

文章编号: 0258-7025(2006)07-0953-06

基于人工神经网络激光烧蚀制备 PDPHSM 基纳米复合薄膜聚合效率的预测

唐普洪¹, 宋仁国¹, 柴国钟¹, 张奇志²

(¹ 浙江工业大学机械制造及自动化教育部重点实验室, 浙江 杭州 310014)
² 北京机械工业学院 计算机及自动化系, 北京 100085)

摘要 为有效缩短脉冲激光烧蚀制备有机硅聚合物聚二苯基硅亚甲基硅烷(PDPHSM)基纳米复合薄膜工艺中繁琐的实验过程,分别采用多层前馈(BP)神经网络和径向基函数(RBF)神经网络对 PDPHSM 基纳米复合薄膜的制备工艺与聚合效率之间的关系进行建模,并将其运用到聚合效率的预测中去,讨论了激光能量密度、环境压强、靶衬距离、沉积时间和聚合效率之间的关系。克服了以往单因素实验法不能正确反映制备工艺和聚合效率之间复杂的非线性关系的弱点。预测和验证结果均表明实验值和网络预测值之间相对误差都在 10%以内,但径向基函数神经网络较多层前馈神经网络能够更精确、更可靠地逼近它们之间的非线性关系。该方法为有效、快捷、经济地开发研制 PDPHSM 基纳米复合薄膜提供了新的思路 and 有效手段。

关键词 薄膜; PDPHSM 基纳米复合薄膜; 激光烧蚀; 聚合效率; 神经网络

中图分类号 O 484.1 **文献标识码** A

On Prediction of Polymerization Efficiency for PDPHSM Matrix Nanocomposite Thin Film Prepared by Laser Ablation Based on Artificial Neural Networks

TANG Pu-hong¹, SONG Ren-guo¹, CHAI Guo-zhong¹, ZHANG Qi-zhi²

(¹ Key Laboratory of Mechanical Manufacture and Automation of Ministry of Education,
Zhejiang University of Technology, Hangzhou, Zhejiang 310014, China)
² Department of Computer Science and Automation, Beijing Institute of Machinery, Beijing 100085, China)

Abstract In order to shorten the fussy experimental process in synthesizing polydiphenylsilylenemethylene (PDPHSM) technology, a back propagation (BP) neural network model and a radial basis function (RBF) neural network model are developed to approach the complex nonlinear relationship between technology parameters and polymerization efficiency for synthesizing PDPHSM matrix nanocomposite thin film respectively. By using the constructed neural network model, the relationship between the technology parameters (laser fluence, ambient pressure, distance between target and substrate, deposition time) and polymerization efficiency is discussed, and the weakness that the nonlinear relationship could not be approached more accurately, effectively by using of single-factor-experiment method is overcome. Predicted and test results showed that all the relative errors between the desired values and predicted outputs of the network are less than 10%, but the predicted data of RBF model are well acceptable when comparing them to the real test values, hence providing a effective, economical way for synthesizing PDPHSM matrix nanocomposite thin film.

Key words thin films; PDPHSM matrix nanocomposite thin film; laser ablation; polymerization efficiency; artificial neural network

收稿日期: 2005-06-08; 收到修改稿日期: 2006-01-25

基金项目: 浙江省自然科学基金青年科技人才培养项目(R405031)与浙江省教育厅专项任务(20051441)资助课题。

作者简介: 唐普洪(1979—),男,辽宁辽阳人,浙江工业大学机械制造及自动化教育部重点实验室硕士研究生,主要从事纳米复合材料的研究。E-mail: puhong_tang@126.com

导师简介: 宋仁国(1965—),男,浙江工业大学教授,硕士生导师,主要从事纳米表面工程研究。E-mail: songrg@hotmail.com

1 引 言

聚二苯基硅亚甲基硅烷(PDPhSM)因具有高热稳定性(670 K以上)而引起了人们的特殊兴趣^[1]。最近的研究发现,PDPhSM可以在紫外激光(波长为248 nm)辐照下发出长余辉可见光^[2],这一奇异的光学性能使得聚合物PDPhSM在光学器件领域成为一种具有广阔应用前景的材料。然而,该类材料在大多数溶剂中不溶解且熔点较高,很难用现有的方法(如自旋涂膜法)将其制备成薄膜;F. Rossignol等^[2,3]发展了一种利用直流溅射-开环聚合方法制备聚合物PDPhSM基纳米复合薄膜的新技术,但只能制备金、银、铜、铂四种贵金属纳米粒子,且纳米粒子的浓度低,分布很难控制。因此,无论是从实用角度还是从基础研究角度出发,都非常有必要发展一种崭新的技术来替代直流溅射,以便拓宽沉积纳米粒子的种类并提高其浓度。制备纳米粒子有很多物理和化学方法,其中脉冲激光烧蚀(PLA)技术被认为是制备各种纳米粒子(包括金属、半导体、合金以及陶瓷纳米粒子等)的强有力手段^[4~8]。一个特别令人感兴趣的领域,就是将脉冲激光烧蚀技术与其他化学和物理过程相结合来合成新型材料。脉冲激光烧蚀技术较直流溅射有很多的优点,除了可以大大拓宽所沉积纳米粒子的种类外,还能够提高所沉积纳米粒子的浓度和均匀性。本文采用脉冲激光烧蚀技术在真空蒸镀的聚甲基硅亚甲基硅烷1,1,3,3-四苯基-1,3-二硅环丁烷(TPDC)单体薄膜上沉积了各种金属纳米粒子(如Cu, Ag, Au, Pt, Ni, Al, W, Zn等),并用加热开环聚合的方法制备各种金属纳米粒子弥散分布于PDPhSM有机硅聚合物母体中的新型有机硅聚合物基纳米复合薄膜,并且研究了金属纳米粒子的尺寸、种类等对开环聚合效率的影响。

由于制备聚合物PDPhSM基纳米复合薄膜的工艺十分复杂,利用传统的单因素实验法获得经验模型^[9],开发具有特定聚合效率(或性能)的复合薄膜不仅周期长、成本高,而且大部分情况下是不可能的。其主要原因是不能找到一种可靠的数学模型来反映聚合物PDPhSM基纳米复合薄膜的工艺参数和聚合效率(或性能)之间的高度非线性关系^[10]。而人工神经网络技术在不需任何先验知识的情况下通过自学习和自组织训练,便能从繁杂的实验数据中挖掘出潜在的规则建立可靠的数学模型,因而倍受青睐^[11]。R. G. Song等^[12]以7175铝合金为研

究对象,建立了多层前馈(BP)神经网络强度预测模型,Z. Zhang等^[13]以短纤维复合材料为研究对象,建立了人工神经网络摩擦性能预测模型,都取得了不错的效果。

本文将分别采用多层前馈神经网络和径向基函数(RBF)神经网络对聚合物PDPhSM基纳米复合薄膜的激光烧蚀制备工艺与聚合效率之间的关系进行建模,预测其聚合效率,并对多层前馈和径向基函数神经网络预测结果进行讨论。

2 材料与实验过程

实验材料为TPDC粉末,其熔点为402 K;高纯度Cu金属板(纯度99.99%)以及单晶硅片。

有机硅聚合物PDPhSM基纳米复合薄膜的制备过程如图1所示。采用真空蒸镀的方法将TPDC粉末沉积在单晶硅片的衬底上制备出厚度约为

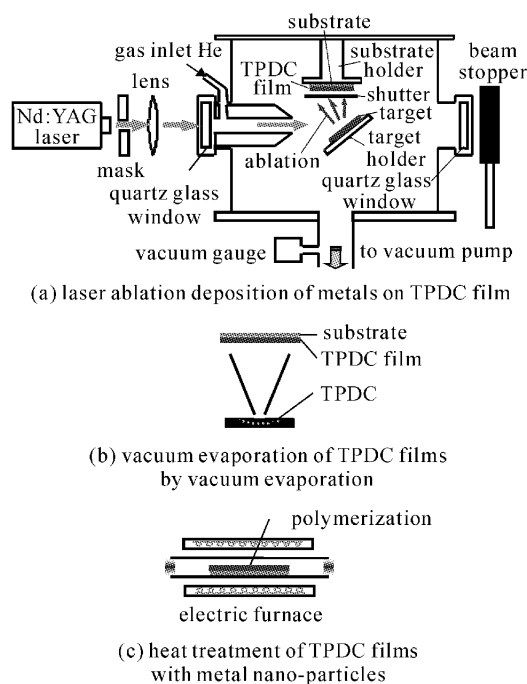


图1 PDPhSM基纳米复合薄膜的制备过程
Fig. 1 Synthesizing process of PDPhSM thin films

10 μm 的单体膜;然后采用脉冲激光烧蚀技术将各种金属纳米粒子沉积在TPDC体膜上。激光烧蚀前,将反应腔体抽成 1.33×10^{-4} Pa高真空。在激光烧蚀反应时,向反应腔体中引入氦气作为环境气氛,以保持反应腔体中的环境压力恒定。采用Quanta-Ray GCR-130型Nd:YAG固体激光器作为光源,激光波长为532 nm,重复频率为10 Hz,脉冲宽度为

10 ns, 激光束的光斑直径在靶上为 3 mm。激光能量密度、环境压力、激光烧蚀沉积时间、靶与衬底之间

的距离见表 1; 将沉积有金属纳米粒子的单体膜放在电炉中, 在 553 K 下保温 10 min 进行热聚合反应。

表 1 神经网络预测点与验证点

Table 1 Predicted and test points of artificial neural network (* Testing sample)

Sample	Fluence / (mJ/cm ²)	Pressure / (×133.3 Pa)	Distance / mm	Time / s	Desired	Polym. Effic	
						Output /%	
						BP	RBF
1	3140	2.0	15	60	58	56.175	59.112
2	4700	6.0	15	30	48	49.206	49.139
3	4760	10.0	15	30	77	77.335	75.941
4	4780	15.0	15	30	75	77.220	76.806
5	4760	2.0	15	30	70	69.228	71.010
6	4760	2.0	15	5	74	72.776	75.849
7	4050	10.0	15	30	62	60.531	63.001
8	4760	0.5	15	30	53	53.139	54.092
9	4780	6.0	15	30	81	82.178	80.967
10	4760	2.0	15	5	74	76.269	72.943
11	4050	10.0	15	30	62	62.034	63.600
12	4760	2.0	25	20	56	56.138	55.973
13	4780	6.0	25	10	34	31.226	32.472
14	4760	3.0	25	10	31	33.590	30.003
15	4760	2.0	25	10	25	26.227	26.089
16	4050	10.0	10	60	41	44.631	40.665
17	3140	15.0	10	60	46	42.125	44.882
18	4700	2.0	5	10	23	24.771	23.556
19	4760	2.0	15	60	78	76.356	76.558
20	4050	10.0	15	30	62	64.243	63.145
21*	4320	1.0	5	20	64	62.113	61.695
22*	3680	1.0	5	80	34	31.254	33.012
23*	4050	2.0	15	10	30	32.335	31.667
24*	4760	10.0	15	10	35	36.986	36.336
25*	4780	15.0	25	60	56	59.268	57.268
26*	4760	2.0	25	60	43	41.254	42.165

用傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR, Perkin-Elmer 1600) 对薄膜试样进行分析, 结果如图 2 所示。TPDC 单体的特征吸收峰 937 cm^{-1} 在经过热聚合反应后的 PDPHSM 基纳米复合薄膜中消失了, 而一个新的 PDPHSM 特征吸收峰 1060 cm^{-1} 则出现了。这表明沉积有 Cu 纳米粒子 TPDC 单体薄膜经过热处理后的确发生了开环聚合反应。

聚合反应前后薄膜的厚度用触针式表面形状测定仪进行测量。在加热过程中聚合反应与再蒸发进行竞争, 定义聚合物 PDPHSM 基纳米复合薄膜与 TPDC 单体薄膜的厚度比为聚合效率。实验所得到的数据用于神经网络建模与预测。

3 神经网络建立模型

建立神经网络一般分为四步进行: 实验数据的准备、用准备好的数据训练神经网络、用训练样本的相对误差来评价权值对网络的拟合程度、网络性能的验证。

3.1 多层前馈网络模型的建立

多层前馈网络是一个从输入到输出的高度非线性映射, 即 $F: R^n \rightarrow R^m, f(x) = Y$ 。对于样本集合: 输入 $x_i (\in R^n)$ 和输出 $y_i (\in R^m)$, 可认为存在某一映射 g 使

$$g(x_i) = y_i, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (1)$$

现要求出一映射 f , 使得在某种意义上 (通常是最小

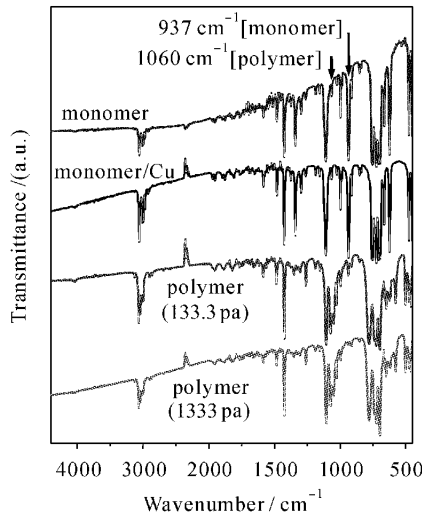


图 2 TPDC 单体薄膜, TPDC 单体薄膜/Cu 纳米粒子以及 PDPHSM 基纳米复合薄膜的 FT-IR 谱

Fig. 2 Fourier transform-infrared spectra of TPDC monomer films, TPDC monomer films/Cu nanoparticle, and PDPHSM matrix nanocomposite thin films

二乘意义下), f 是 g 的最佳逼近。理论研究表明, 学习方法采用误差反向传播算法的三层多层前馈网络能够模拟任何复杂的非线性。

现在采用带有一个隐含层三层多层前馈网络结构(见图 3(a))。其中网络的四个输入参数分别为激光能量密度 x_1 , 环境压强 x_2 , 沉积时间 x_3 和靶与衬底之间的距离 x_4 , 输出参数为聚合效率 y 。中间隐含层为 10 个神经元。输入层和隐层, 隐层和输出层的权值都是 w_{ij} 。人工神经网络的权值 w_{ij} 学习算法为

$$w_{ij}(t+1) = w_{ij}(t) + \eta \delta_i y_j + \alpha [w_{ij}(t) - w_{ij}(t-1)], \quad (2)$$

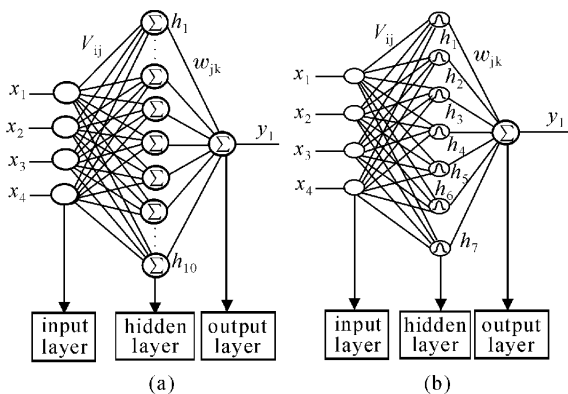


图 3 多层前馈(a)和径向基函数(b)神经网络的结构

Fig. 3 Structure of BP (a) and RBF (b) neural network

其中 w_{ij} 为节点 i 和节点 j 在第 t 次迭代中的权值。 δ_i 为各个单元误差信号, 可通过逐层计算学习值和期望值之间的误差得到。 η 为学习步长, α 为动量相系数, 一般在 0.1~0.9 之间取值。当系统的均方差满足要求或达到学习次数则学习结束。

3.2 径向基函数网络模型的建立

径向基函数神经网络是具有单隐层的三层前馈网络, 通常分为输入层、隐含层和输出层, 如图 3(b) 所示。其中, 从输入层到隐含层空间的映射是非线性的, 而从隐含层到输出层空间的变换则是线性的。在径向基函数网络中, 隐含层单元采用径向基函数作为映射函数。它对输入激励产生一个局部化的响应, 即仅当输入落在输入空间中的一个很小的指定区间中时, 隐单元才做出有意义的非零响应, 输出层的输出为各隐单元的输出加权和。

现在采用三层的径向基函数网络结构。其中网络的输入和输出参数与多层前馈网络相同。中间隐含层为 7 个高斯基函数。输入层到隐含层的权值固定为 1, 隐含层到输出层之间的权值可调。选择径向基函数网络的学习样本为隐层节点的中心。人工神经网络的权值 w_j 学习算法为

$$w_j(k) = w_j(k-1) + \eta [y(k) - y_m(k)] h_j, \quad (3)$$

若学习达到所要求的性能指标, 则停止学习。

4 结果与讨论

4.1 多层前馈和径向基函数神经网络实验验证与精度比较

把制备聚合物 PDPHSM 基纳米复合薄膜实验数据分成两组。部分数据见表 1, 第一组数据(即表 1 中 1~20 组)作为网络的训练数据, 第二组数据(即表 1 中带星号的 21~26 组)作为实验验证网络有效性的数据。采用表 1 实验样本分别对多层前馈网络和径向基函数神经网络进行训练, 运用 MATLAB 语言编程实现学习过程的模拟。网络训练完毕后, 绘制预测值和实验值之间的相对误差曲线如图 4 所示。

多层前馈神经网络和径向基函数神经网络的相对误差几乎都在 10% (虚线) 以内, 说明多层前馈网络和径向基函数网络都能较好地反映聚合物 PDPHSM 基纳米复合薄膜工艺参数与聚合效率之间的非线性关系。有 81% 径向基函数网络预测点的相对误差落在 3% (实线) 以内, 97% 的预测点的

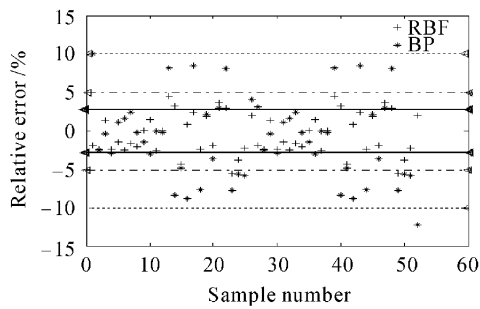


图 4 多层前馈神经网络和径向基函数神经网络预测点与实验点之间的相对误差

Fig. 4 Relative error between the predicted and experimental point used for training after the training of the BP and RBF neural network

相对误差落在 5% (点划线) 以内。而在多层前馈网络中只有 64% 预测点的相对误差落在 5% (点划线), 相对误差落在 3% 以内的预测点则更少, 只有 48% (实线) 左右。因此, 在精度要求较高的情况下预测聚合物 PDPHSM 基纳米复合薄膜的聚合效率时, 径向基函数神经网络无疑是一种更好的选择。用表 1 中 21~26 组星号实验样本对网络进行检验,

结果表明预测结果和实验结果基本吻合。径向基函数神经网络可以在制备聚合物 PDPHSM 基纳米复合薄膜过程中对其聚合效率进行预测。

4.2 径向基函数神经网络聚合效率预测

图 5 是聚合物 PDPHSM 基纳米复合薄膜制备过程中用径向基函数神经网络来预测聚合效率的结果。分别固定环境压强、靶衬距离、沉积时间和激光能量四个工艺参数中的三个, 通过调整剩下的一个工艺参数来改变径向基函数神经网络的输入, 并预测其聚合效率, 进而来讨论工艺参数与聚合效率之间的关系。从图 5 可以看出聚合效率 (a) 随着激光能量升高而上升, 随着环境压强 (b) 的升高和靶衬距离 (c) 的增大而下降, 而随沉积时间 (d) 的变化却不大。这主要是由于激光能量升高会使等离子羽中的粒子出射能量也随之升高, 铜纳米粒子容易到达基体表面, 聚合效率升高; 而环境压强的升高和靶衬距离的增大则会导致铜纳米粒子与环境气体粒子碰撞概率增大, 能量损失增加, 到达基体表面纳米粒子的数量减少, 基体表面纳米粒子浓度降低, 聚合效率下降。这些径向基函数神经网络模型预测结果显示的规律和文献 [14] 中实验总结的规律是一致的。

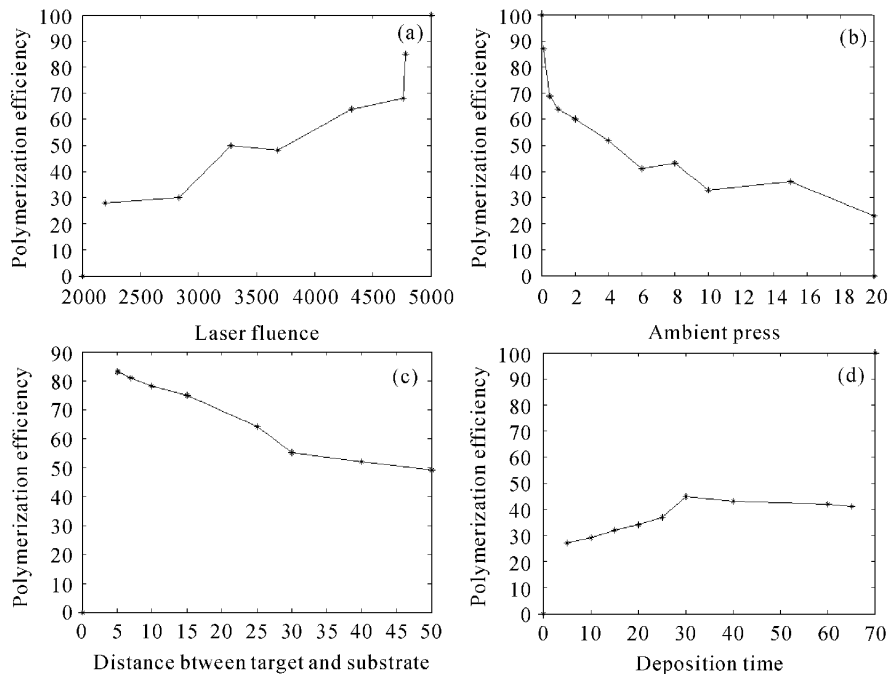


图 5 径向基函数神经网络模型预测激光能量 (a), 环境压强 (b), 靶衬距离 (c), 沉积时间 (d) 和聚合效率之间的关系

Fig. 5 Discussing the relationship among laser fluence, ambient pressure, distance between target and substrate, deposition time and polymerization efficiency by using RBF neural network model

5 结 论

聚合物 PDPHSM 基纳米复合薄膜的制备受工

艺参数等诸多因素的影响, 致使在建立聚合效率预测数学模型方面受到很大的限制, 而人工神经网络

则能避免建立数学模型的复杂性以及用数学模型预测的某些局限性,并可以很好地对材料工艺与性能建模。

径向基函数神经网络较多层前馈神经网络在聚合物 PDPHSM 基纳米复合薄膜的聚合效率预测方面具有更优良的特性,以新颖的网络结构与特点,表现出了比多层前馈网络更强的生命力。

径向基函数神经网络模型这一新技术可望在材料设计中进一步推广及其在材料计算机辅助设计方面获得更为广泛的应用。

参 考 文 献

- 1 Takuya Ogawa, Masashi Murakami. Poly(diarylsilmethylene)s. II. Thermal and mechanical properties [J]. *J. Polym. Sci. -Part B: Polym. Phys.*, 1996, **34**(7):1317~1326
- 2 Fabrice Rossignol, Yoshinori Nakata, Hideaki Nagai *et al.*. New synthesis method of poly(diphenylsilylenemethylene) thin films [J]. *Chem. Mater.*, 1998, **10**(8):2047~2049
- 3 Fabrice Rossignol, Yoshinori Nakata, Hideaki Nagai *et al.*. Fabrication of poly(diphenylsilylenemethylene) and poly(diphenylsiloxane) thin films using fine metal particles [J]. *Chem. Mater.*, 1999, **11**(2):358~366
- 4 G. Compagnini, A. A. Scalisi, O. Puglisi *et al.*. Production of gold nanoparticles by laser ablation in liquid alkanes [J]. *J. Appl. Phys.*, 2003, **94**(12):7874~7877
- 5 G. Ausanio, A. C. Barone, V. Iannotti *et al.*. Magnetic and morphological characteristics of nickel nanoparticles films produced by femtosecond laser ablation [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**(18):4103~4105
- 6 Xu Ning, Li Fuming. Pulsed laser ablation deposition of crystalline ZnSe thin films [J]. *Chinese J. Lasers*, 2001, **A28**(7):661~663
- 7 Wang Yinglong, Zhang Rongmei, Fu Guangsheng *et al.*. Influence of inert gas pressure on the surface roughness of silicon film prepared by pulsed laser deposition [J]. *Chinese J. Lasers*, 2004, **31**(6):698~700
- 8 Xiochang Ni, Chingyue Wang, Zhuan Wang *et al.*. The study of nanojoule femtosecond laser ablation on organic glass [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2003, **1**(7):429~431
- 9 Issam S. Jalham. Modeling capability of the artificial neural network (ANN) to predict the effect of the hot deformation parameters on the strength of Al-base metal matrix composites [J]. *Composites Science and Technology*, 2003, **63**(1):63~67
- 10 Z. Zhang, K. Friedrich. Artificial neural networks applied to polymer composites; a review [J]. *Composites Science and Technology*, 2003, **63**:2029~2044
- 11 Eyal Kolman, Michael Margaliot. Are Artificial Neural Networks White Boxes? [J]. *IEEE Transactions on Neural Networks*, 2005, **16**:844~852
- 12 R. G. Song, Q. Z. Zhang. Heat treatment technique for 7175 aluminum alloy by an artificial neural networks and genetic algorithm [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2001, **117**:84~88
- 13 Z. Zhang, K. Friedrich, K. Velten. Prediction on tribological properties of short fibre composites using artificial neural networks [J]. *Wear*, 2002, **252**:668~675
- 14 R. G. Song, M. Yamaguchi, Q. Nishimura *et al.*. Effect of laser-ablated copper nanoparticles on polymerization of 1,1,3,3-tetrphenyl 1,1,3-disilacyclobutane [J]. *Appl. Phys. A: Materials Science & Processing*, 2003, **78**(1-8):867~875