

МЕТОДИЧЕСКИЕ ЗАМЕТКИ

## Механизмы и модели прямого лазерного наноструктурирования материалов

В.Ю. Хомич, В.А. Шмаков

*Обсуждаются результаты по развитию теоретических моделей прямого лазерного наноструктурирования поверхности твёрдых тел. Исследуется ряд механизмов наноструктурирования, касающихся модификации поверхности, в зависимости от интенсивности падающего лазерного излучения и свойств материала. Приводятся экспериментальные примеры поверхностных наноструктур для керамик и металлов. Внимание сосредоточено на наносекундных лазерах, поскольку они доступнее и проще в использовании по сравнению с пико- и фемтосекундными лазерами, что важно для развития дальнейших приложений.*

**Ключевые слова:** наноструктурирование, лазер, поверхность, плавление, испарение, смещение, температурные напряжения

PACS numbers: 79.20.Eb, 81.07.-b

DOI: 10.3367/UFNr.0185.201505c.0489

### Содержание

1. Введение (489).
2. Образование наноструктур на поверхности твёрдых тел при релаксации температурных напряжений, созданных лазерным нагревом (490).
3. Формирование наноструктур при оплавлении поверхности твёрдых тел импульсным лазером (492).
4. Кинетика формирования наноструктур на поверхности твёрдых тел при лазерном оплавлении (496).
5. Заключение (498).

Список литературы (498).

### 1. Введение

Возникающие при лазерном облучении на поверхности твёрдых тел наноструктуры в значительной мере определяют их физические свойства и представляют большой интерес для металловедения, физико-химической механики и физики твёрдого тела. Нанопокрытия находят широкое применение в различных областях науки и техники:

• в электронике и электротехнике, оптике и спектроскопии, солнечной энергетике — для оптимизации электрических, тепловых, электронно-эмиссионных, излучательных и поглощательных свойств материалов;

**В.Ю. Хомич.** Институт электрофизики и электроэнергетики РАН, Дворцовая наб. 18, 191186 Санкт-Петербург, Российская Федерация  
**В.А. Шмаков.** Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, ул. Вавилова 38, 119991 Москва, Российская Федерация  
E-mail: shmakovv@mtu-net.ru

Статья поступила 26 января 2015 г.,  
после доработки 16 февраля 2015 г.

• в химической промышленности — для индуцирования каталитических свойств материалов, управления смачиваемостью поверхности;

• в автомобильной, аэрокосмической, оборонной и атомной промышленности — для повышения износостойкости керамических и металлических материалов и устройств, работающих в суровых коррозионных условиях, улучшения рабочих характеристик реактивных и дизельных двигателей за счёт нанесения нанопокрытий на их стенки и тем самым уменьшения трения между соприкасающимися деталями;

• в стоматологии и ортопедии — для улучшения биосовместимости покрытий имплантантов и протезов с живыми тканями;

• в водородной энергетике — для повышения мощности топливных элементов за счёт наноструктурирования поверхности используемых в них электродов.

В связи с этим актуальной задачей является разработка физических основ новых методов наноструктурирования, приводящих к созданию рельефов с характерными периодами менее 1 мкм на поверхности таких материалов, как тугоплавкие сверхтвёрдые керамики, алмазные плёнки, металлы и сплавы, полимеры и биоматериалы.

Несмотря на отдельные успехи в физической интерпретации полученных данных, в целом картина до недавнего времени выглядела весьма пёстрой и запутанной. В последние годы наметился определённый прогресс в прояснении общих закономерностей, управляющих формированием реальной структуры [1–5]. Современное состояние исследований в этом направлении требует как накопления практического опыта по изучению процессов и механизмов формирования наноструктур, так и создания новых теорий, позволяющих объяснить действие этих механизмов [6].

Обычно при наноструктурировании с помощью лазеров для пространственной модуляции распределения интенсивности падающего излучения с характерными нанопериодами используются маски в виде проецируемых на поверхность шаблонов [7], экранирование поверхности от падающего излучения микро- и наночастицами [8–10] либо эффект интерференции двух или более лазерных пучков на поверхности или в объёме материала [11–13]. Применяется также комбинация лазерного луча с иглой атомного силового микроскопа [14–16], что позволяет последовательно индуцировать изменение рельефа материала в ряде поверхностных областей с наноразмерами. В отличие от методов наноструктурирования материалов с помощью электронных или ионных пучков (см., например, [17, 18]), методы лазерной обработки не требуют помещения самого пучка энергии и облучаемого образца в специальную вакуумную камеру, при этом также отпадает необходимость в мероприятиях по обеспечению радиационной безопасности персонала [19, 20].

В настоящей статье рассматривается создание поверхностных нанорельефов одним лазерным пучком без каких-либо масок и вспомогательной иглы атомного силового микроскопа — так называемое прямое лазерное наноструктурирование [21, 22]. Такой метод представляется существенно более простым и гибким, поскольку при использовании одного лазерного пучка малых размеров он позволяет достичь высокой локальной интенсивности воздействия, соответствующей размерам отдельного пучка и шагу его сканирования по поверхности. Кроме того, сканирование поверхности пучком с высокой частотой повторения импульсов излучения позволяет обрабатывать протяжённые поверхности в пределах границ произвольных очертаний с высоким пространственным разрешением. В настоящей статье рассматривается возможность создания поверхностных нанорельефов наносекундными лазерами и приводятся результаты по исследованию физических механизмов и развитию теоретических моделей прямого лазерного наноструктурирования.

Образующиеся при лазерном облучении структурные состояния морфологически весьма разнообразны, однако имеются некоторые общие структурные особенности, к числу которых относятся следующие:

1) превращение какого-либо участка старой фазы в новую приводит к макроскопическому изменению формы этого участка, что проявляется в виде характерного рельефа на плоской поверхности образца. Параметры макроскопической деформации специфичны для каждого вида превращения;

2) имеется определённая тенденция к упорядоченному взаимному расположению образующихся кристаллов.

## 2. Образование наноструктур на поверхности твёрдых тел при релаксации температурных напряжений, созданных лазерным нагревом

Процесс деформирования твёрдого тела при достаточно высоких напряжениях сопровождается остаточной деформацией, появление которой связано с неупругими эффектами и перестройкой дефектной структуры кристалла. Релаксация напряжений может носить локализованный характер в результате образования в старой

возбуждённой структуре зон новой структуры — зон релаксации [2]. Это связано с коллективным поведением взаимодействующих между собой возбуждённых атомов, делающим процесс релаксации нелинейным. Действие на тело высоких механических нагрузок, обусловленных лазерным пучком, может приводить макроскопически большое число атомов кристалла в возбуждённое состояние. В невозбуждённом состоянии атом случайным образом совершает термически активированные скачки между узлами решётки. Положение атома, усреднённое по макроскопически малому промежутку времени (времени Дебая), отвечает вполне определённому узлу решётки, и в этом смысле атом является локализованным. В возбуждённом состоянии атом проходит за дебаевское время расстояние порядка параметра решётки, в результате чего его положение, усреднённое по макроскопически малому промежутку времени, не может быть отнесено к определённому узлу. Релаксация такого возбуждённого состояния может осуществляться через образование зародышей новой невозбуждённой структуры — зон релаксации.

В зависимости от условий внешнего воздействия и степени развитости процесса деформирования зонами релаксации могут быть группы атомов или вакансий, образующие, например, кластеры, дислокационные петли, микропоры, а также группы дислокаций или дискиназий, микротрешины и др. Вообще говоря, должно иметь место распределение зон по размерам. Мы будем считать, что релаксационный процесс идёт путём образования зон одинакового размера.

Термодинамические функции можно получить, построив соответствующий ансамбль, представляющий собой систему в неравновесном состоянии. Л.И. Мандельштамом и М.А. Леонтьевичем это было реализовано посредством включения такого вспомогательного поля, которое делало бы термодинамическое состояние равновесным, оставляя его неоднородным [23, 24]. Величина термодинамического потенциала  $\Phi$  в этом случае представляется как

$$d\Phi = -SdT + \sum_k^{N_1} A_k da_k + \sum_k^{N_2} x_k d\xi_k, \quad (1)$$

где  $S$  — энтропия в неравновесном состоянии,  $a_k$  — внешние параметры, определяющие состояние тела;  $A_k$  — обобщённые силы, сопряжённые с параметрами  $a_k$ ;  $\xi_k$  — внутренние параметры, характеризующие состояние тела при заданных внешних параметрах  $a_k$  и температуре  $T$ ;  $x_k$  — параметры, характеризующие то внешнее поле, в котором рассматриваемая неравновесная система являлась бы равновесной;  $N_1$  и  $N_2$  — число внутренних и внешних параметров соответственно.

Смысл неравновесной энтропии и неравновесного термодинамического потенциала заключается в следующем: неравновесное состояние тела характеризуется заданием температуры, внешних и внутренних параметров (в состоянии равновесия внутренние параметры являются функциями температуры и внешних параметров). При этом можно выбрать такое внешнее поле, в котором заданное неравновесное состояние тела, характеризуемое заданными внутренними параметрами, было бы равновесным.

Мгновенное значение неравновесной энтропии, т.е. энтропии, характеризуемой определёнными значениями внешних и внутренних параметров, по определению

принимается равным энтропии равновесного состояния, характеризующегося указанными значениями параметров состояния в этом внешнем поле. Термодинамический потенциал неравновесного состояния определяется как термодинамический потенциал состояния в таком внешнем поле, в отсутствие которого данное неравновесное состояние было бы равновесным. При таком определении мгновенные значения неравновесной энтропии и термодинамического потенциала удовлетворяют соотношению (1), а также известным положениям об уменьшении термодинамического потенциала при изотермических процессах, происходящих без совершения работы, и о возрастании энтропии в адиабатических процессах.

Неравновесное состояние упруго деформированного твёрдого тела определяется температурой  $T$ , тензором деформации  $\varepsilon_{ik}$  или напряжений  $\sigma_{ik}$  и совокупностью дополнительных внутренних параметров состояния  $\psi_{ik}^{(1)}$ ,  $\psi_{ik}^{(2)}$ , ...,  $\psi_{ik}^{(N)}$ , характеризующих степень отклонения состояния системы от равновесного при заданных  $T$  и  $\varepsilon_{ik}$ . При этом число внутренних параметров состояния  $\psi_{ik}^{(\alpha)}$  таково, что их совокупность вместе с  $T$  и  $\varepsilon_{ik}$  полностью определяют состояние системы. Величины  $\psi_{ik}^{(\alpha)}$  являются тензорами второго ранга. Назовём их тензорами релаксации.

Скорость изменения тензора релаксации  $\dot{\psi}_{ik}^{(\alpha)}$  можно определить из уравнения, в котором скорость процесса линейно зависит от термодинамической силы:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \psi_{ik}^{(\alpha)}} = \sum_{\beta} h_{iklm}^{(\alpha, \beta)} \dot{\psi}_{lm}^{(\beta)}, \quad (2)$$

или

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \dot{\psi}_{ik}^{(\alpha)}} = \frac{\partial \Omega}{\partial \dot{\psi}_{ik}^{(\alpha)}}, \quad \Omega = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} h_{iklm}^{(\alpha, \beta)} \dot{\psi}_{ik}^{(\alpha)} \dot{\psi}_{lm}^{(\beta)},$$

где  $\Phi$  — термодинамический потенциал единицы объёма деформируемого твёрдого тела,  $h_{iklm}^{(\alpha, \beta)}$  — материальные постоянные. Параметры  $h_{iklm}^{(\alpha, \beta)}$  таковы, что величина  $\Omega$ , характеризующая уменьшение термодинамического потенциала в единицу времени при постоянной температуре и деформации, отрицательна. Устойчивыми в уравнениях такого типа являются стационарные состояния, которым отвечают разнообразные пространственные формы [25].

Для анализа поведения деформированного твёрдого тела необходимо найти выражение для термодинамического потенциала  $\Phi$  как явной функции величин  $T$ ,  $\varepsilon_{ik}$  и  $\psi_{ik}^{(\alpha)}$ . Считая температуру постоянной, а величины  $\varepsilon_{ik}$  и  $\psi_{ik}^{(\alpha)}$  — малыми, разложим  $\Phi$  в ряд, ограничившись членами четвёртого порядка. Термодинамический потенциал является скалярной величиной, поэтому каждый член в разложении должен быть скаляром:

$$\begin{aligned} \Phi(T, \varepsilon_{ik}, \psi_{ik}^{(\alpha)}) = & F_0(T) + A_{iklm} \varepsilon_{ik} \varepsilon_{lm} + \sum_{\alpha} B_{iklm}^{\alpha} \varepsilon_{ik} \psi_{lm}^{(\alpha)} + \\ & + \sum_{\alpha, \beta} C_{iklm}^{(\alpha, \beta)} \psi_{ik}^{(\alpha)} \psi_{lm}^{(\beta)} + \frac{1}{24} \left( A_{i...s} \varepsilon_{ik} \varepsilon_{lm} \varepsilon_{np} \varepsilon_{rs} + \right. \\ & + 4 \sum_{\alpha} B_{i...s}^{(\alpha)} \varepsilon_{ik} \varepsilon_{lm} \varepsilon_{np} \psi_{rs}^{(\alpha)} + 6 \sum_{\alpha, \beta} C_{i...s}^{(\alpha, \beta)} \varepsilon_{ik} \varepsilon_{lm} \psi_{np}^{(\alpha)} \psi_{rs}^{(\alpha)} + \\ & + 4 \sum_{\alpha, \beta, \gamma} D_{i...s}^{(\alpha, \beta, \gamma)} \varepsilon_{ik} \psi_{lm}^{(\alpha)} \psi_{np}^{(\beta)} \psi_{rs}^{(\gamma)} + \\ & \left. + \sum_{\alpha, \beta, \gamma, \sigma} E_{i...s}^{(\alpha, \beta, \gamma, \sigma)} \psi_{ik}^{(\alpha)} \psi_{lm}^{(\beta)} \psi_{np}^{(\gamma)} \psi_{rs}^{(\sigma)} \right), \end{aligned} \quad (3)$$

где  $A_{iklm}$ ,  $B_{iklm}$ ,  $C_{iklm}$ , ... и т.д. — материальные постоянные. Здесь и далее знак суммирования по одинаковым нижним индексам опускается, а при суммировании по верхним индексам — удерживается.

В состоянии равновесия и при постоянных  $\varepsilon_{ik}$  величина  $\Phi$  принимает минимальное значение и является функцией только объёма  $\varepsilon_{ll}$ . Учитывая это, (3) можно представить в виде

$$\begin{aligned} \Phi(T, \varepsilon_{ik}, \psi_{ik}^{(\alpha)}) = & \frac{k}{2} (\varepsilon_{ll}^2 + \varepsilon_{ll}^4) + \sum_{\alpha, \beta} C_{iklm}^{(\alpha, \beta)} \psi_{ik}^{(\alpha)} \psi_{lm}^{(\beta)} + \\ & + \sum_{\alpha, \beta, \gamma, \sigma} E_{i...s}^{(\alpha, \beta, \gamma, \sigma)} \psi_{ik}^{(\alpha)} \psi_{lm}^{(\beta)} \psi_{np}^{(\gamma)} \psi_{rs}^{(\sigma)}, \end{aligned} \quad (4)$$

где  $k$  — модуль сжатия.

Для упрощения (2) и (4) необходимо ввести "нормальные координаты", подобно тому как это делается в задачах о колебаниях сложных систем. Другими словами, мы должны ввести такие новые переменные, являющиеся линейными комбинациями старых переменных  $\psi_{ik}^{(\alpha)}$ , чтобы каждое из уравнений (2) и (4) содержало только одну из величин  $\psi_{ik}^{(\alpha)}$ . С помощью линейного преобразования [26] переменных  $\psi_{ik}^{(\alpha)}$  выберем такие новые  $\psi_{ik}^{(\beta)}$ , чтобы положительные квадратичные формы в выражениях (2) и (4) приняли вид

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \psi_{ik}^{(\alpha)}} = H_{iklm}^{(\alpha)} \dot{\psi}_{lm}^{(\alpha)},$$

$$\begin{aligned} \Phi = & \frac{k}{2} (\varepsilon_{ll}^2 + \varepsilon_{ll}^4) + \sum_{\alpha} D_{iklm}^{(\alpha)} \psi_{ik}^{(\alpha)} \psi_{lm}^{(\alpha)} + \\ & + \sum_{\alpha} F_{iklmnpqr}^{(\alpha)} \psi_{ik}^{(\alpha)} \psi_{lm}^{(\alpha)} \psi_{np}^{(\alpha)} \psi_{rs}^{(\alpha)}, \end{aligned}$$

а для изотропного твёрдого тела

$$\dot{\psi}_{ik}^{(\alpha)} = 2D^{(\alpha)} \psi_{ik}^{(\alpha)} + 4F^{(\alpha)} (\psi_{ik}^{(\alpha)})^3, \quad (5)$$

$$\Phi = \frac{k}{2} (\varepsilon_{ll}^2 + \varepsilon_{ll}^4) + \sum_{\alpha} D^{(\alpha)} (\psi_{ik}^{(\alpha)})^2 + \sum_{\alpha} F^{(\alpha)} (\psi_{ik}^{(\alpha)})^4. \quad (6)$$

Уравнения (5) и (6) определяют поведение деформируемого твёрдого тела в условиях релаксации напряжений.

Для того чтобы определить константы, входящие в уравнение (5), представим весь спектр параметров релаксации  $\psi_{ik}^{(\alpha)}$  одним параметром. В качестве такого выберем остаточную деформацию  $\varepsilon_{ik}^0(r, t)$  и введём мезоскопический параметр релаксации, определяющий поле релаксационного процесса,

$$\varphi_{ik}(r, t) = \frac{1}{V_0} \int_{V_0} \varepsilon_{ik}^0(r, t) dV,$$

где  $V_0$  — объём, по которому проводится усреднение  $\varepsilon_{ik}^0(r, t)$ . Таким образом, рассматриваемую систему — деформируемое твёрдое тело — можно представить в виде трёх одновременно сосуществующих фаз: поля релаксации, определяемого параметром  $\varphi_{ik}(r, t)$ , поля напряжений  $\sigma_{ik}(r, t)$ , соответствующих внешним нагрузкам, и зон релаксации с концентрацией  $n$ .

Временная зависимость  $\varphi_{ik}(r, t)$ ,  $n(r, t)$  и  $\sigma_{ik}(r, t)$  определяется системой нелинейных дифференциальных уравнений

$$\begin{aligned}\dot{\varphi}_{ik} &= -\kappa\varphi_{ik} + g_1 n, \\ \dot{n} &= -\gamma n + \frac{\varphi_{ik}\sigma_{ik}}{g_2}, \\ \dot{\sigma}_{ik} &= v(\sigma_{ik} - \sigma_0) - g_3\varphi_{ik}n.\end{aligned}\quad (7)$$

Здесь  $v$ ,  $\gamma$ ,  $\kappa$ ,  $g_1$ ,  $g_2$ ,  $g_3$  — материальные константы. Величина  $\sigma_0(r, t)$  определяется приложенными внешними нагрузками и соответствует установленным в результате релаксации остаточным напряжениям. Первые слагаемые в правой части уравнений (7) описывают соответственно затухание релаксационного процесса, распад образующихся зон релаксации и релаксацию напряжений в линейном приближении, когда их взаимное влияние отсутствует. Вторые слагаемые делают процесс релаксации нелинейным. В первом уравнении он связан с генерацией поля релаксации вследствие образования зон релаксации, во втором — учитывает влияние поля релаксации  $\varphi_{ik}(r, t)$  и поля напряжений  $\sigma_{ik}(r, t)$  на зарождение зон релаксации, в третьем — обусловлен влиянием поля релаксации и зон релаксации на скорость релаксации напряжений.

Скорость изменения поля релаксации значительно меньше скорости процессов атомной релаксации, описываемой константами  $\gamma$  и  $v$ . Это позволяет использовать в (7) адиабатическое исключение переменных. В результате получим уравнение релаксации (5) с определёнными константами:

$$\dot{\varphi}_{ik} = A\varphi_{ik} - B\varphi_{ik}^3,$$

где

$$A = \frac{g_1}{g_2\gamma} \left( \sigma_0 - \frac{g_2\gamma}{g_1} \kappa \right), \quad B = \frac{g_1 g_3}{g_2^2} \frac{\sigma_0}{\gamma^2 v}.$$

Изложенный подход не учитывает возможных пространственных флуктуаций параметра релаксации, роль которых возрастает с увеличением внешних нагрузок и температуры. С учётом таких флуктуаций кинетическое уравнение для параметра релаксации примет вид

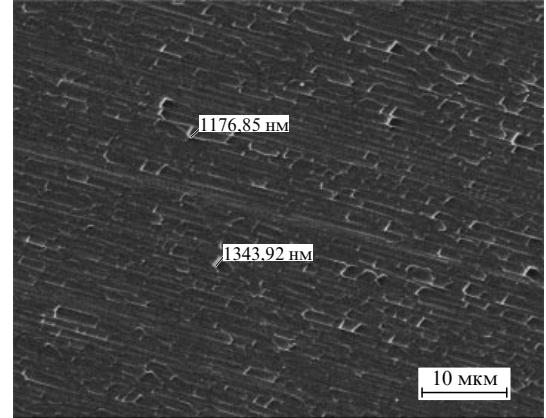
$$\dot{\varphi} = A\varphi_{ik} - B\varphi_{ik}^3 + D\Delta\varphi_{ik}. \quad (8)$$

Здесь  $D$  — коэффициент диффузии атомов в разогретой зоне. Если принять во внимание дисперсию диффузии, то уравнение (8) перейдёт в обобщённое уравнение Гинзбурга — Ландау [27].

При  $\sigma_0 < (g_2\gamma/g_1)\kappa$  уравнение (8) имеет одно устойчивое решение:  $\varphi(r, t) = 0$ . В случае превышения критического значения,  $\sigma_0 \geq \sigma_c = (g_2\gamma/g_1)\kappa$ , реализуются новые "когерентные" состояния системы с пространственной периодичностью. Период таких структур

$$L = \frac{\sigma_0 - \sigma_c}{2\pi\sigma_0} \sqrt{\frac{3D}{8v}}.$$

Оценим теперь шаг периодической структуры, возникающей на поверхности кремния при воздействии лазерного импульса. Положим, что остаточные напряжения  $\sigma_0 = 10^9$  Н м<sup>-2</sup>,  $\kappa \approx \gamma \approx v \approx g_1 \approx 10^3$  с<sup>-1</sup> (как определяющие частоту перехода атомов из одного равновесного состояния в другое),  $g_2 \approx g_3 \approx 10^{10}$  Н м<sup>-2</sup> — напряжения



**Рис. 1.** Фотография, полученная с помощью атомного силового микроскопа, структуры поверхности диоксида циркония после облучения ArF-лазером с длиной волны излучения 193 нм при плотности энергии 0,14 Дж см<sup>-2</sup>.

в зонах релаксации,  $D \approx 10^{-8}$  см<sup>2</sup> с<sup>-1</sup> — коэффициент диффузии атомов в разогретой зоне кристалла. Тогда период  $L \sim 3$  мкм. При увеличении  $\sigma_0$ , что соответствует более жёсткому лазерному воздействию, период образующихся структур должен в основном определяться коэффициентом диффузии  $D$  и скоростью релаксации напряжений. В этом случае возникаютnanoструктуры с периодом  $L \sim 50-100$  нм.

В заключение данного раздела необходимо отметить, что всё рассмотрение проводилось для объёмного слуя. При этом предполагалось, что возникновение периодических структур в тонком приповерхностном слое приводит к появлению соответствующих структур на поверхности.

Таким образом, на основе предложенного здесь подхода удаётся объяснить возникновение nanoструктур в твёрдых телах при воздействии мощного лазерного импульса. Осуществление рассмотренного механизма связано с условиями, исключающими плавление поверхности и испарение при лазерном воздействии.

На рисунке 1 показана структура, возникающая на поверхности диоксида циркония (флюанита) в результате лазерного облучения [28, 29]. Представлена полученная с помощью атомного силового микроскопа фотография поверхности пластины из диоксида циркония после облучения эксимерным наносекундным ArF-лазером с длиной волны излучения 193 нм при плотности энергии в лазерном импульсе 0,14 Дж см<sup>-2</sup>. Анализ рельефа позволяет определить параметры макродеформации, сопровождающей образование структур.

### 3. Формирование nanoструктур при оплавлении поверхности твёрдых тел импульсным лазером

Воздействие лазерного импульса с определёнными мощностью  $Q$  и длительностью  $\tau$  на поверхность твёрдого тела может приводить к оплавлению поверхностного слоя. Последующее зарождение из расплава кристаллической фазы может носить флуктуационный или спонтанный характер в зависимости от степени переохлаждения. В данном случае переохлаждённое состояние расплава может возникать вследствие высокой скорости

теплоотвода вглубь твёрдой фазы и на границе жидкость – твёрдое тело может устанавливаться значительный перепад температуры.

Флуктуационное зарождение осуществляется при слабом пересыщении (переохлаждении), когда размер критического зародыша значительно превосходит постоянную решётки. Скорость образования новой фазы в классической теории зародышеобразования Зельдовича – Френкеля определяется количеством критических зародышей, образующихся в единицу времени в единице объёма [30]. Спонтанный рост зародышей идёт при достаточно высоких скоростях охлаждения, для которых времена достижения переохлаждений, соответствующих этому росту, значительно меньше времени флуктуационного зарождения кристаллических зародышей.

Изменение термодинамического потенциала при образовании из расплава центра кристаллической фазы, состоящего из  $n$  атомов, выражается как

$$\Delta\Phi(n) = (\mu_2 - \mu_1)(n_1 + n_s) + 4\pi r^2 \sigma,$$

где  $\mu_1$  и  $\mu_2$  — химические потенциалы атомов в твёрдой и жидкой фазе соответственно,  $n = n_1 + n_s$ ,  $n_1 = 4\pi r^3 / 3a^3$  — число атомов внутри центра кристаллической фазы,  $n_s = 4\pi r^2 / a^2$  — число атомов на поверхности центра кристаллической фазы,  $a$  — размер элементарной ячейки,  $r$  — радиус центра кристаллической фазы,  $\sigma$  — коэффициент поверхностного натяжения. Критический размер новой фазы  $r^* = 2[\sigma a^3(\mu_1 - \mu_2)^{-1} - a]$  определяется из уравнения  $\partial\Delta\Phi/\partial r = 0$ . При слабых переохлаждениях, когда  $\sigma a^3(\mu_1 - \mu_2)^{-1} - a \gg 1$ , зарождение носит флуктуационный характер. Появление новой фазы в этом случае происходит через критический зародыш, размер  $r^*$  которого значительно превышает постоянную решётки (рис. 2, кривая 1). Существование докритической области позволяет говорить о метастабильном состоянии и, как следствие, вводить равновесную функцию распределения в условиях переохлаждения.

При спонтанном зарождении, протекающем в условиях высокого переохлаждения, когда  $\sigma a^3(\mu_1 - \mu_2)^{-1} - a \leq 1$ , размер критического радиуса центра новой фазы не превышает атомного размера. В этом случае исходную фазу можно считать абсолютно нестабильной. Термодинамический потенциал  $\Delta\Phi(n) \approx (\mu_2 - \mu_1)(n_1 + n_s)$  плавно уменьшается с возрастанием  $r$  (кривая 2 на рис. 2). Здесь нет необходимости вводить параметр  $\sigma$ , так как объёмное изменение термодинамического потенциала

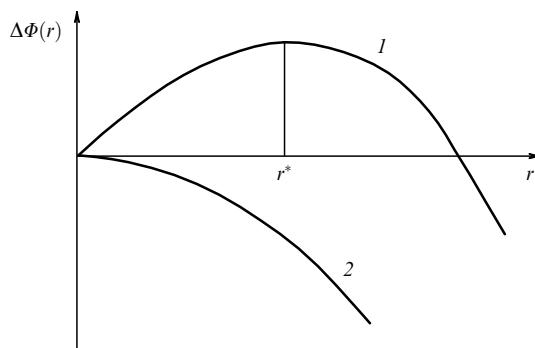


Рис. 2. Зависимость свободной энергии системы от размера образующихся центров кристаллической фазы: 1 — флуктуационное зарождение, 2 — спонтанное зарождение.

превышает поверхностное при всех размерах образующихся центров новой фазы.

Необходимо также заметить, что поверхностная энергия в случае поверхности раздела жидкость – газ выражается в виде  $E = -(1/2) z \varepsilon_{AA} n_s$ . Здесь  $z$  — координатное число,  $\varepsilon_{AA}$  — потенциальная энергия взаимодействия двух ближайших молекул в жидкости. Энергией взаимодействия поверхностных молекул жидкости с газовыми можно пренебречь ввиду относительно малой плотности газа. В случае образования твёрдой фазы (атомы В) из жидкой

$$E^1 = n_s \left[ z \varepsilon_{AB} - \frac{1}{2} z (\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}) \right]$$

и  $E^1 < E$ , так как потенциальная энергия взаимодействия  $\varepsilon_{AB} < 0$ . Поэтому коэффициент поверхностного натяжения границы раздела жидкость – твёрдое тело существенно меньше, чем для системы жидкость – газ, и спонтанное зарождение более вероятно при фазовых переходах жидкость – твёрдое тело, чем при фазовых переходах жидкость – газ.

Пусть на поверхность твёрдого тела, аппроксимируемого как полупространство, падает тепловой поток плотностью  $q(x, t)$ . Мощность потока такова, что происходит фазовый переход твёрдое тело – жидкость. Температурные поля в жидкой,  $T_1(x, t)$ , и твёрдой,  $T_2(x, t)$ , фазах описываются уравнениями теплопроводности с соответствующими граничными условиями:

$$\frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2} = \frac{1}{a_1} \frac{\partial T_1}{\partial t}, \quad 0 < x < y(t), \quad (9)$$

$$\frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2} = \frac{1}{a_2} \frac{\partial T_2}{\partial t}, \quad y(t) < x < \infty, \quad (10)$$

$$T_2(x, 0) = T_2(\infty, t) = T_{in}, \quad (11)$$

$$\frac{\partial Q(t)}{\partial t} = -\lambda \frac{\partial T_1}{\partial x} \Big|_{x=0}, \quad (12)$$

$$T_1 \Big|_{x=y(t)} = T_2 \Big|_{x=y(t)} = T_{tr}, \quad (13)$$

где  $y(t)$  — координата движущейся границы фазового перехода,  $a = \lambda/c\rho$ ,  $\lambda$ ,  $c$  — соответственно температуропроводность, теплопроводность и теплоёмкость единицы объёма металла,  $\rho$  — плотность материала,  $Q(t)$  — поглощённая энергия на единицу поверхности за время  $t < \tau$ ,  $\tau$  — длительность импульса,  $T_{tr}$  — температура фазового перехода,  $T_{in}$  — начальная температура. Индекс 1 соответствует жидкой фазе, а индекс 2 — твёрдой. Координата  $x$  отсчитывается от поверхности. На движущемся фронте фазового перехода поглощается скрытая теплота превращения  $H$ , которая подводится через жидкую фазу:

$$\lambda_1 \left( \frac{\partial T_1}{\partial x} \right) \Big|_{x=y(t)} = H\rho \frac{dy}{dt} + \lambda_2 \left( \frac{\partial T_2}{\partial x} \right) \Big|_{x=y(t)}. \quad (14)$$

Для упрощения решения задачи заменим граничное условие (12) граничным условием

$$T_1(0, t) = T_0 = T_1(0, \tau) > T_{tr}, \quad (15)$$

где  $T_0$  — температура расплавленного металла на поверхности, определяемая из уравнения теплового

баланса

$$\begin{aligned} Q(\tau) = H\rho y(\tau) + \int_0^{y(\tau)} C_2 \rho (T_{\text{tr}} - T_{\text{in}}) dx + \\ + \int_0^{y(\tau)} C_1 \rho (T_1 - T_{\text{tr}}) dx + \int_{y(\tau)}^{\infty} C_2 \rho (T_2 - T_{\text{in}}) dx. \end{aligned} \quad (16)$$

Постановка задачи в виде (9)–(13) с заменой (12) условием (15) справедлива, если на поверхности образца температура достигает значения температуры фазового перехода,

$$T(t_0) = T_{\text{tr}}, \quad (17)$$

за времена  $t_0 \ll \tau$  и в ходе дальнейшего процесса при  $t_0 < t < \tau$  температура жидкой фазы изменяется незначительно,

$$\frac{T(\tau) - T_{\text{tr}}}{T_{\text{tr}}} \ll 1. \quad (18)$$

Ограничения, накладываемые условиями (17) и (18) на характеристики излучения, представлены ниже.

Решение уравнений (9), (10) с граничными условиями (11), (13), (15) имеет вид

$$\begin{aligned} T_1 &= T_0 + (T_{\text{tr}} - T_0) \frac{\operatorname{erf}(u/\sqrt{2a_1})}{\operatorname{erf}(\beta/\sqrt{2a_1})}, \\ T_2 &= T_{\text{in}} - (T_{\text{in}} - T_{\text{tr}}) \frac{\operatorname{erfc}(u/\sqrt{2a_2})}{\operatorname{erfc}(\beta/\sqrt{2a_2})}, \end{aligned} \quad (19)$$

где  $u = x/\sqrt{2t}$ ,  $y(t) = \beta/\sqrt{2t}$ ,  $\beta$  — некоторая константа. Воспользовавшись выражениями (19) и взяв интегралы, входящие в уравнение теплового баланса (16), после соответствующих преобразований получим

$$\begin{aligned} T_0 &= T_{\text{tr}} + \left\{ \frac{Q(\tau)}{\sqrt{\tau}} - \sqrt{2} H\rho\beta - 2C_2\rho(T_{\text{tr}} - T_{\text{in}}) \times \right. \\ &\times \left[ \sqrt{a_2} \exp\left(-\frac{\beta^2}{2a_2}\right) \right] \left[ \sqrt{\pi} \operatorname{erfc}\left(\frac{\beta}{\sqrt{2a_2}}\right) \right]^{-1} \times \\ &\times \left. \left\{ 2C_1\rho\sqrt{a_1} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\beta^2}{2a_1}\right) \right] \left[ \sqrt{\pi} \operatorname{erf}\left(\frac{\beta}{\sqrt{2a_1}}\right) \right]^{-1} \right\}^{-1} \right\}. \end{aligned} \quad (20)$$

Величина  $\beta$ , характеризующая скорость движения фазовой границы, находится из уравнения (14). Полагая  $a_1 = a_2$  и подставляя (19) и (20) в (14), получаем трансцендентное уравнение для определения  $\beta$ :

$$\begin{aligned} 2c\rho(T_{\text{tr}} - T_{\text{in}})\sqrt{\frac{a}{\pi}} &= \\ = \left\{ \sqrt{2} H\rho\beta \left[ \exp\left(\frac{\beta^2}{2a}\right) - 2 \right] + \frac{Q(\tau)}{\tau} \right\} \operatorname{erfc} \frac{\beta}{\sqrt{2a}}. \end{aligned} \quad (21)$$

Решение уравнения (14) позволяет рассчитать глубину плавления различных материалов под действием лазерных импульсов разной длительности и мощности.

По окончании действия импульса начинается процесс перехода жидкой фазы в твёрдую. Скорость охлаждения в нашем случае будет максимальной, если тепло, ушедшее в твёрдую фазу за время действия импульса, мало по сравнению с энергией, затраченной на образование жидкого слоя, а перегрев жидкой фазы невелик,

$(T_0 - T_{\text{tr}})/T_{\text{tr}} \ll 1$ . Требование малости перегрева жидкой фазы при заданной плотности потока энергии излучения будет выполняться для достаточно коротких импульсов, при которых глубина расплава мала. Так, для Cu при  $Q(t) = 0,5 \text{ Дж см}^{-2}$  и  $\tau = 10^{-8} \text{ с}$  глубина оплавленного слоя  $l = \beta\sqrt{2\tau} \sim 0,2 \text{ мкм}$ , а величина перегрева жидкой фазы  $(T_0 - T_{\text{tr}})/T_{\text{tr}} \sim 0,1$ .

Для того чтобы определить скорость охлаждения, необходимо решить задачу об охлаждении расплавленного слоя вследствие теплоотвода вглубь твёрдой фазы. При этом начальное распределение температур определяется выражениями (19), взятыми в момент окончания действия импульса. Если глубина расплава мала и перегрев жидкой фазы удовлетворяет условию

$$\frac{T_0 - T_{\text{tr}}}{T_{\text{tr}}} \ll 1,$$

то температуру жидкости можно считать постоянной и равной  $T_{\text{tr}}$ . Нестационарное распределение температуры аппроксимируем как

$$T(x, t) = T_{\text{tr}} \frac{x - \gamma(t)}{b(t) - \gamma(t)}, \quad x > b(t), \quad t > 0, \quad (22)$$

$$T(x, \eta) = \varphi(\eta) \left( 1 - \frac{x}{\Psi(\eta)} \right), \quad x > 0. \quad (23)$$

Для простоты вычислений положим  $T_{\text{in}} = 0$ . Здесь  $b(t)$  и  $\gamma(t)$  — законы движения температурных границ  $T = T_{\text{tr}}$  и  $T = T_{\text{in}} = 0$ . Время  $\eta$  отсчитывается от момента  $t_1$ , в который температурная граница  $T = T_{\text{tr}}$  достигнет поверхности, т.е.  $t_1$  определяется из уравнения  $b(t_1) = 0$ ;  $\varphi(\eta)$  — закон изменения температуры поверхности при  $t > t_1$ ,  $\Psi(\eta)$  характеризует движение температурной границы  $T = 0$  при  $t > t_1$ .

Функции  $y(t)$ ,  $b(t)$ ,  $\varphi(\eta)$ ,  $\Psi(\eta)$  находятся вариационным методом (принцип Био), основанным на введении векторного поля  $\mathbf{H}(x, y, z, t)$  в уравнение теплопроводности [31]. Векторное поле  $\mathbf{H}(x, y, z, t)$ , называемое тепловым смещением, определяется уравнением

$$\dot{\mathbf{H}} = \left( \frac{\partial}{\partial t} \right) \mathbf{H}(x, y, z, t),$$

где  $\mathbf{H}$  — вектор, представляющий локальную плотность потока тепла.

Закон сохранения энергии и уравнение теплопроводности имеют соответственно вид

$$\begin{aligned} cT &= -\operatorname{div} \mathbf{H}, \\ \operatorname{grad} T + \left( \frac{1}{\lambda} \right) \mathbf{H} &= 0. \end{aligned}$$

Переходя в этих уравнениях к обобщённым координатам  $\mathbf{H} = \mathbf{H}(q_1, q_2, \dots, q_n, x, y, z, t)$ , получаем систему дифференциальных уравнений для неизвестных  $q_i$ :

$$\frac{\partial V}{\partial q_i} + \frac{\partial D}{\partial q_i} = Q_i,$$

где  $V$  — тепловой потенциал,

$$V = \frac{1}{2} \int cT^2 dV,$$

$D$  — диссипативная функция,

$$D = \frac{1}{2} \int \left( \frac{\dot{\mathbf{H}}^2}{\lambda} \right) dV,$$

$Q_i$  — обобщённая внешняя сила,

$$Q_i = - \int T \frac{\partial \dot{\mathbf{H}}}{\partial q_i} \mathbf{n} dS.$$

Применяя вариационный принцип, находим

$$\gamma(t) = \beta\sqrt{2\tau} + \alpha + \frac{87}{215} \alpha \left[ \left( 1 + \frac{215at}{3\alpha^2} \right)^{1/2} - 1 \right], \quad (24)$$

$$b(t) = \beta\sqrt{2\tau} - \frac{128}{215} \alpha \left[ \left( 1 + \frac{215at}{3\alpha^2} \right)^{1/2} - 1 \right], \quad (25)$$

$$\varphi(\eta) = \\ = T_{\text{tr}} \left[ 1 + \frac{80a\eta}{\beta\sqrt{2\tau} + \alpha + (87/215)\alpha(215\beta\sqrt{2\tau}/(128\alpha) + 1)} \right], \quad (26)$$

$$\Psi(\eta) = \left\{ \left[ \beta\sqrt{2\tau} + \alpha + \frac{87}{215} \alpha \left( \frac{215\beta\sqrt{2\tau}}{128\alpha} + 1 \right) \right]^2 + 80a\eta \right\}^{1/2}, \quad (27)$$

где  $\alpha = \sqrt{\pi a t} \exp[\beta^2/(2a)] \operatorname{erfc}[\beta/(2a)]$ .

Кристаллизация обусловлена появлением и ростом зародышей кристаллической структуры в расплаве. Скорость роста кристаллического зародыша выражается в виде [32]

$$\frac{dr}{dt} = v_0 d \exp \left( -\frac{U}{k_B T} \right) \left[ 1 - \exp \left( -\frac{\Delta\mu}{k_B T} \right) \right], \quad (28)$$

где  $v_0$  — дебаевская частота колебаний атомов в переохлаждённой жидкости,  $U$  — энергия активации перемещения атома,  $k_B T$  — тепловая энергия,  $d$  — характерный размер, приходящийся на один атом,  $\Delta\mu$  — разница химических потенциалов атомов в переохлаждённой жидкости при температуре  $T$  и при температуре фазового перехода  $T_{\text{tr}}$ :  $\Delta\mu = h(T_{\text{tr}} - T)/T_{\text{tr}}$ ,  $h$  — теплота фазового превращения на один атом.

Характерное время роста зародышей определяется как время, по истечении которого размеры центров новой фазы практически не изменяются. За это время средняя температура по толщине расплавленного слоя становится равной  $T_{\text{tr}} - \Delta_0$ , где  $\Delta_0$  — переохлаждение, при котором рост зародышей фактически прекращается. Таким образом, характерное время  $\tau_0$  находится из уравнения

$$\int \frac{T(x, \tau_0) dx}{\beta\sqrt{2\tau}} = T_{\text{tr}} - \Delta_0, \quad (29)$$

где  $\beta\sqrt{2\tau}$  — толщина расплавленного слоя.

Для того чтобы из уравнения (29) определить  $\tau_0$ , должна быть известна, помимо распределения температуры, задаваемого (22)–(27), величина переохлаждения  $\Delta_0$ . Из уравнения (28) следует, что рост зародышей фактически происходит при переохлаждениях  $\Delta_0 \ll T_{\text{tr}}$ . При больших переохлаждениях рост центров новой фазы прекращается. Здесь начинает играть роль подвижность атомов, определяемая величиной  $\exp(-U/k_B T)$ , в переохлаждённой жидкости. Средняя скорость охлаждения расплава выражается как  $\varepsilon = \Delta_0/\tau_0$ , а изменение средней температуры по толщине слоя имеет вид  $T(t) = T_{\text{tr}} - \varepsilon t$ .

Проинтегрировав (28) и приняв во внимание, что  $(T_{\text{tr}} - T(t))/T_{\text{tr}} = \varepsilon t/T \ll 1$  и  $h \sim 0,1U$ , находим размер зародыша кристаллической фазы в переохлаждённой жидкости:

$$r(t) = v_0 d \exp \left( -\frac{U}{k_B T_{\text{tr}}} \right) \frac{k_B T_{\text{tr}}^2}{U\varepsilon} \times \\ \times \left\{ \frac{h}{U+h} - \exp \left( -\frac{U\varepsilon t}{k_B T_{\text{tr}}^2} \right) + \frac{U}{U+h} \exp \left[ \frac{\varepsilon t(U+h)}{k_B T_{\text{tr}}^2} \right] \right\} \approx \\ \approx R \left[ 1 - \exp \left( -\frac{U\varepsilon t}{k_B T_{\text{tr}}^2} \right) \right], \quad (30)$$

где

$$R = \frac{v_0 d \exp[-U/(k_B T_{\text{tr}})] k_B T_{\text{tr}}^2 h}{\varepsilon U(U+h)}.$$

Размер кристаллического зародыша  $r(t)$  стремится к своему предельному значению  $R$  за время релаксации  $\tau_0 = k_B T_{\text{tr}}^2/\varepsilon U$ , которое, согласно первоначальному определению, является характерным временем данного процесса. С другой стороны, характерное время связано со скоростью охлаждения соотношением  $\tau_0 = \Delta_0/\varepsilon$ , где  $\Delta_0$  — переохлаждение, входящее в уравнение (29), поэтому  $\Delta_0 = k_B T_{\text{tr}}^2/U$ . Теперь из уравнения (29) можно найти  $\tau_0$ , а затем определить соответствующую скорость охлаждения и предельный размер зародыша.

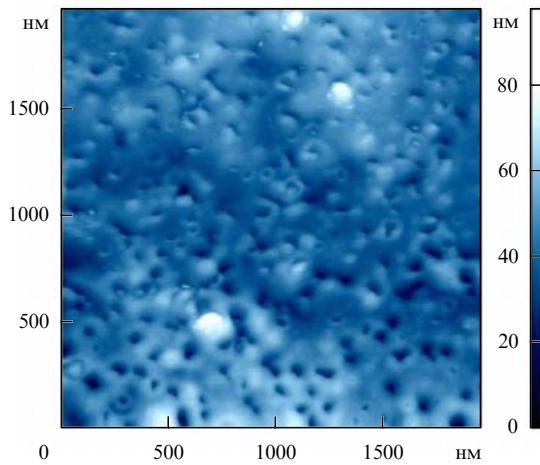
Следует отметить, что в (28) поверхностной энергией пренебрегается, поскольку при высоких скоростях охлаждения,  $\varepsilon > 10^6$  град с<sup>-1</sup>, характерное значение критического размера зародыша  $r = [2\sigma/(\Delta\mu) m] d^3$  оказывается порядка межатомных расстояний (здесь  $(\Delta\mu) m = \int \Delta\mu(t) dt/\tau_0$ , а  $\sigma V$  — свободная поверхностная энергия на единицу поверхности,  $V$  — объём). При высоких скоростях охлаждения объёмное изменение термодинамического потенциала превышает поверхностное при любых размерах зародышей.

Таким образом, можно рассчитать скорости охлаждения и характерные размеры зародышей, образующихся при остывании оплавленного слоя [33, 34]. При облучении алюминия лазерным импульсом длительностью  $\tau \sim 10^{-8}$  с после застывания расплавленной зоны на поверхности образуются наноструктуры размером 50–100 нм в случае, когда поглощённая энергия лазерного импульса составляет  $Q \approx 0,4$  Дж см<sup>-2</sup>. При энергии  $Q \approx 4,4$  Дж см<sup>-2</sup> и длительности импульса  $\tau \approx 10^{-6}$  с размер наноструктуры увеличивается до 500 нм. При облучении медной поверхности для получения наноструктур размером 50–100 нм необходимо значение  $Q \approx 1$  Дж см<sup>-2</sup> при  $\tau \approx 10^{-8}$  с. Энергия  $Q \approx 6$  Дж см<sup>-2</sup> при  $\tau \approx 10^{-6}$  с необходима для получения наноструктур размером 100–500 нм на серебряной пластине. Как показывают результаты расчёта, для получения наноструктур размером до ~100 нм на поверхности различных материалов необходимо, чтобы поглощённые энергии за время действия импульса длительностью  $\tau \approx 10^{-8}$  с составляли величины, указанные в таблице.

На рисунке 3 представлено изображение поверхности нержавеющей стали в зоне расплава после воздействия наносекундного излучения с длиной волны 193 нм. На изображении наблюдается рельеф в форме ям диаметром 25–40 нм и глубиной около 40 нм.

**Таблица.** Поглощённые энергии за время действия импульса  $\tau \approx 10^{-8}$  с, необходимые для получения наноструктур размером до  $\sim 100$  нм на поверхности различных материалов

Материал	Al	Cu	Au	Ag	Mo	$\text{Si}_3\text{N}_4$
$Q, \text{Дж см}^{-2}$	0,44–0,74	1,02–1,88	0,72–1,31	0,76–1,33	1,26–2,4	0,6–1,0



**Рис. 3.** Фотография, полученная с помощью атомного силового микроскопа, рельефа поверхности нержавеющей стали после облучения  $\text{ArF}$ -лазером с длиной волны 193 нм при плотности энергии в центре пятна около 4 Дж  $\text{см}^{-2}$  (число импульсов 20, частота повторения импульсов 2 Гц).

#### 4. Кинетика формирования наноструктур на поверхности твёрдых тел при лазерном оплавлении

В разделе 3 нами была проведена оценка и определены характерные размеры центров кристаллической фазы, образующихся в ходе остывания оплавленного слоя. Определим теперь функцию распределения образующихся центров по размерам в условиях спонтанного роста [35, 36].

Чтобы получить кинетическое уравнение для функции распределения зародышей по размерам  $z(n, t)$ , рассмотрим фазовое пространство, состоящее из одной оси — оси размеров центров новой фазы. В этом пространстве на оси расположены три точки, представляющие собой центры новой фазы, состоящие из  $n - 1$ ,  $n$  и  $n + 1$  атомов соответственно. Выведем уравнение, позволяющее найти функцию  $z(n, t)$  распределения таких центров по  $n$ . Если  $P_+(n)$  и  $P_-(n)$  — соответственно вероятности присоединения и отрыва атомов от области, занятой новой фазой, в единицу времени, то возможны четыре процесса:

- 1)  $z(n, t) P_-(n)$ ; 2)  $z(n, t) P_+(n, t)$ ;
- 3)  $z(n - 1, t) P_+(n - 1)$ ; 4)  $z(n + 1, t) P_-(n + 1)$ .

Первый и второй процессы дают число центров новой фазы, переходящих за время  $dt$  из точки  $n$  в точки  $n - 1$  и  $n + 1$ , а два других — число центров новой фазы, оказывающихся за время  $dt$  в точке  $n$  вследствие ухода из соседних точек. Тогда

$$\begin{aligned} \frac{dz(n, t)}{dt} = & -z(n, t)[P_+(n) + P_-(n)] + \\ & + z(n - 1, t)P_+(n - 1) + z(n + 1, t)P_-(n + 1). \end{aligned} \quad (31)$$

То, что  $P_{\pm}(n)$  не зависит от  $z$  и интегральные члены в (31) отсутствуют, ограничивает рассмотрение начальной стадии процесса. Если принять  $n \gg 1$  (т.е. считать, что речь идёт о центрах новой фазы, обладающих определённой структурой и, следовательно, состоящих из достаточно большого числа атомов), то, разложив в ряд функции в правой части (31) до второго порядка малости, получим

$$\begin{aligned} \frac{dz(n, t)}{dt} = & \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial n^2} [z(n, t)(P_+(n) + P_-(n))] + \\ & + \frac{\partial}{\partial n} [z(n, t)(P_-(n) - P_+(n))]. \end{aligned} \quad (32)$$

В нашем случае вероятность определяется как [37]

$$P_{\pm}(n) = P_0 \exp \left( \pm \frac{1}{2k_B T} \frac{d}{dn} \Delta\Phi(n) \right) = P_0(1 \pm \varepsilon), \quad (33)$$

где  $\varepsilon = 1/(2k_B T) d\Delta\Phi(n)/dn$ .

Подставив (33) в (32), после некоторых преобразований получим

$$\begin{aligned} \frac{\partial z(n, t)}{\partial t} = & v \exp \left[ -\frac{U}{k_B T(t)} \right] n^{2/3} \left[ \frac{\partial^2 z}{\partial n^2} + \frac{1}{k_B T(t)} \times \right. \\ & \left. \times \frac{\partial}{\partial n} \left( \frac{d\Delta\Phi(n)}{dn} z(n, t) \right) \right]. \end{aligned} \quad (34)$$

Здесь  $v$  — дебаевская частота,  $U$  — энергия активации перемещения атома,  $T(t)$  — температура системы, зависящая от времени  $t$ . Уравнение (34) справедливо при предположении, что рост осуществляется лишь благодаря присоединению одиночных атомов активируемым способом через потенциальный барьер. Движущая сила процесса в условиях спонтанного роста выражается в виде

$$\frac{d\Delta\Phi(n)}{dn} = -h \frac{T_0 - T(t)}{T_0},$$

где  $h$  — энталпия фазового перехода на атом,  $T_0$  — температура плавления.

В начальный момент зародыши в системе отсутствуют, поэтому

$$z(n, 0) = 2N\delta(n - 1), \quad (35)$$

где  $N$  — число частиц в единице объёма,  $\delta(n - 1)$  — дельта-функция, определяемая как  $\int_1^\infty \delta(n - 1) dn = 1/2$ . Вследствие того что рост зародышей происходит при  $n > 1$ , поток в пространстве размеров при  $n = 1$  принимается равным нулю,

$$\left( \frac{\partial z(n, t)}{\partial n} - \frac{h}{k_B T} \frac{T_0 - T(t)}{T_0} z(n, t) \right)_{n=1} = 0. \quad (36)$$

Естественным условием является отсутствие очень больших новообразований:

$$z(\infty, t) = 0. \quad (37)$$

Система уравнений (34)–(37) замкнута, зависимость температуры от времени в ней — величина известная, но точное решение этой системы вряд ли возможно. Воспользуемся приближённым методом решения и оценим характерное время процесса, по истечении которого можно пренебречь изменением размеров зародышей.

Скорость изменения радиуса зародыша можно представить в виде (28):

$$\frac{\partial r}{\partial t} = v a \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta\mu}{k_B T}\right)\right]. \quad (38)$$

Здесь  $a$  — размер элементарной ячейки,  $\Delta\mu = h(T_0 - T)/T_0$  — разница химических потенциалов атомов в переохлаждённой жидкости при  $T(x, t)$  и  $T_0$ . Температуру металла до начала действия импульса положим равной нулю. Распределение температуры по окончании действия импульса находим, используя вариационный принцип Био (см. (22)–(27)). В линейном приближении  $T(t) = T_0 - \varepsilon t$ , где скорость охлаждения  $\varepsilon$  известна. Используя приближение

$$(T_0 - \varepsilon t)^{-1} \approx T_0^{-1}(1 + \varepsilon t T_0^{-1})$$

и учитывая, что  $\varepsilon t T_0^{-1} \ll 1$ , выражение (38) можно представить в виде

$$\frac{\partial r}{\partial t} \approx v a \exp\left(-\frac{U}{k_B T_0}\right) \left[\exp\left(-\frac{U\varepsilon t}{k_B T_0^2}\right) - \exp\left(-\frac{t\varepsilon}{k_B T_0^2}(h+U)\right)\right]. \quad (39)$$

Интегрируя (39), находим зависимость размера зародыша от времени

$$r(t) \approx v a \exp\left(-\frac{U}{k_B T_0}\right) \frac{k_B T_0^2}{\varepsilon U} \left[ \frac{h}{h+U} - \exp\left(-\frac{U\varepsilon t}{k_B T_0^2}\right) + \frac{U}{h+U} \exp\left(-\frac{t\varepsilon}{k_B T_0^2}(h+U)\right) \right].$$

Радиус кристаллического зародыша при охлаждении расплава со скоростью  $\varepsilon$  стремится к своему предельному значению

$$r_0 \approx v a \exp\left(-\frac{U}{k_B T_0}\right) \frac{k_B T_0^2}{\varepsilon U} \frac{h}{h+U}$$

со временем релаксации  $\tau_0 = k_B T_0^2 / (\varepsilon U)$ ,  $U \gg h$ . Так, при  $\varepsilon = (10^6 - 10^8)^\circ\text{C c}^{-1}$ ,  $k_B T/U \approx 0,1$  и  $T_0 \approx 10^3^\circ\text{C}$  характерное время процесса составляет  $\tau_0 = (10^{-6} - 10^{-4})$  с.

Линеаризуем уравнения (27), (29) посредством усреднения соответствующих коэффициентов при производных функции распределения  $z(n, t)$ . Коэффициент диффузии в пространстве размеров  $D = v \exp(-U/k_B T) n^{2/3}$  зависит от двух независимых переменных,  $n$  и  $t$ , поэтому усреднённое значение

$$\begin{aligned} \langle D \rangle &= \left\langle v \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) n^{2/3} \right\rangle = \\ &= \frac{v}{\tau_0} \int_0^{\tau_0} \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) dt \frac{1}{n_0} \int_0^{n_0} n^{2/3} dn = \\ &= v^3 \exp\left(-\frac{3U}{k_B T_0}\right) \left(\frac{k_B T_0^2}{\varepsilon U} \frac{h}{h+U}\right)^2 0,6 [1 - \exp(-1)], \end{aligned}$$

$n_0 = r_0^3/a^3$ ,  $\tau_0$  — характерное время, по истечении которого можно пренебречь изменением размера зародыша.

Среднее значение движущей силы

$$\left\langle -h \frac{T_0 - T(t)}{k_B T_0^2} \right\rangle = -\frac{h\varepsilon}{k_B T_0^2} \langle t \rangle = -\frac{h}{2U} = -\alpha.$$

Система уравнений (34)–(37) после линеаризации примет вид

$$\frac{\partial z}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 z}{\partial n^2} - \alpha \frac{\partial z}{\partial n}, \quad (40)$$

$$z(n, 0) = 2N\delta(n - 1), \quad (41)$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial n} - \alpha z\right)_{n=1} = 0, \quad (42)$$

$$z(\infty, t) = 0. \quad (43)$$

где  $\tau = \langle D \rangle t$ .

Применяя преобразование Лапласа  $L(z) = \varphi(n, s)$  [38] к системе уравнений (40)–(43), получим

$$\frac{d^2\varphi}{dn^2} - \alpha \frac{d\varphi}{dn} - s\varphi + 2N\delta(n - 1) = 0, \quad (44)$$

$$\varphi(\infty, s) = 0, \quad (45)$$

$$\left(\frac{d\varphi}{dn} - \alpha\varphi\right)_{n=1} = 0. \quad (46)$$

Решение однородного уравнения

$$\frac{d^2\varphi}{dn^2} - \alpha \frac{d\varphi}{dn} - s\varphi = 0$$

имеет вид

$$\varphi = c_1 \exp(k_1 n) + c_2 \exp(k_2 n),$$

где  $k_{1,2} = \alpha/2 + \sqrt{\alpha^2/4 + s}$ . Неизвестные функции

$$c_1(n) = \frac{2N\theta(n-1)}{k_2 - k_1} \exp(-k_1) + A,$$

$$c_2(n) = \frac{2N\theta(n-1)}{k_2 - k_1} \exp(-k_2) + B,$$

где  $\theta(n-1)$  — тета-функция,

$$\theta(n-1) = \int_{-\infty}^n \delta(n-1) dn = \begin{cases} 0, & n < 1, \\ \frac{1}{2}, & n = 1, \\ 1, & n > 1, \end{cases}$$

находим методом вариации постоянных из уравнений

$$\frac{dc_1}{dn} \exp(k_1 n) + \frac{dc_2}{dn} \exp(k_2 n) = 0,$$

$$k_1 \frac{dc_1}{dn} \exp(k_1 n) + k_2 \frac{dc_2}{dn} \exp(k_2 n) = -2N\delta(n-1).$$

Константы  $A$  и  $B$  определяются из граничных условий (45) и (46),

$$A = \frac{2N \exp(-k_1)}{k_2 - k_1}, \quad B = \frac{N}{k_2 - k_1} \left(1 + \frac{k_1 - \alpha}{k_2 - \alpha}\right).$$

В результате решение уравнения (44) с условиями (45) и (46) выразится в виде

$$\varphi(n, s) = \frac{2N \exp [k_1(n-1)]}{k_2 - k_1} [\theta(n-1) - 1] + \\ + \frac{2N \exp [k_2(n-1)]}{k_2 - k_1} \left[ \theta(n-1) - \frac{k_1 - \alpha}{2(k_2 - \alpha)} \right].$$

Применяя обратное преобразование Лапласа  $L^{-1}[\varphi(n, s)]$ , находим функцию распределения зародышей по размерам

$$z(n, \tau) = N \exp \frac{\alpha(n-1)}{2} \left\{ \frac{1}{\sqrt{\pi\tau}} \exp \left[ -\frac{\alpha^2}{4}\tau - \frac{(n-1)^2}{4\tau} \right] - \right. \\ \left. - \frac{\alpha}{2} \exp \frac{\alpha(n-1)}{2} \operatorname{erfc} \left( \frac{\alpha\sqrt{\tau}}{2} + \frac{n-1}{2\sqrt{\tau}} \right) \right\}. \quad (47)$$

Найденная функция распределения, являющаяся приближённым решением системы уравнений (39)–(42), определена при

$$0 \leq \tau \leq \langle D \rangle \tau_0 = \langle D \rangle \frac{k_B T_0^2}{\varepsilon U}, \\ 1 < n < n_0 = \frac{4}{3\pi} \left[ v \exp \left( -\frac{U}{k_B T_0} \right) \frac{k_B T_0^2}{\varepsilon U} \frac{h}{h+U} \right]^3.$$

Если среднестатистический размер зародышей

$$\langle n \rangle = \frac{\int_1^{n_0} z(n, t) n \, dn}{\int_1^{n_0} z \, dn}$$

несколько меньше асимптотического размера  $n_0$ , то  $n$  можно считать изменяющимся от 1 до  $+\infty$ , что справедливо на начальных этапах процесса или при высоких скоростях охлаждения,  $\varepsilon > 10^8$  град  $\text{с}^{-1}$ . При больших  $\tau$  ( $\tau \gg \alpha^{-2}$ ), воспользовавшись асимптотическим представлением  $\operatorname{erfc}(x) \approx \exp(-x^2)/(\sqrt{\pi}x)$ , функцию распределения можно представить в виде

$$z(n, t) \approx \frac{N \exp \left[ (\alpha/2)n - n^2/(4\tau) - d^2/(4\tau) \right]}{\sqrt{\pi\tau}} \times \\ \times \left[ 1 - \left( 1 + \frac{n}{\alpha\tau} \right)^{-1} \right] = \exp \left( \frac{\alpha n}{2} - \frac{n^2}{4\tau} \right) \varphi(n, \tau).$$

Здесь функция  $\exp \left[ \alpha n/2 - n^2/(4\tau) \right]$  имеет резкий максимум при  $n = \alpha\tau$ , но  $\varphi(n, \tau)$  изменяется медленно. Поэтому экстремум функции распределения  $z(n, \tau)$  находится в точке  $n = \langle h \rangle \approx \alpha\tau$ . Среднестатистический размер зародышей зависит от скорости охлаждения как  $\varepsilon^{-3}$ , поскольку  $\tau = \langle D \rangle \tau_0 \approx \varepsilon^{-3}$ .

На рисунке 4 представлены асимптотические функции распределения зародышей по размерам  $f = z/N$  (при  $\tau = \tau_0 \langle D \rangle$ ), полученные для различных скоростей охлаждения при следующих значениях параметров:  $U = 1$  эВ,  $h/U = 0,1$ ,  $k_B T_0 = 0,1$  эВ,  $v = 10^{12}$   $\text{с}^{-1}$ ,  $c_p = 30$  Дж (моль К) $^{-1}$ . При скоростях охлаждения  $\varepsilon \approx 10^7$   $\text{°C с}^{-1}$  (рис. 4а) средний размер зародышей  $r \approx 10$  нм. С уменьшением скорости охлаждения до  $10^6$   $\text{°C с}^{-1}$  (рис. 4б) функция распределения смещается вправо с максимумом размера в области 100 нм. Если  $\varepsilon \approx 10^5$   $\text{°C с}^{-1}$ , то среднестатистический размер зародышей достигает 500 нм. При дальнейшем уменьшении скорости охлаждения возникает мелко-

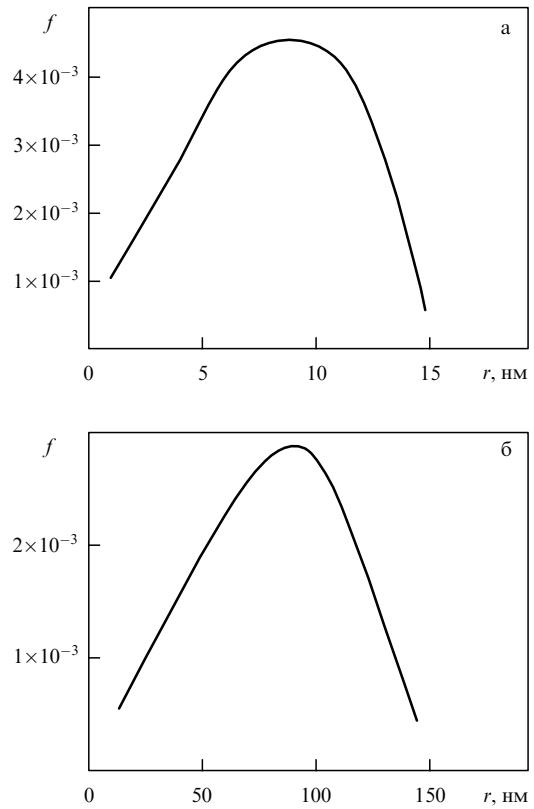


Рис. 4. Асимптотические функции распределения зародышей новой фазы по размерам  $f = z/N$  (при  $\tau = \tau_0 \langle D \rangle$ ), полученные для скоростей охлаждения (а)  $\varepsilon = 10^7$   $\text{°C с}^{-1}$ , (б)  $\varepsilon = 10^6$   $\text{°C с}^{-1}$ .

зернистая кристаллическая структура микрометрового уровня. Однако необходимо отметить, что оценка скорости охлаждения получена без учёта испарения и теплового излучения с поверхности расплава.

## 5. Заключение

Разработка физических основ новых простых методовnanoструктурирования, т.е. создания рельефов поверхности с характерными периодами менее 1 мкм на таких материалах, как сверхтвёрдые тугоплавкие керамики, кварц, тефлон, кремний, полимеры, представляет в настоящее время большой практический интерес. Поэтому важным является понимание механизмов и главных управляющих факторов процесса.

В настоящей статье приведены полученные авторами экспериментальные и теоретические результаты по прямому лазерному nanoструктурированию ряда материалов наносекундными эксимерными лазерами. Проанализировано возникновение при лазерном воздействии структур, период которых не связан непосредственно с длиной волны излучения. Построены модели прямого лазерного nanoструктурирования широкого круга технологических материалов (металлов, керамик) для различных процессов модификации поверхности — при наличии и отсутствии плавления.

## Список литературы

1. Апоплонов В В, Прохоров А М, Шмаков А В, Шмаков В А *Письма в ЖТФ* 17 (2) 52 (1991); Apollonov V V, Prokhorov A M, Shmakov A V, Shmakov V A *Sov. Tech. Phys. Lett.* 17 59 (1991)

2. Шмаков В А *Докл. РАН* **416** 47 (2007); Shmakov V A *Dokl. Phys.* **52** 470 (2007)
3. Хомич В Ю, Шмаков В А *Докл. РАН* **446** 276 (2012); Khomich V Yu, Shmakov V A *Dokl. Phys.* **57** 349 (2012)
4. Токарев В Н и др. *Физика и химия обработки материалов* (4) 15 (2008)
5. Tokarev V N et al., in *Proc. of the 29th Intern. Congress on Applications of Lasers and Electro-Optics, Anaheim, CA, 2010*, p. 1257
6. Макаров Г Н *УФН* **183** 673 (2013); Makarov G N *Phys. Usp.* **56** 643 (2013)
7. Keilmann F, Bai Y H *Appl. Phys. A* **29** 9 (1982)
8. Аксенов В П, Журкин Б Г *ДАН СССР* **265** 1365 (1982); Akseenov V P, Zhurkin B G *Sov. Phys. Dokl.* **27** 630 (1982)
9. van Driel H M, Sipe J E, Young J F *Phys. Rev. Lett.* **49** 1955 (1982)
10. Бонч-Бруевич А М и др. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **46** 1186 (1982)
11. Fauchet P M, Siegman A E *Appl. Phys. Lett.* **40** 824 (1982)
12. Самохин А А, Сычугов В А, Тищенко А В *Квантовая электрон.* **10** 2139 (1983); Samokhin A A, Sychugov V A, Tishchenko A V *Sov. J. Quantum Electron.* **13** 1433 (1983)
13. Анисимов В Н, Баранов В Ю, Большов Л А *Поверхность* (7) 138 (1983)
14. Ахманов С А и др. *УФН* **147** 675 (1985); Akhmanov S A et al. *Sov. Phys. Usp.* **28** 1084 (1985)
15. Siegman A E, Fauchet P M *IEEE J. Quantum Electron.* **22** 1384 (1986)
16. Bolle M, Lazare S J. *Appl. Phys.* **73** 3516 (1993)
17. Dyer P E, Jenkins S D, Sidhu J *Appl. Phys. Lett.* **52** 1880 (1988)
18. Niino H et al. *Appl. Phys. Lett.* **55** 510 (1989)
19. Железнов Ю А и др. *Прикладная физика* (3) 83 (2014)
20. Железнов Ю А и др. *Письма о материалах* **4** 45 (2014)
21. Лапшин К Э и др. *Физика и химия обработки материалов* (1) 43 (2008)
22. Nebogatkin S V et al., in *8th Intern. Conf. on Nanosciences & Nanotechnologies, Thessaloniki, Greece, 2011, Abstract Book*, p. 302
23. Мандельштам Л И, Леонтьевич М А *ЖЭТФ* **7** 817 (1937)
24. Леонтьевич М А *Введение в термодинамику* 2-е изд. (М.-Л.: ГИТТЛ, 1952)
25. Гапонов-Грехов А В и др., в сб. *Нелинейные волны: Динамика и эволюция* (Отв. ред. А В Гапонов-Грехов, М И Рабинович) (М.: Наука, 1989) с. 61
26. Шилов Г Е *Математический анализ. Конечномерные линейные пространства* (М.: Наука, 1969); Shilov G E *Mathematical Analysis Vol. 1* (Cambridge, Mass.: MIT Press, 1973)
27. Haken H *Advanced Synergetics: Instability Hierarchies of Self-Organizing Systems and Devices* (Berlin: Springer-Verlag, 1983); Хакен Г *Синергетика: Иерархия неустойчивостей в самоорганизующихся системах и устройствах* (М.: Мир, 1985)
28. Ганин Д В и др. *Квантовая электрон.* **44** 317 (2014); Ganin D V et al. *Quantum Electron.* **44** 317 (2014)
29. Хомич В Ю и др. *Физика и химия обработки материалов* (6) 15 (2012)
30. Зельдович Я Б *ЖЭТФ* **12** 525 (1942)
31. Biot M A *Variational Principles in Heat Transfer; a Unified Lagrangian Analysis of Dissipative Phenomena* (Oxford: Clarendon Press, 1970); Био М *Вариационные принципы в теории теплообмена. Унифицированный анализ диссипативных явлений методом Лагранжа* (М.: Энергия, 1975)
32. Christian J W *The Theory of Transformations in Metals and Alloys* 2nd ed. (Oxford: Pergamon Press, 1975); Кристиан Дж *Теория превращений в металлах и сплавах* (М.: Мир, 1978)
33. Хомич В Ю, Шмаков В А *Докл. РАН* **438** 460 (2011); Khomich V Yu, Shmakov V A *Dokl. Phys.* **56** 309 (2011)
34. Миколуцкий С И и др. *Успехи прикладной физики* **1** 548 (2013)
35. Лапшин К Э и др. *Российские нанотехнологии* **2** (11–12) 50 (2007)
36. Токарев В Н и др. *Докл. РАН* **419** 754 (2008); Tokarev V N et al. *Dokl. Phys.* **53** 206 (2008)
37. Chandrasekhar S *Rev. Mod. Phys.* **15** 1 (1943); Чандрасекар С *Стochastic problems in physics and astrophysics* (М.: ИЛ, 1947)
38. Диткин В А, Прудников А П *Справочник по операционному исчислению* (М.: Высшая школа, 1965)

## Mechanisms of direct laser nanostructuring of materials

**V.Yu. Khomich**

*Institute for Electrophysics and Electric Power, Russian Academy of Sciences,  
Dvortsovaya nab. 18, 191186 Saint Petersburg, Russian Federation*

**V.A. Shmakov**

*A.M. Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences,  
ul. Vavilova 38, 119991 Moscow, Russian Federation  
E-mail: shmakov@mtu-net.ru*

In the given paper recent results of authors on development of physical mechanisms and theoretical models of direct laser surface nanostructuring are reviewed. The attention is paid to nanosecond lasers, as they are cheaper and simpler in use compared to pico-, and femtosecond lasers, which is important for the development of further applications. The formation of so-called "nonresonant" structures, whose period is not directly related to laser radiation wavelength, is considered. Nanostructuring mechanisms for a number of surface modification processes with melting and without melting are studied. Corresponding experimental illustrations of nanostructures are given for various materials — polymers, metals, ceramics and diamond film.

**Keywords:** nanostructuring, laser, surface, melting, vaporization, deposition, thermal stress

PACS numbers: 79.20.Eb, 81.07.–b

DOI: 10.3367/UFNr.0185.201505c.0489

Bibliography — 38 references

Received 26 January 2015, revised 16 February 2015

*Uspekhi Fizicheskikh Nauk* **185** (5) 489–499 (2015)

*Physics – Uspekhi* **58** (5) (2015)