

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Избранные задачи теории лазерной абляции

С.И. Анисимов, Б.С. Лукьянчук

Обсуждаются физические механизмы и теоретические модели лазерной абляции. Рассматриваются качественные явления, характерные для различных механизмов, методы их количественного исследования. Приводятся результаты расчетов кинетики абляции некоторых материалов, проводится их сравнение с экспериментальными данными.

PACS numbers: 42.55.Ah, 79.20.Ds, 81.15.Fg

Содержание

1. Введение (301).
 2. Тепловая модель (302).
2.1. Качественные результаты. 2.2. Динамика лазерной абляции. Расчеты с помощью метода моментов. 2.3. Стационарная волна испарения. 2.4. Колебания, скачки и другие качественные эффекты.
 3. Субмикросекундная лазерная абляция. Двухтемпературная модель (311).
 4. Гидродинамическая модель (314).
4.1. Абляция при высоких интенсивностях излучения. 4.2. Абляция под действием ультракоротких лазерных импульсов.
 5. Фотофизическая абляция (318).
 6. Газодинамика трехмерного разлета пара при лазерной абляции (319).
6.1. Эволюция формы облака. 6.2. Профиль осажденной пленки. 6.3. Динамика многокомпонентного облака. Испарение вещества из матриц. 6.4. Конденсация пара. Формирование нанокластеров.
 7. Заключение (331).
- Список литературы (332).

1. Введение

Лазерной абляции посвящено несколько тысяч журнальных публикаций, она является темой многих междуна-

родных конференций (см., например, [1–7]). В физической литературе термином "абляция" (от лат. "ablatio" — отнятие, устранение) обозначают совокупность сложных физико-химических процессов, результатом которых является удаление (унос) вещества с поверхности или из объема твердого тела. Следуя значению латинского корня, абляцией можно назвать любую потерю¹. Поэтому иногда термин "лазерная абляция" толкуют расширительно, обозначая им любой процесс лазерно-стимулированного удаления вещества, включая удаление летучих продуктов химического травления и даже эмиссию электронов (см. предисловие редактора в [4]).

В литературе можно встретить и чрезмерно узкое толкование термина, когда под абляцией понимают процесс удаления вещества, обусловленный прямым разрывом химических связей под действием света [8]. Вообще, термин "абляция" междисциплинарный, в физике он употреблялся задолго до появления лазеров для обозначения удаления вещества в электрическом разряде, в потоке горячего газа, плазмы и др. В геологии этот термин используется для обозначения уменьшения массы ледника или снежного покрова в результате таяния и испарения (см., например, [9]).

Подавляющее большинство исследователей (см., например, [3, 5, 6, 10]) под лазерной абляцией подразумевают процесс разрушения твердого вещества, аналогичный испарению или сублимации, обычно осложненный наличием конденсированной фазы в продуктах разрушения. Анализ обширной литературы по лазерной абляции позволяет выделить три отличительные (ограничительные) черты этого процесса: 1) абляция непосредственно связана с поглощением лазерной энергии в материале; 2) абляция может, в принципе, протекать в вакууме или инертной среде; 3) результатом лазерной абляции является формирование парогазового (пароплазменного) облака продуктов абляции. Эти характерные черты подробно обсуждаются, например, в монографии [10].

С.И. Анисимов. Институт теоретической физики им. Л.Д. Ландау РАН,
142432 Черноголовка, Московская обл.,
Институтский просп. 12, Российская Федерация
Тел. (095) 702-93-17. Факс (095) 938-20-77
E-mail: anisimov@itp.ac.ru

Б.С. Лукьянчук. Научный центр волновых исследований при Институте общей физики РАН,
117492 Москва, ул. Вавилова 38, Российская Федерация
Тел. (095) 132-83-42. Факс (095) 135-82-34
E-mail: lukyanch@kapella.gpi.ru
Data Storage Institute at National University of Singapore,
117608 Singapore

Статья поступила 19 марта 2001 г.,
после доработки 1 августа 2001 г.

¹ Интересно, что русский тезаурус понятий "утрата", "потеря" содержит слова "испаряться", "улетучиваться", имеющие непосредственное отношение к процессу абляции.

В силу первого ограничения к лазерной абляции не относятся процессы, связанные, например, с механическим разрушением вещества под действием ударной волны, возбуждаемой лазером во внешней среде — в газе или жидкости. Это ограничение относится и к процессам плазменного травления вещества при оптическом пробое внешней среды. Второе ограничение исключает процессы химического травления, стимулированного лазерным воздействием (для них в англоязычной литературе используют термин "laser-induced chemical etching" [10]).

Наконец, третье ограничение не позволяет отнести к лазерной абляции процессы механического разрушения, происходящие при непосредственном поглощении энергии в разрушаемом материале, если продукты разрушения не образуют парогазового облака (пример такого процесса — "разрыхление" материала путем образования микротрещин [11]). Многие авторы подчеркивают также, что лазерная абляция носит пороговый по дозе облучения² Φ характер, т.е. заметное удаление вещества осуществляется лишь при условии $\Phi > \Phi_{th}$ (см., например, [10, 12–14]).

Пионерские исследования по лазерной абляции были выполнены более 30 лет назад [15] (см. также монографии [16, 17], статьи [183, 184] и цитированную в них литературу). Знакомство с обширной литературой показывает, однако, что более поздние исследования, включая многие работы самого последнего времени, повторяют (иногда не без ошибок) хорошо известные результаты 60–70-х годов. Кроме того, среди работ прикладного характера часто теряются работы, важные для понимания физики явления.

Целью настоящего обзора является попытка систематически изложить основные результаты в исследовании физики лазерной абляции, отметить, в частности, успехи, достигнутые в последние годы. Ввиду широты проблемы, огромного числа публикаций и различного их уровня мы вынуждены ограничить обзор рассмотрением двух вопросов: механизмов лазерной абляции (с учетом ограничений в понимании термина) и физических процессов в парогазовом облаке продуктов абляции. Оба эти вопроса важны для различных практических применений. Основное внимание мы будем уделять количественным методам исследования абляции, позволяющим получать результаты, допускающие непосредственное сравнение с экспериментом.

2. Тепловая модель

2.1. Качественные результаты

Первые исследования лазерной абляции [15–17] относились преимущественно к действию на поглощающие среды излучения непрерывных лазеров и лазеров с миллисекундным импульсом, работающих в режиме свободной генерации, при этом главное внимание уделялось квазистационарным режимам абляции. На основе первых исследований в 60-е годы была сформулирована так называемая тепловая модель лазерного испарения

[15, 18, 19], не претерпевшая в последующем существенных изменений. Обзор работ по лазерному испарению на базе тепловой модели можно найти в [12, 20, 21].

Быстрое развитие экспериментальной техники привело к тому, что уже с начала 80-х годов исследования абляции проводились главным образом с лазерными импульсами наносекундного диапазона [10]. В последние 10 лет все большее внимание уделяется абляции под действием ультракоротких лазерных импульсов пикосекундного и фемтосекундного диапазонов (см. [23–25]); для таких импульсов квазистационарный режим абляции не достигается.

Одним из первых вопросов, на которые приходится отвечать экспериментатору в ходе исследований, является вопрос о механизме лазерной абляции [26]. В частности, важно понять, можно ли объяснить экспериментальные данные в рамках тепловой модели или же в рассматриваемом процессе важную роль играют другие механизмы (фотохимический разрыв связей, неравновесное возбуждение молекул и др.). Для этого нужно каким-либо способом проверить, следует ли скорость лазерной абляции обычным "тепловым" закономерностям.

Кинетика теплового испарения конденсированных тел описывается законом

$$v = v_0 \exp \left(-\frac{T_a}{T} \right). \quad (2.1)$$

Константы v_0 и T_a в (2.1) берутся из справочных данных (см., например, [27]), точность которых сравнительно невысока. (Вывод и подробное обсуждение формулы (2.1) см. в [12].)

При воздействии лазерного импульса температура T и скорость лазерной абляции v изменяются со временем. Если с достаточно высокой точностью экспериментально определить зависимости $T(t)$ и $v(t)$, то ответ на вопрос о механизме лазерной абляции можно дать, анализируя эти зависимости в аррениусовских координатах:

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

в которых тепловому процессу отвечает прямая линия.

Трудность, однако, состоит в том, что измерить непосредственно $T(t)$ и $v(t)$ в экспериментах с короткими лазерными импульсами чрезвычайно сложно. Как правило, экспериментаторы определяют с достаточно хорошей точностью другую зависимость, а именно толщину слоя удаленного за импульс материала h как функцию дозы облучения Φ [10]:

$$h = h(\Phi), \quad h = \int_0^\infty v(t) dt, \quad \Phi = \int_0^\infty I(t) dt, \quad (2.2)$$

где $I(t)$ — интенсивность падающего лазерного излучения. Интегральная кривая $h = h(\Phi)$ малочувствительна к изменению механизма абляции. Поэтому экспериментальные данные можно удовлетворительно описать с помощью законов сохранения, не учитывающих по существу кинетику процесса.

Качественное поведение зависимостей $h = h(\Phi)$ можно легко проанализировать. Для сильно поглощающих лазерное излучение материалов эти зависимости,

² Мы используем термин "доза облучения" [Дж см⁻²] как эквивалент установившегося в англоязычной научной литературе термина "fluence".

как правило, содержат три характерных участка, относящихся к допороговому процессу ($\Phi < \Phi_{th}$), абляции в непосредственной близости от порога ($\Phi \sim \Phi_{th}$) и режиму развитой абляции ($2,5\Phi_{th} < \Phi < 5\Phi_{th}$).

В типичных случаях температура поверхности достигает максимума в некоторый момент времени t_{max} (порядка длительности лазерного импульса τ_1) и плавно меняется вблизи максимума. Поэтому можно написать

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

Далее, в практически интересных случаях в формуле (2.1) $T_a \gg T$. (Это неравенство фактически определяет область применимости формулы (2.1).) Поэтому входящий в (2.2) интеграл от скорости лазерной абляции можно вычислить методом перевала. В результате для толщины слоя, удаленного за импульс материала, получаем

$$h = A \exp\left(-\frac{T_a}{T_{max}}\right), \quad A \approx \sqrt{2\pi} v_0 \tau_1 \left(\frac{T_{max}}{T_a}\right)^{1/2}. \quad (2.3)$$

В области характерных для лазерной абляции температур слабой температурной зависимостью параметра A можно пренебречь.

В большей части экспериментов по лазерной абляции доза облучения $\Phi = I_0 \tau_1$ варьируется за счет изменения интенсивности (нейтральные фильтры, фокусировка), тогда как временная форма импульса остается неизменной. В этом случае при допороговых дозах облучения ($\Phi < \Phi_{th}$) с хорошей точностью можно считать $T_{max} \propto \Phi$ и преобразовать соотношение (2.3) к аррениусовской форме:

$$h = A \exp\left(-\frac{B}{\Phi}\right), \quad (2.4)$$

где A и B — константы. Наличие "аррениусовских хвостов" часто рассматривается как веский аргумент в пользу теплового механизма лазерной абляции (см., например, [28]), хотя такие хвосты могут возникать и в других моделях [29].

Выше порога лазерной абляции ($\Phi > \Phi_{th}$) для достаточно коротких лазерных импульсов и высоких коэффициентов поглощения излучения наблюдается промежуточная линейная зависимость толщины испаренного слоя от дозы облучения, следующая из баланса энергии [10]:

$$h = \beta(\Phi - \Phi_{th}), \quad \beta \approx \frac{1 - R}{L}, \quad (2.5)$$

где R — коэффициент отражения излучения, L — скрытая теплота испарения на единицу объема твердого тела.

Наконец, при высоких дозах лазерного облучения ($2,5\Phi_{th} < \Phi < 5\Phi_{th}$) на процесс абляции существенное влияние оказывает экранировка испаряемой поверхности парогазовым облаком продуктов абляции. Считая оптическую толщину экранирующего облака пропорциональной испаренной массе, легко показать, что в результате поглощения излучения в облаке до поверхности твердого тела доходит доза облучения

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

где α_g — эффективный коэффициент поглощения излучения в паре, нормированный на плотность твердого

тела³. Подставляя в формулу (2.4) Φ_a вместо Φ и разрешая полученное уравнение относительно Φ , находим

$$\Phi = B \exp(\alpha_g h) \ln^{-1} \frac{A}{h}. \quad (2.6)$$

Уравнение (2.6) было предложено в работе [29] в качестве интерполяционной формулы для описания зависимости толщины удаленного слоя от дозы облучения в широкой области изменения дозы. Как видно из рис. 1, это уравнение хорошо согласуется с экспериментальными данными. При малых дозах уравнение (2.6) переходит в (2.4), а при высоких дозах, когда существенную роль играет экранировка, оно приводит к логарифмической зависимости:

$$h = \frac{1}{\alpha_g} \ln \frac{\Phi}{\Phi_g}, \quad \Phi_g = \frac{B}{\ln(\alpha_g A)}. \quad (2.7)$$

Хотя все три характерные зависимости — аррениусовская (2.4) в допороговой области, линейная (2.5) вблизи порога и логарифмическая (2.7) в области экранировки — получены выше из качественных соображений, они следуют и из более детального рассмотрения динамики процесса в рамках тепловой модели [30]. Более подробно эти три области удобно проанализировать, переходя к соответствующим координатам, в которых зависимости $h(\Phi)$ представляются прямыми линиями (рис. 1г–е).

Слабая зависимость интегральных кривых от детальной кинетики лазерной абляции приводит к тому, что графики $h = h(\Phi)$, приведенные в сотнях публикаций, оказываются малоинформативными, когда речь идет об установлении физического механизма, ответственного за абляцию того или иного конкретного вещества. Для такого заключения всегда требуется дополнительная информация, которую можно получить, например, из данных о составе и скоростях разлета продуктов лазерной абляции. Наиболее информативными в этом случае были бы данные об изменении со временем температуры поверхности подвергаемого абляции материала. Такие данные, однако, очень трудно получить. Едва ли не исключительным примером является работа [31], где была измерена температура поверхности полиимида при его абляции с помощью наносекундного импульса эксимерного лазера.

2.2. Динамика лазерной абляции.

Расчеты с помощью метода моментов

Поскольку температуру лазерной абляции трудно измерить с хорошей точностью, особую актуальность приобретает задача ее точного вычисления. Эта задача достаточно сложна. Вычисления, основанные на решении линейного уравнения теплопроводности, чересчур упрощены и иногда не годятся даже для качественных оценок. Численные расчеты с применением разностных методов для уравнений в частных производных, напротив, чересчур громоздки и непригодны для быстрого анализа экспериментальных данных. Наиболее подходящим для количественных расчетов температуры лазерной абляции оказывается метод моментов, позволяю-

³ Другие модели экранировки рассмотрены в [183, 16].

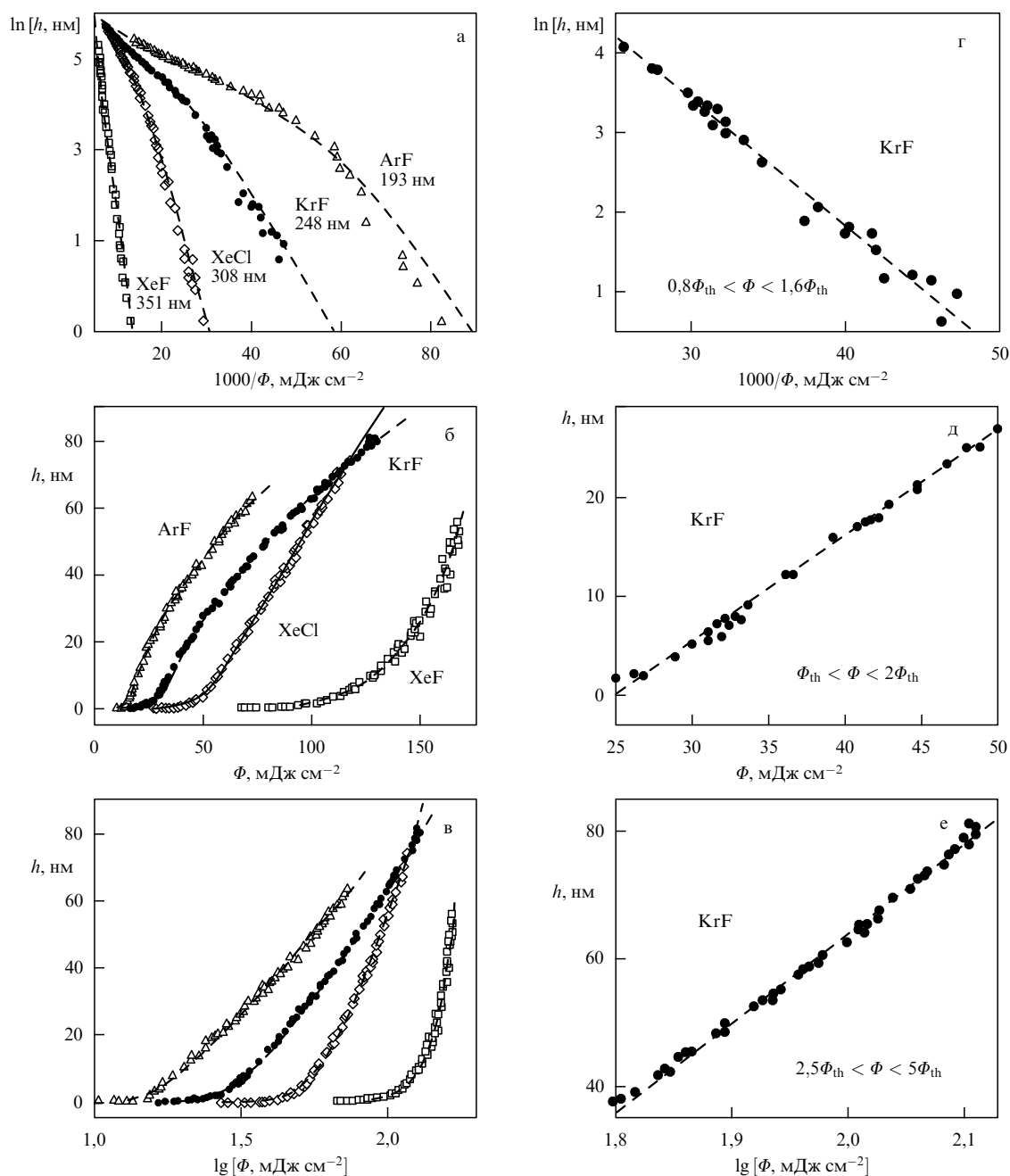


Рис. 1. Толщина аблированного за импульс материала (полиимида) под действием излучения эксимерных ArF-, KrF-, XeCl- и XeF-лазеров по данным работы [26] в аррениусовских (а), линейных (б) и логарифмических (в) координатах. Штриховые линии — наилучшая аппроксимация с помощью интерполяционной формулы (2.6). Параметры расчетов для длин волн 193, 248, 308 и 351 нм, полученные подгонкой по методу наименьших квадратов: $A = 883\,547, 29\,716, 87\,097, 32\,562$; $B = 152,56, 176,13, 370,03, 760,92 \text{ МДж см}^{-2}$; $\alpha_g = 2 \times 10^5, 1,22 \times 10^5, 5,5 \times 10^4, -1,9 \times 10^4 \text{ см}^{-1}$. (г–е) Увеличенные изображения областей, в которых экспериментальные точки следуют аррениусовской (2.4), линейной (2.5) и логарифмической (2.7) зависимостям (прямые штриховые линии).

щий свести сложную нелинейную задачу для уравнений в частных производных к интегрированию системы обыкновенных дифференциальных уравнений. С помощью этого метода легко учесть температурные зависимости оптических и теплофизических свойств материала, эффекты, обусловленные поглощением излучения в паре, фазовые переходы (испарение, плавление, структурные переходы), а также произвольную временную форму лазерного импульса [30, 32, 33].

Рассмотрим нестационарную лазерную абляцию в одномерном случае. Такой случай реализуется при воздействии на мишень достаточно короткого лазер-

ного импульса. Пусть плоский фронт абляции движется вдоль направления z со скоростью $v = v(t)$, которая в процессе лазерного воздействия быстро меняется.

Уравнение теплопроводности удобно написать в системе координат, связанной с фронтом абляции:

$$\frac{\partial H}{\partial t} = v \frac{\partial H}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left(\kappa \frac{\partial T}{\partial z} \right) - \frac{\partial I}{\partial z} \equiv B[T], \quad (2.8)$$

где

$$H(T) = \rho \int_{T_\infty}^T c(T_1) dT_1 \quad (2.9)$$

— энтальпия единицы объема твердого тела, $c(T)$ — удельная теплоемкость твердого тела, $\kappa(T)$ — коэффициент теплопроводности, T_∞ — начальная температура. Плотность твердого тела ρ считается постоянной, $B[T]$ обозначает правую часть уравнения (2.8).

Распределение интенсивности поглощенного лазерного излучения внутри твердого тела определяется уравнением

$$\frac{\partial I}{\partial z} = -\alpha I, \quad I \Big|_{z=0} = I_s. \quad (2.10)$$

Здесь α — коэффициент поглощения, а I_s — интенсивность поглощенного лазерного излучения на фронте абляции ($z = 0$).

Интенсивность на фронте абляции I_s зависит от временной формы лазерного импульса $I = I(t)$, температуры поверхности $T_s = T(z = 0, t)$ и толщины слоя испаренного вещества

$$h(t) = \int_0^t v(t_1) dt_1,$$

экранирующего фронт абляции:

$$I_s = I(t) A(T_s) \exp(-\alpha_g h), \quad (2.11)$$

где $A(T_s) = 1 - R(T_s)$ — поглощательная способность, R — коэффициент отражения, α_g — коэффициент поглощения пара (продуктов абляции), нормированный на плотность твердого тела. Скорость фронта абляции определяется формулой (2.1), в которую надо подставить $T = T_s(t)$.

Все оптические и теплофизические параметры в уравнениях (2.8)–(2.11), а также предэкспоненциальный множитель в (2.1) могут произвольным образом зависеть от температуры.

Уравнение теплопроводности (2.8) следует дополнить начальным и граничными условиями. Граничное условие на фронте абляции связывает тепловой поток на границе фаз J_s с расходом энергии на испарение [16]:

$$\kappa \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z=0} = v(L - H_s + H_s^{(v)}) \equiv -J_s. \quad (2.12)$$

Здесь L — скрытая теплота испарения на единицу объема твердого тела, $H_s = H(T_s)$ — энтальпия единицы объема твердого тела на границе фаз,

$$H_s^{(v)} = \rho \int_{T_\infty}^{T_s} c^{(v)}(T_1) dT_1$$

— энтальпия пара, отнесенная к единице объема твердого тела, $c^{(v)}(T)$ — удельная теплоемкость пара при постоянном давлении. Второе граничное условие $T \Big|_{z \rightarrow \infty} = T_\infty$ и начальное условие $T \Big|_{t=0} = T_\infty$ очевидны.

Учитывая связь (2.9) между T и H , граничное условие (2.12) можно переписать в виде

$$\frac{\partial H}{\partial z} \Big|_{z=0} = -\frac{J_s}{\chi_s}, \quad (2.13)$$

где $\chi = \kappa/c\rho$ — коэффициент температуропроводности, а $\chi_s = \chi(T_s)$. Хотя в модели (2.8)–(2.13) не учтены некоторые эффекты, например изменение плотности $\rho = \rho(T)$,

обусловленное тепловым расширением твердого тела, отброшенные эффекты, как правило, малы, так что представленная выше модель пригодна для *количественного* исследования нестационарной абляции.

Основная идея метода моментов подробно изложена в монографиях [34–36]. Точное решение краевой задачи (2.8)–(2.13) обращает уравнение (2.8) в тождество. Если вместо точного решения подставить некоторую пробную функцию $H = H_p(z, t)$, то тождество нарушается и в результате образуется остаточная функция $\text{Res}[H_p]$:

$$\frac{\partial H_p}{\partial t} - B[T_p] \equiv \text{Res}[H_p]. \quad (2.14)$$

Пробную функцию $H_p(z, t)$ можно использовать как приближенное решение, если ее выбрать таким образом, чтобы точно выполнялись интегральные соотношения (законы сохранения) для моментов M_n :

$$\frac{dM_n}{dt} - \int_0^\infty z^n B[T(H_p(z, t))] dz = 0, \quad (2.15)$$

$$M_n = \int_0^\infty z^n H_p(z, t) dz.$$

Полное число уравнений (2.15) должно равняться числу неизвестных функций, использованных для конструирования пробной функции $H_p(z, t)$. Уравнения (2.15) минимизируют остаточную функцию $\text{Res}[H_p]$ вдоль направлений z^n в функциональном пространстве. Метод моментов имеет много общего с известным методом Галеркина. Оба они являются частными случаями метода взвешенных вычетов. Для нас важно, что метод моментов обеспечивает выполнение некоторых интегральных соотношений, имеющих ясный физический смысл и составляющих систему законов сохранения. Например, уравнение (2.15) для момента M_0 представляет собой закон сохранения полной энергии, а уравнение для момента M_1 характеризует локальный энергетический баланс.

В работах [30, 32, 33] использовалась система уравнений для первых двух моментов распределения энтальпии. В качестве двух зависящих от времени функций были выбраны температура поверхности $T_s(t)$ (или связанная с ней энтальпия твердого тела $H_s \equiv H[T_s(t)]$ на границе $z = 0$) и пространственный масштаб распределения энтальпии $l(t)$. Эти две величины дают основную информацию о распределении энтальпии в поверхностном слое твердого тела, которое, в свою очередь, определяет динамику процесса тепловой абляции.

В соответствии с (2.15) введем два момента распределения энтальпии:

$$M_0(t) = \int_0^\infty H(z, t) dz, \quad M_1(t) = \int_0^\infty z H(z, t) dz. \quad (2.16)$$

Умножая соотношения (2.8) на z^n (где $n = 0, 1$) и интегрируя почленно с учетом граничных условий, получаем следующую систему уравнений:

$$\frac{dM_0}{dt} = -vH_s + J_s + I_s = -v(L + H_s^{(v)}) + I_s, \quad (2.17)$$

$$\frac{dM_1}{dt} = -vM_0 + \int_{T_\infty}^{T_s} \kappa(T) dT + \alpha^{-1} I_s.$$

Отметим, что в правой части второго из уравнений (2.17) стоит интеграл, типичный для преобразования Кирхгофа [37].

Исключительно важным для метода моментов является правильный выбор пробной функции. В работах [30, 32, 33] эта функция была выбрана в виде

$$H_p(z, t) = \frac{1}{1 - \alpha l} \left[\left(H_s - \frac{J_s l}{\chi_s} \right) \exp(-\alpha z) - \left(\alpha l H_s - \frac{J_s l}{\chi_s} \right) \exp\left(-\frac{z}{l}\right) \right]. \quad (2.18)$$

Пробная функция в форме (2.18) удовлетворяет граничным условиям при $z = 0$, $z = \infty$ и обеспечивает выполнение очевидного условия $H_p(z = 0, t) \equiv H_s(t)$. Первое слагаемое в (2.18) описывает изменение распределения энтальпии, связанное с глубиной проникновения излучения, тогда как второе описывает эффекты, связанные с теплопроводностью. Функция $l(t)$ представляет собой пространственный масштаб распределения энтальпии (глубину прогрева или характерную тепловую длину).

Подставляя (2.18) в (2.16), приходим к следующим выражениям для моментов:

$$M_0 = (l + \alpha^{-1})H_s - \alpha^{-1}l \frac{J_s}{\chi_s}, \quad (2.19)$$

$$M_1 = (l^2 + \alpha^{-1}l + \alpha^{-2})H_s - (l + \alpha^{-1})\alpha^{-1}l \frac{J_s}{\chi_s}.$$

Чтобы получить дифференциальные уравнения для функций $T_s(t)$ и $l(t)$, введем (2.19) в (2.17). Напомним, что величины J_s и H_s связаны с T_s соотношениями (2.9) и (2.12). Отметим, что в случае, когда для численного решения получающихся уравнений используется математическое обеспечение высокого уровня, например пакет "Mathematica" [38], нет необходимости разрешать эти уравнения относительно производных dl/dt и dT_s/dt и выписывать их в явном виде.

Система уравнений для температуры поверхности и глубины прогрева должна быть дополнена уравнением, описывающим изменение толщины аблированного слоя:

$$\frac{dh}{dt} = v = v_0 \exp\left(-\frac{T_a}{T_s}\right), \quad (2.20)$$

которое необходимо для описания эффекта экранировки.

Таким образом, задача сводится к системе трех обыкновенных дифференциальных уравнений для функций $T_s(t)$, $l(t)$ и $h(t)$, которую следует численно проинтегрировать с соответствующими начальными условиями. Такой подход оказывается более гибким и удобным для анализа экспериментальных данных, чем прямое численное решение краевой задачи теплопроводности методом конечных разностей либо конечных элементов. Исследования различных задач лазерной абляции, проведенные в [30, 32, 33], показывают, что метод моментов обеспечивает точность порядка 20–30 % и позволяет легко учесть температурные изменения $c(T)$, $\chi(T)$ и $A(T)$.

На рисунке 2 приведен пример расчетов кинетики абляции полиимида под действием излучения эксимерных лазеров с различными длинами волн. В расчетах учтены температурные зависимости теплофизических параметров материала. Форма лазерного импульса

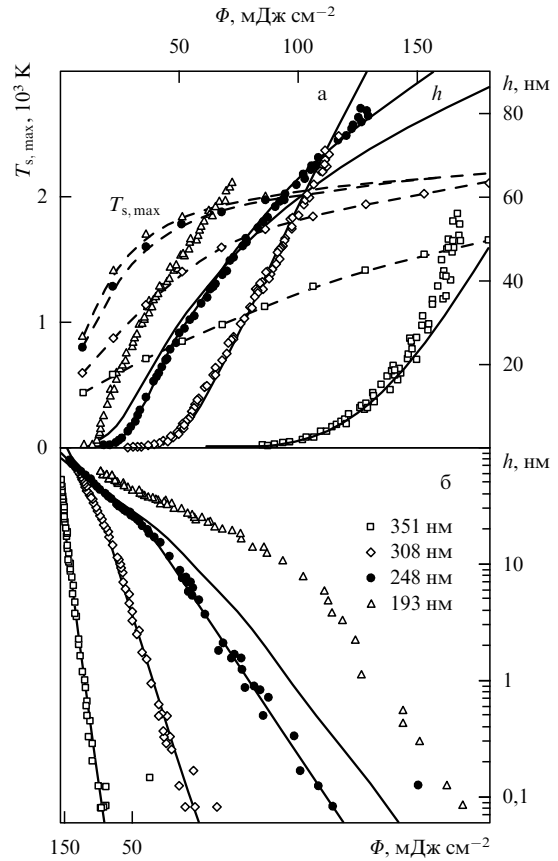


Рис. 2. Лазерная абляция полиимида [29]. Расчет методом моментов (сплошные кривые) и по данным эксперимента [26] в обычных (а) и аррениусовских (б) координатах. Параметры расчетов: $t_l = 6,13$ нс (длительность лазерного импульса по полувысоте 15 нс); $v_0 = 3 \times 10^6$ см s^{-1} ; $T_a = 15,7 \times 10^3$ К = 1,51 эВ; $T_\infty = 300$ К; $c = 2,55 - 1,59 \exp[(300 - T)/460]$ Дж $г^{-1}$ $К^{-1}$; $\alpha = 1,55 \times 10^{-3} \times \exp(T/300)^{0,28}$ Вт $см^{-1}$ $К^{-1}$; $\rho = 1,42$ г $см^{-3}$; $L/\rho = 500$ Дж $г^{-1}$; $\alpha_g = 0,45$; $\lambda = 193$ нм (треугольнички), $A = 0,93$, $\alpha = 4,25 \times 10^5$ $см^{-1}$; $\lambda = 248$ нм (кружки), $A = 0,88$, $\alpha = 3,1 \times 10^5$ $см^{-1}$; $\lambda = 308$ нм (ромбики), $A = 0,89$, $\alpha = 10^5$ $см^{-1}$; $\lambda = 351$ нм (квадратики), $A = 0,9$, $\alpha = 0,32 \times 10^5$ $см^{-1}$. Штриховые линии — вычисленная максимальная температура поверхности.

моделировалась функцией

$$I(t) = I_0 \frac{t}{t_l} \exp\left(-\frac{t}{t_l}\right), \quad (2.21)$$

при этом доза облучения связана с характерным временем формулой $\Phi = I_0 t_l$. Отметим, что ширина лазерного импульса на уровне половины его высоты $t_{FWHM} \approx 2,445 t_l$. Будем называть для краткости импульс (2.21) "эксимерным".

Как видно из рис. 2, зависимости толщины удаленного слоя h от дозы облучения Φ для длин волн 350, 308 и 248 нм хорошо описываются в рамках тепловой модели с поверхностным испарением. Отметим, что температура на фронте абляции, найденная из расчетов [30], хорошо согласуется с измеренной в [31]. Для излучения с длиной волны 193 нм наблюдаются большие отличия между расчетами и экспериментальными данными. Естественно считать, что в этом случае механизм абляции не сводится к чисто тепловому.

Аналогичные расчеты с помощью метода моментов проводились для лазерной абляции металлов. В работе [32], например, изучалась абляция индия под действием

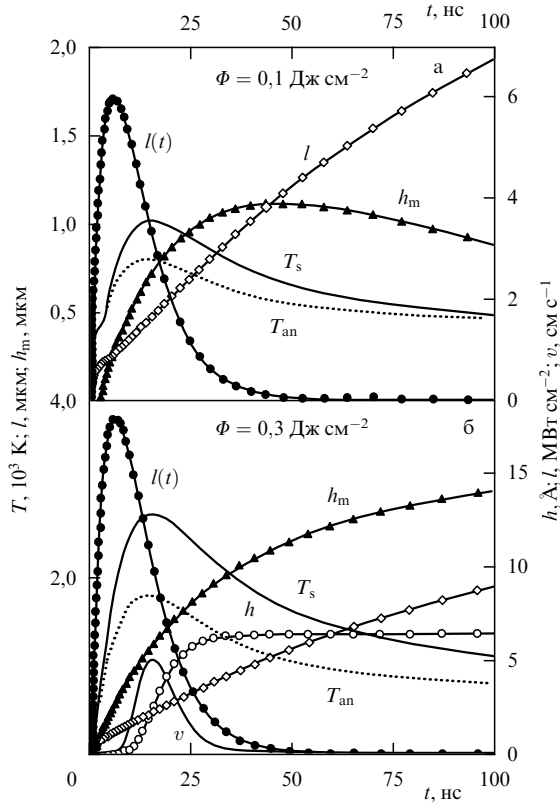


Рис. 3. Результаты вычислений нагрева и абляции мишени из индия в допороговом режиме (длительность лазерного импульса по полувысоте 15 нс) [30]. Показаны профиль лазерного импульса $I(t)$, температура поверхности T_s , глубина прогрева l , положение фронта плавления h_m , скорость абляции v , толщина аблированного материала h . Пунктирная линия — температура, определенная из решения линейного уравнения теплопроводности

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

Теплофизические параметры в уравнении постоянны и равны соответствующим значениям при комнатной температуре T_{∞} . Использованные в расчетах температурные зависимости параметров c , κ , α , A приведены в [30].

лазерного импульса длительностью $t_{FWHM} = 15$ нс. Оказалось, что в наносекундном диапазоне результаты расчетов, основанных на тепловой модели, хорошо согласуются с экспериментальными данными [22, 39]. В то же время для импульсов субпикосекундной длительности ($t_{FWHM} = 0,5$ пс) механизм абляции оказывается более сложным. Некоторые результаты расчетов динамики лазерного нагрева и абляции индия представлены на рис. 3.

2.3. Стационарная волна испарения

Остановимся на некоторых качественных особенностях теплового механизма поверхностного испарения. Эти особенности можно пояснить на простейшем примере модели с постоянными теплофизическими и оптическими характеристиками. Упрощая задачу, пренебрежем в граничном условии (2.12) эффектами, связанными с различием энтальпий газовой и конденсированной фаз. Будем считать пар прозрачным для излучения, т.е. пусть $\alpha_g = 0$. Кроме того, предположим, что поглощенная интенсивность излучения постоянна: $I_s = \text{const}$ (достаточно длинный лазерный импульс).

При перечисленных упрощениях задача сводится к системе двух обыкновенных дифференциальных уравнений для температуры поверхности T_s и глубины прогрева l . Эту систему можно выписать в явном виде:

$$\frac{dT_s}{dt} = F(T_s, l), \quad \frac{dl}{dt} = \Psi(T_s, l). \quad (2.22)$$

Функции F и Ψ в (2.22) определяются формулами

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

$$\Psi = \frac{\chi}{l} + \left\{ \alpha l \left[q - \theta_s (1 - \xi) + (1 + \alpha l + \Pi) \left(1 - q - \frac{1}{\xi} \right) \right] + (1 + \theta_s \xi)(1 + \Pi) \right\} [(1 + \theta_s \xi)(2 + \alpha l + \Pi)]^{-1}, \quad (2.23)$$

где

$$T_L = \frac{L}{c}, \quad \Pi = \frac{T_a T_L}{(T_s + T_{\infty})^2} \frac{v l}{\chi}, \quad (2.24)$$

$$\theta_s = \frac{T_s}{T_L}, \quad \xi = \frac{\alpha \chi}{v}, \quad q = \frac{I_s}{c \rho v T_s}$$

— безразмерные параметры. Во избежание недоразумений отметим, что в уравнениях (2.22)–(2.24) и далее T_s обозначает увеличение температуры, т.е. теперь температура поверхности определяется как $T_s + T_{\infty}$.

Исследование системы уравнений (2.22) представляет собой стандартную задачу теории нелинейных колебаний [40]. Эта система уравнений имеет единственную особую точку ($T_s = T_{s0}$, $l = l_s$), которая отвечает так называемой стационарной волне испарения [15, 16, 18] и в которой $F = \Psi = 0$. Параметры стационарной волны удобно записать в неявном виде:

$$v_s = v_0 \exp \left(-\frac{T_a}{T_{s0} + T_{\infty}} \right), \quad I_s = c \rho v_s (T_{s0} + T_L), \quad l_s = \frac{\chi}{v_s}. \quad (2.25)$$

Отметим, что температура T_{s0} и глубина прогрева l_s не зависят от коэффициента поглощения α .

Распределение температуры в стационарной волне испарения имеет вид

$$T(z) = T_{s0} \exp(-\alpha z) + \frac{\alpha l_s T_{s0} + T_L}{1 - \alpha l_s} \left[\exp(-\alpha z) - \exp \left(-\frac{z}{l_s} \right) \right]. \quad (2.26)$$

Как известно [16], распределение (2.26) имеет максимум температуры, расположенный под поверхностью на расстоянии

$$z_{\max} = \frac{l_s}{1 - \alpha l_s} \ln \frac{\alpha l_s T_{s0} + T_L}{\alpha l_s (T_{s0} + T_L)}. \quad (2.27)$$

Температура в точке максимума дается формулой

$$T_{\max} = (T_{s0} + T_L) \left(\frac{\alpha l_s T_{s0} + T_L}{\alpha l_s (T_{s0} + T_L)} \right)^{\alpha l_s / (\alpha l_s - 1)}. \quad (2.28)$$

Некоторые параметры стационарной волны испарения показаны на рис. 4. Из графиков видно, что с ростом интенсивности излучения длины l и $z_{\max}$ уменьшаются, а температуры T_{s0} , $T_{\max}$ и подповерхностный перегрев $\Delta T = T_{\max} - T_{s0}$ возрастают. Масштабы длин l и $z_{\max}$

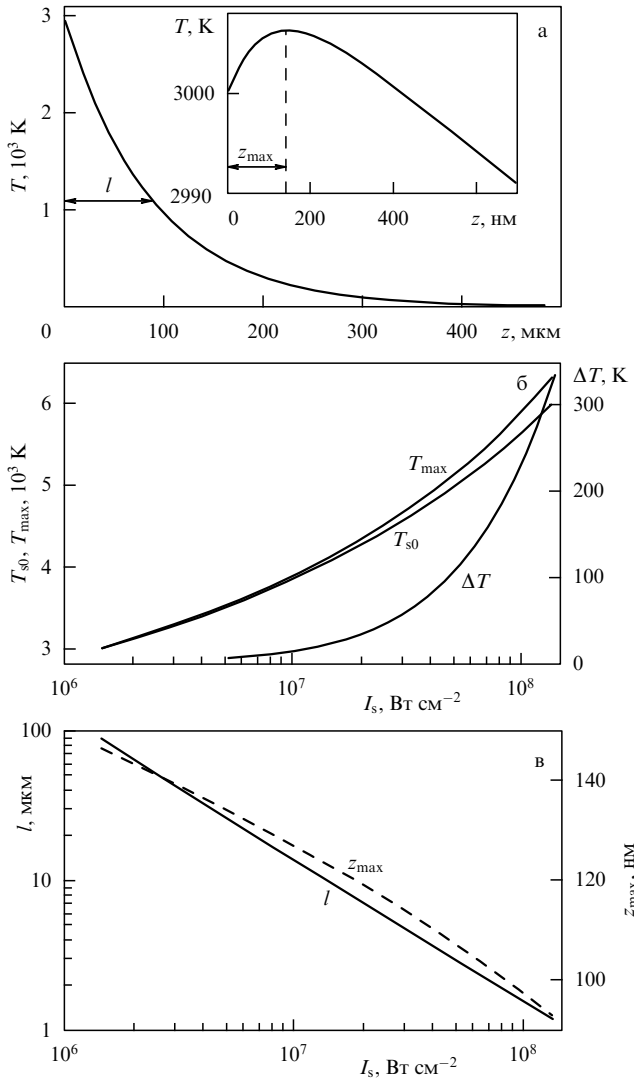


Рис. 4. Параметры стационарной волны испарения, вычисленные для $v_0 = 10^6$ см с^{-1} , $T_a = 3 \times 10^4$ К, $T_\infty = 300$ К, $c = 1$ Дж г^{-1} К^{-1} , $\alpha = 1$ Вт см^{-1} К^{-1} , $\rho = 1$ г см^{-3} , $L/\rho = 10^4$ Дж г^{-1} , $\alpha = 10^5$ см^{-1} : (а) распределение температуры в волне при $T_{s0} = 3000$ К (на вставке — увеличенное изображение в области максимума температуры); (б) температура поверхности T_{s0} , максимальная температура $T_{\max}$ и перегрев $\Delta T = T_{\max} - T_{s0}$ как функции интенсивности I_s ; (в) тепловая длина l и положение максимума температуры $z_{\max}$ как функции интенсивности I_s .

сильно различаются (точка $z_{\max}$ расположена вблизи испаряемой поверхности), поэтому на рис. 4в эти длины показаны в различных масштабах. Следует помнить, что модель поверхностного испарения применима лишь в области температур $T < T_c$, где T_c — критическая температура. По мере приближения к критической температуре энтальпия фазового перехода уменьшается и обращается в нуль в критической точке. Для исследования лазерной абляции в области температур, близких к критической (и выше), следует решать уравнения газовой динамики.

Метод моментов и удачный выбор пробной функции (2.18) приводят к результатам, которые совпадают с точным решением не только для малых, но и для больших ($t \rightarrow \infty$) времен. В этом, по-видимому, и заключается причина хорошей точности метода: 20–30 % [30, 32, 33].

2.4. Колебания, скачки и другие качественные эффекты

Обратимся теперь к динамике изменения температуры. Исследование устойчивости особой точки (2.25) проводится стандартными методами [40]. Вычисляя в точке ($T_s = T_{s0}$, $l = l_s$) производные

$$F_T = \frac{\partial F}{\partial T}, \quad F_l = \frac{\partial F}{\partial l}, \quad \Psi_T = \frac{\partial \Psi}{\partial T}, \quad \Psi_l = \frac{\partial \Psi}{\partial l},$$

легко убедиться в том, что

$$\begin{aligned} p = F_T \Psi_l - F_l \Psi_T &= \frac{\alpha v^3}{\chi} \left[1 + \frac{T_a(T_{s0} + T_L)}{(T_{s0} + T_\infty)^2} \right] \times \\ &\times \left[2 + \xi + \frac{T_a T_L}{(T_{s0} + T_\infty)^2} \right]^{-1} > 0, \\ \sigma = -F_T - \Psi_l &= \frac{v^2}{\chi} \left[1 + \xi \left(3 + \frac{T_a(T_{s0} + 2T_L)}{(T_{s0} + T_\infty)^2} \right) \right] \times \\ &\times \left[2 + \xi + \frac{T_a T_L}{(T_{s0} + T_\infty)^2} \right]^{-1} > 0. \end{aligned} \quad (2.29)$$

Как следует из соотношений (2.29), особая точка (узел или фокус) устойчива, поэтому *стационарная волна испарения является аттрактором, к которому решение притягивается из любых начальных условий*. Бифуркационная граница, разделяющая узлы и фокусы, определяется условием $\sigma^2 = 4p$. Эта граница показана на рис. 5а в плоскости параметров (α, I_s) . В случае, когда состояние является фокусом, на начальной стадии процесса происходят переходные колебания. Фазовый портрет, динамика колебаний скорости абляции и глубины прогрева для такой системы представлены на рис. 5б–г соответственно. Эти колебания могут иметь существенное значение для ряда практических задач [12].

Если исследуется импульсная лазерная абляция, то интенсивность падающего излучения зависит от времени (пример такой зависимости — соотношение (2.21)). В этом случае уравнения (2.22) должны решаться совместно с (2.20), а интенсивность на фронте абляции I_s дается формулой (2.11). Толщина удаленного за импульс слоя материала определяется интегралом

$$h = v_0 \int_0^{t \gg t_l} \exp\left(-\frac{T_a}{T_\infty + T_s(t)}\right) dt. \quad (2.30)$$

Величина (2.30) является *промежуточной асимптотической*. Если формально распространить интегрирование в (2.30) до бесконечности, то интеграл расходится, поскольку при $t \rightarrow \infty$ температура $T_s \rightarrow 0$, а скорость абляции $v = v_0 \exp(-T_a/T_\infty) > 0$ является хотя и очень малой, но конечной величиной. Промежуточные асимптотики широко используются в задачах физики горения и химической кинетики [41–43].

Расчеты, проведенные по описанной выше методике, подтверждают выполненный в разделе 2.3 качественный анализ зависимости $h(\Phi)$. Как нетрудно убедиться, в случае постоянных оптических и теплофизических параметров зависимость $h(\Phi)$ имеет три характерные области: допороговую (при $\Phi < \Phi_{th}$), околопороговую ($\Phi > \Phi_{th}$, $\Phi \approx \Phi_{th}$) и область экранировки ($2.5\Phi_{th} < \Phi < 5\Phi_{th}$). Асимптотическое поведение кривых $h(\Phi)$ в этих областях хорошо описывается формулами (2.4), (2.5) и (2.7), а общий характер зависи-

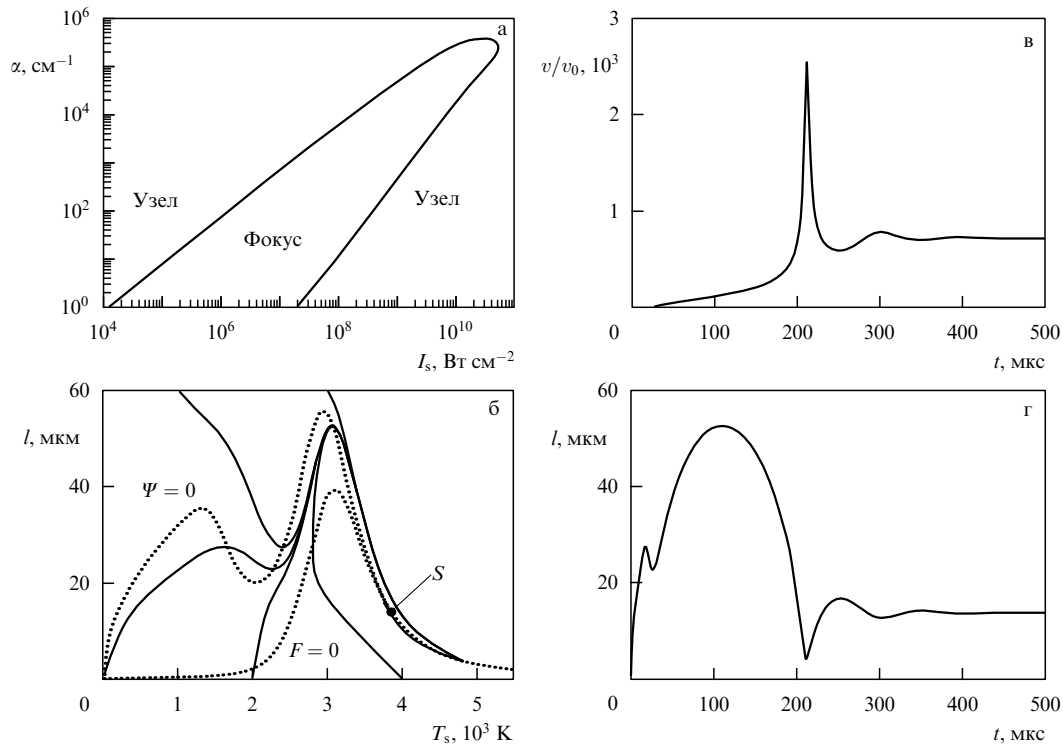


Рис. 5. (а) Бифуркационная граница в плоскости параметров (α, I_s) , разделяющая устойчивые стационарные состояния типа узел и фокус; теплофизические параметры те же, что и на рис. 4. (б) Фазовый портрет системы для $\alpha = 10 \text{ см}^{-1}$, $I_s = 10^7 \text{ Вт см}^{-2}$ и параметров стационарной волны $T_{s0} = 3848 \text{ К}$, $l_s = 13,8 \text{ мкм}$. (в) Динамика изменения скорости лазерной абляции. (г) Динамика изменения глубины прогрева l .

мости — интерполяционной формулой (2.6), что можно считать типичным для теплового механизма лазерной абляции.

Характерной чертой тепловой абляции можно считать также уменьшение порога Φ_{th} при укорочении лазерного импульса (рис. 6а). Порог абляции может заметно изменяться и в зависимости от формы лазерного импульса [32]. Максимальная температура поверхности увеличивается при укорочении лазерного импульса, а момент времени достижения этой температуры и глубина прогрева l в тот же момент времени уменьшаются (рис. 6б).

Следует обратить внимание на некоторые особые случаи, когда интегральная кинетика лазерной абляции отличается от типичной. Такие отличия могут быть обусловлены температурными зависимостями оптических и теплофизических параметров материала. Отметим два типа таких отличий: 1) зависимость $h(\Phi)$ становится более пологой; 2) зависимость $h(\Phi)$ становится более резкой (возникают "скачки"). К особенностям первого типа приводит, например, уменьшение скорости нагрева вблизи температуры плавления [32], а также увеличение теплоемкости с температурой [33]. Скачки в скорости абляции могут возникать, в частности, вследствие температурной зависимости поглощательной способности $A(T)$.

В качестве примера на рис. 7а показаны кривые $h(\Phi)$, полученные в случае скачкообразного изменения поглощательной способности. Сглаженный скачок моделировался функцией

$$A(T) = A_1 + (A_2 - A_1) \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \arctan \frac{T - T_j}{\Delta T} \right). \quad (2.31)$$

Поглощательная способность изменялась от значения A_1 (при $T < T_j$) до значения A_2 (при $T > T_j$); интервал температур, в котором происходил переход, имел ширину ΔT .

Интересной особенностью лазерной абляции в рассматриваемом случае является наличие "промежуточного порога", при достижении которого происходит быстрое изменение скорости лазерной абляции. При относительно малых температурах переключения T_j скачки в поглощении мало влияют на вид кривых $h(\Phi)$, но с ростом T_j изменения в скорости абляции становятся практически скачкообразными (рис. 7б). Скачки такого типа часто наблюдаются в эксперименте (см., например, [10]), однако до сих пор они не получили удовлетворительного объяснения. В работе [13] обращалось внимание на то, что промежуточные скачки можно объяснить абляцией после окончания лазерного импульса, если выполнено условие, при котором фронт абляции "догоняет" максимум температуры в слое под поверхностью. В реальных же экспериментах абляция наблюдается, как правило, в нестационарном режиме, что, как показано в работах [30, 33], приводит к размытию скачков на кривых $h(\Phi)$.

Метод моментов позволяет легко проанализировать влияние на кинетику абляции температурных изменений в коэффициенте поглощения $\alpha_g(T_s)$. Реально температура парогазового облака определяется динамикой его разлета и отличается от температуры на фронте абляции. Тем не менее зависимость $\alpha_g(T_s)$ может моделировать влияние экранировки на кинетику абляции для некоторых специальных случаев разлета. Тенденция такого влияния довольно очевидна. Если коэффициент поглощения $\alpha_g(T_s)$ уменьшается с температурой, то на

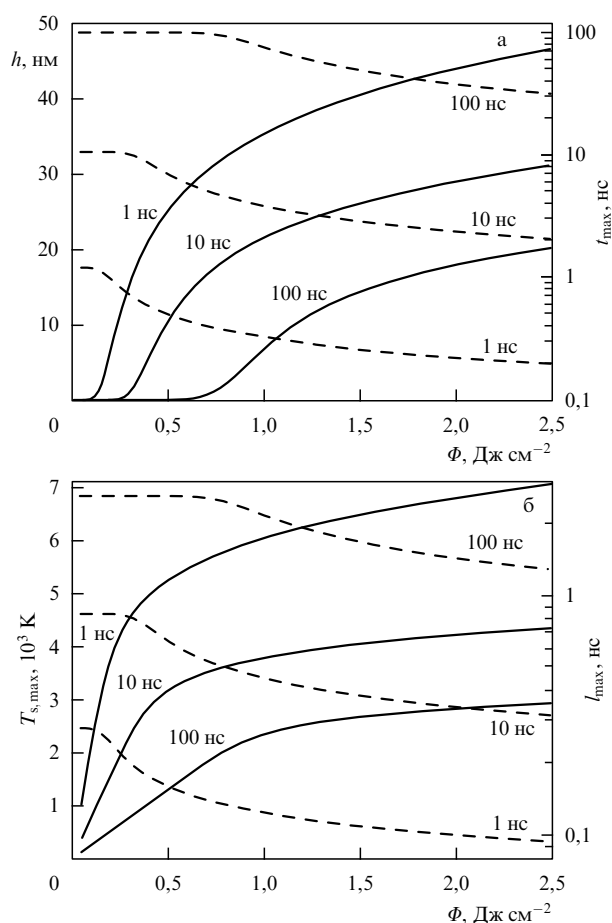


Рис. 6. Параметры лазерной абляции в зависимости от дозы облучения для лазерных импульсов различной длительности: (а) толщина аблированного слоя (сплошные линии) и момент времени, в который температура достигает максимального значения (штриховые линии); (б) максимальная температура поверхности (сплошные линии) и тепловая длина в тот же момент времени (штриховые линии). Параметры расчетов: $\alpha = 10^5 \text{ см}^{-1}$, $\alpha_g = 10\alpha$; остальные параметры те же, что и на рис. 4.

хвосте лазерного импульса пар делается более прозрачным, что приводит к саморегулировке нагрева.

Расчеты, иллюстрирующие эффект саморегулировки нагрева, приведены на рис. 7б, в, где зависимость $\alpha_g(T_s)$ моделировалась скачкообразной функцией того же вида, что и (2.31). Из рисунков видно, что просветление пара при его остывании не приводит к качественным изменениям в виде кривой $h(\Phi)$, но ярко проявляется в динамике изменения температуры на фронте абляции. Саморегулировка нагрева приводит к эффекту "тепловой памяти", когда на хвосте лазерного импульса длительное время поддерживается температура поверхности, близкая к температуре переключения T_j (рис. 7в). Если же $\alpha_g = \text{const}$, то температура на хвосте лазерного импульса монотонно убывает (см., например, рис. 3б).

Среди качественных особенностей лазерной абляции, обусловленных температурными зависимостями оптических и теплофизических параметров материала, следует упомянуть возможность установления автоколебательных режимов лазерного испарения прозрачных диэлектриков [12, 44]. Для таких материалов электронная компонента коэффициента теплопроводности κ_e и статическая электрическая проводимость σ_0 , определяющая

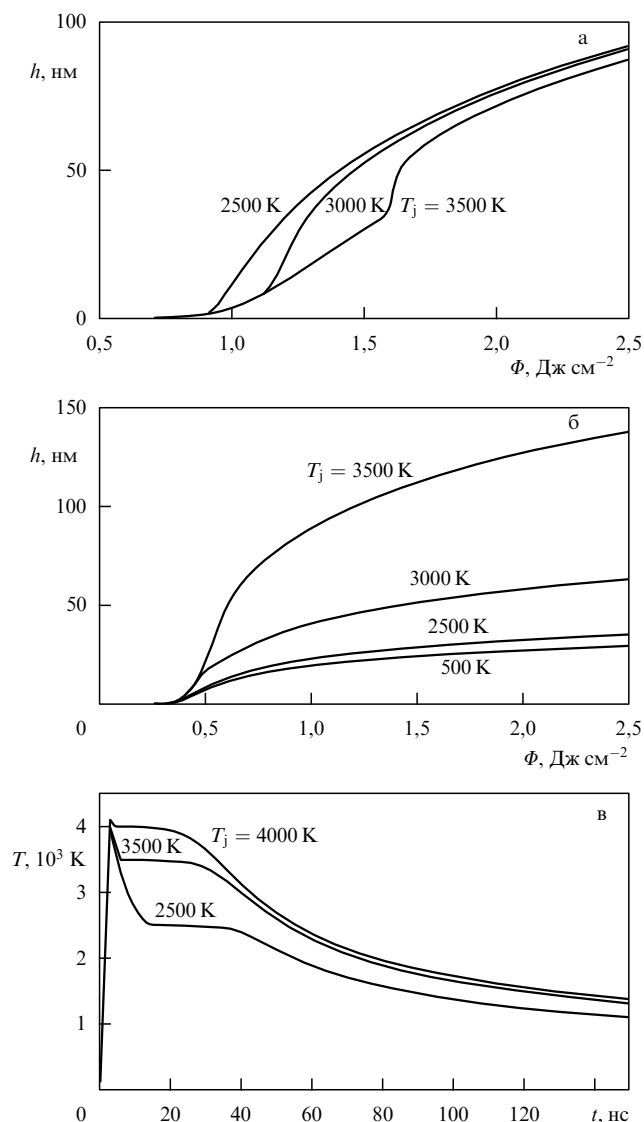


Рис. 7. (а) Скачки в лазерной абляции, обусловленные температурным изменением поглощательной способности (2.31), при различных температурах переключения T_j . Поглощательная способность изменялась от $A_1 = 0,4$ до $A_2 = 0,6$; температурный интервал переключения $\Delta T = 10 \text{ К}$; длительность лазерного импульса по полувысоте 15 нс; $\alpha = 10^5 \text{ см}^{-1}$, $\alpha_g = 2\alpha$; остальные параметры те же, что и на рис. 4. (б) Влияние температурных скачков в поглощении продуктов абляции для

$$\alpha_g(T) = 10\alpha \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \arctan \frac{T - T_j}{\Delta T} \right), \quad \alpha = 10^5 \text{ см}^{-1}, \quad \Delta T = 10 \text{ К}.$$

(в) Эффект тепловой памяти при дозе облучения $\Phi = 2,5 \text{ Дж см}^{-2}$ и различных температурах переключения; длительность лазерного импульса по полувысоте 15 нс.

коэффициент поглощения $\alpha(T)$, являются аррениусовскими (т.е. пропорциональными $\exp(-E_g/T)$) функциями температуры. В этом случае в некоторой области значений параметров решение, отвечающее стационарной волне испарения, оказывается неустойчивым и устанавливается колебательный режим испарения. Автоколебания обусловлены несогласованностью двух характерных скоростей задачи: скорости движения фронта абляции и скорости движения теплового фронта (глубины прогрева).

3. Субпикосекундная лазерная абляция. Двухтемпературная модель

При использовании более коротких (субпикосекундных) лазерных импульсов в кинетике абляции возникают особенности, которые уже нельзя описать в рамках обычной тепловой модели. Между тем абляция материалов с помощью ультракоротких (субпикосекундных) лазерных импульсов применяется в "высоких технологиях" для микромеханической обработки других технологических процессов [6, 10]. Исследования в этой области представляют и чисто научный интерес, поскольку механизмы, ведущие к удалению вещества с помощью ультракоротких импульсов, до сих пор являются предметом обсуждений. Проблема абляции имеет ряд особенностей, относящихся к поглощению энергии, электрон-фононному взаимодействию, механизму перевода вещества в парогазовое состояние и расширению пара⁴. В случае абляции металлов в качестве основных проблем можно выделить эффекты, связанные с электрон-фононным взаимодействием, и явления, обусловленные горячим электронным газом в веществе.

Двухтемпературная модель для описания переходных явлений в неравновесном электронном газе и решетке при субпикосекундном лазерном воздействии была предложена более 30 лет назад [16, 18, 46]. Для детального сопоставления этой модели с экспериментом требуется измерять различные характеристики с субпикосекундным временным разрешением, что само по себе является достаточно сложной задачей [47–51]. Некоторые характеристики вообще сложно измерить непосредственно; поэтому анализ физических механизмов, вовлеченных в абляцию под действием ультракоротких лазерных импульсов, приходится делать на основе теоретического анализа "косвенных" экспериментальных данных.

Динамика электрон-фононного взаимодействия исследовалась с помощью кинетического уравнения в работе [52]. Это исследование подтверждает правильность основных идей двухтемпературной модели, позволяет определить константу электрон-фононного взаимодействия и выразить некоторые кинетические коэффициенты через микроскопические характеристики металлов. Однако более детальные модели требуют более сложных численных расчетов, что связано с применением мощных компьютеров и современных численных методов.

Двухтемпературная модель описывает транспорт энергии внутри металла с помощью связанных уравнений теплопроводности для температуры электронов T_e и решетки (фононов) T_i :

$$c_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = c_e v \frac{\partial T_e}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left(\kappa_e \frac{\partial T_e}{\partial z} \right) + Q - \mu(T_e - T_i), \quad (3.1)$$

$$c_i \frac{\partial T_i}{\partial t} = c_i v \frac{\partial T_i}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left(\kappa_i \frac{\partial T_i}{\partial z} \right) + \mu(T_e - T_i). \quad (3.2)$$

Здесь c_e и c_i — удельные теплоемкости [Дж см⁻³ К⁻¹] электронов и решетки, κ_e и κ_i — соответствующие коэффициенты теплопроводности, параметр $\mu = c_e/\tau$

характеризует скорость обмена энергией [Вт см⁻³ К⁻¹] между электронной и решеточной подсистемами (τ — характерное время обмена для электронной подсистемы).

Поглощение электронами лазерной энергии описывается с помощью источника (см. (2.10))

$$Q = -\frac{\partial I}{\partial z} = \alpha I, \quad I(0, t) = I_s(t), \quad (3.3)$$

где α — коэффициент поглощения, I_s — интенсивность излучения на поверхности металла ($z = 0$). Величина $I_s(t) = AI(t)$ в (3.3) зависит от формы лазерного импульса $I(t)$, например (2.21), и поглощательной способности вещества $A = 1 - R$ (R — коэффициент отражения излучения). Для ультракороткого лазерного импульса пароплазменное облако образуется после окончания импульса и не оказывает влияния на процесс абляции.

Уравнения теплопроводности (3.1) и (3.2) записаны в системе координат, связанной с фронтом абляции, который распространяется относительно неподвижного вещества со скоростью $v = v(t)$. Такая формулировка слегка отличается от стандартной двухтемпературной модели [44, 53], в которой опущены некоторые малые параметры. Однако мы будем использовать эту форму, поскольку она удобна для анализа стационарной волны испарения.

Граничные условия представляют потоки энергии на поверхности $z = 0$:

$$-\kappa_e \frac{\partial T_e}{\partial z} \Big|_{z=0} = J_e, \quad (3.4)$$

$$J_e = -k_0 b_0 (T_{e,s} + T_\infty)^2 \times \exp\left(-\frac{T_u}{T_{e,s} + T_\infty}\right) \quad (\text{закон Ричардсона}), \quad (3.5)$$

где b_0 — постоянная Ричардсона, T_u — работа выхода. Множитель $k_0 = k_B(T_{e,s} + T_\infty)/e$ в (3.5) используется для преобразования плотности потока энергии J_e в энергетические единицы [Вт см⁻²].

Аналогично, тепловой поток, связанный с потерями энергии на удаление вещества (абляцию), дается формулой, подобной (2.12):

$$-\kappa_i \frac{\partial T_i}{\partial z} \Big|_{z=0} = J_i = -\rho v L. \quad (3.6)$$

Два других граничных условия (при $z = \infty$) и начальные условия (при $t = 0$) очевидны:

$$T_e \Big|_{z=\infty} = T_i \Big|_{z=\infty} = T_e \Big|_{t=0} = T_i \Big|_{t=0} = 0. \quad (3.7)$$

Как и в разделе 2, индекс "s" используется для обозначения температуры на поверхности $z = 0$, т.е. $T_e \Big|_{z=0} = T_{e,s}$, $T_i \Big|_{z=0} = T_{i,s}$. Величина $T_{e,s}$ входит в закон Ричардсона, а величина $T_{i,s}$ определяет скорость лазерной абляции, которая записывается так же, как в (2.1):

$$v = v_0 \exp\left(-\frac{T_u}{T_{i,s} + T_\infty}\right). \quad (3.8)$$

Для того чтобы модель была пригодна к анализу экспериментальных данных, необходимо учесть темпе-

⁴ Различным аспектам субпикосекундной лазерной абляции посвящены работы [185–188].

ратурные зависимости в коэффициентах c_e , c_i , κ_e , κ_i , A , α и μ . Например, электронная теплоемкость линейно зависит от электронной температуры: $c_e = \beta T_e$. Решеточная теплоемкость c_i практически постоянна при температурах выше дебаевской температуры T_D . Однако если в расчетах учитываются плавление и другие структурные фазовые переходы, то эффективная решеточная теплоемкость c_i зависит от температуры решетки T_i . Электронная теплопроводность κ_e зависит от температур T_e и T_i [51, 53]. Коэффициенты отражения R и поглощения α также в общем случае зависят от температур T_e и T_i . В полупроводниках коэффициент отражения R изменяется линейно с электронной температурой T_e [51].

Большая часть представленных выше температурных зависимостей может быть учтена в расчетах так же, как это делалось с помощью метода моментов для одно-температурной тепловой модели [30]. Для того чтобы проиллюстрировать основные особенности двухтемпературной модели, рассмотрим упрощенную задачу, в которой все коэффициенты считаются постоянными.

Следует отметить еще одно обстоятельство. Двухтемпературная модель (3.1) и (3.2) применима в случае, когда можно использовать классические законы Фурье для описания переноса тепловой энергии электронов и фононов. Это означает, что модель применима для времен, много больших, чем характерное время τ_e установления равновесного распределения в электронном газе. Время τ_e зависит от электронной температуры (плотности энергии в лазерном импульсе); в типичных случаях оно составляет несколько сотен фемтосекунд [51].

В свою очередь, предположение, связанное с диффузионным транспортом электронной энергии (3.1), подразумевает, что характерные вариации в распределении электронной температуры возникают на пространственных масштабах, больших, чем длина свободного пробега электрона l_e . На более коротких длинах транспорт электронов в основном баллистический. Величина $l_e \approx v_F \tau_e$ (где v_F — фермиевская скорость электронов) для различных металлов меняется более чем на порядок. Например, для никеля длина свободного пробега электронов l_e составляет несколько десятков нанометров, в то время как для золота она составляет сотни нанометров [54, 55].

Когда время релаксации $\tau \rightarrow 0$ ($\mu \rightarrow \infty$), двухтемпературная модель переходит в тепловую модель с единой температурой твердого тела $T = T_i \equiv T_e$, при этом величины $c = c_e + c_i$ и $\kappa = \kappa_e + \kappa_i$ представляют собой полные теплоемкость и теплопроводность твердого тела.

В случае постоянной интенсивности ($I_s = \text{const}$) решение задачи (3.1)–(3.8) асимптотически приближается к решению, описывающему стационарную волну испарения. Это решение является аттрактором и важно для понимания общих особенностей задачи. Оно имеет простой вид:

$$T_e = T_{e1} \exp(-p_1 z) - \frac{\alpha T_{e,s} + (p_1 - \alpha) T_{e1} - J_e / \kappa_e}{p_2 - \alpha} \exp(-p_2 z) + \frac{p_2 T_{e,s} - (p_2 - p_1) T_{e1} - J_e / \kappa_e}{p_2 - \alpha} \exp(-\alpha z), \quad (3.9)$$

$$T_i = T_{i1} \exp(-p_1 z) - \frac{\alpha T_{i,s} + (p_1 - \alpha) T_{i1} - J_i / \kappa_i}{p_2 - \alpha} \exp(-p_2 z) + \frac{p_2 T_{i,s} - (p_2 - p_1) T_{i1} - J_i / \kappa_i}{p_2 - \alpha} \exp(-\alpha z), \quad (3.10)$$

где $T_{e,s} = T_e|_{z=0}$ и $T_{i,s} = T_i|_{z=0}$ — соответствующие температуры на поверхности, а T_{e1} и T_{i1} определяются из граничных условий.

Характеристические экспоненты $p_1 = 1/l_1$ и $p_2 = 1/l_2$ являются корнями дисперсионного уравнения [56]

$$P(p) \equiv a_3 p^3 - a_2 p^2 + a_1 p + a_0 = 0, \quad p = \frac{1}{l}, \quad (3.11)$$

$$a_3 = \kappa_e \kappa_i, \quad a_2 = (c_i \kappa_e + c_e \kappa_i) v,$$

$$a_1 = c_e c_i v^2 - \mu (\kappa_e + \kappa_i), \quad a_0 = (c_e + c_i) v \mu$$

(p_1 и p_2 отвечают корням с положительной действительной частью).

Большой корень дисперсионного уравнения (3.11) $p_1 = 1/l_1$ действителен и положителен. Он дается формулой Кардано:

$$p_1 = \frac{1}{3a_3} \left[a_2 + \left(\frac{g + \sqrt{g^2 + 4b^3}}{2} \right)^{1/3} - b \left(\frac{2}{g + \sqrt{g^2 + 4b^3}} \right)^{1/3} \right], \quad (3.12)$$

$$g = 2a_2^3 - 9a_1 a_2 a_3 - 27a_0 a_3^2, \quad b = 3a_1 a_3 - a_2^2.$$

Два других корня дисперсионного уравнения (3.11) содержат факторы $1 \pm i\sqrt{3}$. Положительный корень $p_2 = 1/l_2$ определяется как

$$p_2 = \frac{1}{3a_3} \left[a_2 - \frac{1 + \sqrt{3}i}{2} \left(\frac{g + \sqrt{g^2 + 4b^3}}{2} \right)^{1/3} + \frac{1 - \sqrt{3}i}{2} b \left(\frac{2}{g + \sqrt{g^2 + 4b^3}} \right)^{1/3} \right]. \quad (3.13)$$

При $\tau \rightarrow 0$ ($\mu \rightarrow \infty$) корень $l_1 \rightarrow 0$, а величина l_2 стремится к характерной тепловой длине в модели поверхностного испарения:

$$l_1|_{\mu \rightarrow \infty} \approx \frac{1}{\sqrt{\mu}} \sqrt{\frac{\kappa_e + \kappa_i}{\kappa_e \kappa_i}} \rightarrow 0, \quad l_2|_{\mu \rightarrow \infty} = \frac{\chi}{v}, \quad (3.14)$$

где $\chi = (\kappa_e + \kappa_i)/(c_e + c_i)$ — температуропроводность твердого тела. Можно сказать, что l_2 представляет собой характерную длину тепловой волны в решетке, а l_1 — характерную длину, связанную с распределением электронной температуры.

В работе [53] эквивалентное (3.11) дисперсионное уравнение приведено в несколько иной форме (в нем опущены некоторые малые слагаемые). Для дальнейших расчетов мы используем параметры, характерные для металлов, например для Al [57].

Слагаемые, пропорциональные $\exp(-z/l_1)$ в величинах (3.9) и (3.10), не влияют на сами температуры, поскольку амплитуды T_{e1} и T_{i1} малы по сравнению с $T_{e,s}$ и $T_{i,s}$. Тем не менее соответствующие слагаемые ответственны за градиенты температур вблизи поверх-

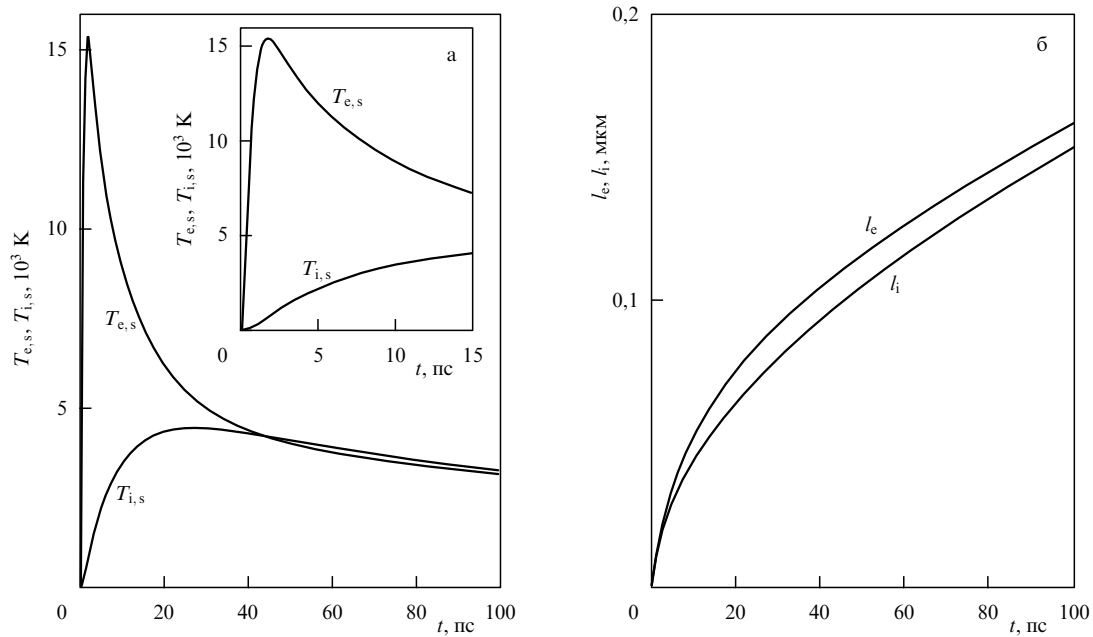


Рис. 8. Динамика нагрева металла лазерным импульсом с длительностью $t_p = 1$ пс и плотностью энергии в импульсе $\Phi = 0,15$ Дж см $^{-2}$. (а) Электронная и решеточная температуры $T_{e,s}$ и $T_{i,s}$ (на вставке — увеличенное изображение начальной стадии процесса). (б) Характерные пространственные масштабы $l_e(t)$ и $l_i(t)$ распределений электронной и решеточной температур. Параметры расчета: $c_e = 0,04035$ Дж см $^{-3}$ К $^{-1}$, $c_i = 2,43$ Дж см $^{-3}$ К $^{-1}$, $\kappa_e = 2,37$ Вт см $^{-1}$ К $^{-1}$, $\kappa_i = 1$ Вт см $^{-1}$ К $^{-1}$, время релаксации $\tau = 1$ пс ($\mu = c_e/\tau$), плотность $\rho = 2,688$ г см $^{-3}$, скрытая теплота испарения $L = 10\,860$ Дж г $^{-1}$, множитель в (3.8) $v_0 = 414\,000$ см с $^{-1}$, энергия активации $T_a = 35\,240$ К, работа выхода в (3.5) $T_u = 49\,300$ К, постоянная Ричардсона $b_0 = 120,4$ А см $^{-2}$ К $^{-2}$, начальная температура $T_\infty = 300$ К, коэффициент поглощения $\alpha = 1,516 \times 10^5$ см $^{-1}$, поглощательная способность $A = 1$.

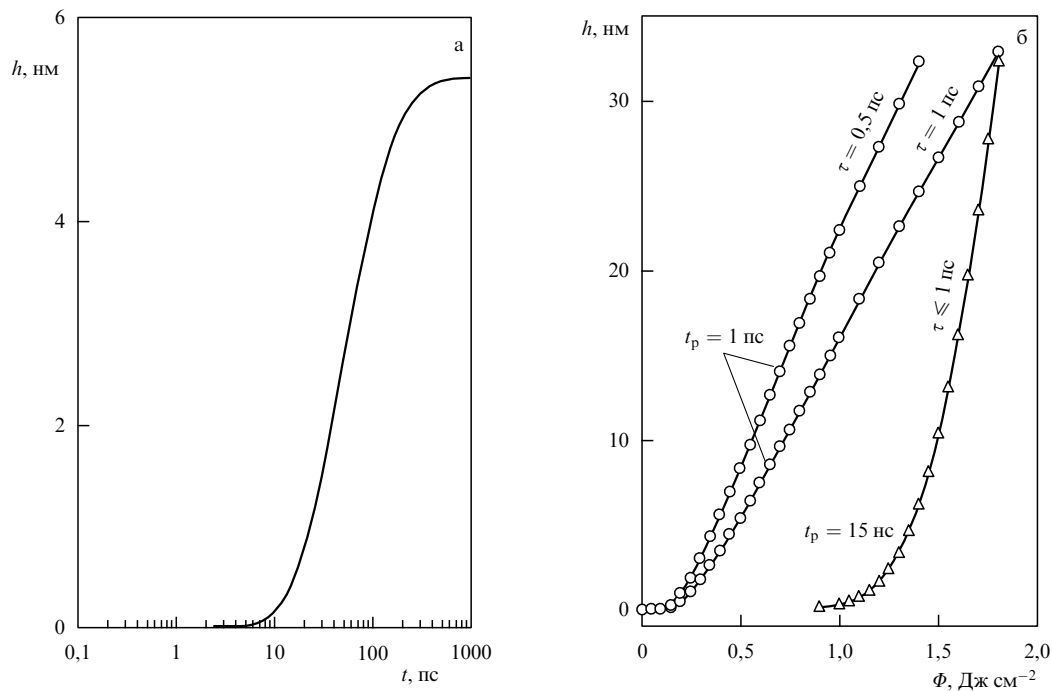


Рис. 9. (а) Толщина удаленного материала как функция времени. Длительность импульса $t_p = 1$ пс, плотность энергии в импульсе $\Phi = 500$ мДж см $^{-2}$. (б) Толщина удаленного за импульс материала как функция плотности энергии в импульсе для одного длинного и двух коротких лазерных импульсов. Параметры расчета указаны на графиках; остальные параметры те же, что и на рис. 8.

ности. Аккуратное исследование распределения температур на масштабах $z < l_l \ll \alpha^{-1}$ (типичные значения $z \approx 10\text{--}30$ нм) требует учета баллистического транспорта электронов; поэтому в дальнейшем мы будем пренебрегать эффектами, связанными с "быстрыми экспонентами" в распределениях температур.

В случае ультракороткого лазерного импульса возникает большая разница в характеристических временах нагрева электронов и решетки, тогда как абляция обычно начинается после лазерного импульса.

Расчеты с помощью упрощенной двухтемпературной модели [47, 48, 53, 58], в которой опущены конвективные

члены $v\nabla T_{e,i}$, не позволяют рассчитать толщину слоя материала, удаленного в результате воздействия лазерного импульса. Для таких расчетов необходимо использовать полную модель (3.1), (3.2) и, кроме того, считать достаточно долго (до времен порядка 10^3 длительности лазерного импульса). Поздняя стадия процесса исследовалась с помощью метода моментов в работе [56].

Пробные функции для температур $T_e(z, t)$ и $T_i(z, t)$ выбирались в следующем виде:

$$T_e = \frac{1}{1 - \alpha l_e} \left[\left(T_{e,s} - \frac{l_e}{\kappa_e} J_e \right) \exp(-\alpha z) - \left(T_{e,s} \alpha l_e - \frac{l_e}{\kappa_e} J_e \right) \exp\left(-\frac{z}{l_e}\right) \right], \quad (3.15)$$

$$T_i = \frac{1}{1 - \alpha l_i} \left[\left(T_{i,s} - \frac{l_i}{\kappa_i} J_i \right) \exp(-\alpha z) - \left(T_{i,s} \alpha l_i - \frac{l_i}{\kappa_i} J_i \right) \exp\left(-\frac{z}{l_i}\right) \right]. \quad (3.16)$$

Такая форма функций автоматически удовлетворяет граничным условиям при $z = 0$ и $z = \infty$. Пробные решения содержат четыре неизвестные функции: характеристические температуры поверхности $T_{e,s}(t)$, $T_{i,s}(t)$ и характеристические масштабы $l_e(t)$, $l_i(t)$. Более детальное описание может включать дополнительные "быстрые" экспоненты и соответствующие предэкспоненциальные множители.

В соответствии с идеей метода введем четыре момента для электронной и решеточной температур:

$$M_0 = \int_0^\infty T_e dz, \quad M_1 = \int_0^\infty T_e z dz, \quad (3.17)$$

$$N_0 = \int_0^\infty T_i dz, \quad N_1 = \int_0^\infty T_i z dz.$$

Дифференциальные уравнения для моментов (3.17) легко найти с помощью интегрирования исходных уравнений (3.1) и (3.2):

$$\begin{aligned} c_e \frac{dM_0}{dt} &= -c_e v T_{e,s} + J_e + I_s - \mu(M_0 - N_0), \\ c_e \frac{dM_1}{dt} &= -c_e v M_0 + \kappa_e T_{e,s} + \frac{I_s}{\alpha} - \mu(M_1 - N_1), \\ c_i \frac{dN_0}{dt} &= -c_i v T_{i,s} + J_i + \mu(M_0 - N_0), \\ c_i \frac{dN_1}{dt} &= -c_i v N_0 + \kappa_i T_{i,s} + \mu(M_1 - N_1). \end{aligned} \quad (3.18)$$

Дальнейший расчет состоит в том, чтобы подставить в (3.17) и (3.18) пробные функции (3.15) и (3.16). В результате мы приходим к системе из четырех обыкновенных дифференциальных уравнений для $T_{e,s}(t)$, $T_{i,s}(t)$ и $l_e(t)$, $l_i(t)$. Эти уравнения довольно громоздкие (мы их здесь не выписываем), однако интегрирование полученной системы уравнений осуществляется быстро. Достаточно сказать, что все представленные ниже расчеты были выполнены за несколько минут с помощью РС Pentium (300 МГц).

На рисунке 8 представлена динамика нагрева металла лазерным импульсом с длительностью $t_p = 1$ пс и плотностью энергии в импульсе $\Phi = 0,15$ Дж см⁻² (форма импульса моделировалась уравнением (2.21)).

Как видно из рис. 8а, в течение лазерного импульса электронная температура T_e "отрывается" от решеточной температуры T_i и достигает максимума в момент $t \approx 1,8$ пс. Характерное время нагрева решетки существенно длиннее (это следует из соотношения $c_i/\mu \gg c_e/\mu = \tau$); фононная температура достигает максимума при $t \approx 27,2$ пс. При этом характерные масштабы l_e и l_i (рис. 8б) увеличиваются со временем приблизительно по закону теплопроводности, т.е. пропорционально $\sqrt{t}$. Для больших времен различие между l_e и l_i становится несущественным, но даже для времен $t \approx 100$ пс различие в масштабах еще заметно: $l_e > l_i$ (поскольку $\kappa_e > \kappa_i$).

Приведенные на рис. 8 результаты показывают, что метод правильно отражает качественные особенности задачи, найденные, например, в работе [53]. Имеется, однако, и существенное преимущество: метод моментов позволяет быстро вычислять позднюю стадию процесса, что существенно для описания абляции. Из рисунка 9а видно, что абляция завершается на временах порядка 1 нс (это примерно в 10^3 раз длиннее лазерного импульса). В традиционных экспериментах измеряется толщина слоя аблированного за импульс материала как функция плотности энергии в импульсе. Именно эту зависимость трудно рассчитать обычными численными методами.

Типичный эффект зависимости кинетики абляции от длительности лазерного импульса иллюстрирует рис. 9б. Для длинного (наносекундного) лазерного импульса абляция нечувствительна к скорости обмена энергией между решеткой и электронами. При $\tau \leq 1$ пс кривые совпадают с результатами, следующими из чисто тепловой модели абляции с единой температурой электронов и решетки. Для коротких (пикосекундных) лазерных импульсов соответствующие кривые чувствительны к характерному времени релаксации τ . При $\tau \rightarrow 0$ (случай чисто тепловой модели) кривые демонстрируют слишком быстрый рост толщины аблированного слоя по сравнению с экспериментальными зависимостями (обсуждение этого вопроса см. в [32]).

Из рисунка 9б хорошо виден другой известный эффект: уменьшение порога абляции при укорочении лазерного импульса [10]. Таким образом, метод моментов правильно передает все качественные стороны задачи. Вычисления с помощью этого метода выполняются очень быстро, что позволяет использовать его для анализа экспериментальных данных.

4. Гидродинамическая модель

4.1. Абляция при высоких интенсивностях излучения

Как отмечалось, описанная выше простая модель испарения пригодна при температурах, значительно меньших критической, когда существует резкая (масштаба межатомных расстояний) граница между паром и конденсированной фазой, а плотность пара много меньше плотности конденсированного вещества. С ростом температуры резкая межфазная граница размывается в макроскопический переходный слой, структуру и динамику которого можно описать полной системой уравнений гидродинамики. Эта система уравнений должна быть дополнена уравнением состояния и данными о теплоемкости, теплопроводности и электропроводности вещества в широкой области фазовой диаграммы, включающей критическую точку и двухфазную область.

Последовательная теория указанных свойств в настоящее время не разработана. Для получения необходимой информации в работах [59, 60] предложено использовать экспериментальные данные. Достаточно полные прямые измерения уравнения состояния и проводимости в околокритической области в условиях статических экспериментов выполнены для ртути и щелочных металлов, имеющих низкие критические температуры [61–67]. Для большинства металлов приходится использовать косвенную информацию, которую удается извлечь из экспериментов по динамическому сжатию в сильных ударных волнах [68–71]. Для газодинамических расчетов обычно применяют построенные на основе экспериментальных данных полуэмпирические уравнения состояния, аналогичные предложенным в работах [71–74].

Одномерная гидродинамическая модель для "сквозного" численного расчета лазерной абляции построена в работе [75]. Для описания свойств вещества в околокритической области использовались экспериментальные данные по уравнению состояния и проводимости. В области высоких температур и малых плотностей применялось уравнение состояния идеальной плазмы с равновесной ионизацией, рассчитанной по приближенному методу [76]. При плотностях выше нормальной ($\rho \geq \rho_0$), соответствующих твердому металлическому состоянию, давление задавалось двучленным интерполяционным уравнением состояния [76].

Наиболее полные экспериментальные данные по уравнению состояния в околокритической области имеются для ртути [61], поэтому подробные расчеты абляции проводились для этого металла. Для других веществ авторы работы [75] использовали принцип соответственных состояний [77], согласно которому параметры, характеризующие конкретное вещество, выпадают из любого уравнения состояния, содержащего два таких параметра, если перейти к приведенным (отнесенным к соответствующим критическим значениям) переменным. Как отмечалось в [78], этот принцип хорошо выполняется для металлов; точность его повышается, если металлы относятся к одной группе Периодической системы.

Для проведения "сквозного" расчета необходимо задать коэффициенты теплопроводности и поглощения. Основной вклад в теплопроводность плотной плазмы вносит электронная компонента. Соответствующий коэффициент теплопроводности κ_e связан со статической проводимостью $\sigma(0)$ законом Видемана – Франца:

$$\kappa_e = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k}{e} \right)^2 T \sigma(0), \quad (4.1)$$

и рассчитывался по экспериментально измеренной [61–67] статической проводимости.

Монохроматический коэффициент поглощения связан с высокочастотной проводимостью $\sigma(\omega)$ соотношением

$$\alpha_\omega = \frac{4\pi \sigma(\omega)}{c [1 - 4\pi \sigma(\omega)/v]^{1/2}}, \quad (4.2)$$

где v — эффективная частота столкновений, ω — частота лазерного излучения. Таким образом, для определения коэффициента поглощения α_ω необходимо знать высокочастотную проводимость $\sigma(\omega)$, для которой имеются лишь весьма ограниченные экспериментальные данные.

В работе [75] высокочастотная проводимость $\sigma(\omega)$ рассчитывалась по экспериментально измеренной статической проводимости $\sigma(0)$. Предполагалось, что проводимости $\sigma(\omega)$ и $\sigma(0)$ связаны между собой тем же соотношением, что и в случае разреженной плазмы:

$$\sigma(\omega) = \frac{v^2}{v^2 + \omega^2} \sigma(0). \quad (4.3)$$

Результаты измерений статической проводимости аппроксимировались формулой [63, 79]

$$\sigma(0) = \frac{e^2 n_e}{mv} \exp \left(-\frac{U(\rho)}{T} \right). \quad (4.4)$$

Здесь n_e — величина порядка концентрации электронов в металле при нормальных условиях, а $U(\rho)$ имеет смысл ширины запрещенной зоны в электронном спектре. Эффективная частота столкновений, как и в нормальных металлах, предполагалась зависящей от плотности и температуры: $v \sim v_F l^{-1} \sim T n^{1/3}$.

Задача об одномерном разлете плотной металлической плазмы под действием импульса неодимового лазера с интенсивностью $1-10$ ГВт см⁻² и длительностью $10-100$ нс численно решена в работе [75]. При таких условиях сжатие металла за фронтом ударной волны составляет примерно $1,1-1,2$. Ширина ударно сжатого слоя возрастает со временем, поскольку ударная волна опережает тепловую, играющую роль поршня. Основное поглощение света происходит в узком слое вблизи поверхности, где $\text{Re} \varepsilon(\omega) = 0$. Расчет показывает, что диэлектрическая постоянная и гидродинамические параметры имеют в этом слое весьма резкие градиенты. Впереди поглощающего слоя давление постоянно. Структура поглощающего слоя становится стационарной (в сопутствующей системе координат) с момента отрыва ударной волны от тепловой.

Интересно заметить, что при интенсивностях порядка $5q_0 = 5\rho_c (RT_c)^{3/2}$ (где R — газовая постоянная, а индексом "с" отмечены значения величин в критической точке), которым соответствует температура в поглощающем слое, несколько превышающая критическую, с металлической фазой граничит тонкий слой конденсированного диэлектрика. Толщина диэлектрического слоя при этой интенсивности порядка 10^{-3} см. С увеличением интенсивности толщина диэлектрического слоя уменьшается и при $q \approx 50q_0$ он полностью исчезает. Исчезновение диэлектрического слоя объясняется высокой температурой прилегающего к нему слоя плазмы. Такие же закономерности наблюдаются в расчетах, проведенных с другими частотами излучения и длительностями лазерного импульса.

С ростом интенсивности и длительности импульса оптическая толщина поглощающего слоя увеличивается и достигает нескольких единиц. Это соответствует малой (несколько процентов) отражательной способности мишени. Из расчетов следует, что структура зоны поглощения и экранировка поверхности мишени устанавливаются очень быстро, что оправдывает квазистационарный подход к задаче о высокотемпературной лазерной абляции.

4.2. Абляция под действием ультракоротких лазерных импульсов

Рассмотрим более подробно абляцию металла под действием лазерного импульса фемтосекундного диапа-

зона. Эта проблема приобрела особую актуальность в последние несколько лет в связи с широким применением фемтосекундных импульсов в технологии и медицине (см., например, [4–7, 10, 80, 81]).

В металлах лазерное излучение поглощается в основном электронами проводимости. Поглощенная в скин-слое энергия излучения распространяется в глубь образца посредством электронной теплопроводности. Одновременно происходит передача энергии от электронов кристаллической решетке. Этот процесс идет медленно из-за большого различия в массах электронов и ионов или, что то же самое [82], вследствие большой разницы между фермиевской скоростью электронов и скоростью звука. Поскольку электроны в металле вырождены и их теплоемкость мала, электронная температура во время действия лазерного импульса может быть намного выше, чем температура равновесного металла. Перегрев электронов относительно решетки приводит к ряду интересных особенностей в электронной эмиссии [83–85] и тепловом излучении [86–88] металлов, поглощающих ультракороткие лазерные импульсы.

Во время действия ультракороткого лазерного импульса нагревание кристаллической решетки сравнительно невелико. На этой стадии движением вещества можно пренебречь. Как отмечалось в работе [85], движение вещества начинает играть роль на временах порядка характерного времени обмена энергией между электронами и ионами, когда волна разрежения догоняет электронную тепловую волну. Действительно, электронная тепловая волна движется внутри металла по закону $X_T \sim \sqrt{\chi_e t} \sim v_e \sqrt{\tau_e t}$, где $\chi_e \sim v_e^2 \tau_e$ — электронная температуропроводность, а τ_e — время свободного пробега электронов.

Гидродинамическое возмущение, распространяющееся по закону $X_h \sim ct$, догоняет тепловую волну в момент времени $t^* \sim \tau_e M/m \sim \tau_{e,i}$, где M и m — массы иона и электрона соответственно, а $\tau_{e,i}$ — время обмена энергией между электронами и ионами. В металлах, имеющих нормальную плотность, это время составляет 1–10 пс. В результате к началу гидродинамического движения поверхностный слой мишени толщиной $l_0 \sim \max(\delta, \sqrt{\chi_e \tau_{e,i}})$ оказывается нагретым до температуры $T_0 \sim Q/l_0 c_v$, где δ — глубина скин-слоя, χ — электронная температуропроводность, Q — энергия, поглощенная на единицу поверхности, c_v — теплоемкость единицы объема. В типичных экспериментах с мощными субпикосекундными импульсами (см., например, [90–92]) толщина нагретого слоя составляет порядка 100 нм, а температура — порядка нескольких тысяч градусов.

Таким образом, в условиях мгновенного нагрева вместо обычной задачи о распространении фронта абляции следует решать более простую задачу об адиабатическом разлете предварительно нагретого слоя вещества. Отметим, что существенный на стадии нагревания отрыв электронной температуры от температуры решетки на стадии разлета не играет роли. Поэтому движение вещества можно описывать однотемпературной системой уравнений газовой динамики. Как будет видно из дальнейшего, решение этой системы уравнений существенно зависит от уравнения состояния вещества и начальной энтропии горячего слоя. Если энтропия такова, что адиабата расширяющегося вещества попадает на фазовой диаграмме в двухфазную область, то

течение становится качественно отличным от обычной волны разрежения в идеальном газе. В частности, в разлетающемся веществе формируется слой жидкости с очень резкими границами.

Простейшая модель разлета мгновенно нагретого поверхностного слоя рассматривалась в работах [93–95]. Предполагалось, что однородный слой толщиной l_0 , нагретый до температуры T_0 , нанесен на недеформируемую твердую подложку. Начальная плотность вещества равнялась нормальной плотности твердого тела ρ_0 , а начальное давление определялось уравнением состояния. Нагретый слой разлетался в вакуум. При этом считалось, что локальное термодинамическое равновесие в веществе не нарушается в процессе разлета (некоторые замечания о возможном влиянии неравновесности будут сделаны ниже). Для численных расчетов в [93–95] использовались заданные в виде таблиц широкодиапазонные уравнения состояния [71, 72].

На рисунке 10 представлена фазовая диаграмма алюминия в переменных (p, ρ) . Изменение состояния вещества в процессе расширения следует адиабате, проходящей через начальную точку (p_a, ρ_a) . Нас интересует случай, когда адиабата расширения пересекает бинадаль в некоторой точке (p_c, ρ_c) на плоскости (p, ρ) и входит в двухфазную область. Важнейшей особенностью этого случая является скачкообразное уменьшение скорости звука в точке пересечения адиабаты с бинадалью. Вычисляя с помощью табличного уравнения состояния производную $\gamma(p) = (d \ln p / d \ln \rho)_S$, легко видеть, что в окрестности точки (p_c, ρ_c) в однофазной области $\gamma(p) \gg 1$, тогда как в двухфазной области $\gamma(p) \ll 1$. Резкое изменение скорости звука приводит к радикальной перестройке структуры течения.

Рассмотрим начальную стадию расширения: $t < l_0/c_0$, где c_0 — скорость звука в веществе с плотностью ρ_0 и температурой T_0 . На этой стадии наличие подложки никак не влияет на структуру течения, и расширение описывается центрированной волной разрежения [96, 76]. Течение автомодельно и зависит от переменной $\xi = z/t$. Время t отсчитывается от начала разлета, а координата z от внешнего края нагретого слоя. Ось z направлена в сторону вакуума. При таком выборе направления оси z нетривиальные решения уравнений газовой динамики существуют, если выполнено

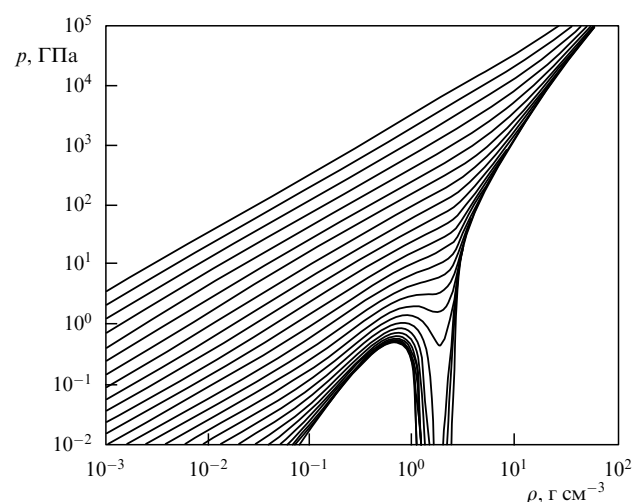


Рис. 10. Фазовая диаграмма алюминия в переменных (p, ρ) .

соотношение [96, 76] $\xi = u - c$, где u — скорость течения, c — скорость звука. Это решение можно представить уравнением

$$u(\xi) = -I(\xi) = \int_{\rho}^{\rho_0} \frac{c(\rho)}{\rho} d\rho. \quad (4.5)$$

Здесь под $c(\rho)$ понимается скорость звука на адиабате $p = p(\rho)$.

Уравнение (4.5) в неявном виде определяет авто-модельные профили термодинамических переменных и скорости в центрированной волне разрежения. На рисунке 11 показаны профили плотности в волне разрежения при различных начальных температурах. Характерной особенностью приведенных профилей является наличие плато, заканчивающегося с вакуумной стороны резким скачком плотности. Эту особенность легко понять, если вместо реальной изэнтропы рассмотреть следующую упрощенную модель [94, 95].

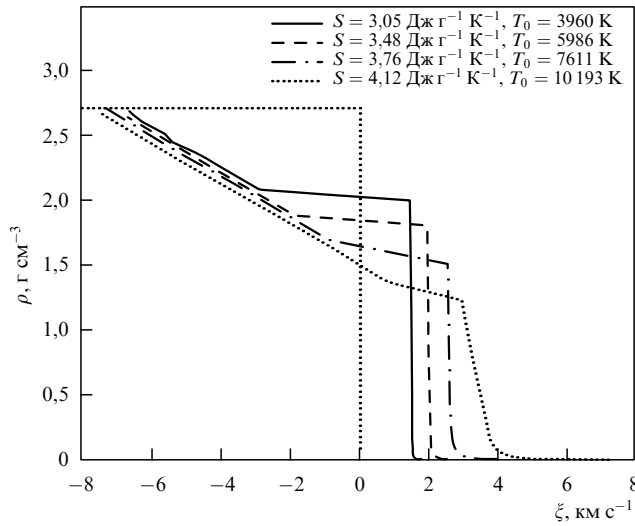


Рис. 11. Профили плотности в волне разрежения при различных начальных температурах (значения энтропии и начальной температуры указаны на рисунке).

Предположим, что в конденсированной фазе (слева от точки (p_e, ρ_e)) изэнтропу можно аппроксимировать степенной формулой $p = C\rho^{\gamma_1}$ с показателем $\gamma_1 \gg 1$, а в двухфазной области — аналогичной формулой с показателем $\gamma_2 \ll 1$. При степенной изэнтропе уравнения газодинамики принимают простой вид:

$$Nc_t + cu_z + Nc_z u = 0, \quad u_t + uu_z + Ncc_z = 0, \quad (4.6)$$

где $N = 2/(\gamma - 1)$, а индексы t и z обозначают частные производные по соответствующим переменным. В авто-модельном случае система уравнений (4.6) записывается как

$$cu' + N(u - \xi)c' = 0, \quad (u - \xi)u' + Ncc' = 0 \quad (4.7)$$

(штрихом обозначены производные по авто-модельной переменной ξ).

Нетривиальные решения уравнений (4.7) получаются, если детерминант системы равен нулю. Это условие имеет вид

$$(u - \xi)^2 = c^2 \quad \text{или} \quad \xi = u \pm c.$$

В нашем случае, как отмечалось выше, $\xi = u - c$. Подставляя это соотношение в систему уравнений (4.7), находим общее решение [96, 76]:

$$u = \frac{N\xi}{N+1} + A, \quad c = -\frac{\xi}{N+1} + A, \quad (4.8)$$

в котором A — произвольная постоянная, определяемая из граничных условий.

Рассмотрим соответствующий конденсированной фазе участок 1 изэнтропы, на котором $\gamma = \gamma_1$. Ему отвечает центрированная волна разрежения, распространяющаяся по покоящемуся однородному веществу. Определяя из этого условия постоянную A , получаем

$$u_1(\xi) = \frac{N_1(\xi + c_0)}{N_1 + 1}, \quad c_1(\xi) = \frac{N_1 c_0 - \xi}{N_1 + 1}. \quad (4.9)$$

Участок 1 центрированной волны разрежения располагается на отрезке $-c_0 < \xi < \xi_{1e}$ и граничит с невозмущенным нагретым веществом по характеристике $\xi = -c_0$. Другая граница участка 1 расположена в точке ξ_{1e} , которой на плоскости (p, ρ) соответствует точка (p_e, ρ_e) . В этой точке участок 1 сшивается с участком 2, которому отвечает двухфазная среда с показателем адиабаты γ_2 . При переходе через точку (p_e, ρ_e) из однофазной области в двухфазную скорость звука скачком уменьшается от значения c_{1e} до значения c_{2e} .

Как уже отмечалось, в рассматриваемой волне разрежения выполняется равенство $\xi = u - c$, поэтому

$$\xi_{1e} = u_{1e} - c_{1e}, \quad \xi_{2e} = u_{2e} - c_{2e}. \quad (4.10)$$

Поскольку скорость течения в точке сшивания непрерывна ($u_{1e} = u_{2e} = u_e$), из равенств (4.10) следует, что $\xi_{2e} > \xi_{1e}$, т.е. участки 1 и 2 центрированной волны разрежения нельзя сшить друг с другом непосредственно. Между ними должна располагаться область однородного течения.

Таким образом, точке (p_e, ρ_e) на плоскости (p, ρ) соответствует конечный отрезок — область плато — на плоскости (ξ, ρ) . Из (4.10) видно, что ширина плато равна

$$\xi_{2e} - \xi_{1e} = c_{1e} - c_{2e} \approx c_{1e}.$$

Определяя из условий сшивания постоянную A в (4.8) для участка 2 волны разрежения и полагая $c_{2e} \approx 0$, $N_2 = -2$, получаем

$$u_2(\xi) \approx 2\xi - N_1(c_0 - c_{1e}), \quad c_2(\xi) \approx \xi - N_1(c_0 - c_{1e}). \quad (4.11)$$

Из соотношений (4.11) и уравнения изэнтропы следует выражение для ρ :

$$\rho_2(\xi) \approx \rho_e \left[1 + \frac{\xi - \xi_{2e}}{c_{2e}} \right]^{-2}, \quad (4.12)$$

где ρ_e — плотность вещества в области плато. Вследствие малости скорости звука в двухфазной области c_{2e} плотность вещества на участке 2 быстро убывает при $\xi > \xi_{2e}$.

До сих пор речь шла о разлете полубесконечного, однородно нагретого слоя. Если слой имеет конечную толщину l_0 и нанесен на несжимаемую подложку, волна разрежения достигает подложки в момент времени

$t_r = l_0/c_0$ и отражается. Отраженная волна с текущей координатой $z_r(t)$ достигает области плато в момент времени t_f , который можно определить, интегрируя уравнение отраженной характеристики $dz_r/dt = u + c$. В случае степенной аппроксимации изэнтропы несложный расчет дает

$$\frac{t_f}{t_r} = \left(\frac{Nc_0 + l_0/t_r}{Nc_0 - \xi_{1c}} \right)^{(N+1)/2}.$$

При $t > t_f$ плотность вещества за отраженной волной со временем убывает, тогда как на плато она остается постоянной и равной ρ_e . К моменту времени $t \approx t_f$ в веществе за отраженной волной уже произошел фазовый переход и вещество находится в двухфазном состоянии. При этом градиент давления резко уменьшается и происходит "замораживание" движения: устанавливается режим разлета по инерции. В момент "замораживания" останавливается движение границы между плато и двухфазной областью по лагранжевой координате, т.е. прекращается аккумуляция вещества областью плато. Плотность вещества в двухфазной области монотонно уменьшается и становится ниже плотности в области плато.

Таким образом, асимптотически устанавливается следующая структура течения. Область плато превращается в тонкую оболочку с плотностью ρ_e , движущуюся с постоянной скоростью. За оболочкой следует область двухфазной среды, в которой скорость линейно зависит от координаты z (течение с однородной деформацией), а плотность вещества падает со временем.

Описанная картина иллюстрируется прямым численным решением одномерной системы уравнений газовой динамики. Полученные в результате расчета профили плотности вещества и скорости представлены на рис. 12 и 13. Расчет выполнен для слоя алюминия с начальной толщиной 100 нм и начальной температурой 4000 К, нанесенного на холодную недеформируемую подложку. Уравнение состояния алюминия рассчитывалось по методике, описанной в [71]. Плотность жидкой оболочки равнялась примерно 2 г см^{-3} и оставалась постоянной в течение нескольких наносекунд. Толщина оболочки также была постоянной и равнялась примерно 70 нм.

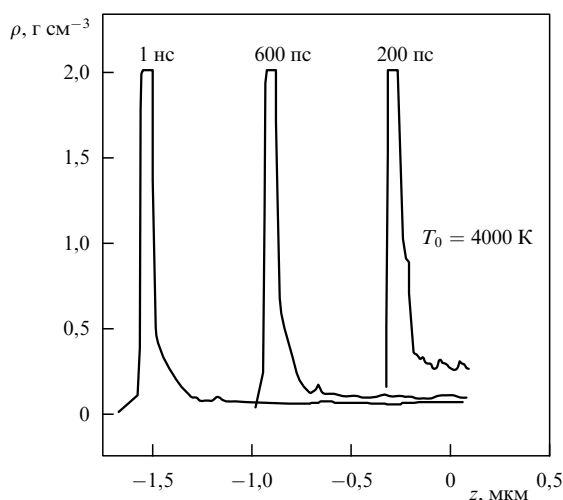


Рис. 12. Профиль плотности вещества.

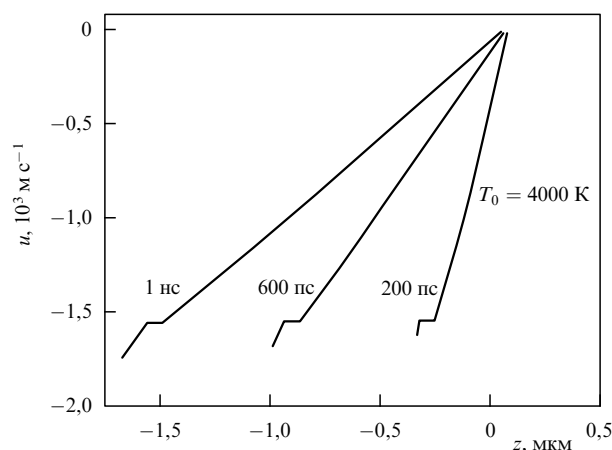


Рис. 13. Профиль скорости течения.

Двухфазная область представляла собой пар с каплями жидкости.

Проведенный расчет является грубой моделью разлета алюминиевой пленки, нагретой ультракоротким лазерным импульсом, который экспериментально изучен в работах [90–92]. Интересным результатом этих работ стало наблюдение колец Ньютона при освещении разлетающейся пленки зондирующим лазерным пучком. Для появления колец Ньютона в разлетающемся облаке необходимо иметь две отражающие поверхности. Исходя из описанной выше картины разлета, можно предположить, что одной из таких поверхностей может быть внешняя граница жидкой оболочки, а второй — холодный внутренний слой мишени. При этом надо допустить, что оболочка слабо поглощает зондирующее излучение. Это допущение представляется правдоподобным из-за малой толщины оболочки и снижения электронной концентрации в расплавленном металле при расширении [93].

5. Фотофизическая абляция

Приведенные выше механизмы лазерной абляции можно классифицировать как механизмы поверхностного и объемного удаления вещества. Эти механизмы могут усложняться вследствие тех или иных физико-химических процессов в объеме или на поверхности твердого тела. В этой связи представляет интерес исследование механизма так называемой фотофизической лазерной абляции [29, 97–101], обусловленной электронным возбуждением вещества.

Идея, лежащая в основе механизма фотофизической абляции, связана с модификацией энергии активации для удаления электронно-возбужденной частицы. Хотя такого рода явления хорошо изучены при диссоциации сложных органических молекул (см., например, [102]), их реализация при абляции твердых веществ затруднительна в связи с быстрой релаксацией электронного возбуждения.

Достаточно простая модель фотофизической абляции следует из рассмотрения четырехуровневой модели [99]. Предполагается, что при поглощении кванта с энергией $\hbar\omega$ система переходит из основного состояния N_0 в возбужденное состояние N_1 , из которого в дальнейшем она быстро (соответствующее время релаксации

$\tau_1 \rightarrow 0$) переходит в состояние N^* , отвечающее "долгоживущему" синглетному или триплетному состоянию. Подобная схема позволяет исключить эффекты стимулированной эмиссии, которые не наблюдаются при абляции многих широкозонных материалов и органических соединений. Предполагается также, что система в состоянии N^* может поглотить второй квант $\hbar\omega$ (сечения поглощения $\sigma_{01}(N_0 \rightarrow N_1)$ и $\sigma_{12}(N^* \rightarrow N_2)$ различны). Время релаксации $\tau_2(N_2 \rightarrow N^*)$ считается малым по сравнению со временем термической релаксации τ_T . Параметр $s = \sigma_{12}/\sigma_{01}$ описывает эффекты наведенного поглощения (или просветления). Такого рода схемы используются, например, при анализе процессов возбуждения – релаксации в сложных органических веществах [103].

Система уравнений, описывающих абляцию, включает теперь три уравнения: для концентрации возбужденных частиц N^* , интенсивности излучения I и температуры T , а именно

$$\frac{\partial N^*}{\partial t} = v \frac{\partial N^*}{\partial z} + (N - N^*) \frac{I\sigma_{01}}{\hbar\omega} - \frac{N^*}{\tau_T}, \quad (5.1)$$

$$\frac{\partial I}{\partial z} = -I\sigma_{01}[N + (s - 1)N^*], \quad (5.2)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = v \frac{\partial T}{\partial z} + \chi \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \left(I\sigma_{01}s + \frac{\hbar\omega}{\tau_T} \right) \frac{N^*}{c\rho}. \quad (5.3)$$

Входящая в уравнения (5.1)–(5.3) скорость движения фронта абляции $v = v(t)$ определяется как

$$v = \left(1 - \frac{N_s^*}{N} \right) v_0 \exp\left(-\frac{E}{T_s}\right) + \frac{N_s^*}{N} v_0^* \exp\left(-\frac{E^*}{T_s}\right), \quad (5.4)$$

где E и E^* — энергии активации, необходимые для удаления из вещества невозбужденной и возбужденной частиц, N — концентрация поглощающих частиц, индекс "s", как и прежде, используется для обозначения величин на фронте абляции ($z = 0$).

Граничные условия имеют вид

$$\begin{aligned} \chi \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z=0} &= H \left(1 - \frac{N_s^*}{N} \right) v_0 \exp\left(-\frac{E}{T_s}\right) + \\ &+ H^* \frac{N_s^*}{N} v_0^* \exp\left(-\frac{E^*}{T_s}\right), \end{aligned} \quad (5.5)$$

$$I \Big|_{z=0} = I(t) \exp \left[-\alpha_g \int_0^t v(t_1) dt_1 \right], \quad (5.6)$$

$$N^* \Big|_{z=\infty} = 0. \quad (5.7)$$

Граничное условие (5.6) учитывает экранировку излучения парами аблированного вещества.

Как легко понять, основной эффект фотофизической абляции возникает при условии $E^* \ll E$, когда второе слагаемое в (5.4) существенно превышает первое. Особенно привлекателен случай высоких энергий активации, когда $E = 3-6$ эВ и обычная тепловая абляция требует очень высоких температур. Эффект сильно зависит от интенсивности лазерного импульса и от времени термической релаксации τ_T . Примеры практических вычислений можно найти в работах [97–101].

В случае лазерного импульса с длительностью около 10 нс (типичное значение для эксимерных лазеров) фотофизическая абляция происходит, например, когда $E^* = 1-1,5$ эВ, а $E = 3-6$ эВ. При этом, однако, требуется, чтобы время релаксации τ_T составляло сотни пикосекунд. Если же время релаксации τ_T составляет десятки пикосекунд, то фотофизически удаляется лишь тонкий поверхностный слой в начале импульса, тогда как последующая абляция происходит чисто тепловым образом [101]. В случае же короткого лазерного импульса эффект фотофизической абляции хорошо выражен даже при относительно низкой энергии активации ($E \approx 1,5$ эВ), если при этом все же выполняется условие $E^* \ll E$ (рис. 14).

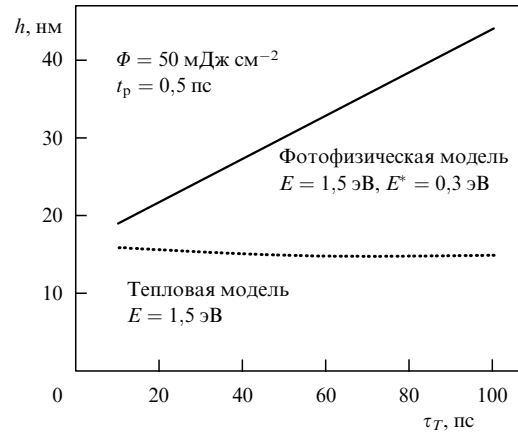


Рис. 14. Толщина слоя удаленного за импульс материала для тепловой и фотофизической моделей [101]. Теплофизические параметры материала имеют типичные значения, типичные для некоторых полимеров (полиимида).

Согласно работе [104] фотофизический механизм, возможно, наблюдается при лазерной абляции пористого кремния. Как показано в этой работе, скорость абляции пористого кремния излучением с длиной волны 1064 нм была незначительной при использовании импульса с энергией 400 мДж/см². В то же время добавление синхронизованного импульса с длиной волны 532 нм и энергией всего 10 мДж/см² приводило к резкому увеличению фотовозбуждения пористого кремния и к ускорению абляции. Авторы [104] считают, что они наблюдали эффективную лазерную абляцию возбужденных состояний.

Дополнительные возможности для уменьшения энергии активации (в том числе возбужденных состояний) связаны с напряжениями, развивающимися при лазерном нагреве в твердом теле [105, 106]. Не исключены также объемные процессы, обусловленные фотохимическими реакциями [107–110]. Анализ нетепловых моделей абляции затруднителен в связи с отсутствием детальных экспериментальных сведений о динамике процесса. В то же время интегральные кривые можно одинаково хорошо объяснить, исходя из разных моделей.

6. Газодинамика трехмерного разлета пара при лазерной абляции

До сих пор рассматривалось одномерное расширение пара при лазерном испарении конденсированного веще-

ства. Такое рассмотрение соответствует начальной стадии процесса, когда толщина парового слоя значительно меньше размера фокального пятна. По мере расширения пара его движение приобретает трехмерный характер. Форма парового облака и угловое распределение потока испаренного вещества зависят от режима испарения и формы фокального пятна. Они, в свою очередь, определяют профиль толщины пленки, образующейся при лазерном напылении.

Вопрос об угловом распределении разлетающихся продуктов лазерной абляции достаточно подробно изучался как экспериментально, так и теоретически (см., например, [111–119]). Но почти во всех теоретических работах расширение пара предполагалось изотермическим, что не согласуется ни с экспериментом, ни с численными расчетами [118–122]. Более близкий к действительности адиабатический разлет исследован в работе [116]. Однако анализ, выполненный в этой работе, относится к частному случаю осесимметричного течения пара, которое часто не выполняется в экспериментах.

Следует заметить, что начальная асимметрия испаренного облака не "забывается" в процессе его расширения. Напротив, как будет видно из дальнейшего, форма облака на поздних стадиях разлета и профиль осаждаемой пленки определяются именно начальной асимметрией. Например, эксперименты [113–115] и многие другие показывают, что в случае эллиптического пятна фокусировки на подложке образуется пятно осажденного материала также эллиптической формы, но с осями, повернутыми на угол 90° (так называемый flip-over effect). Понятно, что такого рода эффекты не могут быть объяснены в рамках осесимметричной модели.

Отметим, что пространственная структура парового (плазменного) облака, образованного у поверхности твердой мишени под действием наносекундного лазерного импульса, детально исследована еще в 60-е годы. Было установлено (см., например, [118]), что непосредственно у поверхности мишени образуется плотное ($n > 10^{21} \text{ см}^{-3}$) облако испаренного материала, размер которого растет со временем. Увеличение облака связано в основном с испарением материала мишени и резко замедляется после окончания импульса. Затем видимая граница плотного облака начинает смещаться обратно к поверхности из-за расширения внешних слоев в вакуум.

Рассмотрим процесс расширения парового облака более подробно. Поскольку плотность испаренного материала высокая, будем описывать движение пара уравнениями газовой динамики. Как показано в [118], при достаточно высоких интенсивностях паровое облако окружено разреженной плазменной оболочкой, внешний слой которой составляют электроны, а внутренний — ионы. Из-за малой массы плазменная оболочка практически не влияет на динамику расширения плотного ядра.

Описанное ниже исследование трехмерного разлета пара основано на частном решении уравнений газовой динамики, которое описывает течения с однородной деформацией [123]. Одномерные течения этого типа (скорость пропорциональна расстоянию от центра симметрии) рассматривались в работе [124]. В работе [123] исследовался общий трехмерный случай и показано, что систему уравнений газодинамики при определенных условиях можно свести к системе обыкновенных дифференциальных уравнений, описывающих движение точки

в девятимерном пространстве. Позже аналогичный результат был представлен в работе [125]. В ряде частных случаев система уравнений, полученных в [123], была проинтегрирована аналитически [128] либо численно [116, 126, 127, 129]. Качественное исследование этой системы уравнений выполнено в [130].

Частные решения уравнений рассматриваемого типа могут быть получены для широкого класса начальных условий. Простейшие из таких решений иногда использовались при анализе экспериментальных данных по лазерному нагреванию плазмы и лазерной абляции [114, 117, 126]. При этом обычно предполагалось, что температура в облаке не зависит от координат. Как отмечалось выше (см. также [131]), такая постановка задачи не вполне корректна. Поскольку нас интересует в основном движение пара после окончания лазерного импульса, более близким к реальности и корректным физически представляется предположение об изэнтропичности течения пара, принятое в работе [116]. Этой постановке задачи мы и будем следовать.

6.1. Эволюция формы облака

Предположим, что время образования облака (близкое к длительности лазерного импульса) много меньше времени его разлета. По этой причине расширение облака в вакуум можно рассматривать независимо от процесса его формирования. Будем считать, что фокальное пятно имеет эллиптическую форму с полуосями X_0 и Y_0 . Разлет облака испаренного материала можно моделировать адиабатическим расширением трехосного газового эллипсоида, полуоси которого в начальный момент равны X_0 , Y_0 и $Z_0 \approx c\tau_1$, где τ_1 — длительность лазерного импульса, c — начальная скорость звука в испаренном материале.

Расширение эллипсоида описывается уравнениями газовой динамики:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \mathbf{v}) &= 0, \\ \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \nabla) \mathbf{v} + \frac{1}{\rho} \nabla p &= 0, \\ \frac{\partial S}{\partial t} + \mathbf{v} \nabla S &= 0. \end{aligned} \quad (6.1)$$

Испаренное вещество будем описывать уравнением состояния идеального газа с показателем адиабаты $\gamma = c_p/c_v$. Интересующее нас частное решение уравнений (6.1) имеет вид

$$r_i(t) = F_{ik}(t) r_k(0), \quad i = x, y, z. \quad (6.2)$$

Здесь $r_i(t)$ — координаты газовой частицы и по повторяющимся индексам производится суммирование. Если пренебречь вращением эллипсоида, матрица $F_{ik}(t)$ принимает диагональную форму:

$$F_{ik} = \begin{pmatrix} \frac{X(t)}{X_0} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{Y(t)}{Y_0} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{Z(t)}{Z_0} \end{pmatrix}. \quad (6.3)$$

Можно показать [130], что для адиабатических движений газа вида (6.2) система уравнений газовой динамики

(6.1) сводится к системе обыкновенных дифференциальных уравнений при условии, что плотность и давление газа могут быть представлены в виде

$$\begin{aligned} p(\mathbf{r}, t) &= h(t) H(\chi), \quad \rho(\mathbf{r}, t) = f(t) \frac{dH}{d\chi}, \\ \chi &= g_{ik} r_i(0) r_k(0), \\ f(t) &= A \det^{-1} F_{ik}, \quad h(t) = B \det^{-\gamma} F_{ik}, \end{aligned} \quad (6.4)$$

где A и B — константы, а g_{ik} — постоянная симметричная матрица.

Преобразуя (6.1) с учетом (6.2)–(6.4), получаем систему обыкновенных дифференциальных уравнений для матричных элементов $X(t)$, $Y(t)$ и $Z(t)$, которую удобно записать как систему уравнений движения точки в классической механике:

$$\begin{aligned} \ddot{X} &= -\frac{\partial U}{\partial X}, \quad \ddot{Y} = -\frac{\partial U}{\partial Y}, \quad \ddot{Z} = -\frac{\partial U}{\partial Z}, \\ U &= \frac{5\gamma - 3}{\gamma - 1} \frac{E}{M} \left(\frac{X_0 Y_0 Z_0}{XYZ} \right)^{\gamma-1}, \\ E &= (\gamma - 1) \int p(\mathbf{r}, 0) dV, \quad M = \int \rho(\mathbf{r}, t) dV. \end{aligned} \quad (6.5)$$

Запишем начальные условия для системы уравнений (6.5)

$$\begin{aligned} X(0) &= X_0, \quad Y(0) = Y_0, \quad Z(0) = Z_0, \\ \dot{X}(0) &= \dot{Y}(0) = \dot{Z}(0) = 0. \end{aligned} \quad (6.6)$$

В (6.6) предполагается, что начальная кинетическая энергия пара много меньше его тепловой энергии.

Уравнения (6.5) в общем случае должны решаться численно. Примеры численного интегрирования таких уравнений можно найти в работах [114, 116, 117, 125–127]. В работе [128] показано, что при $\gamma = 5/3$ (в терминах уравнений механики (6.5) это соответствует потенциалу, который является однородной функцией координат степени -2) система уравнений (6.5) имеет дополнительный интеграл, позволяющий в ряде случаев выполнить интегрирование этой системы в квадратурах.

Перейдем к численному интегрированию системы (6.5). Для этого выберем оси координат таким образом, чтобы $X_0 \geq Y_0$. Иными словами, длину наибольшей из полуосей начального газового эллипсоида обозначим X_0 . Введем безразмерные переменные

$$\begin{aligned} \xi &= \frac{X}{X_0}, \quad \eta = \frac{Y}{X_0}, \quad \zeta = \frac{Z}{X_0}, \quad \tau = \frac{t\beta^{1/2}}{X_0}, \\ \eta_0 &= \frac{Y_0}{X_0}, \quad \zeta_0 = \frac{Z_0}{X_0}, \quad \beta = (5\gamma - 3) \frac{E}{M}. \end{aligned}$$

Тогда уравнения движения (6.5) и начальные условия (6.6) преобразуются к виду

$$\begin{aligned} \xi \ddot{\xi} &= \eta \ddot{\eta} = \zeta \ddot{\zeta} = \left(\frac{\eta_0 \zeta_0}{\xi \eta \zeta} \right)^{\gamma-1}, \\ \xi(0) &= 1, \quad \eta(0) = \eta_0, \quad \zeta(0) = \zeta_0, \\ \dot{\xi}(0) &= \dot{\eta}(0) = \dot{\zeta}(0) = 0. \end{aligned} \quad (6.7)$$

Интеграл энергии в безразмерных переменных записывается как

$$\frac{1}{2} (\dot{\xi}^2 + \dot{\eta}^2 + \dot{\zeta}^2) + \frac{U(\tau)}{\beta} = \varepsilon = \text{const},$$

где $\varepsilon = (\gamma - 1)^{-1}$. В частном случае $\gamma = 5/3$ имеет место дополнительный интеграл системы уравнений (6.5):

$$\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2 = 3\tau^2 + 1 + \eta_0^2 + \zeta_0^2.$$

Искомое решение зависит от трех параметров: η_0 , ζ_0 и γ . Из уравнений (6.7) непосредственно следует, что на поздних стадиях расширения разлет газового облака происходит по инерции. При этом отношения длин осей эллипсоида при $\tau \rightarrow \infty$, определяющие форму облака, стремятся к некоторым предельным значениям. Удобно ввести отношения $k_\eta(\tau) = \eta(\tau)/\xi(\tau)$ и $k_\zeta(\tau) = \zeta(\tau)/\xi(\tau)$, характеризующие форму облака в момент времени τ . Примеры зависимостей $k_\eta(\tau)$ и $k_\zeta(\tau)$ при различных значениях параметров η_0 , ζ_0 и γ , полученных в результате численного решения уравнений (6.5), представлены на рис. 15.

На рисунке 15а показана эволюция формы облака при различных значениях показателя адиабаты γ и фиксированных значениях η_0 и ζ_0 . Отметим, что для $\gamma < 5/3$ отношение полуосей $k_\eta(\tau)$ достигает максимума при конечном значении τ и приближается к асимптотическому значению $k_\eta(\infty)$ сверху. Для $\gamma \geq 5/3$ функция $k_\eta(\tau)$ монотонно растет с ростом τ и при $\tau \sim 10^3$ достигает предельного значения $k_\eta(\infty)$. Аналогичным образом ведет себя и функция $k_\zeta(\tau)$ (рис. 15г).

На рисунке 15б приведено семейство кривых $k_\eta(\tau)$, соответствующих различным значениям η_0 и фиксированным значениям γ и ζ_0 . При $\tau \sim 10$ функция $k_\eta(\tau)$ достигает значения $k_\eta = 1$. Расширяющееся облако становится в этот момент симметричным относительно оси z . В дальнейшем функция k_η продолжает расти, т.е. расширение облака происходит быстрее в направлении большего начального градиента давления (в направлении короткой оси фокального пятна). В результате напыленное пятно оказывается как бы повернутым относительно фокального пятна на угол 90° . Это явление, наблюдаемое в эксперименте, получило название "flip-over effect". Понятно, что такой же эффект поворота должен наблюдаться для фокального пятна любой формы, имеющего ось вращения n -го порядка C_n . При этом угол поворота равен $180^\circ/n$. Так, для прямоугольного фокального пятна этот угол составляет 90° (как и для эллипса), для квадрата — 45° , для правильного треугольника — 60° . Такого рода эффекты наблюдались в работе [132].

Семейство кривых на рис. 15в иллюстрирует влияние параметра ζ_0 на характер расширения облака в плоскости xy . Видно, что это влияние для указанных значений η_0 и γ незначительно: изменение ζ_0 в 30 раз приводит к изменению k_η всего на несколько процентов. С увеличением γ и уменьшением η_0 это влияние становится более заметным. Рисунок 15д демонстрирует сильную зависимость функции $k_\zeta(\tau)$ от параметра ζ_0 , а рис. 15е — слабую зависимость $k_\zeta(\tau)$ от η_0 .

Суммируя, можно сказать, что расширение облака представляет собой суперпозицию двух слабозаимодействующих движений. При заданном показателе адиа-

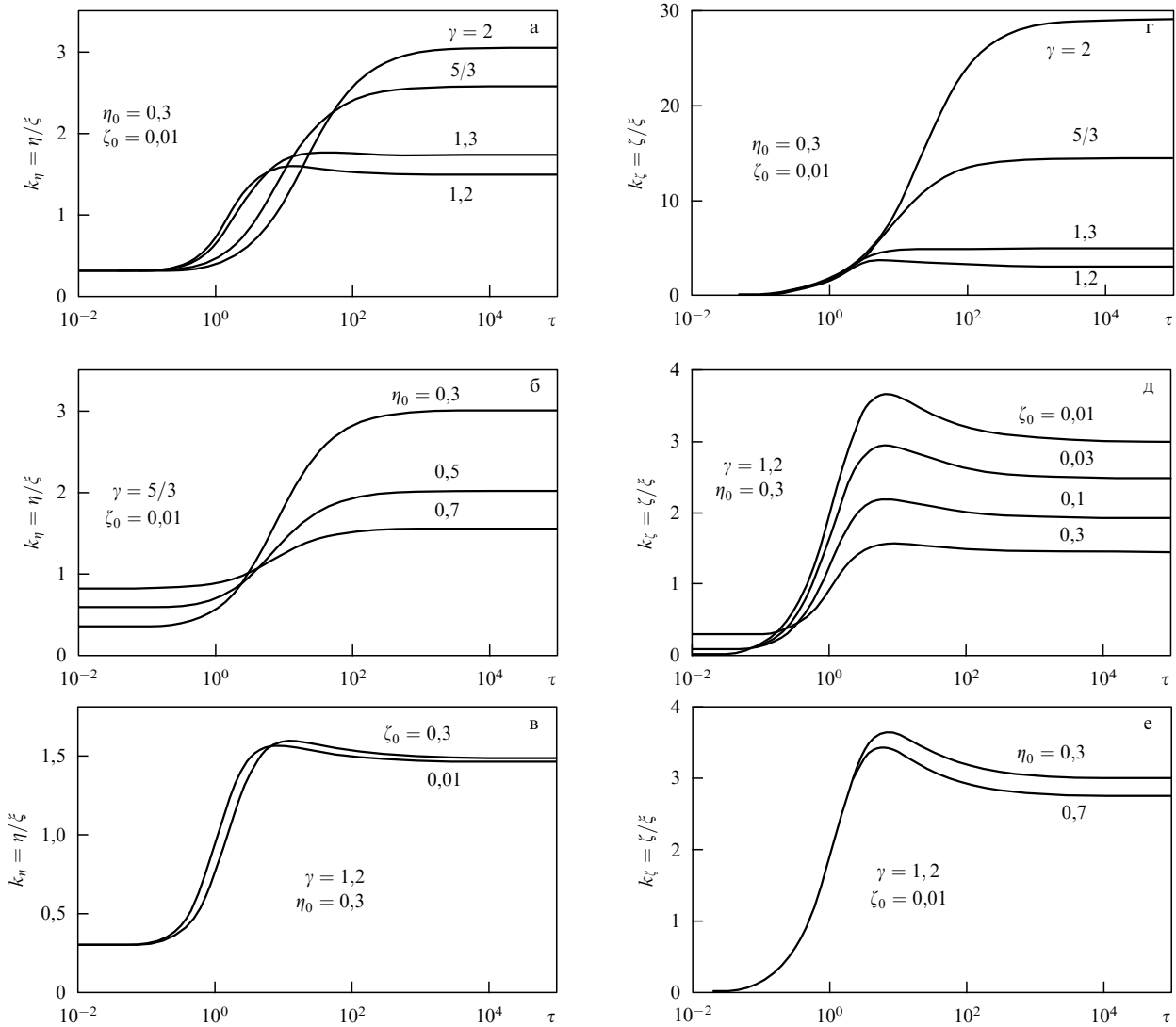


Рис. 15. Влияние параметров γ , η_0 , ζ_0 на характер расширения облака в плоскости xy (а–в) и в плоскости xz (г–е).

баты γ расширение облака в направлении оси y определяется параметром η_0 , а в направлении оси z — параметром ζ_0 . При значениях $\tau \sim 10^2 - 10^3$ оба движения становятся инерционными, а отношения длин осей эллипсоида остаются примерно равными своим асимптотическим значениям. Эти значения в широком интервале параметров приведены в работе [129].

6.2. Профиль осажженной пленки

Рассмотренная выше простая модель без проведения сложных трехмерных газодинамических расчетов дает возможность оценить, каким образом форма фокального пятна влияет на пространственную структуру течения пара и профиль толщины пленки, образующейся при конденсации пара на подложке. Для этого достаточно вычислить поток вещества в месте расположения подложки, т.е. при $z = z_s$. Этот поток определяется как $j = \rho v_z$, где плотность и соответствующая компонента скорости находятся из частного решения газодинамической задачи, полученного в разделе 6.1.

Интегрирование потока j по времени от нуля до бесконечности дает распределение осажженной массы. Для инерционной стадии разлета такое вычисление

приводит к формуле [129]

$$h = h_0 \left(1 + \frac{1}{p} \tan^2 \theta_x + \frac{q^2}{p} \tan^2 \theta_y \right)^{-3/2}. \quad (6.8)$$

Здесь h_0 — максимальная толщина пленки в центре осадка, величины p и q определяются согласно $p = 1/k_\zeta(\infty)$ и $q = 1/k_\eta(\infty)$, а углы $\theta_x = \arctan(x/z_s)$, $\theta_y = \arctan(y/z_s)$. При малых углах θ_x и θ_y уравнение (6.8) совпадает с обычно используемой асимптотической формулой

$$h(\theta_x, \theta_y) = h_0 \cos^m \theta_x \cos^n \theta_y, \quad (6.9)$$

где $m = 3/p^2$, $n = 3q^2/p^2$. Как показано в работе [133], формула (6.8) хорошо описывает реальный профиль осадка.

6.3. Динамика многокомпонентного облака.

Испарение вещества из матриц

В последние годы интенсивно развивается техника испарения больших молекул из специально приготовленных матриц — так называемая техника MALDI (Matrix

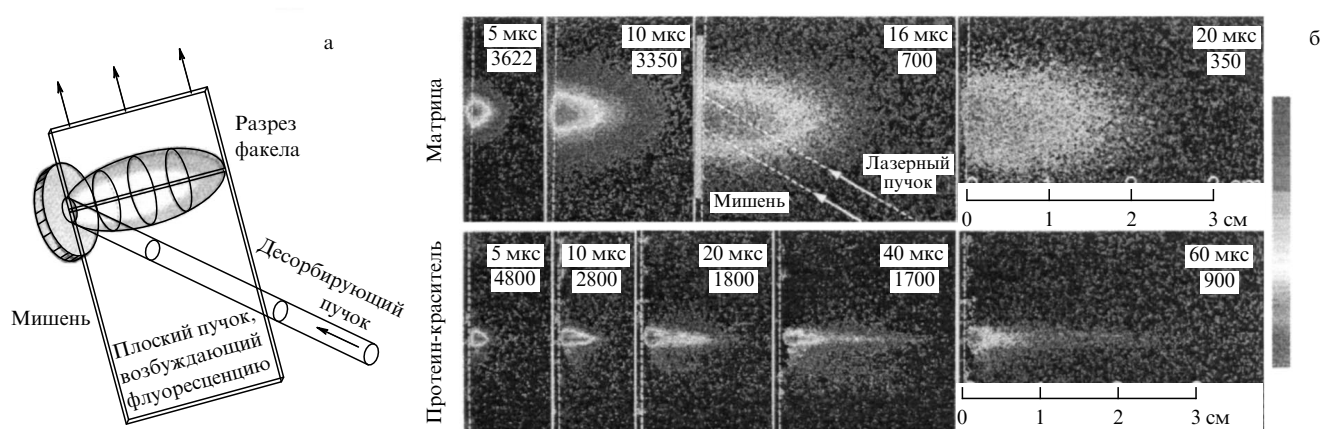


Рис. 16. (а) Схема эксперимента и геометрия разлета при испарении вещества из матрицы. Тяжелый белок, маркированный молекулами красителя (молекулярная масса 29 062 дальтон и TMR-краситель, молекулярная масса 444 дальтон), растворялся в легком веществе матрицы 3-НРА (молекулярная масса 139 дальтон). Испарение матрицы осуществлялось под воздействием эксимерного KrF-лазера (эллиптический пучок размером $3,1 \times 3,6 \text{ мм}^2$). Лазерно-индуцированная флуоресценция вещества инициировалась с помощью второго лазера с переменной задержкой по времени после испаряющего лазерного импульса. (б) Вверху — флуоресценция вещества матрицы под действием XeCl-лазера (308 нм), полученная с помощью ICCD-камеры в моменты времени 5, 10, 16 и 20 мкс; внизу — флуоресценция окрашенного белка под воздействием второй гармоники Nd:YAG-лазера (532 нм) в моменты времени 5, 10, 20, 40 и 60 мкс. Каждое фото получено для отдельного испаряющего импульса [138].

Assisted Laser Desorption and Ionization). Эта техника используется для быстрого массового анализа очень тяжелых биомолекул (до нескольких сотен тысяч дальтон) [134, 135]. Идея, лежащая в основе такой техники, достаточно проста. Большие молекулы невозможно испарить лазером непосредственно в силу их быстрого термического и фотохимического разложения. Однако можно приготовить слабоконцентрированный раствор из высокомолекулярного вещества и затем осадить раствор в виде твердой матрицы. В качестве растворителей используются низкомолекулярные, легко испаряемые органические вещества с молекулярной массой порядка сотни дальтон.

Техника приготовления матриц к настоящему времени хорошо разработана [136]. При лазерном испарении матрицы тяжелые биомолекулы увлекаются низкомолекулярным паром и оказываются в газовой фазе неразрушенными. Это позволяет использовать чувствительные оптические методы для спектроскопического анализа изолированной биомолекулы, что важно для многих приложений, в частности для геномной инженерии [137].

Опуская детали, можно сказать, что облако пара, полученного при испарении матрицы, — это смесь паров тяжелых и легких молекул. Исследование динамики разлета многокомпонентного облака пара представляет собой сложную задачу. Специальные решения уравнений газовой динамики, тем не менее, позволяют удовлетворительно описать некоторые характеристики такого пара и объяснить некоторые качественные эффекты, в частности эффект обострения при разлете тяжелых молекул (тяжелый пар распространяется внутри легкого пара в виде тонкой вытянутой струйки) [138, 139]. Эффект обострения хорошо виден на фотографиях разлета легкого и тяжелого паровых облаков (рис. 16).

Как и прежде, будем считать, что время формирования начального облака пара намного короче, чем время его расширения. Предположим также, что тяжелый пар (высокомолекулярный белок) не влияет на динамику

расширения пара легкого вещества матрицы. В этом случае расширение легкого пара можно описать с помощью вышеприведенных специальных решений уравнений газовой динамики. Будем рассматривать такой пар как трехосный эллипсоид. Величины, относящиеся к легкому пару, обозначим индексом "1".

В соответствии с (6.5) движение границ облака описывается уравнениями

$$\ddot{X}_1 = -\frac{\partial U}{\partial X_1}, \quad \ddot{Y}_1 = -\frac{\partial U}{\partial Y_1}, \quad \ddot{Z}_1 = -\frac{\partial U}{\partial Z_1}, \quad (6.10)$$

$$U = \frac{5\gamma_1 - 3}{\gamma_1 - 1} \frac{E_1}{M_1} \left(\frac{X_{10} Y_{10} Z_{10}}{X_1 Y_1 Z_1} \right)^{\gamma_1 - 1},$$

в которых X_{10}, Y_{10}, Z_{10} — начальные координаты облака, γ_1 — показатель адиабаты легкого пара. Начальные условия имеют вид

$$\begin{aligned} X_1(0) &= Y_1(0) = R_0, & Z_1(0) &= Z_{10}, \\ \dot{X}_1(0) &= \dot{Y}_1(0) = 0, & \dot{Z}_1(0) &= v_{z0}. \end{aligned} \quad (6.11)$$

Будем рассматривать изэнтропические решения с параболическими профилями плотности и давления, а именно

$$\rho_1(\mathbf{r}, t) = \frac{2}{\pi^{3/2}} \frac{\Gamma(\alpha + 5/2)}{\Gamma(\alpha + 1)} \frac{M_1}{X_1 Y_1 Z_1} [\psi_1(x, y, z, t)]^\alpha, \quad (6.12)$$

$$\psi_1 = 1 - \frac{x^2}{X_1^2} - \frac{y^2}{Y_1^2} - \frac{z^2}{Z_1^2}, \quad \alpha = \frac{1}{\gamma_1 - 1},$$

где $\Gamma(z)$ — гамма-функция.

Решения (6.10) и (6.11) хорошо аппроксимируют динамику разлета реального облака (рис. 17а, б). В расчетах полагалось $R_0 = 1,8 \text{ мм}$, что отвечает радиусу лазерного пучка в экспериментах [138]. Параметры Z_{10} , v_{z0} и $v_1 = \sqrt{E_1/M_1}$ определялись с помощью наилучшей подгонки по методу наименьших квадратов. Параметры v_{z0} и v_1 по существу являются не подгоночными параметрами, а константами. Полученные для них из экспери-

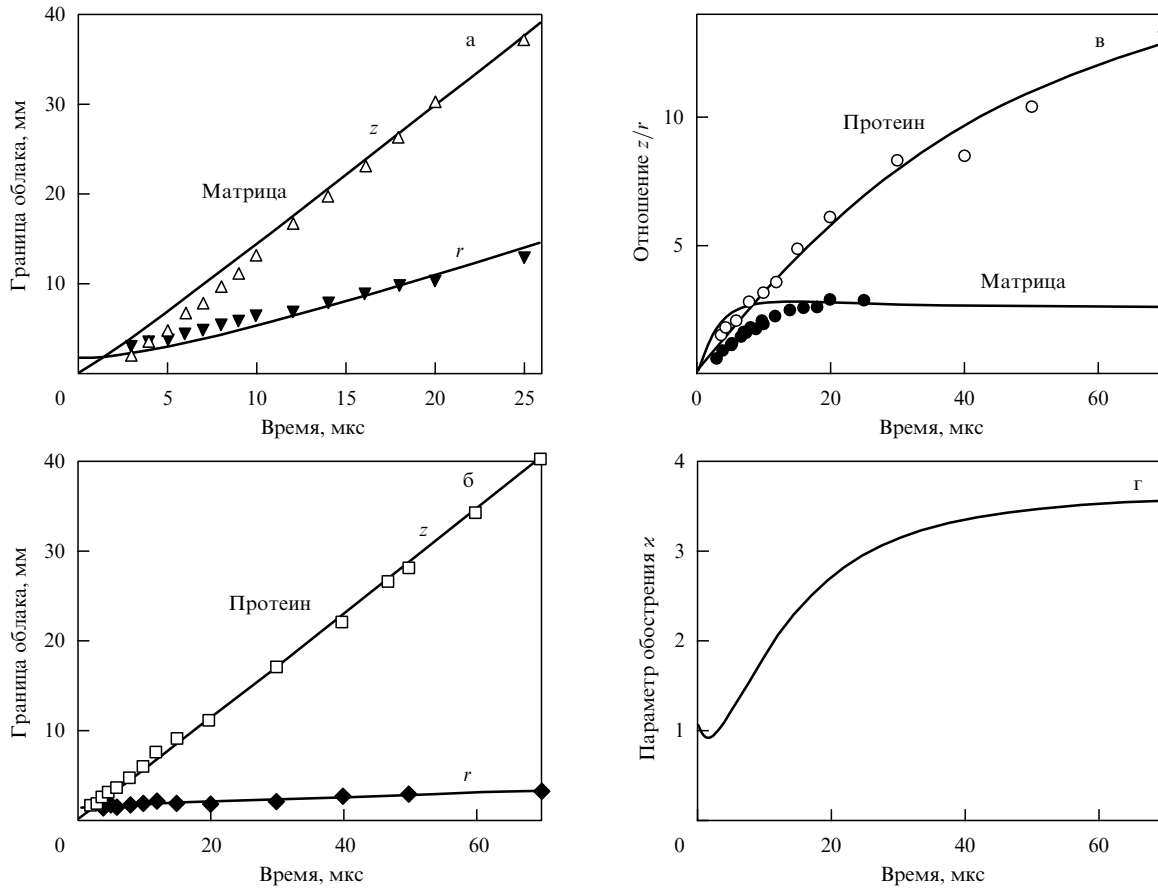


Рис. 17. Динамика разлета вещества матрицы (а) и протеина (б) в радиальном (r) и нормальном к поверхности (z) направлениях. (в) Динамика развития асимметрии z/r при разлете вещества матрицы и белка. (г) Динамика развития эффекта обострения, т.е. изменения параметра k со временем. Сплошные линии — данные расчета, точки — данные эксперимента.

мента значения составляли $v_{z0} \approx 6 \times 10^4$ см с^{-1} и $v_l \approx 3,3 \times 10^4$ см с^{-1} . Параметр Z_{l0} (толщина парового облака в момент окончания лазерного импульса), в принципе, тоже можно найти из независимых измерений. Определенное из подгонки по методу наименьших квадратов значение $Z_{l0} \approx 100$ мкм находится в хорошем соответствии с теоретической оценкой [116].

Кроме динамики движения границ облака, которая одинакова для изотермического и изэнтропического облаков, представляет интерес проверить применимость параболических пространственных профилей, свойственных именно изэнтропическому решению. Сигнал интенсивности лазерно-индуцированной флуоресценции, измеренный в экспериментах [138], пропорционален локальной плотности, т.е. величине, определяемой формулой (6.12). Для многоатомного газа, показатель адиабаты которого близок к единице (т.е. $1/(\gamma_1 - 1) \gg 1$), формулу (6.12) можно упростить с помощью известного соотношения $(1 - \varepsilon)^{1/\varepsilon} \approx e^{-1}$ при $\varepsilon \ll 1$. В результате получается гауссов профиль:

$$\rho_1 \propto \exp \left[-\frac{1}{\gamma_1 - 1} \left(\frac{x^2}{X_l^2} + \frac{y^2}{Y_l^2} + \frac{z^2}{Z_l^2} \right) \right]. \quad (6.13)$$

На рисунке 18 показаны аксиальный и радиальный профили интенсивности излучения низкомолекулярного парового облака и их аппроксимация с помощью формулы (6.13). Показатель адиабаты γ_1 легко определить из

экспериментального графика, представленного в координатах: логарифм интенсивности эмиссии как функция параметров z^2 и r^2 . Соответствующий анализ экспериментальных результатов показывает, что на начальной стадии расширения облака $\gamma_1 \approx 1,1$, после чего показатель адиабаты увеличивается со временем, достигая значения $\gamma_1 \approx 1,2$ в момент времени $t = 20$ мкс, что свидетельствует об остывании пара в процессе расширения облака. Отметим, что изотермические решения [117] тоже описываются гауссовыми профилями типа (6.13), если в этой формуле формально положить $\gamma_1 = 3$. В случае парового облака, полученного при испарении из матриц, такие изотермические профили сильно отличаются от экспериментальных.

Перейдем к описанию динамики разлета тяжелого пара. Будем считать, что разлет обусловлен столкновениями с легкими молекулами. (Напомним, что концентрация тяжелых молекул очень мала и эффектами, обусловленными соударениями между тяжелыми молекулами, можно пренебречь.)

В гидродинамическом приближении динамика разлета тяжелого пара описывается уравнениями

$$\frac{\partial \rho_h}{\partial t} + \text{div}(\rho_h \mathbf{u}) = 0, \quad (6.14)$$

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + (\mathbf{u} \nabla) \mathbf{u} = \beta(\mathbf{v} - \mathbf{u}), \quad \beta = \frac{m}{M} v_c. \quad (6.15)$$

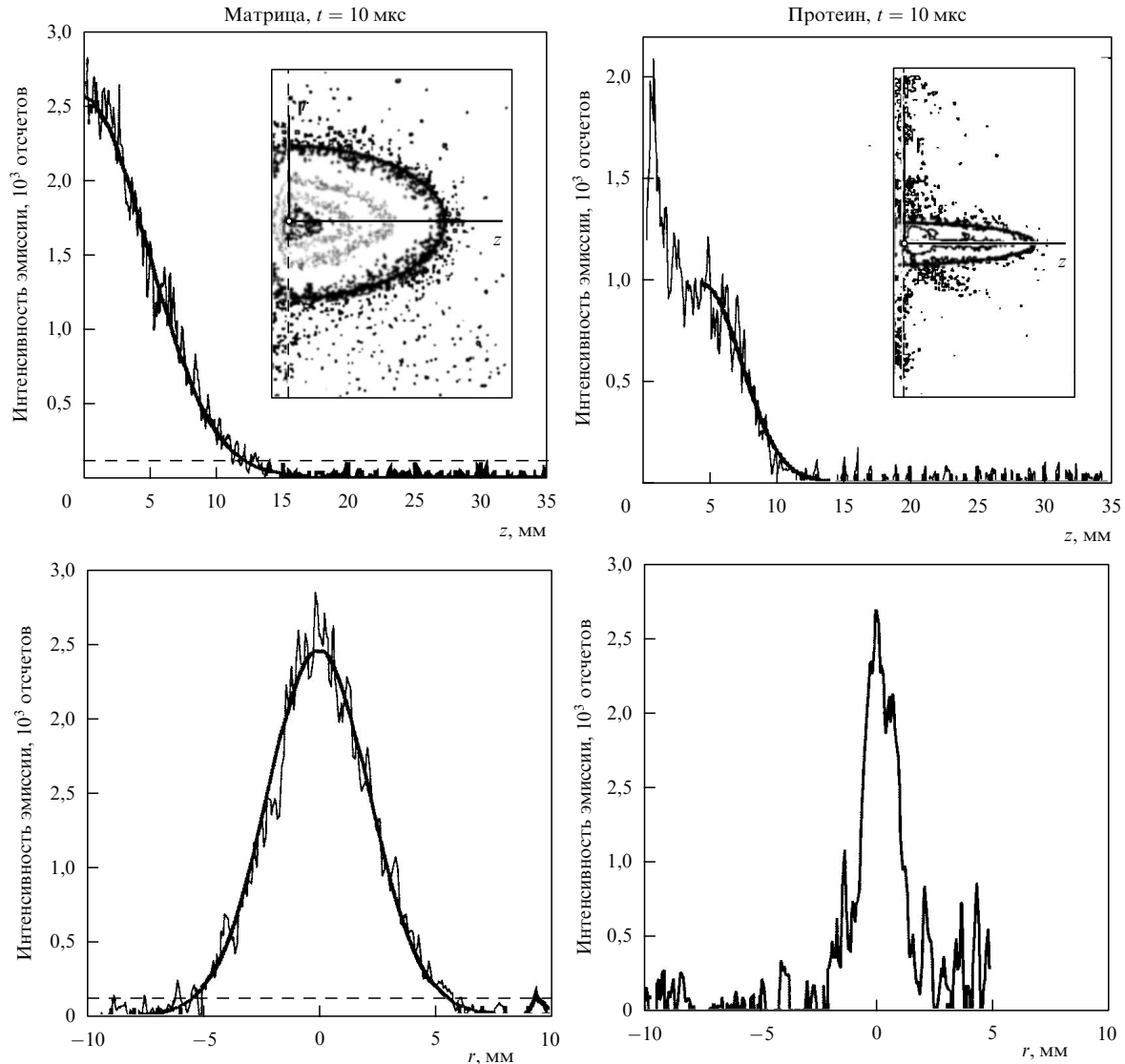


Рис. 18. Профили плотности для вещества матрицы и протеина в радиальном (r) и нормальном к поверхности (z) направлениях. Сплошные линии — данные расчета.

Здесь $\mathbf{v}$ и $\mathbf{u}$ — скорости разлета легких и тяжелых частиц, индекс "h" обозначает величины, относящиеся к паре тяжелых частиц, m и M — массы легких и тяжелых молекул, ν_c — частота соударений. Основное упрощение модели состоит в том, что мы считаем эту величину константой, так что $\beta = \text{const}$.

Рассмотрим специальное решение задачи (6.14), (6.15), предполагая, что распределение скоростей тяжелых молекул является линейной функцией координат, а их плотность соответствует параболическому профилю, аналогичному (6.12). В этом случае задача (6.14), (6.15) трансформируется в систему обыкновенных дифференциальных уравнений, описывающих движение границ тяжелого облака:

$$\begin{aligned}\ddot{X}_h &= \beta \left(\frac{X_h}{X_l} \dot{X}_l - \dot{X}_h \right), \\ \ddot{Y}_h &= \beta \left(\frac{Y_h}{Y_l} \dot{Y}_l - \dot{Y}_h \right), \\ \ddot{Z}_h &= \beta \left(\frac{Z_h}{Z_l} \dot{Z}_l - \dot{Z}_h \right).\end{aligned}\quad (6.16)$$

Система уравнений (6.16) решается с начальными условиями, подобными (6.11). Входящие в эту систему параметры также определяются с помощью подгонки по методу наименьших квадратов. Из подгонки следует, что начальный радиус тяжелого облака (протеин) несколько меньше радиуса лазерного пучка. Интерполяция экспериментальных данных [138] к моменту $t = 0$ дает $X_{h0} = Y_{h0} = 0,1 \text{ см} = R_0/1,8$. Для того чтобы избежать влияния начальной асимметрии в паре на эффект обострения, мы полагаем $Z_{h0} = Z_{l0}/1,8$. В этом случае начальная асимметрия пара z/r одинакова для легкого и тяжелого паров. Два других параметра, найденных из подгонки, равны $\beta \approx 3 \times 10^4 \text{ с}^{-1}$ и $u_{z0} \approx 5,5 \times 10^4 \text{ см с}^{-1}$.

Как видно из рис. 17, при указанных значениях параметров модель адекватно описывает распространение как легкого, так и тяжелого облаков и правильно отражает динамику развития асимметрии в скоростях разлета. Рисунок 17в представляет временную эволюцию относительных размеров z/r легкого и тяжелого облаков. Как следует из эксперимента и расчетов, отношение z/r для легкого облака становится практически постоянным при $t \geq 10 \text{ мкс}$, что свидетельствует о режиме

инерционного разлета. В то же время разлет тяжелого облака происходит с изменением его асимметрии вплоть до $t \approx 30-40$ мкс. Согласно уравнениям (6.16) это отвечает характерному времени переходного процесса (порядка $1/\beta$).

Эффект обострения можно характеризовать параметром

$$\kappa = \frac{Z_h/R_h}{Z_l/R_l},$$

который показывает относительную "вытянутость" тяжелого и легкого паров. Как видно из рис. 16 и 17г, параметр κ увеличивается в течение времени переходного процесса и затем выходит на насыщение. Экспериментальные зависимости $r(t)$ и $z(t)$ на рис. 17а, б демонстрируют, что начальные скорости разлета тяжелого и легкого паров в радиальном направлении близки к нулю, в то время как нормальные скорости отличны от нуля, причем с точностью до погрешности эксперимента $u_{z0} \approx v_{z0}$, т.е. начальные скорости не зависят от массы молекул. Это согласуется с измерениями Бевиса и Чайта [140], которые обнаружили, что тяжелые молекулы, разлетающиеся при испарении из матриц, имеют скорости порядка 10^5 см с^{-1} независимо от их массы.

С физической точки зрения полученный в работе [140] результат означает, что на начальной стадии разлета очень плотного пара устанавливается гидродинамическое течение с общей массовой скоростью порядка скорости звука: $v_{z0} \approx c_s \approx 10^5$ см с^{-1} . Такое течение может возникать также в результате влияния твердой стенки матрицы — "gun effect" [141, 142]. При этом $v_{z0} \approx \sqrt{c_v \Delta T}$, где $\Delta T \approx 10^3$ К — типичное значение начальной температуры пара при лазерном испарении из матриц. Для типичных значений удельной теплоемкости $c_v = 1$ Дж г^{-1} К^{-1} это приводит к характерной скорости $v_{z0} \approx 10^5$ см с^{-1} .

Эффект обострения объясняется достаточно просто [138, 139]. Как следует из уравнения Эйлера, движущей силой для расширения легкого пара (матрицы) является градиент давления в облаке. Поэтому облако ускоряется сильнее в z -направлении, отвечающем большему градиенту. В процессе расширения пара плотность в нем падает, длина свободного пробега молекул становится сравнимой с размерами облака, т.е. столкновения прекращаются, и пар переходит в режим инерционного разлета [76]. Оценки [138, 139] показывают, что для легкого пара такой режим достигается за время $t_f \sim 10$ мкс. После этого асимметрия легкого облака z/r "замораживается", что иллюстрирует рис. 17в.

Тяжелый пар изменяет скорость своего движения за счет соударений с легким паром (входящая в (6.15) "сила трения" пропорциональна разности массовых скоростей). Столкновения легких частиц с тяжелыми происходят в течение более длительного промежутка времени, чем легких с легкими, что обусловлено большим различием в сечениях столкновений: $\sigma_h/\sigma_l \approx (M/m)^{2/3}$. В условиях экспериментов [138] соответствующие сечения различались в 40 раз. Поэтому изменение симметрии тяжелого пара происходит в течение переходного времени $t_{tr} \sim 1/\beta$, которое в случае экспериментов [138] было примерно в 5 раз больше времени t_f . Ускорение тяжелого облака уменьшается по мере уменьшения перекрытия легкого и тяжелого паров, как это легко

видеть из уравнений (6.16), где соответствующие факторы перекрытия стоят в виде множителей перед компонентами скоростей легкого пара. Эффект ускорения тяжелого пара прекращается за время $t_{tr} \sim 1/\beta$. Достигаемые конечные скорости инерционного разлета тяжелого пара зависят как от начальных скоростей, так и от начальной геометрии облака.

Простые оценки [138, 139] показывают, что для возникновения эффекта обострения необходимо, чтобы, во-первых, $\beta t_f < 1$ и, во-вторых, начальная "скоростная асимметрия" разлета (т.е. отношение начальных скоростей разлета в z - и r -направлениях) превосходила начальную "геометрическую асимметрию" (т.е. отношение радиального и аксиального размеров начального облака). Второе условие легко обеспечивается при лазерном испарении практически любых многокомпонентных материалов, тогда как первое условие хорошо выполняется только при большом различии в массах тяжелых и легких частиц. Поэтому в случае испарения больших биомолекул из низкомолекулярных матриц эффект обострения ярко выражен (тяжелый пар на фото, представленных на рис. 16, вытягивается в тонкую струйку). Аналогичные, но менее выраженные эффекты изменения стехиометрии наблюдаются, например, при осаждении высокотемпературных сверхпроводящих керамик [112] (осадок в центре обогащается более тяжелым компонентом).

6.4. Конденсация пара. Формирование нанокластеров

В заключение рассмотрим еще один важный эффект, наблюдающийся при разлете пара, образованного при лазерной абляции материалов. Речь идет о формировании нанокластеров в облаке продуктов лазерной абляции [143–158]. Это хорошо контролируемый и перспективный для многих технологических применений процесс [151, 159]. Остановимся на некоторых физических особенностях этого процесса.

По сути речь идет о кинетике быстрых фазовых переходов первого рода — проблеме, которая еще не полностью изучена. Ряд деталей в формировании нанокластеров не до конца выяснен, а некоторые важные для физического понимания параметры трудно измерить экспериментально. Достаточно сказать, что типичные скорости охлаждения пара при его разлете в облаке продуктов лазерной абляции достигают $10^{10} - 10^{11}$ К с^{-1} . Классическая физика фазовых переходов никогда прежде не сталкивалась с такими сильно неравновесными условиями конденсации. Поэтому теоретическое моделирование остается одним из важных источников сведений о ряде характеристик данного процесса.

Первый теоретический анализ динамики конденсации в паре при его быстром расширении провел в 1960 г. Ю.П. Райзер [160]. Рассматривалась самосогласованная задача конденсации пара при разлете применительно к проблеме формирования космической пыли. Составной частью анализа являлась классическая теория нуклеации, развитая в работах [161–164]. Мы называем такую теорию динамической конденсации расширяющегося пара теорией Зельдовича–Райзера (ЗР-теорией). Детали этой теории представлены в книге [76].

В рамках ЗР-теории имеются некоторые проблемы с описанием характеристических временных масштабов конденсационного процесса, в этой связи она подвергалась критике в работе [153]. В то же время достоинством

ЗР-теории является наглядное представление физики процесса, она также правильно объясняет характерный масштаб формирующихся кластеров. Поэтому, не отрицая необходимости усовершенствования некоторых деталей, мы рассматриваем ЗР-теорию как хорошую базовую модель процесса конденсации. Применение ЗР-теории к процессу формирования нанокластеров при лазерной абляции дано в работах [165–168]. Ниже мы рассмотрим основные результаты этих исследований.

Из теории фазовых переходов первого рода (см., например, [164, 169–171]) известно, что основным движущим параметром процесса конденсации является параметр переохлаждения

$$\theta = \frac{T_{\text{eq}} - T}{T_{\text{eq}}}, \quad (6.17)$$

где T — температура пара, T_{eq} — равновесная температура вдоль бинодали. По мере роста переохлаждения параметр θ приближается к критическому значению θ_c , отвечающему спинодали. В классической теории нуклеации рассматривается случай, когда параметр θ не слишком близок к θ_c . При этом процесс конденсации имеет две ярко выраженные стадии: 1) нуклеация (формирование критического зародыша) и 2) рост сверхкритического зародыша. В рамках ЗР-теории эти процессы описываются следующим образом.

Пусть в начальный момент времени существует парогазовое облако продуктов лазерной абляции. Чтобы не усложнять описание, предположим, что облако сферическое и что оно имеет профили давления $\rho(r, t)$ и температуры $T(r, t)$, отвечающие изэнтропической модели, рассмотренной в разделе 6.1. Будем также считать, что облако представляет собой мономатомный газ, т.е. показатель адиабаты $\gamma = 5/3$. В этом случае

$$\rho(r, t) = \rho_0(1 - \xi^2)^{3/2} \Psi^{-3/2}(t), \quad \rho_0 = \frac{8}{\pi^2} \frac{M}{R_0^3}, \quad (6.18)$$

$$T(r, t) = T_0(1 - \xi^2) \Psi^{-1}(t), \quad T_0 = \frac{16}{15} \frac{\mu}{R_g} \frac{E}{M}, \quad (6.19)$$

где $\xi = r/R(t)$ — лагранжева координата ($0 \leq \xi \leq 1$), R_g — газовая постоянная, μ — атомная масса пара.

Расширение облака происходит по закону

$$\left(\frac{R}{R_0}\right)^2 \equiv \Psi(t) = 1 + 2 \frac{u_0}{R_0} t + \left[\left(\frac{u_0}{R_0}\right)^2 + \frac{16}{3} \frac{E}{MR_0^2}\right] t^2. \quad (6.20)$$

Здесь M — полная масса пара, E — начальная внутренняя энергия пара, R_0 — начальный радиус облака, u_0 — начальная скорость разлета пара.

Главное предположение, которое понадобится для дальнейшего анализа, состоит в том, чтобы считать капельки жидкости движущимися вместе с паром. В этом случае конденсацию можно рассмотреть независимо для каждой частицы с фиксированной лагранжевой координатой. В соответствии с допущением ЗР-теории при малой степени конденсации можно пренебречь влиянием этого процесса на расширение облака. Тогда для любой координаты ξ изменение удельного объема пара можно представить в виде

$$\frac{1}{V} \frac{dV}{dt} = \frac{3}{2} \frac{1}{\Psi} \frac{d\Psi}{dt}. \quad (6.21)$$

Первоначально расширение пара происходит вдоль адиабаты Пуассона $pV^\gamma = \text{const}$. При расширении пар охлаждается и приходит в состояние насыщения (адиабата Пуассона пересекает адиабату насыщения, задаваемую уравнением Клапейрона–Клаузиуса). С этого момента начинается процесс конденсации. Соответствующая температура определяется как

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

где q — теплота испарения, выраженная в кельвинах, а $\Phi(a)$ — меньший корень трансцендентного уравнения

$$\Phi^{-3} \exp\left(-\frac{1}{\Phi}\right) = a \equiv \frac{B}{V_0} \left(\frac{q^2}{T_s T_0}\right)^{3/2}, \quad (6.22)$$

в котором $T_s = 300$ К — нормировочная температура, $B = R_g T_s / \mu p_s$, p_s — предэкспоненциальный фактор в уравнении для давления насыщенного пара. Значения q и p_s для различных веществ приводятся в справочниках [32, 33].

Момент времени t_c зависит от координаты ξ , волна насыщения распространяется от периферии облака к его центру. Фронт этой волны $r = r_c(t)$ движется в соответствии с уравнением

$$\frac{r_c}{R} = \sqrt{1 - \frac{T_c}{T_0} \Psi(t)}. \quad (6.23)$$

Конденсация останавливается благодаря эффекту "закалки": столкновения в паре, расширяющемся в вакуум, прекращаются на некоторой стадии процесса (подробнее см. в [76]). Строго говоря, явление закалки должно рассматриваться на уровне кинетического уравнения, однако различные оценки можно получить и на базе гидродинамического описания [44, 76, 160, 165]. Эти оценки согласуются между собой с точностью до численного коэффициента порядка единицы. Для типичных параметров облака, образованного при лазерной абляции, время закалки составляет несколько микросекунд.

В процессе конденсации происходит выделение скрытой теплоты испарения. Поэтому температура пара определяется конкуренцией двух эффектов: охлаждением, связанным с расширением облака, и нагревом, обусловленным конденсацией пара. Следуя Райзеру [160], соответствующее уравнение можно написать в адиабатическом приближении, исходя из локального баланса энергии в двухфазной системе пар–жидкость. Определим степень конденсации пара x как отношение числа молекул в жидкости к полному числу молекул. Тогда адиабатическое приближение приводит к уравнению

$$(1+x) \frac{dT}{dt} + (1-x) \frac{T}{\Psi} \frac{d\Psi}{dt} = \left(\frac{2}{3} q - T\right) \frac{dx}{dt}, \quad (6.24)$$

$$T|_{t=t_c} = T_c.$$

Уравнение для равновесной температуры $T_{\text{eq}}(t)$ также определяется из адиабатического приближения (подробнее см. в [165]). Оно имеет вид

$$V_0 \Psi^{3/2} = \left[1 - \frac{2q}{2q - T_{\text{eq}}} \left(\frac{T_c - T_{\text{eq}}}{T_c} + 3 \frac{T_{\text{eq}}}{q} \ln \frac{T_{\text{eq}}}{T_c}\right)\right] \times \\ \times B \left(\frac{T_{\text{eq}}}{T_s}\right)^{3/2} \exp \frac{q}{T_{\text{eq}}}. \quad (6.25)$$

При этом степень равновесной конденсации пара находится из уравнения

$$x_{\text{eq}} = \frac{2q}{2q - T} \left(\frac{T_c - T}{T_c} + 3 \frac{T}{q} \ln \frac{T}{T_c} \right), \quad (6.26)$$

где $x_{\text{eq}}(t) = x_{\text{eq}}(T = T_{\text{eq}}(t))$. Из (6.26) видно, что в случае неограниченного расширения пара при условиях, близких к равновесным (т.е. когда процесс охлаждения осуществляется достаточно медленно), пар должен полностью конденсироваться: $x_{\text{eq}}|_{T \rightarrow 0} \rightarrow 1$. В случае же быстрого разлета полной конденсации не происходит вследствие эффекта закалки [160].

Предположим, что для заданной лагранжевой координаты все кластеры имеют один и тот же размер, т.е. процесс коалесценции [169] еще не развивается, и что каждый кластер содержит $g = g(t)$ атомов. Пусть $v = v(t)$ — число зародышей (на один атом пара). Тогда степень конденсации пара определяется как $x(t) = v(t)g(t)$. Соответственно, для скорости конденсации пара получаем дифференциальное уравнение

$$\frac{dx}{dt} = g \frac{dv}{dt} + v \frac{dg}{dt}, \quad x|_{t=t_c} = 0. \quad (6.27)$$

Первое слагаемое в уравнении (6.27) описывает изменение степени конденсации пара за счет изменения числа зародышей, а второе — за счет изменения размера кластера. Теперь остается выписать уравнения для скорости нуклеации dv/dt и скорости роста зародыша dg/dt . Первое уравнение определяется из квазистационарного решения кинетического уравнения и имеет вид [165]

$$\frac{dv}{dt} = k_{v0}(1-x)(1-\xi^2)^{3/2} \Psi^{-3/2} \exp\left(-\frac{T_v}{T} \frac{1}{\theta^2}\right), \quad (6.28)$$

$$v|_{t=t_c} = 0.$$

Отметим, что предэкспоненциальный множитель в уравнении (6.28) определяется с точностью до величины порядка единицы [164]. Следуя Райзеру, будем считать этот множитель равным

$$k_{v0} = 4 \frac{\rho_0}{\rho_1} \sqrt{\frac{2\sigma}{\pi m}}. \quad (6.29)$$

Второе слагаемое в уравнении (6.27) напомним, предполагая, что рост зародыша происходит в кинетическом режиме, коэффициент аккомодации равен единице, а температуры пара и зародыша одинаковы. В этом приближении соответствующее уравнение представляет собой массовый баланс осажденных и испаренных атомов [165]:

$$\frac{dg}{dt} = k_g g^{2/3} \sqrt{T} (1-x)(1-\xi^2)^{3/2} \Psi^{-3/2} \times \left\{ 1 - \exp\left[-\frac{q}{T}(\theta - \alpha g^{-1/3})\right] \right\}, \quad g|_{t=t_c} = g_0. \quad (6.30)$$

Здесь

$$\alpha = \frac{2\sigma m}{k_B q \rho_1} \left(\frac{4\pi \rho_1}{3} \frac{1}{m} \right)^{1/3}, \quad k_g = \frac{\pi \rho_0}{m} \left(\frac{3}{4\pi} \frac{m}{\rho_1} \right)^{2/3} \sqrt{\frac{8k_B}{\pi m}}, \quad (6.31)$$

σ — коэффициент поверхностного натяжения, m — масса отдельного атома, ρ_1 — плотность конденсированного вещества в кластере.

Скорость зародышеобразования является исключительно резкой функцией переохлаждения, пропорциональной

$$\exp\left(-\frac{T_v}{T} \frac{1}{\theta^2}\right),$$

поэтому критические зародыши "впрыскиваются" в насыщенный пар в момент, когда переохлаждение достигает своего максимума. Соответствующий момент времени $t = t_c$ можно определить из уравнения [165]

$$\frac{1}{T_{\text{eq}}} \frac{dT_{\text{eq}}}{dt} = -\frac{1}{\Psi} \frac{d\Psi}{dt} + \left(\frac{2}{3} \frac{q}{T_p} - 1 \right) \left(\frac{\alpha}{\theta_p} \right)^3 \frac{dv}{dt}, \quad (6.32)$$

где T_{eq} — равновесная температура, параметр $\theta = \theta_p = 1 - T_p(t)/T_{\text{eq}}(t)$ и скорость нуклеации dv/dt вычисляются вдоль адиабаты Пуассона, $T = T_p$. Размер критического зародыша при этом равен $g_0 = g(t_c) = (\alpha/\theta_{\text{max}})^3$.

Отметим, что условие $g \gg 1$ является необходимым для макроскопического описания нуклеации. Для типичных параметров лазерного облака (в момент окончания лазерного импульса $T_0 = 7000$ К, а удельный объем $V_0 = 300 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$) размер критического зародыша g_0 для различных материалов составлял ⁵ 16 (Ge), 18 (Si) и 20 (C) атомов [166]. С ростом температуры T_0 размер критического зародыша уменьшается. В работе [153], например, считалось, что в парах кремния $g_0 = 7$ атомов.

Таким образом, можно сказать, что по пару (от периферии к центру) распространяются три характерные волны: волна насыщения, волна "впрыскивания" зародышей и волна закалки. Распространение этих волн рассмотрено в работах [165, 166].

Определив момент времени $t = t_c$, удобно переопределить все остальные начальные условия для этого момента времени:

$$T|_{t=t_c} = T_p(t_c), \quad g_0 = g(t_c) = g_{\text{min}},$$

$$v|_{t=t_c} = v_0 = \int_{t_c}^{t_e} \frac{dv}{dt} \Big|_{T=T_p(t)} dt, \quad x|_{t=t_c} = x_0 = g_0 v_0. \quad (6.33)$$

В результате задача конденсации пара сводится к системе четырех обыкновенных дифференциальных уравнений для четырех неизвестных функций: $T(t)$, $x(t)$, $v(t)$ и $g(t)$, с начальными условиями, заданными в момент времени $t = t_c$. Эта система численно интегрировалась с помощью пакета "Mathematica" [38]. Примеры такого решения для случая конденсации паров кремния и углерода представлены в работе [166].

Недостатком изложенного подхода является специальный параболический тип начальных профилей давления и плотности. Для того чтобы анализировать произвольные начальные условия или конденсацию при абляции во внешнем газе, требуется численно решать уравнения газовой динамики. Такая задача была недавно решена в работе [167], что позволило проверить

⁵ Для паров кремния в расчетах [166, 168] полагалось $T_0 = 8000$ К, $V_0 = 200 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$.

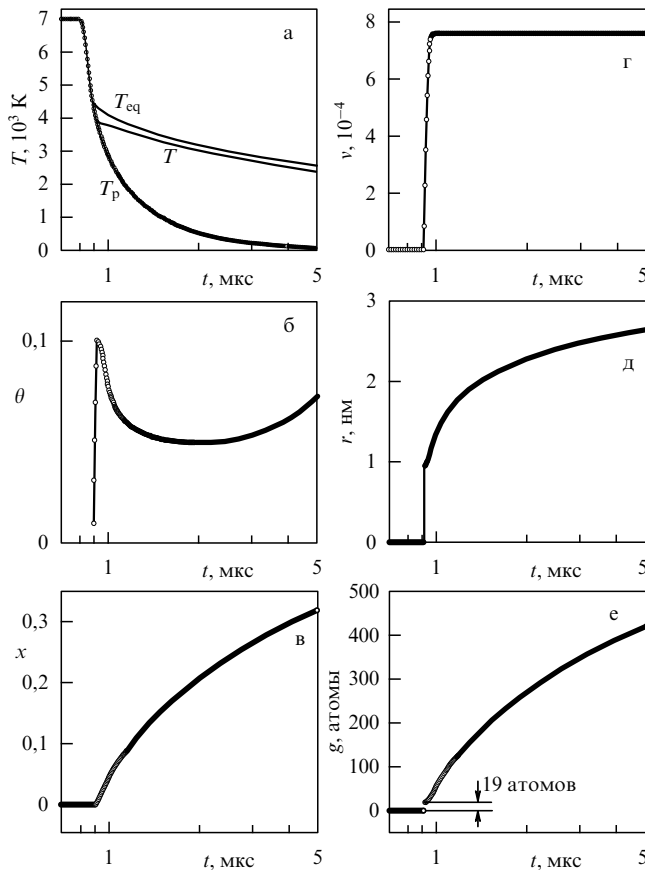


Рис. 19. Динамика конденсации пара германия, полученная в результате численного решения ЗР-модели совместно с численным решением уравнений газовой динамики [167]. Пояснения к рисунку см. в тексте.

решения с параболическими начальными профилями плотности и давления, а также исследовать, как начальные распределения влияют на функцию распределения по размерам формирующихся кластеров.

Различные параметры, характеризующие динамику конденсации при разлете вещества в вакуум, для случая прямоугольных начальных профилей давления и плотности приведены на рис. 19. Как видно из рис. 19а, температура $T(t)$ вначале следует адиабате Пуассона, на стадии формирования кластеров приближается к равновесной температуре T_{eq} и, наконец, на поздней стадии отходит от нее вследствие эффекта закалки. Такое поведение типично для ЗР-теории [76, 160].

Изменение параметра переохлаждения $\theta(t)$ (рис. 19б) также соответствует ЗР-теории. Вначале переохлаждение увеличивается, достигая своего максимума в момент $t = t_e$, затем в результате нуклеации переохлаждение уменьшается и температура длительный промежуток времени находится вблизи равновесного значения. Наконец, по мере приближения к стадии закалки число соударений в паре уменьшается и происходит увеличение переохлаждения.

Степень конденсации x в расширяющемся паре ниже, чем равновесная (рис. 19в). Число кластеров изменяется практически как ступенчатая функция, большинство кластеров производится вблизи момента времени $t = t_e$ (рис. 19г). Рост кластера происходит от момента создания критического зародыша до момента закалки. В

типичных условиях разлета облака в вакуум закалка наступает в момент времени, когда кластер содержит несколько сотен атомов. На рисунках 19д, е показана динамика роста кластера. Все приведенные на рис. 19 результаты относятся к центру облака ($\xi = 0$). Аналогично рассчитывается динамика нуклеации для любой лагранжевой координаты.

Зная распределения $g(\xi)$ и $v(\xi)$, можно найти функцию распределения кластеров по размерам. Число кластеров, произведенных в интервале $d\xi$, есть

$$dN = 4\pi \frac{\rho_0 R_0^3}{m} (1 - \xi^2)^{3/2} v(\xi) \xi^2 d\xi, \quad (6.34)$$

а вариация размера кластера

$$dr = \frac{dr}{d\xi} d\xi.$$

Искомая функция распределения дается формулой

$$F(r) = -\frac{dN}{dr} = -\frac{32}{\pi} \frac{M}{m} \frac{v(\xi) \xi^2 (1 - \xi^2)^{3/2}}{dr/d\xi}. \quad (6.35)$$

Здесь $dr/d\xi < 0$, поэтому функция $F(r)$ положительна. Определенная таким образом функция распределения имеет обычный смысл: $F(r) dr$ представляет собой вероятность найти кластер с размерами в интервале между r и $r + dr$. Разделив $F(r)$ на полное число произведенных кластеров, можно осуществить нормировку функции распределения:

$$\int_0^\infty F(r) dr = N = \frac{32}{\pi} \frac{M}{m} \int_0^1 (1 - \xi^2)^{3/2} v(\xi) \xi^2 d\xi. \quad (6.36)$$

Функция распределения нанокластеров кремния по размерам, определенная экспериментально в [151], изображена на рис. 20а. Результаты решения с параболическими начальными распределениями, найденными в [166] для трех материалов, показаны на рис. 20б. В случае параболических начальных условий формирующиеся функции распределения имеют характерный треугольный вид. Типичный размер формирующихся кластеров составляет примерно 2 (Ge), 3 (Si) и 4 (C) нм. Характерная ширина распределения составляет $\Delta r_c \approx 0,6 - 0,8$ нм.

Решение соответствующей задачи для прямоугольных начальных профилей плотности и давления [167] приведено на рис. 20в. Из рисунка видно, что начальные профили распределений плотности и давления в облаке испаренного материала оказывают существенное влияние на функцию распределения формирующихся нанокластеров. В случае прямоугольных распределений средний размер кластеров и ширина распределения больше, чем в случае параболических профилей.

Хотя ЗР-теория и не содержит подгоночных параметров, найденные размеры кластеров находятся в хорошем

⁶ Отметим, что приведенное в [165] распределение с острым пиком для кластеров кремния стало результатом недостаточно высокой точности численных расчетов. Из-за невысокой точности программа для одной лагранжевой точки нашла вместо истинного паразитный корень, который отвечает меньшему размеру. В процессе кубической интерполяции функции $r(\xi)$ по точкам возникла область с малым значением $dr/d\xi$, которая привела к паразитному пику. Правильный вид $f(r)$ для кластеров кремния найден в [166].

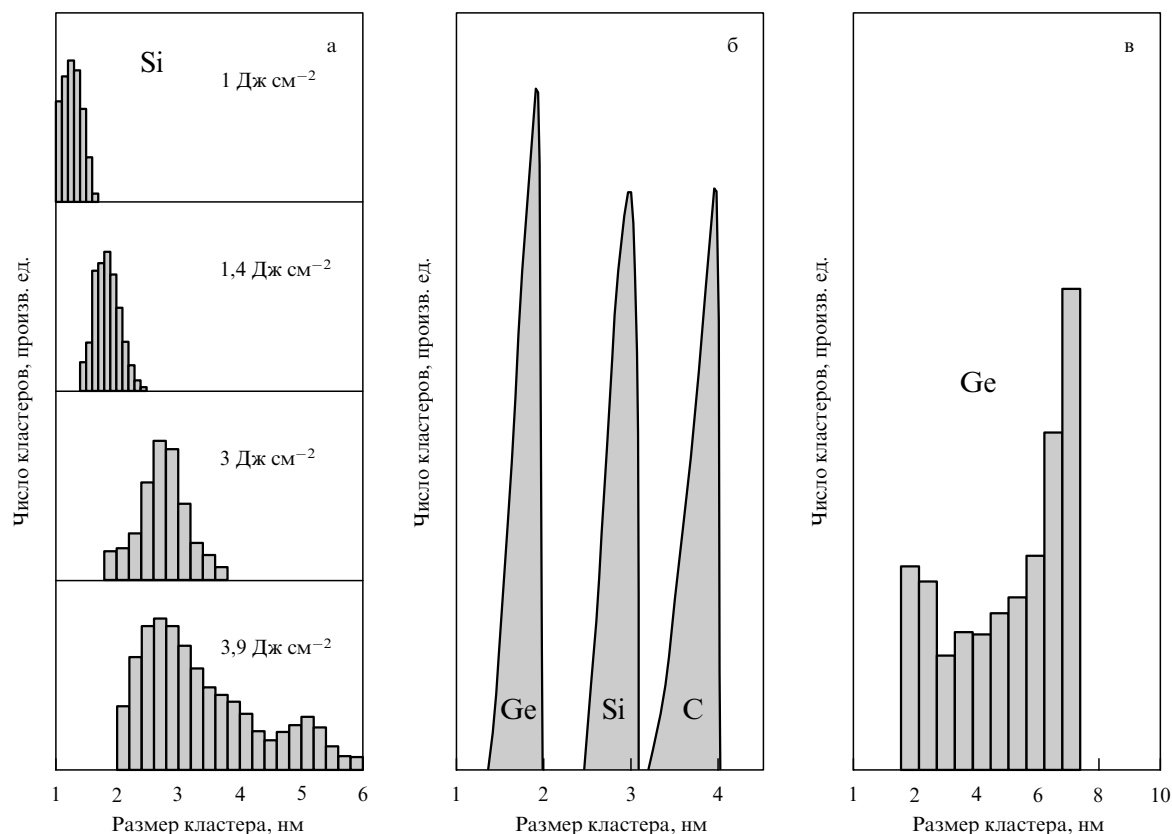


Рис. 20. (а) Экспериментально найденная функция распределения нанокластеров кремния по размерам при абляции кремния в атмосфере гелия (4 торр) для различных плотностей энергии в импульсе [151]. (б) Функция распределения нанокластеров по размерам (разлет в вакуум) для трех материалов, найденная в результате численного решения с параболическими начальными профилями плотности и давления [166]. (в) Функция распределения нанокластеров германия по размерам (разлет в вакуум), найденная в результате численного решения с прямоугольными начальными профилями плотности и давления [167].

согласии с экспериментальными данными. Нам неизвестны какие-либо другие модели, которые базируются на "первых принципах" и позволяют правильно описать размеры формирующихся нанокластеров.

Проблема, однако, состоит во временных масштабах процесса. В работе [145] методом масс-спектропии с разрешением по времени было показано, что наименьшие кластеры кремния формируются в диапазоне 150–200 нс и содержат 18–41 атом, т.е. превосходят критический размер (16 атомов для типичных условий лазерной абляции), что свидетельствовало о начале процесса конденсации. Это также подтверждалось тем фактом, что в результате лазерной абляции в работе [145] на поверхность осаждались кластеры размером примерно 1,5 нм, что находится в разумном согласии с данными расчетов на рис. 20: кластеры критического размера создаются где-то после 53 нс.

Вместе с тем экспериментальное изучение динамики формирования кластеров методом разрешенной по времени фотолюминесценции обнаруживает эффект формирования кластеров только после большой временной задержки, которая зависит от давления и типа буферного газа и составляет $\Delta t \approx 200\text{--}400$ мкс (абляция в атмосфере He при давлении 10 торр) и $\Delta t \approx 3$ мс (Ar при давлении 1 торр) [152]. Такие значения на два-три порядка превосходят время, найденное в работах [165, 166].

Аналогичные значения времен формирования кластеров дает метод рэлеевского рассеяния [152]. Ситуация

здесь не столь тривиальна: возможность обнаружения кластера методом рэлеевского рассеяния зависит от чувствительности фотоприемника. При уровне чувствительности порядка один рассеянный фотон на кластер этот размер составляет примерно 2,0 нм [173, 174]. Поэтому задержку по времени при рэлеевском рассеянии можно связать с обнаружительной способностью метода.

В работах [173, 174] задержка в появлении сигнала фотолюминесценции объяснялась временем, необходимым для охлаждения кластеров. Дело в том, что кластеры в момент закалки имеют температуру выше температуры плавления, т.е. представляют собой капельки жидкости. Это утверждение согласуется с экспериментом [175]. Напомним, что температура плавления быстро уменьшается с уменьшением размера кластера [176–178]. В то же время интенсивный сигнал люминесценции наблюдается из твердых нанокластеров [179–181].

В атмосфере буферного газа остывание кластеров связано со скоростью охлаждения "огненного шара" (об образовании огненного шара при лазерной абляции см. в [182]). Соответствующее время остывания кластеров зависит от их размера и определяется формулой [173, 174]

$$t_c(r_c) = \frac{1}{3} \frac{R_0^2}{\chi} \bar{p} \ln \frac{T_0}{T_\infty} \left\{ \Gamma \left[-\frac{2}{3}, \bar{p} \ln \left(\frac{T_{m0}}{T_\infty} \left(1 - \frac{r_v}{2r_c} \right) \right) \right] - \Gamma \left[-\frac{2}{3}, \bar{p} \ln \frac{T_0}{T_\infty} \right] \right\}. \quad (6.37)$$

Здесь R_0 — начальный размер огненного шара, параметр $\bar{p} = 1 + n$ характеризует температурную зависимость коэффициента теплопроводности:

$$\kappa(T) = \kappa_\infty \left(\frac{T}{T_\infty} \right)^n,$$

$$\chi = \frac{\kappa_\infty}{c_p \rho_\infty}$$

— температуропроводность при комнатной температуре, T_0 — начальная температура кластеров, $\Gamma(a, z)$ — неполная гамма-функция:

$$\Gamma(a, z) = \int_z^\infty t^{a-1} \exp(-t) dt,$$

параметры T_{m0} и r_v характеризуют зависимость температуры плавления кластера T_m от его размера [176]:

$$T_m = T_{m0} \left(1 - \frac{r_v}{2r_c} \right). \quad (6.38)$$

Найденное в [173, 174] время, необходимое для охлаждения кластеров, хорошо согласуется со временем возникновения фотолюминесценции. Поэтому можно предположить, что кластеры формируются рано (за время порядка нескольких микросекунд), но находятся длительное время в "невидимом состоянии" при наблюдении методами рэлеевского рассеяния и фотолюминесценции. В работе [158] предпринята попытка обнаружить "невидимые" кластеры с помощью их декомпозиции дополнительным лазерным импульсом и анализа продуктов декомпозиции методом лазерно-индуцированной флуоресценции. Определенное таким методом время формирования кластеров оказалось, однако, того же порядка, что и найденное прежде в работе [152]. Поэтому проблема правильного определения временных масштабов нуклеации требует дополнительного исследования. Возможно, в рассматриваемом случае проявляются эффекты неизотермической нуклеации (т.е. одно из предположений ЗР-теории оказывается нарушенным). Как показано в [171], в случае неизотермической нуклеации, когда температуры газа и зародыша различаются, возникает задержка в формировании зародыша, при этом соответствующее время его формирования может увеличиться на два-три порядка.

Отметим также, что формирование зародышей при разлете в вакуум трудно изучать экспериментально, так как для этого требуются вакуумные камеры довольно больших размеров (теоретические оценки дают величину порядка нескольких метров). В вакуумных камерах обычного размера (десятки сантиметров) эффекты нуклеации при разлете в вакуум не удается зарегистрировать. Поэтому ряд авторов считает, что при разлете в вакуум кластеры вообще не формируются. Это неверно: космическая пыль образуется как раз при разлете вещества в вакуум (см. ссылки в [168]).

Большинство экспериментов проводится при абляции в атмосферу внешнего буферного газа, однако их довольно трудно моделировать. Разлет вещества во внешний газ сопровождается многими явлениями, такими как формирование ударных волн (внешней и внутренней), развитие рэлей-тейлоровских неустойчи-

востей, приводящих к перемешиванию аблированного вещества с внешним газом, и т.д. При этом необходимо численно решать уравнения газодинамики.

7. Заключение

Выше рассмотрены некоторые тепловые и газодинамические задачи, связанные с лазерной абляцией. Обзор не претендует на исчерпывающую полноту. Как уже отмечалось, лазерной абляции посвящено несколько тысяч публикаций и нереально обсудить все эти работы в одном обзоре. При отборе материала мы уделяли основное внимание теоретическим моделям, позволяющим получать количественные результаты, которые допускают непосредственное сравнение с экспериментом.

Хотя лазерная абляция представляет собой весьма сложный процесс, многие стороны этого процесса достаточно понятны с физической точки зрения и с хорошей точностью их можно описать количественно, что мы и стремились продемонстрировать в данном обзоре. Как правило, модели, используемые в теории лазерной абляции, определяются сложными нелинейными системами уравнений в частных производных, решение которых требует применения численных методов. Это обстоятельство затрудняет интерпретацию экспериментальных результатов. В то же время достаточно полное описание процессов лазерной абляции удастся получить, используя редуцированные модели, сводящиеся к решению систем нелинейных обыкновенных дифференциальных уравнений. Редукцию можно выполнить, используя метод моментов или специальные решения уравнений в частных производных, обладающие определенной симметрией. Такие модели оказываются удобными для количественного анализа экспериментальных результатов и позволяют лучше понять физику явления.

Говоря о механизмах лазерной абляции, следует отметить, что некоторые из них (тепловая модель, газодинамическая модель, двухтемпературная модель) получили надежное экспериментальное подтверждение. Возможность реализации других механизмов, например фотофизического, продолжает оставаться предметом теоретических и экспериментальных исследований.

Абляция вещества сопровождается большим числом сопутствующих эффектов (конденсацией пара, диспергированием жидкой фазы и др.), многие из которых представляют технологический интерес (например, осаждение тонких пленок, получение нанокластеров и др.). Редуцированные модели оказываются удобными для оптимизации соответствующих технологических процессов.

Разумеется, многие явления не удастся описать на уровне простых динамических моделей, сводящихся к обыкновенным дифференциальным уравнениям. Но и в этом случае редуцированные модели полезны, поскольку позволяют более ясно сформулировать физическую проблему.

Авторы благодарны Н. Арнольду, Н. Битюрину, В. Марину, А. Пурецкому, Т. Yabe, D. Geohagan, A. Luches, D. Baeuerle, B. Rethfeld, von der Linde, Y.F. Lu и другим соавторам и коллегам за обсуждение затронутых в обзоре проблем.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 01-02-16136).

Список литературы

1. *Laser Ablation for Materials Synthesis* (MRS Symp. Proc., Vol. 191, Eds D C Paine, J C Bravman) (Pittsburgh, Pa.: Materials Res. Soc., 1990)
2. *Laser Ablation: Mechanisms and Applications* (Lecture Notes in Physics, Vol. 389, Eds J C Miller, R F Haglund, Jr) (Berlin: Springer-Verlag, 1991)
3. *Laser Ablation of Electronic Materials: Basic Mechanisms and Applications* (Proc. European Materials Res., Vol. 4, Eds E Fogarassy, S Lazare) (Amsterdam: North-Holland, 1992)
4. *Laser Ablation: Principles and Applications* (Springer Series in Mater. Sci., Vol. 28, Ed. J C Miller) (Berlin: Springer-Verlag, 1994)
5. *Laser Ablation* (Proc. European Materials Res., Vol. 55, Eds E Fogarassy, D Geohagan, M Stuke) (Amsterdam: Elsevier, 1996)
6. *Laser Ablation: Proc. of the Fourth Intern. Conf. on Laser Ablation, COLA-IV* (Eds R Russo et al.) (Amsterdam: North-Holland, 1998)
7. *High-Power Laser Ablation* (Proc. SPIE, Vol. 3343, Ed. C R Phipps) (Bellingham, Wash.: SPIE, 1998); *High-Power Laser Ablation* (Proc. SPIE, Vol. 3885, Ed. C R Phipps) (Bellingham, Wash.: SPIE, 2000); *High-Power Laser Ablation* (Proc. SPIE, Vol. 4065, Ed. C R Phipps) (Bellingham, Wash.: SPIE, 2000)
8. Srinivassan R, in Ref. [4] p. 107
9. *Советский энциклопедический словарь* 4-е изд. (Гл. ред. А М Прохоров) (М.: Сов. энциклопедия, 1989)
10. Bäuerle D *Laser Processing and Chemistry* 3rd ed. (Berlin: Springer, 2000)
11. Новожилов В В *ДАН СССР* **270** 831 (1983)
12. Sobol E N *Phase Transformations and Ablation in Laser-Treated Solids* (New York: Wiley, 1995)
13. Bäuerle D et al., in Ref. [3] p. 39
14. Bäuerle D et al., in *Excimer Lasers* (NATO ASI Series, Ser. E, Vol. 265, Ed. L D Laude) (Dordrecht: Kluwer Academic Publ., 1994) p. 39
15. Ельяшевич М А и др. "Разрушение металлов под действием излучения оптического квантового генератора" Отчет Ин-та физики АН БССР № КЭ-14 (Минск, 1963)
16. Анисимов С И и др. *Действие излучения большой мощности на металлы* (Под ред. А М Бонч-Бруевича, М А Ельяшевича) (М.: Наука, 1970)
17. Ready J F *Effects of High-Power Laser Radiation* (New York: Academic Press, 1971)
18. Анисимов С И и др. *ЖТФ* **36** 1273 (1966)
19. Анисимов С И *ТВТ* **6** 110 (1968)
20. Любов Б Я, Соболев Э Н, в кн. *Действие концентрированных потоков энергии на материалы* (Под ред. Н Н Рыкалина) (М.: Наука, 1985) с. 226
21. Любов Б Я, Соболев Э Н *ИФЖ* **45** 670 (1983)
22. Preuss S, Demchuk A, Stuke M *Appl. Phys. A* **61** 33 (1995)
23. Krueger J, Kautek W *Appl. Surf. Sci.* **96–98** 430 (1996)
24. Rosenfeld A, Campbell E E B *Appl. Surf. Sci.* **96–98** 439 (1996)
25. Cavalleri A et al. *Appl. Phys. Lett.* **72** 2385 (1998)
26. Haglund R F (Jr), in *Laser Ablation and Desorption* (Experimental Methods in the Physical Sciences, Vol. 30, Eds J C Miller, R F Haglund (Jr)) (San Diego: Academic Press, 1998) p. 15
27. Gray D E (Ed.) *American Institute of Physics Handbook* 3rd ed. (New York: McGraw-Hill, 1972)
28. Kuper S, Brannon J, Brannon K *Appl. Phys. A* **56** 43 (1993)
29. Luk'yanchuk B et al., in *Excimer Lasers* (NATO ASI Series, Ser. E, Vol. 265, Ed. L D Laude) (Dordrecht: Kluwer Academic Publ., 1994) p. 59
30. Arnold N, Luk'yanchuk B, Bityurin N *Appl. Surf. Sci.* **127–129** 184 (1998)
31. Brunco D P et al. *J. Appl. Phys.* **72** 4344 (1992)
32. Arnold N et al. *Laser Phys.* **8** 47 (1998)
33. Arnold N et al. *Proc. SPIE* **3343** 484 (1998)
34. Воробьев Ю В *Метод моментов в прикладной математике* (М.: Физматгиз, 1958)
35. Самарский А А и др. *Режимы с обострением в задачах для квазилинейных параболических уравнений* (М.: Наука, 1987)
36. Zwillinger D *Handbook of Differential Equations* (Boston: Academic Press, 1989)
37. Kirchhoff G *Vorlesungen über die Theorie der Wärme* (1949)
38. Wolfram S *The Mathematica Book* 4th ed. (Champaign, IL: Wolfram Media, 1999)
39. Goetz T, Stuke M *Appl. Phys. A* **64** 539 (1997)
40. Андронов А А, Витт А А, Хайкин С Э *Теория колебаний* 3-е изд. (М.: Наука, 1981)
41. Зельдович Я Б и др. *Математическая теория горения и взрыва* (М.: Наука, 1980)
42. Баренблатт Г И *Подобие, автомодельность, промежуточная асимптотика* 2-е изд. (Л.: Гидрометеониздат, 1982)
43. Франк-Каменецкий Д А *Диффузия и теплопередача в химической кинетике* 2-е изд. (М.: Наука, 1967)
44. Anisimov S I, Khokhlov V A *Instabilities in Laser-Matter Interaction* (Boca Raton, Fla.: CRC Press, 1995)
45. Анисимов С И, Иногамов Н А, Опарин А М *Изв. РАН МЖТ* (6) 149 (1999); *ЖТФ* **36** 1273 (1966)
46. Анисимов С И, Капелиович Б Л, Перельман Т Л *ЖЭТФ* **66** 776 (1974)
47. Fujimoto J G et al. *Phys. Rev. Lett.* **53** 1837 (1984)
48. Wang X Y et al. *Phys. Rev. B* **50** 8016 (1994)
49. Sun C-K et al. *Phys. Rev. B* **50** 15337 (1994)
50. Groeneveld R H M, Sprik R, Lagendijk A *Phys. Rev. B* **51** 11433 (1995)
51. Hohlfield J et al. *Appl. Phys. B* **64** 387 (1997)
52. Фальковский Л А, Мищенко Е Г *ЖЭТФ* **88** 84 (1999)
53. Анисимов С И, Рэтфелд Б *Изв. РАН Сер. Физ.* **61** 1642 (1997)
54. Gudde J et al. *Appl. Surf. Sci.* **127–129** 40 (1998)
55. Wellershoff S-S et al. *Appl. Phys. A* **69** (Suppl.) S99 (1999)
56. Luk'yanchuk B S, Anisimov S I, Lu Y F *Proc. SPIE* **4423** 141 (2001)
57. Rethfeld B et al. *Appl. Phys. A* **69** (Suppl.) S109 (1999)
58. Anisimov S I, Makshantsev B I, Barsukov A V *Opt. Acoust. Rev.* **1** 251 (1991)
59. Батанов В А и др. *ЖЭТФ* **63** 586 (1972)
60. Анисимов С И, Гальбурт В А, Фишер В И *Письма в ЖТФ* **1** 321 (1975)
61. Кикоин И К, Сенченков А П *ФММ* **24** 843 (1967)
62. Кикоин И К и др. *ЖЭТФ* **49** 129 (1965)
63. Hensel F, Franck E U *Rev. Mod. Phys.* **40** 697 (1968)
64. Коршунов Ю С и др. *ТВТ* **8** 1288 (1970)
65. Алексеев В А и др. *Письма в ЖЭТФ* **12** 207 (1970)
66. Franck E U, Hensel F *Phys. Rev.* **147** 109 (1966)
67. Алексеев В А, Андреев А А, Прохоренко В Я *УФН* **106** 393 (1972)
68. Альтшулер Л В *УФН* **85** 197 (1965)
69. *Свойства конденсированных веществ при высоких давлениях и температурах* (Под ред. Р Ф Трунина) (Саров: ВНИИЭФ, 1992)
70. Shaner J W, Gathers G R, UCRL Report 79586 (Livermore, 1977)
71. Бушман А В, Ломоносов И В, Фортвов В Е *Уравнения состояния металлов при высоких плотностях энергии* (Черноголовка, 1992)
72. Bennet V I et al., LANL Report LA-7130 (1978)
73. More R M et al. *Phys. Fluids* **31** 3059 (1988)
74. Бушман А В, Фортвов В Е *УФН* **140** 177 (1983)
75. Анисимов С И и др. *ЖТФ* **49** 512 (1979)
76. Зельдович Я Б, Райзер Ю П *Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений* (М.: Наука, 1966)
77. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Статистическая физика Ч. 1* (М.: Наука, 1995)
78. Фортвов В Е, Дремин А Н, Леонтьев А А *ТВТ* **13** 1072 (1975)
79. Смирнов Б М *ДАН СССР* **195** 75 (1970)
80. Varel H et al. *Appl. Phys. A* **65** 367 (1997)
81. Kautek W et al. "Bio-medical applications of sub-picosecond laser ablation", in *5th Intern. Conf. on Laser Ablation* (Book of Abstracts) (Goettingen, July 19–23, 1999) p. 63
82. Каганов М И, Лифшиц И М, Танатаров Л В *ЖЭТФ* **31** 242 (1956)
83. Анисимов С И, Бендерский В А, Фаркаш Д *УФН* **122** 185 (1977)
84. Канторович И И *Письма в ЖЭТФ* **3** 230 (1977)
85. Girardeau-Montaut J P, Girardeau-Montaut C *Phys. Rev. B* **51** 13560 (1995)
86. Агранат М Б, Анисимов С И, Макшанцев Б И *ФТТ* **29** 3433 (1987)
87. Agranat M B, Anisimov S I, Makshantsev B I *Appl. Phys. B* **47** 289 (1988)
88. Agranat M B, Anisimov S I, Makshantsev B I *Appl. Phys. B* **55** 451 (1992)
89. Анисимов С И, Прохоров А М, Фортвов В Е *УФН* **142** 395 (1984)
90. Von der Linde D, Sokolowski-Tinten K, Bialkowski J *Appl. Surf. Sci.* **109–110** 1 (1996)
91. Sokolowski-Tinten K et al. *Proc. SPIE* **3343** 46 (1998)
92. Sokolowski-Tinten K et al. *Phys. Rev. Lett.* **81** 224 (1998)
93. Иногамов Н А и др. *Письма в ЖЭТФ* **69** 284 (1999)
94. Иногамов Н А, Анисимов С И, Ретфельд Б *ЖЭТФ* **115** 2091 (1999)
95. Anisimov S I et al. *Appl. Phys. A* **69** 617 (1999)
96. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Гидродинамика* (М.: Наука, 1988)
97. Luk'yanchuk B et al. *Appl. Phys. A* **57** 367 (1993)

98. Luk'yanchuk B et al. *Appl. Phys. A* **57** 449 (1993)
99. Luk'yanchuk B et al. *Appl. Phys. A* **62** 397 (1996)
100. Luk'yanchuk B et al. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **122** 347 (1997)
101. Luk'yanchuk B et al. *Proc. SPIE* **3343** 58 (1998)
102. Плотников В Г *ДАН СССР* **301** 376 (1988)
103. Frisoli J K, Hefetz Y, Deutsch T F *Appl. Phys. B* **52** 168 (1991)
104. Aksenov V P et al. *Proc. SPIE* **4423** 70 (2001)
105. Biturin N et al. *Proc. SPIE* **2802** 103 (1996)
106. Luk'yanchuk B et al. *Appl. Surf. Sci.* **108** 120 (1996)
107. Himmelbauer M et al. *Proc. SPIE* **3093** 220 (1997)
108. Biturin N et al. *Appl. Surf. Sci.* **127–129** 164 (1998)
109. Arnold N, Biturin N *Appl. Phys. A* **68** 615 (1999)
110. Malyshev A Y, Biturin N M *Proc. SPIE* **4423** 218 (2001)
111. Акселян А Д и др. *ЖТФ* **58** 1885 (1988)
112. Venkatesan T et al. *Appl. Phys. Lett.* **52** 1193 (1998)
113. Afonso C N et al. *Appl. Sci.* **46** 249 (1990)
114. Kools J C S et al. *J. Appl. Phys.* **71** 4547 (1992)
115. Miotello A et al. *Appl. Phys. Lett.* **61** 2784 (1992)
116. Anisimov S I, Bäuerle D, Luk'yanchuk B S *Phys. Rev. B* **48** 12076 (1993)
117. Singh R K, Narayan J *Phys. Rev. B* **41** 8843 (1990)
118. Басов Н Г и др. *ЖЭТФ* **51** 969 (1966)
119. Hansen T N, Schou J, Lunney J G *Appl. Phys. A* **69** S601 (1999)
120. Акселян А Д и др., Препринт ИПФ АН СССР (Горький: ИПФ АН СССР, 1981)
121. Geohegan D B *Thin Solid Films* **220** 138 (1992)
122. Matzen M K, Morse R L *Phys. Fluids* **22** 654 (1979)
123. Овсянников Л В *ДАН СССР* **111** 47 (1956)
124. Седов Л И *ДАН СССР* **90** 735 (1953)
125. Dyson F J J. *Math. Mech.* **18** 91 (1968)
126. Dawson J M, Kaw P, Green B *Phys. Fluids* **12** 875 (1969)
127. Немчинов И В *ПММ* **29** 134 (1965)
128. Анисимов С И, Лысиков Ю И *ПММ* **34** 926 (1970)
129. Анисимов С И, Лукьянчук Б С, Лучес А *ЖЭТФ* **108** 240 (1995)
130. Богоявленский О И *Методы качественной теории динамических систем в астрофизике и газовой динамике* (М.: Наука, 1980) Гл. 7
131. Овсянников Л В *Лекции по основам газовой динамики* (М.: Наука, 1981)
132. Kelly R, Miotello A *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **91** 82 (1994)
133. Tyunina M et al. *Appl. Surf. Sci.* **96–98** 831 (1996)
134. Karas M, Hillenkamp F *Anal. Chem.* **60** 2299 (1988)
135. Berkenkamp S, Kirpekar F, Hillenkamp F *Science* **281** 260 (1998)
136. Vertes A, Gijbels R, Adams F *Laser Ionization Mass Analysis* (New York: Wiley, 1993)
137. Fu D J et al. *Nature Biotechnol.* **16** 381 (1998)
138. Poretzky A A et al. *Phys. Rev. Lett.* **83** 444 (1999)
139. Luk'yanchuk B S et al. *Proc. SPIE* **4070** 166 (2000)
140. Beavis R C, Chait B T *Chem. Phys. Lett.* **181** 479 (1991)
141. Stanyukovich K P *Unsteady Motion of Continuous Media* (New York: Pergamon Press, 1960)
142. Branen B, Casey K G, Kelly R *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **58** 463 (1991)
143. Werwa E et al. *Appl. Phys. Lett.* **64** 1821 (1994)
144. Marine W et al., in *Advanced Laser Processing of Materials: Fundamentals and Applications* (MRS Symp. Proc., Vol. 397, Eds R Singh et al.) (Pittsburgh, Pa.: Materials Res. Soc. 1996) p. 365
145. Movtchan A et al. *Appl. Surf. Sci.* **96–98** 251 (1996)
146. Yamada Y et al. *Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 1* **35** 1361 (1996)
147. Makimura T, Kunii Y, Murakami K *Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 1* **35** 4780 (1996)
148. Li S, Silvers S J, El-Shall M S *J. Phys. Chem. B* **101** 1794 (1996)
149. Serna R, Afonso C N *Appl. Phys. Lett.* **69** 1541 (1996)
150. Muramoto J et al. *Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 2* **36** L563 (1997)
151. Marine W, Luk'yanchuk B, Sentis M *Le Vide Sci. Tech. Appl.* **288** 440 (1998)
152. Geohegan D B et al. *Appl. Phys. Lett.* **72** 2987 (1998); **73** 371 (1998)
153. Wood R F et al. *Appl. Surf. Sci.* **127–129** 151 (1998)
154. Muramoto J et al. *Appl. Surf. Sci.* **127–129** 373 (1998)
155. Yoshida T et al. *Appl. Phys. Lett.* **68** 4780 (1999)
156. Lowndress D H et al. *J. Mater. Res.* **14** 359 (1999)
157. Makimura T, Mizuta T, Murakami K *Appl. Phys. Lett.* **76** 1401 (2000)
158. Muramoto J et al. *Appl. Phys. Lett.* **77** 2334 (2000)
159. Marine W et al. *Appl. Surf. Sci.* **154–155** 345 (2000)
160. Райзер Ю П *ЖЭТФ* **37** 1229 (1960)
161. von Becker R, Döring W *Ann. Phys. (Leipzig)* **24** 719 (1935)
162. Kramers H A *Physica* **7** 284 (1940)
163. Зельдович Я Б *ЖЭТФ* **12** 525 (1942)
164. Френкель Я И "Кинетическая теория жидкостей", в кн. *Собрание избранных трудов* Т. 3 (М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1959)
165. Luk'yanchuk B, Marine W, Anisimov S I *Laser Phys.* **8** 291 (1998)
166. Luk'yanchuk B et al. *Proc. SPIE* **3618** 434 (1999)
167. Kuwata M, Luk'yanchuk B, Yabe T *Proc. SPIE* **4065** 441 (2000)
168. Luk'yanchuk B S et al. *Proc. SPIE* **4070** 154 (2000)
169. Лифшиц Е М, Питаевский Л П *Физическая кинетика* (М.: Наука, 1979)
170. Gunton J D, San Miguel M, Sahni P S, in *Phase Transitions and Critical Phenomena* Vol. 8 (Eds C Domb, J L Lebowitz) (New York: Academic Press, 1983) p. 267
171. Bashkurov A G *Nonequilibrium Statistical Mechanics of Heterogeneous Fluid Systems* (Boca Raton, FL: CRC Press, 1995)
172. *Физические величины. Справочник* (Под ред. И С Григорьева, Е З Мейлихова) (М.: Энергоатомиздат, 1991)
173. Luk'yanchuk B S, Marine W *Appl. Surf. Sci.* **154–155** 314 (2000)
174. Luk'yanchuk B S, Marine W *Proc. SPIE* **3885** 182 (2000)
175. Le H C et al. *Appl. Surf. Sci.* **96–98** 164 (1995)
176. Wautelet M *J. Phys. D* **24** 343 (1991)
177. Смирнов Б М *УФН* **164** 1165 (1994)
178. Goldstein A N *Appl. Phys. A* **62** 37 (1996)
179. Rosenbauer M et al. *Phys. Rev. B* **51** 10539 (1995)
180. Rosenbauer M et al. *Phys. Rev. B* **51** 10539 (1995)
181. Umezui I et al. *J. Appl. Phys.* **84** 6448 (1998)
182. Прохоров А М и др. *Взаимодействие лазерного излучения с металлами* (М.: Наука, 1988)
183. Афанасьев Ю В, Крохин О Н *ЖЭТФ* **52** 966 (1967)
184. Афанасьев Ю В, Крохин О Н *Труды ФИАН* **52** 118 (1970)
185. Afanasiev Yu V et al. *J. Rus. Laser Res.* **21** 505 (2000)
186. Afanasiev Yu V et al. *J. Rus. Laser Res.* **20** 489 (1999)
187. Afanasiev Yu V et al. *J. Rus. Laser Res.* **20** 189 (1999)
188. Afanasiev Yu V et al. *J. Rus. Laser Res.* **20** 89 (1999)

Selected problems of laser ablation theory

S.I. Anisimov

*L.D. Landau Institute for Theoretical Physics, Russian Academy of Sciences,
Institutskii prosp. 12, 142432 Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation
Tel. (7-095) 702-93 17. Fax (7-095) 938-20 77
E-mail: anisimov@itp.ac.ru*

B.S. Luk'yanchuk

*Research Center of Wave Studies, General Physics Institute, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 38, 117492 Moscow, Russian Federation
Tel. (7-095) 132-83 42. Fax (7-095) 135-82 34
E-mail: lukyanch@kapella.gpi.ru
Data Storage Institute at the National University of Singapore,
117608 Singapore*

Physical mechanisms and theoretical models of laser ablation are discussed. For various mechanisms, typical associated phenomena are qualitatively considered and methods for studying them quantitatively are discussed. Ablation kinetics calculations for a number materials are presented and compared with experimental data.

PACS numbers: 42.55.Ah, 79.20.Ds, 81.15.Fg

Bibliography — 188 references

Received 19 March 2001, revised 1 August 2001