

## ЛАЗЕР-ІНДУКОВАНІ ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ТА АБЛЯЦІЯ НА ПОВЕРХНІ ТВЕРДИХ ТІЛ (Огляд)

О.Ю. Семчук, О.О. Гаврилюк, А.А. Білюк

*Інститут хімії поверхні ім. О.О.Чуйка Національної академії наук України  
вул. Генерала Наумова17, Київ, 03164, Україна, [aleksandr1950@meta.ua](mailto:aleksandr1950@meta.ua)*

*Фазові переходи лежать в основі широкого кола процесів зміни складу, структури та властивостей матеріалів, протікання яких в часі визначається кінетикою переносу тепла та маси в твердих тілах. Основною відмінністю лазерного впливу на конденсоване середовище, на відміну від інших джерел енергії, є локальність. Зокрема, локальність по часу визначає можливість отримання великої потужності, локальність в просторі визначає високу густину енергії, локальність в частотному діапазоні визначає передумови для управління процесом поглинання випромінювання речовиною. Тому класична теорія фазових переходів, що будується на термодинамічних уявленнях про повільні процеси переносу тепла та маси, в багатьох випадках виявляється непридатною для описання лазер-індукованих фазових переходів і вимагає суттєвої модифікації. Об'ємний характер поглинання лазерного випромінювання, неоднорідність розподілу інтенсивності теплових джерел в просторі і часі, нестационарність та неізотермічність протікаючих процесів суттєво ускладнюють фізичні та математичні моделі фазових переходів, ініційованих лазерним випромінюванням. В огляді детально розглядаються особливості фазових переходів (перетворень) та абляції, що відбуваються під впливом інтенсивного лазерного випромінювання в непрозорих поглинаючих твердих тілах. Розглянуто сучасні моделі структурно-фазових переходів в твердому стані та переходів твердий стан-рідина в ковалентних напівпровідниках. Окремо проаналізовано механізми утворення лазер-індукованих нестійкостей в твердих тілах. Проаналізовано різні теоретичні моделі лазерної абляції та межі їх застосування. Розглянуто процес лазерної абляції великих молекул зі спеціально виготовлених матриць.*

**Ключові слова:** *лазерне випромінювання, фазові перетворення, фазові переходи, лазерне загартування, лазерна абляція, напівпровідники, лазер-індуковані нестійкості, дефекти*

### Вступ

При лазерному нагріванні твердих тіл, в них можуть відбуватися різні зміни структури без зміни фазового стану, оскільки вплив лазерного випромінювання великої потужності супроводжується зростанням температури матеріалу і лазерний розігрів речовини, за певних умов, також може привести до ініціації структурно-фазових змін. При швидкому охолодженні, яке характерне для лазерного впливу, зворотний перехід, як правило, встигає відбутися не повністю, відбувається «заморожування» (гарт) високотемпературних станів. Крім того, можуть бути реалізовані: кристалізація аморфізованих при іонній імплантації напівпровідників, аморфізація поверхні металів (утворення металевих стекол) при надшвидкому охолодженні розплаву, зміцнення металів за рахунок ударної хвилі, що виникає при наявності імпульсу віддачі.

При дії лазерного випромінювання, а особливо ультракоротких лазерних імпульсів, на матеріали, зокрема на метали, фазові переходи зі зміною фазового стану, наприклад, плавлення, відбуваються при температурах, що перевищують температуру фазового

переходу. Окрім того, якщо фронт плавлення розповсюджується з поверхні, то швидкість його руху виявляється більшою, ніж допустима швидкість розповсюдження збурення в металах – швидкість звуку [1]. Існуючі теорії плавлення не дають можливості проаналізувати кінетику процесу плавлення при дії ультракоротких лазерних імпульсів та не можуть пояснити, як переноситься енергія від фронту плавлення при відсутності градієнту температури в розплаві, та коли починається збільшення температури розплаву на поверхні. Ці, та інші аспекти фазових переходів зі зміною фазового стану, може пояснити модифікована вакансійна модель плавлення [2].

Опромінення поверхні твердих тіл лазерним випромінюванням великої інтенсивності може призвести до видалення речовини з поверхні, що опромінюється. Це явище називається лазерною абляцією. В процесі лазерної абляції речовина випаровується або сублимується у вигляді вільних молекул, атомів або іонів, тобто, над поверхнею зростає плазма. При густині потужності лазерного випромінювання, що перевищує поріг режиму абляції, відбувається мікроривбух з утворенням кратеру на поверхні зростає плазми, що світиться, разом з твердими та рідкими частинками, які розлітаються. Лазерна абляція має свої особливості, що відрізняють її від інших видів абляції. По-перше, лазерна абляція безпосередньо пов'язана з поглинанням енергії лазерного випромінювання в матеріалі; по-друге, лазерна абляція може, в принципі, протікати в вакуумі або інертному середовищі; по-третє, результатом лазерної абляції є формування парогазової хмари з продуктів абляції. В останні роки інтенсивно розвивається техніка лазерного випаровування (абляції) великих молекул із спеціально виготовлених матриць – так звана техніка MALDI (Matrix Assisted Laser Deposition and Ionization). Ця техніка широко використовується, зокрема, для швидкого масового аналізу дуже важких біомолекул (до декількох сотень тисяч дальтон). Ідея, що лежить в основі такого методу досить проста. Великі молекули неможливо випарувати лазером безпосередньо в силу їх швидкого термічного та фотохімічного розкладання. Проте можна приготувати слабо концентрований розчин з високомолекулярної речовини а потім осадити цей розчин у вигляді твердої матриці. В якості розчинників використовуються низькомолекулярні органічні речовини з молекулярною масою порядку сотні дальтонів. Техніка приготування таких матриць зараз добре розроблена. При лазерному випаровуванні (абляції) важкі біомолекули захоплюються низькомолекулярним паром і опиняються в газовій фазі не зруйнованими. Це дозволяє використовувати чутливі оптичні методи для спектроскопічного аналізу ізольованої біомолекули, що важливо для багатьох прикладних досліджень, зокрема, для генної інженерії.

Ці та інші особливості фазових переходів (перетворень), та абляції, що відбуваються під впливом лазерного випромінювання, розглядаються в цьому огляді.

### **Структурно-фазові переходи в твердому стані (лазерне зміцнення)**

Як відомо з теорії структурно-фазових переходів, вони проходять в дві стадії: утворення стійких зародків нової фази з розміром, більшим критичного, і зростання цих зародків за рахунок дифузійного приєднання атомів до нової фази.

Швидкість утворення зародків критичного розміру  $V_b$  визначається виразом

$$V_b = V_{ob} \exp[-\Delta F_b + \Delta G_b/k_0T], \quad (1)$$

де  $\Delta F_b$  – енергія переходу молекули з вихідної фази на поверхню зародка нової фази,  $V_{ob}$  – константа,  $\Delta G_b$  – енергія утворення зародка критичного розміру,  $k_0$  – стала Больцмана.

Швидкість росту кристалів нової фази  $V_k$ , яка визначається дифузійним переходом молекул із вихідної фази в нову, підпорядковується закону

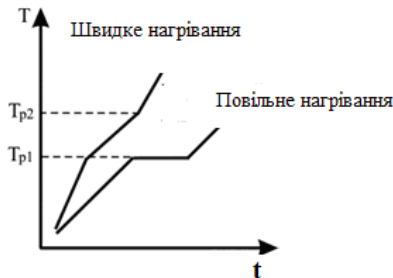
$$V_k = V_{ok} \exp[-\Delta F_k + \Delta G_k/k_0T] \quad (2)$$

де  $\Delta F_k$  – енергія активації дифузії молекули з вихідної фази в зародок,  $V_{0k}$  – константа,  $\Delta G_k$  – енергія росту кристала.

При повільному нагріванні структурно-фазовий перехід відбувається при певній температурі  $T_p$ . При швидкому лазерному нагріванні такий перехід відбувається в деякому діапазоні температур  $T_{p1} < T_p < T_{p2}$  (рис.1.).

Швидкості утворення і зростання зародків мають максимуми при різних температурах (температура, при якій швидкість утворення зародків максимальна, менше температури максимальної швидкості росту зародків).

Зазвичай аналіз структурно-фазових переходів проводять по ізотермі температури переходу, що відповідає переходу при стаціонарному нагріванні або ізотермі  $T_{p2}$ . Розглядають температурне поле, що виникає в матеріалі при лазерному нагріванні. При цьому вважають, що термозміцнення відбувається в тій області термічного впливу, де температура виявиться вищою температури  $T_{p1}$  або  $T_{p2}$ . При цьому вважається, що швидкість охолодження досить велика для того, щоб високотемпературні структури, які утворилися, не встигли зруйнуватися.



**Рис.1.** Зміщення критичної точки  $T_p$  при швидкому лазерному нагріванні [1].

Лазерний пучок, що падає на поверхню поглинаючого непрозорого матеріалу, викликає на поверхні, або в деякому обмеженому об'ємі зразка, появу локалізованого теплового джерела. Знання термічних циклів нагрівання та охолодження дозволяє прогнозувати хід структурних та фазових перетворень в речовині і, врешті решт, спрогнозувати результат лазерної термічної обробки. Традиційний шлях вирішення цього завдання – розв'язок прямої задачі теплопровідності тобто рівняння теплопровідності з характерними для лазерного нагрівання граничними умовами.

Для розв'язання лінійних задач теплопровідності існують аналітичні методи, такі як метод функцій Гріна, перетворення Фур'є, перетворення Лапласа по часовій змінній та інші. Проте лише обмежене коло задач теплопровідності може бути розв'язано в аналітичному вигляді, а переважна кількість задач вимагає чисельного розв'язку. Розглянемо одну з таких задач – нагрівання напівнескінченного середовища з теплопровідністю  $\lambda$  та температуропровідністю  $\alpha = \lambda / (\rho c)$  з поверхневим тепловим джерелом  $q(\vec{r}, t)$ , що рухається зі швидкістю  $v$ . Для ізотропного середовища рівняння теплопровідності в цьому випадку матиме вигляд

$$\rho c \left( \frac{\partial T}{\partial t} + \vec{v} \text{grad} T \right) - \text{div}(\lambda \text{grad} T) = q(\vec{r}, t), \quad (3)$$

де  $\rho$  – густина середовища,  $c$  – питома теплоємність,  $q(\vec{r}, t)$  – густина потужності поверхневого джерела тепла.

Взагалі кажучи, теплофізичні параметри не є постійними. В першу чергу вони залежать від температури. Наприклад, для металів при нагріванні від  $20^\circ\text{C}$  до  $1200^\circ\text{C}$  величина  $\lambda$  зменшується в два рази, а питома теплоємність збільшується в 1,2 рази. У випадку анізотропного середовища  $\lambda$  та  $c$  будуть тензорними величинами. Проте надалі

ми вважатимемо їх постійними величинами і при розрахунках користуватимемося їх усередненими значеннями.

Граничні умови для даної задачі запишемо у вигляді

$$\lambda \left( \frac{\partial T}{\partial z} \right)_{z=0} = q, \quad T_{z \rightarrow \infty} = T_0. \quad (4)$$

В роботі [3] знайдено наступний аналітичний вираз для розподілу температури в напівнескінченному середовищі ( $z \geq 0$ ):

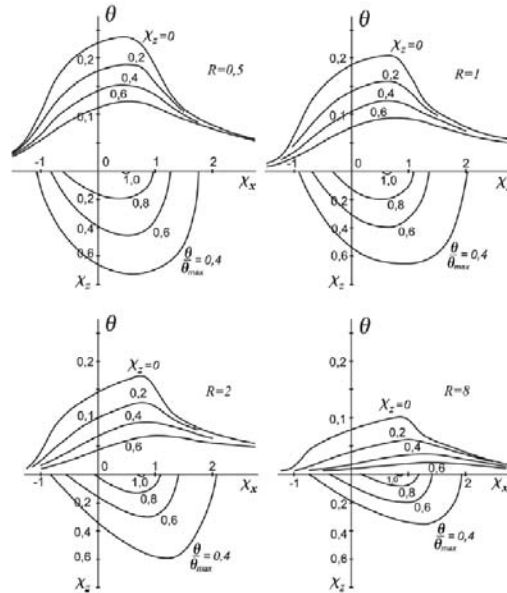
$$T(x, y, z) = T_0 + \frac{\alpha}{4\lambda(\pi\alpha)^{3/2}} \int_0^\infty \frac{dt}{t^{3/2}} \int_{-\infty}^\infty dx' \int_{-\infty}^\infty q(x', y') \exp \left[ -\frac{(x-x'-vt)^2 + (y-y')^2 + z^2}{4\alpha t} \right] dy'. \quad (5)$$

На рис. 2. та 3. наведено результати чисельного розрахунку розподілу температури по формулі (5). Зокрема, на рис.2 наведено залежність безрозмірної температури  $\theta$  на різних глибинах для різних швидкостей для лазерного пучка з однорідним розподілом інтенсивності вздовж осі X. На рис. 3. наведено ті ж результати для лазерного пучка з гаусовським розподілом інтенсивності. На рис. 2. та 3 використано наступні безрозмірні параметри:

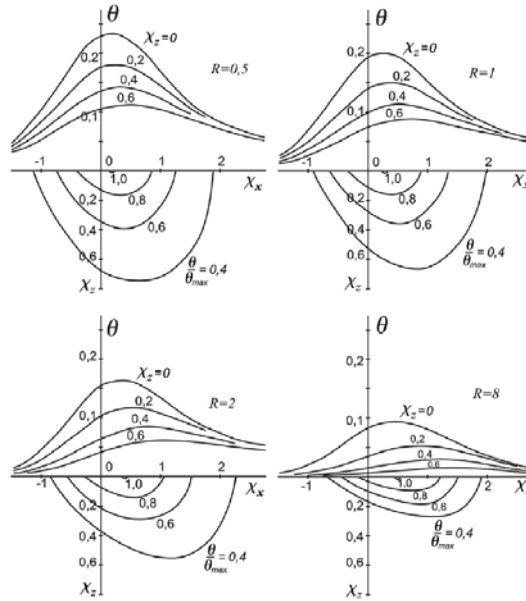
$\chi = \chi_z = \frac{z}{r}$ ,  $\chi_x = \frac{x}{r}$ ,  $\chi_y = \frac{y}{r}$  – безрозмірні координати;  $R = \frac{vr}{2\alpha}$  – безрозмірна швидкість;  $\theta = T \frac{r\lambda}{AP_0}$  – безрозмірна температура.

Лазерний пучок має такі параметри: потужність  $P_0$ , поглинаюча здатність  $A$ , радіус  $r$  та постійна інтенсивність  $q = AP_0 / (\pi r^2)$ .

За отриманими залежностями можна визначити термічні цикли в різних точках об'єму зразка та зробити висновок про можливість лазерної термічної обробки матеріалу.



**Рис. 2.** Розподіл безрозмірної температури  $\theta$  на різних глибинах вздовж вісі X (верхні криві) та вид нормованих ізотерм по глибині (нижні криві) для різних швидкостей. Лазерний пучок з однорідним розподілом.



**Рис. 3.** Розподіл безрозмірної температури  $\theta$  для гаусівського пучка на різних глибинах вздовж осі  $X$  (верхні криві) та вид нормованих ізотерм по глибині (нижні криві) для різних швидкостей.

Якщо теплофізичні характеристики речовини вважати незалежними від температури та знехтувати тепловіддачею з поверхні, то розподіл температури по глибині в будь-який момент часу дається відомим виразом [4]

$$T(z, t) = \frac{2q\sqrt{\alpha t}}{\lambda} \left\{ \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{z^2}{4\alpha t}\right) - \left(\frac{z}{2\sqrt{\alpha t}}\right) \Phi\left(\frac{z}{2\sqrt{\alpha t}}\right) \right\}, \quad (6)$$

де  $\Phi$  – інтеграл помилок. В лінійному наближенні при розкладанні (6) в ряд при умові  $z \ll 2\sqrt{\alpha t}$  для розподілу температури отримуємо:

$$T(z, t) = \frac{q}{\lambda} \left[ \sqrt{4\alpha t/\pi} - z \right]. \quad (7)$$

Потрібно зауважити, що коли величина  $R$  близька до одиниці, користуватися формулами (6) та (7) не можна. Вони справедливі лише коли  $R \gg 1$ . Проте, якщо ввести корегуючий коефіцієнт  $\gamma(R)$ , то при не надто малих  $R$  цими формулами можна користуватися. Фізичний сенс коефіцієнту  $\gamma$  – це частка тепла, що розповсюджується в глибину металу по осі  $OZ$ . З його допомогою можна ввести ефективну потужність, що поглинається  $P^{\text{до}} = \gamma AP_0 = \gamma P$  або ефективну густину потужності  $q^{\text{ef}} = \gamma q$ , для яких формули (6) та (7) будуть справедливими.

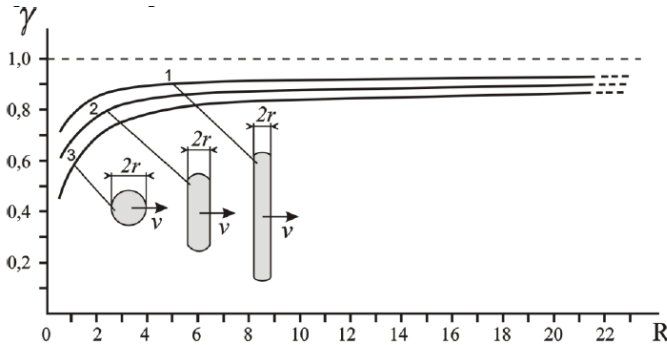
Корегуючий коефіцієнт  $\gamma(R)$  може бути розрахований чисельно. Розрахункові графіки  $\gamma = \gamma(R)$  для лазерних пучків різної форми наведені на рис. 4.

Максимальна глибина загартування без порушення геометрії зразка досягається у випадку, коли температура на поверхні металу доходить до температури плавлення  $T_{\text{пл}}$ , як це впливає з (7) з урахуванням того факту, що  $q^{\text{ef}} = \gamma(AP_0 / \pi r^2 G)$  ( $r$  – ширина лазерного пучка,  $G$  – параметр, що визначає відношення довжина/ширина для лазерного пучка (для кола  $G=1$ )). Інтенсивність теплового (лазерного) джерела, при якій можна досягнути максимальної глибини лазерного загартування, повинна складати

$$q_{\text{пл}}^{\text{ef}} = T_{\text{пл}} \lambda \sqrt{\frac{\pi}{4\alpha t}}. \quad (8)$$

Вважаючи, що загартування відбувається у всій області, де температура матеріалу вища за температуру загартування  $T_{заг}$ , з формул (7) та (8) можна одержати максимально досягну глибину загартування без оплавлення поверхні:

$$z_{\max} = \sqrt{\frac{4at}{\pi} \frac{T_{nl} - T_{заг}}{T_{nl}}}. \quad (9)$$



**Рис. 4.** Значення корегуючого коефіцієнту  $\gamma$  в залежності від параметру  $R$ : 1 – рухоме поверхнєве лазерне джерело у формі поло- си з відношенням довжина/ши- рина  $G > 10$ ; 2 – джерело у виг- ляді прямокутника з відношен- ням довжина/ширина  $G \sim 3 \dots 5$ ; 3 – джерело у вигляді кола ( $G = 1$ ).

З (9) видно, що для кожного конкретного металу зі своїми конкретними теплофізичними константами основним фактором, що визначає глибину загартування, є час дії лазерного джерела тепла. При цьому інтенсивність лазерного джерела тепла потрібно вибирати з умови (8). При  $q^{ef} < q_{nl}^{ef}$  отримується менша глибина загартування, а при  $q^{ef} > q_{nl}^{ef}$  відбувається перехід в режим оплавлення поверхні металу. Величина  $\frac{z_{\max}}{2\sqrt{at}}$ , як це впливає з (9) визначається лише температурами  $T_{nl}$  та  $T_{заг}$  і не перевищує 0,25. З (9) можна знайти час дії лазерного джерела, впродовж якого досягається максимальна глибина загартування

$$t_{\max} = \frac{\pi z_{\max}^2}{4a} \left( \frac{T_{nl}}{T_{nl} - T_{заг}} \right)^2. \quad (10)$$

Необхідна інтенсивність теплового лазерного джерела знаходиться з (8) та (9) і має вигляд

$$q_{nl}^{ef} = \frac{\lambda(T_{nl} - T_{заг})}{z_{\max}}. \quad (11)$$

Звідси впливає, що для загартування на глибину  $z_{\max}$  радіус лазерного пучка на зразку повинен складати

$$r_{\max} = \sqrt{\frac{\gamma AP_0 z_{\max}}{\pi G \lambda (T_{nl} - T_{заг})}}. \quad (12)$$

При цьому швидкість переміщення пучка  $v_{заг}$  щодо поверхні знаходиться з формул (10) та (11) і має вигляд

$$v_{заг} = \frac{2r_{\max}}{t_{заг}} = \frac{9a\sqrt{T_{nl} - T_{заг}}}{\pi T_{nl}^2 z_{\max}^{3/2}} \sqrt{\frac{\gamma AP_0}{G \pi \lambda}}. \quad (13)$$

Оскільки величина  $\gamma(R)$  завчасно невідома, розрахунок за формулами (10) – (13) безпосередньо неможливий. Потрібно використовувати метод послідовних наближень. Спочатку, поклавши  $\gamma = 1$ , розраховують режим за вищенаведеними формулами. Потім визначають величину  $R$  та з рис. 4. знаходять  $\gamma(R)$  і, використовуючи отримане значення  $\gamma$ , перераховують режим. Зазвичай буває досить застосувати перерахунок двічі.

Загартування передбачає не тільки нагрівання металу вище температури фазового перетворення  $T_{заг}$ , але й досить швидке охолодження. Наприклад, для перетворення аустеніту в мартенсит швидкість охолодження повинна бути більше критичної швидкості загартування, тобто такою, при якій весь аустеніт переохолодиться до температури початку мартенситного перетворення. Ступінь загартування при різних законах зміни температури металу від часу можна оцінити з термодинамічних діаграм перетворення аустеніту.

Закон охолодження нагрітої лазером зони можна визначити в рамках описаної вище моделі напівобмеженого середовища з поверхневими джерелами тепла, що діють впродовж часу  $t_{заг}$ . До моменту часу  $t < t_{заг}$  температура змінюється у відповідності зі співвідношенням (6). Вимкнення джерела при  $t > t_{заг}$  еквівалентне продовженню його дії одночасно з вмиканням в момент  $t = t_{заг}$  від'ємного поверхневого джерела тієї ж інтенсивності.

### Модель фазового переходу твердий стан-рідина в ковалентних напівпровідниках

Фазовий перехід I роду (тверде тіло – рідина) характеризується прихованою теплотою і зміною об'єму. Енергія зчеплення між атомами в процесі плавлення зменшується мало, але при цьому вже спостерігаються механічна нестабільність (зменшення опору зрушенню і збільшення плинності) і різке зростання коефіцієнта дифузії. Для пояснення цих явищ на прикладі ковалентних кристалів Ge, Si пропонується можливий механізм, заснований на розгляді зміни квантового стану, який зв'язує електрони при нагріванні.

Відомо, що при утворенні ковалентного кристалу з окремих атомів в наближенні сильного зв'язку відбувається гібридизація атомних орбіталей, в яких є один  $s$ - і три  $p$ -стани, причому стелі валентної зони відповідають  $p$ -стани, а дну зони провідності –  $s$ -стани електронів. При низьких температурах валентна зона повністю заповнена і зв'язки між атомами здійснюються в основному  $p$ -орбіталами, чим і обумовлена спрямованість цих зв'язків. Кожному переходу з валентної зони в зону провідності відповідає електрон в зоні провідності (розпушує  $s$ -стан) і дірка у валентній зоні (розірваний зв'язок). Із збільшенням температури зростає число електронів, які переходять з валентної зони в зону провідності, змінивши свій квантовий стан ( $p \rightarrow s$ ). Чим більше електронів в зоні провідності, тим більше в кристалі атомів, які отримують додаткову ступінь вільності щодо обертального руху ( $s$ -орбіталі мають сферичну симетрію), і, отже, зростає ступінь ізотропності кристала. При температурі плавлення концентрація електронів і дірок досягає критичного значення (для Ge і Si  $n_{кр} \sim 10^{19} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ). Це те значення концентрації носіїв заряду, коли за час одного коливання атомів ґратки ( $t_{кол} = 4A / V_A \sim 10^{-12} - 10^{-13} \text{ с}$ , де  $A$  – амплітуда коливання атомів,  $V_A$  – швидкість атома) електрон і дірка встигають виявитися біля кожного атома ґратки і це рівнозначно зменшенню енергії зв'язку між атомами у всьому кристалі, тобто при цій концентрації збуджений стан (електрон і дірка) стає загальним для всього кристалу, тоді як до критичної концентрації він був локальним. Отже, при фазовому перетворенні система, що складається з великої кількості взаємодіючих частинок, піддається різкій внутрішній перебудові при незначних змінах зовнішніх умов. Така перебудова може відбуватися внаслідок колективності руху електронів, дірок і атомів [5].

Час, необхідний для електрона або дірки, щоб побувати у всіх атомах свого ефективного об'єму (весь об'єм кристалу, розділений на концентрацію електронів або дірок), будемо називати часом обігу  $t_{об} = NL / V_e$ , де  $N$  – концентрація атомів, які обігає електрон в своєму ефективному об'ємі,  $L$  – відстань між атомами ґратки,  $V_e$  – швидкість

електрона.  $N = N_A / n_i$ , де  $N_A$  – концентрація атомів ґратки, а  $n_i$  – концентрація електронів. При температурі плавлення виконується співвідношення

$$t_{об} \leq T_{кол}; \quad \frac{N_A L}{n_i V_e} \leq \frac{4A}{V_A}; \quad n_i \geq \frac{N_A L V_A}{4V_e A}; \quad V_e = \sqrt{\frac{3kT}{m^*}}; \quad V_A = \sqrt{\frac{kT}{M_A}}$$

$$n_i \geq n_{cr} = \frac{N_A L}{4A\sqrt{3}} \sqrt{\frac{m^*}{M_A}} = \alpha N_A \sqrt{\frac{m^*}{M_A}}, \quad \frac{L}{4\sqrt{3}A} = \alpha \sim 1$$

( $m^*$  – ефективна маса електронів провідності або дірок,  $M_A$  – маса атомів ґратки). Оцінки критичних концентрацій для Ge, Si і GaAs (за масу атома в GaAs береться усереднена маса Ga і As) відповідно дають значення:  $2 \cdot 10^{25}$ ;  $6 \cdot 10^{25}$ ;  $4 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$  [5]. При цьому враховується і той факт, що починаючи з моменту плавлення (навіть в деякому інтервалі до плавлення), крім температурного звуження ширини забороненої зони, відбувається також звуження зони, викликане екранованою кулонівською взаємодією (при температурах  $T < T_{nl}$  це звуження несуттєве).

Можна сказати, що передана ззовні енергія лазерного випромінювання витрачається на зміну зв'язків (утворення електронно-діркових пар) і утворення дефектів (що потребують при  $T \sim T_{nl}$  внаслідок сильного звуження забороненої зони меншої енергії, ніж при  $T < T_{nl}$ ). Ці явища, в свою чергу, викликають зміну симетрії кристала (структура кристала стає щільно упакованою) і виникають нові енергетичні зони, в яких електрони перебувають в пов'язаних зонах (або на пов'язаних орбіталах). Отримана при плавленні рідина має металеві властивості і більш щільне упакування атомів, ніж в твердому стані, який характеризується ковалентними зв'язками. Отже, об'єм рідкої фази менший об'єму твердої фази, що і підтверджується на прикладі Ge [5].

На основі запропонованого механізму фазового переходу можна пояснити механічну нестабільність при переході тверде тіло – рідина. Насправді в рідині питома вага електронів в  $s$ -стані велика і в силу ізоτροпізації зв'язку (перекриття  $s$ -сферичних орбіталей) атоми будуть переміщуватися вільніше відносно один одного, що забезпечуватиме зміну пружності та плинності. При цьому, оскільки в рідині  $s$ -електрони відіграють роль зв'язуючого (так як і у випадку металів), зменшення енергії зв'язку буде незначним.

В рідині, порівняно з кристалічною структурою внаслідок  $p \rightarrow s$  – переходів зв'язуючих електронів атоми можуть переміщатися один відносно одного за рахунок незначної енергії активації (це рівносильно виведенню атома на сідлову точку). Крім того, відомо, що електрони, які знаходяться в  $s$ -стані, мають найбільшу просторову протяжність і атоми, що знаходяться на сідловій точці, вже встигають утворювати зв'язки з сусідніми атомами, тобто розрив зв'язків даного атома з оточуючими атомами і утворення зв'язків з новими атомами відбуваються майже безперервно (атом як би переповзає) і висота бар'єру значно зменшується, що і призводить до різкого збільшення коефіцієнта дифузії в зв'язку з тим, що це пов'язано з ізоτροпним розподілом негативного заряду навколо атомів в речовині [5].

Слід зазначити, що критична концентрація – це постійна величина для даного напівпровідника і, отже, від способу генерування  $s$ -електронів (антипов'язаних) не залежить. На цих міркуваннях засновано запропоноване пояснення процесу лазерного відпаду.

Якщо в аморфному шарі напівпровідника фотонами створити концентрацію збуджених станів більшу, ніж  $n_{cr}$ , то можна отримати стан речовини, так звану «холодну рідину», яка при температурах, менших  $T_{nl}$ , буде мати механічну нестабільність, аналогічну тій, що спостерігається в процесі плавлення. За час життя збуджених електронних станів атоми здійснюють кілька тисяч коливань і природно, що речовина



може перейти з метастабільного аморфного в кристалічний стан, відповідно мінімуму повної енергії. При цьому енергія, що виділяється, буде активізувати процес дифузії домішки [6].

### **Лазер-індуковані нестійкості в твердих тілах**

Тверде тіло, що опромінюється лазерним випромінюванням, можна розглядати як відкриту систему і застосовувати для описання нестійкостей, що в ній виникають, та самоорганізації методи синергетики. У відповідності з синергетичним підходом нестійкості виникають при певних критичних значеннях параметрів, а процес утворення дисипативних структур є результат конкуренції між великим числом нестійких зростаючих мод, яка приводить до виділення амплітуди однієї або кількох мод. Амплітуди домінуючих мод визначають тип та ступінь нестійкості, тобто їх можна вважати параметрами порядку. Таким чином, знаючи та регулюючи параметри, що характеризують систему, та створюючи умови для домінування конкретних мод, можна керувати утворенням різних лазер-індукованих структур (нестійкостей). Нестійкості, що виникають в твердих тілах при лазерному опроміненні, можуть біти кваліфіковані по відповідних типах нелінійної взаємодії, яка приводить до утворення обернених зв'язків. На ранній стадії можна розглянути кілька конкретних механізмів: нелінійна взаємодія при рекомбінації дефектів на центрах типу комплексів дефекти–домішки; втрата стійкості однорідного стану системи точкових дефектів, пов'язаних з їх зростаючою дифузиею по градієнту концентрації домішок заміщення; механізм, обумовлений ефектом вакансійного «вітру» та відхиленням від локальної нейтральності при виникненні флуктуацій концентрації домішок, тощо.

В роботах [7–10] було зроблено спробу аналізу проблем із більш загальних позицій. Для різних ситуацій розглядався розвиток поверхневих нестійкостей в системі взаємодіючих полів деформації, температури та концентрації дефектів. Ці нестійкості отримали назву концентраційно-деформаційно-теплових нестійкостей (КДТН). При КДТН флуктуаційна гармоніка поля пружних деформацій середовища модулює який-небудь параметр, що контролює просторово-часовий розподіл концентрації дефектів та температури (ширину забороненої зони, енергію міграції дефектів, швидкість дрейфу, швидкість генерації та рекомбінації дефектів). Модуляція цих величин приводить до утворення періодичних просторово-часових полів концентрації дефектів та температури і, як наслідок, до появи сил, пропорційних цим градієнтам. Ці сили при певних критичних умовах приводять до наростання флуктуацій вихідної деформації та розвитку КДТН з експоненціально–часовим ростом амплітуд фур'є-гармонік полів збурення температури та концентрації. Розвиток теорії КДТН з утворенням періодичних структур треба починати з розгляду електронно-деформаційно-теплових нестійкостей при міжзонних переходах в напівпровідниках, які приводять до фазового переходу напівпровідник – метал з утворенням періодичних структур різних фаз. В цьому випадку роль підсистеми дефектів грають електронно–діркові пари. Теорія вакансійно-деформаційної нестійкості, пов'язана з виникненням деформаційно-індукованого дрейфу при лазерному впливі на вільні тонкі металеві пластини або плівки і яка приводить до створення різних періодичних вакансійно-деформаційних структур, розглянута в [9, 11]. Вказані нестійкості реалізуються як за рахунок зовнішнього потоку енергії (ендотермічні КДТН), так і за рахунок внутрішнього тепловиділення (екзотермічні КДТН). До таких нестійкостей можна віднести кристалізаційно-деформаційно-теплові нестійкості, що виникають в процесі лазерної кристалізації [10] та рекомбінаційні КДТН, що розвиваються за рахунок тепловиділення при рекомбінації дефектів [11, 12]. В залежності від того, який параметр підсистеми дефектів модулюється деформацією, можна розглядати три різновиди КДТН. У випадку дрейфової КДТН модулюється енергія активації дифузії, в результаті чого

виникає деформаційно-індукований дрейф дефектів, що приводить до їх висхідної дифузії [9, 11]. При генераційній КДТН деформація змінює швидкості генерації дефектів та тепловиділення [13]. Нарешті, у випадку рекомбінаційної КДТН деформація впливає на швидкість рекомбінації та стікання дефектів [12].

Загальна модель КДТН була запропонована в [11]. Окрім того, що вона охоплює досить широкий клас нестійкостей, що виникають під впливом лазерного випромінювання, низка її аспектів може бути перенесена на інші типи нестійкостей. Коротко спинимося на цій моделі. Розглянемо тверде тіло, в якому під впливом концентрованого потоку енергії (інтенсивного лазерного випромінювання) генеруються рухомі точкові дефекти. Нехай  $n_j(\vec{r}, t)$  – концентрація дефектів типу  $j$  ( $j = v$  для вакансій,  $j = i$  для міжвузлів,  $j = p$  для домішок) в точці  $\vec{r} = (x, y, z)$  в момент часу  $t$ . Основними процесами, що керують поведінкою в часі системи дефектів, є: дифузія, дрейфовий рух, взаємна анігіляція та поглинання. З урахуванням цих процесів рівняння, що описують кінетику дефектів, мають вигляд

$$\frac{\partial n_j(\vec{r}, t)}{\partial t} + \text{div} \vec{j}_j(\vec{r}, t) = G_j(\vec{r}, t) - L_j(\vec{r}, t), \quad (14)$$

$$\vec{j}_j(\vec{r}, t) = -D_j \nabla n_j(\vec{r}, t) + \vec{v} n_j(\vec{r}, t), \quad (15)$$

де  $G_j = G_j(T, \varepsilon)$  ( $T$  – температура середовища,  $\varepsilon = \text{div} \vec{u}$  – пружна деформація середовища,  $\vec{u}$  – вектор зміщення) – швидкість генерації дефектів (для домішок  $G_j = 0$ ).

Рівняння (15) визначає потік дефектів  $\vec{j}_j(\vec{r}, t)$ . Перший доданок характеризує дифузію з коефіцієнтом  $D_j = D_{j0} \exp\{-E_{mj} / kT\}$ ,  $E_{mj}$  – енергія активації дифузії. Другий доданок описує дрейфовий рух дефектів зі швидкістю  $\vec{v} = (D/kT) \vec{F}_j$  під дією сили  $\vec{F}_j = -\text{grad} U$ , обумовленої взаємодією дефектів з неоднорідним полем деформації.  $U = -K \Omega_j \text{div} \vec{u}$  – енергія взаємодії одного дефекту з полем деформації,  $K$  – модуль всебічного стискування,  $\Omega_j$  – дилатаційний параметр, що характеризує зміну об'єму кристала при утворенні одного дефекту для вакансій або домішок малого радіуса  $\Omega_j < 0$ , для міжвузлів або домішок великого радіуса  $\Omega_j > 0$  ( $\Omega_j \approx d_0^3$ ,  $d_0$  – період кристалічної ґратки). В (14) останній доданок описує втрати дефектів за рахунок процесів взаємної рекомбінації та поглинання  $L_j = L(\varepsilon, T)$ .

Дефекти в кристалах викликають деформацію середовища. Ці деформації можна знайти з рівняння рівноваги пружного ізотропного тіла [14]

$$\rho \frac{\partial^2 u_j}{\partial t^2} = \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k}, \quad (16)$$

де  $u_j$  – компоненти вектора зміщення. Зв'язок між ними та тензором деформації при цьому має вигляд:  $u_{ik} = (\nabla_i u_k + \nabla_k u_i) / 2$ .

Для визначення тензора механічних напружень  $\sigma_{ik}$  наведемо вираз для густини вільної енергії пружного континууму [14]

$$F = K \frac{u_{||}^2}{2} + \mu \left( u_{ik} - \delta_{ik} \frac{u_{||}}{2} \right)^2 + \sum_j K \Omega_j u_{||} n_j - K \alpha_T T u_{||}, \quad (17)$$

де  $\mu$  – модуль зсуву,  $\alpha_T$  – коефіцієнт теплового розширення. Зауважимо, що в (17) центри дилатації вибирались ізотропними, тобто  $\Omega_{kj} = \Omega_j \delta_{kj}$ . Тоді для  $\sigma_{ik}$  відповідно до формули  $\sigma_{ik} = \partial F / \partial x_k$  маємо

$$\sigma_{ik} = K u_{||} \delta_{ik} + 2\mu \left( u_{ik} - \delta_{ik} \frac{u_{||}}{2} \right) + \sum_j K \Omega_j n_j - K \alpha_T T. \quad (18)$$

Підставляючи (18) в (16) отримаємо наступне рівняння для вектора зміщення:

$$\frac{\partial^2 \vec{u}}{\partial t^2} = c_t^2 \Delta \vec{u} + (c_l^2 - c_t^2) \text{grad}(\text{div} \vec{u}) + \sum_j \frac{K}{\rho} \Omega_j \text{grad} n_j - \frac{K \alpha_T}{\rho} \text{grad} n_j + G_N(\vec{u}), \quad (19)$$

де  $c_l, c_t$  – поздовжня та поперечна складові швидкості звуку [14]. Третій доданок в правій частині (19) описує концентраційні напруження, обумовлені дефектами, а четвертий – термопружні напруження, пов'язані з неоднорідністю поля температури. Функція  $G_N(\vec{u})$  враховує ангармонізм пружного середовища.

Рівняння, що описує еволюцію температури в середовищі можна, записати у вигляді

$$\rho C \frac{\partial T}{\partial t} - \chi \nabla^2 T = Q + \sum_{j=i,v} \theta_j \beta_j n_j + \theta_{iv} \mu_R n_v n_i, \quad (20)$$

де  $Q = Q(N, n, \varepsilon)$  – описує нагрівання середовища зовнішнім (лазерним) потоком енергії, а останні два доданки характеризують нагрівання кристала за рахунок тепловиділення,  $\beta_j$  – швидкість поглинання та взаємної рекомбінації точкових дефектів,  $\mu_R$  – імовірність рекомбінації;  $\theta_i, \theta_v, \theta_{iv}$  – відповідні енергії, що виділяються в одиничному об'ємі. За порядком величини  $\theta_i$  дорівнює енергії утворення дефектів типу  $j$ ,  $\theta_i + \theta_v < \theta_{iv}$ .

При розгляді КДТН на поверхні рівняння (14) – (20) необхідно доповнити відповідними початковими та граничними умовами. На вільній поверхні ( $z=0$ ) тому маємо

$$\begin{aligned} D_j \frac{\partial n_j(\vec{r}, t)}{\partial z} + K \Omega_j n_j \frac{D_j}{kT} \frac{\partial^2 u_z}{\partial z^2}, \quad \chi \frac{\partial T}{\partial z} = \sum_{j=v,s} \Omega_j n_j S_j \\ \frac{\partial u_x}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial z} = 0, \\ -K \frac{\alpha_T}{\rho c_l^2} T + \frac{K}{\rho c_l^2} \sum_{j=v,i,p} \Omega_j n_j + \frac{\partial u_z}{\partial z} + (1 - 2\beta_c) \left( \frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_y}{\partial y} \right) = 0. \end{aligned} \quad (21)$$

Для  $z = \infty$  маємо додаткову граничну умову

$$n_j(x, y, \infty, t) = T(x, y, \infty, t) = n_j(\vec{r}, 0) = T(\vec{r}, 0) = 0, \quad (22)$$

де  $S_j$  – швидкість поверхневої рекомбінації дефектів, а вісь  $z$  направлена в глибину середовища.

Рівняння (14) – (20) разом з умовами (21) та (22) складають замкнену систему рівнянь, яка єдиним чином описує динаміку розвитку КДТН як на поверхні, так і в об'ємі твердого тіла, що знаходиться в полі дії зовнішніх (лазерних) потоків енергії.

## Лазерна абляція

Лазерна абляція (англ. laser ablation) – метод видалення речовини з поверхні твердого тіла лазерним імпульсом. При низькій потужності лазерного випромінювання речовина випаровується або сублимується з поверхні у вигляді вільних молекул, атомів та іонів, тобто над поверхнею твердого тіла, що опромінюється лазерним випромінюванням, утворюється слабка плазма. Зазвичай вона темна і не світиться. Цей процес часто

називають лазерною десорбцією. При густині потужності лазерного імпульсу, що перевищує поріг режиму абляції, відбувається мікробибух з утворенням кратера на поверхні зразка і плазми, яка світиться разом з твердими та рідкими частинками, що розлітаються. Такий режим лазерної абляції іноді називається лазерною іскрою по аналогії з традиційною електричною іскрою, що спостерігається в аналітичній спектроскопії.

Лазерна абляція досить широко використовується в науці та техніці, зокрема вона використовується в аналітичній хімії та геохімії для прямого локального та пошарового аналізу зразків. При лазерній абляції невелика частина поверхні зразка перетворюється на плазму, яка потім аналізується методами емісійної та мас-спектрометрії, такими як, наприклад, лазерно-іскрова емісійна спектроскопія (ЛІЕС) та лазерно-іскрова мас-спектрокопія (ЛІМС). В останні роки набув популярності метод мас-спектрокопії з індуктивно-зв'язаною плазмою та лазерною абляцією, при якому аналіз проводиться шляхом переносу продуктів лазерної абляції (аерозолів) в індуктивно-зв'язану плазму з наступним детектуванням вільних іонів в мас-спектрометрі.

Метод лазерної абляції застосовується для визначення концентрацій як елементів, так і ізотопів. Він конкурує з іонним зондом. Лазерна абляція також застосовується для тонкої технічної обробки поверхонь та в нанотехнологіях, наприклад, для синтезу одностінних вуглецевих нанотрубок.

В цьому підрозділі зроблена спроба систематично викласти основні результати в дослідженні фізики лазерної абляції та відзначити успіхи, які були досягнуті останніми роками.

Перші дослідження лазерної абляції зводилися переважно до вивчення впливу неперервних лазерів та лазерів з мілісекундним імпульсом, що працювали в режимі вільної генерації, на непоглинаюче середовище. При цьому основна увага приділялася квазістаціонарним режимам абляції. На основі цих досліджень в 60-ті роки минулого століття була побудована так звана теплова модель лазерної абляції [15]. Швидкий розвиток експериментальної техніки призвів до того, що вже з початку 80-х років дослідження абляції проводились головним чином з лазерними імпульсами наносекундного діапазону. В останні роки все більше уваги приділяється абляції під впливом лазерних імпульсів пікосекундного та фемтосекундного діапазонів [16–18].

Під дією лазерного імпульсу температура  $T$  та швидкість лазерної абляції  $v$  змінюються з часом. Якщо з достатньою точністю експериментально визначити залежності  $T(t)$  та  $v(t)$ , то відповідь на питання про механізм лазерної абляції можна дати, аналізуючи ці залежності в арреніусівських координатах

$$\ln v = f\left(\frac{1}{T}\right), \quad (23)$$

в яких тепловому процесу (тепловій моделі абляції) відповідає пряма лінія.

Складність полягає в тому, що вимірювати безпосередньо  $T(t)$  та  $v(t)$  в експериментах з короткими лазерними імпульсами надзвичайно важко. Як правило, експериментально визначають з достатньо доброю точністю іншу залежність, а саме товщину шару  $h$ , що видаляється з поверхні за час дії імпульсу, як функцію дози опромінення  $\Phi$  [19]:

$$h = h(\Phi), \quad h = \int_0^{\infty} v(t) dt, \quad \Phi = \int_0^{\infty} I(t) dt, \quad (24)$$

де  $I(t)$  – інтенсивність падаючого лазерного випромінювання. Інтегральна крива  $h = h(\Phi)$  малочутлива до зміни механізму абляції. Тому експериментальні дані можна задовільно описати за допомогою законів збереження, що не враховують кінетику процесу.

Якісну поведінку залежностей  $h = h(\Phi)$  можна легко проаналізувати. Для матеріалів, що сильно поглинають лазерне випромінювання, ці залежності, як правило, складаються з трьох характерних ділянок: допорогового процесу ( $\Phi < \Phi_0$ ), абляції в безпосередній близькості від порогу ( $\Phi \sim \Phi_0$ ) та режиму розвиненої абляції ( $2.5\Phi_0 < \Phi < 5\Phi_0$ ).

В типових випадках температура поверхні  $T$  досягає максимуму і в деякий момент часу  $t_{\max}$  (порядку тривалості лазерного імпульсу) плавно змінюється поблизу максимуму. Тому можна записати наступне співвідношення:

$$T \approx T_{\max} - \frac{1}{2} T''(t_{\max})(t - t_{\max})^2. \quad (25)$$

Інтеграл від швидкості лазерної абляції, що входить в співвідношення (24), можна вирахувати методом перевалу. В результаті для товщини шару, видаленого під час дії лазерного імпульсу, отримаємо

$$h = A \exp\left(-\frac{T_0}{T_{\max}}\right), \quad A \approx \sqrt{2\pi} v_0 \tau_1 \left(\frac{T_{\max}}{T_0}\right)^{1/2}. \quad (26)$$

В області температур, характерних для лазерної абляції, температурною залежністю параметру  $A$  можна знехтувати.

В більшості експериментів з лазерної абляції доза опромінення  $\Phi = I_0 \tau_1$  варіюється за рахунок зміни інтенсивності, тоді як часова форма імпульсу залишається незмінною. В цьому випадку при допорогових дозах опромінення ( $\Phi < \Phi_{th}$ ) з достатньою точністю можна вважати, що  $T_{\max} \propto \Phi$  і переписати співвідношення (26) у арреніусівській формі

$$h = A \exp\left(-\frac{B}{\Phi}\right), \quad (27)$$

де  $A$  та  $B$  – константи. Наявність арреніусівських “хвостів” часто розглядається як вагомий аргумент на користь теплового механізму лазерної абляції, хоча такі “хвости” можуть виникати і в інших моделях [20].

Вище порогу лазерної абляції ( $\Phi > \Phi_{th}$ ) для достатньо коротких лазерних імпульсів та високих коефіцієнтів поглинання спостерігається проміжна лінійна залежність товщини шару, що випаровується, від дози опромінення, що витікає з балансу енергії

$$h = \beta(\Phi - \Phi_{th}), \quad \beta \approx \frac{1-R}{L}, \quad (28)$$

де  $R$  – коефіцієнт відбивання лазерного випромінювання,  $L$  – прихована теплота випаровування на одиницю об'єму твердого тіла.

Нарешті, при високих дозах лазерного випромінювання ( $2.5\Phi_{0=th} < \Phi < 5\Phi_{th}$ ) на процес абляції суттєвий вплив має екранування парогазовою хмарою продуктів абляції. Вважаючи оптичну товщину екрануючої хмари пропорційною масі речовини, що випаровувалася в процесі абляції, легко показати, що в результаті поглинання випромінювання в хмарі до поверхні тіла доходить лише частина первинної дози опромінення, рівна

$$\Phi_a = \Phi \exp(-\alpha_g h), \quad (29)$$

де  $\alpha_g$  – ефективний коефіцієнт поглинання випромінювання в парогазовій хмарі, нормований на густину твердого тіла. Підставляючи в формулу (27)  $\Phi_a$  замість  $\Phi$  та розв'язуючи отримане рівняння відносно  $\Phi$ , знаходимо

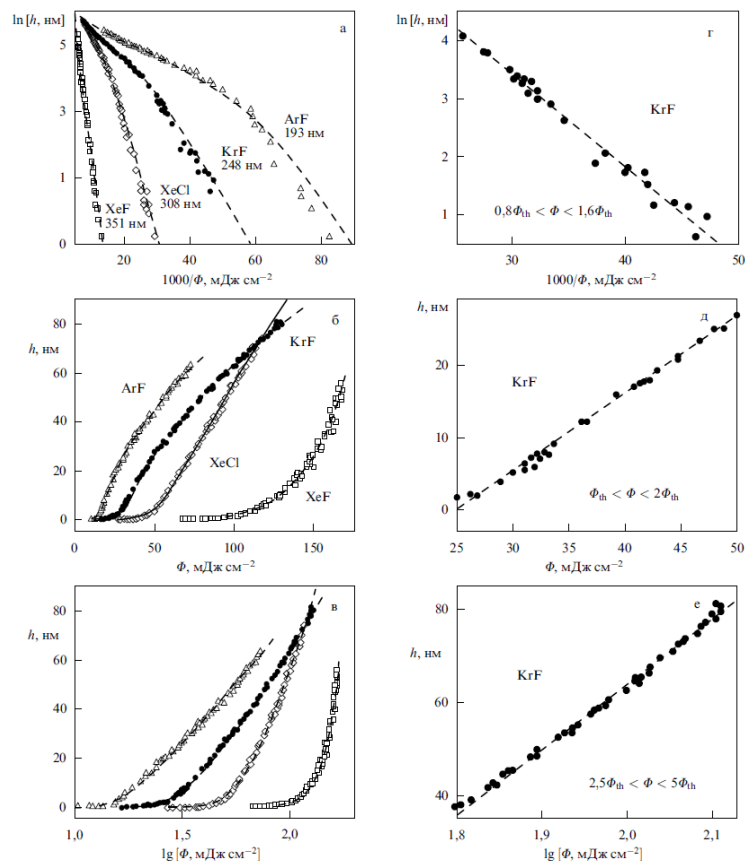
$$\Phi = B \exp(\alpha_g h) \ln^{-1} \frac{A}{h}. \quad (30)$$

Рівняння (30) було запропоноване в роботі [20] як інтерполяційна формула для описання залежності товщини шару, що видаляється в процесі абляції, в залежності від дози опромінення в широкій області зміни цієї дози. На рис. 5 наведено експериментальні дані з роботи [21] по дослідженню абляції поліімиду при опроміненні його ексимерними ArF-, KrF-, XeCl-, XeF- лазерами.

На рис. 5 штрихові лінії – найкраща апроксимація за допомогою рівняння (30). Параметри розрахунків для довжин хвиль 193, 248, 308 та 351 нм отримані підгонкою по методу найменших квадратів:  $A = 883547, 29716, 87097, 32562$ ;  $B = 152,56, 176,13, 370,03, 760,92$  мДж/см<sup>2</sup>,  $\alpha_g = 2 \cdot 10^5, 1,22 \cdot 10^5, 5,5 \cdot 10^4, 1,9 \cdot 10^4$  см<sup>-1</sup>. (г-е) – збільшені зображення областей, в яких експериментальні точки слідують арреніусівській, лінійній та логарифмічній залежностям (прямі штрихові лінії) [22].

Як видно з рис. 5, інтерполяційне рівняння (30) добре узгоджується з експериментальними даними. При малих дозах опромінення воно переходить в рівняння (27), а при великих дозах, коли суттєву роль починає відігравати екранування, воно призводить до логарифмічної залежності

$$h = \frac{1}{\alpha_g} \ln \frac{\Phi}{\Phi_g}, \quad \Phi_g = \frac{B}{\ln(\alpha_g A)}. \quad (31)$$



**Рис. 5.** Експериментальні дані залежності товщини шару  $h$  поліімиду під час дії лазерного імпульсу при опроміненні його ексимерними ArF-, KrF-, XeCl-, XeF- лазерами в арреніусівських (а), лінійних (б) та логарифмічних (в) координатах.

Хоча усі три характерні залежності – арреніусівська (27) в допороговій області, лінійна (28) поблизу порогу та логарифмічна (31) в області екранування – отримані вище з якісних міркувань, вони впливають з більш детального розгляду динаміки процесу

лазерної абляції в рамках теплової моделі, запропонованої в [22]. Більш детально усі три області зручно проаналізувати, переходячи до відповідних координат, в яких залежності  $h(\Phi)$  є прямими лініями (рис. 5, г-е).

Слабка залежність інтегральних кривих від детальної кінетики лазерної абляції призводить до того, що графіки  $h(\Phi)$ , наведені у великій кількості публікацій, виявляються малоінформативними, коли мова заходить про встановлення фізичного механізму, відповідального за абляцію тієї чи іншої речовини. Для такого висновку завжди потрібна додаткова інформація, яку можна отримати, наприклад, з даних про склад та швидкість розлітання продуктів лазерної абляції. Найбільш інформативним в цьому випадку були б дані про зміну з часом температури поверхні матеріалу, на якому спостерігається абляція. Проте отримати такі дані досить важко. Мало не єдиним виключенням є робота [23], в якій була виміряна температура поверхні поліміду при його абляції за допомогою наносекундного лазерного імпульсу ексимерного лазера.

Оскільки температуру лазерної абляції важко виміряти з хорошою точністю, особливої актуальності набуває задача її точного обчислення. Вона досить складна. Обчислення, що проводяться на основі розв'язку лінійного рівняння теплопровідності занадто спрощені і іноді непридатні навіть для якісних оцінок. Чисельні розрахунки з застосуванням різних методів для рівнянь в частинних похідних, навпаки, надто громіздкі і непридатні для швидкого аналізу експериментальних даних. Найбільш зручним для кількісних розрахунків температури лазерної абляції є метод моментів, що дозволяє звести складну нелінійну задачу для рівняння в частинних похідних до інтегрування системи звичайних диференціальних рівнянь. За допомогою цього методу легко врахувати температурні залежності оптичних та теплофізичних властивостей матеріалу, ефекти, обумовлені поглинанням випромінювання в парі, фазові переходи (випаровування, плавлення, структурні переходи) а також довільну часову форму лазерного імпульсу [22–24].

Для прикладу розглянемо нестационарну лазерну абляцію в одномірному випадку. Такий випадок реалізується при дії на мішень достатньо короткого лазерного імпульсу. Нехай плоский фронт абляції рухається вздовж напрямку  $z$  зі швидкістю  $v = v(t)$ , яка в процесі лазерної абляції швидко змінюється. Рівняння теплопровідності в цьому випадку зручно записати в системі координат, зв'язаній з фронтом абляції,

$$\frac{\partial H}{\partial t} = v \frac{\partial H}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left( \chi \frac{\partial T}{\partial z} \right) - \frac{\partial I}{\partial z} \equiv B[T], \quad (32)$$

де  $H(T) = \rho \int_{T_\infty}^T c(T_1) dT_1$  – ентальпія одиниці об'єму твердого тіла,  $c(T)$  – питома теплоємність твердого тіла,  $\chi(T)$  – коефіцієнт теплопровідності,  $T_\infty$  – початкова температура. Густина твердого тіла  $\rho$  вважається постійною величиною,  $B[T] = \frac{\partial H}{\partial t} = v \frac{\partial H}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left( \chi \frac{\partial T}{\partial z} \right) - \frac{\partial I}{\partial z}$  – позначає праву частину рівняння (32).

Розподіл інтенсивності лазерного випромінювання, що поглинається всередині твердого тіла, визначається рівнянням

$$\frac{\partial I}{\partial z} = -\alpha I, \quad I_{z=0} = I_s. \quad (33)$$

де  $\alpha$  – коефіцієнт поглинання лазерного випромінювання,  $I_s$  – інтенсивність поглинутого лазерного випромінювання на фронті абляції.

Інтенсивність на фронті абляції  $I_s$  залежить від часової форми лазерного імпульсу  $I = I(t)$ , температури поверхні  $T_s = T(z=0, t)$  та товщини шару речовини, що

випарувалася в процесі абляції  $h(t) = \int_0^t v(t_1) dt_1$ , екрануючого фронту абляції  $I_s = I(t) A(T_s) \exp(-\alpha_g h)$  ( $A(T_s) = 1 - R(T_s)$  – поглинаюча здатність,  $R$  – коефіцієнт відбивання,  $\alpha_g$  – коефіцієнт поглинання продуктів абляції, нормований на густину твердого тіла). Швидкість фронту абляції визначається формулою

$$v = v_0 \exp\left(-\frac{T_a}{T}\right). \quad (34)$$

(константи  $v_0$  та  $T_a$  беруться з довідників [25]), в яку потрібно підставити  $T = T_s(t)$ .

Зауважимо, що усі оптичні та теплофізичні параметри в рівняннях (32) – (34) можуть довільним чином залежати від температури.

Рівняння теплопровідності (32) потрібно доповнити початковими та граничними умовами. Гранична умова на фронті абляції пов'язується з тепловим потоком на границі фаз  $J_s$  та витратами енергії на випаровування [26]

$$\chi \left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=0} = v(L - H_s + H_s^{(v)}) = -J_s. \quad (35)$$

де  $L$  – прихована теплота випаровування на одиницю об'єму твердого тіла,  $H_s = H(T_s)$  – ентальпія одиниці об'єму твердого тіла на границі фаз,  $H_s^{(v)} = \rho \int_{T_\infty}^{T_s} c^{(v)}(T_1) dT_1$  – ентальпія пару, віднесена до одиниці об'єму твердого тіла,  $c^{(v)}(T_1)$  – питома теплоємність пару при постійному тиску. Друга гранична умова  $T|_{z=0} = T_\infty$  та початкова умова  $T|_{t=0}$  очевидні.

Враховуючи зв'язок між  $T$  та  $H$ , граничну умову (35) можна записати так:

$$\left. \frac{\partial H}{\partial z} \right|_{z=0} = -\frac{J_s}{\chi_s}, \quad (36)$$

де  $\chi$  – коефіцієнт теплопровідності, а  $\chi_s = \chi(T_s)$ .

Хоча в моделях (32) – (36) не враховані деякі ефекти, наприклад зміна густини з температурою, вони, як правило, малі, і тому модель, що розглянута вище, може бути використана для кількісного описання нестационарної лазерної абляції.

Основна ідея методу моментів для чисельного розрахунку детально викладена в роботах [27–30]. Точний розв'язок крайової задачі (32) – (36) перетворює рівняння (32) в тотожність. Якщо замість точного розв'язку підставити деяку пробну функцію  $H = H_p(z, t)$ , то тотожність порушується і в результаті утворюється залишкова функція  $\text{Res}[H_p]$ :

$$\frac{\partial H_p}{\partial t} - B[T_p] = \text{Res}[H_p]. \quad (37)$$

Пробну функцію  $H = H_p(z, t)$  можна використовувати як наближений розв'язок, якщо її вибрати таким чином, щоб точно виконувалися інтегральні співвідношення (закони збереження) для моментів  $M_n$ :

$$\begin{aligned} \frac{dM_n}{dt} - \int_0^\infty z^n B[H_p(z, t)] dz &= 0, \\ M_n &= \int_0^\infty z^n H_p(z, t) dz. \end{aligned} \quad (38)$$



Повне число рівнянь (38) повинно дорівнювати числу невідомих функцій, що використовуються для конструювання пробної функції  $H_p(z, t)$ . Рівняння (38) мінімізують залишкову функцію  $\text{Re } s[H_p]$  вздовж напрямку  $z^n$  в функціональному просторі. Метод моментів має багато спільного з методом Гальоркіна. Важливо, що метод моментів забезпечує виконання деяких інтегральних співвідношень, які мають ясний фізичний сенс та складають систему законів збереження. Наприклад, рівняння (38) для моменту  $M_0$  являє собою закон збереження повної енергії, а рівняння для моменту  $M_1$  характеризує локальний енергетичний баланс.

В роботах [22–24] використовувалася система рівнянь для перших двох моментів розподілу ентальпії. Як незалежні від часу функції були вибрані температура поверхні  $T_s(t)$  та просторовий масштаб розподілу ентальпії  $l(\bar{r})$ . Ці дві величини дають основну інформацію про розподіл ентальпії в поверхневому шарі твердого тіла, який в свою чергу визначає динаміку процесу теплової абляції.

У відповідності з (38) введемо два моменти розподілу ентальпії

$$M_0(t) = \int_0^{\infty} H(z, t) dz, \quad M_1(t) = \int_0^{\infty} zH(z, t) dz. \quad (39)$$

Домножуючи співвідношення (32) на  $z^n$  (де  $n=0,1$ ) та інтегруючи почленно з урахуванням граничних умов, отримаємо наступну систему рівнянь:

$$\begin{aligned} \frac{dM_0}{dt} &= -vH_s + J_s + I_s = -v(L + H_s^{(v)}) + I_s, \\ \frac{dM_1}{dt} &= -vM_0 + \int_{T_0}^{T_s} \chi(T) dT + \alpha^{-1}I_s. \end{aligned} \quad (40)$$

Відзначимо, що в правій частині другого з рівнянь (40), стоїть інтеграл, типовий для перетворення Кірхгофа [30].

Особливо важливим для методу моментів є правильний вибір пробної функції. В роботах [22–24] ця функція вибиралася у вигляді

$$H_p(z, t) = \frac{1}{1 - \alpha l} \left[ \left( H_s - \frac{J_s l}{\chi_s} \right) \exp(-\alpha z) - \left( \alpha l H_s - \frac{J_s l}{\chi_s} \right) \exp\left(-\frac{z}{l}\right) \right]. \quad (41)$$

Пробна функція у вигляді (41) задовольняє граничним умовам при  $z=0, z=\infty$ , та забезпечує виконання очевидної умови  $H_p(z=0, t) \equiv H_s(t)$ . Перший доданок в (41) описує зміну розподілу ентальпії, пов'язану з глибиною проникнення випромінювання, тоді як другий описує ефекти, пов'язані з теплопровідністю. Функція  $l(t)$  описує просторовий масштаб розподілу ентальпії, тобто глибину прогріву чи характерну теплову довжину.

Підставляючи (41) в (39), приходимо до наступних виразів для моментів:

$$M_0 = (l + \alpha^{-1})H_s - \alpha^{-1}l(J_s/\chi_s), \quad M_1 = (l^2 + \alpha^{-1}l + \alpha^{-2})H_s - (l + \alpha^{-1})\alpha^{-1}l(J_s/\chi_s). \quad (42)$$

Щоб отримати диференціальні рівняння для функцій  $T_s(t)$  та  $l(t)$  підставимо (42) в (40).

Зауважимо, що у випадку, коли для чисельного розв'язку рівнянь, що отримуються, використовується математичне забезпечення високого рівня, наприклад, пакет "Mathematica", не має необхідності розв'язувати ці рівняння щодо похідних  $dl/dt$  та  $dT_s/dt$  та виписувати їх у явному вигляді.

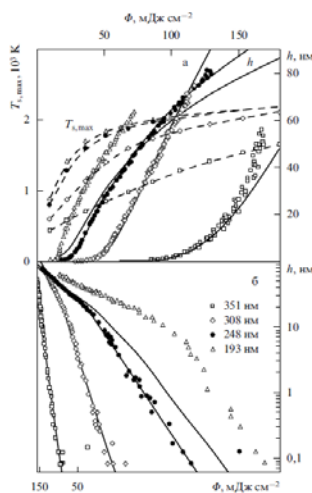
Система рівнянь для температури поверхні та глибини прогріву повинна бути доповнена рівнянням, що описує зміну товщини абляційного шару:

$$\frac{dh}{dt} = v = v_0 \exp(-T_a/T_s), \quad (43)$$

яке необхідне для описання ефекту екранування.

Таким чином, задача описання нестационарної лазерної абляції зводиться до системи трьох звичайних диференціальних рівнянь для функцій  $T_s(t)$ ,  $l(t)$  та  $h(t)$ , яку потрібно чисельно проінтегрувати з відповідними граничними умовами. Такий підхід виявляється більш гнучким та зручним для аналізу експериментальних даних, ніж прямий чисельний розв'язок крайової задачі теплопровідності. Дослідження різних задач лазерної абляції, проведене в [22–24] показує, що метод моментів забезпечує точність порядку 20–30% і дозволяє легко врахувати температурну залежність  $c(T)$ ,  $\chi(t)$  та  $A(T)$ .

На рис. 6 наведено приклад розрахунку кінетики абляції полііміду під дією випромінювання ексимерних лазерів з різними довжинами хвиль.



**Рис. 6.** Лазерна абляція полііміду, проведена методом моментів (суцільні криві) та за даними експерименту [21] в звичайних (а) та арреунівських (б) координатах.

Для розрахунків, наведених на рис. 6, бралися наступні значення параметрів :  $t_1 = 6,13$  нс;  $v_0 = 3 \times 10^6$  см/с;  $c = 2,55 - 1,59 \exp[(300 - T)/460]$ ;  $T_a = 15,7 \times 10$  К  $\approx 1,51$  К .  $T_\infty = 300$  К;  $\rho = 1,42$  г/см<sup>3</sup>;  $L/\rho = 500$  Дж/г;  $\alpha_g = 0,45\alpha$ ;  $\lambda = 193$  нм (трикутники),  $A = 0,93$  см<sup>-1</sup>,  $\lambda = 248$  нм (кружальця),  $A = 0,88$ ,  $\alpha = 3,1 \times 10^5$  см<sup>-1</sup>,  $\lambda = 308$  нм (ромбики),  $A = 0,9$ ,  $\alpha = 30,32 \times 10^5$  см<sup>-1</sup>. Штрихові лінії – обчислення, проведені при максимальній температурі поверхні.

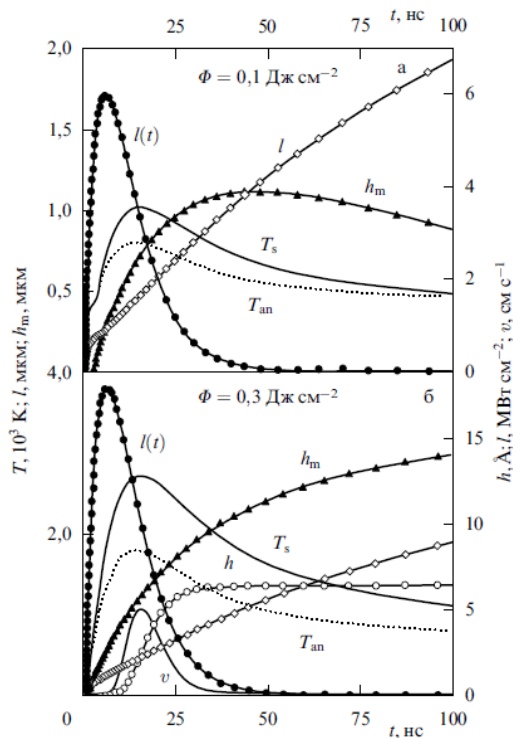
В розрахунках, наведених на рис. 6, враховано температурні залежності теплофізичних параметрів матеріалу. Форма лазерного імпульсу моделювалася функцією

$$I(t) = I_0 \exp(-t/t_1), \quad (44)$$

при цьому доза опромінення пов'язувалася з характерним часом  $t_1$  формулою  $\Phi = I_0 t_1$ . Зауважимо, що ширина лазерного імпульсу на рівні половини його висоти дорівнювала  $2,445 t_1$ .

Як видно з рис.6, залежності товщини виділеного в результаті абляції шару  $h$  від величини дози опромінення  $\Phi$  для довжин хвиль 350, 308 та 248 нм добре описуються в рамках теплової моделі з поверхневим випаровуванням. Зауважимо, що температура фронту абляції, знайдена з розрахунків, проведених в [22], добре узгоджується з експериментальними даними, наведеними в [31]. Для випромінювання з довжиною хвилі 193 нм спостерігається невелика розбіжність між теоретичними розрахунками та експериментальними даними. Це дає підставу вважати, що в цьому випадку механізм абляції не зводиться до чисто теплового.

Аналогічні результати за допомогою методу моментів проводились для лазерної абляції металів (індію) під дією лазерного імпульсу ексимерного лазера тривалістю 15 нс [23]. Деякі результати розрахунків динамічного лазерного та абляції індію наведено на рис. 7.



**Рис. 7.** Результати обчислень нагрівання та абляції індію в допороговому режимі абляції [22].

Виявляється, що в наносекундному діапазоні результати розрахунків, що базуються на тепловій моделі, добре узгоджуються з експериментальними даними [32, 33]. В той же час для лазерних імпульсів з субпікосекундною тривалістю (0,5 пс) механізм абляції виявляється більш складним.

На рис. 7. показані профіль лазерного імпульсу  $I(t)$ , температура поверхні  $T_s$ , глибина прогріву  $l$ , положення фронту абляції  $h_m$ , швидкість абляції  $v$ , товщина шару, що випаровується внаслідок абляції  $h$ . Пунктирна лінія – температура, що визначається з розв’язку лінійного рівняння теплопровідності

$$T_{an}(t) = T_{\infty} + \frac{\alpha A}{\rho c} \int_0^t I(t-t_1) \exp[-\alpha^2 D t_1] \operatorname{erfc} \sqrt{\alpha^2 D t_1} dt_1.$$

Теплофізичні параметри в цьому рівнянні вважаються постійними і рівними відповідним значенням при кімнатній температурі  $T_{\infty}$ . Використані в розрахунках температурні залежності параметрів  $c, \chi, \alpha$  та  $A$  наведені в [22].

Коротко спинимося на якісних особливостях теплового механізму поверхневого випаровування (абляції). Ці особливості можна пояснити на простому прикладі моделі з постійними теплофізичними та оптичними характеристиками. Для спрощення знехтуємо граничними умовами (35). Будемо також вважати, що пара речовини, що випаровується в процесі абляції є прозорою для випромінювання, тобто вважати, що  $\alpha_g = 0$ . Крім того припускати, що інтенсивність лазерного випромінювання, що поглинається, є постійною величиною, тобто  $I_s = \text{const}$ . В цьому випадку задача зводиться до двох звичайних диференціальних рівнянь для температури поверхні  $T_s$  та глибини прогріву  $l$ , що мають вигляд

$$\frac{dT_s}{dt} = F(T_s, t), \quad \frac{dl}{dt} = \Psi(T_s, t), \quad (45)$$

де введено наступні позначення:

$$F = \alpha v T_L \left[ \frac{1}{(2q+1)\xi} - \left(1 + \frac{\xi}{\alpha l}\right) \theta_s - 2 \right] [2 + \alpha l + \Pi]^{-1},$$

$$\Psi = \frac{\chi}{l} + \left\{ \alpha l \left[ q - \theta_s (1 - \xi) + (1 + \alpha l + \Pi)(1 - q - \xi^{-1}) \right] + (1 + \theta_s \xi)(1 + \Pi) \right\} \times$$

$$\times [(1 + \theta_s \xi)(2 + \alpha l + \Pi)]^{-1}. \quad (46)$$

В (46) використані безрозмірні параметри

$$T_L = \frac{L}{c}, \quad G = \frac{T_a T_L}{(T_s + T_\infty)^2} \frac{vl}{\chi}, \quad \theta_s = \frac{T_s}{T_L}, \quad \xi = \frac{\alpha \chi}{v}, \quad q = \frac{I_s}{c \rho v T_s}. \quad (47)$$

Нагадаємо, що в рівняннях (45) – (47)  $T_s$  позначає збільшення температури, тобто, температура поверхні тепер буде визначатися як  $T_s + T_\infty$ .

Дослідження системи рівнянь (45) – (47) складає стандартну задачу теорії нелінійних коливань [34]. Ця система має єдину особливу точку ( $T_s = T_{s0}, l = l_s$ ), що відповідає так званій стаціонарній хвилі випаровування [26], в якій  $F = \Psi = 0$ . Параметри цієї стаціонарної хвилі можна записати у неявному вигляді

$$v_s = v_0 \exp\left(-\frac{T_a}{T_{s0} + T_\infty}\right), \quad I_s = c \rho v_s (T_{s0} + T_L), \quad l_s = \frac{\chi}{v_s}. \quad (48).$$

При цьому температура  $T_{s0}$  та глибина прогріву  $l_s$  не залежать від коефіцієнту поглинання лазерного випромінювання.

Розподіл температури в стаціонарній хвилі випаровування має вигляд:

$$T(z) = T_{s0} \exp(-\alpha z) + \frac{\alpha l_s T_{s0} + T_L}{1 - \alpha l_s} \left[ \exp(-\alpha z) - \exp\left(-\frac{z}{l_s}\right) \right]. \quad (49)$$

Як відомо, розподіл (49) має максимум температури, розташований під поверхнею на відстані

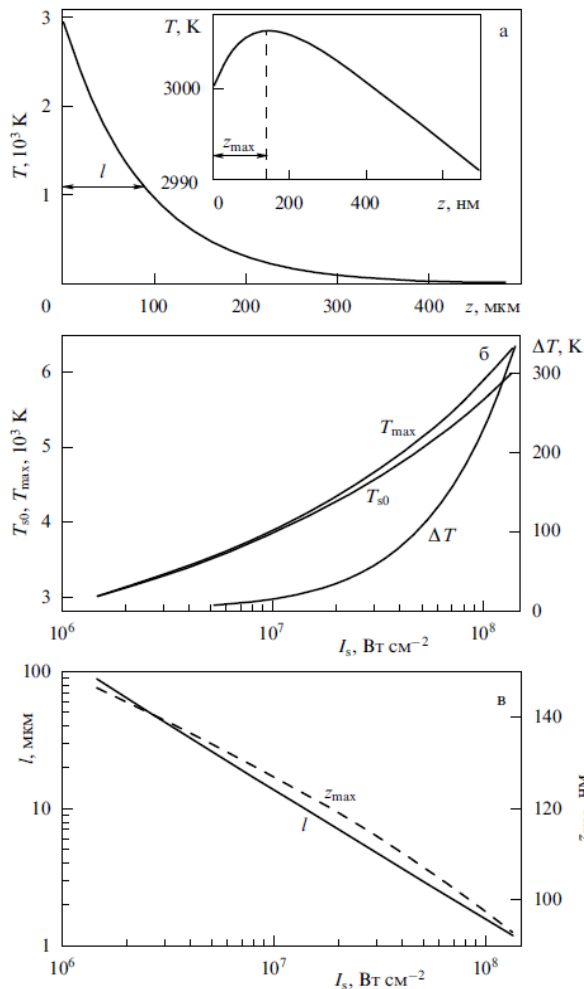
$$z_{\max} = \frac{l_s}{1 - \alpha l_s} \ln \frac{\alpha l_s T_{s0} + T_L}{\alpha l_s (T_{s0} + T)}. \quad (50)$$

Температура в точці максимуму дається формулою

$$T_{\max} = (T_{s0} + T_L) \left( \frac{\alpha l_s T_{s0} + T_L}{\alpha l_s (T_{s0} + T)} \right)^{\alpha l_s / (\alpha l_s - 1)}. \quad (51)$$

Деякі параметри стаціонарної хвилі випаровування наведено на рис. 8.

Масштаби довжин  $l$  та  $z_{\max}$  сильно відрізняються. Наприклад, точка  $z_{\max}$  розташована поблизу поверхні і тому на рис. 8 ці довжини подано в різних масштабах.. Варто пам'ятати, що модель поверхневого випаровування можна застосовувати лише в області температур  $T < T_c$  ( $T_c$  – критична температура). По мірі наближення до критичної температури ентальпія фазового переходу зменшується і в досягає нуля в критичній точці. Для дослідження лазерної абляції в області температур, близьких до критичної та вище, потрібно розв'язувати рівняння газової динаміки.



**Рис. 8.** Параметри стаціонарної хвилі випромінювання, розраховані для  $v_0 = 10^6$  см/с,  $T_a = 3 \times 10^4$  К,  $T_\infty = 300$  К,  $c = 1$  Дж/гК,  $\chi = 1$  Вт/смК,  $\rho = 1$  г/см<sup>3</sup>,  $L/\rho = 10^4$  Дж/г,  $\alpha = 10^5$  см<sup>-1</sup>. (а) розподіл температури в хвилі випромінювання при  $T_{s0} = 3000$  К (на вставці – збільшене зображення в області максимуму температури); (б) температура поверхні  $T_{s0}$ ,  $\Delta T = T_{\max} - T_{s0}$ ; (в) теплова довжина  $l$  та положення максимуму температури  $z_{\max}$  як функція інтенсивності.

### Субпікосекундна модель лазерної абляції

При використанні більш коротких (субпікосекундних) лазерних імпульсів в кінетиці лазерної абляції виникають особливості, які вже не можна описати в рамках звичайної теплової моделі лазерної абляції. Проте саме цей тип абляції найбільше застосовується в прикладних дослідженнях, які мають як практичний, так і науковий інтерес, зокрема для мікромеханічної обробки та інших технологічних процесів, і до останнього часу цей тип абляції є предметом для обговорення. Для описання процесів лазерної абляції в субпікосекундному діапазоні була запропонована двотемпературна модель, що базується на описанні перехідних процесів в нерівноважних електронному газі та ґратці. Для детального співставлення результатів, отриманих в цій моделі з експериментальними даними потрібно вимірювати різні характеристики з субпікосекундним розрізненням, що само по собі є досить складним завданням. Деякі характеристики взагалі складно виміряти безпосередньо, тому аналіз фізичних механізмів, які відповідають за абляцію, що відбувається під дією ультракоротких лазерних імпульсів, приходиться робити на основі теоретичного аналізу опосередкованих (непрямих) експериментальних даних.

Отже, коротко зупинимося на описанні субпікосекундної лазерної абляції. Для цього застосуємо двотемпературну модель динаміки електрон-фононної взаємодії, запропоновану в [35]. Ця модель описує транспорт енергії всередині металу за допомогою зв'язаних рівнянь теплопровідності для температури електронів  $T_e$  та фононів (ґратки)

$$T_{ph} :$$

$$c_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = c_e \frac{\partial T_e}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left( \chi_e \frac{\partial T_e}{\partial z} \right) + Q - \mu (T_e - T_{ph}), \quad (52)$$

$$c_{ph} \frac{\partial T_{ph}}{\partial t} = c_{ph} \frac{\partial T_{ph}}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left( \chi_{ph} \frac{\partial T_{ph}}{\partial z} \right) + \mu (T_e - T_{ph}). \quad (53)$$

де  $c_e$  та  $c_{ph}$  – питомі теплоємності електронів та фононів (гратки),  $\chi_e$  та  $\chi_{ph}$  – відповідні коефіцієнти теплопровідності, параметр  $\mu = c_e / \tau$  характеризує швидкість обміну енергії [Вт/(см<sup>3</sup>К)] між електронною та фононною (гратковою) підсистемами,  $\tau$  – час, характерний час обміну для електронної підсистеми.

Поглинання електронами енергії лазерного випромінювання описується за допомогою рівняння (33). При цьому

$$Q = -\frac{\partial I}{\partial z} = \alpha I, \quad I(0, t) = I_s(t), \quad (54)$$

де  $\alpha$  – коефіцієнт поглинання лазерного випромінювання металами,  $I_s$  – інтенсивність випромінювання з поверхні металу. Величина  $I_s(t) = AI(t)$  в (54) залежить від форми лазерного імпульсу  $I(t)$  та поглинаючої здатності речовини  $A = 1 - R$ . Для ультракороткого лазерного імпульсу пароплазмова хмара утворюється після закінчення дії імпульсу і не впливає на процес абляції.

Рівняння теплопровідності (52) та (53) записані в системі координат, пов'язаній з фронтом абляції, який розповсюджується відносно нерухомої речовини зі швидкістю  $v = v(t)$ . Таке формулювання відрізняється від стандартної двотемпературної моделі [36], в якій не враховуються деякі малі параметри. Проте ми будемо використовувати цю форму, оскільки вона зручна для аналізу стаціонарної хвилі випаровування.

Граничні умови до рівнянь (52) і (53) – це суть потоки енергії на поверхні  $z = 0$ , які можуть бути записані у наступному вигляді:

$$-\chi_e \frac{\partial T_e}{\partial z} \Big|_{z=0} = J_e, \quad (55)$$

$$J_e = -k_0 b_0 (T_{e,s} + T_\infty)^2 \exp\left(-\frac{T_u}{T_{e,s} + T_\infty}\right)$$

В (55)  $b_0$  – постійна Річардсона,  $T_u$  – робота виходу. Множник  $k_0 = k_b (T_{e,s} + T_\infty) / e$  використовується для перетворення потоку енергії  $J_e$  в енергетичні одиниці [Вт/см<sup>2</sup>].

Аналогічно, тепловий потік, пов'язаний з втратами енергії на видалення речовини (абляцію), дається співвідношенням

$$-\chi_{ph} \frac{\partial T_{ph}}{\partial z} \Big|_{z=0} = J_{ph} = -\rho v L. \quad (56)$$

Для інших граничних умов (при  $z = \infty$ ) початкові умови можуть бути записані у вигляді

$$T_e \Big|_{z=\infty} = T_{ph} \Big|_{z=\infty} = T_e \Big|_{t=0} = T_{ph} \Big|_{t=0} = 0. \quad (57)$$

Тут індекс “s” використовується для позначення температури на поверхні  $z = 0$ , тобто  $T_e \Big|_{z=0} = T_{e,s}$ ,  $T_{ph} \Big|_{z=0} = T_{ph,s}$ . Величина  $T_{e,s}$  входить в закон Річардсона, а величина  $T_{ph,s}$  визначає швидкість лазерної абляції, яка, як і раніше, описується співвідношенням

$$v = v_0 \exp\left(-\frac{T_a}{T_{ph,s} + T_\infty}\right). \quad (58)$$

Для того, щоб модель була придатна для аналізу експериментальних даних, необхідно врахувати температурні залежності коефіцієнтів  $c_e, c_{ph}, \chi_e, \chi_{ph}, A, \alpha$  та  $\mu$ . Наприклад, електронна теплоємність лінійно залежить від електронної температури:  $c_e = \beta T_e$ . Граткова (фононна) теплоємність  $c_{ph}$  практично постійна при температурах, вищих дебаївської температури  $T_D$ . Проте якщо в розрахунках враховувати плавлення та інші структурні фазові переходи, то ефективна граткова (фононна) теплоємність  $c_{ph}$  залежатиме від температури гратки (фононів)  $T_{ph}$ . Електронна теплопровідність  $\chi_e$  залежить від температур електронів та фононів [37]. Коефіцієнти відбивання  $R$  та поглинання  $\alpha$  також в загальному випадку залежать від  $T_e$  та  $T_{ph}$ . В напівпровідниках коефіцієнт відбивання  $R$  лінійно змінюється з температурою.

Важливо відзначити ще одну обставину. Двотемпературна модель (52) і (53) може бути застосована лише в тому випадку, коли можна користуватися класичними законами Фур'є для описання переносу теплової енергії від електронів до фононів. Це означає, що модель може бути застосована для часових проміжків, які набагато більші, ніж характерний час  $\tau_e$  встановлення рівноважного розподілу в електронному газі. Час  $\tau_e$  залежить від електронної температури (густини енергії в лазерному імпульсі). В типових випадках він складає декілька сотень фемтосекунд [37].

В свою чергу припущення, пов'язане з дифузійним транспортом електронної енергії (52), ґрунтується на тому, що характерні варіації в розподілі електронної температури виникають на поверхневих масштабах, більших, ніж довжина вільного пробігу електрона  $l_e$ . На більш коротких відстанях транспорт електронів, в основному, балістичний. Величина  $l_e \approx v_F \tau_e$  ( $v_F$  – фермівська швидкість електронів) для різних металів може змінюватися більше, ніж на порядок. Наприклад, для нікелю  $l_e$  складає декілька десятків нанометрів, в той час як для золота – сотні нанометрів [38].

Коли час релаксації  $\tau \rightarrow 0$  ( $\mu \rightarrow \infty$ ), двотемпературна модель переходить в теплову модель з єдиною температурою твердого тіла  $T = T_e = T_{ph}$ . При цьому величини  $c = c_e + c_{ph}$  та  $\chi = \chi_e + \chi_{ph}$  переходять у повні теплоємність та теплопровідність твердого тіла.

У випадку постійної інтенсивності лазерного випромінювання ( $I_s = const$ ) розв'язок задачі (52) і (53) асимптотично наближається до розв'язку, що описує стаціонарну хвилю випаровування. Цей розв'язок є атрактором, що важливо для розуміння загальних особливостей задачі. Він має досить простий вигляд:

$$T_e = T_{el} \exp(-p_1 z) - \frac{\alpha T_{e,s} + (p_1 - \alpha) T_{el} - J_e / \chi_e}{p_2 - \alpha} \exp(-p_2 z) + \frac{p_2 T_{e,s} + (p_2 - p_1) T_{el} - J_e / \chi_e}{p_2 - \alpha} \exp(-\alpha z), \quad (59)$$

$$T_{ph} = T_{ph1} \exp(-p_1 z) - \frac{\alpha T_{ph,s} + (p_1 - \alpha) T_{ph1} - J_e / \chi_e}{p_2 - \alpha} \exp(-p_2 z) + \frac{p_2 T_{ph,s} + (p_2 - p_1) T_{ph1} - J_{ph} / \chi_{ph}}{p_2 - \alpha} \exp(-\alpha z), \quad (60)$$

де  $T_{e,s} = T_e|_{z=0}$  та  $T_{ph,s} = T_{ph}|_{z=0}$  – відповідні температури на поверхні, а  $T_{el}$  та  $T_{ph1}$  визначаються з граничних умов.

Характеристичні експоненти  $p_1 = 1/l_1$  та  $p_2 = 1/l_2$  суть корені дисперсійного рівняння [39]

$$\Pi(p) = a_3 p^3 - a_2 p^2 + a_1 p + a_0 = 0, \quad (61)$$

де  $p = l^{-1}$ ,  $a_0 = (c_e + c_{ph})$ ,  $a_1 = c_e c_{ph} v^2 - \mu(\chi_e + \chi_{ph})$ ,  $a_2 = (c_{ph} \chi_e + c_e \chi_{ph}) v$ ,  $a_3 = \chi_e \chi_{ph}$ .

Корені  $p_1$  та  $p_2$  відповідають кореням рівняння (61) з додатною дійсною частиною.

Більший корінь дисперсійного рівняння (61)  $p_1 = 1/l_1$  дійсний і додатний. Він визначається формулою Кардано

$$p_1 = \frac{1}{3a_3} \left[ a_2 + \left( \frac{g + \sqrt{g^2 + 4b^3}}{2} \right)^{1/3} - b \left( \frac{2}{g + \sqrt{g^2 + 4b^3}} \right)^{1/3} \right], \quad (62)$$

де  $g = 2a_2^3 - 9a_1 a_2 a_3 - 27a_0 a_3^2$ ,  $d = 3a_1 a_3 - a_2^2$ .

Два інших корені дисперсійного рівняння (61) містять фактори  $1 \pm i\sqrt{3}$ . Додатний (позитивний) корінь  $p_2 = 1/l_2$  визначається наступним чином:

$$p_2 = \frac{1}{3a_3} \left[ a_2 - \frac{1+i\sqrt{3}}{2} \left( \frac{g + \sqrt{g^2 + 4b^3}}{2} \right)^{1/3} + \frac{1-i\sqrt{3}}{2} b \left( \frac{2}{g + \sqrt{g^2 + 4b^3}} \right)^{1/3} \right]. \quad (63)$$

При  $\tau \rightarrow 0$  ( $\mu \rightarrow \infty$ ) корінь  $l_1 \rightarrow 0$ , а величина  $l_2$  прямує до характерної теплової довжини в моделі поверхневого випаровування

$$l_1|_{\mu \rightarrow \infty} \approx \frac{1}{\sqrt{\mu}} \sqrt{\frac{\chi_e + \chi_{ph}}{\chi_e \chi_{ph}}} \rightarrow 0, \quad l_2|_{\mu \rightarrow \infty} = \frac{1}{v} \frac{\chi_e + \chi_{ph}}{c_e + c_{ph}}. \quad (64)$$

Можна показати, що  $l_2$  – це характерна тепла довжина теплової хвилі в ґратці, а  $l_1$  – характерна довжина, пов'язана з розподілом електронної температури.

Доданки, пропорційні  $\exp(-z/l_1)$ , у співвідношеннях (59) та (60) не впливають на самі температури, оскільки  $T_{el}$  та  $T_{phl}$  малі у порівнянні з  $T_{e,s}$  та  $T_{ph,s}$ . Проте ці доданки відповідають за градієнти температури поблизу поверхні. Надалі ми нехтуватимемо балістичним транспортом електронів та ефектами, пов'язаними з «швидкими експонентами» в розподілі температур.

У випадку ультракоротких лазерних імпульсів виникає велика різниця в характерних часах нагрівання електронів і ґратки (фононів), тоді як абляція зазвичай починається після лазерного імпульсу.

Розрахунки за допомогою двотемпературної моделі, в якій нехтується конвективними членами типу  $v \nabla T_{e,ph}$ , не дають змоги розрахувати товщину шару матеріалу, видаленого в результаті впливу лазерного імпульсу. Для таких розрахунків необхідно використовувати повну модель (52) і (53) і, окрім того, розрахунки треба проводити досить довго (до часів порядку  $10^3$  тривалості імпульсу). Пізня стадія процесу може бути досліджена за допомогою методу моментів.

Пробні функції для температур  $T_e(z, t)$  та вибираються у вигляді

$$T_e = \frac{1}{1 - \alpha l_e} \left[ \left( T_{e,s} - \frac{l_e}{\chi_e} J_e \right) \exp(-\alpha z) - \left( T_{e,s} \alpha l_e - \frac{l_e}{\chi_e} J_e \right) \exp\left(-\frac{z}{l_e}\right) \right], \quad (65)$$

$$T_{ph} = \frac{1}{1 - \alpha l_{ph}} \left[ \left( T_{ph,s} - \frac{l_{ph}}{\chi_{ph}} J_{ph} \right) \exp(-\alpha z) - \left( T_{ph,s} \alpha l_{ph} - \frac{l_{ph}}{\chi_{ph}} J_{ph} \right) \exp\left(-\frac{z}{l_{ph}}\right) \right]. \quad (66)$$



Така форма функцій автоматично задовольняє граничним умовам при  $z=0$  та  $z=\infty$ . Подібні розв'язки містять чотири невідомі функції: характеристичні температури поверхні  $T_{e,s}(t)$ ,  $T_{ph,s}(t)$  та характеристичні масштаби  $l_e(t)$ ,  $l_{ph}(t)$ . Більш детальне описання може включати додаткові «швидкі» експоненти та відповідні перед- експоненціальні співмножники.

Тепер, у відповідності з ідеєю методу введемо 4 моменти для електронної та граткової (фононної) температур:

$$M_0 = \int_0^{\infty} T_e dz, \quad M_1 = \int_0^{\infty} T_e z dz, \quad N_0 = \int_0^{\infty} T_{ph} dz, \quad N_1 = \int_0^{\infty} T_{ph} z dz. \quad (67)$$

Диференціальні рівняння для моментів (67) легко отримати за допомогою вихідних рівнянь (52) та (53):

$$\begin{aligned} c_e \frac{dM_0}{dt} &= -c_e \nu T_{e,s} + J_e + J_s - \mu(M_0 - N_0), \\ c_e \frac{dM_1}{dt} &= -c_e \nu M_0 + \chi_e T_{e,s} + \frac{J_s}{\alpha} - \mu(M_1 - N_1), \\ c_{ph} \frac{dN_0}{dt} &= -c_{ph} \nu T_{ph,s} + J_{ph} + \mu(M_0 - N_0), \\ c_{ph} \frac{dN_1}{dt} &= -c_{ph} \nu N_0 + \chi_{ph} T_{ph,s} + \mu(M_1 - N_1). \end{aligned} \quad (68)$$

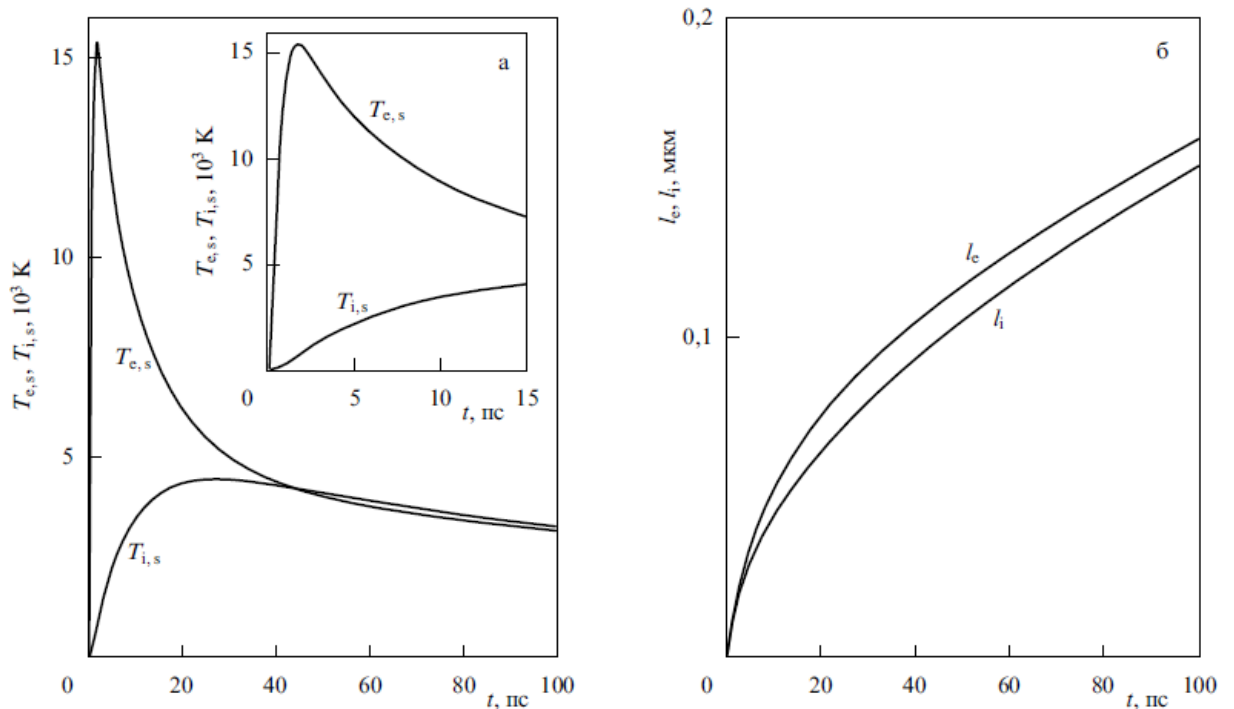
Подальший розрахунок полягає в тому, щоб підставити в (67) та (68) пробні функції (65) та (66). В результаті цього ми прийдемо до системи з чотирьох звичайних диференціальних рівнянь для  $T_{e,s}(t)$ ,  $T_{ph,s}(t)$  та  $l_e(t)$ ,  $l_{ph}(t)$ . Ці рівняння досить громіздкі і тому ми їх тут не наводимо, проте інтегрування отриманої системи рівнянь проводиться досить просто. Достатньо сказати, що усі необхідні розрахунки можуть бути виконані за кілька хвилин за допомогою персонального комп'ютера.

На рис.9 наведена динаміка нагрівання металу лазерним імпульсом тривалістю  $t_p = 1$  пс при густині енергії в імпульсі  $\Phi = 0,15$  Дж/см<sup>2</sup>. Характерний час нагрівання гратки більш тривалий, ніж тривалість лазерного імпульсу, а фононна температура досягає максимуму при  $t \approx 27,2$  пс. При цьому характерні масштаби  $l_e$  та  $l_{ph}$  (рис.9б) зростають з часом приблизно по закону теплопровідності, тобто пропорційно  $\sqrt{t}$ . Для більших часів різниця між  $l_e$  та  $l_{ph}$  стає несуттєвою, але навіть для  $t \approx 100$  пс різниця в масштабах ще помітна. Розрахунки, наведені на рис.9, проводились при наступних значеннях параметрів:  $c_e = 0,04035$  Дж/см<sup>3</sup>К,  $c_1 = 2,43$  Дж/(см<sup>3</sup>К),  $\chi_e = 2,37$  Вт/(смК),  $\chi_{ph} = 1$  Вт/(смК), час релаксації  $\tau = 1$  пс,  $\rho = 2,688$  г/см<sup>3</sup>, прихована теплота випаровування  $L = 10860$  Дж/г,  $\nu_0 = 414000$  см/с,  $T_a = 35240$  К,  $b_0 = 120$  А/(см<sup>2</sup>К<sup>2</sup>), початкова температура  $T_{\infty} = 300$  К,  $\alpha = 1,516 \times 10^5$  см<sup>-1</sup>, поглинаюча здатність  $A=1$ .

Наведені на рис. 9 результати показують, що метод правильно відображає якісні особливості лазерної абляції, описані в роботі [36]. Наведений метод має ще одну перевагу: метод моментів дозволяє швидко вирахувати пізню стадію абляції, що є суттєво. На рис. 10. наведено часову залежність товщини шару речовини, яка видаляється в процесі лазерної абляції.

Типовий ефект залежності кінетики абляції від тривалості лазерного імпульсу наведено на рис. 10. Зокрема, з рис.10а видно, що абляція завершується за час порядку 1 нс, що приблизно в  $10^3$  раз довше тривалості лазерного імпульсу. В традиційних

експериментах вимірюється товщина шару, адсорбованого за час дії лазерного імпульсу, матеріалу як функція густини енергії в імпульсі.



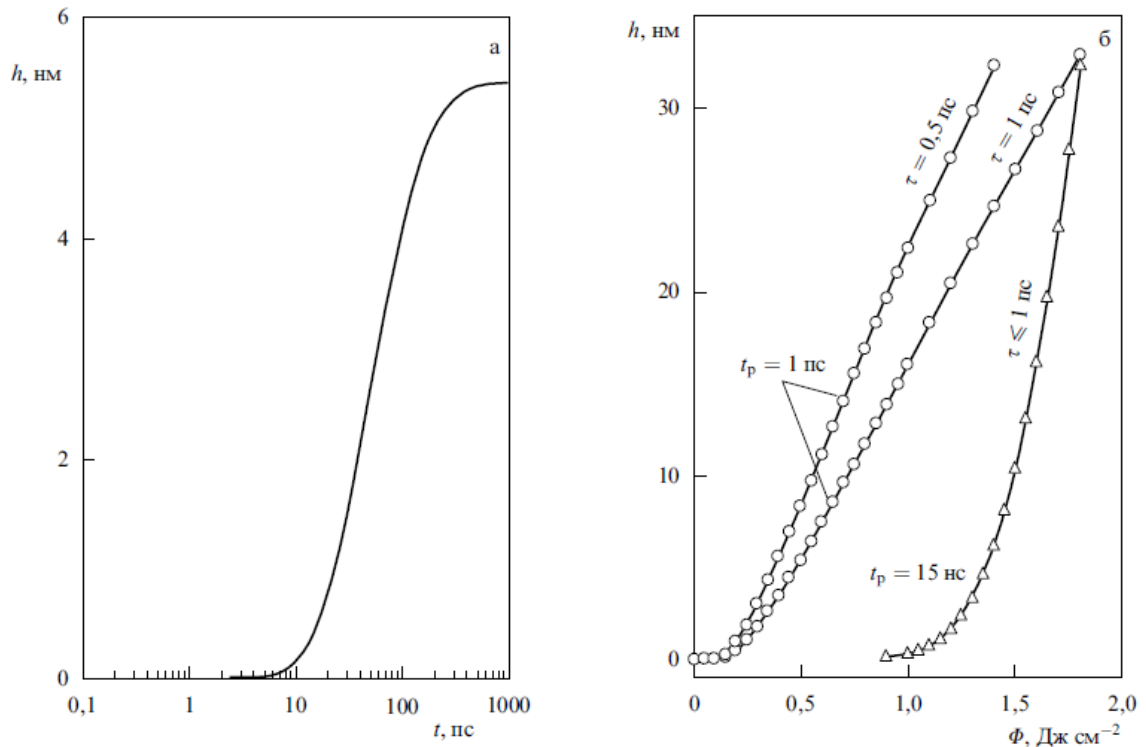
**Рис. 9.** Динаміка нагрівання металу лазерним імпульсом тривалістю 1 пс з густиною енергії  $\Phi = 0,15 \text{ Дж/см}^2$ . а – Електронна  $T_{e,s}$  та граткова (фононна) температури  $T_{ph,s}$  (на вставці збільшене зображення початкової стадії процесу); б – характерні просторові масштаби  $l_e$  та  $l_{ph}$  розподілу електронної та граткової (фононної) температур.

Типовий ефект залежності кінетики абляції від тривалості лазерного імпульсу наведено на рис. 10б. Для довгого (наносекундного) лазерного імпульсу абляція нечутлива до швидкості обміну енергією між граткою (фононами) та електронами. При  $\tau \leq 1 \text{ пс}$  криві співпадають з результатами, отриманими з чисто теплової однотемпературної моделі абляції (температури електронів і гратки (фононів), в якій вважаються однаковими). Для коротких (пікосекундних) лазерних імпульсів наведені криві чутливі до характерного часу релаксації  $\tau$ . При  $\tau \rightarrow 0$  (випадок чисто теплової моделі) криві демонструють надто швидке зростання товщини шару, що видаляється в процесі абляції, в порівнянні з експериментальними залежностями, отриманими в [23]. На рис. 10б також добре помітний інший відомий ефект: зменшення порогу абляції при зменшенні тривалості лазерного імпульсу, описаний в [19]. Отже, можна зробити висновок, що метод моментів правильно описує усі якісні сторони лазерної абляції і чисельні розрахунки за допомогою цього методу можна виконувати досить швидко при аналізі експериментальних даних.

### Гідродинамічна модель лазерної абляції

Прості моделі лазерної абляції справедливі лише при температурах, значно менших критичної, коли існує різка (масштабу міжатомних відстаней) границя між паром, що утворюється в процесі лазерної абляції, та конденсованою фазою (твердим тілом), а густина пару набагато менша густини конденсованої речовини. Зі зростанням температури різка міжфазна границя розмивається в макроскопічний перехідний шар,

структуру і динаміку якого потрібно описувати повною системою рівнянь гідродинаміки. Ця система повинна бути доповнена рівнянням стану та даними про теплоємність, теплопровідність та електропровідність речовини в широкій області фазової діаграми, включаючи критичну точку та двофазну область.



**Рис. 10.** а – Товщина матеріалу, що видаляється в процесі лазерної абляції ( $h$ ) як функція часу; б – товщина видаленого за час дії імпульсу матеріалу ( $h$ ) як функція густини енергії в лазерному імпульсі  $\Phi$ . Тривалість лазерного імпульсу  $t_p = 1 \text{ ps}$ ,  $\Phi = 500 \text{ мДж/см}^2$ . Деякі параметри розрахунку наведені на графіках; інші параметри, такі ж як і при розрахунках, наведених на рис. 9.

Послідовна теорія цього процесу ще не розроблена і тому ми наведено тут деякі, найбільш відомі теоретичні розробки, що існують на даний момент. Почнемо з одомірної газодинамічної моделі для чисельного розрахунку лазерної абляції, побудованої в роботі [40]. Для описання властивостей речовини в колокритичній області тут використовувалися експериментальні дані по рівнянню стану та провідності. В області високих температур та малих густин застосовувалося рівняння стану ідеальної плазми з рівноважною іонізацією [41]. При густинах, вищих нормальної ( $\rho \geq \rho_0$ ), що відповідають твердому металічному стану, тиск задавався двочленним інтерполяційним рівнянням стану [41].

Найбільш повні експериментальні дані по рівнянню стану в колокритичній області існують для ртуті [42] і тому детальні розрахунки проведені саме для цього матеріалу. Для інших речовин використовувався принцип відповідних станів, згідно з яким параметри, що характеризують конкретну речовину, випадають з будь-якого рівняння стану, яке містить два таких параметри, якщо перейти до приведених змінних. [43]. Цей принцип добре виконується для металів, що входять до однієї групи.

Для подальшого розрахунку потрібно задати коефіцієнти теплопровідності та поглинання. Основний вклад в теплопровідність щільної плазми вносить електронна

компонента. Відповідний коефіцієнт теплопровідності  $\chi_e$ , пов'язаний зі статичною провідністю  $\sigma(0)$  законом Відемана–Франца

$$\chi_e = \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{k}{e} \right)^2 T \sigma(0), \quad (69)$$

і розраховується за експериментально вимірними значеннями статичної провідності.

Монохроматичний коефіцієнт поглинання пов'язаний з високочастотною провідністю  $\sigma(\omega)$  співвідношенням

$$\alpha_\omega = \frac{4\pi\sigma(\omega)}{c[1 - 4\pi\sigma(\omega)/v]^{1/2}}, \quad (70)$$

де  $\nu$  – ефективна частота зіткнень,  $\omega$  – частота лазерного випромінювання. Таким чином, для визначення коефіцієнта поглинання  $\alpha_\omega$  необхідно знати високочастотну провідність  $\sigma(\omega)$ , для якої існують лише окремі експериментальні дані.

В роботі [40] високочастотна провідність  $\sigma(\omega)$  розраховувалася по експериментально вимірній статичній провідності  $\sigma(0)$ . Передбачалось, що провідності  $\sigma(\omega)$  та  $\sigma(0)$  пов'язані між собою так, як в розрідженій плазмі :

$$\sigma(\omega) = \frac{\nu^2}{\nu^2 + \omega^2} \sigma(0). \quad (71)$$

Результати вимірювань статичної провідності апроксимувалися відомою формулою

$$\sigma(0) = \frac{e^2 n_e}{m} \exp\left(-\frac{U(\rho)}{T}\right). \quad (72)$$

де  $n_e$  – концентрація електронів в металах при нормальних умовах,  $U(\rho)$  – ширина забороненої зони в електронному спектрі. Ефективна частота зіткнень вважалася залежною від густини і температури  $\nu \sim \nu_F l^{-1} \sim T n^{1/3}$ .

Задача про розлітання щільної металічної плазми під дією імпульсу неодимового лазера з інтенсивністю 1–10 ГВт/см<sup>2</sup> та тривалістю 10–100 нс чисельно розв'язана в [40]. Проведені розрахунки показують, що діелектрична постійна та гідродинамічні параметри мають в цьому шарі досить різкі градієнти. Попереду поглинаючого шару тиск постійний. Структура поглинаючого шару стає стаціонарною з моменту відриву ударної хвилі від теплової. Товщина діелектричного шару при цьому порядку 10<sup>-3</sup> см. Зі зростанням інтенсивності та тривалості імпульсу товщина поглинаючого шару зростає та досягає кількох одиниць. З розрахунків також випливає, що структура зони поглинання та екранування поверхні мішені встановлюється дуже швидко, що виправдовує квазістаціонарний підхід до задачі про високотемпературну лазерну абляцію.

Розглянемо більш детально абляцію металу під дією лазерного імпульсу фемтосекундного діапазону. Ця проблема набула актуальності останнім часом у зв'язку з широким застосуванням фемтосекундних лазерів в науці, техніці та медицині. В металах лазерне випромінювання поглинається в основному електронами провідності. Поглинута в скін-шарі енергія розповсюджується в глибину зразка за рахунок теплопровідності. Одночасно відбувається передача енергії від електронів до кристалічної ґратки (фононів). Проте цей процес проходить досить повільно внаслідок великої різниці в масах електронів та іонів. Оскільки електрони в металі вироджені і їх теплоємність мала, електронна температура під час дії лазерного імпульсу може бути набагато більшою, ніж температура рівноважного металу. Перегрів електронів відносно ґратки призводить до

низки цікавих особливостей в електронній емісії [43–45] та тепловому випромінюванні [46, 47] металів, що поглинають ультракороткохвильові лазерні імпульси.

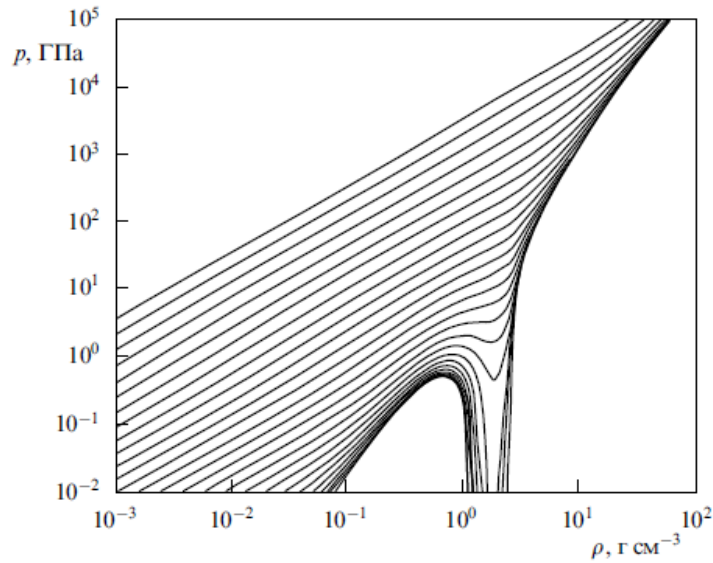
Під час дії ультракороткого лазерного імпульсу нагрівання кристалічної ґратки порівняно невелике. На цій стадії рухом речовини можна знехтувати. Рух речовини починає відігравати роль на часах, порядку характерного часу обміну енергією між електронами та іонами, коли хвиля розрідження починає наздоганяти теплову хвилю. Гідродинамічне збурення розповсюджується по закону  $X_h \sim ct$ , наздоганяє теплову хвилю в момент часу  $t^* \sim \tau_e V / m \sim \tau_{e,i}$  ( $M$  та  $m$  – маси іона та електрона відповідно, а  $\tau_{e,i}$  – час обміну енергією між електронами та іонами. В металах цей час складає 1–10 пс. В результаті до початку гідродинамічного руху поверхневий шар мішені товщиною  $l_0 \sim \max(\delta, \sqrt{\chi \tau_{e,i}})$  виявляється нагрітим до температури  $T_0 \sim Q / l_0 c_v$  ( $\delta$  – товщина скін-шару,  $\chi$  – електронна провідність,  $Q$  – енергія, що поглинається одиницею поверхні,  $c_v$  – теплоємність одиниці об'єму. В типових експериментах з потужними субпікосекундними лазерними імпульсами товщина прогрітого шару складає порядку 100 нм, а температура – порядку кількох тисяч градусів [48–50].

Таким чином, в умовах миттєвого нагріву замість звичайної задачі про розповсюдження фронту абляції потрібно розв'язувати більш просту задачу про адіабатичне розлітання попередньо нагрітого шару речовини. Оскільки на початковій стадії нагрівання розрив між електронною температурою та температурою кристалічної ґратки є невеликим, то він у процесі розлітання суттєвої ролі не відіграє. Тому рух речовини можна описувати однотемпературною системою рівнянь газової динаміки. Розв'язок такої системи, як ми побачимо далі, суттєво залежить від рівняння стану речовини та початкової ентропії горячого шару. Якщо ентропія така, що адіабата речовини, що розширюється, попадає на фазовій діаграмі в двофазну область, то течія стає якісно відмінною від звичайної хвилі розрідження в ідеальному газі. Зокрема, в речовині, що розлітається, формуються шари рідини з дуже різкими границями.

Найпростіша модель розлітання миттєво нагрітого поверхневого шару розглядалася в роботах [51–53]. В цих роботах вважалося, що однорідний шар товщиною  $l_0$ , нагрітий до температури  $T_0$ , наноситься на недеформовану підкладку. Початкова густина речовини дорівнювала нормальній густині твердого тіла  $\rho_0$ , а початковий тиск визначався рівнянням стану. Нагрітий шар розлітався в вакуум. При цьому вважалося, що локальна термодинамічна рівновага в речовині не порушувалася в процесі розлітання. Для чисельних розрахунків в [51–53] використовувалися задані у вигляді таблиць широкодіапазонні рівняння стану [54, 55].

На рис. 11 представлена фазова діаграма алюмінію в змінних  $(p, \rho)$ .

Зміна стану речовини в процесі розширення описується адіабатою, що проходить через початкову точку  $(p_a, \rho_a)$ . Найбільш цікавим є випадок, коли адіабата розширення пересікає бінодаль в деякій точці  $(p_e, \rho_e)$  на площині  $(p, \rho)$  і входить в дифузну область. Найбільш важливою особливістю цього випадку є стрибкоподібне зменшення швидкості звуку в точці перетину адіабати з бінодаллю. Розраховуючи за допомогою табличного рівняння стану похідну  $\gamma(p) = (d \ln p / d \ln \rho)_s$ , легко бачити, що в околі точки  $(p_e, \rho_e)$  в однофазній області  $\gamma(p) \gg 1$ , тоді як у двофазній області  $\gamma(p) \ll 1$ .



**Рис. 11.** Фазова діаграма алюмінію в змінних  $(p, \rho)$ .

Розглянемо початкову стадію процесу розширення:  $t < l_0 / c_0$  ( $c_0$  – швидкість звуку в речовині з густиною  $\rho_0$  та температурою  $T_0$ ). На цій стадії наявність підкладки ніяк не впливає на структуру течії, вона автотельна та залежить від змінної  $\xi = z/t$ . Час  $t$  відраховується від початку розлітання, а координата  $z$  від зовнішнього краю нагрітого шару. Вісь  $z$  направлена в сторону вакууму. При такому виборі напрямку осі  $z$  нетривіальні розв’язки рівнянь газової динаміки існують, якщо виконується співвідношення  $\xi = u - c$  ( $u$  – швидкість течії,  $c$  – швидкість звуку). Цей розв’язок має вигляд

$$u(\xi) = -I(\xi) = \int_{\rho}^{\rho_0} \frac{c(\rho)}{\rho} d\rho, \quad (73)$$

де  $c(\rho)$  – швидкість звуку на адіабаті  $p = p(\rho)$ .

Рівняння (73) в неявному вигляді визначає автотельні профілі термодинамічних змінних і швидкості в центральній хвилі розрідження.

Отримані в результаті прямого чисельного розв’язку одновимірної системи рівнянь газової динаміки профілі густини речовини та швидкості представлені на рис. 12 та 13.

Розрахунок виконано для шару алюмінію з початковою товщиною 100 нм та початковою температурою 4000 К, які нанесені на холодну недеформовану підкладку. Рівняння стану алюмінію розраховувалося по методиці, описаній в [54]. Густина рідкої оболонки дорівнювала приблизно  $2 \text{ г/см}^3$  і залишалася постійною впродовж кількох наносекунд. Товщина оболонки також була постійною і дорівнювала приблизно 70 нм.

### Фотофізична теорія лазерної абляції

Описані в попередніх розділах механізми лазерної абляції можна кваліфікувати як механізми поверхневого та об’ємного видалення речовини. Ці механізми можуть ускладнюватися внаслідок тих чи інших фізико-хімічних процесів в об’ємі та на поверхні твердого тіла. У зв’язку з цим виникає інтерес до механізму так званої фотофізичної лазерної абляції, який обумовлений електронним збудженням речовини [56–60].

Ідея, яка лежить в основі механізму фотофізичної абляції, пов’язана з модифікацією енергії активації для видалення електронно-збудженої частинки. Хоча такого роду явища досить добре вивчені при дисоціації складних органічних молекул

(див., наприклад, [61]), їх реалізація при абляції твердих речовин утруднюється у зв'язку з швидкою релаксацією електронного збудження.

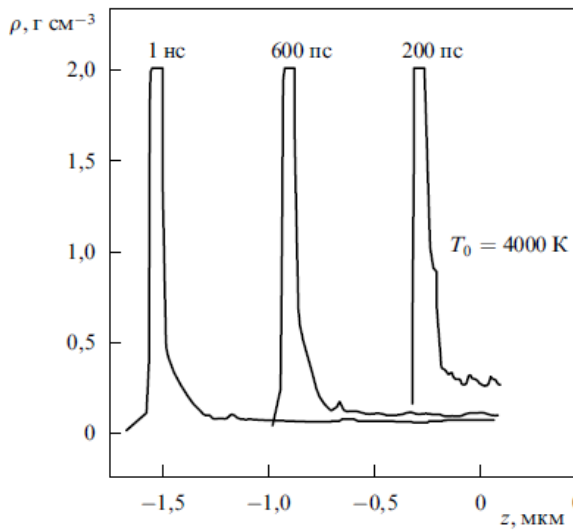


Рис. 12. Профілі густини речовини.

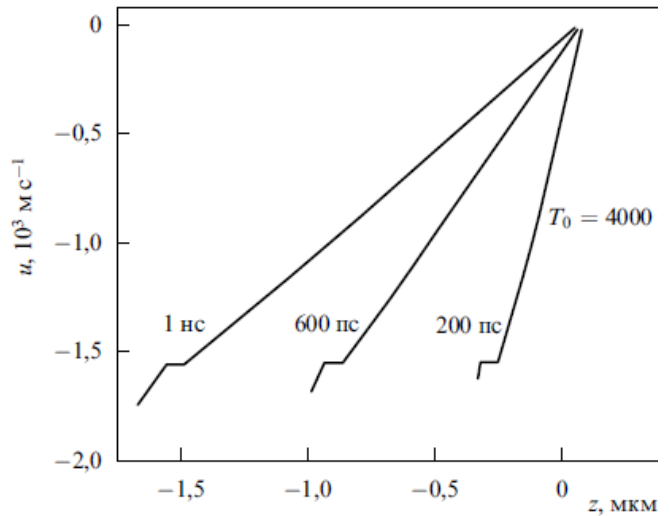


Рис. 13. Профілі швидкості течії.

Досить проста модель фотофізичної абляції впливає з розгляду так званої чотирирівневої моделі, описаної в [58]. В цій моделі вважається, що при поглинанні кванта світла з енергією  $\hbar\omega$  система переходить з основного стану  $N_0$  в збуджений  $N_1$ , з якого вона в подальшому досить швидко (за час порядку  $\tau_1 \rightarrow 0$ ) переходить в стан  $N^*$ , який відповідає «довго живучому» синглетному чи триплетному стану. Подібна схема дозволяє виключити ефекти стимульованої емісії, які не спостерігаються при абляції багатьох широкозонних матеріалів та органічних сполук. Вважається, що система в стані  $N^*$  може поглинути другий квант світла  $\hbar\omega$ . Час релаксації  $\tau_2$ , впродовж якого система переходить зі стану  $N_2$ , що утворюється при поглинанні другого кванту світла, в стан  $N^*$  вважається малим в порівнянні з часом термічної релаксації  $\tau_T$ . Параметр  $s = \sigma_{12} / \sigma_{01}$  ( $\sigma_{12}$  переріз поглинання ( $N^* \rightarrow N_2$ ),  $\sigma_{01}$  відповідає переходу ( $N_0 \rightarrow N_1$ )) описує ефекти наведеного поглинання (або просвітлення). Такого роду схеми використовуються, наприклад, при аналізі процесів збудження-релаксації в складних органічних речовинах [61].

Система рівнянь, що описують фотофізичну абляцію, тепер включає три рівняння: для концентрації збуджених частинок  $N^*$ , інтенсивності лазерного випромінювання  $I$  та температури  $T$ , а саме:

$$\begin{aligned} \frac{\partial N^*}{\partial t} &= v \frac{\partial N^*}{\partial z} + (N - N^*) \frac{I \sigma_{01}}{\hbar\omega} - \frac{N^*}{\tau_T}, \\ \frac{\partial I}{\partial z} &= -I \sigma_{01} [N + (s-1)N^*], \\ \frac{\partial T}{\partial t} &= v \frac{\partial T}{\partial z} + \chi \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \left( I \sigma_{01} s + \frac{\hbar\omega}{\tau_T} \right) \frac{N^*}{c\rho}. \end{aligned} \quad (74)$$

Швидкість руху фронту абляції  $v = v(t)$ , що входить в рівняння (74), визначається наступним співвідношенням:

$$v = \left(1 - \frac{N_s^*}{N}\right) v_0 \exp\left(-\frac{E}{T_s}\right) + \frac{N_s^*}{N} \exp\left(-\frac{E^*}{T_s}\right), \quad (75)$$

де  $E$  та  $E^*$  – енергії активації, необхідні для видалення речовини з незбудженої та збудженої частинок,  $N$  – концентрація частинок, що поглинають лазерне випромінювання.

Граничні умови для цього рівняння мають вигляд

$$\chi \frac{\partial N}{\partial z} \Big|_{z=0} = H \left(1 - \frac{N_s^*}{N}\right) v_0 \exp\left(-\frac{E}{T_s}\right) + H^* \frac{N_s^*}{N} \exp\left(-\frac{E^*}{T_s}\right), \quad (76)$$

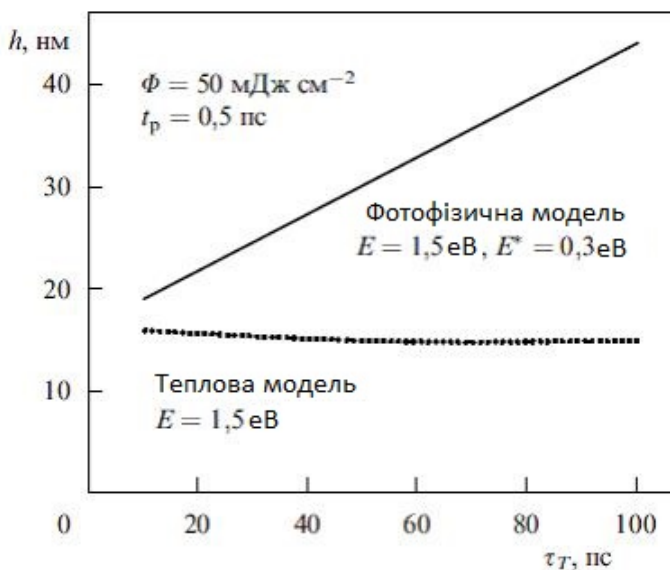
$$I|_{z=0} = I(t) \exp\left[-\alpha_g \int_0^t v(t_1) dt_1\right], \quad (77)$$

$$N^*|_{z=\infty} = 0. \quad (78)$$

Гранична умова (77) враховує екранування випромінювання парами речовини, що випарувалася в процесі абляції.

Основний ефект фотофізичної абляції виникає при виконанні умови  $E^* \ll E$ , коли другий доданок в останньому рівнянні системи рівнянь (74) суттєво перевищує перший. Особливо цікавим є випадок високих енергій активації, коли  $E = 3-6$  еВ і звичайна теплова абляція вимагає дуже високих температур. Ефект сильно залежить від інтенсивності лазерного імпульсу та часу термічної релаксації  $\tau_T$ . Приклади практичного застосування наведеної вище теорії можна знайти в роботах [56–60].

У випадку лазерного імпульсу з тривалістю біля 10 нс (для ексимерних лазерів) фотофізична абляція відбувається, коли  $E^* = 1-1,5$  еВ, а  $E = 3-6$  еВ. При цьому потрібно, щоб час релаксації  $\tau_T$  складав сотні пікосекунд. Якщо ж час релаксації  $\tau_T$  складає десятки пікосекунд, то фотофізичним способом видаляється лише тонкий поверхневий шар на початку дії імпульсу, тоді як наступна абляція відбувається чисто тепловим способом [60]. У випадку короткого лазерного імпульсу ефект фотофізичної абляції добре помітний навіть при низькій енергії активації ( $E \approx 1,5$  еВ), якщо при цьому все ж виконується умова  $E^* \ll E$ . На рис.14 наведено залежність товщини шару полііміду видаленого в процесі фотофізичної абляції від часу термічної релаксації.



**Рис. 14.** Товщина шару полііміду, видаленого за час дії лазерного імпульсу для теплової та фотофізичної моделей [60].



Фотофізична абляція спостерігалась при лазерній абляції пористого кремнію [62]. В цій роботі показано, що швидкість абляції пористого кремнію при опроміненні його лазером з довжиною хвилі 1064 нм була незначною при використанні імпульсів з енергією 400 мДж/см<sup>2</sup>. Додавання синхронізованого імпульсу з довжиною хвилі 532 нм та енергією 10 мДж/см<sup>2</sup> призводило до різкого збільшення фотозбудження пористого кремнію та до прискорення абляції. На цій підставі автори роботи [62] вважають, що вони експериментально спостерігали ефективну лазерну абляцію збуджених станів – фотофізичну абляцію. Варто зауважити, що аналіз нетеплових моделей абляції, таких як фотофізична абляція, утруднюється через відсутність достатньої кількості експериментальних даних про динаміку процесів, що спостерігаються.

### Тривимірна газодинамічна модель лазерної абляції

До цього часу ми розглядали лише одновимірне розширення пари речовини, що утворюється в процесі лазерної абляції. Такий розгляд відповідає початковій стадії процесу, коли товщина парового шару значно менша фокальної плями. По мірі розширення пару його рух набуває тривимірного характеру. Форма парової хмари та кутовий розподіл потоку речовини, що випаровується, залежать від режиму випаровування та форми фокальної плями. Вони, в свою чергу, визначають профіль товщини плівки, що утворюється при лазерному нахиленні. Питання про кутовий розподіл продуктів абляції достатньо добре вивчене як експериментально, так і теоретично [63–71]. Проте у всіх теоретичних роботах розширення пару вважалось ізотермічним, що не узгоджується ні з експериментальними даними, ні з чисельними розрахунками [70–73]. Найбільш близьким до дійсності є адіабатичне розлітання, досліджене в роботі [68]. Проте аналіз, виконаний в цій роботі, стосується лише випадку осесиметричного протікання пару, яке часто не спостерігається в експерименті. Зауважимо, що просторова структура парової (плазмової) хмари, яка утворюється біля поверхні твердої мішені під дією наносекундного лазерного імпульсу, досить детально досліджувалася ще в 60-ті роки минулого століття. Зокрема, було встановлено, що безпосередньо біля поверхні мішені створюється густа ( $n > 10^{21}$  см<sup>-3</sup>) хмара з речовини, що випарувалася, розмір якої зростає з часом [70]. Збільшення хмари пов'язане з випаровуванням матеріалу мішені і різко сповільнюється після закінчення дії імпульсу.

Розглянемо процес випаровування парової хмари більш детально. Оскільки густина матеріалу, що випарувався, досить велика, будемо описувати рух пару рівняннями газової динаміки. Припустимо, що час утворення хмари набагато менший часу розлітання. З цієї причини розширення хмари у вакуум можна розглядати незалежно від процесу її формування. Вважатимемо, що фокальна пляма має еліптичну форму з півосями  $X_0$  та  $Y_0$ . Розлітання хмари речовини, що випарилася, можна змодельовати адіабатичним розширенням тривісного газового еліпсоїду, півосями якого в початковий момент рівні  $X_0$ ,  $Y_0$ , та  $Z_0 \approx c\tau_l$  ( $\tau_l$  – тривалість лазерного імпульсу,  $c$  – початкова швидкість звуку в матеріалі, що піддається абляції). Розширення еліпсоїду описуватимемо рівняннями газової динаміки:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \mathbf{v}) &= 0, \\ \frac{\partial \bar{\mathbf{v}}}{\partial t} + (\bar{\mathbf{v}} \nabla) \bar{\mathbf{v}} + \frac{1}{\rho} \nabla p &= 0, \\ \frac{\partial S}{\partial t} + \bar{\mathbf{v}} \nabla S &= 0. \end{aligned} \quad (79)$$

Речовину, що випарувалася, будемо описувати рівнянням стану ідеального газу з показником адіабати  $\gamma = c_p / c_v$ . Розв'язок системи рівнянь (79), що нас цікавить, має вигляд

$$r_i(t) = F_{ik}(t)r_k(0), \quad i = x, y, z. \quad (80)$$

де  $r_i(t)$  – координата газової частинки і по індексах, що повторюються, ведеться сумування. Якщо знехтувати обертанням еліпсоїду, матриця  $F_{ik}(t)$  прийме діагональну форму

$$F_{ik} = \begin{pmatrix} \frac{X(t)}{X_0} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{Y(t)}{Y_0} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{Z(t)}{Z_0} \end{pmatrix}. \quad (81)$$

Можна показати, що для адіабатичного руху газу система рівнянь газової динаміки (79) зводиться до системи звичайних диференціальних рівнянь при умові, що густина і тиск газу можуть бути подані у вигляді

$$p(\vec{r}, t) = h(t)H(\chi), \quad \rho(\vec{r}, t) = f(t)\frac{dH}{d\chi}, \quad f(t) = A \det^{-1} F_{ik} \quad (82)$$

$$\chi(t) = g_{ik}r_s(0)r_k(0), \quad h(t) = B \det^{-\gamma} F_{ik},$$

де  $A$  та  $B$  – константи, а  $g_{ik}$  – постійна симетрична матриця.

Перетворюючи (79) з урахуванням (80) – (82), отримаємо систему звичайних диференціальних рівнянь для матричних елементів  $X(t), Y(t), Z(t)$ , яку зручно записати як систему рівнянь руху точки в класичній механіці:

$$\frac{d^2 X}{dt^2} = -\frac{\partial U}{\partial X}, \quad \frac{d^2 Y}{dt^2} = -\frac{\partial U}{\partial Y}, \quad \frac{d^2 Z}{dt^2} = -\frac{\partial U}{\partial Z}, \quad (83)$$

де

$$U = \frac{5\gamma - 3}{\gamma - 1} \frac{E}{M} \left( \frac{X_0 Y_0 Z_0}{XYZ} \right)^{\gamma - 1}, \quad E = (\gamma - 1) \int p(\vec{r}, 0) dV, \quad M = \int \rho(\vec{r}, t) dV.$$

Початкові умови для системи (83) мають вигляд

$$X(0) = X_0, \quad Y(0) = Y_0, \quad Z(0) = Z_0, \quad X'(0) = Y'(0) = Z'(0) = 0 \quad (84)$$

Тут вважається, що початкова кінетична енергія пари набагато менша її теплової енергії

Система рівнянь (83) в загальному випадку розв'язується чисельно [66, 68, 69, 75–76]. Для цього осі координат вибираються таким чином, щоб  $X_0 \geq Y_0$ , та вводяться безрозмірні змінні

$$\xi = \frac{X}{X_0}, \quad \eta = \frac{Y}{X_0}, \quad \varsigma = \frac{Z}{X_0}, \quad \eta_0 = \frac{Y_0}{X_0}, \quad \varsigma_0 = \frac{Z_0}{X_0}, \quad \tau = \frac{t\beta^{1/2}}{X_0}, \quad \beta = (5\gamma - 3) \frac{E}{M}.$$

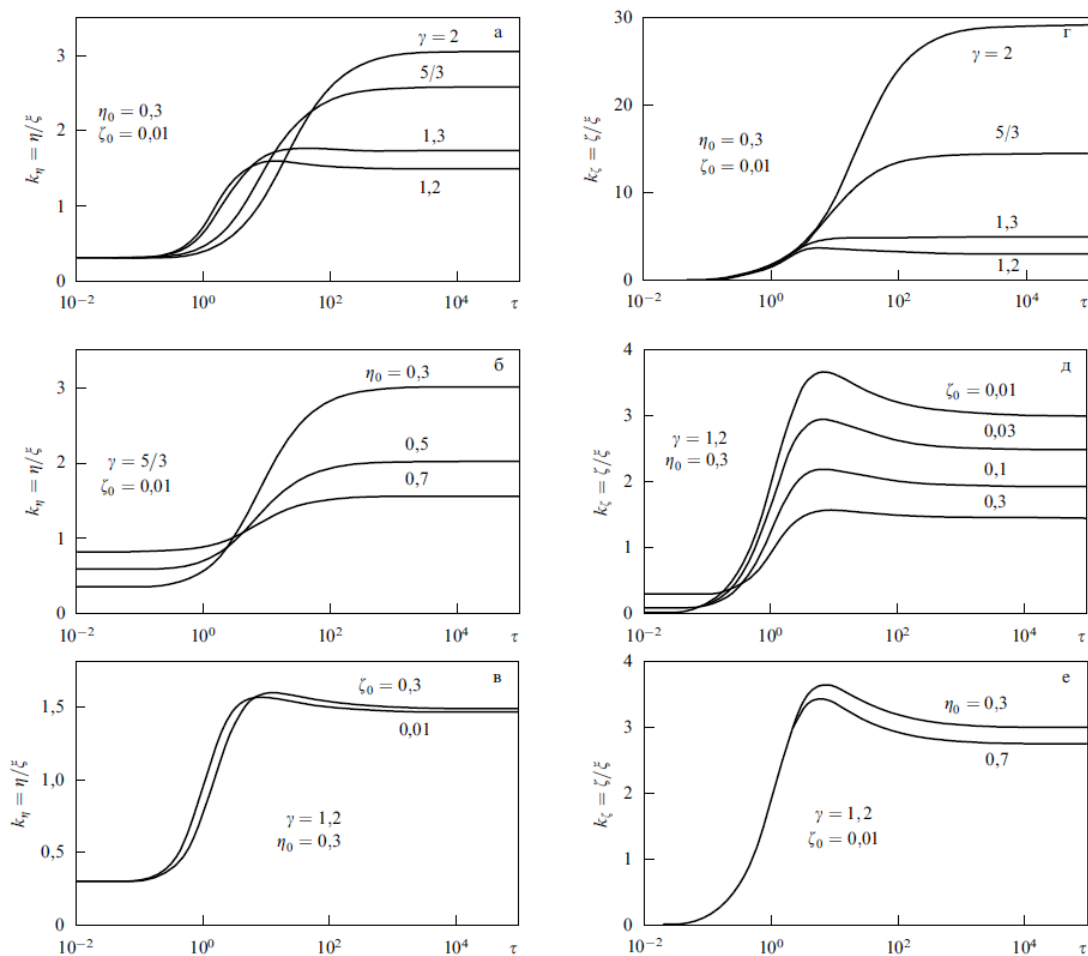
В нових змінних рівняння (83) та початкові умови (84) запишуться у вигляді

$$\begin{aligned} \xi\xi'' = \eta\eta'' = \varsigma\varsigma'' &= \left( \frac{\eta_0\varsigma_0}{\xi\eta\varsigma} \right)^{\gamma-1}, \\ \xi(0) = 1, \eta(0) = \eta_0, \varsigma(0) = \varsigma_0, \\ \xi'(0) = \eta'(0) = \varsigma'(0) &= 0 \end{aligned} \quad (85)$$

Шуканий розв'язок залежить від трьох параметрів  $\eta_0, \zeta_0, \gamma$ . Для зручності введемо співвідношення  $k_\eta(\tau) = \eta(\tau) / \xi(\tau)$ ,  $k_\zeta(\tau) = \zeta(\tau) / \xi(\tau)$ , які характеризують форму хмари в момент часу  $\tau$ .

На рис. 15 наведено залежності  $k_\eta(\tau)$  та  $k_\zeta(\tau)$  при типових значеннях параметрів  $\eta_0, \zeta_0, \gamma$ , отриманих в результаті чисельного розв'язку системи рівнянь (83). На рис.15а наведено еволюцію форми хмари при різних значеннях показника адиабати та фіксованих значеннях  $\eta_0, \zeta_0$ . Помітно, що для  $\gamma < 5/3$  відношення півосей досягає максимуму при кінцевому значенні  $\tau$  та асимптотично наближається до значення  $k_\eta(\infty)$  зверху. Для  $\gamma > 5/3$  функція  $k_\eta(\tau)$  монотонно зростає зі зростанням  $\tau$  і при  $\tau \sim 10^3$  досягає граничного значення  $k_\eta(\infty)$ . Аналогічним чином поводить себе функція  $k_\zeta(\tau)$  (рис. 15г).

На рис. 15 б наведено сімейство кривих  $k_\eta(\tau)$ , що відповідають різним значенням  $\eta_0$  та фіксованим значенням  $\gamma$  та  $\zeta_0$ . При  $\tau \sim 10$  хмара, що розширюється, стає симетричною щодо осі  $z$ . В подальшому функція  $k_\eta(\tau)$  продовжує зростати, тобто розширення хмари відбувається швидше в напрямку більшого початкового градієнту тиску. В результаті напилена пляма виявляється як би повернутою на кут  $90^\circ$ . Це явище також спостерігається експериментально.



**Рис. 15.** Вплив параметрів  $\eta_0, \zeta_0, \gamma$  на характер розширення хмари в площині  $xu$  (а–в) та в площині  $xz$  (г–е).

Сімейство кривих, наведених на рис. 15в ілюструє вплив параметру  $\zeta_0$  на характер розширення хмари в площині  $xu$ . Видно, що цей вплив незначний: зміна  $\zeta_0$  в 30 разів призводить до зміни  $k_\eta$  всього на кілька процентів. Зі збільшенням  $\gamma$  та зменшенням  $\eta_0$  цей вплив стає більш помітним. Рис.15 д демонструє сильну залежність функції  $k_\zeta(\tau)$  від параметру  $\zeta_0$ , а рис. 15 е – слабку залежність цього ж параметру від  $\eta_0$ .

Підсумовуючи, можна сказати, що розширення хмари є результатом суперпозиції двох слабо взаємодіючих рухів. При заданому показнику адіабати  $\gamma$  розширення хмари в напрямку осі  $u$  визначається параметром  $\eta_0$ , а в напрямку осі  $z$  – параметром  $\zeta_0$ . При значеннях параметру  $\tau \sim 10^2 - 10^3$  обидва рухи стають інерційними, а відношення осей еліпсоїда залишається приблизно рівним своїм асимптотичним значенням [77].

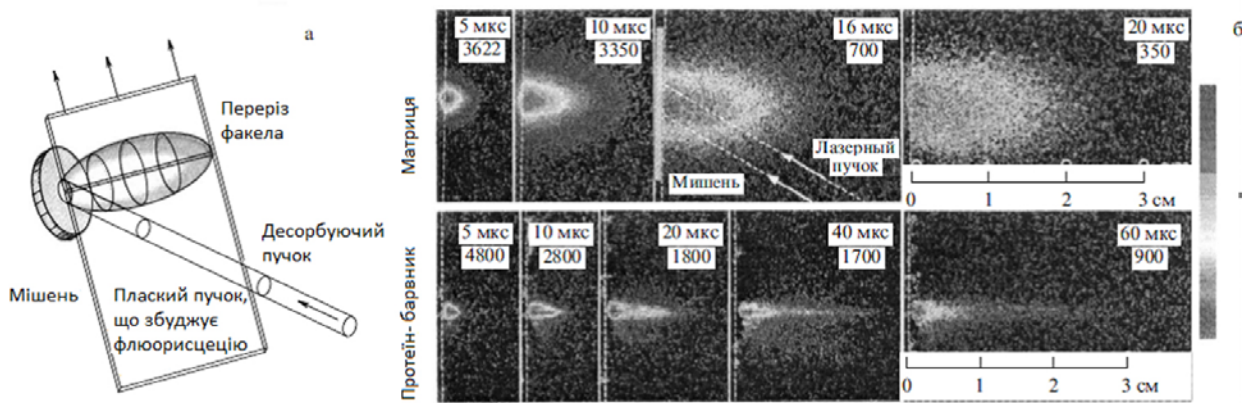
### **Лазерна абляція великих молекул із спеціально виготовлених матриць**

В останні роки інтенсивно розвивається техніка лазерного випаровування (абляції) великих молекул із спеціально виготовлених матриць – так звана техніка MALDI (Matrix Assisted Laser Deposition and Ionization). Ця техніка широко використовується, зокрема, для швидкого масового аналізу дуже важких біомолекул (до декількох сотень тисяч дальтон) [78, 79]. Ідея, що лежить в основі такого методу досить проста. Великі молекули неможливо випарувати лазером безпосередньо внаслідок їх швидкого термічного та фотохімічного розкладання. Проте можна приготувати слабо концентрований розчин з високомолекулярної речовини а потім осадити цей розчин у вигляді твердої матриці. Як розчинники використовуються низькомолекулярні органічні речовини з молекулярною масою порядку сотні дальтонів. Техніка приготування таких матриць зараз добре розроблена [80]. При лазерному випаровуванні (абляції) важкі біомолекули захоплюються низькомолекулярним паром і опиняються в газовій фазі не зруйнованими. Це дозволяє використовувати чутливі оптичні методи для спектроскопічного аналізу ізольованої біомолекули, що важливо для багатьох прикладних досліджень, зокрема, для генної інженерії [81].

Не вдаючись в деталі, можна сказати, що хмара пару, отриманого при випаровуванні матриці – це суміш парів важких та легких молекул. Дослідження динаміки розлітання багатокомпонентної хмари досить складне завдання. Спеціальні розв'язки рівнянь газової динаміки, проте, дозволяють задовільно описати деякі характеристики такої хмари та пояснити деякі якісні ефекти, що спостерігаються при розлітанні важких молекул [82, 83], зокрема ефект загострення при розлітанні важких молекул, який полягає в тому, що важка пара розповсюджується всередині легкої пари у вигляді тонкого витягнутого струменя.

На рис. 16 наведено схему експерименту та геометрію розлітання при випаровуванні (абляції) речовини (важких молекул) з матриць. Випаровування з матриці відбувалося під дією ексимерного KrF-лазера, який давав еліптичний пучок розміром  $3,1 \times 3,6 \text{ мм}^2$ . Лазер-індукована флуоресценція речовини ініціювалася за допомогою другого лазера зі змінною затримкою по часу після лазера, який створює випаровування (абляцію).

Досліджувався важкий білок з молекулярною масою 29062 дальтона та TMR-барвник. На рис. 16б вгорі наведено флуоресценцію речовини матриці під впливом XeCl-лазера з довжиною хвилі 308 нм, яка отримана за допомогою ICCD-камери в моменти часу 5, 10, 16 та 20 мкс; внизу – флуоресценція зафарбованого білка під дією другої гармоніки Nd:YAG (532 нм) в моменти часу 5, 10, 16 та 20 мкс. Кожне фотозображення отримане для окремого (випаровую чого) імпульсу, що створює випаровування.



**Рис. 16.** Схема експерименту та геометрії розлітання при випаровуванні (абляції) речовини (важкого білка) з матриці (3-НРА) (а) та флуоресценція речовини матриці під дією KrF-лазера (б).

Результати чисельних розрахунків наведені на рис. 17а,б. При проведенні розрахунків вважалося, що  $R_0 = 1,8$  мм. Параметри  $Z_{10}, v_{z0}, v_1 = \sqrt{E_1 / M_1}$  визначалися за допомогою підгонки по методу найменших квадратів. Отримані для них з експерименту значення склали  $v_{z0} \approx 6 \times 10^4$  см/с та  $v_1 \approx 3,3 \times 10^4$  см/с. Параметр  $Z_{10}$  (товщина парової хмари в момент закінчення дії лазерного імпульсу) вважалася величиною порядку 100 мкм.

Перш ніж почати теоретичний розгляд абляції важких молекул з матриць, зробимо кілька припущень. Вважатимемо що важкі молекули (наприклад, білок) не впливає на динаміку розширення пари легкої матриці. В цьому випадку розширення пару легкої речовини можна описати за допомогою вищенаведених рівнянь газової динаміки. Будемо розглядати таку пару як тривісний еліпсоїд. Величини, що стосуються легкої пари позначатимемо індексом «1». У відповідності з (83) рух границь хмари описуватимемо рівняннями

$$\frac{d^2 X}{dt^2} = -\frac{\partial U}{\partial X_1}, \quad \frac{d^2 Y}{dt^2} = -\frac{\partial U}{\partial Y_1}, \quad \frac{d^2 Z}{dt^2} = -\frac{\partial U}{\partial Z_1}, \quad (86)$$

$$U = \frac{5\gamma_1 - 3}{\gamma_1 - 1} \frac{E_1}{M} \left( \frac{X_{10} Y_{10} Z_{10}}{X_1 Y_1 Z_1} \right)^{\gamma_1 - 1},$$

в яких  $X_{10}, Y_{10}, Z_{10}$  – початкові координати хмари,  $\gamma_1$  – показник адиабати легкої пари. Початкові умови мають вигляд

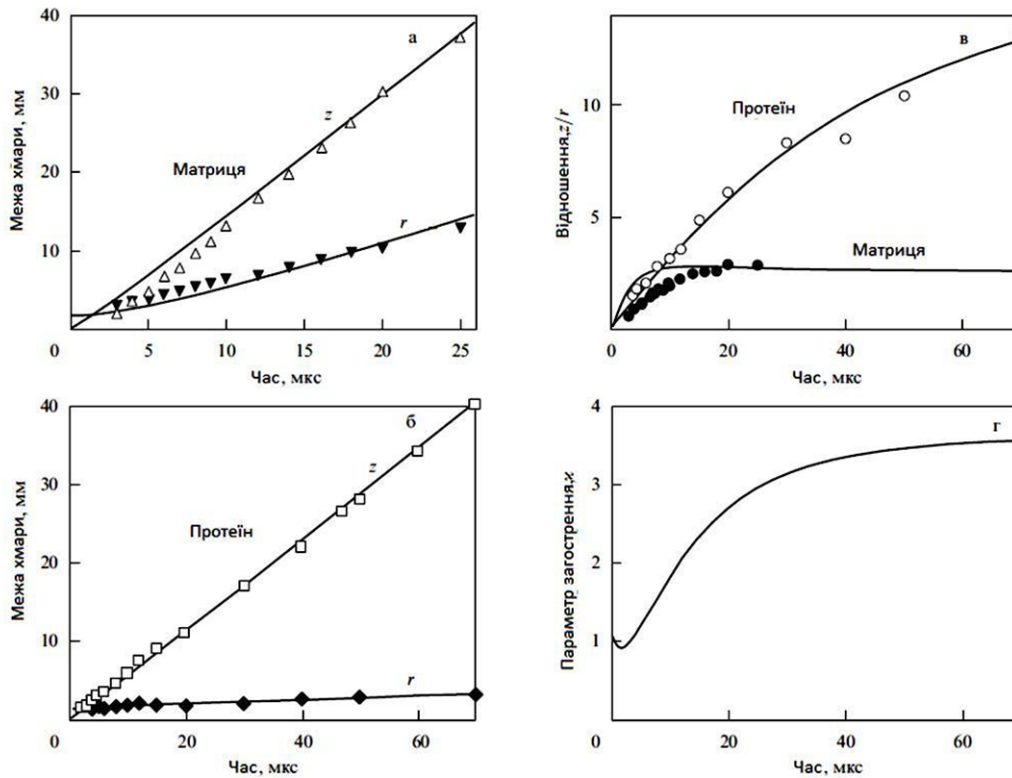
$$X_1(0) = Y_1(0) = R_0, \quad Z_1(0) = Z_{10}, \quad X'(0) = Y'(0) = 0, \quad Z''(0) = v_{z0}. \quad (87)$$

Будемо розглядати ізоентропічні розв'язки з параболічними профілями густини і тиску, а саме:

$$\rho_1(r, t) = \frac{2}{\pi^{3/2}} \frac{\Gamma(\alpha + 5/2)}{\Gamma(\alpha + 1)} \frac{M_1}{X_1 Y_1 Z_1} [\psi_1(x, y, z, t)]^\alpha, \quad (88)$$

де  $\Gamma(z)$  – гамма-функція,  $\psi_1 = 1 - \frac{x^2}{X_1^2} - \frac{y^2}{Y_1^2} - \frac{z^2}{Z_1^2}$ ,  $\alpha = \frac{1}{\gamma_1 - 1}$ .

Розв'язки рівнянь (86) з початковими умовами (87) добре апроксимують динаміку розлітання реальної хмари (рис. 17а,б).



**Рис. 17.** Динаміка розлітання речовини матриці (а) та протеїну (б) в радіальному ( $r$ ) та нормальному до поверхні ( $z$ ) напрямках; (в) – динаміка розвитку асиметрії  $z/r$  при розлітанні речовини матриці та білка. Суцільні лінії – дані чисельного розрахунку, точки – експериментальні дані.

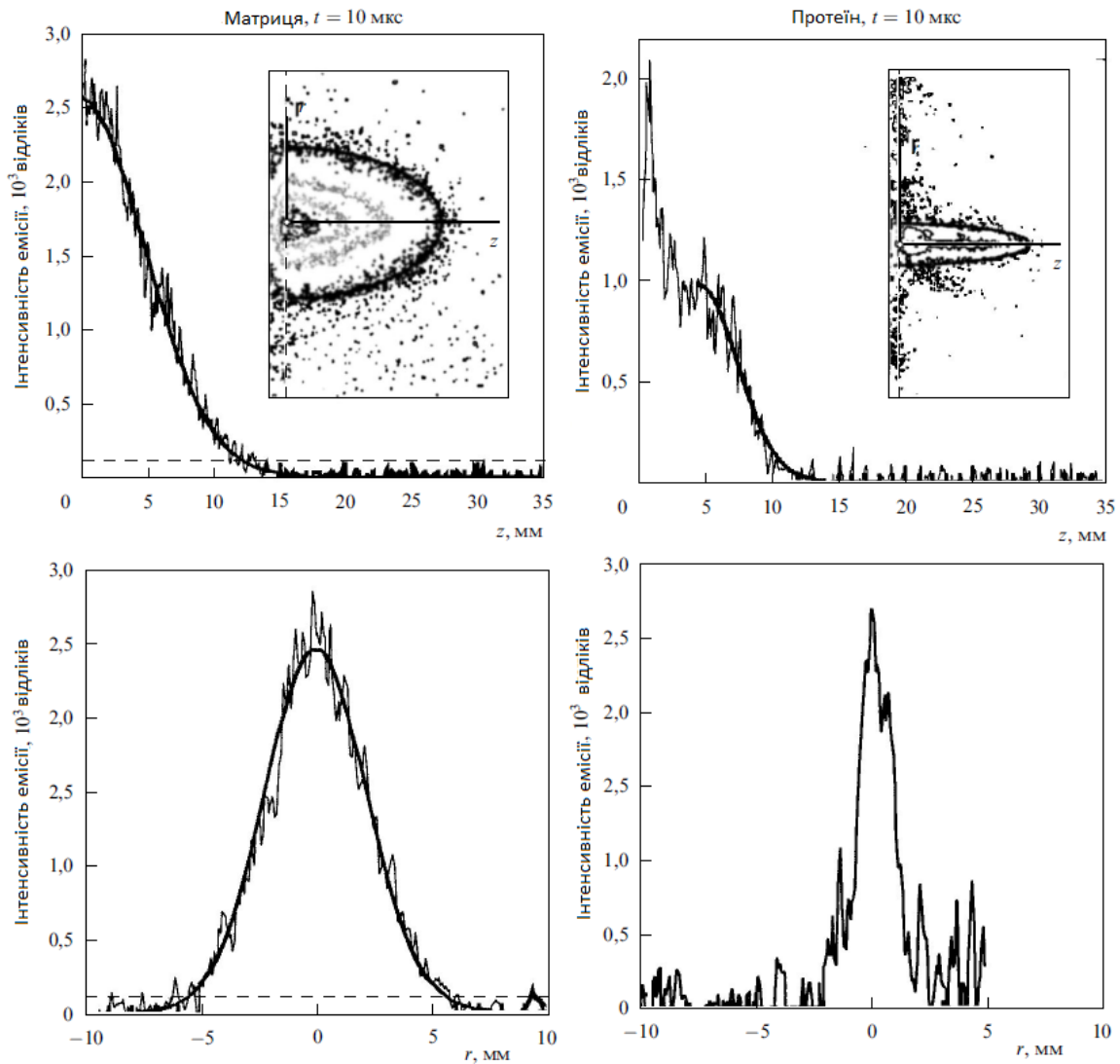
Для багатоатомного газу формулу (88) можна спростити за допомогою відомого співвідношення  $(1-\varepsilon)^{1/\varepsilon} \approx e^{-1}$  при  $\varepsilon \ll 1$  та отримати гауссівський профіль

$$\rho_1 \propto \exp \left[ -\frac{1}{\gamma_1 - 1} \left( \frac{x^2}{X_1^2} + \frac{y^2}{Y_1^2} + \frac{z^2}{Z_1^2} \right) \right]. \quad (89)$$

Аксіальний та радіальний профілі інтенсивності випромінювання низькомолекулярної парової хмари та їх апроксимація за допомогою формули (89) наведені на рис. 18. Показник адиабати легко визначити з експериментального графіка, поданого в координатах: логарифм інтенсивності емісії як функція параметрів  $z^2$  та  $r^2$ . Аналіз наведених експериментальних результатів показує, що на початковій стадії розширення хмари  $\gamma_1 \approx 1,1$ , після чого показник адиабати збільшується з часом, досягаючи значення  $\gamma_1 \approx 1,2$  в момент часу  $t = 20$  мкс. Відзначимо, що ізотермічні розв'язки також описуються гаусівськими профілями типу (89), якщо в цій формулі покласти  $\gamma_1 \approx 3$ . У випадку парової хмари, що отримується при випаровуванні з матриць, такі ізотермічні профілі сильно відрізняються від експериментальних.

### Формування нанокластерів в хмарі продуктів лазерної абляції

Розглянемо ще один важливий ефект, що спостерігається при розлітанні пари, що утворюється в процесі лазерної абляції матеріалів, – формування нанокластерів в хмарі продуктів лазерної абляції [84–90]. Це досить контрольований та вивчений процес, тому спинимося лише на деяких важливих його особливостях.



**Рис. 18.** Профілі густини для речовини матриці та протеїну в радіальному ( $r$ ) та нормальному до поверхні ( $z$ ) напрямках. Суцільні лінії – дані чисельного розрахунку.

По суті мова піде про кінетику швидких фазових переходів першого роду – проблеми, яка ще не повністю вивчена. Низка деталей в формуванні нанокластерів до кінця не вирішена, а деякі важливі для фізичного розуміння параметри важко виміряти експериментально. Перший теоретичний аналіз динаміки конденсації в парі при її швидкому розширенні було проведено в рамках теорії Зельдовича–Райзера (ЗР-теорії) [41, 91].

В рамках ЗР-теорії є деякі проблеми з описанням характеристикних масштабів конденсаційного процесу, в той же час вона дає наглядне уявлення фізики процесу та правильно пояснює характерний масштаб кластерів, що формуються. Тому, не відкидаючи необхідність удосконалення деяких деталей, можна ЗР-теорію розглядати як хорошу базову модель процесу конденсації. Застосування цієї теорії до описання процесу формування нанокластерів при лазерній абляції розглядалося в низці робіт [92 – 95]. Нижче наведені основні результати цих досліджень.

З теорії фазових переходів першого роду [96–99] відомо, що основним рушійним параметром процесу конденсації є параметр переохолодження

$$\theta = \frac{T_{eq} - T}{T_{eq}}, \quad (90)$$

де  $T$  – температура пари,  $T_{eq}$  – рівноважна температура вздовж бінодалі. По мірі зростання переохолодження параметр  $\theta$  наближається до критичного значення  $\theta_c$ . В класичній теорії нуклеації розглядається випадок, коли параметр  $\theta$  не надто близький до  $\theta_c$ . При цьому процес конденсації має дві яскраво виражені стадії: енуклеація (формування зародку) та зростання надкритичного зародку. Розглянемо послідовно ці процеси.

Нехай в початковий момент часу існує парогазова хмара продуктів лазерної абляції. Будемо вважати, що вона являє собою багатоатомний газ, тобто показник адиабати складає  $\gamma = 5/3$ . В цьому випадку

$$\rho(\vec{r}, t) = \rho_0 (1 - \xi^2)^{3/2} \psi^{-3/2}(t), \quad \rho_0 = \frac{8}{\pi^2} \frac{M}{R_0^3}, \quad (91)$$

$$T(\vec{r}, t) = T_0 (1 - \xi^2) \psi^{-1}(t), \quad T_0 = \frac{16}{15} \frac{\mu E}{R_g M}, \quad (92)$$

де  $\xi = r/R(t)$  – Лагранжеві координата ( $0 \leq \xi \leq 1$ ),  $R_g$  – газова постійна,  $\mu$  – атомна маса пари.

Розширення парогазової хмари відбувається за законом

$$\left(\frac{R}{R_0}\right)^2 \equiv \psi(t) = 1 + 2 \frac{u_0}{R_0} t + \left[\left(\frac{u_0}{R_0}\right)^2 + \frac{16}{3} \frac{E}{MR_0^2}\right] t^2. \quad (93)$$

Тут  $M$  – повна маса пари,  $E$  – початкова внутрішня енергія пари,  $R_0$  – початковий радіус хмари,  $u_0$  – початкова швидкість розлітання пари.

Головне припущення, яке робиться для подальшого аналізу полягає в тому, що краплини рідини рухаються разом з парою. У відповідності з припущенням ЗР-теорії при малому ступені конденсації можна знехтувати впливом цього процесу на розширення хмари. Тоді для будь-якої лагранжевої координати  $\xi$  зміну питомого об'єму можна подати у вигляді

$$\frac{1}{V} \frac{dV}{dt} = \frac{3}{2} \frac{1}{\psi} \frac{d\psi}{dt}. \quad (94)$$

Спочатку розширення пари відбувається вздовж адиабати Пуассона  $pV^\gamma = const$ . При розширенні пара охолоджується і переходить в стан насичення (адиабата Пуассона пересікає адиабату насичення, яка задається рівнянням Клайперона–Клаузіса). З цього моменту починається конденсація. Температура конденсації визначається із співвідношення

$$T_c = q\Phi(a), \quad (95)$$

де  $q$  – теплота випаровування, а  $\Phi(a)$  – менший корінь рівняння

$$\Phi^{-3} \exp\left(-\frac{1}{\Phi}\right) = a \equiv \frac{B}{V_0} \left(\frac{q^2}{T_s T_0}\right)^{3/2}, \quad (96)$$

в якому  $T_s = 300$  К – нормувальна температура,  $B = R_s T_s / \mu p_s$ ,  $p_s$  – передескпоненційний фактор в рівнянні для тиску насиченої пари. Значення  $q$  та  $p_s$  наводяться в довідниках [100, 101].

Момент часу  $t_c$  залежить від координати  $\xi$ , оскільки хвиля насичення розповсюджується від периферії хмари до її центру. Фронт цієї хвилі  $r = r_c(t)$  рухається у відповідності з рівнянням



$$\frac{r_c}{R} = \sqrt{1 - \frac{T_c}{T_0} \psi(t)}. \quad (97)$$

Конденсація припиняється внаслідок ефекту «загартування»: зіткнення в парі, яка розширюється в вакуум, прикорочуються на певній стадії процесу [75].

В процесі конденсації відбувається виділення прихованої теплоти випаровування. Тому температура пари визначається конкуренцією двох факторів: охолодженням, пов'язаним з розширенням хмари, та нагріванням, обумовленим конденсацією пари. Адіабатичне рівняння, що описує цей процес, має вигляд

$$(1+x) \frac{dT}{dt} + (1-\xi) \frac{T}{\psi} \frac{d\psi}{dt} = \left( \frac{2}{3} q - T \right) \frac{dx}{dt}, \quad T|_{t=t_0} = T_c. \quad (98)$$

Рівняння для рівноважної температури  $T_{eq}(t)$  також визначається з адіабатичного наближення [92] і має вигляд

$$V_0 \psi^{3/2} = B \left[ 1 - \frac{2q}{2q - T_{eq}} \left( \frac{T_c - T_{eq}}{T_c} + 3 \frac{T_{eq}}{q} \ln \frac{T_{eq}}{q} \right) \right] \left( \frac{T_{eq}}{q} \right)^{3/2} \exp \left( \frac{q}{T_{eq}} \right). \quad (99)$$

Припустимо, що для заданої лагранжевої координати усі кластери мають один і той же розмір. Нехай кожен кластер містить  $g = g(t)$  атомів. Нехай  $\nu = \nu(t)$  – число зародків. Тоді ступінь конденсації пари  $x(t) = \nu(t) g(t)$  описується наступним диференціальним рівнянням:

$$\frac{dx}{dt} = g \frac{d\nu}{dt} + \nu \frac{dg}{dt}, \quad x|_{t=t_c} = 0. \quad (100)$$

В свою чергу рівняння для швидкості енуклеації має вигляд

$$\frac{d\nu}{dt} = k_{\nu 0} (1-x) (1-\xi^2)^{3/2} \psi^{-3/2} \exp \left( -\frac{T_c}{T} \frac{1}{\theta^2} \right), \quad \nu|_{t=t_c} = 0. \quad (101)$$

Рівняння, що описує ріст зародків має вигляд

$$\frac{dg}{dt} = k_g g^{2/3} \sqrt{T} (1-x) (1-\xi^2)^{3/2} \psi^{-3/2} \left\{ 1 - \exp \left[ -\frac{q}{T} (\theta - \alpha g^{-1/3}) \right] \right\}, \quad g|_{t=t_c} = g_0. \quad (102)$$

де

$$\alpha = \frac{2\sigma m}{k_B q \rho_1} \left( \frac{4\pi}{3} \frac{\rho_1}{m} \right)^{1/3}, \quad k_g = \frac{\pi \rho_0}{m} \left( \frac{3}{4\pi} \frac{m}{\rho_1} \right) \sqrt{\frac{8k_B}{\pi m}}, \quad \sigma - \text{коєфіцієнт поверхневого натягу, } m -$$

маса окремого атома,  $\rho_1$  – густина конденсованої пари в кластері.

Критичні зародки «впорскуються» в насичену пару в момент, коли переохолодження досягає свого максимуму. Відповідний момент часу знаходиться з рівняння [92]

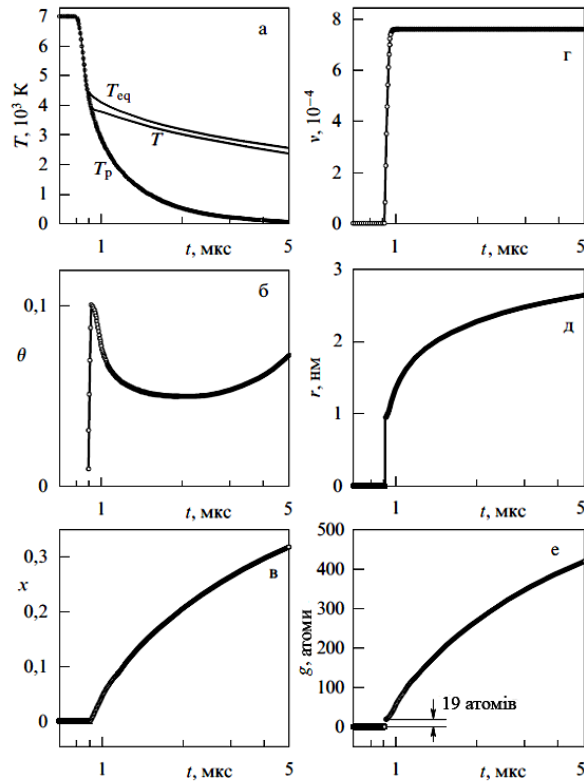
$$\frac{1}{T_{eq}} \frac{dT_{eq}}{dt} = -\frac{1}{\psi} \frac{d\psi}{dt} + \left( \frac{2}{3} \frac{q}{T_p} - 1 \right) \left( \frac{\alpha}{\theta_p} \right)^3 \frac{d\nu}{dt}, \quad (103)$$

де  $T_{eq}$  – рівноважна температура. Параметр  $\theta = \theta_p = 1 - T_p(t)/T_{eq}(t)$  та швидкість енуклеації визначаються вздовж адіабати Пуассона. Розмір критичного зародку при цьому дорівнює  $g_0 = g(t_c) = (\alpha / \theta_{\max})^3$ .

Для типових параметрів лазерної хмари (в момент припинення дії лазерного імпульсу  $T_0 = 7000K$ ,  $V_0 = 300 \text{ см}^3/\text{г}$ ) розмір критичного зародку  $g_0$  для різних складів: для германію – 16, для кремнію – 18, для вуглецю – 20 атомів відповідно [93].

Недоліком викладеного методу є спеціальний параболічний тип початкових профілів тиску та густини. Для того, щоб аналізувати довільні початкові умови потрібно чисельно розв'язувати рівняння газової динаміки [94].

Різні параметри, що характеризують динаміку конденсації при розлітанні речовини в вакуум, для випадку прямокутних початкових профілів тиску та густини наведені на рис.19.



**Рис. 19.** Динаміка конденсації парів германію в результаті чисельного розв'язку ЗР-моделі сумісно з чисельним розв'язком рівнянь газової динаміки [94].

Як видно з рис. 19а, температура  $T(t)$  спочатку слідує адіабаті Пуассона на стадії формування кластерів, наближається до рівноважної температури  $T_{\text{eq}}$  і на пізній стадії відходить від неї внаслідок ефекту загартування. Зміна параметра переохолодження  $\theta(t)$  (рис.19б) також відповідає ЗР-теорії. Спочатку переохолодження збільшується, досягаючи максимуму в момент  $t = t_c$ , а потім в результаті енуклеації переохолодження зменшується і температура довгий проміжок часу знаходиться поблизу рівноважного значення.

Ступінь конденсації  $x$  в парі, що розширюється, нижча, ніж в рівноважній. Число кластерів змінюється як ступінчаста функція, більшість кластерів виникає в момент часу  $t = t_c$  (рис.19г). Ріст кластерів відбувається від моменту створення критичного зародку до моменту загартування. На рис. 19д,е показана динаміка росту кластера.

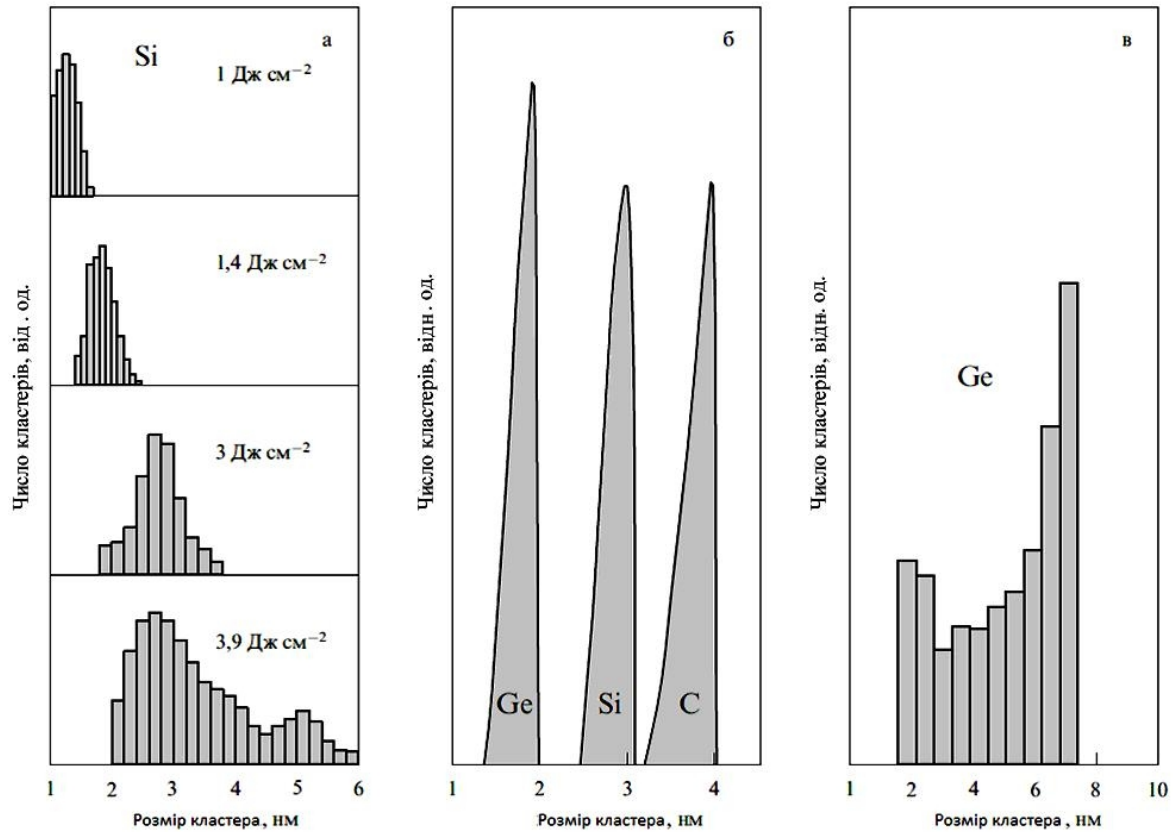
Усі наведені на рис. 19 результати стосуються центру хмари ( $\xi = 0$ ). Аналогічним чином розраховується динаміка енуклеації для будь-якої лагранжевої координати.

Функція розподілу нанокластерів кремнію за розмірами, визначена експериментально в роботі [102], зображена на рис. 20а.

Результати розв'язку з параболічними початковими умовами для трьох матеріалів показано на рис. 20б [93]. Типовий розмір кластерів, що при цьому формуються, складає

приблизно 12 атомів для германію, 3 – для кремнію і 4 для вуглецю. Характерна ширина розподілу складає 0,6 – 0,8 нм.

Розв'язок відповідної задачі для прямокутних початкових профілів тиску та густини наведений на рис. 20в [94]. З нього видно, що початкові профілі розподілу густини та тиску в хмарі матеріалу, що випаровується, суттєво впливають на функцію розподілу нанокластерів.



**Рис. 20.** Експериментально знайдена функція розподілу нанокластерів кремнію за розмірами при абляції кремнію в атмосфері гелію (4 торр) для різних густин енергії в імпульсі [102].

## Висновки

В результаті аналізу існуючих теоретичних моделей та експериментальних даних щодо лазер-індукованих фазових перетворень та абляції в непрозорих поглинаючих твердих тілах можна зробити наступні висновки.

1. Лазерне загартування передбачає не тільки нагрівання металу вище температури фазового перетворення  $T_{заг}$ , але й досить швидке охолодження. Так, наприклад, для перетворення аустеніту в мартенсит швидкість охолодження повинна бути більше критичної швидкості загартування, тобто такою, при якій весь аустеніт переохолодиться до температури початку мартенситного перетворення. Ступінь загартування при різних законах зміни температури металу від часу можна оцінити з термкінетичних діаграм перетворення аустеніту.
2. Передана ззовні енергія лазерного випромінювання витрачається на зміну зв'язків (утворення електронно-діркових пар) і утворення дефектів (що потребують при  $T \sim T_{пл}$ , через сильне звуження забороненої зони, меншої енергії, ніж при  $T < T_{пл}$ ); ці явища, в свою чергу, викликають зміну симетрії кристала (структура кристала стає щільно упакованою) і виникають нові енергетичні зони, в яких електрони

перебувають в пов'язаних зонах (або на пов'язаних орбіталах). Отримана внаслідок плавлення рідина володіє металевими властивостями і має більш щільну упаковку атомів, ніж в твердому стані, що характеризується ковалентними зв'язками, і, отже, об'єм рідкої фази менший об'єму твердої фази, що і підтверджується на прикладі Ge.

3. Нестійкості, що виникають в твердих тілах при лазерному опроміненні, можуть біти кваліфіковані по відповідним типам нелінійної взаємодії, яка призводить до утворення обернених зв'язків. На ранній стадії можна розглянути кілька конкретних механізмів: нелінійна взаємодія при рекомбінації дефектів на центрах типу комплексів дефектів-домішки; втрата стійкості однорідного стану системі точкових дефектів, пов'язаних з їх зростаючою дифузією по градієнту концентрації домішок заміщення; механізм, обумовлений ефектом вакансійного «вітру» та відхиленням від локальної нейтральності при виникненні флуктуацій концентрації домішок, тощо.
4. Розглянувши деякі теплові та газодинамічні задачі, пов'язані з лазерною абляцією, можна зробити деякі висновки. Як правило, моделі, що використовуються в теорії лазерної абляції, визначаються складними нелінійними системами рівнянь в частинних похідних, розв'язок яких потребує чисельних методів. Ця обставина утруднює інтерпретацію експериментальних результатів. В той же час вдається досягти досить повного описання процесів лазерної абляції використовуючи редуційовані моделі, що зводяться до розв'язку систем нелінійних звичайних диференціальних рівнянь. Редуцію можна виконати, використовуючи метод моментів або спеціальні розв'язки рівнянь в частинних похідних, що мають певну симетрію. Такі моделі виявляються зручними для аналізу експериментальних результатів. Говорячи про механізми лазерної абляції варто відзначити, що деякі з них, наприклад, теплова модель, газодинамічна модель, двотемпературна модель отримали надійне експериментальне підтвердження. Можливість реалізації інших механізмів, наприклад, фото фізичного, продовжує залишатись предметом теоретичних та експериментальних досліджень.
5. Лазерна абляція речовини супроводжується низкою супутніх ефектів, як то конденсація пару, диспергування рідкої фази, тощо. Деякі з них можуть знайти технологічне застосування, наприклад осадження тонких плівок, отримання нанокластерів. Запропоновані моделі виявляються зручними для оптимізації відповідних технологічних процесів. Звичайно, багато явищ не вдається описати на рівні простих динамічних моделей, які зводяться до звичайних диференціальних рівнянь, але і в цьому випадку редуційовані моделі корисні, оскільки дозволяють більш ясно сформулювати фізичну картину, проблеми, що досліджується. -

## Література

1. *Ретфельд Б., Темнов В. В., Соколовски-Тинтен К. и др.* Сверхбыстрое термическое плавление твердых тел под воздействием фемтосекундных лазерных импульсов // *Опт. журн.* – 2004. – Т. 71, № 6. – С. 18–23.
2. *Яковлев Е. Б.* Перегрев твердых тел при плавлении // *Изв. АН СССР. Сер. физ.* – 1989. – Т. 53, № 3. – С. 591–594.
3. *Панченко В. Я., Голубев В.С., Васильцов В.В. и др.* Лазерные технологии обработки материалов: современные проблемы фундаментальных исследований и прикладных разработок / монография под ред. В.Я. Панченко – Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2004. – 664 с.
4. *Карслоу Г., Егер Д.* Теплопроводность твердых тел. – Москва: Наука, 1964. – 488 с.

5. *Гвердцители И.Г., Герасимов А.Б., Пхакадзе М.Г., Церцвадзе А.А.* О возможном механизме фазового перехода твердое состояние–жидкость в ковалентных полупроводниках // Сообщение АН ГССР. – 1984. – 115, №3. – С.513–515.
6. *Копеев Ю.И., Меняйленко В.В., Молотков С.Н.* Неравновесные фазовые переходы в ковалентных полупроводниках под воздействием лазерного излучения // Физика твердого тела. – 1985. – Т.27, №11. – С. 3288–3294.
7. *Гвердцители И.Г., Герасимов И.Г., Джибути З.В., Пхакадзе М.Г.* К механизму лазерного отжига полупроводников // "Поверхность" (физика, химия, механика). – 1985. – Вып.11. – С. 132–133.
8. *Емельянов В.И., Кашкароев П.К., Чеченин Н.Г., Дитрих Т.* Образование периодических структур дефектов на поверхности полупроводников при импульсном лазерном облучении // Физика твердого тела . – 1988. – Т. 30. – С. 2259–2264.
9. *Емельянов В.И., Уварова И.Ф.* Электронно деформационно–тепловая неустойчивость и фазовый переход полупроводник–металл под действием лазерного излучения с образованием сверхструктур // ЖЭТФ. – 1988. –Т. 94, №8. – С. 255–269.
10. *Емельянов В.И., Уварова И.Ф.* Вакансионно деформационная неустойчивость с образованием упорядоченных структур при лазерном воздействии на тонкие металлические пластины // Металлофизика. – 1989. – Т. 11, №5. – С. 101–106.
11. *Емельянов В.И., Сумбатов А.А.* Кристаллизационно-деформационно-тепловая неустойчивость и образование упорядоченных структур при лазерной кристаллизации // «Поверхность» (физика, химия, механика). – 1988. – №7. – С. 122 –133.
12. *Mirzoev F.Kh., Panchenko V.Ya., Shelepin L.A.* Spatial ordering of defects by laser radiation // J. Laser Research. – 1989. – V. 10, No 5. – P. 404–413.
13. *Мирзоев Ф.Х., Шелепин Л.А.* Нелинейные волны деформации и плотности дефектов в металлических пластинах при воздействии внешних потоков энергии // Журнал технической физики. – 2001. – Т. 71, №8. – С. 22–26
14. *Емельянов В.И., Макин В.С., Уварова И.Ф.* Образование упорядоченных вакансионно-деформационных структур на поверхности металла при лазерном облучении // Физ.Хим.Обр.Материалов. – 1990. – № 2. – С.12–19.
15. *Ландау, Л. Д., Лифшиц. Е. М.* Теоретическая физика: учеб. пособие для студентов ун-тов : в 10 т. Т. 7. Теория упругости. – 4-е изд., испр. и доп. – Москва: Наука, 1987. – 248 с.
16. *Анисимов С.И., Бонч-Бруевич А.М., Ельяшевич М.А., Имас Я.А., Павленко Н.А., Романов Г.С.* Действие мощных световых потоков на металлы // Журнал технической физики. – 1966. –Т. 36. – С. 1273–1284.
17. *Krueger J., Kautek W.* Femtosecond-pulse visible laser processing of transparent materials // Applied Surface Science Volumes. – 1996. – V. 96-98. – P. 430-438.
18. *Rosenfeld A., Campbelli E.E.B.* Picosecond UV-laser ablation of Au and Ni films // Applied Surface Science. – 1996. – V. 96-98. – P. 439-442.
19. *Cavalleri A., Sokolowski-Tinten K., Bialkowski J., von der Linde D.* Femtosecond Laser Ablation of Gallium Arsenide investigated with Time of Flight Mass Spectroscopy // Appl. Phys. Lett. – 1998. – V. 72, № 19 – P. 2385–2387.
20. *Bäuerle D.* Laser Processing and Chemistry 3rd ed. – Berlin: Springer, 2000. – 788 с.
21. *Bäuerle D., Luk'yanchuk B., Bityurin N., Anisimov S.* Pulsed-Laser Ablation // Excimer Lasers. – 1994. –Dordrecht: Kluwer Academic Publ. – P. 39–58.
22. *Haglund R. F. (Jr).* Mechanisms of Laser-Induced // Laser Ablation and Desorption. – 1997. – V.30. – P. 15-138.

23. *Arnold N., Luk'yanchuk B., Bityurin N.* A fast quantitative modeling of ns laser ablation based on non-stationary averaging technique // *Appl.Surf.Sci.* 1998. –V. 127–129. – P. 184–192.
24. *Arnold N., Luk'yanchuk B., Bityurin N., Himmelbauer V.* UV-Laser ablation of polyimide: From long to ultra short pulses // *Nuc.Instr. and Meth.Phys.Res. B* – 1997. – V.122, No 3. – P.347–355.
25. *Arnold N., Luk'yanchuk B., Bityurin N., Baeuerle D.* Modeling of nanosecond-laser ablation: calculations based on a nonstationary averaging technique (spatial moments) // *Proc. SPIE.* – 1998. – V.3343. – P. 484–484.
26. *Gray D.E.* American Institute of Physics Handbook 3rd ed. – McGraw-Hill Book Company, 1972. – 2364 p.
27. *Анисимов С. И., Имас Я. А., Романов Г. С., Ходыко Ю. В.* Действие излучения большой мощности на металлы. – Москва: "Наука", 1970. – 272 с.
28. *Воробьев Ю.М.* Метод моментов в прикладной математике. – Москва: Физматгиз, 1958. – 186 с.
29. *Самарский А.А., Галактионов В.А., Курдюмов С.П., Михайлов А.П.* Режимы с обострением в задачах для квазилинейных параболических уравнений. – Москва: Наука, 1987. – 480с.
30. *Zwillinger D.* Handbook of Differential Equations. – Boston: Academic Press, 1989. – 801p.
31. *Kirchhoff G.* Vorlesungen über die Theorie der Wärme. M. Planck (Hrsg.). – Leipzig, 1894.
32. *Brunco D. P., Thompson M. O., Otis C. E., Goodwin P. M.* Temperature measurements of polyimide during KrF excimer laser ablation // *Journal of Applied Physics.* – 1992. – № 72. – P. 4344–4350.
33. *Preuss S., Demchuk A., Stuke M.* Sub-picosecond UV laser ablation of metals // *Appl. Phys.* – 1995. –V. 61, No 1. – P. 33–37.
34. *Götz T., Stuke M.* Short-pulse UV laser ablation of solid and liquid metals: indium // *Applied Physics.* – 1997. – V. 64, No 6. – P. 539–543.
35. *Андронов А.А., Витт А.А., Хайкин С.Э.* Теория колебаний. – Москва: Наука, 1981. – 961с.
36. *Фальковский Л. А., Мищенко Е. Ж.* Фонон-плазмонные связанные моды в гетеросверхрешетках // *Письма в ЖЭТФ.* – 2005. – Т. 82, № 2. – С. 103–107.
37. *S.I. Anisimov, B. Rethfeld.* On the theory of ultrashort laser pulse interaction with a metal // *Bull. RAS: Physics* – 1997. – V. 61, No 8. P. 1284–1294.
38. *Hohlfeld J., Müller J.G., Wellershoff S.-S., Matthias E.* Time-resolved thermorefectivity of thin gold films and its dependence on film thickness // *Applied Physics.* – 1997. – V. 64, No. 3. – P. 387–390.
39. *Güdde J., Hohlfeld J., Müller J.G., Matthias E.* Damage threshold dependence on electron–phonon coupling in Au and Ni films // *Applied Surface Science.* – 1998. – V. 127–129. – P. 40–45.
40. *Luk'yanchuk B. S., Anisimov S. I., Lu Yongfeng.* Dynamics of subpicosecond laser ablation examined by moments technique // *Nonresonant Laser-Matter Interaction.* – 2001. – Proc. SPIE 4423. – P.141–152.
41. *Анисимов С.И., Гальбурт В.А., Иванов М.Ф., Поюровская И.Е., Фишер В.И.* Contribution to the theory of interaction between laser radiation and metals // *Ж. техн. физики.* – 1979. – № 49 (3). – С. 512–518.
42. *Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П.* Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. Изд. 2-е, доп. – Москва: Наука, 1966. – 688 с.

43. *Кикоин И.К., Сенченко А.П.* Электропроводность и уравнение состояния ртути в области температур 0-2000<sup>0</sup>С и давлении 200-5000 атмосфер. // ФММ. – 1967. – Т. 24, №5. – С.843–858.
44. *Ландау, Л. Д., Лифшиц И. М.* Теоретическая физика: учеб. пособие для вузов: в 10 т. Т.5, ч.1. Статистическая физика. Изд. 4-е, испр. М.: Наука, 1995. – 608 с.
45. *Анисимов С. И., Бендерский В. А., Фаркаш Д.* Нелинейный фотоэлектрический эффект в металлах под действием лазерного излучения // УФН. –1977. – №122. – С.185–222.
46. *Конторович И.И.* Нелинейный поверхностный фотоэффект из металлов под действием мощного светового излучения // ЖТФ. – 1977. – Т.47, №2. – С.660–664.
47. *Girardeau-Montaut J. P., Girardeau-Montaut C.* Theory of ultrashort nonlinear multiphoton photoelectric emission from metals // Phys. Rev. – 1995. – В 51. – P.13560.
48. *Agranat M. B., Anisimov S. I., Makshantsev B. I.* The anomalous thermal radiation from metals produced by ultrashort laser pulses // Appl. Phys. – 1988. – V. 47, Iss.3. – P. 209–221.
49. *Agranat M. B., Anisimov S. I., Makshantsev B. I.* The anomalous thermal radiation of metals produced by ultrashort laser pulses // Appl. Phys. – 1992. – V.55, No. 5. – P. 451–461.
50. *Von der Linde D., Sokolowski-Tinten K., Bialkowski J.* Laser–solid interaction in the femtosecond time regime // Appl. Surf. Sci. – 1996. –V. 109–110. – P. 1–10.
51. *Sokolowski-Tinten K., Bialkowski J., Cavalleri A., Boing M., Schueler H., Von der Linde D.* Dynamics of femtosecond-laser-induced ablation from solid surfaces // High-Power Laser Ablation. – 1998. – Proc. SPIE 3343. – P. 46.
52. *Sokolowski-Tinten K., Bialkowski J., Cavalleri A., Von der Linde D., Oparin. A., Meyerter-Vehn J., Anisimov S. I.* Transient States of Matter during Short Pulse Laser Ablation // Phys. Rev. Lett. – 1998. – № 81. – P. 224.
53. *Иногамов Н.А., Опарин А.М., Петров Ю.В., Шапошников Н.В., Анисимов С.И., Фон дер Линде Д., Майер-тер-Фен Ю.* Разлет вещества, нагретого ультракоротким лазерным импульсом // Письма в ЖЭТФ. – 1999. – №69 (4). – P. 284–289.
54. *Иногамов Н.А., Анисимов С.И., Ретфельд Б.Ж.* Волна разрежения и гравитационное равновесие в двухфазной среде жидкость–пар // ЖЭТФ.– 1999. – Т. 115, № 6. – P. 2091–2105.
55. *Anisimov S.I., Inogamov N.A., Oparin A.M., Rethfeld B., Yabe T., Ogawa M., Fortov V.E.* Pulsed laser evaporation: equation-of-state effects // Appl. Phys. – 1999. – V. 69, No. 6. – P. 617–620.
56. *Бушман А.В., Ломоносов И.В., Фортвов В.Е.* Уравнения состояния металлов при высоких плотностях энергии. – Чернологовка: ИХФЧ РАН, 1992. – 192 с.
57. *Bennett B.I., Johnson J.D., Kerley G.I., Rood G.T.* Recent developments in the Sesame equation-of-state library // Los Alamos National Laboratory Report LA-7130. – Los Alamos, 1978.
58. *Luk'yanchuk B., Bityurin N., Anisimov S., Bäuerle D.* The role of excited species in UV-laser materials ablation Part I: Photophysical ablation of organic polymers // Appl. Phys. – 1993. – V. 57, No. 4. – P. 367–374.
59. *Luk'yanchuk B., Bityurin N., Anisimov S., Bäuerle D.* The role of excited species in UV-laser materials ablation Part II. The stability of the ablation front // Appl. Phys. –1993. – V. 57, No. 5. – P. 449–455.
60. *Luk'yanchuk B., Bityurin N., Anisimov S., Bäuerle D.* The role of excited species in UV-laser materials ablation Part III. Non-stationary ablation of organic polymers // Appl. Phys. –1996. – V. 62, No. 5. – P. 397–401.

61. Luk'yanchuk B., Bityurin N., Himmelbauer M., Arnold N. UV-laser ablation of polyimide: from long to ultra-short laser pulses // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. – 1997. – V. 122. – P. 347–355.
62. Luk'yanchuk B., Bityurin N., Malyshev A., Anisimov S., Arnold N., Bäuerle D. Photophysical ablation // High-Power Laser Ablation. – 1998. – Proc. SPIE 3343. – P. 58
63. Frisoli J. K., Hefetz Y., Deutsch T. F. Time-resolved UV absorption of polyimide // Appl. Phys. – 1991. – V. 52, No. 3. – P. 168–172.
64. Aksenov V., Mikhailova G., Boneberg J., Leiderer P., Muenzer H. Thermally stimulated luminescence from porous silicon // Nonresonant Laser-Matter Interaction. – 2001. – Proc. SPIE 4423. – P. 70.
65. Ахсахалян А.Д., Гапонов С.В., Лучин В.И., Чириманов А.П. Угловое распределение разлетающейся в вакуум эрозионной лазерной плазмы // Журнал технической физики. – 1988. – Т. 58, Вып. 10. – С. 1885–1892.
66. Venkatesan T., Wu X. D., Inam A., Wachtman J. B. Observation of two distinct components during pulsed laser deposition of high  $T_c$  superconducting films // Appl. Phys. Lett. – 1988. – № 52. – P. 1193.
67. Serna R., Afonso C. N. In situ growth of optically active erbium doped  $Al_2O_3$  thin films by pulsed laser deposition // Appl. Phys. Lett. – 1998. – № 69. – P. 1541–1544.
68. Kools J. C. S., Baller T. S., De Zwart, S. T., Dieleman J. Gas flow dynamics in laser ablation deposition // Journal of Applied Physics. – 1998. – № 71. – P. 4547–4556.
69. Antonio Miotello, Roger Kelly, Bodil Braren, and Charles Otis. Novel geometrical effects observed in debris when polymers are laser sputtered // Appl. Phys. Lett. – 1992. – №61. – P. 2784 – 2787.
70. Anisimov S. I., Bäuerle D., Luk'yanchuk B. S. Gas dynamics and film profiles in pulsed-laser deposition of materials // Phys. Rev. – 1993. – № 48. – P.12076.
71. Singh R., Narayan J. Pulsed-laser evaporation technique for deposition of thin films: Physics and theoretical model // Phys. Rev. – 1990. – № 41. – P.8843.
72. Басов Н.Г., Деметьев В.А., Крохин О.Н., Склизков Г.В. Нагревание и разлет плазмы, образующейся при взаимодействии сфокусированного гигантского импульса лазера на твердой мишени // ЖЭТФ. – 1966. – Т. 51, № 4. – С.989–1000.
73. Hansen T.N., Schou J., Lunney J.G. Langmuir probe study of plasma expansion in pulsed laser ablation. // Applied Physics A: Materials Science & Processing. – 1999. – V. 69, № 6, – P. 601–604.
74. Geohegan D. Physics and diagnostics of laser ablation plume propagation for high- $T_c$  superconductor film // Thin Solid Films. – 1992. – V. 220, Iss. 1–2. – P.138–145.
75. Matzem M.K., Morse R.L. Structure and observable characteristics of laser driven ablation // The Physics of Fluids. – 1979. – № 22. – P. 654 –658.
76. Dyson J. Dynamics of a Spinning Gas Cloud // Journal of Mathematics and Mechanics. – 1968. – V. 18, № 1. – P. 91–101.
77. Dawson J., Kaw P., Green B. Optical Absorption and Expansion of Laser Produced Plasmas // The Physics of Fluids. – 1969. – № 12. – P. 875–882.
78. Анисимов С.И., Лукьянчук Б.С., Лучес А. Динамика трехмерного расширения пара при импульсном лазерном испарении // ЖЭТФ. – 1995. – № 108 (1). – С. 240–257.
79. Karas M., Hillenkamp F. Laser desorption ionization of proteins with molecular masses exceeding 10,000 daltons // Analytical Chemistry. – № 60. – P. 2299–2301.
80. Berkenkamp S., Kirpekar F., Hillenkamp F. Infrared MALDI Mass Spectrometry of Large Nucleic Acids // Science. – 1998. – V. 281, No. 5374. – P. 260–262.
81. Ákos Vértés, Renaat Gijbels, Freddy Camiel, Valentin Adams. Laser ionization mass analysis. – New York: Wiley, 1993. – 560 p.



82. *Dong-Jing Fu, Kai Tang, Andreas Braun, Dirk Reuter, Brent L. Iverson, Brigitte Darnhofer-Demar, Daniel P. Little, Maryanne J. O'Donnell, Charles R. Cantor, Hubert Köster.* Sequencing exons 5 to 8 of the p53 gene by MALDI-TOF mass spectrometry // *Nature Biotechnology.* – 1998. – V. 16. – P. 381–384.
83. *Puretzky A. A., Geohegan D. B., Hurst G. B., Buchanan M. V., Luk'yanchuk B. S.* // *Phys. Rev. Lett.* – 1999. – № 83. – P. 444–448.
84. *Luk'yanchuk B. S., Kirichenko N. A., Puretzky A. A., Geohegan D. B.* Dynamics of the vapor plumes produced by the MALDI technique // *ALT '99 International Conference on Advanced Laser Technologies.* – 2000. – Proc. SPIE 4070. – P. 166.
85. *Werwa E., Seraphin A. A., Chin L. A., Zhou Chuxin, Kolenbrander K. D.* Synthesis and processing of silicon nanocrystallites using a pulsed laser ablation supersonic expansion method // *Appl. Phys. Lett.* – 1994. – № 64. – P. 1821–1823.
86. *Marine W et al.* Advanced Laser Processing of Materials: Fundamentals and Applications // *Pittsburgh, Pa.: Materials Res. Soc., 1996.* – P. 365.
87. *Movtchan I.A., Marinea W., Dreyfusa R.W., Leb H.C., Sentisb M., Autricb M.* Optical spectroscopy of emission from Si—SiO<sub>x</sub> nanoclusters formed by laser ablation // *Applied Surface Science.* – 1996. – V. 96–98. –P. 251–260
88. *Yuka Yamada, Takaaki Orii, Ikuro Umez, Shigeru Takeyama, Takehito Yoshida.* Optical Properties of Silicon Nanocrystallites Prepared by Excimer Laser Ablation in Inert Gas // *Japanese Journal of Applied Physics.* – 1996. –V. 35, Part 1, № 2B. – P. 1361
89. *Tetsuya Makimura, Yasuhiko Kunii, Naoto Ono, Kouichi Murakami.* Visible Light Emission from SiO<sub>x</sub> Films Synthesized by Laser Ablation // *Japanese Journal of Applied Physics.* – 1996. – V. 35, Part 2, № 12B. – P. 4680.
90. *Shoutian Li, Silvers S. J., Samy El-Shall M.* Surface Oxidation and Luminescence Properties of Weblike Agglomeration of Silicon Nanocrystals Produced by a Laser Vaporization–Controlled Condensation Technique // *J. Phys. Chem.* – 1997. – № 101 (10). – P. 1794–1802.
91. *Serna R., Afonso C. N.* In situ growth of optically active erbium doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films by pulsed laser deposition // *Appl. Phys. Lett.* –1996. –№ 69. – P. 1541.
92. *Раїзер Ю.П.* Об остаточной ионизации газа, расширяющегося в пустоту // *ЖЭТФ.* – 1959. – Т. 37, № 2. – С. 580–582.
93. *Luk'yanchuk B., Marine W., Anisimov S.* Condensation of Vapor and Nanoclusters Formation within the Vapor Plume, Produced by ns-Laser Ablation of Si // *Laser Phys.* – 1998. – V. 8, № 1. –P. 291–302.
94. *Luk'yanchuk B.S., Marine W., Anisimov S.I., Simakina G.A.* Condensation of vapor and nanoclusters formation within the vapor plume produced by nanosecond laser ablation of Si, Ge, and C // *High-Power Laser Ablation.* – 1999. – Proc. SPIE. – V. 3618. – P. 434–452.
95. *Kuwata Y., Luk'yanchuk B. S., Yabe Takashi.* Nanocluster formation within the vapor plume produced by nanosecond laser ablation: effect of the initial density and pressure distributions // *Proc. SPIE.* – 2000.– V. 4065. – P. 441.
96. *Luk'yanchuk B.S., Luches A., Blanco A., Orofino V.* Physical modeling of interstellar dust // *Proc. SPIE.* –2000. – V. 4070. – P. 154.
97. *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей. Сб. избранных трудов. Т.3. – Ленинград: Из-во АН СССР, 1959. – 543 с.
98. *Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П.* Теоретическая физика. Физическая кинетика. т.10. – Москва: Наука, 1979. –528 с.
99. *Gunton, J.D., San Miguel M., Sahni P.S.* The Dynamics of First Order Phase Transitions // *Phase Transitiona and Critical Phemomena.* – 1983. – V. 8. – P. 269–446.

100. *Bashkirov A. G.* Nonequilibrium Statistical Mechanics of Heterogeneous Fluid Systems. – Boca Raton, FL: CRC Press, 1995. – 176 p.
101. *Luk'yanchuk B., Arnold N., Bityurin N.* Non-stationary effects in laser ablation of indium: Calculations based on spatial moments technique // *Laser Phys.* – 1998. – Vol. 8 No. 1. – P. 47–55.
102. *Arnold N. D., Luk'yanchuk B. S., Bityurin N., Baeuerle D.* Modeling of nanosecond-laser ablation: calculations based on a nonstationary averaging technique (spatial moments) // *Proc. SPIE.* –1998. – V. 3343. – P. 484–504.
103. *Marine W., Luk'yanchuk B., Senti M.* Silicon nanocluster synthesis by conventional laser Ablation // *Le Vide Sci. Tech., Appl.* – 1998. –№ 288. – P.440–458.

## References

1. Rethfeld V.V., Temnov K., Sokolowski-Tinten P., Tsu P. Superfast thermal melting of solids under the action of femtosecond laser pulses. *J. Opt. Technol.* 2004. **71** (6): 348. [in Russian].
2. Yakovlev E.B. Overheating of solids during melting. *Proc. USSR Academy of Sciences. Ser. Phys.* 1989. **53**(3):591. [in Russian].
3. Panchenko V.Ya. *Laser technologies for materials processing: modern problems of fundamental research and applied research.* (Moscow: FIZMATLIT, 2004). [in Russian].
4. Carslaw H.S., Jaeger J.C. *Conduction of Heat in Solids.* (London: Oxford University Press, 1959).
5. Gverdztely I.G., Gerasimov A.B., Pkakadze M.G., Tsercvadze A.A. On the possible mechanism of the solid-liquid phase transition in covalent semiconductors. *BULLETIN of the ACADEMY of SCIENCES of the GEORGIAN SSR.* 1984. **115**(3): 513. [in Russian].
6. Kopaev Yu.V., Meniailenko V.V., Molotkov S.N. Nonequilibrium phase transition in covalent semiconductors under the laser irradiation. *Solid State Physics.* 1988. **27**(11): 3288. [in Russian].
7. Gverdztely I.G., Gerasimov A.B., Dzhibuti Z.V., Pkakadze M.G. On the mechanism of laser annealing of semiconductors. *"Surface" (physics, chemistry, mechanics).* 1985. **11**: 132. [in Russian].
8. Emelyanov V.I., Kashkarov P.K., Chechenin N.G., Dietrich T. Formation of periodic structures of defects on the surface of semiconductors under pulsed laser irradiation. *Solid State Physics.* 1988. **30**: 2259. [in Russian].
9. Emelyanov V.I., Uvarova I.F. Electron deformation thermal instability and phase transition of a semiconductor-metal under the action of laser radiation with the formation of superstructures. *ZhETF.* 1988. **94**(8): 255. [in Russian].
10. Emelyanov V.I., Uvarova I.F. Vacantion deformation instability with the formation of ordered structures under laser action on thin metal plates. *Metallofizika.* 1989. **11**(5): 101. [in Russian].
11. Emelyanov V.I., Sumtabov A.A. Crystallization-deformation-thermal instability and formation of ordered structures at laser crystallization. *"Surface" (physics, chemistry, mechanics).* 1988. **7**: 122. [in Russian].
12. Mirzoev F.Kh., Panchenko V.Ya., Shelepin L.A. Spatial ordering of defects by laser radiation. *J. Soviet Laser Res.* 1989. **10**(5): 404.
13. Mirzoev F.Kh., Shelepin L.A. Nonlinear waves of deformation and defect density in metal plates under the influence of external energy flows. *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki.* 2001. **71**(8): 22. [in Russian].
14. Emelyanov V.I., Makin B.C., Uvarova I.F. Formation of ordered vacancy-deformation structures on the surface of a metal under laser irradiation. *Physics and Chemistry of Materials Treatment.* 1990. **2**: 12. [in Russian].

15. Landau L.D., Lifshits E.M. *Theoretical Physics: A Manual for University Students*. (Moscow: Nauka, 1987). [in Russian].
16. Anisimov S.I., Bonch-Bruевич A.M., Elyashevich M.A., Imas Ya.A., Pavlenko H.A., Romanov G.S. Effect of powerful light streams on metals. *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki*. 1966. **36**: 1273. [in Russian].
17. Krueger J., Kautek W. Femtosecond-pulse visible laser processing of transparent materials. *Appl. Surf. Sci.* 1996. **96–98**: 430.
18. Rosenfeld A., Campbelle E.E.B. Picosecond UV-laser ablation of Au and Ni films. *Appl. Surf. Sci.* 1996. **96-98**: 439.
19. Cavalleri A., Sokolowski-Tinten K., Bialkowski J., von der Linde D. Femtosecond Laser Ablation of Gallium Arsenide investigated with Time of Flight Mass Spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* 1998. **72**(19): 2385.
20. Bäuerle D. *Laser Processing and Chemistry*. (Berlin: Springer, 2000).
21. Bäuerle D., Luk'yanchuk B., Bityurin N., Anisimov S. Pulsed-Laser Ablation. *Excimer Lasers*. (Dordrecht: Kluwer Academic Publ., 1994).
22. Haglund R.F. Mechanisms of Laser-Induced. *Laser Ablation and Desorption*. 1997. **30**: 15.
23. Arnold N., Luk'yanchuk B., Bityurin N. A fast quantitative modeling of ns laser ablation based on non-stationary averaging technique. *Appl. Surf. Sci.* 1998. **127-129**: 184.
24. Arnold N., Luk'yanchuk B., Bityurin N.N., Himmelbauer V. UV-Laser ablation of polyimide: From long to ultra short pulses. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*. 1997. **122**(3): 347.
25. Arnold N., Luk'yanchuk B., Bityurin N., Baeuerle D. Modeling of nanosecond-laser ablation: calculations based on a nonstationary averaging technique (spatial moments). *Proc. SPIE*. 1998. **3343**: 484.
26. Gray D.E. *American Institute of Physics Handbook 3rd ed.* (McGraw-Hill Book Company, 1972).
27. Anisimov S.I., Imas Ya.A., Romanov G.S., Khodyko Yu.V. *Effect of high power radiation on metals*. (Moscow: Nauka, 1970). [in Russian].
28. Vorobev Yu.M. *The method of moments in applied mathematics*. (Moscow: Fizmatgiz, 1958). [in Russian].
29. Samara A.A., Galaktionov V.A., Kurdyumov S.P., Mikhailov A.P. *Modes with aggravation in problems for quasilinear parabolic equations*. (Moscow: Nauka, 1987). [in Russian].
30. Zwillinger D. *Handbook of Differential Equations*. (Boston: Academic Press, 1989).
31. Kirchhoff G. *Lectures on the theory of heat*. (Leipzig, 1894).
32. Brunco D.P., Thompson M.O., Otis C.E., Goodwin P.M. Temperature measurements of polyimide during KrF excimer laser ablation. *J. Appl. Phys.* 1992. **72**(9): 4344.
33. Preuss S., Demchuk A., Stuke M. Sub-picosecond UV laser ablation of metals. *Appl. Phys.* 1995. **61**(1): 33.
34. Götz T., Stuke M. Short-pulse UV laser ablation of solid and liquid metals: indium. *Appl. Phys.* 1997. **64**(6): 539.
35. Andronov A.A., Witt A.A., Khaikin S.E. *Theory of Oscillations*. (Moscow: Nauka, 1981). [in Russian].
36. Falkovskii L.A., Mishchenko E.Zh. Phonon-plasmon bonded modes in hetero-superlattices. *JETP Lett.* 2005. **82**(2): 103. [in Russian].
37. Anisimov S.I., Rethfeld B. On the theory of ultrashort laser pulse interaction with a metal. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. 1997. **61**(8): 1284.
38. Hohlfeld J., Müller J.G., Wellershoff S.-S., Matthias E. Time-resolved thermorefectivity of thin gold films and its dependence on film thickness. *Appl. Phys.* 1997. **64**(3): 387.
39. Güdde J., Hohlfeld J., Müller J.G., Matthias E. Damage threshold dependence on electron-phonon coupling in Au and Ni films. *Appl. Surf. Sci.* 1998. **127–129**: 40.

40. Luk'yanchuk B.S., Anisimov S.I., Lu Yongfeng. Dynamics of subpicosecond laser ablation examined by moments technique. *Nonresonant Laser-Matter Interaction*. 2001. **4423**: 141.
41. Anisimov S.I., Galburt V.A., Ivanov M.F., Poyurovskaya I.E., Fisher V.I. Contribution to the theory of interaction between laser radiation and metals. *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki*. 1979. **49**(3): 512. [in Russian].
42. Zeldovich Ya.B., Raiser Yu.P. *Physics of shock waves and high-temperature hydrodynamic phenomena*. (Moscow: Nauka, 1966). [in Russian].
43. Kikoin I.K., Senchenko A.P. Electrical conductivity and the equation of state of mercury in the temperature range 0-200 °C and a pressure of 200-5000 atmospheres. *Fizika Metallov i Metallovedeniye*. 1967. **24**(5): 843. [in Russian].
44. Landau L.D., Lifshits I.M. *Theoretical Physics. V. 5. Part 1. Statistical physics. Ed. 4th, correct*. (Moscow: Nauka, 1995). [in Russian].
45. Anisimov S.I., Bendersky V.A., Farkash, D. Nonlinear Photoelectric Effect in Metals Under the Action of Laser Radiation. *Physics-Uspekhi*. 1977. **122**: 185. [in Russian].
46. Kontorovich I.I. Nonlinear surface photoelectric effect of metal materials under the action of high-power light radiation. *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki*. 1977. **47**(2): 660. [in Russian].
47. Girardeau-Montaut J.P., Girardeau-Montaut C. Theory of ultrashort nonlinear multiphoton photoelectric emission from metals. *Phys. Rev. B*. 1995. **51**: 13560.
48. Agranat M.B., Anisimov S.I., Makshantsev B.I. The anomalous thermal radiation from metals produced by ultrashort laser pulses. *Appl. Phys*. 1988. **47**(3): 209.
49. Agranat M.B., Anisimov S.I., Makshantsev B.I. The anomalous thermal radiation of metals produced by ultrashort laser pulses. *Appl. Phys*. 1992. **55**(5): 451.
50. Von der Linde D., Sokolowski-Tinten K., Bialkowski J. Laser–solid interaction in the femtosecond time regime. *Appl. Surf. Sci*. 1996. **109–110**: 1.
51. Sokolowski-Tinten K., Bialkowski J., Cavalleri A., Boing M., Schueler H., Von der Linde D. Dynamics of femtosecond-laser-induced ablation from solid surfaces. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*. 1998. **3343**: 46.
52. Sokolowski-Tinten K., Bialkowski J., Cavalleri A., Von der Linde D., Oparin. A., Meyerter-Vehn J., Anisimov S.I. Transient States of Matter during Short Pulse Laser Ablation. *Phys. Rev. Lett*. 1998. **81**: 224.
53. Inogamov N.A., Oparin A.M., Petrov Yu.V., Shaposhnikov N.V., Anisimov S.I., Fon der Linde D., Mayer-ter-Fen Y. Scattering of a substance heated by an ultrashort laser pulse. *JETP Lett*. 1999. **69**(4): 284. [in Russian].
54. Inogamov N.A., Anisimov S.I., Retfeld B.Zh. The rarefaction wave and gravitational equilibrium in a two-phase liquid – vapor medium. *JETP*. 1999. **88**(6): 1143.
55. Anisimov S.I., Inogamov N.A., Oparin A.M., Rethfeld B., Yabe T., Ogawa M., Fortov V.E. Pulsed laser evaporation: equation-of-state effects. *Appl. Phys*. 1999. **69**(6): 617.
56. Bushman A.V., Lomonosov I.V., Fortov V.E. *Equations of state of metals at high energy densities*. (Chernologovka: Institute of Chemical Physics, RAN, 1992). [in Russian].
57. Bennett B.I., Johnson J.D., Kerley G.I., Rood G.T. *Recent developments in the Sesame equation-of-state library*. (New Mexico: Los Alamos Scientific Lab., 1978).
58. Luk'yanchuk B., Bityurin N., Anisimov S., Bäuerle D. The role of excited species in UV-laser materials ablation Part I: Photophysical ablation of organic polymers. *Appl. Phys*. 1993. **57**(4): 367.
59. Luk'yanchuk B., Bityurin N., Anisimov S., Bäuerle D. The role of excited species in UV-laser materials ablation Part II. The stability of the ablation front. *Appl. Phys*. 1993. **57**(5): 449.
60. Luk'yanchuk B., Bityurin N., Anisimov S., Bäuerle D. The role of excited species in UV-laser materials ablation Part III. Non-stationary ablation of organic polymers. *Appl. Phys*. 1996. **62**(5): 397.

61. Luk'yanchuk B., Bityurin N., Himmelbauer M., Arnold N. UV-laser ablation of polyimide: from long to ultra-short laser pulses. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* 1997. **122**: 347.
62. Luk'yanchuk B., Bityurin N., Malyshev A., Anisimov S., Arnold N., Bäuerle D. Photophysical ablation. *High-Power Laser Ablation*. 1998. **3343**: 58.
63. Frisoli J.K., Hefetz Y., Deutsch T.F. Time-resolved UV absorption of polyimide. *Appl. Phys.* 1991. **52**(3): 168.
64. Aksenov V., Mikhailova G., Boneberg J., Leiderer P., Muenzer H. Thermally stimulated luminescence from porous silicon. *Nonresonant Laser-Matter Interaction*. 2001. **4423**: 70.
65. Akhsakhalyan A.D., Gaponov S.V., Luchin V.I., Chirimanov A.P. Angular distribution of erosive laser plasma expanding into vacuum. *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki*. 1988. **58**(10): 1885. [in Russian].
66. Venkatesan T., Wu X.D., Inam A., Wachtman J.B. Observation of two distinct components during pulsed laser deposition of high  $T_c$  superconducting films. *Appl. Phys. Lett.* 1988. **52**: 1193.
67. Serna R., Afonso C.N. In situ growth of optically active erbium doped  $Al_2O_3$  thin films by pulsed laser deposition. *Appl. Phys. Lett.* 1998. **69**: 1541.
68. Kools J.C.S., Baller T.S., De Zwart S.T., Dieleman J. Gas flow dynamics in laser ablation deposition. *J. Appl. Phys.* 1998. **71**: 4547.
69. Antonio Miotello, Roger Kelly, Bodil Braren, Charles Otis. Novel geometrical effects observed in debris when polymers are laser sputtered. *Appl. Phys. Lett.* 1992. **61**: 2784.
70. Anisimov S.I., Bäuerle D., Luk'yanchuk B.S. Gas dynamics and film profiles in pulsed-laser deposition of materials. *Phys. Rev.* 1993. **48**: 12076.
71. Singh R., Narayan J. Pulsed-laser evaporation technique for deposition of thin films: Physics and theoretical model. *Phys. Rev.* 1990. **41**: 8843.
72. Basov N.G., Dementiev V.A., Krokhin O.N., Sklizkov G.V. Heating and expansion of the plasma produced by the interaction of a focused giant laser pulse on a solid target. *JETP*. 1967. **24**(4): 659.
73. Hansen T.N., Lunney J.G. Langmuir probe study of plasma expansion in pulsed laser ablation. *Appl. Phys. A*. 1999. **69**(6): 601.
74. Geohegan D. Physics and diagnostics of laser ablation plume propagation for high- $T_c$  superconductor film. *Thin Solid Films*. 1992. **220**(1–2): 138.
75. Matzen M.K., Morse R.L. Structure and observable characteristics of laser driven ablation. *The Physics of Fluids*. 1979. **22**: 654.
76. Dyson J. Dynamics of a Spinning Gas Cloud. *Journal of Mathematics and Mechanics*. 1968. **18**(1): 91.
77. Dawson J., Kaw P., Green B. Optical Absorption and Expansion of Laser Produced Plasmas. *The Physics of Fluids*. 1969. **12**: 875.
78. Anisimov S.I., Luk'yanchuk B.S., Luches A. Dynamics of three-dimensional expansion of vapor during pulsed laser evaporation. *JETP*. 1995. **81**(1): 129.
79. Karas M., Hillenkamp F. Laser desorption ionization of proteins with molecular masses exceeding 10,000 daltons. *Anal. Chem.* **60**(20): 2299.
80. Berkenkamp S., Kirpekar F., Hillenkamp F. Infrared MALDI Mass Spectrometry of Large Nucleic Acids. *Science*. 1998. **281**(5374): 260.
81. Ákos Vértés, Renaat Gijbels, Freddy Camiel, Valentin Adams. *Laser ionization mass analysis*. (New York: Wiley, 1993).
82. Dong-Jing Fu, Kai Tang, Andreas Braun, Dirk Reuter, Brent L. Iverson, Brigitte Darnhofer-Demar, Daniel P. Little, Maryanne J. O'Donnell, Charles R. Cantor, Hubert Köster. Sequencing exons 5 to 8 of the p53 gene by MALDI-TOF mass spectrometry. *Nat. Biotechnol.* 1998. **16**: 381.

83. Puretzky A.A., Geohegan D.B., Hurst G.B., Buchanan M.V., Luk'yanchuk B.S. Imaging of Vapor Plumes Produced by Matrix Assisted Laser Desorption: A New Plume Sharpening Effect. *Phys. Rev. Lett.* 1999. **83**(2): 444.
84. Luk'yanchuk B.S., Kirichenko N.A., Puretzky A.A., Geohegan D.B. Dynamics of the vapor plumes produced by the MALDI technique. *Proc. SPIE.* 2000. **4070**: 166.
85. Werwa E., Seraphin A.A., Chin L.A., Zhou Chuxin, Kolenbrander K.D. Synthesis and processing of silicon nanocrystallites using a pulsed laser ablation supersonic expansion method. *Appl. Phys. Lett.* 1994. **64**(14): 1821.
86. Marine W. *Advanced Laser Processing of Materials: Fundamentals and Applications* (Pittsburgh, Pa.: Materials Res. Soc., 1996).
87. Movtchan I.A., Marinea W., Dreyfusa R.W., Leb H.C., Sentisb M., Autricb M. Optical spectroscopy of emission from Si—SiO<sub>x</sub> nanoclusters formed by laser ablation. *Appl. Surf. Sci.* 1996. **96–98**: 251.
88. Yuka Yamada, Takaaki Orii, Ikurou Umezue, Shigeru Takeyama, Takehito Yoshida. Optical Properties of Silicon Nanocrystallites Prepared by Excimer Laser Ablation in Inert Gas. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1996. **35**(1): 1361.
89. Tetsuya Makimura, Yasuhiko Kunii, Naoto Ono, Kouichi Murakami. Visible Light Emission from SiO<sub>x</sub> Films Synthesized by Laser Ablation. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1996. **35**(12B, Part 2): 4680.
90. Shoutian Li., Silvers S.J., Samy El-Shall M. Surface Oxidation and Luminescence Properties of Weblike Agglomeration of Silicon Nanocrystals Produced by a Laser Vaporization—Controlled Condensation Technique. *J. Phys. Chem.* 1997. **101**(10): 1794.
91. Serna R., Afonso C.N. In situ growth of optically active erbium doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films by pulsed laser deposition. *Appl. Phys. Lett.* 1996. **69**(11): 1541.
92. Raiser Yu.P. Residual Ionization of a Gas Expanding in Vacuum. *JETP.* 1960. **10**(2): 411.
93. Luk'yanchuk B., Marine W., Anisimov S.I. Condensation of Vapor and Nanoclusters Formation within the Vapor Plume, Produced by ns-Laser Ablation of Si. *Laser Phys.* 1998. **8**(1): 291.
94. Luk'yanchuk B.S., Marine W., Anisimov S.I., Simakina G.A. Condensation of vapor and nanoclusters formation within the vapor plume produced by nanosecond laser ablation of Si, Ge, and C. *High-Power Laser Ablation.* 1999. **3618**: 434.
95. Kuwata Y., Luk'yanchuk B.S., Yabe Takashi. Nanocluster formation within the vapor plume produced by nanosecond laser ablation: effect of the initial density and pressure distributions. *Proc. SPIE.* 2000. **4065**: 441.
96. Luk'yanchuk B.S., Luches A., Blanco A., Orofino V. Physical modeling of interstellar dust. *Proc. SPIE.* 2000. **4070**: 154.
97. Frenkel Ya.I. *Kinetic theory of liquids. Collected Works.* V. 3. (Leningrad: From-USSR Academy of Sciences, 1959). [in Russian].
98. Lifshits E.M., Pitaevsky L.P. *Theoretical physics. Physical kinetics.* V. 10. (Moscow: Nauka, 1979). [in Russian].
99. Gunton J.D., San Miguel M., Sahni P.S. *The Dynamics of First Order Phase Transitions. Phase Transitiona and Critical Phenomena.* 1983. **8**: 269.
100. Bashkirov A.G. *Nonequilibrium Statistical Mechanics of Heterogeneous Fluid Systems.* (Boca Raton, FL: CRC Press, 1995).
101. Luk'yanchuk B., Arnold N., Bityurin N. Non-stationary effects in laser ablation of indium: Calculations based on spatial moments technique. *Laser. Phys.* 1998. **8**(1): 47.
102. Arnold N.D., Luk'yanchuk B.S., Bityurin N., Baeuerle D. Modeling of nanosecond-laser ablation: calculations based on a nonstationary averaging technique (spatial moments). *High-Power Laser Ablation.* 1998. **3343**: 484.

103. Marine W., Luk'yanchuk B., Senti M. Silicon nanocluster synthesis by conventional laser Ablation. *Le Vide Sci. Tech. Appl.* 1998. **288**: 440.

## **ЛАЗЕР-ИНДУЦИРОВАННЫЕ ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И АБЛЯЦИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ (ОБЗОР)**

**А. Ю. Семчук, А. А. Гаврилюк, А. А. Билюк**

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйка Национальной академии наук Украины  
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, [aleksandr1950@meta.ua](mailto:aleksandr1950@meta.ua)*

*Фазовые переходы лежат в основе широкого круга процессов изменения состава, структуры и свойств материалов, протекание которых во времени определяется кинетикой переноса теплоты и массы в твердых телах. Основной отличительной особенностью лазерного воздействия на конденсированные среды, в отличие от других источников энергии, есть локальность. В частности, локальность по времени определяет возможность получения большой мощности, локальность в пространстве определяет высокую плотность энергии, локальность в частотном диапазоне предопределяет условия для управления процессом поглощения излучения веществом. Поэтому классическая теория фазовых переходов, которая строится на термодинамических представлениях о медленных процессах переноса тепла и массы, во многих случаях оказывается непригодной для описания лазер-индуцированных фазовых переходов и требует существенной модификации. Объемный характер поглощения лазерного излучения, неоднородность распределения интенсивности тепловых источников в пространстве и времени, нестационарность и неизотермичность протекающих процессов существенно усложнили физические и математические модели фазовых переходов, инициированных лазерным излучением. В обзоре детально рассматриваются особенности фазовых переходов (преобразований) и абляции, которые происходят под влиянием интенсивного лазерного излучения в непрозрачных поглощающих твердых телах. Рассмотрены современные модели структурно-фазовых переходов в твердом состоянии и переходов твердое состояние–жидкость в ковалентных полупроводниках. Отдельно проанализированы механизмы образования лазер-индуцированных неустойчивостей в твердых телах. Проанализированы различные теоретические модели лазерной абляции, и границы их применения. Рассмотрен процесс лазерной абляции больших молекул со специально изготовленных матриц.*

**Ключевые слова:** *лазерное излучение, фазовые преобразования, фазовые переходы, лазерное закаливание, лазерная абляция, полупроводники, лазер-индуцированные неустойчивости, дефекты.*

# LASER-INDUCED PHASE TRANSITION AND ABLATION ON THE SURFACE OF SOLIDS (REVIEW)

O.Yu. Semchuk, O.O. Havryliuk, A.A.Biliuk

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine  
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine alexandr1950@meta.ua*

*Phase transitions to be the basis of wide circle of processes of change of composition, structure and properties of materials flowing of that in time is determined by kinetics of transfer of warmth and mass in solids. By the basic distinctive feature of the laser affecting the condensed environments, in a difference from other energy sources, there is locality. In particular, locality determines possibility of receipt of large capacity at times, locality in space determines the high closeness of energy, locality in a frequency range predetermines terms for a management by the process of absorption of radiation by a substance. Therefore, classic theory of phase transitions, that is built on thermodynamics ideas about the slow processes of transfer of heat and mass in many cases influences of laser radiation appears useless and requires substantial modification. By volume character of absorption of laser radiation, heterogeneity of distribution of intensity of thermal sources in space and time, unstationarity and unisothermal of flowing processes substantially complicated the physical and mathematical models of phase transitions, produced by a laser radiation. In this review the peculiarity of phase transitions (transformations) and ablations that take place under influence of intensive laser radiation in opaque absorptive solids is examined in detail. The modern models of the structure-phase passing to hard state and transitions are considered hard state-liquid in covalently semiconductors. The mechanisms of formation of laser-induced instability are separately analyzed in solids. Various is analyzed the theoretical models of laser ablation and border of their application are Considered process of laser ablation of large molecules from the purpose-made matrices.*

**Keywords:** *laser radiation, phase transformations, phase transitions, laser hardening, laser ablation semiconductors, laser-induced instability, defects.*