金属を対象とした改良型分子動力学法の開発*

—超短パルスレーザによる材料加工現象 (第1報)—

大村 悦二**, 福本 一郎***, 宮本 勇**

Development of Modified Molecular Dynamics Method for Metal*

—Materials Processing Phenomena by Ultrashort-Pulse Laser (Report 1)—

by Etsuji OHMURA**, Ichirou FUKUMOTO*** and Isamu MIYAMOTO**

Recently, short-pulse lasers have been applied to microprocessing in the field of various industries. It becomes more difficult to experimentally observe the microprocessing phenomena as pulse width becomes short. Numerical analysis with a continuum model has a limit in elucidation of such phenomena, therefore, computer simulations at the atomic or molecular level must be important. The authors have carried out the molecular dynamics simulation for the first time in the field of laser materials processing and have been making fusion and evaporation phenomena clear at the atomic level. In this paper, a modified molecular dynamics method for metal was developed, in which calculation of the molecular dynamics is carried out compensating the heat conduction by free electrons at each time step. Its validity was confirmed by calculating thermal conductivity and thermal diffusivity. Pulse width dependence of damage threshold was also investigated.

Key Words: computer simulation, molecular dynamics, laser materials processing, thermal conductivity, thermal diffusivity, damage threshold

1. 緒 言

レーザ光は微小なスポットに集光でき、高エネルギー密度が得られるので、様々な材料を局所的に加熱し、溶融、蒸発除去することが容易である。このため、穴あけ、切断、溶接、表面改質などの分野でレーザ光が広く利用されている。近年、パルス幅が $10^{-15} \sim 10^{-12}$ 秒の超短パルスレーザが出現し¹⁾、より経済的な方法でより高品質な部品を生産する新しい加工手段として期待されている。そのための基礎として、レーザ光と物質の相互作用、レーザ照射に伴う溶融・蒸発現象を明らかにすることは重要である。とはいえ、溶融・蒸発が局所領域で短時間に生じれば生じるほど、現象を実験によって解明することは困難となる。連続体モデルによる解析にも限界があり、原子・分子レベルのシミュレーションが有用になると考えられる。現在のところ、レーザ照射された系の原子や分子の運動を追跡するシミュレーション手段としては、分子動力学法が唯一の方法である。

大村と福本²⁻⁴⁾は、吸収係数を考慮した結晶の光吸収モデルを提案して、レーザ加工分野で初めて分子動力学シミュレーションを行った。これまでに、溶融・蒸発過程における材料の原子挙動と応力状態、衝撃現象、蒸発粒子の形態と生成過程などを明らかにしつつある。ただ、金属の熱伝導現象については非現実的なところがあり、シミュレーション方法の改良が課題として残っていた。

そこで本論文では、金属を対象として、自由電子による熱伝導を補正しながら分子動力学計算を行う新しい分子動力学法（以下、改良型分子動力学法と呼ぶ）を開発し、より現実的なシミュレーションを可能にした。ここでは、改良型分子動力学法の概要を述べるとともに、熱伝導率と熱拡散率を算出することで改良型分子動力学法の妥当性を検討し、ダメージしきい値のパルス幅依存性を調べた結果について報告する。

2. 改良型分子動力学法

分子動力学では、原子は Newton の運動方程式に従って運動し、その駆動力はポテンシャルの勾配、すなわち原子間力の合力で与えられる。したがって、原子の振動エネルギー、すなわち熱は格子振動の形で隣接原子に直接伝播する。金属の熱伝導には、このような格子振動による熱伝導のほかに、自由電子による熱伝導の形態がある。

格子振動と自由電子に起因する熱伝導率をそれぞれ K_l , K_e とすれば、金属の熱伝導率 K は、 $K = K_l + K_e$ で表される。 K_l は、次に例示するように、分子動力学法により、温

*原稿受付 平成10年9月2日 平成9年度秋季全国大会で発表

**正 員 大阪大学大学院 Member, Graduate School of Engineering, Osaka University

***学 生 員 大阪大学大学院 Student Member, Graduate School of Engineering, Osaka University

Fig. 1 Quasi-steady state temperature distribution when heat flux 8 MW/cm^2 was given to the front and back sides of aluminum thin film of initial temperature 600 K (by the conventional molecular dynamics method).

Fig. 2 Thermal conductivity of aluminum calculated by the conventional molecular dynamics method and the modified molecular dynamics method.

Fig. 3 Schematic sketch of the modified molecular dynamics method.

度の関数として求めることができる。Fig. 1 は、厚さ $L=25 \text{ nm}$ のアルミニウム Al 薄膜を初期温度 600 K に保ち、表裏面に $q=8 \text{ MW/cm}^2$ の熱流束を与えて、十分時間が経過したときの、薄膜内の準定常温度分布を示している。分子動力学計算は、1 層あたり 60 個の原子を厚さ方向に 105 層配置し、総数 6300 個の二次元原子配列²⁾を用いて行った。□ は各深さでの時刻 30~35 ps までの 5 ps 間の平均温度であり、その間の温度のバラツキの標準偏差も図示した。直線は平均温度の最小二乗近似である。瞬間瞬間の温度は高温 T_H 側から低温 T_L 側へ直線的に分布しているわけではないが、時間平均を見ると、Fig. 1 のようにほぼ直線的になっている。したがって、熱伝導率 K_L は

$$K_L = \frac{qL}{T_H - T_L} \quad (1)$$

によって算出することができる。このようにして求めた Al の熱伝導率 K_L を、Fig. 2 に □ で示す。● は K の文献値⁵⁾ である (○ は次章で述べる)。 K_L は K の約 1/10 である。金属を対象として分子動力学法をそのまま適用すると、熱伝導現象のシミュレーションが非現実的であることがわかる。そこで、以下のような改良型分子動力学法を開発した。

Fig. 3 に二次元モデルで示すように、解析領域を $\Delta x \times \Delta y$ の小さなブロックに分割し、 (i, j) ブロックの平均温度を $\langle T_{i,j} \rangle$ とする。分子動力学計算の各時間ステップごとに、隣接するブロック間に Fourier の法則

$$\left. \begin{aligned} q_{i,i\pm 1} &= K_e^{(i,i\pm 1)} \frac{\langle T_{i\pm 1,j} \rangle - \langle T_{i,j} \rangle}{\Delta x} \\ q_{j,j\pm 1} &= K_e^{(j,j\pm 1)} \frac{\langle T_{i,j\pm 1} \rangle - \langle T_{i,j} \rangle}{\Delta y} \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

を適用して、自由電子による熱伝導を補正しながら分子動力学計算を行う。ここで、たとえば、 $K_e^{(i,i+1)}$ はブロック (i, j) 、 $(i+1, j)$ 間の自由電子に起因する平均熱伝導率で、

$$K_e^{(i,i+1)} = \frac{2K_e^{i,j}K_e^{i+1,j}}{K_e^{i,j} + K_e^{i+1,j}} \quad (3)$$

で与えられる⁶⁾。 $K_e^{i,j}$ はブロック (i, j) の温度 $\langle T_{i,j} \rangle$ における自由電子に起因する熱伝導率で、熱伝導率 $K^{i,j}$ の温度 $\langle T_{i,j} \rangle$ における実測値 (文献値) からその温度の $K^{i,j}$ を減ずることで求められる。

時間ステップ Δt 間にブロック (i, j) に流入する全エネルギー

$$Q_{ij} = (q_{i,i+1}\Delta y + q_{i,i-1}\Delta y + q_{j,j+1}\Delta x + q_{j,j-1}\Delta x)b\Delta t \quad (4)$$

はブロックの温度上昇に寄与し、 Δt 後のブロック (i, j) の温度 $\langle T'_{i,j} \rangle$ は、

$$\langle T'_{i,j} \rangle = \langle T_{i,j} \rangle + \frac{Q_{ij}}{N_{ij}k_B} \quad (5)$$

となる。ここで、 b は解析面に垂直な方向の原子面間隔、 N_{ij} はブロック (i, j) に含まれる原子数である。したがって、ブロック内の原子 k の速度ベクトル $\mathbf{v}_k$ を

$$v_k \leftarrow \sqrt{\frac{\langle T_{i,j} \rangle}{\langle T_{i,j} \rangle}} v_k = \sqrt{1 + \frac{Q_{ij}}{N_{ij} k_B \langle T_{i,j} \rangle}} v_k \quad (6)$$

と更新し、つぎの時間ステップの分子動力学計算を行う。

3. 熱伝導率と熱拡散率の算出

改良型分子動力学法により、Fig. 1と同様の計算を行った結果をFig. 4に示す。ここで与えた熱流束は100 MW/cm²である。●は、各深さでの瞬間の温度であり、□は5 ps間の平均温度である。その間の温度のバラツキの標準偏差も図示した。Fig. 1のときと同様に、各瞬間の材料内の温度は高温側から低温側に直線的に分布しないが、平均温度□は直線によく乗っている。この直線の勾配と与えた熱流束から熱伝導率 K を求め、文献値と比較したものを、Fig. 2に○で示す。●は前述したように文献値である。両者

Fig. 4 Quasi-steady state temperature distribution when heat flux 100 MW/cm² was given to the front and back sides of aluminum thin film of initial temperature 600 K (by the modified molecular dynamics method).

Fig. 5 Temperature change of the rear face of aluminum thin film of thickness 96.6 nm and of initial temperature 300 K when instantaneous surface heat source of fluence 376 μJ/cm² is given to the front surface.

はよく一致している。

改良型分子動力学法の妥当性は、非定常な伝熱現象でも検証される必要がある。そこで、300 Kで厚さ96.6 nmのAl薄膜にフルエンス376 μJ/cm²の瞬間面熱源を表面に与え、裏面の温度上昇を従来型と改良型で分子動力学計算した。用いた原子数は、1層あたり800個を厚さ方向に400層配置した総数3.2×10⁵個である。結果をFig. 5に示す。従来型では温度上昇が極めて遅い。この裏面の温度上昇の速さに関わる熱物性値は熱拡散率であり、熱拡散率 κ はレーザフラッシュ法^{7,8)}によって測定することができる。レーザフラッシュ法では、Fig. 6に示すように、板厚 L の材料表面に瞬間面熱源としてパルスレーザを照射したときの裏面の温度上昇を測定し、最大温度上昇の1/2の温度に達する時間 $t_{1/2}$ から、熱拡散率が

$$\kappa = 1.37 \frac{L^2}{\pi^2 t_{1/2}} \quad (7)$$

によって求められる。Fig. 5の改良型分子動力学法による結果に式(7)を適用すると、 $\kappa = 158 \text{ mm}^2/\text{s}$ と求まる。これはAlの熱拡散率の約1.5倍であるが、ここで取り扱っている系が二次元モデルであることを考慮すると、十分妥当な値といえる。

初期温度500 Kで膜厚97.1 nmのAl薄膜に、同様にフル

Fig. 6 Principle of laser flash method.

Fig. 7 Temperature change of the rear face of aluminum thin film of thickness 97.1 nm and of initial temperature 500 K when instantaneous surface heat source of fluence 376 μJ/cm² is given to the front surface.

エンス $376 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ の瞬間面熱源を表面に与え、裏面の温度上昇を従来型と改良型で分子動力学計算した結果を Fig. 7 に示す。この改良型分子動力学法による結果に式(7)を適用すると、 $\kappa=156.1 \text{ mm}^2/\text{s}$ と求まる。これも Al の 500 K における値と比較して十分妥当である。以上のことから、改良型分子動力学法を適用すれば、金属の熱伝導現象を比較的良好にシミュレーションできると結論できる。

4. 衝撃波の伝播

改良型分子動力学法は、金属の熱伝導現象をより現実的にシミュレーションするために開発したものであるが、力学的な物性が変化してしまつては意味がない。このことを確認するため、ここでは熱衝撃現象について検討した結果を述べる。

パワー密度 $30 \text{ GW}/\text{cm}^2$ の Nd:YAG レーザの 4 次高調波を 5 ps 照射したとき、Al 原子の応力状態^{2,3)} を時刻 5 ps のときについて Fig. 8 に示す。解析領域には、1 層あたり 60 個の原子を深さ方向に 400 層配置した。Fig. 8 において、材料内部に圧縮場が生じている。Fig. 9 は、Fig. 8 で原子が受けている力を、初期表面からの深さの関係で示したもの

Fig. 8 Stress state of aluminum atoms, which is shown by a gray scale, at 5 ps when power density and pulse width of laser are $30 \text{ GW}/\text{cm}^2$ and 5 ps, respectively.

Fig. 9 Shock wave of Fig. 8.

Fig. 10 Transition of peak position of thermal shock wave.

である。解析領域を深さ 0.5 nm ごとに区切り、それぞれの区域内の平均値を求めてプロットしている。引張力を正、圧縮力を負で示している。Fig. 9 より、深さ約 40 nm あたりをピークとする衝撃波が生じていることがわかる。この熱衝撃波のピーク位置の時間推移を Fig. 10 に示す。比較のため、従来型分子動力学法で得られた結果も示した。図より、衝撃波速度はレーザパワーによらず一定で、従来法で得られたのと同様に、材料の弾性波速度に等しいことがわかる。このことは、改良型分子動力学法が材料の力学的特性に影響していないことを示している。熱衝撃現象については続報でより詳細に検討する。

5. ダメージしきい値のパルス幅依存性

熱伝導論に従えば、フルエンス q_0 、パルス幅 τ のレーザ光を照射したときの材料表面の最大温度上昇 T_{max} は、吸収係数 μ を考慮しない場合と考慮した場合、それぞれ

$$T_{\text{max}} = \frac{2q_0}{K} \sqrt{\frac{\kappa\tau}{\pi}} \quad (8)$$

$$T_{\text{max}} = \frac{2q_0}{K} \sqrt{\frac{\kappa\tau}{\pi}} - \frac{q_0}{\mu K} \left(1 - e^{-\mu^2 \kappa \tau} \text{erfc} \mu \sqrt{\kappa\tau} \right) \quad (9)$$

で与えられる⁹⁾。そこで、ガラスレーザ ($\lambda=1.054 \mu\text{m}$) を Cu 表面に照射したとき、表面が熔融するフルエンスのしきい値 (以下ダメージしきい値と呼ぶ) を、理論式(8), (9)と従来型および改良型分子動力学法により算出した。結果を Fig. 11 に示す。従来型と改良型分子動力学法による結果をそれぞれ●と○で、式(13), (12)による解析結果をそれぞれ実線と破線で示した。この場合の吸収係数は $\mu=8.37 \times 10^7 \text{ 1/m}$ である¹⁰⁾。分子動力学法では、一層あたり原子 60 個を深さ方向に 200 層配置し、吸収係数を考慮している^{1,2)}。

改良型分子動力学法による結果は、吸収係数を考慮した熱伝導論の結果とよく一致している。材料のダメージしきい値は、一般にパルス幅の $1/2$ 乗に比例して小さくなるこ

Fig. 11 Pulse width dependence of damage threshold of copper with glass laser.

とが知られている。Fig. 11でも、パルス幅が10 psより大きいときは、吸収係数を考慮するとしないうちに関わらず、1/2乗則に従っている。Stuartら¹¹⁾が実験結果を整理して、パルス幅が10 psより小さいときは1/2乗則からはずれることを報告しているが、その結果は、Fig. 11における○あるいは実線の傾向を示している。このことは、パルス幅が小さくなると、吸収係数の影響が大きくなることに起因していると考えるのが妥当のように思われる。パルス幅が0.1 psと極めて小さくなると、従来型分子動力学法による結果が改良型による結果とほぼ一致することから、ダメージしきい値に及ぼす熱伝導の効果は少なくなることがわかる。すなわち、パルス幅が極めて小さくなると、熱伝導の影響よりもレーザー光の内部吸収の影響が大きくなって、ダメージしきい値は1/2乗則で推定されるよりも大きくなるといえる。改良型分子動力学シミュレーションの結果と比較すると、吸収係数を考慮すれば、式(9)によって熱伝導論でもダメージしきい値を推定できることがわかる。

6. 結 言

自由電子による熱伝導を補正する金属のための改良型分子動力学法を開発した。熱伝導率と熱拡散率を算出するとともに、熱衝撃現象とダメージしきい値のパルス幅依存性を検討して、以下のような結論を得た：

- (1) 熱伝導率と熱拡散率を算出することで、改良型分子動力学法を用いれば金属の定常および非定常の熱伝導現象を十分精度よくシミュレーションできることが明らかとなった。

- (2) レーザ照射によって生じる衝撃波の伝播速度は弾性波速度であることを従来型分子動力学法で示してきたが、改良型分子動力学法でも全く同様の結果が得られ、本方法が材料の力学的特性には影響しないことが示された。
- (3) ダメージしきい値のパルス幅依存性を調べた結果、パルス幅が極めて小さくなると、熱伝導の影響よりもレーザー光の内部吸収の影響が大きくなって、ダメージしきい値は1/2乗則で推定されるよりも大きくなることがわかった。

謝 辞

本研究は、平成6年度、平成7年度文部省科学研究費助成金(重点領域研究(2))、平成8年度財団法人日本科学協会笹川科学研究助成、平成9年度、平成10年度文部省科学研究費助成金(基盤研究B(一般))ならびに同(基盤研究B(展開))の交付を受けていることを付記し、深甚の謝意を表す。

参 考 文 献

- 1) B.N. Chichkow, C. Momma, S. Nolte, F. von Alvensleben and A. Tunnermann: Femtosecond, Picosecond and Nanosecond Laser Ablation of Solids, Appl. Phys., A63, (1996), 1.
- 2) 大村悦二, 福本一郎: レーザ照射による金属の溶融蒸発シミュレーション, 高温学会誌, 20, (1994), 228.
- 3) 大村悦二, 福本一郎: レーザ照射によるfcc金属の溶融・蒸発過程の研究—分子動力学シミュレーション—, 精密工学会誌, 61, (1995), 1433.
- 4) 大村悦二, 福本一郎, 宮本 勇: 金属およびシリコンのレーザーアブレーションの分子動力学シミュレーション, 精密工学会誌, 64, (1998), 886.
- 5) Y.H. Touloukian, R.W. Powell, C.Y. Ho and P.G. Klements ed., Thermophysical Properties of Matter, 1, Plenum, (1970), 9.
- 6) 大村悦二: 相変態と材料挙動の数値シミュレーション(日本機械学会編), コロナ社, (1991), 147.
- 7) W.J. Parker, R.J. Jenkins, C.P. Buther and G.L. Abott: Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity, J. Appl. Phys., 32, (1961), 1679.
- 8) 難波 進, 金 弼鉉, 新井 勤: レーザーパルス法による熱常数の測定, 応用物理, 36, (1967), 661.
- 9) 大村悦二: レーザプロセス技術ハンドブック(池田正幸他編), 朝倉書店, (1992), 217.
- 10) E.D. Palik ed.: Handbook of Optical Constants of Solids II, Academic Press, (1991), 173.
- 11) B.C. Stuart, M.D. Feit, A.M. Rubenchik, B.W. Shore and M. D. Perry, Optical Ablation by High-Power Short-Pulse Lasers, J. Opt. Soc., B13, (1996), 459.