

分子动力学模拟飞秒激光烧蚀 CuZr 非晶合金的机理

陈冰¹ 朱卫华² 陈鹏² 陈志勇² 郭玮² 王新林^{1,2}

¹南华大学机械工程学院, 湖南 衡阳 421001

²南华大学电气工程学院, 湖南 衡阳 421001

摘要 采用结合双温方程的分子动力学方法,数值模拟脉宽为 200 fs,能量密度为 30~45 mJ/cm²的超快激光与 CuZr 非晶合金的相互作用过程。模拟结果表明:超快激光作用下 CuZr 非晶材料中原子加热速度比普通晶态金属慢得多;作用过程内部应力的演化表现为首先产生拉应力;并且随着温度与应力的演化,靶材内部产生空泡,空泡的平均大小和数目都与能量密度直接相关;靶材的烧蚀机制表现为机械破损,且烧蚀深度随着能量密度增大而增加。研究结果有助于更深入地理解飞秒激光与非晶合金相互作用机理。

关键词 激光技术;飞秒激光;烧蚀机理;分子动力学;非晶合金

中图分类号 O436

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP52.041406

Mechanism of Femtosecond Laser Ablating CuZr Amorphous Alloy

Chen Bing¹ Zhu Weihua² Chen Peng² Chen Zhiyong² Guo Wei² Wang Xinlin^{1,2}

¹Department of Mechanical Engineering, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China

²Department of Electrical Engineering, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China

Abstract Femtosecond (fs) laser ablating CuZr amorphous alloy is investigated with molecular dynamics (MD) simulation combined with two temperature models. The duration of laser pulse is 200 fs and the fluence is regulated from 30 mJ/cm² to 45 mJ/cm². The results indicate that thermal diffusion of CuZr glass metal is much more slowly as compared with crystalline metal; tensile stresses is observed in target at first; the average size and the number of the gas bubbles generate inside the target are strongly dependent on the laser fluence; photomechanical effects are the main ablation mechanism, and ablation depth increases with fluence. It is helpful to understand the mechanism of interaction between femtosecond laser and amorphous alloy.

Key words laser technique; femtosecond laser; ablation mechanism; molecular dynamics; amorphous alloy

OCIS codes 140.6810; 020.2649; 260.3910; 310.3840

1 引言

飞秒激光由于其超短、超强和高聚焦能力的特点在超精细加工^[1]、薄膜沉积等领域中展示出极强的应用潜力^[2]。尤其在非传统半导体工艺微纳制造以及金属微纳加工方面有更大的优势^[3]。飞秒激光与金属材料相互作用过程是金属微纳加工的基础,其作用机理不同于长脉冲与连续激光作用于金属的主要基于热传导的机制,它包含一系列复杂的物理过程^[4-5]:超快激光照射后,金属材料内部的自由电子吸收能量导致其自身的激发与弛豫,接着是电子通过电子散射和电子声子耦合使得能量传递和扩散,最后能量传递到晶格(原子)使得晶格热化导致材料的去除。但是由于过程的复杂性,研究者们对金属材料飞秒激光烧蚀机理尚未形成清晰统一的认识,通常认为相爆炸是超快激光对材料的主要去除机制^[6-8],这种材料去除机制把表面过热区域的靶材急剧相变而分解成液相和气相的混合。另外,Perez等^[9]采用分子动力学模拟研究了飞秒激光

收稿日期: 2014-12-25; 收到修改稿日期: 2014-01-19; 网络出版日期: 2015-03-26

基金项目: 湖南省自然科学基金(2012JJ6098)、湖南省研究生科研创新项目(CX2014B398)

作者简介: 陈冰(1990—),女,硕士研究生,主要从事超快激光与金属相互作用方面的研究。

E-mail: emily_900102@163.com

导师简介: 王新林(1970—),男,博士,教授,主要从事激光与光电子技术及应用方面的研究。

E-mail: wxl_ly000@aliyun.com

烧蚀固体材料,揭示了三种因沉积能量不同而导致的不同烧蚀机制:均匀泡沫形核,汽化和机械破碎。Karim等^[10]采用结合经典分子动力学方法和连续描述的混合模型对飞秒激光烧蚀Cr进行了数值模拟。观察到了靶材表面熔化和重结晶,液体层的散裂,过热表面区域的爆炸和喷射几种过程。

非晶合金由于它的长程无序化亚稳态原子结构,呈现出优异的物理、化学、力学等方面的性能,在微纳金属零件制备方面,因其不存在晶界等缺陷而展示出特有的优势,但普通的热加工易使得非晶合金发生晶化从而失去这些优异的性能。最近有实验研究表明,合适参数的飞秒激光可以实现非晶合金的无晶化烧蚀^[11],但关于飞秒激光烧蚀非晶合金机理的研究少见报道。研究飞秒激光对典型的、非晶形成能力突出的CuZr非晶合金^[12]的烧蚀过程,能进一步深入理解飞秒激光与金属材料相互作用机理,同时也将促进飞秒激光微纳加工非晶合金的推广应用。

2 数值模拟方法

研究者们已经对飞秒激光与金属材料相互作用的机理进行了大量的研究。Anisimov^[13]首先提出用双温模型(TTM)来描述激光作用后材料内部的能量耦合,此模型中(1)式表示电子能量变化,(2)式表示晶格子系统能量变化。

$$C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = \nabla(K_e \nabla T_e) - G(T_e - T_l) + S(z, t), \quad (1)$$

$$C_l \frac{\partial T_l}{\partial t} = \nabla(K_l \nabla T_l) + G(T_e - T_l), \quad (2)$$

式中 C 和 K 分别表示比热容和热导率,下标的 e 和 l 分别指电子和晶格, G 是电子-声子耦合系数,激光源项 $S(z, t)$ 描述了激光作用在材料上的能量随时间和空间的分布。

但是,这种方法反映不了材料原子层面的相变现象,并且预测的烧蚀阈值通常偏差较大。后来发展起来的分子动力学(MD)模拟是一种以原子为基本单位,从经典力学出发,基于原子间相互作用势得到体系的宏观特征和基本运动规律的方法。由于分子动力学能够描述复杂的非平衡过程,被广泛应用于短脉冲激光与材料相互作用的理论研究中,很多研究组用它来研究飞秒激光与金属相互作用的熔化,裂散,相爆炸等过程的物理机制,并得到了较好的解释。结合双温模型的分子动力学模拟是一种混合方法,这种方法把电子系统与离子系统的能量沉积与耦合用双温模型来描述,同时把离子子系统的演化通过分子动力学方法模拟。这种方法结合了双温模型和分子动力学的优点,近年来得到了广泛应用。

2.1 结合双温方程的分子动力学方法

该方法的含义是用双温模型计算电子体系,晶格体系温度和热扩散过程,然后将晶格吸收的能量耦合到原子上,用以建立晶格吸收能量与原子运动的关系,方法是在描述原子运动的牛顿运动方程上施加一个速度均衡力。具体表示如下:

$$\begin{cases} C_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[K_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial z} \right] - G(T_e - T_l) + S(z, t) \\ m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i + \xi m_i \mathbf{v}_i^T \end{cases}, \quad (3)$$

式中

$$\xi = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n G V_N (T_e^k - T_l) / \sum_i m_i (\mathbf{v}_i^T)^2, \quad (4)$$

式中 m_i 和 \mathbf{r} 分别表示 i 原子的质量和位移, \mathbf{F}_i 表示作用在 i 原子上的力,它是原子间相互作用势函数的导数。为速度均衡因子,将晶格吸收的能量与原子运动联系在一起, V_N 指模拟网格每层的体积, G 是电子-声子耦合系数, \mathbf{v}_i^T 为热运动速度。

分子动力学模拟飞秒激光作用于非晶合金,与其他晶态金属的不同点与难点在于非晶合金势函数的构筑,本文采用的CuZr非晶合金势函数^[14]是由第一性原理计算结合实验结果拟合得到,形式如下:

$$U_{\text{total}} = \sum_i [E_B^i + E_R^i], \quad (5)$$

$$E_B^i = - \left\{ \sum_{i \neq j} c^2 \exp \left[-2q \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right] \right\}^{1/2}, \quad (6)$$

$$E_R^i = \sum_{i \neq j} \frac{1}{2} \varepsilon \exp \left[-p \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right], \quad (7)$$

式中 U_{total} 表示系统总的势函数, E_B^i , E_R^i 分代表多体势和对势项, r_0 表示第一邻近距离, r_{ij} 是原子 i 与 j 的距离, c , q , ε , p 是待拟合的参数^[15]。

2.2 模拟步骤和参数

本文采用 Lammmps 编写程序,调用 AtC^[16]程序包实现 MD 与 TTM 的耦合。烧蚀靶材为 Cu₅₀Zr₅₀非晶合金,模拟中, X,Y 方向采用周期性边界条件,激光入射的 Z 方向采用自由边界条件。光源能量随时间高斯分布,而材料对激光能量的吸收遵循 Beer-Lambert 法则,表示为

$$S(z,t) = I_0(1-R)L_p^{-1} \exp(-z/L_p) \exp[-(t-t_0)^2/2\sigma^2], \quad (8)$$

式中 I_0 表示入射激光的峰值强度,它与能量密度的关系是 $F = \sqrt{\pi/4 \ln(2)} \tau_L I_0$,其中 τ_L 是激光脉宽。 R, L_p 分表示光反射率和吸收长度,在模拟中 R 取零, L_p 取 10 nm。 σ 是高斯分布的标准差,它与脉宽的关系为 $\tau_L = \sigma \sqrt{8 \ln 2}$ 。

双温参数为^[17-19]: $C_p = \gamma T + \beta T^3$,其中 C_p 为材料总的比热, $\gamma = 3.3 \text{ mJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$,表示电子比热系数, $\beta = 0.29 \text{ mJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$,表示声子比热系数。 $K_e = K_{e0} \cdot T_e / T_l$, $K_{e0} = 4.05 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $K_l = 0.97 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

数值模拟中,选用的飞秒激光的中心波长 800 nm,脉宽 200 fs;根据飞秒激光烧蚀常规金属的阈值范围,选用能量密度 30~45 mJ/cm²的单脉冲激光辐照靶材;具体的模拟条件如图 1 所示。

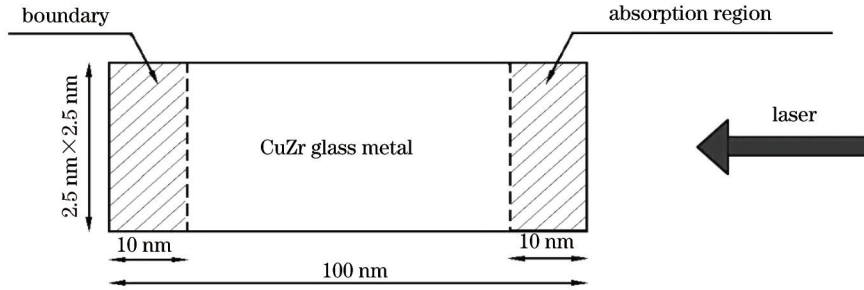


图 1 模拟条件示意

Fig.1 Numerical conditions

3 结果与讨论

3.1 温度和压力的演化

脉宽为 200 fs,能量密度为 40 mJ/cm²的飞秒激光与 CuZr 非晶合金靶材相互作用时,材料内部温度、压力演化情况分别如图 2(a),(b)所示。飞秒激光与金属相互作用,能量首先被金属内部的自由电子吸收,电子能量通过电子-电子散射和电子-声子耦合扩散。电子系统的热量传导到离子系统的速率由电子-声子耦合系数 g 决定, g 越大离子系统加热越快。从图 2(a)温度时空演化图可以看出,靶材的表层晶格体系从 0 ps 开始加热,到 30 ps 才上升到相对高温。而普通金属的飞秒激光加热时间大致在 10 ps 以内^[20],这比普通晶态金属的加热速度要慢的多,原因是非晶结构的无序化导致电子-声子耦合系数大大减小^[21],系统的加热速度变慢。激光入射后,能量沉积使得靶材内部产生了巨大的温度差,在距表层 20 nm 的材料温度达到了 3000 K,而底部材料还未加热,同时也导致了应力的产生和传播,其中应力包含压应力和拉应力,如图 2(b)所示。但是与普通金属^[20]不同的是,CuZr 非晶合金材料内部首先产生拉应力,初步分析是由于材料温度在这段时间上升的不够高,原子在热力作用下想要恢复成晶态造成的。初始拉应力在底部持续的时间最长,接近 30 ps。拉应力使得材料膨胀,温度降低,对比温度的时空演化图 2(a)可以看到,产生拉应力的区域相对于周围温度偏低。

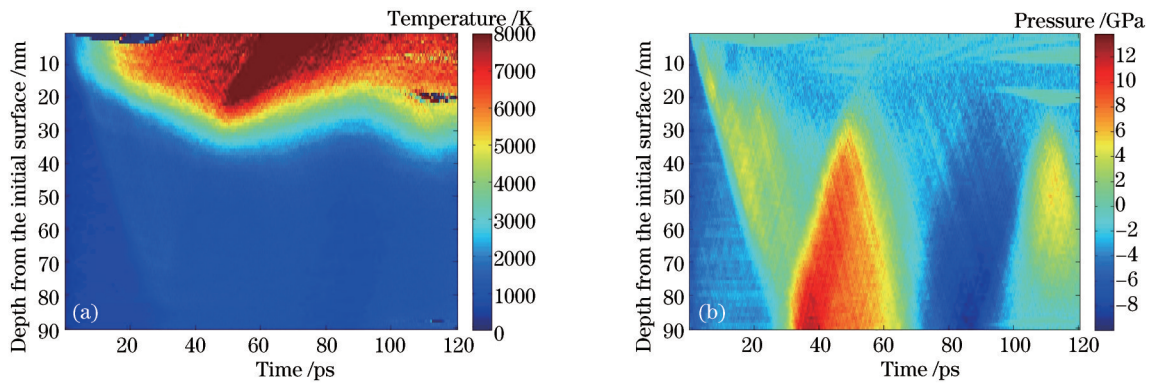


图2 能量密度为 40 mJ/cm^2 , 脉宽为 200 fs 的激光与靶材作用后材料内部的(a)温度时空演化图;(b)压力时空演化图

Fig.2 Temperature (a) and pressure (b) contour plots in simulations of CuZr glass metal target irradiated with 200 fs and 40 mJ/cm^2 laser pulses

3.2 烧蚀机制

图3是激光能量密度 $30\sim 45 \text{ mJ/cm}^2$ 的原子位型图,红色代表Cu原子,蓝色代表Zr原子。原子位型图包含了每一个原子的位置信息,有效地呈现了飞秒激光与CuZr非晶合金相互作用时靶材的相变过程,这里选取了从模拟的初始时刻开始每隔30 ps的原子位型图进行分析。

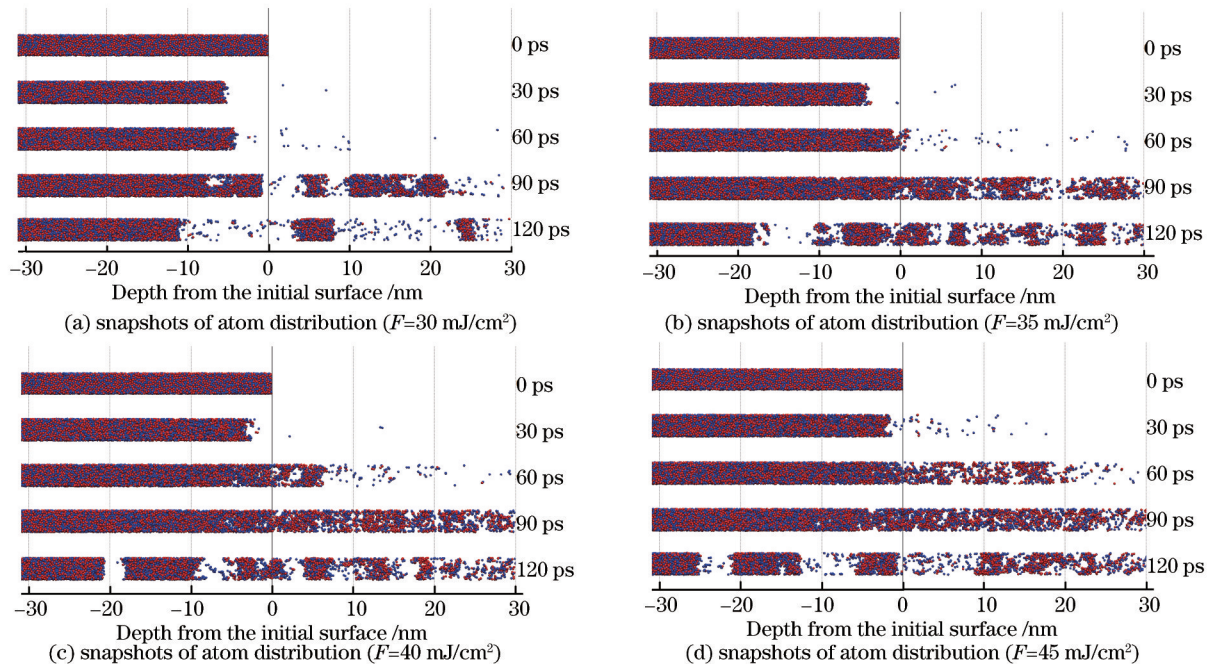


图3 激光能量密度分别为(a) 30 mJ/cm^2 ; (b) 35 mJ/cm^2 ; (c) 40 mJ/cm^2 ; (d) 45 mJ/cm^2 的原子位型图

Fig.3 Snapshots from simulation of target irradiated with different absorbed fluences. (a) 30 mJ/cm^2 ; (b) 35 mJ/cm^2 ; (c) 40 mJ/cm^2 ; (d) 45 mJ/cm^2

从图中可以看到,在激光作用下,材料内部都出现了空泡,并且空泡的平均大小和数目随能量密度而变化:当能量密度为 30 mJ/cm^2 和 35 mJ/cm^2 时,只有少数几个空泡出现,他们随着时间增大;在激光能量密度为 40 mJ/cm^2 和 45 mJ/cm^2 时,空泡的数量大大增加,平均尺寸则减小,这与其他金属的激光烧蚀现象相似^[22],符合形核的动力学理论。

结合图2(b)的应力演化图,还可以看出,在激光作用的前30 ps,材料的体积减小,内部未产生空泡。激光作用40 ps后,材料内部开始产生空泡并随着时间变大。激光作用60 ps后,材料内部拉应力占主导地位,材料开始剧烈膨胀,形成断裂,以机械破碎的机制而蚀除。激光能量密度为30、35、40和 45 mJ/cm^2 时材料的蚀除深度分别为11、18、21、25 nm,蚀除深度随着能量密度的增加而增加。

4 结 论

采用结合双温方程的分子动力学方法,数值模拟了脉宽为 200 fs,能量密度为 30~45 mJ/cm²的超快激光与 CuZr 非晶合金的相互作用过程。非晶的无序化结构导致电子-声子耦合系数大大减小,靶材在激光作用 30 ps 后才上升到相对高温,这比普通晶态金属的加热速度要慢的多;激光作用后,靶材内部首先产生拉应力,初步分析是材料温度在这段时间上升不高,原子在热力作用下想要恢复成晶态而产生的;当激光能量密度为 30~45 mJ/cm²作用于 CuZr 非晶材料时,材料内部都出现了空泡,并且空泡的平均大小和数目都随能量密度而变化,能量密度越大,产生的气泡越多,尺寸越小;靶材的烧蚀机制表现为机械破损,且烧蚀深度随着能量密度增大而增加。

参 考 文 献

- 1 Peng Zhinong, Jia Wei, Wang Qingyue. Micromachining in glass with femtosecond laser [J]. *Nanotechnology and Precision Engineering*, 2008, 6(2): 114-117.
彭志农, 贾 威, 王清月. 飞秒激光玻璃微加工技术[J]. *纳米技术与精密工程*, 2008, 6(2): 114-117.
- 2 Eason R. Pulsed Laser Deposition of Thin Films: Applications-Led Growth of Functional Materials [M]. New York: John Wiley & Sons Press, 2007.
- 3 Gattass R R, Mazur E. Femtosecond laser micromachining in transparent materials [J]. *Nature Photonics*, 2008, 2(4): 219-225.
- 4 Schoenlein R W, Lin W Z, Fujimoto J G, *et al.*. Femtosecond studies of nonequilibrium electronic processes in metals [J]. *Phys Rev Lett*, 1987, 58(16): 1680.
- 5 Lin Z, Zhigilei L V, Celli V. Electron-phonon coupling and electron heat capacity of metals under conditions of strong electron-phonon nonequilibrium [J]. *Physical Review B*, 2008, 77(7): 075133.
- 6 Song K H, Xu X. Explosive phase transformation in excimer laser ablation [J]. *Applied Surface Science*, 1998, 127: 111-116.
- 7 Porneala C, Willis D A. Observation of nanosecond laser-induced phase explosion in aluminum [J]. *Appl Phys Lett*, 2006, 89(21): 211121.
- 8 Cheng C, Xu X. Mechanisms of decomposition of metal during femtosecond laser ablation[J]. *Physical Review B*, 2005, 72(16): 165415.
- 9 Perez D, Lewis L J. Ablation of solids under femtosecond laser pulses[J]. *Phys Rev Lett*, 2002, 89(25): 255504.
- 10 Karim E T, Lin Z, Zhigilei L V. Molecular dynamics study of femtosecond laser interactions with Cr targets [C]. *AIP Conference Proceedings*, 2012, 1464: 280.
- 11 Wang Xinlin, Dai Nengli, Li Yuhua, *et al.*. Ablation of metallic glasses by femtosecond laser pulses [J]. *Chinese J Lasers*, 2007, 34(9): 1297-1302.
王新林, 戴能利, 李玉华, 等. 金属玻璃飞秒激光烧蚀特性[J]. *中国激光*, 2007, 34(9): 1297-1302.
- 12 Xu D, Duan G, Johnson W L. Unusual glass-forming ability of bulk amorphous alloys based on ordinary metal copper [J]. *Phys Rev Lett*, 2004, 92(24): 245504.
- 13 Anisimov S I. Vaporization of metal absorbing laser radiation [J]. *Sov Phys, JETP*, 1968, 27: 182-183.
- 14 Mendeleev M I, Kramer M J, Ott R T, *et al.*. Development of suitable interatomic potentials for simulation of liquid and amorphous Cu-Zr alloys [J]. *Philosophical Magazine*, 2009, 89(11): 967-987.
- 15 Duan G, Xu D, Zhang Q, *et al.*. Molecular dynamics study of the binary Cu₄₆Zr₅₄ metallic glass motivated by experiments: Glass formation and atomic-level structure[J]. *Physical Review B*, 2005, 71(22): 224208.
- 16 Templeton J A, Jones R E, Wagner G J. Application of a field-based method to spatially varying thermal transport problems in molecular dynamics [J]. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2010, 18(8): 085007.
- 17 Yamasaki M, Kagao S, Kawamura Y. Thermal diffusivity and conductivity of Zr₅₅Al₁₀Ni₅Cu₃₀ bulk metallic glass [J]. *Scripta Materialia*, 2005, 53(1): 63-67.
- 18 Tian Yong. Investigation on the Electrical Transport and Thermal Properties of Disordered Alloys [D]. Tianjin: Tianjin University, 2011.
田 勇. 无序合金的电子输运性质和热学性质研究[D]. 天津: 天津大学, 2011.

- 19 Garoche P, Bigot J. Comparison between amorphous and crystalline phases of copper-zirconium alloys by specific-heat measurements [J]. *Physical Review B*, 1983, 28(12): 6886.
- 20 Zhigilei L V, Ivanov D S, Leveugle E, *et al.*. Computer modeling of laser melting and spallation of metal targets [C]. *High-Power Laser Ablation 2004*. International Society for Optics and Photonics, 2004: 505-519.
- 21 Garoche P, Bigot J. Comparison between amorphous and crystalline phases of copper-zirconium alloys by specific-heat measurements [J]. *Physical Review B*, 1983, 28(12): 6886.
- 22 Cheng C, Xu X. Molecular dynamic study of volumetric phase change induced by a femtosecond laser pulse[J]. *Applied Physics A*, 2004, 79(4-6): 761-765.

栏目编辑: 张浩佳