

文章编号: 1001-4322(2005)04-0500-05

超短激光蚀除金属机制的分子动力学研究*

刘 璇, 王 扬

(哈尔滨工业大学 机械制造及自动化系, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘 要: 采用耦合电子热传导方程的分子动力学方法, 研究了飞秒激光辐照下金属 Ni 的熔化及蚀除动力学。分析了靶材内部温度分布特征及蚀除产物的构成, 主要包含单个原子及大团簇。确定了断裂位置和蚀除开始的标志, 即该处温度分布出现小的峰值, 且粒子数密度急剧下降。模拟结果表明: 强烈的蒸发及靶材内部所产生的拉应力分别是单个原子及大团簇喷射的机制。同时, 深入探讨了激光诱导压力波的传播规律, 预测了压力波的波速, 约为 4.97 km/s。将不同脉冲能量密度下的蚀除速率同实验数据加以对比, 结果相差 16%~20%。预测了熔深随时间的变化规律, 基本随着时间的延续而呈上升的趋势。发现过热现象的存在。

关键词: 分子动力学; 超短激光蚀除; 速度减幅技术; 过热

中图分类号: O437 **文献标识码:** A

研究超短脉冲同金属的相互作用机制, 并充分掌握超短脉冲作用下由于激光能量快速沉积而产生的材料内部的非平衡态、材料属性和微观结构的改变之间的联系, 在优化加工参数、提高激光微细加工的效率及激光损伤最小化等方面具有很重要的意义。但由于这种机制涉及到非线性、非平衡的过程, 仅用实验方法来研究是非常困难的。将外部观测和微观动力学相结合的分子动力学(MD)模拟技术可以很好地解决这一问题。

近年来, 美国^[1]和日本^[2]的一些学者分别采用分子动力学方法研究了金属材料的过热、熔化、蒸发现象及蚀除机制, 在一定程度上对激光与金属材料的相互作用过程进行了分析, 所采用的加热激光脉宽均大于靶材吸热体积的力学平衡时间(加热区的特征深度除以靶材内部沿加热方向的声速), 由于应力约束(加热脉宽小于靶材吸热体积的力学平衡时间)条件要求脉宽较小, 多为 fs 级, 而激光与金属的耦合机制在窄脉宽下变得更加复杂, 所以对于此区域内激光蚀除的热和力学机制认识很少, fs 级激光诱导过程的本质和微观属性的信息仍然很缺乏。

本文以单晶 Ni 为研究对象, 采用耦合了电子热传导方程的分子动力学方法, 研究了飞秒激光辐照下金属 Ni 的熔化及蚀除动力学。建立了较为完善的分子动力学仿真模型, 不仅考虑了激光能量的吸收方式、电子热传输及电子-晶格间的能量交换, 而且对底部边界进行了特殊处理, 采用简单而有效的速度减幅技术在保证有效蚀除的同时, 又完全避免了靶材底部断裂的发生。深入研究了激光诱导过程中的热传输、熔化及蚀除现象, 并分析了超短脉冲作用下的蚀除机制。

1 分子动力学模拟

1.1 初始模型的建立

采用单晶 Ni 建立模型系统, 系统由共 $4 \times 4 \times 165$ 个晶胞分别沿 x , y , z 方向排列而成, 包含 10 592 个原子。原子间相互作用势 U 采用 Morse 势^[3], 其表达形式为

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

式中: D 为结合能; a 为常数; r_0 为平衡距离; r_{ij} 为原子 i 和 j 的间距。在模拟中, 这些参数分别取为 0.420 5 eV, 14.199/nm, 0.278 nm, 其势函数曲线可参见图 1。为了减少模拟时间, 将速度 Verlet 算法^[4]及邻域列表法^[4]用于作用力的计算中。

原子的初始速度满足室温 300 K 下的高斯分布。采用波长为 248 nm, 脉宽为 500 fs, 脉冲能量密度介于 $165 \sim 400$ mJ/cm² 之间的脉冲沿 z 向进行加热。激光加热前系统趋横 1×10^5 步达到平衡态, 此时原子的速分布符合该温度下的 Maxwellian 分布。图 2 给出了 Ni 在 300 K 下理想的 Maxwellian 分布及模拟系统平衡状态下原子的速度分布, 二者基本吻合, 证明初始模型的建立是合理的。

* 收稿日期: 2004-06-07; 修订日期: 2004-11-20

作者简介: 刘 璇(1975—), 女, 山东登州, 博士研究生, 主要从事激光加工技术方面的研究; 哈尔滨工业大学 422 信箱; E-mail: liuxuan@hit.edu.cn.

状态下原子的速度分布,二者基本吻合,证明初始模型的建立是合理的。

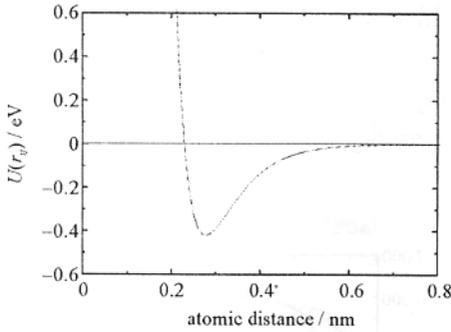


Fig. 1 Morse potential curve of nickel for determining the potential cutoff distance

图 1 Morse 势函数曲线,可用于确定截断半径

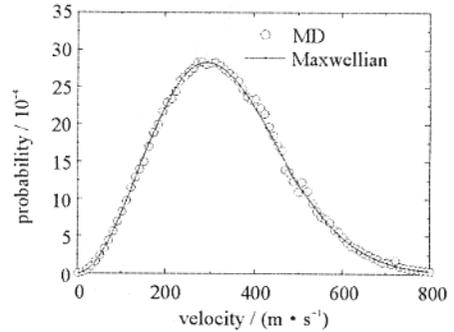


Fig. 2 Velocity distribution of Ni atoms in thermal equilibrium state at 300 K

图 2 300 K 热平衡状态下, Ni 原子的速度分布

周期性边界条件沿平行于 x 、 y 轴的方向施加,不仅使利用少数粒子真实模拟系统宏观物性成为可能,而且可以模拟发生在光斑中心区域的过程。同时,对系统底部边界的原子采用了速度减幅技术,即只要原子的动能达到或超过当地原子的平均动能,立即进行减速处理。此技术经证明能够在保证有效蚀除的同时,完全避免了靶材底部断裂而造成的蚀除假象。模拟元胞如图 3 所示,其中 MD 和 FD 分别对应于分子动力学模拟区域和有限差分区域。

1.2 电子热传导方程

在金属中,激光能量被自由电子吸收,从而引起自由电子中的温度梯度及电子与晶格之间的温度差,使吸热区域进入非平衡状态。电子和晶格温度随时间及深度的变化规律可采用 Anisimov 提出的双温扩散模型从连续的角度进行描述。双温模型^[5]是描述超短激光作用下金属靶材内部电子和晶格温度演化动力学的主要模型。结合表面反射率瞬态变化的泵浦测量,双温模型已被用于获得热传导系数,电-声耦合常数,薄膜的力学属性,晶界效应等方面的信息^[6,7];同时,将其应用于研究激光蚀除中粒子喷射的机制及预测激光损伤/熔化阈值也很成功^[8,9]。本文中,电子温度分布采用双温模型中的电子热传导方程来描述,其表达式如下:

$$C_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial t} = \kappa_e \frac{\partial T_e^2}{\partial z^2} - g(T_e - T_a) + Q(z, t) \quad (2)$$

$$Q(z, t) = I(z)A\lambda^{-1} \exp(-z/\lambda) \quad (3)$$

式中: $Q(z, t)$ 是激光热源项; A 是吸收率; λ 是激光穿透深度; C_e 是电子子系统的热容; κ_e 是电子的热导率; g 是电子-声子耦合因子; T_a 为晶格温度。对于金属 Ni,模拟中所采用的以上参数值如下: $\lambda=8 \text{ nm}$, $A=52.5\%$, $C_e=\gamma T_e$, $\gamma=1.065 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-2}$, $g=3.6 \times 10^{17} \text{ W}/(\text{m}^3 \cdot \text{K})$, $\kappa_e=91 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。

晶格吸收的全部热能用来激发动能,晶格温度 $T_a(z, t)$ 来自于当地原子的平均动能。在电子-声子耦合作用下,晶格的热化通过给每个原子的运动方程 $m_i \ddot{r}_i = F_i$ 施加一与速度成正比的均衡力 $\xi m_i v_i$ 来实现。

$$m_i \ddot{r}_i = F_i + \xi m_i v_i \quad (4)$$

$$\xi = gS\Delta z (\langle T_e \rangle - T_a) / \sum_i m_i v_i^2 \quad (5)$$

式中: S 为原胞的截面积; Δz 为深度区间的厚度。Häkkinen 在采用分子动力学方法研究铜表面过热现象时也采用了施加均衡力的方法^[1],其中 ξ 表达式为

$$\xi = (g/C_a) [(T_e - \langle T_a \rangle) / \langle T_a \rangle] \quad (6)$$

式(5)、式(6)两个 ξ 表达式的不同之处在于当地电子温度和晶格温度的提取方法:在式(5)中采用的 T_e 是一个 MD 积分步长时间内的平均电子温度, T_a 为相应时刻的晶格温度;而式(6)中恰恰相反, T_a 为多个 MD 积分步长时间内的平均晶格温度, T_e 为相应时刻的电子温度。采用平均晶格温度的目的是为了减少系统内部热动能的波动,这并不是 MD 模拟蚀除过程所希望的。因此对式(6)进行优化得到式(5),应用于原子运动方程中控

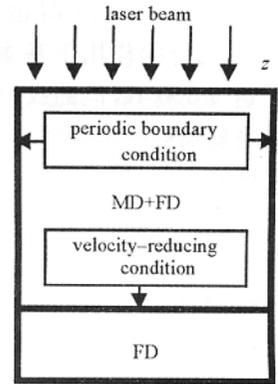


Fig. 3 Schematic sketch of simulation model

图 3 模拟原胞示意图

制电子能量向晶格的传输。另外,应用式(5)不需已知晶格子系统的热容 C_a ,从而简化了计算。

对式(2)采用有限差分的方法求解,其时间步长 Δt_{FD} 采用冯·诺伊曼稳定规则(见式(7))来确定,并同时满足最大时间步长小于 MD 积分步长的要求。

$$\Delta t_{FD} \leq 0.5(\Delta z)^2 C_e(T_e)/\kappa_e \quad (7)$$

因此,分子动力学模拟的时间步长可选为 2 fs,而有限差分方程为 0.25 fs。

2 模拟结果及分析

首先采用能量密度为 285 mJ/cm^2 的脉冲辐照单晶 Ni 表面。不同时刻靶材表面以下 45 nm 深度范围内晶格的温度分布如图 4 所示,负值区域代表靶材的热膨胀区域。晶格温度来自于当地质心系统内部原子动能的平均。从图中可看出,脉冲结束时温度分布曲线中出现了小的温度梯度;随后此温度梯度愈来愈大,10 ps 时达到最大;晶格温度也在电子热传导及电-声耦合的作用下基本呈持续上升的趋势,10 ps 时最大值可达 6 300 K,但曲线峰值偏离了靶材表面。这是由于表面膨胀要消耗一定的动能,有冷却晶格的作用,从而削减了表面温度的上升幅值所致。35.3 ps 即临断裂前,金属键的断裂使原子间产生强烈的吸引力(拉应力),势能转化为动能(热能),结果在热膨胀区域内部深度为 -3.5 nm 附近的温度分布出现了小的峰值,该处粒子数密度也急剧下降,这是确定断裂发生位置和蚀除开始的标志。大团簇从加热表面脱离后,位于团簇和基体之间的部分原子在上移过程中受到团簇的阻挡其速度发生改变,使该区域内的温度分布变得复杂。

不同时刻的蚀除瞬态图如图 5 所示。由图中看出,当脉冲结束时,晶格排列很规整,膨胀很小,证明了靶材对激光能量的吸收几乎发生在恒定体积内,是对光能的空间定域吸收。脉冲结束后,沉积在电子中的能量向靶材内部传输,引起吸热体积内部温度不断上升,热膨胀加速,在断裂前膨胀了近 19 nm,由此可推算出膨胀的平均速率为 0.54 nm/ps 。接着一个大团簇从靶材表面脱离并向上边界移动。经分析,靶材内部产生的拉应力是造成团簇蚀除的根本原因。超短脉冲辐照下,靶材表面由于能量的快速沉积会产生向内部传播的压力波。当压力波传至底部边界时,部分被边界原子吸收,部分被反射回来,压应力转变为拉应力。大团簇正是在由被反射的压力波同卸载波相互作用而产生的拉应力的作用下从靶材断裂并蚀除。同时,有少量单个原子紧跟其后,在内部动能热波动的驱动下从表面喷射。也就是说,强烈的蒸发是单原子喷射的机制。

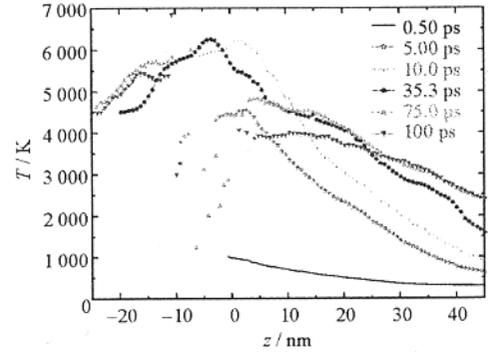


Fig. 4 Temperature distribution of lattice

图 4 晶格的温度分布

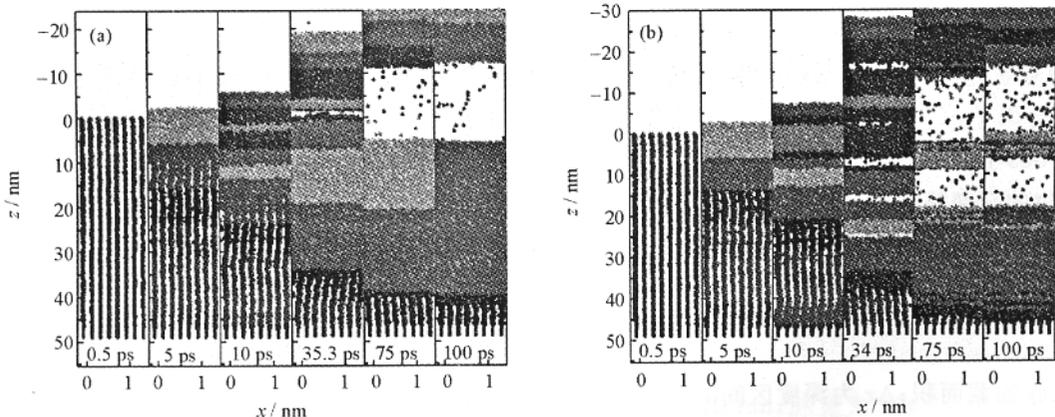


Fig. 5 Snapshots of laser ablation Ni at fluence of 285 mJ/cm^2 (a) and at fluence of 400 mJ/cm^2 (b)

图 5 蚀除瞬态图,(a)采用 285 mJ/cm^2 脉冲加热,(b)采用 400 mJ/cm^2 脉冲加热

图 6 给出了 35.3 ps 时靶材内部不同深度处的原子速度分布。固态区域 $z=36.5 \text{ nm}$ 及熔融区域 $z=10.5 \text{ nm}$, $z=20.4 \text{ nm}$ 处的原子速度分布基本符合当地温度下理想的 Maxwellian 分布,说明这些区域已达到热平衡状态。

图 7 对金属 Ni 中弹性波及压力波的传播情况进行了比较。根据两次波峰出现的时间间隔预测出压力波

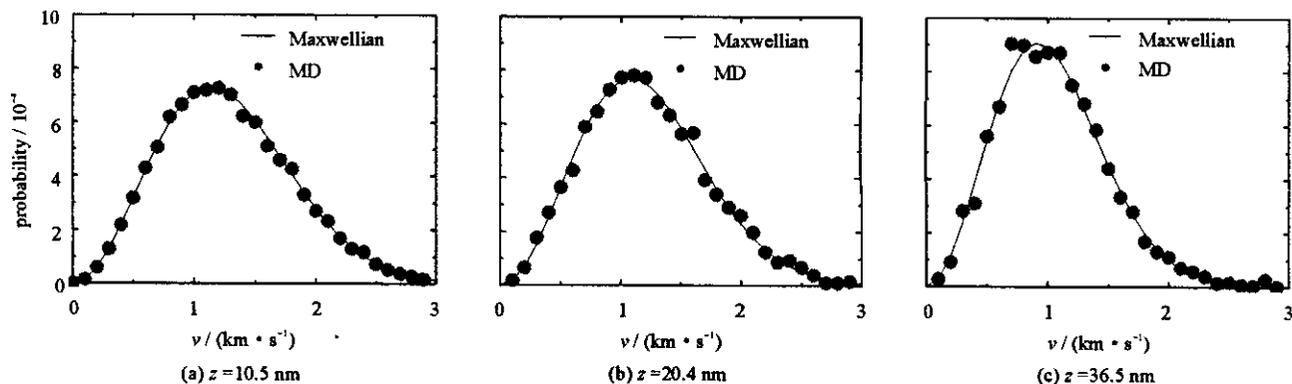


Fig. 6 Velocity distribution at different z locations at 35.3 ps

图 6 35.3 ps 时不同深度处的原子速度分布

传播的速度,基本接近于 Ni 中弹性波波速 $c_0 = 4.97 \text{ km/s}$ 。Ohmura 在采用分子动力学方法研究金属和硅的激光蚀除现象时也发现了此规律^[2]。

在蚀除过程中,电子-晶格之间的能量耦合使晶格升温并开始进入熔融态,熔深 d_m 可从蚀除过程瞬态图及粒子数密度得以确定。由于熔化这种一级相变过程而导致原子的无序排列和体积膨胀,在熔区内,不仅晶格结构被破坏,取而代之的是原子的任意分布,而且粒子数密度也下降,远小于固态粒子数密度。图 8 中给出了熔深 d_m 与时间的关系,表明熔深基本随时间的延续而逐渐增大,5 ps 时达到 7.5 nm,10 ps 时达到 16 nm。图 9 中给出了相应时刻及位置处原子的平面分布,原子排列由加热前的规则分布变得紊乱,证明两时刻晶格结构均被破坏。另外,在图 4 中发现 5 ps 时 7.5 nm 以下及 10 ps 时 16 nm 以下附近区域的晶格温度均高于熔点很多;而从图 5(a)及当地原子的平面分布的分析结果表明,两区域仍然保持晶格结构而没有熔化,充分证明了过热现象的存在。

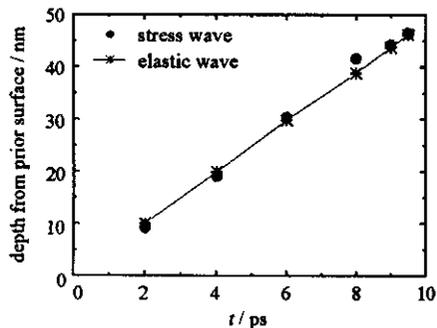


Fig. 7 Propagations of the stress wave and elastic wave

图 7 压力波和弹性波的传播

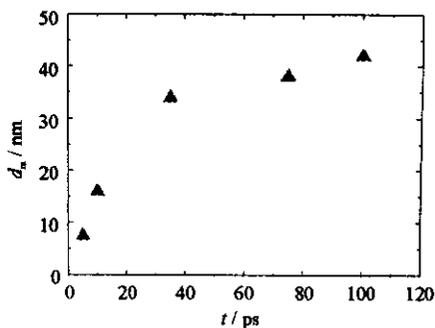


Fig. 8 Depth of molten zone at different times

图 8 不同时刻的熔区厚度

为了得出靶材在不同能量密度脉冲作用下的蚀除特性,在模拟中还采用了 $165 \sim 400 \text{ mJ/cm}^2$ 之间的脉冲进行加热。发现在不同能量密度的脉冲作用下,除了喷射产物中团簇的个数不等之外,所表现的蚀除特性基本相同。图 5(b)中给出了 400 mJ/cm^2 脉冲作用下的蚀除瞬态图,同图 5(a)所不同之处在于靶材在多处而不是一处发生断裂,造成多个团簇的蚀除。图 10 中给出了不同能量密度下每个脉冲的蚀除率 ω ,并同实验数据进行了比较^[10]。发现当能量密度低于 285 mJ/cm^2 时,模拟结果低于实验结果 $16\% \sim 18\%$;反之,高出实验结果可达 20% 。这主要是因为高能量密度下靶材内部软化严重,发生多个团簇的蚀除,从而获得较高的蚀除率。另外,实验数据来自于多个脉冲蚀除总量的平均,而分子动力学模拟基于单个脉冲加热;采用具有理想属性的辐照表面等原因也造成了模拟结果和实验结果的偏差。因此还需进一步工作,通过获得均衡力表达式中当地电子、晶格温度的最优提取方法来达到减少偏差的目的。

3 结 论

本文采用耦合电子热传导方程的分子动力学方法,研究了飞秒激光辐照下金属 Ni 的熔化及蚀除动力学。主要结论如下:(1) 通过分析晶格原子的温度分布,确定了断裂位置和蚀除开始的标志,即该处温度分布出现小的峰值,且粒子数密度急剧下降;(2) 分析了蚀除产物的成分,主要由单个原子及大团簇组成,强烈的蒸发及

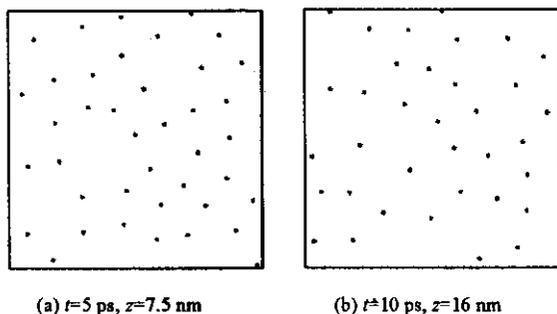


Fig. 9 In-plane structure at different depths

图9 原子的平面分布

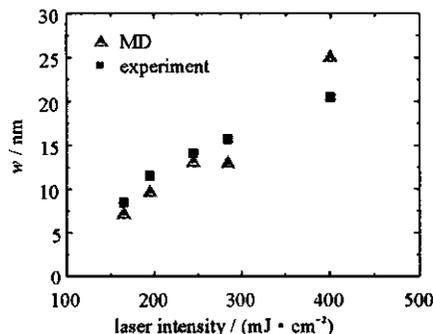


Fig. 10 Rates of ablation at different laser fluences

图10 不同脉冲能量密度下的蚀除率

靶材内部所产生的拉应力分别是单个原子及大团簇喷射的机制;(3)分析了激光诱导的压力波的传播规律,预测了压力波的波速,基本和 Ni 中弹性波速相等;(4)研究了激光诱导的熔化现象,预测了熔深随时间的变化规律,基本随时间的延续而呈上升的趋势。同时发现了过热现象的存在;(5)预测不同能量密度下的蚀除率,并和实验数据加以对比,由于进行了理想化处理,结果和实验数据相差 16%~20%。

参考文献:

- [1] Häkkinen H, Landman U. Superheating, melting, and annealing of copper surfaces[J]. *Phys Rev Lett*, 1993, **71**: 1023—1026.
- [2] Ohmura E, FuKumoto I, Miyamoto I. Molecular dynamics simulation on laser ablation of metal and silicon[J]. *Int J Japan Society for Precision Engineering*, 1998, **32**: 248—253.
- [3] Girifalco L A, Weizer V G. Application of the Morse potential function to cubic metals[J]. *Physical Review*, 1959, **114**: 687—690.
- [4] Allen M P, Tildesley D J. Computer simulation of liquids[M]. Oxford: Clarendon Press, 1987.
- [5] Anisimov S I, Kapeliovich B L, Perelman T L. Electron emission from metal surfaces exposed to ultra-short laser pulses[J]. *Sov Phys JETP*, 1974, **39**: 375—377.
- [6] Norris P M, Smith A N, Stevens R J, et al. Femtosecond pump-probe nondestructive examination of materials[J]. *Rev Sci Instrum*, 2003, **74**: 400—406.
- [7] Hostetler J L, Smith A N, Cazjkowsky D M, et al. Measurement of the electron-phonon coupling factor dependence on film thickness and grain size in Au, Cr, and Al[J]. *Appl Opt*, 1999, **38**: 3614—3620.
- [8] Wellershoff S S, Hohlfeld J, Güdde J, et al. The role of electron-phonon coupling in femtosecond laser damage of metals[J]. *Appl Phys A: Mater Sci Process*, 1999, **69**: 99—107.
- [9] Antaki P J. Importance of nonequilibrium thermal conductivity during short-pulse laser-induced desorption from metals[J]. *Int J Heat Mass Transfer*, 2002, **45**: 4063.
- [10] Preuss S, Demchuk A, Stuke M. Sub-picosecond UV laser ablation of metals[J]. *Appl Phys A*, 1995, **61**: 33—37.

Molecular dynamics of the mechanism of ultrashort laser ablation of metals

LIU Xuan, WANG Yang

(Department of Mechanical and Automation, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: By means of combining a heat conduction equation for electron with molecular dynamics method, the dynamics of melting and ablation processes at Ni surfaces under femtosecond laser irradiation is studied. The temperature distribution of lattice and the components of ablation products are analyzed, single atoms and clusters constitute the ablation products. The location where ablation occurs and the time when ablation sets in are marked by a strong increase in temperature as well as a sharp decrease in density. Simulation results show that intense evaporation and tensile stresses generated in the target are responsible for the ejection of single atoms and big clusters. The propagation of laser-induced stress wave is also further investigated, and the velocity of stress wave is predicted to be nearly 4.97 km/s simultaneously. The rates of ablation predicted are close to experimental data. A trend of increase with time for the depth of molten zone is predicted. Superheating phenomenon is also discovered.

Key words: Molecular dynamics; Ultrashort laser ablation; Velocity-reducing technique; Superheating