

热物性参量对飞秒激光烧蚀金属影响的 分子动力学模拟*

王新林¹, 吴鹤¹, 常彦晓², 朱卫华¹, 陈志勇¹, 陆培祥²

(1 南华大学 电气工程学院, 湖南 衡阳 421001)

(2 华中科技大学 a. 光电子科学与工程学院; b. 武汉光电国家实验室, 武汉 430074)

摘 要: 利用结合双温模型的分子动力学模拟方法, 研究了飞秒激光与金属相互作用的烧蚀机制. 采用中心波长为 800 nm, 能量密度从 $0.043 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 到 $0.40 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 不等, 脉宽分别为 70 fs 和 200 fs 的激光烧蚀金属镍和铝材料. 靶材的温度、原子位型以及内部压力随时间的演化展示了材料热物性参量特性和激光参量对烧蚀结果的影响. 结果显示材料电子热传导率对飞秒脉宽激光下的影响仍然较大; 对比铝和镍的结果可知, 铝的电子晶格耦合系数比镍的小, 故电子晶格间的温度梯度持续时间较长; 铝的电子热传导系数比镍的大, 所以材料上下表面电子温度耦合的时间缩短. 铝薄膜表面在能量密度为 $0.40 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 激光烧蚀下呈现纳米尺寸的晶体结构.

关键词: 飞秒激光烧蚀; 金属材料; 热物性参量; 双温模型; 分子动力学模拟

中图分类号: O437; TN249

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2009)12-3052-5

0 引言

飞秒脉冲激光技术的发展, 推动了超短脉冲激光与材料相互作用的研究. 由于飞秒激光具有高能量密度, 加工过程的非热属性, 能够突破衍射极限等特点使得它能够以更高的准确度和更小的热影响区域加工任何材料. 近十年来, 飞秒激光对金属材料^[1], 半导体材料^[2]和有机材料的研究取得长足进展, 超短脉冲技术的发展为高精密加工和微型结构零件的制造提供了优越的条件. 然而, 飞秒激光烧蚀材料的过程受激光参量、材料特性与加工工艺环境等许多复杂物理与化学因素的影响, 导致目前对烧蚀机制的理解仍有待深入. 这主要是由于飞秒激光烧蚀理论建模的难度较高. 材料在极短的时间和非常小的空间内吸收了很高的能量导致许多非平衡过程发生, 包括透明固体的介质击穿^[3], 光、热、电参量的改变, 材料的无热熔化^[4]和半导体的金属性转变等. 为了更清晰的描述超短激光烧蚀材料的基本特征, 许多研究工作采用基于热传导方程、流体力学理论以及分子动力学方法^[5-6]等物理模型来解释飞秒激光与材料相互作用的基本机制. 分子动力学模拟方法以其外部观测和微观动态模拟相结合的特点, 可以较好的解决飞秒激光烧蚀材料机制的问题. 双温模型对飞秒激光作用下金属靶材电子与晶格温度演化的非平衡性有很好的描述. 针对飞秒激光作用

金属下双温模型的求解, Changrui Cheng 在文献[5]中对金属底层的电子晶格温度做近似室温处理, L. V. Zhigilei^[6]考虑了电子热传导率对底层电子晶格温度的影响.

利用结合双温模型的分子动力学原理和实施步骤, 考虑材料热物性参量随温度的变化, 采用飞秒脉宽下的双温模型, 分析电子热传导率对电子晶格温度的影响; 并对不同脉宽和能量密度下飞秒激光烧蚀金属镍和铝的烧蚀机制进行讨论, 研究了飞秒激光烧蚀过程中的能量传输, 温度演化, 原子位型, 内部应力传播等. 分析材料热物性参量对不同金属在飞秒激光照射下的影响. 为飞秒激光烧蚀金属材料的实验研究及微加工工艺参量优化提供依据与参考.

1 理论模型

结合双温模型的分子动力学模拟主要是求解原子体系矩阵形式的牛顿运动方程, 原子的受力由原子之间的势能和激光与材料耦合的作用力共同决定. 然后对模拟结果进行宏观统计表征, 从而预测材料状态的变化.

选取具有面心立方结构 (Face-Center-Cubic, FCC) 的金属镍和铝为模拟对象. Morse 势对 FCC 的金属有较好的描述, 因此原子之间的相互作用势选用 Morse 势.

$$U(r_{ij}) = D \{ \exp[-2a(r_{ij} - r_0)] - 2 \exp[-a(r_{ij} - r_0)] \} \quad (1)$$

式中 D 为结合能, a 为原子间平衡常量, r_0 为平衡

* 国家重点基础研究发展计划 (2006CB806006) 资助

Tel: 0734-8282137 Email: wxl_ly000@yahoo.com.cn

收稿日期: 2009-01-05

修回日期: 2009-04-05

距离, r_{ij} 为原子 i 和 j 的间距.

牛顿运动方程的迭代求解采用 Velocity-Verlet 积分算法. 该算法能够同时给出原子的位置、速度以及加速度, 并在此基础上不影响计算的准确度. 模拟的横向区域采用周期性边界条件, 纵向采用自由边界条件. 原子的初始位置和初始速度满足室温热平衡状态的下麦克斯韦分布.

激光与材料的能量耦合方式采用双温模型

$$C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} (k_e \frac{\partial T_e}{\partial z}) - g(T_e - T_l) + S(z, t) \quad (2)$$

$$C_l \frac{\partial T_l}{\partial t} = g(T_e - T_l) \quad (3)$$

$$S(z, t) = I(t)(1-R)\alpha \exp(-\alpha z) \quad (4)$$

如果忽略电子热传导率影响, 经过约化后的双温方程中电子体系温度变化表示为

$$C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = -g(T_e - T_l) + S(z, t) \quad (5)$$

式中, $S(z, t)$ 代表激光热源项, z 是激光传输方向, 与材料表面垂直; R 表示材料的光反射率; α 代表材料对激光的吸收系数, $I(t)$ 表示激光强度, 随时间呈高斯型分布, 在模拟材料表面呈均匀分布; T_e 和 T_l 分别表示电子和晶格的温度; C_l 为晶格比热容; $C_e(T)$ 和 $k_e(T)$ 代表电子比热容和电子热传导率 (随温度变化); g 为电子晶格耦合系数.

晶格对激光能量的耦合方式采用在双温模型下对每个原子施加一个速度均衡力的方法. 双温模型和分子动力学模型通过激光与材料耦合的速度均衡力联系, 可表示为

$$m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} = F_i + u m_i v_i \quad (6)$$

式中 m_i , r_i , F_i , v_i 分别表示第 i 个原子的质量, 位置, 受到的作用力和速度; u 为速度均衡因子. 均衡因子的大小主要与飞秒激光作用下金属内部电子晶格温度之差有关, 均衡因子采用式(7)形式^[6]

$$u = \left(\sum_{k=1}^n g V_N (T_e - T_l) \right) / \left(n \times \sum_i m_i (v_i)^2 \right) \quad (7)$$

式中 g 为电子晶格耦合系数, V_N 为分层的体积, T_e 为电子温度, T_l 为晶格温度, m_i , v_i 分别为第 i 个原子的质量和速度.

温度的统计表达式

$$T_l = \sum_i m_i (v_i)^2 / (3kN) \quad (8)$$

式中 m_i , v_i 分别表示第 i 原子的质量, 速度; k 为玻尔兹曼常量, N 为所研究对象内每层的原子总数.

基于维里理论的压强的表达式

$$P = \frac{NkT}{V} + \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{i=1}^N r_i \cdot F_i \right\rangle \quad (9)$$

式中 V , N , k , T 分别表示体积, 所研究对象内每层

原子的总数, 玻尔兹曼常量, 晶格温度; r_i , F_i 分别表示第 i 个原子的位置和作用力. 材料的热物理参量见表 1^[6-7].

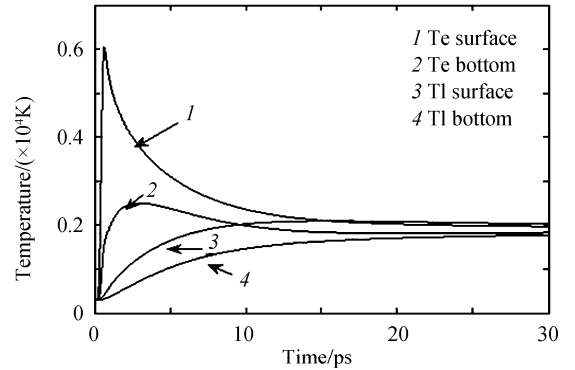
表 1 材料的热物理参量

参量	镍(Ni)	铝(Al)
电子热容 $C_e / (\text{J} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{K}^{-1})$	$1\,065 \times T_e$	$135 \times T_e$
晶格热容 $C_l / (\text{J} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{K}^{-1})$	4.1×10^6	2.43×10^6
电子热传导率 $k_e / (\text{W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1})$	$91 \times T_e / T_l$	$238 \times T_e / T_l$
电子晶格耦合系数 $g / (\text{W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-3})$	3.60×10^{17}	5.69×10^{16}
吸收系数 α / m^{-1}	7.4×10^7	1.5×10^8
模拟厚度 h / nm	50	81

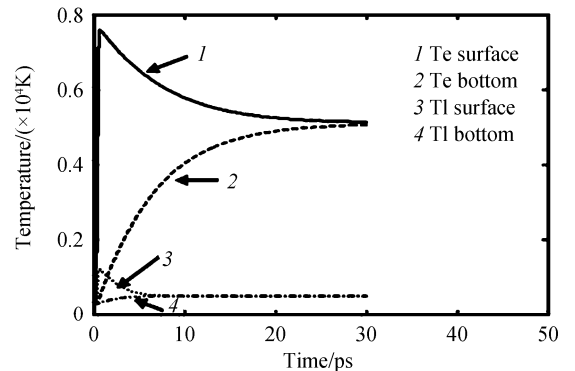
2 计算结果及分析

2.1 金属电子热传导率对双温模型的影响

采用有限差分(Finite Difference, FD)方法中的三对角矩阵追赶法数值求解双温方程, 空间差分网格为 1 nm, 时间差分网格为 0.1 fs 即可满足稳定性要求. 同时考虑材料热电子热容, 电子热传导率随温度的改变. 图 1(a) 得出飞秒激光烧蚀金属镍材料的电子晶格温度演化图. 从图 1(b) 可以发现忽略电子热传导率导致上下表面存在较大的温度梯度. 对比分析模拟结果, 发现电子热传导率不仅在激光脉宽为 ps 量级的影响较大, 而且在激光脉宽为 fs 量级



(a) Taking electronic thermoconductivity into account



(b) Neglecting electronic thermoconductivity

图 1 脉宽 200 fs, 能量密度 $0.043 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的激光辐照 50 nm 单晶镍薄膜得到的温度演化图

Fig. 1 Electron and lattice temperatures evolution in 50 nm Ni films by pulse duration of 200 fs and laser fluence of $0.043 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$

的影响仍然较大. 由于金属材料中有大量的自由电子, 飞秒激光与金属材料作用时, 大部分能量被材料表层内的电子非线性吸收, 受激电子通过横向驰豫和电子-电子之间的散射在 10^{-13} s 量级达到准热平衡状态, 因此当电子冷却的特征时间与激光脉宽同为 10^{-13} s 量级时, 如果做激光脉宽远小于电子冷却时间的约化会引起较大的误差. 故以下结合双温模型的分子动力学模拟研究中的计算均没有忽略电子热传导率.

2.2 金属热物理参量对烧蚀结果的影响

采用单晶铝和单晶镍材料, 考虑到计算机的计算速度, 分别模拟 $4 \times 4 \times 200$ 和 $4 \times 4 \times 142$ 个晶胞, 厚度为 81 nm 和 50 nm 分别包含 12 800 和 9 088 个原子. 选取脉宽为 70 fs, 中心波长 800 nm, 能量密度为 $0.12 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 进行模拟.

通过图 2 发现, 整个晶格体系在激光作用后温度演化过程中均出现了热波动, 并在激光作用后十个皮秒内, 电子和晶格体系均维持较大的温度差, 但铝薄膜在 20 ps 以后, 镍薄膜在 15 ps 以后电子与晶格温度逐渐趋于一致. 这与金属材料晶格热化的特征时间 ($10^{-11} \sim 10^{-12}$ s) 量级一致. 因为铝的电子晶格耦合系数 (5.69×10^{16}) 比镍的电子晶格耦合系数 (3.6×10^{17}) 小, 所以电子晶格间的温度梯度持续时

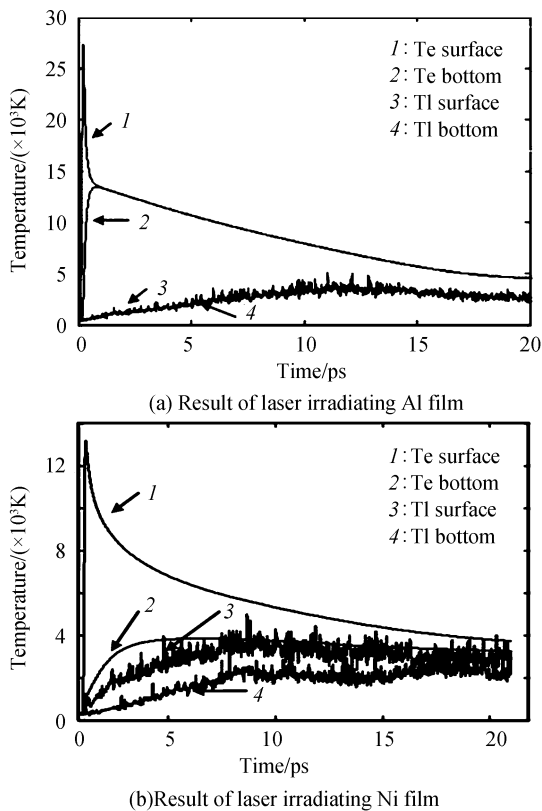


图 2 激光能量密度为 $0.12 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 辐照铝和镍薄膜的温度演化
Fig. 2 Temperature evolution of Al and Ni films by laser fluence of $0.12 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ irradiation

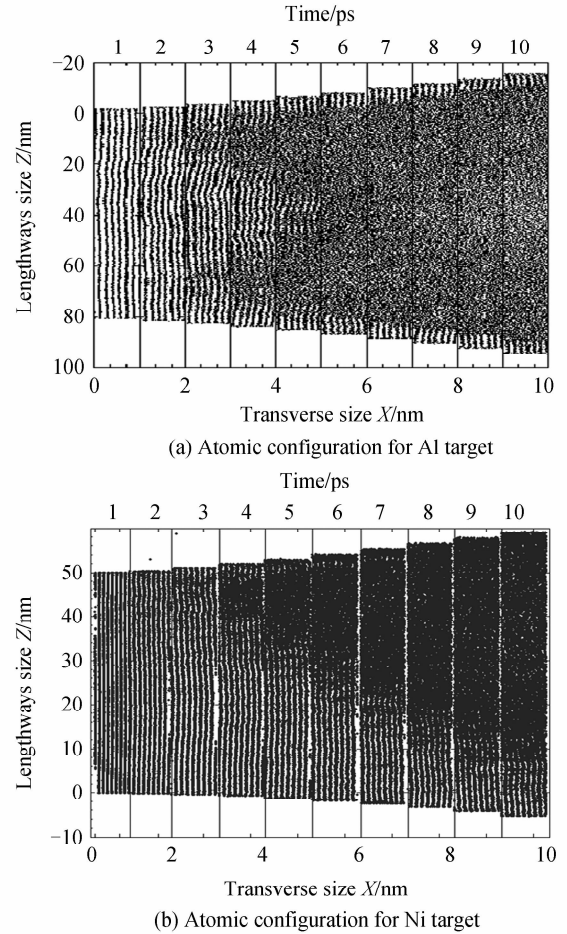


图 3 激光能量密度为 $0.40 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 烧蚀下铝和镍材料的晶格位型

Fig. 3 Atomic configuration for Al and Ni target by laser fluence of $0.40 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ ablation, one snapshot every 1 ps from 1 to 10 ps

间较长, 而铝的电子热传导系数 (236) 比镍的 (91) 大, 所以上下表面电子温度在 1 ps 左右已经基本相同, 铝的晶格热容 (2.43×10^6) 比镍的 (3.68×10^6) 小, 故铝的晶格上下表面温度梯度不明显. 这一点从镍和铝的晶格位型图的演化也可以看出, 从 1~10 ps, 每隔 1 ps 一个快照. 图 3(a) 中铝的晶格热容较小, 几乎是整个区域同时开始膨胀变形的, 而图 3(b) 中镍的晶格位型是由上到下逐渐变形. 并且从模拟结果发现, 在铝薄膜的表面存在几个纳米尺寸的晶体结构. 原因可能是晶格受热发生了膨胀导致表层温度有所降低, 致使材料表面出现晶体结构, 这与文献[8]的试验结果相一致. 而镍薄膜膨胀的较慢, 所以表面晶体结构并不明显.

图 3(a) 中, 单晶铝的模拟结果显示, 脉冲结束时, 晶格排列仍很规则, 没有发生膨胀, 说明此刻晶格还没有来得及热化, 能量吸收可以认为是在恒定体积内被受激电子系统吸收的, 属于非热机制. 晶格在 3 ps 后发生了膨胀, 此后晶格持续膨胀出现无序化, 说明此时材料的晶格结构发生改变, 从而引起相

变发生. 图 4(从 11~20 ps, 每隔 1 ps 一个快照)可看出, 铝材料在 40 nm 深度左右, 12 ps 时的粒子数密度急剧下降, 甚至出现了空隙, 因此可判断此时此刻材料发生了层裂, 对照图 5 中 12 ps 时刻, 40 nm 深度的材料压力分布出现的极小值区域, 可得出, 材料是在应力作用下发生断裂的. 伴随表层温度的显著增加, 材料表面产生一个强烈的压力波, 并向靶材内部传播, 紧随压力波的是幅值较小的应力波^[5], 靶材的断裂就是在压应力和张应力的共同作用下发生的. 在 20 ps 时刻材料断裂为若干层, 此后各层晶格间温度基本独立演化, 由于在极小的空间内吸收了大量的能量, 导致断层中的温度超过了材料的熔化甚至汽化温度, 因此断层中的原子以液相或气相均匀形核^[7]的形式致使断层之间出现小液滴和单个粒子. 这与文献[6-7]中的结果相一致. 高能量密度激光照射下, 由于局部体积内吸收了大量能量, 最终材料会发生断裂甚至以喷射状将碎屑带出.

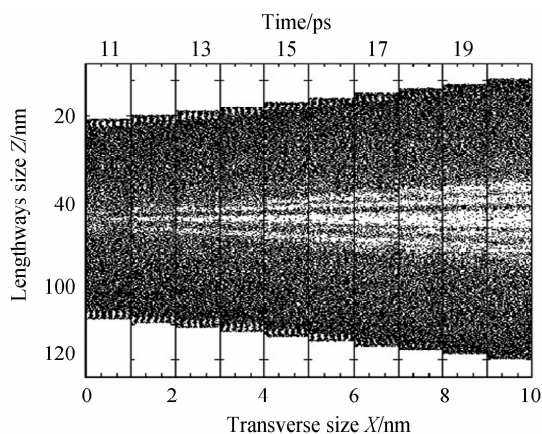


图 4 能量密度 $0.40 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 辐照铝材料的晶格位型
Fig. 4 Atomic configuration for Al target at laser fluence of $0.40 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$, one snapshot every 1ps from 11 to 20 ps

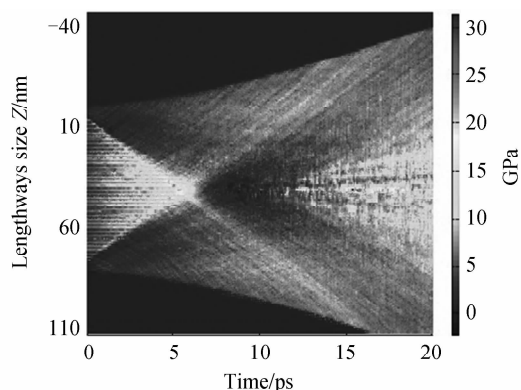


图 5 能量密度 $0.40 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 辐照铝材料的压力分布
Fig. 5 (Color online) Pressure distribution at different time at laser fluence of $0.40 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$

究了飞秒激光脉宽下的双温模型, 结合材料的电子热容, 电子热传递率随温度的变化, 总结了材料热物性参量对烧蚀结果的影响. 模拟结果表明:

1) 飞秒量级脉宽下仍然需要考虑电子热传导率影响, 这与金属材料电子体系的热平衡特征时间和晶格热化的特征时间相一致.

2) 因为铝的电子晶格耦合系数比镍的小, 所以电子晶格间的温度梯度持续时间较长; 而铝的电子热传导率比镍的大, 所以上下表面电子温度在较短时间内趋于一致; 铝的晶格热容较小, 薄膜上下表面的温度梯度并不明显, 几乎是整个区域同时开始膨胀变形的.

3) 在较高能量密度 ($0.40 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$) 下从材料内部压强分布演化和晶格位型得出了材料的断层是在内部应力的作用下发生的. 铝薄膜在断层中出现小液滴和单个粒子, 由于膨胀较快, 致使表层温度降低并在铝表面出现纳米尺寸的晶体结构.

参考文献

- [1] WANG De-fei, QI Wen-zong, GUO Chun-feng. Simulation study of thermal and mechanical effect on metal film irradiated by ultra-fast laser pulse[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2008, **37**(11):2172-2176.
王德飞, 齐文宗, 郭春风. 超快脉冲激光辐照金属薄膜热-力效应的模拟研究[J]. *光子学报*, 2008, **37**(11):2172-2176.
- [2] SHI Ying, ZHENG Nan, LIANG Tian, et al. Simulation study of thermal results of Si film irradiated by sub-picosecond pulses laser[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2008, **37**(1):6-10.
石颖, 郑楠, 梁田, 等. 亚皮秒脉冲激光辐照硅薄膜热效应的模拟研究[J]. *光子学报*, 2008, **37**(1):6-10.
- [3] KAISER A, RETHFELD B, VICANEK M, et al. Microscopic processes in dielectrics under irradiation by subpicosecond laser pulses[J]. *Phys Rev B*, 2000, **61**:11437-11450.
- [4] YANG Jian-jun. Femtosecond laser "cold" micro-machining and its advanced application [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2004, **41**(3):42-57.
杨建军. 飞秒激光超精细“冷”加工技术及其应用(I)[J]. *激光与光电子学进展*, 2004, **41**(3):42-57.
- [5] CHENG Chang-rui, XU Xian-fan. Mechanism of decomposition of metal during femtosecond laser ablation[J]. *Phy Rev B*, 2005, **72**(16):165415-165430.
- [6] DMOTRIYS I, ZHIGILEI L V. Combined atomistic-continuum modeling of short-pulse laser melting and disintegration of metal films[J]. *Phys Rev B*, 2003, **68**(6):064114.
- [7] NEDIALKOV N N, IMAMOVA S E, et al. Mechanism of ultrashort laser ablation of metals: molecular dynamics simulation[J]. *Applied Surface Science*, 2005, **247**(1-4):243-248.
- [8] XIN Jian-ting. The XRD analysis metal surface ablation zone by femtosecond laser[J]. *High energy density physics*, 2006, **4**:149-152.
辛建婷. 飞秒激光对金属材料表面烧蚀区的 XRD 分析[J]. *高能密度物理*, 2006, **4**:149-152.

3 结论

利用结合双温模型的分子动力学模拟方法, 研

Influence of Thermophysical Parameters by Femtosecond Laser Ablation of Metals: Molecular Dynamics Simulation

WANG Xin-lin¹, WU He¹, CHANG Yan-xiao², ZHU Wei-hua¹, CHEN Zhi-yong¹, LU Pei-xiang²

(1 School of Electrical Engineering, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China)

(2 a. Wuhan National Laboratory for Optoelectronics; b. School of Optoelectronics Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The mechanisms of femtosecond (fs) laser ablating nickel (Ni) and aluminum (Al) are investigated by molecular dynamics simulations combined with two-temperature model. The central wavelength of 800 nm, pulse durations of 70 fs or 200 fs and energy fluence from $0.043 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ to $0.40 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ are considered in the simulation respectively. The evolutions of temperature, atomic configuration and pressure distribution in the target materials reveal the influences of thermophysical parameters and laser parameters on ablation process. The results show that the electronic thermoconductivity still has great influence on laser-metals interaction under femtosecond time-scale. Comparing the results of fs laser ablating Ni and Al, the nonequilibrium between the electron and lattice temperature of Al continued for a longer time as the electron-lattice coupling constant of Al is much smaller than that of Ni. The balance time for surface and bottom electronic temperature of Al became shorter as the electronic thermal conductivity of Al is much larger than that of Ni. Nanocrystal structures appear on the surface of Al film ablated with laser fluence of $0.4 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Key words: Femtosecond laser ablation; Metal material; Thermophysical parameters; Two-temperature model; Molecular dynamics simulation



WANG Xin-lin was born in 1970. He received his Ph. D. degree from Huazhong University of Science and Technology in 2007. Now he is a professor at University of South China, and his research interests focus on laser technology and femtosecond laser microprocessing and its applications.