

# 飞秒激光照射金箔的分子动力学模拟

闫焱 李凌

上海理工大学能源与动力工程学院, 上海 200093

**摘要** 采用耦合双温度模型的分子动力学方法对飞秒激光照射金箔的传热过程进行了模拟研究, 利用序参数法对固相原子和液相原子进行了区分并获取了固液界面的位置及温度随时间的变化规律。在此基础上探究了激光能流密度对熔化过程的影响。结果表明, 随着激光能量的吸收及传递, 金原子逐渐由面心立方的规则排列变为无序的松散排列, 固液界面随时间逐步向金箔底部移动, 金箔体积不断变大。当激光能流密度较小时, 金箔未完全熔化, 且熔化发生时刻较晚。激光能流密度越大, 金箔熔化越早越快, 熔化深度也越大, 固液界面处温度也越高。

**关键词** 激光光学; 飞秒激光; 分子动力学; 相变

**中图分类号** TN249 **文献标识码** A

**doi:** 10.3788/AOS201636.0814001

## Molecular Dynamics Simulation of Femtosecond Laser irradiating Gold Foils

Yan Yan Li Ling

School of Energy and Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China

**Abstract** The heat transfer process of gold foils irradiated by a femtosecond laser pulse is simulated and studied by the molecular dynamics method combined with the two-temperature model. A local order parameter is adopted to distinguish the solid and liquid phase atoms and the changing laws of the location and temperature of the solid-liquid interface versus time are obtained. On this basis, the effect of laser energy flux density on the melting process is investigated. It is shown that, with the absorption and transfer of laser energy, the lattice arrangement of Au atoms changes gradually from a regular and face-centered-cubic structure into an irregular and loosely arranged one. As time goes by, the solid-liquid interface gradually moves towards the bottom of the gold foil, and the foil volume also expands gradually. When the laser energy flux density is low, the gold foil does not melt completely and the melting is delayed. In contrast, the higher the laser energy flux density is, the melting occurs earlier and more rapidly, the melting depth is larger, and the interfacial temperature is higher.

**Key words** laser optics; femtosecond laser; molecular dynamics; phase change

**OCIS codes** 140.3390; 140.6810; 310.6870; 320.2250

## 1 引 言

飞秒激光以其在金属加工过程中的“无热”加工、超高速熔化凝固、较快加工速度等特点成为微细加工的理想工具<sup>[1-2]</sup>, 引起了国内外学者的广泛关注, 目前这方面的研究主要依靠实验和数值模拟方法。基于双温度模型的连续介质法是一种宏观尺度的数值模拟方法, 能够很好地描述激光与材料作用过程中的两步传热特性<sup>[3]</sup>。然而, 其中的一些物理过程很难用数学方程来合理地假设和简化, 因此, 双温度模型在模拟激光烧蚀与烧蚀方面存在一些难以解决的问题<sup>[4]</sup>, 如短脉冲激光照射材料时产生的高度非平衡条件下的相变过程的描述<sup>[5]</sup>。分子动力学方法是一种原子尺度的数值模拟方法, 它将经典牛顿运动力学应用到原子体系, 通过求解牛顿运动方程得到每个时刻原子的位置、速度等微观参数, 然后采用统计物理学方法对这些微观参数进

**收稿日期:** 2016-01-28; **收到修改稿日期:** 2016-04-01

**基金项目:** 国家自然科学基金(51476102)

**作者简介:** 闫焱(1991—), 男, 硕士, 主要从事激光与物质相互作用方面的研究。E-mail: 1115904492@qq.com

**导师简介:** 李凌(1976—), 女, 博士, 副教授, 主要从事微尺度传热方面的研究。

E-mail: liling@usst.edu.cn (通信联系人)

行统计计算,该方法可以从微观角度对材料的相变过程进行直观描述。但经典的分子动力学是建立在平衡传热基础上的,并不能描述激光与材料作用时电子晶格间的非平衡传热过程。因此,为了兼顾双温度模型与分子动力学模型的优点,本文将分子动力学方法(MD)和基于双温度模型(TTM)的连续介质法相结合来模拟飞秒激光照射金箔的传热过程,获取了固液界面的变化规律,探究了激光能流密度对熔化过程的影响。

## 2 计算模型和数学方法

### 2.1 物理模型

激光照射到金箔表面的计算模型如图 1 所示。半峰全宽  $\tau_{1/2}=200$  fs、能流密度  $J=30$  J/m<sup>2</sup> 的激光从右边照射金箔,激光的作用时间为 800 fs。金箔厚度  $L=6.12$  nm,初始温度为 300 K,该模型共包含 549 个原子,金的势函数采用嵌入原子(EAM)势函数<sup>[6]</sup>。长( $x$ )、宽( $y$ )方向长度均为 1.22 nm 并采用周期性边界条件,金箔左侧面设为弹性表面<sup>[7]</sup>,右侧面设为自由表面。

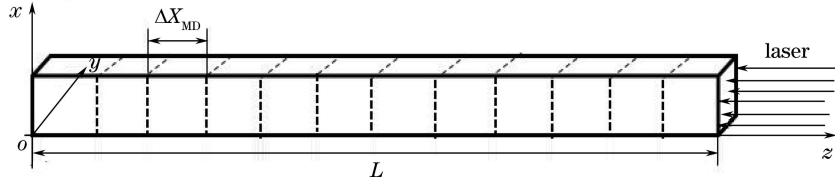


图 1 计算模型

Fig. 1 Computational model

### 2.2 MD 和 TTM 的耦合

加入激光前,温度设为初始温度 300 K,对金箔进行分层,每一层厚度为  $\Delta X_{MD}$ ,如图 1 所示。

加入激光后,电子声子的耦合作用使原子产生了附加运动,原子的受力方程为<sup>[5]</sup>:

$$m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} = F_i + \xi m_i v_i^T, \quad (1)$$

式中  $F_i$  为第  $i$  个原子在激光作用前所受的力, $m_i$  为第  $i$  个原子的质量, $r_i(x, y, z, t)$  为某时刻原子所在位置, $t$  为时间, $v_i^T$  为原子的运动速度  $v_i$  与该原子所在层的运动速度  $v_c$  的差值。 $\xi$  为修正系数,其计算公式为<sup>[5]</sup>

$$\xi = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n G [T_e(z, t) - T_1] / \sum_i m_i (v_i^T)^2, \quad (2)$$

式中  $G$  为电子-晶格的耦合因子<sup>[8]</sup>;  $n = \Delta t_{MD} / \Delta t_{TTM}$ ,  $\Delta t_{MD}$  为分子动力学系统中的时间步长,  $\Delta t_{TTM}$  为双温度模型中的时间步长;  $T_e(z, t)$  为电子温度;  $T_1$  为每一层中的晶格平均温度,计算公式为

$$T_1 = \sum_i m_i (v_i^T)^2 / (3K_B N_{cell}), \quad (3)$$

式中  $K_B$  为玻尔兹曼常数,  $N_{cell}$  为每一层中的原子个数。

由于金箔中电子的热熔比晶格的热熔小,在激光脉冲作用时电子温度可以在极短的时间内急剧升高,而此时晶格温度的变化很小,所以忽略激光与晶格的直接作用,将激光能量看作先传递到电子,再由电子声子耦合作用传递给晶格。该模型中所使用的微尺度下的等效热传导方程为<sup>[9]</sup>

$$C_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( k_e \frac{\partial T_e}{\partial z} \right) - G(T_e - T_1) + S_0(z, t), \quad (4)$$

式中  $C_e$  为电子热容<sup>[10]</sup>,  $S_0$  为源项,  $k_e$  为等效电子导热系数<sup>[11]</sup>。 $k_e$  的表达式为

$$k_e = \chi \frac{(\vartheta_e^2 + 0.16)^{5/4} (\vartheta_e^2 + 0.44) \vartheta_e}{(\vartheta_e^2 + 0.092)^{1/2} (\vartheta_e^2 + \omega \vartheta_1)}, \quad (5)$$

式中  $\vartheta_e = T_e / T_F$ ,  $\vartheta_1 = T_1 / T_F$ ,  $T_F$  为费米温度;  $\chi$  为电子热导率系数,  $\omega$  为电子热导率常数。

$G$  的表达式为

$$G = G_{RT} \left[ \frac{A_e}{B_1} (T_e + T_1) + 1 \right], \quad (6)$$

式中  $A_e, B_1, G_{RT}$  均为常数。

$S_0$  的表达式为<sup>[9]</sup>

$$S_0 = 0.94 \frac{1-R}{\omega_{1/2}(\delta + \delta_b) \{1 - \exp[-L/(\delta + \delta_b)]\}} J \exp\left[-\frac{L-z}{\delta + \delta_b} - 2.77 \left(\frac{t}{\omega_{1/2}}\right)^2\right], \quad (7)$$

式中  $\delta$  和  $\delta_b$  分别代表光子穿透深度和电子碰撞深度,  $R$  为金箔表面的反射率。

### 2.3 金箔固液状态的判定

利用 Morris<sup>[12]</sup> 提出的序参数法来区分固相原子与液相原子, 每一个原子的序参数为

$$\varphi(i) = \left| \frac{1}{6} \frac{1}{h} \sum_{j=1}^h \sum_{k=1}^6 \exp(i\mathbf{q}_k \cdot \mathbf{r}_{ij}) \right|^2, \quad (8)$$

式中两原子  $i$  和  $j$  之间的距离  $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}|$ , 且  $r_{ij}$  小于截断半径  $r_{cut}$ ;  $h$  为和原子  $i$  最近邻原子总数;  $\mathbf{q}$  为一组倒易矢量, 其取值不唯一但必须满足  $\exp(i\mathbf{q}_k \cdot \mathbf{r}_{ij}) = 1$ , 文献[5]给出了  $\mathbf{q}$  的最佳取值。

在截断半径内, 与每个原子邻近的  $h$  个原子的序参数的平均值为

$$\overline{\varphi(i)} = \frac{1}{h+1} \left[ \varphi(i) + \sum_{j=1}^h \varphi(j) \right]. \quad (9)$$

根据文献[6]可知, 当序参数在  $[0, 0.04]$  范围内时, 金箔为液态; 当序参数在  $[0.04, 1]$  范围内时, 金箔为固态。序参数平均值越大, 原子越有序, 对于理想晶格, 原子的序参数为 1; 对于液相物质, 原子序参数接近 0。

## 3 结果与讨论

### 3.1 算法的验证

为了对算法进行验证, 对  $\omega_{1/2} = 200$  fs,  $J = 30$  J/m<sup>2</sup> 的激光照射 6.12 nm 厚金箔的传热过程进行模拟。

单个原子在整个过程中吸收的能量

$$F_{abs} = (1-R) \cdot J \cdot S/N = (1-0.6) \times 30 \times (3 \times 4.08 \times 10^{-10})^2 / (549 \times 0.625 \times 10^{19}) = 0.205 \text{ eV}, \quad (10)$$

式中  $N$  为原子总数,  $S$  为激光照射到金箔的面积。

金原子平衡状态下总能量  $E_0$  与激光作用后总能量  $E_1$  随时间的变化曲线如图 2 所示。由图可知, 平衡状态下(温度为 300 K), 单个原子所具有的总能量  $E_0 = -3.645$  eV; 激光作用金箔后, 单个金原子在平衡状态下的总能量  $E_1 = -3.430$  eV。两者之差

$$\Delta E = E_1 - E_0 = 0.215 \text{ eV}. \quad (11)$$

$F_{abs}$  和  $\Delta E$  之间的相对误差  $\epsilon = \frac{|F_{abs} - \Delta E|}{F_{abs}} = 4.87\%$ , 误差在可接受范围内。

图 3 所示为金箔中电子和晶格平均温度随时间的变化曲线, 其中  $T_e, T_l$  分别为电子、晶格的平均温度。结合图 2 和图 3 可以看出, 以激光开始照射金箔的时刻为起始零时刻, 电子和晶格达到能量平衡是在 16 ps 左右, 而电子和晶格之间达到温度平衡要 26 ps 左右, 这也正印证了激光和金箔作用过程中热流和温度之间的滞后效应。

### 3.2 飞秒激光照射金箔的相变过程

对  $\omega_{1/2} = 200$  fs,  $J = 30$  J/m<sup>2</sup> 的激光照射 6.12 nm 厚金箔的相变过程进行模拟研究。图 4(a) 所示为激光照射金箔 60 ps 后平均序参数的分布情况, 由图可以看到当  $0 \leq z \leq 36 \times 10^{-10}$  m 时, 平均序参数在  $[0.04, 1]$  范围, 金箔为固态; 当  $36 \times 10^{-10}$  m  $\leq z \leq 68 \times 10^{-10}$  m 时, 平均序参数在  $[0, 0.04]$  范围内, 金箔为液态。图 4(a) 中金箔固液态的分布和图 4(b) 中金箔在  $xoz$  面上的微观投影相对应。

$\omega_{1/2} = 200$  fs,  $J = 30$  J/m<sup>2</sup> 的激光照射 6 nm 厚金箔时, 不同时刻金箔的微观投影如图 5 所示。由图可以观察到, 平衡状态的原子排列比较规则, 原子在各自的原胞内作小范围振动。随着激光能量的增加, 金箔的温度逐渐升高, 同时上层原子的晶格结构最先遭到破坏, 原子排列变得不规则, 金箔开始熔化, 随着时间推移这种不规则排列逐渐向深处扩散, 固液界面向金箔底部移动, 最终在 140 ps 左右金箔全部熔化。由于激光能量比较低, 金箔熔化时过热度较低, 所以产生了上述非均匀熔化的现象。这个过程中金箔的上表面不断

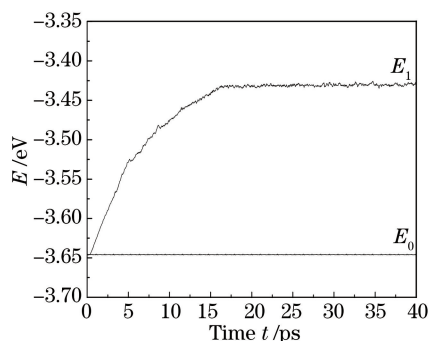


图 2 金原子平衡状态下总能量  $E_0$  与激光作用后总能量  $E_1$  随时间的变化

Fig. 2 Total energies of  $E_0$  at equilibrium state and  $E_1$  after laser irradiation versus time

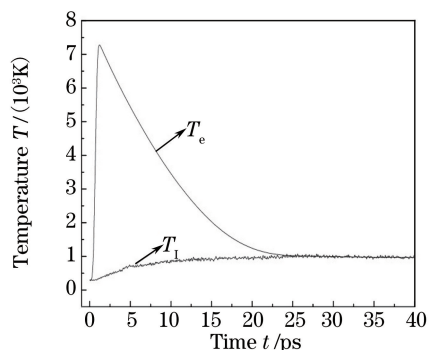


图 3 金箔中电子和晶格的平均温度随时间的变化

Fig. 3 Average temperature of electrons and lattices in gold foils versus time

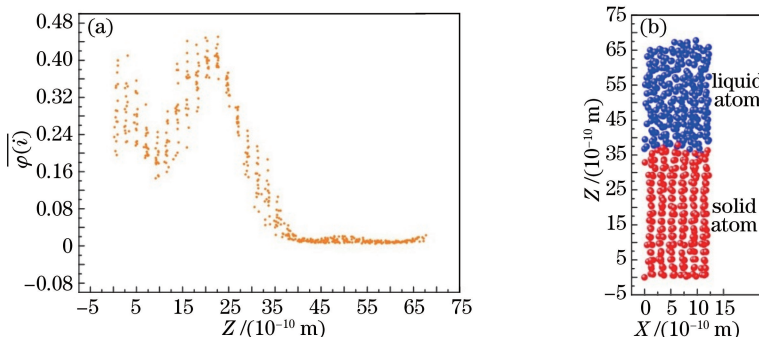


图 4 当  $t = 60$  ps 时, (a) 平均序参数随厚度的分布情况和 (b) 金箔的微观投影图

Fig. 4 (a) Distribution of average order parameter versus gold thickness and (b) microscopic projection of gold foil when  $t = 60$  ps

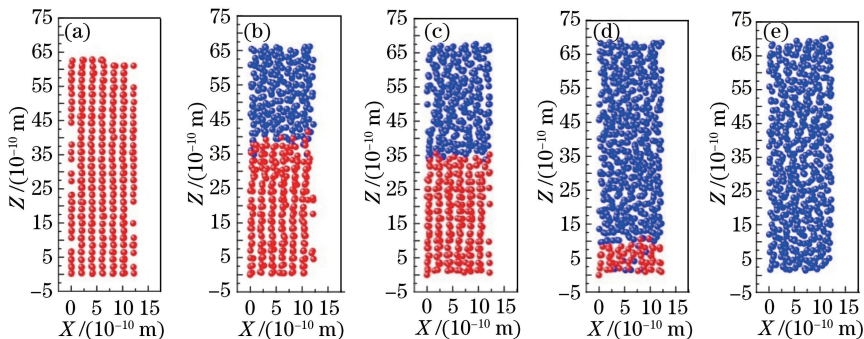


图 5 不同时刻金箔的微观投影图。 (a)  $t = 0$  ps; (b)  $t = 40$  ps; (c)  $t = 80$  ps; (d)  $t = 120$  ps; (e)  $t = 140$  ps

Fig. 5 Microscopic projection of gold foil at different moments. (a)  $t = 0$  ps; (b)  $t = 40$  ps; (c)  $t = 80$  ps; (d)  $t = 120$  ps; (e)  $t = 140$  ps

向上移动, 金箔的体积逐渐变大。金箔的这种沿入射面法线方向膨胀的现象与金箔中激光引发的压力沿此方向的传播有关。

平衡状态下金箔的体积随温度的变化如图 6(a) 所示, 由图可知, 当温度为 1000 K 时, 平衡状态下金箔体积  $V = 9.841 \times 10^{-27} \text{ m}^3$ 。激光照射金箔时最终温度稳定在 1000 K 左右, 对应的金箔最终体积  $V^* = 10.042 \times 10^{-27} \text{ m}^3$ , 如图 6(b) 所示。显然  $V^* > V$ , 这主要是由激光引发的压力在入射面法线方向上的传播引起的。另外, 结合图 2 和图 6(b) 可知, 由于在前 16 ps 时间内电子将能量全部传递给晶格, 因此金箔体积在最初 16 ps 时间内急剧增大; 而 16 ps 后由于晶格中的总能量不变且只在金箔中由上至下传播, 所以

金箔体积平缓增大,其变化曲线呈近似线性。

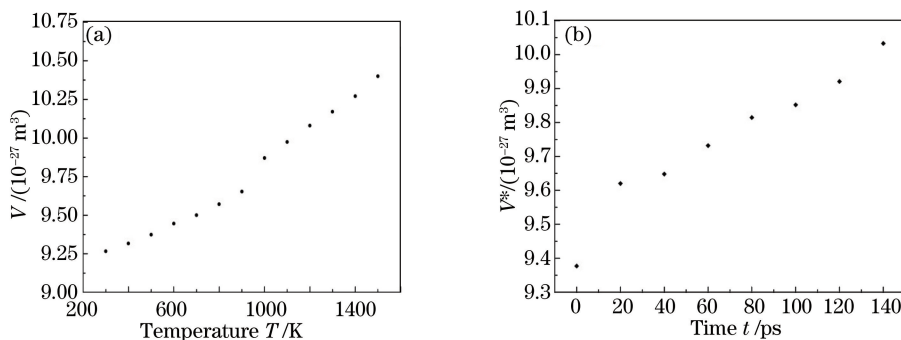


图 6 金箔体积的变化。(a)平衡状态下;(b)飞秒激光照射金箔过程中

Fig. 6 Volume of gold foils versus time. (a) At equilibrium state; (b) in the laser irradiation process

图 7(a)给出了固液界面位置随时间的变化,当  $0 \leq t \leq 40$  ps 时固液界面下降明显,说明此时段内金箔熔化速度较快,当  $40 \text{ ps} \leq t \leq 100$  ps 时固液界面下降速度减慢,当  $100 \text{ ps} \leq t \leq 140$  ps 时固液界面下降速度又增大,直到金箔完全熔化。这是由于在金箔中心生成了激光引发的压力<sup>[7]</sup>,该压力向上下两个表面传播,中心压力高并逐渐向两侧减小,这引起了熔化速度的变化。图 7(b)所示为固液界面温度随时间的变化曲线,界面处的温度随时间增加而升高,在 30 ps 左右达到最高温度 1300 K 左右,而后又逐渐降低。

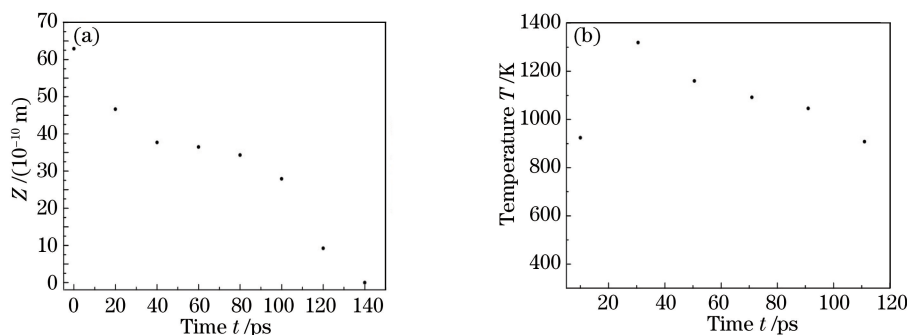


图 7 固液界面的(a)位置和(b)温度随时间的变化

Fig. 7 (a) Position and (b) temperature of solid-liquid interface versus time

### 3.3 激光能流密度对熔化过程的影响

图 8(a)所示为不同激光能流密度下固液界面熔化深度随时间的变化曲线。由图可知,当激光能流密度较小时( $J = 20 \text{ J/m}^2$ )金箔未完全熔化,在较短时间内发生熔化再凝固现象;当能流密度的足够大时,金箔完全熔化;在同一时刻,能流密度越大,熔化深度越大,总的熔化时间越短。图 8(b)所示为不同激光能流密度下固液界面温度随时间的变化,在同一时刻,激光能流密度越大,界面温度越高,达到峰值所需的时间越短,但是界面温度变化趋势相同。这是由于模拟中激光脉冲作用时间只有 800 fs,激光先将能量迅速传递给金箔表面的电子,而后金箔表面的电子以缓慢的速度将能量传递给金箔表面的晶格,直至晶格温度升高并超过熔点从而发生熔化。在这个过程中,晶格中的能量不断地向金箔深处传播,于是固液界面处温度呈现出先升高到达峰值后又下降的趋势,当固液界面处温度下降到不足以令金箔继续熔化时就出现了最大熔化深度;随着能量继续向金箔深处传播,固液界面处的温度继续下降,金箔发生再凝固现象,因而熔化深度又开始逐渐减小并最终变为零。当激光能流密度增大到一定程度时,整块金箔会发生熔化,并且能流密度越大熔化越快。

此外,模拟结果显示激光能流密度越大,金箔初始熔化的时刻越早。当激光能流密度分别为 20, 25, 30  $\text{J/m}^2$  时,金箔的初始熔化时刻分别为 15 ps, 12 ps 和 10 ps。



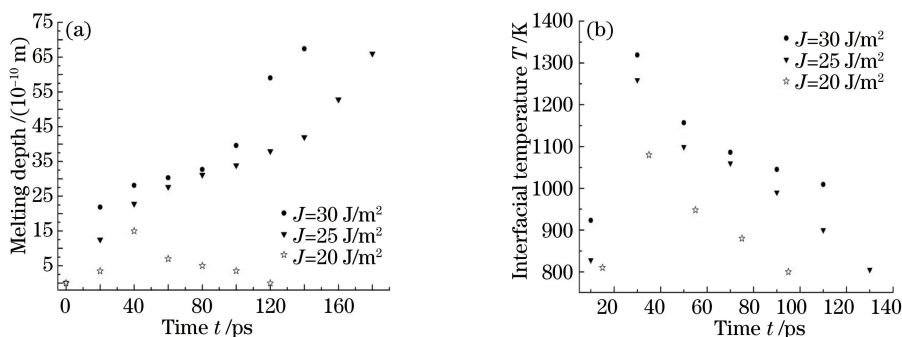


图 8 不同激光能流密度下固液界面(a)熔化深度和(b)温度随时间的变化。

Fig. 8 (a) Melting depth and (b) temperature of solid-liquid interface versus time at different laser flux densities

## 4 结 论

利用耦合双温度模型的分子动力学方法从微观角度对飞秒激光照射金箔的过程进行了研究。使用序参数法判定金箔的固液状态,进而获取固液界面的变化规律。研究发现,当飞秒激光照射金箔时,金箔的晶格结构随着温度的升高逐步遭到破坏,金箔发生了熔化现象,固液界面随时间逐渐向金箔底部移动。这个过程中金箔的体积不断增大,且比相同温度下的平衡状态体积更大。金箔固液界面处的熔化速度受内部压力的影响发生变化,界面处温度随能量在金箔中的传递发生先升高后降低的变化。此外,当激光能流密度较小时,金箔未完全熔化,且初始熔化的时刻相对较晚。但随着能流密度的增加,初始熔化时刻提早且熔化速度变快,直至金箔完全熔化;能流密度越大固液界面处温度越高。

## 参 考 文 献

- 1 von der Linde D, Sokolowski-Tinten K, Bialkowski J. Laser-solid interaction in the femtosecond time regime[J]. *Applied Surface Science*, 1997, 109: 1-10.
- 2 Yang Jianjun. Femtosecond laser "cold" micro-machining and its advanced applications[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2004, 41(3): 42-52.  
杨建军. 飞秒激光超精细“冷”加工技术及其应用[J]. *激光与光电子学进展*, 2004, 41(3): 42-52.
- 3 Wang Qiujun, Xu Hongyu, Song Yaqin, *et al.* Theory of microscale heat transfer and short-pulse laser heating of thin metal films[J]. *Micronanoelectronic Technology*, 2003, 40(11): 18-23.  
王秋军, 徐红玉, 宋亚勤, 等. 微尺度热传导理论及金属薄膜的短脉冲激光加热[J]. *微纳电子技术*, 2003, 40(11): 18-23.
- 4 Wang Limei, Zeng Xinwu. Molecular dynamics simulation of 266 nm femtosecond laser ablation of monocrystalline silicon [J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2008, 20(8): 1360-1364.  
王丽梅, 曾新吾. 266 nm 飞秒激光烧蚀单晶硅的分子动力学模拟[J]. *强激光与粒子束*, 2008, 20(8): 1360-1364.
- 5 Ivanov D S, Zhigilei L V. Combined atomistic-continuum modeling of short-pulse laser melting and disintegration of metal films[J]. *Physical Review B*, 2003, 68(6): 064114.
- 6 Zhou X W, Wadley H N G, Johnson R A, *et al.* Atomic scale structure of sputtered metal multilayers[J]. *Acta Materialia*, 2001, 49(19): 4005-4015.
- 7 Yamashita Y, Yokomine T, Ebara S, *et al.* Heat transport analysis of femtosecond laser ablation with full Lagrangian modified molecular dynamics[J]. *International Journal of Thermophysics*, 2006, 27(2): 627-646.
- 8 Chen J K, Latham W P, Beraun J E. The role of electron-phonon coupling in ultrafast laser heating[J]. *Journal of Laser Applications*, 2005, 17(1): 63-68.
- 9 Anisimov, S I, Kapeliovich, B L, Perel'man, T L. Electron Emission From Metal Surface Exposed to Ultrashort Laser Pulses[J]. *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 1974, 39: 375-377.
- 10 Hohlfeld J, Wellershoff S S, Gdde J, *et al.* Electron and lattice dynamics following optical excitation of metals[J]. *Chemical Physics*, 2000, 251(1): 237-258.
- 11 Chen J K, Tzou D Y, Beraun J E. A semiclassical two-temperature model for ultrafast laser heating[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2006, 49(1): 307-316.
- 12 Morris J R. Complete mapping of the anisotropic free energy of the crystal-melt interface in Al[J]. *Physics Review B*, 2002, 66(14): 144104.