

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2019.05.016

飞秒激光辐照 CuZr 非晶合金损伤动力学研究

胡元鑫¹, 蒋 刚^{1,2}

(1. 四川大学 原子与分子物理研究所, 成都 610065;
2. 四川大学 高能量密度物理及技术教育部重点实验室, 成都 610065)

摘 要: 采用考虑了电子压强梯度的双温分子动力学方法,研究了纳米 CuZr 非晶合金薄膜在脉宽为 100 fs,能量密度为 0.08~0.16 J/cm² 的飞秒激光辐照下的烧蚀动力学过程. 结果表明,低能量密度下,电子压强梯度对靶材的结构损伤过程影响很小. 高能量密度下,电子压强梯度对靶材内部的电子温度和晶格温度演化场产生了显著的影响,CuZr 非晶合金薄膜的结构存在皮秒量级的由电子压强梯度诱导的非热烧蚀过程,并且随着能流密度的增大,这一超快的非热烧蚀过程在时间尺度上会得到提前.

关键词: 飞秒激光; CuZr 非晶合金; 非热烧蚀; 双温分子动力学方法; 电子压强梯度
中图分类号: O522 **文献标识码:** A **文章编号:** 0490-6756(2019)05-0897-06

Study on the damage dynamics of CuZr amorphous alloy nanofilm irradiated by femtosecond laser

HU Yuan-Xin¹, JIANG Gang^{1,2}

(1. Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China;
2. Key Laboratory of High Energy Density Physics and Technology, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: We use a two temperature molecular dynamics model considering electronic pressure gradient to investigate the ablation dynamics process of CuZr amorphous alloy nanofilm irradiated by femtosecond laser, in which the fluence is selected from 0.08 J/cm² to 0.16 J/cm² and the duration of laser is 100 fs. The results indicate that, at low laser fluence, the electronic pressure gradient has a little impact on the structural damage process of the target material. At high laser fluence, the electronic pressure gradient has a significant influence on the evolution of the electron temperature and the lattice temperature field of the internal target material. Under the effect of electronic pressure gradient, the presence of rapid non-thermal ablation process of the structure of CuZr amorphous alloy nanofilm is on the time scale of pico-second, and with the increasing fluence, this ultrafast nonthermal ablation process can be advanced on the timescale.

Keywords: Femtosecond laser; CuZr amorphous alloy; Nonthermal ablation; Two temperature molecular dynamics model; Electronic pressure gradient

收稿日期: 2018-05-07
基金项目: 国家自然科学基金(11474208)
作者简介: 胡元鑫(1991-), 女, 四川广安人, 主要研究领域为分子动力学计算. E-mail: 657182225@qq.com
通讯作者: 蒋刚. E-mail: gjiang@scu.edu.cn

1 引言

在过去的几十年中,一系列的铜化锆块体非晶合金材料($\text{Cu}_x\text{Zr}_{1-x}$ BGMs)引起了科学家们的广泛关注. 这一类材料因拥有独特的机械和磁学性质而在不同的领域^[1-5]得到了重要的应用. 随着超短超强激光脉冲的出现,使得对这一类材料进行亚微米尺度的精细加工成为可能. 在实际的加工过程中,我们对超短脉冲与非晶合金材料相互作用的物理机制了解得并不清楚,尤其是对这一类材料在激光辐照下的损伤机制和烧蚀动力学过程了解得更少. 基于此应用背景,开展飞秒激光烧蚀 CuZr 非晶合金材料的数值模拟研究就显得非常必要.

事实上,人们对 Cu-Zr 二元非晶合金体系开展了大量的研究^[6-13]. 这些研究基本上都集中在非晶态 Cu-Zr 二元合金在没有外场作用下的机械性质以及结构动力学转变方面. 很少有关于 Cu-Zr 二元非晶合金在超快激光作用下的动力学演化过程研究报道. Marinier 等人^[14]研究了一类 $\text{Cu}_x\text{Zr}_{1-x}$ ($x=0.33, 0.50, 0.67$) 非晶合金材料和 CuZr_2 晶态合金材料在飞秒激光辐照下的烧蚀动力学机制. 他们的研究结果确定了各种材料的烧蚀阈值,并且发现非晶态 CuZr_2 合金材料的烧蚀阈值要高于晶态 Cu_2Zr 和 CuZr 非晶合金材料的烧蚀阈值,原因在于前者的电子-声子耦合系数相对来说较小. 本文在已有的研究基础上,为了理解 CuZr 非晶合金体系中晶格对电子压强弛豫行为^[15]的动力学响应,通过提高入射激光能量密度,研究了电子激发诱导的电子压强梯度效应对 CuZr 非晶合金结构损伤动力学的影响.

2 理论方法和模拟细节

我们采用修改后的双温分子动力学方法^[16-17]研究了飞秒激光辐照 CuZr 非晶合金的损伤动力学过程. 其中电子系统的能量弛豫用热扩散方程表示:

$$C_e(T_e)\frac{\partial T_e}{\partial t}=\nabla\cdot(\kappa_e(T_e)\nabla T_e)-\xi(T_e,T_i)+S(x,t)$$

(1)

式(1)中 $S(x,t)=I(t)\frac{e^{-x/l}}{l}$ 代表沿 X 方向加载的激光能流源项. 其中, $I(t)$ 表示吸收的激光能流密度, l 表示激光的光学吸收深度, $\xi(T_e,T_i)$ 表示电子和晶格系统之间的能量交换, $C_e(T_e)$ 表示依

于电子温度的电子比热, $\kappa_e(T_e)$ 表示依赖于电子温度的热传导率. 离子系统的动力学演化用牛顿方程来表示:

$$m_j\frac{d^2r_j}{dt^2}=-\nabla_jU+\vec{F}_j^{\text{lang}}(T_e-T_i)-\frac{\nabla P_e}{n_i}$$

(2)

式(2)中最右边的一项代表作用在离子上的电子压力,它来源于电子压强梯度效应.

我们选取的 CuZr 合金具有体心立方(bcc)晶体结构,其相应的晶格常数为 3.63 \AA . 合金体系中 Cu 原子和 Zr 原子的数目比列为 $1:1$. 为了模拟飞秒激光与 CuZr 非晶合金的相互作用,我们构建了图 1 所示的仿真区域.

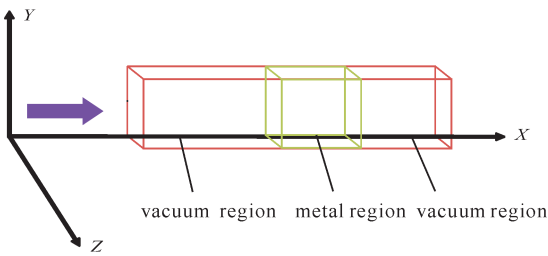


图 1 飞秒激光入射方向和构建的模拟区域示意图
Fig. 1 Schematic of the constructed simulation box and the direction of femtosecond laser irradiation

该仿真盒在 X 轴方向上的长度为 1000 nm , 其中包含 200 nm 的原子区域,其他的区域都为真空. 设置真空区域是为了考虑材料表层和底层的膨胀过程. 在双温分子动力学模拟中, X 方向采用自由边界条件, Y 方向和 Z 方向采用周期性边界条件. 在进行双温分子动力学模拟之前,需要对体系进行弛豫. 对体系的弛豫趋衡分四个步骤进行,第一步使其升温超过 CuZr 合金的熔点,第二步迅速使其降温至 300 K ,第三步在 NPT 系综下对体系进行控温控压操作,第四步运用 NVE 系综对体系进行能量趋衡,以便得到 CuZr 非晶合金初始构型. 接下来是激光加载阶段,对于 CuZr 非晶合金,双温参数设置为:初始的电子比热系数 $C_{e0}=321.3\text{ J}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-2}$, 电子-声子耦合系数 $G_{e-p}=2.6\times10^{16}\text{ W}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$, 初始的电子热传导系数 $\kappa_{e0}=4.05\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 激光的光学吸收深度 $L_{\text{op}}=14\text{ nm}$. 为使双温差分方程的求解满足 von Neumann 稳定性准则^[18],模拟过程中的时间步长设置为 1 fs ,电子系统和晶格系统的空间差分步长都设置为 2 nm . 整个仿真过程中,我们采用了基于嵌入原子势框架的 Finnis-

Sinclair 多体势^[19]. 本文所有的分子动力学模拟计算都在 LAMMPS 软件中完成, 后续的数据处理则在 Matlab 和 VMD 软件中完成.

3 结果与讨论

本文通过设置合理的激光能量密度研究了 CuZr

非晶合金薄膜中电子压强弛豫对表层结构损伤动力学的影响. 激光吸收能量密度分别为 0.08 J/cm^2 , 0.12 J/cm^2 , 0.16 J/cm^2 ; 脉宽都为 100 fs . 在这样的激光参数条件下, 我们主要关注 200 nm CuZr 非晶合金薄膜体系中电子温度和晶格温度的时空演化情况以及靶材表层原子动力学演化快照图.

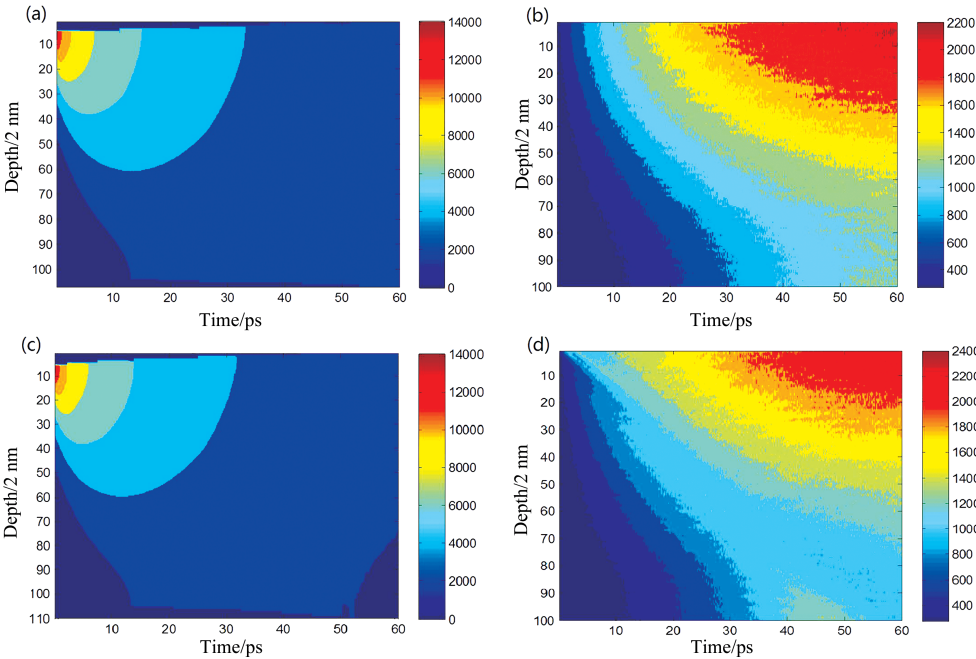


图 2 CuZr 非晶合金薄膜在脉宽为 100 fs , 能量密度为 0.08 J/cm^2 的飞秒激光辐照下的温度时空演化图
Fig. 2 Spatiotemporal evolution of temperature of CuZr amorphous alloy nanofilm irradiated with a 100 fs laser pulse at an incident fluence of 0.08 J/cm^2

由图 2 可知, 此时材料表层中电子温度的最大值约为 1.4 eV . 电子压强梯度对材料内部电子温度和晶格温度的时空演化规律影响都很小. 由图 3 可知, 电子压强梯度仅仅对材料表层膨胀的程度有所影响, 并没有造成表层出现明显的损伤过程. 这与表层最大晶格温度所属红色区域的变化是一致的. 结合图 2 和图 3 来看, 我们可以推测, 在低能量密度下, 电子压强梯度对靶材的结构损伤过程影响很小.

从图 4(a) 我们可以看到, 最开始出现的红色标记区域实际上代表纳米 CuZr 非晶合金薄膜表层的电子受到激发后在 100 fs 时间尺度上达到热平衡后建立的电子温度区域, 此时最大的电子温度为 1.8 eV . 之后会出现一系列由不同颜色标记逐渐扩大的区域, 这实际上代表电子系统能量在时间和空间上的弛豫过程. 该过程主要通过电子与电子之间能量的热传导和电子与声子之间耦合机制使得能量向材料的内部传播. 对照图 4(a) 和图 4(c) 可以看出, 电子压强梯度对材料内部电子温度的时

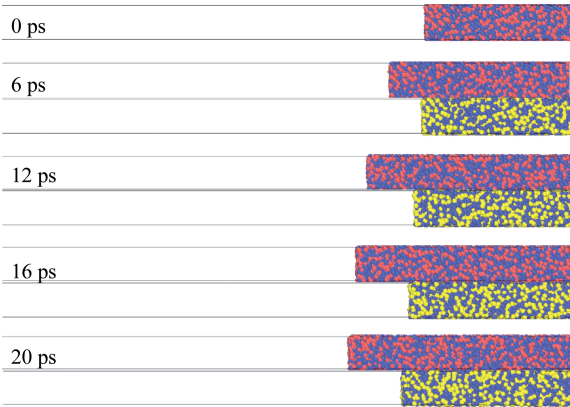


图 3 CuZr 非晶合金薄膜表层在脉宽为 100 fs , 能量密度为 0.08 J/cm^2 的飞秒激光辐照下的原子位型图
Fig. 3 Snapshots of CuZr amorphous alloy nanofilm near the surface layers irradiated with a 100 fs laser pulse at an incident fluence of 0.08 J/cm^2

空演化规律影响很大, 原因在于电子压强弛豫对电子系统的能量分布造成了扰动. 对照图 4(b) 和图 4(d), 我们发现, 电子压强梯度效应对靠近表层的

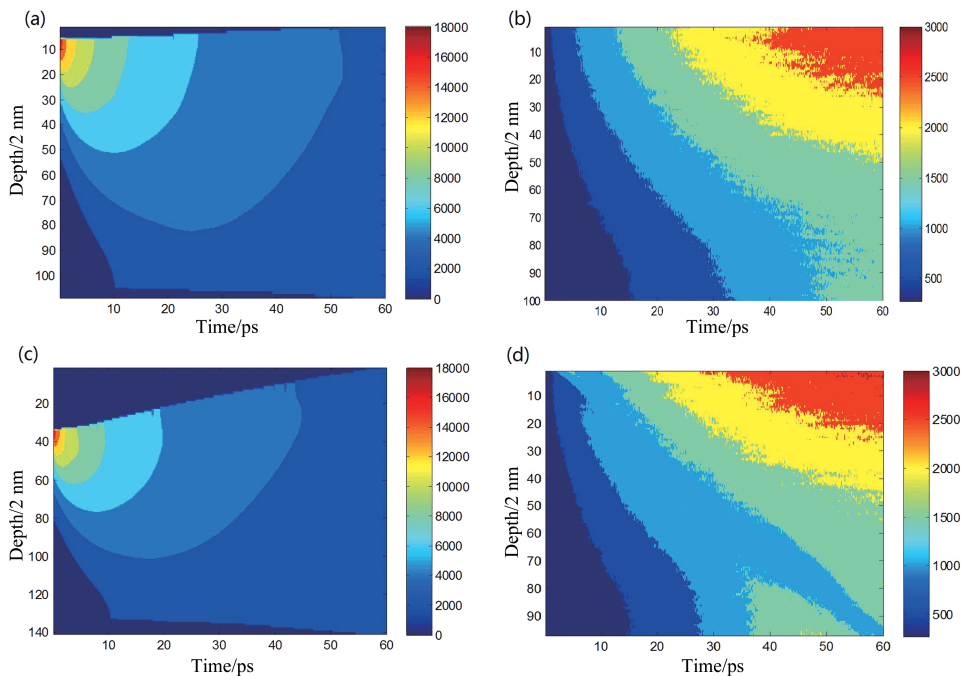


图 4 CuZr 非晶合金薄膜在脉宽为 100 fs, 能量密度为 0.12 J/cm^2 的飞秒激光辐照下的温度时空演化图
Fig. 4 Spatiotemporal evolution of temperature of CuZr amorphous alloy nanofilm irradiated with a 100 fs laser pulse at an incident fluence of 0.12 J/cm^2

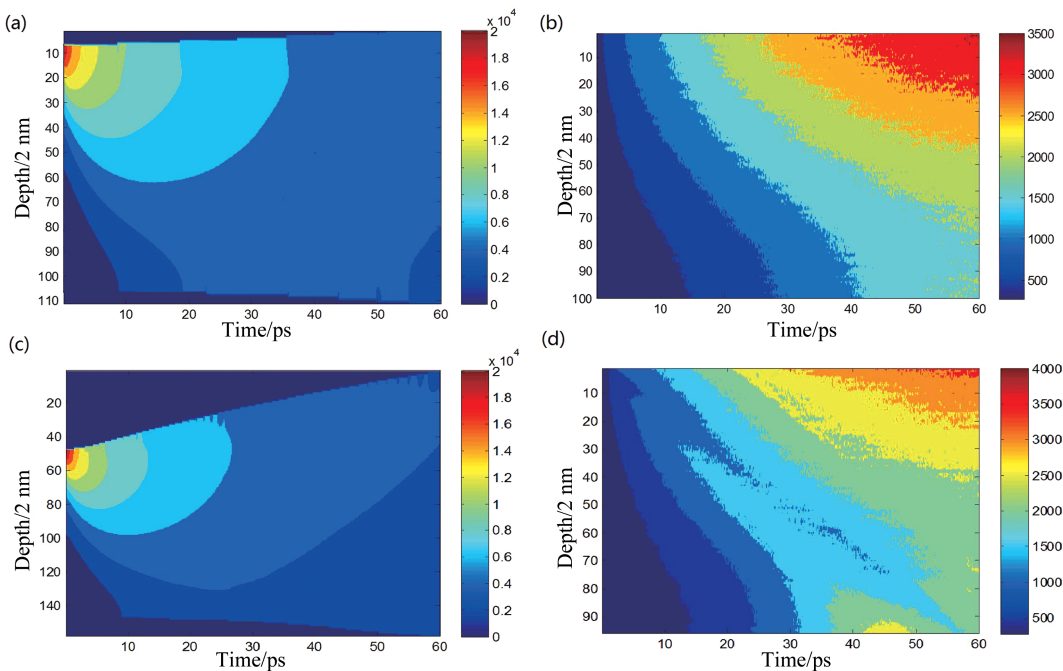


图 5 CuZr 非晶合金薄膜在脉宽为 100 fs, 能量密度为 0.16 J/cm^2 的飞秒激光辐照下的温度时空演化图
Fig. 5 Spatiotemporal evolution of temperature of CuZr amorphous alloy nanofilm irradiated with a 100 fs laser pulse at an incident fluence of 0.16 J/cm^2

晶格温度演化场影响很小. 随着激光能量密度的增加, 从图 5 可以看到, 此时电子压强梯度对靠近表层的晶格温度演化场产生了显著的影响. 这是因为此时作用在表层离子上的电子压力越来越大, 表层离子系统获得的能量使得晶格温度也越来越大. 接下来, 我们再看表层原子的动力学演化快照. 由图

6 可知, 在 6.8 ps 时刻处, 材料次表层出现了空洞烧蚀, 随着时间的演化, 空洞越来越大, 最终导致最表面原子层脱离母体材料. 随着激光能量密度的增加, 由图 7 可知, 在考虑了电子压强梯度的情况下, 在 1.8 ps 时刻处, 表层纳米结构在靠近表面的次表层位置处产生了空洞. 随着时间的演化, 在很小

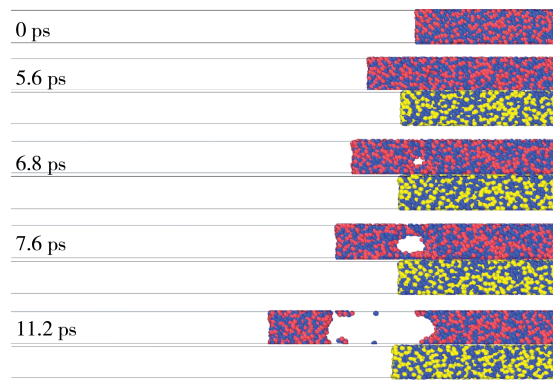


图 6 CuZr 非晶合金薄膜表层在脉宽为 100 fs, 能量密度为 0.12 J/cm² 的飞秒激光辐照下的原子位型图

Fig. 6 Snapshots of CuZr amorphous alloy nanofilm near the surface layers irradiated with a 100 fs laser pulse at an incident fluence of 0.12 J/cm²

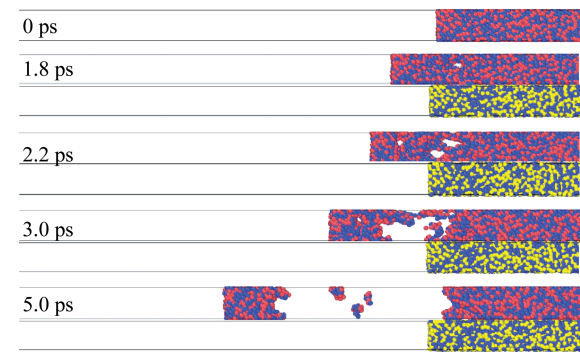


图 7 CuZr 非晶合金薄膜表层在脉宽为 100 fs, 能量密度为 0.16 J/cm² 的飞秒激光辐照下的原子位型图

Fig. 7 Snapshots of CuZr amorphous alloy nanofilm near the surface layers irradiated with a 100 fs laser pulse at an incident fluence of 0.16 J/cm²

的时间间隔内,材料在 2.2 ps 处出现了多空洞烧蚀. 在 3 ps 时刻处,材料表层直接发生了超快的机械碎裂过程,在 5 ps 时刻处,材料表层出现蚀除以及原子团的汽化现象. 实际上,在图 6 和图 7 中出现的超快损伤过程,原因都在于:随着电子温度的迅速上升,表层内部首先会产生一个很大的电子压强,之后随着材料表层的膨胀以及电子温度的下降,材料表层的压强开始减小,在皮秒时间尺度上,表层内部压强的驰豫使得材料出现了超快非热烧蚀过程. 从温度场的演化和表层烧蚀的动力学过程来看,这说明,在高能量密度下,在飞秒激光辐照的纳米 CuZr 非晶合金靶材结构演变过程中,电子压强梯度效应是不能被忽视的. 此外,从图 3 和图 6 对照来看,我们可以预测,材料的损伤阈值介于 0.08 J/cm² 和 0.12 J/cm² 之间. 对照图 6 和图 7,

我们发现,随着激光能流密度的增加,电子压强梯度诱导的非热烧蚀过程在时间尺度上会得到提前,这与图 4(d)和图 5(d)中表层晶格温度的演化情况是一致的.

4 结 论

采用考虑了电子压强梯度的双温分子动力学方法,我们研究了不同能流密度下 CuZr 非晶合金在飞秒激光辐照下的损伤动力学过程. 结果表明,低能量密度下,电子压强梯度对靶材的结构损伤过程影响很小. 高能量密度下,电子压强梯度对靶材结构演变的影响是不能被忽视的. 具体来说,电子压强梯度对靶材内部的电子温度和晶格温度演化场产生了显著的影响,CuZr 非晶合金薄膜的结构存在皮秒量级的由电子压强梯度诱导的非热烧蚀过程,这一非热过程与表层压强的驰豫有关. 并且随着能流密度的增大,这一超快的非热烧蚀过程在时间尺度上会得到提前. 同时,我们预测材料的损伤阈值介于 0.08 J/cm² 和 0.12 J/cm² 之间.

参考文献:

[1] Chaudhari P, Turnbull D. Structure and properties of metallic glasses [J]. Science, 1978, 199: 11.

[2] Cahn R W. Metallic glasses [J]. Contemp Phys, 1980, 21: 43.

[3] Loffler J F. Bulk metallic glasses [J]. Intermetallics, 2003, 529: 11.

[4] Wang W H, Dong C, Shek C. Bulk metallic glasses [J]. Mater Sci Eng, 2004, 45: R44.

[5] Yavari A R, Lewandowski J, Eckert J. Mechanical properties of bulk metallic glasses [J]. MRS Bulletin, 2007, 635: 32.

[6] Ghosh G. First-principles calculations of structural energetics of Cu-TM (TM = Ti,Zr,Hf) intermetallics [J]. Acta Mater, 2007, 55: 3347.

[7] Okamoto H. Cu-Zr (Copper-Zirconium) [J]. J Phase Equilib Diffus, 2008, 204: 29.

[8] Xu D, Lohwongwatana B, Duan G, et al. Bulk metallic glass formation in binary Cu-rich alloy series-Cu_{100-x}Zr_x (x=34,36,38,2,40 at. %) and mechanical properties of bulk Cu₆₄Zr₃₆ glass [J]. Acta Mater, 2004, 52: 2621.

[9] Tang M B, Zhao D Q, Pan M X, et al. Binary Cu-Zr bulk metallic glasses [J]. Chin Phys Lett, 2004, 21: 901.

[10] Fukunaga T, Itoh K, Otomo T, et al. Analysis of

the structure of Cu-Zr and Ni-Zr metallic glasses [J]. Intermetallics, 2006, 14: 893.

[11] 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]. Phys Rev B, 2005, 71: 224208.

[12] Wang X, Yin S, Cao Q, *et al.* Atomic structure of binary Cu_{64.5}Zr_{35.5} bulk metallic glass [J]. Appl Phys Lett, 2008, 92: 011902.

[13] Mattern N, Jovari P, Kaban I, *et al.* Short-range order of Cu-Zr metallic glasses [J]. J Alloys Compd, 2009, 485: 163.

[14] Marinier S, Lewis L J. Femtosecond laser ablation of Cu_xZr_{1-x} bulk metallic glasses: a molecular dynamics study [J]. Phys Rev B, 2015, 92: 184108.

[15] Bévillon E, Colombier J P, Dutta B, *et al.* Ab initio nonequilibrium thermodynamic and transport properties of ultrafast laser irradiated 316L stainless steel [J]. J Phys Chem C, 2015, 119: 21.

[16] Anisimov S I, Kapeliovich B L, Perelman T L. Electron emission from metal surfaces exposed to ultra-short laser pulses [J]. Soviet Physics JETP, 1974, 39: 375.

[17] Plimpton S J. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics [J]. J Comput Phys, 1995, 117: 1.

[18] Chant T F. For the advection diffusion equation [J]. SIAM J Numer Anal, 1984, 21: 272.

[19] Borovikov V, Mendelev M I, King A H. Effects of stable and unstable stacking fault energy on dislocation nucleation in nano-crystalline metals [J]. Model Simul Mater Sc, 2016, 24: 085017.

引用本文格式:

中 文: 胡元鑫, 蒋刚. 飞秒激光辐照 CuZr 非晶合金损伤动力学研究[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2019, 56: 897.

英 文: Hu Y X, Jiang G. Study on the damage dynamics of CuZr amorphous alloy nanofilm irradiated by femtosecond laser [J]. J Sichuan Univ: Nat Sci Ed, 2019, 56: 897.