

·激光技术·

脉宽对飞秒激光烧蚀合金影响的数值模拟

朱诗佳,王新林,朱卫华,吴鹤,陈志勇,刘珺

(南华大学电气工程学院,湖南衡阳 421001)

摘要:运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B2结构镍钛合金相互作用的烧蚀机制。采用中心波长为800 nm,能量密度为29.3 mJ/cm²,脉宽分别为50、200、500、1 000 fs激光烧蚀90 nm厚度的靶材,并对靶材底部运用压力传输边界条件,表明传输边界条件能够运用于该数值模拟中。靶材温度、内部压力随时间的演化以及原子位型展示了脉宽对烧蚀行为的影响。结果显示,相同能量密度下,脉宽越大辐照中心处电子峰值温度越低而辐照中心处晶格峰值温度越高,靶材热影响区域也越大。脉宽为200、500、1 000 fs时发生烧蚀现象。

关键词:飞秒激光烧蚀;B2结构镍钛合金;压力传输边界条件;双温模型;分子动力学

中图分类号:O437;TN249

文献标识码:A

文章编号:1673-1255-(2011)06-0039-06

Numerical Simulation for Influence of Pulse Duration on Femtosecond Laser Ablation of Alloy

ZHU Shi-jia, WANG Xin-lin, ZHU Wei-hua, WU He, CHEN Zhi-yong, LIU Jun

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

Abstract: The ablation mechanism of the femtosecond laser ablating B2 type NiTi alloy is studied by the molecular dynamics simulation combined with two-temperature model. The target material thickness of 90 nm is ablated by the laser with the central wavelength of 800 nm, energy density of 29.3 mJ/cm² and pulse durations of 50, 200, 500 and 1000 fs. The pressure-transmitting boundary condition for the bottom of the target material is formulated, the result shows that the condition is adapted to the simulation. The temperature and internal pressure with time varying and atomic configuration in the target material show the influences of pulse durations on ablation process. The result shows that the peak temperature of electron in center irradiation zone is lower, the pulse duration is wider at the same energy density, but the peak temperature of lattice in center irradiation zone is higher, the heat affect zone is greater. The ablation is occurred when the pulse durations are 200, 500 and 1 000 fs.

Key words: femtosecond laser ablation; B2 type NiTi alloy; pressure-transmitting boundary conditions; two-temperature model; molecular dynamics simulation

飞秒脉冲激光技术的发展使飞秒激光脉冲与超快现象的研究更加活跃,由于飞秒激光具有高能量密度,能够突破衍射极限,加工过程非热属性等特点使得其在加工精确度和加工热影响区域方面有着传统激光加工无法比拟的优点^[1-3]。特别是近10年来飞

秒激光与金属材料^[4]、半导体材料^[5]和有机材料^[6]作用研究取得了长足的进展。B2结构镍钛合金材料拥有形状记忆效应以及良好的生物组织适应性^[7],广泛应用于生物医学等领域。此外,Ni-Ti形状记忆合金还因其具有耐磨损、抗腐蚀、高阻尼和超弹性等优点,

收稿日期:2011-12-02

基金项目:国家自然科学基金(11174119)

作者简介:朱诗佳(1986-),男,硕士研究生,主要从事激光与物质相互作用方面的研究;王新林(1970-),男,博士,教授,主要从事激光技术与飞秒激光微加工方面研究。

在航空、军事、国防、工业等领域有着广泛用途^[8]。研究采用飞秒激光微细加工形状记忆合金,探索形状记忆合金的保持微观结构不变,从而保持其性能不变的高效精密微细加工方法,对形状记忆合金的应用拓展具有十分重要的意义。然而飞秒激光烧蚀靶材的过程受加工工艺环境、激光物理参量与靶材特性等众多物理与化学因素影响,有必要更深入理解烧蚀机理,从而为基于烧蚀的微细加工工艺优化提供依据。为了更清晰地描述超短激光与靶材相互作用的基本机制,许多研究者采用了基于热传导方程、流体力学理论及分子动力学方法^[9-10]等物理模型。其中,分子动力模拟外部观测和微观动态模拟相结合的优点可以很好地解决飞秒激光烧蚀靶材机理问题。势函数是分子动力学模拟的基础,势函数的选取直接影响分子动力学模拟的结果。针对飞秒激光烧蚀B2结构镍钛合金,采用第二动量近似的紧束缚势(the second-moment approximation of tight-binding potential, SMA-TB)描述^[11-12]。而双温模型对飞秒激光作用下靶材电子与晶格温度演化的非平衡过程有很好的描述。

采用结合双温模型的分子动力学原理和实施步骤,并模拟镍钛合金靶材底部边界进行处理,表明传输边界条件能够运用于该数值模拟中。分析不同激光脉宽对辐照中心处电子晶格温度的影响;分析一定激光能量密度下烧蚀现象发生的影响因素。研究了飞秒激光作用靶材过程中的温度、内部压力以及原子位型随时间的演化,为飞秒激光烧蚀B2结构镍钛合金的实验研究及微细加工工艺参量选择提供了参考依据。

1 理论模型

1.1 结合双温模型的分子动力学模拟

结合双温模型的分子动力学模拟主要是求解模拟区域原子体系矩阵形式的牛顿运动方程,而求解牛顿运动方程涉及到的原子受力由原子之间的相互作用力和激光与靶材能量耦合的作用力共同决定。最后对模拟结果进行宏观表征,以预测靶材状态变化。

牛顿运动方程的迭代求解采用 Velocity-Verlet 积分算法,模拟的横向区域采用周期性边界条件,纵向区域顶部采用自由边界条件,底部采用压力传输

边界条件^[13]。原子初始速度和位置在常温下(300 K)符合麦克斯韦分布。

激光与靶材能量耦合采用双温模型,表达形式如下

$$\begin{cases} C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} (k_e \frac{\partial T_e}{\partial z}) - g(T_e - T_l) + S(z, t) \\ C_l \frac{\partial T_l}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z} (k_l \frac{\partial T_l}{\partial z}) + g(T_e - T_l) \\ S(z, t) = I(t)(1 - R)\alpha \exp(-\alpha z) \end{cases} \quad (1)$$

式中, C_e 为电子热容;当电子温度远小于费米温度时, $C_e(T_e) = C_{e0} T_e$, 其中, C_{e0} 为电子热容常量; C_l 为晶格热容; k_e 为电子热传导率; $k_e(T) = k_{e0} T/T_l$; g 为电子晶格耦合系数; T_e, T_l 分别为电子晶格温度; $S(z, t)$ 为激光光源; R 为靶材对激光表面反射率; α 为靶材吸收系数; $I(t)$ 为激光光强随时间分布; 时域呈高斯分布。

靶材的各物理参数如下: 电子热容 C_e 为 $67.5 T_e$ ($\text{Jcm}^{-3}\text{K}^{-1}$); 晶格热容 C_l 为 5.36×10^6 ($\text{Jcm}^{-3}\text{K}^{-1}$); 电子热传导率 k_e 为 $18.3 T_e/T_l$ ($\text{WK}^{-1}\text{m}^{-1}$); 电子晶格耦合系数 g 为 $7.0 \times 10^{18} T_e/T_l$ ($\text{WK}^{-1}\text{m}^{-3}$); 吸收系数 α 为 4.216×10^7 (m^{-1}); 反射率 R 为 0.482 7。

求解式(1)一般采用有限差分方法(finite difference method, FDM)求解,使用三对角矩阵的追赶法(tri-diagonal matrix algorithm, TDMA),空间差分步长为 1 nm,时间差分步长采用 0.1 fs,即可满足 Von Neumann 稳定性判据: $\Delta t_{FD} < 0.5(\Delta z_{FD})^2 C_e(T_e)/k_e(T_e, T_l)$ 。

双温模型和分子动力学模拟通过速度均衡力联系,其表达式如下

$$m_i \frac{\partial^2 r_i}{\partial t^2} = F_i + u m_i v_i \quad (2)$$

式中, m_i, r_i, F_i, v_i 分别表示第 i 个原子质量、位置,受到的原子间相互作用力和速度。 u 为速度均衡因子,其表达式如下^[4]

$$u = \left(\sum_{k=1}^n g V_N (T_e - T_l) \right) / \left(n \times \sum_i m_i (v_i)^2 \right) \quad (3)$$

式中, g 为电子晶格耦合系数; V_N 为分层体积; T_e, T_l 分别为电子晶格温度; m_i, v_i 分别为第 i 个原子质量与速度。 T_e 可从双温模型直接得出, T_l 采用热力学统计方法得到,表达式如下

$$T_l = \sum_i m_i (v_i)^2 / (3kN) \quad (4)$$

式中, k 为波尔兹曼常数; N 为所统计层的原子数目。

针对飞秒激光烧蚀B2结构镍钛合金,采用第二动量近似的紧束缚势(the second-moment approxima-

tion of tight-binding potential, SMA-TB)描述^[11-12], 这种势函数是一种多体势, 不仅考虑原子与原子之间的相互作用, 还考虑金属中自由电子对原子的作用, 能较好地描述过渡金属原子间相互作用。总的势能包含相互吸引项和排斥项, 是关于原子间距离的指数函数, 其表达式如下

$$E_{\text{total}} = \sum_i \left\{ \frac{\sum_{j \neq i} A_{\alpha\beta} \exp\left[-p_{\alpha\beta} \left(\frac{r_{ij}}{d_{\alpha\beta}} - 1\right)\right]}{\sqrt{\sum_{j \neq i} \xi_{\alpha\beta}^2 \exp\left[-2q_{\alpha\beta} \left(\frac{r_{ij}}{d_{\alpha\beta}} - 1\right)\right]}} \right\} \quad (5)$$

式中, α 、 β 分别为镍原子和钛原子; r_{ij} 表示原子 i, j 之间距离, 对于镍钛组成的 B2 结构合金, 势函数参量如表 1。

同时压力也是数值模拟过程中的重要参量, 基

表 1 镍钛合金靶材的势函数参量^[11]

参量	Ni	Ti	Ni-Ti
$A/(eV/atom)$	0.104	0.153	0.3
p	11.198	9.253	7.9
q	1.591	1.879	2.48
$\xi/(eV/atom)$	2.413	2.513	3.002
$d/(nm)$	0.249	0.295	0.260 7

于维里理论压强^[9]表达式如下

$$p = \rho k_B T_l + \frac{1}{6V} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} F_{ij} \cdot r_{ij} \right\rangle \quad (6)$$

式中, $\rho = N/V$ 为该层内原子的数密度; k_B 、 T_l 、 V 、 F_{ij} 、 r_{ij} 分别为波尔兹曼常数、晶格温度、体积、第 i 个原子的作用力和位置。

1.2 压力传输边界条件

激光辐照靶材后, 在靶材次表层产生一个巨大的压力波向靶材内部传播, 而紧随压力波后面的是一个数值为负的应力波, 二者共同向靶材内部传播。模拟靶材厚度为 90 nm, 靶材内部产生的压力波到达靶材底部时还有较大一部分没有衰减, 如对底部采用自由边界条件处理, 传到靶材底部压力波经过底部边界发射后与应力波叠加, 产生了应力集中区域, 如果该区域的应力过大, 超过了靶材的抗拉强度, 那么该区域可能会由于机械应力产生断裂现象。为了减少底部边界压力反射, 须在靶材底部引入传输边界条件^[13]。即在接近靶材底部边界区域定

义一个区域, 区域的纵向宽度 ΔZ 必须稍大于势能截断半径 r_c 。在模拟区域范围内, 定义区域以外的原子受力遵循正常的数值模拟受力, 而定义区域以内的原子 i 受力如下

$$F_i = F_{i-\text{top}} + F_{i-\text{bottom}} \quad (7)$$

式中, $F_{i-\text{top}}$ 为 i 原子以上所有原子对其的作用力, $F_{i-\text{top}}$ 算法遵循正常数值模拟受力; $F_{i-\text{bottom}}$ 方向垂直于边界, 其表达式如下

$$F_{i-\text{bottom}} = F_0 - \alpha u \quad (8)$$

式中, F_0 为理想晶格下的静态贡献力, 可由理想晶格排布下靶材顶层原子受力决定; u 为 i 原子速率; α 为阻抗系数, 其表达式如下

$$\begin{cases} \zeta = \alpha/m \\ \zeta = 2c_0/a \end{cases} \quad (9)$$

由式(9)可得 $\alpha = 2m \cdot c_0/a$ 。式中, m 为镍原子和钛原子平均质量 8.847×10^{-26} kg; c_0 为声音在靶材中传播速度; a 为晶格常数 0.3 nm。计算可得

$$F_0 = 0.304 \text{ eV}/\text{\AA}, \quad \alpha = 0.178 \text{ eVps}/\text{\AA}^2。$$

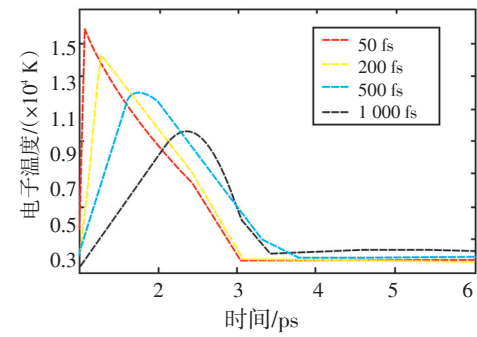
2 计算结果及分析

经过前期反复计算模拟显示激光能量密度为 29.3 mJ/cm² 可能位于靶材烧蚀阈值附近, 故计算模拟选取能量密度为 29.3 mJ/cm², 波长为 800 nm, 脉宽分别为 50、200、500、1 000 fs, 初始温度为室温 300 K 下激光与 90 nm 厚度 B2 结构镍钛合金薄膜相互作用下的温度场演化, 压力传播以及原子位型。模拟靶材尺寸大小为 $5 \times 5 \times 300$ 个晶胞 15 000 个原子, 镍原子与钛原子的比例为 1:1, 激光在 1 ps 时刻开始作用, 整个模拟时间持续 30 ps。

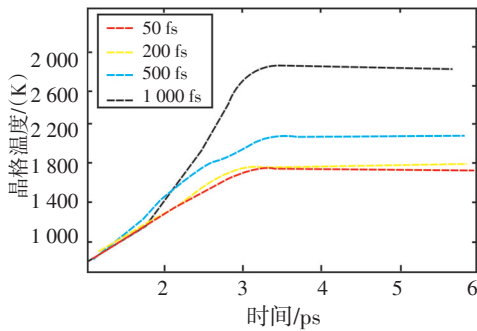
2.1 激光辐照中心处电子晶格温度演化

激光能量密度为 29.3 mJ/cm², 脉宽分别为 50、200、500、1 000 fs 的激光与 B2 结构镍钛合金靶材相互作用的分子动力学模拟辐照靶材中心处电子晶格温度演化如图 1 所示。

图 1 为相同激光能量密度 (29.3 mJ/cm²) 不同脉冲宽度激光辐照 B2 结构镍钛合金表面后辐照中心处电子与晶格温度演化图。可看出电子晶格耦合时间为 3~4 ps, 随着脉宽的增加电子达到峰值温度所需时间也越长。图 1a 可见脉宽越小电子温度上升越快, 所能达到峰值温度也越大。图 1b 可见脉宽越大晶格所能



(a)辐照中心处电子温度分布



(b)辐照中心处晶格温度分布。

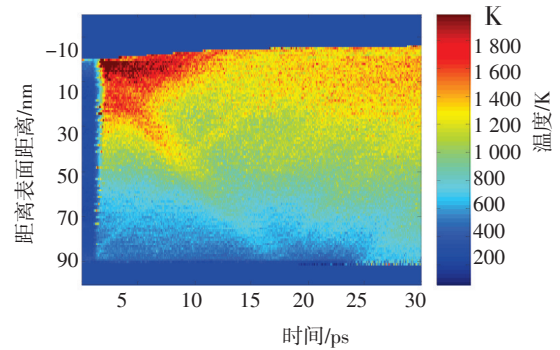
图1 B2结构镍钛合金辐照中心处电子晶格温度演化图 (能量密度为 29.3 mJ/cm²)

达到的峰值温度越大。上述结果与激光辐照时间有关,在相同激光能量密度下,脉宽越短,短时间内辐照中心处电子吸收的能量越大,所以辐照中心处电子升温越快,峰值也越大。而此时相应产生的轴向温度梯度越大,电子通过这一温度梯度场把相对更多的能量传递到了金属内部,所以辐照中心处晶格温度所能达到的最大值反而随脉宽的减小而降低。

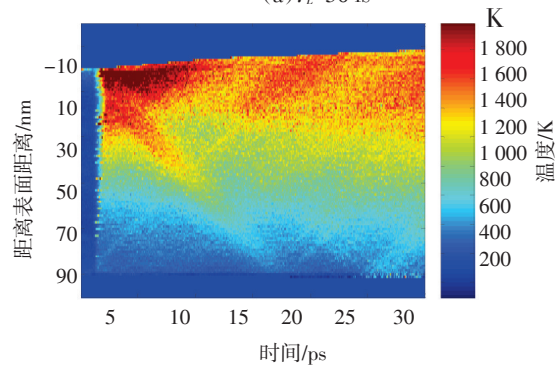
2.2 靶材内部晶格温度场的空间分布

激光能量密度为 29.3 mJ/cm²,脉宽分别为 50、200、500、1 000 fs 的激光与 B2 结构镍钛合金靶材相互作用的分子动力学模拟靶材内部晶格温度场的空间分布如图 2 所示。

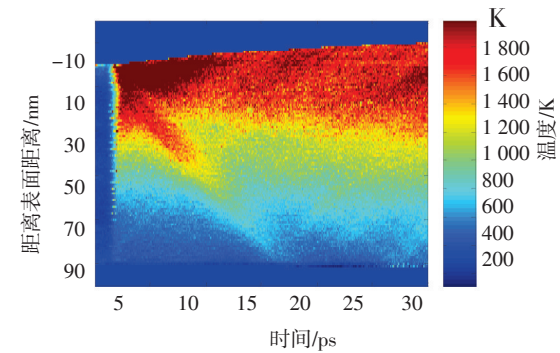
图 2 为靶材晶格温度的演化过程。激光作用后,通过电子升温,电子声子能量耦合,表层晶格出现一个局部的高温区域。此后通过晶格的热传导作用,使表层温度略有降低,晶格开始出现无序化,达到熔化温度 (~1 583 K) 发生熔化行为,从图 2 可看出,随着激光脉宽的增大,辐照中心处温度也越高,激光作用靶材的热影响区域(表层和次表层尤为明显)也越大,与超短激光加工特性相符合。



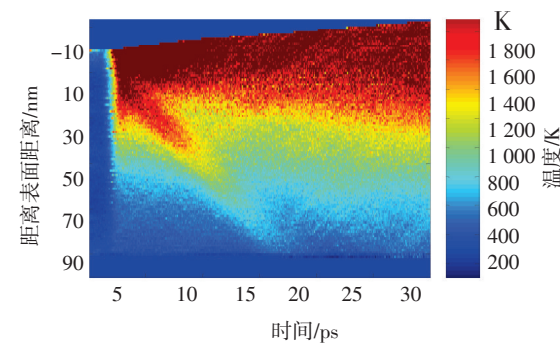
(a) $\tau_l=50$ fs



(b) $\tau_l=200$ fs



(c) $\tau_l=500$ fs



(d) $\tau_l=1\ 000$ fs

图2 B2结构镍钛合金靶材晶格温度演化图 (能量密度为 29.3 mJ/cm²)

2.3 靶材内部压力场的空间分布

激光能量密度为 29.3 mJ/cm²,脉宽分别为 50、

200、500、1 000 fs 的激光与 B2 结构镍钛合金靶材相互作用的分子动力学模拟靶材内部压力场的空间分布如图 3 所示。

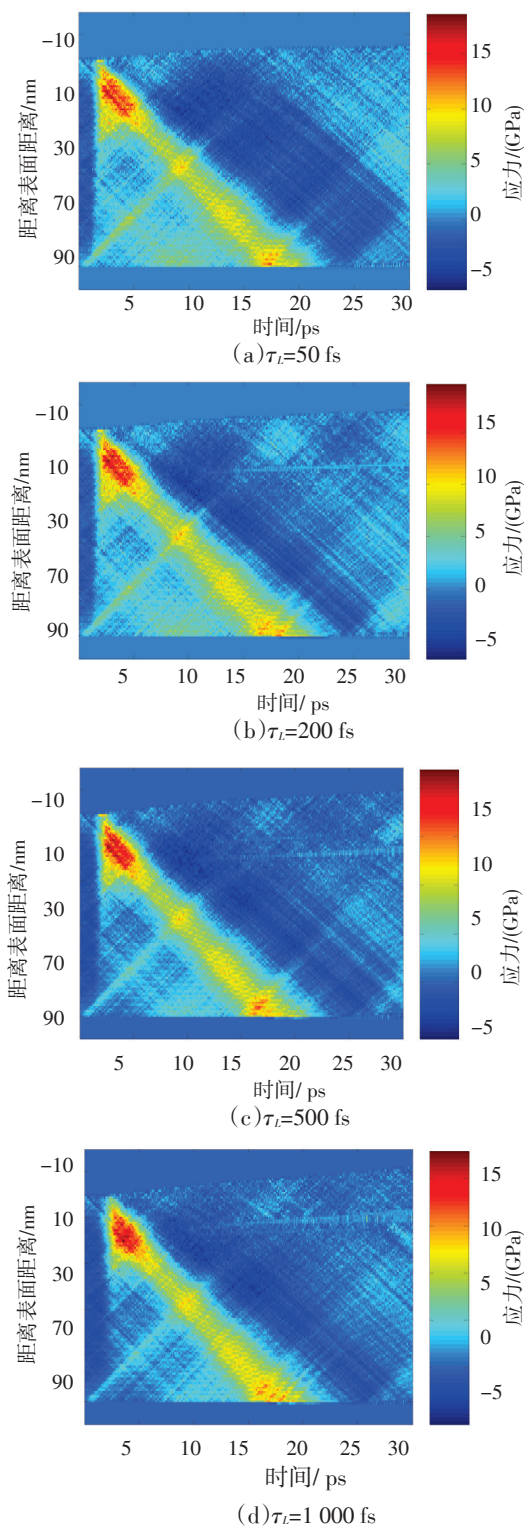


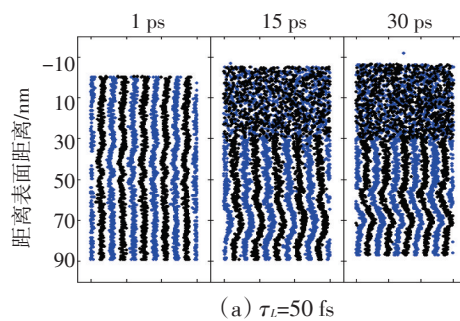
图3 B2 结构镍钛合金靶材应力分布演化图 (激光能量密度为 29.3 mJ/cm²)

图 3 为靶材内部应力演化过程。激光照射靶材后,在靶材次表层产生一个巨大的压力波向靶材内部传播,而紧随压力波后面的是一个数值为负的应力波,二者共同向靶材内部传播。如果靶材底部采用自由边界条件处理,到达底部的压力波经过底部边界发射后与应力波叠加,产生应力集中区域。而图 3 所示无明显应力集中区域,说明压力传输边界条件的设置是合理的。由图 3b、图 3c、图 3d 可看出靶材发生断裂的位置是在应力波传播附近的次表层区域,脉宽越大,断层越明显。这种烧蚀现象为激光热化与激光诱导产生的应力共同作用下的热机械烧蚀。而这种热机械烧蚀与辐照中心处晶格峰值温度和激光诱导产生的应力有关。由图 2、图 3 还可看出,压力波传播至靶材底部一般需要 18 ps 左右,并且这种传播速度不依赖于激光的能量密度,是靶材本身的一种属性。从图 3 中可估算出压力波的传播速度为 ~5 km/s。这与传播速度与靶材内部声音传播的速度 (~4.84 km/s) 相当。

2.4 靶材内部原子位型

由图 3 可判断烧蚀行为发生在 10 ps 以后,故取激光能量密度为 29.3 mJ/cm²,脉宽分别为 50、200、500、1 000 fs 的激光与 B2 结构镍钛合金靶材相互作用的分子动力学模拟靶材内部 1、15、30 ps 时刻原子位型(蓝色点和黑色点分别代表 Ni 原子和 Ti 原子)如图 4 所示。

图 4 为不同脉宽下在 15 ps 和 30 ps 原子位型图,图 4a 可看到在 15 ps 时刻靶材表层已出现无序化,但直到 30 ps 也未出现明显的原子分层,故判断无烧蚀现象发生,图 4b、图 4c、图 4d 在 15 ps 时刻已经出现原子分层,30 ps 分层明显,但靶材底层原子排列依然比较规则,故判断在该脉宽下发生烧蚀现象。由图 4b、图 4c、图 4d 还可看到,随着脉宽的增加,原子位型裂缝越大,表层原子分层越明显,结合图 1、图 2、图 3、图



(a) τ_l = 50 fs

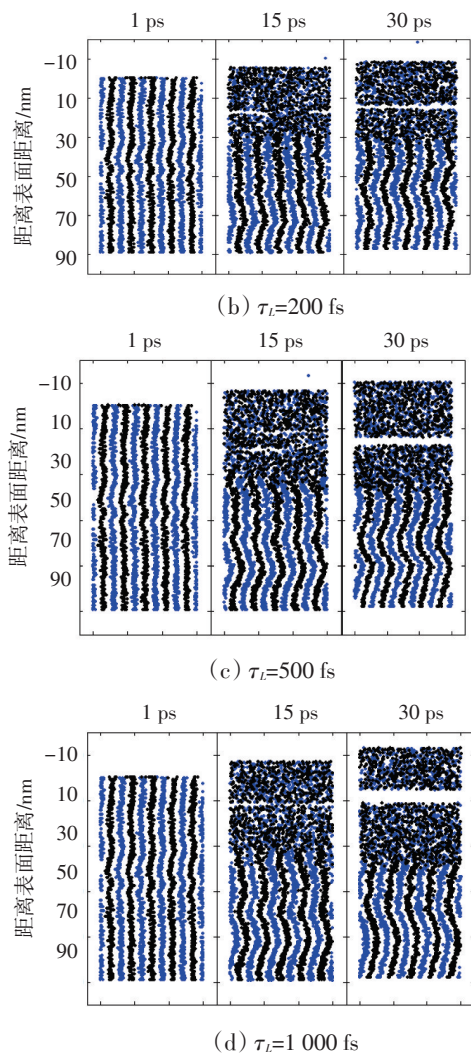


图4 B2结构镍钛合金靶材原子位型演化图
(激光能量密度为 29.3 mJ/cm^2)

4表明该能量密度下的靶材烧蚀机理是由于辐照中心处晶格的热熔化以及产生的拉应力相互作用的综合结果。

3 结论

采用结合双温模型的分子动力学模拟方法,模拟能量密度为 29.3 mJ/cm^2 、脉宽分别为50、200、500、1000 fs的激光与B2结构镍钛合金相互作用,并对靶材底部采用传输边界条件处理。结果显示,该边界条件运用于数值模拟时靶材底部无明显应力集中区域,表明传输边界条件能够运用于该数值模拟中。

相同激光能量密度下,在飞秒量级上脉冲宽度越小,辐照中心处的电子温升越快,峰值也越高,而晶格温度的峰值反而越小,这是因为脉宽越小作用

时产生的电子温度梯度场越大,电子将相对更多的能量传递到靶材内部所致,飞秒激光烧蚀Ni-Ti形状记忆合金的机理是由于辐照中心处晶格热熔化以及产生的拉应力相互作用的综合结果。

脉宽不同导致热影响区域大小不同,如激光能量密度为 29.3 mJ/cm^2 是脉宽50 fs激光加工热影响区域比1000 fs小的多,实际运用仍要综合激光脉宽与热影响区域等多方面因素考虑。

参考文献

- [1] 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.
- [2] Goldman J R, Prybyla J A. Ultrafast dynamics of laser-excited electron distribution in silicon[J]. Physical Review Letters, 1994, 72(9): 1364-1367.
- [3] Von der Linde D, Sokolowski-Tinten K, Bialkowski J. Laser-solid interaction in the femtosecond time regime[J]. Applied Surface Science, 1997, 109/110: 1-10.
- [4] 王德飞, 齐文宗, 郭春风. 超快脉冲激光辐照金属薄膜热力学效应的模拟研究[J]. 光子学报, 2008, 37(11): 2172-2176.
- [5] 石颖, 郑楠, 梁田, 等. 亚皮秒脉冲激光辐照硅薄膜效应的模拟研究[J]. 光子学报, 2008, 37(1): 6-10.
- [6] 王丽, 邱建荣. 飞秒激光在生物学领域的应用[J]. 激光与光电子学进展, 2010, 47(1): 011701.
- [7] 徐玮, 石新莹, 关锐峰, 等. 孔隙率对多孔镍钛合金力学性能及离子析出率的影响[J]. 医用生物力学, 2011, 26(4): 349-354.
- [8] 赵连城, 郑玉峰. 形状记忆与超弹性镍钛合金的发展与应用[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(S1): 323-326.
- [9] Cheng C, Xu X. Mechanisms of decomposition of metal during femtosecond laser ablation[J]. Phys. Rev. B, 2005, 72: 165415.
- [10] DMOTRIYS I, ZHIGILEI L V. Combined atomistic-continuum model of short-pulse laser melting and disintegration of metal films[J]. Phys Rev B, 2003, 68(6): 064114.
- [11] Lai W S, Liu B X. Lattice stability of some Ni-Ti alloy phases versus their chemical composition and disordering [J]. J. Phys.: Condens. Matter, 2000, 12(5): L53-L60.
- [12] Li J H, Dai X D, Liang S H, et al. Interatomic potentials of the binary transition metal systems and some applications in materials physics[J]. Physics Reports, 2008, 455: 1-134.
- [13] Leonid V Zhigilei, Herbert M Urbassek, et al. Pressure-transmitting boundary conditions for molecular-dynamics simulations[J]. Computational Materials Science, 2002, 24: 421-429.