

# 准分子激光消融制备纳米材料的动力学研究

郑 隽 楼祺洪 董景星 魏运荣 宁 东

(中国科学院上海光机所, 上海 201800)

**摘要** 以 XeCl 准分子激光消融 Al, Cu 为例, 分析了以准分子激光消融平面材料的动力学过程, 从激光导致材料温度场着手, 分析材料从缺陷导致断裂并最终形成纳米材料的全过程。

**关键词** 准分子激光, 纳米材料

## 1 引言

在纳米材料的制备方法中, 利用准分子激光制备纳米材料是一新兴领域。这种方法是直接使激光聚焦于靶材上, 通过多种效应使材料表面发生断裂, 从而溅射出纳米尺寸的颗粒。在以前的实验中, 我们利用准分子激光制备 Al, Cu 化合物的纳米材料, 所用激光为 XeCl 准分子激光, 波长 308 nm, 脉宽 60 ns, 脉冲能量在 300 mJ 左右, 聚焦功率达  $2.5 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$ 。从实验结果看, Al 化合物的纳米颗粒直径在几个 nm 左右, 而 Cu 化合物的纳米颗粒直径在 20~30 nm 左右, 颗粒外形多为球形或椭球形。

强激光照射在不透明的物质上, 会产生多种效应, 这其中包括加热、熔融、气化、电离以及热应力、应力波、烧蚀冲击波等力学效应, 这些效应使材料消蚀并产生金相组织变化, 形成缺陷和微断裂。由于准分子激光波长很短, 因此在消融金属材料的过程中, 由于热效应而导致的材料表面的熔融气化等过程并不存在, 而只有少量材料以等离子体方式从材料表面垂直溅射出来。在已有报道的其它实验中, 在与此类似条件下测得靶的表面温度也仅在 400~600°C 附近。真正导致大量纳米颗粒从材料表面溅射出来的主要机制是由于热应力、应力波等导致材料断裂。本文目的是从计算准分子激光作用下材料温度场及热应力分布出发, 探索纳米材料形成的动力学机制。

## 2 材料的温度场

在以前我们从事的消融实验中, 采用的是激光照射旋转靶, 通过靶的旋转来避免某一点长期受热。具体到计算温度场随时间、场点时, 可以认为每一激光脉冲的消融过程都是独立、无关联的。准分子激光的光斑非标准高斯分布, 聚焦后则更为复杂, 在计算中为简化起见, 可以均匀光场代替, 即在光场时间和空间上均匀。对于靶材, 可认为其为无限均匀体。

在计算中我们采用柱坐标系,温度场方程为

$$\begin{cases} \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = c \frac{\partial T}{\partial t} & c = \frac{\rho C_p}{k}, k \text{ 为导热系数, } \rho \text{ 为密度, } C_p \text{ 为比热} \\ -k \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z=0} = \eta I & \eta \text{ 为吸收系数, } r_0 \text{ 为光斑半径} \\ T(r, z, 0) = T_0 & T_0 \text{ 为环境温度, 本文令 } T_0 = 0^\circ\text{C} \end{cases}$$

方程的解为

(1) 当场点为远点 ( $\sqrt{r^2 + z^2} \gg r_0$ )

$$T(r, z, t) = \frac{r_0^2 \eta I \sqrt{\pi t}}{\sqrt{k \rho C_p}} \cdot e^{-\frac{(r^2+z^2) \cdot \rho C_p}{4kt}} \cdot \frac{1}{\sqrt{r^2 + z^2}}$$

从方程可以看出,对于远场,温度场呈球对称分布,  $T(r, z, t) \propto \eta, I, S$ , 其中  $S$  为光斑面积.  $T$  与  $t$  的关系较为复杂,不呈现线性关系.将 Al, Cu 的有关参数代入以上方程 ( $t$  取 60 ns), 可得  $T \sim 0$ , 即在远场激光对靶的温度的影响可以忽略.

(2) 当场点为近点

$$T(r, z, t) = \frac{2\eta I}{\sqrt{k \rho C_p}} \cdot e^{-\frac{(r^2+z^2) \rho C_p}{4kt}} \cdot \left\{ r \ln \frac{\sqrt{(r-r_0)^2 + z^2} - (r-r_0)}{\sqrt{r^2 + z^2} - r} - [\sqrt{r^2 + z^2} - \sqrt{(r-r_0)^2 + z^2}] \right\}$$

对于  $z$  轴上点,其方程可化为

$$T(r, z, t) = 2\eta I \cdot \sqrt{\frac{\pi t}{k \rho C_p}} \cdot e^{-\frac{z^2 \rho C_p}{4kt}} \cdot (\sqrt{r_0^2 + z^2} - z)$$

上式中  $r = 0.5 \text{ mm}$ ,  $I = 2.5 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$ ,  $\eta = 1$ ,  $t = 60 \text{ ns}$ . 对于 Al 靶,  $\rho = 2700 \text{ kg/cm}^3$ ,  $k = 237 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$ ,  $C_p = 903 \text{ J/kg} \cdot \text{K}$ ; 对于 Cu 靶,  $\rho = 8933 \text{ kg/cm}^3$ ,  $k = 401 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$ ,  $C_p = 385 \text{ J/}$

$\text{kg} \cdot \text{K}$ . 其温度在  $z$  轴的具体分布如图 1 所示,从图 1 可以看出,在激光辐照完靶材的瞬间,温度场仅分布在靶材表面约几十个  $\mu\text{m}$  的厚度范围内,但温度变化非常剧烈;对 Al 靶而言,其  $z = 0$  点的温度在  $450^\circ\text{C}$  左右,在  $z = 10 \mu\text{m}$  处其温度已接近环境温度;对 Cu 而言,  $z = 0$  点的温度在  $300^\circ\text{C}$  左右,而在  $z = 12 \mu\text{m}$  处其温度已接近环境温度靶. 两条曲线相比,Al 的温度随  $z$  的变化较 Cu 更大,形成这种状况的主要原因可解释为 Cu 比 Al 具有更高的导热性能和较高的密度. 靶材表面的温度仅几百  $^\circ\text{C}$  说明:准分子激光照射在材料表面尚不能使材料表面发生熔融等过程,而仅能产生大梯度的温度场,对于这一点已被许多国内外已发表的文献的实验数据所证实. 但对于处于材料最外层的原子,其也有可能通过多光子吸收等一系列复杂的过程产生局部的高温,使之迅速蒸发

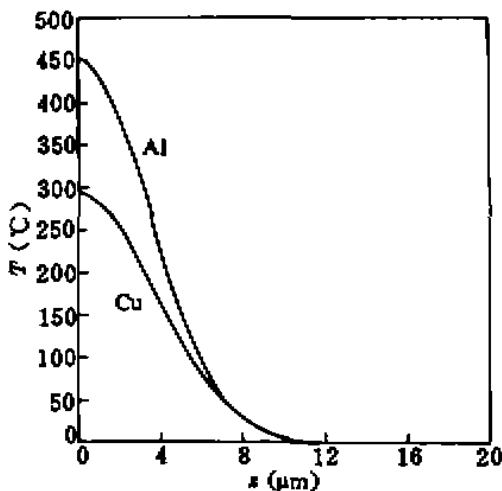


图 1 激光作用在材料表面,在  $z$  轴上的温度分布

Fig. 1 Temperature distribution on  $z$  axis of the materials' surface under laser irradiation

并等离子体化, 实验中我们就在消融靶材时观察到大量的等离子体从激光的聚焦点喷射而出, 并形成等离子羽。

基于以上温度场仅分布在极薄的一层内, 在计算其热应力分布时, 我们可以采用薄平板近似, 利用平面近似, 得到材料的靶内热应力  $\sigma_r, \sigma_z$  为

$$\sigma_r = \alpha E \left( -\frac{1}{r^2} \int_0^r T r dr + \frac{1}{r_0^2} \int_0^{r_0} T r dr \right)$$

$$\sigma_z = \alpha E \left( \frac{1}{r^2} \int_0^r T r dr + \frac{1}{r_0^2} \int_0^{r_0} T r dr \right)$$

$E$  为杨氏模量

上式说明在靶材内温度  $T$  和热应力  $\sigma_r, \sigma_z$  随  $r, z, t$  的分布以及随光强的分布, 从上式很容易看到:  $\sigma_r, \sigma_z \propto \eta I$ , 因此只要提高光强, 使热应力大于靶材强度, 就可使靶材缺陷增多、扩大以至发生宏观断裂。另一方面, 此结果也证明在材料的消融过程中存在一阈值, 在我们以前的实验中, 当脉冲能量小于 100 mJ 时, 对靶的消融基本观察不到有明显的纳米粉末产生。

### 3 材料的断裂

材料的断裂是一动态过程, 均匀材料在应力波的作用下, 会产生微缺陷, 并且微缺陷会进一步成核、生长, 聚合成宏观裂纹。对此美国斯坦福研究所的 L. Seaman 等人经过多年的研究, 建立起微观结构统计模型, 并进行了大量的数值模拟计算。以前我们从事的消融 Al 靶的实验中, Al 为普通工业纯铝, 而其中的微缺陷是大小不等的空穴, Seaman 等人把这类由微空穴发展起来的断裂称为韧性断裂, 其空穴密度公式为

$$N_n(R) = N_0 \exp\left(-\frac{R}{R_1}\right)$$

$N_n$  为单位材料中半径大于  $R$  的空穴累计数,  $N_0$  是单位体材料的空穴总数,  $R_1$  是分布参数。在激光产生的热作用下, 材料产生的拉伸应力会使新的缺陷不断产生, 并且不断成核、生长, 最后聚合成宏观裂纹。此模型可描述微空穴的成核与生长过程。

### 4 纳米颗粒的产生

在纳米颗粒的产生过程中, 断口的形貌和颗粒的形貌一直是个令人感兴趣的课题。Mandelbrot 等人通过研究发现, 断口的形貌具有分形的特征, 即在一定的范围内具有相似性, 这一点已为许多实验所证实。在金属材料的断裂中, 裂纹的扩展形式及颗粒的外廓既取决于外加应力, 也取决于材料的微结构, 微结构和不均匀性使裂纹的扩展取向趋于随机, 而外应力又使总的扩展取向仍保持与外力垂直, 两者的影响共同存在于金属的断裂过程中, 使整体裂纹呈现出弯弯曲曲的形状。在材料的断裂过程中, 即受温度场的影响, 又受微缺陷的作用。由于存在塑性变形, 金属的断裂面较光滑, 而在以前的消融实验中, 我们得到的纳米颗粒也多呈现球形或椭球形。在对靶和靶消融的对比实验中, 所得 Cu 的颗粒直径明显大于 Al 的颗粒直径, 其中 Cu 的颗粒直径为 25 nm, Al 的颗粒直径为 7 nm, 这可解释为: 由于 Al 的导热性能较差, 温度场更为密集, 从而断裂出来的颗粒更细小。此外在材料的断裂过程中, 材料的微缺陷密度以及生长情况对断裂出的颗粒大小也有重要影响, 其密度越大或生长速度越快, 则得到的颗粒的

直径就越小。

### 参 考 文 献

- 1 郑 隽, 楼祺洪. 准分子激光消融制备纳米材料. 中国激光, 1995, A22(12): 942
- 2 孙承纬. 强激光引起材料和结构破坏的机理分析. 1991年激光的热和力学效应学术会议
- 3 张志杰. 动态断裂的空穴型微结构统计模型. 1991年激光的热和力学效应学术会议
- 4 陈发良. 强激光辐照下平面薄靶传热及热应力破坏的解析分析. 1994年激光的热和力学效应学术会议
- 5 刑立平. 断口分形在不同断裂模式下的表现. 1994年激光的热和力学效应学术会议

## Research on the Dynamics of Formation of Nanometer-size Materials by Excimer Laser Ablation

Zheng Jun Lou Qihong Dong Jingxing Wei Yunrong Ning Dong

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

**Abstract** In this paper we analyse the dynamics of formation of nanometer-size materials by excimer laser ablation. Starting from the temperature field of the materials and taking Al and Cu as ablation examples, the processes of the production of the nanometer-size materials are researched.

**Key words** excimer laser ablation, nanometer-size material

\*\*\*\*\*

TN2-P ✓

### 8 nm 的软 X 射线激光高强度输出

高功率激光物理国家实验室与日本大阪大学激光工程研究所合作,于1996年10月17日至11月8日在Gekko III装置上进行了类Ni-钹X射线激光实验。实验采用四脉冲1.053 μm激光驱动,第一脉冲与第二脉冲间隔为1 ns,其余脉冲间隔为400~600 ps,每个脉冲宽度为100 ps,靶面平均功率密度为 $5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ 。单块钹弯曲靶长2 cm,曲率半径为2.5 m。采用两路激光双靶对接方式,实验获得了波长为7.9 nm的高强度软X射线激光,用时间分辨的光栅谱仪记录到对应于第四个驱动激光脉冲的软X射线激光信号在双靶对接时,其输出强度比单靶时增长了200倍,推算出相应的GL值~10.6。

(高功率激光物理国家实验室,上海201800 王世绩

收稿日期:1996—12—11)