

# Макроскопическая кинетика термохимических процессов при лазерном нагреве: состояние и перспективы

Н.В.Карлов, Н.А.Кириченко, Б.С.Лукьянчук

Московский физико-технический институт

141700 Московская область, Долгопрудный, Институтский пер., 9, факс (095)485–4472

Институт общей физики Российской академии наук

117942 Москва, В-333, ул.Вавилова, 38, факс (095)135–0270

Анализируются особенности кинетики и динамики процессов, протекающих при лазерном нагреве химически активных сред. Основное внимание уделено эффектам, обусловленным макроскопической неравновесностью и обратными связями между различными степенями свободы термохимических систем. Рассмотрены процессы, стимулированные лазерным излучением в гомогенных средах, явления при лазерном нагреве металлов, физико-химические процессы при лазерном нагреве жидкостей. Приведены примеры некоторых технологических применений лазерной термохимии: лазерно-индуцированное осаждение вещества из газовой фазы, травление и модификация поверхности, синтез соединений и др.  
Библиография – 123 ссылки.

## Оглавление

I. Введение	223
II. К истории вопроса	224
III. Термохимические процессы, стимулированные лазерным излучением в гомогенных средах	225
IV. Термохимические процессы при лазерном нагреве металла	231
V. Физико-химические процессы при лазерном нагреве жидкости	236
VI. Некоторые технологические приложения	239

## I. Введение

Среди эффектов, связанных с химическими превращениями веществ в поле мощной световой волны, существенно различаются фотохимические и термохимические. До конца 1970-х годов исследования проводились в основном в области изучения фотохимических процессов. Однако в последнее десятилетие резко возрос интерес к термохимическим процессам. Это связано с их широкой распространенностью, перспективностью использования для создания новых прогрессивных технологий во многих отраслях промышленности и эффективных методов исследования в области нелинейной динамики.

Особенности кинетики термохимических процессов при лазерном нагреве химически активных сред связаны в основном с двумя обстоятельствами: с неравновесностью, обусловленной нестационарным и/или неоднородным протеканием реакций, и с наличием взаимного влияния (обратной связи) химического состояния среды и процессов энерго- и массопереноса в поле лазерного излучения.

Поэтому в современной лазерной термохимии главными проблемами являются следующие: анализ механизмов формирования обратных связей между химическими, тепловыми и другими степенями свободы<sup>†</sup> системы в различных задачах; выявление наиболее типичных нелинейностей и анализ влияния различных каналов обратных связей на кинетику и динамику термохимических процессов; изучение явлений самоорганизации, инициируемых лазерным излучением при нагреве веществ; поиск возможностей эффективного управления термохимическими процессами с помощью лазеров.

Сложность таких исследований обусловлена большим разнообразием конкретных условий протекания нелинейных термохимических процессов, широким диапазоном изменения скоростей химических реакций, неодинаковыми фазовыми состояниями реагентов (твердые тела, жидкости, газы), многообразием способов лазерного нагрева химически активных сред.

<sup>†</sup> Степень свободы – понятие, пришедшее из классической механики. В нелинейной динамике это понятие используется для обозначения какой-либо динамической характеристики, описывающей состояние системы, например, температуры, концентрации реагентов и т.д. Термин «степень свободы» часто используют по отношению к каждому дифференциальному уравнению первого порядка, описывающему изменение физических различающихся характеристик (тепловая степень свободы, химическая и т.д.). С основными понятиями нелинейной динамики можно ознакомиться в кн. М.И.Рабинович, Д.И.Трубецков. *Введение в теорию колебаний и волн*. Наука, Москва, 1984.

Н.В.Карлов. Член-корреспондент Российской академии наук, ректор Московского физико-технического института.

Н.А.Кириченко. Доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории макрокинетики неравновесных процессов ИОФ РАН.

Б.С.Лукьянчук. Доктор физико-математических наук, заведующий той же лабораторией.

Дата поступления 22 декабря 1992 г.

В данном обзоре мы постарались изложить идеи, теоретические и экспериментальные результаты, лежащие в основе современных исследований по нелинейной динамике лазерно-индуцированных термохимических процессов. Если сравнить их с исследованиями, осуществляющимися в рамках макроскопической кинетики и физики горения, где также существенна роль неравновесности и обратных связей между различными степенями свободы системы, то следует отметить два обстоятельства. Во-первых, термохимические процессы под действием лазерного излучения часто характеризуются существенно большим уровнем неравновесности. Например, при лазерном химическом осаждении вещества из газовой фазы могут обеспечиваться скорости изменения температуры до  $10^{10}$  К/с и градиенты температуры до  $10^7$  К/см. Последнее обстоятельство, в частности, приводит к сильному взаимодействию тепловых, концентрационных, зарядовых и иных потоков и в конечном счете может радикально изменять кинетику соответствующих процессов. Во-вторых, лазерное излучение само по себе способно формировать новые каналы обратных связей в системе и изменять динамические свойства среды. Эти обстоятельства и позволяют говорить о своеобразии лазерного нагрева химически активных сред по сравнению с нагревом нелазерными источниками.

## II. К истории вопроса

Количественные методы описания динамики химических систем возникли много позже того, как были сформулированы основные теоретические представления механики, оптики, теории электричества, гидродинамики и классической электродинамики. Первые фундаментальные уравнения закона действующих масс предложены Гульдбергом и Вааге, а общая формулировка и разъяснение математических законов химических превращений были даны Я.Г.Вант-Гоффом.<sup>†</sup> С.Аррениус объяснил механизм температурной зависимости константы скорости реакции и сформулировал второй основной закон химической кинетики (уравнение Аррениуса).

Принципиально нелинейный характер этих законов позволяет понять теоретические трудности и проблемы в анализе динамики химических систем, возникшие на начальном этапе развития химической кинетики. Эти трудности были преодолены лишь в результате развития и приложения к химическим системам идей и методов теории нелинейных колебаний. (В свою очередь, хорошо известна роль, которую химические системы сыграли в формировании таких нелинейных понятий и образов, как автоволна, ревербератор, диссипативная структура и т.д.)

В период с 1928 по 1940 гг. Н.Н.Семеновым, Я.Б.Зельдовичем, Д.А.Франк-Каменецким, Ю.Б.Харитоновым, О.М.Тодесом и другими были выполнены фундаментальные исследования в области химической кинетики и физики горения, в которых на первый план выводилась динамика химических систем с обратными связями между химическими, тепловыми и другими степенями свободы. Эти работы легли в основу новой научной дисциплины – макроскопической кинетики, в рамках которой были созданы и развиты важнейшие базовые модели, конкретизирующие механизмы и динамические проявления действия различных обратных связей в термохимических системах.<sup>1,2</sup> Важную роль в развитии макрокинетики сыграли исследования колебательных химических реакций.<sup>3–6</sup>

Идейно важным дополнением исследований по химической кинетике явились исследования по химической

термодинамике, посвященные изучению состояний равновесия химических систем. Эта ветвь исследований, связанная с именами Дж.Гиббса, Г.Гельмгольца, Я.Г.Вант-Гоффа, И.Ван-дер-Ваальса, В.Нернста и других, получила качественно новое развитие, когда идеи химической термодинамики стали применяться для анализа неравновесных систем. В результате работ Л.Онсагера была создана линейная неравновесная термодинамика, а работы И.Р.Пригожина сформировали нелинейную неравновесную термодинамику и завершили процесс слияния химической кинетики и химической термодинамики в единую целостную науку.

По существу лазерная термохимия представляет собой развитие и обобщение идей макроскопической кинетики и неравновесной термодинамики применительно к веществу, помещенному в поле лазерного излучения.

Сразу после создания лазеров далеко не просто было определить – означает ли это что-либо новое для химии. Первоначально они использовались в фотохимии как источники с высокой спектральной яркостью. Наиболее важные открытия были сделаны, когда квантовая электроника «освоила» ИК-диапазон. Эти открытия хорошо известны (см., например,<sup>7–12</sup>). К ним относятся селективная по веществу многофотонная ИК-фотодиссоциация молекул, позволяющая осуществлять лазерное разделение изотопов, очистку газов от малых примесей и т.д., а также эффекты, связанные с созданием неравновесности на уровне отрыва колебательной температуры от поступательной, позволяющие осуществлять лазерное управление радикальным синтезом (в частности, проводить синтез термически менее устойчивых соединений при ИК-фотолизе соединений более устойчивых, например, синтез  $\text{CF}_3\text{I}$  при фотолизе  $\text{CF}_3\text{Br}$  в атмосфере иода<sup>13</sup>).

Исследования в области изучения реакций, инициированных лазерным нагревом, развивались медленнее. К 1977 г. по подсчетам В.Л.Тальрозе<sup>14</sup> было опубликовано 170 работ, посвященных термохимическому действию лазерного излучения. Среди них можно выделить три группы работ, результаты которых представляли ценность для дальнейших исследований по нелинейной динамике термохимических процессов.

1. Экспериментальные и теоретические исследования, посвященные развитию термохимической неустойчивости в реакциях гетерогенного окисления металлов на воздухе под действием лазерного излучения.<sup>15–17</sup>

2. Исследования термохимической бистабильности и диссипативных структур при нагреве газовых сред оптическим излучением.<sup>11, 18, 19</sup> В работах<sup>15–19</sup> впервые обращено внимание на то, что в поле лазерного излучения формируется новый канал обратной связи между химической и тепловой степенями свободы системы. Эта обратная связь замыкается через изменение поглощательных характеристик системы в ходе химической реакции. В частности, когда излучение преимущественно поглощается продуктом химической реакции, в системе формируется положительная обратная связь, приводящая к термохимической неустойчивости, бистабильности и т.д.

3. Работы по определению условий отрыва колебательной температуры от поступательной при лазерном стимулировании гомогенных реакций (см., например,<sup>7, 9–14, 20–22</sup>). Эти исследования показали, что при давлениях газовой смеси выше 1 Торр в типичных условиях постановки экспериментов с непрерывными  $\text{CO}_2$ -лазерами для большинства веществ доминирует тепловой механизм химических превращений. Поэтому все замечательные свойства ИК-фотохимических процессов, на возможность проявления которых обращалось внимание еще в работах Г.А.Аскарьяна (1964 г.) и других авторов (историю данного вопроса см. в<sup>23</sup>), как правило, реализуются лишь при достаточно низких давлениях газа. В то же время в экспериментах (см., например,<sup>9, 11</sup>) и при высоких давлениях

<sup>†</sup> В 1884 г. опубликована книга Я.Г.Вант-Гоффа «Очерки по химической динамике», которая положила начало и, по словам Н.Н.Семенова, на полстолетия вперед наметила путь развития химической кинетики.

газовой смеси наблюдалось сильное отличие продуктов лазерного и нелазерного пиролиза. Были обнаружены сильная зависимость выхода реакции от длины волны лазерного излучения, пороговые явления и др. Результаты экспериментов явно указывали на специфическую неравновесность химического процесса при ИК-лазерном нагреве газов, однако принципиальные детали формирования такой неравновесности оставались неясными. Наблюдавшееся расхождение между как бы фотохимическим поведением ряда реакций и явно тепловым режимом ввода энергии излучения лазера вызывало оживленные дискуссии между приверженцами того или иного механизма этих реакций. Интересно отметить, что примерно в то же время развернулась сходная по характеру дискуссия о тепловой и нетепловой природе лазерного отжига полупроводников.<sup>24,25</sup>

Таким образом, к концу 1970-х годов ситуация объективно была подготовлена к интенсивному развитию исследований по динамике лазерного нагрева химически активных сред, причем особо актуальным представлялся анализ динамики нагрева в ИК-диапазоне спектра.

### III. Термохимические процессы, стимулированные лазерным излучением в гомогенных средах

#### 1. Макроскопическая неравновесность и обратные связи

Взаимодействие света с веществом – сложный нелинейный процесс, который условно можно разбить на несколько стадий: поглощение света веществом; перенос энергии и вещества (процессы тепло- и массообмена с окружающей средой, перераспределение энергии по внутренним степеням свободы); собственно химическая реакция. Этим стадиям соответствуют определенные степени свободы, эволюция которых и определяет поведение системы. Характер эволюции может существенно меняться благодаря взаимодействию (обратным связям) между различными степенями свободы.

Укажем на некоторые типы обратных связей, формирующихся при наличии излучения и в его отсутствие.

1. Чисто тепловые обратные связи, возникающие вследствие изменений температуры, обусловленные выделением или поглощением тепла в ходе различных физико-химических процессов. Это приводит к изменению скоростей химических реакций и процессов переноса. Такие обратные связи играют ключевую роль в задачах физики горения,<sup>1,2</sup> устойчивости проточных реакторов идеального перемешивания<sup>5</sup> и т.д.

2. Селективные обратные связи, обусловленные локальными изменениями поглощательной способности среды в ходе процесса (из-за изменения ее химического состава, плотности и т.д.). Благодаря этим обратным связям меняются локальные значения вводимой в вещество энергии излучения.

3. Обратные связи, обусловленные различными нелинейно-оптическими эффектами, ведущими к изменению пространственного распределения интенсивности излучения.

4. Обратные связи кинетической природы. Например, в случае многоканальных химических реакций скорость реакции по какому-либо из каналов зависит от скорости реакции по другим каналам вследствие изменения химического состава среды. Такие связи ответственны за возникновение автоколебаний в реакциях Белоусова – Жаботинского.

В связи со сказанным возникает вопрос о построении и изучении базовых математических моделей, учитывающих наиболее существенные механизмы, влияющие на динамику процесса. Такое исследование является основой для

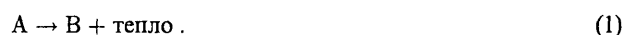
последующего построения теории, допускающей количественное сопоставление с экспериментом. Необходимым для этого математическим аппаратом являются теория нелинейных колебаний, теория устойчивости, бифуркаций и катастроф.

При анализе химического действия лазерного излучения в конце 1970-х годов часто использовалось представление о том, что если с помощью лазерного излучения в отсутствие тепло- и массопереноса ввести в среду энергию  $E$ , то химический результат теплового действия излучения не должен зависеть от того, каким именно веществом – исходным, продуктом реакции или буферным компонентом — поглощается эта энергия. Зависимость же химического результата не только от величины поглощенной энергии, но и от длины волны лазерного излучения, рассматривалась как косвенное доказательство наличия неравновесного распределения молекул по колебательно-вращательным уровням энергии. Однако позже было показано, что, вообще говоря, такое предположение неверно. Это можно понять из следующих рассуждений.

Очевидно, что поглощенная реактором энергия излучения определяет изменение температуры среды. В то же время химический результат зависит от соотношения между скоростью изменения температуры  $(dT/dt)/T$  и скоростью релаксации химического состава  $(dN/dt)/N$ . Если  $(dN/dt)/N \gg (dT/dt)/T$ , то химический состав близок к равновесному для данной температуры. В этом случае концентрация прореагировавшего вещества ( $N$ ) зависит от температуры и определяется константой химического равновесия в реакторе, т. е. при медленном изменении температуры соответствующий процесс близок к равновесному. При обратном соотношении между химической и тепловой скоростями процесс неравновесен. Хорошо известным примером, иллюстрирующим этот факт, является закалка химического состава при быстром охлаждении реактора. В общем случае химический результат есть функционал температуры, и зависит от того, каким образом она была достигнута.

Теперь примем во внимание изменение поглощательной способности среды. Поскольку различные компоненты поглощают излучение по-разному на разных длинах волн, в системе формируется обратная связь между химической и тепловой степенями свободы. Например, эта обратная связь положительна, если излучение поглощается продуктом реакции.<sup>18,19</sup> Таким образом, динамика изменения температуры и соответственно химический результат лазерного воздействия зависят в общем случае не только от величины поглощенной энергии, но и от длины волны лазерного излучения.

Рассмотрим простейшую реакцию



Зависимость динамики этой реакции от длины волны удобно характеризовать параметром селективности

$$\mu = \frac{\sigma_A - \sigma_B}{\sigma_A + \sigma_B} ,$$

где  $\sigma_A$  и  $\sigma_B$  – сечения поглощения излучения веществами  $A$  и  $B$ . При изменении  $\mu$  может измениться характер обратной связи, динамика реактора и, естественно, химический результат лазерного воздействия. В зависимости от выбранных значений параметров система может выйти на устойчивое стационарное состояние или автоколебательный режим,<sup>18,26</sup> могут наблюдаться эффект красной границы, пороговые и другие явления, которые обычно присущи фотохимическим реакциям.

## 2. Бифуркации химического состояния среды

Чтобы продемонстрировать особенности протекания реакций в поле лазерного излучения, рассмотрим простейшую ситуацию, когда в химическом реакторе идеального перемешивания происходит только обратимая реакция



Уравнение кинетики этой реакции имеет вид

$$\frac{dc}{dt} = k_1(1 - c) - k_2c, \quad (3)$$

где  $c$  – концентрация продукта  $B$ , а  $k_1$  и  $k_2$  – константы скорости прямой и обратной реакций, зависящие от температуры по закону Аррениуса

$$k_1(T) = k_1^{(0)} e^{-T_1/T}, \quad k_2(T) = k_2^{(0)} e^{-T_2/T}. \quad (4)$$

Изменение температуры среды  $T$  определяется из уравнения теплового баланса

$$C \frac{dT}{dt} = AP + W \frac{dc}{dt} - P_1(T), \quad (5)$$

где  $A$  – поглощательная способность среды,  $P$  – мощность излучения,  $W$  – теплота реакции,  $P_1$  – мощность теплопотерь,  $C$  – полная теплоемкость среды.

Особенности лазерного нагрева обусловлены явной зависимостью поглощательной способности среды  $A$  от ее химического состава и температуры, а также от длины волны излучения. Для определенности будем считать реактор оптически тонким в направлении распространения излучения. Тогда

$$A = [(1 - c)\sigma_A + c\sigma_B]Nh, \quad (6)$$

где  $N$  – суммарное число частиц веществ  $A$  и  $B$  в единице объема,  $h$  – толщина реактора.

Рассмотрим раздельно видимый и инфракрасный диапазоны длин волн.

В видимом диапазоне энергия кванта лазерного излучения  $\hbar\omega$  велика, т.е.  $\hbar\omega \gg kT$ , зависимость сечений поглощения  $\sigma_A$  и  $\sigma_B$  от температуры, как правило, является весьма слабой и можно считать, что  $\sigma_A, \sigma_B = \text{const}$ . Анализ уравнений (3) – (6) показывает, что рассматриваемая химическая система из любых начальных условий приходит к некоторому устойчивому стационарному состоянию. Не изменяет этого вывода и учет фотохимических каналов с участием электронно-возбужденных молекул. Конечных стационарных состояний может быть несколько (это влечет за собой гистерезисные явления при изменении таких параметров, как мощность и длина волны излучения).

Число стационарных состояний меняется при переходе параметров через некоторые критические (бифуркационные) значения, вблизи которых даже небольшие их изменения приводят к резкому изменению химического результата. Дело в том, что стартуя из одного и того же начального состояния, система при переходе через бифуркационную точку получает возможность попасть в область притяжения иных конечных состояний. В этой связи следует заметить, что лазерное управление вблизи бифуркационных значений не требует больших затрат энергии. Иными словами, даже малые воздействия могут давать большой эффект.

В отличие от видимого диапазона, в ИК-области  $\hbar\omega \approx kT$ , и сечения поглощения часто сильно зависят от температуры. В результате в системе возникают новые динамические режимы – увеличивается число стационарных состояний, оказываются возможными устойчивые автоколе-

бания температуры и концентрации и более сложные типы гистерезисных явлений.<sup>27</sup>

Сказанное объясняет сложность поведения даже простых химических систем под действием лазерного излучения.

## 3. Переходные режимы и метастабильное упорядочение

Часто практический интерес представляют не только конечные состояния, но и переходные процессы. Это связано с тем, что в химии переходные процессы могут быть весьма длительными. Кроме того, на промежуточных стадиях могут образовываться те или иные представляющие интерес продукты, исчезающие по мере приближения к конечному состоянию.

Для примера рассмотрим реакцию имидизации в поле непрерывного излучения  $\text{CO}_2$ -лазера.<sup>28</sup> Суть реакции состоит в следующем. Исходное вещество – полиамидокислота (ПАК) нагревается, происходит отщепление и удаление молекул воды. В результате образуется ароматический полиимид (ПИ) – полипиромеллитимид, термостойкий полимер, обладающий хорошими механическими и электроизоляционными свойствами. Исследования показали, что качество ПИ тем выше, чем полнее удаляется вода. В обычной технологии производства ПИ (в изотермических условиях) для полного удаления воды требуется проводить процесс при более высокой температуре ( $T \gtrsim 670 \div 770$  К, когда скорость испарения увеличивается); однако при этом начинаются процессы термической деструкции ПИ и, кроме того, образующаяся вода может вызвать гидролиз ПИ. В результате степень имидизации обычно составляет 75–80%.

Если нагрев ПАК проводить с помощью излучения  $\text{CO}_2$ -лазера, происходит фактически полное удаление воды и достигается степень имидизации  $> 95\%$ . Объяснить это можно тем, что вода сильно поглощает излучение  $\text{CO}_2$ -лазера, поэтому процесс лазерного нагрева ПАК развивается следующим образом. Вначале поглощательная способность среды невелика и при умеренных температурах происходит выделение воды. Затем, когда образуется достаточно большое количество воды, поглощение излучения возрастает и в результате происходит разогрев вещества, ведущий к быстрому испарению воды. В дальнейшем поглощательная способность снова убывает и температура среды падает до уровня, при котором деструкция ПИ практически отсутствует. Время разогрева и полного удаления воды невелико, поэтому гидролиз и термодеструкция ПИ не успевают развиваться. Таким образом, возникает режим самоорганизующейся неравновесности, когда среда «сама знает», в какой момент ей нужно посылнее разогреться, т.е. оптимальный ход реакции обеспечивается за счет внутренних динамических ресурсов системы, а не за счет изменения во времени внешних управляющих параметров.

По сравнению с монотонным нагревом в термостате положительный эффект при лазерном нагреве достигается в результате «своевременного» подъема и сброса температуры. Такой характер теплового процесса подтверждается данными экспериментов и численного моделирования.

С формально-математической точки зрения реакции полиимидизации при нагреве в термостате и при лазерном нагреве отличаются числом моментов времени, в которые скорость реакции достигает экстремума (бифуркации переходных режимов).<sup>30</sup> Такие немонотонные изменения скорости при лазерном нагреве присущи многим реакциям. Например, аналогичные переходные осцилляции температуры и скорости реакции существуют в некотором диапазоне параметров даже при лазерном нагреве бинарной газовой смеси с обратимой реакцией.<sup>18</sup>

Таблица 1. Типичные обратные связи и нелинейные явления в макроскопической кинетике

Механизмы обратных связей	Вид нелинейности	Нелинейные явления	Ссылки
Тепловой эффект реакции нулевого порядка	$P_{\text{exo}} = Wk_0 e^{-T_0/T}$	Тепловой взрыв, термохимическая бистабильность	29, 1, 3
Тепловой эффект реакции порядка $\alpha$	$P_{\text{exo}}(N, T) = Wk_0 N^\alpha e^{-T_0/T}$	Термокинетические колебания	1, 5
Концентрационные изменения поглощения	$\sigma_A = \sigma_A(T),$ $\sigma_B = \sigma_B(T)$	Термохимическая бистабильность, автоколебания, бифуркации переходных режимов, самостабилизация, реакции Белоусова – Жаботинского	3, 18, 28
Температурные и концентрационные изменения поглощения	$\sigma_A = \text{const}, \sigma_B = 0,$ нелинейное уравнение химической кинетики	Термохимическая бистабильность, автоколебания	26
Концентрационное изменение теплоемкости	$C = C_1 c + C_2(1 - c)$	Бифуркации переходных режимов	30
Изменение параметров тепло- и массообмена	$\eta = \eta(v, T),$ $\sigma_0 = \sigma_0(N, T)$ $v \neq 0$ (обдув)	Кризис теплообмена, тепловой взрыв, автоколебания Автоколебания, диссипативные структуры	2, 31 32, 33

**Примечание.** Для определенности представлены результаты для реакции  $A \rightleftharpoons B$ . Используются обозначения:  $P_{\text{exo}}$  – мощность энерговыделения реакции,  $k_0, T_0$  – параметры скорости реакции аррениусовского типа,  $N$  – количество исходного компонента реакции,  $c$  – его концентрация,  $\sigma_A$  и  $\sigma_B$  – сечения поглощения излучения веществами А и В,  $\eta$  – коэффициент ньютоновского теплообмена,  $\sigma_0$  – коэффициент черноты для радиационного теплообмена,  $v$  – скорость движения газового потока,  $C$  – теплоемкость.

В рассмотренном примере лазерной полиимидизации обратная связь устанавливается за счет изменения поглощательной способности системы при изменении химического состава среды. Другой механизм возникновения обратной связи обусловлен концентрационно-температурными изменениями параметров теплообмена, приводящими к эффектам типа теплового взрыва.<sup>1</sup> Нетрудно понять, что этот механизм может приводить и к разного рода бифуркациям переходных режимов.

Таким образом, даже в пространственно-однородных системах (например, в реакторе идеального перемешивания) могут осуществляться нетривиальные изменения как стационарных состояний, так и переходных процессов. В табл. 1 приведены основные механизмы обратных связей и соответствующие им нелинейные термохимические явления, наблюдаемые при лазерном нагреве химически активных сред. В таблице указаны также обратные связи, изучаемые в обычной (нелазерной) макрокинетике.

До сих пор мы говорили о точечных системах. При переходе к распределенным системам, где существенную роль начинают играть процессы тепло- и массопереноса, диапазон возможных режимов резко расширяется. Наличие диффузии и теплопроводности может приводить к явлениям спонтанной потери симметрии и пространственно-временной самоорганизации, а также к формированию различных неравновесных структур.<sup>4, 6, 34</sup> Теоретически динамика соответствующих процессов описывается связанными диффузионными уравнениями:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \nabla(D\nabla u) + Q(u), \quad (7)$$

где  $u$  – вектор состояния,  $D$  – матрица коэффициентов диффузии (в общем случае недиагональная и зависящая от  $u$ ),  $Q$  – вектор нелинейных источников. К уравнению вида (7) сводится множество различных задач, в том числе и задач химической динамики реактора. По существу пространственно-временная самоорганизация обусловлена наличием в (7) новых каналов обратных связей между пространственными градиентами (потоками) соответствующих величин. Если возникающая обратная связь положительна, то в распределенной системе могут развиваться неустойчивости, ведущие к формированию либо диссипативных структур, либо автоволн.

В качестве примера рассмотрим возникновение термодиффузионной неустойчивости при лазерном нагреве бинарных газовых смесей.<sup>19, 35</sup> В поле лазерного излучения градиенты температуры могут быть значительными и существенным оказывается термодиффузионный механизм переноса вещества. Термодиффузионный поток легкого компонента ( $B_L$ ) обычно направлен в более горячую область среды, а тяжелого ( $B_T$ ) – в более холодную. Это обстоятельство приводит к пространственному разделению компонент неоднородно нагретых газовых смесей  $B_L + B_T$ .

Рассмотрим нагрев оптически и термически тонкой кюветы с газом (ориентированной вдоль оси  $x$ ) излучением, падающим на кювету перпендикулярно оси  $x$  и имеющим распределение интенсивности  $I(x) = I = \text{const}, 0 < x < L$ , где  $L$  – длина кюветы. Считается, что излучение селективно поглощается легким компонентом газа. Возникновение неустойчивости однородного состояния газа обусловлено тем, что при наличии локальных флуктуаций температуры возникает термодиффузионный поток, направленный в горячую область. При этом происходит локальное увеличение концентрации поглощающего компонента и дальнейший рост градиентов температуры. Однако благодаря теплопроводности и обычной диффузии неустойчивость может развиваться лишь в том случае, когда интенсивность излучения  $I$  превышает критическое значение. Такой механизм предложен в работе<sup>19</sup>. Стабилизация неустойчивости осуществляется благодаря тем или иным нелинейным факторам. Так, если между компонентами среды протекает обратимая химическая реакция  $B_L \rightleftharpoons B_T$ , основной механизм стабилизации неустойчивости состоит в том, что в соответствии с кинетикой реакции в точках с избытком вещества  $B_L$  возникает эффективный «сток» этого компонента, а в точках с недостатком  $B_L$  – «источник».

В результате развития неустойчивости система переходит в устойчивое стационарное неоднородное состояние с периодическими по длине кюветы распределениями температуры и концентрации компонент газа.<sup>19, 35</sup> Как следствие такого перехода средняя (по пространству) поглощательная способность среды меняется. Оказывается, что в широком диапазоне значений параметров происходит ее уменьшение, т.е. снижается доля поглощаемой энергии излучения.<sup>36</sup> Другими словами, поведение системы качественно соответствует известному в классической термодинамике принципу Ле Шателье. Тем не менее это утверждение в общем случае несправедливо, т. е. можно указать такую

область параметров, в которой средняя поглощательная способность увеличивается при переходе среды в неоднородное состояние.

Нарушение принципа Ле Шателье отражает тот факт, что система находится вдали от термодинамического равновесия. Напомним, что проявлением последнего является и существование бистабильности, невозможное при слабом энерго- и массообмене системы с окружающей средой.

Явления структурообразования, подобные рассмотренным выше, широко обсуждаются в различных разделах физики и для их описания часто используют сходные уравнения. Так, динамика однородной двухкомпонентной системы вблизи порога неустойчивости слабо зависит от конкретного вида нелинейностей и часто может быть описана одним из следующих уравнений:<sup>36</sup> (см.<sup>†</sup>)

$$\frac{\partial u}{\partial \tau} = -\frac{\partial^2}{\partial x^2} \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \beta u + \varepsilon u^2 - u^3 \right), \quad 0 < x < L, \quad (8)$$

или

$$\frac{\partial u}{\partial \tau} = \left[ \beta - \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + k_0^2 \right)^2 \right] u + \varepsilon u^2 - u^3, \quad 0 < x < L, \quad (9)$$

где  $\tau$ ,  $x$ ,  $L$  – соответственно безразмерные время, координата, линейный размер системы;  $u$  – отклонение какой-либо характеристики системы (например, температуры) от ее значения в равновесном однородном состоянии;  $\beta \sim I - I_c$  характеризует превышение интенсивности излучения  $I$  над пороговой интенсивностью  $I_c$ , параметр  $\varepsilon$  определяется свойствами среды и описывает квадратичную нелинейность системы. Уравнения (8), (9) могут быть получены как частные случаи уравнения (7). Они предлагались для описания конвективных и термоконвективных неустойчивостей в жидкостях, фазовых переходов в ядерном веществе, расслоения сплавов и суспензий.

Уравнения (8) и (9) можно исследовать известными методами качественной теории нелинейных краевых задач. Прежде всего очевидно, что они имеют однородное стационарное решение  $u = 0$ . Линеаризуя (8) и (9) в окрестности этого решения и считая, что

$$\delta u = (\delta u)_0 \exp(\gamma \tau + i q x), \quad (10)$$

нетрудно найти зависимость инкремента  $\gamma$  от волнового числа  $q$ , которая в случае (8) имеет вид

$$\gamma = q^2(\beta - q^2), \quad (11)$$

а в случае (9)

$$\gamma = \beta - (q^2 - k_0^2)^2. \quad (12)$$

Если  $\beta > 0$ , всегда имеется диапазон волновых чисел  $q$ , в котором  $\gamma > 0$ , т.е. возмущения экспоненциально нарастают со временем.

Рассмотрим подробнее уравнение (8). Из (11) следует, что быстрее всего ( $\gamma$  – максимально) нарастают возмущения с волновыми числами  $q_m = \sqrt{\beta/2}$ . Поэтому следует ожидать формирования в системе пространственно-периодической структуры с периодом  $\lambda_m \approx 2\pi/q_m$ . Численное интегрирование уравнения (8) подтверждает этот вывод. Можно, однако, строго доказать, что асимптотически (при  $\tau \rightarrow \infty$ ) устойчивыми являются только такие решения уравнения (8), пространственный период которых равен  $\lambda_a = 2L$ . Отсюда вытекает, что при достаточно больших  $L$  решения с периодом  $\lambda \approx \lambda_m$  неустойчивы и формируются лишь как промежуточные (переходные) состояния.<sup>37</sup> Поскольку состояния с  $\lambda \approx \lambda_m$  почти неизбежно возникают в ходе эволюции изучаемой системы, их естественно назвать метастабильными структурами, а само возникновение таких состояний – метастабильной самоорганизацией. Термин «метастабильная структура» приложим еще и потому, что время жизни таких структур велико: они разрушаются лишь под действием более длинноволновых возмущений, время нарастания которых велико (так как этот процесс требует синхронизации движения более протяженных участков среды). Заметим, что явления метастабильного упорядочения характерны для многих нелинейных динамических систем. Они могут возникать, например, при термодиффузионном разделении газовых смесей, при лазерном отжиге и закалке неравновесных вакансий в поверхностном слое металлов.<sup>38</sup>

жуточные (переходные) состояния.<sup>37</sup> Поскольку состояния с  $\lambda \approx \lambda_m$  почти неизбежно возникают в ходе эволюции изучаемой системы, их естественно назвать метастабильными структурами, а само возникновение таких состояний – метастабильной самоорганизацией. Термин «метастабильная структура» приложим еще и потому, что время жизни таких структур велико: они разрушаются лишь под действием более длинноволновых возмущений, время нарастания которых велико (так как этот процесс требует синхронизации движения более протяженных участков среды). Заметим, что явления метастабильного упорядочения характерны для многих нелинейных динамических систем. Они могут возникать, например, при термодиффузионном разделении газовых смесей, при лазерном отжиге и закалке неравновесных вакансий в поверхностном слое металлов.<sup>38</sup>

#### 4. Термодиффузионные колебания при неоднородном нагреве газовых смесей

Рассмотрим нагрев химически инертной газовой смеси пучком непрерывного лазерного излучения. Предположим, что излучение резонансно поглощается тяжелым компонентом смеси. Слой газа считаем оптически тонким вдоль оси пучка. Математическая модель процесса<sup>39</sup> включает уравнения диффузии (учитывающее концентрационную и термическую диффузию) и теплопроводности. В последнем следует учесть, что в ИК-области спектра поглощательная способность многих молекулярных газов сильно зависит от температуры и в ряде случаев описывается формулой

$$A(N, T) = \beta N \exp\left(-\frac{T_a}{T}\right),$$

где  $N$  – молекулярная плотность поглощающего компонента среды.

Если излучение имеет однородное по сечению кюветы распределение интенсивности, то устойчивыми являются только стационарные состояния. В том же случае, когда пучок излучения имеет конечный радиус, становятся возможными устойчивые нестационарные режимы. Механизм возникновения колебаний температуры и концентрации компонентов состоит в следующем. Под действием излучения смесь нагревается и возникают градиенты температуры, направленные к оси лазерного пучка. Благодаря термодиффузии тяжелый компонент смеси выталкивается из пучка, поэтому поглощательная способность среды уменьшается, газ остывает, градиенты температуры уменьшаются и концентрационная диффузия возвращает поглощающий компонент в пределы лазерного пучка. Затем процесс повторяется.

Приведем результаты численного анализа этого процесса.<sup>39</sup> Оказалось, что колебательные режимы возможны в ограниченной области значений мощности ( $P$ ) и радиуса пучка ( $r_0$ ) излучения. Эта область показана на рис. 1, а. Она делится на две подобласти с разными динамическими режимами. Для значений параметров из подобласти I система совершает простые автоколебания, которые на фазовой плоскости представляются замкнутой кривой без самопересечений (так называемый предельный цикл  $S^1$ ).

При переходе в подобласть II колебания усложняются в результате каскада бифуркаций удвоения периода. Типичные фазовые портреты сложных предельных циклов приведены на рис. 1, б–д.

В подобласти II на рис. 1, а система оказывается весьма чувствительной к выбору параметров излучения. Поэтому в условиях реального эксперимента, если недостаточно точно определены или флуктуируют параметры излучения, получить в чистом виде требуемый сложный динамический режим оказывается трудно. Что касается характерных значений периодов колебаний, то укажем, что вблизи порога

<sup>†</sup> См., например, также в кн. *Нелинейные волны. Динамика и эволюция*. Наука, Москва, 1989. С.113.

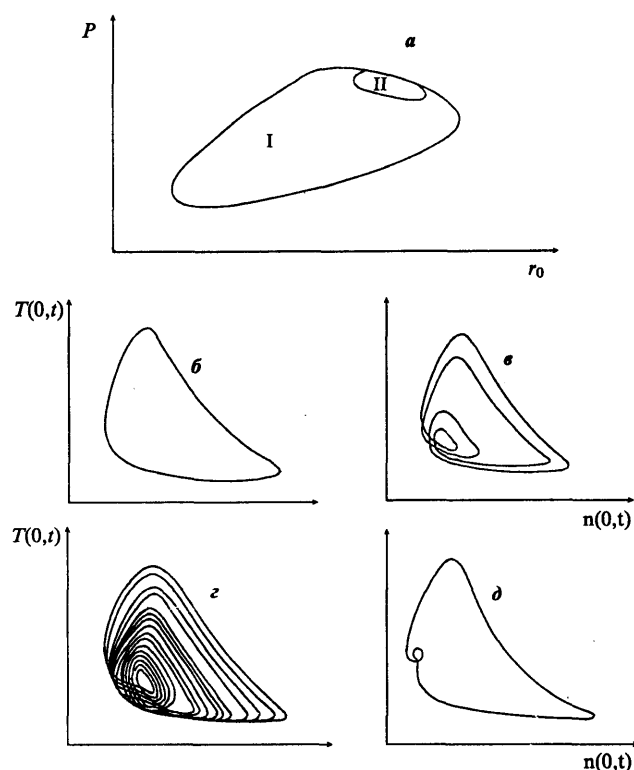


Рис. 1. Область существования термодиффузионных колебаний (а) и типичные фазовые портреты (б–д)

устойчивости стационарного состояния их времена составляют  $\sim (5-10)r_0^2/D$ . Для типичных условий эксперимента при коэффициенте диффузии  $D = 0.1 \text{ см}^2/\text{с}$  и радиусе лазерного пучка  $r_0 = 1 \text{ см}$  эта оценка дает значение характерного времени порядка минуты.

Рассмотренные диффузионные колебания наблюдались в экспериментах по лазерному нагреву газовых смесей.<sup>40</sup> На рис. 2 приведены временные зависимости мощности лазерного излучения, прошедшего через кювету, содержащую смесь воздуха и  $\text{SF}_6$ , а также смесь  $\text{NH}_3$  и  $\text{SF}_6$ . Селективное поглощение осуществлялось тяжелым компонентом смеси ( $\text{SF}_6$ ). Осциллограммы свидетельствуют о том, что тяжелый компонент периодически выбрасывается за пределы лазерного пучка. Характерные времена процесса показывают, что газодинамические движения среды (турбулентность, конвекция) отсутствуют, и массоперенос осуществляется диффузионно.

### 5. Бегущие фронты и «химические солитоны»

До сих пор мы говорили о нагреве газовой смеси, помещенной в оптически тонкую кювету. Если же условия оптической тонкости нарушаются, возможно возникновение качественно новых динамических режимов. В частности, могут появляться уединенные волны, в которых концентрации реагентов и температура сильно отличаются от фоновых значений (бегущий импульс или «химический солитон»). Рассмотрим это явление на примере лазерного нагрева газовой среды с обратимой химической реакцией.

Пусть газовая смесь помещена в длинную тонкую кювету, освещаемую с торца излучением мощностью  $P$ . Как отмечалось выше, в газовой среде с обратимой химической реакцией при нагреве лазерным излучением подходящей длины волны возможно явление термохимической бистабильности. Это означает, что в определенном интервале значений мощности ( $P_1 < P < P_2$ ) существуют два

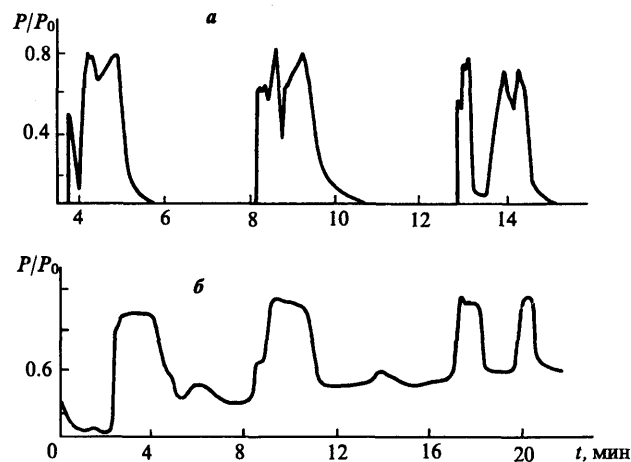


Рис. 2. Временные зависимости мощности лазерного излучения, прошедшего через кювету со смесями  $\text{SF}_6$  + воздух (а) и  $\text{SF}_6$  +  $\text{NH}_3$  (б).<sup>39</sup>

Мощность излучения, падающего на кювету,  $P_0 = 5 \text{ Вт}$ ; длина кюветы  $20 \text{ см}$ ; давление, Торр: а –  $P_{\text{SF}_6} = 2$ ,  $P_{\text{возд}} = 20$ ; б –  $P_{\text{SF}_6} = 2.5$ ,  $P_{\text{NH}_3} = 19$

устойчивых стационарных состояния, отличающиеся температурой и концентрациями компонентов. Ослабление излучения по закону Бутера и процессы переноса при этом не учитываются, однако именно они могут приводить к новым интересным эффектам.

Пусть в начальный момент система находится в нижнем по концентрациям и температуре состоянии. Если в некоторой части кюветы перевести среду в состояние с повышенной концентрацией поглощающего компонента, в этой области увеличится поглощение излучения и начнется разогрев газа. Соседние области за счет теплопроводности и поглощаемой энергии излучения лазера также начнут разогреваться. При этом размер поглощающей зоны будет расти до тех пор, пока за ней мощность излучения не станет меньше  $W_1$ , минимально необходимой для существования бистабильности. Сформировавшаяся зона начнет двигаться навстречу лазерному пучку, поскольку за счет теплопроводности область перед зоной прогревается и поглощение в ней увеличивается, а область за зоной остывает за счет теплопотерь и уменьшения греющей мощности. В результате формируется бегущий импульс – локализованная область, в которой среда находится в высокотемпературном и сильно поглощающем состоянии. Заметим, что подобное явление наблюдается не только в лазерных термохимических процессах, но и во многих других, например, при возникновении плазмы оптического пробоя.<sup>41</sup>

Формально рассмотренное явление описывается следующей краевой задачей.<sup>42</sup> Изменение концентрации  $n$  вещества В определяется уравнением кинетики реакции с учетом диффузии

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} + k_A(1-c) \exp\left(-\frac{T_A}{T}\right) - k_B n \exp\left(-\frac{T_B}{T}\right). \quad (13)$$

Будем считать, что  $T_A > T_B$ , т.е. равновесная концентрация вещества В,

$$c = \left[1 + \frac{k_B}{k_A} \exp\left(\frac{T_A - T_B}{T}\right)\right]^{-1} \equiv c(T). \quad (14)$$

возрастает с температурой.



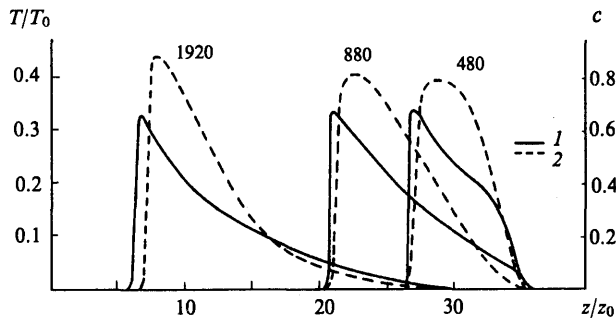


Рис. 3. Динамика формирования химического солитона. По осям отложены безразмерные температура ( $T/T_0$ ), расстояние ( $z/z_0$ ) и концентрация  $c$ ; числа у кривых – безразмерное время ( $t/t_0$ ); 1 – профили температуры, 2 – концентрации

Предположим, что излучение поглощается только веществом В

$$\frac{\partial I}{\partial z} = -\beta c I, \quad \beta = \text{const}, \quad I_{z=0} = I_0, \quad (15)$$

а изменение температуры газа описывается уравнением теплопроводности

$$\frac{1}{a} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - \frac{1}{k} \frac{\partial I}{\partial z} - \frac{\eta}{k} (T - T_i), \quad (16)$$

где  $\eta$  – константа теплотеря на единицу длины кюветы,  $T_i$  – начальная температура среды.

Будем считать, что длина кюветы существенно превышает пространственный размер бегущего импульса. На рис. 3 отражена динамика формирования химического солитона.

Переключения, обусловленные продольной бистабильностью, приводят к дополнительной характерной модуляции (кинкам) интенсивности излучения на выходе из среды. Например, если временная форма интенсивности излучения на входе в среду имеет вид треугольника (рис. 4, а) с амплитудой выше некоторой критической, то прошедший импульс имеет форму трезубца (рис. 4, б). Такого рода явления наблюдались при взаимодействии лазерного излучения с полупроводниками.<sup>43</sup> Постоянная времени, отвечающая механизму химической нелинейности, позволяет наблюдать кинки в диапазоне интенсивностей и длительностей лазерного воздействия, на несколько порядков отличающихся от тех, при которых они наблюдаются в полупроводниках.

В среде с неоднородным энергообменом (в уравнении (16) величина  $T_i$  – монотонно возрастающая, например, линейная функция координаты) можно реализовать циклический процесс, который состоит из стадий «самозажигания» бегущего

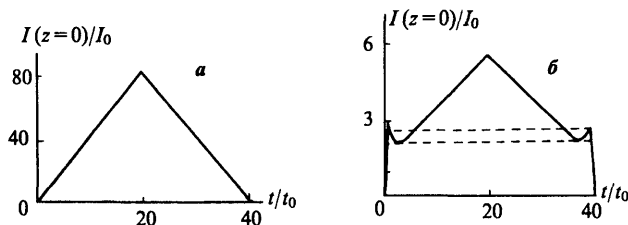


Рис. 4. Временная модуляция треугольного импульса, возникающая при прохождении через бистабильную среду.<sup>42</sup> Временной профиль падающего (а) и прошедшего (б) излучения

импульса на удаленном конце кюветы, его последующего распространения навстречу пучку и «самогашения» на входе в реактор (рис. 5). Такую систему по внешним признакам можно назвать химическим аналогом диода Ганна. Амплитуда, ширина, скорость и другие параметры химического солитона в процессе его распространения в среде могут периодически (или даже стохастически) изменяться. Наряду с бифуркациями, приводящими к одинаковым изменениям динамики системы по всей длине реактора, возможны бифуркации, ведущие к возникновению динамических режимов, качественно различных в разных частях реактора. Это может проявиться, например, в том, что часть реактора «химический солитон» пробегает как «двугорбый», а часть – как «одногогорбый». С формальной точки зрения такие трансформации соответствуют бифуркациям удвоения периода по пространственной координате.

## 6. Нелинейно-оптические явления в химическом реакторе

Рассмотренные выше явления относятся к классу амплитудных нелинейных эффектов. Даже они одни приводят к сложной динамике химических процессов в оптически толстом реакторе. В действительности наряду с амплитудными эффектами имеют место также фазовые искажения волнового фронта, связанные с изменением показателя преломления среды в ходе реакции.

Остановимся на этом подробнее. Предположим, что в среде протекает химическая реакция  $A \rightarrow B$ , причем исходное вещество А и продукт реакции В обладают различными оптическими свойствами. Если показатель преломления у вещества В ( $n_B$ ) оказывается больше, чем у вещества А ( $n_A$ ), формируется положительная обратная связь, приводящая к неустойчивостям. Механизм неустойчивости следующий. При наличии возмущений в областях с повышенным значением интенсивности происходит более сильный нагрев среды по сравнению с соседними областями и реакция активизируется раньше. В результате в этих областях показатель преломления растет быстрее, так как  $n_B > n_A$ , что ведет к отклонению лучей в эти области и к дальнейшему увеличению локального значения интенсивности излучения. Распространение излучения в среде с химической инерционной нелинейностью описывается системой уравнений теплопроводности и кинетики реакции (с учетом диффузии) совместно с уравнениями Максвелла, задающими распределенную обратную связь.

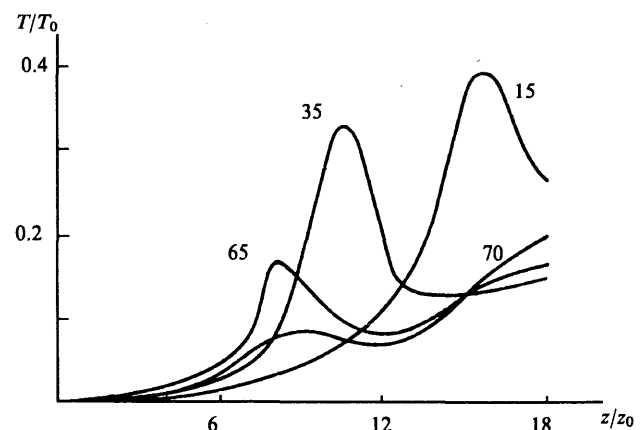


Рис. 5. Химический аналог диода Ганна: профили температуры поля для различных моментов времени в среде с неоднородным энергообменом. Обозначения те же, что и на рис. 3



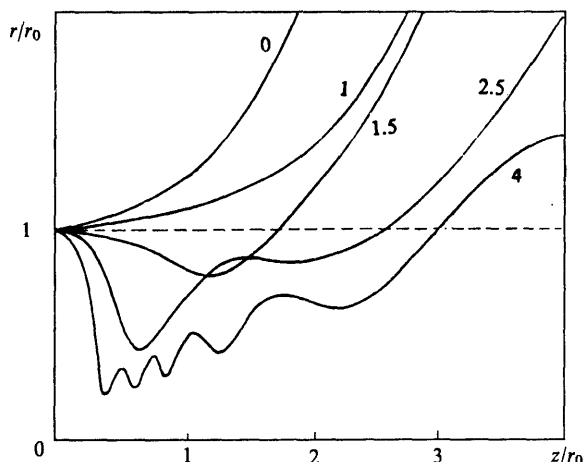


Рис. 6. Профиль пучка излучения в различные моменты времени по мере протекания реакции.

$r$  – радиус пучка,  $z$  – координата вдоль оси реактора,  $r_0$  – радиус падающего пучка, числа у кривых – безразмерное время

Выделяют два случая – узких<sup>44</sup> и широких<sup>45</sup> пучков излучения. Под узким понимается такой пучок, для которого распределение интенсивности излучения в поперечном сечении неоднородно. Широкий пучок соответствует тому, что падающее излучение пространственно однородно (плоская волна).

Рассмотрим особенности формирования тепловых структур в неоднородном поле лазерного излучения. В ходе развития неустойчивости происходит увеличение оптической неоднородности среды и самофокусировка излучения. Самофокусировка начинается, если

$$EN > (EN)_c, \quad (17)$$

где  $E = \pi r_0^2 I_0 t$  – энергия излучения,  $N$  – концентрация продукта реакции, образовавшегося за время  $t$ , а величина  $(EN)_c$  определяется параметрами среды, длиной волны излучения и константами, характеризующими скорость реакции.<sup>44</sup> Эффективная ширина пучка  $r(z, t)$  может меняться немонотонно вдоль оси пучка  $z$  благодаря конкуренции дифракционной расходимости и фокусирующего действия «химической» линзы: на пучке возникают перетяжки, число которых меняется по мере протекания реакции. Как видно из рис. 6, при выполнении условия самофокусировки (17) образуется перетяжка пучка, которая движется от точки входа излучения в глубь среды ( $z=0$ ), а затем, по мере «выгорания» исходного вещества и восстановления оптической однородности – в обратную сторону. Закон движения перетяжки качественно можно пояснить, рассматривая среду как некоторую эффективную линзу, фокусное расстояние которой  $R$  меняется со временем. Тогда профиль пучка описывается выражением

$$f(z) = \sqrt{\left(1 - \frac{z}{R}\right)^2 + \mu \left(\frac{z}{r_0}\right)^2}, \quad (18)$$

где дифракционный параметр  $\mu = (kr_0)^{-2}$ ,  $k$  – волновое число излучения.

Положение перетяжки  $z_m$  отвечает минимуму функции  $f(z)$ ,

$$f_{\min} = f(z_m) = \sqrt{\frac{\mu(R/r_0)^2}{1 + \mu(R/r_0)^2}}, \quad z_m = \frac{R}{1 + \mu(R/r_0)^2}. \quad (19)$$

Отсюда следует, что при  $R = \infty$ , т.е. когда среда оптически однородна,  $z_m = 0$ . Затем, по мере убывания  $R$  (увеличения оптической силы линзы)  $z_m$  достигает максимума при неко-

тором значении  $R$ , а с дальнейшим убыванием  $R$  величина  $z_m$  начинает убывать ( $z_m \approx R$  при  $R \rightarrow 0$ ).

Если изменение показателя преломления по радиусу достаточно велико, при переходе луча из оптически более плотной среды в менее плотную могут выполняться условия для внутреннего отражения, вследствие чего на пучке будут возникать новые перетяжки – пучок приобретает гофрированный профиль.

Возникновение перетяжек означает появление горячих точек, в которых реакция протекает более интенсивно. Очевидно, что это явление может вести к включению высокотемпературных каналов реакции и тем самым к качественному изменению химического состава продуктов реакции. Прогнозировать химический результат лазерного воздействия на среду в таких условиях трудно.

Если падающее излучение имеет пространственно однородное распределение интенсивности, в зависимости от начальной формы малых возмущений могут наблюдаться различные аберрации излучения в поперечном сечении – деление на «нити», возникновение нестационарной кольцевой структуры и т.д. Неустойчивость имеет конвективный (сносовый) характер: на входе в среду ( $z=0$ ) образуется максимум интенсивности в элементарной трубке, который перемещается в глубину среды. Формирование максимума и его движение обусловлены, с одной стороны, усилением оптической силы химической линзы в ходе реакции, а с другой – двумя стабилизирующими факторами: бугровским ослаблением излучения в среде и волновой релаксации, движущейся вслед за фронтом неустойчивости и обусловленной совместным действием теплопроводности и диффузии. Релаксационная волна приводит к выравниванию оптической плотности среды, в результате чего до фронта возмущения лучи слабо отклоняются от начального направления.<sup>45</sup>

#### IV. Термохимические процессы при лазерном нагреве металлов

##### 1. Кинетика и динамика гетерогенных реакций, морфология поверхности

С лазерным стимулированием гетерогенных реакций связаны три крупные проблемы.

Первая относится к кинетике реакций. За последние 10–15 лет многими исследователями обнаружено, что кинетика гетерогенных реакций в поле лазерного излучения часто характеризуется другими значениями кинетических констант и даже другим видом кинетических законов, чем кинетика изотермических процессов (для последних имеются многочисленные справочные данные). Это означает, что для развития лазерной технологии необходимо проведение широкого круга исследований для нахождения вида кинетических законов и значения соответствующих кинетических констант, их зависимостей от интенсивности, длины волны лазерного излучения и др. Как и в случае гомогенных реакций, здесь можно выделить фотохимические и термохимические эффекты. Фотохимические эффекты характерны для процессов лазерного окисления полупроводников и металлов, оксиды которых обладают полупроводниковыми свойствами. «Красная граница» такого фотовоздействия обычно лежит в видимой или УФ-областях спектра. Эффекты же термохимического влияния лазерного излучения на кинетику реакции связаны с наличием либо высоких скоростей нагрева, либо больших пространственных градиентов температуры в окисленном слое.

Вторая проблема касается динамики окислительных реакций. Здесь важную роль сыграли обнаружение термо-

химической неустойчивости и первые теоретические модели развития неустойчивости при образовании сильно поглощающих оксидов.<sup>16</sup> Такая неустойчивость характеризует нелинейную динамику системы с положительной обратной связью на начальной стадии. На поздних стадиях, когда включаются различные механизмы стабилизации, динамика процесса становится более сложной. В развитии этих исследований важную роль сыграло экспериментальное обнаружение немонотонной зависимости изменения поглощения металлических мишеней при их лазерном нагреве на воздухе.<sup>17</sup> Оказалось, что знак обратной связи, осуществляемой за счет изменения поглощения, может меняться в ходе процесса. В дальнейшем обнаружены более сложные проявления нелинейной динамики термохимических процессов.

Наконец, третья проблема – морфология поверхности при лазерном инициировании гетерогенных реакций. Еще в начале 1970-х годов в результате исследований по термоупрочнению металлов и сплавов обнаружено (см., например,<sup>46</sup>), что при лазерном нагреве морфология поверхности оказывается иной, чем при нагреве в печи. Причины этого явления в те годы были недостаточно изучены. В настоящее время получено много новых результатов. Следует отметить, что исследования структурных изменений поверхности под действием лазерного излучения важны для многих технологических применений, например, в микроэлектронике, интегральной оптике, при лазерном упрочнении поверхностей и т.п.

## 2. Влияние лазерного воздействия на кинетику гетерогенных реакций

Известно,<sup>47</sup> что гетерогенные реакции на границе раздела твердое тело–газ (окисление, восстановление, азотирование и др.) многостадийны, в качестве лимитирующей стадии часто выступает перенос реагентов в газовой или твердой фазах. Соответственно кинетика таких реакций имеет ряд общих черт с кинетикой гомогенных реакций, лимитируемых диффузионным переносом компонентов. При этом гетерогенные реакции должны быть более чувствительными к изменению параметров лазерного излучения, чем гомогенные, поскольку коэффициенты диффузии атомов в твердом теле изменяются с температурой более резко, чем в газах (экспоненциальным, а не степенным образом).

Однако еще 10–15 лет назад утверждалось, что, например, в процессах окисления металлов лазерное излучение не оказывает какого-либо специфического воздействия на кинетику реакций: она в точности такая же, как при нагреве мишени в печи. В то же время, уже ранние эксперименты<sup>48</sup> показали, что окисление меди на воздухе под действием лазерного излучения протекает быстрее, чем в печи при той же температуре металла.

Остановимся на явлениях, связанных с высокими скоростями лазерного нагрева. Для непрерывного излучения такие скорости достигаются на этапе развития термохимической неустойчивости, а для импульсного или импульсно-периодического излучения – в каждом из отдельных импульсов. Здесь существенно, что при быстром нагреве возникают большие отклонения распределения концентраций реагентов от тех, которые устанавливаются при медленном нагреве. Очевидно, это связано с конечностью скорости диффузионного переноса компонентов (окислитель, металл) и с движением границы раздела металл–продукт реакции, эффективные константы которой являются функционалами концентраций. Строго говоря, константы кинетических законов на самом деле не являются таковыми. Например, применительно к окислению металлов, соответствующие константы следует находить, решая систему уравнений диффузии ионов металла и окислителя в слое продуктов реакции. Изменения кинетики, обусловленные высокими

скоростями лазерного нагрева в гетерогенных реакциях обсуждались в работах.<sup>48–52</sup> В стационарных условиях на кинетику гетерогенного окисления оказывают влияние неоднородности, обусловленные пространственной локализацией реакции за счет конечности диаметра лазерного пучка и градиентами температуры в окисленном слое. Рассмотрим влияние этих неоднородностей.

Ограниченность лазерного пучка приводит, в частности, к явлению диффузионного лимитирования реакции по подводу окислителя из газовой фазы (см., например,<sup>26,49</sup>).

Градиенты температуры вдоль поверхности оксидного слоя, как правило, существенно ниже, чем поперек нее. Влияние этих градиентов на кинетику реакции различно. Градиенты температуры вдоль поверхности влияют на перенос атомов за счет поверхностной диффузии и термодиффузии. Вследствие этого происходит изменение пространственного распределения скорости реакции вдоль радиальной координаты, что качественно меняет зависимость инкремента неустойчивости плоского фронта окисления от значений параметров лазерного излучения и волнового числа возмущения.<sup>53</sup>

Более существенны градиенты температуры поперек оксидного слоя. Они влияют на перенос реагентов в твердой фазе. Существует несколько механизмов влияния таких градиентов на кинетику реакции. Достаточно очевидны механизмы, обусловленные температурной зависимостью коэффициента диффузии и термодиффузионным потоком атомов. Их действие в различных моделях лазерного окисления исследовалось, например, в работах.<sup>54,55</sup> Особый интерес представляют явления, обусловленные влиянием градиента температуры на электроперенос. За счет большого поля термо-ЭДС в оксиде с полупроводниковыми свойствами градиенты температуры могут вести как к ускорению, так и к замедлению реакции. Это было экспериментально показано на примере окисления меди (ускорение) и кобальта (замедление).<sup>56</sup>

Другим существенным фактором является ускоренная диффузия по границам зерен и микротрещинам, образующимся в окисной пленке под действием термонапряжений. В первом приближении поправки к параболическому закону Вагнера, обусловленные повышенной проницаемостью оксида, приводят к паралинейному закону окисления. В экспериментах<sup>57</sup> обнаружено, что при лазерном нагреве кобальта до 1300 К наблюдается линейный закон окисления вплоть до толщины оксида  $h \sim 10^5$  Å, после чего он сменяется параболическим. В то же время в изотермических условиях (при окислении в печи) параболический закон наблюдается уже при толщинах  $h > 10^2$  Å. Такое «затягивание» линейного закона в область больших толщин наряду с иными причинами (например, термодиффузией) может быть связано и с повышенной проницаемостью оксидного слоя.

В последние годы интенсивно изучаются механизмы влияния генерации неравновесных точечных дефектов на изменения кинетики окисления.<sup>38</sup> Простейшим механизмом такого влияния может быть изменение коэффициента диффузии атомов в оксиде, который, согласно теории Динса–Дамаска,<sup>58</sup> имеет вид

$$D(T) = D_0(T) \frac{N}{N_0(T)},$$

где  $D_0(T)$  – «равновесное» значение коэффициента диффузии при данной температуре,  $N$  – концентрация неравновесных вакансий, существенно превышающая равновесную концентрацию  $N_0(T)$  при импульсно-периодическом лазерном воздействии. Такой механизм позволяет объяснить ускоренный рост оксидной пленки в «низкотемпературной» области, наблюдавшийся в экспериментах.<sup>59</sup>

Таким образом, в работах последних 10 лет был получен важный в практическом и научном отношении результат об отличии кинетики лазерного и изотермического окисления. Эти отличия сильно зависят от природы металла и газового состава атмосферы, от параметров мишени и лазерного излучения. Конкретные механизмы, обуславливающие такие отличия, оказались многообразными. Ряд из них обсужден выше.

### 3. Лазерное окисление

Обратимся к динамике окислительных реакций под действием лазерного излучения. В простейшем случае скорость реакции можно охарактеризовать изменением толщины слоя оксида  $dx/dt$ . Эта величина зависит от температуры вещества и может быть представлена в виде

$$\frac{dx}{dt} = f(x, T). \quad (20)$$

Для определения динамики реакции необходимо решать уравнение (20) совместно с уравнением теплопроводности. Рассмотрим такую динамику на примере задачи о росте толстых ( $x > 10^3 \text{ \AA}$ ) компактных оксидных слоев. В таких слоях перенос реагентов происходит за счет диффузии. Это приводит к так называемому параболическому закону

$$\frac{dx}{dt} = \frac{d(T)}{x}, \quad (21)$$

где величину  $d(T)$  принято называть константой параболического закона. При постоянной температуре толщина оксида, согласно (21), изменяется по характерному диффузионному закону  $x^2 = 2dt$ . Температурная зависимость  $d(T)$  часто определяется аррениусовским фактором

$$d(T) = d_0 \exp\left(-\frac{T_d}{T}\right), \quad (22)$$

что справедливо в достаточно широких температурных интервалах.

Динамика такой системы может быть сложной. Причина этого состоит в том, что в системе возникают обратные связи между скоростями нагрева и скоростями химических реакций. При лазерном окислении существенную роль играет оптический канал обратной связи, который формируется благодаря зависимости поглощательной способности  $A$  облучаемого образца от толщины оксидного слоя. Оптическая обратная связь может быть как положительной (на участке, где поглощательная способность возрастает,  $dA/dx > 0$ ), так и отрицательной ( $dA/dx < 0$ ).

Положительная обратная связь приводит к термохимической неустойчивости. Рассмотрим это явление подробнее.

Лазерный нагрев термически тонкой металлической пластины в окислительной газовой среде описывается системой уравнений кинетики (21), (22) и теплового баланса (тепловым эффектом реакции пренебрегаем)

$$mc_1 \frac{dT}{dt} = PA(x) - P_1(T), \quad (23)$$

где  $m$  – масса пластины,  $c_1$  – ее удельная теплоемкость,  $P_1$  – мощность теплопотерь. Учитывая только конвективный теплообмен, примем  $P_1(T) = \eta S(T - T_i)$ , где  $S$  – полная площадь поверхности нагреваемого образца,  $\eta$  – константа теплообмена.

Взрывообразный рост температуры (термохимическая неустойчивость) наблюдается после того, как толщина оксидного слоя возрастет настолько, что изменение поглощения начнет существенно менять тепловой баланс, т.е. термохимическая неустойчивость развивается не сразу после начала облучения, а по истечении некоторого характерного времени, называемого временем активации  $t_a$ . В типичных условиях это время пропорционально  $\exp(T_d/T_0)$ , где  $T_0$  – квазистационарная температура, до которой нагревается образец при начальной поглощательной способности, равной поглощательной способности неокисленного металла.

При неоднородном лазерном облучении максимум температуры находится на оси пучка. Поскольку время активации экспоненциально растет с уменьшением температуры, а температура убывает по мере удаления от центра пучка, на этапе развития термохимической неустойчивости происходит эффективное самосжатие температурного поля.

Отметим, что благодаря температурной зависимости (22) реакция эффективно протекает в окрестности центра лазерного пучка, размер этой окрестности может быть мал по сравнению не только с характерной шириной теплового поля, но и с радиусом самого пучка, инициирующего реакцию. Отмеченное обстоятельство имеет важное значение для лазерной технологии, так как позволяет локализовать химическую реакцию. Эффект обострения и локализации температурного поля наблюдался в экспериментах по лазерному нагреву металлов на воздухе.<sup>60</sup> Это иллюстрирует рис. 7, на котором показано изменение во времени пространственного распределения температурного поля для случая нагрева титановой мишени излучением  $\text{CO}_2$ -лазера. Видно, что самоускорение роста температуры сопровож-

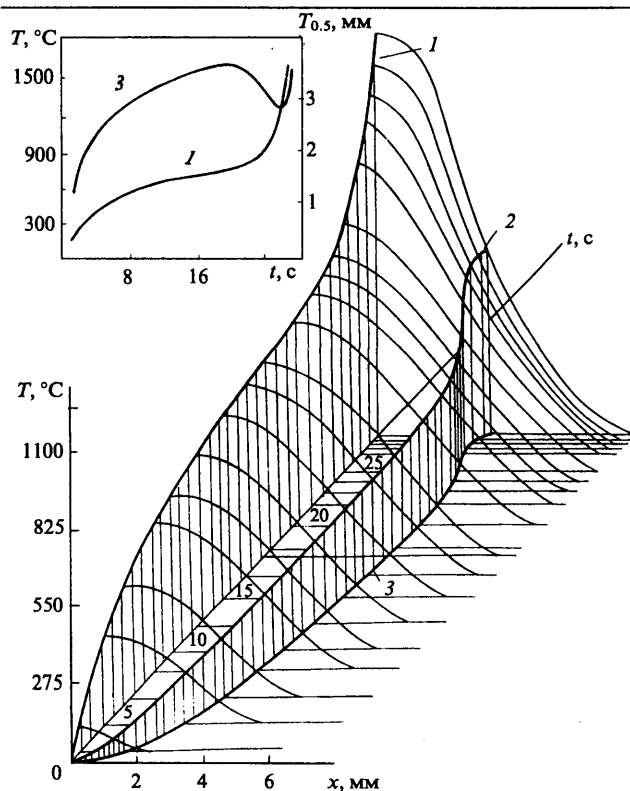


Рис. 7. Временная эволюция пространственного профиля температуры титановой пластины в процессе ее нагрева непрерывным излучением  $\text{CO}_2$ -лазера.<sup>60</sup> Мощность лазера 40 Вт; 1 – температура  $T(0, t)$ ; 2 – температура  $0.5 T(0, t)$ ; 3 – эффективный радиус локализации температурного поля  $r_{0.5}$ , т.е. значение координаты  $r$ , при котором  $T(r_{0.5}, t) = 0.5 T(0, t)$

дается самосжиганием температурного поля.

Подчеркнем, что неоднородность распределения интенсивности излучения необходима для возникновения эффектов локализации лишь вначале. Она служит «затравкой» неустойчивости, которая затем может развиваться и в однородном поле. Поэтому даже небольшие флуктуации распределения интенсивности излучения или оптических характеристик веществ играют важную роль в протекании лазерных термохимических процессов.

Для оксидов многих металлов поглощательная способность с ростом толщины меняется немонотонно. Это может быть связано с интерференционным просветлением диэлектрической пленки, оптическая толщина которой кратна целому числу полуволн. Из-за интерференционных осцилляций поглощения знак обратной связи периодически изменяется, в результате чего возникают пульсации скорости нагрева. Такие пульсации носят переходный характер и не наблюдаются для асимптотических состояний (при  $t \rightarrow \infty$ ).

Другим каналом положительной обратной связи является тепловой эффект химической реакции, ответственный за явление воспламенения<sup>1</sup> и за возникновение автоколебаний в проточном реакторе с экзотермической реакцией.<sup>5</sup> Тепловой эффект реакции играет существенную роль в процессах лазерного воспламенения. В работе<sup>61</sup> предложена следующая модель, описывающая качественные особенности воспламенения вольфрама:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{d}{x} \exp\left(-\frac{T_d}{T}\right) - v_0 \exp\left(-\frac{T_v}{T}\right), \quad (24)$$

$$mc_1 \frac{\partial T}{\partial t} = PA(x) - P_1(T) + \rho SW \frac{d}{x} \exp\left(-\frac{T_d}{T}\right) - \rho SLv_0 \exp\left(-\frac{T_v}{T}\right),$$

где  $W$  – удельный тепловой эффект химической реакции,  $L$  – удельные теплоты на сублимацию,  $\rho$  – плотность вещества,  $v_0$  – предэкспоненциальный множитель, индексы  $v$  и  $d$  относятся соответственно к процессам сублимации и диффузии.

В уравнении кинетики учтено изменение толщины оксидного слоя  $x$  за счет окисления по параболическому закону (первое слагаемое) и сублимации оксида  $WO_3$  (второе слагаемое). Первый член в правой части уравнения теплового баланса описывает поглощение лазерного излучения, второй – теплотери, обусловленные теплообменом с окружающей средой, третий – энерговыделение реакции, четвертый – потери энергии на сублимацию. Анализ показывает, что в такой системе на фазовой плоскости может иметься предельный цикл, отвечающий автоколебательному режиму лазерного горения. Переходы между различными режимами, например триггерным и автоколебательным, можно осуществлять, изменяя параметры мишени (массу, толщину) и мощность падающего лазерного излучения. Все предсказываемые теорией режимы – пассивный, ждущий, триггерный и автоколебательный – были обнаружены экспериментально.

Модель, аналогичная (24), может быть использована и для описания лазерного окисления молибдена. В этом случае оксид  $MoO_3$  при  $T > 800$  °C находится в жидкой фазе, и интенсивное испарение осуществляется с поверхности жидкости. Уравнение кинетики имеет тот же вид, что и (24), но для молибдена  $T_d < T_v$ . Сохраняет свой вид и уравнение теплового баланса, однако в нем величина  $W$  имеет смысл разности тепловых эффектов окислительной реакции и теплоты плавления. Для  $MoO_3$  эта разность оказывается отрицательной ( $W < 0$ ). Соответственно автоколебания существенно связаны с наличием расплава  $MoO_3$ .

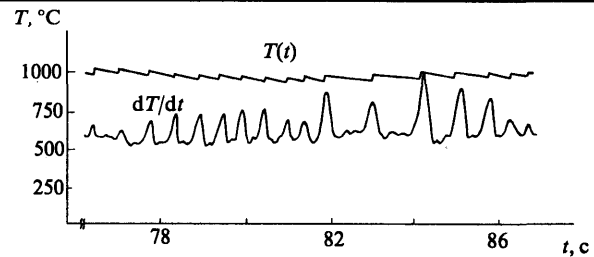


Рис. 8. Экспериментальная осциллограмма сигналов  $T(t)$  и  $dT/dt$  при автоколебательном окислении молибдена<sup>57</sup>

Эксперименты<sup>57</sup> подтвердили наличие автоколебательного режима окисления молибдена. Колебания оказались весьма устойчивыми и наблюдались в течение длительного времени, иногда более часа. Часть экспериментальной осциллограммы приведена на рис. 8.

Рассмотренные колебательные реакции достаточно просты с точки зрения кинетики, описываемой одним дифференциальным уравнением. По мере ее усложнения, когда появляются параллельные или последовательные реакции, колебательные режимы окисления могут изменяться аналогично. Примером является каталитическое гетерогенное окисление аммиака на воздухе на поверхности оксида меди под действием излучения  $CO_2$ -лазера. Усложнение колебаний, осуществляющееся, по-видимому, через каскад бифуркаций удвоения периода, наблюдалось экспериментально.<sup>62</sup>

Усложнение колебаний происходит также при трансформации задачи в распределенную, т.е. в условиях, когда существенную роль играют явления радиальной теплопроводности. Так, в работе<sup>63</sup> был экспериментально продемонстрирован переход от стационарного режима горения титана к стохастическому при изменении условий фокусировки лазерного излучения на поверхности образца.

Характер сложных колебательных режимов горения в значительной мере определяется природой металла. Рассмотрим случай вольфрама. Пусть поверхность тонкой вольфрамовой пластины радиусом  $R$  нагревается пучком лазерного излучения с распределением интенсивности по сечению

$$I(r) = I_0 \exp\left(-\frac{r^2}{r_0^2}\right).$$

В отличие от (24), теперь необходимо учитывать также и эффекты радиальной теплопроводности в нагреваемом образце. В пределе  $r_0 \gg R$ , а когда характерные пространственные масштабы изменения переменных велики по сравнению с  $R$ , эффекты теплопроводности, очевидно, несущественны. При этом в соответствии с теорией нелинейных колебаний в зависимости от интенсивности излучения возможен выход либо на стационарные состояния, либо на простые автоколебания. Такие явления обсуждались выше.

Теплопроводность и неоднородность поля излучения приводят не только к количественному, но и к качественному изменению динамики процесса. Зафиксируем мощность излучения  $P = \pi r_0^2 I_0$  и будем менять фокусировку (т.е. радиус пучка  $r_0$ ) на поверхности образца. Численный анализ показал следующее.<sup>64</sup>

Прежде всего, установлено наличие простейших типов аттракторов – устойчивых стационарных состояний. Благодаря неоднородности поля излучения температура  $T(r)$  и толщина оксида  $x(r)$  также оказываются неоднородными, причем  $x(r)$  может оказаться немонотонной функцией координаты  $r$ . При увеличении радиуса пучка излучения  $r_0$  возникает простейшее нестационарное упорядочение. Это предельный цикл  $S^1$ , отвечающий тому, что за период колебаний температура  $T(r, t)$  и толщина оксида  $x(r, t)$

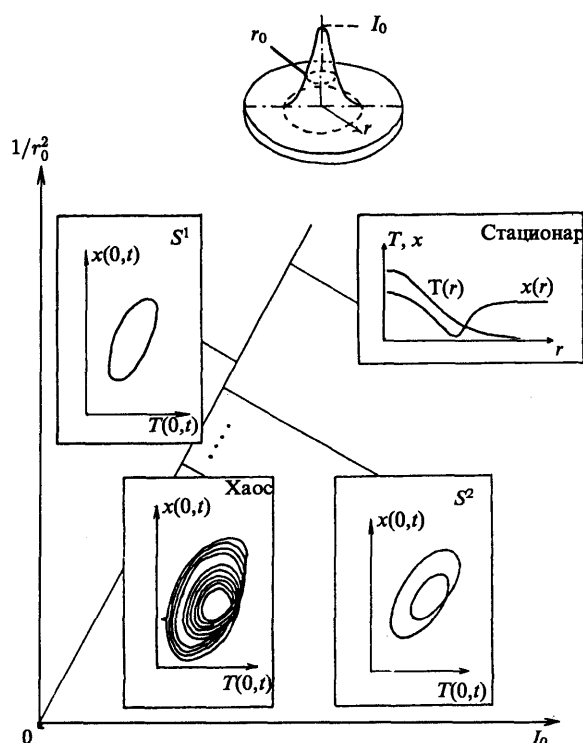


Рис. 9. Зависимость режима горения металлической мишени (типа вольфрамовой) от радиуса пучка  $r_0$  при фиксированной полной мощности излучения  $P = \pi r_0^2 I_0$

достигают максимума один раз. Процесс локализован в области порядка размеров пучка. При дальнейшем увеличении  $r_0$  происходит усложнение динамики – возникают циклы  $S^n$ , отвечающие тому, что в течение одного периода число локальных максимумов достигает  $n$ , причем  $n > 1$ . Усложнение происходит за счет последовательных бифуркаций удвоения периода по мере роста  $r_0$ . Далее следует область значений  $r_0$ , которой отвечают стохастические режимы различной сложности. На рис. 9 приведена диаграмма смены динамических режимов при изменении параметров излучения.

Заметим, что помимо рассмотренных выше сложных колебательных режимов обсуждаемая модель описывает возникновение вращающихся спиральных волн (ревербераторов), аналогичных наблюдавшимся в реакциях Белоусова – Жаботинского. На рис. 10 приведены примеры профилей температурного поля в виде одно- и двухрукавных спиралей, вращающихся вокруг оси пучка излучения. При лазерном нагреве металлов подобные вращающиеся струк-

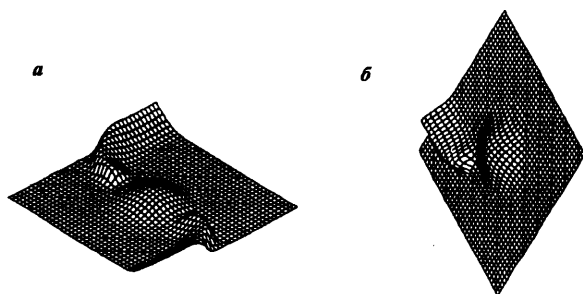


Рис. 10. Вращающиеся двухрукавная (а) и однурукавная (б) спиральные волны температурного поля при неоднородном лазерном нагреве вольфрама<sup>65</sup>

туры наблюдались довольно часто.

Иной механизм усложнения динамики реализуется при нагреве металлов типа титана. Он обусловлен переносом реагентов или продуктов реакции в газовой среде, окружающей нагреваемый образец.<sup>66</sup> При окислении металла происходит отбор кислорода из окружающей среды, поэтому вблизи поверхности мишени скорость реакции уменьшается из-за недостатка окислителя. Соответственно убывает и скорость потребления кислорода. Благодаря диффузии его концентрация снова возрастает, реакция ускоряется и процесс повторяется. Сказанное иллюстрирует возможность возникновения автоколебательных режимов горения, обусловленных диффузионным переносом реагента (окислителя) в газовой среде.

Наконец, еще один механизм усложнения, качественно подобный предыдущему, вызван диффузионным переносом реагентов через слой оксида.<sup>67</sup> Обнаружены также и другие гетерогенные реакции с автоколебаниями и предложены иные механизмы автоколебаний, связанные, например, с образованием оксинитридов, растворением окалины и др.

#### 4. Лазерное восстановление

Мы рассмотрели динамику гетерогенных термико-химических процессов, обусловленную наличием положительной обратной связи между химическими и тепловыми степенями свободы системы. Такая связь формировалась за счет увеличения поглотительной способности вещества или энерговыделения реакции. Противоположной является ситуация, в которой устанавливается отрицательная обратная связь, реализуемая при уменьшении поглотительной способности вещества или при отрицательном тепловом эффекте (эндотермическая реакция). Рассмотрим динамику систем с отрицательной обратной связью на примере восстановления металлов из оксидов под действием лазерного излучения. В такой системе отрицательная обратная связь формируется благодаря уменьшению поглотительной способности вещества от значения  $A_{ox}$  (поглотительная способность оксида) до  $A_m$  (поглотительная способность металла), причем  $A_{ox} > A_m$ , что приводит к уменьшению вводимой в вещество энергии и замедлению скорости нагрева.

Проиллюстрируем особенности динамики реакции восстановления на примере лазерного нагрева термически тонкого образца окисленного металла. Такая задача описывается системой уравнений теплового баланса

$$mc_1 \frac{dT}{dt} = PA(x) - P_l(T) \quad (25)$$

и кинетики

$$\frac{dx}{dt} = d \exp\left(-\frac{T_d}{T}\right), \quad (26)$$

где  $x$  – толщина слоя восстановленного металла. Для поглотительной способности  $A(x)$  можно принять

$$A(x) \approx A_{ox}(1 - \beta x), \quad \beta x \ll 1 \quad (27)$$

При больших  $x$ ,  $\beta x \sim 1$ , можно пользоваться соотношением

$$A(x) \approx \frac{x_0}{x}, \quad (28)$$

где  $x_0$  – некоторый характерный масштаб. В случае восстановления меди и:  $\text{Cu}_2\text{O}$   $x_0 \approx 15 \text{ \AA}$  и формула (28) хорошо аппроксимирует точную зависимость в диапазоне толщины медной пленки  $50 < x < 1000 \text{ \AA}$ . На рис. 11 приведены кривые изменения температуры образца при двух постоянных значениях поглотительной способности – соответствующих

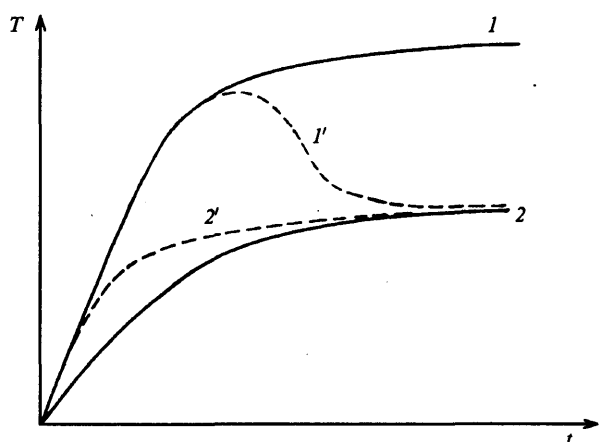


Рис. 11. Зависимости температуры образца от времени для  $A(x) = A_{ox}$  (1) и  $A(x) = A_m$  (2).  
1' – активационный, 2' – безактивационный режимы восстановления

чистому оксиду и чистому металлу. При восстановлении образца его нагрев начинается из состояния чистого оксида, т.е. температура образца первоначально следует кривой 1, отвечающей большой поглощательной способности оксида. На заключительной стадии процесса лазерное излучение воздействует уже на металлическую пленку (полное восстановление), поэтому асимптотически температура  $T(t)$  должна стремиться к кривой 2 (нагрев чистого металла). Если скорость нагрева высока (большая мощность излучения), реакция начинается на ранних стадиях процесса. Переход от 1 к 2 происходит при монотонном росте температуры (кривая 2'). При медленном нагреве реакция не успевает заметно развиться за характерное время установления квазистационарной температуры, поэтому нагрев относительно долго идет по кривой 1, срыв с которой (1') происходит на достаточно поздних стадиях процесса. Этим и объясняется немонотонность температурной зависимости при малых мощностях.

Результаты прямого численного интегрирования уравнений (25), (26) для восстановления меди из ее закиси в атмосфере водорода приведены на рис. 12.

Отметим, что при лазерном восстановлении эффекты теплопроводности и неоднородность нагрева приводят, как и в рассмотренных выше процессах горения, к изменениям

динамики.

Имеется много экспериментальных ситуаций, когда одновременно существуют каналы обратной связи различных знаков. Например, отрицательная обратная связь за счет изменения поглощения и положительная обратная связь за счет экзотермичности реакции. Такая ситуация типична для поверхностного синтеза нитрида титана при нагреве титановой мишени в атмосфере азота под действием непрерывного ИК-излучения. В этом случае химическая реакция при одних значениях параметров может быть самостабилизирующимся процессом, а при других – процессом с воспламенением или термохимической неустойчивостью. Такое сочетание позволяет объяснить различные сложные переходные пульсации скорости нагрева, непосредственно не связанные с изменением мощности лазерного излучения или, например, с интерференционными осцилляциями поглощения.

## V. Физико-химические процессы при лазерном нагреве жидкостей

До сих пор мы рассматривали процессы в газовых средах или на границах раздела твердое тело–газ. Значительный интерес также представляют термохимические процессы, инициируемые лазерным излучением в жидкостях.

### 1. Термоэлектрохимическая неустойчивость при лазерном нагреве поглощающих электролитов

В последние годы интенсивно развиваются технологии, основанные на лазерном стимулировании электрохимических процессов на границе проводящая подложка – раствор электролита.<sup>69, 70</sup> В отсутствие лазерного воздействия такие процессы являются предметом классической электрохимии.<sup>71</sup> Фундаментальная характеристика электрохимических процессов в условиях равновесия – электрохимический потенциал  $\varphi$ , определяемый формулой Нернста

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{z_i F} \ln \left( \frac{a_i}{a_m} \right), \quad (29)$$

где  $z_i$  – заряд потенциалообразующего иона;  $a_i$ ,  $a_m$  – соответственно активность иона и металла.

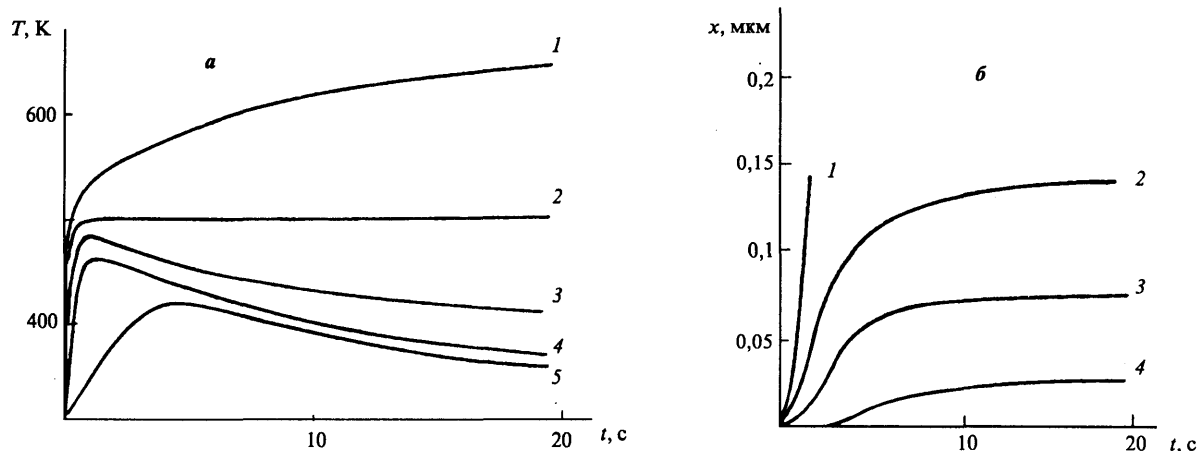


Рис. 12. Изменение температуры (а) и толщины слоя меди (б) при ее восстановлении из  $\text{Cu}_2\text{O}$  в атмосфере водорода.<sup>68</sup>  
Масса мишени 50 мг, площадь мишени  $0.4 \text{ см}^2$ , непрерывный  $\text{CO}_2$ -лазер; мощность излучения, Вт: 1 – 42, 2 – 21, 3 – 10, 4 – 5, 5 – 1

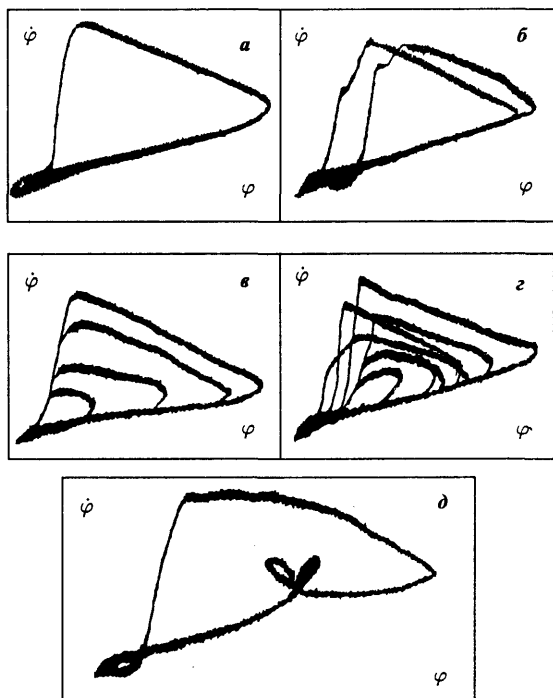


Рис. 13. Фазовые портреты в координатах  $(\varphi, \psi)$  на экране запоминающего осциллографа, полученные при нагреве водного раствора  $\text{CuSO}_4$  излучением непрерывного ИАГ-лазера.

а–г – изменения фазовых портретов в результате бифуркаций удвоения периода при изменении мощности лазерного излучения; д – усложнение формы простого предельного цикла (появление дополнительной «петельки») при изменении ширины пучка и концентрации раствора

Иерархия электродных процессов зависит от положения веществ в ряду стандартных электродных потенциалов  $\varphi_0$ . Например, для осаждения из растворов металлов, располагающихся в этом ряду левее материала подложки, необходимо приложить внешнее напряжение  $U$ , превышающее соответствующую разность электродных потенциалов. Однако при лазерном воздействии осаждение металлов может происходить в отсутствие внешнего напряжения (см., например, <sup>70, 72</sup>). Фон Гутфельдом <sup>70</sup> была высказана идея, что осаждение происходит под действием ЭДС микрогальванического элемента, связанного с температурной зависимостью электродного потенциала  $\varphi = \varphi_0(T)$ . Оказалось, <sup>73</sup> что соизмеримый вклад вносит также ЭДС гальванического концентрационного элемента, связанного с локальными изменениями активности  $a_i$  потенциалообразующих ионов в растворе. В свою очередь изменение активности коррелирует с изменением концентрации ионов в растворе за счет термодиффузии при неоднородном лазерном нагреве.

Обсудим особенности лазерного нагрева поглощающих электролитов. Полосы поглощения ионных комплексов в растворах довольно широкие, но тем не менее во многих случаях они хорошо разделены. Для длин волн излучения, лежащих вблизи максимума поглощения соответствующих комплексов, скорость нагрева раствора определяется в основном их концентрацией. Например, в водных растворах  $\text{CoCl}_2$  максимум поглощения  $\text{Co}^{2+}$  приходится <sup>74</sup> на длину волны 510 нм, а в водных растворах  $\text{CuSO}_4$  максимум поглощения  $\text{Cu}^{2+}$  – на 800 нм. Знак термодиффузионной постоянной в растворах таков, что положительно заряженные ионы металла перемещаются, как правило, из менее нагретой области в более нагретую. В неполярных растворах при таком значении термодиффузионной постоянной для поглощающей компоненты раствора возникает положитель-

ная обратная связь между тепловой и концентрационной степенями свободы системы, которая приводит к термодиффузионной неустойчивости, <sup>75</sup> аналогичной термодиффузионной неустойчивости в газах. <sup>19</sup> В растворах электролитов развитие термодиффузионной неустойчивости осложнено электрическим взаимодействием между ионными комплексами. Кроме того, изменение распределений теплового и концентрационного полей приводит к изменению распределения электрохимического потенциала. Поэтому в растворах электролитов может развиваться термоэлектрохимическая неустойчивость, <sup>76</sup> заключающаяся в лавинообразном нарастании электрохимического потенциала.

Экспериментальные исследования <sup>74, 76</sup> показали, что существует область параметров, в которой наблюдаются нестационарные изменения электрохимического потенциала: от простых квазигармонических до сложных стохастических колебаний. Колебания усложняются за счет каскада бифуркаций удвоения периода и усложнения формы предельного цикла (рис. 13). Аналогичный качественный результат был получен при теоретическом исследовании чисто термодиффузионной неустойчивости в смеси газов. <sup>39</sup>

Пространственно неоднородное распределение электрохимического потенциала на поверхности металлической подложки, покрытой слоем раствора электролита, ведет к формированию микрогальванического элемента, что позволяет осуществлять электрохимическое травление и осаждение. <sup>70, 74</sup> Так, с помощью непрерывного ИАГ-лазера мощностью до 50 Вт можно индуцировать микрогальванический элемент с ЭДС  $\sim 0.6$  В. Размер этого элемента составляет десятки микрон, а плотность тока осаждения достигает  $\sim 1$  А/см<sup>2</sup>, что на несколько порядков выше значений, используемых в традиционной электрохимии. Поэтому лазерно-индуцированный микрогальванический элемент позволяет реализовать высокоскоростные и вместе с тем низкотемпературные ( $T < 373$  К) режимы лазерной обработки проводящих поверхностей. Это представляет существенный технологический интерес.

Аналогично можно реализовать высокоскоростные лазерные процессы жидкостной обработки поверхностей полупроводников. Для такого вида лазерной обработки наиболее эффективным оказалось использование импульсно-периодического излучения лазера на парах меди. При этом одновременно обеспечиваются и высокие скорости фотогенерации электронно-дырочных пар в полупроводнике, и достаточно высокие градиенты температуры в растворе электролита. Формирование микрогальванического элемента в данном случае обусловлено полупроводниковой природой подложки. Как показали расчеты, <sup>77</sup> при осаждении металлов на поверхность арсенида галлия микрогальванический элемент с ЭДС  $\sim 0.5$  В формируется в основном за счет эффекта Дэмбера (т.е. за счет возникновения ЭДС вследствие пространственного разделения зарядов электронов и дырок) и термо-ЭДС в полупроводнике, причем основной вклад ( $\sim 75\%$ ) дает эффект Дэмбера.

## 2. Диссипативные структуры при лазерном нагреве тонких слоев жидкости

При интенсивности лазерного излучения, недостаточной для объемного вскипания либо поверхностного испарения жидкости, в ней тем не менее возбуждаются поверхностные и объемные гидродинамические течения. Эти течения обусловлены конвективной неустойчивостью неоднородно нагретой неподвижной жидкости.

Такие конвективные течения играют важную роль в процессах лазерной термохимии, связанных с инициированием термохимических и термоэлектрохимических реакций в растворах, а также в процессах, связанных с образованием расплава на поверхности вещества при синтезе поверхност-



ных соединений.

Имеется несколько механизмов влияния «лазерной конвекции» на кинетику реакций. Многие процессы в растворах лимитируются скоростью поступления реагента в зону реакции. Возбуждение конвективных течений способствует снятию диффузионного лимитирования и ускорению как пиролизических, так и электрохимических реакций. В поглощающих растворах ситуация более сложная, поскольку гидродинамические течения непосредственно вовлечены в формирование различных обратных связей между тепловой и другими степенями свободы системы. В частности, вихри конвективных течений при неоднородном лазерном нагреве жидкости могут значительно усиливать эффекты термодиффузионного разделения раствора, аналогично тому, как это происходит в газовых термодиффузионных колонках с нагретой нитью в центре. Гидродинамическое усиление разделительного эффекта можно охарактеризовать «числом оборотов» конвективного вихря в области разделения вещества за время активации термодиффузионной неустойчивости. Например, по данным работы<sup>78</sup> скорость конвективных течений, возбуждаемых при лазерном нагреве водного раствора  $\text{CuSO}_4$  излучением непрерывного ИАГ-лазера мощностью 5–30 Вт, составляет 1–30 см/с, а число оборотов вихря достигает значений  $\sim 10^3$ .

«Гидродинамическая» обратная связь между распределениями температуры и концентрации при наличии лазерной конвекции осуществляется следующим образом. Увеличение градиента температуры в жидкости приводит к увеличению числа Рэлея. С его ростом повышается эффективность термодиффузионного разделения, в результате которого область лазерного воздействия обогащается поглощающими

ионами. Это приводит к увеличению градиента температуры в жидкости и т.д. Эксперименты<sup>73</sup> показывают, что эффективное значение коэффициента термодиффузии при лазерном воздействии может достигать значений  $\sim 10^{-2}$  см<sup>2</sup>/с. Это на три порядка превосходит коэффициент молекулярной термодиффузии ионов в растворе электролита.

Однако при больших числах Рэлея ( $Ra > 5000$ ) развивается турбулентность, приводящая к резкому (на пять порядков) увеличению эффективного коэффициента обычной диффузии, вследствие чего обогащенная область быстро «рассасывается» и однородность раствора восстанавливается. По такому сценарию в растворе электролита могут возникать автоколебания электрохимического потенциала, не сопровождающиеся образованием пузырьков и вскипанием раствора.

Развитие гидродинамических и термодиффузионных неустойчивостей в ряде случаев сопровождается формированием структур на поверхности жидкости, отличающихся от известных структур типа ячеек Бенара или Марангони. Среди них особый интерес представляют структуры с нарушенной аксиальной симметрией. Возникновение таких структур в слое расплава  $\text{V}_2\text{O}_5$  при лазерном окислении ванадия на воздухе отмечено в статье.<sup>79</sup> В работе<sup>80</sup> показано, что при воздействии непрерывного излучения ИАГ-лазера мощностью до 150 Вт имеются три качественно различных типа структур с нарушенной аксиальной симметрией и три различных сценария их усложнения при изменении параметров лазерного излучения (рис. 14).

В широких пучках (рис. 14, а) наблюдалось формирование вращающихся спиральных волн, число рукавов которых изменялось в ходе окисления (по мере роста толщины расплавленного слоя оксида  $\text{V}_2\text{O}_5$ ). На поздних стадиях окисления рукава спирали замыкались, образуя неподвижную ячеистую структуру. Частота вращения спиральной волны составляла 0.25–0.3 об/с. В пучках среднего диаметра (рис. 14, б) появлялись стационарные радиальные рукава, их число возрастало по мере окисления. Наконец, при более острой фокусировке (рис. 14, в) возникал ревербератор – круглое расплавленное пятно, из которого периодически вырывались горячие протуберанцы, вращающиеся в ту или иную сторону.

Эффекты, наблюдавшиеся в экспериментах,<sup>79, 80</sup> могут быть качественно объяснены следующим образом. При неоднородном лазерном нагреве в жидкости возникают поверхностные течения, обусловленные эффектом Марангони, и объемные течения, связанные с неустойчивостью радиально неоднородно нагретой жидкости. В результате в жидком слое возбуждается течение с тороидальной симметрией, причем скорость этого течения обращается

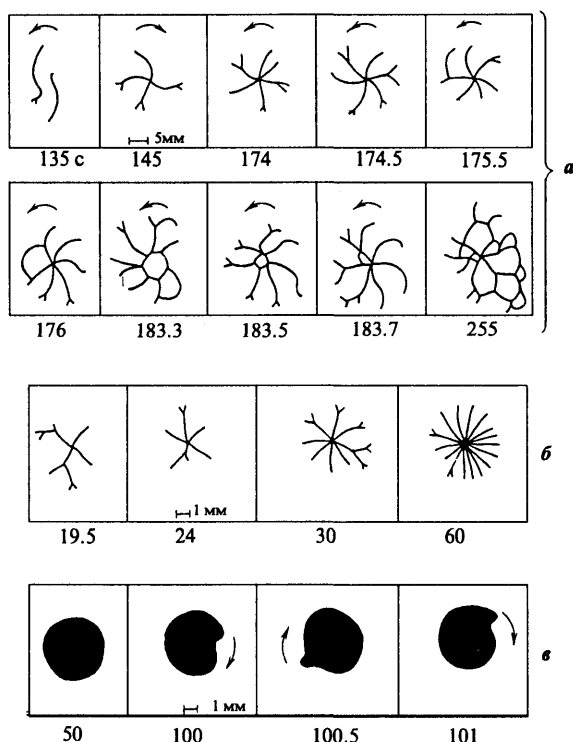


Рис. 14. Динамика изменения теплового поля при нагреве ванадия на воздухе непрерывным излучением ИАГ-лазера.<sup>80</sup>

Мощность лазера 150 Вт; линии – течения расплава  $\text{V}_2\text{O}_5$  с повышенной температурой; а – широкий пучок диаметром 24 мм; б – средний пучок диаметром 18 мм; в – сфокусированный пучок диаметром 12 мм. Стрелки на рис. а и в показывают направление вращения структур, числа – время, прошедшее с момента включения лазера (с)

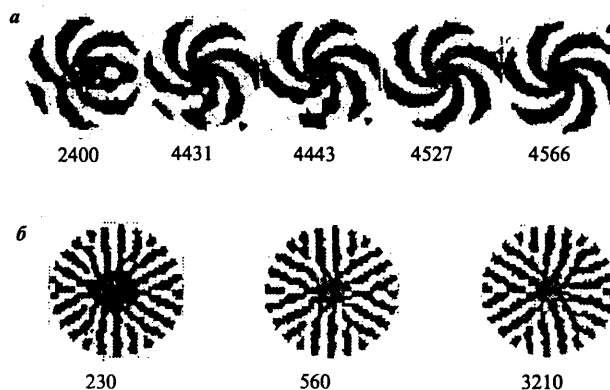


Рис. 15. Двумерные структуры, найденные при численном решении уравнения (30) для различных значений параметров и разных начальных условий (числа – безразмерное время)<sup>81</sup>

в нуль на поверхности твердого металла. Это течение аналогично течению Куэтта между двумя вращающимися цилиндрами, если цилиндры замкнуть в тор. Как известно, при определенных скоростях вращения цилиндров в течении Куэтта могут развиваться тейлоровские неустойчивости, в результате которых по всей длине цилиндра возникают регулярно расположенные тороидальные тейлоровские вихри. При этом волновой вектор  $k$  возникающей структуры направлен под ненулевым углом к вектору линейной скорости вращения цилиндров. Для рассматриваемой геометрии опытов такие неустойчивости приводят к потере аксиальной симметрии и возникновению выделенных радиальных рукавов течений. При этом, чтобы получаемая структура вращалась, мнимая часть инкремента в момент потери устойчивости первичного течения не должна быть равна нулю.

С помощью ЭВМ пока еще не удалось создать математические модели трехмерных нестационарных структур в гидродинамических течениях, основанные на прямом численном решении уравнений гидродинамики. Поэтому часто рассматриваются феноменологические или упрощенные модели, получаемые из уравнений гидродинамики при определенных допущениях. Это, например, уравнение Свифта–Хознберга, Курамото–Сивашинского и др. Спиральные волны рассмотренного выше типа хорошо описываются феноменологическим уравнением Арнольда–Кириченко<sup>81</sup>

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \left[ \beta - A \left( k_r^2 + \frac{\partial^2}{\partial r^2} \right)^2 - 2C \left( k_r^2 + \frac{\partial^2}{\partial r^2} \right) \left( k_\varphi^2 + \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) - B \left( k_\varphi^2 + \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right)^2 \right] w + aw^2 - w^3. \quad (30)$$

Здесь  $w$  – параметр порядка, имеющий смысл отклонения температуры от ее значения в равновесном однородном состоянии,  $\beta$  – параметр надкритичности,  $r, \varphi$  – полярные координаты,  $A, B, C, k_r, k_\varphi$  – константы.

Численный анализ уравнения (30) позволяет описать разнообразные пространственно неоднородные структуры, возникающие при развитии термокапиллярной неустойчивости в тонком слое жидкости. Некоторые примеры таких структур показаны на рис. 15. Результаты расчетов (см. рис. 15, а, б) качественно правильно описывают экспериментально наблюдавшиеся структуры (см. рис. 14, а, б). Подчеркнем, что для возникновения этих структур существенна неоднородность теплового источника. Это отличает их, например, от спиральных волн в реакциях Белоусова–Жаботинского, возникающих в исходно однородной системе.

## VI. Некоторые технологические приложения

### 1. Процессы с участием газовой фазы: лазерное осаждение и травление вещества, разделение газов, синтез порошков

Явления самоорганизации, о которых шла речь выше, часто приводят к нежелательным технологическим последствиям. Наиболее опасными в этом отношении являются процессы с обратными связями, обусловленными тепловым эффектом химической реакции и изменением поглощения. Немногочисленные примеры полезного эффекта явлений самоорганизации (типа обсуждавшихся выше самоорганизующейся неравновесности при полиимидизации и эффектов обострения и локализации) лишь подчеркивают справедливость сказанного.

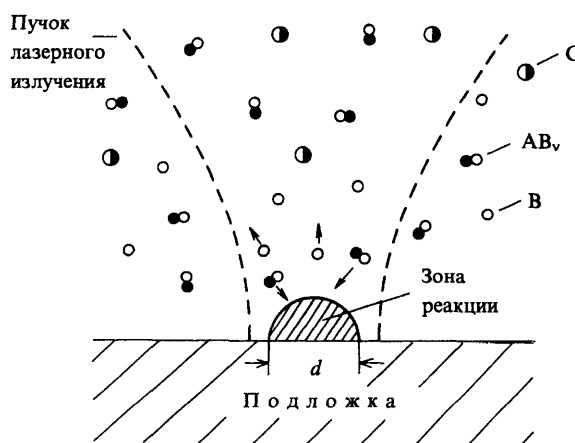


Рис. 16. Типичная геометрия зоны облучения в экспериментах по лазерному осаждению вещества из газовой фазы ( $d = 2r_0$ )

Кроме того, динамика процессов в поле ИК-излучения существенно сложнее, чем в поле видимого и УФ-диапазонов. Поэтому применение ИК-лазеров, таких как  $\text{CO}_2$ - или  $\text{CO}$ -, несмотря на их высокую технологичность и прекрасные энергетические параметры, во многих случаях неэффективно. Вследствие этого в современных технологиях в основном используются лазеры видимого и УФ-диапазонов, прежде всего аргоновые и эксимерные.

Таким образом, для получения стабильных термохимических процессов следует избавляться от эффектов, обусловленных концентрационным изменением поглощения; использовать лазерное излучение видимого или УФ-диапазонов; использовать термонеутральные или даже эндотермические реакции; проводить химическую реакцию в области с размерами, не превышающими характерных масштабов неустойчивых возмущений, т.е. использовать сфокусированный лазерный пучок с диаметром, не превышающим десятков, а иногда даже единиц микрометров.

Практически все эти требования выполняются в современной технологии лазерного осаждения вещества из газовой фазы.<sup>82, 83</sup> В литературе этот процесс часто обозначают LCVD (от английского Laser Induced Chemical Vapour Deposition). Эта технология уже используется рядом фирм для решения некоторых задач микроэлектроники, интегральной оптики и др., причем реализуемые процессы действительно отличаются стабильностью и высококачественными технологическими характеристиками.

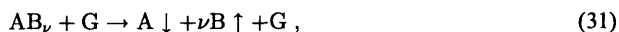
Однако полностью исключить обратные связи в лазерно-стимулированных химических процессах невозможно. В случае LCVD главной причиной неравновесности являются высокие градиенты температур (до  $10^6$ – $10^7$  К/см), которые приводят к взаимодействию различных потоков.

Во многих экспериментах по LCVD газовая смесь прозрачная для лазерного излучения, а осадок термически тонкий. Упрощенная схема зоны облучения представлена на рис. 16. Давление газа обычно выбирается, с одной стороны, не слишком большим, чтобы избежать возникновения сильной вихревой конвекции в поле тяжести, а с другой, – не слишком малым, чтобы тепловой скачок на границе раздела твердое тело–газ был пренебрежимо мал. Типичные диапазоны давлений, температур и энергии активации для некоторых реакций LCVD приведены в табл. 2.

В ряде случаев процесс LCVD может быть представлен реакцией мономолекулярного разложения

Таблица 2. Энергии активации для некоторых реакций осаждения вещества из газовой фазы в области высоких температур.<sup>83</sup>

Реакция	T, K	Диапазон давлений смеси, мбар	$\Delta E$ , кДж/моль
$C_2H_2 + H_2 \rightarrow 2C \downarrow + H_2 \uparrow + H_2$	1900-2450	50-1000	$197.7 \pm 0.6$
$C_2H_4 + H_2 \rightarrow 2C \downarrow + 2H_2 \uparrow + H_2$	2000-2250	300-1000	$242.7 \pm 1.3$
$C_2H_2 + H_2 \rightarrow 2C \downarrow + 3H_2 \uparrow + H_2$	2200-2250	300-1000	$495.4 \pm 2$
$CH_4 + H_2 \rightarrow C \downarrow + 2H_2 \uparrow + H_2$	2850-3100	500-1000	$180.8 \pm 1.4$
$SiH_4 + H_2 \rightarrow Si \downarrow + 2H_2 \uparrow + H_2$	1000-1800	10-1000	$183.9 \pm 4$



где  $AB_\nu$  – молекула разлагаемого газа,  $G$  – молекула газа-разбавителя,  $A$  – молекула (атом) вещества, образующего твердый осадок,  $B$  – молекула газообразной фракции продукта реакции,  $\nu$  – стехиометрический коэффициент. Примерами реакций типа (31) могут служить процессы образования твердого углерода при пиролизе метана и других углеводородов, осаждения кремния при пиролизе моносилана (см. табл. 2). Элементарная скорость  $J$  таких реакций описывается законом мономолекулярного разложения

$$J = k_0 N c_s \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T_s}\right), \quad (32)$$

где  $N$  – полная плотность молекул в газе,  $c_s$  – концентрация вещества  $AB_\nu$  на поверхности осадка,  $\Delta E$  – энергия активации химической реакции,  $k_0$  – предэкспоненциальный множитель,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T_s$  – температура поверхности. При низких температурах концентрация вещества  $AB_\nu$  во всем объеме практически одинакова (кинетическая область). При высоких температурах скорость образования осадка определяется не столько скоростью элементарного акта химического разложения молекул, сколько темпом поступления реагента в зону реакции (диффузионная область).

Эффект диффузионного лимитирования хорошо наблюдается в процессах LCVD.<sup>83</sup> Однако его проявления качественно различны для эквимолекулярных ( $\nu = 1$ ) и неэквимолекулярных ( $\nu \neq 1$ ) реакций. Из приведенных в табл. 2 эквимолекулярной является только реакция осаждения углерода при разложении ацетилена.

Особенности кинетики эквимолекулярных реакций определяются главным образом такими факторами, как температурные зависимости плотности и коэффициента диффузии, наличие термодиффузионного потока вещества и присутствие газа-разбавителя. В то же время нелинейности, обусловленные диффузионным термоэффектом, а также концентрационно-температурными изменениями коэффициента теплопроводности, незначительны. В частности, термодиффузия может приводить к большим (на один-два порядка) количественным различиям скоростей реакции в зависимости от выбора газа-разбавителя  $G$ .<sup>84</sup>

В неэквимолекулярных реакциях, например



из-за несохранения числа молекул в газовой фазе возникает направленный поток газа (химическая конвекция).<sup>85, 86</sup> Этот эффект сильно влияет на кинетику реакций. При теоретическом анализе процесса LCVD обычно пренебрегают вязкостью и эффектами неизобаричности, а также предполагают, что удельные теплоемкости среды  $c_p$  и  $c_v$  и термодиффузионная константа  $\alpha$  постоянны. Тогда кинетика процесса LCVD может быть описана системой из трех уравнений: двух уравнений непрерывности (для молекул  $AB_\nu$  и для газа в целом) и уравнения переноса тепла (уравнения теплопроводности в движущемся газе). Такая

модель предсказывает ряд нетривиальных явлений, обусловленных взаимодействием диффузионного и конвективного потоков вещества. Например, при  $\nu > 1$  конвективный поток газа направлен от поверхности осадка в глубь среды и поэтому, казалось бы, должен тормозить реакцию. Действительно, при относительно низких температурах осадка это так. Однако в области высоких температур в некотором диапазоне значений параметра  $b = \nu - 1$  конвективный поток, направленный от зоны реакции ( $b > 0$ ), способствует не замедлению, а наоборот, ускорению осаждения вещества. Для простоты будем считать, что термодиффузионный поток отсутствует. Тогда причиной такого результата является взаимодействие потоков, осуществляемое по следующей схеме. Конвекция сама по себе при  $\nu > 1$  препятствует диффузии (сносовый поток направлен против диффузионного), в то же время она способствует переносу более нагретого газа в глубь среды и соответственно дополнительному прогреву среды вокруг осадка. За счет этого прогрева повышается коэффициент диффузии, что влечет за собой увеличение диффузионного потока. Суммарный результат определяется конкуренцией двух эффектов – увеличения конвективного сноса и увеличения противоположно направленного диффузионного потока. Если это приводит к повышению концентрации разлагаемого газа вблизи поверхности подложки, то в силу концентрационной зависимости скорости реакции возникает положительная обратная связь между концентрационным и диффузионным потоками.

Анализ показывает, что с учетом термодиффузионного потока формируется сложная система обратных связей между конвективным, диффузионным, термодиффузионным и тепловым потоками. В результате суммарный эффект нельзя определить, исходя лишь из принципа суперпозиции независимых потоков вещества.

Одним из следствий взаимодействия потоков является возможность формирования диффузионного барьера вблизи зоны протекания неэквимолекулярной реакции.<sup>86</sup> Этот барьер преодолевается за счет термодиффузии, обычная же диффузия и конвекция за диффузионным барьером переносят вещество в сторону от осадка.

Таким образом, перенос вещества, определяющий кинетику реакций в типичных для LCVD неравновесных условиях, носит сложный характер даже в отсутствие изменения поглощения вещества или дополнительного энерговыделения самой химической реакции. Большие градиенты температуры влекут за собой неустраняемые эффекты параметрического взаимодействия различных потоков, осуществляемые благодаря температурным и концентрационным зависимостям кинетических коэффициентов.

До сих пор мы рассматривали процесс LCVD, не обращая внимания на форму получаемого осадка, фактически предполагая ее сферически симметричной. В то же время для многих практических применений пространственное распределение осадка играет важную роль. Оно определяется типом реакции и условиями ее проведения.

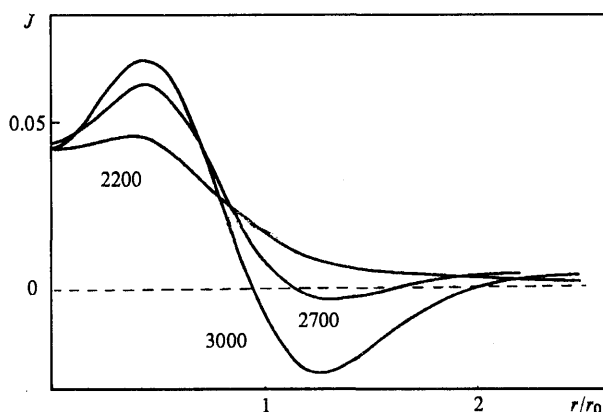
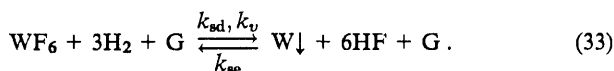


Рис. 17. Типичные пространственные профили осадка, образующегося под действием лазерного излучения в условиях диффузионного лимитирования реакции, когда открыты поверхностный и объемный каналы реакции осаждения и при наличии обратной реакции (травления).<sup>83</sup>

Числа у кривых – значения температуры поверхности на оси пучка (К)

Рассмотрим, например, реакцию лазерного осаждения вольфрама,



В отличие от (31) эта реакция не является мономолекулярной. Прямой канал описывает разложение гексафторида вольфрама, которое может протекать как на поверхности (константа скорости  $k_{\text{sd}}$ ), так и в объеме ( $k_v$ ). Обратная реакция (травление) протекает на поверхности и характеризуется константой скорости  $k_{\text{se}}$ . Всем трем каналам соответствуют разные энергии активации, поэтому в разных температурных интервалах могут доминировать различные реакции. Кроме того, скорости реакций сильно зависят от парциальных давлений компонентов газовой смеси. Совокупность всех этих факторов и определяет форму образующегося осадка. Если доминирует прямая поверхностная реакция ( $k_{\text{sd}}$ ), то осадок хорошо локализуется в пределах зоны облучения. Если же доминирует объемная

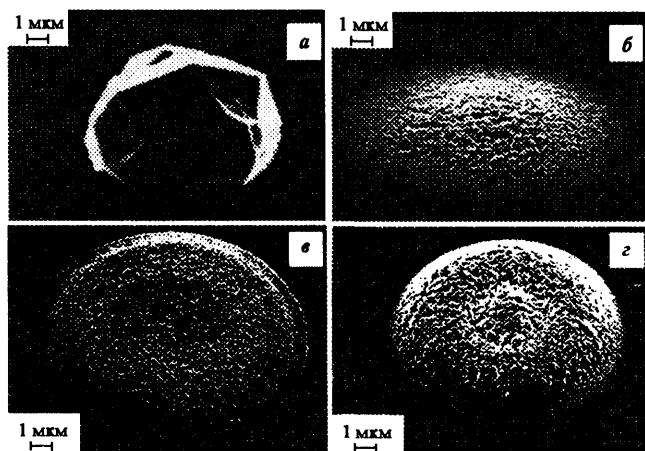


Рис. 18. Микрофотографии осадков вольфрама при разложении  $\text{WF}_6$  (а, б) излучением аргонового лазера ( $\lambda = 514.5 \text{ nm}$ ) и разложении  $\text{WCl}_6$  излучением лазера на красителе ( $\lambda = 680 \text{ nm}$ ) (в, г) при различных парциальных давлениях и условиях облучения

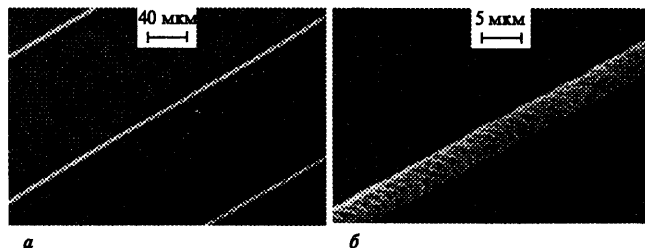


Рис. 19. Микрофотография дорожек из вольфрама, осажденного из газовой смеси  $\text{WF}_6 + \text{H}_2$  на кремниевые пластины под действием излучения  $\text{Kr}^+$ -лазера ( $\lambda = 647.1 \text{ nm}$ )<sup>90</sup>

реакция ( $k_v$ ), то атомы вольфрама благодаря диффузии в газе переносятся на большие расстояния, и характерные размеры осадка могут заметно превышать размеры пятна облучения. Благодаря травлению толщина осадка уменьшается, это может приводить к образованию немонокотного по радиусу профиля осажденного вещества. Отметим также, что сложная форма осадка может быть обусловлена и диффузионным лимитированием переноса реагентов в газовой фазе.<sup>87</sup> На рис. 17 приведены результаты расчетов,<sup>88</sup> иллюстрирующие сказанное. Минимумы на кривых связаны с травлением и/или с диффузионным лимитированием. Области кривых ниже «нулевого» уровня отвечают травлению подложки. Экспериментальные результаты свидетельствуют о справедливости изложенного.<sup>89</sup> На рис. 18 приведены микрофотографии осадков вольфрама, полученных при разложении  $\text{WF}_6$  и  $\text{WCl}_6$ .

В микроэлектронике лазерное осаждение из газовой фазы применяется не только для получения локализованных осадков, но и для нанесения дорожек с помощью движущегося лазерного источника. Для этого используют так называемый режим прямого рисования. В качестве примера на рис. 19 приведены фотографии полосок вольфрама, нанесенных таким методом на кремниевые пластины. Существенными технологическими характеристиками осадка являются его высота и ширина, проводимость, адгезия к подложке и др. Подобрать режим лазерного осаждения, при котором дорожки обладают требуемыми технологическими характеристиками, довольно сложно.

Попытки использовать лазеры для нанесения локальных структур методами LCVD (например, из паров металло-органических соединений) предпринимались еще в конце 1960-х годов (см. <sup>91</sup>). Однако результаты этих исследований в большинстве случаев были отрицательными – обеспечить требуемые технологические параметры не удавалось. В этот период многие специалисты разделяли мнение, что плохое качество дорожек обусловлено, в основном, недостаточностью высокими характеристиками самих лазеров. Потребовалось почти полтора десятка лет, чтобы понять, что «технологические» трудности имеют глубокие физические корни. Они связаны со способностью неравновесных систем к самоорганизации.

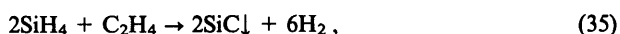
Для теоретического определения формы осаждаемой дорожки необходимо решить уравнения химической кинетики совместно с уравнениями для теплового поля, формируемого движущимся лазерным источником. В таких задачах, в отличие от рассмотренных выше, существенной оказывается обратная связь между кинетикой осаждения и температурой, обусловленная влиянием формы самой дорожки на распределение теплового поля. Поскольку коэффициент теплопроводности металлической дорожки во много раз превышает коэффициент теплопроводности подложки (в особенности диэлектрической), возникает дополнительный отток тепла из зоны облучения в сторону, противоположную направлению движения источника. Такой отток тепла тем выше, чем больше поперечное сечение дорожки.

Наличие такой «геометрической» обратной связи совместно с другими факторами (например, изменением поглощения) приводит к многочисленным неустойчивостям и явлениям самоорганизации: осадки во многих случаях образуются с внутренней структурой, различными пульсациями толщины и ширины дорожки и др.<sup>83</sup> Для нахождения оптимальных режимов обработки во многих случаях следует использовать методы теории самоорганизации.

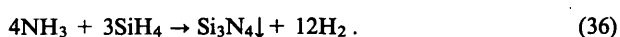
К процессам LCVD тесно примыкает родственная процессы высокотемпературного лазерного синтеза порошков из газовой фазы. Многие тугоплавкие соединения (нитрид и карбид бора, нитрид кремния, оксиды некоторых металлов и др.) могут быть синтезированы в виде мелкодисперсных порошков с размерами частиц от десятков до сотен нангстрем, если лазерное излучение сфокусировать непосредственно в газовой смеси.<sup>92</sup> Такие порошки имеют практическое применение как абразивные материалы, их также можно прессовать и спекать в виде объемных образцов. Примерами могут служить<sup>92</sup> синтезы порошков карбида кремния



или



а также нитрида кремния



Реакции часто характеризуются большими энергиями активации, поэтому для их проведения требуется высокая температура. С помощью лазеров не составляет особого труда достичь локальной температуры в несколько тысяч градусов. Образующиеся в ходе элементарной реакции частицы в дальнейшем коалесцируют и образуют кластеры. Аналогичные процессы наблюдаются при высоких температурах и в реакциях лазерного осаждения вещества.<sup>83</sup> В этом случае рост осадка происходит уже не в результате рассмотренного выше элементарного процесса (31), а за счет переноса кластеров в газовой среде и их последующего осаждения на подложку.

Возможны различные механизмы лазерной нуклеации. Например, если газовая среда слабо поглощает лазерное излучение, первоначально реакция может инициироваться вблизи примесных поглощающих центров (примесные частицы, пылинки и т.д.), а затем выходить на самоподдерживающийся режим за счет поглощения в самом кластере. Аналогичный механизм может иметь место при нуклеации в процессах LCVD.<sup>83</sup>

Отдельной проблемой является собственно кинетика роста кластера. Кластер может увеличиваться как за счет «слипания» с другими кластерами, так и за счет увеличения собственного объема. В частности, если синтез на поверхности зародыша протекает более эффективно, чем в объеме газа, то рост кластера может происходить по тому же механизму, что и рост осадка в LCVD.

Для микрокластеров существенную роль играют эффекты, связанные с изменением энергии активации за счет больших сил поверхностного натяжения. Физико-химические свойства микрокластеров сильно отличаются от свойств соответствующих макрообразований.<sup>93</sup>

Выше, обсуждая процессы LCVD, мы говорили о молекулярном массопереносе, обусловленном обычной диффузией, термодиффузией и химической конвекцией. Благодаря нуклеации возможны и иные механизмы массопереноса. Например, в обычных (нелазерных) задачах химического осаждения вещества кластеры перемещаются за счет термофореза,<sup>94</sup> в результате которого частицы выталкиваются из более нагретой области в менее нагретую. В этой связи, казалось бы, микрокластеры вообще не должны оседать на нагретую поверхность. Эксперименты показывают, однако,

наличие эффективного потока кластеров на нагретую поверхность. Прямые экспериментальные измерения распределения температуры в пограничном слое над нагретой поверхностью осаждения<sup>95</sup> показали, что из-за большого энергетического выделения при слиянии микрокластеров, обусловленного уменьшением их поверхностной энергии, в зоне роста кластеров происходит дополнительный интенсивный разогрев газа. Например, при образовании кластеров углерода из углеводородов, независимо от того, экзотермической или эндотермической является сама реакция разложения, кластерообразование приводит к дополнительному разогреву газа. В результате формируется немонокотное распределение температуры с максимумом, отстоящим от нагретой стенки на 200–500 мкм. Значение температуры в максимуме на 300–500 градусов превышает температуру самой стенки.<sup>95</sup> Как следствие возникает направленная на стенку сила термофореза. В случае же лазерного синтеза порошков наряду с термофорезом возникают и другие действующие на частицу силы, связанные, например, с радиометрическим эффектом (при низких давлениях газа) и др.

В неэквивалентных реакциях в поле градиента температуры на микрочастицу действует также сила, обусловленная различием импульсов отдачи потоков, связанных с химической конвекцией в газе, на «горячей» и «холодной» сторонах частицы. В отличие от термофореза и радиометрической силы, выталкивающих частицу «холодной» стороной вперед, направление силы, связанной с химической конвекцией, зависит от стехиометрии реакции. Это явление естественно называть «хемофорезом». Эффект хемофореза легко понять с помощью следующих рассуждений.

Пусть сферически симметричная частица с радиусом  $R$  находится в поле температуры  $T(z)$  с постоянным градиентом  $\gamma = dT/dz$ . Тогда на поверхности частицы граничное условие для скорости движения газа  $v$  имеет вид

$$v = bc_{AB}k_0 \exp\left(-\frac{T_a}{T}\right), \quad (37)$$

где  $c_{AB}$  – концентрация вещества  $AB$ , на поверхности частицы,  $b = \nu - 1$ ,  $T_a = \Delta E/k_B$ . Примем, что реакция протекает в кинетической области ( $c_{AB} = \text{const}$ ). Температура поверхности частицы

$$T = T(\theta) = T_0 + \gamma R \cos \theta, \quad (38)$$

так что перепад температуры на частице составляет  $2\gamma R$ . Компонента импульса газа, суммированная по поверхности, равна

$$P_z \approx Mbc_{AB}k_0 \int_0^\pi \left[ 2\pi R^2 \cdot \sin \theta \cdot \cos^2 \theta \times \right. \\ \left. \times \exp\left(-\frac{T_a}{T_0 + \gamma R \cos \theta}\right) \right] d\theta = \\ Mbc_{AB}k_0 \exp\left(-\frac{T_a}{T_0}\right) 2\pi R^2 \phi, \quad (39)$$

где в пределе  $\gamma R \ll T_0$ ,

$$\phi \approx \int_{-1}^1 y^2 \exp(-\xi y) dy = \left(\frac{2}{\xi} + \frac{4}{\xi^3}\right) \text{sh } \xi - \frac{4}{\xi^2} \text{ch } \xi, \\ \xi = \frac{T_a}{T_0^2} \gamma R.$$

В силу симметрии задачи все остальные компоненты импульса ( $P_x$  и  $P_y$ ) обращаются в нуль. Соответственно в результате отдачи частица приобретает ненулевой импульс, равный  $-P_z$ . Из (39) видно, что сила хемофореза зависит не

только от градиента  $\gamma$ , но и от температуры  $T_0$ . Она по-другому зависит от давления, чем сила, обусловленная радиометрическим эффектом, и определяется кинетикой реакции. Следует также отметить, что сила хемофореза может быть значительной.

С осаждением тесно связан процесс лазерного травления. Эффекты травления возникают, когда при химическом взаимодействии поверхностных атомов подложки (например, кремниевой пластины) с активными молекулами или радикалами из газовой фазы образуется летучее вещество (например, молекула  $\text{SiCl}_4$ ), в результате чего происходит удаление твердой фазы. Химически активные молекулы в газовой фазе могут возникать при лазерной термодиссоциации, например галогенсодержащих газов (о специфике таких процессов см. в <sup>96</sup>). Отсылая читателей за деталями этой технологии к оригинальным работам (см., например, <sup>83, 97</sup> и цитированную там литературу), отметим, что с помощью лазерно-индуцированного химического травления удается сделать в полупроводниках, ферритах и других материалах канавки шириной и глубиной от единиц до нескольких десятков микрон. Скорость лазерного травления может значительно превышать <sup>97</sup> скорость плазмохимического травления, <sup>98</sup> обычно используемого в микроэлектронике. Кроме очевидных применений технологии лазерного травления в микроэлектронике, на которую ориентированы многие выполненные исследования, эта технология может также применяться в микромеханике <sup>99</sup> (изготовление миниатюрных механических деталей, например, для акселерометров с размерами в несколько десятков микрон и др.).

Среди проблем кинетики лазерного травления отметим диффузионное лимитирование реакции (по подводу травителя и отводу летучих продуктов реакции), аналогичную рассмотренной выше для процесса LCVD. В области высоких температур диффузионное лимитирование должно было бы ограничивать скорость реакции. В то же время эксперименты <sup>97</sup> показывают, что скорости травления велики по сравнению с теми, какие должны быть в условиях диффузионного лимитирования. Одним из объяснений этого технологически благоприятного эффекта является то, что при высоких давлениях газовой смеси, используемых для травления, развивается сильная гравитационная конвекция, снимающая диффузионное лимитирование.

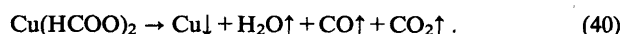
Имеются и чисто химические проблемы травления, связанные с многостадийностью ряда реакций и с участием в них промежуточных поверхностных продуктов. <sup>100</sup> Как и в случае LCVD, дальнейшее развитие технологии лазерного химического травления требует проведения специальных научных исследований, позволяющих полнее понять природу процесса и возможности его оптимизации.

Лазерное разделение газов основано на эффекте термодиффузии. Известно, что в обычных термодиффузионных колонках в качестве источника, формирующего неоднородное тепловое поле, используется нагретая нить. <sup>101</sup> Такая колонка будет действовать и в том случае, когда функцию нагретой нити выполняет пучок лазерного излучения, поглощаемого в газовой смеси. Однако, как мы видели выше, лазерное излучение способно усиливать эффекты термодиффузионного разделения смеси за счет положительной обратной связи, формирующейся между концентрационной и тепловой степенями свободы системы. В обычной термодиффузионной колонке важную роль в усилении разделительного эффекта играет конвекция в поле тяжести. <sup>101</sup> Лазерное излучение способно усиливать и этот конвекционный эффект за счет положительной обратной связи между конвекцией, термодиффузией и выделяющимся теплом. Наличие разного рода положительных обратных связей приводит к тому, что разделение газовой смеси в лазерной термодиффузионной колонке более эффективно, чем в обычной. Это подтверждается прямыми экспериментами. <sup>102</sup>

## 2. Процессы на границе раздела двух твердых фаз: прямое рисование, травление, синтез

В результате воздействия лазерного излучения на поверхность твердого тела с нанесенными на него пленками других твердых веществ происходит модификация свойств пленок и/или поверхности твердого тела (подложки). С помощью таких твердофазных сэндвичевых структур можно осуществлять практически все виды микрохимической обработки поверхности: осаждать металлы, производить травление поверхности, проводить синтезы различных соединений на поверхности подложки. Речь идет о твердофазной технологии микрообработки, альтернативной по отношению к традиционным технологиям (плазменной, газофазной, жидкофазной).

Известно, что некоторые соли металлов, например муравьиной и щавелевой кислот, при нагревании легко разлагаются на чистый металл и летучие компоненты. Примером может служить разложение формиата меди



Температура процесса при обычных условиях составляет 598 К. Формиат меди наносится на поверхность в виде порошка или суспензии. Затем на этот тонкий поверхностный слой воздействуют лазером. В результате получают медные дорожки на различных подложках. <sup>91</sup> Можно получать твердые пленки органических веществ, используя различные растворители, которые затем улетучиваются в процессе сушки. Таким методом осаждают металлические дорожки из резинатов различных металлов, <sup>83</sup> трифенилфосфиновых комплексов одновалентного золота <sup>103</sup> и др.

При лазерном разложении некоторых веществ, например пленок поливинилхлорида, образуются свободные радикалы, молекулы хлора и т.д., способные осуществлять травление подложки. В экспериментах используют многослойные структуры типа: подложка–разлагаемая пленка–стекло. Лазерное излучение воздействует со стороны прозрачного стекла. При этом можно получать протравленные канавки в стекле с глубиной в несколько десятков ангстрем и шириной несколько десятков микрон.

Наиболее детальные исследования были выполнены по лазерно-индуцированному синтезу веществ из тонких пленок. <sup>104, 105</sup> Синтезированы весьма чистые соединения различных веществ, включая соединения типа  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  ( $\text{AlSb}$ ,  $\text{AlAs}$ ),  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}_x\text{V}^{\text{VI}}$  ( $\text{CdTe}$ ,  $\text{CdSe}$ ,  $\text{ZnSe}$ ),  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$  ( $\text{GeSe}_2$ ,  $\text{GeSe}$ ), тройные соединения ( $\text{CuInSe}_2$ ) и др. Эта технология может быть использована для записи информации на оптические диски большой емкости, а также в микроэлектронике и интегральной оптике.

С получением соединений из тонкопленочных структур связано много научных проблем. Поясним некоторые из них на примере синтеза бинарных соединений  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{AB}$  (в частности,  $\text{AlSb}$  из пленок алюминия и сурьмы). Эксперименты <sup>104</sup> показывают, что при нагреве такой структуры в обычной печи до температуры плавления алюминия (933 К) требуется около 100 с для образования пленки  $\text{AlSb}$ . Причина этого довольно проста: образование первоначального слоя  $\text{AlSb}$  происходит в месте контакта алюминия и сурьмы. Температура плавления  $\text{AlSb}$  (1353 К) превышает температуры плавления составляющих его элементов. Поэтому образующаяся твердая пленка пространственно разделяет компоненты. В этом случае скорость реакции лимитируется диффузией атомов через слой  $\text{AB}$  аналогично тому, как это имеет место в реакциях гетерогенного окисления металлов. В то же время при импульсном лазерном воздействии, нагревающим пленку до той же температуры, синтез эффективно происходит даже при длительностях лазерного импульса 10 нс. Если верить в корректность оценок температуры и предполагать, что



Рис. 20. Микрофотография конвективных валов, образующихся при синтезе сэндвичевой структуры CdSe на стекле на воздухе<sup>104</sup>  
Мощность лазера 1 Вт; типичный масштаб ячеек  $\sim 10$  мкм; отношение ширины к толщине вала  $\sim 50$

образование пленки лимитируется диффузией, то это означает, что коэффициенты диффузии атомов через слой AlSb при лазерном воздействии должны иметь аномально высокие значения (порядка  $10^{-2}$  см<sup>2</sup>/с). Напомним, что явление аномально быстрой диффузии впервые привлекло к себе внимание при анализе лазерного отжига полупроводников.<sup>24, 25</sup> Эксперименты<sup>104</sup> показывают, что для лазерного синтеза пленок имеется пороговая энергия, равная энергии, необходимой для плавления алюминия. Если же приготовленную многослойную структуру предварительно обжечь при 623 К в течение 30 мин и более, то пороговая энергия, необходимая для синтеза, увеличивается на 60% и соответствует температуре плавления AlSb. Возможные объяснения результатов этих экспериментов следующие: в отличие от экспериментов в печи, при лазерном воздействии не формируется плоский слой AlSb, а происходит быстрое перемешивание жидкостей с последующей химической реакцией; за счет тепла химической реакции в пленке при определенных условиях облучения на короткое время происходит «воспламенение», в результате чего пленка синтезированного соединения расплавляется.

О наличии расплава свидетельствуют, например, структуры типа бенаровских валов (рис. 20), наблюдающиеся при синтезе CdSe и ряда других пленок. Однако имеются также свидетельства того, что лазерный синтез происходит ускоренно и в твердой фазе пленок. Возможно, что такая повышенная «проницаемость» твердых пленок связана с наличием в них неравновесных вакансий. Этот механизм ускорения обсуждался в работе.<sup>38</sup> Результаты экспериментов можно также интерпретировать как эффект снижения температуры плавления<sup>104</sup> твердой пленки, перенасыщенной неравновесными вакансиями.<sup>104</sup>

Наконец, еще одна интересная проблема, которая обнаружилась в ходе исследования лазерного синтеза тонкопленочных соединений, — это наличие крупных (до 1 мкм, т.е. во много раз больше толщины пленки) монокристаллов многих соединений (AlSb, GeSe<sub>2</sub>, CuInSe<sub>2</sub> и др.) при облучении исходной структуры лазерными импульсами длительностью  $10^{-6}$  с. Для объяснения этих эффектов в<sup>104</sup> была предложена идея «полимеризации» жидкостей, в частности GeSe<sub>2</sub>. Отметим, что процесс быстрой кристаллизации пленок из расплава при синтезе соединений существенно отличается от аналогичного процесса при лазерном отжиге полупроводников, когда имеет место эпитаксиальный рост пленки, например кремния, из расплава на ориентирующей подложке. В случае синтеза тонко-

пленочных соединений ориентирующей подложки нет и возникающие кристаллические зародыши ориентированы произвольно. Поэтому при быстром лазерном синтезе в зависимости от скорости охлаждения должны наблюдаться поликристаллические или аморфные пленки, как это часто и происходит. Образование же больших монокристаллов при быстрой кристаллизации на неориентирующей подложке возможно за счет ориентирующих сил внешних механических напряжений.<sup>106</sup> Поэтому следует тщательно анализировать условия эксперимента, чтобы полностью исключить возможность создания таких напряжений.

Отмечены и другие особенности лазерного синтеза, такие как сохранение высокой стехиометрии получаемых соединений, наблюдаемая в некоторых случаях зависимость ориентации синтезированной пленки от длины волны лазерного излучения и т.п. (см.<sup>104, 105</sup>).

### 3. Лазерная абляция полимеров

Важное направление в лазерной химии связано с явлением лазерной абляции, т.е. эффектом удаления вещества под действием излучения, при котором в образующемся кратере отсутствуют следы расплава и каких-либо механических разрушений (рис. 21). Свойства лазерной абляции делают ее привлекательной для различных приложений в микроэлектронике, медицине и других областях.<sup>107–109</sup>

Обычно лазерную абляцию полимеров осуществляют с помощью эксимерных лазеров. Характерными особенностями этого процесса являются: наличие порога по плотности энергии облучения, изменение оптических свойств вещества в ходе воздействия, неравновесное распределение по скоростям удаляемых продуктов.

Наличие порога может быть обусловлено различными причинами. Одной из них является тепловая возгонка с резкой, аррениусовской зависимостью скорости движения фронта сублимации от температуры.<sup>109</sup> Другой причиной является развитие в веществе упругих напряжений,<sup>107</sup> которые должны достигать критических значений, необходимых для выноса существенной массы. Еще одной причиной может служить многофотонное (или ступенчатое) поглощение,<sup>107, 108</sup> требующее достаточно высоких интенсивностей света.

Изменение оптических свойств вещества может быть связано как с необратимыми процессами, например с термо- или фотохимическими реакциями,<sup>107</sup> так и с обратимыми, например с просветлением за счет насыщения заселенностей уровней, между которыми происходит переход, ответственный за поглощение света.<sup>110</sup>

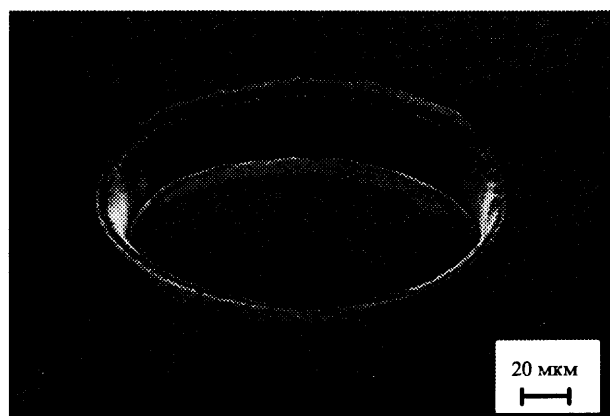


Рис. 21. Кратер, образованный в монокристалле LiNbO<sub>3</sub> под действием эксимерного лазера на XeCl (500 импульсов с суммарной плотностью энергии 2.7 Дж/см<sup>2</sup>). Диаметр пучка по полувысоте 175 мкм



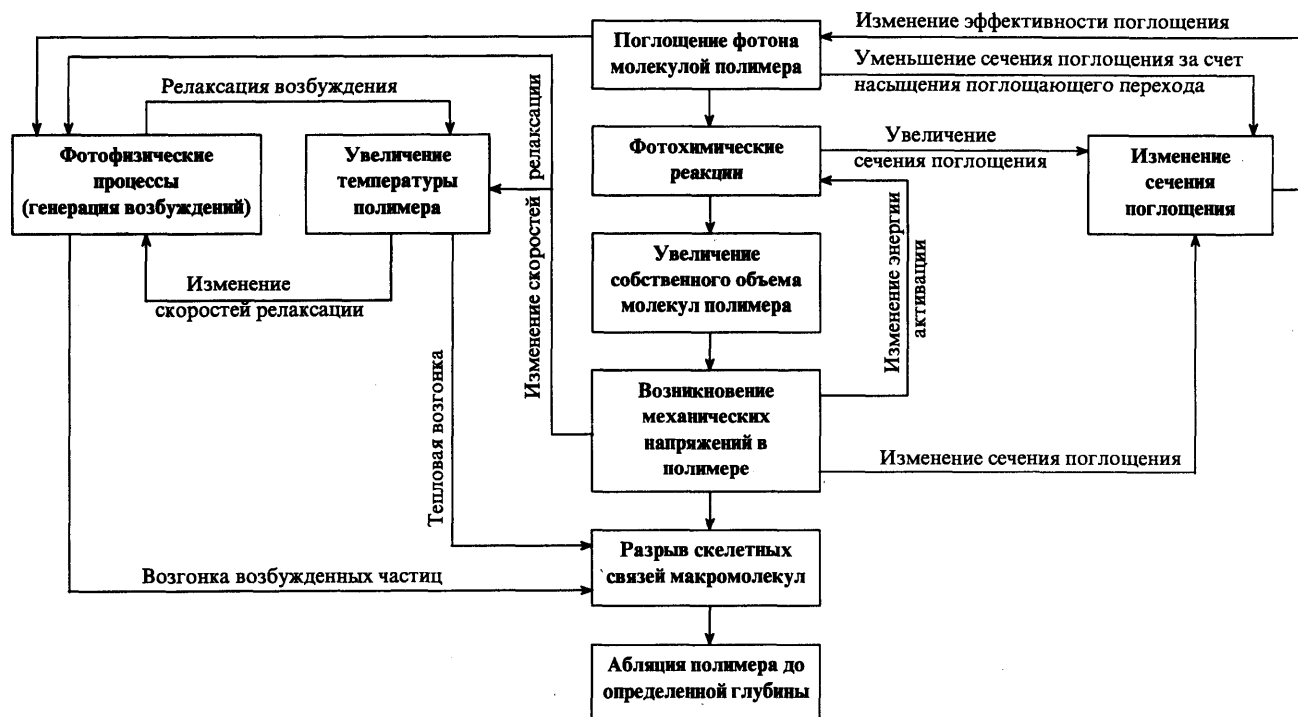


Рис. 22. Основные стадии процесса абляции

Большой интерес представляет распределение удаляемых продуктов по составу и по скоростям.<sup>107</sup> Действительно, в продуктах абляции полимеров имеются как низкомолекулярные (чистый углерод, простые органические молекулы и небольшие кластеры), так и среднемолекулярные фрагменты с молекулярной массой, близкой к массе мономеров (или частей мономеров) исходного вещества. Кроме того, наблюдается вынос больших кластеров (кусочков исходного полимера) и больших частиц углерода. Последнее представляет особый интерес в связи с синтезом<sup>111</sup> макромолекул углерода  $C_{60}$ . В распределении продуктов по скоростям отчетливо выделяются равновесная (максвелловская) фракция и фракция неравновесных быстрых частиц.<sup>107</sup> Такую сложную картину пока не удастся убедительно объяснить в рамках концепции вторичного фотолиза или многофотонного поглощения.

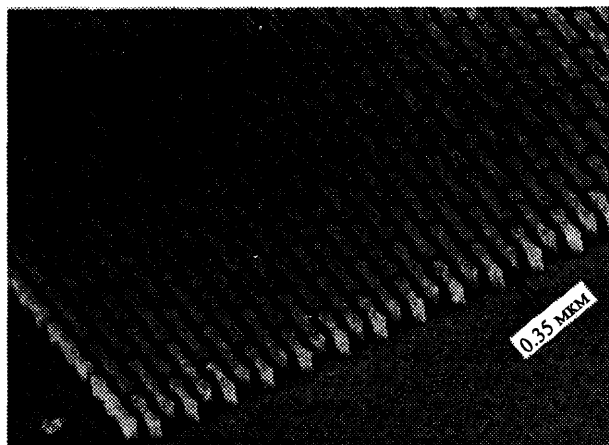
Данные по динамике развития механических напряжений в системе и динамике выноса вещества при абляции<sup>107</sup> лучше согласуются с моделью тепловой возгонки, чем с моделью фототермомеханического удаления, согласно которой основная масса вещества выносятся после окончания лазерного импульса в волне разгрузки.

Существенную роль в процессе абляции играет поведение частиц, находящихся в электронно-возбужденном состоянии. Наличие таких частиц в сильнопоглощающих полимерах не вызывает сомнений.<sup>110</sup> Наряду с изменением оптических свойств<sup>110</sup> имеется целый ряд других каналов, по которым такие возбужденные частицы могут оказать влияние на кинетику и динамику лазерной абляции. Возгонка этих частиц может происходить при меньшей энергии активации, что позволяет допустить существование режима холодной возгонки, происходящей при температуре поверхности ниже температуры плавления. Кроме того, такая возгонка приводит к изменению функции распределения удаляемых частиц по скоростям.

Особенности абляции могут быть связаны также с релаксационными процессами при плавлении. Из-за относительной медленности этих процессов даже при температурах, заметно превышающих температуру плавления,<sup>112</sup> возгонка

может происходить быстрее, чем плавление. Этим, вероятно, объясняется отсутствие следов плавления даже при высоких температурах поверхности.

Наконец, упомянем важное обстоятельство, связанное с влиянием механических напряжений в веществе на энергию активации различных процессов.<sup>113</sup> Такие напряжения могут возникать как за счет обычной термоупругости, так и за счет изменения объема продуктов химических реакций по сравнению с исходным веществом.<sup>114</sup> В процессах абляции существенную роль могут играть и многие другие факторы. Схема основных стадий абляции, подобная приведенной в статье,<sup>112</sup> представлена на рис. 22. Видно, что процесс достаточно сложен и его полное описание практически невозможно. Поэтому часто приходится использовать упрощенные модели. Наиболее сильное упрощение состоит в том, что процесс считается чисто фотофизическим и пороговым, т.е., что удаляется все то вещество, в котором

Рис. 23. Образец, изготовленный из многослойного фоторезиста с помощью KrF-лазера<sup>120</sup>

плотность поглощенной энергии  $\phi$  превышает некоторую пороговую плотность  $\phi_0$ . В этом случае толщина слоя удаленного вещества

$$h = \frac{1}{\alpha} \ln \left( \frac{\phi}{\phi_0} \right), \quad (41)$$

где  $\alpha$  — коэффициент поглощения излучения. Эта эмпирическая формула качественно передает поведение  $h = h(\phi)$  вблизи порога абляции и поэтому часто используется при анализе экспериментальных данных (как правило, без обоснований).

Лазерная абляция из-за большого числа положительных обратных связей характеризуется многими неустойчивостями и спонтанно возникающими структурами (некоторые экспериментально обнаружены в исследованиях <sup>115–119</sup>). Однако эмпирически удается подобрать режимы, в которых можно эффективно обрабатывать полимеры и получать фотошаблоны для субмикронной литографии. Пример одной из таких структур представлен на рис. 23.

\* \* \*

В рамках небольшого обзора трудно дать исчерпывающий перечень технологических приложений лазерной термохимии. Сказанное выше лишь иллюстрирует некоторые направления прикладных исследований. Их список можно было бы существенно расширить, например, за счет исследований в области лазерной термолитографии, <sup>121</sup> микрообработки поверхности в жидкости, <sup>70, 74</sup> селективной лазерной экстракции из жидкостей <sup>122</sup> и др. Однако уже сказанного, на наш взгляд, достаточно, чтобы увидеть в лазерной термохимии <sup>123</sup> интенсивно развивающуюся область, представляющую большой научный интерес и имеющую многочисленные практические приложения.

## Литература

- Д.А.Франк-Каменецкий. *Диффузия и теплопередача в химической кинетике*. Наука, Москва, 1987
- А.Г.Мержанов, Э.Н.Руманов. *Успехи физ. наук*, **151**, 553 (1987)
- А.М.Жаботинский. *Концентрационные автоколебания*. Наука, Москва, 1974
- Г.Николис, И.Пригожин. *Самоорганизация в неравновесных системах*. Мир, Москва, 1979
- Б.В.Вольтер, И.Е.Сальников. *Устойчивость режимов работы химических реакторов*. Химия, Москва, 1981
- В.А.Васильев, Ю.М.Романовский, В.Г.Яхно. *Автоволновые процессы*. (Под ред. Д.С.Чернявского). Наука, Москва, 1987
- В.Л.Тальрозе, П.П.Барашев. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **18**, 15 (1973)
- Ben-Shul, Y. Haas, K. Kompa, R. Leninc. *Lasers and chemical Change*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New-York, 1981
- А.Н.Ораевский. *Вестник АН СССР*, **6**, 132 (1982)
- В.С.Летохов. *Нелинейные селективные фотопроцессы в атомах и молекулах*. Наука, Москва, 1983
- Ю.Н.Молин, В.Н.Панфилов, А.К.Петров. *Инфракрасная фотохимия*. Наука, Новосибирск, 1985
- В.М.Акулин, Н.В.Карлов. *Интенсивные резонансные взаимодействия в квантовой электронике*. Наука, Москва, 1987
- В.Н.Баграташвили. *Дис. д-ра физ.-мат. наук*. НИФХИ им. Л.Я. Карпова, Москва, 1986
- В.Л.Тальрозе. В кн. *Газодинамические лазеры и лазерная фотохимия*. Изд-во МГУ, Москва, 1987. С. 105
- J.F. Asmus, F.S. Baker. In *Rec. of 10th Sympos. on Electron, Ion and Laser Beam Technology*. San-Francisco, 1969. P. 241
- В.П.Вейко, Г.А.Котов, М.Н.Либенсон. *Докл. АН СССР*, **208**, 587 (1973)
- М.И.Арзуов, В.И.Конов, С.М.Метев. *Физика и химия обраб. материалов*, **5**, 19 (1978)
- A. Nitzan, J. Ross. *J. Chem. Phys.*, **59**, 241 (1973)
- A. Nitzan, P. Ortoleva, J. Ross. *J. Chem. Phys.*, **60**, 3134 (1974)
- А.Н.Ораевский, В.А.Савва. *Крат. сообщ. по физике*, **7**, 50 (1970)
- Н.Д.Артамонова, В.Т.Платоненко, Р.В.Хохлов. *Журн. эксперим. и теорет. физики*, **58**, 2195 (1970)
- П.П.Барашев, В.Л.Тальрозе. *Химия высоких энергий*, **3**, 30 (1971)
- И.М.Дунская. *Лазеры и химия*. Наука, Москва, 1979
- J.A. Van Veehten. *Solid State Communs*, **39**, 1285 (1981)
- В.В.Копаев, Ю.В.Копаев, С.Н.Молотков. *Микроэлектроника*, **12**, 499 (1983)
- Ф.В.Бункин, Н.А.Кириченко, Б.С.Лукьянчук. *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, **45**, 1018 (1981)
- Ф.В.Бункин, Н.А.Кириченко, Б.С.Лукьянчук. *Квантовая электроника*, **11**, 1183 (1984)
- Н.В.Карлов, Е.К.Карлова, Н.А.Кириченко, Б.С.Лукьянчук, О.В.Неклюдова, И.Я.Равич, А.Н.Салецкий, Т.Н.Торопцева. *Квантовая электроника*, **9**, 2049 (1982)
- Н.Н.Семенов. *Цепные реакции*. Наука, Москва, 1986
- Ф.В.Бункин, Н.А.Кириченко, Б.С.Лукьянчук. *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, **49**, 1054 (1985)
- А.Г.Мержанов, Э.Н.Руманов. *Горение без топлива*. Знание, Москва, 1978
- Н.А.Кириченко, А.Г.Корепапов, Б.С.Лукьянчук. *Квантовая электроника*, **7**, 2049 (1980)
- С.В.Селышев. В кн. *Воздействие концентрированных потоков энергии на металлы*. Наука, Москва, 1985. С. 170
- Г.Хакен. *Синергетика*. Мир, Москва, 1980; Г.Хакен. *Синергетика: Иерархии неустойчивостей в самоорганизующихся системах и устройствах*. Мир, Москва, 1985
- Ф.В.Бункин, Н.А.Кириченко, Б.С.Лукьянчук, Ю.Ю.Морозов. *Квантовая электроника*, **10**, 2136 (1983)
- Ф.В.Бункин, Н.А.Кириченко. *Докл. АН СССР*, **277**, 1357 (1984)
- Ф.В.Бункин, Н.А.Кириченко, Ю.Ю.Морозов. *Письма в ЖЭТФ*, **41**, 378 (1985)
- В.И.Бойко, Б.С.Лукьянчук, Е.Р.Царев. В кн. *Лазерная генерация неравновесных дефектов в твердом теле*. Труды ИОФАН. Т. 30. Наука, Москва, 1991. С. 6
- Ф.В.Бункин, Н.А.Кириченко, Ю.Ю.Морозов. *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, **51**, 1162 (1987)
- Ф.В.Бункин, Н.А.Кириченко, Б.С.Лукьянчук, Г.А.Шафеев. *Квантовая электроника*, **9**, 1864 (1982)
- Ю.П.Райзер. *Лазерная искра и распространение разрядов*. Наука, Москва, 1973
- Н.Д.Арнольд, Н.А.Кириченко, Б.С.Лукьянчук, А.В.Шелудяков. *Продольная бистабильность и бегущие импульсы при распространении лазерного излучения в средах с нелинейным поглощением*. Препринт ИОФАН, N 35. Москва, 1989
- M.R. Taghizadch, I. Janossy, S.D. Smith. *Appl. Phys. Lett.*, **46**, 331 (1985)
- Ф.В.Бункин, Н.А.Кириченко, Б.С.Лукьянчук. *Квантовая электроника*, **9**, 704 (1982)
- Н.А.Кириченко. *Неустойчивость пучка лазерного излучения в химически активной среде*. Препринт ФИАН, N 196. Москва, 1982
- Н.Н.Рыкалин, А.А.Углов, И.В.Зуев, А.Н.Кокора. *Лазерная и электронно-лучевая обработка материалов*. Машиностроение, Москва, 1985
- П.Барре. *Кинетика гетерогенных процессов*. Мир, Москва, 1976
- М.И.Арзуов, Ф.В.Бункин, Н.А.Кириченко, В.И.Конов, Б.С.Лукьянчук. *Письма в ЖЭТФ*, **27**, 230 (1978)
- А.М.Прохоров, В.И.Конов, И.Урсу, И.Н.Михэйлеску. *Взаимодействие лазерного излучения с металлами*. Наука, Москва, 1988
- Ф.В.Бункин, Н.А.Кириченко, В.И.Конов, Б.С.Лукьянчук. *Квантовая электроника*, **7**, 1548 (1980)
- В.А.Бобырев, Ф.В.Бункин, Н.А.Кириченко, Б.С.Лукьянчук, А.В.Симакин. *Квантовая электроника*, **9**, 695 (1982)
- M. Wautelet. *Appl. Phys. A*, **50**, 131 (1990)
- Д.Т.Алимов, Ф.В.Бункин, И.В.Едвабный, Н.А.Кириченко, Б.С.Лукьянчук, П.К.Хабидулаев. *Поверхность*, **9**, 82 (1982)
- О.Г.Бузыкин, А.В.Бурмистров, М.Н.Коган. *Поверхность*, **9**, 91 (1982)
- О.Г.Бузыкин, А.В.Бурмистров. *Поверхность*, **10**, 91 (1983)

56. Д.Т.Алимов, В.А.Бобырев, Н.А.Кириченко, Б.С.Лукьянчук, Ю.Н.Митин, А.И.Омельченко, А.В.Симакин, П.К.Хабибуллаев. Докл. АН СССР, 268, 850 (1983)
57. В.А.Бобырев, Ф.В.Бункин, Н.А.Кириченко, Б.С.Лукьянчук, А.В.Симакин, Г.А.Шафеев. Поверхность, 4, 134 (1984)
58. А.Дамаск, Дж.Динс. Точечные дефекты в металлах. Мир, Москва, 1961
59. М.И.Арзуов, Ф.В.Бункин, Н.А.Кириченко, В.И.Конов, Б.С.Лукьянчук. Письма в ЖТФ, 5, 193 (1979)
60. В.А.Бобырев, Ф.В.Бункин, Н.А.Кириченко, Б.С.Лукьянчук, С.А.Убайдуллаев. Физика и химия обраб. материалов, 3, 19 (1988)
61. В.А.Бобырев, Ф.В.Бункин, Н.А.Кириченко, Б.С.Лукьянчук, А.В.Симакин. Квантовая электроника, 10, 793 (1983)
62. Г.А.Шафеев. Экспериментальное исследование реакции окисления аммиака, стимулированной лазерным излучением. Препринт ИОФАН, N 194. Москва, 1984
63. В.А.Бобырев, Ф.В.Бункин, Н.А.Кириченко, Б.С.Лукьянчук, А.В.Симакин. Письма в ЖЭТФ, 32, 608 (1980)
64. Т.С.Ахромеева, Ф.В.Бункин, Н.А.Кириченко, С.П.Курдюмов, Г.Г.Малинецкий, А.А.Самарский. Изв. АН СССР. Сер. физ., 51, 1154 (1987)
65. Н.А.Кириченко, Ю.Ю.Морозов. Моделирование спиральных волн при лазерном нагреве металлов. Препринт ИОФАН, N 92. Москва, 1990
66. Н.А.Кириченко. Изв. АН СССР. Сер. физ., 53, 1215 (1989)
67. Н.Р.Анисимов. Письма в ЖТФ, 8, 1320 (1982)
68. Ф.В.Бункин, Н.А.Кириченко, Б.С.Лукьянчук, А.Н.Сапецкий. Поверхность, 6, 98 (1982)
69. Ю.А.Гуревич, Ю.В.Плесков. Фотозлектрохимия полупроводников. Наука, Москва, 1983
70. R.J.Von Gutfeld. In Laser Processing and Diagnostics. Springer Ser. in Chem. Phys. (Ed. D. Bäuerle). Springer-Verlag, Berlin, 1984
71. Е.Б.Дамаскин, О.А.Петрий. Основы теоретической электрохимии. Высшая школа, Москва, 1978
72. Ф.В.Бункин, Б.С.Лукьянчук, Г.А.Шафеев. Письма в ЖЭТФ, 39, 464 (1984)
73. N.F.Bunkin, A.K.Dmitriev, B.S.Luk'yanchuk, G.A.Shafeev, T.Szorenyi. Appl. Phys. A, 40, 159 (1986)
74. B.S.Luk'yanchuk, G.A.Shafeev. In Lasers — Physics and Applications. Proc. of the 5th Intern. School in Quantum Electronics. (Ed. A.I. Spasov). World Scientific, Singapore, New Jersey, London, Hong Kong, 1989. P. 359
75. Ф.В.Бункин, Б.С.Лукьянчук, Г.А.Шафеев. Квантовая электроника, 12, 2391 (1985)
76. Ф.В.Бункин, Б.С.Лукьянчук, Г.А.Шафеев. Изв. АН СССР. Сер. физ., 50, 1176 (1986)
77. Z.C.Wu, D.A.Jelski, T.F.George, L.Nanai, I.Hevesi, F.V.Bunkin, M.R.Brook, B.S.Luk'yanchuk, G.A.Shafeev. Chem. Mater., 1, 353 (1989)
78. N.F.Bunkin, B.S.Luk'yanchuk, G.A.Shafeev. J. Inform. Record. Mat., 15, 323 (1987)
79. N.F.Bunkin, N.A.Kirichenko, B.S.Luk'yanchuk, A.V.Simakin, G.A.Shafeev, L.Nanai, I.Hevesi. Acta Phys. Hung., 54, 111 (1983)
80. Д.Т.Алимов, В.А.Бобырев, Ф.В.Бункин, Б.С.Лукьянчук, С.А.Убайдуллаев, П.К.Хабибуллаев. Изв. АН СССР. Сер. физ., 51, 1144 (1987)
81. Н.Д.Арнольд, Н.А.Кириченко. Журн. эксперим. и теорет. физики, 101, 1395 (1992)
82. Laser Processing and Diagnostics. Springer Ser. in Chem. Phys. V.39. (Ed. D. Bäuerle). Springer-Verlag, Berlin, 1984
83. D. Bäuerle. Chemical Processing with Lasers. Springer Ser. in Mater. Sci. V. 1. Springer-Verlag, Berlin, 1986
84. D. Bäuerle, B.S.Luk'yanchuk, K.Piglmyer. Appl. Phys. A, 50, 385 (1990)
85. N.Kirichenko, K.Piglmyer, D. Bäuerle. Appl. Phys. A, 498, 51 (1990)
86. B.S.Luk'yanchuk, K.Piglmyer, N.Kirichenko, D. Bäuerle. Physica A, 180, 285 (1992)
87. Н.А.Кириченко. Изв. АН СССР. Сер. физ., 55, 1333 (1991)
88. N.Kirichenko, D. Bäuerle. Thin Solid Films, 218, 1 (1992)
89. Z.Toth, P.Kargl, C.Grivas, K.Piglmyer, T.Szorenyi, D.Bäuerle. Appl. Phys. B, 54, 189 (1992)
90. D.Bäuerle. Appl. Phys. B, 46, 261 (1988)
91. В.П.Вейко, М.Н.Либенсон. Лазерная обработка. Лениздат, Ленинград, 1973
92. Индуцируемые лазером химические процессы. (Под ред. Дж. Стайнфилда). Мир, Москва, 1984
93. Microclusters. Springer Ser. in Mater. Sci. V. 4. (Eds. S.Sugane, Y.Nishina, S.Ohnishi). Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1984
94. С.П.Баканов, Б.В.Дерягин, В.И.Ролдугин. Успехи физ. наук, 129, 255 (1979)
95. С.Ю.Волков, В.В.Смирнов, В.П.Язан. Письма в ЖТФ, 16, 54 (1990)
96. Н.В.Карлов, Б.С.Лукьянчук, Е.В.Сисакян, Г.А.Шафеев. Квантовая электроника, 12, 803 (1985)
97. M.Takai, J.Tsichimoto, I.Tokuda, H.Nakai, K.Gamo, S.Namba. Appl. Phys. A, 45, 305 (1988)
98. Плазменные технологии в производстве СБИС. (Под ред. Н.Айнспрука, Д.Брауна). Мир, Москва, 1987
99. Дж.Петерсон. В мире науки, 1986
100. Н.В.Карлов, А.М.Прохоров. Успехи физ. наук, 123, 57 (1977)
101. А.К.Кикоин, И.К.Кикоин. Молекулярная физика. Наука, Москва, 1976
102. F.Bachman. IR-Laser induzierte Reactionen: Beitrage zum Temperaturprofil und zum Nachweis von Primärproduction. Preprint Max-Planck-Inst. für Quantenoptik, MPO-57. 1981
103. Ф.В.Бункин, К.И.Грандберг, Б.С.Лукьянчук, Э.Г.Перевалова, Г.А.Шафеев. Квантовая электроника, 13, 1227 (1986)
104. L.D.Laude, M.Wautelet, R.Andreev. Appl. Phys. A, 40, 133 (1986)
105. L.D.Laude. In Interfaces Under Laser Irradiation. (Eds. L.D.Laude, D.Bäuerle, M.Wautelet). Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht, Boston, Lancaster, 1987. P. 301
106. Ю.А.Битюрин, С.В.Гапонов, А.И.Гудков, В.Л.Миронов. Квантовая электроника, 11, 181 (1984)
107. R.Srinivasan, B.Braren. Chem. Rev., 89, 1303 (1989)
108. S.Lazare, V.Granier. Laser Chem., 10, 25 (1989)
109. D.Bäuerle, B.Luk'yanchuk, P.Schab, X.Z.Wang, E.Arenholz. In Laser Ablation of Electronic Materials. Basic Mechanisms and applications. (Eds. E.Fogarassy, S.Lazare). Elsevier Science Publishers, Norton-Holland, Amsterdam, London, 1992. P.39
110. R.Sauerbrey, G.H.Pettit. Appl. Phys. Lett., 55, 421 (1989)
111. E.E.B.Campbell, G.Ulmer, B.Hasselberger, H.G.Busmann, I.V.Hertel. J.Chem. Phys., (1990)
112. M.Kitai, V.L.Popkov, V.A.Semchishen. Macromol. Chem. Macromol. Symp., 37, 257 (1990)
113. В.Р.Регель, А.И.Слупкер, Э.Е.Томашевский. Кинетическая природа твердых тел. Наука, Москва, 1984
114. B.J.Garrison, R.Srinivasan. J. Appl. Phys., 57, 2909 (1985)
115. Y.Novis, J.J.Pireaux, A.Brezini, E.Petit, R.Caudano, P.Lutgen, G.Fyder, S.Lazare. J. Appl. Phys., 64, 365 (1988)
116. H.Niino, A.Yabe, S.Nagano, T.Miki. Appl. Phys. Lett., 54, 2159 (1989)
117. H.Niino, M.Nakano, S.Nagano, A.Yabe, T.Miki. Appl. Phys. Lett., 55, 510 (1989)
118. H.Niino, N.Shimoyama, A.Yabe. Appl. Phys. Lett., 57, 2368 (1990)
119. E.Arenholz, V.Svorak, T.Kefer, J.Heitz, D.Bäuerle. Appl. Phys. A, 53, 330 (1991)
120. Y.Horiike, N.Hayasaka, M.Sekine, T.Aricado, M.Nakase, H.Okano. Appl. Phys. A, 44, 313 (1987)
121. И.М.Карпман, М.Н.Либенсон, Е.Б.Яковлев. Лазерная термо-литография в производстве интегральных схем. ЛДНТП, Ленинград, 1981
122. Н.В.Карлов, Е.К.Карлова, Б.Н.Ласкорин, А.М.Прохоров, Н.П.Ступин, Л.Б.Шурмель. Квантовая электроника, 6, 2190 (1979)
123. Н.В.Карлов, Н.А.Кириченко, Б.С.Лукьянчук. Лазерная термодинамика. Наука, Москва, 1992

**MACROSCOPICAL KINETICS OF THERMOCHEMICAL PROCESSES AT LASER HEATING: STATE OF ART AND PERSPECTIVES****N.V.Karlov, N.A.Kirichenko, B.S.Luk'yanchuk***Moscow Institute of Physics and Technology**Institutskii Per., 9, 141700 Dolgoprudnyi, Moscow Region, Russian Federation, fax +7(095) 485-4472**Institute of General Physics Russian Academy of Science**Vavilov St., 38, 117942 Moscow, B-333, Russian Federation, fax +7(095) 135-0270*

The review is considering the peculiarities of kinetics and dynamics of the processes, taking place at the laser heating of the chemically active media. The main attention is paid to the effects, caused by macroscopic nonequilibrium and feedbacks between different degrees of freedom of thermochemical systems. Under investigation are the processes stimulated by laser radiation in homogenous media, the phenomena taking place at the laser heating of metals, physics and chemistry of laser heating of liquids. Some of the laser thermochemistry applications are discussed such as a laser induced chemical vapour deposition (LCVD), etching and modification of the surfaces, composition synthesis etc. Bibliography – 123 references.

*Received December 22, 1992*