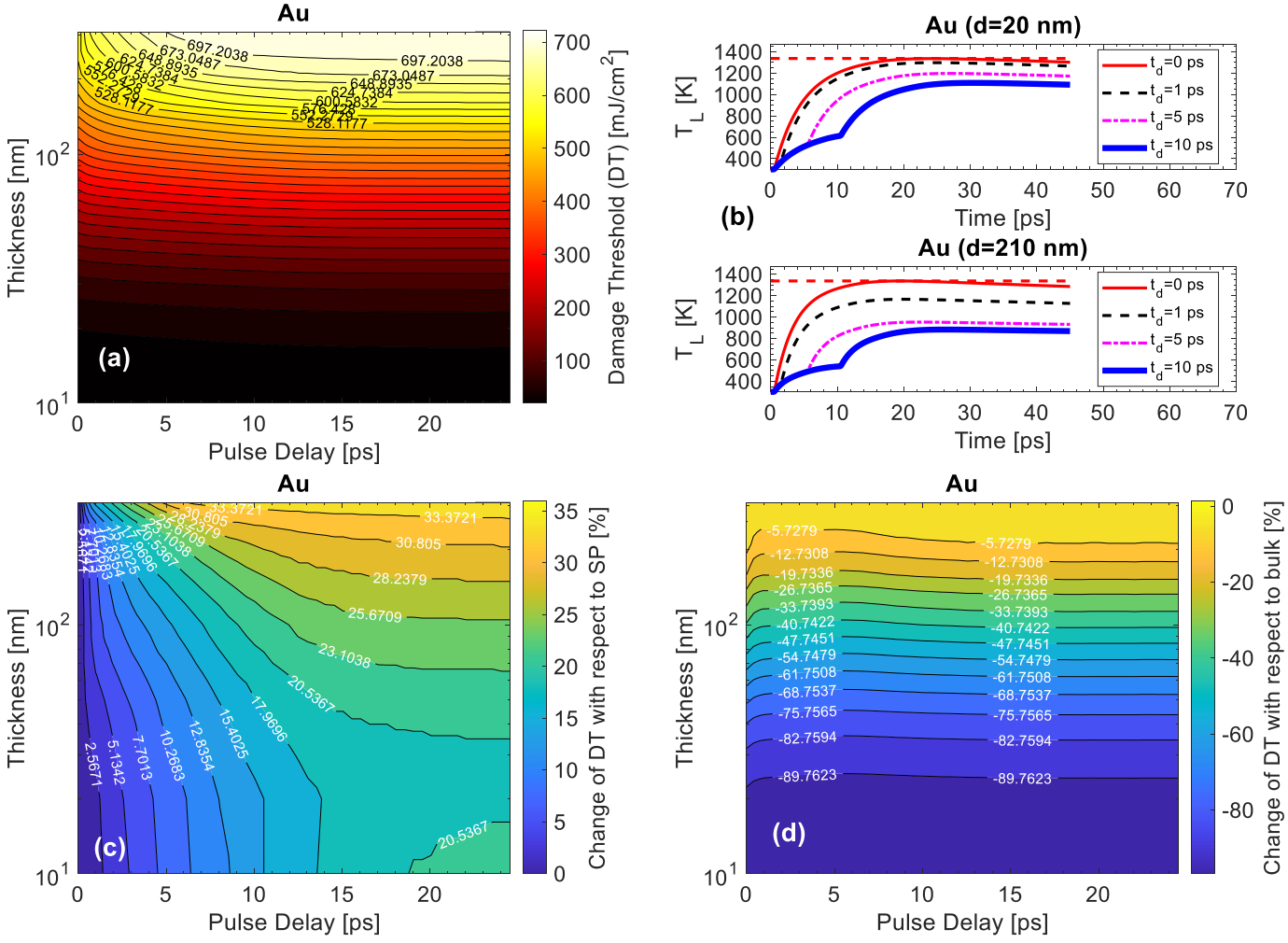


图 6：不同脉冲延迟和材料厚度下 Au 的结果：(a) 损伤阈值（DT）；(b) F=DT_d^{SP}下 d=20 nm 和 d=210 nm 的晶格温度演化，以及不同时间延迟 t_d 下的情况（水平红色虚线表示熔点温度，仅供视觉参考）；(c) 相对于单脉冲照射的 DT 变化百分比；(d) 相对于块体材料响应的 DT 变化百分比。

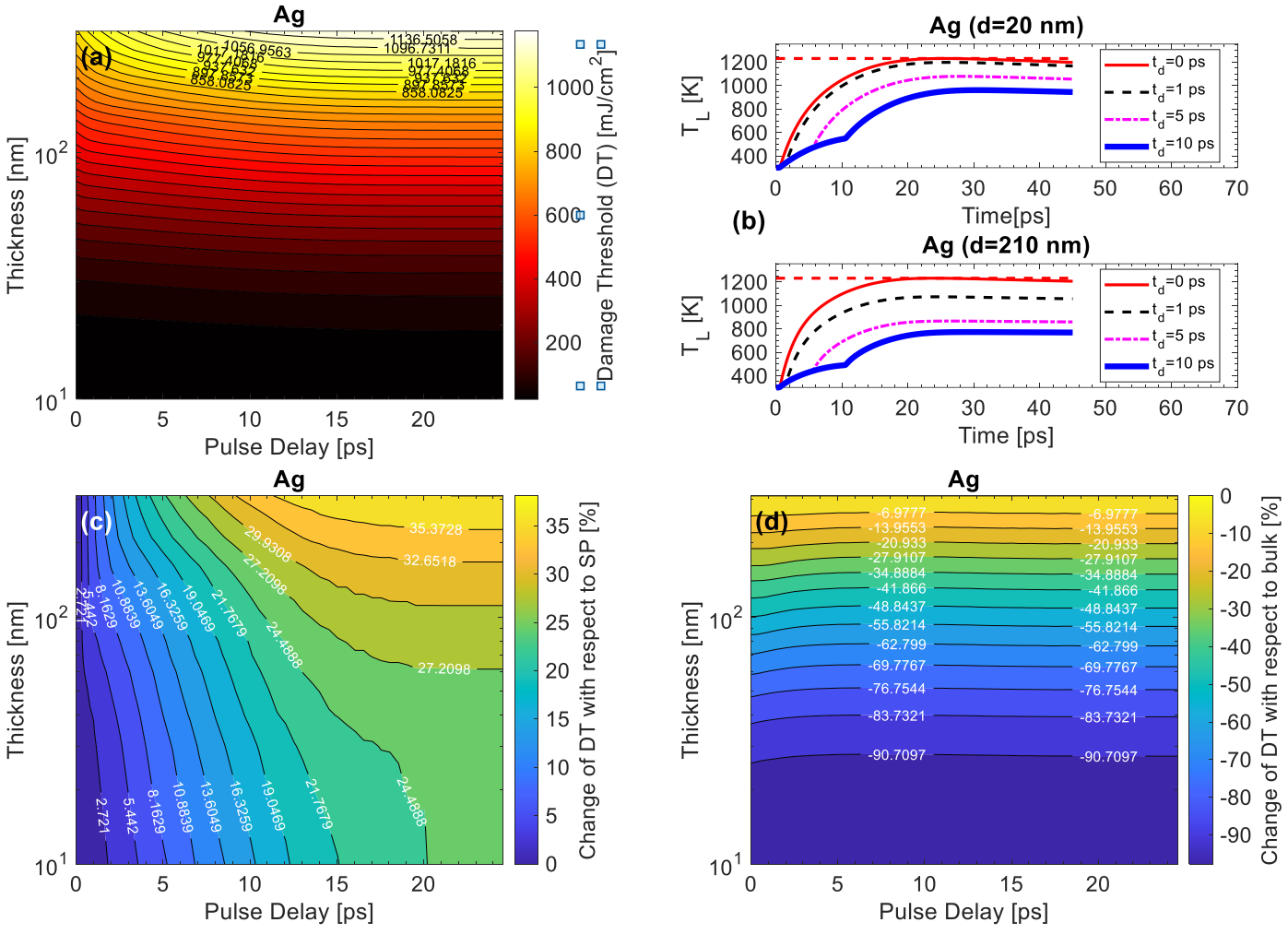
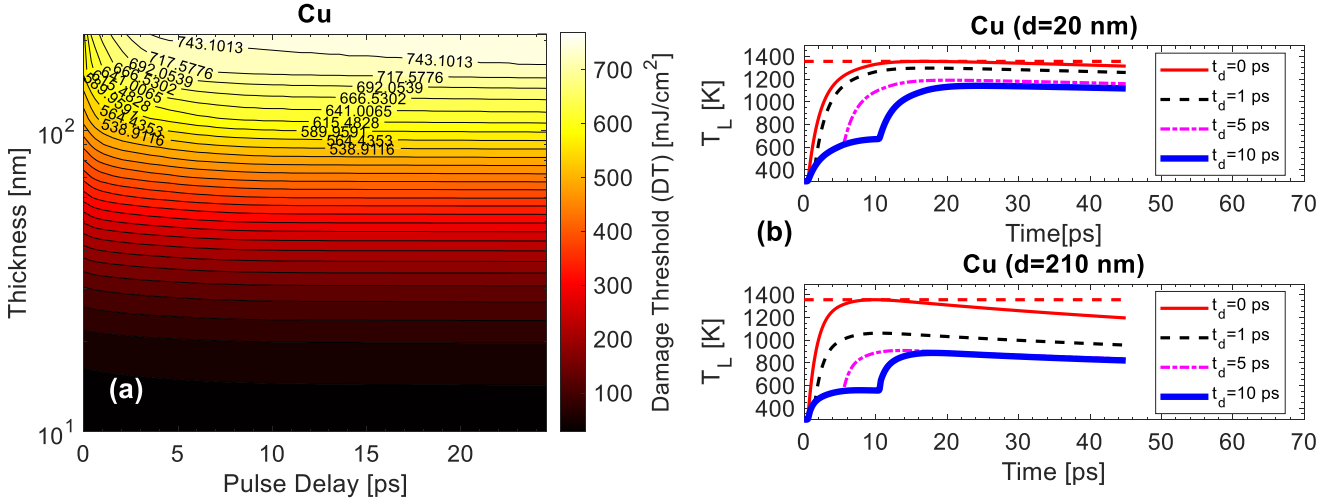


图7：银在不同脉冲延迟和材料厚度下的结果：(a) 损伤阈值（DT），(b) d=20 纳米和d=210 纳米在F=DT_d^{SP}、不同时间延迟t_d 下的晶格温度演化（水平红色虚线表示熔点温度，仅供目视参考），(c) 相对于单脉冲照射的损伤阈值变化百分比，以及(d) 相对于块体材料响应的损伤阈值变化百分比。



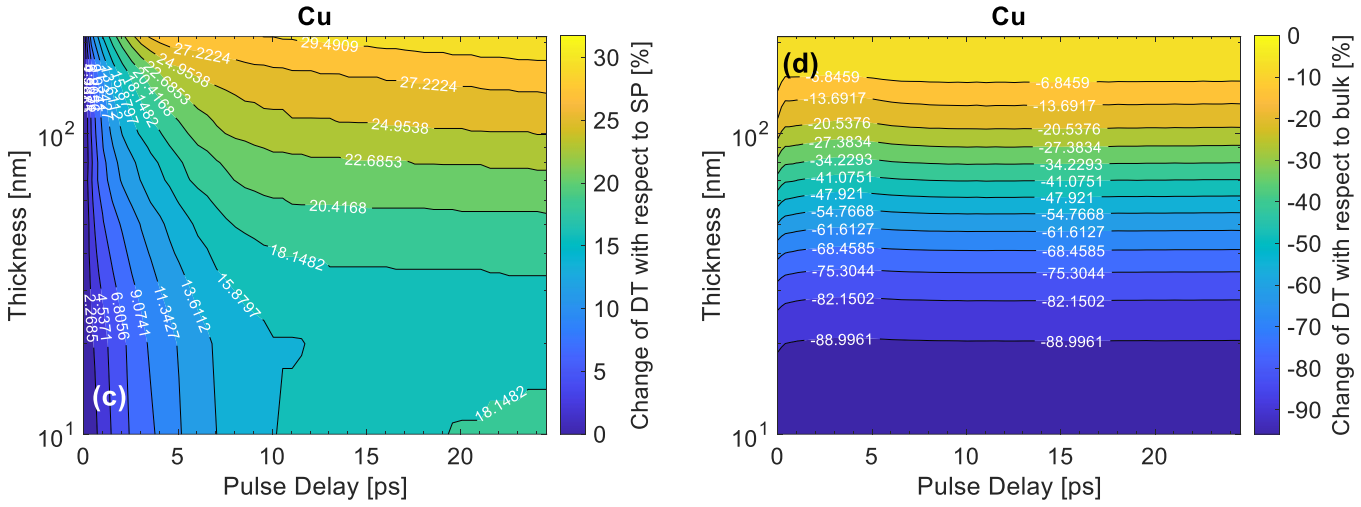


图 8：不同脉冲延迟和材料厚度下 Cu 的结果：(a) 损伤阈值（DT），(b) d=20 纳米 和 d=210 纳米 时 F=DT_d^{SP} 在不同时间延迟 t_d 下的晶格温度演化，(c) 相对于单脉冲照射的 DT 变化百分比，以及 (d) 相对于块体材料响应的 DT 变化百分比。

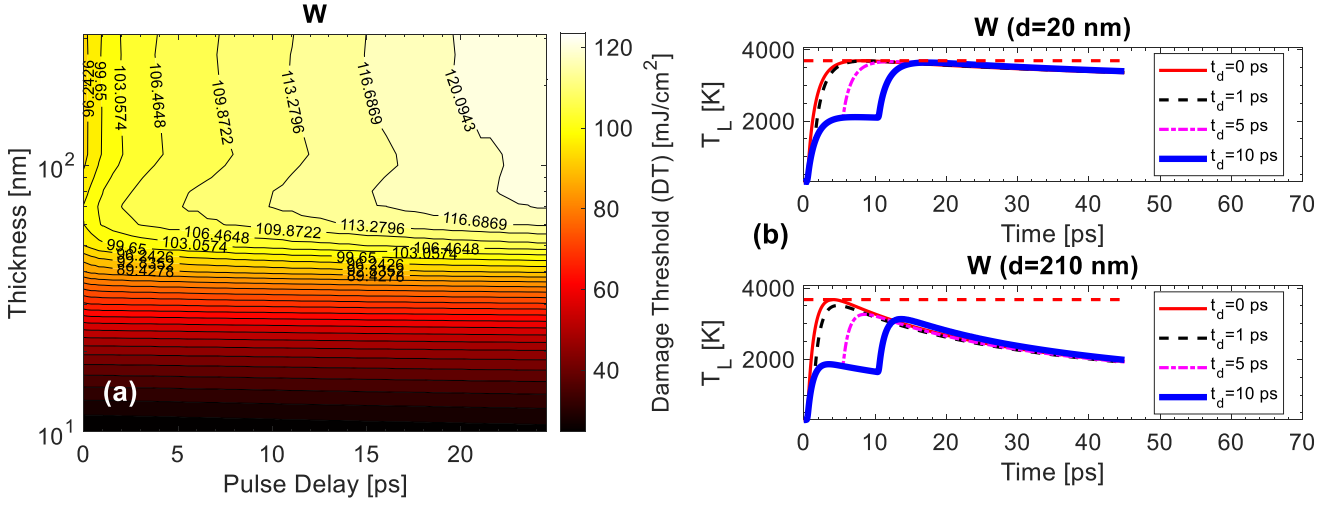
7. 钨

钨是一种过渡金属，具有中等的电子热导率、较高的电子-声子耦合强度和较高的熔点。与钼相比，钨的电子-声子耦合强度相对相近，但电导率略高；在所考虑的 t_d 和 d 范围内，计算得到的激光诱导损伤阈值数值相近（图9a）。根据理论预测，激光诱导损伤阈值随脉冲延迟增加。对模拟结果的分析表明，与钼相比，钨的激光诱导损伤阈值随脉冲延迟的调制幅度略大（图9(a,c)），因此对脉冲延迟更为敏感。钨中显著效应的一种解释是，预期增强的电子扩散会影响电子-声子相互作用。厚膜和较薄膜的结果均与热导率相关的解释一致（较薄膜因能量约束而一致程度较低）。较高电子电导率的显著作用体现在晶格系统于温度 t_d = 0、1、5、10 ps 时的热响应中（图9b）：在所有脉冲间隔下，晶格温度的弛豫均比钨更快。随脉冲间隔增加，最大 T_L^{max} 的降低反映了激光诱导损伤阈值的单调增加。对两种具有代表性的钨薄膜厚度进行分析证实了这一点：d

=20 =210 T_L^{max}= 3695 nm 和 d

3686 3668 3642 T_L^{max} = 3695 3511 3264 3131

nm；对于四个 t 值，其数值分别为 , , , K 和 , , , K。值得注意的是，在本文所用条件下，激光诱导损伤阈值介于 25 mJ/cm² 和 124 mJ/cm² 之间。



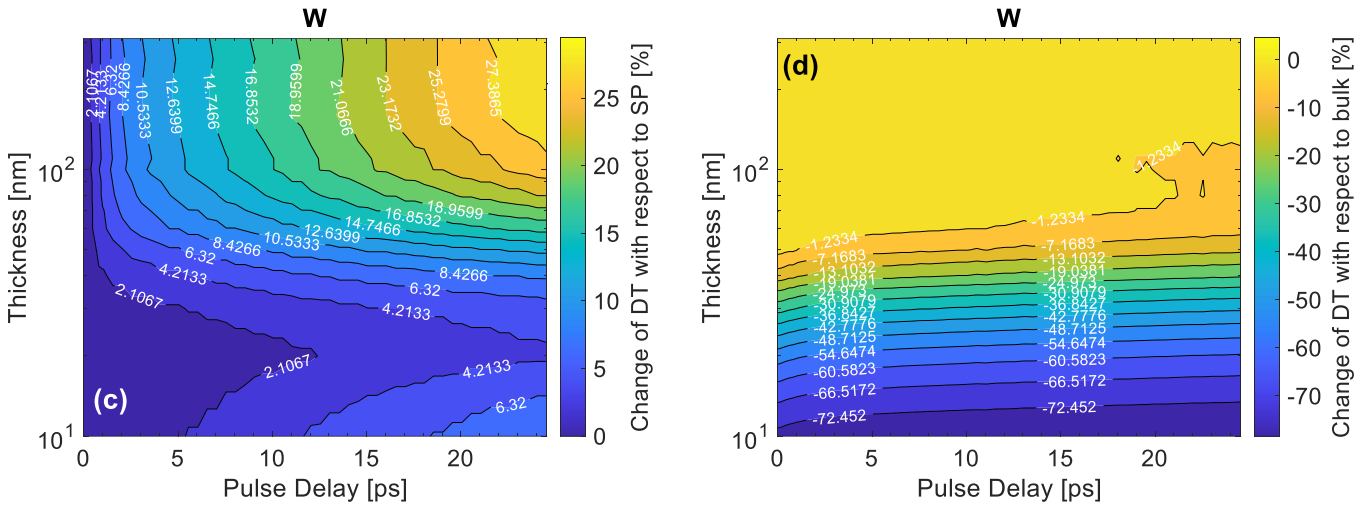


图 9：不同脉冲延迟和材料厚度下钨的结果：(a) 损伤阈值（DT）；(b) d=20 纳米和 d=210 纳米材料在不同时间延迟 t_d 下、受 F=DT_d^{SP}照射时的晶格温度演化（水平红色虚线表示熔点温度，仅供参考）；(c) 相对于单脉冲照射的 DT 变化百分比；(d) 相对于块体材料响应的 DT 变化百分比。

8. 钛

钛是一种 d 带填充度不足一半的过渡金属，其特点是电子热导率极低、电子-声子耦合强度较高。首先，在本文研究的条件下，激光诱导损伤阈值随 t_d 增加，数值介于 11 mJ/cm² 和 58 mJ/cm² 之间（图10a）；在本研究考察的所有材料中，这一数值范围最低。另一方面，极低热导率的影响体现在材料的热响应以及导致材料熔化的条件上。根据图10a所示结果，尽管激光诱导损伤阈值明显依赖于脉冲延迟，但对于 t_d，计算所得激光诱导损伤阈值与单脉冲对应值之间的差异不会随厚度显著变化（尤其是 d>20 nm，见下文讨论）。这是因为较低的电子热导率对材料的动力学和热化行为影响可以忽略。另一个影响因素是材料达到的激发水平较低（见补充材料）；这一水平虽足以使单个脉冲引发熔化，却不足以促使能量显著传递至晶格系统。

因此，LIDT 随脉冲间隔的变化更应归因于电子-声子耦合强度，它在这一行为中起主导作用。对受辐照材料在t_d = 0、1、5、10 ps 时的热响应进行分析，得到最大晶格温度分别为 T_L^{max} = 1941、1930、1886、1849 K（d=210 纳米）和 T_L^{max} = 1941、1923、1885、1856 K（d=20 纳米）。图10b所示结果证实，温度响应（因而也包括 LIDT）的变化极小，这可归因于电子传导有限。

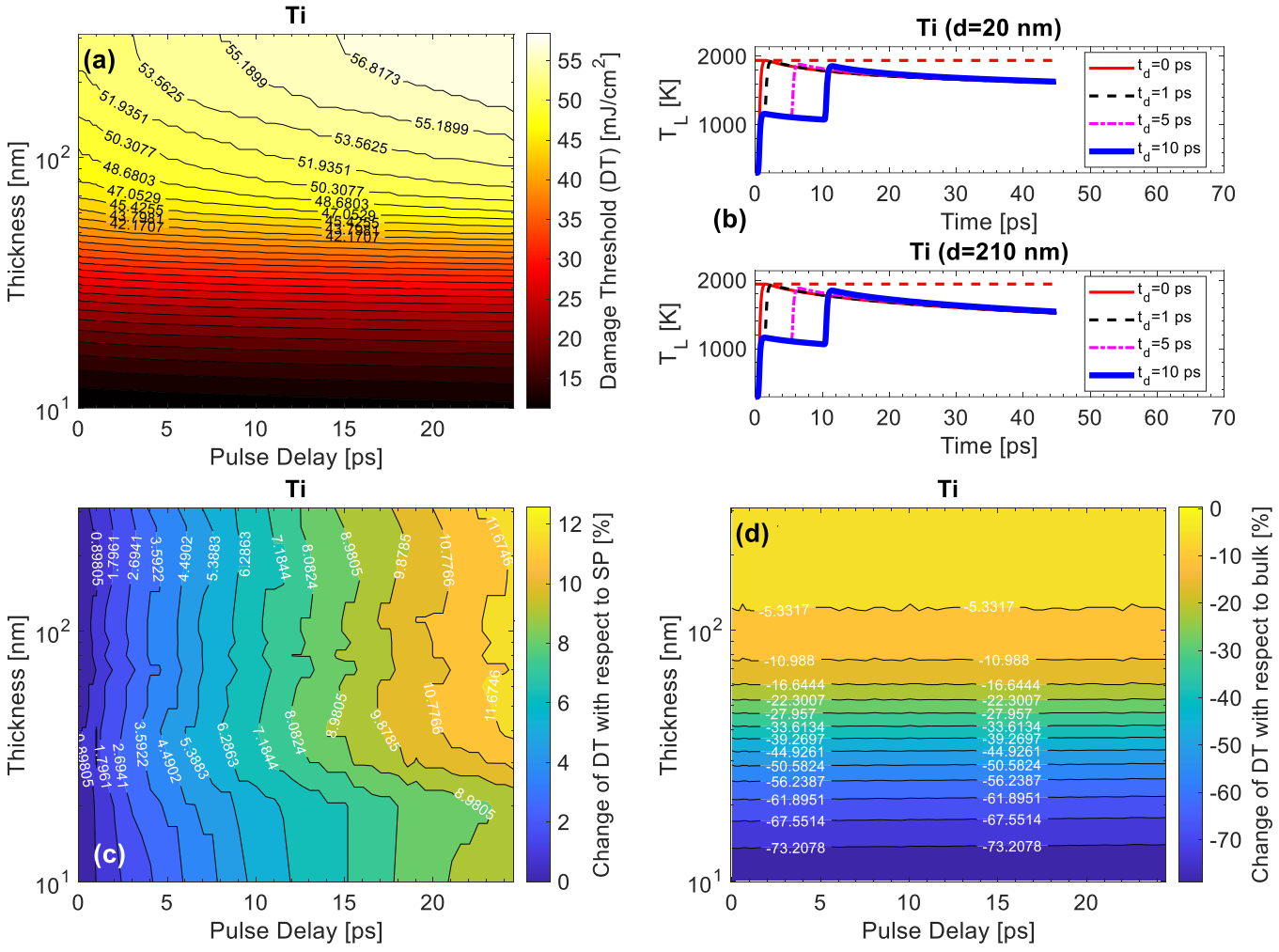


图10：Ti 在不同脉冲延迟和材料厚度下的结果：(a) 损伤阈值（DT）；(b) d=20 纳米和 d=210 纳米材料在不同时间延迟 t_d 下的晶格温度演化，F=DT_d^{SP}（水平红色虚线表示熔点温度，仅作参考）；(c) 相对于单脉冲照射的 DT 变化百分比；(d) 相对于块体材料响应的 DT 变化百分比。

9. 钢（100C6）

钢是一种合金，其特点是电子热导率相对较低至中等（接近钛的水平，但仍高于钛），且电子-声子耦合强度较强，其电子温度依赖性与镍和铂相似。与钛的情况一样，较低的热导率会影响材料的热响应以及导致材料熔化的条件。根据图11a所示结果，尽管 LIDT 对脉冲延迟有明显依赖性，但对于 t_d 计算得到的 LIDT 与单脉冲 LIDT 之间的偏差并不会随厚度显著变化（尤其是 d>30 纳米，见下文讨论）。这是由于电子热导率较低，对材料的动力学和热化行为几乎没有影响。因此，LIDT 随脉冲间隔的变化更应归因于电子-声子耦合强度，它在这一行为中起主导作用。不过，与钛不同，较高的电子热导率使得对于 t_d 计算得到的 LIDT 与单脉冲 LIDT 之间的偏差呈现出略有不同的曲线（图11c），因此，与钛相比，该偏差在较大的 d 下更为明显。

对受辐照材料在t_d = 0、1、5、10 ps 时的热响应进行分析，得到的最高晶格温度T_L^{max} = 1811分别为 1810、1763、1721 K（d=210 纳米）和 T_L^{max} = 1811、1796、1760、1736 K（d=20 纳米）。这些结果证实，温度响应（因而损伤阈值）的变化很小，这可归因于电子传导受限。在脉冲间隔较大、薄膜厚度较小时，与 Ti 的情况相比，预计偏差会更大。对于本研究所考察条件下的损伤阈值，模拟表明其随 t_d 增加，范围为 18 mJ/cm^2 至 100 mJ/cm^2（图11a）。

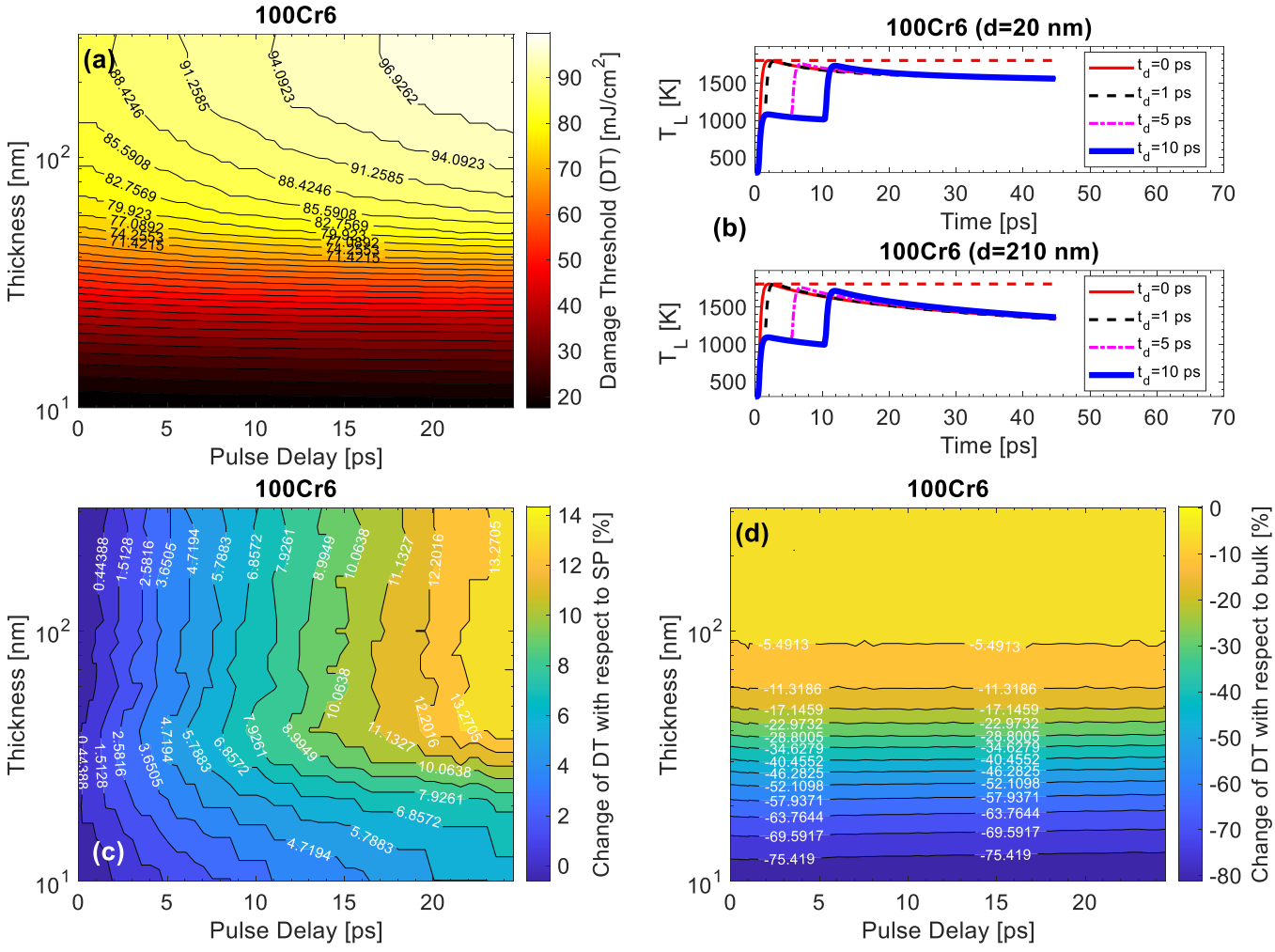


图11：100Cr6 在不同脉冲延迟和材料厚度下的结果：(a) 损伤阈值（DT）；(b) F=DT_d^{SP} 下，d=20 纳米和 d=210 纳米对应的晶格温度演化随不同时间延迟 t_d 的变化（红色水平虚线表示熔点温度，仅作视觉参考）；(c) 相对于单脉冲照射的 DT 变化百分比；(d) 相对于块体材料响应的 DT 变化百分比。

B. 光学性质

需要指出的是，前文各节中的损伤阈值计算与分析考虑了光学参数随脉冲间隔和薄膜厚度的变化。先前的研究报告通过实验和理论均表明，受辐照金属的光学性质会随薄膜厚度变化 [22]。补充材料中的结果展示了本研究所考察的所有材料在两种厚度（d=20 纳米和 d=210 纳米）以及不同脉冲间隔下的吸收率和反射率变化；其中 F=DT_d^{SP} 对应于单脉冲辐照厚度为 d 的薄膜时导致材料熔化的激光能量密度。不同材料在两种厚度下的光学参数呈现出不同趋势，表明多重反射理论所预测的干涉效应会产生影响。除了几何约束的作用外，不同脉冲间延迟下沉积和吸收的能量也会影响超快动力学和热响应，包括激光诱导损伤阈值（LIDT）。补充材料中关于反射率和吸收率的结果，详细揭示了吸收能量与材料所达到的激发水平之间的关系，以及与电子-声子耦合和电子热导率相关的弛豫时间。在模拟所采用的条件下，如补充材料所示，同一材料厚度在不同脉冲间延迟下的吸收率变化并不显著；然而，显著变化的 LIDT-SP 百分比（图1b–11b）凸显了 t_d依赖的能量沉积所起的关键作用。

4. 讨论

本研究系统地从理论上考察了双脉冲飞秒激光辐照下金属薄膜的激光诱导损伤阈值，重点关注脉冲间延迟、薄膜厚度与材料特定热物理性质之间的相互作用。尽管本研究采用了成熟的一维双温模型，但其创新之处在于，对包括过渡金属、贵金属、铝和一种工业合金在内的 11 种具有技术应用价值的金属进行了全面且统一的分析。据我们所知，此前尚无研究对激光诱导损伤阈值开展如此具有可比性且自洽的分析，并将超快热动力学、瞬态光学反馈和几何限域效应纳入其中。此外，本研究通过多重反射理论纳入厚度依赖的光学性质，拓展了一维双温模型以往的应用，从而能够准确确定瞬态吸收率和反射率的变化。这种耦合使得光学反馈效应得以精确计算，而这类效应在较简单的模型中往往会被忽略。此外，对不同 t_d and d 条件下激光诱导损伤阈值的系统预测，揭示了材料特定的作用区间：在这些区间内，时间和空间限域可能协同降低激光诱导损伤阈值，也可能部分相互抵消，从而为决定激光诱导改性效率的机制提供了新的认识。

本研究表明，在所研究的所有材料中，较短的脉冲间延迟会导致电子温度升高，从而暂时改变光学常数并调节吸收率。光学反馈会增加电子子系统中保留的能量，并通过电子-声子耦合强化晶格加热。如分析所示，电子-声子耦合较强的金属，其晶格温度会迅速升高；而电子-声子耦合较弱（或电子-声子耦合强度中等）的金属，则能使热电子维持更长时间，从而延长对脉冲间延迟 t_d 的敏感性。薄膜厚度引入了额外的空间维度：当层厚接近光学穿透深度时，电子激发、电子-声子耦合、热输运和光学反馈的耦合作用会导致电子扩散减弱并产生多重内部反射。如图1–11所示，脉冲间延迟 t_d 和薄膜厚度 d 均表征了能量在时间和空间上的限域，进而确定导致不可逆改性的条件。

尽管所有研究的金属在 t_d 较短、薄膜较薄时，激光诱导损伤阈值均显著降低，但降低幅度及其持续时间因材料而异（某些金属，如 Pt、Ni 或 Al，在材料较厚时甚至表现出更复杂的行为），这反映了它们在电子性质和热物理性质上的内在差异。总体而言，时间约束（t_d 较短）与几何约束（d 较小）协同作用，降低了发生不可逆改性所需的能量，而较高的电子电导率（扩散）也会影响这些效应。这些相互竞争机制之间的平衡，决定了双飞秒脉冲激发下观察到的材料敏感性排序。这些差异为优化双脉冲飞秒加工提供了明确的设计规则：若要提高改性效率，应采用较短的 t_d，并选用薄膜较薄、电子-声子耦合强度较高且热导率较低的金属。另一方面，若要尽量减少损伤，则宜采用较长的 t_d、较厚的薄膜，或选用 W、Mo、Cr、Ti、Pt、Ni、100Cr6 等材料。总结对特定材料热响应的讨论，模拟结果表明，激光诱导损伤阈值主要由电子与晶格子系统的耦合动态决定，而这些动态受各材料的电子-声子耦合强度、电子热导率及弹道输运长度影响。电子-声子耦合较强的材料（如 Ni、Pt）会迅速发生晶格加热，其激光诱导损伤阈值对脉冲间延迟表现出显著依赖；而耦合较弱的金属（如 Au、Ag、Cu）则能使热电子维持更长时间，从而将对 t_d 的敏感性延展至更长时间。薄膜厚度似乎还引入了额外的空间限域；更具体地说，当 d 接近光学穿透深度时，电子扩散减弱且多次内部反射会增强局部加热，进而有助于调节激光诱导损伤阈值。这表明时间约束（t_d 较短）与空间限域（d 较小）会协同影响能量沉积和损伤阈值。

上述激光诱导损伤阈值图还揭示了一个显著趋势（图1c–11c）：特定脉冲间隔下的损伤阈值相对于单脉冲预测值（LIDT-SP）的偏差会随薄膜厚度系统性变化（图1c–11c）。具体而言，随着厚度减小，LIDT-SP 的变化似乎会出现延迟；这种延迟被归因于较小的 d 下能量约束导致晶格冷却较慢。有趣的是，在一些厚度小于光学穿透深度的金属（W、Al、Mo、Cr、Pt、Ni）中，这种行为并不遵循相同趋势。从温度角度看，这种行为与晶格温度更快下降有关；其主要原因是能量束在材料内部发生衰减，因此较薄的薄膜受空间限制，无法吸收全部输入能量。对图1c–11c所示结果的分析表明，衰减剖面（包括弹道长度）较小且电子热导率较低的材料，这种行为表现得更为明显。

上述理论结果揭示了电子激发、电子与晶格子系统之间的能量传递以及光学反馈如何共同决定金属薄膜的激光诱导损伤阈值。显然，需要通过实验验证来确认该模型的理论预测。在此前一项报告中，理论模型被用于描述单脉冲辐照薄金属膜后的超快动力学（t_d=0） [15], 结果显示，损伤阈值的理论预测与实验观测结果吻合良好[15, 18, 42]。因此，尽管本研究纯属理论研究，但采用的模型已通过对薄金属膜进行单脉冲飞秒辐照的实验验证，其结果与已报道的损伤阈值及超快热响应吻合良好[15, 18, 42]。本研究将这一框架拓展至双脉冲条件下，系统探究脉冲间延迟和薄膜厚度的影响。尽管本文未开展新的实验，这些预测仍为预判材料响应和指导未来实验研究提供了详尽的理论依据。因此，开展可控的双脉冲飞秒实验对于验证这些理论预测以及进一步改进模型、使其适用于实际应用至关重要。

此外，尽管本研究中的模拟聚焦于最长达 25 ps 的脉冲间延迟，此时材料响应主要由电子-声子非平衡和瞬态光学反馈主导，但需要指出的是，在更长的延迟（数百皮秒至纳秒）下，系统预计将趋近于准平衡状态。在这种情况下，电子与晶格子系统有足够的时间在脉冲之间达到平衡，而热扩散则成为控制温度演化的主要机制。因此，晶格温度和激光诱导损伤阈值预计将逐渐趋近于单脉冲极限，实际上使第二个脉冲与第一个脉冲脱耦。因此，本研究报告的主要观察结果代表了超快相互作用状态；将分析扩展到长延迟状态，主要是恢复单脉冲行为，而非引入新的超快动力学。尽管如此，该方法也可扩展用于描述系统在较长延迟下的热响应。

基底是影响系统热响应的另一个因素，尤其是对于较薄薄膜。先前的一项研究 [28], 表明，沉积在具有不同性质的基底上的薄膜与较厚薄膜，其光热行为存在显著差异，具体而言，基底为硅和二氧化硅时均是如此。尽管基底热导率可能影响冷却动力学，且基底折射率的变化可能改变薄膜吸收率，但系统研究这些因素对激光诱导损伤阈值的影响超出了本研究的范围。尽管如此，本研究采用的理论框架仍可用于其他基底。

总之，本研究的一项重要贡献是建立了基本材料参数（如电子-声子耦合强度、电子热导率、光学参数和弹道输运长度）与观测到的激光诱导损伤阈值行为之间的关联。这些关联构成了双脉冲飞秒加工设计规则的基础：结果表明，电子-声子耦合强度较高、热导率较低的金属对短 t_d 和薄膜更敏感，有利于高效实现材料改性；而导电性较高的金属或较厚的薄膜则更加稳健，可将非预期损伤降至最低。此外，本研究提供了十一种金属的对比性激光诱导损伤阈值数据库，为优化金属薄膜中的双脉冲飞秒激光相互作用提供了全面参考，对激光微加工、表面工程和材料加工均具有重要意义。该数据库不仅提供绝对阈值，还给出了相对于单脉冲辐照的百分比偏差，可为调整脉冲序列和薄膜厚度以实现特定材料改性提供指导。总体而言，本研究超越了对双温模型的简单应用，针对双脉冲辐照下的实际材料响应，开展了全面的跨材料、按厚度分辨的分析，将超快电子-晶格动力学与之联系起来。本研究阐明了时间和空间限域的相互竞争作用，识别了材料依赖的敏感性，并建立了一个可指导基础研究和工业应用的框架。这些新颖见解凸显了统一理论处理对于理解和优化飞秒加工中的激光-金属相互作用的价值。

5. 结论

本研究系统考察了双飞秒脉冲辐照下，脉冲间延迟和薄膜厚度对金属薄膜激光诱导损伤阈值的影响。结果表明，时间约束和几何约束均会显著调控能量沉积和材料响应。较短的脉冲间延迟会升高电子温度，瞬态改变光学性质，并通过电子-声子耦合增强晶格加热，从而降低激光诱导损伤阈值。薄膜表现出明显的热约束，进一步降低了损伤

阈值。材料特定趋势取决于电子热导率、电子-声子耦合强度和薄膜厚度之间的相互作用，这些因素决定了材料对脉冲间隔的敏感性。这些发现为优化双脉冲飞秒激光加工提供了具体指导：较短的脉冲延迟和较薄的薄膜可使改性效率最大化，而较长的脉冲延迟、较厚的薄膜，或热导率较高且电子-声子耦合适中的材料，则可最大限度地减少损伤。总体而言，本研究建立了一个预测框架，可用于设计适用于多种金属体系的超快激光加工策略，并为实验验证以及优化微纳制造方案奠定了理论基础。

利益冲突声明

作者声明，他们没有已知的可能影响本文所述研究工作的财务利益冲突或个人关系。

致谢

本研究工作得到了欧盟“地平线2020”纳米科学工厂与精细分析（NEP）项目（资助协议编号：101007417）的支持，也得到了欧盟研究与创新框架计划“地平线欧洲”下的资助（资助协议编号：101057457，METAMORPHA），以及欧洲项目 Lasers4EU（资助协议编号：101131771）和 RIANA（资助协议编号：101130652）的支持。

附录 A. 补充数据

本文的补充数据可在线获取：https://doi. org/。

数据可用性

本研究生成和分析的数据集已在论文正文及补充材料中完整描述。另一方面，用于模拟的数值代码尚未公开发布。访问代码的申请可包含相关指导，以便扩展模型并修改其他材料添加、基底热学性质、激光波长、脉冲持续时间或薄膜厚度等参数。这种方法既确保了结果的可重复性，也支持对代码进行受控使用与协作。计算方法的早期版本可在 https://nffa.eu/apply/virtual-access-services/modelling-and-machine-learning/ 找到；同时，一个可供用户探索不同激光条件、材料和基底下光热效应的界面，将于未来几个月作为欧洲项目 RIANA 和 Lasers4EU 的一部分发布。

参考文献

[1] E. Stratakis, J. Bonse, J. Heitz, J. Siegel, G.D. Tsibidis, E. Skoulas, A. Papadopoulos, A. Mimidis, A.C. Joel, P. Comanns, J. Krüger, C. Florian, Y. Fuentes-Edfuf, J. Solis, W. Baumgartner，仿生表面的激光加工，《材料科学与工程：R：报告》141 (2020) 100562.[2] F. Fraggelakis, P. Lingos, G.D. Tsibidis, E. Cusworth, N. Kay, L. Fumagalli, V.G. Kravets, A.N. Grigorenko, A.V. Kabashin, E. Stratakis，金薄膜上高度有序周期性结构的双脉冲飞秒激光加工及其低成本等离激元应用，《ACS Nano》19(25) (2025) 23258-23275.[3] G.D. Tsibidis, L. Museur, A. Kanaev，晶体取向在飞秒激光双脉冲辐照固体表面图案形成中的作用，《应用科学》10(24) (2020).[4] F. Fraggelakis, G. Mincuzzi, J. Lopez, I. Manek-Honninger, R. Kling，利用双飞秒脉冲在大面积上控制二维激光纳米结构化，《应用表面科学》470 (2019) 677-686.[5] F. Fraggelakis, G. Giannuzzi, C. Gaudiuso, I. Manek-Honninger, G. Mincuzzi, A. Ancona, R. Kling，双折射晶体产生的双飞秒脉冲与多飞秒脉冲用于在不锈钢表面生成二维激光诱导结构，《材料》12(8) (2019).

[6] S. Hohm、A. Rosenfeld、J. Kruger、J. Bonse，钛表面上的激光诱导周期性表面结构：采用单色和双色飞秒双脉冲辐照，《光学快报》23(20) (2015) 25959-25971。
[7] S. Hohm、M. Herzlieb、A. Rosenfeld、J. Kruger、J. Bonse，飞秒激光诱导的周期性表面结构形成于偏振控制双色双脉冲辐照下的硅，《光学快报》23(1) (2015) 61-71.[8] G.D. Tsibidis，超短脉冲激光辐照后双层金属薄膜的热响应：非热电子动力学的作用，《应用物理快报》104(5) (2014) 051603.[9] T.J.Y. Derrien, J. Kruger, T.E. Itina, S. Hohm, A. Rosenfeld, J. Bonse，飞秒激光双脉冲辐照硅时由表面等离激元极化激元形成的波纹区域：载流子产生与弛豫过程的作用，《应用物理A：材料科学与加工》117(1) (2014) 77-81.[10] S. Hohm, A. Rosenfeld, J. Kruger, J. Bonse，双脉冲激发后不同带隙材料中飞秒激光诱导周期性表面结构的面积依赖性，《应用表面科学》278 (2013) 7-12.[11] T.J.Y. Derrien, J. Kruger, T.E. Itina, S. Höhm, A. Rosenfeld, J. Bonse，飞秒激光双脉冲辐照硅时由表面等离激元极化激元形成的波纹区域，《光学快报》21(24) (2013) 29643-29655.[12] M. Barberoglou, G.D. Tsibidis, D. Gray, E. Magoulakis, C. Fotakis, E. Stratakis, P.A. Loukakos，超快时间能量调控通过飞秒双脉冲激光辐照对硅表面形貌的影响，《应用物理A：材料科学与加工》113 (2013) 273-283.[13] M. Barberoglou, D. Gray, E. Magoulakis, C. Fotakis, P.A. Loukakos, E. Stratakis，利用时间延迟飞秒激光双脉冲控制波纹周期性，《光学快报》21(15) (2013) 18501-18508.[14] I.H. Chowdhury, X.F. Xu, A.M. Weiner，熔融石英的超快双脉冲烧蚀，《应用物理快报》86(15) (2005).[15] G.D. Tsibidis, D. Mansour, E. Stratakis，飞秒激光脉冲辐照下薄金属膜损伤阈值的评估：材料厚度的作用，Opt Laser Technol 156 (2022) 108484.[16] J. Hohlfeld, S.S. Wellershoff, J. Güdde, U. Conrad, V. Jahnke, E. Matthias，金属光激发后的电子与晶格动力学，《化学物理》251(1-3) (2000) 237-258.[17] M. Bonn, D.N. Denzler, S. Funk, M. Wolf, S.S. Wellershoff, J. Hohlfeld，金属表面的超快电子动力学：电子-声子耦合与热电子输运之间的竞争，《物理评论B》61(2) (2000) 1101-1105.[18] S.S. Wellershoff, J. Hohlfeld, J. Güdde, E. Matthias，电子-声子耦合在金属飞秒激光损伤中的作用，《应用物理A》69(1) (1999) S99-S107.[19] J. Güdde, J. Hohlfeld, J.G. Müller, E. Matthias，金和镍薄膜中损伤阈值对电子-声子耦合的依赖性，《应用表面科学》127 (1998) 40-45.[20] J. Hohlfeld, D. Grosenick, U. Conrad, E. Matthias，多晶铜上的飞秒时间分辨反射二次谐波产生，《应用物理A：材料科学与加工》60(2) (1995) 137-142.[21] M.-C. Velli, S. Maragkaki, M. Vlahou, G.D. Tsibidis, E. Stratakis，脉冲持续时间和薄膜厚度对超短激光脉冲辐照金属薄膜损伤阈值作用的研究，《应用表面科学》657 (2024) 159810.[22] J. Hohlfeld, J.G. Muller, S.S. Wellershoff, E. Matthias，金薄膜的时间分辨热反射率及其对薄膜厚度的依赖性，《应用物理B：激光与光学》64(3) (1997) 387-390.[23] B.Y. Mueller, B. Rethfeld，超短激光激发金后的非平衡电子β€“声子耦合，《应用表面科学》(http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.12.074) (0) (2014).[24] D.S. Ivanov, B. Rethfeld，脉冲持续时间对电子热传导与电子-声子相互作用相互影响的作用：金属靶材的光机械损伤与光热损伤，《应用表面科学》255(24) (2009) 9724-9728.[25] J.P. Colombier, F. Garrelie, N. Faure, S. Reynaud, M. Bounhalli, E. Audouard, R. Stoian, F. Pigeon，电子-声子耦合和电子扩散对超快激光辐照金属上波纹生长的影响，《应用物理学杂志》111(2) (2012) 024902.[26] B. Rethfeld, M.E. Garcia, D.S. Ivanov, S. Anisimov，超快激光烧蚀建模，《物理学杂志D：应用物理》50(19) (2017) 193001.[27] S.I. Anisimov, B.L. Kapeliovich, T.L. Perel'man，超短激光脉冲诱导的金属表面电子发射，Zhurnal Eksperimentalnoi Teor. Fiz. 66(2) (1974 [Sov. Phys. Tech. Phys. 11, 945 (1967)]) 776-781.[28] G.D. Tsibidis, E. Stratakis，基底对飞秒激光脉冲辐照下金属薄靶光热响应的影响，《中南大学学报》29(10) (2022) 3410-3421.[29] A.M. Chen, L.Z. Sui, Y. Shi, Y.F. Jiang, D.P. Yang, H. Liu, M.X. Jin, D.J. Ding，镀金双层金属薄膜中电子动力学的超快研究，《薄固体薄膜》529 (2013) 209-216.[30] A.M. Chen, H.F. Xu, Y.F. Jiang, L.Z. Sui, D.J. Ding, H. Liu, M.X. Jin，双层金属薄膜上飞秒激光损伤阈值的建模，《应用表面科学》257(5) (2010) 1678-1683.[31] M. Born, E. Wolf，《光学原理》：光的传播、干涉与衍射的电磁理论，第7版扩充版，剑桥大学出版社，剑桥；纽约，1999.

[32] I.H. Malitson, 《熔融石英折射率的样品间比较》, 美国光学学会杂志55(10P1)（1965）1205-1209。[33] A.D. Rakic、A.B. Djurisic、J.M. Elazar、M.L. Majewski, 《用于垂直腔光电子器件的金属薄膜光学性质》, 应用光学37(22)（1998）5271-5283。[34] G.D. Tsibidis、A. Mimidis、E. Skoulas、S.V. Kirner、J. Krüger、J. Bonse、E. Stratakis, 《飞秒脉冲激光束辐照后100Cr6钢上的周期性结构形成建模》, 应用物理A 124(1)（2017）27。[35] M.A. Ordal、R.J. Bell、R.W. Alexander、L.A. Newquist、M.R. Querry, 《亚毫米波长下铝、铁、钛、钽、钨和钼的光学性质》, 应用光学27(6)（1988）1203-1209。[36] Z. Lin、L.V. Zhigilei、V. Celli, 《强电子-声子非平衡条件下金属中的电子-声子耦合和电子热容》, 《物理评论B》77(7)（2008）075133。[37] F. Fraggelakis、G.D. Tsibidis、E. Stratakis, 《通过超短脉冲直接激光干涉图案化定制亚微米周期性表面结构》, 《物理评论B》103(5)（2021）054105。[38] B.H. Christensen、K. Vestentoft、P. Balling, 《短脉冲烧蚀速率与双温模型》, 《应用表面科学》253(15)（2007）6347-6352。[39] S. Petrovic、G.D. Tsibidis、A. Kovacevic、N. Bozinovic、D. Perusko、A. Mimidis、A. Manousaki、E. Stratakis, 《Ti/Zr多层薄膜的静态与动态飞秒激光改性的影响》, 欧洲物理杂志D 75(12)（2021）304。[40] D.R. Lide, 《CRC化学与物理手册》, 第84版, 2003-2004）。[41] L.V. Zhigilei, 《“高电子温度下金属中的电子-声子耦合和电子热容”数据库（https://faculty.virginia.edu/CompMat/electron-phonon-coupling/）, 2003年。[42] B.C. Stuart、M.D. Feit、S. Herman、A.M. Rubenchik、B.W. Shore、M.D. Perry, 《高功率短脉冲激光引起的光学烧蚀》, 美国光学学会杂志B 13(2)（1996）459-468。

《补充材料》

‘双超短激光脉冲辐照下脉冲间延迟和几何约束对薄金属靶损伤及光学特性的影响’

George D. Tsibidis1，a)

[1]电子结构与激光研究所 (IESL)，研究与技术基金会 (FORTH)，Vassilika Vouton，70013，伊拉克利翁，克里特，希腊

a) 通讯作者：tsibidis@iesl.forth.gr

1. 受辐照固体的光热响应

在图 SM1-11 中，计算了十一种金属（金、银、铜、铝、镍、钛、铬、铂、钨、钼和不锈钢 (100Cr6)）在厚度为 d=20 纳米 (a) 和 d=210 纳米 (b) 时，在能量密度 F=DT_d^{SP} 下随不同脉冲间隔变化的电子与晶格温度演变。DT_d^{SP} 表示厚度为 d 的金属薄膜在单脉冲辐照下的损伤阈值。同样，还展示了相同脉冲间隔和材料厚度下反射率 (c,d) 和吸收率 (e,f) 的变化。不过需要指出的是，光学性质的变化针对除钼以外的所有金属进行计算，因为据我们所知，目前尚无基于德鲁德-洛伦兹模型精确计算钼介电参数的表达式的相关研究。

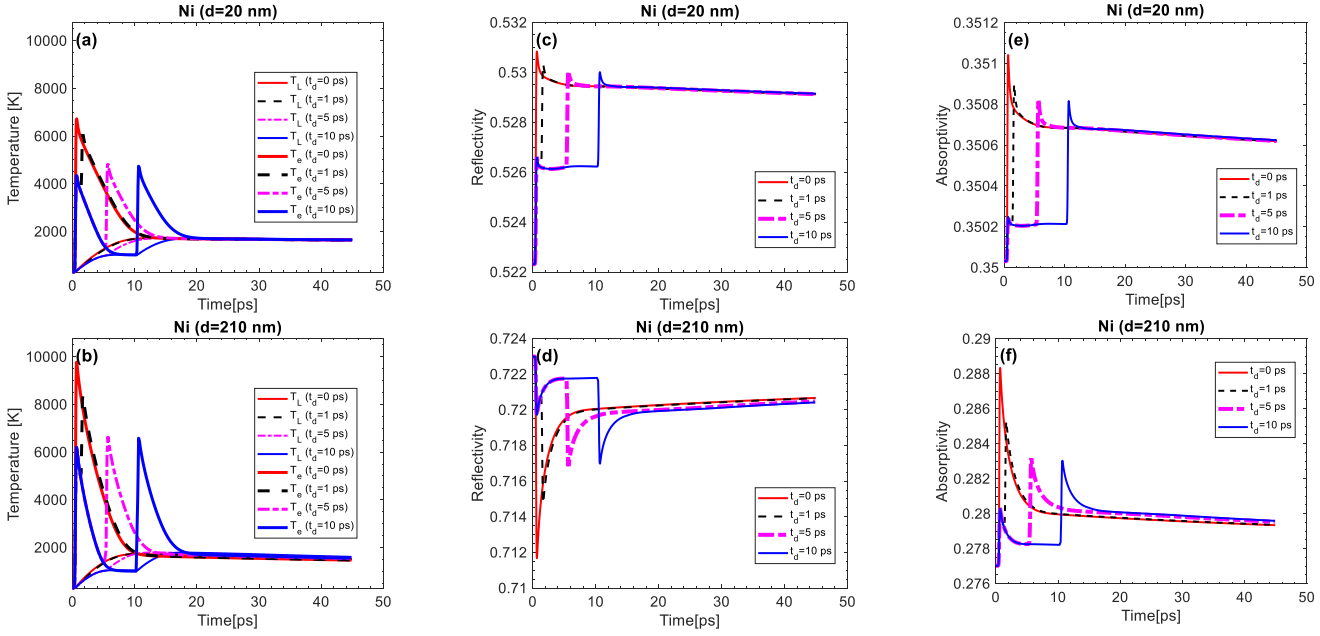


图 SM1：镍在不同脉冲延迟和材料厚度下的结果：F=DT_d^{SP}下，不同时间延迟 t_d时，d=20 纳米 (a) 和 d=210 纳米 (b) 处的电子与晶格温度演化；F=DT_d^{SP}下，不同时间延迟 t_d (c) 时，d=20 纳米 (c) 和 d=210 纳米 (d) 处的反射率演化；F=DT_d^{SP}下，不同时间延迟 t_d时，d=20 纳米 (e) 和 d=210 纳米 (f) 处的吸收率演化。

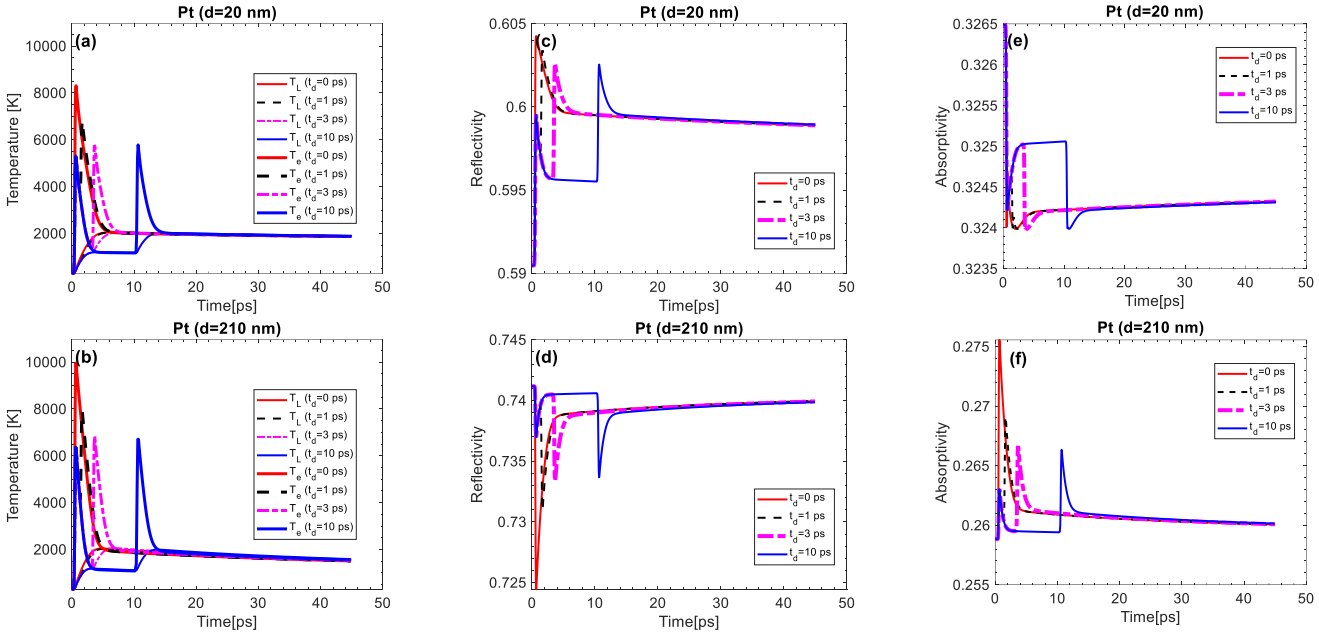


图 SM2：不同脉冲延迟和材料厚度下 Pt 的结果：F=DT_d^{SP}在不同时间延迟 t_d下，d=20 纳米（a）和 d=210 纳米（b）处的电子与晶格温度演化；F=DT_d^{SP}在不同时间延迟 t_d 下，d=20 纳米（c）和 d=210 纳米（d）处的反射率演化（c）；F=DT_d^{SP}在不同时间延迟 t_d下，d=20 纳米（e）和 d=210 纳米（f）处的吸收率演化。

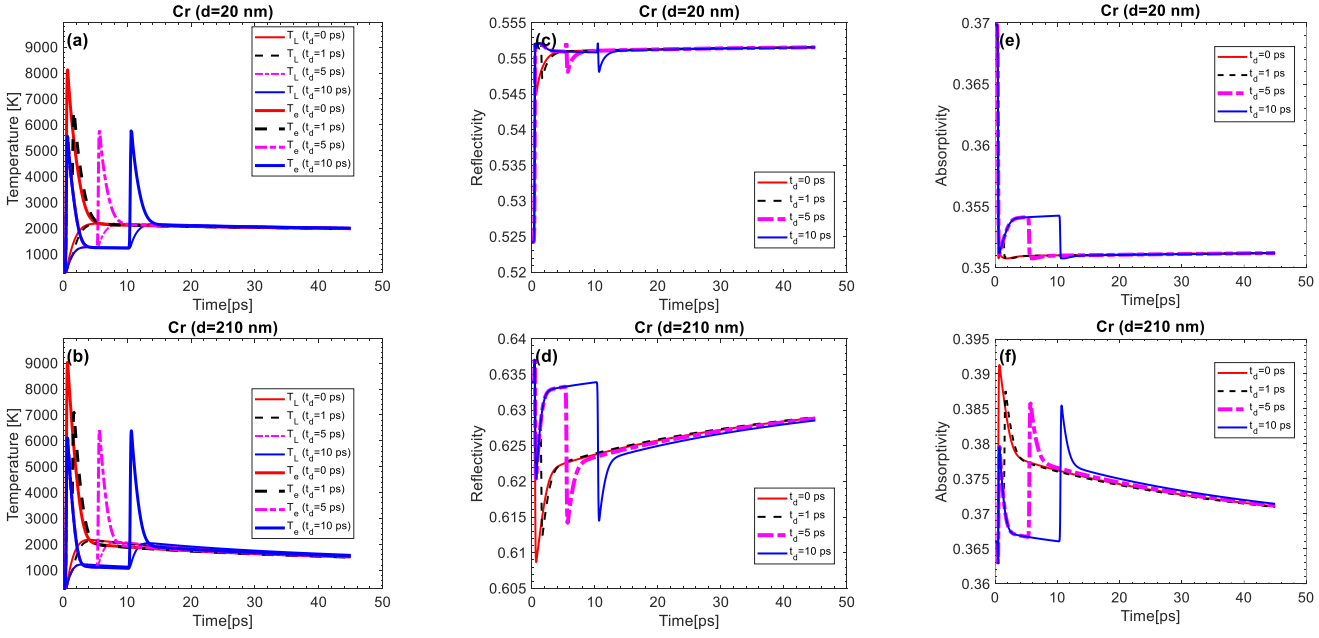


图 SM3：不同脉冲延迟和材料厚度下 Cr 的结果：F=DT_d^{SP}在不同时间延迟 t_d下，d=20 纳米（a）和 d=210 纳米（b）处的电子与晶格温度演化；F=DT_d^{SP}在不同时间延迟 t_d 下，d=20 纳米（c）和 d=210 纳米（d）处的反射率演化（c）；F=DT_d^{SP}在不同时间延迟 t_d下，d=20 纳米（e）和 d=210 纳米（f）处的吸收率演化。

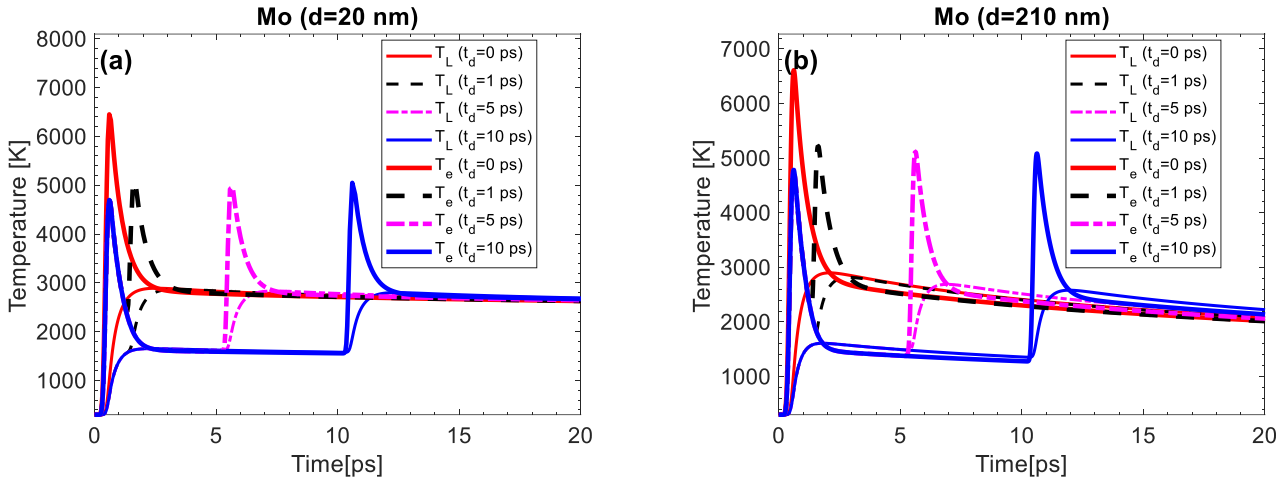


图 SM4：Mo 在不同脉冲延迟和材料厚度下的结果：F=DT_d^{SP}在不同时间延迟 t_d时，d=20 纳米（a）和 d=210 纳米（b）处的电子与晶格温度演化。计算得到的反射率为 0.4158（d=20 纳米）和 0.666（d=210 纳米），吸收率为 0.3796（d=20 纳米）和 0.334（d=210 纳米）。

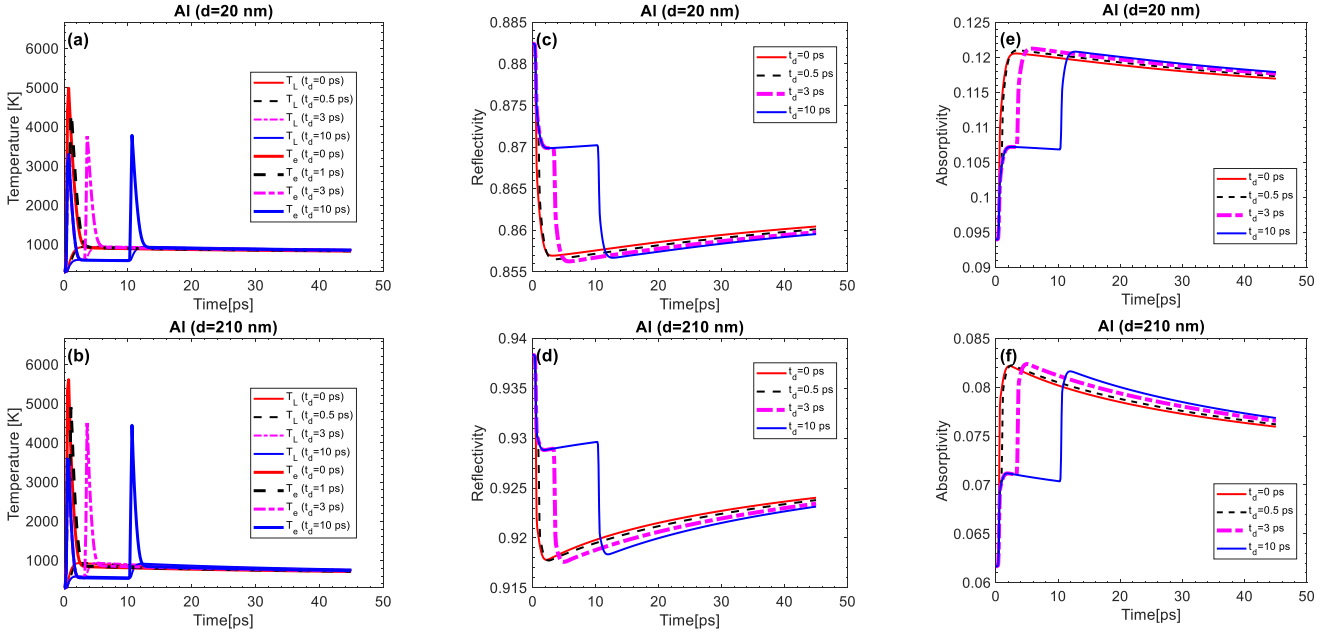


图 SM5：Al 在不同脉冲延迟和材料厚度下的结果：F=DT_d^{SP}在不同时间延迟 t_d时，d=20 纳米（a）和 d=210 纳米（b）处的电子与晶格温度演化；F=DT_d^{SP}在不同时间延迟 t_d (c) 时，d=20 纳米（c）和 d=210 纳米（d）处的反射率演化；F=DT_d^{SP}在不同时间延迟 t_d时，d=20 纳米（e）和 d=210 纳米（f）处的吸收率演化。

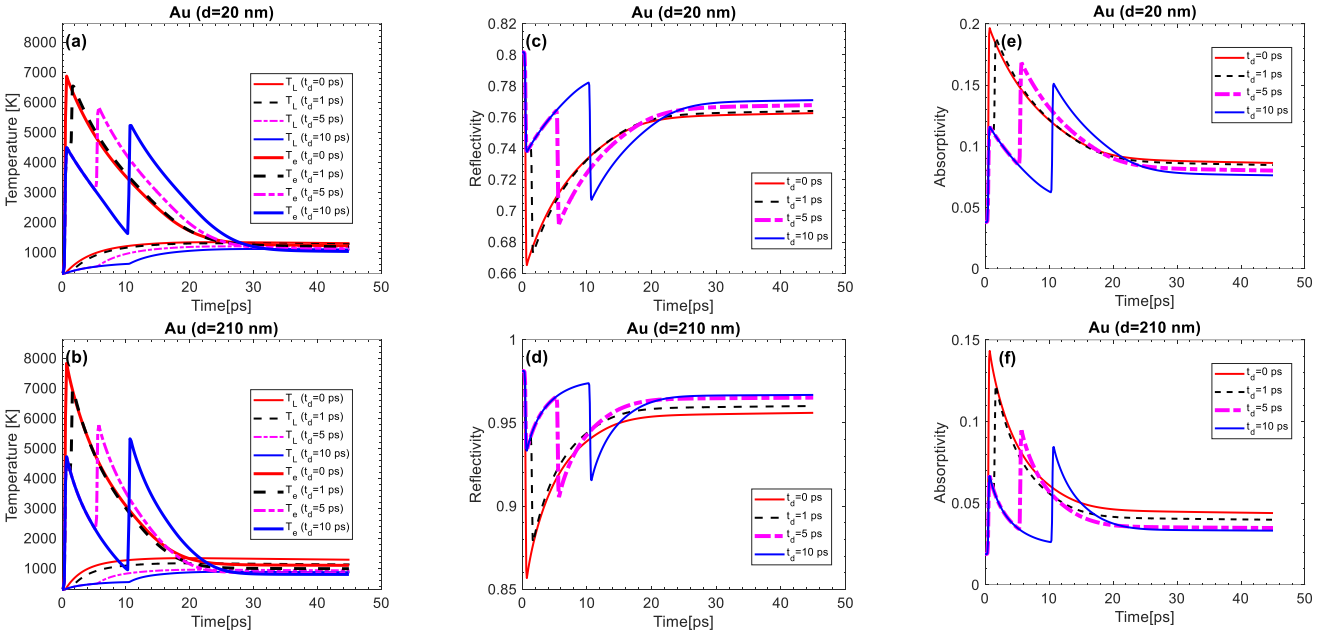


图 SM6：Au 在不同脉冲延迟和材料厚度下的结果：F=DT_d^{SP}条件下，不同时间延迟 t_d时，d=20 nm (a) 和 d=210 nm (b) 处的电子与晶格温度演化；F=DT_d^{SP}条件下，不同时间延迟 t_d (c) 时，d=20 nm (c) 和 d=210 nm (d) 处的反射率演化；F=DT_d^{SP}条件下，不同时间延迟 t_d时，d=20 nm (e) 和 d=210 nm (f) 处的吸收率演化。

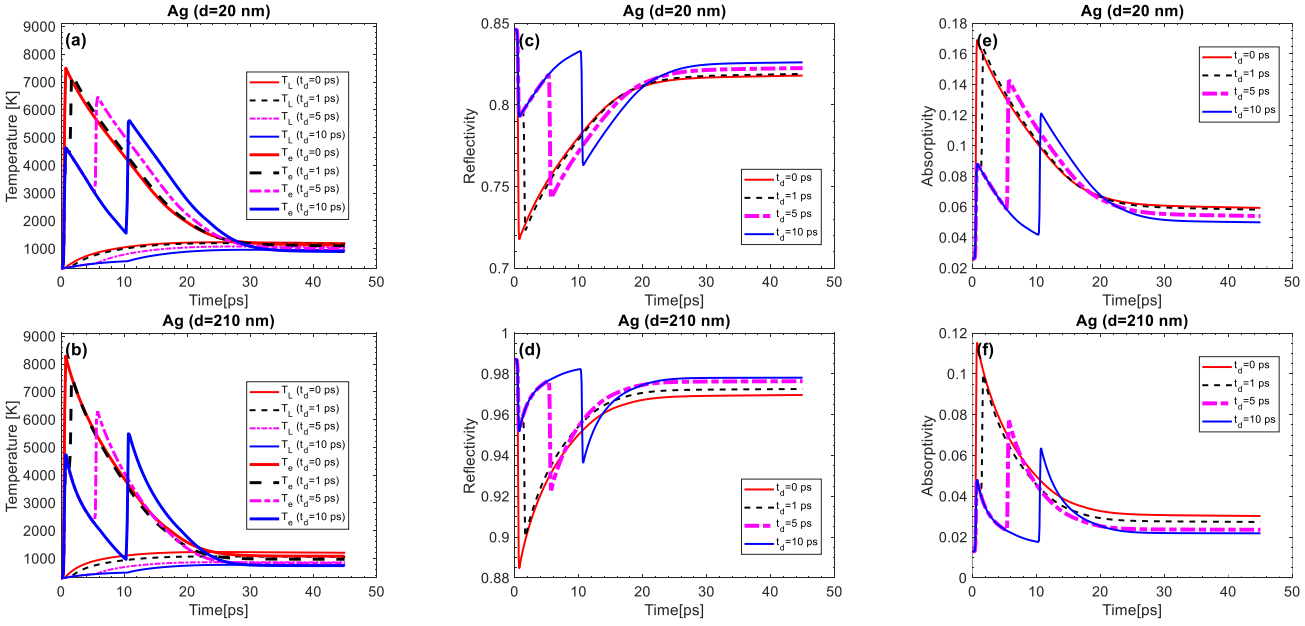


图 SM7：Ag 在不同脉冲延迟和材料厚度下的结果：F=DT_d^{SP}条件下，不同时间延迟 t_d时，d=20 nm (a) 和 d=210 nm (b) 处的电子与晶格温度演化；F=DT_d^{SP}条件下，不同时间延迟 t_d (c) 时，d=20 nm (c) 和 d=210 nm (d) 处的反射率演化；F=DT_d^{SP}条件下，不同时间延迟 t_d时，d=20 nm (e) 和 d=210 nm (f) 处的吸收率演化。

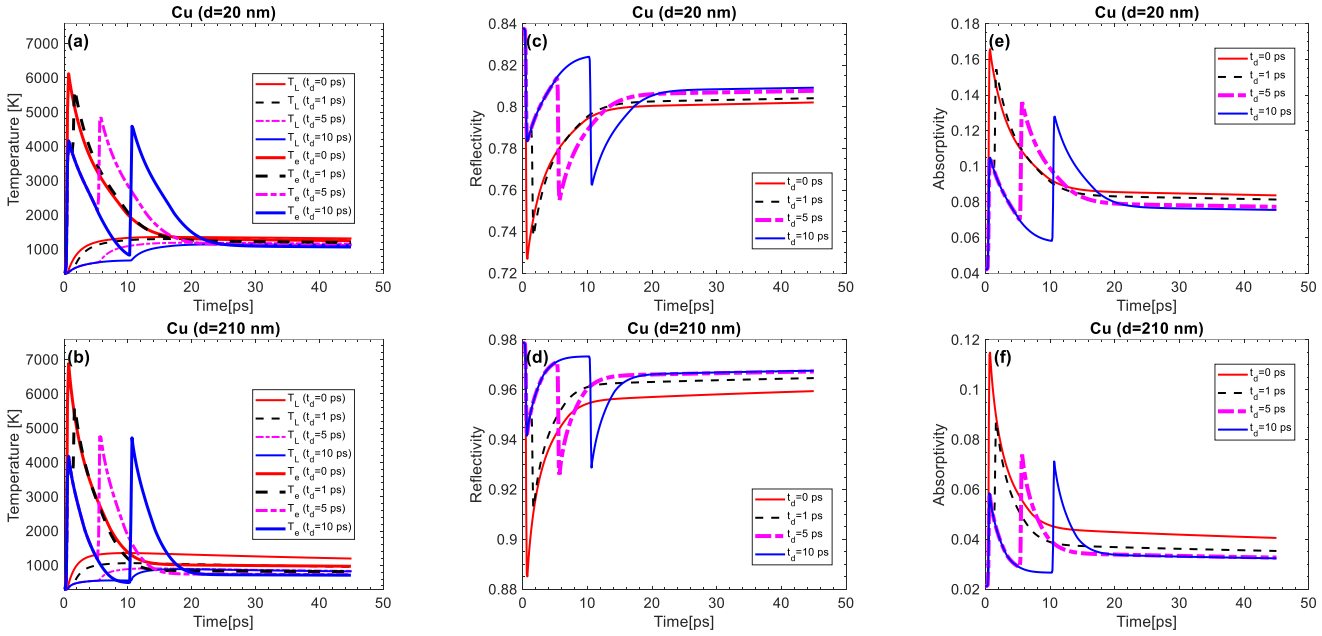


图 SM8：不同脉冲延迟和材料厚度下铜的结果：F=DT_d^{SP}在不同时间延迟 t_d下，材料厚度为 d=20 纳米（a）和 d=210 纳米（b）时的电子与晶格温度演化；F=DT_d^{SP}在不同时间延迟 t_d 下，材料厚度为 d=20 纳米（c）和 d=210 纳米（d）时的反射率演化（c）；F=DT_d^{SP}在不同时间延迟 t_d下，材料厚度为 d=20 纳米（e）和 d=210 纳米（f）时的吸收率演化。

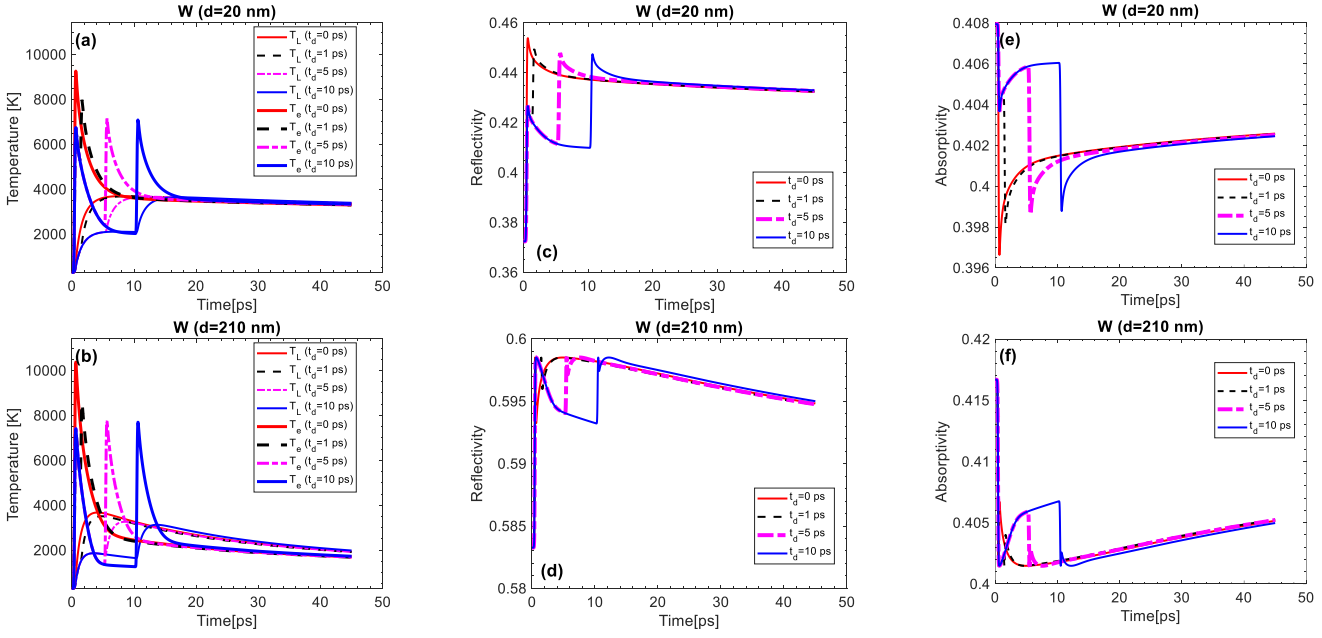


图 SM9：不同脉冲延迟和材料厚度下钨的结果：F=DT_d^{SP}在不同时间延迟 t_d下，材料厚度为 d=20 纳米（a）和 d=210 纳米（b）时的电子与晶格温度演化；F=DT_d^{SP}在不同时间延迟 t_d 下，材料厚度为 d=20 纳米（c）和 d=210 纳米（d）时的反射率演化（c）；F=DT_d^{SP}在不同时间延迟 t_d下，材料厚度为 d=20 纳米（e）和 d=210 纳米（f）时的吸收率演化。

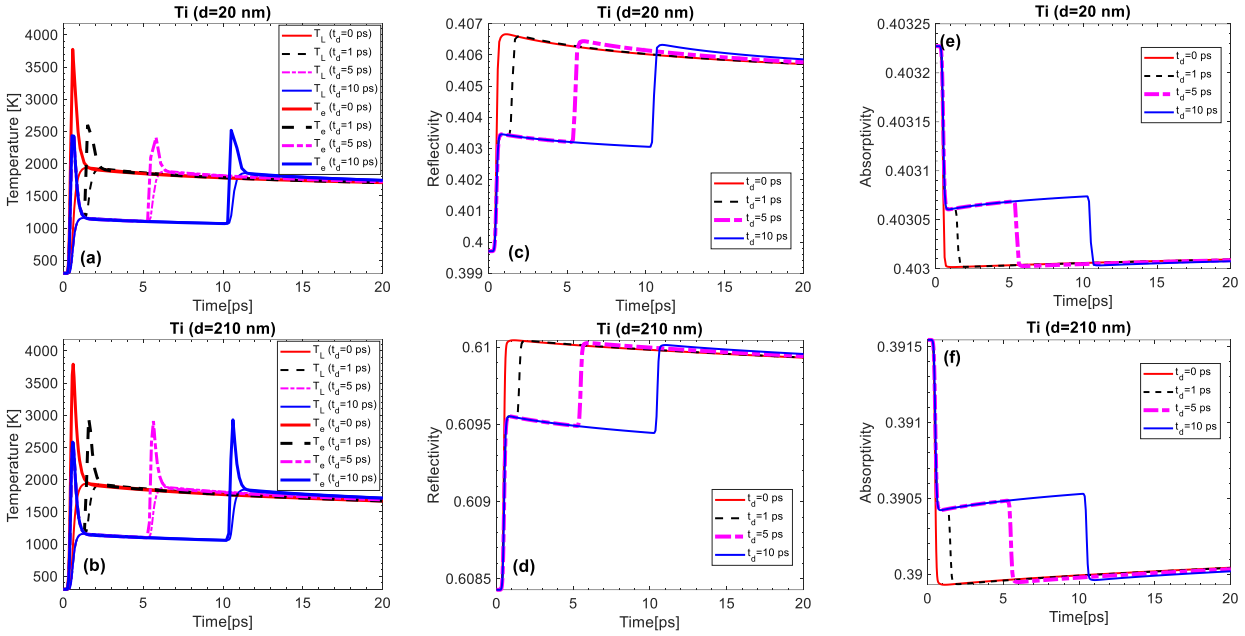


图 SM10：Ti 在不同脉冲延迟和材料厚度下的结果：F=DT_d^{SP}下不同时间延迟 t_d时，d=20 纳米 (a) 和 d=210 纳米 (b) 处的电子与晶格温度演化；F=DT_d^{SP}下不同时间延迟 t_d (c) 时，d=20 纳米 (c) 和 d=210 纳米 (d) 处的反射率演化；F=DT_d^{SP}下不同时间延迟 t_d时，d=20 纳米 (e) 和 d=210 纳米 (f) 处的吸收率演化。

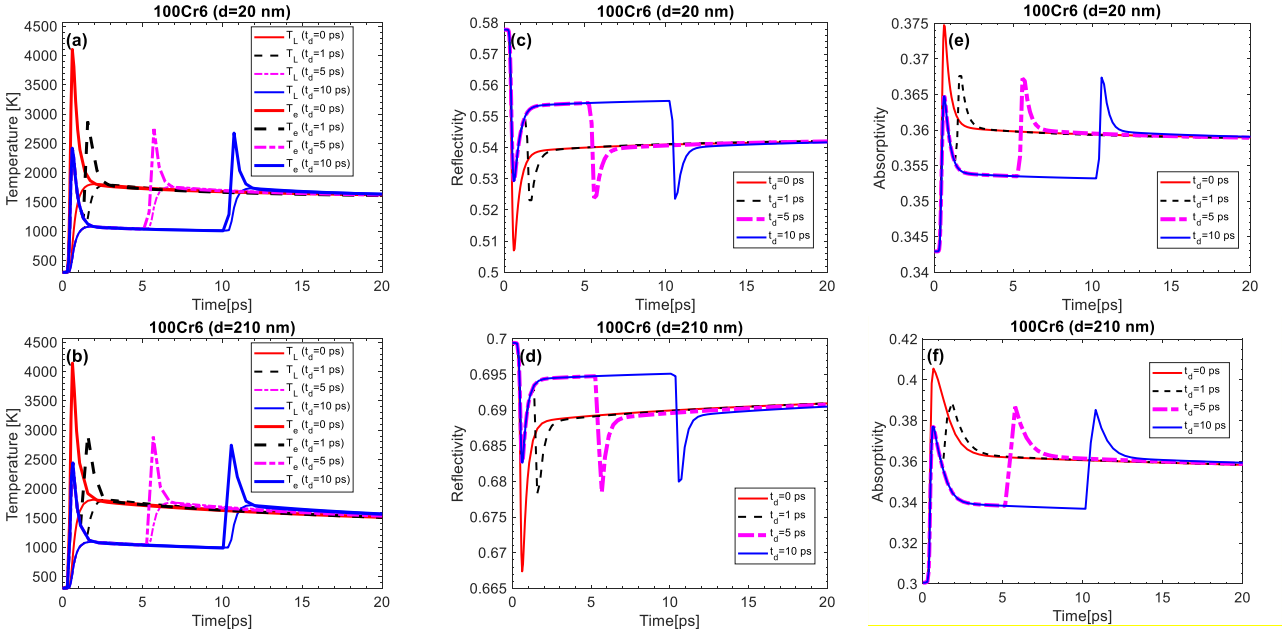


图 SM11：100Cr6 在不同脉冲延迟和材料厚度下的结果：F=DT_d^{SP}下不同时间延迟 t_d时，d=20 纳米 (a) 和 d=210 纳米 (b) 处的电子与晶格温度演化；F=DT_d^{SP}下不同时间延迟 t_d (c) 时，d=20 纳米 (c) 和 d=210 纳米 (d) 处的反射率演化；F=DT_d^{SP}下不同时间延迟 t_d时，d=20 纳米 (e) 和 d=210 纳米 (f) 处的吸收率演化。

2. 计算激光诱导损伤阈值的数值方法

损伤阈值通过一种符号控制的迭代数值方法确定，该方法与双温模型相结合，并假设光学参数随时间演变（式1–3）。首先设定一个试探性激光能量密度，并对耦合的电子–晶格温度方程进行数值求解。根据求解结果，计算晶格温度并将其与临界熔化温度进行比较。每次迭代时，计算所得温度与熔化温度之间的相对误差。若该相对误差低于预设容差（本研究中为0.2%），则将当前试探性能量密度确定为损伤阈值，并终止迭代。若未达到收敛，则计算所得温度与熔化温度之间的带符号差值。该差值的符号表示当前试探值高估还是低估了损伤阈值。若检测到连续两次迭代的差值符号发生变化，表明已越过阈值，则将用于更新能量密度的步长减半，以提高数值稳定性和精度。随后，根据当前误差的符号，通过增大或减小能量密度来更新新的试探值：若计算所得温度高于熔化温度，则降低能量密度；否则，提高能量密度。保存当前迭代的带符号误差，并在下一步中用它监测符号变化。持续进行迭代，直至计算所得晶格温度与熔化温度之间的相对误差满足预设容差。最终得到的能量密度即为损伤阈值。

上述流程用于生成主文稿中的图1–11，涵盖所有脉冲间隔和薄膜厚度取值。