

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук

На правах рукописи

Григорьева Мария Сергеевна

**Исследование процессов плавления и абляции пористых материалов
под действием лазерного излучения**

Специальность 1.3.19 –
Лазерная физика

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук
Завестовская Ирина Николаевна

Москва – 2024

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Литературный обзор	11
1.1. Структура и свойства пористых материалов	11
1.2. Технологии модификации пористых материалов	25
1.3. Лазерная абляция наноструктур пористого кремния	35
1.4. Постановка задач исследования	42
Глава 2. Лазерная поверхностная модификация пористых пленок	45
2.1. Динамика пор при лазерной поверхностной модификации	45
пористых пленок	45
2.1.1. Механизмы миграции пор в расплаве	45
2.1.2. Динамика схлопывания пор при лазерной поверхностной модификации пористых пленок	51
2.2. Нагрев и плавление пористой металлической пленки под действием лазерного излучения	61
2.2.1. Численное решение системы уравнений теплопроводности. Результаты.	69
2.3. Выводы по второй главе	75
Глава 3. Механизмы лазерной абляции наноструктур пористого кремния	77
3.1. Моделирование процесса лазерной абляции пленок пористого кремния методом молекулярной динамики	77
3.1.1. Методология и методы исследования лазерной абляции пористого кремния	82
3.1.2. Определение количества аблированных атомов и порога абляции пленок пористого кремния при лазерном облучении ультрафиолетового (300 нм) и видимого (600 нм) диапазона	89
3.1.3. Определение количество аблированных атомов и порога абляции пленок пористого кремния при лазерном облучении инфракрасного (1030 нм) диапазона	94

3.1.4. Экспериментальная апробация по определению порога абляции пленок пористого кремния.....	98
3.2. Моделирование процесса лазерного плавления пленок пористого кремния с помощью комбинированной континуально-атомистической модели MD-nTTM.....	102
3.2.1. Методология и методы исследования лазерного плавления пленок пористого кремния с помощью комбинированной континуально-атомистической модели MD-nTTM.....	104
3.2.2. Результаты моделирования.....	108
3.3. Выводы по третьей главе	114
Заключение	117
Список сокращений	119
Благодарности	120
Список публикаций автора по теме диссертации	121
Список литературы	124

Введение

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности

Пористые материалы находят свое применение в различных областях технологий и промышленности – машиностроении, авиационной, нефтяной, химической, металлургической промышленности, микро- и оптоэлектронике, биотехнологиях и медицине. Они используются в качестве фильтрующих элементов в фильтрах тонкой очистки жидкостей и газов от примесей, конструкционных материалов при создании камер сгорания и охлаждаемых лопаток турбин, ионизаторов в ионных двигателях [1].

С развитием нанотехнологий нанопористые материалы, как подмножество наноструктурированных материалов, вызвали большой научный и технологический интерес. Они обладают уникальным набором свойств, которых нет у соответствующих объемных материалов, таких как высокая удельная площадь поверхности, проницаемость для жидкости, селективность по форме. Имеют большую пористость, а также очень упорядоченную, однородную структуру пор. Размер пор и степень пористости, а также различный состав поверхности в конечном итоге определяют потенциальное применение нанопористых материалов [2].

Области применения нанопористых материалов постоянно расширяются. Активными областями исследований и разработок с использованием нанопористых материалов являются микро- и наноэлектроника, оптоэлектронные технологии, солнечные батареи, медицина, биотехнологии и биосенсорика и другие [3-5].

Лазерная модификация является эффективным инструментом обработки пористых материалов для придания им требуемых свойств или улучшения эксплуатационных характеристик, а также производства наночастиц с заданными свойствами при использовании пористых мишеней [6-12]. Исследование воздействия лазерного излучения на пористые материалы является актуальным, т.к. физические механизмы фазовых и структурных изменений в пористых материалах лежат в основе таких технологий, как отжиг, поверхностная модификация, аморфизация, абляция и др. При этом характер процессов, протекающих при взаимодействии лазерного излучения со сплошными и пористыми материалами, существенно

отличен, и зависит, как от параметров лазерного излучения, так и от свойств самих пористых материалов.

Не смотря на большое количество экспериментальных и теоретических работ по лазерной модификации кристаллических материалов [13-18], практически мало известно о закономерностях взаимодействия лазерного излучения с исходно пористыми мишенями, отсутствует комплексный анализ и теоретическое моделирование всех процессов, лежащих в основе этих технологий.

В этой связи становится актуальным систематическое изучение и выявления физических механизмов взаимодействия лазерных импульсов с пористыми материалами в зависимости от параметров лазерного излучения и свойств пористых наноструктур, и использования полученных результатов для оптимизации режимов лазерного воздействия с целью модификации поверхности с требуемыми свойствами или контролируемого и воспроизводимого производства наноструктур.

Цель работы – исследование физических процессов воздействия лазерного излучения на пористые материалы, лежащих в основе технологий их обработки, включая нагрев, плавление и абляцию, в зависимости от режима лазерного воздействия, термодинамических и структурных характеристик пористого материала.

Для достижения поставленной цели в диссертационной работе решались следующие задачи:

- I. Моделирование лазерной модификации пористых материалов:**
 - построение модели проплавления пористого материала при лазерной поверхностной модификации;
 - исследование динамики пор при лазерной поверхностной модификации; определение ширины модифицированного слоя;
 - моделирование процесса нагрева и плавления пористого материала под воздействием лазерного излучения с учетом зависимости теплофизических величин материала от температуры и степени пористости.
- II. Моделирование лазерного плавления и абляции пористых полупроводников:**

- моделирование процесса лазерной абляции пористых полупроводников методом молекулярной динамики;
- определение количества аблированных атомов и порога абляции в зависимости от степени пористости материала и размера пор;
- моделирование процесса лазерного плавления пористых полупроводников с помощью комбинированной континуально-атомистической математической модели; определение порога плавления;
- экспериментальная апробация по определению порога абляции пленок пористого кремния, и сравнение с другими экспериментальными результатами.

Для решения поставленных задач был применён комплекс различных **методов исследования**. Для длительностей лазерных импульсов в наносекундном диапазоне моделирование осуществлялось с использованием уравнений тепломассопереноса, механики сплошных сред, уравнений движения, описывающих динамику сферической полости в жидкости. Для фемтосекундных лазерных импульсов применялся метод молекулярной динамики как самостоятельно, так и в комбинации с двухтемпературной моделью, описывающей динамику температуры и плотность электронно-дырочных носителей (комбинированная континуально-атомистической модель MD-nTTM). Моделирование и анализ результатов выполнялись с помощью специализированного программного обеспечения LAMMPS, MatLab, Tecplot, Origin, языка программирования Python с использованием библиотек NumPy, Pandas, Matplotlib. Экспериментальная апробация проводилась методом лазерной абляции в воздухе с использованием фемтосекундного Yb:KGW лазера и последующей сканирующей электронной микроскопией (СЭМ) полученных образцов.

Научная новизна результатов. В диссертационной работе **впервые**:

1. Разработана самосогласованная модель проплавления при лазерной модификации поверхности пористого материала на основе механизма схлопывания пор под действием сил поверхностного натяжения, с помощью которой

определены оптимальная для модификации скорость плавления и толщина модифицированного слоя.

2. Разработана модель лазерной абляции пористых материалов на основе молекулярно-динамического подхода, позволившая установить зависимость порога и производительности абляции от пористости материала и размера пор в широком диапазоне длин волн лазерного излучения.
3. Расширена и применена континуально-атомистическая математическая модель MD-nТТМ для исследования лазерного плавления пористого кремния, что позволило выявить механизмы, лежащие в основе технологий обработки пористых материалов.

Практическая значимость работы

Полученные результаты позволяют дать рекомендации по оптимизации режимов лазерной модификации и абляции пористых материалов в зависимости от характеристик материала (пористости, размера пор) и параметров лазерного излучения. Определена критическая скорость плавления, при которой возможно переплавление пористого материала с образованием однородной модифицированной поверхности, и толщина модифицированного слоя. Определены соотношения между порогами абляции и характеристиками материала (пористость и размер пор), обеспечивающие оптимальную производительность наночастиц методом лазерной абляции. Так, при фемтосекундной абляции пористых образцов Si с размером пор 8 нм минимальный порог абляции и максимальная производительность наблюдается при пористости подложки 60-65%.

Личный вклад. Все результаты, представленные в диссертационной работе, были получены автором лично или при его непосредственном участии. Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, при этом вклад диссертанта был определяющим.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Модель проплавления при лазерной модификации поверхности пористого материала, основанная на механизме схлопывания пор под действием сил поверхностного натяжения, позволила определить

оптимальную для модификации скорость плавления и толщину модифицированного слоя в зависимости от пористости и размера пор.

2. Динамика лазерного плавления пористого материала самосогласованным образом определяется давлением в расплавленном материале, которое определяет как движение расплава от поверхности к области схлопывания пор, так и затекание расплава в пустые поры, что приводит к уменьшению конечной толщины образца.
3. Модель лазерной абляции пористых материалов на основе молекулярно-динамического подхода позволила установить зависимость порога и производительности абляции от пористости материала и размера пор в широком диапазоне длин волн лазерного излучения. Для всех рассматриваемых длин волн ($\lambda_{\text{игг}}=300$ нм, $\lambda_{\text{игг}}=600$ нм, $\lambda_{\text{игг}}=1030$ нм) порог лазерной абляции для пористых образцов снижается относительно монокристаллических.
4. Производительность лазерной абляции (количество аблированных атомов) зависит от пористости материала и размера пор. Для всех рассматриваемых длин волн ($\lambda_{\text{игг}}=300$ нм, $\lambda_{\text{игг}}=600$ нм, $\lambda_{\text{игг}}=1030$ нм) при плотностях энергии близких к пороговым эффективнее аблируются мишени с меньшим размером пор. Производительность снижается с увеличением пористости материала.

Достоверность полученных результатов обеспечена надёжностью применявшихся экспериментальных и теоретических методов, совпадением результатов расчётов с экспериментальными данными и подтверждается апробацией работы в научных статьях и на конференциях.

Апробация результатов работы и публикации

Результаты диссертационной работы доложены на 23 российских и международных конференциях:

- Всероссийский молодёжный Самарский конкурс-конференция научных работ по оптике и лазерной физике, Самара, Россия, 2010;

- Asia-Pacific conference on fundamental problems of opto- and microelectronics (APCOM'2011), Moscow-Samara, Russia, 2011;
- Seventh International Conference on Inertial Fusion Sciences and Applications, Bordeaux, France, 2011;
- Симпозиум по когерентному оптическому излучению полупроводниковых соединений и структур, Москва, Россия, 2011, 2013, 2021
- 4th International Symposium on Transparent Conductive Materials, Crete, Greece, 2012;
- ICONO/LAT, Moscow, Russia, 2013
- International Symposium «Fundamentals of Laser Assisted Micro- and Nanotechnologies», St. Petersburg, 2013, 2016, 2022;
- Advanced Laser Technologies, Cassis, France, 2014; Samara, Russia, 2023; Vladivostok, Russia, 2024;
- Международной конференции «Лазерные, плазменные исследования и технологии», Москва, Россия, 2017, 2022, 2023;
- International Conference on Ultrafast Optical Science (UltrafastLight), Moscow, Russia, 2021, 2023;
- Международная молодёжная научная школа-конференция «Современные проблемы физики и технологий», Москва, Россия, 2022;
- Симпозиум «Физико-химические методы исследования бионаносистем для медицины», Дагомыс, Россия, 2022
- I Международная научная конференция «Инновационные технологии ядерной медицины и лучевой диагностики и терапии», Москва, Россия, 2022;
- VII Международный симпозиум и молодежная школа «Инженерно-физические технологии биомедицины», Москва, Россия, 2022;

Материалы диссертационной работы опубликованы в 6 работах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus; 13 тезисах и статьях в сборниках докладов и трудов конференций. Список публикаций приведён на с. 121-123

диссертации. Работа по исследованию механизмов плавления и абляции пористого кремния поддержана грантом РФФИ 20-02-00861 (2020–2022 гг.).

Структура и объём диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения и списка цитированной литературы из 183 наименований. Объём диссертации составляет 143 страницы, 48 рисунков и 7 таблиц.

Глава 1. Литературный обзор

1.1. Структура и свойства пористых материалов

Пористыми материалами называются твердые тела, содержащие в достаточном количестве пустоты (поры), характерный размер которых мал сравнительно с характерным размером тела [19]. Наличие пор в материале может придать ему свойства, которыми не обладал бы соответствующий объемный материал.

Пористость материала P определяется как отношение общего объема пустот к объему тела в целом [19].

$$\Phi = V_p / V, \quad (1.1)$$

где V_p – общий объем пор, V – объем материала.

Принято считать, что пористые материалы имеют пористость от 0,2 до 0,95. Поры подразделяются на два типа: открытые поры, которые соединяются с внешней стороной материала, и закрытые поры, которые изолированы снаружи и могут содержать жидкость. Поры могут быть различной формы и морфологии, например, цилиндрическими, сферическими и др. Существуют также поры, принимающие более сложные формы, такие как шестиугольная форма. Кроме того, поры могут быть как прямыми, так и изогнутыми [20].

Количество пор (т.е. пористость) будет варьироваться для разных пористых материалов. Пористые материалы так же могут быть классифицированы как материалы с низкой пористостью, со средней пористостью или с высокой пористостью в зависимости от количества пор. Как правило, пористые материалы с низкой и средней пористостью имеют закрытые поры, которые ведут себя как примесная фаза (рисунок 1.1). Для пористых материалов с высокой пористостью (рисунки 1.2–1.4) существуют два разных случая в соответствии с различной морфологией пор и сплошной твердой фазой. В первом случае непрерывное твердое тело создает двумерный массив многоугольников; поры изолированы в пространстве и принимают форму многоугольных столбцов; а форма поперечного сечения поры обычно представляет собой треугольник, четырехугольник или шестиугольник (рисунок 1.2). Такая структура внешне похожа на шестиугольную ячейку пчелиных сот, и такие

двумерные пористые материалы называются сотовыми материалами. Пористые материалы с направленными порами, типа лотоса, имеют структуру, сходную с сотовыми материалами, но форма поперечного сечения пор для этих материалов круглая или эллиптическая. Во втором случае непрерывное твердое тело представляет собой трехмерную сетчатую структуру (рисунок 1.3), и такие пористые материалы называются трехмерными сетчатыми вспененными материалами. Они имеют соединительные поры с типичной открытой структурой. Так же различают пузырьковидные вспененные трехмерные пористые материалы (рисунок 1.4). Внутри этих материалов клеточная стенка может как разделять множество изолированных закрытых пор или ячеек, образуя пенообразное вещество с закрытыми порами (рисунок 1.4а), так и состоять из вспененного материала с открытыми порами, похожими на пузыри (рисунок 1.4б) [1].

Также, пористые материалы могут быть классифицированы в соответствии с их составом (например, органические или неорганические; керамика или металл) или их свойствами.

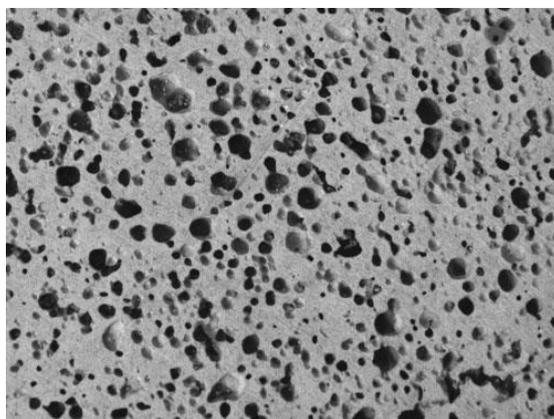


Рисунок 1.1. – Пористая композитная оксидная керамика, представляющая собой материал с низкой пористостью (поперечное сечение).

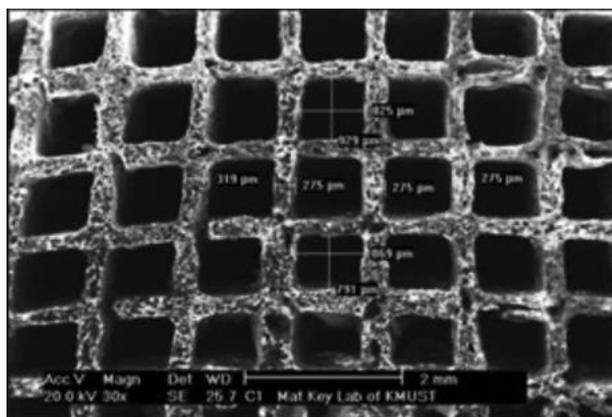


Рисунок 1.2. – Проводящая сотовая TiC керамика с квазиквадратичными порами [21].

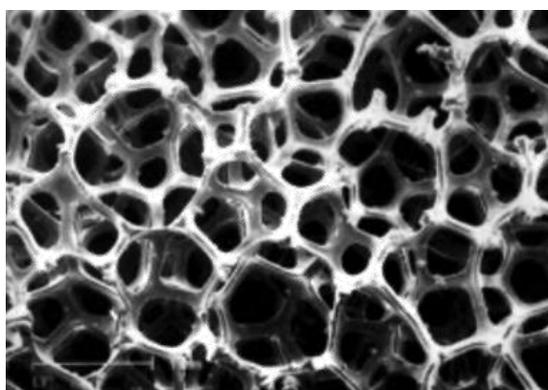


Рисунок 1.3. – Трехмерный сетчатый вспененный материал – никелевая пена.

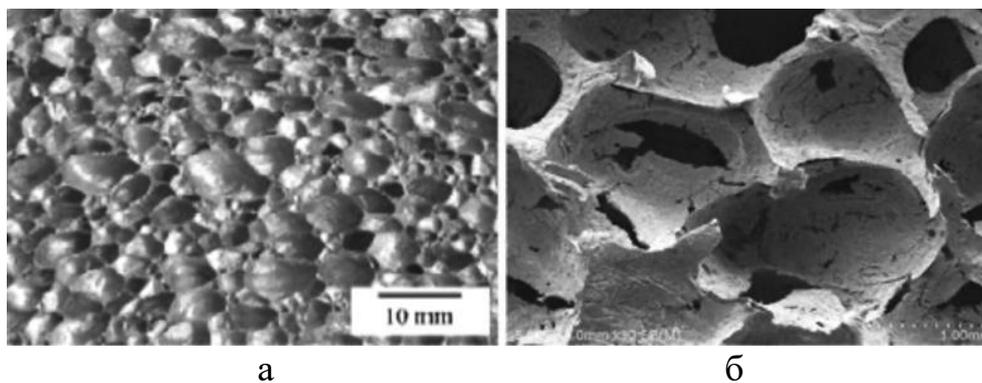


Рисунок 1.4. – Пузырьковидные вспененные материалы: (а) пузырьковидный вспененный материал из вспененного алюминия с закрытыми ячейками; (б) пузырьковидный вспененный материал из вспененного железа с открытыми ячейками [22].

В последние десятилетия наноматериалы стали одним из основных направлений постоянно растущей междисциплинарной области исследований – нанотехнологий. В связи с этим, нанопористые материалы, как подмножество наноструктурированных материалов, обладая уникальными поверхностными, структурными и объемными свойствами, вызывают большой научный и технологический интерес.

В зависимости от поперечного размера пор пористые структуры, согласно классификации Международного союза теоретической и прикладной химии (IUPAC), подразделяются на макро- (диаметр пор больше 50 нм), мезо- (от 2 до 50 нм) и микропористые (диаметр пор меньше 2 нм). Однако это определение несколько противоречит определению наноразмерных объектов. Поэтому используется и более широкий термин «нанопористые материалы», которые представляют собой класс пористых материалов, обычно имеющих большую пористость (более 0,4) и диаметр пор от 1 до 100 нм. Для большинства функциональных применений размеры пор в любом случае обычно не превышают 100 нм. Следует отметить, что нанопористые материалы фактически включают в себя некоторые микропористые материалы и все мезопористые материалы.

Нанопористые материалы обладают уникальным набором свойств, которых нет у соответствующих объемных материалов, таких как высокая удельная площадь поверхности, проницаемость для жидкости, селективность по форме. Нанопористые материалы имеют большую пористость, а также очень упорядоченную, однородную структуру пор. Размер пор и степень пористости, а также различный состав поверхности в конечном итоге определяют потенциальное применение нанопористых материалов.

В настоящее время доступны полимерные, углеродные, алюмосиликатные нанопористые материалы, нанопористые материалы из стекла, оксидов и различных металлов.

Области применения нанопористых материалов постоянно расширяются. Так они используются в качестве адсорбирующих материалов и мембран в технологиях защиты окружающей среды от вредных выбросов, в технологиях водородной энергетики, как катализаторы и неорганические мембраны для разделения водорода и

CO₂. Некоторые нанопористые материалы, такие как углеродные нанотрубки и фосфаты циркония, показали перспективность применения в топливных элементах. Нанопористые материалы широко используются как каталитические материалы в химической и топливной промышленности, а также в фотокатализе.

Наночастицы и нанопористые материалы обладают большой удельной поверхностью и высокой чувствительностью к незначительным изменениям окружающей среды (температуры, атмосферы, влажности и света). Поэтому такие материалы широко используются в качестве материалов датчиков и сенсоров. Газовые датчики реагируют на обнаружение изменения удельного электрического сопротивления при изменении концентрации газа, и их чувствительность обычно зависит от площади поверхности. Газовые датчики на основе нанопористых оксидов металлов, таких как SnO₂, TiO₂, ZrO₂ и ZnO, разрабатываются и применяются в детекторах горючих газов, влажности, этанола и углеводов. Диоксид циркония, как правило, является хорошим сенсорным материалом для кислорода [1].

Нанопористые материалы имеют широкое применение в электронике и оптоэлектронике. Так нанопористый кремний используется в качестве теплоизоляционного материала, в качестве подложек в технологиях производства радиочастотных устройств, катушек индуктивности или копланарных волноводов [4], матрицы из пористого кремния используются в области сверхпроводящей наноэлектроники [23].

Благодаря тому, что пористый кремний может излучать эффективную перестраиваемую видимую фотолюминесценцию при комнатной температуре, ведутся разносторонние исследования по его применению в оптоэлектронных технологиях – светодиодах, волноводах, модуляторы, реализация лазера на основе кремния, исследуется потенциал люминесцентного пористого кремния для генерации излучения и положительного оптического усиления в различных типах нанокристаллов кремния [24-25].

Наиболее активными областями исследований и разработок с использованием нанопористых материалов в настоящее время являются преобразование энергии (использование пористого кремния в качестве анода в литиевых батареях),

медицина и биотехнологии, диагностика и зондирование с помощью микрооптики и микросистем (биосенсорика на основе чипов и масс-спектрометрия) [3]. В медицине и биотехнологиях нанопористые материалы используются в таких областях, как брахитерапия, доставка лекарств, ортопедия, тканевая инженерия, заживление ран, химиотерапия, иммунотерапия, визуализация и другие.

Нанопористый кремний. Актуальность исследования наноструктур пористого кремния (PSi) определяется его широким применением в различных областях оптоэлектроники и биомедицины [3]. Пористый нанокремний – материал с хрупкой структурой и уникальными оптическими и тепловыми свойствами [26-27] – является перспективным представителем нанокремния – нанокристаллического кремния (nc-Si) [28].

Начиная с 90-х годов XX столетия число публикаций по пористому кремнию неуклонно растет [29]. Это связано с тем, что в 1990 году было показано, что пористый Si может проявлять фотолюминесценцию в видимой и УФ-областях спектра [30-34]. Позже было показано, что наноструктурированный кремний с высокой пористостью может быть переведен в биоактивное состояние [35]. Кроме того, установлено, что пористый Si способен к биодеградации в физиологических условиях со скоростью растворения, зависящей от кислотности раствора, морфологии и пористости частиц, а также от химической природы их исходной поверхности [36]. Эти важные свойства стали основой для применения пористого кремния в биологии и медицине.

Пористый нанокремний является перспективным для использования в технологиях биовизуализации [37-38]. Благодаря превосходной биосовместимости и биодеградируемости, а также способности сенсibilизировать биохимические реакции и физические процессы диссипации энергии при возбуждении световым, ультразвуковым (УЗ) и электромагнитным радиочастотным (РЧ) излучением, пористый кремний может быть использован в качестве сенсibilизаторов терапевтического действия физических полей [39]. Так наночастицы пористого кремния (NPSi) успешно исследованы в качестве сенсibilизаторов для фотодинамической и фототермической терапии [40-43], а их водные суспензии обладают сенсibilизацией

диссипации энергии ультразвукового излучения [44-46] и радиочастотных (РЧ) электромагнитных полей [47]. Пористая структура NPSi с большой удельной площадью поверхности позволяет использовать их как контейнеры для брахитерапии рака [48], а также как транспортные средства для адресной доставки различных лекарств, включая радионуклиды, в больной орган (опухоль) [49-51]. Так, например, на основе пористого кремния разрабатываются наноформуляции для нацеливания на рак молочной железы [52]. Фотолюминесцентные и фотосенсибилизирующие свойства NPSi могут быть использованы одновременно для реализации так называемой тераностики, т.е. и терапии, и диагностики. Можно говорить о возникновении такого направления как кремниевая нанотераностика [53-54].

Пористый кремний представляет собой кристаллический кремний, имеющий внутри себя сеть пустот (пор), и охватывает широкий класс материалов со скелетной структурой, образующихся в результате самоорганизующегося процесса анодного травления тоннокристаллического кремния во фторидных электролитах. Впервые Psi был получен А. Uhlig в 1956 году при исследовании процесса электрохимической полировки поверхности кремния в водных растворах плавиковой кислоты (HF) [55]. В настоящее время существует около 40 способов получения различных типов пористого кремния [3].

Электрохимическое получение плёнок пористого кремния. Наиболее используемым на сегодняшний день способом получения пористого кремния и наноструктурированного пористого кремния (nanoPS) является электрохимическое травление пластин монокристаллического кремния в электролитах на основе плавиковой кислоты [56]. Путем выбора условий травления можно получить большое разнообразие размеров пор в диапазоне от нескольких нанометров до микрон, а также геометрических характеристик пористого кремния. Морфологию и размер пор можно изменять, контролируя плотность тока, тип и концентрацию примеси, кристаллическую ориентацию пластины и концентрацию электролита для образования макро-, мезо- и микропор. Кроме того, модуляция плотности тока, температуры или времени травления позволяет создавать многослойные структуры, включая

микрополости, двумерные 2D и трехмерные 3D-структуры с модуляцией пористости, которую нелегко получить в других пористых материалах.

Схема электрохимической ячейки показана на рисунке 1.5. В качестве анода выступала пластина c-Si, в качестве катода – устойчивый к HF проводящий материал, например, платиновая проволока, погружённая в электролит. Чтобы улучшить проникновение электролита в поры в водные растворы добавляют ещё спиртовые основы (например, этиловый спирт, этанол, этокси-этанол и т. д.). Экспериментально доказано, что при положительном потенциале на кремниевом электроде (анод) протекают многоступенчатые реакции растворения и восстановления кремния. При подходящем выборе плотности электрического тока на поверхности c-Si происходит формирование пористого слоя.

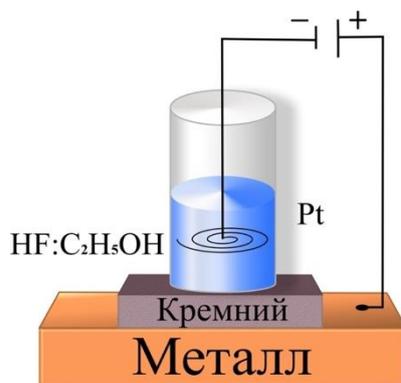


Рисунок 1.5. – Схема электрохимической ячейки для получения пористого кремния.

Меняя величину анодного потенциала в процессе травления кристаллической пластины, можно переходить из режима травления в режим полировки. Данный приём применяется для образования свободных слоёв pSi. То есть после образования пористого слоя через образец пропускается большой ток, в результате чего происходит локальная электрополировка на остриях образовавшихся пор и отсоединение пористого слоя от подложки.

На рисунке 1.6. схематично показана серия электрохимических реакций, протекающих при травлении pSi. Формирование пористого кремния представляет собой анодный процесс, который начинается при приложении соответствующего тока между задней стороной кремниевой пластины и катодом в растворе HF.

Изначально атомы Si на поверхности пассивируются связями Si–H (1). После этого дырки инжектируются из объема на поверхность Si с помощью источника питания. Таким образом, может происходить нуклеофильная атака связей Si–H анионами F⁻ и образовываться связи Si–F (2). Связи Si–F вызывают поляризационный эффект, который позволяет второму аниону F⁻ атаковать и заместить оставшиеся водородные связи. Затем два атома водорода могут объединиться, инжектируя электрон в подложку (3). Поляризация, вызванная Si–F связями, снижает электронную плотность оставшихся обратных связей Si–Si, делая их восприимчивыми к дальнейшему воздействию HF таким образом, что оставшиеся поверхностные атомы кремния соединяются с атомами водорода, которые подвергаются второму нуклеофильному воздействию F⁻ аниона, образующего тетрафторид кремния (SiF₄) (4). Молекула SiF₄ реагирует с HF с образованием высокостабильного фтораниона SiF₆²⁻. Наконец, поверхность возвращается в свое «нейтральное» состояние до тех пор, пока не появится другое отверстие (5).

Таким образом, анализ реакций, протекающих при анодной обработке кремния в электролитах на основе плавиковой кислоты, показывает, что процесс образования пористого материала определяется, главным образом, двумя факторами:

- 1) процессом доставки ионов фтора в зону реакции и образованием бифторида кремния (фактор, связанный с электролитом и режимом анодной обработки);
- 2) наличием подвижных носителей заряда положительного знака в приповерхностном слое кремниевого анода (фактор, связанный с электрофизическими свойствами кремния).

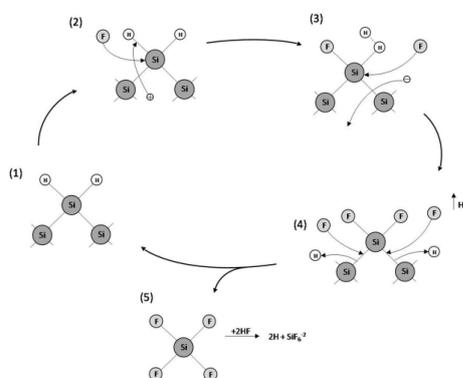


Рисунок 1.6. – Электрохимические реакции при формировании пористого кремния. Адаптировано из [57].

Как отмечалось выше, на свойства получаемых слоев PSi и nanoPS оказывают влияние параметры синтеза – концентрация HF, плотность тока, тип пластины и удельное сопротивление, время реакции, освещение (в основном в случае пластин кремния n-типа), температура и процесс сушки/постформирования. В таблице 1.1 обобщены основные воздействия параметров синтеза на свойства получаемых слоев PSi/nanoPS [58].

При увеличении параметра	Пористость	Скорость травления	Критический ток
Концентрация HF	Уменьшается	Уменьшается	Уменьшается
Плотность тока	Увеличивается	Увеличивается	–
Время анодирования	Увеличивается	Почти постоянна	–
Температура	–	–	Увеличивается
Легирование пластины (р-тип)	Уменьшается	Увеличивается	Увеличивается
Легирование пластин (n-тип)	Увеличивается	Увеличивается	–

Таблица 1.1. – Основные воздействия параметров синтеза на образование PSi. Адаптировано из [58].

Таким образом, в зависимости от параметров изготовления получают самые разнообразные структуры, в том числе и наноструктурированный PSi. В качестве примера на рисунке 1.7. показаны два различных слоя PSi с размерами элементов в диапазоне нанометров и микронов.

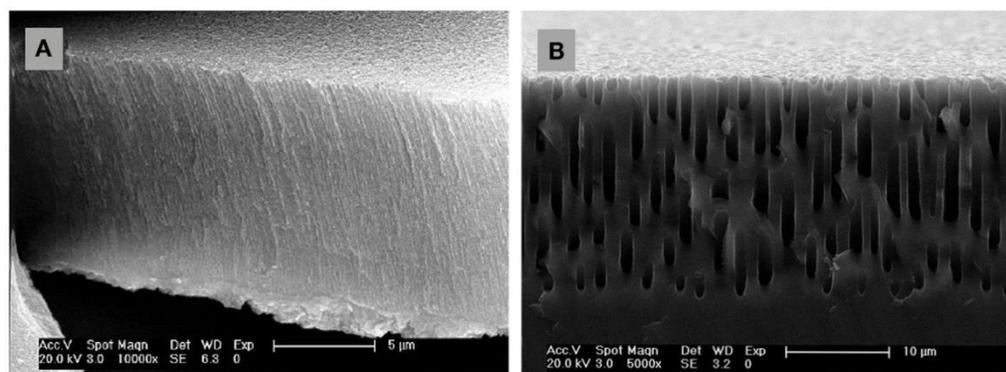


Рисунок 1.7. – FESEM изображения структур PSi. (А) наноструктурированный (толщина ~10 мкм и диаметр пор ~30 нм) и (Б) микроструктурированный (толщина ~20 мкм и диаметр пор ~1 мкм).

Типичное значение пористости слоев PSi, полученных электрохимическим травлением, находится в диапазоне 40–70 %. В литературе отмечается, что в образцах с высокой пористостью отдельные НЧ – нанокристаллы и нанонити – могут менять пространственную ориентацию в результате измельчения и фрагментации Si.

Теплофизические свойства пористых материалов. Теплопроводность является одним из важнейших свойств пористых материалов, которое определяет, как потенциальные области их применения, так и особенности взаимодействия лазерного излучения с пористыми материалами при их модификации.

Существует достаточное количество экспериментальных данных по теплопроводности различных пористых материалов [59-66], которые показывают, что теплопроводность может претерпевать значительное падение относительно значений для компактного материала. При этом данных о зависимости теплопроводности от пористости в широком диапазоне величин очень мало. Кроме того, экспериментальные величины коэффициентов теплопроводности одного и того же материала могут заметно отличаться у разных авторов.

В зависимости от степени пористости, размера и структуры пор для описания коэффициента теплопроводности пористого материала разработаны различные теоретические модели, основанные на теории двухкомпонентных сред [67-70].

Одной из первых моделей эффективной среды, с помощью которой можно описать коэффициент теплопроводности пористого материала, была модель Максвелла-Гарнета [67]. В модели Максвелла-Гарнета теплопроводность пористой среды с изолированными порами, распределенными в твердой фазе, определяется как:

$$\lambda = \lambda_0 \frac{2(1 - \Phi)}{2 + \Phi}, \quad (1.2)$$

где λ_0 – коэффициент теплопроводности при $\Phi = 0$.

По аналогии с другими транспортными свойствами, такими как электропроводность, эффективная теплопроводность λ пористой среды, состоящей из твердой фазы с теплопроводностью λ_0 и пустот с $\lambda_v \approx 0$, может быть описана формулой [69]:

$$\lambda = f g_0 \lambda_0, \quad (1.3)$$

где $f = (1 - \Phi)$ обозначает объемную долю твердой фазы в пористой среде с пористостью P . Перколяционная сила g_0 зависит от микротопологии пористой системы и может быть интерпретирована как взаимосвязанная часть твердой фазы, которая вносит вклад в теплопроводность.

Микротопология пористого материала хорошо аппроксимируется моделью эффективной среды Луенга [68], в которой задана связь между g_0 и объемной долей твердой фазы f :

$$g_0 = f^2 \quad (1.4)$$

Таким образом, теплопроводность среды со сложнособобщающимися порами может быть описана формулой:

$$\lambda = \lambda_0 (1 - \Phi)^3 \quad (1.5)$$

Для описания теплопроводности пористых проницаемых металлических материалов можно использовать формулу В.И. Оделевского [71]:

$$\lambda = \lambda_0 (1 - 1,5\Phi) \quad (1.6)$$

Формула (1.6) справедлива для материалов с пористостью до 0,66.

Для расчета теплопроводности порошковых материалов с пористостью выше 0,4 более приемлема формула В.В. Скорохода [72]:

$$\lambda = \lambda_0 (1 - \Phi)^2 \quad (1.7)$$

В описанных выше моделях теплопроводности пористых материалов учитывают только влияние пористости на теплофизические свойства. Однако экспериментальные результаты показывают, что в случае нанопористых материалов размер пор также играет важную роль в снижении теплопроводности [59, 73]. Это связано с тем, что в нанопористых материалах размер пор R_p и расстояние между порами сопоставимы или меньше, чем средняя длина свободного пробега фононов l_0 , и теплопроводность начинает зависеть от соотношения l_0/R_p .

В работе [70] рассматривалась модель нанопористого материала, в котором изолированные сферические или кубические поры располагались случайным образом.

Было высказано предположение о том, что коэффициент теплопроводности нанопористых материалов зависит не только пористости P , но и от отношения длины свободного пробега фононов при нулевой пористости l_0 к размеру пор R_p .

Была получена формула:

$$\lambda = \lambda_0 \frac{(1 - \Phi)}{1 + \frac{l_0}{R_p} \Phi^{1/3}}, \quad (1.8)$$

где l_0 – длина свободного пробега фононов при $\Phi = 0$, R_p – размер пор.

Теплопроводность при $l_0/R_p > 1$ резко падает с ростом пористости из-за эффективного рассеяния фононов порами. В этом случае рассеяние фононов на порах преобладает над фонон-фононным рассеянием и рассеянием фононов на дефектах. С другой стороны, теплопроводность при $l_0/R_p < 0,1$ умеренно уменьшается с ростом пористости, поскольку рассеяние фононов порами уже не эффективно. Среднее расстояние между соседними порами велико по сравнению со средней длиной свободного пробега при нулевой пористости.

Соотношение $l_0/R_p = 0$ соответствует случаю отсутствия фононно-порового рассеяния. В этом случае

$$\lambda = \lambda_0(1 - \Phi) \quad (1.9)$$

из-за уменьшения теплоемкости единицы объема.

На рисунке 1.8. представлены результаты сравнения предложенной модели [70] для $l_0/R_p = 0,1$ и $l_0/R_p = 1$ с описанными выше моделями [67] и [69].

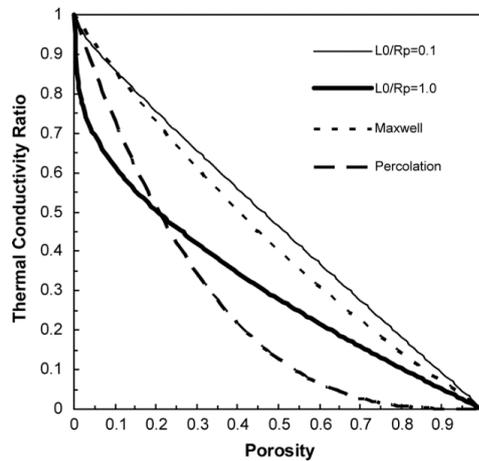


Рисунок 1.8. – Сравнение модели [70] с моделью Максвелла-Гарнета [67] и перколяционной моделью [69].

Видно, что модель Максвелла находится в пределах диапазона настоящей модели. Следует отметить, что в ней особое внимание уделяется влиянию рассеяния фононов на порах на теплопроводность, в то время как модель Максвелла рассматривает пористые среды как эффективные проводящие среды. Поскольку модель [70] предполагает изолированные поры, она не может быть применена к системе соединенных пор, которые описываются перколяционной моделью [69].

Таким образом, приведенное в [70] выражение для коэффициента теплопроводности показывает, что теплопроводность нанопористых материалов зависит от размера пор. Если средний размер пор близок к средней длине свободного пробега фононов при нулевой пористости, то рассеяние фононов на порах значительно снижает теплопроводность.

В [74] также исследовалось влияние размера пор на теплопроводность нанопористых материалов. С помощью фоновой гидродинамики был получен феноменологический способ описания влияния размера пор на снижение теплопроводности. Аналогично [70] показано, что теплопроводность зависит от соотношения l_0/R_p . И образцы с мелкими порами имеют меньшую теплопроводность по сравнению с крупными порами при одинаковых значениях пористости. Сравнение значений коэффициентов теплопроводности для пористого Si с различной пористостью и размером пор, полученные по формулам из [74] и [70] с экспериментальными

данными [59, 75-76] показало, что в целом результаты уравнения [74], учитывающие влияние размера пор, ближе к экспериментальным значениям.

1.2 Технологии модификации пористых материалов

Задача лазерной обработки поверхности пористых материалов с целью придания им требуемых свойств или улучшения эксплуатационных характеристик стала актуальной еще во второй половине XX века с развитием лазерной технологий, как уникального инструмента обработки материалов, а также вследствие увеличения объемов производства пористых материалов и изделий из них [77]. К технологиям лазерной обработки можно отнести термообработку, лазерную наплавку, лазерное оплавление, поверхностное легирование, отжиг, поверхностный лазерно-плазменный синтез новых соединений, аморфизацию поверхностей и другие методы.

Использование лазеров при предварительной подготовке поверхности, в процессе нанесения покрытия или при его последующей обработке может способствовать увеличению адгезии, созданию коррозионно- и износостойких слоев на поверхности покрытия, снижению газопроницаемости путем заплавления поверхностной пористости и т. д. [78].

Методами порошковой металлургии изготавливают пористые материалы из порошков меди, бронзы, железа, коррозионностойкой стали, никеля и его сплавов, титана, из порошков на основе тугоплавких металлов и соединений, алюминия, которые применяются в машиностроении, энергомашиностроении, авиационной, нефтяной, химической, металлургической и других областях промышленности. Они используются в качестве фильтрующих элементов в фильтрах тонкой очистки жидкостей и газов от примесей, конструкционных материалов при создании камер сгорания и охлаждаемых лопаток турбин, ионизаторов в ионных двигателях и т.д. Усложнение конструкций узлов и деталей из пористых материалов в ряде случаев ограничивается возможностями производства, поэтому альтернативным путем является сборка и сварка конструктивного узла из простых деталей, в том числе с

использованием лазерного излучения, что требует исследования физических механизмов воздействия лазерного излучения на пористые материалы.

Среди ранних работ, посвященных проблеме импульсного лазерного воздействия на пористые металлы, можно отметить [79-87].

В статьях [79-81] приведен ряд опытных данных по воздействию лазерного излучения на пористую медь, пористый вольфрам и молибден, кроме того выполнен анализ физических явлений, сопровождающихся увеличением глубины кратера при обработке этих материалов. В статьях [80, 82] отмечено, что с помощью лазерного излучения можно определять пористость материалов, измеряя глубину кратера и используя график зависимости пористости от глубины.

В работах [82-87] рассматриваются особенности геометрических параметров зоны воздействия (глубина и диаметр ванны расплава, глубина и диаметр кратера), удельной энергии разрушения материала, критической плотности потока энергии для начала развитого испарения в зависимости от пористости металла и параметров импульсного воздействия. Так в работе [83] исследуется воздействие лазерного излучения неодимового лазера с плотностью потока $5 \cdot 10^5 - 5 \cdot 10^6$ Вт/см² и длительностью импульса 2-4 мс на пористые образцы никеля, молибдена, бронзы и магнитного кобальтового сплава ЮНДК35Т5 с пористостью в пределах 0-90%.

Воздействие лазерного излучения с плотностью потока $q > 10^5$ Вт/см² на поверхность образцов на воздухе приводит к образованию кратера. Результаты измерения геометрических параметров отверстий в материалах с различной пористостью показали прямую корреляцию между параметрами отверстия и пористостью материала: с ростом пористости глубина и диаметр отверстия монотонно возрастают (с выходом на насыщение), причем диаметр отверстий растет медленнее глубины. В широком диапазоне пористости (для молибдена от 0 до 40 %, для никеля от 0 до 30 %, для бронзы от 0 до 26 %, для сплава ЮНДК35Т5 от 0 до 25 %) глубина отверстий изменяется прямо пропорционально изменению пористости. Замедление роста глубины кратера (насыщение) при пористости более 20 % объясняется расфокусировкой лазерного луча по мере его заглубления и экранировкой излучения продуктами разрушения.

Изменение размеров кратера в пористых материалах показывает, что объем выброшенного вещества увеличивается с ростом пористости. Так масса выброса никеля, в интервале пористости от 0 до 30 %, быстро возрастает; затем ее рост замедляется и при $\Phi > 36\%$ она начинает уменьшаться. При этом объем кратера при $\Phi \leq 20\%$ растет быстрее, чем падает плотность вещества, вследствие увеличения доли энергии, поглощаемой веществом. Вероятно, в этом диапазоне пористостей существенную роль играет объемное парообразование на искусственных центрах, какими являются поры в веществе, что увеличивает долю жидкой фазы в продуктах выброса. Оценка изменение энергии в импульсе, приходящейся на единицу массы выброса, в зависимости от пористости вещества показывает, что удельная энергия падает с ростом пористости для никеля в диапазоне до $\Phi = 35\%$, для молибдена – до 60%. Дальнейшее незначительное увеличение удельной энергии связано с экранировкой лазерного излучения продуктами выброса (рисунок 1.9.).

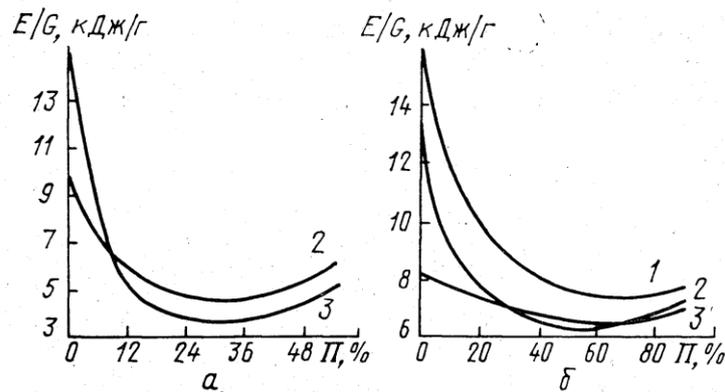


Рисунок 1.9. – Зависимость удельной энергии от пористости для никеля (а) и молибдена при $q = 1,75$ (1), 2 (2) и $3,5$ МВт/см² (3) [83]. G – масса материала, P – пористость.

Оценено, что плотность потока $\sim 2 \cdot 10^6$ Вт/см² является критической для развития процессов объемного парообразования в пористом молибдене; для пористого никеля пороговая плотность потока $\sim 3,5 \cdot 10^6$ Вт/см². Авторы также отмечают, что при больших пористостях вещества ($\Phi > 50\%$) эффективная энергия, поглощаемая материалом, будет уменьшаться потому, что увеличиваются потери на нагрев содержащегося в порах газа, который занимает уже более половины объема, прогреваемого излучением. Несмотря на уменьшение поглощаемой энергии, возможен

большой перегрев верхних слоев вещества из-за падения эффективного коэффициента теплопроводности. Образующаяся парожидкостная струя давлением отдачи сжимает газ в порах, выполняющий роль амортизирующего слоя, который предохраняет материал от разрушения «выкалыванием».

В работе [85] показана возможность упрочнения пористых изделий лазерным излучением. Исследовались пористые образцы молибдена и бронзы после импульсной обработки лазерным излучением (длина волны $\lambda = 1,06$ мкм, длительность импульса $\tau = 2-4$ мс, плотность потока – $5 \cdot 10^5 - 5 \cdot 10^6$ Вт/см²). При облучении пористой бронзы с плотностью энергии ниже критической ($q \sim 10^6$ Вт/см²) в зоне застывшего расплава наблюдаются поры, имеющие отличную от основного материала округлую сферическую форму. Распределение пор в литой зоне также было отлично от распределения пор в основном материале. В данном случае поры сконцентрированы вблизи поверхности кратера, хотя общая пористость литой зоны меньше пористости основного металла, т. е. при нагреве происходит перенос пор к границе расплав — газовая фаза, однако вследствие высоких скоростей затвердевания процесс не завершился. Наличие основного количества пор в верхней части зоны затвердевания на стенках кратера позволяет использовать лазерное излучение (при плотностях потока ниже $\sim 10^6$ Вт/см²) для упрочнения рабочих поверхностей изделий из пористых материалов. При этом верхняя, наиболее пористая зона глубиной $\sim (5-10) \cdot 10^{-3}$ мм удаляется механической обработкой. С увеличением плотности потока выше критической происходит смена механизма формирования отверстия путем поверхностного испарения и плавления — вымывания на механизм взрывного вскипания. Количество удаленного вещества увеличивается, и в зоне обработки образуется глубокий кратер. Внутренняя поверхность кратера имеет сложную форму, которая определяется распределением пор в литой зоне и выходом их на поверхность, а также интенсивностью протекания процессов тепло- и массопереноса. Следует отметить, что в данном случае зона термического влияния отсутствует, между основным металлом и расплавом наблюдается резкая граница, проходящая по порам и границам зерен. Размер литой зоны уменьшается с ростом пористости.

В пористом молибдене при плотности потока выше критической ($q=4\cdot 10^6$ Вт/см²), как и в бронзе, формирование отверстия происходит в результате процессов взрывного вскипания, интенсивность которых растет с увеличением пористости. Авторы отмечают, что высокие давления, развивающиеся в зоне формирующегося кратера, а также термоупругие напряжения, обусловленные значительными температурными градиентами, являются причиной появления трещины и зоны механических разрушений в достаточно хрупком основном материале при $\Phi = 0\%$. При этом с увеличением пористости образования трещин и зоны разрушений в основном материале молибдена не наблюдается. Это связано с тем, что при пористости молибдена $\sim 40\%$ и более находящийся в порах газ выполняет роль амортизирующего слоя, который предохраняет материал от хрупкого разрушения. Однако в литой зоне возможно образование кристаллизационных трещин.

Лазерная поверхностная обработка играет важную роль при создании защитных и износостойких покрытий повышенной прочности, получаемых различными плазменными методами нанесения. Эффективность применения функциональных газотермических покрытий определяется не только свойствами напыляемого материала, но и характеристиками напыленного покрытия. Например, теплозащитная способность и коррозионная стойкость покрытия во многом определяются его пористостью. С увеличением пористости улучшаются теплозащитные свойства покрытия, в частности термостойкость, сопротивляемость растрескиванию при термоциклических нагрузках. При этом развитая наружная и внутренняя пористость может облегчить проникновение атмосферных газов или агрессивных сред через покрытие к поверхности металлической основы, что приведет к образованию на границе раздела оксидных плёнок, снижению прочности адгезионного сцепления и отслаиванию покрытия [7, 88]. Таким образом, повышенные требования к прочности и стабильности пористых газотермических покрытий в напряжённых условиях эксплуатации привели к необходимости формировать покрытие с пористостью, изменяющейся по его глубине. Данная технологическая задача может быть решена путем использования лазерного излучения для оплавки тонкого поверхностного слоя покрытия, что может снизить его пористость. Лазерная обработка позволяет

исключить объёмный нагрев до температуры плавления покрытий и избежать их отслаивания вследствие подплавления подложки и значительной её термодформации. Отмечается, что химическая однородность материала улучшается при повторном расплавлении слоя. При этом пористость уменьшается, но часто появляются новые полости и сферические пузырьки [89-90]. Это связано с тем, что пузырьки газа, образующиеся при лазерном нагреве, не успевают проникнуть в верхнюю часть расплава до повторного затвердевания. Обычно они не соединены между собой и не проникают через все покрытие. Таким образом, обработанная лазером поверхность обеспечивает лучшую защиту подложки от коррозии по сравнению с необработанной [91].

Согласно литературным данным для поверхностной обработки покрытий могут использоваться различные лазеры. Так, Nd-YAG-лазер используется при плотностях энергии от 0,2 до 4 кДж/мм² [90]. Обработка покрытий CO₂ лазером может проходить в широком диапазоне плотностей энергии от 5 Дж/мм² до 100 Дж/мм² и более [90, 92-93]. В работах [9, 94] обработка производится эксимерным лазером при очень низких плотностях энергии – 0,002-0,02 Дж/мм².

В работе [78] представлены результаты экспериментальных исследований по лазерной обработке ряда газотермических покрытий на сталях и алюминиевых сплавах. В качестве типовых использовались покрытия из порошков самофлюсующегося сплава класса NiCrBSi, оксидной керамики ZrO₂ и титана. Авторы отмечают, что применение лазерного излучения для оплавления газотермических покрытий позволяет обеспечить поверхностное плавление и термообработку, образование прочной диффузионной связи покрытие — основа без объемного разогрева детали, что дает возможность создания износостойких слоев на легкоплавких основах, например использование покрытия класса NiCrBSi на алюминиевых сплавах. Экспериментальные исследования показали, что при облучении сплава класса NiCrBSi, нанесенного в открытой атмосфере при пористости ~9%, импульсным излучением неодимового лазера происходит оплавление поверхностного слоя покрытия с коалесценцией газовыделений в виде закрытых пор сферической формы, нижний слой покрытия остается непроплавленным. Лазерная обработка приводит к

увеличению в 1,5 раза микротвердости оплавленной зоны по сравнению с неоплавленной.

В случае использования покрытий из оксидной керамики (Al_2O_3 , ZrO_2) высокие температуры плавления оксидов приводят к трудностям проплавления покрытий при газотермическом напылении, а большое количество соединяющихся между собой пор снижают эксплуатационные характеристики. В [78] лазерное поверхностное оплавление покрытия из диоксида циркония ZrO_2 с подслоем нихрома на основе стали позволила создать на поверхности покрытия монолитный слой оксида и обеспечить высокую устойчивость системы покрытие — основа при действии агрессивных сред. При этом слой покрытия, обращенный к основе, остается пористым, что позволило сохранить его теплоизолирующие свойства. Кроме того, высокие температуры поверхностного разогрева активировали диффузию элементов материала подслоя в керамику, улучшая демпфирующие свойства границы покрытие — основа. Работы [95-98] посвящены оплавлению керамических газотермических покрытий из Al_2O_3 излучением непрерывного лазера на CO_2 с целью увеличения адгезии и улучшения износоустойчивости.

В [98] экспериментально и теоретически исследовалось изменение пористости газотермических покрытий (на основе металлических компонент — сплав ПН 85-Ю-15 и неметаллических — Al_2O_3) от параметров лазерного излучения. Результаты аналитических решений уравнения теплопроводности позволили оценить абсолютное значение температуры на поверхности зоны лазерного воздействия и распределение температурных полей по глубине поверхностного слоя. При расчетах учитывалась несплошность покрытия, вызванная наличием открытых и закрытых пор, а именно, зависимость теплофизических величин (теплоемкости и теплопроводности) от пористости покрытия. Теплопроводность пористого покрытия определялась по формуле (1.6). Показано, что для уменьшения пористости покрытия под воздействием лазерного излучения необходимо создавать на поверхности покрытия температуру в интервале «температура плавления — температура кипения». Определены необходимые для этого плотности энергии лазерного излучения в зависимости от первоначальной пористости материала. С увеличением

пористости покрытия плотность энергии, достаточная для достижения на поверхности покрытия температур плавления и кипения, линейно снижается. Авторы отмечают, что увеличение пористости до 60 % приводит к почти двукратному сужению интервала плотности мощности, при котором на поверхности покрытия достигается температура в диапазоне «температура плавления — температура кипения». При этом для обоих видов покрытия максимальная плотность энергии лазерного воздействия (при котором не наблюдается разрушение поверхности покрытия) снижается в 5 раз при увеличении пористости на 60%. Экспериментальные исследования по лазерной обработке покрытий показали, что воздействие лазерным излучением непрерывного CO₂ лазера в диапазоне $1,5-3,8 \cdot 10^6$ Вт/см² приводит к снижению средней пористости газотермических покрытий. Пористость покрытия на основе сплава ПН 85-Ю-15 снижается с 17% в исходном состоянии до 5–8% после лазерной обработки, пористость керамического покрытия Al₂O₃ — с 24,5% до 15–18%, что может быть вызвано большими значениями температур плавления и кипения Al₂O₃ по сравнению с материалом сплава ПН 85-Ю-15.

В работе [96] исследовалось влияние CO₂ лазерного переплавления на фазовые составляющие, микроструктуру и свойства покрытий Al₂O₃–13%wtTiO₂ на сплаве Ti–6Al–4V. Лазерная обработка позволила устранить дефекты и пористость напыленных покрытий. Модифицированные покрытия обладали более однородной микроструктурой, меньшей пористостью и лучшей адгезией с подложкой. Как отмечают авторы, поверхностное лазерное переплавление является эффективным методом повышения микротвердости покрытий. После обработки микротвердость была повышена до 1000-1400 HV_{0,3}, что намного выше, чем у необработанных покрытий, и в 2-3 раза выше, чем у подложки. При этом шероховатость поверхности была значительно снижена. Эти улучшения наблюдались при плотности выходной энергии лазера в диапазоне от 3,7 до 5,6 кДж/см².

В работах [9, 99] исследовалось влияние отжига эксимерным лазером (длина волны 248 нм, длительность импульса 24 нс) на микроструктуру и морфологию керамических покрытий на основе оксида алюминия и 40% диоксида циркония (AZ-

40), и оксида алюминия и 13% титана (АТ-13) при различных плотностях энергии лазерного излучения, частоте следования импульсов и количестве выстрелов.

На рисунке 1.10. показано изменение пористости покрытий при обработке лазерным излучением с различной плотностью энергии. Видно, что облучение поверхности покрытий AZ-40 даже при низкой энергии лазера привело к значительному уменьшению пористости [9].

Средняя процентная пористость необработанного покрытия составляет 16,4%, в то время как процентная пористость покрытий, обработанных лазером в режиме 200 мДж/см², 1500 импульсов и 10 Гц, составляет 6,75%, что соответствует снижению примерно на 60%.

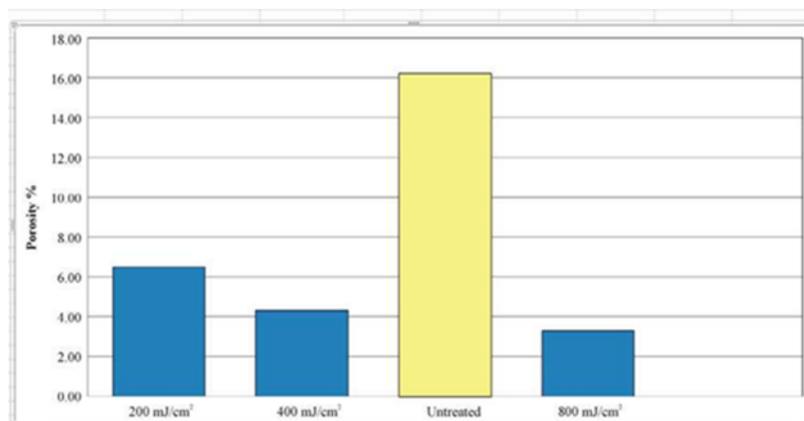


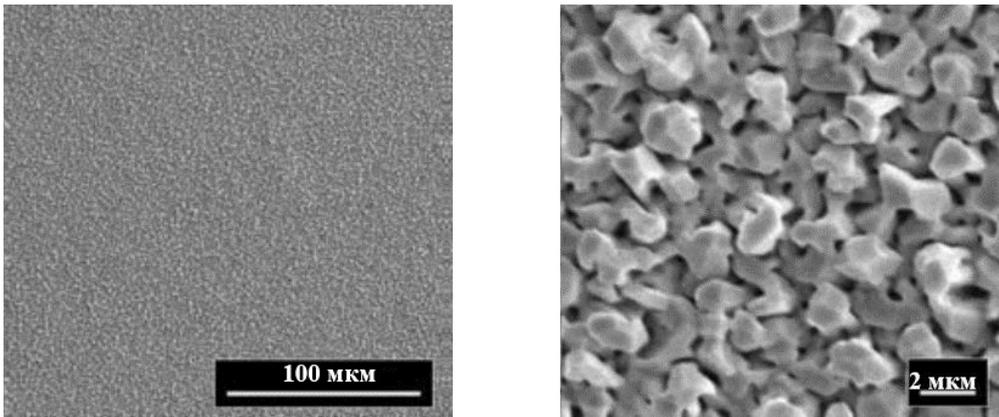
Рисунок 1.10. – Изменение пористости поверхности покрытий AZ-40 при обработке эксимерным лазером с плотностью энергии 200, 400 и 800 мДж/см².

В работе [100] был проведен цикл экспериментальных исследований по лазерной модификации поверхности пористых металлических пленок теплоотводящих элементов с использованием Nd: YAG-лазера с диодной накачкой. Высокое качество и долговременная стабильность соединения лазерного кристалла с теплоотводящим элементом, обеспечивающие однородность электрического и теплового контактов, являются ключевыми факторами, которые способствуют достижению надежности и большого срока службы мощных излучателей на основе лазерных диодов. В связи с этим предъявляются повышенные требования к однородности и структуре пленок припоя. В [100] в качестве припоя использовались пленки индия, полученные методом магнетронного напыления. Исходные пленки, нанесенные на рабочую поверхность теплоотводящего элемента, имели матовую

поверхность и структуру в виде кристаллических вискеров и пустот (рисунок 1.11.). При этом микроструктура пленки в виде вискеров характерна для всей толщины пленки.

Рисунок 1.11. – Структура пленки индия толщиной 2,7 мкм при наблюдении на СЭМ: увеличение 140× (слева) и 4300× (справа).

В процессе лазерной обработки требовалось разрушить границы зерен



пленки припоя и переплавить их для образования однородной пленки. Для модификации использовался Nd: YAG-лазер ($\lambda=1,064$ мкм) со средней плотностью падающей энергии $0,1$ Дж/см², длительность импульса – $6,5$ нс. После обработки произошло улучшение микроструктуры пленки, повысилась однородность поверхности, уменьшилась пористость и шероховатость поверхности. Толщина модифицированной пленки была почти в $2,5$ раза меньше толщины исходной пористой пленки. Пленка приобрела признаки аморфной структуры – вероятно, за счет быстрого плавления и остывания материала в области воздействия лазерного импульса (рисунок 1.12).

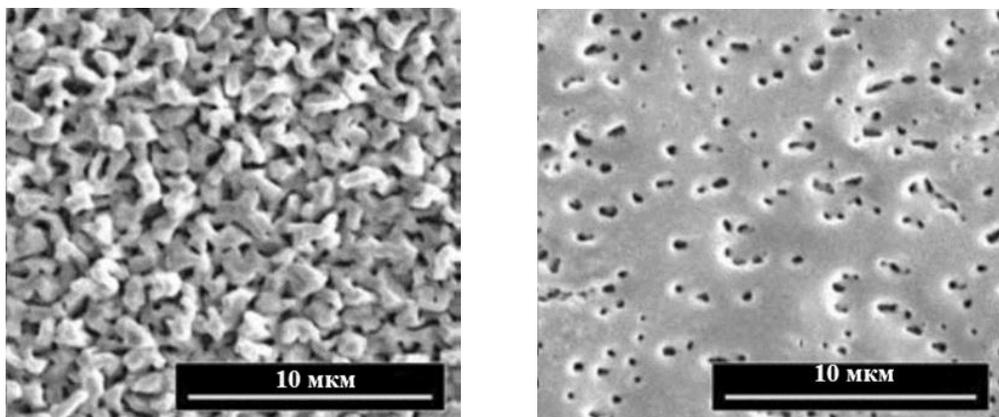


Рисунок 1.12. – Структура пленки индия толщиной 2,7 мкм до (слева) и после (справа) лазерной обработки при наблюдении на СЭМ.

За счет модификации структуры пленки припоя непосредственно перед монтажом лазерного кристалла удалось существенно повысить выходную мощность диодных лазеров. Испытания показали, что мощность лазера, собранного при лазерной модификации пленки индия, увеличилась в два раза по сравнению с мощностью лазера, собранного без модификации пленки припоя. Что связано с увеличением эффективности отвода тепла от полупроводникового лазерного кристалла за счет увеличения площади, на которой происходит взаимодействие припоя с металлической пленкой на лазерном кристалле, а также возросшей теплопроводностью слоя припоя за счет уменьшения количества пор. При этом стоит отметить, что микроструктура обработанной пленки далека от совершенства: после обработки на поверхности и в объеме пленки наблюдаются дефекты с типичным размером от 0,1 до 1 мкм. Что говорит о необходимости совершенствования методов и оптимизации режимов лазерной обработки пористых пленок.

1.3. Лазерная абляция наноструктур пористого кремния

Одним из уникальных способов производства особо чистых и не токсичных наночастиц кремния является метод лазерной абляции и фрагментации, позволяющий получить узкое распределение производимых наночастиц по размерам как в воздухе, так и в коллоидных растворах [13-15, 101-104].

Метод заключается в абляции твердотельной мишени интенсивным лазерным излучением, которая ведет к выбросу составляющих ее компонентов и к образованию нанокластеров и наноструктур, которые затем, при необходимости, осаждаются на подложку с образованием наноструктурированной пленки [16]. Так в работе [105] пленки PSi были получены лазерной абляцией кремниевой мишени в остаточном газе гелия. Эксперименты показали, что пористость лазерно-аблированных пленок постепенно увеличивалась по мере увеличения давления гелия. Полученные наноструктурированные пленки PSi обладали фотолюминисцентными свойствами. Следует отметить, что авторами показано, именно пористость является ключевым фактором, влияющим на фотолюминисцентные свойства получившихся пленок.

Лазерная абляция в жидкостях появилась как «зеленая» альтернатива химическим технологиям производства наночастиц, что делает возможным синтез наноматериалов в хорошо контролируемой чистой среде, избегая любого загрязнения, что позволяет использовать nc-Si в биомедицине. В частности, чистые наночастицы Si могут быть получены путем «длинноимпульсной» абляции (нс, мкс, непрерывная волна) из мишени кристаллического кремния (c-Si) в водных или органических средах, но полученные наночастицы обычно являются слишком большими и диспергированными по размеру [17-18, 106-109]. При фокусировке лазерного излучения на поверхности твердой мишени происходит поглощение лазерной энергии, что приводит к термическому и нетермическому нагреву материала мишени, его плавлению и абляции в виде атомов и нанокластеров. Параметры полученных наночастиц сильно зависят от характеристик лазерного излучения (интенсивности, длительности импульса, длины волны). Типичные значения интенсивностей лежат в области 10^8 - 10^{13} Вт/см². При одинаковых значениях лазерной интенсивности масса частиц, полученных в результате абляции, зависит от количества поглощенной из лазерного импульса энергии. Импульсы микро- и наносекундной длительности содержат больше энергии, чем пико- и фемтосекундные, что делает абляцию с применением длительных импульсов более эффективной для получения большей массы частиц в результате абляции.

Для получения методом лазерной абляции наночастиц кремния с высокой концентрацией требуются либо лазеры с высокой частотой следования импульсов и высокой энергией, либо значительное увеличение времени воздействия. Более того, этот метод не обеспечивает эффективную фотолюминесценцию полученных наночастиц кремния при использовании мишени из кристаллического кремния. Для устранения этого недостатка можно сформировать НЧ кремния путем лазерной абляции пористого кремния. Современные технологии производства фотолюминесцентных наночастиц кремния основаны на двухэтапных процессах, включающих формирование пористого слоя путем электрохимического травления c-Si и последующую лазерную абляцию полученного PSi [3]. Следует отметить, что традиционными методами, применяющимися для получения порошков кремниевых НЧ

из пленок PSi и c-Si, является методы механического или ультразвукового измельчения. Преимуществами данных методов являются большой выход продукта, относительная дешевизна и технологичность методики. Однако полученные таким способом наночастицы имеют относительно большой размер (обычно более 100 нм) и дисперсию по размеру, что ограничивает возможности их адресной доставки в биомедицинских приложениях.

В работе [110] проводилась модификация поверхности пористого и монокристаллического кремния фемтосекундным лазерным излучением для получения наночастиц. Модификация поверхности осуществлялась в воздухе и вакууме импульсным лазерным излучением с $\lambda = 1250$ нм, $\tau_p = 100$ фс, частотой 10 Гц и энергией вплоть до 1 мДж. Толщина пористого слоя составляла приблизительно 80 мкм. Авторы утверждают, что величина порога абляции для PSi была в 25 раз меньше, чем для c-Si. Образующиеся НЧ имели латеральный размер от нескольких десятков до 200 нм и высоту от 2 до 30 нм, а также кристаллическую структуру. При этом средний размер НЧ был больше в случае PSi. Концентрация НЧ, образующихся при одинаковых условиях модифицирования поверхности PSi, была значительно выше, чем для случая c-Si. Так при модифицировании поверхности c-Si в вакууме с остаточным давлением 0,1 мбар, концентрация составила 25 мкм^{-2} на расстоянии 190 мкм от оси пучка, а в случае PSi – 45 мкм^{-2} на расстоянии 230 мкм. В [111] группа авторов производила абляцию пористого кремния в различных жидкостях для контроля распределения НЧ по размерам. Пленки мезопористого кремния с характерным размером пор 10-70 нм и толщиной 110 ± 5 мкм подвергались лазерной абляции со следующими параметрами лазерного излучения: $\lambda = 1250$ нм, длительность 160 фс, энергия 0,8-1 мДж и частота следования 10 Гц. Абляция проводилась в воде, этаноле и жидком азоте. Для сравнения структурных и оптических свойств КНЧ, формируемых при лазерной абляции PSi и кристаллического кремния, также было проведено наноструктурирование c-Si в режиме лазерной абляции в аналогичных условиях. Облучение c-Si проводилось более длительное время по сравнению с PSi из-за более высокого порога абляции и меньшей эффективности процесса формирования КНЧ для получения взвесей со сравнимыми массовыми концентрациями.

Во всех случаях, независимо от используемой буферной среды, средние размеры и их стандартные среднеквадратичные отклонения для КНЧ при использовании в качестве мишени PSi превышали соответствующие величины в случае применения c-Si при абляции в одной и той же жидкости. Для PSi средний размер составил 87, 112 и 102 нм, отклонение от среднего не превышает 22, 26 и 16 нм для абляции в воде, этаноле и жидком азоте соответственно (таблица 1.2.).

Материал мишени	Буферная среда	Время облучения (мин)	Средний размер КНЧ (нм)	Стандартное отклонение (нм)	Массовая концентрация (мг/мл)
ПК	Вода	120	87	22	0.8
КК	Вода	240	80	21	0.5
ПК	Этанол	120	112	26	1.0
КК	Этанол	240	45	24	0.6
ПК	Жидкий азот	45	102	16	0.6
КК	Жидкий азот	45	16	6	0.4

Таблица 1.2. – Параметры изготовления КНЧ, их средние размеры, стандартные среднеквадратичные отклонения и массовые концентрации [111].

Авторы объясняют полученный результат уменьшением порога абляции кремния в случае PSi, по сравнению с c-Si, за счет более низкой теплопроводности пористой матрицы относительно объемного материала и частичного разрушения связей Si – Si в кристаллической решетке в ходе электрохимического травления. В итоге в процессе последующего лазерного облучения слоев PSi выход продуктов абляции и, соответственно, эффективность агломерации последних в КНЧ, которая непосредственно определяет конечные размеры частиц, должны быть выше, чем в случае использования c-Si. Данное предположение также подтверждается превышением массовых концентраций КНЧ, сформированных при абляции пористых мишеней, по сравнению со значениями этих величин при абляции c-Si в случае использования одной и той же буферной среды и сравнимых времен облучения. Авторы показали, что при абляции в воде и этаноле при нормировке массовой концентрации на время облучения выход КНЧ по массе из PSi-мишеней более чем в 3 раза превысил соответствующую величину в случае использования в качестве мишеней пластин c-Si; при абляции в жидком азоте получено увеличение массовой

концентрации КНЧ в 1.5 раза. Кроме того, спектрофотометрический анализ показал более эффективное светорассеяние ансамблями КНЧ, полученных абляцией PSi-мишеней, что делает данный способ производства НЧ перспективным для применения в биофотонике. В [112] также говорится, что наличие пор снижает механическую прочность и теплопроводность мишеней, что приводит к значительному снижению порог абляции и возрастанию выхода наночастиц кремния. Изготовленные пикосекундной лазерной абляцией микро- и мезопористого кремния частицы характеризовались средними размерами в диапазоне 14-65 нм, что существенно меньше размеров НЧ кремния, полученных традиционными методами изготовления: механическим или ультразвуковым измельчением наночастиц пористого кремния. Авторы отмечают, что средний размер НЧ зависит не только от буферной жидкости, но и от типа пористой подложки. Полученные НЧ кремния обладали кристаллической или поликристаллической структурой, что делает их перспективными для использования в оптических биомедицинских методах визуализации, основанных на принципах детектирования рассеяния и флуоресценции.

В работе [11] проводился расчет пороговых энергий абляции для мишеней из пористого и кристаллического кремния на основании экспериментальных данных. Для этого сформированные электрохимически слои микропористого и мезопористого кремния толщиной 25 и 80 мкм соответственно подвергались одноимпульсному облучению пикосекундного лазера ($\lambda = 1064$ нм, $\tau_p = 30$ пс, с энергиями от 0.3 до 5 мДж) для получения кремниевых наночастиц методом импульсной лазерной абляции. Абляция проводилась на воздухе или под слоем дистиллированной воды или этанола толщиной 5 мм. Рассчитанные значения пороговых энергий абляции в воде и этаноле представлены в таблице 1.3. Установлено, что использование мишеней из пористого кремния при пикосекундной импульсной лазерной абляции позволяет снизить порог лазерной абляции и увеличить концентрацию наночастиц по сравнению с абляцией из кристаллического кремния при одинаковых условиях облучения. При этом сформированные наночастицы обладали высокой степенью кристаллическости, сферической формой, и размерами менее 100 нм, включая наличие фракции размером менее 20 нм.

Буферная среда	КК	Мезо-ПК	Микро-ПК
Вода	1.26 ± 0.11	0.68 ± 0.05	0.18 ± 0.02
Этанол	1.18 ± 0.09	0.63 ± 0.04	0.41 ± 0.04
Воздух	0.86 ± 0.09	1.21 ± 0.06	0.41 ± 0.02

Таблица 1.3. – Рассчитанные значения пороговых энергий абляции ($\text{Дж}/\text{см}^2$) для монокристаллического и пористого кремния, аблированных в воде, этаноле и на воздухе [11].

В [12] проводился синтез ультрамалых (1-10 нм) коллоидных наночастиц кремния путем фемтосекундной абляции пленок пористого кремния, полученных методом анодного травления кремния в водном растворе HF при различных плотностях тока травления. Авторы рассматривали пористый кремний в качестве материала-мишени, поскольку он содержит большое количество сверхмалых светоизлучающих КНЧ и обладает существенно меньшей теплопроводностью по сравнению с кристаллическим Si. Кроме того, использование мишеней PSi дает дополнительные возможности для управления размером и формой наночастиц при абляции за счет варьирования параметров производства пористых пленок, таких как легирование Si (тип и концентрация), тип электролита и его концентрация, плотность тока травления, время травления и т.д. Абляция проводилась с помощью лазерной системы Ti:sapphire (Coherent Legend, ~2,5 Вт, 1 кГц), длительность лазерных импульсов ~40 фс, энергия импульса ~100 мкДж, длина волны 800 нм, в качестве буферной среды выступал ацетон. Измерения показали успешное формирование хорошо изолированных сферических кристаллических наночастиц кремния. Распределение получившихся наночастиц по размерам находилось в диапазоне 1–10 нм. Средний размер наночастиц, по оценкам, составлял ~7,6, ~7 и ~6 нм в зависимости от плотности тока анодного травления. Авторы отмечают, что получить КНЧ столь малого размера абляцией объемного кремния является затруднительным. Обычно размер получаемых НЧ ограничивается ~30 нм [113-114]. Проведенное исследование показывает, что процесс абляции зависит от начальной пористости PSi, что указывает на то, что абляция PSi заметно отличается от абляции объемного кремния, и может быть применена для производства ультрамалых кремниевых наночастиц.

Таким образом, изложенные выше результаты исследований указывают на возможности высокопроизводительного лазерно-абляционного получения кремниевых наночастиц с заданными структурными и оптическими свойствами при использовании пористых кремниевых мишеней.

Исследование лазерного плавления и рекристаллизации пористого кремния также важно для понимания особенностей взаимодействия интенсивного лазерного излучения с полупроводниковыми нанокристаллами. Кроме того, лазерная обработка может рассматриваться как способ изменения свойств пористого кремния, что важно для приложений. Однако, не смотря на многочисленные исследования процессов лазерного плавления полупроводников [115], до настоящего времени лишь немногие работы были посвящены лазерному плавлению пористого кремния [10, 116-117]. Авторы работы [117] показывают возможность селективного лазерно-индуцированного плавления нанопористых слоев кремния, расположенных на подложке из кристаллического кремния, коротковолновыми лазерными импульсами наносекундной длительности ($\lambda=337$ нм, $\tau_p = 0,5$ нс). В работе в рамках одномерной модели теплопроводности был рассчитан порог плавления нанопористого слоя кремния, который составил 0.01 Дж/см², что примерно на один порядок ниже, чем для кристаллического кремния. Благодаря этому может быть реализован режим плавления, при котором нанопористый слой кремния практически полностью расплавляется на нерасплавленной подложке с-Si. Этот эффект особенно ярко проявляется в случае больших коэффициентов поглощения и может быть реализован для толщин до 150 нм.

В работе [10] исследована динамика лазерного плавления и модификации пористого кремния при облучении ХеСl лазерными импульсами. Слои пористого кремния (пористость $\Phi = 40\%-82\%$, толщина 5-7 мкм), полученные электрохимическим способом, подвергались обработке лазерными импульсами с длиной волны 308 нм, длительность 30 нс. При воздействии лазерного импульса с плотностью энергии W наблюдалось плавление поверхностных слоев пористого кремния. Измеренный порог плавления W_m составил около 15 ± 2 мДж/см² для образца с пористостью 75%. Экспериментально было обнаружено, что порог плавления пористого

кремния уменьшается с 35 до 11 мДж/см² с увеличением пористости с 45% до 82%, что намного ниже величины порога плавления кристаллического кремния ($W_m=750$ мДж/см²), облученного в тех же условиях. Эксперимент показал, что наноструктуры пористого кремния не изменялись после облучения $W < W_m$ (рисунок 1.13а). При $W > W_m$ (рисунок 1.13б) появлялись более крупные нанокристаллы в лазерно-рекристаллизованных слоях, что может быть объяснено с учетом эффекта поверхностного натяжения в расплавленном кремнии. Облучение $W > 2W_m$ (рисунок 1.13с) вызывало более глубокое плавление и интенсивное испарение (пузырьково-подобные структуры). При $W \geq 4W_m$ (рисунок 1.13д) возникла абляция материала из-за перегрева лазерно-облученного слоя. Авторы отмечают, что возможными движущимися силами абляции в расплаве пористого кремния являются интенсивное испарение водорода и кипение кремния.

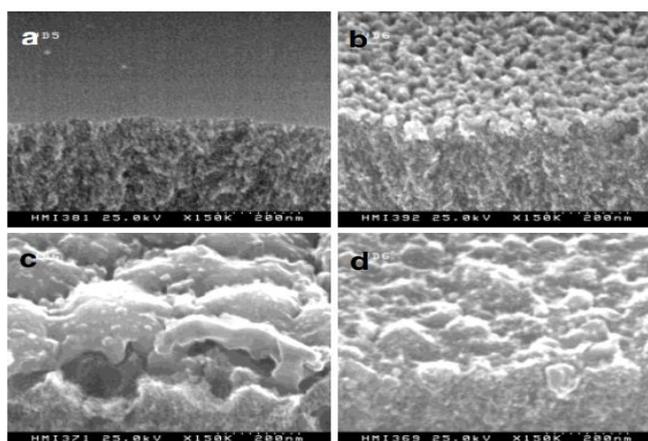


Рисунок 1.13. – Поперечные сечения слоев PSi ($\Phi = 65\%$) после лазерного облучения а) 22, б) 28, в) 55 и д) 76 мДж/см².

Опубликованные результаты указывают на зависимость порога плавления от пористости и роль огромной внутренней поверхности высокопористого кремния в лазерно-индуцированном плавлении. Однако, из литературы до сих пор мало известно о динамике лазерного плавления и последующей рекристаллизации пористого материала, а также ее зависимость от длительности лазерного импульса.

1.4. Постановка задач исследования

Приведённый выше обзор литературы показывает, что лазерная модификация является эффективным инструментом обработки пористых материалов для

придания им требуемых свойств или улучшения эксплуатационных характеристик, а также производства наночастиц с заданными структурными и оптическими свойствами при использовании пористых мишеней. При этом исследования воздействия лазерного излучения на пористые материалы показывает, что характер процессов, протекающих при взаимодействии лазерного излучения с компактными и пористыми материалами, существенно отличен. И зависит, как от параметров лазерного излучения, так и от свойств самих пористых материалов. Наличие пор приводит к изменению теплофизических и оптических коэффициентов, а также ряда физико-механических свойств материалов. По сравнению с компактным телом пористый материал представляет собой термодинамически неравновесную систему с более высоким уровнем свободной поверхностной энергии. Данные факторы необходимо учитывать при анализе результатов, полученных при воздействии лазерного излучения на пористые материалы, поскольку они оказывают влияние на пороги разрушения, глубину плавления материала, геометрические характеристики зон влияния и др.

Не смотря на большое количество экспериментальных и теоретических работ по лазерной абляции кристаллических материалов, включая кристаллический кремний, практически мало известно о закономерностях формирования наночастиц при абляции исходно пористых мишеней, отсутствует комплексный анализ и теоретическое моделирование всех процессов, лежащих в основе этих технологий.

В этой связи становится актуальным систематическое изучение и выявления физических механизмов взаимодействия лазерных импульсов с пористыми материалами в зависимости от параметров лазерного излучения и свойств пористых наноструктур, и использования полученных результатов для оптимизации режимов лазерного воздействия с целью модификации поверхности с требуемыми свойствами или контролируемого и воспроизводимого производства наноструктур.

В настоящей работе были поставлены следующие задачи:

I. Моделирование лазерной модификации пористых материалов:

- построение модели проплавления пористого материала при лазерной поверхностной модификации;

- исследование динамики пор при лазерной поверхностной модификации; определение ширины модифицированного слоя;
- моделирование процесса нагрева и плавления пористого материала под воздействием лазерного излучения с учетом зависимости теплофизических величин материала от температуры и степени пористости.

II. Моделирование лазерного плавления и абляции пористых полупроводников:

- моделирование процесса лазерной абляции пористых полупроводников методом молекулярной динамики;
- определение количества аблированных атомов и порога абляции в зависимости от степени пористости материала и размера пор;
- моделирование процесса лазерного плавления пористых полупроводников с помощью комбинированной континуально-атомистической математической модели; определение порога плавления;
- экспериментальная апробация по определению порога абляции пленок пористого кремния, и сравнение с другими экспериментальными результатами.

Глава 2. Лазерная поверхностная модификация пористых пленок

2.1. Динамика пор при лазерной поверхностной модификации пористых пленок

В основе технологий модификации пористых материалов лазерным излучением лежит процесс изменения их пористости во время обработки.

2.1.1. Механизмы миграции пор в расплаве

При рассмотрении вопроса об обработке лазерным излучением пористых пленок важным является, как влияние пористости на теплофизические величины материала, так и процесс перемещения и удаления пор во время обработки. В данном разделе предложены варианты миграции пор во время плавления материала.

Изменение пористости материала при лазерной обработке существенным образом зависит от содержания газов в отдельно взятых порах. В случае газонаполненных пор при обработке лазером на движущемся в глубину твердой фазы фронте плавления образуются пузырьки газа с размерами, равными по порядку величины размерам пор [77]. Основными механизмами перемещения пузырьков по ванне расплава являются: всплытие пузыря под действием архимедовой силы [118]; увлечение пузырей теми или иными гидродинамическими потоками (например, термокапиллярным течением); термокапиллярный дрейф [119, 120].

Термокапиллярный дрейф. Данный механизм обусловлен зависимостью поверхностного натяжения от температуры и неоднородностью нагрева поверхности пузыря при режимах плавления металлов лазерным излучением. Благодаря наличию в расплаве высоких значений градиентов температуры поверхность пузырька оказывается нагретой неоднородно, что приводит к появлению на ней касательной термокапиллярной силы, заставляющей жидкость двигаться в направлении уменьшения температуры, а сам пузырек относительно жидкости – в противоположном направлении [77]. Термокапиллярный дрейф, таким образом, может привести к значительному уменьшению пористости в приповерхностных слоях материала, что наблюдалось экспериментально [121].

Наличие большого числа пор в материале означает, что, строго говоря, следует рассматривать движение ансамбля взаимодействующих друг с другом пузырей. Если, однако, расстояние между пузырями значительно превышает их размеры, то можно предполагать, что это взаимодействие несущественно. Таким образом теоретическое изучение перераспределения пор в зоне воздействия лазерного излучения может быть существенно упрощено путем сведения к анализу стационарного движения одного пузырька в бесконечном объеме жидкости с заданным градиентом температуры.

В работе [122] рассматривалось стационарное движение пузырька в жидкой среде с постоянным градиентом температуры в случае малых чисел Рейнольдса. Из решения уравнения движения несжимаемой вязкой жидкости для скорости движения пузырька получена формула:

$$V = -\frac{r_0}{3\mu} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right) \frac{\partial T}{\partial z}, \quad (2.1)$$

где r_0 – радиус пузырька, μ – динамическая вязкость, σ – коэффициент поверхностного натяжения, $\frac{\partial T}{\partial z}$ – градиент температуры. Т.к. $\frac{\partial \sigma}{\partial T} < 0$, то скорость движения пузырька направлена в сторону возрастания температуры.

Полученный результат справедлив при условии, что число Рейнольдса

$$Re = \frac{\rho r_0 V}{\mu} \ll 1 \quad (2.2)$$

Скорость движения пузырька за счет термокапиллярного дрейфа была оценена для случая жидкого индия с радиусом пор $r_0=100$ нм. Градиент температуры $\frac{\partial T}{\partial z}$ был найден из решения тепловой задачи (2.35) (см. раздел 2.2) в момент времени $t=50$ нс, соответствующий максимальной глубине проплавления пленки (рисунк 2.1). Значения других параметров брались равными: радиус пор $r_0=100$ нм, динамическая вязкость жидкого индия $\mu=18,85$ мПа·с при $T=164,6$ °С [123], $\frac{\partial \sigma}{\partial T} = -0,09$ Эрг/см²·°С.

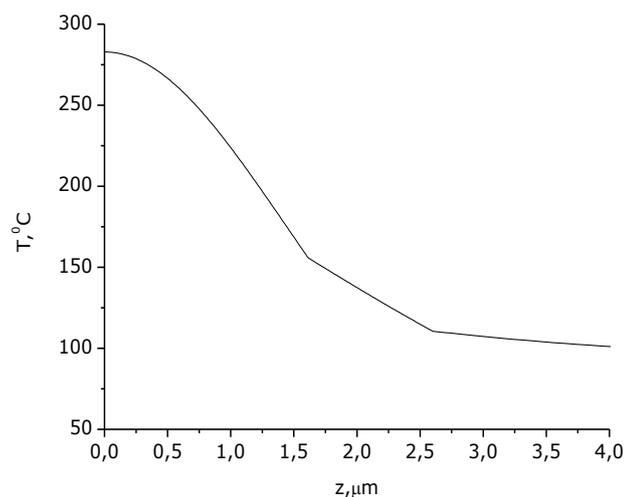


Рисунок 2.1. – Градиент температуры в момент времени $t=50$ нс, полученный из решения тепловой задачи (2.35).

Оцененная скорость движения одиночного пузырька составила $V=7$ см/с. Предположим, что пузырек находится близко к поверхности расплава, на расстоянии размера поры, тогда при скорости движения $V=7$ см/с, время, необходимое для достижения им поверхности расплава, составит 2,8 мкс. Из решения системы (2.35) было получено, что время жизни расплава составляет от 250 до 500 нс при изменении пористости от 0 до 50%. Тогда, можно сделать заключение, что даже пузырьки, находящиеся в приповерхностных слоях расплава, не успеют достичь поверхности за время жизни расплава. Таким образом, при рассматриваемой постановке задачи о плавлении пористой пленки лазерным излучением, удаление пузырьков из расплава за счет термокапиллярного дрейфа является маловероятным процессом.

Нами было предположено, что еще одним из возможных механизмов уменьшения пористости при плавлении может быть *схлопывание пузырьков в расплавленном материале под действием сил поверхностного натяжения*.

Впервые математическое описание процесса сжатия одиночного сферического пузырька в идеальной несжимаемой жидкости получил Рэлей (1917 г.). Он исследовал динамику пустого (вакуумного) пузырька, причем его модель учитывала только инерциальные силы и пренебрегала вязкостью, поверхностным натяжением жидкости и давлением парогазовой смеси внутри пузырька и имела вид [124]:

$$R \frac{\partial^2 R}{\partial t^2} + \frac{3}{2} \left(\frac{\partial R}{\partial t} \right)^2 = - \frac{P_0}{\rho} \quad (2.3)$$

при начальных условиях:

$$\begin{cases} R(0) = R_0 \\ \dot{R}(0) = \dot{R}_0 \end{cases} \quad (2.4)$$

где $R(t)$ – текущий радиус пузырька, R_0 – начальный радиус пузырька, P_0 – статическое давление жидкости, ρ – плотность жидкости.

Из уравнения (2.3) Рэлей получил закон нарастания скорости при схлопывании:

$$\left(\frac{\partial R(t)}{\partial t} \right)^2 = \frac{2 P_0}{3 \rho} \left(\frac{R_0^3}{R^3} - 1 \right) \quad (2.5)$$

Из (2.5) видно, что при $R \rightarrow 0$ скорость границы полости \dot{R} неограниченно возрастает, т.е. происходит неограниченная кумуляция, по закону $\dot{R} \sim R^{-\frac{3}{2}}$. В действительности бесконечно большая скорость движения частиц жидкости даже в течение короткого периода времени, а также бесконечное возрастание давления, не могут иметь места.

При рассмотрении кавитации в неводных жидкостях следует принять во внимание высокую вязкость и поверхностное натяжение. Оба параметра способствуют стабилизации сферической симметрии сжатия пузырька и оказывают влияние на характер течения.

Впервые теоретическое исследование роста и замыкания кавитационного пузырька в вязкой жидкости провел в 1952 году Х. Порицкий. С.С. Шу дополнил его работу анализом составленного им дифференциального уравнения движения [125]. Этому же вопросу посвящены, появившиеся в 60-х годах прошлого века, работы Е.И. Забабахина и Я.Б. Зельдовича [126].

В своей работе Е.И. Забабахин рассматривал схлопывание пузырька в вязкой жидкости без внешнего давления и в жидкости под давлением.

В случае отсутствия внешнего давления поверхность пузырька может достичь центра, а может и остановиться на конечном расстоянии от него. Критерием перехода от одного случая к другому служит число Рейнольдса, определяемое как:

$$Re = \frac{|V_0|R_0}{\nu}, \quad (2.6)$$

где $V_0 < 0$ – начальная скорость пузырька, R_0 – начальный радиус, ν – кинематическая вязкость.

Автором обнаружено критическое число Рейнольдса со значением $Re_{кр}=8$. При $Re < Re_{кр}$ оболочка останавливается, не достигая центра, при $Re > Re_{кр}$ она схлопывается с неограниченной скоростью у центра, т.е. происходит неограниченная кумуляция. Таким образом, вязкость в этом случае не устраняет возможности кумуляции.

Если же жидкость находится под давлением P , то остановки заполнения произойти не может, но характер схлопывания из-за вязкости может измениться. Критерием характера схлопывания, как и в предыдущем случае, является число Рейнольдса, определенное следующим образом:

$$Re = \frac{R_0}{\nu} \sqrt{\frac{P}{\rho}} \quad (2.7)$$

При $Re > Re_{кр}$ (малая вязкость) скорость границы полости неограниченно возрастает при $R \rightarrow 0$ по такому же закону, как и в задаче Рэлея, но с меньшим значением коэффициента пропорциональности (часть энергии превращается в тепло за счет диссипации). При $Re < Re_{кр}$ (большая вязкость) вязкость сильно препятствует ускорению жидкости, захлопывание пузырька происходит медленно, за бесконечное время. Кумуляция энергии, характерная для задачи Рэлея, отсутствует.

Численное интегрирование уравнений динамики пузырька дает критическое число Рейнольдса $Re_{кр}=8,4$. Для данной жидкости, находящейся под данным давлением, т.е. при заданных ρ , ν и P справедливо говорить о критическом радиусе

пузырька $R_{кр} = 8,4\nu \sqrt{\frac{P}{\rho}}$. При $R_0 < R_{кр}$ пузырек заполняется медленно, кумуляция полностью устраняется вязкостью. В действительности, критический радиус весьма мал; например, для воды при $P=1$ атм ($\nu=0,01$ см²/с, $\rho=1$ г/см³) $R_{кр}=0,8 \cdot 10^{-4}$ см. При $R_0 > R_{кр}$ время замыкания остается конечным.

В связи с тем, что учет вязкости жидкости в задаче о схлопывании пузырька оказывает принципиальное влияние на характер течения, следует рассмотреть случай, когда вместе с вязкостью учитываются и силы поверхностного натяжения. Следует отметить, что силы поверхностного натяжения оказываются значительными при малых радиусах пузырька R , и их действие как бы увеличивает внешнее давление при сжатии пузырька.

Тогда в общем случае уравнение движения будет иметь вид [125]:

$$R \frac{\partial^2 R}{\partial t^2} + \frac{3}{2} \left(\frac{\partial R}{\partial t} \right)^2 + \frac{2\sigma}{\rho R} + \frac{4\nu}{R} \left(\frac{\partial R}{\partial t} \right) = \frac{P_H - P_0}{\rho}, \quad (2.8)$$

где R – радиус пузырька, σ – поверхностное натяжение, ρ – плотность, ν – кинематическая вязкость, P_0 – статическое давление жидкости, P_H – давление внутри пузырька, равное давлению насыщенных паров.

Результаты численных расчетов, приведенные в [125], показали, что силы поверхностного натяжения ускоряют процесс сжатия и, наоборот, замедляются расширение. Время полного замыкания пузырька получается конечным, при чем оно будет конечным при любых значениях безразмерного параметра вязкости, определенного как $c = \frac{4\mu}{R_0 \sqrt{\rho(P_0 - P_H)}}$, где μ – динамическая вязкость.

Для описания движения границы поры в расплаве под действием сил поверхностного натяжения нами были сделаны следующие допущения, считалось, что давлением пара (газа) внутри поры можно пренебречь, и рассматривать схлопывание пустой сферы, находящейся при некоем постоянном давлении P . В связи с тем, что в расплаве находится большое количество пузырьков, которые схлопываются под действием сил поверхностного натяжения, давление P позволяет в некотором

усредненном виде учесть влияние схлопывания соседних пузырьков на данный конкретный пузырек.

2.1.2. Динамика схлопывания пор при лазерной поверхностной модификации пористых пленок

При рассмотрении плавления пористой пленки лазерным излучением на движущемся фронте плавления образуются пустые изолированные друг от друга пузырьки с размерами, определяемыми первоначальными размерами дефектов – порами. Образующийся расплав с пузырьками представляет собой двухфазную среду, в которой размеры включений во много раз больше молекулярно-кинетических размеров среды, но при этом во много раз меньше расстояний, на которых макроскопические параметры среды меняются существенно. Эти допущения позволяют использовать классические представления и уравнения механики сплошных однофазных сред (например, уравнения идеальной и вязкой жидкостей) для описания процессов в масштабах самих неоднородностей, а для описания физических свойств самой среды (вязкости, теплопроводности и т.д.) можно использовать уравнения и параметры, справедливые для однофазного состояния. Кроме того, макроскопические процессы в такой двухфазной среде можно описывать методами механики сплошной среды с помощью усредненных или макроскопических параметров.

Тогда движение жидкости в образующемся расплаве можно характеризовать двумя пространственными масштабами. Во-первых, локальным движением на размерах масштаба размера поры, приводящем к затеканию расплавленного материала внутрь поры и ее схлопыванию. Во-вторых, затекание материала внутрь пор должно сопровождаться поступлением расплава от облучаемой поверхности к области схлопывания, и возникновением соответствующего усреднённого макроскопического движения. При этом локальное и усреднённое гомогенное движения расплава могут быть разделены [127].

Усреднённое движение расплава определяется разностью давлений на свободной поверхности и заданной глубине. Скорость затекания расплава в отдельно

рассматриваемую пору зависит от соотношения между капиллярным давлением и давлением вблизи поры. Таким образом, динамика затекания расплава в поры и его поступательное усреднённое движение от поверхности к области схлопывания оказываются связанными самосогласованным образом посредством давления на заданной глубине (рисунок 2.2.).

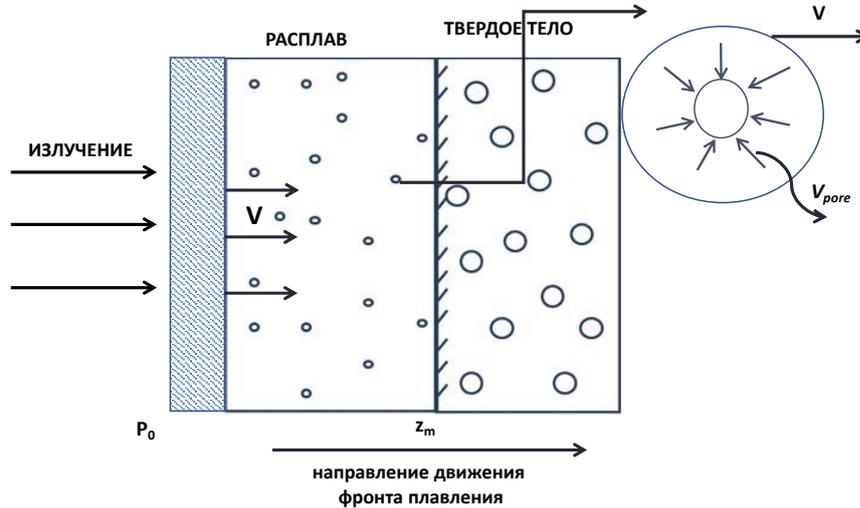


Рисунок 2.2. – Схематическое изображение постановки задачи о динамике схлопывания пор при лазерной поверхностной модификации пористых пленок

Уравнение движения и уравнение неразрывности для макроскопического усреднённого движения расплава в пренебрежении вязкостью есть

$$\frac{\partial V}{\partial t} + V \frac{\partial V}{\partial z} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial z} = 0 \quad (2.9)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z} \rho V = 0 \quad (2.10)$$

где V – усреднённая скорость движения расплава, ρ – средняя плотность пористого материала, P – давление внутри расплава.

Динамика схлопывания пор в расплаве определяется локальным движением жидкости вблизи поры под действием сил поверхностного натяжения и внешнего давления. Для описания движения границы поры нами были сделаны следующие допущения, считалось, что давлением пара (газа) внутри поры можно пренебречь, и рассматривать схлопывание пустой сферы, находящейся при некоем постоянном давлении P . В связи с тем, что в расплаве находится большое количество

пузырьков, которые схлопываются под действием сил поверхностного натяжения, давление P позволяет в некотором усредненном виде учесть влияние схлопывания соседних пузырьков на данный конкретный пузырек.

Тогда уравнение движения границы сферической полости в движущемся элементе жидкости (2.8) примет вид:

$$R(t') \frac{d^2 R(t')}{dt'^2} + \frac{3}{2} \frac{dR(t')^2}{dt'} + \frac{2\sigma}{\rho R(t')} + \frac{4\mu}{\rho R(t')} \frac{dR(t')}{dt'} = -\frac{P}{\rho}, \quad (2.11)$$

где R – радиус поры, t' – время после прохождения через пору фронта плавления, σ – коэффициент поверхностного натяжения, μ – динамическая вязкость, ρ – плотность материала, P – внешнее давление (давление внутри расплава).

Начальные условия к уравнению (2.11) имеют вид

$$R(0) = R_0, \quad \dot{R}(0) = 0 \quad (2.12)$$

Таким образом, система уравнений (2.9) – (2.12) самосогласованным образом посредством давления на заданной глубине определяет динамику схлопывания пор в расплаве и его поступательное усреднённое движение от поверхности к области схлопывания.

Рассмотрим квазистационарный случай, при котором скорость фронта плавления и соответственно скорость движения расплава постоянны, и расплав представляет собой идеальную несжимаемую жидкость.

Тогда можно записать первые интегралы движения уравнений (2.9), (2.10):

$$\frac{P}{\rho} + \frac{V^2}{2} = const \quad (2.13)$$

$$\rho V = const \quad (2.14)$$

Учитывая связь средней плотности материала с его пористостью:

$$\Phi = 1 - \frac{\rho}{\rho_0}, \quad (2.15)$$

где ρ_0 – плотность материала в отсутствии пор.

Из уравнений (2.13) и (2.14) в приближении первого порядка малости по Φ получаем выражение для давления P :

$$P = P_0 - \rho_0 \cdot V_m^2 \cdot \Phi, \quad (2.16)$$

где P_0 – давление на свободной поверхности, V_m – скорость движения фронта плавления.

Из (2.16) видно, что давление в расплаве вблизи фронта плавления меньше, чем на свободной поверхности, на величину $\rho_0 V_m^2 \Phi$, что обеспечивает приток расплавленного материала от поверхности к фронту плавления. Давление P входит в уравнение (2.11) в качестве внешнего давления, под которым находится пора в расплаве.

При рассмотрении локального движения на размерах масштаба поры удобно перейти в систему координат, связанную с движением фронта плавления, и безразмерным переменным.

Тогда в уравнении (2.11) можно перейти от зависимости $R(t')$ к зависимости от координаты фронта плавления z :

$$\frac{d}{dt} = V_m \frac{d}{dz} \quad (2.17)$$

Безразмерные переменные – радиус $y = R/R_0$ и координата $u = z/L_0$, где

$$L_0 = \sqrt{\rho_0 V_m^2 R_0^3 / 2\sigma} \quad (2.18)$$

определяет пространственный масштаб области, в которой происходит уменьшение радиуса пор.

В новых переменных уравнение (2.11) можно привести к виду

$$y \frac{d^2 y}{du^2} + \frac{3}{2} \left(\frac{dy}{du} \right)^2 + \frac{1}{y} \left(1 + \alpha \frac{dy}{du} \right) + \beta (1 - \delta y^3) = 0 \quad (2.19)$$

с начальными условиями

$$y(0) = 1, \quad \left. \frac{dy}{du} \right|_{u=0} = 0. \quad (2.20)$$

Постоянные уравнения (2.19) есть

$$\alpha = \sqrt{\frac{8 \cdot \mu^2}{\sigma \cdot \rho_0 \cdot R_0}}, \quad \beta = \frac{P_0 \cdot R_0}{2 \cdot \sigma}, \quad \delta = \frac{\rho_0 \cdot V_m^2 \cdot \Phi_0}{P_0}. \quad (2.21)$$

Коэффициент α определяется вязкостью расплава, β есть отношение внешнего и капиллярного давлений, δ определяет перепад давления между свободной поверхностью и на фронте плавления, $\Phi_0 = \Phi/y^3$ – начальная пористость материала.

Рассмотрим случай, когда расплав представляется как идеальная несжимаемая жидкость. В этом случае вязкостью можно пренебречь и положить в (2.19) $\alpha=0$. Тогда решение уравнения (2.19) с начальными условиями (2.20) может быть представлено в неявном виде

$$u = \int_y^1 \frac{y^{3/2} dy}{\sqrt{1 - y^2 + \frac{2\beta}{3}(1 - y^3)(1 - \frac{\delta}{2}(1 + y^3))}} \quad (2.22)$$

Выражение (2.22) описывает в виде неявной функции, как меняется ширина области от поверхности материала до фронта плавления в зависимости от радиуса поры.

Если внешнее давление мало по сравнению с капиллярным, когда $\beta \ll 1$, интеграл (2.22) есть

$$u = \int_y^1 \frac{y^{3/2} dy}{\sqrt{1 - y^2}} = \sqrt{y - y^3} + \frac{1}{\sqrt{2}} K\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right) - \frac{1}{\sqrt{2}} F\left(\sqrt{\frac{2 \cdot y}{y + 1}}, \frac{1}{\sqrt{2}}\right) \quad (2.23)$$

где $K\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)$ – полный эллиптический интеграл первого рода, $F\left(\sqrt{\frac{2 \cdot y}{y + 1}}, \frac{1}{\sqrt{2}}\right)$ – неполный эллиптический интеграл первого рода.

Изменение размера пор от начального радиуса R_0 до их полного схлопывания происходит в некоторой конечной области расплава, ширину которой в безразмерных единицах можно определить как:

$$u_0 = \int_0^1 \frac{y^{3/2} dy}{\sqrt{1-y^2}} = \frac{1}{\sqrt{2}} K\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right) \cong 1,31 \quad (2.24)$$

Физические свойства материала и параметры лазерного излучения заложены в пространственном параметре L_0 , который определяется выражением (2.18).

Тогда $L = u_0 L_0$ – ширина области схлопывания. Таким образом, физический смысл ширины области схлопывания состоит в том, что она показывает, какой слой покрытия может быть модифицирован (избавлен от пор) при определенных параметрах лазерного излучения и физических свойствах материала.

Так, для параметров эксперимента [100] по плавлению пористой пленки индия с радиусом пор $R_0=10^{-4}$ см при скорости плавления $V_m=1,5 \cdot 10^3$ см/с, значение пространственного параметра L_0 составляет $L_0=1,22 \cdot 10^{-4}$ см. Тогда, ширина области схлопывания пор есть $L = u_0 L_0 = 1,6 \cdot 10^{-4}$ см.

При расчетах использовались следующие параметры для индия – коэффициент поверхностного натяжения $\sigma= 556$ мН/м (при $t=200$ °С), плотность $\rho= 7,31$ г/см³[128].

При отличных от нуля параметрах (2.21) решение уравнения (2.19) может быть получено только численно. На рисунке 2.3 сплошной линией изображено изменение радиуса пор в зависимости от расстояния до фронта плавления, нормированного на полную ширину области схлопывания пор, для случая индия с начальной пористостью $\Phi_0= 0,1$ и радиусом пор $R_0=10^{-4}$ см, при давлении на свободной поверхности $P_0=1$ атм. и скорости плавления $V_m=10^3$ см/с.

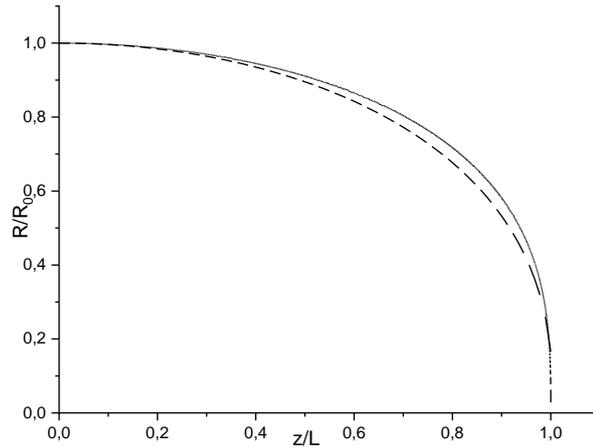


Рисунок 2.3. – Изменение радиуса пор в зависимости от расстояния до фронта плавления (сплошная линия – численное решение, пунктирная линия – аналитическая аппроксимация).

Координата $z/L = 0$ соответствует положению фронта плавления, область справа от $z/L = 0$ – область расплава, $z/L = 1$ – поверхность расплава. Полученная зависимость показывает, что в процессе плавления происходит изменение пористости материала от начальной пористости $\Phi(0) = \Phi_0$ на фронте плавления до нуля $\Phi(1) = 0$ на поверхности расплава. Таким образом, предложенная модель описывает случай, когда влияние сил поверхностного натяжения приводит к полному схлопыванию пор.

Следует отметить, что полученные численные решения при изменении параметров Φ_0 , R_0 , V_m в широком диапазоне значений величин близки друг к другу и к решению, полученному с помощью (2.23), с точностью до нескольких процентов.

Также на рисунке 2.3. приведена аналитическая аппроксимация численного решения (2.19) функцией вида

$$\tilde{y} = (1 - u^2)^{\frac{7}{18}} \quad (2.25)$$

На рисунке 2.4. приведено изменение давления в области схлопывания пор в зависимости от расстояния до фронта плавления. Согласно (2.16) поведение давления в расплаве определяется пористостью материала, а перепад давления в зоне схлопывания пропорционален $V_m^2 \Phi_0$. При движении от поверхности материала к

фронту плавления внешнее давление падает пропорционально росту пористости. При рассматриваемой скорости плавления и исходной пористости в зоне схлопывания реализуются отрицательные значения давления.

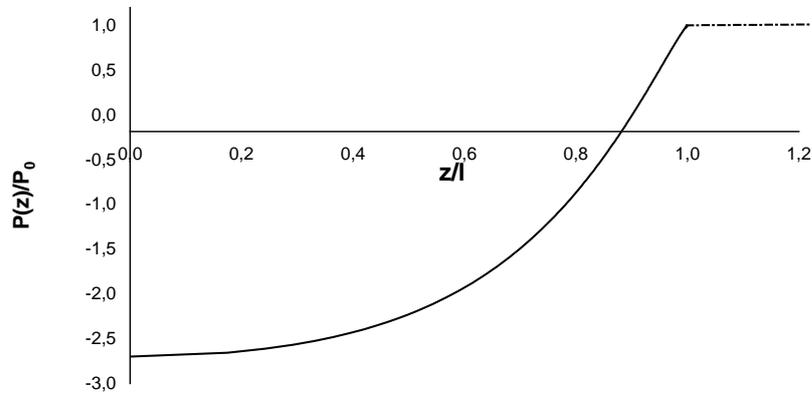


Рисунок 2.4. – Изменение давления в области схлопывания пор в зависимости от расстояния до фронта плавления.

Поскольку предложенная модель основывается на том, что при плавлении происходит затекание расплавленного материала в пустые поры и их схлопывание под действием сил поверхностного натяжения, необходимо выполнение условия

$$\frac{2\sigma}{R_0} > |P_0 - \rho_0 \cdot V_m^2 \cdot \Phi_0| \quad (2.26)$$

Равенство отрицательного давления в расплаве и капиллярного давления приводит к остановке процесса схлопывания пор, накладывая тем самым ограничение на применимость модели. Для того чтобы при плавлении пористого материала лазерным излучением происходило схлопывание пор в квазистационарном режиме, скорость плавления должна быть меньше некоторой критической скорости V_{cr} . Критическая скорость плавления V_{cr} определяется из равенства правой и левой частей неравенства (2.26).

При $P_0 \ll \rho_0 \cdot V_m^2 \cdot \Phi_0$ критическая скорость плавления есть

$$V_{cr} = \sqrt{\frac{2\sigma}{\Phi_0 \rho_0 R_0}} \quad (2.27)$$

Для индия с радиусом пор $R_0 = 10^{-4}$ см при пористости 50% из (2.27) получаем значение критической скорости $V_{cr} = 1,7 \cdot 10^3$ см/с.

Анализ численного решения (2.19) при изменении начальной пористости Φ_0 , начального радиуса пор R_0 и скорости плавления V_m показывает, что ширина области, в которой происходит схлопывание пор, является универсальной функцией, зависящей от отношения скорости плавления и критической скорости V_m/V_{cr} , при приближении V_m к V_{cr} размер области схлопывания увеличивается. Асимптотика роста области, в которой происходит схлопывание, может быть получена при $V_m/V_{cr} \rightarrow 1$, при этом $L \sim L_0 / \sqrt{1 - \frac{V_m^2}{V_{cr}^2}}$ (рисунок 2.5.).

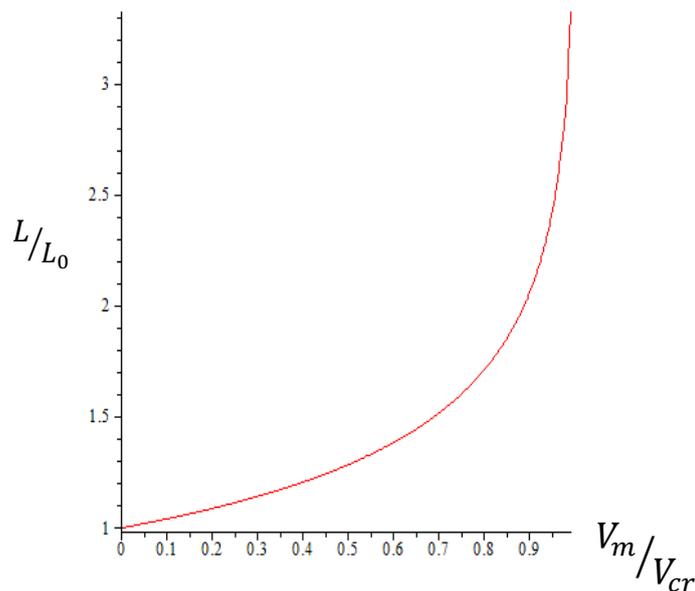


Рисунок 2.5. – Зависимость ширины области схлопывания пор от отношения V_m/V_{cr}

Таким образом, анализ динамики схлопывания пустых пор при лазерной модификации поверхности металлов, содержащих дефекты, показывает, что определяющую роль играет давление в расплавленном материале. С одной стороны оно определяет скорость усредненного гомогенного движения расплава от поверхности к области схлопывания, а с другой стороны скорость затекания расплава в пустые поры.

Также нами было оценено *время схлопывания пор* под действием сил поверхностного натяжения. Время схлопывания определялось из решения уравнения

движения пузырька в вязкой жидкости под действием сил поверхностного натяжения без внешнего давления [129]:

$$U \left(\frac{d}{dr} r^3 U^2 \right) = -8\nu r U^2 - \frac{2}{\rho} r^2 U \frac{2\sigma}{r}, \quad (2.28)$$

где U – скорость движения пузырька, r – радиус пузырька, ν – кинематическая вязкость, ρ – плотность вещества, σ – коэффициент поверхностного натяжения.

Переходя к безразмерным величинам $U = U_0 \beta$, $r = a \cdot \alpha$, где $U_0 = \sigma / 2\rho\nu$, a – начальный радиус пузырька, получаем:

$$\begin{cases} \frac{d}{d\alpha} \omega = -\frac{8}{Re} \alpha \left(1 - \frac{\omega^{\frac{1}{2}}}{\alpha^{\frac{3}{2}}} \right), \\ \omega(1) = 0 \end{cases} \quad (2.29)$$

где $\omega = \alpha^3 \beta^2$, $Re = \sigma a / \rho\nu^2$ – число Рейнольдса.

Решение системы ищется в виде

$$\omega = \frac{4}{Re} (1 - \alpha^2 + y(\alpha)) \quad (2.30)$$

Подставляя (2.30) в (2.29) и вводя $x = \sqrt{\alpha}$, получаем:

$$\begin{cases} \frac{dy}{dx} = \frac{8}{\sqrt{Re}} (1 - x^4 + y(x))^{1/2}, \\ y(1) = 0 \end{cases} \quad (2.31)$$

Определим время схлопывания пузырька как:

$$\tau = \tau_0 \int_0^1 \frac{d\alpha}{\beta} = \tau_0 \int_0^1 \frac{\alpha^{3/2} d\alpha}{\sqrt{\omega}}, \quad (2.32)$$

где $\tau_0 = 2\rho\nu a / \sigma$.

Полная система уравнений для нахождения времени схлопывания пор имеет вид:

$$\begin{cases} \frac{\tau}{\tau_0} = \sqrt{Re} \int_0^1 \frac{x^4 dx}{\sqrt{(1-x^4+y(x))}} \\ \frac{dy}{dx} = \frac{8}{\sqrt{Re}} (1-x^4+y(x))^{1/2} \\ y(1) = 0 \end{cases} \quad (2.33)$$

Для индия $\sigma = 556$ мН/м (при $t=200$ °С) [128], $\nu = \mu/\rho$, где $\mu = 18,85$ мПа – динамическая вязкость [123], $a = 10^{-4}$ см, $Re=114$.

Тогда время схлопывания пор по нашим оценкам составляет $\tau_{сх}=1,4$ нс.

2.2. Нагрев и плавление пористой металлической пленки под действием лазерного излучения

Рассмотрим задачу о нагреве и плавлении пористой металлической пленки лазерным излучением.

Пусть на пористую металлическую пленку, расположенную на металлической подложке, толщина которой много больше толщины пленки, падает лазерное излучение (см. рис. 2.6). Материал пленки – индий, толщина пленки 2,7 мкм, пористость пленки – 50%. Материал подложки – медь. Средняя плотность падающей энергии YAG:Nd лазера 0,1 Дж/см², длительность импульса – 6,5 нс [100].

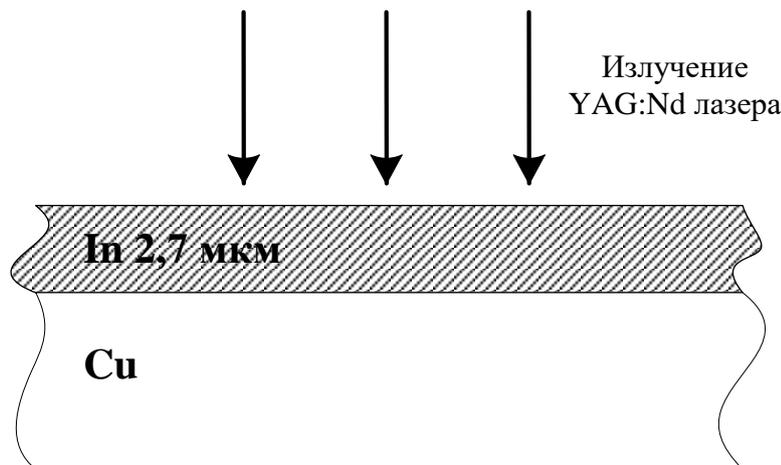


Рисунок 2.6. – Схема воздействия лазерного излучения на тонкую металлическую пленку.

При наносекундном импульсном лазерном нагреве металлов выполняется условие поверхностного теплового источника:

$$\sqrt{\chi\tau_p} > d, \quad (2.33)$$

где χ – коэффициент температуропроводности, τ_p – длительность лазерного импульса, $d = 1/\alpha$ – глубина поглощения лазерного излучения, α – коэффициент поглощения.

Глубина поглощения лазерного излучения для индия на длине волны 1 мкм составляет около 88 ангстрем ($d \sim 88$ ангстрем), $\sqrt{\chi\tau_p} \sim 0,5$ мкм (см. таблицу 2.1).

Предполагается также одномерный поток тепла (вглубь материала), что справедливо при выполнении неравенства:

$$\sqrt{\chi\tau_p} \ll r, \quad (2.34)$$

где r – радиус пятна излучения. Для экспериментальных значений $r = 80$ мкм это условие выполняется.

При сделанных выше предположениях процесс нагрева и плавления пористой пленки индия, расположенной на медной подложке, может быть описан с помощью системы одномерных уравнений теплопроводности для полубесконечного пространства.

$$\begin{cases} c_{In}(T, \Phi)\rho_{In}(\Phi)\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}\lambda_{In}(T, \Phi)\frac{\partial T}{\partial z}, t < \infty, 0 \leq z \leq h \\ c_{Cu}\rho_{Cu}\frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_{Cu}\frac{\partial^2 T}{\partial z^2}, t < \infty, z > h \end{cases}$$

$$-\lambda_{In}(T, \Phi)\frac{\partial T}{\partial z}(0, t) = \begin{cases} Aq, 0 < t < \tau_p \\ 0, t > \tau_p \end{cases} \quad (2.35)$$

$$\lambda_{In}(T, \Phi)\frac{\partial T}{\partial z}\Big|_{z=h-0} = \lambda_{Cu}\frac{\partial T}{\partial z}\Big|_{z=h+0}$$

$$T(z, 0) = T_i$$

$$0 < z < \infty$$

где c – удельная теплоемкость материала, λ – коэффициент теплопроводности материала, ρ – плотность вещества, A – поглощательная способность материала, T_i – начальная температура, h – толщина пленки индия, τ_p – длительность лазерного импульса, q – плотность потока лазерного излучения, Φ – пористость пленки.

Уравнение

$$c_{In}(T, \Phi) \rho_{In}(\Phi) \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \lambda_{In}(T, \Phi) \frac{\partial T}{\partial z} \quad (2.36)$$

описывает процесс распространения введенного тепла в пленке индия. Считаем, что теплофизические величины индия $c_{In}(T, \Phi)$ и $\lambda_{In}(T, \Phi)$ являются функциями температуры и пористости материала, плотность пленки $\rho_{In}(\Phi)$ зависит от пористости материала.

Уравнение

$$c_{Cu} \rho_{Cu} \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_{Cu} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \quad (2.37)$$

описывает процесс распространения введенного тепла в медной подложке. Величины c_{Cu} и λ_{Cu} считаются постоянными.

Граничное условие

$$-\lambda_{In}(T, \Phi) \frac{\partial T}{\partial z}(0, t) = \begin{cases} Aq, & 0 < t < \tau_p \\ 0, & t > \tau_p \end{cases} \quad (2.38)$$

говорит о том, что на границе $z = 0$ в течение времени τ_p действует тепловой поток с плотностью q . Предполагается равномерное распределение плотности потока по пятну нагрева. Поглощательная способность A является величиной постоянной.

Граничное условие

$$\lambda_{In}(T, \Phi) \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z=h-0} = \lambda_{Cu} \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z=h+0} \quad (2.39)$$

есть условие непрерывности теплового потока.

Начальное условие

$$T(z, 0) = T_i \quad (2.40)$$

говорит о том, что в момент времени $t = 0$ температура тела постоянна и равно температуре окружающей среды T_i .

Система уравнений (2.35) является нелинейной, т.к. теплофизические величины индия зависят от температуры и пористости материала. В численном решении зависимость теплоемкости и теплопроводности индия от температуры учитывалась в соответствии с формулами (2.47) – (2.49) соответственно.

Из-за наличия пор удельная теплоемкость C уменьшается, поскольку теплоемкость пор на единицу объема пренебрежимо мала по сравнению с теплоемкостью твердой фазы в материале. Таким образом, мы можем предположить, что C в пористых материалах зависит от пористости Φ как:

$$C = C_0(1 - \Phi), \quad (2.41)$$

где C_0 – удельная теплоемкость материала при $\Phi = 0$.

Зависимость скрытой теплоты плавления от пористости определялась аналогично:

$$\Delta H = \Delta H_0(1 - \Phi), \quad (2.42)$$

где ΔH_0 – скрытая теплота плавления при $\Phi = 0$.

Коэффициент теплопроводности пористого индия рассчитывались по формуле (1.2) (см. главу 1, раздел 1.1.).

Значения физических величин индия и меди указаны в таблице (2.1).

	плотность ρ , г/см ³	удельная теплоемкость c , Дж/г·К	коэффициент теплопроводности λ , Вт/ см·К	коэффициент температу- ропроводности χ , см ² /с
In	7,31	0,25	0,82	0,4
Cu	8,96	0,4	4,01	1,1

Таблица 2.1. – значение физических величин индия и меди – плотность, удельная теплоемкость, коэффициент теплопроводности, коэффициент температуропроводности [128].

Зависимость теплофизических величин индия от температуры. Процессу лазерного нагрева металлов присущ ряд характерных особенностей. К их числу, прежде всего, относится существенное увеличение поглотительной способности металлов при повышении температуры нагреваемой поверхности, а также зависимость коэффициента теплопроводности и теплоемкости материала от температуры. Учет указанных факторов приводит к значительному усложнению математических моделей взаимодействия лазерного излучения с веществом, которые становятся нелинейными, но повышают точность получаемых результатов, а в ряде случаев приводят к существенно новым результатам [77].

Для решения поставленной задачи о нагреве и плавлении пленки индия импульсами лазерного излучения были найдены аналитические зависимости коэффициента теплопроводности и теплоемкости индия от температуры.

Для получения аналитической зависимости *теплоемкости* индия от температуры были проанализированы экспериментальные данные [130].

На основании экспериментальных данных работ была построена кривая зависимости теплоемкости индия от температуры (рис. 2.7). В областях ниже и выше температуры плавления эта кривая хорошо аппроксимируется параболой. Вблизи температуры плавления $T_m = 156.4 \text{ }^\circ\text{C}$ (429.55 K) происходит скачок теплоемкости на пять порядков за счет выделения скрытой теплоты плавления.

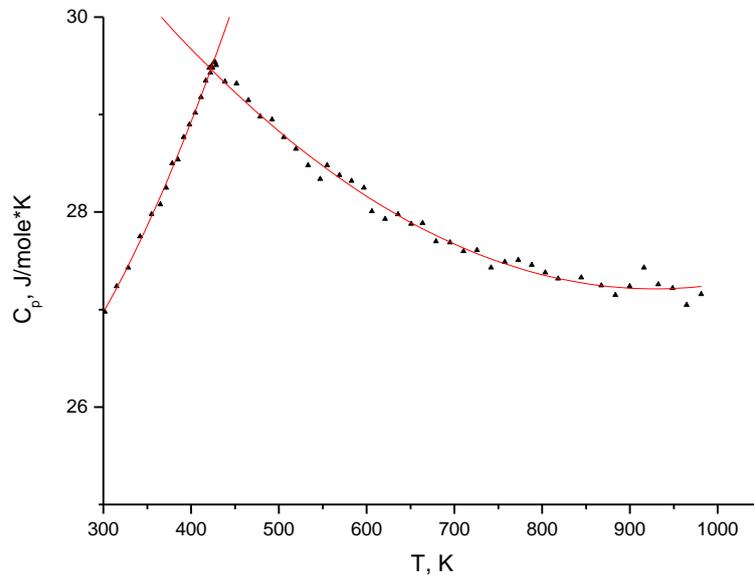


Рисунок 2.7. – Зависимость теплоемкости индия от температуры.

Скрытая теплота плавления была включена в теплоемкость в виде сингулярной добавки в точке фазового перехода:

$$C(T) = C_0(T) + \Delta H_m \delta(T - T_m), \quad (2.43)$$

где $C_0(T)$ – теплоемкость вдали от T_m , ΔH_m – удельная теплота плавления.

Для численных расчетов слагаемое $\Delta H_m \delta(T - T_m)$ было заменено функцией:

$$A e^{-\frac{(T_m - T)^2}{\Delta T}}, \quad (2.44)$$

где A – постоянный множитель, $\Delta T \leq 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Функция (2.44) должна удовлетворять условию [131]:

$$\int A e^{-\frac{(T_m-T)^2}{\Delta T}} dT = \Delta H_m \quad (2.45)$$

Из соотношения (2.45)

$$A = \frac{\Delta H_m}{\sqrt{\pi} \Delta T} \quad (2.46)$$

Удельная теплота плавления индия $\Delta H_m = 3340$ Дж/моль [128].

Таким образом, теплоемкость индия как функция температуры имеет вид:

$$C_1(T) = 25.3 - 0.00508T + 0.00004T^2 + \frac{1884}{\Delta T} \exp\left(-\frac{(T_m - T)^2}{\Delta T}\right) \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \times \text{К}} \quad (2.47)$$

$$T < T_m, \Delta T \leq 1^\circ\text{C}$$

$$C_2(T) = 34.8 - 0.01637T + 8.8182 \times 10^{-6}T^2 + \frac{1884}{\Delta T} \exp\left(-\frac{(T_m - T)^2}{\Delta T}\right) \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \times \text{К}} \quad (2.48)$$

$$T > T_m, \Delta T \leq 1^\circ\text{C}$$

Для получения зависимости *коэффициента теплопроводности* индия от температуры были изучены работы [132-136]. Во всех работах ошибка измерений составляла $\pm 2-3\%$. Экспериментальные данные работ [132, 134, 135] отличаются на $\pm 5\%$. Работы [133] и [136] имеют схожие данные, которые отличаются от остальных работ на $\pm 5\%$ при 227°C и $\pm 15\%$ при 427°C . Во всех работах было обнаружено, что коэффициент теплопроводности индия почти не меняется, начиная от комнатной температуры и вплоть до температуры плавления. Его можно считать постоянным равным $\lambda = 0.8-0.82$ Вт/см \times К.

При температуре плавления $T_m = 156.4^\circ\text{C}$ происходит резкое уменьшение коэффициента теплопроводности индия до $\lambda = 0.32-0.35$ Вт/см \times К. Выше температуры плавления начинается медленный рост коэффициента теплопроводности.

В работе [132] был представлен аналитический вид зависимости коэффициента теплопроводности жидкого индия от температуры:

$$\lambda_{In}(T) = -1.80546 + 29.11637(T/273.15) - 4.03036(T/273.15)^2 \text{ Вт/см}\times\text{К} \quad (2.49)$$

Данная зависимость справедлива в диапазоне температур от 177 до 477 °С. При бóльших температурах коэффициент теплопроводности, взятый в таком виде, может обратиться в ноль или стать отрицательным.

Для жидкого индия при более высоких температурах справедливее применять линейную зависимость коэффициента теплопроводности от температуры:

$$\lambda_{In}(T) = 0.35 + 0.00044T \text{ Вт/см}\times\text{К} \quad (2.50)$$

График зависимости коэффициента теплопроводности твердого и жидкого индия от температуры изображен на рисунке 2.8.

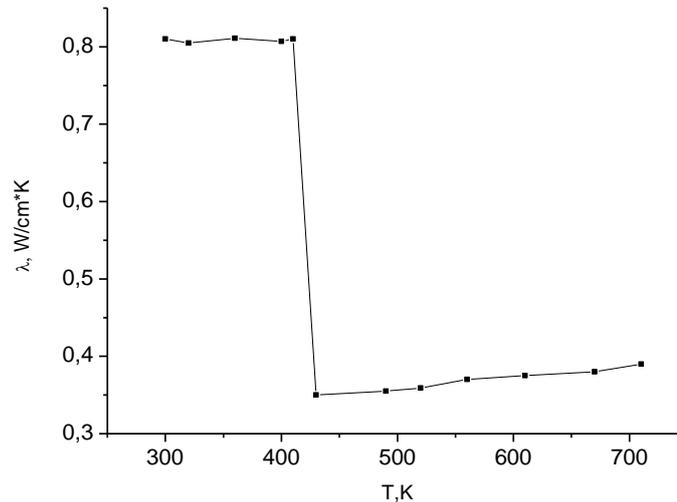


Рисунок 2.8. – Зависимость коэффициента теплопроводности индия от температуры.

Для решения тепловой задачи была найдена *поглощательная способность индия А*:

$$A = 1 - R, \quad (2.51)$$

где R – коэффициент отражения.

Известно, что коэффициент отражения при нормальном падении может быть найден по следующей формуле [137]:

$$R = \frac{n^2(1 + k^2) + 1 - 2n}{n^2(1 + k^2) + 1 + 2n}, \quad (2.52)$$

где n и k – реальная и мнимая часть показателя преломления соответственно.

Комплексный показатель преломления

$$\hat{n} = n(1 + ik), \quad (2.53)$$

связан с комплексной диэлектрической проницаемостью

$$\hat{\varepsilon} = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2, \quad (2.54)$$

где ε_1 и ε_2 – реальная и мнимая часть диэлектрической проницаемости соответственно, соотношением:

$$\hat{n}^2 = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad (2.55)$$

Подставляя (2.53) в (2.55), имеем:

$$\begin{cases} \varepsilon_1 = n^2(1 - k^2) \\ \varepsilon_2 = 2n^2k \end{cases} \quad (2.56)$$

Из соотношения (2.56) получаем уравнение:

$$4n^4 - 4n^2\varepsilon_1 - \varepsilon_2^2 = 0 \quad (2.57)$$

Решение уравнения (2.57) дает связь между n , k и ε_1 , ε_2 :

$$\begin{cases} n^2 = \frac{1}{2}(\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \varepsilon_1) \\ k^2 = \frac{1}{2n^2}(\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \varepsilon_1) \end{cases} \quad (2.58)$$

Значения ε_1 и ε_2 для индия на длине волны $\lambda = 1,06$ мкм составляют $\varepsilon_1 = -70$, $\varepsilon_2 = 62$ [138].

Таким образом,

$$\begin{aligned} n^2 = 11,75 &\Rightarrow n = 3,43 \\ k^2 = 6,96 &\Rightarrow k = 2,64 \end{aligned} \quad (2.59)$$

Подстановка (2.59) в (2.52) дает $R=0,86$, следовательно, $A=0,14$.

2.2.1. Численное решение системы уравнений теплопроводности. Результаты.

Исходя из предложенной модели динамики пор лазерной модификации поверхности пористого материала и оцененного времени схлопывания пор, которое оказалось много меньше всех характерных времен тепловой задачи, изменение степени пористости в тепловой модели плавления пористой пленки предполагалось пороговым – от исходного значения в твердой фазе до нуля в расплаве в следствии схлопывания пор в расплавленном материале под действием сил поверхностного натяжения.

Для оценки времени начала плавления пленки и дальнейшей оценки влияния пористости материала на глубину его проплавления была решена приближенная задача.

В приближенной задаче отсутствовала медная подложка, пленка индия считалась полубесконечной, теплофизические величины индия не зависели от температуры и пористости.

Математически данную задачу можно представить в виде уравнения (2.60) с граничным и начальным условием (2.61) и (2.62) соответственно.

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \chi \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}, t < \infty, 0 < z < \infty \quad (2.60)$$

$$-\lambda \frac{\partial T}{\partial z}(0, t) = \begin{cases} Aq, 0 < t < \tau_p \\ 0, t > \tau_p \end{cases} \quad (2.61)$$

$$T(z, 0) = T_i, 0 < z < \infty \quad (2.62)$$

где $\chi = \lambda / c\rho$ – коэффициент температуропроводности.

Уравнение (2.60) имеет аналитическое решение:

$$T(z, t) = A \begin{cases} 2\sqrt{\chi} \frac{q}{\lambda} \sqrt{\frac{t}{\pi}} e^{-\frac{z^2}{4\chi t}} - \frac{q}{\lambda} \operatorname{zerfc} \left(\frac{z}{2\sqrt{\chi t}} \right), t \leq \tau_p \\ 2\sqrt{\chi} \frac{q}{\lambda} \sqrt{\frac{t}{\pi}} e^{-\frac{z^2}{4\chi t}} - \frac{q}{\lambda} \operatorname{zerfc} \left(\frac{z}{2\sqrt{\chi t}} \right) - \\ - 2\sqrt{\chi} \frac{q}{\lambda} \sqrt{\frac{t - \tau_p}{\pi}} e^{-\frac{z^2}{4\chi(t - \tau_p)}} - \frac{q}{\lambda} \operatorname{zerfc} \left(\frac{z}{2\sqrt{\chi(t - \tau_p)}} \right), t > \tau_p \end{cases} \quad (2.63)$$

Из решения (2.63) было оценено время начала плавления пленки. Оно составило около 2 нс, т.е. пленка начинает плавиться почти мгновенно.

Глубина проплавления пленки индия из аналитического решения уравнения (2.63) без учета зависимости теплофизических величин от температуры и пористости материала представлена на рисунке 2.9. Глубина проплавления составила 2,3 мкм.

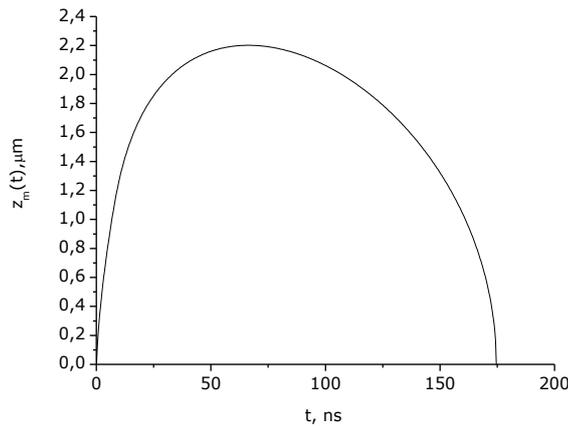


Рисунок 2.9. – Глубина проплавления пленки индия. Аналитическое решение.

В численном решении системы (2.35) была учтена зависимость теплофизических величин индия от температуры и пористости материала. Теплофизические величины меди во всех случаях считались постоянными величинами, не зависящими ни от температуры, ни от пористости.

Для численного решения в системе уравнений (2.35) был совершен переход к лагранжевым координатам и безразмерным величинам:

$$dm = \rho dx \quad (2.64)$$

$\tilde{m} = \rho h t$ – безразмерная масса, $\tilde{h} = 1$ – безразмерная толщина пленки, $\tilde{t} = t/\tau_0$ – безразмерное время, $\tilde{T} = T/T_m$ – безразмерная температура, $\tilde{q} = q A \tau_0 / c_{In} \rho_{In} h T_m$ – безразмерная плотность потока лазерного излучения, $\tilde{c}_{In} = 1$, $\tilde{c}_{Cu} = c_{Cu}/c_{In}$ – безразмерная теплоемкость индия и меди соответственно, $\tilde{\lambda}_{In} = \lambda_{In} \tau_0 / c_{In} \rho_{In} h^2$, $\tilde{\lambda}_{Cu} = \lambda_{Cu} \tau_0 / c_{Cu} \rho_{Cu} h^2$ – безразмерный коэффициент теплопроводности индия и меди соответственно, τ_0 – время, за которое тепловой поток проникнет на всю глубину пленки h . Время τ_0 было найдено из условия $h = 2\sqrt{\chi\tau_0}$.

Из численного решения системы (2.35) были найдены температура на поверхности пленки, глубина проплавления пленки, градиент температуры в различные моменты времени.

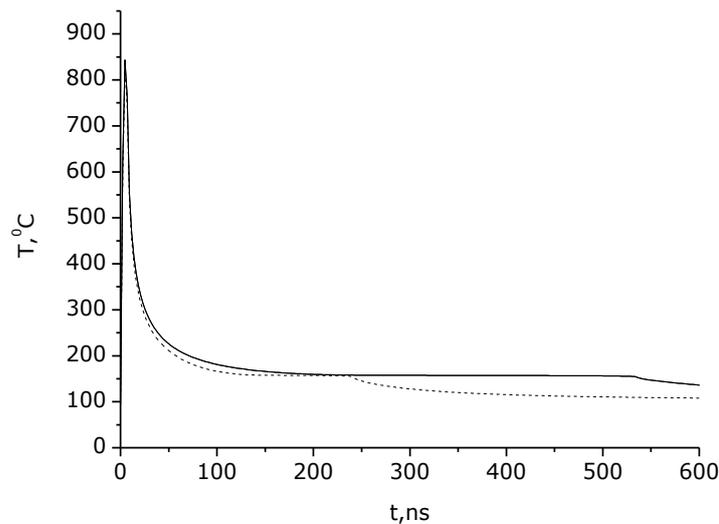


Рисунок 2.10. – Зависимость температуры на поверхности пленки In от времени. Сплошная линия – с учетом пористости материала, штрихованная линия – только учет температурной зависимости теплофизических величин индия.

На рисунке 2.10 изображен график изменения температуры поверхности пленки индия со временем. Из графика видно, что температура на поверхности пленки с учетом пористости материала и температурной зависимости теплофизических величин оказалась равной примерно 860 °C, без учета пористости температура поверхности составляет около 810 °C. Рост температуры поверхности

расплава при учете пористости связан с падением теплопроводности пористого индия по сравнению с теплопроводностью сплошного материала.

Глубина проплавления пленки индия представлена на рисунке 2.11. Численное решение системы (2.35) с учетом пористости индия дает результат 0,55 относительных единиц, что составляет примерно полтора микрона. Если не принимать во внимание пористость, то глубина проплавления оказалась равной 0,4 относительных единиц (около 1,1 мкм). При этом аналитическое решение приближенной задачи (2.60) дает глубину проплавления 2,3 мкм, что значительно превышает результат численных расчетов.

Стоит отметить, что глубина проплавления с учетом только температурной зависимости теплофизических величин индия отличается от глубины проплавления при постоянных величинах всего лишь на 1-2%. Увеличение глубины проплавления пористой пленки по сравнению со сплошной происходит, вероятно, за счет перераспределения энергии в пленке и уменьшении отвода тепла в подложку из-за понижения теплопроводности.

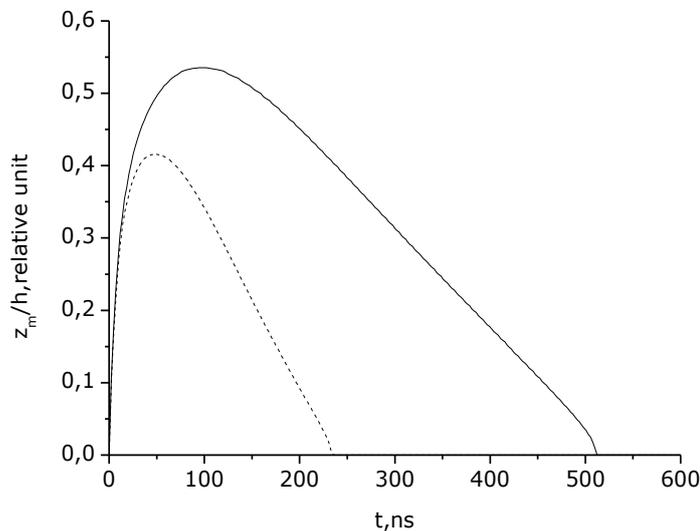


Рисунок 2.11. – Глубина проплавления пленки индия. Сплошная линия – с учетом температурной зависимости теплофизических величин и пористости материала, штрихованная линия – только учет температурной зависимости теплофизических величин индия.

Из решения тепловой задачи (2.35) была оценена скорость плавления пленки, она составила $V_m = 1,5 \cdot 10^3$ см/с. При этом для заданных параметров задачи критическая скорость плавления V_{cr} , при которой лазерная модификация поверхности пористого материала возможна за счет схлопывания пор, составляет от 1,7 до $5,5 \cdot 10^3$ см/с при размерах пор от 10^{-4} до 10^{-5} см. Таким образом, при рассматриваемых режимах лазерной поверхностной модификации возможно ожидать переплавления пористого материала с удалением пор и образованием однородной модифицированной поверхности. Проведенные исследования и установленная зависимость критической скорости плавления от режима лазерного воздействия и пористости материала, а также размера пор, позволяет оптимизировать режимы лазерной модификации для различных пористых материалов.

На рисунке 2.12. представлена глубина проплавления пористой пленки индия при различных плотностях энергии. Энергия и глубина проплавления заданы в безразмерных единицах. Сплошная линия соответствует первоначальной плотности энергии $\tilde{q} = 5.4$ отн.ед. ($\sim 0,1$ Дж/см²), штрихованная линия соответствует плотности энергии в 3 раза больше первоначальной ($\sim 0,3$ Дж/см²), штрихпунктирная линия – в 5 раз ($\sim 0,5$ Дж/см²). В эксперименте [100] при плотности энергии 0,1 Дж/см² наблюдалось уменьшение в 2,5 раза толщины модифицированной пленки относительно толщины исходной пористой пленки. Толщина модифицированной пленки составила ~ 1 мкм, что хорошо согласуется с полученными расчетными данными глубины проплава. Следует отметить, что при плотности энергии $\sim 0,3$ Дж/см² экспериментально наблюдалось испарение пленки индия в зоне максимальной плотности энергии лазерного пятна.

Плато на штрихпунктирной кривой связано с тем, что при данной плотности энергии происходит полное проплавление пленки, толщиной 1 отн ед. и последующий нагрев материала подложки. Плавление подложки не происходит, т.к. температуры плавления материала пленки и подложки существенно отличаются.

Из рисунка 2.12. видно, что с учетом пористости материала увеличивается не только глубина проплавления пленки, а также время жизни расплава. Время жизни

расплава для сплошного индия составляет около 250 нс, в случае пористого индия – 500 нс.

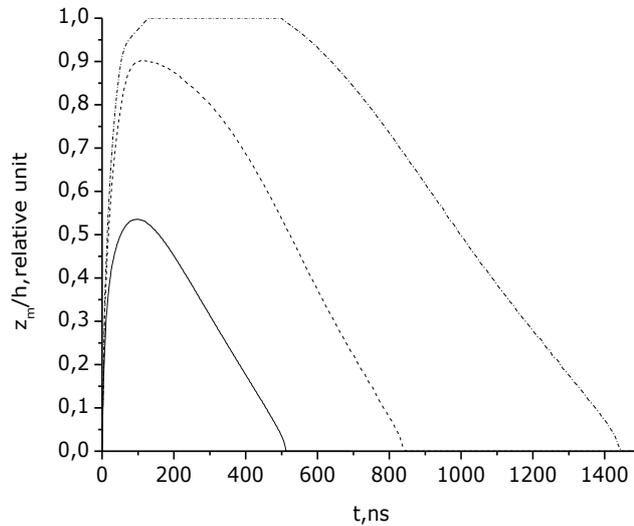


Рисунок 2.12. – Глубина проплавления пленки индия при различной плотности энергии. Сплошная линия – плотность энергии $\tilde{q}=5.4$ отн.ед., штрихованная линия – $\tilde{q}=16.2$ отн.ед., штрихпунктирная линия – $\tilde{q}=27$ отн.ед.

Известно, что свободная поверхность расплава движется под действием лазерного излучения. Это движение распространяется вдоль поверхности в виде волн. Затухание волн происходит как под влиянием поля тяжести, так и под влиянием сил поверхностного натяжения. Одной из главных задач модификации пленки является получение более гладкой и ровной поверхности, поэтому необходимо, чтобы за время жизни расплава все волны на его поверхности затухли.

Время затухания поверхностных волн τ есть величина обратная коэффициенту затухания.

В [139] коэффициент затухания определяется как:

$$\gamma = 2\nu k^2, \quad (2.65)$$

где ν – кинематическая вязкость, k – волновой вектор.

Было оценено время затуханий поверхностных колебаний для случая расплавленного индия.

Волновой вектор k есть:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}, \quad (2.66)$$

где λ – длина волны.

Для оценки была взята длина волны $\lambda=1$ мкм порядка толщины пленки индия h . Кинематическая вязкость жидкого индия $\nu = 2,6 \cdot 10^{-3}$ см²/с.

Получается $\gamma \approx 2 \cdot 10^7$ 1/с, значит время затухания $\tau \approx 50$ нс.

Из рисунка 2.12. видно, что время жизни расплава, по крайней мере, в 5 раза больше времени затухания. Отсюда можно сделать вывод, что все волны на поверхности расплава успеют затухнуть до момента кристаллизации.

2.3. Выводы по второй главе

Во второй главе рассмотрена лазерная поверхностная модификация пористых пленок.

Впервые разработана самосогласованная модель динамики лазерной модификации поверхности пористого материала на основе механизма схлопывания пор под действием сил поверхностного натяжения. Динамика лазерной модификации поверхности пористого материала самосогласованным образом определяется давлением в расплавленном материале, которое определяет как скорость усредненного гомогенного движения расплава от поверхности к области схлопывания пор, так и скорость затекания расплава в пустые поры.

В рамках разработанной модели определена критическая скорость плавления, зависящая от пористости материала и размера пор, при которой лазерная модификация поверхности пористого материала происходит за счет схлопывания пор и может привести к его переплавлению с образованием однородной модифицированной поверхности.

Определена ширина слоя L , который может быть модифицирован, при заданной скорости плавления, меньше критической, и физических свойствах материала. Показано, что в общем случае она является универсальной функцией, зависящей от отношения скорости плавления и критической скорости V_m/V_{cr} , при приближении V_m к V_{cr} размер данной области увеличивается.

Расчетные значения, полученные в рамках разработанной модели, имеют хорошее согласие с экспериментом [100]. При $q=0,1$ Дж/см², $\lambda_{\text{ит}}=1,06$ мкм, $\tau_p=6,5$ нс, для индия с $R_0=10^{-4}$ см и $\Phi_0=0,5$ критическая скорость плавления составляет $V_{cr}=1,7 \cdot 10^3$ см/с. Расчетная скорость плавления составляет $V_m=1,5 \cdot 10^3$ см/с, ширина слоя есть $L=1,6 \cdot 10^{-4}$ см. Таким образом, при рассматриваемых режимах лазерной поверхностной модификации возможно ожидать переплавления пористого материала с образованием однородной модифицированной поверхности.

Впервые исследован процесс нагрева и плавления пористого материала под воздействием лазерного излучения с учетом зависимости теплофизических величин материала от температуры и степени пористости. Тепловая модель данного процесса построена с учетом порогового изменения степени пористости от исходного значения в твердой фазе до нуля в расплаве в следствии схлопывания пор под действием сил поверхностного натяжения. Показано, что наличие пор приводит к увеличению температуры поверхности пленки, глубины проплавления, а также времени жизни расплава, по сравнению со сплошным материалом при прочих равных условиях. Глубина проплавления пористой пленки индия, толщиной 2,7 мкм, при средней плотности падающей энергии 0,1 Дж/см² увеличилась на 40% относительно глубины проплавления сплошного материала. Время жизни расплава с учетом пористости материала увеличилось в 2 раза. Полное проплавление пористой пленки происходит при плотностях энергий $> 0,3$ Дж/см².

Проведенные исследования и установленная зависимость критической скорости плавления от режима лазерного воздействия и пористости материала, а также размера пор, позволяет оптимизировать режимы лазерной модификации для различных пористых материалов.

Результаты второй главы опубликованы в работах [А1-А3] из списка публикаций.

Глава 3. Механизмы лазерной абляции наноструктур пористого кремния

Как отмечалось выше (см. главу I), не смотря на большое количество экспериментальных и теоретических работ по лазерной абляции кристаллических материалов, включая кристаллический кремний, практически мало известно о закономерностях формирования наночастиц при абляции исходно пористых мишеней, отсутствует комплексный анализ и теоретическое моделирование процессов, лежащих в основе этих технологий.

Для разработки технологий производства наночастиц из пористых подложек необходимо систематическое изучение и выявления физических механизмов взаимодействия лазерных импульсов с пористыми материалами в зависимости от параметров лазерного излучения и свойств пористых наноструктур. Следует отметить, что при оптимизации режимов лазерного воздействия необходимо исследовать как производительность абляции, которая определяет эффективность производства наночастиц, так и пороги абляции, задающие требования к энергетическим характеристикам лазера.

3.1. Моделирование процесса лазерной абляции пленок пористого кремния методом молекулярной динамики.

Одним из наиболее эффективных методов моделирования процессов лазерной абляции является метод молекулярной динамики (ММД), позволяющий исследовать поведение материала после сверхбыстрого нагрева в атомном масштабе, включая кинетику фазовых переходов и удаления материала [140-141].

В общем случае расчеты молекулярной динамики (МД) основаны на заранее принятом профиле нагрева, что может быть полезным при сравнении результатов для различных молекулярно-динамических потенциалов [142-144], а также позволяет напрямую сравнивать результаты МД-моделирования с результатами гидродинамических описаний, когда в обоих случаях предполагаются одинаковые начальные условия. Оба вида моделирования могут быть использованы для понимания физической природы конкретного изучаемого процесса [145-147].

ММД основан на том, что позволяет свести описание большого количества макроскопических процессов к прямому моделированию движения частиц и атомов. В ММД атомы представляют собой материальные точки, для которых задан потенциал взаимодействия и начальные условия (координаты и скорости). Дальнейшая эволюция системы может быть рассчитана при помощи численного решения уравнений движения каждой из точек. Параметрами моделирования являются начальные условия и потенциал взаимодействия частиц. Хотя лежащее в основе уравнение движения довольно простое, трудность заключается в выборе потенциала взаимодействия между атомами и численной сложности моделирования огромного количества частиц, чтобы отразить наиболее реалистичные макроскопические свойства и динамику вещества.

Следует отметить, что при описании процесса абляции кристаллических мишеней методом МД требуется малое количество макроскопических параметров мишени. Для моделирования необходима только величина межатомного потенциала, прочие макроскопические величины являются производными от структуры мишени и выбранного потенциала, что позволяет моделировать абляцию наноструктурированных подложек.

Простейшим примером потенциала U , который используется в моделировании МД, является потенциал *Леннарда-Джонса* (ЛДЖ)

$$U(r_{ij}) = 4 \varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (3.1)$$

где ε – глубина потенциальной ямы, σ – расстояние, на котором энергия взаимодействия становится равной нулю, $r_{ij} = |r_i - r_j|$ – расстояние между атомами в позициях r_i и r_j соответственно. Энергетические и пространственные параметры ε и σ могут быть определены путем сравнения с макроскопическими свойствами вещества, такими как объемный модуль Юнга и кристаллографическая плотность [148]. Первый член в уравнении (3.1) соответствует силе отталкивания между атомами, а второй член приводит к силе притяжения на больших расстояниях. Такие типы потенциалов, включающие взаимодействия между парами атомов, называются парными потенциалами. Несмотря на простоту потенциала взаимодействия

ЛДж, его использование в крупномасштабном МД моделировании позволило получить несколько важных результатов по динамике абляции [140].

Благодаря точному воспроизведению теплофизических свойств Si, функции межатомного потенциала *Стиллингера-Уэббера* [149] и *Терсоффа* [150] для Si являются одними из наиболее часто используемых.

Потенциал Стиллингера-Уэббера является одним из первых многочастичных потенциалов, описывающих материалы, образующие алмазоподобную структуру.

$$U(r) = \sum_i \sum_{j>1} U_2(r_{ij}) + \sum_i \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq j \neq i} U_3(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk}),$$

$$U_2(r_{ij}) = \begin{cases} A_{ij} \varepsilon_{ij} \left[B_{ij} \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right) p_{ij} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right) q_{ij} \right] \times \exp \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij} - a_{ij} \sigma_{ij}} \right), & r_{ij} \leq a_{ij} \sigma_{ij} \\ 0, & r_{ij} \geq a_{ij} \sigma_{ij} \end{cases} \quad (3.2)$$

$$U_3(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk}) = \lambda_{ijk} \varepsilon_{ijk} [\cos \theta_{ijk} + \cos \theta_{0ijk}]^2 \times$$

$$\times \exp \left(\frac{\gamma_{ij} \sigma_{ij}}{r_{ij} - a_{ij} \sigma_{ij}} \right) \exp \left(\frac{\gamma_{ik} \sigma_{ik}}{r_{ik} - a_{ik} \sigma_{ik}} \right),$$

где A, B, p, q, a, λ и γ – безразмерные параметры модели; σ – расстояние отсечки, ε – размерный коэффициент.

Значения параметров потенциала Стиллингера-Уэббера для кремния представлены в таблице (3.1).

Параметр	Значение
A	7.049
B	0.602
p	4
q	0
a	1.8
λ	21
γ	1.2
σ , нм	0.209
ε , эВ	2.168

Таблица 3.1. – значения параметров потенциала Стиллингера-Уэббера для кремния [149].

В рамках метода Герсоффа потенциальная энергия E системы атомов описывается следующим образом:

$$E = \sum_i E_i = \frac{1}{2} \sum_{i,j(\neq i)} V_{ij}, \quad (3.3)$$

где i, j – индексы частиц, E – полная потенциальная энергия, E_i – энергия, приходящаяся на одну частицу, V_{ij} – энергия, приходящаяся на пару частиц:

$$V_{ij} = f_C(r_{ij})(f_R(r_{ij}) + b_{ij}f_A(r_{ij})), \quad (3.4)$$

где r_{ij} – расстояние между частицами i, j , $f_C(r)$ – функция обрезания:

$$f_C(r_{ij}) = \begin{cases} 1, & r < R - D, \\ \frac{1}{2} \left[1 - \sin\left(\frac{\pi(r - R)}{2D}\right) \right], & R - D < r < R + D, \\ 0, & r > R + D, \end{cases} \quad (3.5)$$

где $f_R(r)$ – функция отталкивания, $f_A(r)$ – функция притяжения. Выражения для функции притяжения и отталкивания имеют вид:

$$f_R(r) = -Ae^{\lambda_1 r}, \quad (3.6)$$

$$f_A(r) = -Be^{-\lambda_2 r}. \quad (3.7)$$

Коэффициент b_{ij} имеет вид:

$$b_{ij} = (1 + \beta^n \zeta_{ij}^n)^{-1/(2n)}, \quad (3.8)$$

$$\zeta_{ij} = \sum_{k \neq i, j} f_C(r_{ik}) g(\theta_{ijk}) \exp\left(\lambda_3^3 (r_{ij} - r_{ik})^3\right), \quad (3.9)$$

$$g(\theta) = 1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{d^2 + (h - \cos\theta)^2}, \quad (3.10)$$

где θ_{ijk} – угол между связями, соединяющими атомы i, j и i, k .

Для атомов кремния используются следующие параметры (таблица (3.2)):

Параметр	Значение
$R, \text{Å}$	3
$D, \text{Å}$	0.2
$A, \text{эВ}$	3264.7

$B, \text{эВ}$	95.373
$\lambda_1, \text{Å}^{-1}$	3.2394
$\lambda_2 = \lambda_3, \text{Å}^{-1}$	1.3258
h	0
β	0.33675
n	22.956
c	4.8381
d	2.0417

Таблица 3.2. – значения параметров потенциала Терсоффа для кремния [150].

При МД подходе, такие величины, как локальная плотность, температура или давление, являются усредненными величинами. Они могут быть извлечены при моделировании МД на каждом временном шаге расчета для сравнения с гидродинамическими или другими непрерывными подходами, или детального изучения кинетики зародышеобразования [144, 146-147]. Локальная плотность, усредненная по N частицам, которые обычно составляют небольшую долю от общего числа моделируемых частиц, напрямую определяется через объем V_N , который эти N частиц занимают в области моделирования:

$$n = \frac{N}{V_N}, \quad (3.11)$$

Локальная температура T_N обычно определяется в приближении идеального газа:

$$\frac{3}{2}nk_B T_N = \sum_{j=1}^N \frac{m}{2} (\mathbf{v}_j^T)^2, \quad (3.12)$$

где k_B – постоянная Больцмана, m – масса моделируемых частиц, $\mathbf{v}_j^T = d\mathbf{r}_j/dt$ – тепловая скорость частицы j , заданная изменением ее координаты r_j и скорости центра масс \mathbf{v}^c соответствующей вычислительной ячейки из N атомов.

Локальное давление часто рассчитывается как сумма вклада идеального газа и вириального члена:

$$p_N = nk_B T_N + \frac{n}{6} \sum_{j=1}^N \mathbf{F}_j \cdot \mathbf{r}_{j,N}, \quad (3.13)$$

где \mathbf{F}_j – сила, действующая на частицу j , $\mathbf{r}_{j,N}$ – расстояние частицы j от центра рассматриваемого объема [151].

3.1.1. Методология и методы исследования лазерной абляции пористого кремния

Молекулярно-динамическое моделирование лазерной абляции пористого кремния проводилось в широком диапазоне значений пористости подложек, плотностей энергии и длин волн. Исследовалась абляция при облучении длинами волн 300 нм, 600 нм и 1030 нм. Степень пористости подложек варьировалась от 0 до 90% с шагом 10%. Рассматривались поры с размером от 1 до 8 нм. В качестве потенциала взаимодействия был выбран трехчастичный потенциал Терсоффа [150].

Следует отметить, что наиболее полно процессы, происходящие при лазерной абляции металлов ультракороткими лазерными импульсами, описываются двухтемпературной моделью [152-153]. В этой модели электронная подсистема описывается как непрерывная среда, а решетчатая подсистема описывается набором атомов, поглощение излучения приводит к повышению температуры электронной подсистемы и диффузии тепла в ней. Характерное время передачи тепла от электронной подсистемы к ионной описывается постоянной передачи [154] и характерные времена фотоиндуцированных электронных процессов находятся в диапазоне 1-100 фемтосекунд [140].

В случае же поглощения более длинных импульсов или в случае изучения эффектов, не связанных с взаимодействием электронно-решеточным взаимодействием, достаточно использовать однотемпературную модель, что и было сделано в данных расчетах.

Моделирование предполагало, что абляция проводится в вакууме без наличия оксидного слоя на поверхности. Обычно глубина слоя оксида кремния при комнатной температуре мала [155] по сравнению с глубиной моделируемой области. В случае же более толстого оксидного слоя (например, после термического

окисления поверхности пластины) модель должна предсказывать более низкую скорость абляции из-за более высоких энергий связи связей Si–O по сравнению со связями Si–Si. В этом случае для моделирования оксидного слоя необходимы потенциалы связанной системы Si–O, рассчитанные, например, в [156]. Тем не менее, наиболее часто встречающимся на практике режимом лазерной абляции является обработка поверхности множеством импульсов, при которой ожидается быстрое удаление поверхностного оксидного слоя, в связи с этим представленная модель не учитывает оксидный слой.

Для расчетов использовался свободный пакет для классической молекулярной динамики *LAMMPS* (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator), которая применяется для крупных расчётов (до десятков миллионов атомов). В программе *LAMMPS* реализована поддержка большинства двухчастичных и многочастичных короткодействующих потенциалов. Для эффективности вычислений *LAMMPS* использует списки Верле, чтобы отслеживать близлежащие частицы. Списки оптимизированы для систем с частицами, которые отталкиваются на коротких расстояниях, так что локальная плотность частиц никогда не становится слишком большой. Есть возможность записи атомных конфигураций в текстовый или бинарный файл. Начальная конфигурация атомов для расчета может быть как сгенерирована в программе, так и прочитана из бинарного/текстового файла.

В представленной работе была скомпилирована версия для запуска в однопроцессорном режиме.

Расположение атомов предполагалось таким же, как в c–Si с постоянной решетки 5,43 Å и алмазоподобной решеткой (симметрия типа FD3M, ГЦК - решетка) с 8 атомами в каждой ячейке (рисунок 3.1).

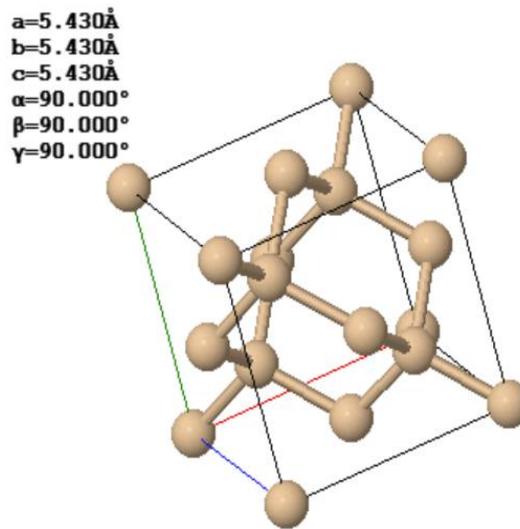


Рисунок 3.1. – Кристаллическая решетка кремния.

В программе LAMMPS с помощью команды *lattice* было выполнено заполнение области подложки элементарными ячейками кремния. Для длин волн 300 нм и 600 нм моделирование проводилось на площади $10 \times 10 \times 100$ элементарных ячеек, при этом область подложки составляла $10 \times 10 \times 50$ элементарных ячеек. При длине волны 1030 нм размер области моделирования составлял $20 \times 20 \times 100$ элементарных ячеек (область подложки – $20 \times 20 \times 50$ элементарных ячеек) для размера пор до 5 нм включительно, и $40 \times 40 \times 100$ элементарных ячеек (область подложки – $40 \times 40 \times 50$ элементарных ячеек) для пор размером 8 нм. Граничные условия — периодические вдоль осей x и y . Шаг по времени составлял 1 фс.

Для **реализации пористой структуры кремния и распределения температуры** были написаны дополнительные программы на языке программирования *Python*. Использовались библиотеки:

NumPy — библиотека, позволяющая работать с многомерными массивами и матрицами. Внутри библиотеки есть большой выбор математических функций для выполнения операций над массивами и матрицами.

Pandas — библиотека для работы с данными, а именно для анализа данных, трансформации данных (обработки данных), загрузки данных из различных источников и сохранения данных в разных форматах как в файловую систему, так и в базу данных.

Matplotlib – библиотека для построения графиков и изображений, а также для визуализации данных.

Реализация пористой структуры. Для создания пористой структуры в c-Si была написана программа на *Python*, с использованием библиотеки *NumPy*. Поры генерировались случайным удалением атомов из структуры c-Si в соответствии и логнормальным распределением (рисунок 3.2):

$$f(r) = \frac{1}{\sigma r \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(\ln(r/r_0))^2}{2\sigma^2} \right], \quad (3.14)$$

где r_0 — средний размер пор, $\sigma = 0,01$ – стандартное отклонение.

Следует отметить, что уравнение (3.14) хорошо описывает распределение пор по размерам для электрохимически полученного пористого кремния [157].

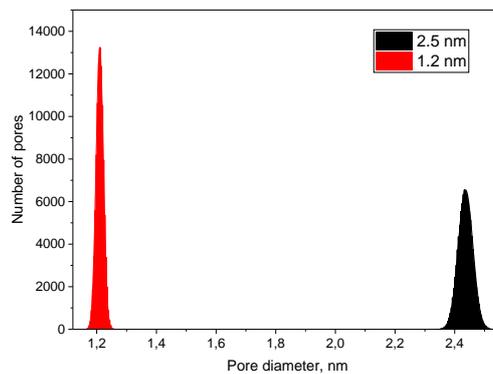


Рисунок 3.2. – Пример логнормального распределения пор по размерам при моделировании.

На рисунке 3.3. представлен образец со сферическими порами. Цвет каждого атома для визуализации определялся координационным числом атома: данный параметр хорошо подходит для визуализации границ, а также позволяет отслеживать процесс плавления материала. Атомы в кристаллической решетке окрашивались в желтый цвет, несогласованные атомы в синий цвет.

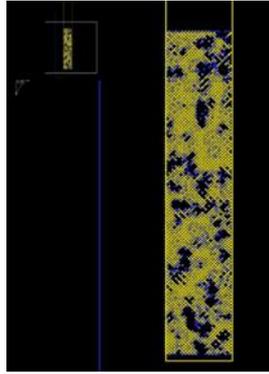


Рисунок 3.3 – Смоделированный образец ПК со сферическими порами.

Распределение температуры. В данной модели поглощение моделировалось мгновенным изменением температуры атомов с определенными координатами и рассчитывалось на основе коэффициентов однофотонного [158] и двухфотонного поглощения для кремния [159-160] и его термодинамических характеристик [128]. Предполагалось полное поглощение падающего лазерного импульса, поэтому поток рассматривался как поглощенный поток (отражение не учитывалось).

Однофотонное поглощение. Коэффициент однофотонного поглощения α_0 для c-Si был взят из экспериментальных данных работы [158]. Графически зависимость коэффициента однофотонного поглощения c-Si от длины волны излучения представлена на рисунке 3.4.

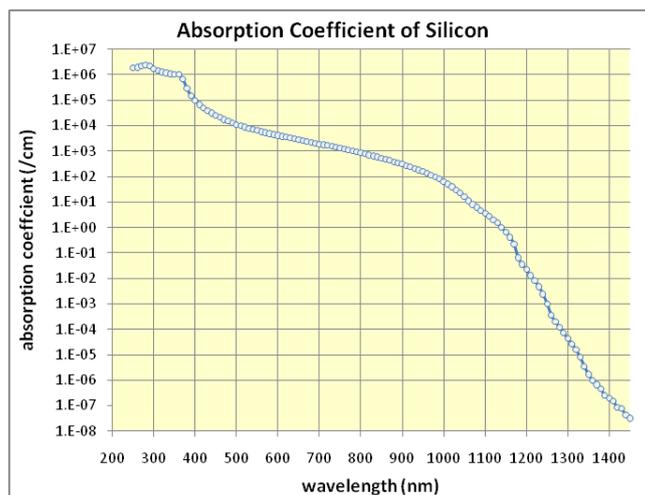


Рисунок 3.4. – Коэффициент однофотонного поглощения в зависимости от длины волны излучения для кристаллического кремния при температуре 300 К.

Коэффициент однофотонного поглощения c-Si для рассматриваемых длин волн составляет: $\alpha_0 = 1,7 \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}$ для $\lambda = 300 \text{ нм}$; $\alpha_0 = 4 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ для $\lambda = 600 \text{ нм}$; $\alpha_0 = 30 \text{ см}^{-1}$ для $\lambda = 1030 \text{ нм}$.

Исходя из определения пористости, коэффициент однофотонного поглощения для пористого кремния определялся следующим образом:

$$\alpha = \alpha_0(1 - \Phi), \quad (3.15)$$

где α_0 – коэффициент однофотонного поглощения при $\Phi = 0$, равный коэффициенту однофотонного поглощения c-Si, Φ – пористость материала (см. формулу 1.1).

В случае длин волн ультрафиолетового и видимого спектрального диапазона предполагалось, что температурный профиль вдоль направления оси x от поверхности подложки вглубь образца соответствует однофотонному поглощению и может быть выражен следующим образом:

$$T(x) = T_0 + \frac{F \cdot \alpha}{\rho \cdot c} * \exp(-\alpha x), \quad (3.16)$$

где T_0 – начальная температура 300 К, F – плотность энергии одиночного импульса, α – коэффициент однофотонного поглощения, ρ – плотность пористой подложки, задающаяся выражением $\rho = \rho_0(1 - \Phi)$, c – удельная теплоемкость подложки.

В расчетах удельная теплоемкость c-Si считалась равной $c = 0,7 \text{ Дж}/(\text{г} \cdot \text{К})$, плотность c-Si $\rho_0 = 2,3 \text{ г}/\text{см}^3$.

Таким образом, в предложенной модели температура поверхности не зависит от пористости образца, т.е. пористость влияет только на распределение температуры.

Двухфотонное поглощение. Коэффициент двухфотонного поглощения β для c-Si был взят из экспериментальных данных работы [159]. Графически зависимость коэффициента двухфотонного поглощения c-Si от длины волны излучения представлена на рисунке 3.5.

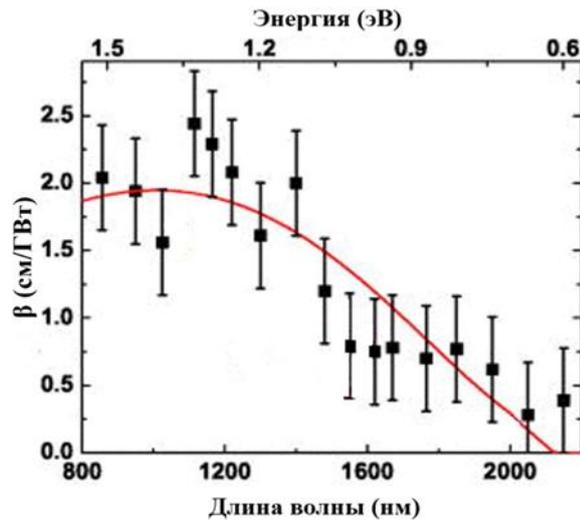


Рисунок 3.5. – Коэффициент двухфотонного поглощения в зависимости от длины волны излучения для кристаллического кремния. Черные квадраты – измеренные значения. Красная кривая – лучшее приближение, основанное на расчетах [161].

Коэффициент двухфотонного поглощения c-Si для длины волны 1030 нм составляет $\beta_0 = 1,55$ см/ГВт.

Стоит отметить, что коэффициент двухфотонного поглощения пористого кремния недостаточно хорошо изучен [162], что затрудняет его учет при моделировании лазерной абляции.

В рассмотренных литературных данных по двухфотонному поглощению не было обнаружено аналитической зависимости коэффициента двухфотонного поглощения от пористости материала. В связи с тем, что моделирование проводилось в широком диапазоне пористостей, для получения такой зависимости нами была проведена интерполяция экспериментальных данных из работы [160].

В работе [160] измерялся коэффициент двухфотонного поглощения образцов мезопористого кремния со степенью пористости 49% и 73% на длине волны 1064 нм. Полученные значения при высоких интенсивностях излучения ($I > 10$ МВт/см²) составляют: $\beta = 0,265$ см/МВт для $\Phi = 49\%$, $\beta = 0,040$ см/МВт для $\Phi = 73\%$.

Температурный профиль в случае двухфотонного поглощения выражался следующим образом:

$$T(x) = T_0 + \frac{I_{abs} \cdot \tau_p}{\rho \cdot c}, \quad (3.17)$$

где T_0 – начальная температура 300 К, τ_p – длительность импульса, ρ — плотность пористой подложки, задающаяся выражением $\rho = \rho_0(1 - \Phi)$, c – удельная теплоемкость подложки, I_{abs} – поглощенная интенсивность, задающаяся формулой:

$$I_{abs}(x) = \frac{I_0 \cdot e^{-\alpha x}}{1 + \frac{\beta I_0}{\alpha} (1 - e^{-\alpha x})}, \quad (3.18)$$

где I_0 – интенсивность падающего излучения, α – коэффициент однофотонного поглощения, β – коэффициент двухфотонного поглощения.

Следует отметить, что предложенная модель может быть использована для абляции в случае небольших (относительно лазерной длины волны) размеров пор. В случае больших пор (близко к длине волны) требуется модификация температурного поля. Необходимо выполнить численный расчет уравнений Максвелла в непрерывной среде с порами, чтобы принять во внимание эффекты, связанные с рассеянием света или локальными полями.

3.1.2. Определение количества аблированных атомов и порога абляции пленок пористого кремния при лазерном облучении ультрафиолетового (300 нм) и видимого (600 нм) диапазона.

Для анализа результатов моделирования атомы Si считались аблированными, если их расстояние от поверхности подложки превышает 1 нм (над оранжевой линией на рисунке 3.6). На рисунке 3.6. изображены мишени до и после облучения лазерным импульсом, превышающим порог абляции. Рисунки 3.6а и 3.6б соответствующую сплошному кремнию, рисунки 3.6с и 3.6д – пористому кремнию.

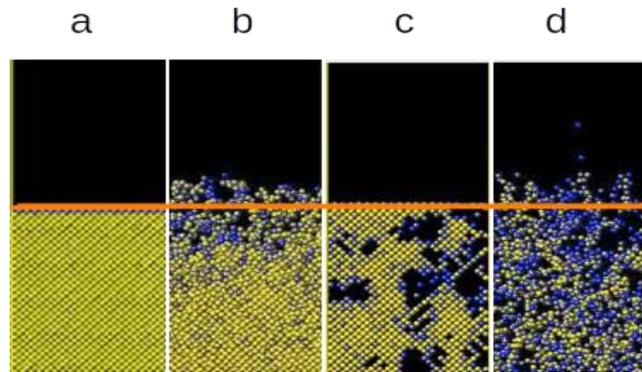


Рисунок 3.6. – Изображения мишени c-Si до (a) и после (b) лазерного импульса с интенсивностью, превышающей порог абляции; (c) и (d) изображения иллюстрируют абляцию мишени из PSi. Атомы выше оранжевой линии считаются удаленными. Атомы в кристаллической решетке и несогласованные атомы окрашены в желтый и синий цвета соответственно.

Количество аблированных атомов при абляции пленок пористого кремния.

Была проведена серия моделирований в диапазоне пористостей от 0 до 90% с шагом 10% и диапазоне плотностей энергии от 0,001 до 0,009 Дж/см² для возбуждения с длиной волны 300 нм, и диапазоне плотностей энергии от 3 до 6 Дж/см² для возбуждения с длиной волны 600 нм. Исследование проводилось для двух размеров пор – 1,2 нм и 2,5 нм.

На рисунке 3.7. представлены зависимости числа аблированных атомов от пористости мишени для r_0 , равного 1,2 и 2,5 нм, и длин волн лазерного излучения $\lambda_{\text{irr}}=300$ нм ($\alpha_0 \sim 10^6$ см⁻¹) и 600 нм ($\alpha_0 \sim 10^3$ см⁻¹). Следует отметить, что оба значения λ_{irr} соответствуют энергии фотона, значительно превышающей ширину запрещенной зоны c-Si ($E_g=1,1$ эВ при комнатной температуре). Это позволяет не учитывать двухфотонное поглощение, которое может быть основным механизмом поглощения при лазерном облучении с энергией фотона ниже ширины запрещенной зоны c-Si [162].

Моделирование показало существенную разницу в плотности энергии лазерного импульса, которая необходима для абляции одного и того же количества материала при облучении сильно ($\lambda_{\text{irr}} = 300$ нм) и слабо ($\lambda_{\text{irr}} = 600$ нм) поглощаемым светом. В случае $\lambda_{\text{irr}} = 600$ нм обнаружено уменьшение числа аблированных атомов в зависимости от пористости мишени (см. рис. 3.7c и 3.7d). При рассматриваемых

плотностях энергии наибольшая производительность абляции соответствует с-Si ($\Phi = 0$). Наличие пор приводит к уменьшению производительности, что может быть связано с затрудненным выходом атомов аблируемого вещества из-за наличия стенок пор.

На рисунках 3.7а и 3.7б представлено число аблированных атомов для мишеней PSi с различной пористостью при облучении УФ излучением с относительно небольшими плотностями энергии (от 0,001 до 0,009 Дж/см²). Моделирование показало, что в этом случае число аблированных атомов может увеличиваться с увеличением пористости подложки. Кроме того, минимально рассматриваемая плотность энергии (0,001 Дж/см²) вызывает абляцию пористых мишеней и не влияет на с-Si.

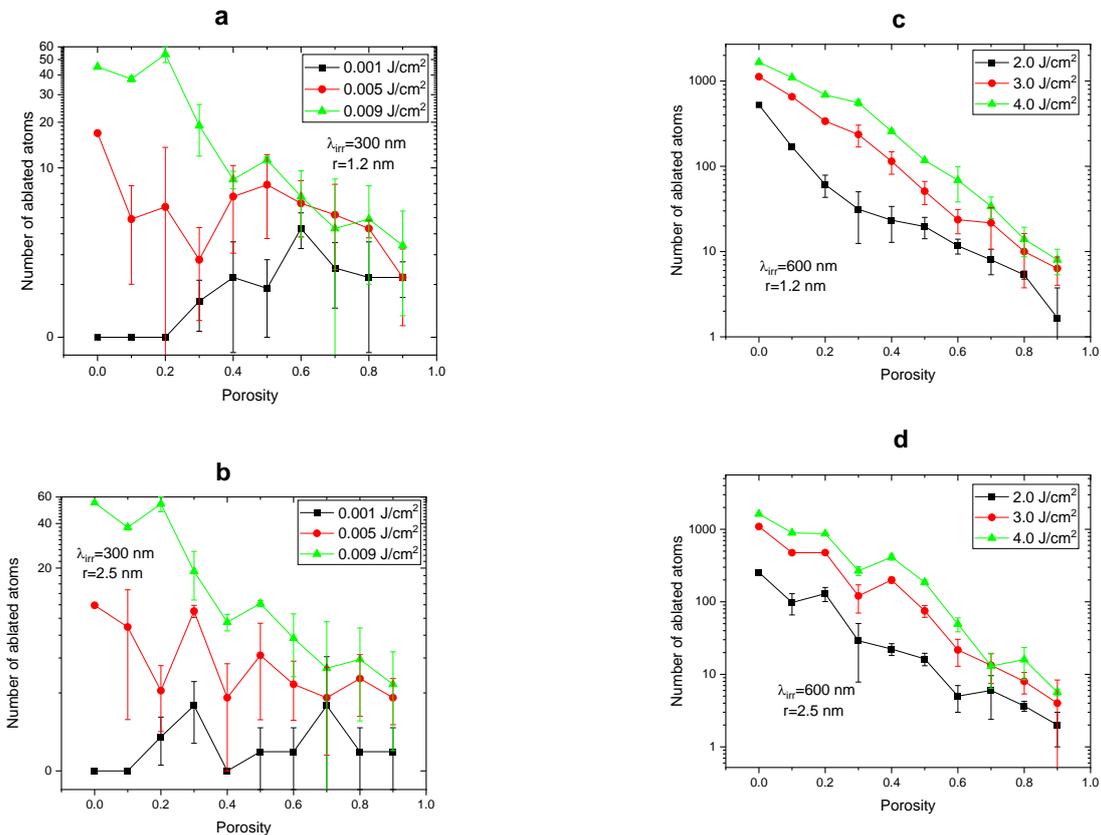


Рисунок 3.7. – Зависимость количества аблированных атомов от пористости мишени: $\lambda_{\text{irr}} = 300 \text{ nm}$, $r_0 = 1.2 \text{ nm}$ (а), $\lambda_{\text{irr}} = 300 \text{ nm}$, $r_0 = 2.5 \text{ nm}$ (б), $\lambda_{\text{irr}} = 600 \text{ nm}$, $r_0 = 1.2 \text{ nm}$ (с), $\lambda_{\text{irr}} = 600 \text{ nm}$, $r_0 = 2.5 \text{ nm}$ (д). Погрешности показывают дисперсию в течение трех экспериментов со случайным расположением пор.

Порог абляции пленок пористого кремния. Для определения порога абляции проводилось моделирование зависимости количества аблированных атомов от плотности энергии лазерного излучения. На рисунке 3.8 представлены кривые зависимости количества аблированных атомов от плотности энергии лазерного излучения при облучении с $\lambda_{\text{лр}}=600$ нм при пористостях подложки 0, 0,5 и 0,8 и размере пор 2,5 нм. Предполагалось, что значение порога абляции является минимальным значением плотности энергии, которое приводит к абляции не менее N атомов. Поскольку число атомов N колеблется вблизи порога абляции, то порог рассчитывался как среднее значение плотности энергии, которое соответствует значению N от 1 до 5 (см. пунктирную линию на рис. 3.8).

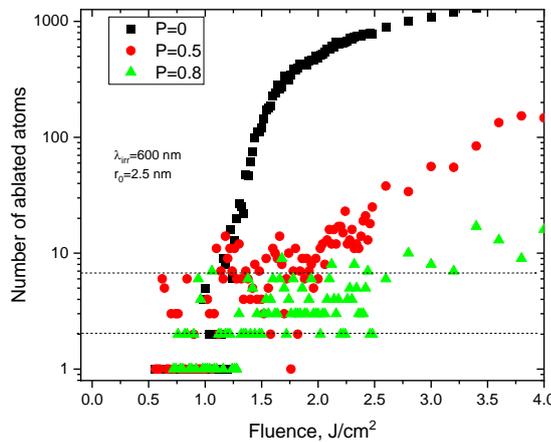


Рисунок 3.8. – Количество аблированных атомов для различных плотностей энергии при лазерном облучении с $\lambda_{\text{лр}}=600$ нм и различной пористостью. Для представления значений в логарифмической шкале все числа сдвинуты до 1. Пунктирными линиями отмечена область определения порога абляции.

Для определения порога абляции каждая из зависимостей количества аблированных атомов от плотности энергии была аппроксимирована при помощи линейной функции RELU (Rectified Linear Unit):

$$Y = \begin{cases} \alpha(X - TH) & x > TH \\ 0 & x \leq TH \end{cases}, \quad (3.19)$$

В таком приближении $TН$ можно рассматривать как порог абляции для этих условий, α – количество аблированных частиц. Пример аппроксимации представлен на рисунке 3.9.

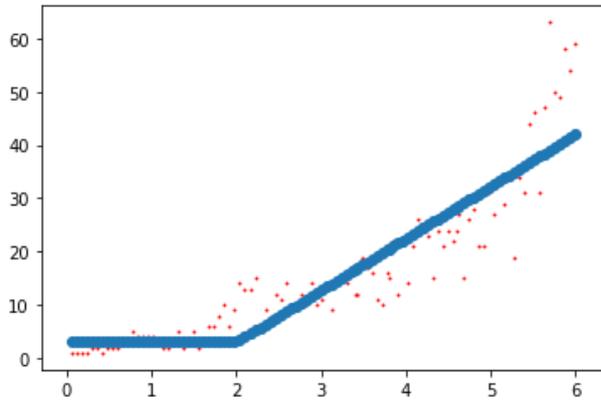


Рисунок 3.9. – Аппроксимация типичной зависимости количества аблированных атомов от плотности энергии. Аппроксимация дает значение порога абляции (значение $TН$).

На рисунке 3.10. представлены зависимости порога абляции от пористости мишени для двух длин волн облучения ($\lambda_{\text{irr}}=300$ нм и $\lambda_{\text{irr}}=600$ нм) и двух размеров пор.

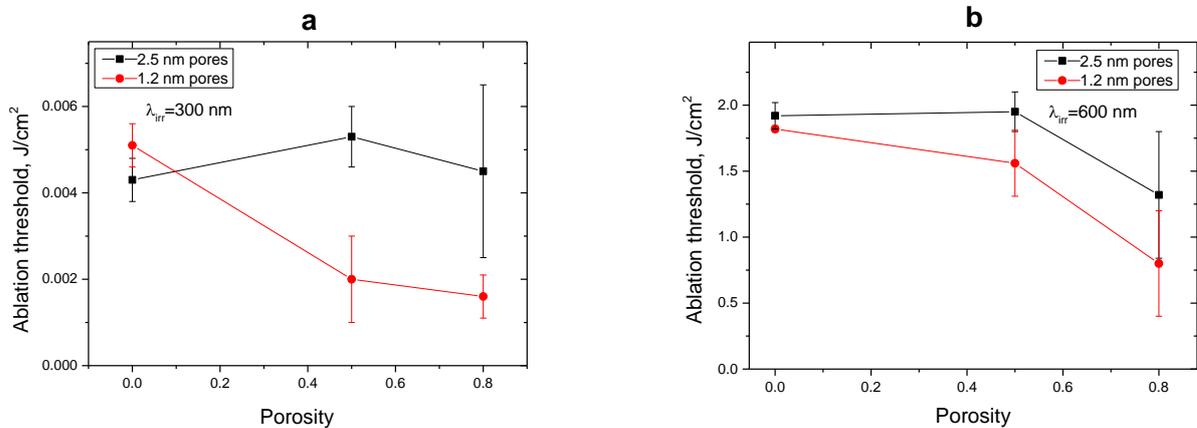


Рисунок 3.10. – Пороги абляции при облучении с длиной волны $\lambda_{\text{irr}}=300$ нм (а) и $\lambda_{\text{irr}}=600$ нм (б) в зависимости от пористости мишени. Погрешности показывают пороговое отклонение в диапазоне, отмеченном на рисунке 3.8.

В случае облучения в видимом диапазоне (рис. 3.10b) не обнаружено существенной разницы в порогах абляции вплоть до пористости $\Phi = 0,5$. При $\Phi > 0,5$ обнаружено снижение порога абляции по сравнению с c-Si в 1,5 раза для размера

пор 2,5 нм, 2,3 раза – для пор 1,2 нм. Так при $\Phi = 0,8$ порог абляции составил 1,25 Дж/см² для пор с размерами 2,5 нм, и 0,75 Дж/см² для пор с размерами 1,2 нм.

На рисунке 3.10а представлены зависимости порога абляции от пористости для двух размеров пор при облучении УФ излучением. В отличие от облучения в видимом диапазоне (рис 3.10b) лазерная абляция в УФ диапазоне приводит к более сильной зависимости порога абляции от пористости мишени. И данный эффект более выражен для меньших размеров пор. Так для пор с размерами 1,2 нм порог лазерной абляции снижается более чем в 3 раза с 0,005 Дж/см² до 0,0015 Дж/см² при увеличении пористости до 80%.

3.1.3. Определение количество аблированных атомов и порога абляции пленок пористого кремния при лазерном облучении инфракрасного (1030 нм) диапазона.

Как отмечалось выше, в случае облучения подложек ПК лазерными импульсами с энергией фотона ниже ширины запрещенной зоны c-Si необходимо учитывать двухфотонное поглощение, которое может быть основным механизмом поглощения в данном случае. Согласно экспериментальным данным [160] значение коэффициента двухфотонного поглощения для пористого кремния на длине волны ~ 1000 нм может отличаться от такового для сплошного кремния на несколько порядков в большую сторону.

В случае c-Si при короткоимпульсной лазерной абляции с $\lambda_{\text{лр}} = 1030$ нм величина двухфотонного поглощения пренебрежимо мала по сравнению с поглощением по однофотонному механизму. В том время как, при тех же условиях облучения в пористом кремнии преобладает поглощение по двухфотонному механизму из-за его существенно более высокого значения, что приводит к существенному различию в распределении поглощенной энергии и температуры, и может влиять на выбор условий, необходимых для проведения лазерной абляции.

Нами была проведена серия расчетов в диапазоне пористостей от 10% до 90% с шагом 10% и диапазоне плотностей энергии от 0,02 до 0,1 Дж/см² с шагом 0,02 Дж/см² при возбуждении с длиной волны 1030 нм для размера пор 1 и 5 нм.

Как и в случае коротковолнового излучения задача решалась в рамках одно-температурной модели. Распределение температуры задавалось уравнениями (3.17-3.18) с учетом коэффициентов однофотонного и двухфотонного поглощения для сплошного и пористого кремния.

На рисунке 3.11. представлены зависимости числа аблированных атомов от пористости мишени для r_0 , равного 1 и 5 нм. Как и в случае облучения с $\lambda_{\text{итт}}=600$ нм обнаружено уменьшение числа аблированных атомов в зависимости от пористости мишени для обоих размеров пор, что может быть связано с затрудненным выходом атомов удаляемого вещества из-за большого наличия стенок пор. При этом плотность энергии лазерного импульса, которая необходима для абляции одного и того же количества материала при облучении $\lambda_{\text{итт}}=600$ нм и $\lambda_{\text{итт}}=1030$ нм, существенно различна.

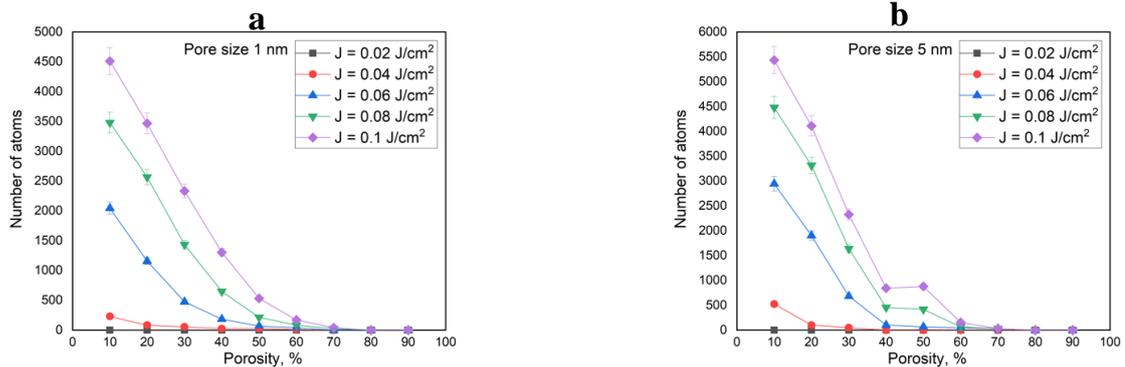


Рисунок 3.11. – Зависимость количества аблированных атомов от пористости мишени: (a) $r_0=1$ нм, (b) $r_0=5$ нм.

В качестве примера на рисунке 3.12 показан результат моделирования лазерной абляции пористого кремния, в котором выход аблированных атомов затруднен из-за наличия пор (синие стрелки – аблированные атомы, красные – атомы, не способные покинуть мишень).

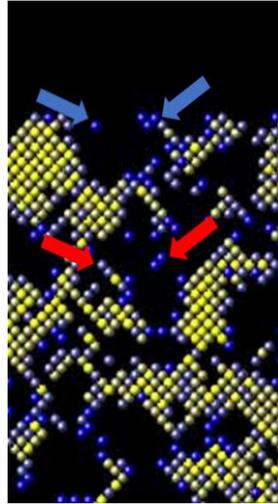


Рисунок 3.12. – Результат моделирования лазерной абляции пористого кремния, в котором выход аблированных атомов затруднен из-за наличия пор (синие стрелки – аблированные атомы, красные – атомы, не способные покинуть мишень).

Для исследования влияния размера пор на производительность абляции было проведено моделирование зависимости количества аблированных атомов от плотности энергии лазерного излучения при заданной пористости. На рисунке 3.13. представлено количество аблированных атомов для разных плотностей энергии лазерного излучения для двух размеров пор при пористости подложки 50%. Обнаружено, что при плотностях энергии лазерного излучения вплоть до $0,06 \text{ Дж/см}^2$ эффективнее аблируется мишень пористого кремния с размерами пор 1 нм. Дальнейшее повышение плотности энергии приводит к существенному увеличению количества аблированных атомов с мишени, имеющей размеры пор 5 нм. Данный эффект может быть связан с тем, что при относительно малых размерах поры могут гасить механические волны, возникающие при резком нагреве. В случае же крупных пор этот эффект слабее за счет меньшей площади поверхности пор. В то же время при низкой плотности потока энергии большую роль играет не распространение ударной волны, а энергия связи атомов, минимальная для поверхности, что приводит к более эффективной абляции мишени с относительно небольшими порами и большим количеством атомов, принадлежащих поверхности.

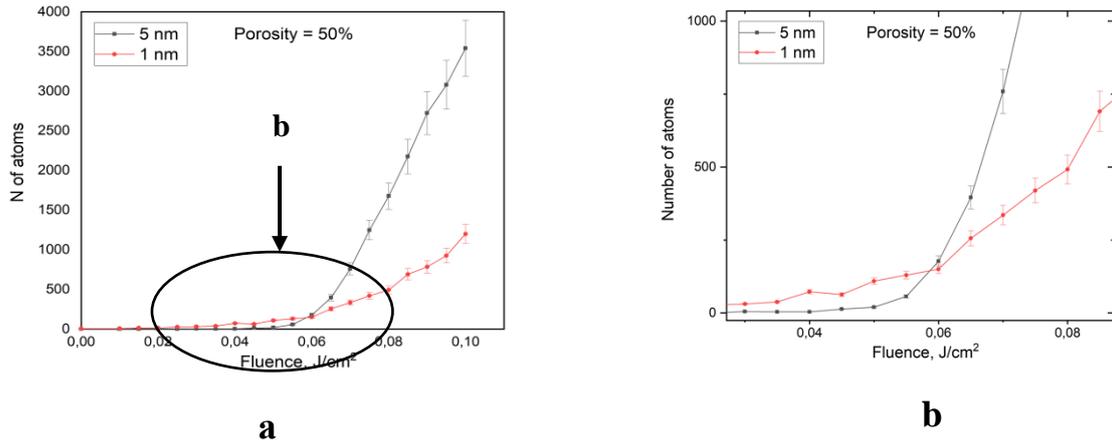


Рисунок 3.13. – Количество аблированных атомов в зависимости от плотности энергии лазерного излучения для образцов с размером пор 1 нм и 5 нм при пористости 50%.

Исходя из полученных результатов по производительности абляции при низких плотностях энергии порог абляции определялся для пор с размером 1 нм. Обнаружено падение порога лазерной абляции с увеличением пористости до значения 50% (рис. 3.14). Порог лазерной абляции снижается более чем в 1,5 раза с 0,03 Дж/см² ($\Phi = 0$) до 0,0175 Дж/см² ($\Phi = 0,5$). Последующий рост порога абляции при более высоких пористостях подложки, возможно, связан с уменьшением величины двухфотонного поглощения.

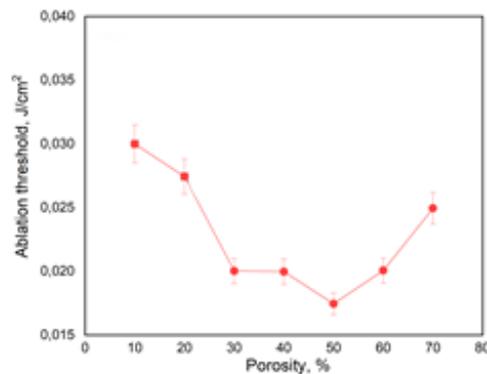


Рисунок 3.14. – Порог абляции в зависимости от пористости для мишени пористого кремния с размером пор 1 нм.

Таким образом, проведенный комплекс моделирований показал, что на производительность и порог абляции оказывают влияние как параметры лазерного излучения (длина волны и плотность энергии), так и характеристики пленки

(пористость и размер пор). Обнаруженное снижение порога абляции при использовании наноструктурированной пористой подложки может изменить эффективность лазерной абляции и иметь практическое значение при оптимизации режимов лазерно-абляционного синтеза наночастиц.

3.1.4. Экспериментальная апробация по определению порога абляции пленок пористого кремния.

Для экспериментальной проверки снижения порога абляции пористых образцов кремния относительно c-Si, которое было получено в ходе МД моделирования, был проведен эксперимент по оценке порога абляции монокристаллического и пористого кремния. Эксперимент по лазерной абляции в воздухе проводился в лаборатории «Бионанопотоника» Инженерно-физического института Национального исследовательского университета МИФИ. На рисунке 3.15. представлена используемая установка.



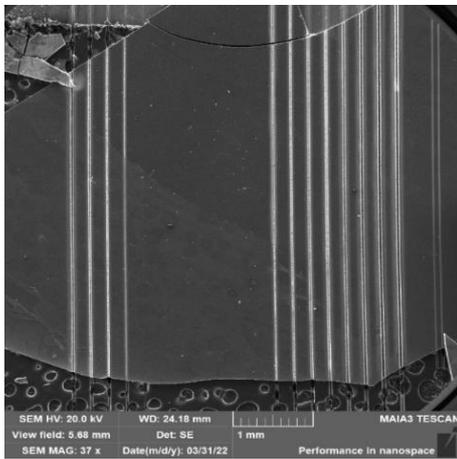
Рисунок 3.15. – Установка для лазерной абляции.

Использовались пленки мезопористого кремния, полученные методом электрохимического анодного травления монокристаллического кремния p-типа (удельное сопротивление 1–5 $m\Omega \cdot cm$, ориентация поверхности (100)). Травление происходило в электролите плавиковой кислоты и этанола в объемном соотношении $HF(48\%):C_2H_5OH = 1:1$. Время травления варьировалось 20-30 мин, плотность тока травления в гальваностатическом режиме составляла 25, 60 и 75 mA/cm^2 . В

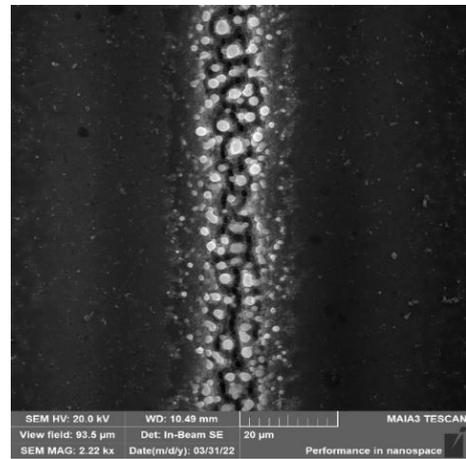
результате были получены пленки с объемной пористостью от 60% до 80%, и средним размером пор 8 нм. Толщина пленок составляла 100 мкм.

В качестве источника лазерного излучения использовался фемтосекундный Yb:KGW лазер (модель «ТЕТА 10», Авеста, Москва, Россия) с длиной волны 1030 нм, длительностью импульса 270 фс. Типичная энергия импульса 1-10 мкДж, частота повторения 100 кГц. Излучение фокусировалось на образец линзой с фокусным расстоянием $F = 142$ мм. Диаметр лазерного пятна составлял 25 мкм.

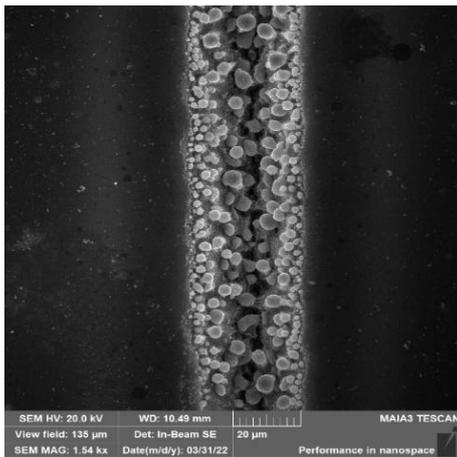
Облучение проводилось линейным сканированием образца пучком в течение 3 с. Плотность энергии лазерного излучения варьировалась от 0,01 до 2 Дж/см² с переменным шагом 0.02-0.2 Дж/см².



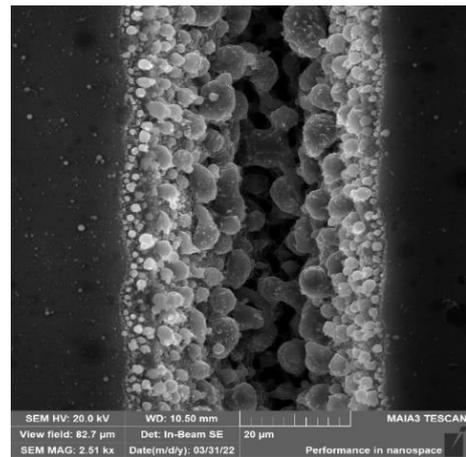
а



б



в



г

Рисунок 3.16. – СЭМ-изображения аблированных в воздушной среде подложек пористого кремния с пористостью 60% при различных плотностях энергии лазерного излучения: а) общий вид; б) 0,4 Дж/см²; в) 0,8 Дж/см²; г) 2 Дж/см².

Полученные образцы исследовались с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN MAIA3. Порогом абляции считалось последнее значение плотности энергии лазерного излучения, при котором присутствовали абляционные кратеры (рисунок 3.16).

Экспериментальные исследования порога абляции для пористых и монокристаллических подложек показали снижение порога абляции для пористых пленок по сравнению с монокристаллическими (см. таблицу 3.3.). Курсивом отмечены плотности энергии импульса, при которых наблюдалась абляция.

W_{c-Si} , Дж/см ²	3,09	2,69	2,27	1,89	1,51	1,15	0,85	0,77	0,51
$W_{PSi-60\%}$, Дж/см ²	1,97	1,67	1,39	1,1	0,82	0,50	0,41	0,29	0,08
$W_{PSi-66\%}$, Дж/см ²	1,97	1,67	1,39	1,1	0,82	0,50	0,41	0,29	0,08
$W_{PSi-76\%}$, Дж/см ²	1,67	1,39	1,1	0,92	0,69	0,47	0,38	0,29	0,08

Таблица 3.3. – Плотности энергии импульса, которые использовались в эксперименте по абляции монокристаллического и пористого кремния. Курсивом показаны плотности энергии импульса, при которых наблюдалась абляция.

Порог абляции рассчитывался как среднее значение между двумя плотностями энергии – при которой абляционный кратер появляется и той, при которой его еще нет. Так порог абляции составил $0,81 \pm 0,04$ Дж/см² для монокристаллического кремния и $0,35 \pm 0,06$ Дж/см² для мезопористого кремния с пористостью 60%-66%. Таким образом, экспериментально наблюдается эффект падения порога абляции для пористых образцов, который составляет около 50% относительно монокристаллического кремния.

Полученные экспериментальные данные были сравнены с данными моделирования, проведенного для условий эксперимента. На рисунке 3.17 изображена экспериментальная и расчетная зависимость порога абляции от пористости для подложек пористого кремния с размером пор 8 нм. Экспериментальные данные сопоставимы с расчетными данными.

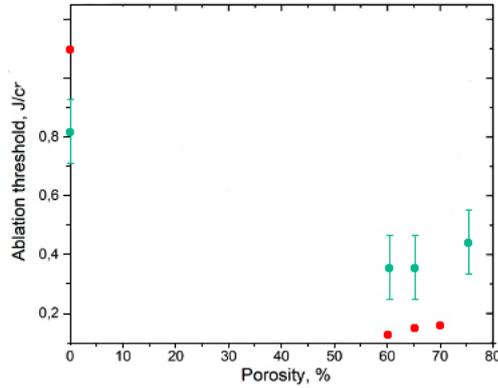


Рисунок 3.17. – Зависимость порога абляции от пористости для подложек пористого кремния с размером пор 8 нм: зеленый – экспериментальные значения, красный – расчетные значения.

Наблюдается значительное снижение порога абляции для пористых образцов по сравнению с кристаллическими. Это связано с большим коэффициентом двухфотонного поглощения пористой мишени по сравнению с объемным материалом и частичного разрушения связей Si–Si в кристаллической решетке при электрохимическом травлении.

Также моделирование для условий эксперимента ($\lambda_{\text{ит}}=1030$ нм, $\tau_p=270$ фс, $r_0=8$ нм) показало, что минимальный порог абляции и максимальное количество аблированных атомов наблюдается при пористости подложки 60-65% (рисунок 3.18).

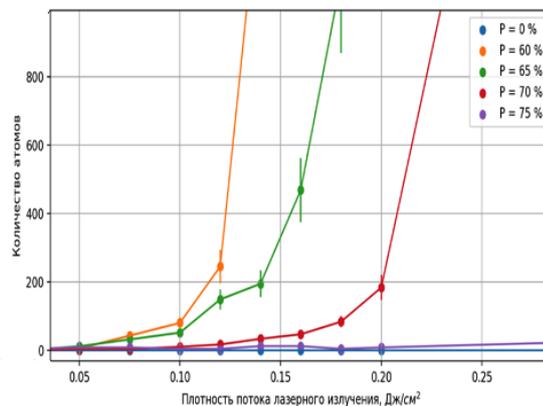


Рисунок 3.18. – Зависимость количества аблированных атомов от плотности потока лазерного излучения для различных пористей подложек.

Следует отметить, что полученные экспериментальные данные по снижению порога абляции пористых образцов относительно монокристаллических находятся в хорошем соответствии с экспериментальными результатами, полученными другой группой исследователей (см. раздел 1.3., таблица 1.2.) [11].

3.2. Моделирование процесса лазерного плавления пленок пористого кремния с помощью комбинированной континуально-атомистической модели MD-nТТМ

Как отмечалось в разделе 3.1. ММД является подходящим инструментом для рассмотрения фазовых переходов, индуцированных лазерным излучением. Более того, поскольку ММД работает с атомной точностью, эффект кристаллической структуры и особенности всех дефектов кристалла учитываются автоматически, а сами фазовые переходы описываются без каких-либо предположений о характере исследуемого процесса. Все они задаются априори с помощью используемой функции межатомного потенциала, которая может быть параметризована различными способами, в зависимости от требуемых характеристик в рамках исследования.

Помимо представленных в разделе 3.1. функций межатомных потенциалов, существуют более сложные подходы к их описанию. Например, в работе [163] были рассмотрены явления ослабления связей в Si для описания нетеплового процесса при облучении ультракоротким лазерным импульсом. Несмотря на низкую точность, этот потенциал является примером включения информации о зонной структуре в классический подход МД. Рассуждения о необходимых условиях, которым должна соответствовать такая потенциальная функция для достижения большей точности, были опубликованы в [164]. Для описания процессов ослабления (упрочнения) связей в материалах вследствие возбуждения ультракоротким лазерным импульсом были разработаны более совершенные потенциалы, подходящие для МД-моделирования *ab-initio* на основе теории функционала плотности [165-166]. В частности, межатомный потенциал как функция электронной температуры $U(T_e)$ для Si дает многообещающие результаты при описании ультракороткоимпульсного нетеплового плавления [167].

Тем не менее, даже самые продвинутые межатомные потенциалы c -Si до сих пор не имеют явного описания подсистемы свободных носителей. Таким образом, процесс поглощения лазерного излучения, диффузия генерируемых лазером свободных носителей, перенос их тепловой энергии и эффект сильного неравновесия между свободными носителями и температурами решетки (индуцируемый ультракоротким лазерным импульсом) все еще не учитываются, что во время моделирования может привести к нефизическому ограничению энергии, выделяемой лазером в непосредственной близости от поверхности облучаемого материала. Для того, чтобы преодолеть данное ограничение, классический подход МД может быть модифицирован путем его сочетания с описанием динамики температуры и плотности свободных носителей в континууме. Такая идея была впервые реализована для металлов [168] и сочетает в себе преимущества двух принципиально разных численных методов: молекулярной динамики для описания с атомарным разрешением кинетики неравновесных фазовых превращений, индуцированных лазером, и двухтемпературной модели (ДТМ) [152, 169], которая учитывает влияние свободных носителей.

По сравнению с комбинированным атомарно-континуальным методом для металлов [170-172], аналогичный подход для Si требует дополнительного уравнения для плотности свободных носителей. В рамках данной модели кинетика неравновесного лазерно-индуцированного фазового перехода исследуется с атомной точностью методом МД с межатомной потенциальной функцией Стиллингера-Уэббера [149], а влияние свободных носителей заряда, генерируемых лазерным импульсом, учитывается в континууме с помощью модели, предложенной Ван Дрилом [173]. Предложенная модель описывает эволюцию облученной мишени Si через динамику температуры и плотности электронно-дырочных носителей. Однако, требуемое континуальное описание эволюции свободных носителей в Si должно учитывать непостоянную плотность носителей в зоне проводимости, что делает его более совершенным, но вычислительно затратным для обработки по сравнению с хорошо известной ДТМ. Таким образом, помимо описания быстрой электронной теплопроводности посредством процесса термодиффузии и сильной

неравновесности между свободными носителями (электронами зоны проводимости в металлах) и фононами, модель для Si должна учитывать динамическое изменение свободных носителей (электронно-дырочные пары для полупроводников) за счет процессов одно- или двухфотонного поглощения, оже-рекомбинации, ударной ионизации, а также процесса диффузии носителей. Из-за дополнительного уравнения для плотности носителей комбинированную модель для Si часто называют MD-nТТМ (где n – плотность носителей). Такой подход впервые был предложен около 10 лет назад и позволил исследовать микроскопический механизм плавления кремниевой мишени коротким лазерным импульсом [174-175].

В представленной работе для исследования механизмов взаимодействия ультракоротких лазерных импульсов со сплошными и пористыми кремниевыми мишенями, и определения порогов плавления и абляции, MD-nТТМ модель была модернизирована для явного учета пористости мишени.

3.2.1. Методология и методы исследования лазерного плавления пленок пористого кремния с помощью комбинированной континуально-атомистической модели MD-nТТМ.

В континуально-атомистической модели MD-nТТМ для полупроводников описание динамики температуры свободных носителей T_e по сравнению с ДТМ сопровождается дополнительным уравнением для плотности свободных носителей N_e , предложенным Ван Дрилом и Ченом [173, 176]. Соответствующую систему связанных уравнений для ослабления интенсивности света, плотности свободных носителей, потока энергии и температуры носителей и решетки можно записать следующим образом:

$$\left\{ \begin{array}{l}
\frac{dI(z, t)}{dz} = - \left(\alpha + \alpha_{FCA}(\varepsilon(N_e)) \right) I(z, t) - \beta I^2(z, t) \\
\frac{\partial n_e}{\partial t} = \frac{\alpha I(z, t)}{h\nu} + \frac{\beta I^2(z, t)}{2h\nu} + \delta n_e - \gamma N_e^3 - \nabla \cdot \vec{J}(n_e, T_e, E_g) \\
\frac{\partial U_e(N_e, T_e, E_g)}{\partial t} = \left(\alpha + \alpha_{FCA}(\varepsilon(N_e)) \right) I(z, t) + \beta I^2(z, t) - \\
\quad - \nabla \cdot \vec{W}(N_e, T_e, E_g) - \frac{C_{e-h}(N_e, T_e, E_g)}{\tau_e} (T_e - T_l) \\
C_l \frac{\partial T_l}{\partial t} = \vec{v} \cdot (\kappa \vec{\nabla} T_l) + \frac{C_{e-h}(N_e, T_e, E_g)}{\tau_e} (T_e - T_l) \rightarrow \rightarrow m_i \frac{d\vec{r}_i}{dt^2} = \\
\quad = - \sum_{j=1, N} \vec{v} U(\vec{r}_{ij}, T_e) + \xi m_i \vec{V}_i^T
\end{array} \right. \quad (3.20)$$

где α , β , δ и γ – коэффициенты одно-, двухфононного поглощения, ударной ионизации и оже-рекомбинации соответственно; I – интенсивность возбуждения, α_{FCA} – коэффициент поглощения свободных носителей; C_{e-h} – теплоемкости свободных носителей, C_l – теплоемкость решетки, τ_e – времена электрон-фононной релаксации энергии, T_e – температура свободных носителей, T_l – температура решетки.

Системы свободных носителей (электрон-дырочные пары) и решетка взаимодействуют посредством электрон-фононной связи, определяемой здесь как отношение теплоемкости свободных носителей C_{e-h} и времени электрон-фононной релаксации энергии τ_e .

Следует отметить, что поток энергии \vec{W} в уравнении (3.20) включает в себя как поток носителей \vec{J} с коэффициентом диффузии D , так и диффузию тепла, определяемую через проводимости электронов и дырок как k_e и k_h :

$$\left\{ \begin{aligned} \vec{W} &= \{E_g + 2k_B T_e [H_0^1(\eta_e) + H_0^1(\eta_h)]\} \vec{J} - (k_e + k_h) \nabla T_e \\ \vec{J} &= -D \left\{ \begin{aligned} \nabla n_e + \frac{n_e}{k_B T_e} \left[H_{-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}(\eta_e) + H_{-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}(\eta_h) \right]^{-1} \nabla E_g + \\ + \frac{n_e}{T_e} \left[2 \frac{H_0^1(\eta_e) + H_0^1(\eta_h)}{H_{-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}(\eta_e) + H_{-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}(\eta_h)} - \frac{3}{2} \right] \nabla T_e \end{aligned} \right\} \\ D &= \frac{k_B T_e}{q_e} \frac{\mu_e \mu_h H_{\frac{1}{2}}^0(\eta_e) H_{\frac{1}{2}}^0(\eta_h)}{\mu_e H_{\frac{1}{2}}^0(\eta_e) + \mu_h H_{\frac{1}{2}}^0(\eta_h)} \left[H_{-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}(\eta_e) + H_{-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}(\eta_h) \right] \end{aligned} \right. \quad (3.21)$$

где μ_e и μ_h — подвижности электронов и дырок соответственно, $H_{ij}(\eta_c) = F^i(\eta_c) / F^j(\eta_c)$ и $F^j(\eta_c)$ — интегралы Ферми-Дирака порядка « i » для носителей с пониженными химическими потенциалами $\eta_e = (E_F - E_C) / kT_e$ и $\eta_h = (E_V - E_F) / kT_e$ электронов и дырок соответственно, относительно их квазиуровней Ферми к уровням зоны проводимости и валентной зоны.

Полная энергия свободных носителей U_e состоит как из кинетической энергии, так и из вкладов потенциальной энергии, учитывающих также изменения запрещенной зоны E_g [176]:

$$U_e = N_e E_g(N_e, T_e) + \frac{3}{2} N_e k_B T_e \left[H_{1/2}^{3/2}(\eta_e) + H_{1/2}^{3/2}(\eta_h) \right] \quad (3.22)$$

Комбинированная модель для Si формируется путем замены последнего уравнения в (3.20) для температуры решетки интегрированием МД и межатомным потенциалом U в классической параметризации Стиллингера-Уэббера [149].

Следует отметить, что в отличие от аналогичной модели для с-Si, опубликованной в работе [176], где предполагалась невырожденная модель, основанная на больцмановском распределении электронно-дырочных пар (что указывает на пренебрежимо малое возбуждение), в нашей работе применяется полное описание динамики свободных носителей, генерируемых лазером, с помощью функций Ферми-Дирака, что дает возможность применения комбинированной модели MD-nTTM для исследования не только лазерного плавления, но и процессов абляции Si. Более

того, по сравнению с ранее предложенными моделями [173, 176-178], представленный подход явно учитывает изменение плотности по объему мишени (из-за уже существующей пористости или развития внутренних пустот из-за продолжающихся процессов вспенивания и откола) и динамическое изменение плотности носителей в ходе эволюции мишени. Схематически комбинированная континуально-атомистическая модель MD-nTTM для исследования микроскопического механизма ультракороткоимпульсного лазерного плавления и абляции сплошных и пористых мишеней представлена на рисунке 3.19.

$$\frac{\partial U_e(N_e, T_e, E_g)}{\partial t} = (\alpha + \alpha_{FCA}(\varepsilon(N_e))) I(z, t) + \beta I^2(z, t) - \nabla \cdot \vec{W}(N_e, T_e, E_g) - \frac{C_{e-h}(N_e, T_e, E_g)}{\tau_e} (T_e - T_i)$$

$$c_l \frac{\partial T_l}{\partial t} = \vec{v} \cdot (k \vec{v} T_l) + \frac{C_{e-h}(N_e, T_e, E_g)}{\tau_e} (T_e - T_l) \quad m_i \frac{d\vec{r}_i}{dt^2} = - \sum_{j=1, N} \vec{\nabla} U(\vec{r}_{ij}, T_e) + \xi m_i \vec{V}_i^T$$

Рисунок 3.19. – Схематическое изображение вычислительной ячейки, реализующей модель MD-nTTM, заданную уравнением 3.20.

Система свободных носителей дискретизируется на равноотстоящие друг от друга ячейки Z_i в пределах геометрии области МД, ниже неотражающих граничных условий (NRB) применяется геометрическая прогрессия их положения. Ниже NRB модель nTTM решается как для электронно-дырочной системы, так и для решетки, обеспечивая тепловой поток на глубине до нескольких десятков микрон под поверхностью. Для каждой позиции Z_i задаются значения температуры и плотности, а между каждой парой ячеек (на их границах) определяются ток носителя $J_{i+1/2}$ и поток энергии $W_{i+1/2}$. Задача МД решается на глубине нескольких сотен нм под поверхностью, где могут происходить наиболее интенсивные процессы (в том числе неравновесные фазовые переходы). Каждая ячейка электронной системы соответствует одному и тому же объему в области МД. Энергообмен между горячими носителями и частицами МД учитывается путем масштабирования тепловых скоростей $V^T = V_i - V^c$, где V^c – скорость центра масс ячейки i .

Стоит отметить, что с точки зрения практического применения модели MD-nТТМ для c-Si и pSi в экспериментальном масштабе существует несколько существенных ограничений. Во-первых, использование простой и легко реализуемой явной конечно-разностной схемы для нахождения энергии свободных носителей в уравнении 3.20 требует использования чрезвычайно малого шага по времени: $\sim 10^{-22} - 10^{-24}$ с по сравнению с $\sim 10^{-17}$ с для металлов с аналогичной пространственной дискретизацией. В свою очередь, это приводит к очень низкой эффективности комбинированной модели MD-nТТМ и невозможности ее использования в экспериментальных масштабах. Данная задача была решена в работе [179] путем применения неявной численной схемы Кранка-Николсона в 1D, что позволило увеличить шаг интегрирования по времени на 6-7 порядков для пространственной дискретизации в диапазоне 1-5 нм. Однако из-за большой последовательной части алгоритма Кранка-Николсона этот подход практически не поддается распараллеливанию. Таким образом, представленная модель MD-nТТМ ограничена одномерным случаем, что не дает на данный момент возможность моделировать взаимодействия лазерного излучения с Si в экспериментальном масштабе. Эффективная модификация алгоритма Кранка-Николсона для распараллеливания в 3D была предложена в [180] и может быть использована в будущем для выполнения моделирования наноструктурирования материала Si в экспериментальном масштабе.

Следует отметить, что выбранный в нашем расчетном подходе способ учета пористости был ограничен поперечным размером расчетной ячейки, что из-за высоких вычислительных затрат составляло всего несколько нм. Учет пористости в этой модели ограничивается лишь результирующими механическими свойствами образцов Si с соответствующим снижением их проводимости.

3.2.2. Результаты моделирования.

С помощью комбинированной модели MD-nТТМ был определен порог плавления Si при облучении мишени толщиной 1000 нм лазерным импульсом длительностью 270 фс с длиной волны 800 нм. Поскольку порог плавления является одним из количественных результатов, он определялся как плотность энергии, которая

приводит к поверхностному плавлению до глубины максимум в несколько нанометров. Что предполагает быстрое продвижение фронта плавления на максимальную глубину с медленным процессом рекристаллизации в более длительном масштабе времени по гетерогенному механизму повторного затвердевания (другими словами, с медленным распространением границы раздела твердое тело-жидкость). Для этого была выполнена серия моделирований при плотностях энергии 0,24–0,32 Дж/см². Соответствующие пороги для сплошной и пористой мишени могут различаться не только из-за изменения физических свойств материала (плотности), но и из-за снижения свойств проводимости свободных носителей заряда в пористой мишени.

Исходный образец c-Si размерами 2,6 x 2,6 x 1000 нм был создан и уравновешен при нормальных условиях ($T = 300$ К, $P = 0$ ГПа). Предполагалось моделирование материала в центре лазерного пятна, поэтому периодические граничные условия применялись в направлении, перпендикулярном распространению лазерного импульса, а свободные границы применялись в направлении импульса. Толщина образца (~1000 нм) была выбрана достаточно большой, чтобы учесть лазерно-индуцированные процессы и избежать ее влияния на результаты моделирования, что проверялось на более толстых мишенях. Пористость (~33%) по объему была введена путем вырезания равноотстоящих пустых сфер диаметром 2 нм вдоль всей центральной оси образца.

Величина поглощенной лазерной энергии рассчитывалась из уравнения для плотности свободных носителей (вторая строка в уравнении 3.20), где отраженный сигнал рассчитывался по модели Друде взаимодействия света со свободными носителями.

На рисунке 3.20 представлена эволюция температурных полей во времени для кристаллической решетки (a) и свободных носителей заряда (b), плотность индуцированных свободных носителей заряда (c) и давления внутри облученной мишени (d) при моделировании взаимодействия лазерного импульса длительностью 270 фс на длине волны 800 нм с мишенью c-Si. Лазерный импульс направлен снизу вверх. Выбор длины волны облучения (800 нм) связан с наличием достаточного

количества опубликованных теоретических и экспериментальных данных для их использования при параметризации подсистемы свободных носителей. Однако, метод MD-nTTM может быть применим и для других длин волн с соответствующими модификациями описания параметров свободных носителей в уравнениях 3.20 и 3.21.

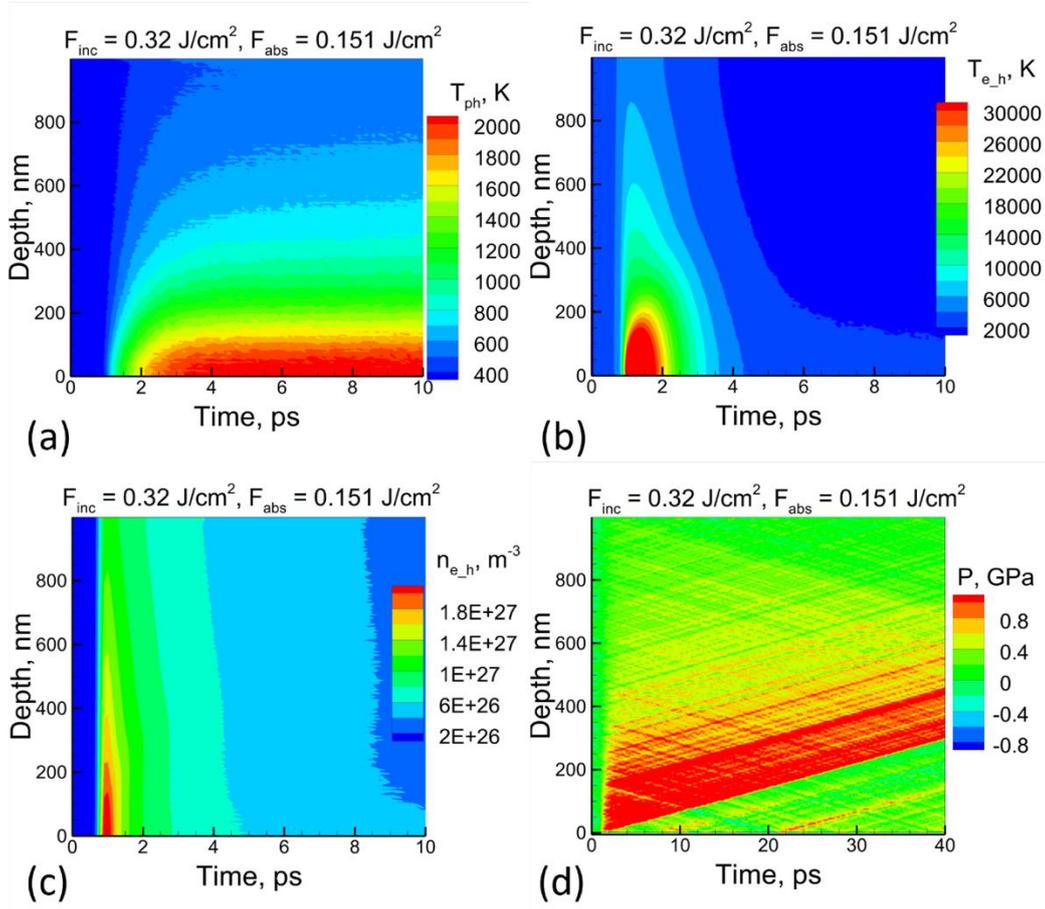


Рисунок 3.20. – (a) изменение температуры решетки, (b) температуры свободных носителей заряда, (c) их концентрации и (d) давления внутри облученной мишени c-Si при облучении лазерным импульсом длительностью 270 фс на длине волны 800 нм с падающим потоком $0,32 \text{ Дж/см}^2$. Лазерный импульс направлен снизу.

На рисунке 3.20 (a) видно, что к моменту времени 10 пс после импульса значение температуры выше 1750 К (превышающее значение равновесной температуры плавления 1683 К) достигается на глубине до 100 нм под поверхностью. Развитие гетерогенного фронта плавления изображено на рисунке 3.21, на котором показаны атомные конфигурации приповерхностного слоя облученной мишени для нескольких значений времени. Видно, что зарождение жидкой фазы, начиная с

поверхности, обнаруживается только к 20 пс. Последующее продвижение границы раздела твердое тело – жидкость на более поздних временах достигает не более 3 нм. Более того, обнаружено, что при достаточно близких значениях температуры решетки, полученных при плотности падающей энергии 0,3 Дж/см² (при превышении температуры плавления также на глубине до 100 нм), зародышеобразование жидкой фазы не происходит.

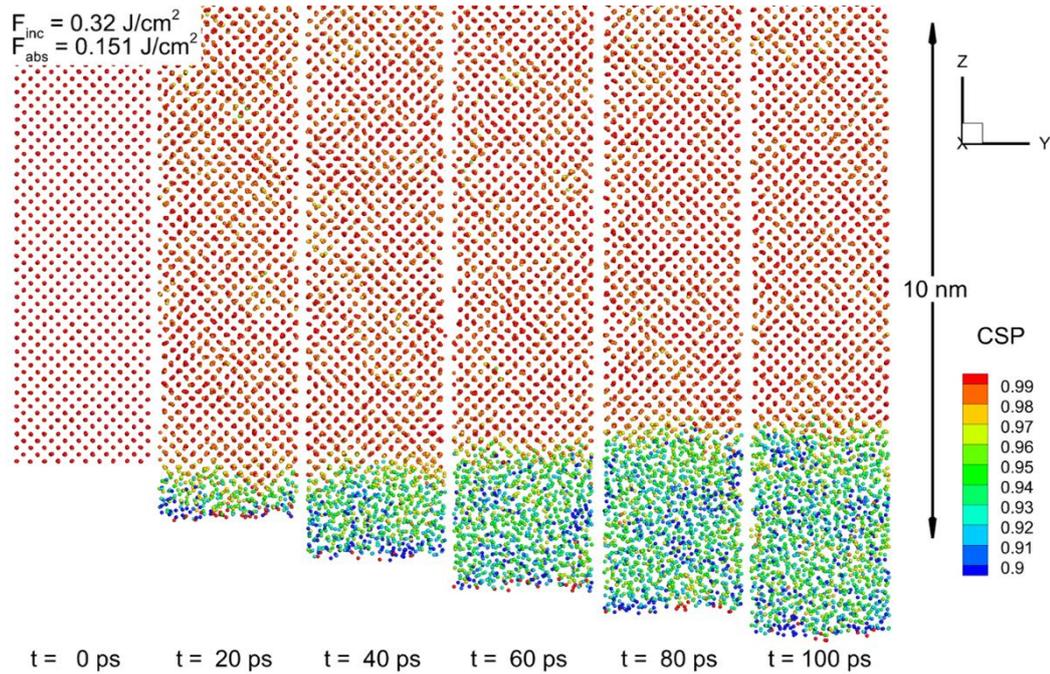


Рисунок 3.21. – Атомные конфигурации Si вблизи его поверхности (< 10 нм) для времен 0, 20, 40, 60, 80 и 100 пс после воздействия лазерным импульсом длительностью 270 фс на длине волны 800 нм с плотностью падающей энергии 0,32 Дж/см². Цвет атомов соответствует центральному параметру симметрии (CSP) для определения их локального порядка с эмпирически выбранным критерием между твердой (CSP > 0,97) и жидкой (CSP < 0,97) фазами. Лазерный импульс направлен снизу.

Таким образом, можно сделать вывод, что порог плавления сплошной мишени c-Si, найденный в результате моделирования с помощью модели MD-pTТМ, соответствует значению, близкому к 0,32 Дж/см².

В отличие от c-Si при облучении пористого образца с пористостью 33% по объему наблюдается иная эволюция мишени (рисунок 3.22). Наличие пор снижает порог плавления до 0,29 Дж/см², и после начала плавления наблюдается

значительное уменьшение объема материала. Как было указано выше, для случая сплошной Si мишени плавление приповерхностной области происходит через 20 пс, тогда как для пористой мишени плавление начинается уже через 5 пс. Это является следствием накопления тепла (удержания температуры) в приповерхностном слое из-за ограниченной диффузии носителей и теплопередачи. Кроме того, наличие пор увеличивает площадь свободной поверхности, тем самым увеличивая возможность зарождения плавления по гетерогенному механизму.

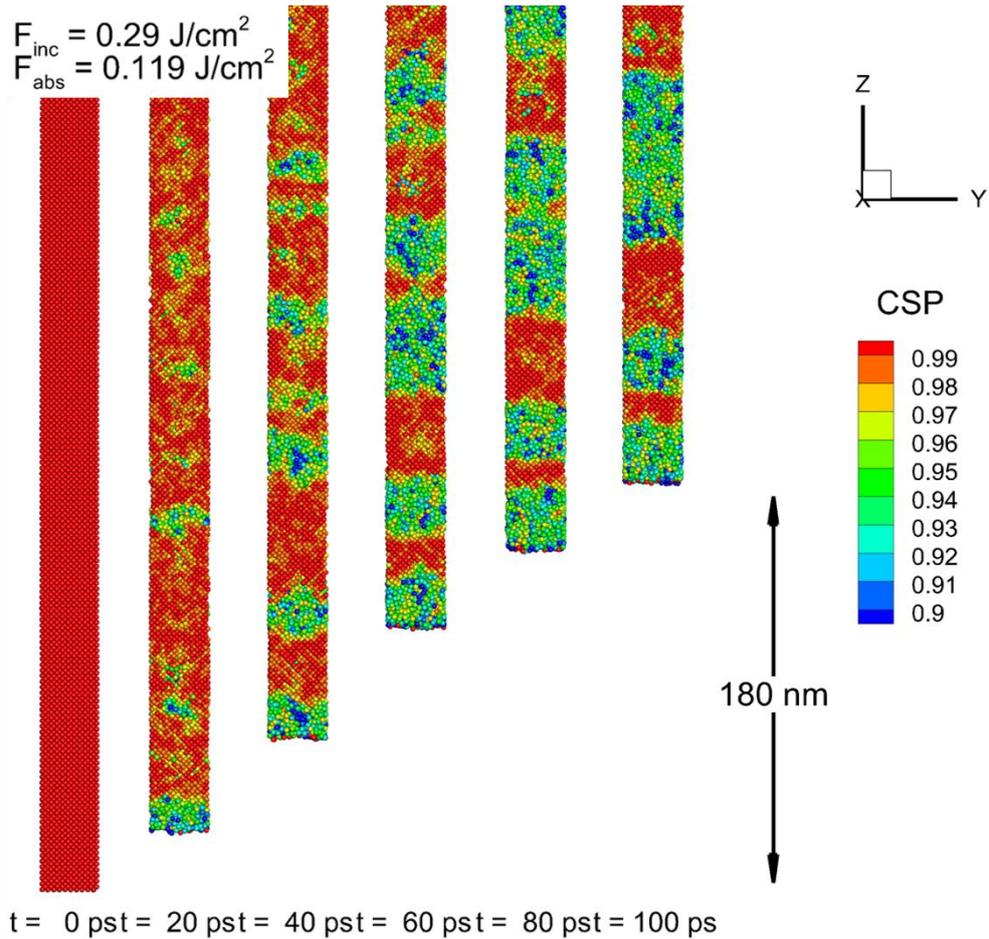


Рисунок 3.22. –Атомные конфигурации кремниевой мишени с пористостью 33% до глубины 300 нм для моментов времени 0, 20, 40, 60, 80 и 100 пс после воздействия лазерного импульса длительностью 270 фс на длине волны 800 нм с плотностью падающей энергии 0,29 Дж/см². Цвет атомов соответствует центральному параметру симметрии (CSP) для определения их локального порядка с эмпирически выбранным критерием между твердой (CSP > 0,97) и жидкой (CSP < 0,97) фазами. Лазерный импульс направлен снизу.

На рисунке 3.23 показаны зависимости температуры решетки и давления внутри облученной пористой мишени при плотности энергии $0,29 \text{ Дж/см}^2$ ($\sim 10\%$ меньше порогового значения плавления мишени c-Si). По сравнению со сплошной мишенью в пористой мишени не происходит накопления внутренних напряжений за счет мгновенной релаксации любых напряжений внутри пор. А именно, любой возможный избыток внутренних напряжений, возникающий из-за быстрого нагрева, моментально релаксирует со скоростью звука в ближайших порах. Из рисунка 3.23 (b) видно, что в случае пористой кремниевой мишени активация волн давления сжатия-разрежения полностью подавляется. Поэтому, когда происходит лазерно-индуцированное плавление, в расплаве возникает умеренное отрицательное давление, которое приводит к усадке предповерхностного слоя за счет затекания расплавленного материала в пустые поры (см. рис. 3.22). Адаптацию облученного пористого материала к новым тепловым условиям также можно наблюдать в виде волны умеренного давления, распространяющейся от задней поверхности к объему мишени, хотя эта часть мишени остается в твердом состоянии.

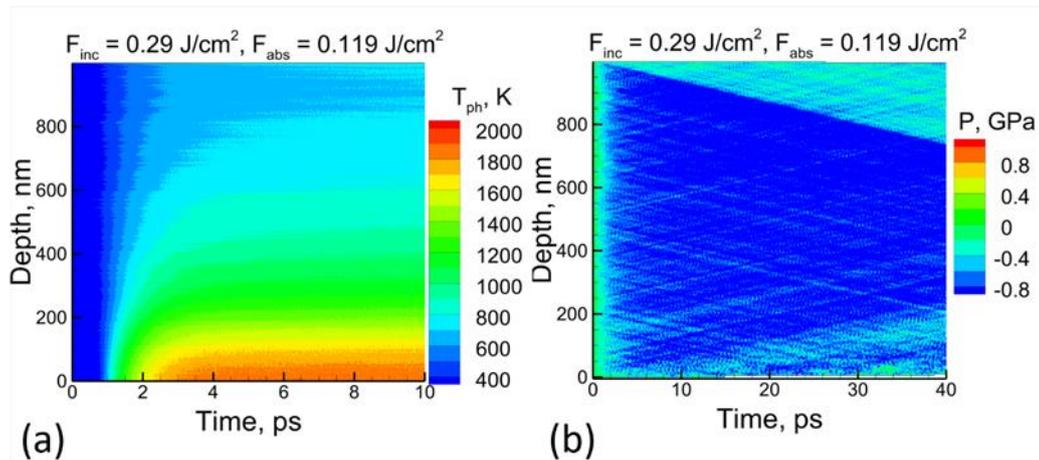


Рисунок 3.23. – (a) изменение температуры решетки и (b) изменение давления внутри пористой (33% по объему) мишени Si после облучения импульсом длительностью 270 фс на длине волны 800 нм с плотностью падающей энергии $0,29 \text{ Дж/см}^2$. Лазерный импульс направлен снизу.

Моделирование с помощью модели MD-nTТМ показало снижение порога плавления для PSi на 10% относительно c-Si, что может быть связано с кристаллической структурой Si. Кристаллическая структура открытого алмаза

дестабилизируется под действием избыточного давления, поэтому лазерно-индуцированные напряжения способствуют зарождению жидкой фазы. Пористый материал не обеспечивает условий для накопления внутренних напряжений, а их мгновенная релаксация компенсирует устойчивость пористой Si мишени к началу плавления. Что приводит к не столь сильному снижению порога плавления, как можно было бы ожидать, исходя из изменения плотности материала.

3.3. Выводы по третьей главе

В третьей главе рассмотрены лазерное плавление и абляция пористых полупроводников.

Впервые проведено моделирование процесса лазерной абляции пористых материалов с учетом степени пористости мишени и размера пор в широком диапазоне длин волн (от УФ до ИК диапазона) на основе метода молекулярной динамики. Показано, что порог лазерной абляции пористых материалов зависит от степени пористости материала и размера пор. Для всех рассматриваемых длин волн наблюдалось снижение порога лазерной абляции для пористых образцов относительно монокристаллических ($\Phi = 0$), эффект более выражен для образцов с меньшим размером пор. При этом характер зависимости порога лазерной абляции зависит от длины волны лазерного излучения и механизмов поглощения.

Так, при облучении с длиной волны $\lambda_{\text{ит}}=300$ нм порог лазерной абляции снижается более чем в 3 раза с $0,005$ Дж/см² ($\Phi = 0$) до $0,0015$ Дж/см² ($\Phi = 0,8$) для пористого образца с размером пор 1,2 нм. В случае облучения в видимом диапазоне ($\lambda_{\text{ит}}=600$ нм) порог лазерной абляции снижается в 1,5 раза (с 1,8 до 1,25 Дж/см²) для размера пор 2,5 нм, в 2,3 раза (1,8 до 0,75 Дж/см²) – для пор 1,2 нм. При этом существенное падение начинается при $\Phi > 0,5$. При облучении с длиной волны $\lambda_{\text{ит}}=1030$ нм порог лазерной абляции снижается более чем в 1,5 раза с $0,03$ Дж/см² ($\Phi = 0$) до $0,0175$ Дж/см² ($\Phi = 0,5$). При дальнейшем увеличении пористости наблюдается рост порога абляции, чего не наблюдалось при облучении УФ и видимым диапазоном.

Впервые установлено, что производительность абляции (количество аблированных атомов), определяющая эффективность технологий производства НЧ, зависит от пористости материала и размера пор. Наблюдалось уменьшение количества аблированных атомов с увеличением пористости мишени при облучении лазерными импульсами. При плотностях энергии близких к пороговым эффективнее аблируются мишени с меньшим размером пор, дальнейшее повышение плотности энергии приводит к существенному увеличению количества аблированных атомов с мишеней, имеющих большие размеры пор. Так для $\lambda_{\text{ит}}=1030$ нм показано, что плотности энергии лазерного излучения вплоть до $0,06$ Дж/см² вызывают более эффективную абляцию мишени пористого кремния с размерами пор 1 нм. Дальнейшее повышение плотности энергии приводит к существенному увеличению количества аблированных атомов с мишени, имеющей размеры пор 5 нм.

Экспериментальная апробация падения порога лазерной абляции для PSi относительно c-Si показала 50-процентное снижение порога абляции для мезопористых образцов при облучении фемтосекундными лазерными импульсами ($\tau_p=270$ фс, $\lambda_{\text{ит}}=1030$ нм). Моделирование при параметрах эксперимента (размер пор 8 нм) показало, что минимальный порог абляции и максимальная производительность наблюдается при пористости подложки 60-65%.

Для исследования лазерного плавления пористого кремния впервые расширена и применена континуально-атомистическая математическая модель MD-nTТМ, учитывающая динамически изменяющиеся термодинамические параметры мишени – давление, температуру и плотность.

С помощью MD-nTТМ модели выявлено, что в пористой мишени Si не происходит накопления внутренних напряжений, возникающих из-за быстрого нагрева, за счет мгновенной релаксации любых избыточных напряжений внутри пор. При лазерно-индуцированном плавлении PSi в расплаве возникает умеренное отрицательное давление, приводящее к усадке предповерхностного слоя и уменьшению объема материала.

Установлено снижение порога плавления и времени начала процесса плавления для пористой мишени Si относительно монокристаллической при облучении

ультракороткими импульсами ($\lambda_{\text{ит}}=800$ нм). Для случая c-Si порог плавления составил $0,32$ Дж/см², плавление приповерхностной области происходило к 20 пс. Для PSi порог плавления составил $0,29$ Дж/см², времени начала процесса плавления – 5 пс.

Полученные результаты позволяют дать рекомендации по оптимизации режимов лазерной абляции пористых материалов в зависимости от характеристик материала (пористости, размера пор) и параметров лазерного излучения.

Результаты третьей главы опубликованы в работах [А4-А6] из списка публикаций.

Заключение

В процессе исследования были получены следующие результаты:

1. Разработана модель проплавления при лазерной модификации поверхности пористого материала на основе механизма схлопывания пор под действием сил поверхностного натяжения. Динамика лазерной модификации поверхности пористого материала самосогласованным образом определяется давлением в расплавленном материале, которое определяет как скорость усредненного гомогенного движения расплава от поверхности к области схлопывания пор, так и скорость затекания расплава в пустые поры.

2. Определена критическая скорость плавления, зависящая от пористости материала и размера пор, при которой лазерная модификация поверхности пористого материала происходит за счет схлопывания пор с образованием однородной модифицированной поверхности. Определена ширина слоя, который может быть модифицирован, при скорости плавления, меньше критической. Расчетные значения, полученные в рамках разработанной модели, имеют хорошее согласие с экспериментом. При $q=0,1$ Дж/см², $\lambda_{\text{ит}}=1,06$ мкм, $\tau_p=6,5$ нс, для индия с $R_0=10^{-4}$ см и $\Phi_0=0,5$ критическая скорость плавления составляет $V_{cr}=1,7 \cdot 10^3$ см/с. Расчетная скорость плавления составляет $V_m=1,5 \cdot 10^3$ см/с, ширина слоя есть $L=1,6 \cdot 10^{-4}$ см.

3. Исследован процесс нагрева и плавления пористого материала под воздействием лазерного излучения с учетом зависимости теплофизических величин материала от температуры и степени пористости. Показано, что наличие пор приводит к увеличению температуры поверхности пленки, глубины проплавления (\sim на 40%), а также времени жизни расплава (в 2 раза), по сравнению со сплошным материалом при прочих равных условиях.

4. Проведено моделирование процесса лазерной абляции пористых материалов с учетом степени пористости мишени и размера пор в широком диапазоне длин волн на основе метода молекулярной динамики. Показано, что порог лазерной абляции пористых материалов зависит от степени пористости материала и размера пор. Для всех рассматриваемых длин волн ($\lambda_{\text{ит}}=300$ нм, $\lambda_{\text{ит}}=600$

нм, $\lambda_{\text{ит}}=1030$ нм) наблюдалось снижение порога лазерной абляции для пористых образцов относительно монокристаллических, эффект более выражен для образцов с меньшим размером пор. При этом характер зависимости порога лазерной абляции зависит от длины волны лазерного излучения и механизмов поглощения.

5. Установлено, что производительность абляции (количество аблированных атомов), определяющая эффективность технологий производства НЧ, зависит от пористости материала и размера пор. Наблюдалось уменьшение количества аблированных атомов с увеличением пористости мишени при облучении лазерными импульсами. При плотностях энергии близких к пороговым эффективнее аблируются мишени с меньшим размером пор, дальнейшее повышение плотности энергии приводит к существенному увеличению количества аблированных атомов с мишеней, имеющих бóльшие размеры пор.

6. Расширена и применена континуально-атомистическая математическая модель MD-nТТМ для исследования лазерного плавления пористого кремния. Выявлено, что в пористой мишени Si не происходит накопления внутренних напряжений, возникающих из-за быстрого нагрева, за счет мгновенной релаксации любых избыточных напряжений внутри пор. При лазерно-индуцированном плавлении PSi в расплаве возникает умеренное отрицательное давление, приводящее к усадке предповерхностного слоя и уменьшению объема материала.

7. На основе континуально-атомистической модели MD-nТТМ установлено снижение порога плавления и времени начала процесса плавления для пористой мишени Si относительно монокристаллической при облучении ультракороткими импульсами ($\lambda_{\text{ит}}=800$ нм). Для случая c-Si порог плавления составил $0,32$ Дж/см², плавление приповерхностной области происходило к 20 пс. Для PSi порог плавления составил $0,29$ Дж/см², времени начала процесса плавления – 5 пс.

Список сокращений

ДТМ – двухтемпературная модель

ИЛА – импульсная лазерная абляция

ИЛАЖ – импульсная лазерная абляция в жидкости

КНЧ – кремниевые наночастицы

ЛДж – Леннард-Джонс

МД – молекулярная динамика

ММД – метод молекулярной динамики

НЧ – наночастицы

РЧ – радиочастотное

УЗ – ультразвук

УФ – ультрафиолет

CSP – центральный параметр симметрии

FESEM – автоэмиссионная сканирующая электронная микроскопия

IUPAC – Международный союз теоретической и прикладной химии

MD-nTTM – континуально-атомистическая модель для полупроводников

NRB – неотражающие граничные условия

In – индий

Si – кремний

a-Si – аморфный кремний

c-Si – кристаллический кремний

nc-Si – нанокристаллический кремний

nanoPS – наноструктурированный пористый кремний

μPsi – микропористый кремний

mPsi – мезопористый кремний

NPSi – наночастицы пористого кремния

PSi – пористый кремний

Благодарности

Я хотела бы выразить глубокую благодарность и признательность моему научному руководителю Ирине Николаевне Завестовской за стимулирующий интерес к работе и мотивацию, всестороннюю помощь и поддержку, внимание и доброе отношение ко мне.

Выражаю искреннюю благодарность моему учителю Андрею Павловичу Канавину (ОКРФ ФИАН) за постоянное внимание к работе, поддержку и возможность обсуждения с ним постановки научных задач и результатов научных исследований.

Особо благодарю профессора В.Ю. Тимошенко (физический факультет МГУ), Д.С. Иванова (ФИАН), А.Ю. Харина за предоставленную возможность совместной интересной работы, полезные обсуждения и помощь в проведении исследований.

Я глубоко признательна руководителю Отделения ядерной физики и астрофизики ФИАН (ОЯФА ФИАН) профессору Владимиру Алексеевичу Рябову за поддержку на всех этапах подготовки работы.

Искренне благодарю весь дружный коллектив лаборатории радиационной биофизики и биомедицинских технологий ОЯФА ФИАН за совместную работу и замечательную творческую атмосферу, готовность помочь. Благодарю моих коллег А.А. Фроня за обсуждение результатов работы, ценные советы и замечания, О.В. Родионову за заботу и помощь в оформлении диссертации.

Список публикаций автора по теме диссертации**Статьи в журналах, индексируемых в международных базах данных
Web of Science, Scopus**

- A1. **Григорьева М.С.**, Завестовская И.Н., Канавин А.П., Динамика схлопывания пор при лазерном отжиге поверхности металлов // Краткие сообщения по физике ФИАН. – 2014. – вып. 9. – с. 27-32 [переводная версия: Grigoryeva M.S., Zavestovskaya I.N., and Kanavin A.P. Pore collapse dynamics during laser annealing of metal surfaces // Bulletin of the Lebedev Physics Institute. – 2014. – Vol. 41, №. 9 – P. 260–263. – DOI: 10.3103/S1068335614090048].
- A2. **Grigoryeva M.S.**, Zavestovskaya I.N., and Kanavin A.P. Theoretical study of the heterogeneous films modified by the laser radiation // Physics Procedia. – 2015. – Vol. 71. – P. 196 – 201. – DOI: 10.1016/j.phpro.2015.08.374.
- A3. **Grigoryeva M.S.**, Zavestovskaya I.N., and Kanavin A.P. Laser annealing of porous defects in metals // Journal of Physics: Conference Series. – 2017. – Vol. 941. – P. 012032. – DOI: 10.1088/1742-6596/941/1/012032.
- A4. Kharin A.Yu., **Grigoryeva M.S.**, Zavestovskaya I.N. and Timoshenko V.Yu. Effect of silicon target porosity on laser ablation threshold: molecular dynamics simulation // Laser Physics Letters. – 2021. – Vol. 941. – P. 076001. – DOI: 10.1088/1612-202X/ac0914.
- A5. **Grigoryeva M.S.**, Kutlubulatova I.A., Lukashenko S.Yu., Fronya A.A., Ivanov D.S., Kanavin A.P., Timoshenko V.Yu. and Zavestovskaya I.N. Modeling of short-pulse laser interactions with monolithic and porous silicon targets with an atomistic–continuum approach // Nanomaterials. – 2023. – Vol. 13. – P. 2809. – DOI: 10.3390/nano13202809.
- A6. **Григорьева М.С.**, Завестовская И.Н., Канавин А.П., Фроня А.А., Маврешко Е.И. Влияние пористости и размера пор кремниевой мишени на порог лазерной абляции // Краткие сообщения по физике. – 2024. – вып. 9 – с. 9-18 [переводная версия: Grigoryeva M.S., Zavestovskaya I.N., Kanavin A.P., Fronya A.A., Mavreshko E. I. Effect of porosity and pore size of a silicon target on the laser ablation threshold // Bulletin of the Lebedev Physics Institute. – 2024. – Vol. 51, №. 9 – P. 353–359. – DOI: 10.3103/S1068335614090048].

Публикации в сборников трудов международных и всероссийских конференций:

C1. **Золотых М.С.**, Завестовская И.Н., Канавин А.П., Тепловая модель лазерной поверхностной обработки тонких металлических пленок // VIII Всероссийский молодежный Самарский конкурс-конференция научных работ по оптике и лазерной физике: сборник трудов (Самара, 16-20 ноября 2010 г.). – Москва: Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, 2010. – с. 63–69.

C2. **Золотых М.С.**, Завестовская И.Н., Канавин А.П., Модификация поверхности металлов под действием излучения твердотельного лазера с диодной накачкой // Симпозиума по когерентному оптическому излучению полупроводниковых соединений и структур: сборник трудов (Москва-Звенигород, 28-30 ноября 2011 г.) – М.: РИИС ФИАН, 2011. – с. 221-224.

C3. Kanavin A.P., **Zolotykh M.S.**, Zavestovskaya I.N., Theoretical research of laser modification of heterogeneous films // 4th International Symposium on Transparent Conductive Materials: Book of abstract (October 21-26, 2012. Hersonissos, Crete, Greece), 2012. – P. 20.

C4. **Zolotykh M.S.**, Kanavin A.P., Zavestovskaya I.N., Pore collapse dynamics in metal coatings under the laser action // International Symposium «Fundamentals of Laser Assisted Micro- and Nanotechnologies» (FLAMN-13): Book of abstract (June 24-28, 2013, St.Petersburg – Pushkin, Russia), 2013. – P. 70.

C5. **Золотых М.С.**, Завестовская И.Н., Канавин А.П., Динамика схлопывания пор при лазерном отжиге металлических покрытий // Симпозиума по когерентному оптическому излучению полупроводниковых соединений и структур: сборник тезисов (Москва-Звенигород, 27-29 ноября 2013 г.) – М.: РИИС ФИАН, 2013. – с. 30.

C6. **Grigoryeva M.S.**, Kanavin A.P., Zavestovskaya I.N., Pore collapse dynamics in coatings under the laser annealing // Advanced Laser Technologies (ALT'14): Book of Abstract (October, 6 – 10, 2014, Cassis, France), 2014. – P. 80.

C7. **Григорьева М.С.**, Завестовская И.Н., Канавин А.П., Лазерный отжиг пористых дефектов в металлах // III Международная конференция «Лазерные,

плазменные исследования и технологии» (ЛаПлаз-2017): Сборник научных трудов. – М.: НИЯУ МИФИ, 2017. – с. 50.

C8. Kharin A.Yu., **Grigoryeva M.S.**, Zvestovskaya I.N. and Timoshenko V.Yu., Molecular dynamic simulation for estimation of porosity effect on laser ablation threshold in silicon // V International Conference on Ultrafast Optical Science (UltrafastLight-2021): Book of Abstracts (October 4 – 8, 2021, Lebedev Physical Institute, Moscow), 2021 – P. 249.

C9. Евдокимова И.А., **Григорьева М.С.**, Харин А.Ю., Звестовская И.Н., Тимошенко В.Ю., Исследование влияния размера пор на порог лазерной абляции пористого кремния методом молекулярной динамики // VIII Международный симпозиум по когерентному оптическому излучению полупроводниковых соединений и структур: Программа. Сборник тезисов докладов (23-25 ноября, 2021 г.) – М.: ФИАН, 2021. – с.72.

C10. **Grigoryeva M.S.**, Zvestovskaya I.N., Kanavin A.P., Kharin A.Yu., Laser ablation of porous silicon: effect of target porosity, International Symposium «Fundamentals of Laser Assisted Micro- and Nanotechnologies» (FLAMN-22): Book of abstract (June 27-30, 2022, St. Petersburg, Russia), 2022. – P. 92.

C11. **Grigoryeva M.S.**, Kutlubulatova I.A., Kanavin A.P., Timoshenko V.Yu., Zvestovskaya I.N., Investigation of the short pulse laser ablation of porous silicon targets with molecular dynamics simulation // Advanced Laser Technologies (ALT'23): Book of Abstract (18 – 21 September, 2023, Samara, Russia), 2023. – P. 51.

C12. **Grigoryeva M.S.**, Kutlubulatova I.A., Mavresko E. I., Fronya A. A., Zvestovskaya I.N. and Ivanov D. S., Investigation of laser melting and ablation thresholds of porous silicon // VII International Conference on Ultrafast Optical Science (UltrafastLight-2023): Book of Abstracts (October 2 – 4, 2023, Moscow), 2023 – P. 249.

C13. **Grigoryeva M.S.**, Ivanov D.S., Lukashenko S.Yu., Fronya A.A., Zvestovskaya I.N., Modeling of short-pulse laser interactions with monolithic and porous silicon targets with an atomistic–continuum approach // Advanced Laser Technologies (ALT'24): Book of Abstract (23 – 27 September, 2024, Vladivostok, Russia), 2024. – P. 23.

Список литературы

1. Liu, P.S. Porous Materials: Processing and Applications / P.S. Liu, G.F. Chen. – Oxford, UK: Elsevier Butterworth Heinemann, 2014. – 576 p. – ISBN: 978-0-12-407788-1.
2. Lu, G. Q. Nanoporous materials: Science and Engineering / G. Q. Lu, X. S. Zhao – Covent Garden, London: Imperial College Press, 2004. – 900 p. – ISBN: 1-86094-210-5.
3. Handbook of Porous Silicon / Ed. L. T. Canham. – Basel, Switzerland: Springer, 2018. – 438 p. – ISBN: 978-3-319-71379-3.
4. Gautier, G. Porous silicon for electrical isolation in radio frequency devices: A review / G. Gautier, P. Leduc // Appl. Phys. Rev. – 2014. – Vol. 1. – P. 011101. – DOI: 10.1063/1.4833575.
5. Gyrđymov, M. High-brightness betatron emission from the interaction of a sub picosecond laser pulse with pre-ionized low-density polymer foam for ICF research / M. Gyrđymov, J. Cikhardt, P. Tavana et al. // Sci. Rep. – 2024. – Vol. 14. – P.14785. – DOI: 10.1038/s41598-024-65490-7.
6. Углов, А.А. Модификация газотермических покрытий излучением лазера / А.А.Углов, А.Д. Фомин, А.О. Наумкин и др. // Физика и химия обработки материалов. – 1987. – № 4. – С. 78–82.
7. Ctibor, P. Improvement of mechanical properties of alumina and zirconia plasma sprayed coatings induced by laser post-treatment / P. Ctibor, L. Kraus, J. Tuominen, et. al. // Ceramics – 2007. – Vol. 51 (4). – P. 181-189.
8. Liu, Z. Crack-free surface sealing of plasma sprayed ceramic coatings using an excimer laser / Z. Liu // Appl. Surf. Sci. – 2002. – Vol. 186. – P. 135-139. – DOI: 10.1016/S0169-4332(01)00613-4.
9. Omar, H. Effect of Pulsed Laser on the Structure and Morphology of Alumina-Zirconia Coatings / H. Omar, A. Ibrahim, H. Salem, et. al. // JSEMAT – 2013 – Vol. 3 – P. 249-256. – DOI: 10.4236/jsemat.2013.33033.

10. Timoshenko, V.Yu. Laser-Induced Melting of Porous Silicon / V.Yu. Timoshenko, T. Dittrich, I. Sieber, et. al. // *Physica status solidi (a)*. – 2000. – V. 182 (1). – P. 325-330. – DOI: 10.1002/1521-396X(200011)182:1<325::AID-PSSA325>3.0.CO;2-#.

11. Skobelkina, A. V. Silicon Nanoparticles Formed via Pulsed Laser Ablation of Porous Silicon in Liquids / A. V. Skobelkina, F. V. Kashaev, A. V. Kolchin, et. al. // *Tech. Phys. Lett.* – 2020. – Vol. 46. – P. 687-690. – DOI: 10.1134/S1063785020070263.

12. Vendamani, V. S. Synthesis of ultra-small silicon nanoparticles by femto-second laser ablation of porous silicon / V. S. Vendamani, S. Hamad, V. Saikiran, et. al. // *J. Mater. Sci.* – 2015. – Vol. 50. – P. 1666–1672. – DOI: 10.1007/s10853-014-8727-9.

13. Бозон-Вердюра, Ф. Образование наночастиц при лазерной абляции металлов в жидкостях / Ф. Бозон-Вердюра, Р. Брайнер, В. В. Воронов и др. // *Квантовая электроника*. – 2003. – Т. 33 (8). – С.714-720.

14. Besner, S. Ultrafast laser based "green" synthesis of non-toxic nanoparticles in aqueous solutions / S. Besner, A.V. Kabashin, F.M. Winnik, et. al. // *Appl. Phys. A*. – 2008. – Vol. 93 (4). – P. 955-959. – DOI: 10.1007/s00339-008-4773-y.

15. Kabashin, A.V. Laser-Processed Nanosilicon: A Multifunctional Nanomaterial for Energy and Healthcare / A.V. Kabashin, A. Singh, M.T. Swihart, et. al. // *ACS Nano*. – 2019. – Vol. 13. – P. 9841-9867. – DOI: 10.1021/acsnano.9b04610.

16. Kabashin, A.V. Laser Ablation-Based Synthesis of Nanomaterials / A.V. Kabashin, M. Meunier // *Recent Advances in Laser Processing of Materials*, Eds. J. Perrière, E. Millon, E. Fogarassy: Elsevier. – 2006. – P. 1–36. – DOI: 10.1016/B978-008044727-8/50002-X.

17. Dolgaev, S.I. Nanoparticles produced by laser ablation of solids in liquid environment / S.I. Dolgaev, A.V. Simakin, V. V. Voronov, et. al. // *Appl. Surf. Sci.* – 2002. – Vol. 186. – P. 546–551. – DOI: 10.1016/S0169-4332(01)00634-1.

18. Завестовская, И.Н. Лазерное наноструктурирование поверхности материалов // *Квантовая электроника* – 2010. – Т. 40 (11). – С. 942–954.

19. Васильев, В.В. Теплофизические свойства пористых материалов / В.В. Васильев, С.А. Танаева. – Минск: Наука и техника, 1971. – 265 с.

20. Ishizaki, K. Porous Materials. Process technology and applications / K. Ishizaki, S. Komarneni, M. Nanko – New York, NY: Springer, 1998. – 240 p. – ISBN: 978-0-412-71110-7.

21. Sun, J.S. Fabrication of Al₂O₃-TiC electric honeycomb ceramics by SHS / J.S. Sun, Q. H. Chen, J. F. Ye // China Ceram. – 2008. – Vol. 44(4). – P. 24–27.

22. Liu, H. Numerical simulation of production process of aluminum foam by air injecting and melt stirring / H. Liu, M. Z. Xie, K. Li, D. Q. Wang // Chin J Process Eng. – 2007. – Vol. 7(5) – P. 889–894.

23. Attanasio, C. Porous Silicon Templates for Superconducting Devices. Handbook of porous silicon / C. Attanasio, S. L. Prischepa // Handbook of Porous Silicon, Ed. L. T. Canham: Basel, Switzerland: Springer. – 2018. – P.1133–1147 – DOI: 10.1007/978-3-319-71381-6_106.

24. Khriachtchev, L. Silicon nanoscale materials: from theoretical simulations to photonic applications / L. Khriachtchev, S. Ossicini, F. Iacona, et. al. // Int. J. Photoenergy. – 2012. – Vol. 3 – P. 875576. – DOI: 10.1155/2012/872576.

25. Herynkova, K. Optical Gain in Porous Silicon / K.Herynkova, I. Pelant // Handbook of Porous Silicon, Ed. L. T. Canham: Basel, Switzerland: Springer. – 2018. – P. 345–354 – DOI: 10.1007/978-3-319-05744-6_36.

26. Gullis, G. The structural and luminescence properties of porous silicon / G. Gullis, L.T. Canham, and P. D. J. Calcott. // Appl. Phys. Lett. – 1997. – Vol. 82. – P. 909–965. – DOI: 10.1063/1.366536.

27. Hamilton, B. Porous Silicon / B. Hamilton // Semicond. Sci. Technol. – 1995. – Vol. 10 (9). – P. 1187–1207. – DOI: 10.1088/0268-1242/10/9/001.

28. Ищенко, А.А. Нанокремний: свойства, получение, применение, методы исследования и контроля / А.А. Ищенко, Г.В. Фетисов, Л.А. Асланов – 2-е изд., испр. – Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2013. – 648 с. – ISBN: 978-5-9221-1369-4.

29. Salonen, J. Fabrication and chemical surface modification of mesoporous silicon for biomedical applications / J. Salonen, V. Lehto // Chem. Eng. J. – 2008. – Vol. 137. – P. 167–172. – DOI: 10.1016/j.cej.2007.09.001.

30. Canham, L.T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical dissolution of wafers / L.T. Canham // *Appl. Phys. Lett.* – 1990. – Vol. 57. – P. 1046–1048. – DOI: 10.1063/1.103561.
31. Edelberg, E. Visible luminescence from nanocrystalline silicon films produced by plasma enhanced chemical vapor deposition / E. Edelberg, S. Bergh, R. Naone, et. al. // *Appl. Phys. Lett.* – 1996. – Vol. 68. – P. 1415-1417. – DOI: 10.1063/1.116098.
32. Makimura, T. Silicon nanoparticles embedded in SiO₂ films with visible photoluminescence / T. Makimura, Y. Kunii, N. Ono, et. al. // *Appl. Surf. Sci.* – 1998. – Vol. 127–129. – P. 388-392. – DOI: 10.1016/S0169-4332(97)00661-2.
33. Patrone, L. Photoluminescence of silicon nanoclusters with reduced size dispersion produced by laser ablation / L. Patrone, D. Nelson, V.I. Safarov, et. al. // *J. Appl. Phys.* – 2000. – Vol. 87. – P. 3829-3837. – DOI: 10.1063/1.372421.
34. Kabashin, A.V. Effects of deposition and post-fabrication conditions on photoluminescent properties of nanostructured Si/SiO_x films prepared by laser ablation / A.V. Kabashin, M. Charbonneau-Lefort, M. Meunier, et. al. // *Appl. Surf. Sci.* – 2000. – Vol. 168. – P. 328-331. – DOI: 10.1016/S0169-4332(00)00780-7.
35. Angelescu, A. Porous silicon matrix for applications in biology / A. Angelescu, I. Kleps, M. Mihaela, et. al. // *Rev. Adv. Mater. Sci.* – 2003. – Vol. 5. – P. 440–449.
36. Salonen, J. Mesoporous silicon in drug delivery applications / J. Salonen, A.M. Kaukonen, J. Hirvonen, et. al. // *J. Pharm. Sci.* – 2008. – Vol. 97 (2). – P. 632–653. – DOI: 10.1002/jps.20999.
37. Park, J. H. Biodegradable luminescent porous silicon nanoparticles for in vivo applications / J. H. Park, L. Gu, G. Maltzahn, et. al. // *Nat. Mater.* – 2009. – Vol. 8, P. 331–336. – DOI: 10.1038/nmat2398.
38. Osminkina, L.A. Photoluminescent biocompatible silicon nanoparticles for cancer theranostic applications / L.A. Osminkina, K.P. Tamarov, A.P. Sviridov, et. al. // *J. Biophotonics.* – 2012. – Vol. 5. – P. 529–535. – DOI: 10.1002/jbio.201100112.
39. Timoshenko, V. Yu. Porous Silicon in Photodynamic and Photothermal Therapy / V. Yu. Timoshenko // *Handbook of Porous Silicon*, Ed. L. T. Canham: Basel, Switzerland: Springer. – 2014. – P.929-936. – DOI: 10.1007/978-3-319-05744-6_93.

40. Chirvony, V. Fluorescence and $^1\text{O}_2$ generation properties of porphyrin molecules immobilized in oxidized nano-porous silicon matrix / V. Chirvony, V. Bolotin, E. Matveeva, et. al. // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* – 2006. – Vol. 181 (1). – P.106-113. – DOI: 10.1016/j.jphotochem.2005.11.008.

41. Konstantinova, E. A. EPR diagnostics of the photosensitized generation of singlet oxygen on the surface of silicon nanocrystals / E.A. Konstantinova, V.A. Demin, V.Yu. Timoshenko, et. al. // *JETP Lett.* – 2007. – Vol. 85 (1). – P.59-62 – DOI: 10.1134/S0021364007010122.

42. Kotkovskiy, G. E. The photophysics of porous silicon: technological and biomedical implications / G.E. Kotkovskiy, Y.A. Kuzishchin, I.L. Martynov, et. al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2012. – Vol. 14 (40). – P.13890-13902. – DOI: 10.1039/c2cp42019h.

43. Secret, E. Two-Photon Excitation of Porphyrin-Functionalized Porous Silicon Nanoparticles for Photodynamic Therapy / E. Secret, M. Maynadier, A. Gallud, et. al. // *Adv. Mater.* – 2014. – Vol. 26 (45). – P.7643-7648. – DOI: 10.1002/adma.201403415.

44. Osminkina, L.A. Silicon nanocrystals as photo- and sono-sensitizers for biomedical applications / L.A. Osminkina, M.B. Gongalsky, A.V. Motuzuk, et. al. // *Appl. Phys. B: Lasers & Optics.* – 2011. – Vol. 105 (3). – P. 665-668. – DOI: 10.1007/s00340-011-4562-8.

45. Sviridov, A.P. Porous silicon nanoparticles as sensitizers for ultrasonic hyperthermia / A.P. Sviridov, V.G. Andreev, E.M. Ivanova, et. al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2013. – Vol. 103 – P. 193110. – DOI: 10.1063/1.4829148.

46. Osminkina, L.A. Porous silicon nanoparticles as efficient sensitizers for sonodynamic therapy of cancer / L.A. Osminkina, A.L. Nikolaev, A.P. Sviridov, et. al. // *Micropor. Mesopor. Mat.* – 2015. – Vol. 210. – P. 169-175. – DOI: 10.1016/j.micromeso.2015.02.037.

47. Tamarov, K.P. Radio frequency radiation-induced hyperthermia using Si nanoparticle-based sensitizers for mild cancer therapy / K.P. Tamarov, L.A. Osminkina, S.V. Zinovyev, et. al. // *Sci. Rep.* – 2014. – Vol. 4. – P. 7034. – DOI: 10.1038/srep07034.

48. Canham, L. Porous Silicon in Brachytherapy / L. Canham and D. Ferguson // Handbook of Porous Silicon, Ed. L. T. Canham: Basel, Switzerland: Springer. – 2014. – P.901-908. – DOI: 10.1007/978-3-319-05744-6_90.

49. Salonen, J. Drug Delivery with Porous Silicon / J. Salonen // Handbook of Porous Silicon, Ed. L. T. Canham: Basel, Switzerland: Springer. – 2014. – P.909-919. – DOI: 10.1007/978-3-319-05744-6_91.

50. Tasciotti, E. Near-infrared imaging method for the in vivo assessment of the biodistribution of nanoporous silicon particles / E. Tasciotti, B. Godin, J. O. Martinez, et al. // Mol. Imag. – 2011. – Vol.10 (1). – P. 56-68. – DOI: 10.2310/7290.2011.00011s1.

51. Fontana, F. Delivery of therapeutics with nanoparticles: what's new in cancer immunotherapy? / F. Fontana, D. Liu, J. Hirvonen, et al. // WIREs Nanomed. Nanobiotechnol. – 2016 – Vol. 9 (1). – P. e1421. – DOI: 10.1002/wnan.1421.

52. Almeida, P. V. Amine-modified hyaluronic acid-functionalized porous silicon nanoparticles for targeting breast cancer tumors / P. V. Almeida, M.-A. Shahbazi, E. Makila, et al. // Nanoscale. – 2014. – V. 6. – P. 10377-10387. – DOI: 10.1039/C4NR02187H.

53. Kabashin, A.V. What theranostic applications could ultra-pure laser-synthesized Si nanoparticles have in cancer? / A.V. Kabashin, V.Yu. Timoshenko // Nanomedicine. – 2016. – V. 11 (17). – P. 2247-2250. – DOI: 10.2217/nnm-2016-0228.

54. Petriev, V.M. Nuclear nanomedicine using Si nanoparticles as safe and effective carriers of ¹⁸⁸Re radionuclide for cancer therapy / V.M. Petriev, V.K. Tischenko, A.A. Mikhailovskaya, et al. // Scientific Reports. – 2019. – V. 9 (1). – P. 2017. – DOI: 10.1038/s41598-018-38474-7.

55. Uhler, A. Electrolytic Shaping of Germanium and Silicon / A. Uhler // Bell Syst. Tech. J. – 1956. – Vol. 35, № 2 – P. 333–347. – DOI: 10.1002/j.1538-7305.1956.tb02385.x.

56. Porous Silicon: From Formation to Application: Formation and Properties / Ed. by G. Korotcenkov. – Boca Raton, Florida : CRC Press, 2016. – Vol. 1. – 429 p. – DOI: 10.1201/b19342.

57. Hernandez-Montelongo, J. Nanostructured porous silicon: the winding road from photonics to cell scaffolds - a review / J. Hernandez-Montelongo, A. Munoz-Noval, J.P. Garcia-Ruiz, et. al. // *Front. Bioeng. Biotechnol.* – 2015. – V. 3. – P. 1-15. – DOI: 10.3389/fbioe.2015.00060.

58. Bisi, O. Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics / O.Bisi, S. Ossicini, and L.Pavesi // *Surf. Sci. Rep.* – 2000. Vol. 38 (1). – P. 1–126. – DOI: 10.1016/S0167-5729(99)00012-6.

59. Gesele, G. Temperature-dependent thermal conductivity of porous silicon / G. Gesele, J. Linsmeier, V. Drach, et .al. // *J. Physics D.* – 1997. – Vol. 30. – P. 2911-2916. – DOI: 10.1088/0022-3727/30/21/001.

60. Obraztsov, A.N. Photoacoustic spectroscopy of porous silicon / A.N. Obraztsov, V.Yu. Timoshenko, H. Okushiand // *Semiconductors.* – 1997. – Vol. 31 (5). P. 534. – DOI: 10.1134/1.1187209.

61. Hu, C. Thermal conductivity study of porous low-k dielectric materials / C. Hu, M. Morgan, P.S. Ho, et. al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2000. – Voil. 77 (1). – P. 145-147. – DOI: 10.1063/1.126904.

62. Jain, A. Processing dependent thermal conductivity of nanoporous silica xerogel films / A. Jain, S. Rogojevic, S. Ponoth, et. al. // *J. Appl. Phys.* – 2002. – Vol. 91 (5). P. 3275-3281. – DOI: 10.1063/1.1448407.

63. Liu, J. Porosity effect on the dielectric constant and thermomechanical properties of organosilicate films / J. Liu, D. Gan, C. Hu, et. al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – Vol. 81 (22). – P. 4180-4182. – DOI: 10.1063/1.1525054.

64. Perichon, S. Measurement of porous silicon thermal conductivity by micro-Raman scattering / S. Perichon, V. Lysenko, B. Remaki // *J. Appl. Phys.* – 1999. – Vol. 86 (12). – P. 4700–4702. – DOI: 10.1063/1.371424.

65. Amato, G. Thermal characterisation of porous silicon membranes / G. Amato, R. Angelucci, G. Benedetto, et. al. // *J. Porous Semicond.* – 2000. – Vol. 7 (1). – P. 183-186. – DOI: 10.1023/A:1009630619528.

66. Lysenko, V. Study of nano-porous silicon with low thermal conductivity as thermal insulating material / V. Lysenko, Ph. Roussel, B. Remaki, et. al. // *J. Porous Semicond.* – 2000. – Vol. 7. – P. 177-182. – DOI: 10.1023/A:1009626518619.

67. Maxwell-Garnet, J.C. Colours in metal glasses and metal films / J.C. Maxwell-Garnet // *Philos. Trans. R. Soc. London., Sect. A.* – 1904. – Vol. 3. – P. 385-420.

68. Looyenga, H. Dielectric constants of heterogeneous mixtures / H. Looyenga // *Physica.* – 1965. – Vol. 31(3). – P. 401–406. – DOI: 10.1016/0031-8914(65)90045-5.

69. Sturm, J. Effective dielectric functions of alkali halide composites and their spectral representation / J. Sturm, P. Grosse and W. Theiß // *Z. Phys. B–Condens. Matter.* – 1991. – Vol. 83. – P. 361-365. – DOI: 10.1007/BF01313406.

70. Sumirat, I. Theoretical consideration of the effect of porosity on thermal conductivity of porous materials / I. Sumirat, Y. Ando, S. Shimamura // *J. Porous Mater.* – 2006. Vol. 13. – P. 439-443. – DOI: 10.1007/s10934-006-8043-0.

71. Белов, С.В. Пористые проницаемые материалы: Справ изд / под ред. С.В. Белова. – Москва: Металлургия, 1987. – 335 с.

72. Андриевский, Р.А. Пористые металлокерамические материалы / Р.А. Андриевский. – М.: Металлургия, 1964. – 187 с.

73. Song, D. Thermal conductivity of periodic microporous silicon films / D. Song and G. Chen // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – Vol. 84. – P. 687-689. – DOI: 10.1063/1.1642753.

74. Alvarez, F.X. Pore-size dependence of the thermal conductivity of porous silicon: A phonon hydrodynamic approach / F.X. Alvarez, D. Jou and D. Sellitto // *Appl. Phys. Lett.* – 2010. – Vol. 97. – P. 033103. – DOI: 10.1063/1.3462936.

75. Drost, A. Thermal conductivity of porous silicon / A. Drost, P. Steiner, H. Moser, et. al. // *Sens. Mater.* – 1995. – Vol. 7. – P. 111.

76. Benedetto, G. Evaluation of thermal conductivity of porous silicon layers by a photoacoustic method / G. Benedetto, L. Boarino, and R. Spagnolo // *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* – 1997. – Vol. 64. – P. 155-159. – DOI: 10.1007/s003390050457.

77. Углов, А.А. Моделирование теплофизических процессов импульсного лазерного воздействия на металлы / А.А. Углов, И.Ю. Смуров, А.М. Лапшин, А.Г. Гуськов. – М.: Наука, 1991. – 288 с. – ISBN: 5-02-001508-3.

78. Углов, А.А. Модификация газотермических покрытий излучением лазера / А. А. Углов, А.Д. Фомин, А.О. Наумкин // Физика и химия обраб. материалов. – 1987. – №4. – С. 78-82.

79. Бреховских, В. Ф. О возможном влиянии содержания газов в металлах на зону воздействия луча лазера / В. Ф. Бреховских, Н. Н. Рыкалин, А. А. Углов // Докл. ЛИ СССР. – 1970. – Т. 190 (5). – С. 1059-1062.

80. Углов, А. А. Метод определения пористости твердых тел / А. А. Углов, О. И. Степанова // Зав. лаб. – 1974. – Т. 40 (1). – С. 49-51.

81. Рыкалин, Н. Н. Процессы объемного парообразования при действии луча лазера на металлы / Н. Н. Рыкалин, А. А. Углов // Теплофизика высоких температур. – 1971. – Т. 9 (3). – С. 575-582.

82. Углов, А.А. О воздействии лазерного излучения на пористые материалы / А.А. Углов, В.А. Гребенников // Физика и химия обраб. материалов. – 1980. – № 5. – С. 144-145.

83. Углов, А.А. Воздействие лазерного излучения на пористые материалы / У А.А. Углов, В.А. Гребенников // Квантовая электрон. – 1981. – Т. 8 (11). – С. 2479-2485.

84. Углов, А.А. Особенности обработки пористых материалов лазерным излучением / А.А. Углов, Е.Н. Власов, В.А. Гребенников // Физика и химия обраб. материалов. – 1981. – № 5. – С. 17-21.

85. Углов, А.А. Об изменении структуры пористых материалов при лазерном воздействии / А.А. Углов, В.А. Гребенников, В.Г. Панаев // Физика и химия обраб. материалов. – 1982. – № 4. – С. 85-87.

86. Углов, А.А. О характере разрушения пористых материалов лазерным излучением / А.А. Углов, В.А. Гребенников // Физика и химия обраб. материалов. – 1984. – № 3. – С. 21-24.

87. Углов, А.А. О параметрах лазерной плазмы вблизи поверхности пористых материалов / А.А. Углов, В.А. Гребенников, В.Г. Панаев // Физика и химия обраб. материалов. – 1984. – № 6. – С. 134-136.

88. Пузряков, А. Ф. Теоретические основы технологии плазменного напыления: учеб. пособие по курсу «Технология конструкций из металлокомполитов» / А. Ф. Пузрякову – Москва: Изд-во Моск. гос. техн. ун-та им. Н. Э. Баумана, 2003. — 360 с. – ISBN: 5-7038-1958-X.

89. Chang, K. C. Oxidation behavior of thermal barrier coatings modified by laser remelting / K. C. Chang, W. J. Wei, C. Chen // Surf. and Coat. Technol. – 1998. – Vol. 102. – P. 197-202. – DOI: 10.1016/S0257-8972(97)00657-9.

90. Ilyushenko, A. P. Laser processing of ZrO₂ coatings / A.P. Ilyushenko, V.A. Okovity, N.K. Tolochko, et. al. // Mat. Manuf. Proc. – 2002. – Vol. 17 (2). – P. 157-167. – DOI: 10.1081/AMP-120003526.

91. Aihua, W. Laser modification of plasma-sprayed Al₂O₃-13wt.%TiO₂ coatings on a low carbon steel / W. Aihua, T. Zengyi, Z. Beidi, et. al. // Surf. and Coat. Technol. – 1992. – Vol. 52. – P. 141-144. – DOI: 10.1016/0257-8972(92)90039-D.

92. Tsai, H. L. Laser glazing of plasma-sprayed zirconia coatings / H. L. Tsai, P. C. Tsai // J. Mat. Eng. and Perf. – 1998. – Vol. 7. – P. 258-264. – DOI: 10.1361/105994998770347990.

93. Khor, K. A. Pulsed laser processing of plasma sprayed thermal barrier coatings / Khor K. A., Jana S. // J. Mat. Proc. Technol. – 1997. – Vol. 66. – P. 4-8. – DOI: 10.1016/S0924-0136(96)02418-1.

94. Liu, Z. Crack-free surface sealing of plasma sprayed ceramic coatings using an excimer laser / Z. Liu // Appl. Surf. Sci. – 2002. – Vol. 186. – P. 135-139. – DOI: 10.1016/S0169-4332(01)00613-4.

95. Спиридонов, Н. В. Получение износостойких покрытий из керамики высокотемпературным напылением с последующей лазерной обработкой / Н.В. Спиридонов, Н.И. Луцкою – Машиностроение: республиканский межведомственный сборник, редкол.: П. И. Ящерицын (гл. ред.) и др. – Минск: Высшейш. школа, 1984. – Вып. 9. – С. 99-101.

96. Wang, Y. Laser surface remelting of plasma sprayed nanostructured Al_2O_3 –13wt% TiO_2 coatings on titanium alloy / Y. Wang, C.G. Li, W. Tian, et. al. // *Appl. Surf. Sci.* – 2009. – Vol. 255. – P. 8603-8610. – DOI: 10.1016/j.apsusc.2009.06.033.

97. Chonggui, L. Laser surface remelting of plasma-sprayed nanostructured Al_2O_3 –13 wt% TiO_2 coatings on magnesium alloy / L. Chonggui, Y. Wanga, S. Wanga, et. al. // *J. Alloys Compd.* – 2010. – Vol. 503. – P. 127-132. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.04.215.

98. Митрофанов, А. Модифицирование газотермических покрытий воздействием излучения CO_2 -лазера / А. Митрофанов, Е. А. Чащин, С. А. Балашова и др. // *Вестник ДГТУ.* – 2014. – Т. 14, № 3 (78). – С. 103-110. – DOI: 10.12737/5714.

99. Ibrahim, A. Excimer Laser Surface Treatment of Plasma Sprayed Alumina—13% Titania Coatings / A. Ibrahim, H. Salem and S. Sedky // *Surf. and Coat. Technol.* – 2009. – Vol. 203. – P. 3579-3589. – DOI: 10.1016/j.surfcoat.2009.05.034.

100. Безотосный, В.В. Модификация структуры металлических пленок излучением твердотельного лазера с диодной накачкой для повышения выходных параметров мощных лазерных диодов / В.В. Безотосный, В.Ю. Бондарев, В.И. Коваленко и др. // *Квантовая Электроника.* – 2007. – Т. 37(11). – С.1055-1059.

101. Заведеев, Е.В. Образование наноструктур при лазерной абляции серебра в жидкостях / Е.В. Заведеев, А.В. Петровская, А.В. Симакин и др. // *Квантовая электроника.* – 2006. – Т. 36 (10). – С. 978-980.

102. Изгалиев, А.Т. Образование сплава наночастиц Au и Ag при лазерном облучении смеси их коллоидных растворов / А.Т. Изгалиев, А.В. Симакин, Г.А. Шафеев // *Квантовая электроника.* – 2004. – Т. 34 (1). – С. 47-50.

103. Giorgetti, E. Production and photofragmentation of Au nanoparticles by 355 nm picosecond radiation / E. Giorgetti, A. Giusti, F. Giammanco, et. al. // *Optics and Spectroscopy.* 2009. – V. 107 (3). – P. 474-479. – DOI: 10.1134/S0030400X09090288.

104. Blandin, P. Femtosecond laser fragmentation from water-dispersed microcolloids: toward fast controllable growth of ultrapure Si-based nanomaterials for biological applications / P. Blandin, K. A. Maximova, M. B. Gongalsky, et. al. // *J. Mater. Chem. B.* 2013. – V.1. – P. 2489-2495. – DOI: 10.1039/C3TB20285B.

105. Meunier, M. Modeling the influence of the porosity of laser-ablated silicon films on their photoluminescence properties / M. Meunier, J.-S. Bernier, J.-P. Sylvestre, et. al. // *Appl. Surf. Sci.* – 2008. – V. 254. – P. 2771-2775. – DOI: 10.1016/j.apusc.2007.10.016.

106. Svrcek, V. Blue luminescent silicon nanocrystals prepared by ns pulsed laser ablation in water / V. Svrcek, T. Sasaki, Y. Shimizu, et. al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – V. 89. – P. 213113. – DOI: 10.1063/1.2397014.

107. Svrcek, V. Ambient-stable blue luminescent silicon nanocrystals prepared by nanosecondpulsed laser ablation in water / V. Svrcek, D. Mariotti and M. Kondo // *Opt. Express.* – 2009. – V.17. – P. 520-527. – DOI: 10.1364/OE.17.000520.

108. Yang S., Polycrystalline Si nanoparticles and their strong aging enhancement of blue photoluminescence / S. Yang, W. Cai, H. Zeng, et. al. // *J. Appl. Phys.* 2008. – V. 104 (2). – P. 023516 - 023516-5. – DOI: 10.1063/1.2957053.

109. Li, X. Fabrication of crystallinesilicon spheres by selective laser heating in liquid medium / X. Li, A. Pyatenko, Y. Shimizu, et. al. // *Langmuir.* – 2011. – V. 27. – P. 5076-5080. – DOI: 10.1021/la200231f.

110. Головань, Л.А. АСМ-исследования наночастиц, формирующихся при модифицировании поверхности кремния фемтосекундными лазерными импульсами / Л.А. Головань, И.О. Джунь, А.Е. Докукина и др. // *Известия РАН. Серия физическая.* – 2009. – Т. 73(1). – С. 43-45.

111. Zobotnov, S.V. Structural and optical properties of nanoparticles formed by laser ablation of porous silicon in liquids: Perspectives in biophotonics / S.V. Zobotnov, D.A. Kurakina, F.V. Kashaev, et. al. // *Quantum Electronics.* – 2020. – V. 50 (1). – P. 69-75. – DOI: 10.1070/QEL17208.

112. Zobotnov, S. V. Nanoparticles Produced via Laser Ablation of Porous Silicon and Silicon Nanowires for Optical Bioimaging / S. V. Zobotnov, A. V. Skobelkina, E. A. Sergeeva, et. al. // *Sensors.* – 2020. – V. 20. – P. 4874. – DOI: 10.3390/s20174874.

113. Hamad, S. Femtosecond ablation of silicon in acetone: tunable photoluminescence from generated nanoparticles and fabrication of surface nanostructures / S.

Hamad, G.K. Podagatlapalli, V.S. Vendamani, et. al. // J Phys Chem C – 2014. – V. 118. – P. 7139–7151. – DOI: 10.1021/jp501152x.

114. Chen, L. Tuning optical nonlinearity of laser-ablation-synthesized silicon nanoparticles via doping concentration / L. Chen, X.F. Jiang, Z. Guo, et. al. // J Nanomater. – 2014. – Vol. 25. – P. 1–7. – DOI: 10.1155/2014/652829

115. Bauerle, D. Laser-Induced Fabrication and Processing of Semiconductors: Recent Developments / D. Bauerle // Phys. Stat. Sol. (a). – 1998. – V. 166 (2). – P. 543–554. – DOI: 10.1002/(sici)1521-396x(199804)166:2<543::aid-pssa543>3.0.co;2-p.

116. Batishche, S. Phase structural transitions in polycrystalline silicon layers on monocrystalline silicon under the action of nanosecond-duration laser radiation / S.A. Batishche, A.V. Demchuk, A.A.Kuz'mak, et al. // Phys Chem Mech Surf. – 1992. – Vol. 8 (1). – P. 71–81.

117. Dittrich, Th. Selective laser induced melting of ultrathin nanoporous silicon layers / Th. Dittrich, I. Sieber, W. Henrion yet al. // Appl. Phys. A. – 1996. – V. 63. – P. 467–470. – DOI: 10.1007/BF01571675.

118. Левич, В.Г. Физико-химическая гидродинамика / В.Г. Левич. – изд. 2-е, доп. и перераб. – Москва: Физматгиз, 1959. – 700 с. – ISBN: 978-5-4475-1568-3.

119. Дерягин, Б.В. Исследование движения воды под влиянием температурного градиента. Сборник, посвященный 70-летию академика А.Ф. Иоффе / Б.В. Дерягин, М.К. Мельникова. – Москва: Изд-во АН СССР, 1950. – 482 с.

120. Young, N.O. The motion of bubbles in a vertical temperature gradient / N.O. Young, J.S. Goldstein, M.J. Block // J. Fluid Mech. – 1959. – Vol. 6 (3). – P. 350–356. – DOI: 10.1017/S0022112059000684.

121. Ярмач, Ю.Ю. Лазерная технология / Ю.Ю. Ярмач. – Вильнюс: Ин-т физики АН ЛитССР, 1988. – 168 с.

122. Кузнецов, В.М. О движении газовых пузырьков в жидкости под действием градиента температуры / В.М. Кузнецов, Б.А. Луговцов, Е.И. Шер // Журнал прикладной механики и технической физики. – 1966. – Т.1 – С. 124–126.

123. Culpin, M.F. The Viscosity of Liquid Indium and Liquid Tin / M.F. Culpin // Proc. Phys. Soc. B. – 1957. – Vol. 70 – P. 1069-1078 – DOI: 10.1088/0370-1301/70/11/307.

124. Rayleigh, L. On the pressure developed in a liquid during the collapse of a spherical cavity / Rayleigh Lord // Physical Magazine. – 1917. – Vol. 34 (200). – P. 94-98. – DOI: 10.1080/14786440808635681.

125. Перник, А.Д. Проблемы кавитации / А.Д. Перник – 2-е изд., доп. и испр. – Ленинград: Судостроение, 1966. – 439 с.

126. Зельдович, Я.Б. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. / Я.Б. Зельдович, Ю.П. Райзер – 2-е изд., доп. – Москва: Наука, 1966. – 688 с.

127. Нигматулин, Р.И. Динамика многофазных сред. Часть 1. / Р.И. Нигматулин. – Москва: Наука. – 1987. – 464 с.

128. Григорьев, И.С. Физические величины: Справочник / А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский и др.; под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. – Москва: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.

129. Забабахин, Е.И. Явление неограниченной кумуляции / Е.И. Забабахин, И.Е. Забабахин. Отв. ред. [и авт. предисл.] Я. Б. Зельдович; АН СССР, Отд-ние общ. физики и астрономии. – Москва: Наука, 1988. – 171 с. – ISBN: 5-02-000066-3.

130. Gronvold, F. Heat capacity of indium from 300 to 1000 K / F. Gronvold // J. therm. anal. – 1978. – Vol. 13. – P. 419-428. – DOI: 10.1007/BF01912382.

131. Тихонов, А.Н. Уравнения математической физики: Учеб. пособие для вузов / А.Н. Тихонов, А.А. Самарский. – 5-е изд., стер. – Москва: Наука, 1977. – 263 с.

132. Peralta-Martinez, M.V. A Novel Instrument for the Measurement of the Thermal Conductivity of Molten Metals. Part II: Measurements / M.V. Peralta-Martinez, M.J. Assael, M.J. Dix, et. al. // Int. J. Thermophysics. – 2006. – Vol. 27 (3). – P. 681-698. – DOI: 10.1007/s10765-006-0057-y.

133. Duggin, M.J. The thermal conductivities of liquid lead and indium / M.J. Duggin // *J. Phys. F: Metal Phys.* – 1972. – Vol. 2. – P. 433-440. – DOI: 10.1088/0305-4608/2/3/012.

134. Goldratt, E. Experimental test of the Wiedemann-Franz law for indium / E. Goldratt, A.J. Greenfield // *J. Phys. F: Metal Phys.* – 1980. – Vol. 10. – P. L95-L99. – DOI: 10.1088/0305-4608/10/3/001

135. Ho, C.Y. Thermal Conductivity of the Elements / C.Y. Ho, R.W. Powell, P.E. Liley // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 1972/ – Vol. 1. – P. 279-421 – DOI: 10.1063/1.32531001.

136. Touloukian, Y.S. Thermal conductivity: metallic elements and alloys in Thermophysical Properties of Matter. Vol. 1. / Y.S. Touloukian, R.W. Powell, C.Y. Ho, et. al. – New York: IFI/Plenum Press, 1970. – 1529.

137. Bor, J. The optical properties of indium, gallium and thallium / J. Bor, C. Bartholomew // *Proc. Phys. Soc.* – 1967. – Vol. 90 (4). – P. 1153-1157 – DOI: 10.1088/0370-1328/90/4/325.

138. Mathewson, A. G. The optical absorption of indium / A. G. Mathewson, H. P. Myers // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1972. – Vol. 5. – P. 2503-2510 – DOI: 10.1088/0022-3719/5/17/024.

139. Ландау, Л.Д. Теоретическая физика. Том VI. Гидродинамика / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – Москва: Наука, 1988. – 736 с.

140. Rethfeld, B. Modelling ultrafast laser ablation / B. Rethfeld, D. S. Ivanov, M. E. Garcia, et. al. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2017. – V. 50 (19). – P. 193001. – DOI: 10.1088/1361-6463/50/19/193001.

141. Ivanov, D. S. Numerical investigation of ultrashort laser-ablative synthesis of metal nanoparticles in liquids using the atomistic-continuum model / D. S. Ivanov, T.Izgin, A. N. Maiorov, et al. // *Molecules.* – 2020. – V. 25(1). – P. 67. – DOI: 10.3390/molecules25010067.

142. Anisimov, S. I. Ablated matter expansion and crater formation under the action of ultrashort laser pulse / S. I. Anisimov, V. V. Zhakhovskii, N. A. Inogamov, et. al.

// J. Exp. Theor. Phys. – 2006. – Vol. 103 (2). – P. 183–197. – DOI: 10.1134/S1063776106080024.

143. Petrov, Yu.V. Equation of state of matter irradiated by short laser pulse and geometry of spalled cupola / Yu.V. Petrov, V.V. Zhakhovskii, N.A. Inogamov, et. al. // Proc. SPIE. – 2008. – Vol. 7005 – P. 70051W-1-70051W-12. – DOI: 10.1117/12.782612.

144. Upadhyay, A. K. Ablation by ultrashort laser pulses: atomistic and thermodynamic analysis of the processes at the ablation threshold / A.K. Upadhyay, N.A. Inogamov, B. Rethfeld and H.M. Urbassek // Phys. Rev. B. – 2008. – Vol. 78 (4). – P. 045437. – DOI: 10.1103/PhysRevB.78.045437.

145. Agranat, M. B. Dynamics of plume and crater formation after action of femtosecond laser pulse / M.B. Agranat, S.I. Anisimov, S. I. Ashitkov, et. al. // Appl. Surf. Sci. – 2007. – Vol. 253 – P. 6276–6282. – DOI: 10.1016/j.apsusc.2007.01.077.

146. Inogamov, N. A. Nanospallation induced by an ultrashort laser pulse / N.A. Inogamov, V.V. Zhakhovskii, S.I. Ashitkov, et. al. // J. Exp. Theor. Phys. – 2008. – Vol. 107. – P. 1-19. – DOI: 10.1134/S1063776108070017.

147. Zhakhovskii, V. V. Molecular-dynamics simulation of rarefaction waves in media that can undergo phase transitions / V.V. Zhakhovskii, K. Nishihara, S.I. Anisimov and N.A. Inogamov // JETP Lett. – 2000. – Vol. 71 (4). – P. 167–172. – DOI: 10.1134/1.568306.

148. Cuadros, F. Determination of Lennard-Jones interaction parameters using a new procedure / F. Cuadros, I. Cachadina, W. Ahumada. // Mol. Eng. 1996. – V. 6. – P. 319-325. – DOI: 10.1007/BF01886380.

149. Stillinger, F.H. Computer simulation of local order in condensed phases of silicon / F.H. Stillinger and T.A. Weber // Physical Review B. – 1985. – Vol. 31. – P. 5262-5271. – DOI:10.1103/physrevb.31.5262.

150. Tersoff, J. New empirical approach for the structure and energy of covalent system / J. Tersoff. // Phys.Rev. B. – 1988. – V. 37. – P. 6991-7000. – DOI: 10.1103/PhysRevB.37.6991.

151. Colla, Th. J. Visualization of ke V-ion induced spikes in metals / Th. J. Colla, H. M. Urbassek // *Radiat. Eff. Defects Solids.* – 1997. – V. 142. – P. 439-447. – DOI: 10.1080/10420159708211625.

152. Афанасьев, Ю.В. Моделирование абляции металлов ультракороткими лазерными импульсами / Ю.В. Афанасьев, Н.Н. Демченко, И.Н. Завестовская и др. // *Известия РАН. Серия физическая* – 1999. – Т. 63 (4). – С. 667-676.

153. Afanasiev, Yu.V. Extended two-temperature model of laser ablation of metals / Yu.V. Afanasiev, B.N. Chichkov, N. N. Demchenko, et. al. // *Proc. of SPIE. High Power Laser Action III.* – 2000. – Vol. 4065. – P. 349-354. – DOI: 10.1117/12.407320.

154. Taylor, L.L. Integrating two-temperature and classical heat accumulation models to predict femtosecond laser processing of silicon / L.L. Taylor, R.E. Scott, and J. Qiao // *Opt. Mater. Express.* – 2018. – Vol. 8 (3). – P. 648-658. – DOI: 10.1364/OME.8.000648.

155. Morita, M. Growth of native oxide on a silicon surface / M. Morita, T. Ohmi, E. Hasegawa, et. al. // *J. Appl. Phys.* – 1990. – Vol. 68. – P. 1272–1281. – DOI: 10.1063/1.347181.

156. Munetoh, S. Interatomic potential for Si–O systems using Tersoff parameterization / S. Munetoh, T. Motooka, K. Moriguchi, et. al. // *Comput. Mater. Sci.* – 2007. – Vol. 39 (2). – P. 334-339. – DOI: 10.1016/j.commat.2006.06.010.

157. Herino, R. Porosity and Pore Size Distributions of Porous Silicon Layers / R. Herino, G. Bomchil, K. Barla, et. al. // *J. Electrochem. Soc.* – 1987. – Vol. 134. – P. 1994-2000. – DOI: 10.1149/1.2100805.

158. Green, M. A. Self-consistent optical parameters of intrinsic silicon at 300 K including temperature coefficients / M. A. Green // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* – 2008. – Vol. 92 – P. 1305–1310. – DOI: 10.1016/j.solmat.2008.06.009.

159. Bristow, A. D. Two-photon absorption and Kerr coefficients of silicon for 850-2200 nm / A.D. Bristow, N. Rotenberg, H.M. Van Driel // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – V. 90. – P. 191104. – DOI: 10.1063/1.2737359.

160. Gayvoronsky, V. Ya. Enhancement of two-photon absorption in anisotropic mesoporous silicon. / V.Ya. Gayvoronsky, M.A. Kopylovsky, Y.V. Gromov, et. al. // *Laser Phys. Lett.* – 2008. – V. 5. – P. 894-897. – DOI: 10.1002/lapl.200810080.
161. Garcia, H. Phonon-assisted two-photon absorption in the presence of a dc-field: the nonlinear Franz–Keldysh effect in indirect gap semiconductors / H. Garcia, R. Kalyanaraman // *J. Phys. B.* – 2006. – V. 39 (12). – P. 2737-2746. – DOI: 10.1109/CLEO.2006.4628477.
162. Golovan, L.A. Nonlinear-Optical Properties of Porous Silicon Nanostructures / L. A. Golovan and V. Yu. Timoshenko // *J. Nanoelectron. Optoelektron.* – 2013. – V. 8 (3). – P. 223-239. – DOI: 10.1166/jno.2013.1473.
163. Shokee, L. Thermodynamics and kinetics of silicon under conditions of strong electronic excitation / L. Shokee, and P. K. Schelling // *J. Appl. Phys.* – 2011. – Vol. 109. – P. 073503. – DOI: 10.1063/1.3554410.
164. Lipp, V.P. On the interatomic interaction potential that describes bond weakening in classical molecular-dynamic modelling / V.P. Lipp, D.S. Ivanov, B. Rethfeld, and M.E. Garcia // *J. Opt. Technol.* – 2014. – Vol. 81. – P. 254-255. – DOI: 10.1364/JOT.81.000254.
165. Zijlstra, E.S. Femtosecond laser-induced bond breaking and structural modifications in silicon, TiO₂, and defective graphene: an ab initio molecular dynamics study / E.S. Zijlstra, T. Zier, B. Bauerhenne, et. al. // *Appl. Phys. A.* – 2014. – Vol. 114. – P. 1-9. – DOI: 10.1007/s00339-013-8080-x.
166. Kempkes, M. Ultrafast nonthermal NV center formation in diamond / M. Kempkes, T. Zier, K. Singer, and M.E. Garcia // *Carbon.* – 2021. – Vol. 174 (2). – P. 524–530. – DOI: 10.1016/j.carbon.2020.12.062.
167. Bauerhenne, B. Self-learning method for construction of analytical interatomic potentials to describe laser-excited materials / B. Bauerhenne, V.P. Lipp, T. Zier, et. al. // *Phys. Rev. Lett.* – 2020. – Vol. 124 (8). – P. 085501. – DOI: 10.1103/PhysRevLett.124.085501.

168. Ivanov, D.S. Combined atomistic-continuum modelling of short-pulse laser melting and disintegration of metal films / D.S. Ivanov and L.V. Zhigilei // *Phys. Rev. B.* – 2003. – Vol. 68 (6). – P. 064114. – DOI: 10.1103/PhysRevB.68.064114.

169. Anisimov, S.I. Electron emission from metal surfaces exposed to ultrashort laser pulses / S.I. Anisimov, B.L. Kapeliovich, and T.L. Perel'man // *Sov. Phys. JETP.* – 1974. – Vol. 39 (2). – P. 375-377.

170. Ivanov, D.S. Experimental and theoretical investigation of periodic nanostructuring of Au with UV laser near the ablation threshold / D.S. Ivanov, V.P. Lipp, A. Blumenstein, et. al. // *Phys. Rev. Appl.* – 2015. – Vol. 4. – P.064006. – DOI: 10.1103/PhysRevApplied.4.064006.

171. Shih, C.-Y. Two mechanisms of nanoparticle generation in picosecond laser ablation in liquids: the origin of the bimodal size distribution / C.-Y. Shih, R. Streubel, J. Heberle, et. al. // *Nanoscale.* – 2018. – Vol. 10 (15). – P. 6900–6910. – DOI: 10.1039/C7NR08614H.

172. Inogamov, N.A. Hydrodynamic and molecular-dynamics modeling of laser ablation in liquid: from surface melting till bubble formation / N.A. Inogamov, V.A. Khokhlov, Y.V. Petrov, and V.V. Zhakhovsky // *Opt Quant Electron.* – 2020. – Vol. 52. – P. 63. – DOI: 10.1007/s11082-019-2168-2.

173. Van Driel, H.M. Kinetics of high-density plasmas generated in Si by 1.06- and 0.53- μm picosecond laser pulses / H.M. van Driel // *Phys. Rev. B.* – 1987. – Vol. 35. – P. 8166-8176. – DOI: 10.1103/physrevb.35.8166.

174. Lipp, V.P. Atomistic-continuum modeling of short laser pulse melting of Si targets / V.P. Lipp, B. Rethfeld, M.E. Garcia, and D.S. Ivanov // *Phys. Rev. B.* – 2014. – Vol. 90. – P. 245306-1-245306-17. – DOI: 10.1103/PhysRevB.90.245306.

175. Gan, Y. A hybrid method for integrated atomistic-continuum simulation of ultrashort-pulse laser interaction with semiconductors / Y. Gan, and J.K. Chen // *Comput. Phys. Commun.* – 2012. – Vol. 183. – P. 278-284. – DOI: 10.1016/j.cpc.2011.10.002.

176. Chen, J.K. Numerical investigation of ultrashort laser damage in semiconductors / J.K. Chen, D.Y. Tzou, and J.E. Beraun // *Int. J. Heat Mass Transf.* – 2005. – Vol. 48. – P. 501–509. – DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2004.09.015.

177. Venkat, P. Three-temperature modeling of laser-induced damage process in silicon / P. Venkat and T. Otobe // *Appl. Phys. Exp.* – 2022. – Vol. 15. – P. 041008. – DOI: 10.48550/arXiv.2202.01964.

178. Gnilitzkiy, Ia. Mechanisms of high-regularity periodic structuring of silicon surface by sub-MHz repetition rate ultra-short laser pulses / Ia. Gnilitzkiy, V. Gruzdev, N.M. Bulgakova // *Appl. Phys. Lett.* – 2016. – Vol. 109. – P. 143101-5. – DOI: 10.1063/1.4963784.

179. Lipp, V.P. Solving a system of differential equations containing a diffusion equation with nonlinear terms on the example of laser heating in silicon / V.P. Lipp, B. Rethfeld, M.E. Garcia, D.S. Ivanov // *Appl. Sci.* – 2020. – Vol. 10. – P. 1853. – DOI: 10.3390/app10051853.

180. Wang, T.-Y. 3D Thermal-ADI: an efficient chip-level transient thermal simulator / T.-Y. Wang, Yu-M. Lee, and C. C.-P. Chen // *ISPD '03: Proceedings of the 2003 international symposium on Physical design.* 2003. – P. 10–17. – DOI: 10.1145/640000.640007.

181. Zhigilei, L.V. Atomistic modeling of short pulse laser ablation of metals: connections between melting, spallation, and phase explosion / L.V. Zhigilei, Z. Lin, and D.S. Ivanov // *J. Phys. Chem. C.* – 2009. – Vol. 113. – P. 11892–11906. – DOI: 10.1021/jp902294m.

182. Petrov, Y.V. Thermal conductivity of condensed gold in states with the strongly excited electron subsystem / Y.V. Petrov, N.A. Inogamov, S.I. Anisimov, et. al. // *J. Phys. Conf. Ser.* – 2015. – Vol. 653. – P. 012087. – DOI: 10.1088/1742-6596/653/1/012087.

183. Ivanov, D.S. Ultrafast laser ablation of gold in liquids: effect of laser pulse overlap-induced surface porosity on size distribution of formed nanoparticles / D.S. Ivanov, S.M. Klimentov, A.N. Mayorov, et. al. // *Appl. Surf. Sci.* – 2023. – Vol. 643. – P. 158662. – DOI: 10.1016/j.apsusc.2023.158662.