

М. П. Анисимов, О. О. Петрова-Богданова, А. М. Бакланов

Конструкторско-технологический институт
научного приборостроения СО РАН
ул. Русская, 41, Новосибирск, 630058, Россия

Институт химической кинетики и горения СО РАН
ул. Институтская, 3, Новосибирск, 630090, Россия

E-mail: anisimovmp@mail.ru; petrovabogdanovaoo@mail.ru;
anatoli@kinetics.nsc.ru

ПОВЕРХНОСТИ СКОРОСТЕЙ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ ПРИ АБЛЯЦИИ ТВЕРДОФАЗНОГО ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ*

Приводятся экспериментальные результаты для лазерной абляции в полиметилметакрилате под действием лазерных импульсов. Выполнено схематичное построение поверхностей скорости зародышеобразования для абляции стекла и продуктов лазерной абляции. Из результатов следует, что применение одноканальной версии теории нуклеации является ошибочным для описания скоростей зародышеобразования в стекле и в продуктах абляции, где реализуются несколько каналов зародышеобразования.

Ключевые слова: лазерная абляция, нуклеация, поверхности скоростей зародышеобразования.

Введение

Термин «абляция» (от лат. *ablatio* – отнятие, устранение) означает удаление (унос) макроскопического количества материала с поверхности или из объема твердого тела [1; 2]. Термин является междисциплинарным и появился задолго до появления лазеров для обозначения удаления вещества, например, в электрическом разряде, потоке горячего газа, плазмы и т. д. Лазерная абляция возникает при поглощении материалом энергии лазерного излучения. Абляция может возникать в вакууме или инертной среде. Результатом лазерной абляции является формирование парогазового (пароплазменного) облака продуктов абляции [3]. Близким по физическому смыслу, но не относящимся к лазерной абляции, является механическое разрушение (разрыхление) под действием

поглощения энергии, например, в результате соударения тел.

Целью настоящей работы является рассмотрение возможности построения поверхностей скорости (вероятностей) генерации зародышей новой фазы в твердой фазе (стекле) и в продуктах абляции. Обе эти проблемы значимы, а иногда имеют ключевое значение для широкого спектра технологий. Применение поверхностей скорости зародышеобразования перспективно для графической визуализации кинетики зародышеобразования при лазерной абляции на стеклах, что позволит, на наш взгляд, получить уверенность в том, что описание зародышеобразования при такой абляции является в достаточной мере адекватным и полным.

Изучение лазерной абляции проводится более 50 лет, после изобретения в 1960 г.

* Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 11-03-00049-а.

первого лазера, когда и возникла необходимость разработки компонентов оптических систем, стойких к облучению мощным лазерным излучением [4]. Представление об истории исследований лазерной абляции можно получить в монографиях [5; 6]. С тех пор круг приложений непрерывно растет, это связано с развитием новых лазерных систем. При испарении материала лазерным излучением можно получить пленки нанометровой толщины, которые другими методами получить не удастся. В последние десять лет наблюдается повышенный интерес к лазерной абляции как одному из способов получения нанотрубок, нановолокон и наночастиц [2]. Современное состояние исследований стекол представлено в большом количестве публикаций, например в работах [7; 8] и др. Однако научные представления о кинетике зародышеобразования в стеклах еще не получили достаточного развития.

Построение поверхностей скоростей нуклеации над диаграммами фазовых равновесий

Практически очевидно, что поверхности скоростей нуклеации «восстают» из линий фазовых равновесий, представляя поле скоростей зародышеобразования над областью существования метастабильных состояний исходной фазы в интервале условий от равновесия фаз до спиноподобного распада. В ряде публикаций, например [9], обсуждается идея построения поверхностей скоростей зародышеобразования над P - T диаграммами равновесия фаз, где P – давление, а T – температура среды. В недавней работе [10] сформулирован современный набор правил, который позволяет строить такие поверхности. Алгоритмы построения поверхностей скорости зародышеобразования (нуклеации) достаточно подробно представлены в статьях [10; 11] и др.

Общеизвестно, что равенство химических потенциалов фаз, соответствующее фазовому переходу первого рода, не приводит к возникновению этого перехода. Обычно на первом шаге возникают метастабильные состояния исходной фазы, поскольку требуется некоторый избыток свободной энергии Гиббса, идущей на создание поверхностной энергии границы раздела. Это означает, что исходная система сначала перегревается или переохлаждается, прежде чем возникнут

стационарные условия для равновесной смены фаз. Вероятность зародышеобразования при воздействии лазерного, теплового или механического импульса можно представить в виде поверхностей скорости нуклеации. Рассмотрим кинетику процесса более подробно, например, для пара, возникшего в результате абляции, используя правила, приведенные в работе [10].

Как показано в работе [12], в окрестности тройной точки возникают два канала (две поверхности скоростей) зародышеобразования в пересыщенном паре. На рис. 1 представлены эти поверхности для капель (светло-серый цвет) и для кристаллических кластеров (темно-серый цвет). Начальное состояние пара схематично обозначено точкой A' . Примем, что возникший пар охлаждается в соответствии с траекторией $A'mn$ в пространстве переменных PT . В паре возникает пересыщение, и начинается зародышеобразование новой фазы (кристаллических зародышей) в окрестности точки m . Поверхность скоростей генерации таких зародышей заходит в область существования жидкокапельных зародышей (показана пунктирным продолжением в область давлений выше тройной точки, t). Скорость нуклеации в области существования пара (линия $A'm$) остается равной нулю до точки m . Далее скорость нуклеации растет, что схематично отображается кривой mJ_s , представляющей след на поверхности скоростей от участка траектории системы, mn . Скорости J_s соответствует температура T_1 .

На рис. 2 схематично представлен фрагмент диаграммы фазовых равновесий с тройной точкой. Линия v_1tc – линия равновесия пар-жидкость, включающая участок метастабильных равновесий v_1t , где c – критическая точка.

Линия равновесия пар-кристалл v_2tc_2 продолжена за тройную точку до гипотетической критической точки c_2 , предложенной в работе [13]. Вязкость жидкости растет с ростом переохлаждения, что приводит к преимущественному зарождению стекла. Относительная вероятность зарождения кристалла или стекла определяется подвижностью молекул жидкости. Стёкла, в свою очередь, переходят в кристаллы при значительных охлаждениях (порядка 200–250 градусов, например, для органических соединений ряда однозамещенных соединений гексафторбензола [14]). Возникновение кри-

сталлического зародыша в переохлажденной жидкости лимитируется свободной энергией возникновения критического кластера и кинетическим фактором, определяющим возможность перескоков молекул (атомов) в положения, определяемые симметрией кристаллической решетки. Переход стекла в кристаллическую фазу, видимо, свидетельствует о достижении условий преобладания энергетической выгоды возникновения кристаллической фазы из переохлажденной жидкости (стекла), в сравнении с кинетическим фактором.

Под воздействием лазерного импульса происходит испарение кристаллической фазы и последующее охлаждение пара. На рис. 3 схематично представлены поверхности скоростей зародышеобразования после импульса энергетического воздействия на твердую фазу. Темная поверхность (и ее продолжение под светло-серой поверхностью) соответствует скорости генерации зародышей пара в кристалле, светло-серая (и ее продолжение под серой поверхностью) – возникновению жидкокапельных зародышей.

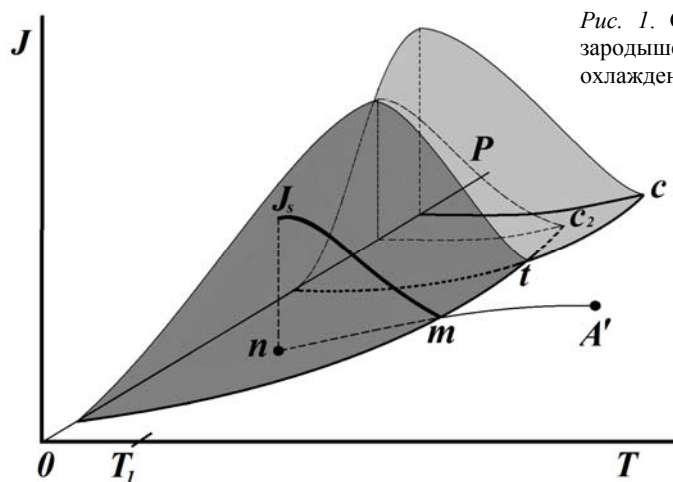


Рис. 1. Схематичная линия скоростей генерации зародышей кристаллов в пересыщенном паре при охлаждении пара из точки A'

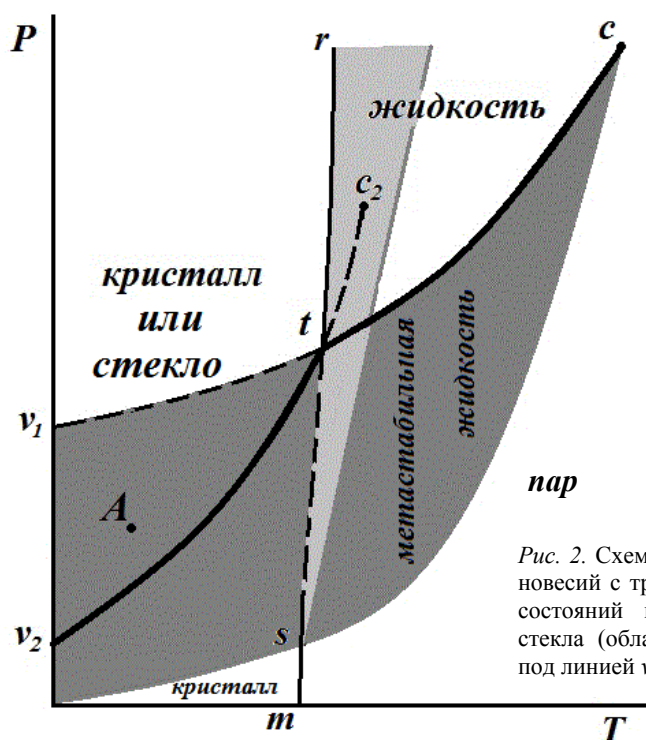
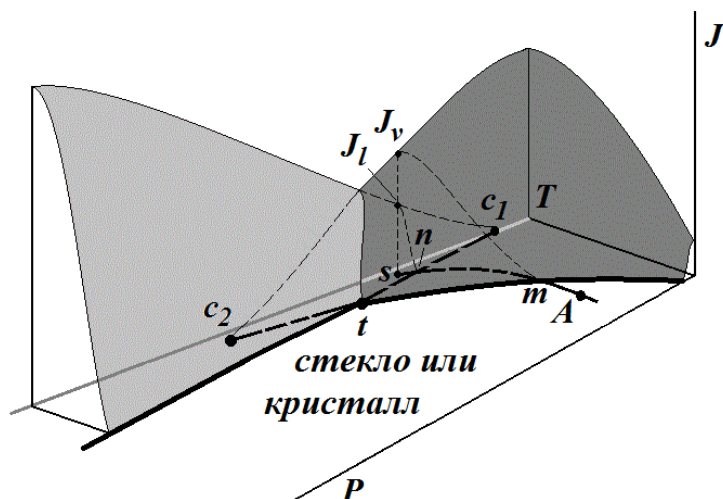


Рис. 2. Схематичный фрагмент диаграммы фазовых равновесий с тройной точкой и областями метастабильных состояний перегретого (растянутого) кристалла или стекла (область левее линии плавления-затвердевания, под линией $v_1 t$) и жидкости

Рис. 3. Поверхность скоростей зародышеобразования после воздействия лазерного, теплового или механического импульса на кристаллическую фазу



Предположим, что лазерный импульс воздействует на поверхность кристалла, начальное состояние которого соответствует точке A , на PT диаграмме (рис. 3). Температура облученной области кристалла начинает расти (условно вдоль линии $Amns$), и в освещенном пятне начинает повышаться локальное давление. При превышении равновесных значений температуры и давления (в точке t) становится возможным фазовый переход кристалл-пар. Скорость генерации зародышей пара растет от нуля (в точке m) до значения J_v , где скорость генерации зародышей пара принимает максимальное значение для данной траектории. В точке n начинается зарождение жидкокапельных зародышей в соответствии с кривой nJ . Из рис. 3 видно, что до определенного уровня энергии в импульсе следствием этого импульса является только парообразование.

Из переохлажденной жидкости, в свою очередь, могут возникнуть кристалл или стекло. Некоторое представление о топологии поверхностей скорости генерации зародышей пара и / или капелек в области существования тройной точки можно получить из рис. 3. Стекло не представляет собой отдельную фазу и не имеет, в современном представлении, линии равновесия с жидкостью или паром. Из жидкости или пара при охлаждении (или сжатии) в равновесных условиях должен зарождаться кристалл, а в неравновесном (динамическом) процессе может возникнуть стекло. Переходы стекло-кристалл еще недостаточно исследованы количественно, хотя часто наблюдаются в эксперименте.

При достаточно быстром охлаждении жидкости и / или пара частота возникновения неструктурированных зародышей (стёкол), видимо, преобладает над частотой возникновения зародышей кристаллической фазы. Топологии поверхностей скорости зародышеобразования при абляции кристаллов и стекол в первом приближении можно считать идентичными. Уточнения возможны после получения достаточно точных теоретических и эмпирических результатов.

Пар, возникший при абляции, охлаждается, что инициирует вторичную для данного процесса нуклеацию, которая сопровождается возникновением кристаллических зародышей (в качественном соответствии с рис. 1 и 3). Превышение некоторого порога абляции (точка n и выше по температуре и давлению) приводит к совместной генерации пара и зародышей жидкости. Зародыши жидкости в этом случае начинают расти в атмосфере пересыщенного пара, следствием чего является генерация жидкокапельных частиц, создающих вторую моду в распределении по размерам.

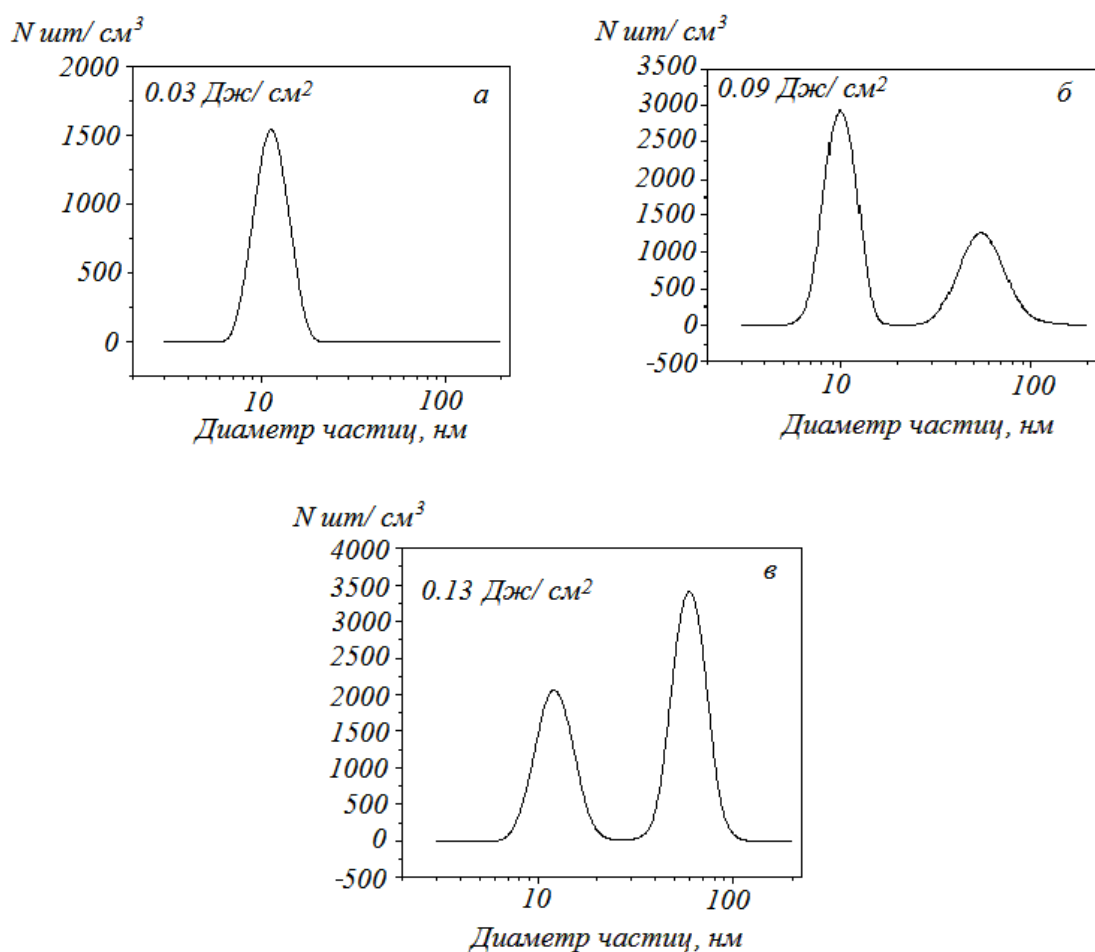
Рассмотрим пример импульсного воздействия на полиметилметакрилат в эксперименте.

Лазерная абляция полиметилметакрилата

В настоящее время лазерная абляция в полимерных стеклах изучена недостаточно полно. Больше число работ в этой области выполнено для полиимида [15], полиэтиленфталата [16], полиметилметакрилата



Рис. 4. Схема экспериментальной установки

Рис. 5. Удельное содержание частиц (N) по данным диффузионного спектрометра аэрозолей при разных плотностях энергии в лазерном пучке

(ПММ) [17]. Полимеры часто используются в электронной технологии: полиимид, полиметилметакрилат и другие акрилаты – как диэлектрики, полиэтиленфталат – как основа для лент и т. д.

На рис. 4 показана схема экспериментальной установки. Полиметилметакрилатовая мишень диаметром 20 мм помещалась в кювету, сквозь которую прокачивался азот со скоростью 1л/мин. Кювета представляла

собой кварцевую трубку диаметром 25 мм. Облучение мишени проводилось с помощью CO₂-лазера с длительностью импульса 0,5 мкс при разных значениях мощности в импульсе. Мощность оставалась постоянной в одной серии импульсов. Площадь облучаемой поверхности составила $\sim 0,6 \text{ см}^2$. Максимальная энергия импульса составляла 0,16 Дж. Под воздействием лазерного излучения в кювете происходила сублимация твердого тела и генерация наночастиц. Возникающие частицы уносились потоком газа. В отдельных случаях морфологию и размер наночастиц исследовали с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Более оперативно распределение частиц по размерам измерялось при помощи диффузионного счетчика аэрозоля (ДСА) [18] в диапазоне размеров от 3 до 200 нм (рис. 5). На рис. 5, *a* показан одномодовый спектр распределения частиц по размерам, полученный при низкой плотности энергии лазерного пучка ($0,03 \text{ Дж/см}^2$). Бимодальные распределения частиц (рис. 5, *б*, *в*) получены при более высоких плотностях энергии лазерного пучка. Можно легко обнаружить, что с ростом плотности энергии лазерного излучения увеличивается доля крупной моды.

Как видно из рис. 3, при достаточной большой плотности энергии должны возникать зародыши пара и капель. Авторы работ [19–21] полагают, что мелкие частицы образуются за счет конденсации пара. Очевидно, что температура возникшего при абляции пара падает в газовой атмосфере, что приводит к его пересыщению и генерации наночастиц. Учитывая различающуюся вероятность аккомодации молекул пара на кластерах, можно обоснованно предположить, что скорость роста капель и кристаллов будет различаться, что приведет, по аналогии с экспериментами в работе [12], к двухмодовому распределению по размерам частиц, возникших из продуктов абляции стекол, что может служить объяснением появления двухмодовых спектров на рис. 5, *б*, *в*.

Выводы

Малая мощность лазерного импульса при абляции полиметилметакрилата приводит к генерации паровых зародышей (условия соответствуют началу участка кривой *ms* на

рис. 3). Возникающая паровая фаза пересыщается, и генерируются зародыши кристаллов в соответствии с линией *mJ_l* (см. рис. 1). Можно предполагать, что этому соответствует распределение частиц от лазерного импульса с плотностью энергии $0,03 \text{ Дж/см}^2$ (см. рис. 5, *a*).

Дополнительным каналом нуклеации является генерация жидкокапельных зародышей при абляции, как это показано на рис. 3 линией *nJ_v*. В этом случае возникает вторая мода в распределении наночастиц (см. рис. 5, *б*, *в*). Достаточно очевидно, что применение одноканальной версии теории нуклеации является ошибочным для описания нуклеации с двумя каналами зародышеобразования, возникающей при абляции стекол.

Список литературы

1. Либенсон М. Н., Шандыбина Г. Д., Шахмин А. Л. Химический анализ продуктов лазерной абляции наносекундного диапазона // ЖТФ. 2000. Т. 70, вып. 9. С. 124–127.
2. Phipps C. Laser Ablation and its Applications. Springer Science, Business Media LLC, 2007. 586 p.
3. Анисимов С. И., Лукьянчук Б. С. Избранные задачи теории лазерной абляции // Успехи физических наук. 2002. Т. 172, № 3. С. 301–333.
4. Maiman T. H. Stimulated Optical Radiation in Ruby // Nature. 1960. Vol. 187 (4736). P. 493–494.
5. Анисимов С. И. и др. Действие излучения большой мощности на металлы / Под ред. А. М. Бонч-Бруевича, М. А. Ельяшевича. М.: Наука, 1970.
6. Riedy J. F. Effects of High-Power Laser Radiation. N. Y.: Academic Press, 1971.
7. Cammarota C., Biroli G. Random Pinning Glass Transition: Hallmarks, Mean-Field Theory and Renormalization Group Analysis // J. Chem. Phys. 2013. Vol. 138. P. 12A547.
8. Franz S., Jacquin H., Parisi G., Urbani P., Zamponi F. Static Replica Approach to Critical Correlations in Glassy Systems // J. Chem. Phys. 2013. Vol. 138. P. 12A540.
9. Anisimov M. P., Hopke P. H. Nucleation Rate Surface Topologies for Binary Systems // J. Chem. Phys. B. 2001. Vol. 105. No. 47. P. 11817–11822.
10. Фоминых Е. Г., Петрова-Богданова О. О., Анисимов М. П. Многолистные по-

верхности скоростей нуклеации пара для случая полиморфных энантиотропных переходов в конденсате // Вестн. Новосиб. гос. ун-та. Серия: Физика. 2012. Т. 7, № 3. С. 67–77.

11. Анисимов М. П., Фоминых Е. Г., Петрова-Богданова О. О. Примеры полупирического построения поверхностей скорости нуклеации для систем с монотропными полиморфными фазовыми переходами // ЖФХ. 2013. Т. 87, № 2. С. 256–261.

12. Anisimova L., Hopke P. K., Terry J. Two Channel Vapor Nucleation in the Vicinity of the Triple Point // J. Chem. Phys. 2001. Vol. 114. No. 22. P. 9852–9855.

13. Анисимов М. П., Фоминых Е. Г. и др. Элементы топологии области существования метастабильных состояний двухкомпонентного пара // ЖФХ. 2010. Т. 84 (3). С. 71–77.

14. Пауков И. Е., Лаврентьева М. Н., Анисимов М. П. Теплоемкость при низких температурах, фазовые переходы, энтропия и энтальпия C_6F_5NH // ЖФХ. 1969. Т. 43, № 11. С. 2730–2733.

15. Химическая энциклопедия. М.: Большая российская энциклопедия, 1995. Т. 4. С. 15.

16. Bäuerle D. Laser Processing and Chemistry. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2000. 588 p.

17. Пулянкевич А. Н. Просвечивающая электронная микроскопия. Киев: Наук. дум., 1975.

18. Ankilov A., Baklanov A. et al. Comparison of the Novosibirsk Automated Diffusion Battery with the Vienna Electro Mobility Spectrometer // Aerosol Sci. 1991. Vol. 22. P. 325–328.

19. Булгаков А. В., Булгакова Н. М. Тепловая модель импульсной лазерной абляции в условиях образования и нагрева плазмы, поглощающей излучение // Квантовая электроника. 1999. Т. 27, № 2. С. 154–158.

20. Lee I.-Y. S., Wen X., Tolbert W. A., Dlott D. D. Direct Measurement of Polymer Temperature during Laser Ablation Using a Molecular Thermometer // J. Appl. Phys. 1992. Vol. 72. No. 6. P. 2440–2448.

21. Bulgakova N. M., Bulgakov I. M. Pulsed Laser Ablation of Solids: Transition from Normal Vaporization to Phase Explosion // Appl. Phys. A. 2001. Vol. 73. P. 199–208.

Материал поступил в редколлегию 08.04.2013

M. P. Anisimov, O. O. Petrova-Bogdanova, A. M. Baklanov

NUCLEATION RATE SURFACES FOR SOLIDPHASE POLYMETHYLMETHACRYLATE LASER ABLATION

Experimental results for laser ablation of polymethylmethacrylate (PMM) by laser pulses are presented in this paper. Schematic construction of nucleation rate surface topology for glass and products under laser ablation is done. It follows from the research results that the using of a single channel version of the nucleation theory is incorrect to describe the nucleation rate in the glass and in the products of ablation, where several channels of nucleation are realized.

Keywords: laser ablation, nucleation, nucleation rate surface.