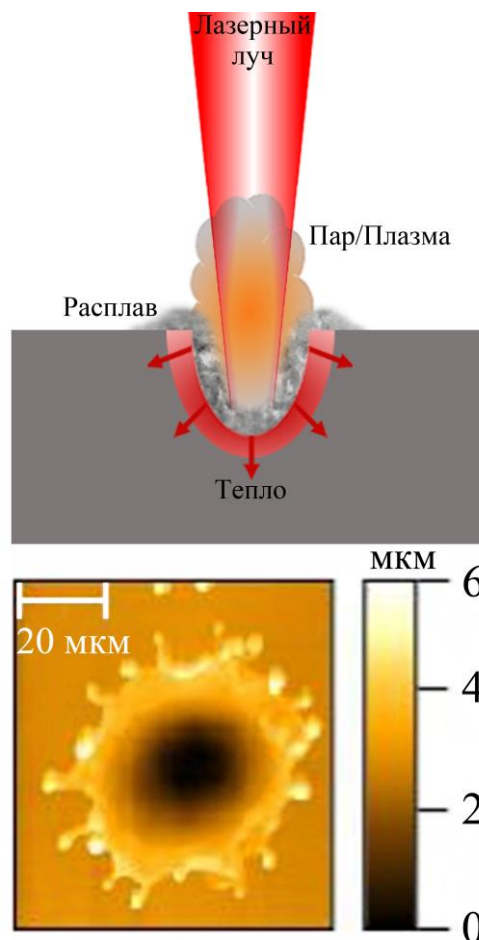


Д.С. Поляков, А.А. Шамова, Г.Д. Шандыбина

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С ВЕЩЕСТВОМ. ЧАСТЬ 2. ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ, ИНИЦИИРОВАННЫЕ ЛАЗЕРНЫМ НАГРЕВОМ



Санкт-Петербург
2023

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

Д.С. Поляков, А.А. Шамова, Г.Д. Шандыбина
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ
С ВЕЩЕСТВОМ. ЧАСТЬ 2. ФИЗИКО-
ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В
КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ,
ИНИЦИИРОВАННЫЕ ЛАЗЕРНЫМ НАГРЕВОМ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

РЕКОМЕНДОВАНО К ИСПОЛЬЗОВАНИЮ В УНИВЕРСИТЕТЕ ИТМО

по направлениям подготовки 12.03.05, 16.03.01

в качестве учебного пособия для реализации основных профессиональных
образовательных программ высшего образования бакалавриата

ИТМО

Санкт-Петербург
2023

Поляков Д.С., Шамова А.А., Шандыбина Г.Д. Взаимодействие лазерного излучения с веществом. Часть 2. Физико-химические процессы в конденсированных средах, инициированные лазерным нагревом: учебное пособие. – СПб: Университет ИТМО, 2023. – 100 с.

Рецензент(ы):

Вартамян Тигран Арменакович, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, профессор (квалификационная категория "ординарный профессор") международного научно-образовательного центра физики наноструктур, Университета ИТМО.

В пособии рассмотрены различные физико-химические процессы, инициированные лазерным нагревом: окисление, формирование термомеханических напряжений и соответствующие процессы разрушения, плавление, испарение. Также дается представление об особенностях воздействия лазерных импульсов сверхкороткой (пико- и фемтосекундной) длительности на материалы. Учебное пособие будет полезно бакалаврам, магистрантам и инженерам технических профессий.

The logo of ITMO University, consisting of the letters 'ITMO' in a bold, black, sans-serif font. The letter 'I' is slightly taller than the others, and the 'O' is a solid circle.

Университет ИТМО – ведущий вуз России в области информационных и фотонных технологий, один из немногих российских вузов, получивших в 2009 году статус национального исследовательского университета. С 2013 года Университет ИТМО – участник программы повышения конкурентоспособности российских университетов среди ведущих мировых научно-образовательных центров, известной как проект «5 в 100». Цель Университета ИТМО – становление исследовательского университета мирового уровня, предпринимательского по типу, ориентированного на интернационализацию всех направлений деятельности.

© Университет ИТМО, 2023

© Поляков Д.С., Шамова А.А., Шандыбина Г.Д., 2023

Содержание

Введение.....	6
Глава 1. Термохимическое действие лазерного излучения	8
1.1 Общая характеристика химического действия лазерного излучения.....	8
1.2 Лазерное окисление металлов на воздухе	9
1.3 Анализ лазерного нагрева окисляющихся металлов в условиях изменения поглотательной способности. Случай сильно поглощающего окисла.....	13
1.4 Анализ лазерного нагрева окисляющихся металлов в условиях изменения поглотательной способности. Случай прозрачного окисла.....	15
1.5 Экзотермические эффекты при лазерном нагреве окисляющихся металлов ..	17
1.6 Химические механизмы разрушения поверхности.....	18
1.7 Контрольные вопросы к Главе 1	20
Глава 2. Термомеханическое действие лазерного излучения	21
2.1 Причины возникновения механических напряжений при лазерном нагреве ..	21
2.2 Напряженное состояние материала при лазерном воздействии	22
2.3 Лазерное термораскалывание	25
2.4 Разрушение остаточными напряжениями.....	27
2.5 Экспериментальные методы исследования термоупругих деформаций, инициированных лазерным нагревом	28
2.6 Контрольные вопросы к Главе 2.....	31
Глава 3. Фазовые переходы в твердом состоянии и плавление при лазерном нагреве	32
3.1 Особенности фазовых переходов в твердом состоянии при лазерном нагреве ..	32
3.2 Особенности фазовых переходов в железоуглеродистых сплавах при лазерном нагреве	33
3.3 Оценки глубины закаленного слоя при импульсном лазерном нагреве	35
3.4 Плавление материалов в квазистационарных условиях при однородном нагреве	36
3.5 Плавление при неоднородном нагреве. Задача Стефана	37
3.6 Некоторые экспериментальные результаты исследования температурной динамики при лазерном плавлении.....	39
3.7 Модели плавления. Вакансионная модель плавления.....	40
3.8 Роль гидродинамических процессов в расплаве в процессах микроструктурирования поверхности материалов при лазерном облучении ..	41
3.9 Контрольные вопросы к Главе 3.....	42

Глава 4. Поляритонный механизм формирования поверхностных периодических структур при лазерном облучении	43
4.1 Экспериментальные результаты по лазерному формированию упорядоченных поверхностных микроструктур	43
4.2 Общая характеристика поверхностных электромагнитных волн оптического диапазона	44
4.3 Дисперсионные соотношения и условия существования ПЭВ	46
4.4 ПЭВ на границе раздела металла и воздуха	47
4.5 Методы возбуждения ПЭВ оптического диапазона	49
4.6 Поляритонный механизм формирования поверхностных периодических структур при лазерном воздействии	51
4.7 Тепловые процессы, приводящие к формированию поверхностных периодических структур	52
4.8 Экспериментальные методы исследования процессов формирования поверхностных периодических структур	54
4.9 Контрольные вопросы к Главе 4	55
Глава 5. Испарительные механизмы лазерного разрушения	56
5.1 Общая характеристика испарительных механизмов лазерного разрушения	56
5.2 Кинетика испарения плоской поверхности	58
5.3 Обратная конденсация атомов при лазерном испарении	60
5.4 Задача о лазерном нагреве с испарением	62
5.5 Экранировка падающего излучения продуктами абляции	64
5.6 Экспериментальное исследование перехода от нормального испарения к фазовому взрыву	66
5.7 Вынос расплава под действием давления отдачи паров	68
5.8 Лазерная абляция под слоем жидкости	69
5.9 Простая экспериментальная методика определения порога абляции и радиуса гауссова пучка	71
5.10 Контрольные вопросы к Главе 5	73
Глава 6. Взаимодействие импульсов сверхкороткой длительности с конденсированными средами	74
6.1 Общая характеристика взаимодействия импульсов сверхкороткой длительности с металлами	74
6.2 Двухтемпературная модель при сверхкоротком лазерном воздействии на металлы	75
6.3 Применение методов молекулярной динамики для моделирования сверхбыстрого лазерного воздействия на металлы	76
6.4 Анализ процессов плавления металлов при воздействии сверхкоротких лазерных импульсов методами молекулярной динамики	80

6.5 Анализ процессов абляции металлов при воздействии сверхкоротких лазерных импульсов методами молекулярной динамики.....	82
6.6 Особенности взаимодействия лазерных импульсов сверхкороткой длительности с полупроводниками и диэлектриками. Объемная модификация прозрачных материалов	85
6.7 Экспериментальные методы исследования динамики инициированных воздействием сверхкороткого лазерного импульса процессов	86
6.8 Контрольные вопросы к Главе 6.....	88
Список рекомендуемой литературы	90
Приложение 1. Асимптотическая оценка интегралов вида $\int_a^b f(t)e^{\lambda g(t)} dt$	91
Приложение 2. Вывод дисперсионных соотношений ПЭВ.....	94
Приложение 3. Некоторые сведения из термодинамики.....	96
Приложение 4. Условия равновесия фаз.....	97
Приложение 5. Формула Клапейрона-Клаузиуса	98
Приложение 6. Одномерное уравнение теплопроводности в подвижных координатах.....	100

Введение

Нагрев материала лазерным излучением в общем случае инициирует целый спектр различных физико-химических процессов. Совокупность этих процессов и их взаимное влияние схематично изображены на рис. В1. Их многообразие, а также возможность управления параметрами этих процессов при лазерном воздействии определяет широкие области приложения лазерных технологий обработки материалов.

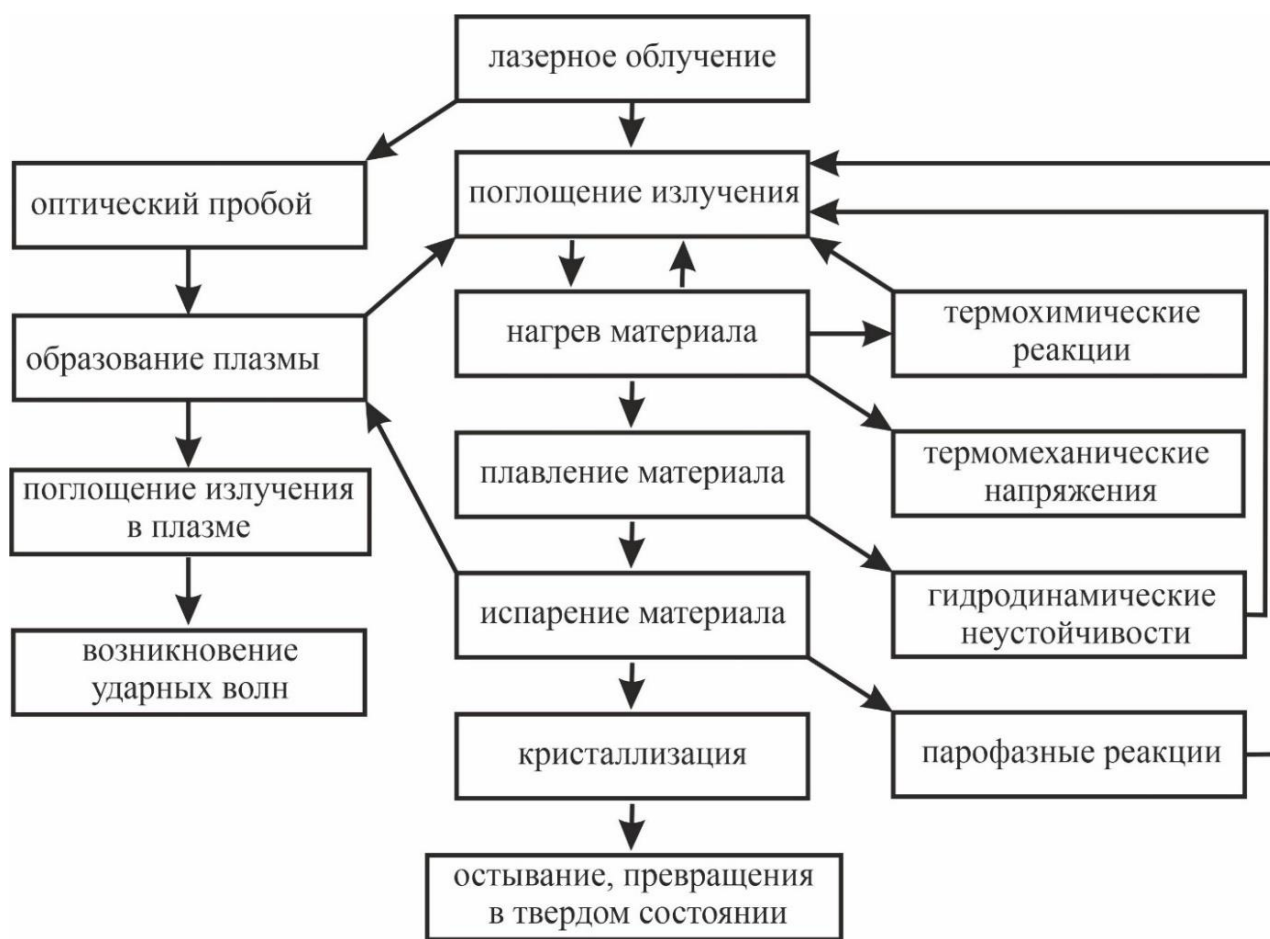


Рисунок В1 – Схематичное изображение основных процессов, протекающих при лазерном воздействии, и их взаимного влияния

Последующие главы пособия «Взаимодействие лазерного излучения с веществом. Часть 2. Физико-химические процессы в конденсированных средах, инициированные лазерным нагревом» будут посвящены детальному описанию основных процессов, стимулированных лазерным нагревом. В частности, будут рассмотрены термохимические процессы, протекающие в твердой фазе, термомеханические эффекты в конденсированных средах, фазовые превращения, некоторые специфичные механизмы формирования поверхностных рельефов, испарительные механизмы разрушения и

плазмообразование. Кроме того, будут рассмотрены особенности взаимодействия лазерных импульсов сверхкороткой длительности с твердыми телами.

Вторая часть настоящего пособия, как и его Часть 1. «Поглощение излучения в твердых телах и теплофизика лазерного нагрева», опубликованная в 2023 году, является обновленным и переработанным вариантом конспекта лекций: Либенсон М.Н., Яковлев Е.Б., Шандыбина Г.Д. «Взаимодействие лазерного излучения с веществом (силовая оптика)» – СПб: СПб ГУ ИТМО, 2008 (в двух частях). По всем темам добавлены материалы, соответствующие современному уровню развития лазерной физики и отражающие новые взгляды и подходы к изучению физики процессов взаимодействия лазерного излучения с веществом.

Рассмотренный круг вопросов позволит студентам ориентироваться в многообразии различных физико-химических процессов, инициируемых лазерным нагревом, и определять возможность управления параметрами этих процессов в различных областях приложения лазерных технологий обработки материалов.

Учебное пособие будет полезно бакалаврам, магистрантам и инженерам технических профессий.

Авторы благодарны доктору технических наук, профессору Вадиму Павловичу Вейко за полезные консультации, внимание и поддержку при работе над пособием.

Глава 1. Термохимическое действие лазерного излучения

1.1 Общая характеристика химического действия лазерного излучения

Активация химических реакций при воздействии лазерного излучения возможна по двум различным механизмам: фотохимическому и термохимическому. При фотохимическом механизме реакция инициируется за счет оптического резонансного возбуждения электронных уровней атомов или молекул. Обычно (в условиях однофотонного возбуждения) для этого случая скорость химической реакции пропорциональна интенсивности падающего излучения. При термохимическом механизме активация реакции происходит за счет повышения температуры. В зависимости от интенсивности лазерного потока термохимические процессы могут развиваться либо на поверхности мишени, нагретой ниже температуры плавления (твёрдофазная лазерная термохимия), либо в атмосфере окружающей среды испаренных атомов мишени с последующим осаждением продуктов реакции (парофазная лазерная термохимия).

В дальнейшем мы сконцентрируем внимание на лазерно-индуцированных термохимических процессах, протекающих в твёрдой фазе, и познакомимся с простейшей теорией импульсного лазерного окисления.

Характерной особенностью большинства случаев лазерной термохимической активации химических реакций является то, что скорость реакции зависит от температуры по т.н. активационному закону (закону Аррениуса¹): $v_R \sim \exp\left(-\frac{T_a}{T}\right)$, где v_R – скорость реакции, $T_a = E_a/k_B$ – температура активации, E_a – энергия активации, k_B – постоянная Больцмана, T – температура. Температура активации – это выраженная в градусах Кельвина энергия активации – минимальная энергия, которой должны обладать молекулы, чтобы участвовать в химическом взаимодействии. Именно активационный (аррениусовский) закон инициирования химической реакции обуславливает ряд особенностей (в т.ч. важных и с точки зрения практических приложений) в характере её протекания в пространстве и во времени. В условиях лазерно-индуцированной активации химических реакций возможно образование различного рода сложных опто-термохимических обратных связей, что обуславливает сильно нелинейный характер протекания всего процесса. При этом, однако, имеется возможность управления конечным результатом лазерного термохимического действия на материалы, что обуславливает

¹ Шведский химик С. Аррениус из термодинамических соображений получил экспоненциальную зависимость скорости химической реакции от температуры, постулировав необходимость преодоления энергетического барьера.

широкие возможности для технологических применений лазерной термохимии. В качестве примеров термохимических процессов, активированных действием лазерного излучения, можно привести лазерное окисление металлов на воздухе, разложение металлоорганических соединений, диссоциацию составных полупроводников и др. Перспективным направлением является импульсная лазерная химия, позволяющая локализовать активацию термохимических процессов в области кратковременного теплового воздействия лазерного излучения.

1.2 Лазерное окисление металлов на воздухе

Важнейшим примером химической реакции, инициированной лазерным нагревом, является окисление металлов в воздушной атмосфере. В таких условиях процесс окисления протекает в несколько стадий, включающих в себя подвод кислорода из атмосферы и его адсорбцию на поверхности растущего окисла, перенос реагентов (ионов металла и/или кислорода) сквозь слой окисла и, собственно, саму химическую реакцию. Схематично основные стадии окисления металлов на воздухе изображены на рис. 1.1.

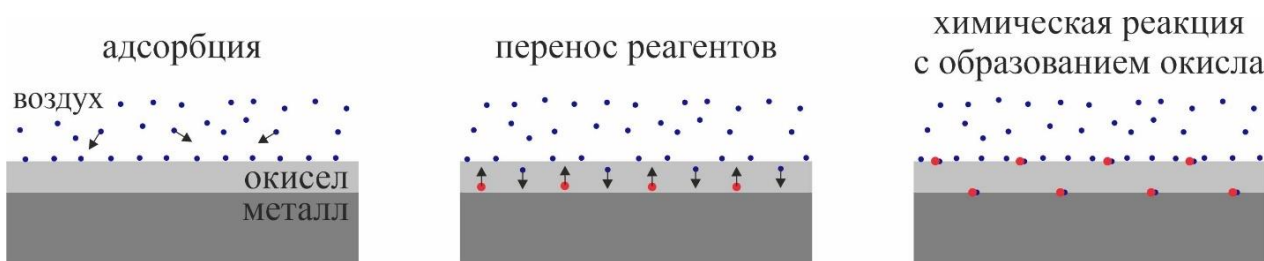


Рисунок 1.1 – Основные стадии окисления металлов на воздухе или в другой кислородсодержащей атмосфере (красными кружочками изображены ионы металла, синими – кислород)

Скорость роста окисла будет определяться наиболее медленной из перечисленных стадий. Часто в условиях лазерного окисления на воздухе такой стадией оказывается стадия переноса реагентов через слой растущего окисла. Далее, если особо не оговорено обратное, полагается, что скорость окисления лимитируется именно процессами внутри окисла.

В условиях изотермического, т.е. идущего при постоянной температуре, (традиционного) окисления поверхности металлов скорость роста окисла в большинстве случаев определяется так называемым обобщенным активационным законом, полученным в результате анализа совокупности экспериментальных данных и имеющим следующий вид:

$$\frac{db}{dt} = \frac{B_m}{T^n b^m} \exp\left(-\frac{T_a}{T}\right), \quad (1.1)$$

где b – толщина окисла, T_a – температура активации, t – время, B_m – некоторая константа, m, n – параметры, принимающие целочисленные значения. Например, для случая, когда $m = 1, n = 0$, действует т.н. параболический (Вагнеровский) закон изотермического окисления, контролируемый диффузионными процессами внутри окисла.

Главной особенностью лазерного окисления является его неизотермичность. Температура не остается постоянной как во время действия лазерного импульса, так и после его окончания. Впервые теория импульсного лазерного окисления была разработана советским физиком М.Н. Либенсоном.

При построении простейшей теории импульсного лазерного окисления полагается, что закон (1.1) также остается справедливым. Соответственно, если известна зависимость температуры поверхности окисляющегося металла от времени, то толщина окисла, образующегося к моменту времени t , может быть найдена из решения уравнения (1.1). Для параболического закона окисления зависимость толщины окисла от времени будет иметь вид:

$$b(t) = \sqrt{2B_1 I_0(t) + b_0^2}, \quad (1.2)$$

$$I_0(t) = \int_0^t e^{-\frac{T_a}{T(t)}} dt, \quad (1.3)$$

здесь b_0 – начальная толщина окисла.

Как правило, температура активации T_a значительно превосходит температуру металла, при которой идет окисление (обычно $T_a \sim 10^4$ К, в то время как $T \sim 10^3$ К). В этом случае активационная экспонента является быстро растущей с температурой функцией, и основной вклад в значение интеграла (1.3) будут давать лишь те моменты времени, когда температура близка к максимальной. Тогда величина интеграла может быть выражена через максимальную температуру поверхности, достигаемую на заданном временном интервале, и значения производных в точке максимума. При лазерном нагреве, в принципе, максимум температуры может достигаться различными способами. Независимо от того, как именно это происходит, можно записать, что

$$\int_0^t e^{-\frac{T_a}{T(t)}} dt = e^{-\frac{T_a}{T_{max}}} t_e, \quad \text{где } T_{max} \text{ – максимальная температура, достигаемая во время}$$

действия лазерного импульса, t_e – некоторое «эквивалентное» время изотермического окисления. Фактически такое представление означает, что мы заменяем неизотермическую реакцию окисления изотермической реакцией, идущей при максимальной температуре в течение некоторого времени t_e . Ясно, что такое представление всегда возможно при надлежащем выборе t_e , который в свою очередь уже будет зависеть от того, как именно достигается максимум температуры. «Эквивалентное» время окисления при этом оказывается значительно меньше длительности лазерного импульса.

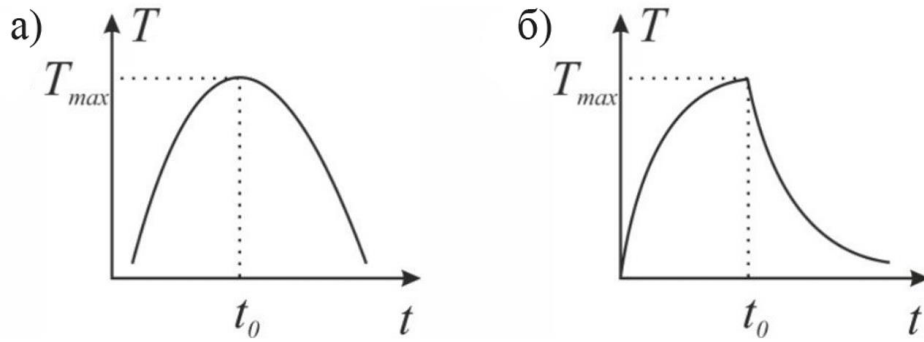


Рисунок 1.2 – Способы достижения максимальной температуры при лазерном нагреве

В зависимости от временной формы лазерного импульса динамика температуры поверхности мишени будет разной (рис. 1.2). Обычно в точке максимума вторая производная по времени отрицательна, а первая равна нулю (см. рис. 1.2а). Тогда эквивалентное время окисления t_e оценивается по формуле²:

$$t_e = \sqrt{\frac{2\pi T_{\max}^2}{T_a |T''|_{t=t_0}}}, \quad (1.4)$$

где t_0 – момент времени, в который достигается максимальная температура, а два штриха означают вторую производную по времени.

При воздействии лазерного импульса, имеющего прямоугольную временную форму, максимум температуры достигается в конце лазерного импульса длительностью t_p (т.е. $t_0 = t_p$). При переходе через точку максимума первая производная меняет свой знак скачком, эквивалентное время окисления будет определяться значениями первых производных слева и справа от точки максимума:

$$t_e = \frac{T_{\max}^2}{T_a} \left(\frac{1}{T'|_{t=t_0-0}} + \frac{1}{|T'|_{t=t_0+0}} \right). \quad (1.5)$$

Если по каким-либо причинам влиянием растущей окисной пленки на оптические и теплофизические характеристики материала можно пренебречь (условия, при которых такое приближение может быть оправданным, будут более подробно оговорены далее), то стадию нагрева можно рассматривать независимо от стадии окисления. Зависимость температуры поверхности от времени может быть определена из решения соответствующей теплофизической задачи. Например, для случая нагрева массивного металлического образца в условиях одномерного теплоотвода ($r_0 \gg \sqrt{at}$, a – температуропроводность материала, r_0 – радиус пучка) лазерным импульсом с длительностью t_p прямоугольной временной формы динамика температуры поверхности на стадии

² Вывод формул для эквивалентного времени приведен в Приложении 1.

нагрева и охлаждения описывается соотношением (см. Главу 3 первой части настоящего пособия):

$$T = \begin{cases} \frac{(T_{\max} - T_0)}{\sqrt{t_p}} \sqrt{t} + T_0, & t \leq t_p \\ \frac{(T_{\max} - T_0)}{\sqrt{t_p}} (\sqrt{t} - \sqrt{t - t_p}) + T_0, & t > t_p \end{cases}, \quad (1.6)$$

Используя (1.6), (1.5) и (1.2), несложно показать, что после воздействия импульса длительностью t_p толщина образовавшегося окисла составит:

$$b(t_p) = 2 \sqrt{\frac{B_1 T_{\max}^2 t_p}{T_a (T_{\max} - T_0)}} \exp\left(-\frac{T_a}{2T_{\max}}\right). \quad (1.7)$$

Простейший анализ формулы (1.7) говорит о сильной (аррениусовской) зависимости толщины окисла от максимальной температуры и более слабой (корневой) от длительности импульса.

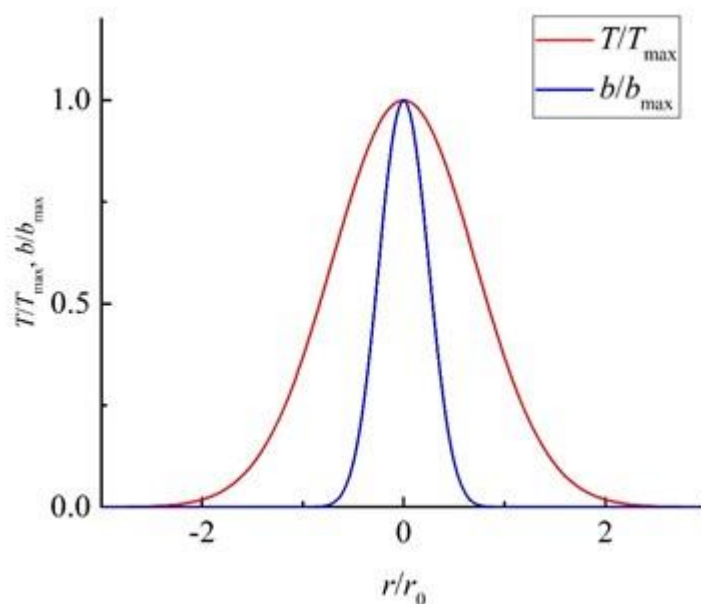


Рисунок 1.3 – Сравнение нормированных на максимальное значение зависимостей температуры и толщины окисла от поперечной координаты

Следствием аррениусовской зависимости толщины окисла от максимальной температуры является важная особенность распределения толщины сформированного окисла в пространстве. А именно, т.к. реакция преимущественно идет в областях, где температура близка к максимальной, характерная ширина распределения окисла окажется меньше, чем ширина температурного распределения. Например, при нагреве лазерным пучком с куполообразным распределением плотности мощности в поперечном сечении

(например, гауссовом распределении) и одномерным характером теплоотвода температурное распределение в поперечном сечении будет повторять распределение плотности мощности. Соответственно, можно сказать, что сформированное «термохимическое изображение» будет уже оптического. На рис. 1.3 приведено сравнение распределения температуры в поперечном сечении (повторяющее гауссово распределение интенсивности греющего пучка) с рассчитанным по формуле (1.7) распределением толщины окисла, иллюстрирующее сделанный вывод о соотношении их характерных поперечных размеров.

1.3 Анализ лазерного нагрева окисляющихся металлов в условиях изменения поглотательной способности. Случай сильно поглощающего окисла

Рассмотренный в предыдущем разделе анализ задачи лазерного окисления металлов на воздухе оправдан, если процесс окисления не оказывает никакого влияния на динамику нагрева. Однако зачастую это допущение может не соответствовать действительности.

Во-первых, растущая пленка окисла может иметь теплофизические свойства, отличные от свойств металла. Это обстоятельство, однако, обычно не является критическим, поскольку в большинстве случаев пленка окисла является термически тонкой, т.е. затраты энергии на нагрев пленки пренебрежимо малы по сравнению затратами на нагрев металла. Математически это условие выражается соотношением $c_{ок}b \ll c\sqrt{at}$ (здесь $c_{ок}$ – теплоемкость окисла, c – теплоемкость металла). Если толщина формирующейся оксидной пленки составляет ~ 100 нм, то данное условие хорошо выполняется практически во всем диапазоне длительностей импульсов, обычно используемых для окисления.

Во-вторых, что наиболее важно, формирование оксидного слоя на поверхности может существенно изменить поглотательную способность облучаемого материала. При этом следует отдельно рассматривать случаи поглощающей и прозрачной для падающего излучения оксидной пленки.

Вначале рассмотрим ситуацию, когда формирующаяся оксидная пленка является сильно поглощающей. Качественная зависимость поглотательной способности системы металл-окисел от толщины оксидной пленки для этого случая приведена на рис. 1.4. Под условием сильного поглощения в данном случае понимается неравенство $\delta_0 \ll \frac{\lambda}{4n_0}$ (δ_0 – глубина проникновения

излучения в окисел, n_0 – вещественный показатель преломления в окисле, λ – длина волны греющего излучения), выполнение которого позволяет не учитывать влияние интерференционных явлений на поглотательную способность системы металл-окисел. В этом случае её поглотательная

способность при толщинах $b \ll \delta_0$ близка к поглотательной способности металла A_{Me} . В обратном пределе при $b \gg \delta_0$ поглотательная способность системы металл-окисел определяется поглотательной способностью объемного окисла A_0 , при этом обычно $A_0 > A_{Me}$.

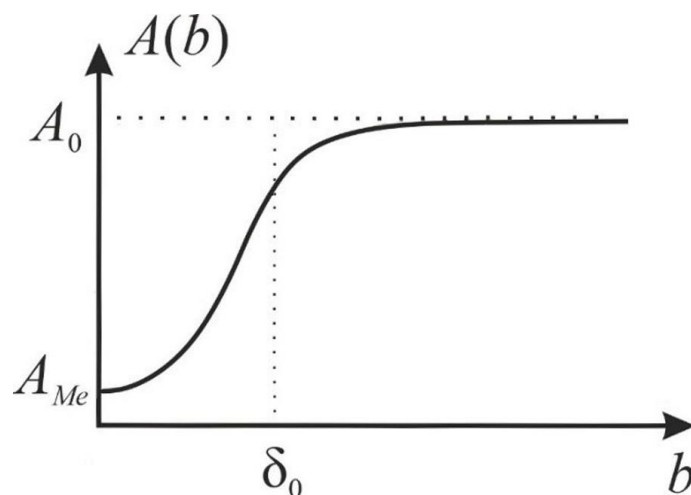


Рисунок 1.4 – Качественный вид зависимости поглотательной способности системы металл-окисел от толщины окисла

На рис. 1.5 показаны качественные зависимости динамики изменения поглотательной способности системы металл-окисел и температуры поверхности от времени при лазерном нагреве в условиях одномерного теплоотвода для двух различных плотностей мощности. На начальных этапах разогрева температура ещё недостаточна высока для того, чтобы инициировать реакцию окисления. Соответственно, поглотательная способность остается постоянной, а температура нарастает $\sim \sqrt{t}$ (см. формулу (1.6)). Далее по мере повышения температуры активизируется реакция окисления, поглотательная способность начинает возрастать, а вместе с ней и темп нагрева поверхности. Когда толщина окисла станет больше, чем глубина проникновения излучения в окисел, поглотательная способность перестанет расти и будет соответствовать поглощению объемного окисла, темп нагрева при этом замедлится. Сильная аррениусовская зависимость скорости окисления от температуры будет приводить к тому, что переход к режиму, когда поглотательная способность начинает определяться поглотательной способностью окисла, осуществляется довольно быстро. Зависимость температуры поверхности от времени в области «неустойчивости» (т.е. в области, где происходит «переключение» между различными режимами поглощения) представляет собой переходную кривую между двумя предельными режимами нагрева, соответствующими начальному (неокисленный металл) и конечному (массивный окисел) поглощению. Момент возникновения «неустойчивости» будет зависеть от плотности мощности

излучения: чем выше плотность мощности, тем раньше возникает «неустойчивость».

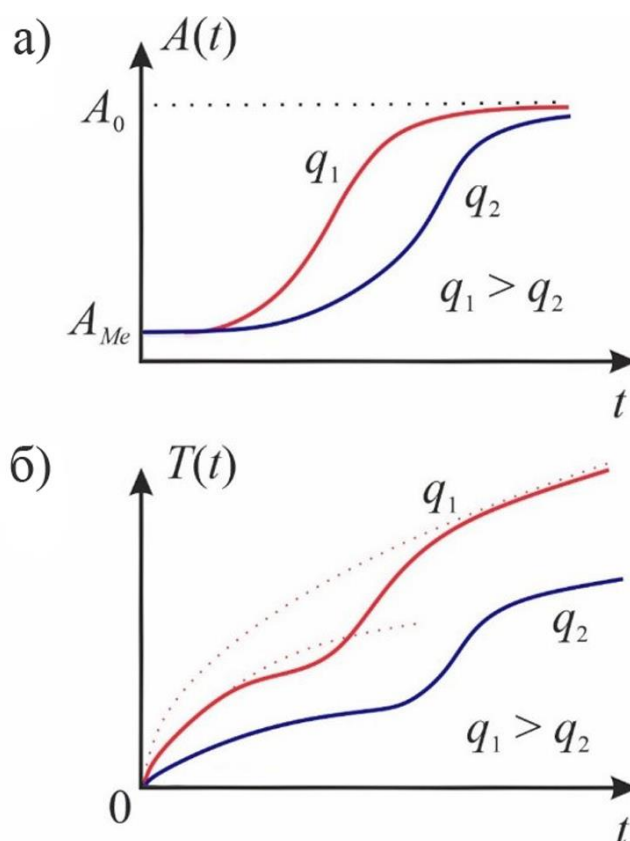


Рисунок 1.5 – Характерные зависимости изменения поглощательной способности (а) и температуры поверхности (б) во времени в случае лазерного нагрева металла, образующего сильно поглощающий окисел, для различных плотностей мощности

1.4 Анализ лазерного нагрева окисляющихся металлов в условиях изменения поглощательной способности. Случай прозрачного окисла

Формирующийся при лазерном окислении поверхности металла окисел может быть прозрачным для падающего излучения. В этом случае характер зависимости поглощательной способности системы металл-окисел от толщины окисла определяется интерференционными явлениями. На рис. 1.6 приведен пример такой зависимости.

Как видно из рисунка 1.6, зависимость носит периодический характер. Максимумы поглощательной способности соответствуют ситуации, когда на удвоенной оптической толщине окисла укладывается нечетное число длин полуволн. В этом случае волны, отраженные от границ раздела окисел-воздух и металл-окисел, находятся в противофазе и взаимно ослабляют друг друга.

Соответственно, имеется минимум отражения и максимум поглощательной способности.

Таким образом, в процессе роста интерференционных окисных пленок положительная обратная связь между толщиной окисла и поглощательной способностью периодически меняется на отрицательную, поэтому должен осциллировать и темп нагрева металла лазерным излучением.

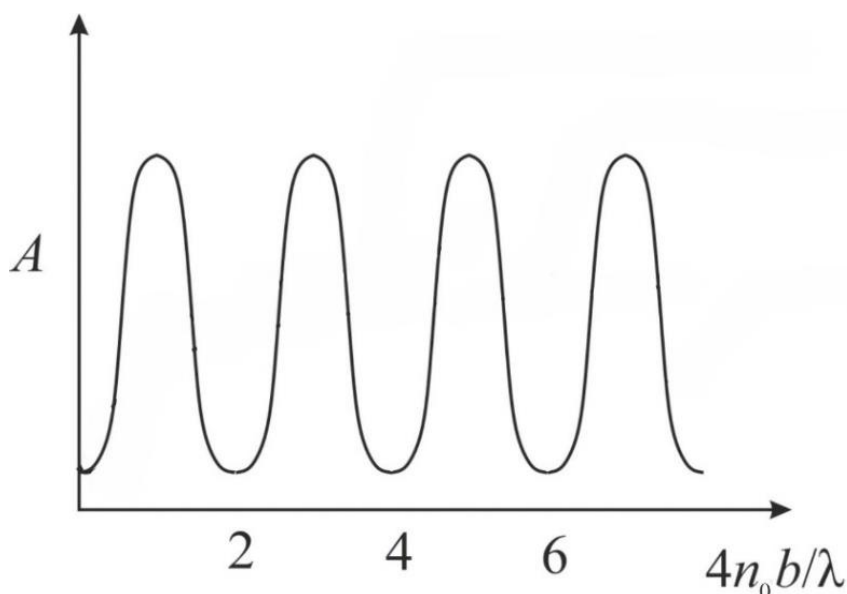


Рисунок 1.6 – Характерная зависимость поглощательной способности системы металл-окисел от нормированной толщины прозрачного окисла (для случая нормального падения излучения)

На рис. 1.7 представлены качественный анализ динамики изменения поглощательной способности и соответствующая динамика изменения температуры поверхности при нагреве металла непрерывным лазерным излучением (трехмерный теплоотвод) для различных плотностей мощности греющего излучения. Как видно из рисунка 1.7, температура поверхности первоначально возрастает и затем стремится выйти на стационарное значение. Формирование оксидной пленки приводит к повышению поглощательной способности, что в случае достаточно высокой плотности мощности излучения приведет к росту температуры и разрушению металла. Если плотность мощности недостаточно высока, то разрушение металла происходить не будет, и дальнейший рост оксидной пленки будет приводить к периодическому изменению поглощательной способности и соответствующим осцилляциям темпа лазерного нагрева. Такие температурные осцилляции наблюдались при нагреве медных образцов излучением CO_2 лазера.

При более детальном анализе ситуации также следует учитывать зависимости оптических свойств окисла и металла от температуры.

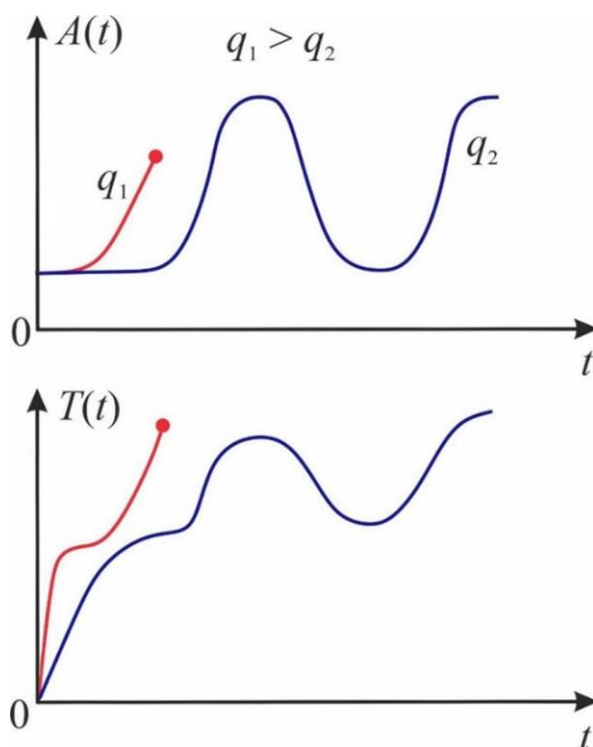


Рисунок 1.7 – Характерные зависимости изменения поглощательной способности (сверху) и температуры поверхности (снизу) от времени при лазерном нагреве металла в условиях образования прозрачного окисла для различных плотностей мощности

1.5 Экзотермические эффекты при лазерном нагреве окисляющихся металлов

Реакция окисления металлов является экзотермической (т.е. идущей с выделением тепла), однако обнаружение экзотермических эффектов при импульсном облучении массивных образцов затруднено. Количественный анализ показывает, что при лазерном нагреве массивных металлических образцов в типичных режимах дополнительный тепловой поток от химической реакции оказывается намного меньше плотности мощности лазерного излучения. После окончания действия импульса объемный образец быстро остывает за счет теплоотвода в глубину, и химическая реакция быстро прекращается.

Наблюдать экзотермические эффекты при лазерном нагреве можно при облучении тонких металлических пластин после окончания действия импульса. В отличие от случая массивных образцов тонкая пластина (тонкая в данном случае означает, что за время лазерного импульса она успевает равномерно прогреваться по толщине) после окончания воздействия будет остывать медленно, и дополнительный нагрев за счет экзотермичности реакции может вызывать «аномалии» в тепловом последствии импульса.

Рассмотрим результаты эксперимента по облучению термически тонких пластин титана импульсами свободной генерации неодимового лазера. На рис. 1.8 показана зависимость температуры титановой пластины от времени в течении и после воздействия миллисекундных лазерных импульсов с различными плотностями мощности. Из рисунка видно, что при больших плотностях мощности нагрев образца продолжается и после окончания воздействия. Такое поведение наиболее естественно объясняется экзотермичностью реакции окисления, тепловой эффект которой превышает все виды теплопотерь. Реакция, идущая непосредственно после окончания действия импульса, является самоподдерживающейся. На больших временных масштабах (~ 100 мс) реакция все же затухает, что может быть связано с обеднением атмосферы кислородом вблизи зоны протекания реакции. На важную роль характера подвода кислорода к поверхности пластины указывают результаты аналогичного эксперимента, проводимого при обдуве окисляющейся поверхности. Как видно из рис. 1.8б, динамика изменения температуры при этом процессе резко меняется ввиду изменения характера притока кислорода.

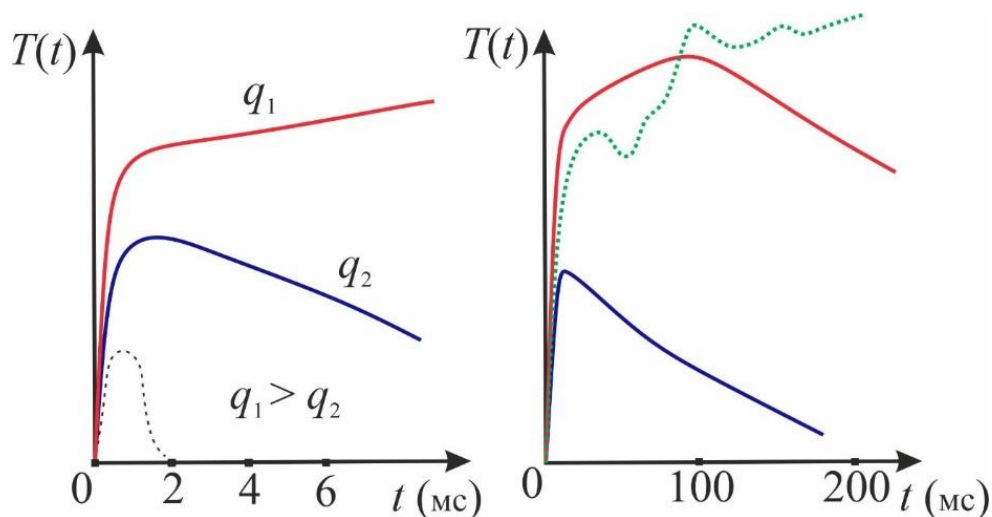


Рисунок 1.8 – Динамика изменения температуры поверхности титана при нагреве миллисекундным лазерным импульсом в ранние (слева) и в более поздние (справа) моменты времени для различных плотностей мощности (точками на левом рисунке показана временная форма импульса, а на правом рисунке – зависимость температуры от времени для случая обдува поверхности)

1.6 Химические механизмы разрушения поверхности

В некоторых случаях химические процессы, индуцированные лазерным воздействием, являются непосредственной причиной разрушения поверхности. Такая ситуация складывается, например, при лазерном облучении диссоциирующих полупроводников (например, арсенида галлия). Известно, что арсенид галлия при нагревании до температуры ~ 973 К распадается на галлий и

мышьяк, который является летучим компонентом. Изменение состава среды ведет к появлению дополнительного наведенного поглощения, пропорционального дефициту летучего компонента. В результате возникновения дополнительного поглощения, наведенного дефицитом летучего компонента, возникает тепловая неустойчивость (резкое увеличение скорости роста температуры), и процесс дальнейшего разрушения материала ускоряется. Схематично описанная выше совокупность процессов проиллюстрирована на рис. 1.9.

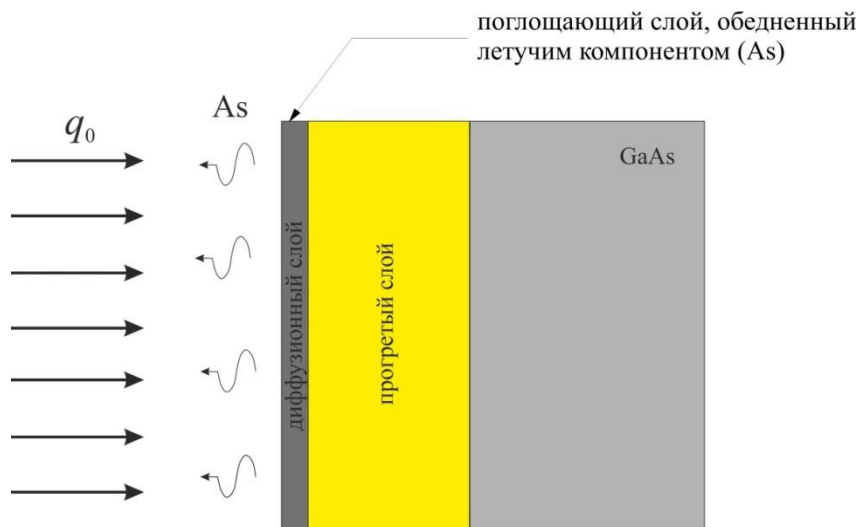


Рисунок 1.9 – Схематичное изображение процессов, протекающих при лазерном воздействии на диссоциирующий полупроводник – арсенид галлия

Другим важным примером химического механизма разрушения поверхности при лазерном воздействии является т.н. лазерно-индуцированная «наноабляция» алмаза. При многоимпульсном облучении алмаза наносекундными лазерными импульсами эксимерного лазера на его поверхности формируются кратеры. Характерной особенностью указанного процесса лазерной абляции алмаза является то, что она идет ниже порога графитизации и с аномально низкими скоростями: всего ~ 1 нм за 1000 импульсов (см. рис.1.10). Кроме того, при проведении аналогичных экспериментов в вакууме или в среде инертных газов формирования кратеров не происходило. Последнее обстоятельство явно указывает на то, что процесс абляции в данном случае обусловлен взаимодействием поверхности алмаза с продуктами воздушной атмосферы. Процесс «наноабляции» может быть объяснён следующим образом: воздействие импульсного лазерного излучения на алмаз активизирует реакцию окисления углерода с образованием CO_2 или CO , которые являются летучими. Следует отметить, что в данном случае, в отличие от примеров, рассмотренных ранее, температура нагрева недостаточна для активации химической реакции, а

процесс окисления инициируется путем прямого возбуждения электронной подсистемы алмаза (фотохимический механизм).

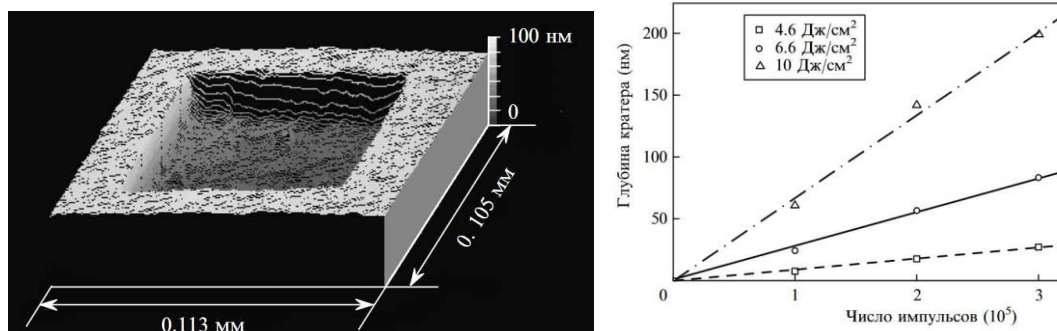


Рисунок 1.10 – Изображение поверхности монокристаллического алмаза после облучения 10^5 наносекундных импульсов KrF лазера (слева) и зависимости глубины кратеров от числа импульсов при различных плотностях энергии (справа)³

1.7 Контрольные вопросы к Главе 1

1. Как изменяется механизм активации термохимической реакции в зависимости от интенсивности лазерного потока?
2. Что характерно для физико-химических процессов аррениусовского типа?
3. Перечислите основные стадии окисления металлов на воздухе. Назовите наиболее медленную из них, лимитирующую скорость окисления.
4. В чем заключается главная особенность лазерного окисления по сравнению с традиционным?
5. Обоснуйте правомочность замены неизотермической реакции окисления изотермической реакцией, идущей при максимальной температуре в течение некоторого времени.
6. Что является следствием сильной аррениусовской зависимости толщины лазерного окисла от максимальной температуры поверхности?
7. Объясните качественную зависимость динамики поглощательной способности и лазерного нагрева поверхности металла в условиях формирования сильно поглощающего окисла.
8. Почему может осциллировать темп нагрева окисляющегося металла лазерным излучением?
9. Приведите примеры химического механизма разрушения поверхности материалов при лазерном воздействии.

³ Кононенко, В.В. Лазерно-стимулированные процессы на поверхности алмаза [Текст]: дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.21 / Кононенко Виталий Викторович. – М., 2019. – 234 с.

Глава 2. Термомеханическое действие лазерного излучения

2.1 Причины возникновения механических напряжений при лазерном нагреве

Одной из основных особенностей лазерного излучения как теплового источника является локальность воздействия. Когда нагреву подвергается лишь малая область материала, ограниченная холодным окружением, создаются условия для возникновения механических напряжений. Действительно, большинство материалов при нагревании расширяются, соответственно, нагретая область материала стремится расшириться и оказывает давление на холодное окружение, препятствующее её расширению. Сам же нагретый участок, не имея возможности свободно расширяться, оказывается в сжатом состоянии по отношению к своему равновесному состоянию, которое достигалось бы в случае свободного расширения. Исключением является свободная поверхность мишени, что способствует её возможной деформации (вспучиванию) (см. рис. 2.1).

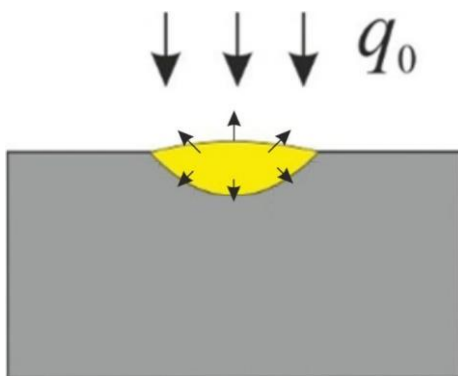


Рисунок 2.1 – Иллюстрация к механизму возникновения термомеханических напряжений (стрелками указаны направления расширения нагретой области)

Величина возникающих напряжений определяется температурой локального перегрева, упругими и реологическими свойствами материала. Для грубых оценок по порядку величины можно использовать соотношение $\sigma \sim \alpha_T E (T_{max} - T_0)$, где α_T – коэффициент теплового расширения, E – модуль Юнга, T_{max} – максимальная температура нагретой области, T_0 – начальная температура (она же равна температуре холодного окружения). Отметим, что из приведенного соотношения для оценки величины напряжений следует, что уменьшить величину напряжений возможно путем предварительного равномерного подогрева образца (повышение T_0 при заданной T_{max}).

После снятия силового воздействия упругая деформация исчезает. Тем не менее при некоторых режимах лазерной обработки величина возникающих в

материале напряжений может превысить его предел прочности и вызвать нежелательное разрушение целостности материала на стадии нагрева.

Большинство материалов отклоняются от закона Гука, проявляя вязкоупругие и пластические свойства. При этом вязкоупругая деформация при снятии нагрузки также постепенно исчезает. Остаточные деформации сохраняются при исчезновении напряжений и могут быть пластическими, когда происходит изменение формы тела, и хрупкими с образованием трещин.

В принципе, разрушение материала возможно также и на стадии охлаждения за счет формирования остаточных напряжений, возникающих в случае, если имеет место релаксация термоупругих напряжений за счет активации вязкоупругих или пластических течений при нагреве до соответствующих температур.

При лазерном облучении композитных материалов (например, слоистых сред, системы пленка-подложка и т.п.) возникновение термоупругих напряжений также будет обусловлено различием в коэффициентах теплового расширения материалов, составляющих композитную среду.

Заметим, что при импульсном лазерном облучении в условиях интенсивного испарения и плазмообразования механическое воздействие на материал также будет осуществляться за счет давления паров/плазмы. Эти эффекты будут рассмотрены отдельно в разделе, посвященном испарительным механизмам абляции.

2.2 Напряженное состояние материала при лазерном воздействии

Нахождение распределения напряжений в материале, нагреваемом лазерным излучением, может быть осуществлено методами теории термоупругости. Обычно в условиях лазерного нагрева можно рассматривать т.н. несвязанную задачу термоупругости. В этом случае пренебрегается обратным влиянием термоупругой деформации тела на динамику изменения температуры. Соответственно, температурное поле в материале может быть найдено независимо от его напряженного состояния. В условиях импульсного лазерного воздействия с длительностями, существенно превышающими характерное время, за которое акустическая волна покидает область воздействия, можно рассматривать т.н. квазистатическую несвязанную задачу термоупругости. В этом случае полагается, что изменение напряженного состояния во времени происходит как смена механически равновесных состояний, соответствующих текущему пространственному распределению температуры. Нижняя граница длительностей лазерного воздействия, при которой такое рассмотрение допустимо, лежит в наносекундном диапазоне. Действительно, характерное время выхода акустической волны за пределы обрабатываемой области $r_0/c_s \sim 100$ нс при радиусе пучка $r_0 \sim 100$ мкм и скорости звука

в твердом теле $c_s \sim 1000$ м/с. Таким образом, для наносекундных и более коротких воздействий могут быть существенны динамические эффекты.

Качественное представление о картине распределения напряжений, возникающих в материале при нагреве осесимметричным лазерным пучком, можно получить, рассмотрев нагрев свободной тонкой пластины (см. рис. 2.2). Полагается, что пластина равномерно прогрета по толщине ($H \ll \sqrt{at_p}$, H – толщина пластины, a – температуропроводность), соответственно, температура зависит только от радиальной координаты. В этом случае возможно получить аналитическое решение задачи термоупругости (предполагается также, что среда однородна и изотропна), которое мы приводим далее без вывода. Отличными от нуля компонентами тензора напряжений будут радиальная σ_{rr} и азимутальная $\sigma_{\varphi\varphi}$ (плоско-напряженное состояние):

$$\sigma_{rr}(r) = \alpha_T E \left(\frac{1}{R^2} \int_0^R (T(r) - T_0) r dr - \frac{1}{r^2} \int_0^r (T(r) - T_0) r dr \right), \quad (2.1)$$

$$\sigma_{\varphi\varphi}(r) = \alpha_T E \left(\frac{1}{R^2} \int_0^R (T(r) - T_0) r dr + \frac{1}{r^2} \int_0^r (T(r) - T_0) r dr - (T(r) - T_0) \right), \quad (2.2)$$

где $T(r)$ – радиальный профиль температуры, R – радиус пластины (имеющей форму диска), T_0 – температура на границе пластины.

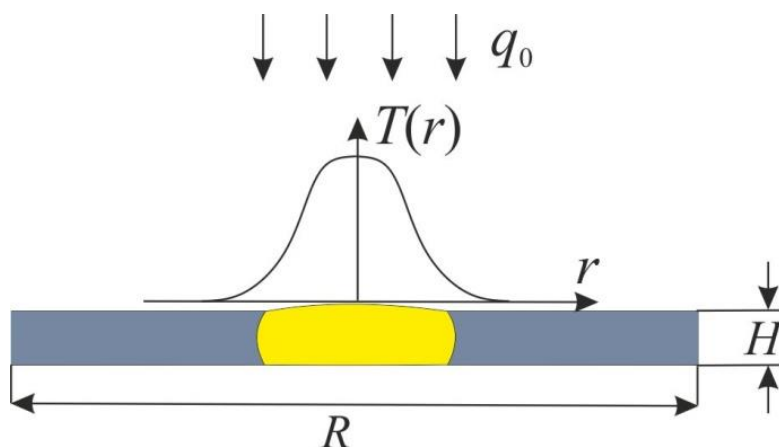


Рисунок 2.2 – Иллюстрация к постановке задачи термоупругости для лазерного нагрева тонкой пластины, имеющей форму диска

На рис. 2.3 показаны зависимости σ_{rr} и $\sigma_{\varphi\varphi}$ от радиальной координаты, рассчитанные по формулам (2.1) и (2.2) в случае, если профиль температуры (показан пунктиром на рис. 2.3) имеет гауссову форму:

$$T(r) = (T_{\max} - T_0) \exp\left(-\frac{r^2}{r_0^2}\right) + T_0. \text{ Видно, что упругие термонапряжения носят}$$

сжимающий характер (отрицательные напряжения – сжимающие, положительные – растягивающие), максимальны в центре зоны облучения и

монотонно убывают по мере увеличения расстояния от центра. При этом азимутальные напряжения спадают значительно быстрее, чем радиальные. При переходе через границу нагретой области азимутальные напряжения меняют знак и становятся растягивающими. Таким образом, термоупругое разрушение материала при лазерном воздействии происходит за счет азимутальных напряжений. При этом ясно, что формирование трещин должно происходить вдоль радиальных направлений.

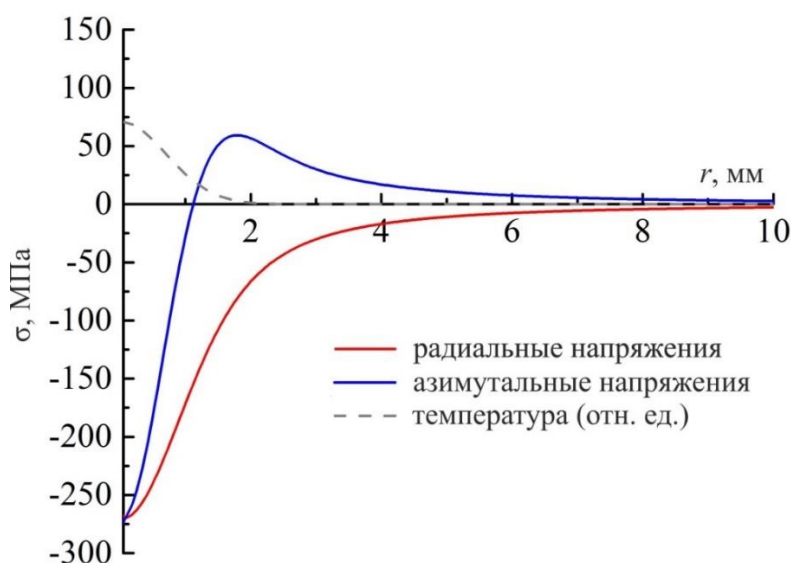


Рисунок 2.3 – Расчетные зависимости радиальной и азимутальной компонент тензора напряжений от радиальной координаты

Описанная качественная картина напряженного состояния сохранится и при переходе от пластины к объемному материалу.

На рис. 2.4 показана микрофотография кремниевой пластины после облучения миллисекундным лазерным импульсом. Как видно из рисунка, по краям облученной области происходит формирование радиально ориентированных трещин.

Отметим, что для кристаллических материалов формирование трещин наиболее вероятно вдоль определенных направлений, зависящих от типа кристаллической решетки и кристаллографической ориентации поверхности образца. Такая ситуация, строго говоря, требует более детального анализа. Так, в кремнии во время действия миллисекундного лазерного импульса наложение эффекта упругой деформации свободной поверхности и эффекта генерации линейных дефектов из-за перехода кремния в пластическое состояние вызывает образование самоорганизующихся периодических структур, направление которых определяется кристаллографической ориентацией поверхности (см. рис. 2.5).

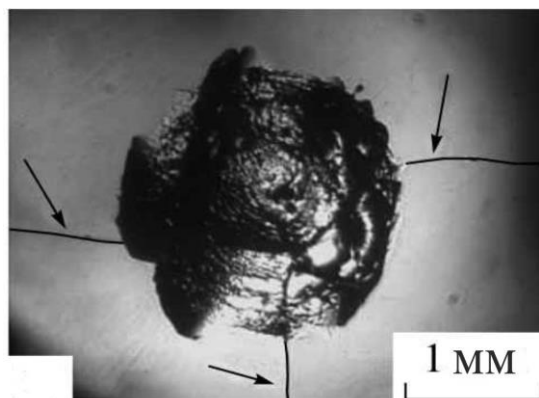


Рисунок 2.4 – Микрофотография кремниевой пластины после облучения миллисекундным лазерным импульсом⁴

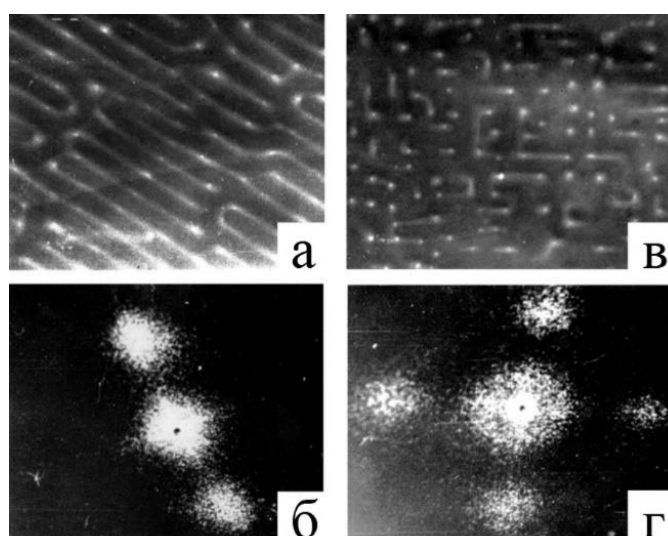


Рисунок 2.5 – Микрофотографии структур на кремнии после облучения миллисекундным лазерным импульсом, полученные на сканирующем электронном микроскопе, и соответствующие им картины рефлексов для ориентации кристаллографических осей: (111) – (а), (б) и (100) – (в), (г)⁵

2.3 Лазерное термораскалывание

Растрескивание хрупких материалов, вызванное возникновением термоупругих напряжений при неоднородном лазерном нагреве, часто является негативным фактором, которого стараются избегать. Однако это явление можно сделать управляемым, что обуславливает возможность его технологического применения для разделения хрупких материалов.

⁴ Wang, X. The interaction and the surface crack of single-crystal silicon induced by a millisecond laser / X. Wang, Y. Qin, Z.W. Li, H.C. Zhang, Z.H. Shen, X.W. Ni // Laser Physics. – 2012. – Vol. 22. – P. 1627-1634.

⁵ Вейко, В.П. Образование периодических структур на поверхности кремния под действием импульса неодимового лазера миллисекундной длительности / В.П. Вейко, И.А. Дорофеев, Я.А. Имас, Т.И. Калугина, М.Н. Либенсон, Г.Д. Шандыбина // Письма в ЖТФ. – 1984. – Т. 10. – № 1. – С. 15-20.

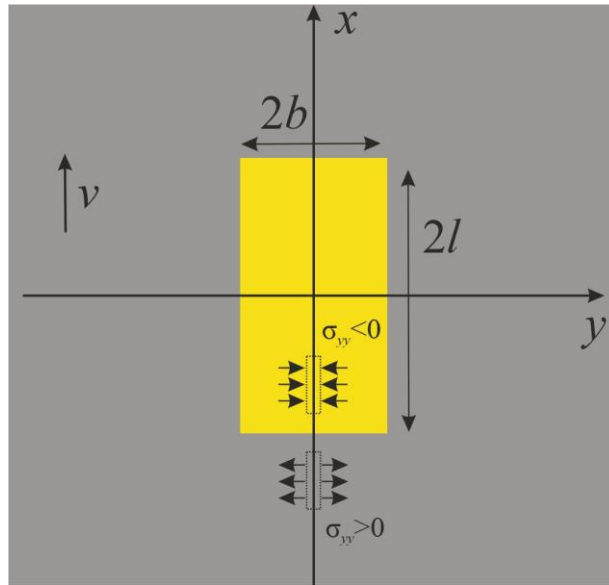


Рисунок 2.6 – Схематичное изображение нагретой сканирующим лазерным пучком области в технологии термораскалывания (стрелками схематично указаны направления действия внутренних сил, растягивающих или сжимающих материал)

Для качественного анализа процесса термораскалывания будем полагать, что температурное поле, возникающее в относительно тонкой пластине из хрупкого материала при сканировании лазерного пучка, вытянуто в направлении оси сканирования. Поэтому приближенно можно считать, что нагретая область имеет прямоугольную форму (см. рис. 2.6), и анализировать задачу термоупругости для этого случая. Будем полагать, что сканирование осуществляется в направлении оси x . Нас главным образом будут интересовать напряжения, действующие в направлении, перпендикулярном оси сканирования, $-\sigma_{yy}$. Характер изменения указанной компоненты тензора напряжений вдоль оси сканирования будет определяться выражением:

$$\sigma_{yy}(x) \sim \alpha_T T_{\max} E \left(\operatorname{arctg} \frac{b}{x-l} - \operatorname{arctg} \frac{b}{x+l} \right), \quad (2.3)$$

где $2l$ и $2b$ – размеры нагретой области в направлении оси сканирования и в перпендикулярном направлении, соответственно.

Важно, что $\sigma_{yy} < 0$ при $-l < x < l$ и $\sigma_{yy} > 0$ при $x < -l$. Иными словами, внутри нагретой области напряжения сжимающие, а на границе области происходит скачкообразное изменение знака напряжений: они становятся растягивающими, что и приводит к формированию трещины за движущимся пучком. При этом возникающие термоупругие напряжения не должны превышать границу пластичных деформаций.

На практике в технологии управляемого лазерного термораскалывания для создания локального градиента температур, обеспечивающего появление

растягивающих напряжений, превышающих предел прочности материала, на поверхность материала в зону нагрева вслед за лазерным пучком подаётся хладагент.

В качестве простой аналогии, поясняющей раскалывающее действие локально нагреваемой области, можно привести сравнение её действия с действием клина, вдавливаемого в материал.

2.4 Разрушение остаточными напряжениями

В условиях лазерного нагрева возможно формирование остаточных напряжений, что обуславливает возможность разрушения обработанного материала спустя некоторое время (минуты, часы, дни) после обработки. Это также является негативным фактором, который следует принимать во внимание.

Основной причиной возникновения остаточных напряжений в материале после лазерной обработки является релаксация термоупругих напряжений во время цикла нагревание-охлаждение. Рассмотрим этот механизм более подробно на примере стеклообразного материала. До тех пор, пока температура стекла меньше температуры размягчения T_p (т.е. температуры, при которой возможны вязкие деформации), происходит генерация термоупругих напряжений (см. рис. 2.7а). Если температура превышает температуру размягчения ($T > T_p$), то происходит активация вязкоупругого течения (деформации), что приводит к релаксации (снятию) напряжений. Если промежуток времени, в течение которого происходит вязкая деформация, достаточно велик, то может произойти полное снятие напряжений, материал же при этом будет нагрет неоднородно (см. рис. 2.7б). Однако в такой ситуации на стадии остывания (т.е. при $T < T_p$) будут формироваться напряжения, имеющие противоположный знак (см. рис. 2.7в).

Величина остаточных напряжений определяется временем вязкой деформации:

$$\sigma_{ост} = -\sigma \left(1 - \exp\left(-\frac{\eta}{G} t\right) \right), \quad (2.4)$$

где σ – величина напряжений, возникших на «термоупругой стадии», η – вязкость, G – модуль сдвига.

Если во время лазерного воздействия происходит полная релаксация напряжений, то величина остаточных напряжений будет равна величине упругих напряжений при максимальной температуре, но с обратным знаком: они станут растягивающими.

Качественная картина распределения остаточных напряжений может быть получена, если изменить знаки компонент тензора напряжений, показанных на рис. 2.3. Т.е. остаточные напряжения максимальны в центре зоны обработки,

радиальные напряжения везде растягивающие, а азимутальные могут быть как растягивающими, так и сжимающими.

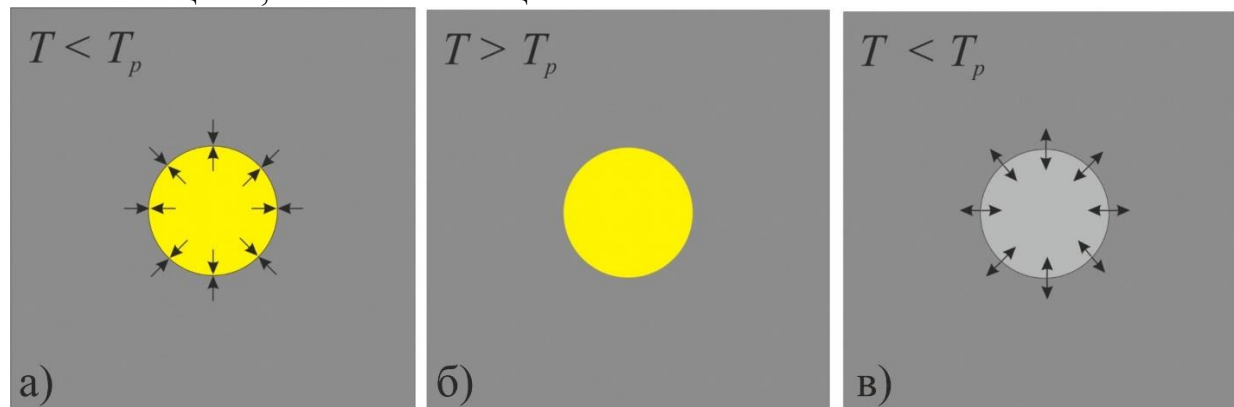


Рисунок 2.7 – Иллюстрация к описанию механизма формирования остаточных напряжений во время цикла нагревание-охлаждение при лазерном воздействии

2.5 Экспериментальные методы исследования термоупругих деформаций, инициированных лазерным нагревом

Прямое экспериментальное измерение величины механических напряжений, возникающих в материале при лазерном нагреве, затруднено. Имеется возможность исследования деформации (смещения) поверхности образца при облучении. Одна из идей измерения малых перемещений поверхности при лазерном воздействии заключается в том, что облучаемая поверхность служит зеркалом интерферометра, измеряющего малые смещения.

Рассмотрим более детально один из подобных экспериментов⁶. Схема эксперимента показана на рис. 2.8а. Образец облучается наносекундными импульсами Nd:YAG лазера (вторая гармоника, 532 нм). В то же время образец помещается в одно из плеч (плечо 2) интерферометра Маха-Цендера. Его поверхность, испытывая смещения, вызванные тепловым расширением вследствие лазерного нагрева, вносит дополнительную разность хода для интерферирующих на детекторе пучков, сформированных He-Ne лазером. Для отсекающего рассеянного образцом излучения Nd:YAG лазера ставится светофильтр. Зеркало интерферометра в плече 1 совмещено с пьезоэлектрическим преобразователем, служащим для калибровки интерферометрических измерений.

Сигнал на фотодетекторе формируется в результате интерференции двух пучков, напряженности полей которых запишем в виде $E_1 = A_1 e^{-i(\omega t + \varphi_1)}$ и $E_2 = A_2 e^{-i(\omega t + \varphi_2 + \Delta\varphi(t))}$ (здесь ω – частота излучения He-Ne лазера, $A_{1,2}$ – амплитуды

⁶ Рассматривается эксперимент из работы: Lee, W.K. Laser Interferometric Studies of Laser-Induced Surface Heating and Deformation / W.K. Lee, C. Davis // IEEE Journal of Quantum Electronics. –1986. – Vol. 22. – № 4. – P. 569-573.

пучков, $\varphi_{1,2}$ – набеги фаз в плечах интерферометра в отсутствии смещения поверхности, $\Delta\varphi$ – дополнительный набег фазы, вносимый смещением поверхности). Регистрируемый сигнал пропорционален интенсивности световой волны: $I(t) \sim |E_1 + E_2|^2$. Выполнив несложные преобразования, получим, что $I(t) \sim A_1^2 + A_2^2 + 2A_1A_2(\cos(\varphi_2 - \varphi_1)\cos(\Delta\varphi(t)) - \sin(\varphi_2 - \varphi_1)\sin(\Delta\varphi(t)))$.

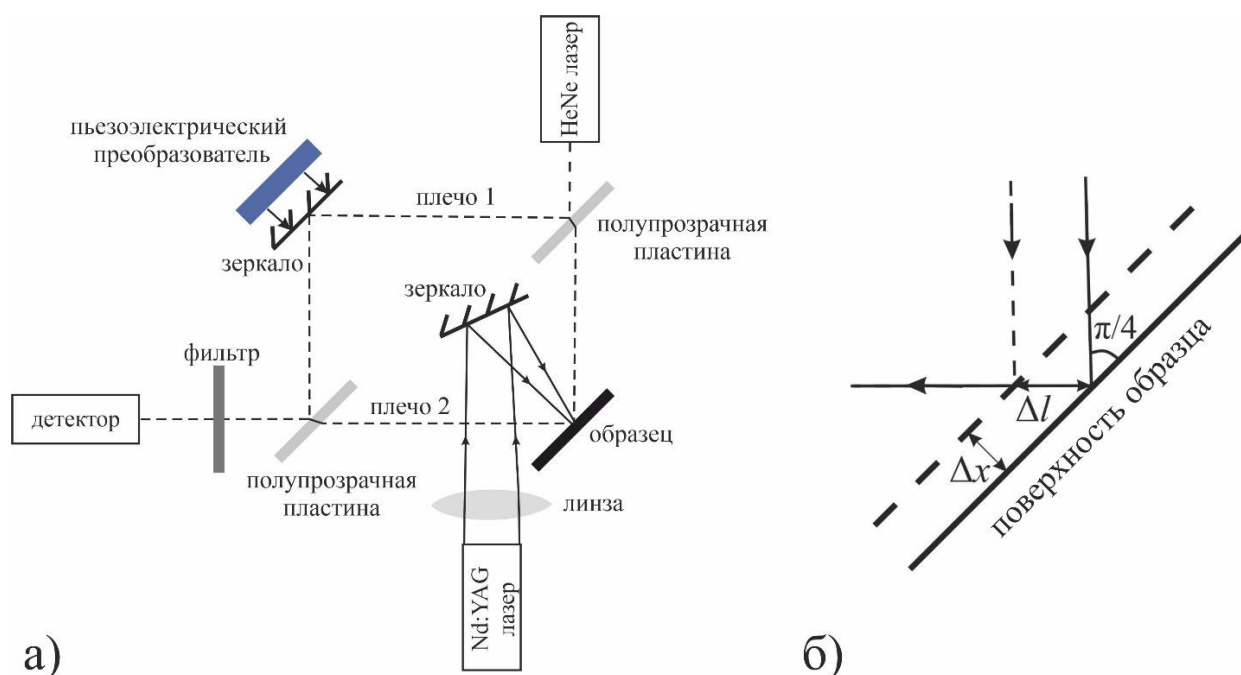


Рисунок 2.8 – Схема экспериментальной установки для измерения перемещения поверхности (а), иллюстрация к расчету разности хода (б)

Ожидаемые смещения поверхности Δx малы и соответствуют дополнительному изменению сдвига фаз $\Delta\varphi(t) \ll 1$. Соответственно, $\cos(\Delta\varphi(t)) \approx 1$ и $\sin(\Delta\varphi(t)) \approx \Delta\varphi(t)$, тогда окончательно получим:

$$I(t) \sim A_1^2 + A_2^2 + 2A_1A_2(\cos(\varphi_2 - \varphi_1) - \sin(\varphi_2 - \varphi_1)\Delta\varphi(t)). \quad (2.5)$$

Из (2.5) следует, что для достижения наилучшей чувствительности необходимо обеспечить равенство $\varphi_2 - \varphi_1 = \frac{\pi}{2} + \pi m$ (m – целое число). Кроме того, видно, что сигнал представляет собой сумму постоянной составляющей и добавки, пропорциональной $\Delta\varphi(t)$. Сам же сдвиг фаз $\Delta\varphi(t)$ пропорционален смещению поверхности Δx . Действительно, из рисунка 2.8б следует, что разность хода лучей $\Delta l = \sqrt{2}\Delta x$ и, соответственно, $\Delta\varphi = \frac{2\pi}{\lambda}\sqrt{2}\Delta x$ (λ – длина волны He-Ne лазера). Для определения величины смещения поверхности в абсолютных единицах проводится калибровка с помощью пьезоэлектрического преобразователя, совмещенного с зеркалом интерферометра в плече 1.

Описанная методика может быть применена для анализа динамики изменения смещения поверхности после окончания действия наносекундного лазерного импульса на металлы и полупроводники.

На рис. 2.9а показаны зависимости нормированного оптического сигнала

от «безразмерного времени» $t^* = \frac{4at}{r_0^2}$ (a – температуропроводность материала,

r_0 – радиус гауссова пучка по уровню e^{-1}) при облучении толстых пластин из кремния и стали импульсами с длительностью 10 нс, а также теоретическая аппроксимация. Как видно из рисунка, характерное время, за которое величина смещения поверхности падает до уровня 10% от максимального для кремния,

составляет $\sim \frac{8r_0^2}{4a}$, что при $r_0 = 150$ мкм (значение, использованное в эксперименте) и $a = 8.8 \cdot 10^{-5}$ м²/с (температуропроводность кремния) дает

~ 500 мкс. Теоретическая аппроксимация экспериментальных данных, показанная на рис. 2.9а, получена из следующих соображений. В приближении мгновенного нагрева поверхностным источником с гауссовым профилем изменение температуры на оси пучка будет описываться выражением⁷:

$$T(x,t) = \frac{AQ_0r_0^2}{c(4at + r_0^2)\sqrt{\pi at}} \exp\left(-\frac{x^2}{4at}\right) + T_0, \quad (2.6)$$

здесь Q_0 – плотность энергии излучения в центре гауссова пучка, c – теплоемкость единицы объема.

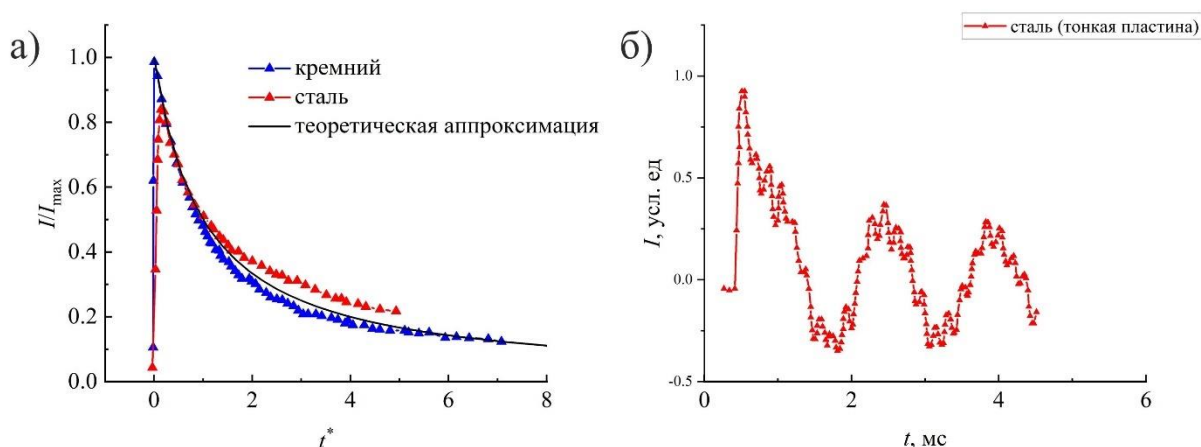


Рисунок 2.9 – Оптические сигналы, полученные при облучении толстых пластин из кремния и стали (а) и тонкой стальной пластины, закрепленной с двух сторон (б)

⁷ Читателю предлагается самостоятельно получить эту формулу, используя метод источников.

Смещение поверхности $\Delta x = \int_0^{\infty} \alpha_T (T(x,t) - T_0) dx = \frac{AQ_0 \alpha_T}{c \left(\frac{4at}{r_0^2} + 1 \right)}$, или

$\Delta x = \frac{\Delta x_{\max}}{t^* + 1}$ ($\Delta x_{\max} = \frac{AQ_0 \alpha_T}{c}$). Соответственно, экспериментальные данные,

представленные на рис. 2.9а, следует аппроксимировать кривой вида $\frac{1}{t^* + 1}$.

Видно, что согласие теоретических и экспериментальных результатов удовлетворительное. Полученные в описываемом эксперименте значения максимальных смещений и температур поверхности составили $\Delta x_{\max} = 0.39$ нм и $T_{\max} - T_0 = 139$ °С для кремния и $\Delta x_{\max} = 0.5$ нм и $T_{\max} - T_0 = 82$ °С для стали.

На рис. 2.9б показан оптический сигнал, полученный при облучении тонкой стальной пластины, закрепленной с двух сторон. Как видно из рисунка, в этом случае в пластине возбуждаются малые колебания, имеющие большой и малый периоды. Таким образом, лазерное облучение может быть использовано для возбуждения малых механических колебаний в микромеханических системах.

2.6 Контрольные вопросы к Главе 2

1. Почему возникают механические напряжения при лазерном нагреве?
2. В результате чего формируются трещины при нагреве области сканирующим лазерным пучком?
3. Какая компонента тензора упругих напряжений отвечает за разрушение материала при нагреве свободной тонкой пластины осесимметричным лазерным пучком?
4. Что является основной причиной возникновения остаточных напряжений в материале после лазерной обработки?
5. В чем заключается основная идея экспериментального метода исследования термоупругих деформаций поверхности, инициированных лазерным нагревом?

Глава 3. Фазовые переходы в твердом состоянии и плавление при лазерном нагреве

На практике мы обычно встречаемся с понятием агрегатного состояния вещества: твердое, жидкое, газообразное и плазма. Любая смена агрегатного состояния есть фазовый переход. Например, переход из твердого состояния в жидкое — плавление; переход из жидкого состояния в твердое — кристаллизация; переход из жидкого состояния в газообразное — парообразование. Но далеко не каждый фазовый переход сопровождается сменой агрегатного состояния. Например, в твердом состоянии фазовый переход происходит при изменении структуры кристаллической решетки. Примерами таких процессов могут служить явления, протекающие при закалке сталей и сплавов, переходы α -кварц/ β -кварц, серое олово/белое олово и др.

3.1 Особенности фазовых переходов в твердом состоянии при лазерном нагреве

При нагреве некоторых материалов в них могут происходить различные изменения структуры – фазово-структурные переходы.

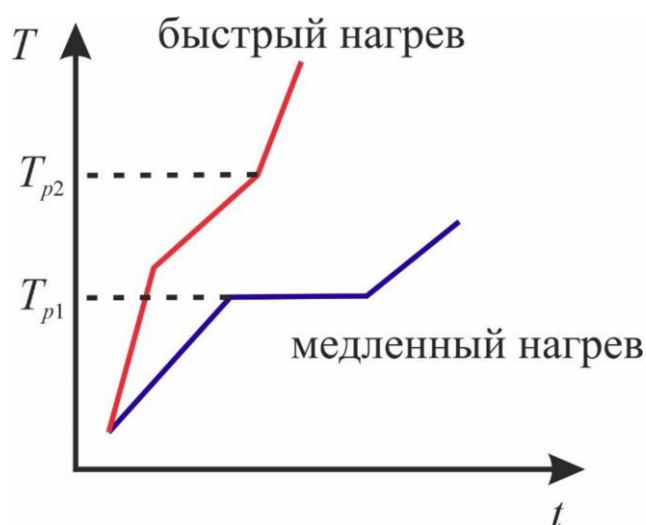


Рисунок 3.1 – Смещение температуры фазового перехода при быстром нагреве

При медленном нагреве фазовый переход протекает при некоторой постоянной температуре T_{p1} (см. рис. 3.1). Участок плато на графике температуры возникает, когда вся подводимая энергия тратится на перестройку структуры решетки. При быстром лазерном нагревании такой переход происходит не при фиксированной температуре, а в некотором диапазоне температур $T_{p1} < T < T_{p2}$. Т.е. скорость подвода энергии настолько высока, что решетка не успевает перестраиваться при постоянной температуре.

Фазовый переход осуществляется путем возникновения зародышей новой фазы и их роста. Соответственно, кинетика фазового перехода будет определяться скоростями этих процессов.

Также следует отметить, что для лазерной обработки характерно быстрое охлаждение после окончания воздействия вследствие теплоотвода в объем материала. В этом случае обратный переход, как правило, не успевает произойти полностью и происходит «замораживание» (закалка) высокотемпературных фаз.

3.2 Особенности фазовых переходов в железоуглеродистых сплавах при лазерном нагреве

Одним из методов термической обработки сплавов является лазерная закалка, основанная на быстром нагреве зоны обработки выше температуры фазового перехода и последующем охлаждении за счет теплоотвода. Лазерная закалка применяется для упрочнения поверхности быстроизнашиваемых деталей.

Рассмотрим более детально особенности фазовых превращений в твердом состоянии на примере лазерного нагрева железоуглеродистых сплавов.

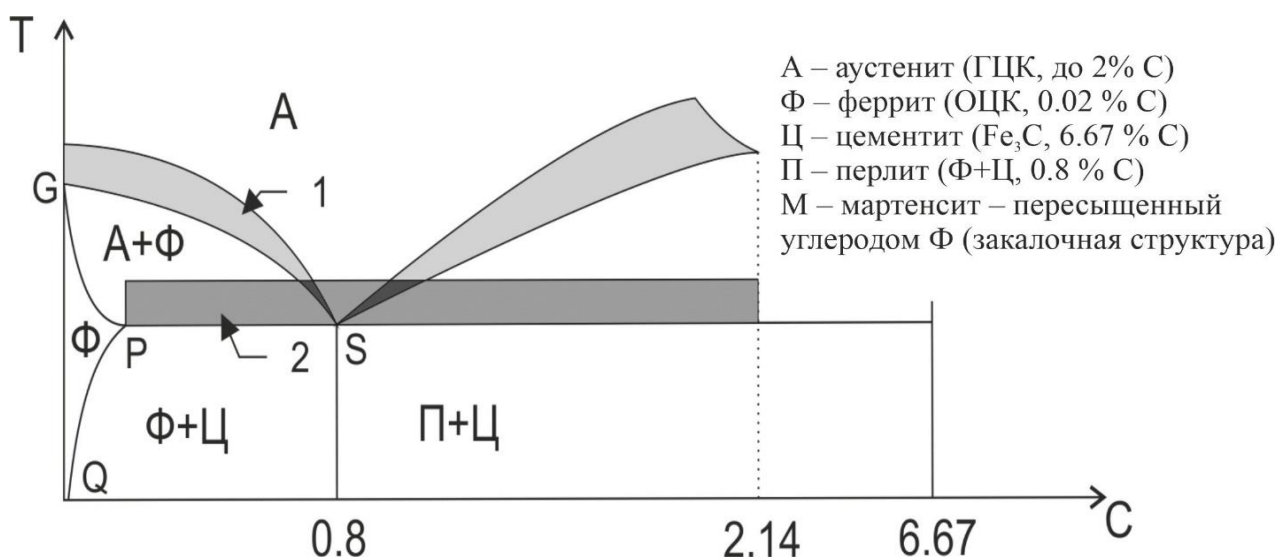


Рисунок 3.2 – Диаграмма состояния железо-углерод

На рис. 3.2. приведено схематичное изображение диаграммы состояния железо-углерод. Для осуществления полной закалки необходимо нагреть сталь выше температуры полной аустенизации, а затем быстро охладить. При медленном нагреве переход П → А (П – перлит, А – аустенит) осуществляется при постоянной температуре. В условиях быстрого лазерного нагрева ситуация меняется. Процесс перестройки решетки идет с конечной скоростью, и фазовый переход осуществляется в конечном диапазоне температур (область 2 на рис. 3.2). Получение точных данных о величине этого сдвига для типичных

режимов лазерной закалки затруднено. Часто ориентируются на данные, полученные при электронагреве со скоростями $10^3 - 10^4$ К/с. В этом случае величина смещения может составлять 50 – 200 К. В случае лазерного нагрева доэвтектоидной стали (с исходной структурой $\Phi + \Psi$ (Φ – феррит, Ψ – цементит)) происходит также «размытие» перехода $\Phi \rightarrow A$ (область 1 на рис. 3.2). Причем возможно изменение последовательности завершения структурных преобразований: сначала завершается преобразование $\Phi \rightarrow A$, а затем $\Psi \rightarrow A$. Высокие скорости нагрева и охлаждения также приводят к тому, что диффузионные процессы выравнивания концентрации углерода в аустените не успевают пройти до конца и он будет сильно неоднородным по углероду. Для получения мартенсита (закалочной структуры) аустенит необходимо охладить со скоростью выше некоторой критической, составляющей для большинства сплавов железа 50 – 200 К/с. При лазерной обработке скорости охлаждения могут быть на порядки выше, однако это не приводит к появлению новых фаз. Лазерно-упрочнённые стали состоят, как правило, из мартенсита, остаточного аустенита, цементита. Структура мартенсита в лазерно-упрочнённых сталях отличается большей неоднородностью, что связано с неомогенностью аустенита.

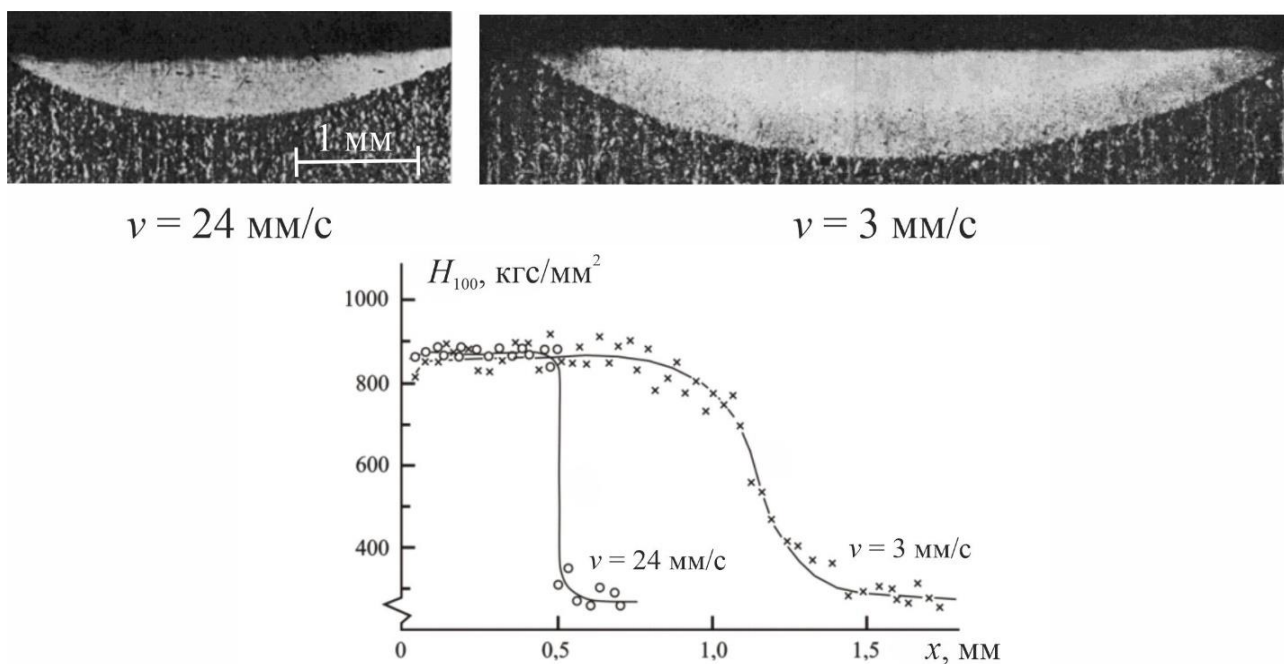


Рисунок 3.3 – Фотографии микрошлифов стали У10 после лазерного облучения с различными скоростями сканирования (сверху) и соответствующие распределения микротвердости по глубине (снизу)⁸

⁸ Майоров, В.С. Лазерное упрочнение металлов [Текст] / В.С. Майоров // Лазерные технологии обработки материалов: современные проблемы фундаментальных исследований и прикладных разработок / Под ред. В.Я. Панченко. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009. – Гл. 12. – С. 439-469.

На рис. 3.3 показаны результаты одного из экспериментов по лазерной закалке стали сканирующим лазерным лучом. Как видно из рисунка, профиль упрочненной области по форме близок к круговому сегменту. Глубина упрочненной области выше при меньшей скорости сканирования, что обусловлено уменьшением длины теплопроводности при снижении эффективного времени воздействия. Наблюдается повышение микротвердости более чем в 2 раза по сравнению с исходной.

3.3 Оценки глубины закаленного слоя при импульсном лазерном нагреве

При оценках глубины закаленного слоя можно считать, что закалка происходит в области, для которой выполнены условия:

1. Температура нагрева выше температуры закалки;
2. Скорости охлаждения выше критической.

Несмотря на то, что температура полной закалки зависит от скорости нагрева, при упрощенных оценках часто используют её значение для медленного нагрева.

Наиболее просто аналитические оценки толщины закаленного слоя могут быть получены для случая нагрева лазерным импульсом с прямоугольной временной формой при выполнении условия $r_0 \gg \sqrt{at}$. В этом случае зависимость температуры от времени и глубины в течении и после окончания действия импульса может быть найдена из выражения (см. Часть 1 настоящего пособия):

$$T(x,t) = \begin{cases} \frac{2Aq_0\sqrt{at}}{k} \operatorname{ierfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{at}}\right) + T_0, & 0 < t < t_p \\ \frac{2Aq_0\sqrt{a}}{k} \left(\sqrt{t} \operatorname{ierfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{at}}\right) - \sqrt{t-t_p} \operatorname{ierfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{a(t-t_p)}}\right) \right) + T_0, & t > t_p \end{cases},$$

здесь A – поглотительная способность, q_0 – плотность мощности, k – теплопроводность, a – температуропроводность, t_p – длительность импульса.

Оценки показывают, что, например, для стали при закалке импульсом с длительностью $t_p = 3$ мс, при нагреве поверхности до температуры плавления глубина закаленного слоя составит $l_3 = 130$ мкм. Для оценок по порядку величины можно считать $l_3 \sim \sqrt{at_p}$.

3.4 Плавление материалов в квазистационарных условиях при однородном нагреве

При сравнительно высоких длительностях воздействия процессы лазерного плавления рассматривают на основе взглядов на плавление в квазистационарных условиях. Вспомним основные закономерности процесса плавления в этом случае. На рис. 3.4 показана зависимость температуры кристалла от времени при подводе к нему тепла с постоянной скоростью. При $T < T_m$ (T_m – температура плавления) температура растет линейно (теплоемкость полагается постоянной). При достижении температуры плавления рост температуры прекращается, и подводимая энергия тратится на разрушение (разупорядочивание) решетки. Кристалл полностью расплавится, когда к нему будет подведена энергия, равная $L_m V$ (L_m – теплота плавления единицы объема, V – объем кристалла). Далее продолжится линейный рост температуры (угол наклона прямой отличается от участка, соответствующего твердой фазе, вследствие изменения теплоемкости при переходе к расплаву).

Следует отметить, что переход к жидкой фазе при фиксированной температуре наблюдается только для кристаллических сред. У аморфных материалов нет определенной температуры плавления. Процесс их размягчения и изменения свойств при нагреве происходит постепенно в некотором диапазоне температур.

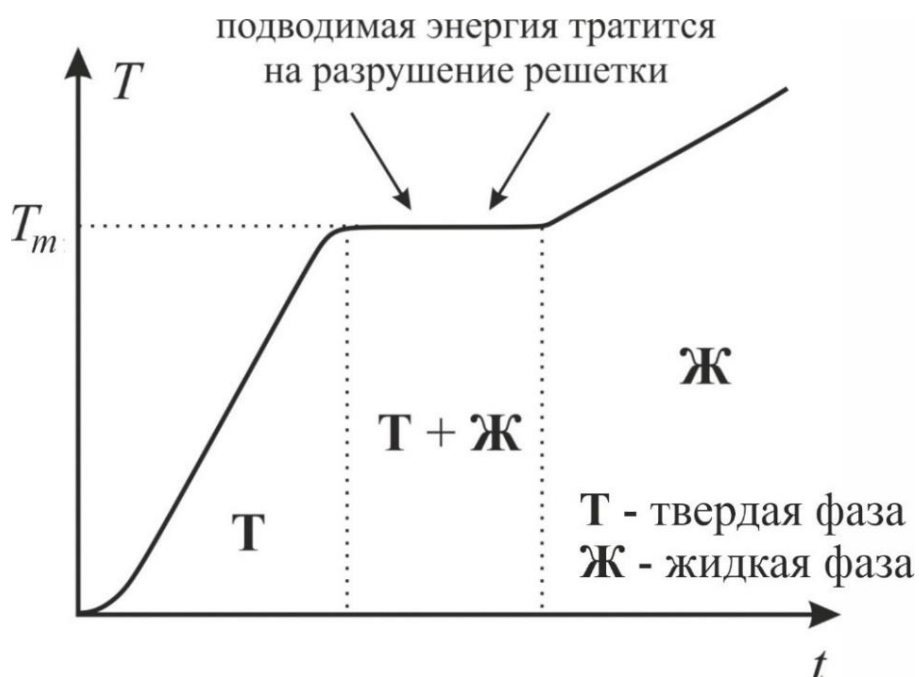


Рисунок 3.4 – Зависимость температуры от времени при равномерном подводе тепла к кристаллу и нагреве выше температуры плавления

3.5 Плавление при неоднородном нагреве. Задача Стефана

При лазерном облучении процесс плавления материала идет в условиях неоднородного и нестационарного нагрева. Как правило, фронт плавления движется от облучаемой границы вглубь материала. После окончания действия импульса происходит кристаллизация – граница расплав/твердая фаза движется в обратном направлении к поверхности. Для того, чтобы отыскать распределение температур в твердой и жидкой фазах, а также определить положение межфазной границы в каждый момент времени, необходимо решить так называемую задачу Стефана. Постановка задачи Стефана получается в результате обобщения взглядов на плавление в квазистационарных условиях на случай нестационарного и неоднородного нагрева.

Рассмотрим постановку задачи Стефана для случая одномерного нагрева (см. рис. 3.5). Поля температур в расплаве и твердой фазе подчиняются уравнениям теплопроводности:

$$\frac{\partial T_1}{\partial t} = a_1 \frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2}, \quad (3.1)$$

$$\frac{\partial T_2}{\partial t} = a_2 \frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2}, \quad (3.2)$$

здесь a - температуропроводность, индекс 1 относится к расплаву, индекс 2 – к твердой фазе.

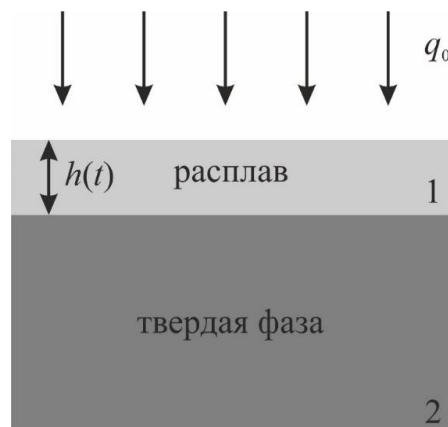


Рисунок 3.5 – Иллюстрация к постановке задачи Стефана

На фронте плавления задается условие равенства температур плавления:

$$T_1(h(t), t) = T_2(h(t), t) = T_m. \quad (3.3)$$

Еще одно условие, задаваемое на фронте плавления, получается из рассмотрения баланса подводимой и отводимой от фронта плавления энергии. Количество теплоты, подводимое к единице площади фронта плавления за

малый промежуток времени dt , в соответствии с законом Фурье равно $-k_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} \Big|_{x=h(t)} dt$. Аналогично количество теплоты, отводимое от фронта плавления

за время dt , равно $-k_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} \Big|_{x=h(t)} dt$. Разница между этими величинами тратится на совершение фазового перехода (на продвижение межфазной границы), т.е.

$-k_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} \Big|_{x=h(t)} dt - \left(-k_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} \Big|_{x=h(t)} dt \right) = L_m dh$. После сокращения на dt получаем:

$$-k_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} \Big|_{x=h(t)} = -k_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} \Big|_{x=h(t)} + L_m \frac{dh}{dt}, \quad (3.4)$$

где k – коэффициент теплопроводности.

На облучаемой и задней границах образца граничные условия задаются стандартным образом.

Аналитическое решение задачи Стефана для представляющих интерес задач лазерного нагрева затруднено. Обычно решение получают с использованием численных методов. На рис. 3.6 показан пример численного расчета процесса плавления алюминия наносекундным лазерным импульсом (длительность импульса ~ 30 нс, плотность энергии ~ 6 Дж/см²), дающий представление о характерных глубинах проплавления и скоростях плавления и кристаллизации.

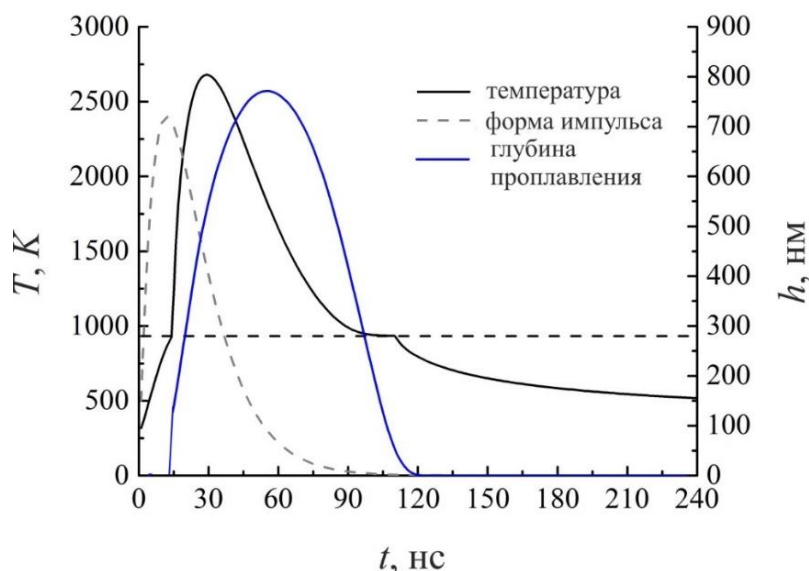


Рисунок 3.6 – Пример расчета лазерного плавления наносекундным импульсом

Как видно из рисунка 3.6, расчетная максимальная температура поверхности 2700 К превышает температуру плавления, но ещё недостаточна

для развития интенсивного испарения поверхности. Максимальная глубина проплавления составляет около 800 нм. Скорости плавления и кристаллизации составляют ~ 17 м/с. К числу основных особенностей температурной динамики можно отнести формирование длинного участка плато на графике зависимости температуры поверхности от времени на стадии остывания, окончание которого соответствует окончанию процесса кристаллизации.

3.6 Некоторые экспериментальные результаты исследования температурной динамики при лазерном плавлении

Рассмотрим результаты эксперимента по лазерному плавлению ниобия миллисекундными импульсами Nd:YAG лазера. На рис. 3.7 показаны зависимости температуры поверхности ниобия от времени при облучении импульсами прямоугольной временной формы с длительностью 3.5 мс (синяя кривая) и 6 мс (красная кривая). Энергия в импульсе сохранялась одинаковой, что, соответственно, приводило к тому, что плотность мощности для короткого импульса была примерно в 1.7 раза больше. В целом качественная картина температурной динамики соответствует ожиданиям, основанным на анализе задачи Стефана. Например, присутствуют длинные участки плато на стадии остывания при температуре, равной температуре плавления ниобия, связанные с процессом кристаллизации расплава. Короткие участки плато, соответствующие плавлению поверхностного слоя материала, присутствуют также и на стадии нагревания. Однако здесь примечательно то, что эти участки соответствуют температурам чуть выше температуры плавления ниобия. Кроме того, как видно из рисунка 3.7, для большей плотности мощности горизонтальный участок наблюдается при большей температуре.

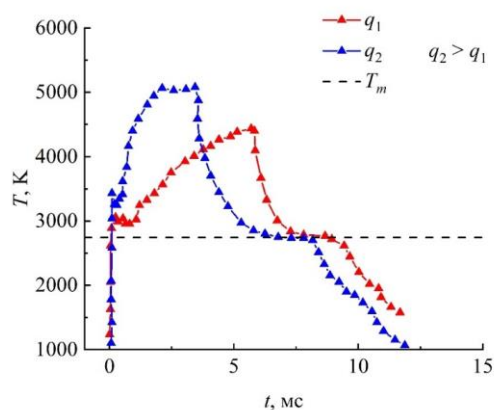


Рисунок 3.7 – Экспериментальные зависимости температуры поверхности ниобия от времени при лазерном плавлении миллисекундными импульсами

Описанный эксперимент, а также ряд соображений общего характера, ставят вопрос о возможности перегрева твердых тел выше температуры

плавления при сохранении кристаллической структуры (т.е. без появления текучести) в условиях высокоскоростного лазерного нагрева. Для теоретического анализа поставленной проблемы необходимо привлекать микроскопические модели, способные описывать кинетику процесса разупорядочивания решетки при её нагреве.

3.7 Модели плавления. Вакансионная модель плавления

В настоящее время не существует общепризнанной микроскопической теории плавления кристаллов. Исторически первой попыткой построить подобную теорию была модель Линдемана, согласно которой процесс плавления рассматривается как потеря динамической устойчивости решетки при превышении отношения среднего квадрата тепловых колебаний атома к квадрату постоянной решетки некоторой пороговой величины Λ . Однако физический смысл и точные численные значения величины Λ в этой модели остаются неопределенными.

Другой моделью плавления является модель гомогенной нуклеации. Процесс плавления рассматривается как процесс флуктуационного образования зародышей расплава в объеме кристалла, интенсифицирующийся при повышении температуры, и их последующего роста. Предполагается, что такой механизм плавления возможен в условиях перегрева решетки выше температуры плавления.

Классической флуктуационной модели не противоречит модель гетерогенного зарождения, когда затравками служат многочисленные «посторонние» включения. Модель гетерогенного зарождения особенно предпочтительна для твердой фазы, где границы зерен и субзерен исходной фазы, дисперсные включения других фаз, дислокации и дефекты упаковки служат благоприятными местами для превращения.

Существуют также модели, рассматривающие процесс плавления как процесс лавинообразного роста концентрации дефектов кристаллической решетки при приближении температуры к температуре плавления. В результате превышения концентрацией дефектов некоторого критического значения кристалл приобретает текучесть, т.е. становится жидкостью. Примером такой модели является вакансионная модель плавления, которую пытались применить и для описания плавления в условиях быстрого лазерного нагрева. В рамках этой модели полагается, что

- расплав (неупорядоченная структура), по сути, представляет собой деформированный большим количеством вакансий кристалл (см. рис. 3.8);
- при приближении температуры кристалла к температуре плавления происходит быстрый рост концентрации вакансий, а само плавление происходит при достижении концентрацией вакансий некоторого критического значения;

- удельная теплота плавления связана с энергией образования вакансий;
- вакансии генерируются преимущественно на поверхности, соответственно, плавление начинается с поверхности, а продвижение фронта плавления в глубину происходит за счет диффузии вакансий.

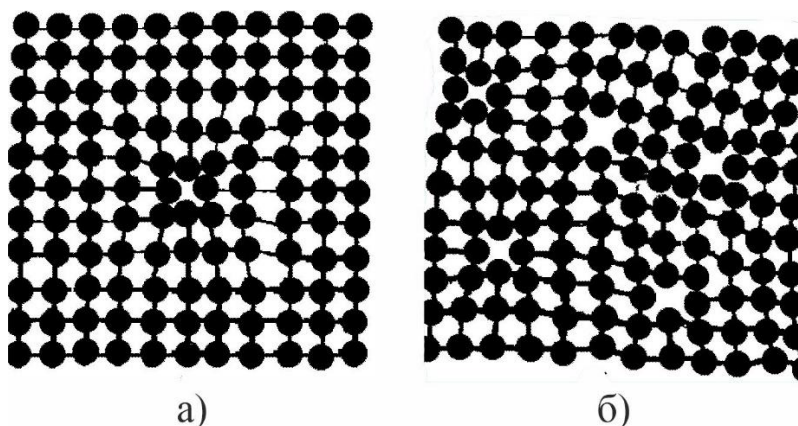


Рисунок 3.8 – Кристалл, деформированный вакансиями: концентрация вакансий мала (сохраняется дальний порядок) (а); большая концентрация вакансий (дальний порядок утрачивается, ближний порядок сохраняется) (б)

Отметим, что вопросы об адекватности применения вакансионной и др. моделей плавления в условиях быстрого лазерного нагрева в настоящее время являются дискуссионными.

3.8 Роль гидродинамических процессов в расплаве в процессах микроструктурирования поверхности материалов при лазерном облучении

В условиях лазерного плавления поверхность расплава в силу различных причин почти никогда не является идеально плоской. Возмущения, возникающие на поверхности расплава, «замораживаются» при последующей быстрой рекристаллизации расплава, формируя окончательный рельеф поверхности. Ввиду многообразия различного рода гидродинамических неустойчивостей и комплексности их совокупного действия формирующийся рельеф поверхности может в ряде случаев иметь довольно сложную топологию. Перечислим несколько возможных причин, приводящих к возмущению поверхности расплава:

1. Давление отдачи паров;
2. Силы, связанные с градиентом поверхностного натяжения (эффект Марангони);
3. Капиллярные волны;
4. Неустойчивости Релея-Тейлора и Кальвина-Гельмгольца;
5. Образование ячеек Бенара.

На рис. 3.9 показаны примеры таких структур, сформированных на поверхности монокристаллического кремния.

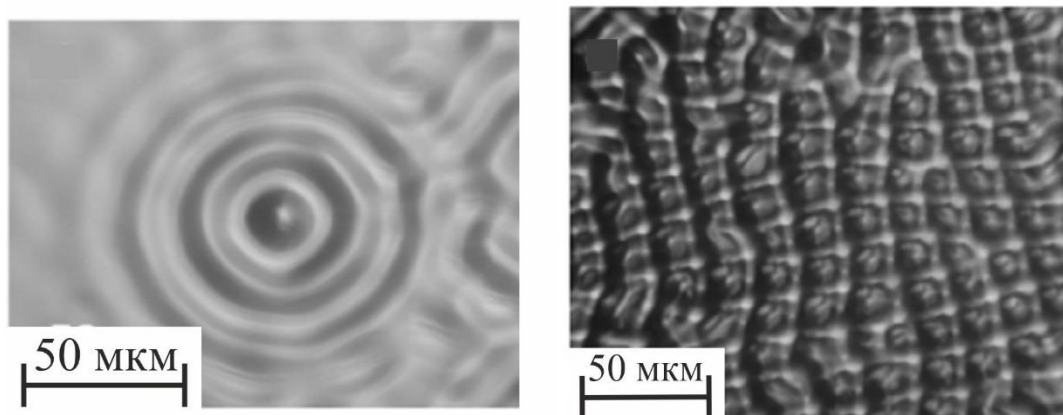


Рисунок 3.9 – Примеры лазерного микроструктурирования поверхности кремния

3.9 Контрольные вопросы к Главе 3

1. В чем заключаются особенности фазовых переходов в твердом состоянии при лазерном нагреве?
2. Перечислите особенности лазерной закалки.
3. Как оценить глубину закаленного слоя при импульсном лазерном нагреве?
4. Опишите основные закономерности процесса плавления материалов в квазистационарных условиях при однородном нагреве.
5. Что представляет собой задача Стефана?
6. В чем заключается суть вакансионной модели плавления?
7. Назовите причины, приводящие к возмущению поверхности расплава.

Глава 4. Поляритонный механизм формирования поверхностных периодических структур при лазерном облучении

4.1 Экспериментальные результаты по лазерному формированию упорядоченных поверхностных микроструктур

В результате многочисленных экспериментов по лазерному облучению металлов, полупроводников и некоторых диэлектриков было установлено, что на их поверхности происходит формирование микроструктур в виде системы параллельных углублений – поверхностных периодических структур (ППС). На рис. 4.1 показаны примеры их формирования на титановом сплаве, а также на германии и кремнии.

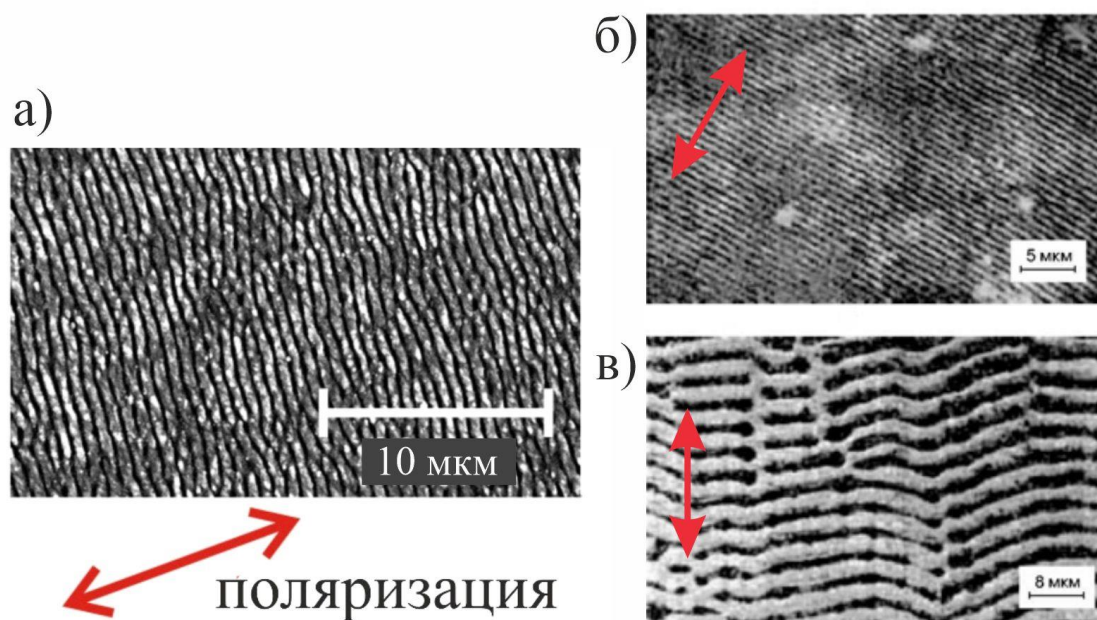


Рисунок 4.1 – Примеры поверхностных периодических структур, сформировавшихся на титановом сплаве (а)⁹, германии (б) и кремнии (в)¹⁰ при многоимпульсном лазерном облучении

Наблюдаются следующие основные закономерности процесса формирования ППС. Период структур определяется длиной волны излучения и в большинстве случаев (при нормальном падении излучения) примерно равен ей. Ориентация штрихов решетки определяется направлением поляризации

⁹ Bonse, J. Laser-induced periodic surface structures—A scientific evergreen / J. Bonse, S. Höhm, S.V. Kirner, A. Rosenfeld, J. Krüger // IEEE Journal of selected topics in quantum electronics. – 2016. – Vol. 23. – №. 3. – P. 1-15.

¹⁰ Вейко, В.П. Взаимодействие лазерного излучения с веществом. Силовая оптика [Текст] / В.П. Вейко, М.Н. Либенсон, Г.Г. Червяков, Е.Б. Яковлев; под ред. В. И. Конова. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. — 312 с.

падающего излучения: обычно штрихи ориентированы перпендикулярно направлению поляризации излучения. Формирование ППС протекает в условиях многоимпульсного лазерного облучения.

Заметим, что ранее при рассмотрении инициированных лазерным нагревом процессов определяющими характеристиками излучения являлись его энергетические и временные параметры (плотность мощности, длительность импульса). Влияние поляризационных свойств излучения не учитывалось. Тем необычнее оказался эффект появления периодических структур на поверхности обрабатываемого материала, ориентированных вектором поляризации лазерного излучения.

Перечисленные особенности процесса формирования ППС натолкнули исследователей на мысль о том, что он обусловлен интерференцией падающего излучения с некоторой «рассеянной» волной. Однако природа этой волны первоначально не уточнялась. Впоследствии была выдвинута гипотеза, согласно которой механизм формирования ППС связан с интерференцией падающего излучения с т.н. поверхностной электромагнитной волной (ПЭВ). Эта гипотеза позволила объяснить большинство наблюдаемых в эксперименте закономерностей возникновения поверхностных периодических структур при лазерном облучении.

В последующих главах этого раздела будут рассмотрены основные свойства ПЭВ оптического диапазона и дано более детальное описание механизма формирования ППС.

4.2 Общая характеристика поверхностных электромагнитных волн оптического диапазона

Поверхностными электромагнитными волнами или поверхностными поляритонами называется особый тип электромагнитных волн, распространяющихся вдоль границы раздела двух сред и существующих одновременно в них обеих. Амплитуда поля ПЭВ экспоненциально затухает по мере удаления от границы раздела сред.

Первоначально ПЭВ изучались в радиофизике, однако около 50-60 лет назад были развиты методы возбуждения и изучения ПЭВ оптического диапазона. В настоящее время ПЭВ используются в микроскопии и сенсорике (например, микроскоп на поверхностных плазмон-поляритонах). Наравне с термином «поверхностная электромагнитная волна» используется термин «поверхностный поляритон» как составная квазичастица, возникающая при взаимодействии фотонов с элементарными возбуждениями среды, а также термины «поверхностный плазмон–поляритон» или «поверхностный плазмон», когда в твердом теле с отрицательной действительной частью диэлектрической

проницаемости поверхностный поляритон представляет собой возбуждение в электронной твердотельной плазме.

Рассмотрим более детально структуру электромагнитного поля поверхностной электромагнитной волны. На рис. 4.2 показана взаимная ориентация векторов напряженности электрического поля и индукции магнитного поля в ПЭВ, бегущей вдоль границы раздела двух сред (вдоль оси x на рис. 4.2). Как видно из рисунка, ещё одна отличительная особенность ПЭВ заключается в том, что она является частично продольной волной (т.е. имеется составляющая напряженности электрического поля, направленная вдоль волнового вектора). Кроме того, имеется компонента напряженности электрического поля, направленная перпендикулярно поверхности (вдоль оси z на рис. 4.2). Магнитное поле имеет компоненту, лежащую в плоскости границы раздела, направленную перпендикулярно направлению распространения волны (т.е. индукция магнитного поля совершает колебания вдоль оси y на рис. 4.2).

Компоненты полей ПЭВ описываются выражениями следующего вида:

$$E_{1,2}^x = E_0^x \exp(\pm k_{1,2}z) \exp(-i(\omega t - k_s x)), \quad (4.1)$$

$$E_{1,2}^z = E_{01,02}^z \exp(\pm k_{1,2}z) \exp(-i(\omega t - k_s x)), \quad (4.2)$$

$$B_{1,2}^y = B_0^y \exp(\pm k_{1,2}z) \exp(-i(\omega t - k_s x)), \quad (4.3)$$

здесь индексы 1,2 нумеруют граничащие среды, $k_{1,2}$ – параметры, определяющие масштаб затухания ПЭВ при удалении от границы раздела, k_s – волновое число ПЭВ, коэффициенты перед экспоненциальными множителями – соответствующие амплитуды полей.

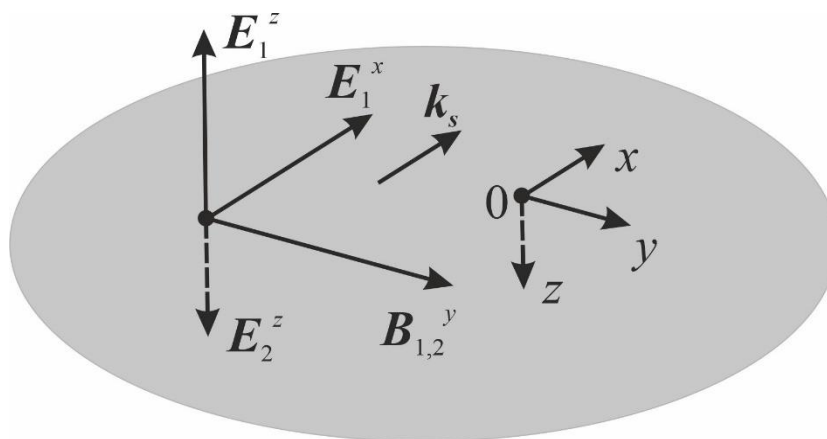


Рисунок 4.2 – Структура электромагнитного поля поверхностной электромагнитной волны

Соотношения (4.1) - (4.3) являются решениями обычных волновых уравнений со стандартными граничными условиями для нормальных и тангенциальных компонент полей.

Для простоты и большей наглядности дальнейшего анализа мы будем полагать коэффициенты $k_{1,2}$ и k_s вещественными положительными числами. Как видно из формул (4.1) - (4.3), в них присутствует множитель вида $\exp(-(\omega t - k_s x))$, характерный для обычной плоской монохроматической волны. Также присутствуют множители вида $\exp(\pm k_{1,2} z)$, обеспечивающие затухание амплитуд полей ПЭВ в направлении, перпендикулярном границе раздела.

4.3 Дисперсионные соотношения и условия существования ПЭВ

Параметры затухания ПЭВ $k_{1,2}$ и волновое число ПЭВ k_s выражаются через оптические характеристики (комплексную диэлектрическую проницаемость либо комплексный показатель преломления) граничащих сред. Их частотные зависимости называются дисперсионными соотношениями ПЭВ. Дисперсионные соотношения ПЭВ могут быть получены после подстановки соотношений (4.1) - (4.3) в волновые уравнения, а также исходя из условия непрерывности тангенциальных компонент полей при переходе через границу раздела сред. В результате, пренебрегая мнимыми частями диэлектрических проницаемостей (т.е. поглощением энергии ПЭВ), можно получить следующие соотношения¹¹:

$$k_s = k_0 \sqrt{\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}}, \quad (4.4)$$

$$k_1 = k_0 \varepsilon_1 \sqrt{\frac{-1}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}}, \quad (4.5)$$

$$k_2 = -k_0 \varepsilon_2 \sqrt{\frac{-1}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}}, \quad (4.6)$$

здесь $k_0 = \frac{\omega}{c_0}$ – волновое число для свободного излучения в вакууме (c_0 – скорость света в вакууме).

Условие затухания полей на бесконечности ($k_{1,2} > 0$) в сочетании с соотношениями (4.5), (4.6) накладывает ограничения на знаки диэлектрических проницаемостей сред: $\varepsilon_1 > 0$ и $\varepsilon_2 < 0$. Кроме того, для того, чтобы подкоренные выражения в (4.4) - (4.6) были положительными, необходимо, чтобы $|\varepsilon_2| > \varepsilon_1$. Таким образом, можно сформулировать условия существования ПЭВ:

¹¹ Вывод дисперсионных соотношений приводится в Приложении 2.

$$\begin{aligned}
\varepsilon_1 &> 0 \\
\varepsilon_2 &< 0 \\
|\varepsilon_2| &> \varepsilon_1
\end{aligned}
\tag{4.7}$$

Таким образом, ПЭВ могут существовать и распространяться вдоль границы раздела сред с различными знаками диэлектрических проницаемостей. Среда с отрицательной диэлектрической проницаемостью называется поверхностно-активной. По модулю диэлектрическая проницаемость поверхностно-активной среды должна превышать диэлектрическую проницаемость второй среды.

Отметим, что при более строгом анализе условия (4.7) сохраняются для вещественных частей диэлектрических проницаемостей.

4.4 ПЭВ на границе раздела металла и воздуха

Хорошим примером среды с отрицательной и большой по абсолютной величине вещественной частью диэлектрической проницаемости является металл, описываемый моделью Друде. Действительно, согласно модели Друде

$$\tilde{\varepsilon} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} + i \frac{\gamma \omega_p^2}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)} \quad (\omega_p \sim 10^{16} \text{ с}^{-1} \text{ — плазменная частота, } \gamma \sim 10^{14} \text{ с}^{-1} \text{ —}$$

частота столкновений электронов). В случае $\gamma < \omega < \omega_p$ имеем $\text{Re } \tilde{\varepsilon} < 0$, $|\text{Re } \tilde{\varepsilon}| \gg 1$ и $\text{Im } \tilde{\varepsilon} \ll |\text{Re } \tilde{\varepsilon}|$. Тогда для границы раздела металл/воздух можем полагать, что

$$\varepsilon_1 \approx 1 \text{ и } \varepsilon_2 \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}.$$

Подставляя полученные выражения для диэлектрических проницаемостей в (4.4), после некоторых преобразований получим:

$$k_s = \frac{\omega}{c_0} \sqrt{\frac{\omega^2 - \omega_p^2}{2\omega^2 - \omega_p^2}}.
\tag{4.8}$$

Формула (4.8) задает зависимость волнового числа ПЭВ на границе металл/воздух (в этом случае её также называют поверхностным плазмон-поляритоном, т.к. она формируется в результате взаимодействия падающих фотонов с элементарными возбуждениями в металле — плазмонами, возникающими в результате коллективных колебаний электронов проводимости относительно ионов) от частоты. На рис. 4.3 показаны зависимость $\omega(k)$, рассчитанная по формуле (4.8), а также зависимость $\omega = kc_0$, соответствующая свободному излучению в вакууме. Как видно из рисунка, при малых значениях k зависимости практически совпадают, однако при повышении k зависимость для

плазмон-поляритона насыщается и выходит на предельное значение $\omega = \frac{\omega_p}{\sqrt{2}}$.

Кроме того, важно отметить, что при фиксированной частоте значение волнового числа плазмон-поляритона оказывается выше, чем значение волнового числа для свободного излучения в вакууме.

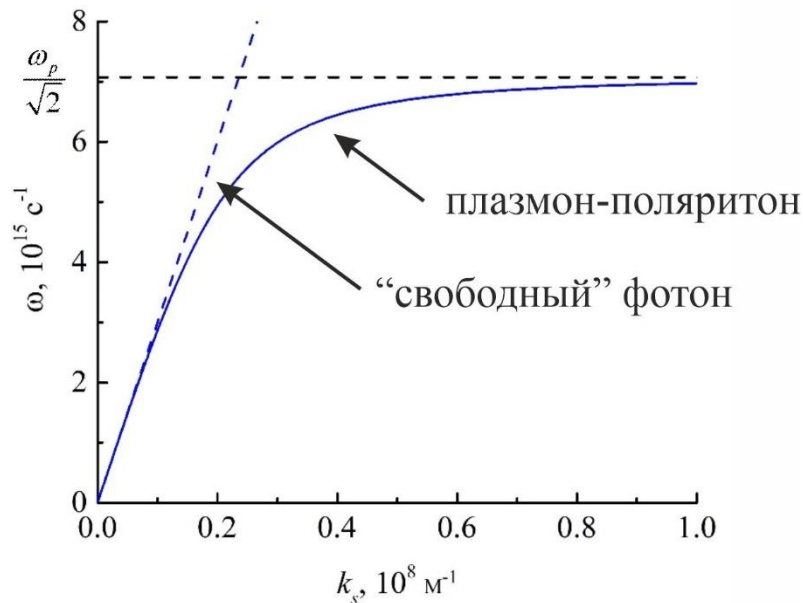


Рисунок 4.3 – Дисперсионные зависимости для плазмон-поляритона и свободного излучения в вакууме

Далее, подставляя $\varepsilon_1 \approx 1$ и $\varepsilon_2 \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$ в (4.5) и (4.6), после несложных преобразований получим следующие выражения для параметров, определяющих масштаб затухания ПЭВ при удалении от границы раздела

$$k_1 \approx \frac{\omega^2}{c_0 \omega_p}, \quad (4.9)$$

$$k_2 \approx \frac{\omega_p}{c_0}. \quad (4.10)$$

Таким образом, характерный масштаб локализации ПЭВ в перпендикулярном к границе раздела направлении в поверхностно-активной среде составляет $l_2 = k_2^{-1} \approx \frac{c_0}{\omega_p} = 2\delta \sim 30$ нм (δ – глубина проникновения

излучения в металл), а в диэлектрике – $l_1 = k_1^{-1} \approx 2\delta \left(\frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 \sim 3$ мкм (при

численных оценках полагается, что $\omega_p \sim 10^{16} \text{ с}^{-1}$ и $\omega \sim 10^{15} \text{ с}^{-1}$). Таким образом, пространственный масштаб, на котором затухает ПЭВ по мере удаления от границы раздела сред в диэлектрике, примерно в 100 раз больше, чем в металле. Можно сказать, что фактически металл играет роль открытого волновода для поверхностной электромагнитной волны, распространяющейся вдоль его границы.

4.5 Методы возбуждения ПЭВ оптического диапазона

В предыдущих разделах этой главы была продемонстрирована возможность существования ПЭВ на границе раздела двух сред и определены условия их существования. Однако процесс возбуждения ПЭВ сопряжен с определёнными трудностями. Ранее отмечалось, что для фиксированной частоты выполняется неравенство $k_s > k_0$. В квантовом описании при преобразовании фотона в плазмон-поляритон должен выполняться закон сохранения импульса, который пропорционален волновому вектору (этому соответствует т.н. условие фазового синхронизма при волновом описании), что не согласуется с условием $k_s > k_0$. Это обстоятельство делает затруднительным прямое преобразование падающего на границу раздела металл/воздух излучения. Таким образом, для возбуждения ПЭВ необходимо создать некоторые специальные условия.

В настоящее время известно 2 группы методов возбуждения ПЭВ. Это призмные методы и метод поверхностной дифракционной решетки.

Призмные методы возбуждения ПЭВ основаны на явлении нарушенного полного внутреннего отражения. Существует две призмные конфигурации для возбуждения ПЭВ: геометрия Отто и геометрия Кречмана.

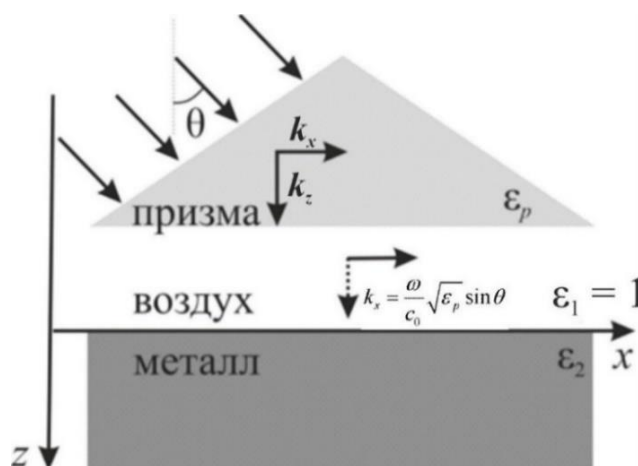


Рисунок 4.4 – Геометрия Отто

В геометрии Отто излучение первоначально попадает в призму с диэлектрической проницаемостью $\epsilon_p > 1$ (см. рис. 4.4). На границе призмы с воздухом происходит полное внутреннее отражение, соответственно, должно

быть выполнено $\theta > \arcsin\left(\frac{1}{\sqrt{\varepsilon_p}}\right)$. При полном внутреннем отражении излучение будет проникать в воздух на расстояние порядка длины волны. При этом проекция волнового вектора на ось x : $k_x = \frac{\omega}{c_0} \sqrt{\varepsilon_p} \sin \theta > k_0$. Т.е.

возбуждение ПЭВ становится возможным, если к нижней поверхности призмы поднести металл на расстояние, сравнимое с длиной волны излучения.

В геометрии Кречмана (см. рис. 4.5) положение поверхностно-активной среды (металла) и диэлектрика (воздуха) меняются местами относительно призмы. Из-за поглощения в поверхностно-активной среде толщина пленки должна быть достаточно мала, чтобы необходимое количество энергии достигало границы раздела металл/воздух.

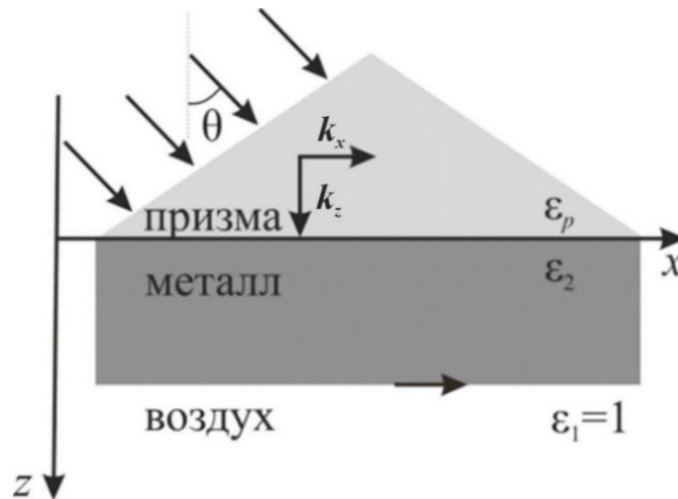


Рисунок 4.5 – Геометрия Кречмана

Другим методом возбуждения ПЭВ на границе металл/воздух является метод поверхностной дифракционной решетки (см. рис. 4.6). Оказывается, что если рельеф поверхности синусоидально промодулирован с некоторым периодом d и амплитуда модуляции мала по сравнению с длиной волны излучения, то в результате взаимодействия волновой вектор волны в направлении, параллельном к поверхности, распадется в набор векторов $\mathbf{k}_x = \mathbf{k}_{0x} + \mathbf{G}$ (\mathbf{G} – вектор решетки, $|\mathbf{G}| = \frac{2\pi}{d} m$, m – целое число). В этом случае можно подобрать d , при котором $k_s = k_x$. Например, в случае нормального падения света на решетку $k_s = G$, и при $m = 1$ получаем $d = \lambda_s$ ($\lambda_s = \frac{k_s}{2\pi}$ – длина волны поверхностного плазмон-поляритона). Эффективность преобразования

падающего излучения в ПЭВ зависит от высоты резонансной решетки и пропорциональна ей в случае её малости по сравнению с длиной волны.

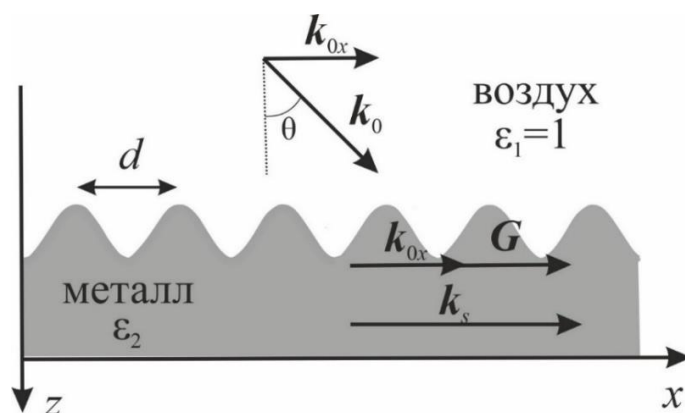


Рисунок 4.6 – Возбуждение ПЭВ на поверхностной дифракционной решетке

4.6 Поляритонный механизм формирования поверхностных периодических структур при лазерном воздействии

В основе поляритонного механизма лазерного микроструктурирования поверхности материалов лежит гипотеза об интерференции падающего излучения с поверхностной электромагнитной волной. В предыдущем разделе отмечалось, что для преобразования падающего излучения в ПЭВ необходимо создавать специальные условия, которые отсутствуют при обычном лазерном облучении поверхности твердых тел (отсутствуют призмы и рельеф в виде поверхностной решетки). Соответственно, возникает вопрос: каким образом происходит преобразование падающего излучения в ПЭВ при лазерном микроструктурировании? Ответ заключается в том, что резонансная поверхностная решетка все же в некотором виде присутствует на поверхности облучаемого материала. Дело в том, что любая поверхность обладает шероховатостью. Двумерный рельеф шероховатости можно представить в виде суперпозиции синусоидальных решеток различных амплитуд и ориентированных по всем направлениям. Таким образом, в пространственном спектре реальной шероховатости всегда найдется резонансная решетка, на которой будет происходить преобразование падающего излучения в ПЭВ. В процессе своего распространения ПЭВ интерферирует с падающим излучением. В результате интерференции формируется периодически модулированное распределение интенсивности, которое в свою очередь вызывает пространственное промодулированный нагрев материала. Далее вследствие активации различного рода тепловых процессов происходит увеличение высоты резонансного рельефа. Дальнейшее увеличение высоты рельефа резонансной решетки при многоимпульсном облучении происходит из-за наличия

положительной обратной связи между коэффициентом преобразования излучения в ПЭВ и высотой решетки.

Отметим, что в простейшем случае нормального падения излучения интерференция происходит за счет наличия продольной компоненты напряженности электрического поля ПЭВ. Пусть $E_0 e^{-i\omega t}$ – поле падающей волны, а $E_0^x e^{-i(\omega t - k_s x)}$ – продольная компонента поля ПЭВ в плоскости $z = 0$. Тогда интерференционное распределение интенсивности на поверхности будет равно (здесь для наглядности отброшена z компонента поля ПЭВ)

$$q \sim |E_0 + E_0^x e^{ik_s x}|^2 = (E_0 + E_0^x e^{ik_s x})(E_0 + E_0^x e^{-ik_s x}) = (E_0)^2 + (E_0^x)^2 + 2E_0 E_0^x \cos(k_s x).$$

Таким образом, интерференционное поле действительно имеет период, определяемый длиной волны ПЭВ λ_s , которая часто мало отличается от λ (см. (4.4) или (4.8)).

4.7 Тепловые процессы, приводящие к формированию поверхностных периодических структур

Описанный в предыдущем разделе механизм микроструктурирования позволяет объяснить периодическую модуляцию температурного поля. Однако остается неясным, за счет каких именно процессов происходит непосредственно формирование рельефа. Перечислим несколько тепловых процессов формирования поверхностных периодических структур в условиях периодической модуляции температурного поля.

1. *Движение расплава под действием термокапиллярных сил.* Возникновение термокапиллярных сил в неоднородно нагретом расплаве обусловлено зависимостью коэффициента поверхностного натяжения σ_s расплава от температуры. Причем обычно σ_s уменьшается при повышении температуры: $\frac{d\sigma_s}{dT} < 0$. Потoki жидкости в расплаве (эффект Марангони) будут направлены таким образом, чтобы уменьшить поверхностную энергию, пропорциональную коэффициенту поверхностного натяжения. Таким образом, расплав из нагретых областей будет перемещаться в холодные (см. рис. 4.7). Сформированный на поверхности расплава рельеф «замораживается» при быстрой кристаллизации.

2. *Испарение и действие давления отдачи паров.* Скорость испарения поверхности сильно зависит от температуры. Наибольшая скорость испарения будет в местах, где температура максимальна, что, с учетом периодической модуляции температурного поля, будет приводить к формированию периодического рельефа. Помимо чисто испарительного удаления материала из областей с повышенной температурой, часть материала также может выдавливаться за счет действия давления отдачи паров (см. рис. 4.8).

3. *Неустойчивость Релея-Тейлора.* Неустойчивость Релея-Тейлора может наблюдаться на границе расплав-воздух при ускоренном движении границы расплава вниз на стадии остывания материала (из-за уменьшения объема нагретого материала при его охлаждении).

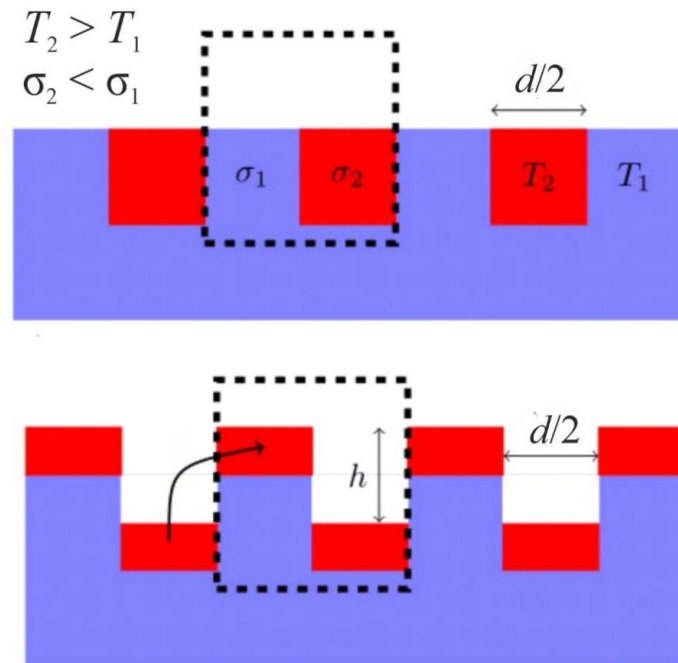


Рисунок 4.7 – Перетекание расплава под действием термокапиллярных сил¹²

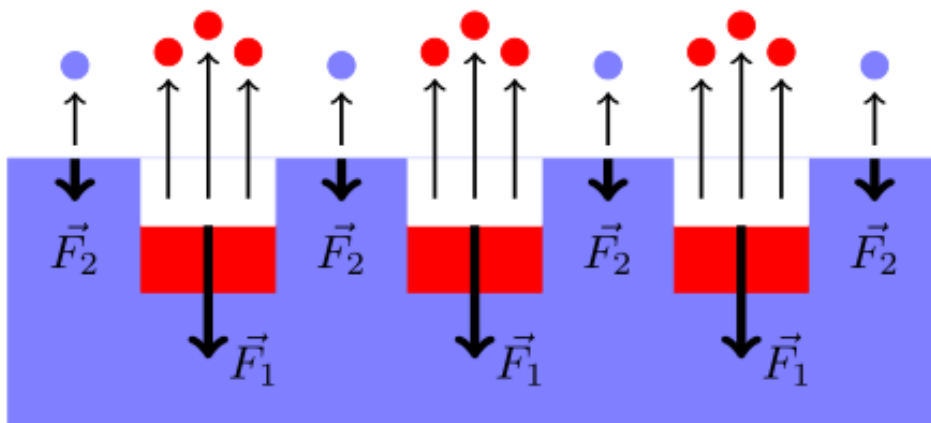


Рисунок 4.8 – Формирование рельефа за счет испарения и действия давления отдачи паров¹²

4. *Термодеформации в твердой фазе.* Пластическая деформация материала в промодулированном температурном поле также может приводить к формированию рельефа.

¹² Gurevich, E.L. Mechanisms of femtosecond LIPSS formation induced by periodic surface temperature modulation / E.L. Gurevich // Applied Surface Science. – 2016. – Vol. 374. – P. 56-60.

5. *Термохимические эффекты.* В температурных максимумах возможна активация химических реакций, что будет приводить к формированию микрорельефа.

Для установления того, за счет какого именно процесса произошло формирование периодического рельефа, требуется детальный анализ конкретной ситуации.

4.8 Экспериментальные методы исследования процессов формирования поверхностных периодических структур

Как уже отмечалось, формирующиеся поверхностные периодические структуры, по сути, представляют собой отражательную дифракционную решетку. Это обстоятельство используется в т.н. рефлексометрическом методе экспериментального исследования динамики формирования периодического рельефа и его параметров.

Пример экспериментальной схемы показан на рис. 4.9.

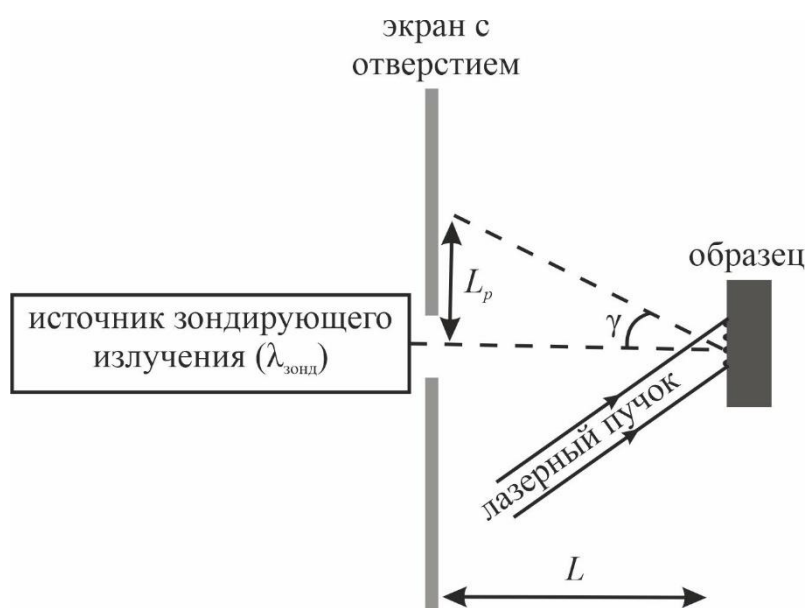


Рисунок 4.9 – Схема рефлексометрического метода измерения параметров ППС

Лазерный пучок, в результате действия которого формируются ППС, падает на образец под некоторым углом (см. рис. 4.9). Зондирующее излучение падает на поверхность образца по нормали и дифрагирует на поверхностной решетке. На экране фиксируется распределение интенсивности дифракционных максимумов первого порядка. В рассмотренной схеме период ППС d связан с расстоянием до экрана L и измеряемым положением дифракционного максимума (L_p) формулой:

$$d = \frac{\lambda_{\text{зонд}}}{\sin \gamma} = \frac{\lambda_{\text{зонд}} \sqrt{L^2 + L_p^2}}{L_p}. \quad (4.11)$$

Дифракционная эффективность поверхностной решетки будет зависеть от высоты рельефа, что позволяет отслеживать динамику роста решетки.

4.9 Контрольные вопросы к Главе 4

1. Перечислите основные закономерности процесса формирования поверхностных периодических структур.
2. Чем поверхностная электромагнитная волна отличается от объемной?
3. Назовите условия существования ПЭВ.
4. В какой среде (металле или диэлектрике) ПЭВ будет затухать сильнее и почему?
5. Какие существуют методы возбуждения ПЭВ оптического диапазона?
6. В чем заключается поляритонный механизм лазерного микроstructuring поверхности?
7. Какие тепловые процессы могут приводить к формированию поверхностного периодического рельефа?
8. В чем заключается суть рефлексометрического метода измерения параметров периодического рельефа?

Глава 5. Испарительные механизмы лазерного разрушения

Стадия нагревания материалов лазерным излучением является основной для технологических операций, проводимых без разрушения, например, лазерной закалки (см. раздел 3.2). Для операций лазерной обработки, связанных с удалением материала, стадия нагревания является предварительной. Плавление материала, как правило, не приводит к разрушению, так как вытеснение расплава из зоны облучения и образование лунки не наблюдаются до тех пор, пока не начнется испарение. В большинстве случаев начало разрушения поглощающего материала под действием импульсного лазерного излучения сопряжено с испарением вещества. Оно обуславливает начало разрушения всех металлов и большинства неметаллов.

5.1 Общая характеристика испарительных механизмов лазерного разрушения

Основные механизмы поверхностного разрушения материалов при лазерном облучении связаны с испарением. Причем удаление материала может происходить как непосредственно при испарении, так и под действием сопутствующих явлений, связанных с действием давления отдачи паров, ударной волны и т.п. В дальнейшем для обозначения различных процессов удаления материала из области лазерного воздействия мы будем использовать термин «лазерная абляция».

На рис. 5.1 в координатах длительность импульса/плотность энергии изображена диаграмма, иллюстрирующая основные тепловые процессы разрушения поглощающих материалов, развивающиеся при воздействии импульсов различной длительности и энергии. Импульсы сверхкороткой длительности (пико- и фемтосекундные) будут отдельно рассмотрены в следующей главе. Для более длинных импульсов можно выделить следующие механизмы испарительного разрушения материалов:

1. Нормальное (поверхностное) испарение;
2. Нормальное кипение;
3. Фазовый взрыв (взрывное вскипание).

Под нормальным испарением понимается отрыв атома с поверхности расплава и его переход в газовую фазу. Скорость этого процесса сильно зависит от температуры поверхности испаряющегося материала.

В отличие от испарения, кипение может происходить в жидкости как на ее свободной поверхности, так и внутри лишь при определённой температуре и давлении. Температура, при которой происходит кипение жидкости, находящейся под постоянным давлением, называется температурой кипения.

Как правило, температура кипения при нормальном атмосферном давлении приводится как одна из основных характеристик химически чистых веществ.

Процесс нормального кипения представляет собой образование паровых пузырьков в объеме расплава, их рост и всплытие к поверхности при нагреве материала выше температуры кипения. Важно отметить, что процесс нормального кипения может развиваться только для импульсов с микросекундной и большей длительностями. Дело в том, что формирование пузырька, увеличение его объема и всплытие к поверхности являются довольно медленными процессами, которые не успевают протекать на наносекундном временном масштабе.

Фазовый взрыв (или взрывное вскипание) представляет собой быстрый переход расплава в парокапельную смесь с её последующим выбросом в окружающее пространство при быстром нагреве материала в область критических температур.

Таким образом, для импульсов наносекундной длительности имеют место процессы нормального испарения (а также сопутствующий вынос материала под действием давления отдачи пара) и фазового взрыва. При этом возможен существенный перегрев материала выше температуры кипения (при атмосферном давлении). Кроме того, на процесс наносекундной лазерной абляции могут влиять процессы поглощения излучения продуктами абляции в паровом/плазменном факеле.

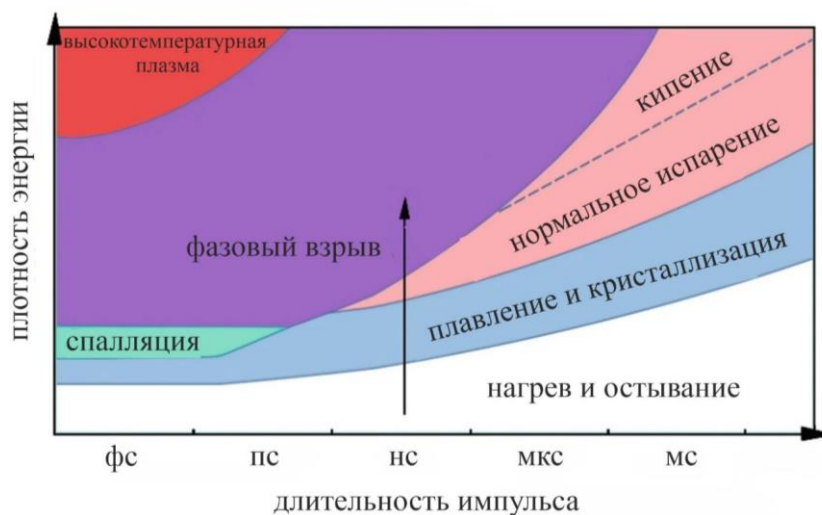


Рисунок 5.1 – Основные процессы разрушения поглощающих материалов, протекающие при воздействии лазерных импульсов различной длительности и плотности энергии¹³

¹³ Shugaev, M.V. Laser-induced thermal processes: heat transfer, generation of stresses, melting and solidification, vaporization, and phase explosion / M.V. Shugaev, M. He, Y. Levy, A. Mazzi, A. Miotello, N.M. Bulgakova, L.V. Zhigilei // Handbook of Laser Micro- and Nano-Engineering. – Cham : Springer International Publishing, 2021. – P. 83-163.

В дальнейших разделах главы 5 мы сконцентрируемся главным образом на описании процессов абляции лазерными импульсами наносекундной длительности.

5.2 Кинетика испарения плоской поверхности

Наиболее просто из перечисленных процессов теоретическому анализу поддается механизм нормального испарения, когда определяются потоки испарения/конденсации в вакууме на плоской межфазной границе при некоторой температуре T .

При лазерном облучении твердого тела при температурах, превышающих температуру плавления, на поверхности образуется расплавленный слой. Испарение из расплава происходит при любой температуре, однако движение фронта испарения будет отлично от нуля, если испарение вещества не будет компенсироваться конденсацией из обратного потока, образующегося при столкновениях атомов пара между собой или с атомами окружающей среды. Если испарение практически полностью уравновешено конденсацией частиц из обратного потока, то состояние пара у поверхности испарения близко к насыщению.

Рассмотрим в начале жидкость (расплав), находящуюся в равновесии с собственным паром (т.е. пар является насыщенным). Вычислим поток атомов пара, налетающих на поверхность жидкости. Пусть f_{vx} – функция распределения атомов пара по проекции скорости на направление, перпендикулярное поверхности (ось x на рис. 5.2), такая, что $f_{vx}dv_x$ – число атомов в единице объема, чьи проекции скорости (v_x) на ось x лежат в малом интервале от v_x до dv_x (т.о. выполняется условие нормировки $\int_{-\infty}^{\infty} f_{vx}dv_x = n_v$, где n_v – концентрация пара).

Рассмотрим группу атомов, чьи проекции скорости лежат в интервале от v_x до dv_x . Ясно, что за время dt до поверхности долетят атомы из объема $v_x dt S$ (см. рис. 5.2). Число таких атомов, соответственно, будет равно $f_{vx} dv_x v_x dt S$. Для получения полного потока налетающих атомов нужно разделить полученное выражение на $S dt$ и проинтегрировать по всем возможным скоростям ($v_x > 0$), т.е.

$j_+ = \int_0^{\infty} v_x f_{vx} dv_x$. Поскольку пока мы рассматриваем равновесную ситуацию, то

функция распределения атомов пара по скоростям будет максвелловской:

$$f_{vx} = f_M = n_v \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) \quad (m - \text{масса атома, } k_B - \text{постоянная Больцмана}).$$

Полученный интеграл вида $n_v \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \int_0^{\infty} v_x \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) dv_x$ легко вычисляется, и

для потока j_+ имеем $j_+ = n_v \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} = \frac{p}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$, где p – давление пара (при переходе к последнему равенству было использовано уравнение состояния идеального газа $p = n_v k_B T$). Полагая для простоты, что все атомы, налетающие на поверхность, конденсируются (введение т.н. коэффициента аккомодации, определяющего долю конденсирующихся атомов, принципиально не меняет ситуации) и с учетом того, что пар насыщенный, для потока испаряющихся атомов (j_-) можем записать

$$j_- = j_+ = \frac{p}{\sqrt{2\pi m k_B T}}. \quad (5.1)$$

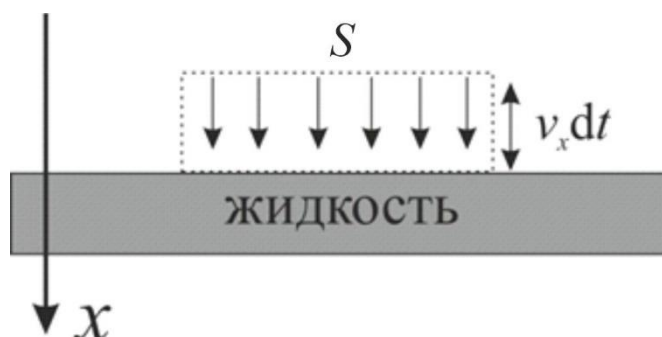


Рисунок 5.2 – Иллюстрация к определению потока атомов, направленного на расплавленную поверхность

Заметим, что для насыщенного пара имеется связь между давлением и температурой (т.е. $p = p(T)$, см. ниже), соответственно, потоки j_- и j_+ будут определяться только температурой.

Далее рассмотрим неравновесную ситуацию, когда пара над поверхностью нет. Поверхность, нагретая до некоторой температуры T , начнет испаряться, причем поток испаряющихся атомов по-прежнему будет описываться формулой (5.1) (количество испаряемых атомов определяется состоянием жидкости независимо от того, есть ли над ней пар). Для перехода от (5.1) к формуле, описывающей скорость движения фронта испарения (v_{ev}), нужно умножить поток j_- на объем одного атома жидкости. Соответственно, можем записать, что

$$v_{ev}(T) = \frac{p(T)}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \frac{m}{\rho}, \quad (5.2)$$

где ρ – плотность расплава.

Формула (5.2) называется формулой Герца-Кнудсена. Зависимость давления насыщенных паров от температуры может быть вычислена по формуле

Клапейрона-Клаузиуса ¹⁴ $p = p_0 \exp\left(\frac{L_{ev}^*}{k_B} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right)$, где L_{ev}^* – теплота

парообразования в расчете на один атом. В качестве параметров p_0 и T_0 удобно брать атмосферное давление и соответствующую температуру кипения. После подстановки явного вида зависимости $p(T)$ по Клапейрону-Клаузиусу в (5.2) окончательно получим:

$$v_{ev}(T) = \frac{m}{\rho \sqrt{2\pi m k_B T}} p_0 \exp\left(\frac{L_{ev}^*}{k_B} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right). \quad (5.3)$$

Формула (5.3) описывает скорость испарения поверхности, нагретой до температуры T в вакуум. Согласно (5.3) скорость испарения является быстрорастущей функцией температуры.

Реальные эксперименты часто проводятся на воздухе при атмосферном давлении. Однако для наносекундных импульсов это обстоятельство не имеет принципиального значения, поскольку испарение идет преимущественно при температурах выше температуры кипения и давление паров намного превышает атмосферное давление.

5.3 Обратная конденсация атомов при лазерном испарении

Анализ кинетики испарения поверхности, проделанный в предыдущем разделе, не учитывал возможности обратной конденсации испаренных атомов. Однако в действительности при лазерном испарении атомы, вылетевшие с поверхности и имеющие первоначально скорость, направленную от поверхности, в результате столкновений с другими испаренными атомами могут приобрести скорость, направленную к поверхности. Таким образом будет формироваться поток обратно конденсирующихся атомов. Следовательно, формула (5.3) требует корректировки.

Для ответа на поставленный вопрос о величине обратного потока необходимо анализировать изменение функции распределения испаренных атомов по скоростям. Качественно картина выглядит следующим образом. Непосредственно у поверхности функция распределения испаряющихся атомов по скоростям максвелловская, соответствующая температуре поверхности (см. рис. 5.3). По мере удаления от поверхности вследствие того, что атомы испытывают столкновения друг с другом, происходит формирование полной равновесной максвелловской функции распределения, возникает «хвост» распределения в области $v_x < 0$ (здесь, в отличие от предыдущего раздела, полагается, что ось x направлена от поверхности в вакуум). Это происходит на расстоянии, равном по порядку величины нескольким длинам свободного

¹⁴ Вывод формулы Клапейрона-Клаузиуса приводится в Приложении 5. Необходимые для его понимания сведения из термодинамики представлены в Приложении 3 и Приложении 4.

пробега атомов (т.н. кнудсеновский слой). Таким образом, часть атомов летит назад и формирует обратный поток. Общий количественный анализ ситуации возможен путем численного решения кинетического уравнения Больцмана. Однако для ситуации стационарного испарения можно получить сравнительно простые полуаналитические оценки величины обратного потока. Не вдаваясь в детали такого анализа¹⁵, приведем сразу его окончательный результат: величина потока обратной конденсации составляет около 18% от потока вылетающих с поверхности атомов. С учетом изложенного уточненная формула для скорости испарения будет выглядеть следующим образом:

$$v_{ev}(T) = \frac{0.82m}{\rho\sqrt{2\pi mk_B T}} p_0 \exp\left(\frac{L_{ev}^*}{k_B}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right). \quad (5.4)$$

Отметим, что в большинстве случаев наносекундного (или более продолжительного) лазерного испарения реальная нестационарность процесса не будет существенно менять приведенную оценку обратного потока.

Формула (5.4) часто используется для количественного анализа процессов лазерного испарения.

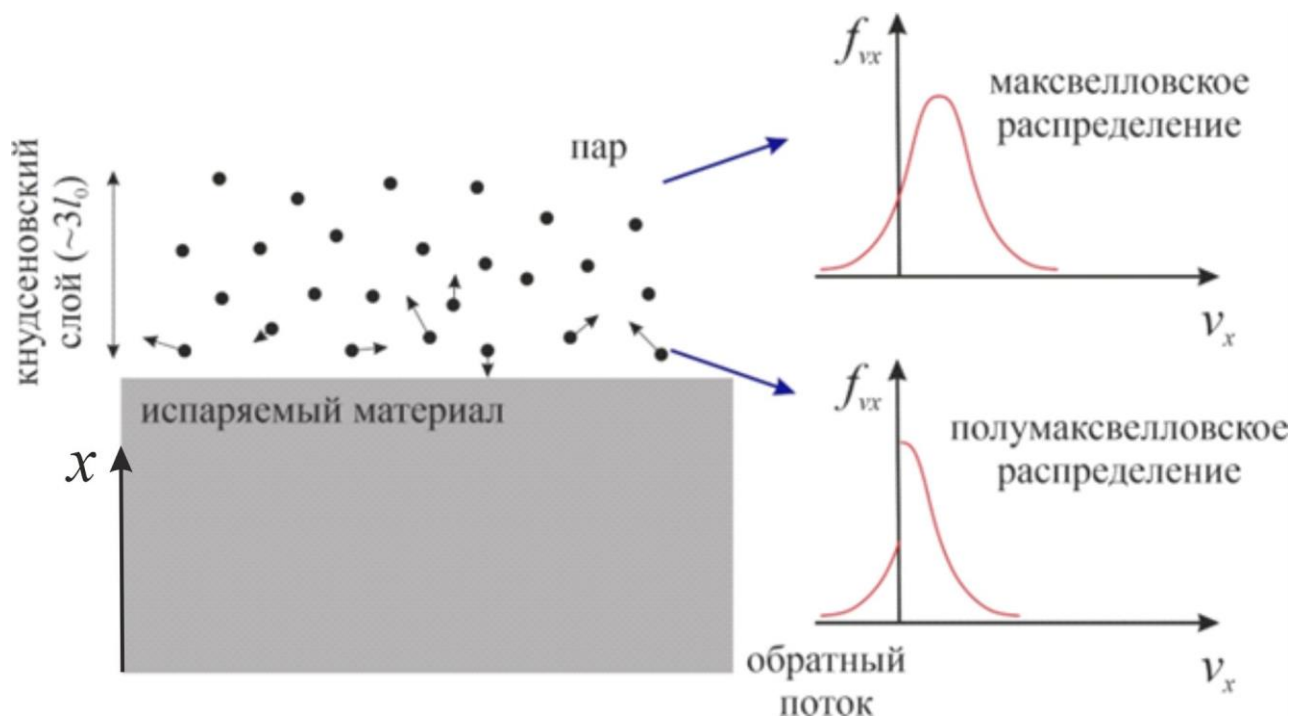


Рисунок 5.3 – Формирование обратного потока при лазерном испарении

¹⁵ С ним можно ознакомиться в книге: Анисимов, С.И. Действие излучения большой мощности на металлы [Текст] / С.И. Анисимов, Я.А. Имас, Г.С. Романов, Ю.В. Ходыко; под ред. А.М. Бонч-Бруевича и М.А. Ельшевича. – М.: Наука, 1970. – 272 с.

5.4 Задача о лазерном нагреве с испарением

Для того, чтобы воспользоваться полученной формулой для оценки скорости испарения плоской поверхности в вакуум, нужно определить её температуру в условиях лазерного нагрева. Для этого надо решить уравнение теплопроводности с соответствующими граничными условиями. Особенность задачи состоит в том, что одна из границ является подвижной (фронт испарения). Для того, чтобы избежать рассмотрения задачи с подвижной границей, в случае одномерного нагрева удобно перейти в подвижную систему координат, связанную с фронтом испарения. В системе координат, движущейся со скоростью v_{ev} , уравнение теплопроводности будет иметь вид¹⁶

$$c \left(\frac{\partial T}{\partial t} - v_{ev} \frac{\partial T}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left(k \frac{\partial T}{\partial x} \right) = A q_0 \alpha e^{-\alpha x}, \quad (5.5)$$

здесь c – теплоемкость единицы объема, k – коэффициент теплопроводности, $v_{ev} = v_{ev}(T|_{x=0})$ – скорость движения фронта испарения, определяемая температурой поверхности, A – поглощательная способность, q_0 – падающая плотность мощности, α – коэффициент поглощения.

К уравнению (5.5) необходимо присоединить граничное условие, задающее потери энергии на испарение на межфазной границе:

$$k \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=0} = v_{ev} L_{ev}, \quad (5.6)$$

здесь L_{ev} – теплота парообразования единицы объема материала. Действительно, для испарения слоя толщиной dx и площадью S необходимо затратить энергию, равную $L_{ev} dx S$. Разделив это выражение на $S dt$, получим потери энергии на испарение за единицу времени с единицы площади $L_{ev} \frac{dx}{dt} = L_{ev} v_{ev}$, что и стоит в правой части (5.6). Начальное условие и условие на бесконечности (полагается, что облучается полубесконечное тело) стандартны.

Скорость испарения v_{ev} определяется по формуле Герца-Кнудсена с давлением насыщенных паров по Клапейрону-Клаузиусу, что вносит существенную нелинейность в задачу. Поэтому общий анализ ситуации возможен только численными методами. Однако стационарный случай может быть рассмотрен аналитически. Действительно, особенностью поставленной задачи при постоянной плотности мощности излучения является выход температуры поверхности на стационарное значение (см. рис. 5.4). Вначале воздействия температура мала и испарение отсутствует, однако, начиная с

¹⁶ Пояснения к выводу одномерного уравнения теплопроводности в подвижных координатах приводятся в Приложении 6.

некоторого момента, испарение и связанные с ним потери энергии становятся велики и рост температуры прекращается.

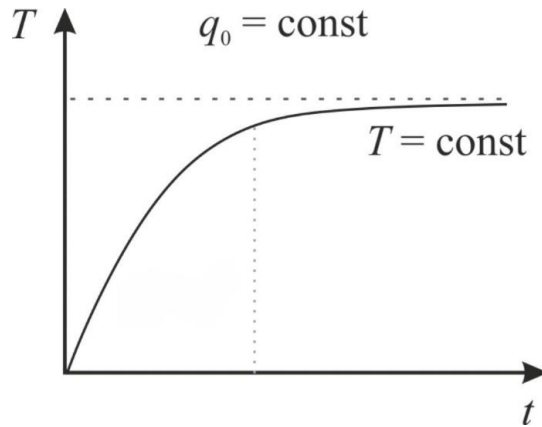


Рисунок 5.4 – Характерный вид зависимости температуры поверхности от времени для одномерной задачи с испарением

В стационарном режиме испарения $\frac{\partial T}{\partial t} = 0$ и (5.5) примет вид:

$$v_{ev} \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left(k \frac{\partial T}{\partial x} \right) = - \frac{Aq_0 \alpha e^{-\alpha x}}{c}. \quad (5.7)$$

Уравнение (5.7) может быть разрешено аналитически, что позволяет в явном виде получить зависимость $T(x)$ для стационарного режима испарения. Особенностью распределения температуры $T(x)$ по глубине при совместном действии в среде объемного источника тепла и фазового перехода является наличие максимума на некоторой глубине x_0 . Т.е. имеет место подповерхностный перегрев. Действительно, из граничного условия (5.6) следует, что $\left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=0} > 0$, но на больших расстояниях $T(x)$ должна убывать.

Следовательно, на кривой $T(x)$ в некоторой точке x_0 должен иметься максимум. Оценки показывают, что для металлов (малая глубина проникновения излучения) подповерхностный перегрев пренебрежимо мал, однако он может быть значимым для материалов с большой глубиной проникновения излучения.

Из уравнения (5.7) с граничным условием (5.6) также можно установить простую взаимосвязь скорости испарения в стационарном режиме с плотностью мощности излучения. Проинтегрируем уравнение (5.7) по глубине:

$$\int_0^{\infty} - \frac{Aq_0 \alpha}{c} e^{-\alpha x} dx = - \frac{Aq_0}{c}, \quad \int_0^{\infty} v_{ev} \frac{\partial T}{\partial x} dx = v_{ev} (T|_{x=\infty} - T|_{x=0}) = -v_{ev} T|_{x=0} \quad \text{и}$$

$$\int_0^{\infty} a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} dx = a \left(\left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=\infty} - \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=0} \right) = -a \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=0} = -a \frac{v_{ev} L_{ev}}{k} = - \frac{v_{ev} L_{ev}}{c}.$$

Соответственно, получим $Aq_0 = v_{ev} (L_{ev} + cT|_{x=0})$ или $v_{ev} = \frac{Aq_0}{(L_{ev} + cT|_{x=0})}$. С

учетом того, что, как правило, $L_{ev} \gg cT|_{x=0}$, скорость испарения в стационарном режиме будет определяться отношением поглощенной плотности мощности к теплоте парообразования:

$$v_{ev} = \frac{Aq_0}{L_{ev}}. \quad (5.8)$$

Если стационарный режим достигается за время, много меньшее длительности импульса, то глубина испарения будет равна:

$$h = v_{ev} t_p = \frac{Aq_0}{L_{ev}} t_p, \quad (5.9)$$

где t_p – длительность лазерного импульса.

5.5 Экранировка падающего излучения продуктами абляции

Анализ, проведенный в предыдущем разделе, не предполагал возможности поглощения излучения в продуктах испарения. В действительности, однако, такая возможность имеется, и она особенно характерна для наносекундной абляции. При лазерном испарении достаточно интенсивными наносекундными импульсами температура поверхности может достигать значений вплоть до критической температуры (которая для металлов обычно лежит в районе 7000 – 10000 К). В таких условиях пар является частично ионизированным газом, т.е. плазмой, которая может начать поглощать лазерное излучение (см. рис. 5.5). Вследствие этого часть излучения не будет доходить до поверхности. Коэффициент поглощения в плазме α_{pl} может быть оценен по формуле Крамерса-Унзольда, согласно которой зависимость коэффициента поглощения от частоты падающего излучения, концентрации и температуры плазмы имеет вид:

$$\alpha_{pl} \sim \frac{n_a T_{pl}}{\omega^3} \exp\left(-\frac{I - \hbar\omega}{k_B T_{pl}}\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T_{pl}}\right)\right), \quad (5.10)$$

где n_a – концентрация атомов в плазме, T_{pl} – температура плазмы, ω – частота излучения, I – энергия ионизации.

Экранировка излучения слоем плазмы приводит к ослаблению излучения, доходящего до поверхности, что, в частности, обуславливает то, что глубина абляционного кратера перестает увеличиваться с ростом плотности мощности импульса. Для строгих количественных оценок поглощения излучения плазмой необходимо анализировать газодинамическую задачу расширения плазменного факела в условиях лазерного испарения.

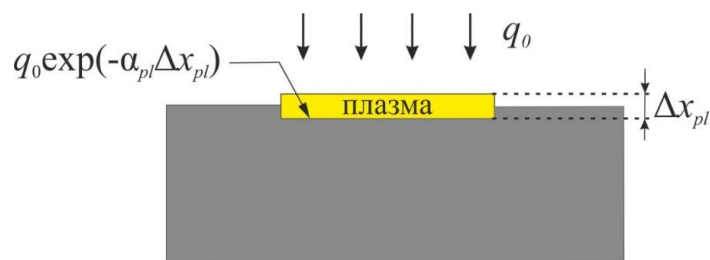


Рисунок 5.5 – Поглощение излучения в слое образующейся плазмы

На рис. 5.6 показана зависимость испаренной с единицы площади массы графита при наносекундной абляции от плотности энергии импульса. Как видно из рисунка, при малых плотностях энергии зависимость близка к линейной, что соответствует режиму нормального испарения без экранировки плазмой. По мере повышения плотности энергии зависимость начинает насыщаться, выходя на постоянное значение. В этой области существенно поглощение в плазме. Весьма любопытно, что при дальнейшем повышении плотности энергии вновь наблюдается рост количества испаренной массы. Эта особенность объясняется сменой механизма абляции с нормального испарения на фазовый взрыв (взрывное вскипание).

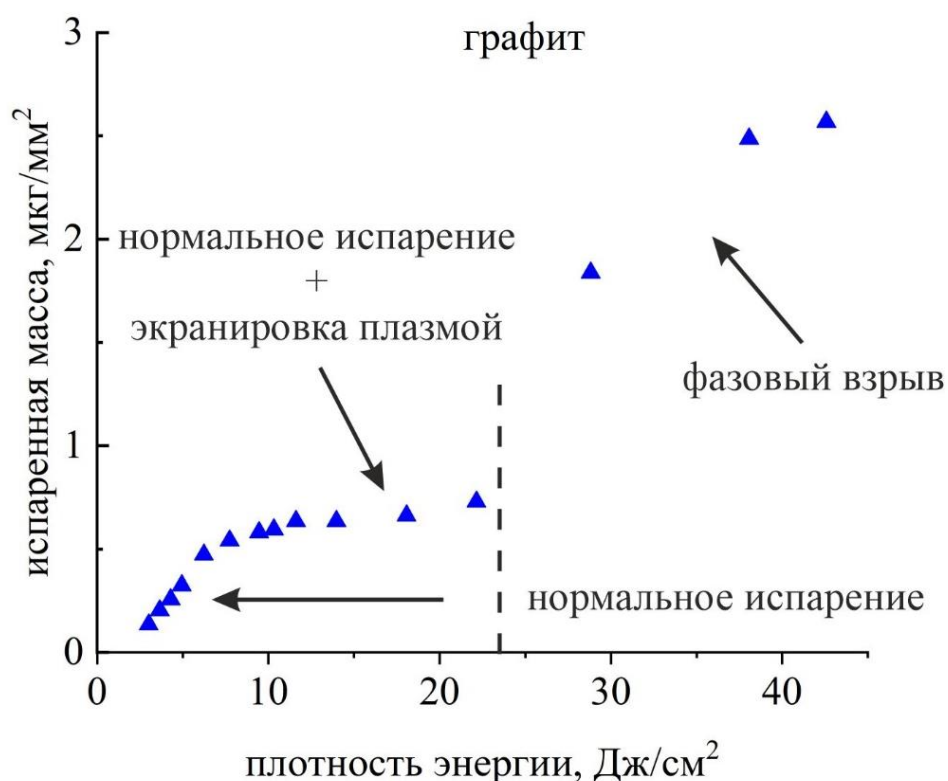


Рисунок 5.6 – Зависимость испаренной массы от плотности энергии наносекундного лазерного импульса ($t_p = 12$ нс) для графита

5.6 Экспериментальное исследование перехода от нормального испарения к фазовому взрыву

Процесс фазового взрыва наблюдается при быстром нагреве материала до температур $\sim 0.9T_c$ (T_c – критическая температура). По мере приближения жидкости к критической точке (T_c) в ней нарастают флуктуации плотности. При этом среда приобретает мелкозернистую структуру, рассеивающую свет (явление опалесценции). Процесс фазового взрыва при лазерном облучении представляет собой быстрый распад материала на парокапельную смесь и её выброс в окружающее пространство.

Разлет продуктов абляции при наносекундном лазерном воздействии в режимах нормального испарения и фазового взрыва можно визуализировать, используя экспериментальную установку, изображенную на рис. 5.7¹⁷.

Образец облучается наносекундным импульсом Nd:YAG лазера. В результате над поверхностью образца формируется разлетающийся абляционный факел. Оптическая ось второго лазера (лазер на красителях) проходит параллельно облучаемой поверхности таким образом, чтобы пучок проходил сквозь абляционный факел. Прошедшее сквозь факел излучение попадает на объектив, который строит «теневое» изображение факела в свете излучения лазера на красителях на ПЗС-матрице. Импульс лазера на красителях генерируется с задержкой по отношению к импульсу Nd:YAG лазера. Повторяя эксперимент при различных задержках, можно изучать динамику процесса разлета абляционного факела.

Переключение характера зависимости глубины абляционного кратера от плотности энергии импульса, аналогичное показанному на рис. 5.6 и связанное с переходом к фазовому взрыву, наблюдалось также и при облучении алюминия импульсами с длительностью 4 нс. На рис. 5.8 показаны полученные теневые изображения разлета паров при различных задержках в режиме нормального испарения. На рисунках видна быстро расширяющаяся ударная волна, возникающая на границе пара с воздухом, имеющая полусферическую форму. Сам же факел состоит преимущественно из прозрачного для излучения лазера на красителях пара.

На рис. 5.9 показана динамика разлета продуктов абляции при плотности энергии импульса выше порога перехода к фазовому взрыву. Как видно, в продуктах абляции присутствует значительное количество разлетающихся капель и кластеров, что и представляет собой явление фазового взрыва при наносекундной абляции.

¹⁷ Ниже приводится краткое описание эксперимента из работы: Porneala, C. Observation of nanosecond laser-induced phase explosion in aluminum / C. Porneala, D.A. Willis // Applied Physics Letters. – 2006. – Vol. 89. – №. 21. – P. 211121.

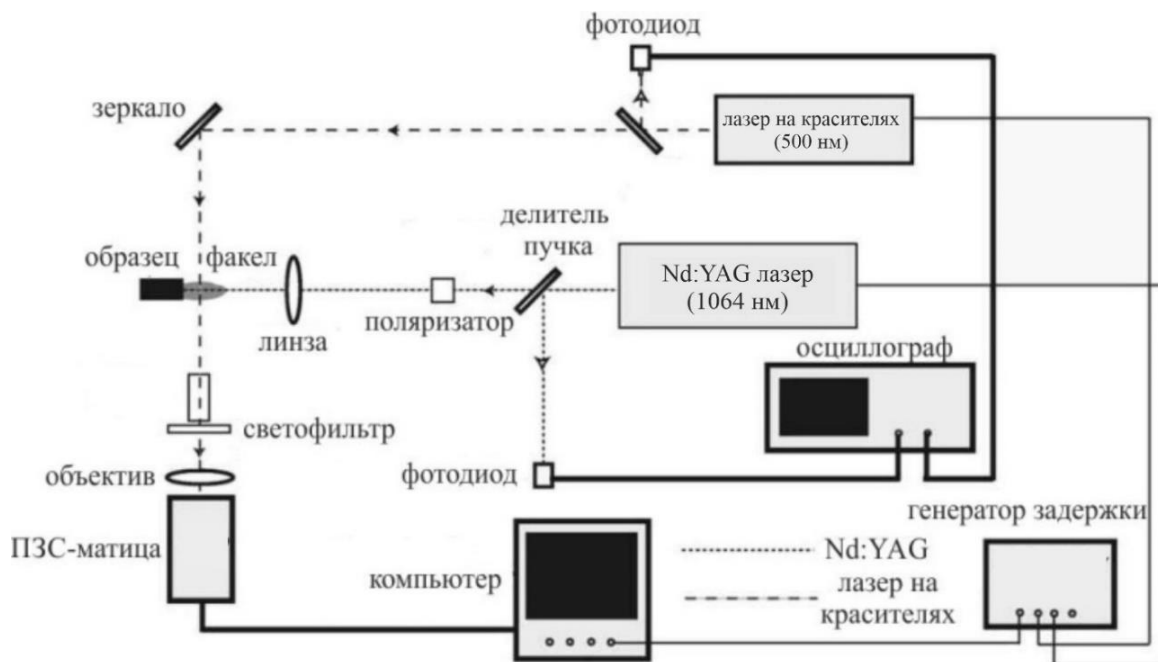


Рисунок 5.7 – Экспериментальная схема для визуализации процесса разлета продуктов абляции при воздействии наносекундных лазерных импульсов

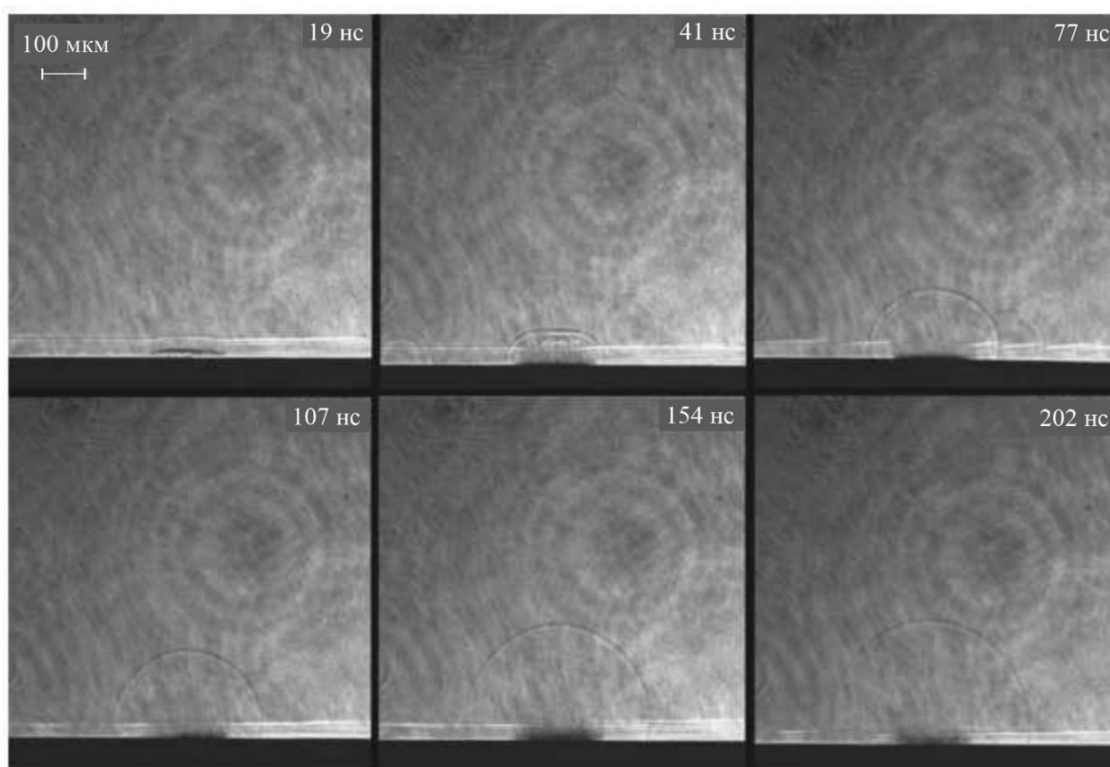


Рисунок 5.8 – Теневые изображения расширяющегося факела при абляции в режиме нормального испарения

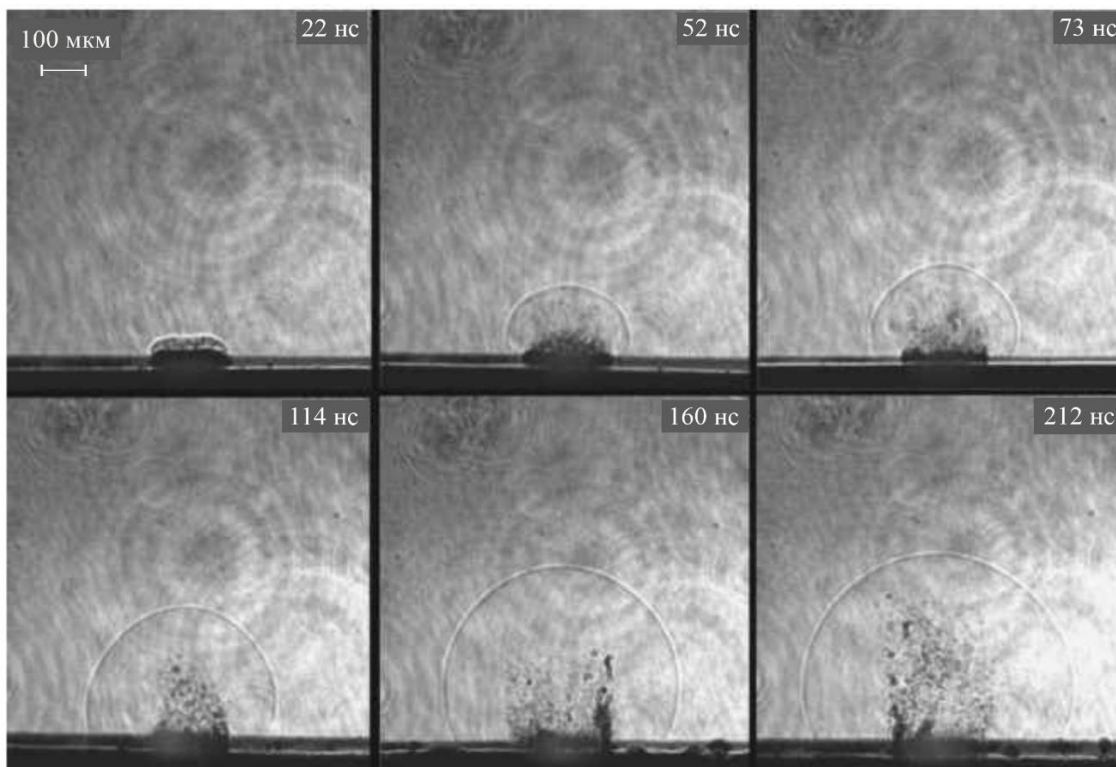


Рисунок 5.9 – Теневые изображения расширяющегося факела при абляции в режиме фазового взрыва

5.7 Вынос расплава под действием давления отдачи паров

При испарении материала на поверхность расплава действует давление паров. Это давление складывается из двух компонент: давление отдачи и давление бомбардировки. Вклад в давление отдачи формируется за счет испаряющихся атомов. Каждый испаряющийся атом имеет составляющую импульса, направленную перпендикулярно поверхности от неё. Вследствие закона сохранения импульса поверхность должна приобрести импульс, равный по величине, но направленный вглубь материала. Таким образом формируется давление отдачи. Давление бомбардировки же связано с передачей импульса от атомов пара, налетающих на поверхность. Если пар над жидкостью является насыщенным, давление бомбардировки равно давлению отдачи. В условиях лазерного воздействия преобладают процессы испарения, поэтому давление, действующее на поверхность связано в основном с давлением отдачи. Давление отдачи будет составлять $0.5p_s$ (p_s – давление насыщенного пара, соответствующее температуре поверхности расплава). Полное давление, оказываемое паром на поверхность расплава, будет несколько выше вследствие наличия обратного потока конденсирующихся атомов (см. раздел 5.3.), таким образом, можно записать, что $0.5p_s < p < p_s$ (здесь p – полное давление пара на поверхность).

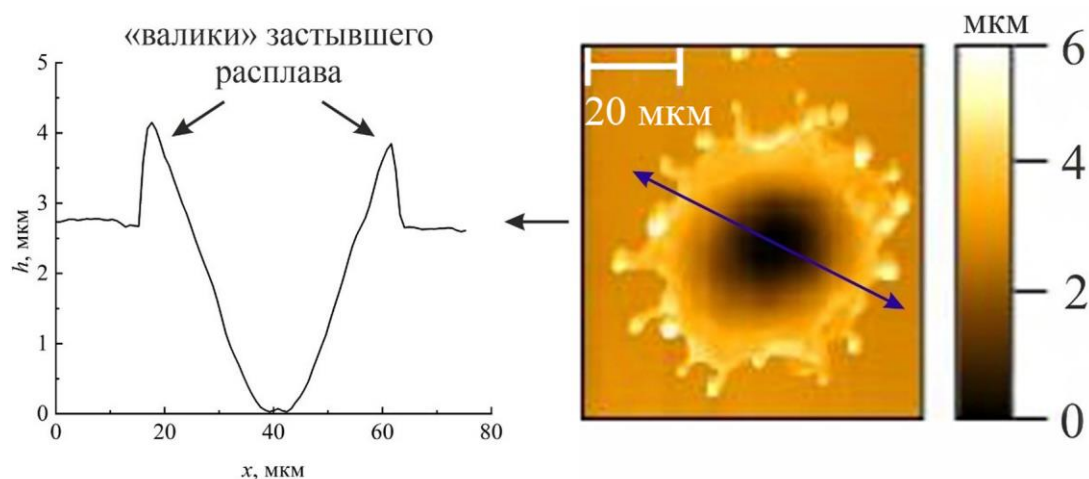


Рисунок 5.10 – Профиль (слева) и общий вид (справа) абляционного кратера, сформированного на титане при облучении наносекундным импульсом

Давление пара может приводить к прогибу ванны расплава, выдавливанию расплава на периферию абляционного кратера или даже к его разбрызгиванию. На рис. 5.10 показано изображение абляционного кратера, сформированного на титане после воздействия наносекундного лазерного импульса. Как видно из рисунка 5.10, по краям кратера сформировался валик застывшего расплава, выдавленного на периферию. Также видны застывшие брызги расплава. В целом эффекты выдавливания расплава хотя и повышают эффективность удаления материала из зоны лазерного воздействия, однако снижают качество обработки за счет формирования характерного валика по краям кратера и структур в виде застывших капель расплава. В целом сокращение длительности импульса приводит к уменьшению количества образующейся жидкой фазы и повышению качества обработки.

5.8 Лазерная абляция под слоем жидкости

За последнее время существенно возрос интерес к процессам лазерной абляции материалов, находящихся под слоем жидкости. Практический интерес здесь в значительной мере обусловлен возможностью формирования коллоидных растворов наночастиц, представляющих интерес для различного рода приложений (от фотоники до медицины). Кроме того, абляция под слоем жидкости используется в технологии лазерного ударного упрочнения материалов, когда упрочнение поверхностного слоя достигается за счет действия ударной волны давления на материал (другое название этой технологии – лазерный наклеп).

Рассмотрим особенности процесса наносекундной лазерной абляции металлов под слоем жидкости. Схематично основные стадии процесса, а также их характерные длительности изображены на рис. 5.11 (сверху). Первая стадия

представляет собой процесс нагрева мишени, её испарение и образование плазмы. Эта стадия сопровождается генерацией ударной волны в жидкости. Далее происходит расширение плазмы, её остывание и формирование тонкого слоя пара на границе с жидкостью. По мере остывания плазмы формируется кавитационный пузырь, состоящий из паров мишени, паров жидкости и конденсирующихся частиц. Расширение пузыря сопровождается падением давления в нем, и с определённого момента начинается его схлопывание (коллапс пузыря). После схлопывания пузыря возможно формирование нового пузыря с последующим его распадом на множество устойчивых микропузырей. На рис. 5.11 снизу показаны теневые микрофотографии, иллюстрирующие динамику кавитационного пузыря при наносекундной абляции титановой мишени в воде.

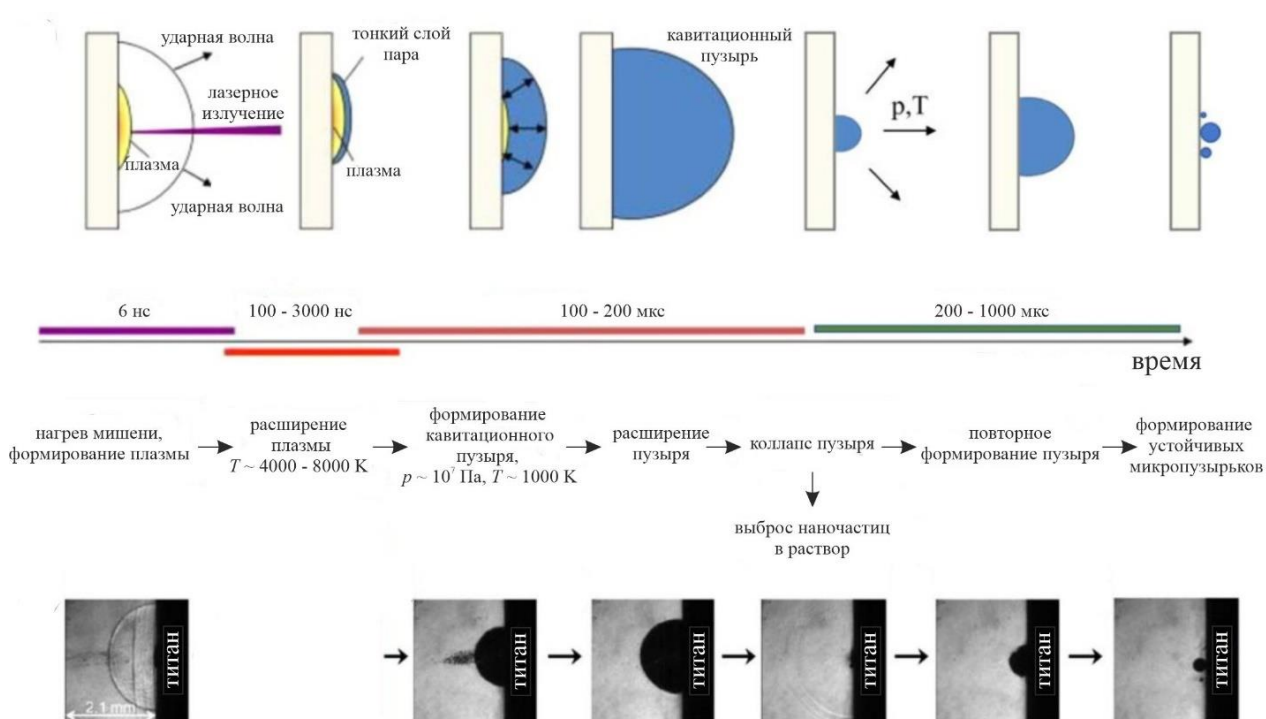


Рисунок 5.11 – Схематичное представление основных процессов, сопутствующих лазерной абляции металлов под слоем жидкости¹⁸

Отметим, что, несмотря на значительный интерес к процессам лазерной абляции под слоем жидкости, в настоящее время отсутствуют полные физико-математические модели всей описанной совокупности процессов.

¹⁸ Kanitz, A. Review on experimental and theoretical investigations of the early stage, femtoseconds to microseconds processes during laser ablation in liquid-phase for the synthesis of colloidal nanoparticles / A. Kanitz, M.R. Kalus, E.L. Gurevich, A. Ostendorf, S. Barcikowski, D. Amans // Plasma Sources Science and Technology. – 2019. – Vol. 28. – №. 10. – P. 103001.

Ударная волна, вызванная генерацией плазмы, формируется не только в жидкости, но и в самой мишени. При этом значения давлений могут быть настолько большими, что происходит пластическая деформация поверхностного слоя материала, приводящая к улучшению его прочностных характеристик. Это обстоятельство используется в т.н. технологии ударного лазерного упрочнения (лазерного наклепа). Обычно на поверхность металла дополнительно наносят легко испаряемое поглощающее покрытие и помещают его под слой жидкости (чаще всего воды). Формирующаяся в результате облучения мощным коротким лазерным импульсом на поверхности мишени плазма оказывает давление на мишень. При этом слой ограничивающей жидкости препятствует быстрому расширению плазмы и позволяет поддерживать более высокое давление.

5.9 Простая экспериментальная методика определения порога абляции и радиуса гауссова пучка

Приведем описание простой методики, позволяющей определить порог импульсной лазерной абляции материалов, а также радиус пучка с гауссовым профилем интенсивности¹⁹.

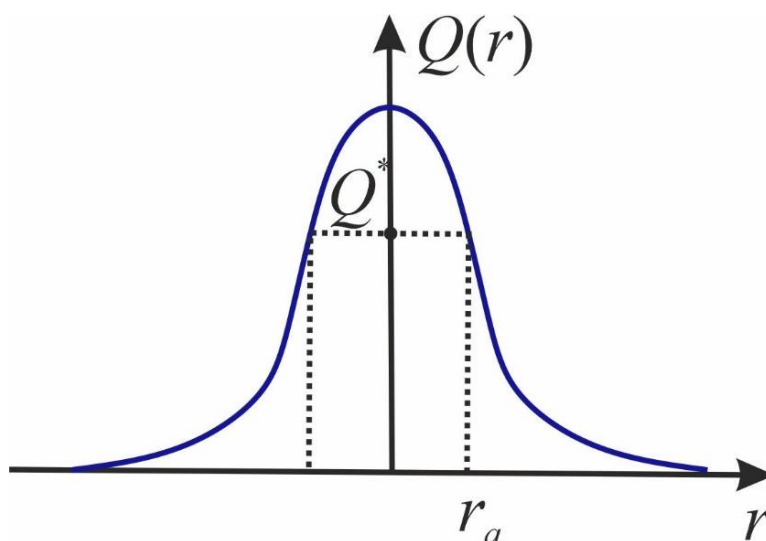


Рисунок 5.12 – Абляция гауссовым пучком

Ясно, что абляция будет наблюдаться в той части области пучка, где плотность энергии превышает пороговую плотность энергии Q^* (см. рис. 5.12).

Для гауссова пучка $Q(r) = \frac{E_p}{\pi r_0^2} e^{-\frac{r^2}{r_0^2}}$, где E_p – энергия импульса, r_0 – радиус пучка

¹⁹ Методика была предложена в работе: Liu, J.M. Simple technique for measurements of pulsed Gaussian-beam spot sizes / J.M. Liu // Optics Letters. – 1982. – Vol. 7. – № 5. – P. 196-198.

по уровню e^{-1} . Соответственно, $Q^* = \frac{E_p}{\pi r_0^2} e^{-\frac{r_a^2}{r_0^2}}$ (r_a – радиус абляционного кратера),

или $-\frac{r_a^2}{r_0^2} = \ln\left(\frac{Q^* \pi r_0^2}{E_p}\right)$. Оставим в левой части квадрат радиуса абляционного

кратера:

$$r_a^2 = r_0^2 \ln E_p - r_0^2 \ln(Q^* \pi r_0^2). \quad (5.11)$$

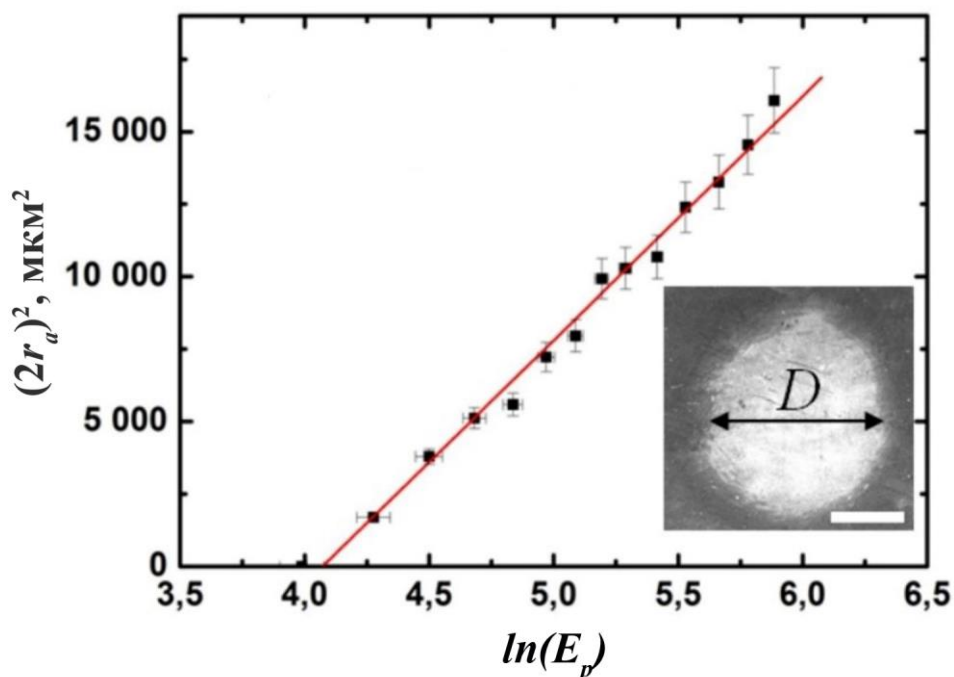


Рисунок 5.13 – Экспериментальная зависимость диаметра абляционного кратера от логарифма энергии импульса²⁰

Из (5.11) видно, что квадрат радиуса абляционного кратера линейно зависит от логарифма энергии импульса. Квадрат радиуса пучка при этом является угловым коэффициентом для данной зависимости, а пороговая плотность энергии определяется по точке пересечения с осью абсцисс. Таким образом, для определения радиуса гауссова пучка и пороговой плотности энергии необходимо получить экспериментальную зависимость радиуса абляционного кратера от энергии импульса. Далее нужно построить экспериментальную зависимость квадрата радиуса абляционного кратера от логарифма энергии импульса. Аппроксимировав полученную зависимость прямой, можно получить квадрат радиуса гауссова пучка как угловой

²⁰ Макаров, С.В. Нано- и микроstructuring поверхности металлов и полупроводников в воздухе при воздействии фемтосекундных лазерных импульсов [Текст]: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.21 / Макаров Сергей Владимирович. – М., 2014. – 149 с.

коэффициент полученной прямой. Далее по точке пересечения прямой с осью абсцисс можно найти пороговую плотность энергии.

На рис. 5.13 показан пример экспериментальной зависимости диаметра абляционного кратера от логарифма энергии импульса и её линейная аппроксимация.

5.10 Контрольные вопросы к Главе 5

1. Назовите механизмы испарительного разрушения материалов.
2. Чему равна скорость испарения плоской поверхности, нагретой до некоторой температуры, в вакуум?
3. Каким образом происходит обратная конденсация атомов при лазерном испарении?
4. Чем объясняется насыщение зависимости испаренной массы от плотности энергии в режиме нормального испарения?
5. Что представляет собой процесс фазового взрыва, и как его можно визуализировать в эксперименте?
6. Каким образом формируется давление отдачи паров, и как оно влияет на качество лазерной обработки?
7. Назовите стадии процесса наносекундной лазерной абляции под слоем жидкости.
8. Как экспериментально определить радиус гауссова пучка и порог абляции?

Глава 6. Взаимодействие импульсов сверхкороткой длительности с конденсированными средами

6.1 Общая характеристика взаимодействия импульсов сверхкороткой длительности с металлами

В металлах лазерное излучение поглощается главным образом на свободных электронах. Это, в первую очередь, приводит к увеличению их энергии, которую они могут в течение некоторого времени передавать решетке за счет электрон-ионных столкновений (электрон-фононного взаимодействия). Передача избыточной энергии от электронов к решетке из-за большой разницы в массах электронов и ионов требует большого числа столкновений и обычно занимает время $\sim 1 - 10$ пс. В рассмотренной выше тепловой модели нагрева конденсированной среды лазерными импульсами с длительностью свыше 1 нс электрон-фононное взаимодействие предполагалось быстрым (фактически мгновенным), а время теплового воздействия определялось длительностью лазерного импульса.

Особая ситуация возникает при воздействии сверхкоротких (пико-, фемтосекундных) лазерных импульсов. Действительно, если длительность лазерного импульса t_p мала или сравнима с характерным временем перераспределения энергии между электронами и решеткой, то нагрев электронной и решеточной подсистем следует рассматривать отдельно. Таким образом, при описании процессов нагрева металлов импульсами сверхкороткой длительности отдельно вводят электронную и решеточную температуры. В результате поглощения энергии лазерного импульса свободными электронами их температура повышается и становится выше температуры решетки. Далее за счет электрон-фононного взаимодействия происходит передача энергии от электронов к решетке, и их температуры выравниваются. Скорость передачи энергии от горячих электронов к решетке обычно записывают в виде:

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} = G(T_e - T_i), \quad (6.1)$$

где u_i – объемная плотность тепловой энергии решетки, T_e – температура электронов, T_i – температура решетки, G – коэффициент электрон-ионного теплообмена.

Коэффициент G является важнейшей характеристикой для описания ультракороткого лазерного воздействия на металлы и обычно имеет значения порядка $10^{10} - 10^{11}$ Вт/(см³·К), что соответствует времени выравнивания электронной и решеточной температур t_{ei} около 1 – 10 пс. Отметим, что под импульсами сверхкороткой длительности в дальнейшем мы и будем понимать импульсы, длительность которых меньше или сравнима со временем t_{ei} .

Таким образом, одной из основных особенностей взаимодействия сверхкоротких лазерных импульсов с металлами является то, что время перехода световой энергии в тепловую энергию решетки оказывается больше длительности импульса. Соответственно, нагревание решетки и все остальные тепловые процессы в ней (плавление, абляция) происходят после его окончания.

6.2 Двухтемпературная модель при сверхкоротком лазерном воздействии на металлы

Основным инструментом анализа нагрева металлов лазерными импульсами сверхкороткой длительности является так называемая двухтемпературная модель (ДТМ). Двухтемпературная модель нагрева была впервые предложена советским физиком С.И. Анисимовым в 70-х годах прошлого века, ее работоспособность была успешно подтверждена с появлением техники сверхкоротких импульсов. Модель состоит из двух связанных уравнений теплопроводности для электронной и решеточной подсистем, в которых учтен процесс передачи энергии от горячих электронов к решетке:

$$c_e \frac{\partial T_e}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} \left(k_e \frac{\partial T_e}{\partial x} \right) = \alpha A q_0 e^{-\alpha x} - G(T_e - T_i), \quad (6.2)$$

$$c_i \frac{\partial T_i}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} \left(k_i \frac{\partial T_i}{\partial x} \right) = G(T_e - T_i), \quad (6.3)$$

где $c_{e,i}$ – теплоемкость газа свободных электронов и решетки, соответственно, $k_{e,i}$ – электронная и решеточная теплопроводность, α – коэффициент поглощения, q_0 – плотность мощности импульса.

Граничные и начальные условия к уравнениям (6.2) и (6.3) в простейшем случае можно задать в виде:

$$\begin{aligned} k_e \frac{\partial T_e}{\partial x} \Big|_{x=0} &= 0 & k_i \frac{\partial T_i}{\partial x} \Big|_{x=0} &= 0 \\ T_e \Big|_{x=\infty} &= T_i \Big|_{x=\infty} = T_0 \\ T_e \Big|_{t=0} &= T_i \Big|_{t=0} = T_0 \end{aligned} \quad (6.4)$$

Важно отметить, что характеристики c_e , k_e и G сильно зависят от температуры. Это приводит к нелинейности системы уравнений двухтемпературной модели. Её решение в этом случае возможно получить только численными методами.

На рис. 6.1 показан типичный пример расчета электронной и решеточной температур при воздействии импульса фемтосекундной длительности на металл. Как видно, в течение импульса происходит существенный отрыв электронной температуры от решеточной: электронные температуры могут достигать значений свыше 10^4 К, в то время как решетка остаётся практически холодной.

Такие перегревы являются типичными при воздействии фемтосекундных импульсов, вызывающих плавление и абляцию металлов. На пикосекундном временном масштабе температуры электронов и решеток выравниваются. Дальнейшее остывание металла может быть описано обычным уравнением теплопроводности. Существенно отметить, что стадия остывания является наиболее длинной и определяется не длительностью импульса, как это имело место для случая облучения более длинными импульсами, а теплофизическими свойствами материала и размером прогретой на двухтемпературной стадии области.

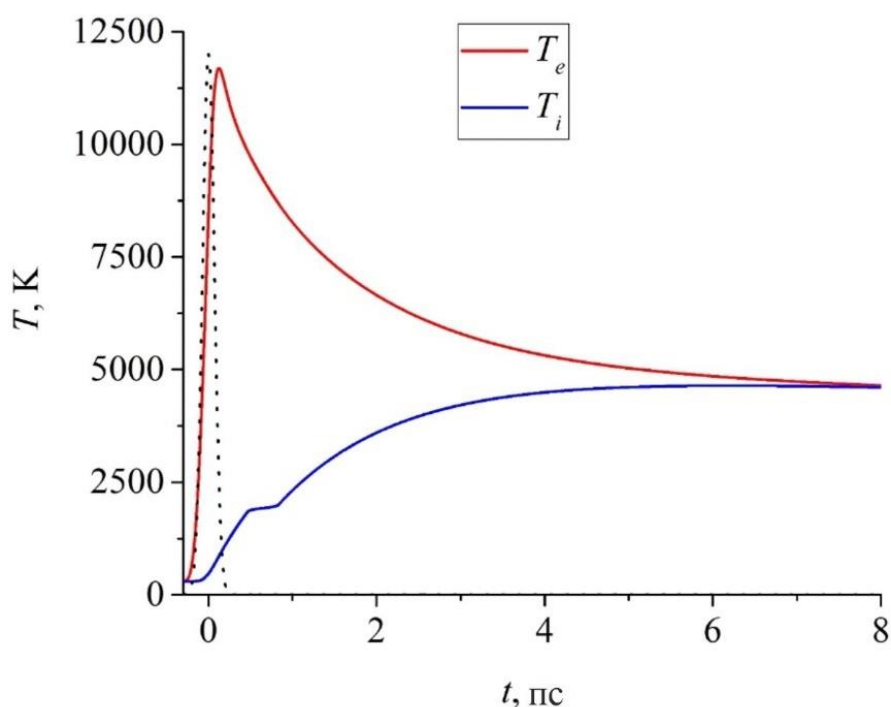


Рисунок 6.1 – Пример расчета нагрева металла лазерным импульсом фемтосекундной длительности (пунктиром показана временная форма импульса)

6.3 Применение методов молекулярной динамики для моделирования сверхбыстрого лазерного воздействия на металлы

Теоретический и экспериментальный анализ динамики воздействия сверхкороткого лазерного импульса на металлы (а также другие материалы) оказывается затрудненным по следующим причинам. Результаты экспериментального исследования динамики процессов, развивающихся в облучаемом материале при воздействии сверхкоротких лазерных импульсов, носят косвенный характер и требуют дополнительной интерпретации, которая опирается на те или иные теоретические представления. Зачастую судить о

динамике процессов приходится лишь по окончательному результату воздействия. Теоретический анализ также затруднен ввиду того, что воздействие сверхкороткого лазерного импульса может инициировать совокупность сложных взаимосвязанных процессов (сверхбыстрое плавление, откольная абляция, фазовый взрыв, конденсация капель/кластеров и т.п.), идущих в сильно неравновесных условиях. Анализ этих процессов в рамках известных термодинамических и кинетических моделей, развитых для случая более длинных лазерных воздействий, зачастую не может быть применен.

Наиболее полное описание всей совокупности процессов, инициированных в решетке действием сверхкороткого импульса, возможно в рамках метода молекулярной динамики²¹ (МД).

Метод молекулярной динамики позволяет изучать эволюцию во времени системы из большого числа частиц посредством решения системы классических уравнений движения для всех частиц системы. Применительно к рассматриваемому случаю воздействия сверхкороткого лазерного импульса на металлы под частицами понимаются атомы, составляющие кристаллическую решетку, находящиеся в области теплового влияния. Таким образом, решается система уравнений вида

$$m_j \frac{d^2 \mathbf{r}_j}{dt^2} = \mathbf{F}_j \quad j = 1, 2, \dots, N, \quad (6.5)$$

представляющая собой совокупность вторых законов Ньютона, записанных для каждого атома (\mathbf{r}_j – радиус вектор j -го атома, m_j – масса атома, \mathbf{F}_j – сила, действующая на j -ый атом). Сила, действующая на атом, складывается из сил межатомного взаимодействия (\mathbf{F}_j^{at}) и некоторых дополнительных «внешних» сил (\mathbf{F}_j^{ext}). Силы межатомного взаимодействия определяются через т.н. потенциал взаимодействия U :

$$\mathbf{F}_j^{at} = - \frac{\partial U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)}{\partial \mathbf{r}_j}. \quad (6.6)$$

В качестве примера потенциала межатомного взаимодействия рассмотрим так называемый потенциал Леннарда-Джонса: $U(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$, где r – расстояние между двумя взаимодействующими атомами, ε – глубина потенциальной ямы, σ – расстояние, на котором энергия взаимодействия равна 0 (см. рис. 6.2). Этот потенциал улавливает основные черты межатомного взаимодействия: на больших расстояниях имеется плавно меняющаяся сила притяжения ($U(r)$ возрастает), на малых расстояниях имеется быстро растущая сила отталкивания ($U(r)$ убывает), есть некоторое положение равновесия,

²¹ Речь будет идти о методе классической молекулярной динамики.

соответствующее минимуму $U(r)$. Параметры потенциала ε и σ могут быть связаны с экспериментально определяемыми величинами: модулем упругости, скоростью звука и др. На практике для более точного описания обычно используются более сложные потенциалы. Фактически потенциал взаимодействия — это единственная характеристика, которую требуется задать в методе молекулярной динамики. Все механические и термодинамические свойства материала неявно содержатся в потенциале взаимодействия.

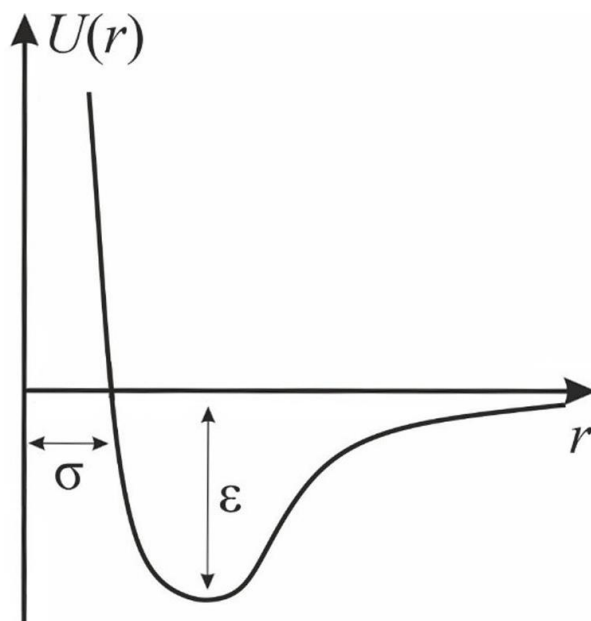


Рисунок 6.2 – Потенциал Леннарда-Джонса

Таким образом, основное достоинство метода МД состоит в том, что для его использования необходимо определить лишь детали взаимодействий между отдельными атомами или молекулами в изучаемой системе, и не требуется каких-либо предположений о характере изучаемых процессов или макроскопических феноменологических законов, имеющих, как правило, сравнительно узкую область применимости.

Область применения метода МД ограничивается необходимостью использования для вычислений значительных компьютерных ресурсов, прежде всего, процессорного времени. В настоящее время имеется возможность моделирования системы, состоящей из нескольких миллионов (и даже выше) атомов и эволюционирующей в течение времени вплоть до микросекунд. Этих возможностей вполне достаточно для моделирования динамики процессов, инициированных ультракоротким лазерным воздействием на конденсированные среды.

Рассмотрим более детально, как именно применяется метод молекулярной динамики для моделирования воздействия сверхкороткого лазерного импульса на металлы. Поскольку в методе МД возможно моделирование только атомной

подсистемы, то уравнение теплопроводности для электронов двухтемпературной модели (6.2) остается неизменным. Уравнение теплопроводности для решеточной подсистемы в области, подвергнутой тепловому воздействию, заменяется на молекулярно-динамическое моделирование движения атомов (см. рис. 6.3). Как правило, ограничения на размер расчетной области в методе МД делает практически невозможным прямое моделирование процессов, происходящих в пределах всего пятна облучения (обычно $\sim 10 - 100$ мкм). Обычно в этом случае область МД расчета представляет собой небольшой объем внутри пятна облучения, как это показано на рис. 6.3. Расчетная область дополнительно разбивается на ячейки, каждая из которых взаимодействует с электронной подсистемой. Учет передачи энергии от горячих электронов к решетке учитывается посредством введения дополнительной силы, действующей на атом (слагаемое $\xi m_j v_j^T$, v^T – тепловая скорость электронов). На нижней границе расчетной области, в которой используется молекулярная динамика, ставятся специальные граничные условия с передачей давления и переносом тепла. На боковых стенках задаются периодические граничные условия.

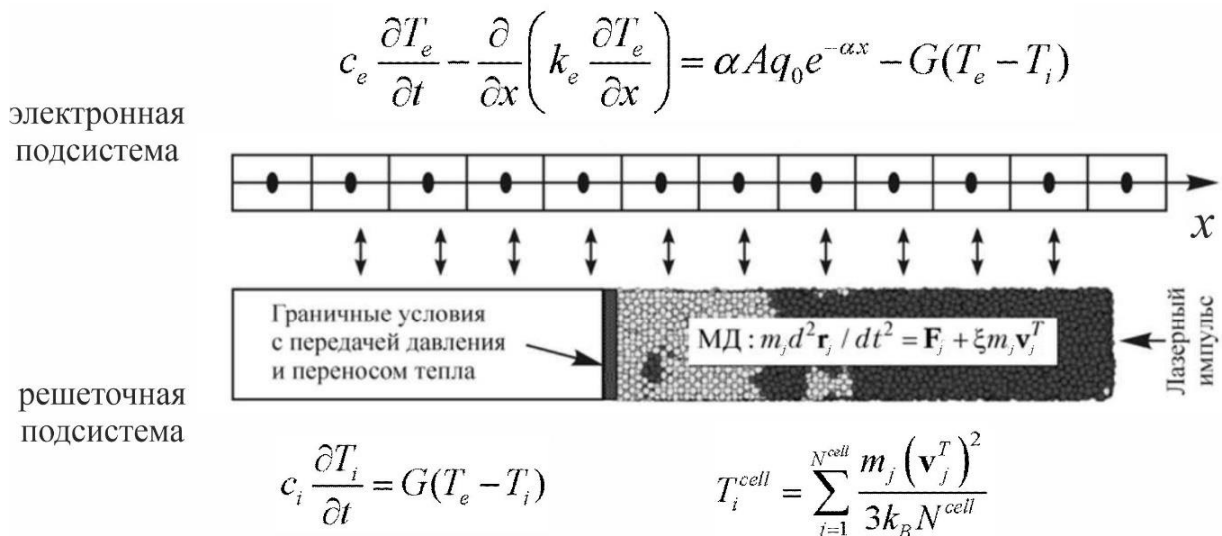


Рисунок 6.3 – Схема применения метода молекулярной динамики к моделированию воздействия сверхкороткого лазерного импульса на металлы (N^{cell} – число атомов в расчетной ячейке)²²

Описанный подход, сочетающий уравнения классической двухтемпературной модели и метод классической молекулярной динамики, сокращенно называется МД-ДТМ подходом. В настоящее время он широко

²² Булгаков, А.В. Синтез наноразмерных материалов при воздействии мощных потоков энергии на вещество [Текст] / А.В. Булгаков, Н.М. Булгакова, И.М. Бураков, Н.Ю. Быков. – Новосибирск: Институт теплофизики СО РАН, 2009. – 461 с.

используется для анализа процессов сверхбыстрого плавления и абляции металлов лазерными импульсами субпикосекундной длительности.

6.4 Анализ процессов плавления металлов при воздействии сверхкоротких лазерных импульсов методами молекулярной динамики

Проанализируем особенности процесса плавления металла при воздействии лазерного импульса сверхкороткой длительности в рамках комбинированного МД-ДТМ подхода.

Рассматривается свободная пленка никеля толщиной 50 нм. На рис. 6.4 показано сравнение рассчитанных в рамках ДТМ и МД-ДТМ подхода электронных и решеточных температур для лицевой и задней стороны пленки. Режим лазерного облучения пленки соответствует её нагреву выше температуры плавления на обеих сторонах. Учет плавления в рамках ДТМ осуществлялся традиционным (характерным для квазистационарного плавления) образом: при достижении температуры плавления рост температуры прекращается до тех пор, пока решетке не будет передана энергия, определяемая удельной теплотой плавления. Это обеспечивает наличие участков плато на графиках решеточной температуры. В рамках МД-ДТМ подхода процесс плавления рассчитывается непосредственно исходя из уравнений движения атомов. Как видно, в МД-ДТМ подходе участки плато отсутствуют, происходит перегрев металла выше температуры плавления, при этом важным фактором, оказывающим влияние на кинетику плавления, является давление.

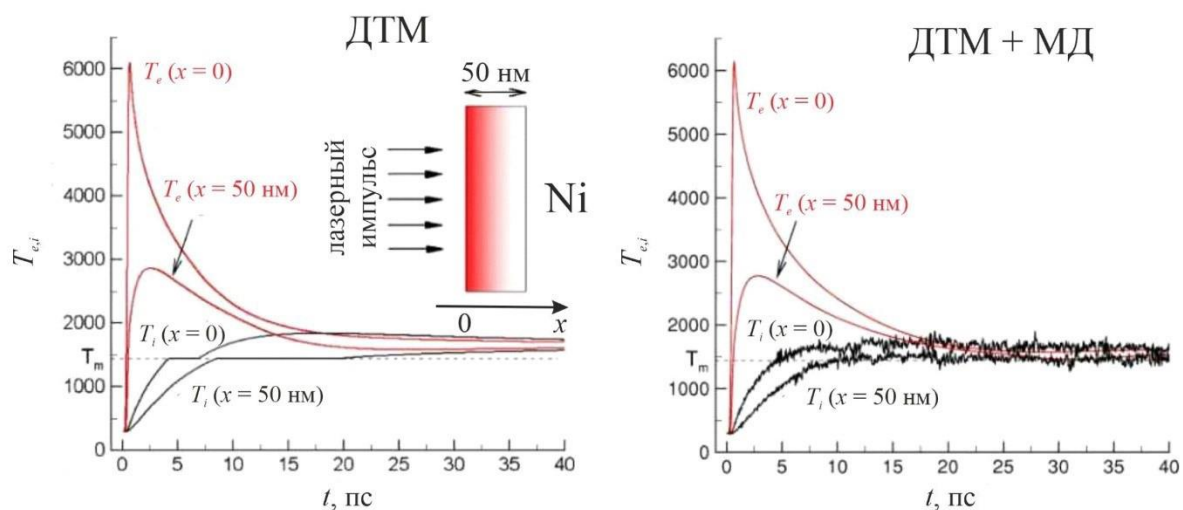


Рисунок 6.4 – Сравнение результатов расчетов температур пленки никеля, выполненных в рамках ДТМ и МД-ДТМ подхода²³

²³ Ivanov, D.S. Combined atomistic-continuum modeling of short-pulse laser melting and disintegration of metal films / D.S. Ivanov, L.V. Zhigilei // Physical Review B. – 2003. – Vol. 68. – №. 6. – P. 064114.

На рис. 6.5. показана рассчитанная эволюция структуры пленки во времени после окончания действия лазерного импульса вблизи лицевой и задней сторон пленки. Скорость подвода энергии к решетке выше на облучаемой стороне пленки, поэтому плавление, как и ожидалось, начинается именно на ней. Выделяют гомогенное и гетерогенное зарождение фаз. Гомогенным считается зарождение новой фазы, происходящее совершенно случайным образом в разных местах объема исходной фазы, т.е. образование критических зародышей является результатом хаотичного теплового движения, и их возникновение носит вероятностный характер. Зарождение на имеющихся поверхностях раздела с другими фазами принято называть гетерогенным. Согласно расчету методом МД, результаты которого представлены на рис. 6.5, имеет место как гетерогенное плавление (фронт плавления продвигается от поверхности вглубь пленки), так и гомогенное (происходит образование зародышей расплава в объеме пленки). Спустя некоторое время плавление начинается и на задней стороне пленки. В этом случае имеет место гетерогенное плавление. Таким образом, в зависимости от скорости подвода энергии к решетке при воздействии импульсов сверхкороткой длительности возможно как гетерогенное (поверхностное) плавление, так и гомогенное (объемное), их относительные вклады определяются скоростью нагрева решетки.

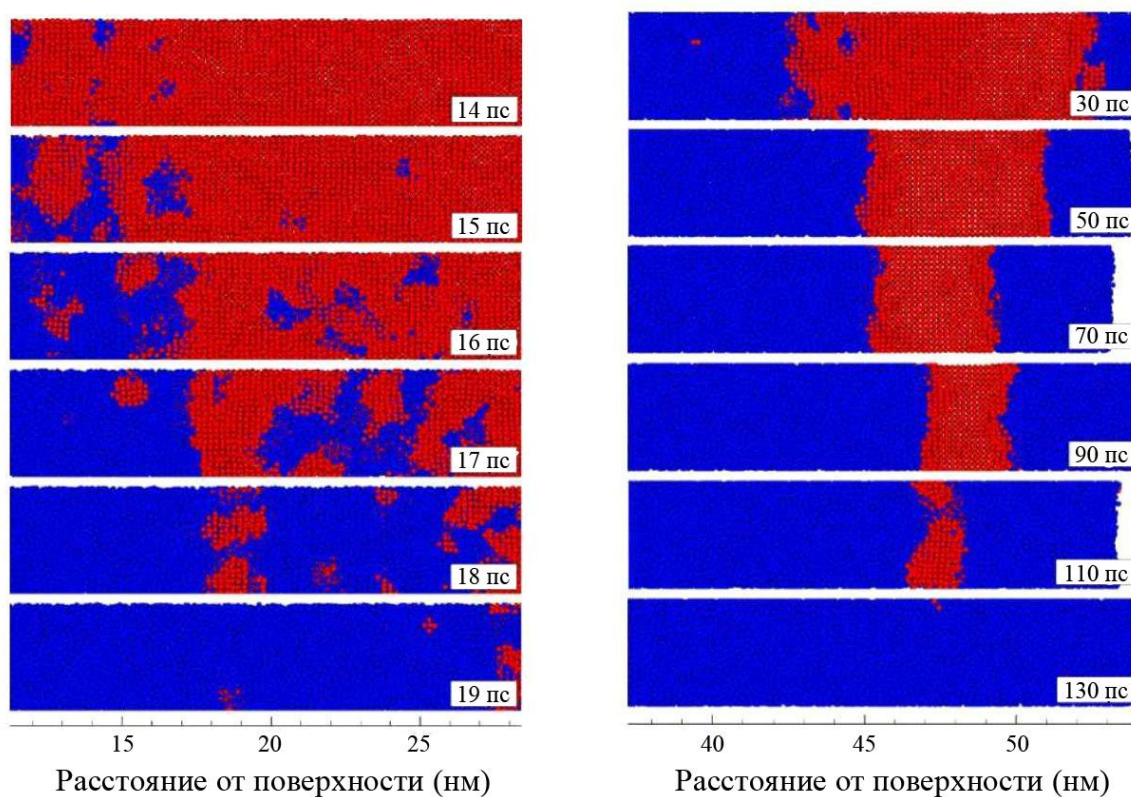


Рисунок 6.5 – Результаты молекулярно-динамического расчета кинетики сверхбыстрого плавления пленки Ni (красные атомы соответствуют кристаллической структуре, синие – расплаву)²³

6.5 Анализ процессов абляции металлов при воздействии сверхкоротких лазерных импульсов методами молекулярной динамики

При воздействии лазерных импульсов сверхкороткой длительности выделяют два основных механизма абляции: откольный механизм (спалляция, фотомеханическая абляция) и фазовый взрыв. Откольный механизм абляции характерен для сравнительно невысоких плотностей энергии импульса (около порога абляции). Повышение плотности энергии приводит к смене механизма абляции на фазовый взрыв. В отличие от наносекундного диапазона длительностей импульса процессы нормального испарения не вносят существенного вклада в удаление материала для случая ультракоротких лазерных импульсов.

Рассмотрим вначале более детально процесс откольной абляции. Быстрый нагрев решетки за счет передачи ей энергии от горячих электронов, нагретых ультракоротким импульсом, приводит к сильному росту давления в поверхностных слоях материала (вследствие очень высокой скорости нагрева можно считать, что нагрев идет практически изохорически). В дальнейшем происходит быстрое расширение нагретой области в направлении свободной границы. Взаимодействие напряжений сжатия со свободной поверхностью облучаемого образца может привести к появлению достаточно больших растягивающих напряжений, способных приводить к отрыву поверхностного слоя материала, который к этому моменту уже находится в расплавленном состоянии. Таким образом, процесс откольной абляции представляет собой отделение тонкого целостного слоя расплава от основного объема материала и его движение от поверхности.

На рис. 6.6 показаны результаты молекулярно-динамического моделирования процесса откольной абляции алюминия для различных плотностей энергии сверхкороткого лазерного импульса. Как видно из рисунка, при малых плотностях энергии под поверхностью начинают формироваться пустоты, однако откол ещё не происходит (рис. 6.6a). При повышении плотности энергии импульса начинает формироваться откольный слой. Дальнейшее повышение плотности энергии импульса приводит к снижению толщины откольного слоя.

Ещё большее повышение плотности энергии импульса приводит к тому, что откольный слой исчезает, и абляция происходит путем выброса парокапельной смеси. Этот режим абляции соответствует фазовому взрыву. Результаты молекулярно-динамического моделирования в этом случае для алюминия показаны на рис. 6.7.

Несмотря на то, что в рамках МД-ДТМ подхода оказывается затруднительным моделирование динамики атомов внутри всей области лазерного пятна, можно восстановить общую картину абляции лазерным

импульсом с неоднородным распределением плотности мощности (например, гауссовым) следующим образом. Проводится МД-ДТМ расчет для различных плотностей энергий, далее полученные расчетные области располагаются в соответствии с профилем плотности энергии в пучке. На рис. 6.8 показан пример такого сопоставления. Как видно, в центре гауссова пучка идет абляция в режиме фазового взрыва, а на краях – в режиме откольной абляции. Можно отметить характерные значения скорости отлета откольного слоя, составляющие от 390 до 1760 м/с и возрастающие при переходе к центру пучка.

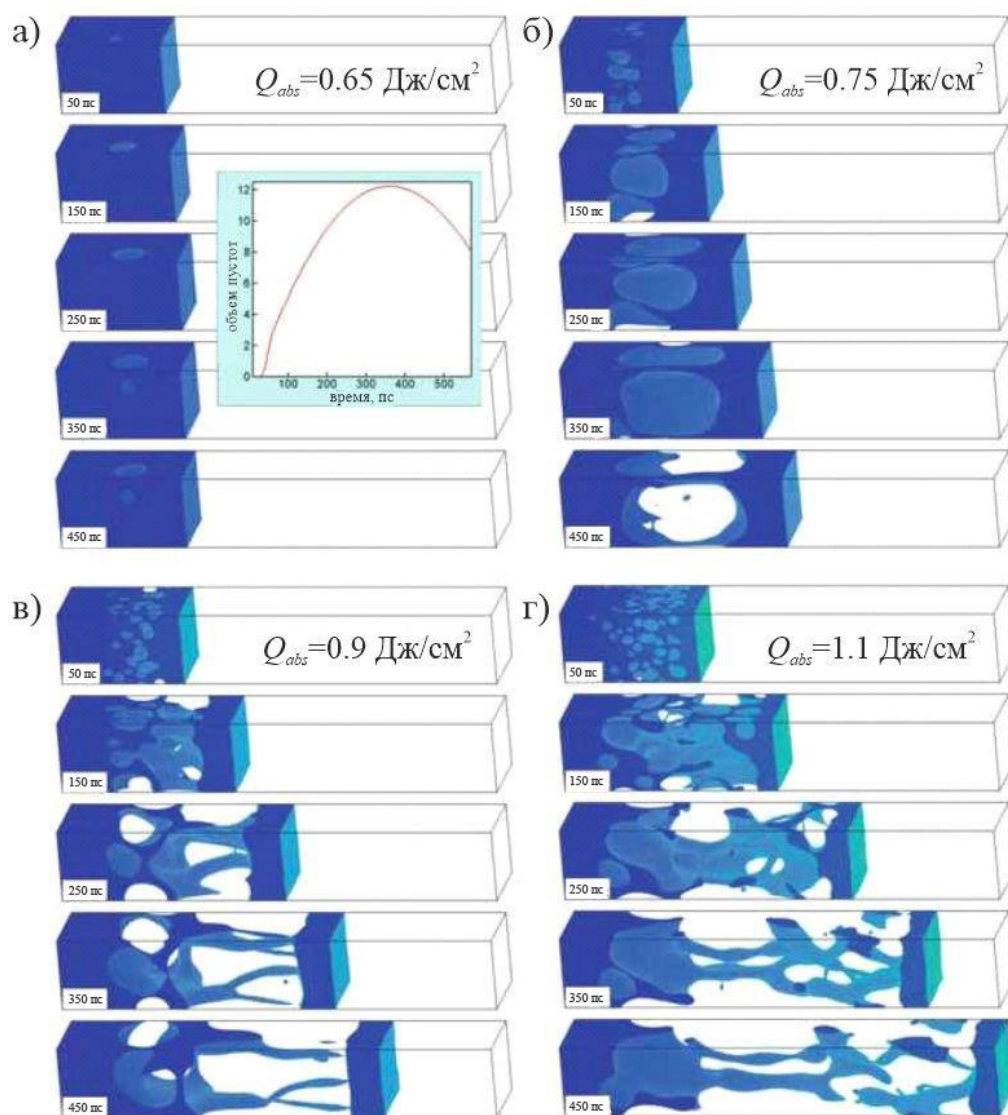


Рисунок 6.6 – Молекулярно-динамическое моделирование откольной абляции алюминия при различных плотностях энергии сверхкороткого лазерного импульса ($t_p = 100$ фс) (на вставке зависимость объема образующихся пустот от времени)²⁴

²⁴ Wu, C. Microscopic mechanisms of laser spallation and ablation of metal targets from large-scale molecular dynamics simulations / C. Wu, L.V. Zhigilei // Applied Physics A. – 2014. – Vol. 114. – №. 1. – P. 11-32.

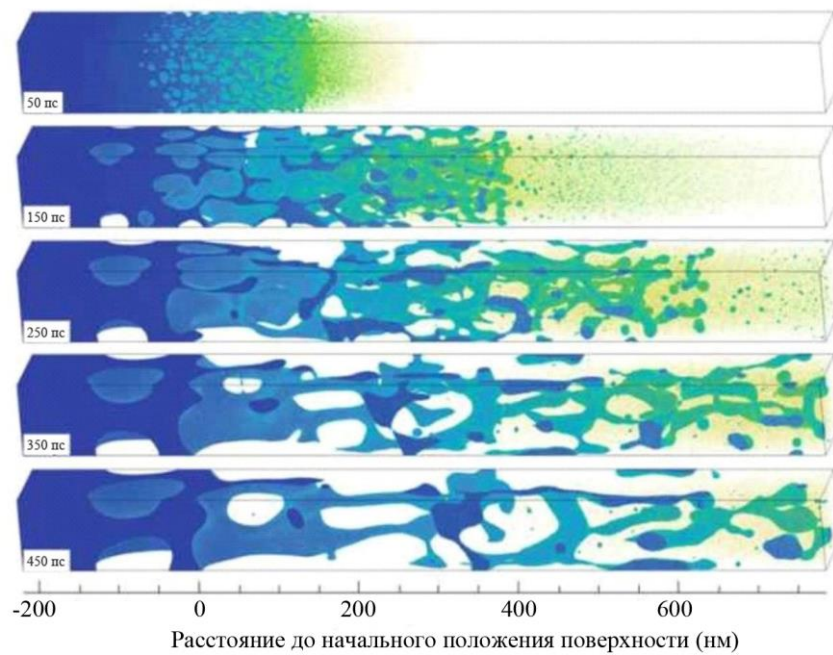


Рисунок 6.7 – Результаты молекулярно-динамического моделирования абляции алюминия в режиме фазового взрыва после воздействия ультракороткого лазерного импульса ($t_p = 100$ фс)²⁴

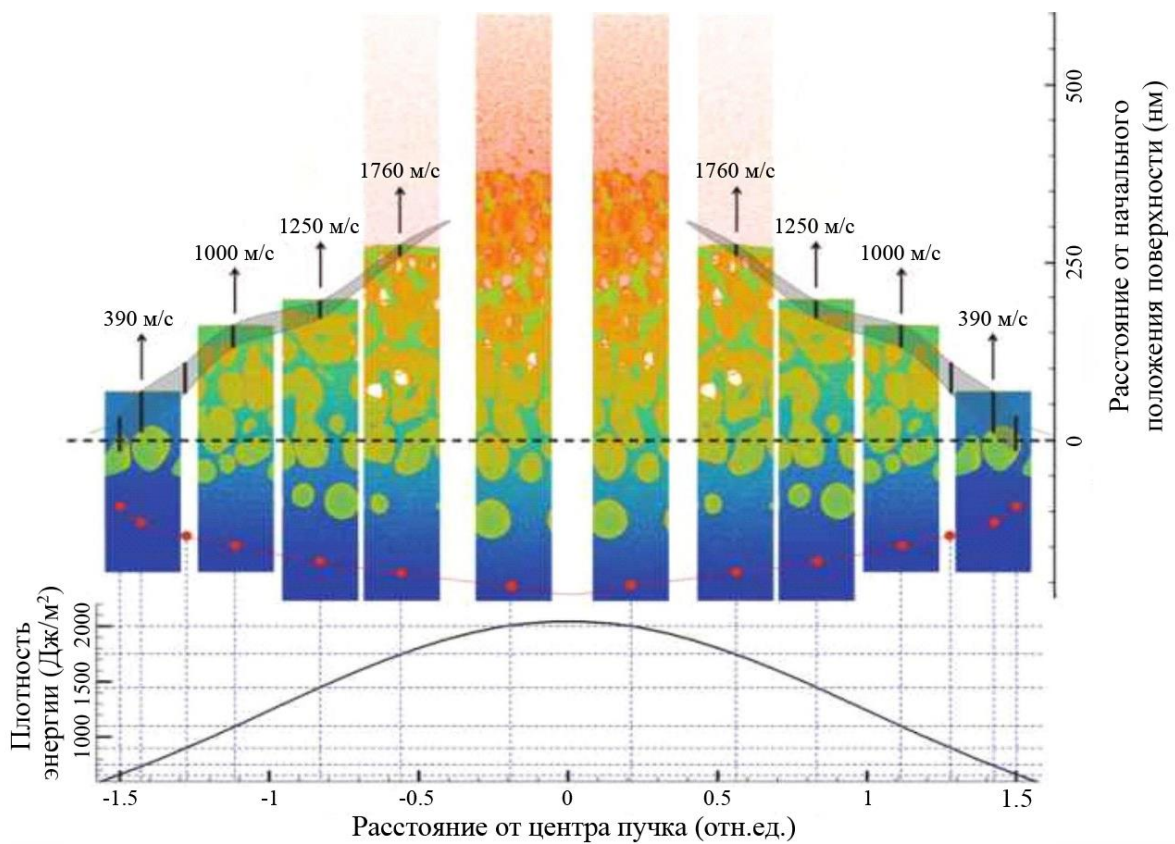


Рисунок 6.8 – Результаты молекулярно-динамических расчетов сверхбыстрой абляции алюминия пучком с гауссовым профилем интенсивности²⁴

6.6 Особенности взаимодействия лазерных импульсов сверхкороткой длительности с полупроводниками и диэлектриками. Объемная модификация прозрачных материалов

В металлах энергия сверхкороткого лазерного импульса преимущественно поглощается свободными электронами. В случае полупроводниковых и диэлектрических материалов на начальных этапах действия сверхкороткого импульса поглощение происходит преимущественно вследствие межзонных переходов. При этом, ввиду того что для сверхкоротких лазерных импульсов характерны высокие интенсивности, возрастает вероятность многофотонных процессов. В элементарном акте k -фотонного поглощения происходит «одновременное» поглощение k фотонов. Вероятность такого процесса пропорциональна интенсивности излучения в степени k . В этом случае для межзонного поглощения должно выполняться условие $k\hbar\omega > E_g$ (E_g – ширина запрещенной зоны). В результате межзонного поглощения растет концентрация свободных носителей: происходит фотоионизация. По мере роста концентрации становятся существенными процессы внутрizonного поглощения, которые приводят к нагреву (повышению температуры) свободных носителей. Как и в случае металлов, время передачи энергии от нагретых электронов к решетке для случая сверхкоротких лазерных импульсов становится меньше их длительности. Поэтому нагрев электронной и решеточной подсистем следует рассматривать по отдельности.

Наиболее простой теоретический подход к описанию нагрева полупроводников и диэлектриков в подобных условиях заключается в совместном решении уравнения для концентрации неравновесных носителей, учитывающего процессы ионизации, рекомбинации, диффузии, и системы уравнений двухтемпературной модели.

Изменение концентрации фотовозбужденных носителей n_e вследствие k -фотонного поглощения и рекомбинационных процессов будет описываться уравнением:

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} = \frac{\alpha_k q^k}{k\hbar\omega} - R_e, \quad (6.7)$$

где α_k – коэффициент k -фотонного поглощения, R_e – скорость рекомбинации.

Типичные значения концентрации фотовозбужденных носителей, достигаемые в полупроводниках и диэлектриках при воздействии сверхкоротких лазерных импульсов с плотностями мощности вблизи и выше порогов разрушения, составляют $10^{21} - 10^{22} \text{ см}^{-3}$, что уже сопоставимо с концентрацией электронов проводимости в металлах ($10^{22} - 10^{23} \text{ см}^{-3}$). При таких высоких уровнях фотовозбуждения преобладающим механизмом рекомбинации является, как правило, трехчастичная Оже-рекомбинация.

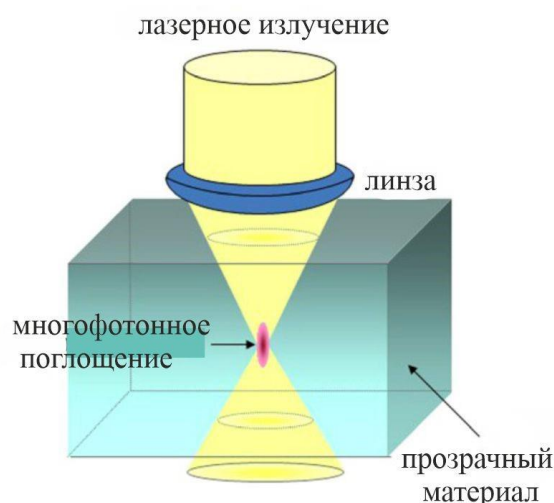


Рисунок 6.9 – Схема модификации прозрачного материала ультракороткими лазерными импульсами внутри объема²⁵

Важно отметить, что благодаря нелинейному (многофотонному) поглощению сверхкороткого лазерного импульса становится возможной модификация изначально прозрачных материалов внутри объема. Для этого ультракороткий лазерный импульс фокусируется внутрь объема прозрачного материала (см. рис. 6.9). На поверхности материала интенсивность излучения мала, и он прозрачен для излучения. В фокальной области интенсивность увеличивается, растет вероятность многофотонных процессов ($\sim q^k$), и, соответственно, в ней происходит поглощение. Поглощение излучения приводит к генерации свободных носителей (электрон-дырочной плазмы), которые в свою очередь также начинают поглощать излучение. В результате поглощение энергии лазерного излучения в фокальной области приводит к различного рода локальной модификации материала внутри объема.

6.7 Экспериментальные методы исследования динамики инициированных воздействием сверхкороткого лазерного импульса процессов

Экспериментальное исследование динамики процессов, инициированных воздействием сверхкороткого лазерного импульса и идущих на пикосекундном временном масштабе, возможно в рамках т.н. методики «накачка-зондирование» («pump-probe»). Идея заключается в том, что используются два импульса, следующие друг за другом с варьируемой временной задержкой (~ 100 фс – 100 пс): первый имеет высокую интенсивность и оказывает непосредственно «силовое» воздействие на материал; второй импульс (пробный), следующий с

²⁵ Sugioka, K. Femtosecond laser three-dimensional micro- and nanofabrication / K. Sugioka, Y. Cheng // Applied physics reviews. – 2014. – Vol. 1. – №. 4. – P. 041303.

некоторой временной задержкой, имеет низкую интенсивность, не приводящую к инициированию каких-либо процессов в материале. Обычно исходный импульс лазера разделяют на два с помощью полупрозрачного зеркала и по разным путям направляют на мишень. Временная задержка между импульсами будет равна $\Delta t = \Delta l / c_0$ (Δl – разность хода импульсов, c_0 – скорость света) и, например, при $\Delta l \sim 100$ мкм (регулируется с помощью микрометрической подвижки) составит ~ 330 фс. В эксперименте определяется коэффициент отражения или пропускания пробного импульса. Повторяя эксперимент при различных задержках пробного импульса, можно восстановить динамику изменения отражения (или пропускания) материала после воздействия импульса накачки с высоким временным разрешением. По измеренному коэффициенту отражения или пропускания можно делать выводы о характере протекания физических процессов, инициированных в материале действием сверхкороткого лазерного импульса.

Рассмотрим более детально результаты одного из таких экспериментов по измерению динамики коэффициента отражения монокристаллического кремния после облучения мощным фемтосекундным импульсом. Принципиальная схема эксперимента приведена на рис. 6.10. В качестве импульса накачки использовался лазерный импульс длительностью 120 фс на длине волны 625 нм (вторая гармоника), в качестве пробного – импульс основной гармоники (1250 нм) хром-форстеритового лазера. На рис. 6.11 показаны зависимости коэффициента отражения пробного импульса от временной задержки для различных плотностей энергии импульса накачки. Из рисунка видно, что зависимость коэффициента отражения кремния от времени проходит в несколько этапов. На первом этапе коэффициент отражения кремния меняется в результате генерации плотной электрон-дырочной плазмы ($n_e \sim 10^{21}$ см⁻³). В случае малых плотностей энергии накачки ($Q_0 = 0.35Q^*$) значение коэффициента отражения ниже начального вследствие плазменной компенсации вещественной части диэлектрической проницаемости (см. Главу 2 первой части настоящего пособия). В случае больших плотностей энергии импульса накачки значение коэффициента отражения может заметно превышать начальное (переход к металлическому отражению). Далее вследствие рекомбинационных процессов при плотностях энергии импульса накачки $Q_0 = 0.35Q^*$ и $Q_0 = 0.45Q^*$ коэффициент отражения стремится к начальному значению. Однако при $Q_0 = 0.55Q^*$ спустя несколько пикосекунд коэффициент отражения продолжает расти и стабилизируется на значении, превышающем значение начального коэффициента отражения кремния. Это объясняется плавлением поверхности кремния, расплав которого обладает высоким отражением.

Путем обработки полученных данных по динамике изменения коэффициента отражения пробного импульса можно оценить достигаемые в эксперименте значения концентрации электрон-дырочной плазмы и определить

характерное время её рекомбинации (преобладающим механизмом рекомбинации при этом будет являться трехчастичная Оже-рекомбинация).

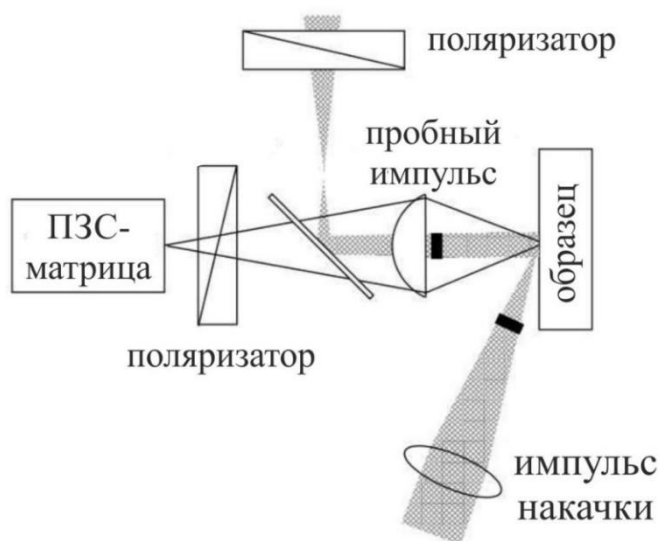


Рисунок 6.10 – Схема эксперимента по схеме «накачка-зондирование» для определения динамики изменения коэффициента отражения монокристаллического кремния после воздействия сверхкороткого лазерного импульса²⁶

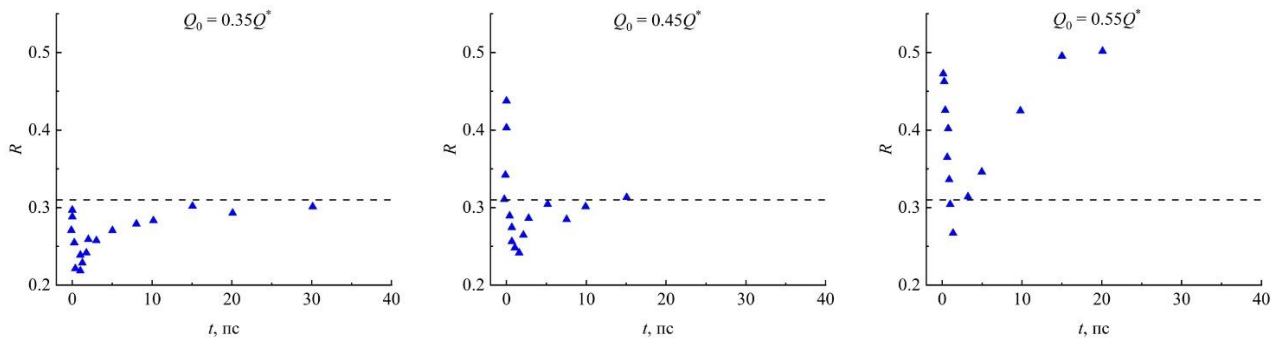


Рисунок 6.11 – Зависимости коэффициента отражения пробного импульса от временной задержки для различных плотностей энергии импульса накачки (Q^* – порог абляции кремния, пунктиром показано начальное значение коэффициента отражения кремния на длине волны пробного импульса)

6.8 Контрольные вопросы к Главе 6

1. Что является одной из основных особенностей взаимодействия сверхкоротких лазерных импульсов с металлами?

²⁶ Ashitkov, S.I. Ultrafast structural transformations in graphite / S.I. Ashitkov, M.B. Agranat, P.S. Kondratenko [et al.] // Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters. – 2002. – Vol. 75. – P. 87-90.

2. Что представляет собой двухтемпературная модель?
3. Чем определяется стадия остывания после воздействия сверхкоротких лазерных импульсов?
4. В чем заключается суть метода классической молекулярной динамики?
5. Что такое гомогенное и гетерогенное плавление?
6. Назовите два основных механизма абляции при воздействии сверхкоротких лазерных импульсов.
7. Благодаря чему возможна объемная модификация прозрачных материалов под действием сверхкоротких лазерных импульсов?
8. В чем заключается идея метода «накачка-зондирование»?

Список рекомендуемой литературы

1. Анисимов, С.И. Действие излучения большой мощности на металлы [Текст] / С.И. Анисимов, Я.А. Имас, Г.С. Романов, Ю.В. Ходыко; под ред. А.М. Бонч-Бруевича и М.А. Ельяшевича. – М.: Наука, 1970. – 272 с.
2. Либенсон, М.Н. Лазерно-индуцированные оптические и термические процессы в конденсированных средах и их взаимное влияние [Текст]: [монография] / М.Н. Либенсон; СПбГУ ИТМО. – СПб.: Наука, 2007. – 422, [1] с.
3. Laser-Induced Thermal Processes: Heat Transfer, Generation of Stresses, Melting and Solidification, Vaporization, and Phase Explosion / M.V. Shugaev, M. He, Y. Levy [et al.] // In: Handbook of Laser Micro- and Nano-Engineering / K. Sugioka (ed.) – Springer Nature Switzerland AG, 2021. – P. 83-163.
4. Коротеев, Н.И. Физика мощного лазерного излучения [Текст] / Н.И. Коротеев, И.Л. Шумай. – М.: Наука, 1991. – 309, [1] с.

Приложение 1. Асимптотическая оценка интегралов вида

$$\int_a^b f(t) e^{\lambda g(t)} dt$$

Для получения простых аналитических оценок толщин окисла, формирующегося при импульсном лазерном облучении, нам потребовалось вычисление интеграла от активационной экспоненты, имеющего вид (для случая Вагнеровского окисления):

$$I_0 = \int_0^t e^{-\frac{T_a}{T(t)}} dt, \quad (\text{П1-1})$$

где $T(t)$ – некоторая известная функция времени.

Особенностью подынтегральной функции является то, что при $T_a \gg T(t)$ она очень резко возрастает при повышении $T(t)$, и основной вклад в интеграл будут давать промежутки времени когда температура близка к максимальной. Эта особенность позволяет получить сравнительно простые оценки интеграла (П1-1).

Интеграл (П1-1) является частным случаем более общего интеграла вида

$$I = \int_a^b f(t) e^{\lambda g(t)} dt, \quad (\text{П1-2})$$

где $f(t)$ и $g(t)$ некоторые функции, а λ – большое положительное число.

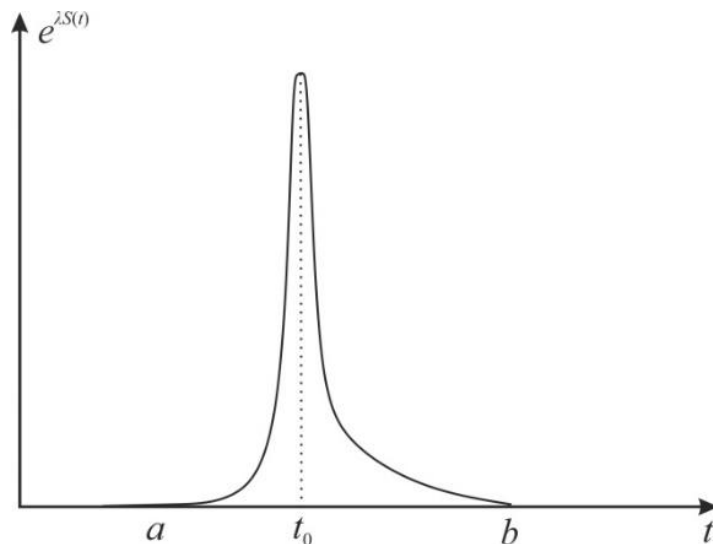


Рисунок П8-1 – Схематичное изображение графика функции $e^{\lambda g(t)}$

Пусть функция $g(t)$ при $a \leq t \leq b$ имеет единственный максимум в точке $t = t_0$, тогда функция $e^{\lambda g(t)}$ также будет иметь максимум в этой же точке, который будет тем резче, чем больше λ (см. рис. П1-1). Тогда интеграл по промежутку

$a \leq t \leq b$ можно заменить на интеграл по некоторой ε -окрестности точки t_0 . При этом в подынтегральном выражении достаточно заменить $f(t)$ на $f(t_0)$, а функцию $g(t)$ в ε -окрестности точки t_0 разложить в ряд Тейлора, ограничившись первой ненулевой поправкой к значению $g(t_0)$.

Рассмотрим вначале случай, когда максимум функции $g(t)$ достигается внутри промежутка интегрирования, т.е. $a < t_0 < b$. В соответствии с

вышесказанным полагаем, что $f(t) \approx f(t_0)$, а $g(t) \approx g(t_0) + \frac{g''|_{t=t_0}}{2}(t-t_0)^2$ ($g''|_{t=t_0} < 0$). Тогда получим, что

$$\int_a^b f(t) e^{\lambda g(t)} dt = \int_{t_0-\varepsilon}^{t_0+\varepsilon} f(t_0) e^{\lambda \left(g(t_0) + \frac{g''|_{t=t_0}}{2}(t-t_0)^2 \right)} dt = f(t_0) e^{\lambda g(t_0)} \int_{t_0-\varepsilon}^{t_0+\varepsilon} e^{-\lambda \frac{|g''|_{t=t_0}|}{2}(t-t_0)^2} dt.$$

После замены переменной интегрирования на $\beta = \sqrt{\lambda \frac{|g''|_{t=t_0}|}{2}}(t-t_0)$ последний интеграл преобразуется к виду $f(t_0) e^{\lambda g(t_0)} \sqrt{\frac{2}{\lambda |g''|_{t=t_0}|}} \int_{-\varepsilon \sqrt{0.5 \lambda |g''|_{t=t_0}|}}^{\varepsilon \sqrt{0.5 \lambda |g''|_{t=t_0}|}} e^{-\beta^2} d\beta$.

Нас интересует асимптотическая оценка интеграла (П1-2) при больших значениях параметра λ . Учитывая, что $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta^2} d\beta = \sqrt{\pi}$, для такой оценки получим

$$I = \int_a^b f(t) e^{\lambda g(t)} dt \rightarrow f(t_0) e^{\lambda g(t_0)} \sqrt{\frac{2\pi}{\lambda |g''|_{t=t_0}|}} (\lambda \rightarrow \infty). \quad (\text{П1-3})$$

Для случая, когда максимум функции $g(t)$ достигается на границе промежутка интегрирования, первая ненулевая поправка в разложении может определяться первой производной, т.е. $g(t) \approx g(t_0) + g'|_{t=t_0}(t-t_0)$. Далее, рассуждая аналогичным образом (для определенности полагая, что максимум достигается на правом конце промежутка интегрирования, т.е. $t_0 = b$), получаем, что

$$\int_a^b f(t) e^{\lambda g(t)} dt = f(t_0) e^{\lambda g(t_0)} \int_{t_0-\varepsilon}^{t_0} e^{\lambda g'|_{t=t_0}(t-t_0)} dt = \frac{f(t_0) e^{\lambda g(t_0)}}{\lambda g'|_{t=t_0}} \int_{-\lambda g'|_{t=t_0} \varepsilon}^0 e^{\beta} d\beta.$$

И для асимптотической оценки при $\lambda \rightarrow \infty$ имеем

$$I = \int_a^b f(t) e^{\lambda g(t)} dt \rightarrow \frac{f(t_0) e^{\lambda g(t_0)}}{\lambda g'|_{t=t_0}} (\lambda \rightarrow \infty). \quad (\text{П1-4})$$

Для того, чтобы получить оценку интеграла (П1-1), нужно, очевидно, положить $f(t) = 1$, $\lambda = T_a$ и $g(t) = -T^{-1}(t)$. Тогда из (П1-3) и (П1-4), учитывая, что в соответствующих случаях $(T^{-1})' \Big|_{t=t_0} = -\frac{T'|_{t=t_0}}{T_{\max}^2}$ и $(T^{-1})'' \Big|_{t=t_0} = -\frac{T''|_{t=t_0}}{T_{\max}^2}$, для оценок интеграла (П1-1) получим $I_0 = e^{-\frac{T_a}{T_{\max}} t_e}$, где t_e определяется формулами

$$t_e = \sqrt{\frac{2\pi T_{\max}^2}{T_a |T''|_{t=t_0}}}, \quad (\text{П1-5})$$

$$t_e = \frac{T_{\max}^2}{T_a T'|_{t=t_0}}. \quad (\text{П1-6})$$

Формула (П1-5) соответствует случаю, когда максимум достигается внутри промежутка интегрирования, а формула (П1-6) – случаю, когда максимум достигается на конце промежутка интегрирования.

При переходе от формулы (П1-6) к формуле (1.5), приведенной в разделе 1.2, нужно учесть, что вклад в окисление будет давать как стадия нагрева (участок слева от максимума), так и стадия охлаждения (участок справа от максимума).

Приложение 2. Вывод дисперсионных соотношений ПЭВ

ПЭВ описываются обычными волновыми уравнениями со стандартными граничными условиями (см. Часть 1 настоящего пособия):

$$\Delta \mathbf{E}_{1,2} + \frac{\omega^2}{c_0^2} \tilde{\epsilon}_{1,2} \mathbf{E}_{1,2} = 0, \quad (\text{П2-1})$$

$$\Delta \mathbf{B}_{1,2} + \frac{\omega^2}{c_0^2} \tilde{\epsilon}_{1,2} \mathbf{B}_{1,2} = 0. \quad (\text{П2-2})$$

Векторные уравнения (П2-1) и (П2-2) преобразуются к трем скалярным с учетом того, что $E_{1,2}^y = 0$, $B_{1,2}^z = B_{1,2}^x = 0$ и отсутствует зависимость полей от координаты y :

$$\left(\frac{\partial^2 E_{1,2}^x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 E_{1,2}^x}{\partial z^2} \right) + \frac{\omega^2}{c^2} \tilde{\epsilon}_{1,2} E_{1,2}^x = 0, \quad (\text{П2-3})$$

$$\left(\frac{\partial^2 E_{1,2}^z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 E_{1,2}^z}{\partial z^2} \right) + \frac{\omega^2}{c^2} \tilde{\epsilon}_{1,2} E_{1,2}^z = 0, \quad (\text{П2-4})$$

$$\left(\frac{\partial^2 B_{1,2}^y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 B_{1,2}^y}{\partial z^2} \right) + \frac{\omega^2}{c^2} \tilde{\epsilon}_{1,2} B_{1,2}^y = 0. \quad (\text{П2-5})$$

Ищем решение в виде поверхностной электромагнитной волны, распространяющейся вдоль оси x :

$$E_{1,2}^x = E_0^x \exp(\pm k_{1,2} z) \exp(ik_s x), \quad (\text{П2-6})$$

$$E_{1,2}^z = E_{01,02}^z \exp(\pm k_{1,2} z) \exp(ik_s x), \quad (\text{П2-7})$$

$$B_{1,2}^y = B_0^y \exp(\pm k_{1,2} z) \exp(ik_s x). \quad (\text{П2-8})$$

Подставим соотношение (П2-6) в (П2-3). С учетом того, что $\frac{\partial^2 E_{1,2}^x}{\partial x^2} = -k_s^2 E_{1,2}^x$ и $\frac{\partial^2 E_{1,2}^x}{\partial z^2} = k_{1,2}^2 E_{1,2}^x$ получим $-k_s^2 E_{1,2}^x + k_{1,2}^2 E_{1,2}^x + \frac{\omega^2}{c^2} \tilde{\epsilon}_{1,2} E_{1,2}^x = 0$ или

$$k_{1,2}^2 + \frac{\omega^2}{c^2} \tilde{\epsilon}_{1,2} = k_s^2. \quad (\text{П2-9})$$

Ясно, что подстановка (П2-7) и (П2-8) в (П2-4) и (П2-5), соответственно, приведет к тому же результату. Таким образом, для того чтобы однозначно выразить $k_{1,2}$ и k_s через ϵ_1 и ϵ_2 , необходимо записать ещё одно дополнительное соотношение.

Вспомним (см. Часть 1 настоящего пособия), что $\text{rot} \mathbf{B}_{1,2} = (-i\omega \epsilon_{1,2} \epsilon_0 \mu_0 + \mu_0 \sigma_{1,2}) \mathbf{E}_{1,2} = \mathbf{E}_{1,2} \frac{\mu_0 \epsilon_0 \omega}{i} \left(\epsilon_{1,2} + \frac{i\sigma_{1,2}}{\epsilon_0 \omega} \right) = -i \frac{k_0 \tilde{\epsilon}_{1,2} \mathbf{E}_{1,2}}{c_0}$, и воспользуемся условием неразрывности тангенциальных компонент

электрического и магнитного полей при переходе через границу раздела сред:
 $E_1^x|_{z=0} = E_2^x|_{z=0} = E_0^x$ и $B_1^y|_{z=0} = B_2^y|_{z=0} = B_0^y$. Итак, мы можем записать, что

$$\left(\operatorname{rot}\mathbf{B}_{1,2}\right)^x = -i \frac{k_0 \tilde{\epsilon}_{1,2} E_{1,2}^x}{c} = -\frac{\partial B_{1,2}^y}{\partial z} = \mp k_{1,2} B_{1,2}^y$$

и

$$\left(\operatorname{rot}\mathbf{B}_{1,2}\right)^x \Big|_{z=0} = -i \frac{k_0 \tilde{\epsilon}_{1,2} E_0^x}{c} \exp(ik_s x) = \mp k_{1,2} B_0^y \exp(ik_s x).$$

Соответственно, получаем, что $-i \frac{k_0 \tilde{\epsilon}_1 E_0^x}{c} = -k_1 B_0^y$ и $-i \frac{k_0 \tilde{\epsilon}_2 E_0^x}{c} = k_2 B_0^y$.

Поделив полученные соотношения друг на друга, получим:

$$\frac{\tilde{\epsilon}_1}{\tilde{\epsilon}_2} = \frac{-k_1}{k_2}. \quad (\text{П2-10})$$

Разрешив полученную систему уравнений (П2-9) и (П2-10) относительно $k_{1,2}$ и k_s , получим искомые дисперсионные соотношения (4.4) - (4.6).

Приложение 3. Некоторые сведения из термодинамики

Первое начало термодинамики для системы с переменным числом частиц будет иметь вид:

$$dE = TdS - pdV + \mu dN, \quad (\text{ПЗ-1})$$

где E – энергия системы, T – температура, S – энтропия, p – давление, V – объем, μ – химический потенциал, N – число частиц.

Соотношение (ПЗ-1) выражает тот факт, что изменение энергии термодинамической системы возможно вследствие сообщения ей некоторого количества теплоты (первое слагаемое в правой части (ПЗ-1)), совершения работы (второе слагаемое) и изменения числа частиц.

Для анализа термодинамических систем, находящихся в различных условиях, вводят следующие функции (термодинамические потенциалы):

$$F = E - TS \text{ (свободная энергия),}$$

$$H = E + pV \text{ (энтальпия),}$$

$$G = E - TS + pV \text{ (потенциал Гиббса).}$$

Запишем дифференциал потенциала Гиббса $dG = dE - TdS - SdT + pdV + Vdp$ или с учетом (ПЗ-1) $dG = -SdT + Vdp + \mu dN$.

Естественными переменными для потенциала Гиббса являются T , p и N . С учетом того, что согласно определению потенциал Гиббса экстенсивная величина (т.е.

$G(T, p, N) \sim N$) и $\left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,p} = \mu$ получим, что $G(T, p, N) = N\mu(T, p)$. Таким

образом, можно сказать, что химический потенциал есть потенциал Гиббса, отнесенный к одной частице (или удельный потенциал Гиббса). Также можем записать, что

$$-s = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p, \quad (\text{ПЗ-2})$$

$$v = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T, \quad (\text{ПЗ-3})$$

где $s = S/N$ – удельная энтропия, $v = V/N$ – объем, приходящийся на одну частицу. Соотношения (ПЗ-2) и (ПЗ-3) понадобятся в Приложении 5 при выводе формулы Клапейрона-Клаузиуса.

Приложение 4. Условия равновесия фаз

Общим условием равновесия изолированной системы является максимальность её энтропии:

$$S - S_0 = \Delta S < 0,$$

здесь S – энтропия в неравновесном состоянии, S_0 – энтропия в равновесном состоянии.

Рассмотрим изолированную двухфазную систему одного и того же вещества, т.е. $S = S_1 + S_2$ ($S_{1,2}$ – энтропии первой и второй фазы, соответственно). Условие равновесия можно записать в виде $dS = dS_1 + dS_2 = 0$. С учетом первого начала термодинамики можем записать, что

$$\begin{aligned} T_1 dS_1 &= dE_1 + p_1 dV_1 - \mu_1 dN_1 \\ T_2 dS_2 &= dE_2 + p_2 dV_2 - \mu_2 dN_2 \end{aligned} \quad (\text{П4-1})$$

Так как система изолирована, то

$$\begin{aligned} E_1 + E_2 &= \text{const} & dE_1 &= -dE_2 \\ V_1 + V_2 &= \text{const} & \text{или} & & dV_1 &= -dV_2 \\ N_1 + N_2 &= \text{const} & dN_1 &= -dN_2 \end{aligned}$$

Тогда из (П4-1) имеем

$$\frac{dE_1 + p_1 dV_1 - \mu_1 dN_1}{T_1} + \frac{dE_2 + p_2 dV_2 - \mu_2 dN_2}{T_2} = 0 \quad \text{или}$$

$$\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dE_1 + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) dV_1 + \left(\frac{\mu_2}{T_2} - \frac{\mu_1}{T_1} \right) dN_1 = 0.$$

Из последнего соотношения следует, что условиями равновесия фаз будут три соотношения:

1. $T_1 = T_2$ – равенство температур фаз (условие термодинамического равновесия);
2. $p_1 = p_2$ – равенство давлений (механическое равновесие);
3. $\mu_1 = \mu_2$ – равенство химических потенциалов фаз (условие химического равновесия).

Приложение 5. Формула Клапейрона-Клаузиуса

Воспользуемся полученными в предыдущем Приложении условиями равновесия для получения взаимосвязи между давлением и температурой насыщенного пара, которая необходима для оценок скорости испарения поверхности.

Поскольку химический потенциал является функцией температуры и давления, то с учетом условий равновесия можем записать:

$$\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p). \quad (\text{П5-1})$$

Соотношение (П5-1) в неявном виде задает зависимость давления насыщенного пара от температуры. Однако, поскольку явный вид зависимостей химического потенциала от температуры и давления неизвестен, требуется дополнительный анализ. Вычислим полную производную по температуре от левой и правой частей равенства (П5-1), считая при этом, что p есть функция от T :

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial T} + \frac{\partial \mu_1}{\partial p} \frac{dp}{dT} = \frac{\partial \mu_2}{\partial T} + \frac{\partial \mu_2}{\partial p} \frac{dp}{dT}.$$

С учетом (ПЗ-2) и (ПЗ-3) из полученного соотношения имеем $-s_1 + v_1 \frac{dp}{dT} = -s_2 + v_2 \frac{dp}{dT}$ или

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_1 - s_2}{v_1 - v_2}. \quad (\text{П5-2})$$

Уравнение (П5-2) называется уравнением Клапейрона-Клаузиуса.

Изменению удельной энтропии при переходе от жидкости (1) к пару (2) соответствует некоторое количество теплоты, равное $(s_2 - s_1)T = L_{ev}^*$ (L_{ev}^* – удельная теплота парообразования в расчете на один атом). Также можно считать, что объем, приходящийся на один атом в паре много больше, чем в жидкости, т.е. $v_2 \gg v_1$. С учетом сказанного (П5-2) преобразуется к виду

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_{ev}^*}{Tv_2}. \text{ Воспользовавшись уравнением состояния идеального газа (} p = \frac{k_B T}{v_2} \text{)}$$

получим, что

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_{ev}^*}{k} \frac{p}{T^2}. \quad (\text{П5-3})$$

Общее решение (П5-3) будет иметь вид $\ln p = -\frac{L_{ev}^*}{k} \frac{1}{T} + C$ (C – неизвестная постоянная). Для того чтобы определить постоянную C , нужно знать одну точку

(p_0, T_0) на кривой насыщения (т.е. на зависимости $p(T)$). Если такая точка известна, то $\ln p_0 + \frac{L_{ev}^*}{k} \frac{1}{T_0} = C$, и решение (П5-3) будет иметь вид:

$$p = p_0 \exp\left(\frac{L_{ev}^*}{k} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right). \quad (\text{П5-4})$$

Формула (П5-4) устанавливает зависимость давления насыщенного пара от температуры, и использовалась при выводе формулы (5.3) в разделе 5.2.

Приложение 6. Одномерное уравнение теплопроводности в подвижных координатах

Для перехода от одномерного уравнения теплопроводности в неподвижных, связанных с облучаемым телом, координатах к уравнению теплопроводности в подвижных координатах нужно сделать замену: $\frac{\partial T}{\partial t} \rightarrow \frac{\partial T}{\partial t} - v \frac{\partial T}{\partial x}$, где v – скорость движения системы координат относительно тела.

Действительно, пусть $T'(x',t)$ – распределение температуры в подвижных координатах, а $T(x,t)$ – в неподвижных. При этом $x' = x - \int_0^t v dt$ (мы полагаем, что скорость v может зависеть от времени, как это бывает в случае перехода в подвижные координаты, связанные с фронтом испарения в задаче, рассмотренной в разделе 5.4). Должно выполняться равенство $T'(x',t) = T(x,t)$.

Вычислим полную производную по времени от правой и левой частей и получим

$$\frac{\partial T'(x',t)}{\partial t} + \frac{\partial T'(x',t)}{\partial x'} \frac{\partial x'}{\partial t} = \frac{\partial T(x,t)}{\partial t} \quad \text{или, с учетом того, что } \frac{\partial x'}{\partial t} = v,$$
$$\frac{\partial T'(x',t)}{\partial t} - v \frac{\partial T'(x',t)}{\partial x'} = \frac{\partial T(x,t)}{\partial t}.$$

Очевидно, что производная по пространственной координате при переходе не будет преобразовываться. Таким образом, для перехода к подвижным координатам действительно следует заменить $\frac{\partial T}{\partial t}$ на $\frac{\partial T}{\partial t} - v \frac{\partial T}{\partial x}$.

Поляков Дмитрий Сергеевич
Шамова Александра Андреевна
Шандыбина Галина Дмитриевна

**Взаимодействие лазерного излучения с веществом.
Часть 2. Физико-химические процессы в
конденсированных средах, инициированные лазерным
нагревом**

Учебное пособие

В авторской редакции

Редакционно-издательский отдел Университета ИТМО

Зав. РИО

Н.Ф. Гусарова

Подписано к печати

Заказ №

Тираж

Отпечатано на ризографе

Редакционно-издательский отдел
Университета ИТМО
197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49, литер А