

ФБГОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет
имени Х.М. Бербекова»

На правах рукописи

ГАВАШЕЛИ ЮЛИЯ ОЛЕГОВНА

**ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХЛОРИДА НАТРИЯ В ПОЛЕ
ИНТЕНСИВНОГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ**

Специальность 01.04.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель –
доктор физ.-мат. наук,
профессор Савинцев А.П.

Нальчик – 2019 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	4
Глава 1. Изучение закономерностей лучевого разрушения и фазовых диаграмм ионных соединений.....	12
1.1. Характеристики и закономерности разрушения хлористого натрия лазерными пучками с высокой интенсивностью излучения	12
1.2. Фазовые диаграммы и параметры ионных соединений в широком диапазоне значений.....	21
Выводы по главе 1.....	26
Глава 2. Установка для проведения экспериментов, методы исследования и обработки полученных данных.....	28
Выводы по главе 2.....	34
Глава 3. Изучение термодинамической абляции кристаллов хлорида натрия.....	35
3.1. Определение порогов термомеханической абляции, возникающей при облучении хлорида натрия лазерными импульсами длительностью 40 фс.....	35
3.2. Вычисление значений порогов термомеханической абляции хлорида натрия.....	40
3.3. Исследование геометрии кратера термомеханической абляции хлорида натрия и расчет абляционных давлений.....	54
3.4. Анализ поверхностного слоя кратера термомеханической абляции хлорида натрия, сформированного фемтосекундным лазерным импульсом ...	62
Выводы по главе 3.....	72
Глава 4. Многоаспектное исследование хлорида натрия, находящегося в условиях высоких температур и давлений, с привлечением фазовой диаграммы..	74
4.1. Построение фазовой диаграммы хлорида натрия в широком	

диапазоне температур.....	75
4.2. Фазовая диаграмма в случае значительного статического и динамического сжатия хлорида натрия	90
4.3. Изучение фазовых переходов и тепловых явлений на поверхности и в объеме хлорида натрия с привлечением различных фазовых траекторий, представленных на фазовой диаграмме соединения	97
Выводы по главе 4.....	104
Заключение.....	106
Список сокращений и условных обозначений.....	108
Список литературы.....	109

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

В рамках диссертационной работы проводилось экспериментальное исследование теплофизических процессов, возникающих при воздействии фемтосекундных лазерных импульсов на поверхность хлорида натрия.

Выбор объекта исследования обусловлен тем, что, благодаря прозрачности в широком интервале длин волн, кристалл хлорида натрия является перспективным материалом для оптики мощных лазеров.

Изучение взаимодействия лазерного излучения с веществом является актуальным направлением развития современной лазерной физики. При этом воздействие лазерных импульсов на металлы и полупроводники довольно неплохо изученное направление.

Для диэлектриков это не так. Определенный прогресс в понимании механизмов лазерного разрушения диэлектрических сред стал возможен лишь после появления результатов экспериментальных исследований последних лет.

Важно, что у ионных кристаллов, подвергнутых воздействию коротких лазерных импульсов, механизмы возбуждения и разогрева среды значительно отличаются от того, что имеет место в металлах и полупроводниках. При этом различие наблюдается для крайне больших интенсивностей лазерного излучения, когда характер взаимодействия света со средой во многом определяется нелинейными эффектами. В пределе, для максимально больших плотностей мощности падающего излучения, может быть зарегистрирован лучевой пробой прозрачного материала.

Всесторонние исследования лучевого разрушения материалов лежат в основе многих технологий. Поэтому, выяснение механизмов и параметров лазерного разрушения твердотельных диэлектриков имеет не только научное, но и прикладное значение.

К настоящему времени, несмотря на определенные успехи в изучении ионных кристаллов с применением разнообразных современных установок и технологий, можно утверждать, что эти материалы являются все еще слабоизученными, особенно в отношении воздействия на них фемтосекундных лазерных импульсов, хотя лазеры ультракоротких импульсов нашли широкое применение в различных областях науки, техники и медицины.

В настоящее время общепризнано, что лазерные импульсы ультракороткой длительности, имеющие значительную интенсивность, инициируя в облучаемом диэлектрике не только большие, но и сверхбольшие давления, способствуют появлению в среде экстремальных состояний.

С веществом, находящимся под давлением сотни ГПа, происходят достаточно интересные изменения. Например, можно указать на явление металлизации диэлектриков, которое привлекается для моделирования магнетизма планет и ряда прикладных задач, связанных с нестационарными гидродинамическими процессами в условиях импульсного энерговыделения.

Во Вселенной достаточно много сильносжатой материи. Например, считается, что в центре Земли вещество находится при давлении около 400 ГПа. В настоящее время подобные давления можно получить в опытах, и это позволяет сверить экспериментальные данные и теоретические выкладки, касающиеся характеристик материи во внутренних областях планет, а, возможно, и звезд.

Это направление помимо развития фундаментальных исследований имеет и важное прикладное значение, поскольку применение высоких и сверхвысоких давлений позволяет получать новые материалы с необычными физическими свойствами.

Поскольку в будущем следует ожидать появления новых лазеров с более высокой интенсивностью излучения, использования в лазерной оптике новых материалов с улучшенными характеристиками, то изучение теплофизических процессов при лазерном воздействии на щелочно-галогидные кристаллы является важным, актуальным и своевременным.

Цель и задачи исследования

Целью диссертационной работы являлось установление основных закономерностей теплофизических явлений при фемтосекундной термомеханической абляции поверхности кристаллов хлорида натрия.

В соответствии с целью работы были поставлены следующие **задачи**:

- определение порогов термомеханической абляции поверхности хлорида натрия лазерными импульсами длительностью 40 фс, сравнение и оценка этих порогов для фемтосекундных лазерных импульсов различной длительности;
- нахождение для хлорида натрия взаимосвязи между длительностью лазерного импульса (в широком диапазоне) и критической (пробойной) напряженностью электрического поля;
- изучение характеристик абляционного кратера;
- исследование последствий на молекулярном уровне лазерного воздействия на хлористый натрий;
- построение для хлористого натрия фазовых диаграмм в широком диапазоне плотностей, давлений и температур; изучение на их базе структурных и фазовых переходов в широком интервале давлений, а также исследование, с использованием фазовых траекторий, тепловых явлений при воздействии на хлорид натрия высокоинтенсивного лазерного излучения.

Предмет и объекты исследования

Объекты исследования: хлорид натрия в различных фазовых состояниях: кристалл, жидкость, газ, – при высоких давлениях и температурах.

Предмет исследования: экспериментальное и теоретическое изучение термомеханической абляции и иных теплофизических явлений, возникающих на поверхности кристаллов хлорида натрия при воздействии фемтосекундных лазерных импульсов.

Методологическая, теоретическая и эмпирическая база исследования

В работе использованы хорошо апробированные термодинамические подходы, получившие распространение в теплофизике, оптике и физике диэлектриков. Качественное и количественное сравнение полученных теоретических результатов с экспериментами показывает приемлемое согласие.

В диссертационной работе используются хорошо зарекомендовавшие себя уравнение Ван-дер-Ваальса, правило Максвелла и метод Лидерсена для определения критических параметров изучаемого соединения.

В экспериментальных исследованиях кратера на поверхности кристалла после лазерного воздействия использовалась атомно-силовая микроскопия и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

Различные численные расчеты, для определения зависимости лучевой прочности от длительности лазерного импульса, проводились с применением программы MathLab 7.

Методическая новизна

Экспериментальные результаты, представленные в работе, по исследованию хлорида натрия в поле интенсивного лазерного излучения впервые получены с использованием тераваттной титан-сапфировой фемтосекундной лазерной установки.

Исследование влияния высокоинтенсивного лазерного облучения на поверхность хлорида натрия на молекулярном уровне впервые было выполнено с использованием метода РФЭС.

Научная новизна

1. Впервые с использованием тераваттной титан-сапфировой фемтосекундной лазерной установки экспериментально определены пороги термомеханической абляции поверхности хлорида натрия лазерными импульсами длительностью 40 фс.

2. Впервые установлен характер связи между пробойной напряженностью поля и длительностью лазерного импульса в широком диапазоне, включая область, в которой термомеханическая абляция становится преобладающим механизмом разрушения поверхности кристалла.

3. Впервые с использованием атомно-силовой микроскопии установлены параметры кратера термомеханической абляции на поверхности хлорида натрия, который оказался значительно глубже, чем у металлов; выявлена зависимость глубины кратера от энергии импульсов лазерного излучения.

4. Впервые с использованием рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии обнаружено, что высокоинтенсивное лазерное облучение влияет на молекулярный состав поверхности хлорида натрия, а также снижает взаимодействие натрия с другими компонентами верхних слоев щелочно-галогидного кристалла.

5. Впервые построена высокотемпературная фазовая диаграмма хлорида натрия; показано, что фазовая траектория на диаграмме позволяет выявить особенности быстропротекающих теплофизических процессов, индуцированных воздействием на ионные соединения фемтосекундных лазерных импульсов.

Практическая значимость

Измерен порог оптического повреждения поверхности щелочно-галогидного кристалла лазерными импульсами длительностью 40 фс.

Обнаруженная связь между длительностью лазерного импульса и пробойной напряженностью поля позволяет оценить лучевую прочность щелочно-галогидных кристаллов для лазерных импульсов длительностью десятки и единицы фс.

Полученные результаты могут быть использованы для прогнозирования свойств материалов электронной техники и оценки теплофизических процессов в экстремальных условиях.

Предложенная широкодиапазонная (высокотемпературная) фазовая диаграмма может быть использована на практике при построении кривых фазового равновесия диэлектрических материалов (в том числе, в области высоких температур и давлений), изучения особенностей быстропротекающих

теплофизических процессов, индуцированных воздействием на ионные соединения фемтосекундных лазерных импульсов.

Основные положения, выносимые на защиту

1. На тераваттной титан-сапфировой лазерной установке найдено, что термомеханическая абляция поверхности хлорида натрия лазерными импульсами длительностью 40 ± 2 фс на длине волны 800 нм возникает при пороговой поверхностной плотности мощности 24 ± 1 ГВт/см² и критической напряженности поля 94 ± 2 МВ/см. При этом глубина кратера термомеханической абляции у хлорида натрия на порядок больше, чем у металлов.

2. Каждый линейный участок на зависимости порога лучевого разрушения прозрачных диэлектриков от длительности лазерного импульса в логарифмическом масштабе несет информацию о преобладающем механизме разрушения, который определяется во многом длительностью падающего импульса. В интервале 10 нс – 30 пс – это разрушение лавиной электронов за счет ударной ионизации и тепловой взрыв включений. Для лазерных импульсов длительностью менее 30 пс основным механизмом лучевого разрушения хлорида натрия становится абляция.

3. Привлечение высокотемпературной фазовой диаграммы и изучение на ней фазовых траекторий, позволяет успешно проанализировать теплофизические процессы, структурные и фазовые переходы в хлориде натрия, возникающие при действии на среду высоких давлений и ультракоротких лазерных импульсов большой интенсивности.

Обоснование достоверности полученных результатов и выводов

При проведении исследований были использованы современные установки, приборы, методы. Полученные в работе результаты оригинальны. Их достоверность проверена системным подходом к исследованиям и сравнением с данными других исследователей, отраженными в литературе.

Личный вклад автора

Цели, задачи диссертации сформулированы научным руководителем. Диссертант непосредственно участвовал в проведении экспериментов, интерпретации и обсуждении, совместно с научным руководителем, полученных результатов. Ряд расчетных формул выведен диссертантом вместе с научным руководителем. Базовые вычисления, формулировка научных положений и выводов выполнены диссертантом самостоятельно. Соавторы статей принимали участие в обсуждении полученных результатов.

Апробация работы

Результаты диссертационной работы обсуждались на следующих конференциях и симпозиумах: XXIII, XXV, XXVII, XXIX, XXXI и XXXIII Int. Conf. «Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter» (п. Эльбрус, 2008, 2010, 2012, 2014, 2016, 2018); XXVI, XXVIII, XXX и XXXII Int. Conf. «Equation of State for Matter» (п. Эльбрус, 2011, 2013, 2015, 2017); III, IV и VI Межд. научно-техн. конф. «Микро- и нанотехнологии в электронике» (п. Эльбрус, 2010, 2011, 2014); II Межд. междисцип. симп. «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы» (Нальчик – п. Лоо, 2012); III Межд. междисцип. симп. «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы» (Нальчик – Ростов-на-Дону – Туапсе, 2013); 8, 9, 10 и 11 Рос. симп. «Проблемы физики ультракоротких процессов в сильнонеравновесных средах» (Новый Афон, Абхазия, 2010, 2011, 2012, 2013); XIV Всерос. конф. по теплофизическим свойствам веществ (Казань, 2014); 12 Рос. симп. «Атомистическое моделирование, теория и эксперимент» (Новый Афон, Абхазия, 2015).

Публикации

Материалы диссертации представлены в 54 публикациях, в числе которых 29 статей (включая, 15 публикаций в изданиях, рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертаций; 12 статей, проиндексированных в международной базе данных Web of Science, и 12 статей, проиндексированных в

международной базе данных Scopus,) и 25 тезисов докладов на международных и всероссийских конференциях.

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа включает введение, четыре главы, заключение и библиографический список. Диссертация содержит 133 страницы текста, 51 рисунок и 13 таблиц. Библиографический список включает 219 наименований.

Глава 1. Изучение закономерностей лучевого разрушения и фазовых диаграмм ионных соединений

Данная глава посвящена анализу исследований в области тепловых процессов и лучевого разрушения, возникающих при взаимодействии интенсивного лазерного излучения с щелочно-галогидными кристаллами (ЩГК), представленных в отечественной и зарубежной литературе. Основное внимание уделено хлориду натрия (объекту диссертационного исследования) и фазовым диаграммам (важнейшему способу изучения среды в условиях экстремально высоких давлений и температур).

По итогам главы сформулированы задачи, поставленные в настоящей диссертации.

1.1. Характеристики и закономерности разрушения хлористого натрия лазерными пучками с высокой интенсивностью излучения

Сведения о различных аспектах действия лазерного излучения на различные материалы и среды достаточно объемно представлены в ряде базовых монографий, обзоров и учебных пособий [1–9].

Вопросы взаимодействия интенсивного лазерного излучения с неорганическими диэлектриками подробно рассмотрены в изданиях [8, 10], с ЩГК – в монографиях [11, 12] и статьях [13–17].

Так, в [8, 10, 12, 13, 16, 18] обсуждаются закономерности, критерии и пороги лучевого разрушения твердотельных диэлектрических сред импульсами рубинового и неодимового лазеров, а также непрерывного излучения лазера на CO_2 . При этом основные особенности процессов в облучаемой среде определяются плотностью мощности излучения на поверхности материала I [12].

Лучевое разрушение в идеально чистых прозрачных твердотельных материалах имеет большое сходство с оптическим пробоем в газах [7, 19] и

характеризуется порогом собственного пробоя [20], который определяется процессами взаимодействия лазерного поля с матрицей диэлектрической среды [11, 12, 18, 20–22].

Например, в работе [13], где рассмотрено воздействие излучения неодимового лазера и других ОКГ на хлориды натрия и калия, а также другие прозрачные диэлектрики, представлены закономерности и критерии лазерного пробоя прозрачных твердых тел.

Обсуждается собственный лучевой пробой среды, возникающий за счет лавинной ударной ионизации. Разрушение кристалла связывается с достижением некоторой высокой температуры решетки (например, 0.1 эВ для хлорида натрия), превышающей температуру плавления диэлектрика (0.093 эВ для хлорида натрия). Результаты расчета порогов пробоя по уравнениям нагрева сравнивались с экспериментальными данными для стекол и хлорида натрия (0.5 Дж/см², в случае мкс лазерных импульсов).

Для собственного лазерного пробоя ЩГК и неорганического стекла [12] справедливы такие закономерности: 1) зависимость от длительности импульса [11, 20, 23], 2) разброс порогов лучевого пробоя [24], 3) превышение порогов лучевого пробоя объема над порогом лучевого пробоя поверхности [25], 4) близкие значения порога пробоя постоянным электрическим полем и порогов пробоя лазерными импульсами наносекундной длительности [21, 26, 27].

Для этих сред пороги собственного пробоя $I_{кр}$ наносекундными лазерными импульсами достигают ($10^9 - 10^{12}$) Вт/см² [12].

В случае перехода в область пико- и фемтосекундных лазерных импульсов [28], наряду с высокими ударными и тепловыми импульсными нагрузками в объеме [25, 29–33], важнейшим механизмом разрушения поверхностного слоя становится лазерная абляция (ЛА) [33–37].

Данные по лучевому разрушению прозрачных диэлектрических сред пикосекундными и фемтосекундными лазерными импульсами (ФЛИ) приводятся, например, в [11, 20, 28, 38–43].

Показано, что ФЛИ при обработке многих материалов имеют, в сравнении с импульсами бóльшей длительности, существенные преимущества [44]. Данное обстоятельство имеет под собой следующее основание: во-первых, для ФЛИ потери падающей на образец мощности излучения минимизируются, поскольку поток тепла вглубь объема крайне мал, и, во-вторых, уход материала из приповерхностных слоев возникает после ФЛИ, что нивелирует явление экранирования падающего пучка плазменным факелом. Таким образом, обработанная ФЛИ поверхность имеет более совершенный характер [37].

Лазерные импульсы высокой интенсивности успешно используются при генерации коротких импульсов ударного сжатия [45, 46]. Быстрый рост температуры и малое время расширения вещества ведут к нарастанию давления, приводящего к возникновению волны сжатия, идущей вглубь объема. ФЛИ высокой интенсивности, в этом плане, имеют хорошую перспективу, и для генерации ударных воздействий сверхкороткой длительности, и для диагностики процессов ультракороткой длительности.

В связи с широким применением ультракоротких лазерных импульсов в технологии [47–50], вопросы изучения ЛА приобрели особую актуальность в последние годы [1, 2, 33, 35–37, 52, 53].

Например, в [2] рассмотрены особенности взаимодействия ФЛИ с различными средами, проанализированы механизмы нагрева материалов лазерными импульсами различной длительности. При этом большое внимание уделено импульсной ЛА твердотельных мишеней. Указано, что подобная абляция имеет физическую природу, суть которой состоит в возникновении перегрева материала до области метастабильных состояний с последующим взрывным распадом среды.

Отмечено, что в зависимости от длительности и интенсивности лазерного импульса преобладают различные механизмы ЛА твердотельных мишеней.

Так, при достаточно длинных (доли миллисекунды и более) лазерных импульсах средней интенсивности имеет место испарение поверхности вещества

(1-я стадия). С ростом интенсивности лазерного излучения возникает нормальное кипение (2-я стадия), которое затем сменяется взрывным вскипанием (3-я стадия).

Для наносекундных лазерных импульсов 2-я стадия не реализуется, и 1-я стадия сразу замещается фазовым взрывом.

При еще большем росте интенсивности облучения, материал нагревается с высокой скоростью вплоть до состояния плазмы (как, например, в экспериментах по лазерному термояду).

Хотя физические механизмы фемтосекундной абляции твердотельных мишеней изучены недостаточно полно, отмечается [2], что преобладающие механизмы определяются во многом типом облучаемого материала.

Так, нагрев металла ФЛИ хорошо описывается двухтемпературной моделью для электронной подсистемы и кристаллической решетки. Передача энергии от горячих электронов холодной решетке (электрон-решеточная релаксация) происходит за десятки пикосекунд и процесс абляции металлов можно рассматривать как прямой переход твердое тело – пар.

У диэлектриков в случае достижения пороговой интенсивности излучения, зависящей от свойств среды, наблюдается нарушение структуры поверхности, которое заключается в изменении отражения и поглощения с последующим плавлением поверхности и абляцией материала.

Для ФЛИ испарение и взрывное вскипание сменяются иными важнейшими составляющими развития абляционных процессов: многофотонная ионизация, лавинная ионизация, неравновесное возбуждение среды, перегрев вещества выше критической точки и др.

При достижении критических параметров вещества в расширяющихся продуктах абляции могут формироваться разрывы плотности как следствие возникновения ударной волны разряжения.

А в [53] проведен подробный анализ формирования в диэлектрической среде волны сжатия, ударной волны и мощного акустического импульса, возникающих при воздействии на ионный кристалл интенсивного лазерного импульса длительностью 300 фс (Рисунок 1, 2).

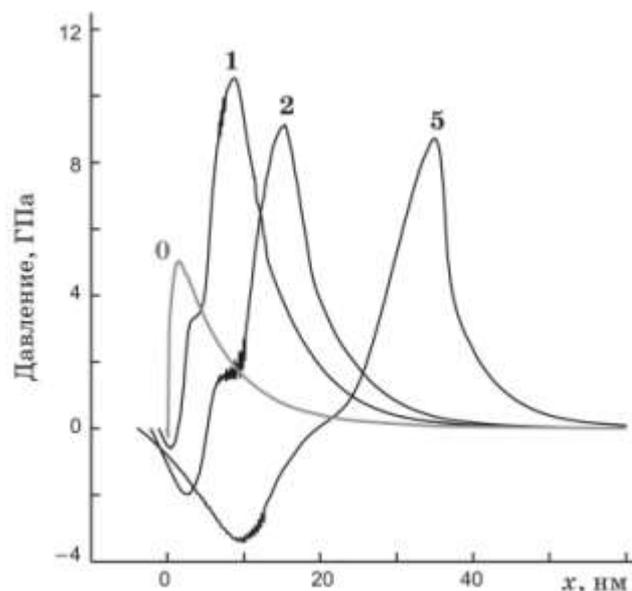


Рисунок 1 – Генерация волны сжатия после воздействия импульса EUV-FEL-лазера. Плотность энергии в импульсе – 10 мДж/см^2 , интенсивность – близка к порогу абляции, длительность импульса – 0.3 пс. Числа вблизи кривых показывают время от момента максимума высокоинтенсивного светового импульса (в пс) [53].

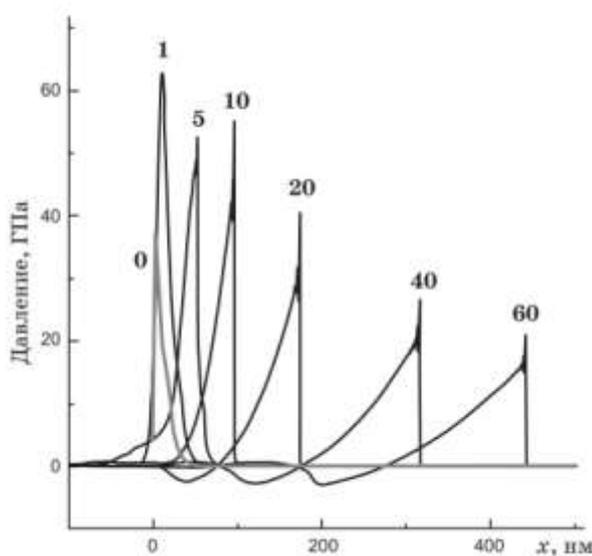


Рисунок 2 – Возникновение ударной волны и мощного акустического возмущения после действия импульса EUV-FEL-лазера. Плотность энергии в импульсе – 180 мДж/см^2 , длительность импульса – 0.3 пс. Числа вблизи кривых показывают время от момента максимума высокоинтенсивного светового импульса (в пс) [53].

Некоторые модели ЛА (газодинамическая, тепловая, двухтемпературная) подтверждены экспериментом [36, 54–61].

Так, в [56] выявлены некоторые механизмы воздействия лазерного излучения на прозрачные диэлектрики, а так же рассмотрена модель, согласно которой можно провести оценку поглощения излучения в факеле при ЛА твердотельных сред наносекундными лазерными импульсами не очень большой интенсивности, если имеет место тепловой механизм ЛА.

Электронно-тепловая гипотеза разрушения прозрачных диэлектриков коротким световым импульсом подробно рассмотрена в работе [61]. В работе [56] так же были выявлены некоторые механизмы воздействия лазерного излучения на прозрачные диэлектрики. Возможность использования иных механизмов (фотофизический и др.) остается предметом исследований [60].

Динамика ЛА зависит от параметров лазерного импульса и свойств облучаемого материала (микроструктура, термодинамические, механические и оптические свойства) [20, 23, 24, 33, 52, 53, 62–64].

Немаловажную информацию о механизмах и динамике ЛА может дать изучение разлета материала и создания абляционного кратера сверхкоротким лазерным импульсом [52, 58, 62, 65–67].

В этой части работы нужные сведения может дать диагностика поверхности облучаемых материалов [68], сравнение табличных и экспериментальных данных, например, в случае использования рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [69–71], а также атомная силовая микроскопия [72–75].

В литературе приводятся следующие данные о порогах пробоя прозрачных твердых тел ФЛИ.

Пороги лучевого разрушения сапфира, стекла и некоторых иных оптических материалов высокоинтенсивными ФЛИ были определены в работе [42], где показано, что для импульсов, имеющих длительность порядка 200 фс, $I_{кр} = (1 - 2.8) \cdot 10^{13} \text{ Вт/см}^2$.

Для силикатного стекла различных марок, при длительности лазерных импульсов длительностью 120 фс, найдена $I_{кр} = (2.0 - 3.6) \cdot 10^{13} \text{ Вт/см}^2$ [62].

Методика определения порогов лучевого разрушения стекла, приведенная в этой статье (Рисунок 3), практически совпадала с методикой, используемой в работах [25, 28, 65, 76] (Рисунок 4).

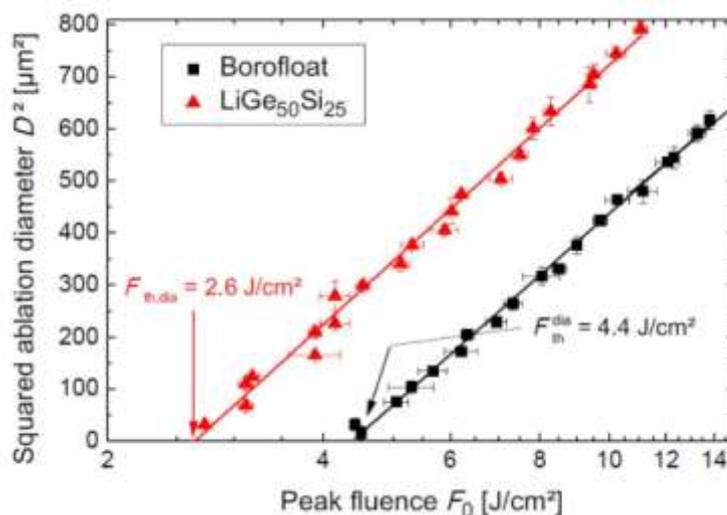


Рисунок 3 – Аппроксимация размеров квадрата диаметра пятна оптического повреждения к нулевым значениям для двух видов силикатного стекла: длительность лазерного импульса 120 фс, плотность энергии в импульсе (2.6 – 15.0) Дж/см² (пороги лучевого повреждения – 2.6 Дж/см² и 4.4 Дж/см²) [62].

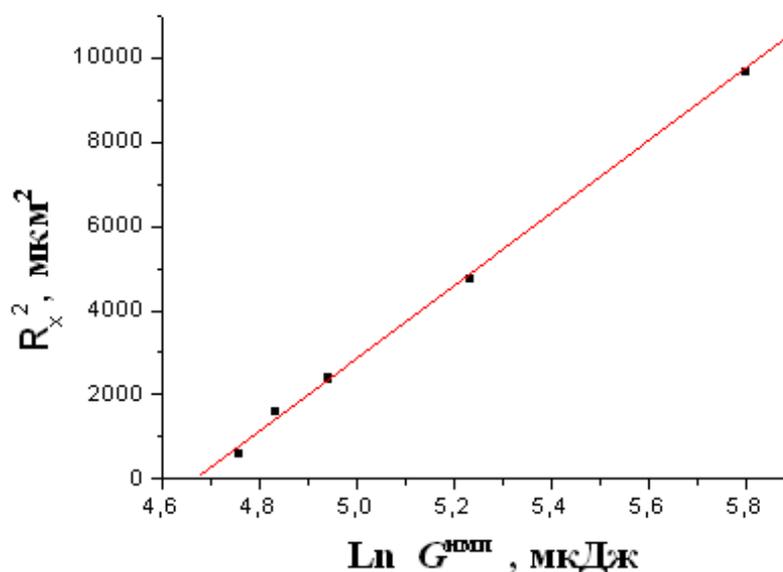


Рисунок 4 – Аппроксимация размеров главной оси пятна оптического повреждения хлорида натрия к нулевым значениям: длительность лазерного импульса 80 фс, энергия в импульсе (110 – 330) мДж, плотность энергии в импульсе (1.4 – 4.1) Дж/см² (порог лучевого повреждения – 1.3 Дж/см²) [65].

Определение размеров кратера, полученного при абляции для двух видов силикатного стекла, при длительность лазерного импульса 120 фс и плотности энергии в импульсе (3.1 – 18.2 Дж/см²) [62], показало, что пятно повреждения стекла имело размеры до 25 мкм, и при этом глубина кратера доходила до 300 нм (Рисунок 5).

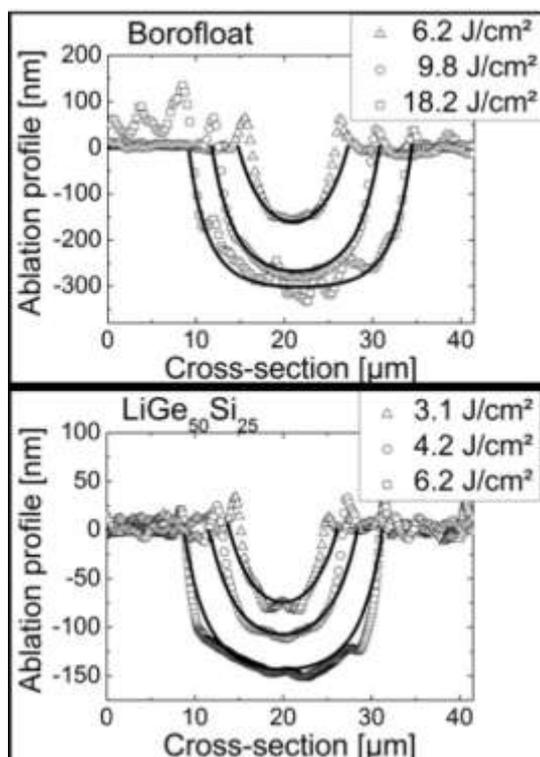


Рисунок 5 – Размеры кратера для двух видов силикатного стекла: длительность лазерного импульса 120 фс, плотность энергии в импульсе (3.1 – 18.2 Дж/см²) [62].

К настоящему времени, несмотря на очевидные успехи в изучении ЩГК с применением разнообразных лазерных источников, можно утверждать, что эти диэлектрики все еще достаточно слабо изучены в отношении воздействий на среду ФЛИ. Так, в литературе недостаточно данных по порогам лучевого разрушения ФЛИ поверхности ЩГК.

Среди теоретических работ можно отметить [77], а среди экспериментальных исследований работы [25, 28, 65, 76].

В [25, 28, 65, 76], с целью определения порогов лазерной абляции, было исследовано лучевое разрушение хлористого натрия и иных ионных кристаллов излучением фемтосекундной тераваттной лазерной системы на хром-форстерите [78, 79].

По итогам экспериментов было найдено, что

- порог лучевого разрушения хлористого натрия импульсами длительностью 80 фс на длине волны 1240 нм (с учетом данных, показанных на Рисунке 4) достигается при $I_{кр} = 1.6 \cdot 10^{13}$ Вт/см²,
- кроме того, порог лучевого разрушения грани (110) хлористого натрия оказался в 1.5 – 2 раза выше, по сравнению с гранью (100).

Следует отметить, что установки, генерирующие интенсивные ФЛИ уникальны, единичны, и работы на них, в настоящее время, в основном проводятся с металлами [2, 52, 66, 80–82].

Крайне интересна для экспериментов по изучению воздействия ФЛИ на хлорид натрия тераваттная титан-сапфировая лазерная установка, генерирующая импульсы длительностью 40 фс [83].

1.2. Фазовые диаграммы и параметры ионных соединений в широком диапазоне значений

Опираясь на фазовую диаграмму (ФД) можно довольно хорошо понять разнообразные явления, которые имеют место в среде, подвергаемой интенсивным воздействиям: при высоких температурах, давлениях [84] и лазерном облучении.

В литературе последних лет [2] указано, что ФД в широком диапазоне параметров позволяет также провести эффективное исследование быстропротекающих процессов, возникающих при воздействии на материалы ФЛИ.

Согласно Л.Д. Ландау [85], ФД – это диаграмма, изображающая равновесие фаз.

В [86] при рассмотрении условия фазового равновесия было получено: если две фазы (1 и 2) находятся в равновесии, то для их давлений P и температур T справедливо: $P_1 = P_2$ и $T_1 = T_2$.

В соответствии с [85], вблизи критической точки удельные объемы V жидкости и пара близки. Поэтому можно написать условие равенства давлений фаз в виде: $P(V, T) = P(V + \delta V, T)$, откуда, после разложения в ряд по степеням δV и преобразований, можно получить: $\left(\frac{\delta P}{\delta V}\right)_T = 0$, т.е. критическая точка (P_k, V_k, T_k) является экстремумом на ФД в координатах (V, T) .

Если близки удельные объемы фаз, то близки и их плотности ρ . Поэтому, согласно [87], в координатах (ρ, T) на соответствующей ФД также наблюдается перегиб границы равновесия фаз в точке $T = T_k$ (Рисунок 6).

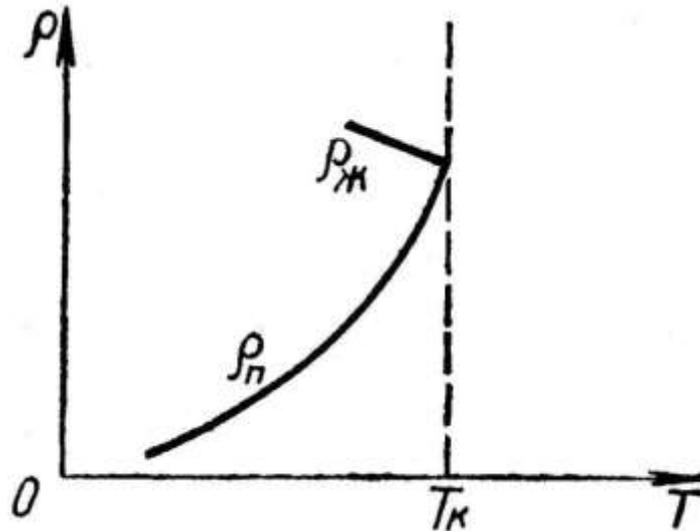


Рисунок 6 – Зависимость от температуры плотности жидкости ($\rho_{ж}$) и ее насыщенного пара ($\rho_{п}$) [86].

Традиционные ФД строятся для небольшого интервала значений давлений и температур, охватывающих нагрев твердого тела, плавление, нагрев жидкости, парообразование и возможный нагрев до критической точки [88]. Параметры, необходимые для построения такой диаграммы, можно, как правило, взять из различных литературных источников [89–92].

В литературе имеется довольно обширная информация о ФД и диаграммах состояния металлов, сплавов и полупроводников [84, 93, 94].

Однако сведений о ФД ионных соединений намного меньше [95–98], хотя актуальность изучения свойств ионных кристаллов не вызывает сомнений [99–102].

Так, благодаря низкому поглощению хлорида натрия в диапазоне 0.25 – 16 мкм, изделия из NaCl (плоскопараллельные пластины, линзы и призмы) успешно применяют в ИК-спектроскопии, а также в высокомоощных лазерных системах [3].

Что касается ФД хлорида натрия, то анализ литературы показал, что у ряда авторов [95–97, 103, 104] имеется информация только об отдельных кусочках возможной диаграммы.

Например, в [95, 96] для ЩГК рассмотрен фазовый переход кристалл-жидкость с точки зрения изменения энтропии. Большое внимание также уделено состоянию переохлажденной жидкости, когда энергия системы становится больше энергии, соответствующей идеальному кристаллу.

Важной для ФД является работа [104], где рассмотрены свойства расплавов твердых диэлектриков. Для хлорида натрия, у которого температура плавления $T_{пл} = 1073$ К, а температура кипения $T_{кип} = 1738$ К указаны сведения: 1) по плотности расплава в интервале 1080 – 3200 К и 2) по плотности насыщенного пара в интервале 1800 – 3200 К.

Приводятся некоторые данные по критической точке NaCl. При этом отмечается, что для этих показателей $\frac{P_k V_k}{RT_k} = 0.332$. Это значение не совпадает с классической величиной этой дроби, равной 0.375 [87].

Можно также отметить исследования тепловых параметров ЩГК, приведенных в контакт [96, 105, 106]. В подобных работах имеется достаточно много важной информации о самих ионных кристаллах, приводятся диаграммы состояния парных систем (NaCl–KCl, NaCl–NaBr и т.п.), рассматривается моделирование фазовых переходов в этих средах методами молекулярной динамики [106].

Для описания среды при интенсивных воздействиях – в случае возникновения экстремальных состояний вещества [107], необходимо использовать нетрадиционные, широкодиапазонные ФД.

В литературе приводится информация об исследовании экстремальных состояний ряда металлов (золота [54, 82, 108, 109], алюминия [110, 111], меди [54, 57, 112]) и аргона [54], путем анализа их широкодиапазонных ФД и быстропротекающих фазовых переходов (ФП) на ФД, при высоких нагрузках на среду [80, 108, 112–115].

Подобные (широкодиапазонные) ФД для ионных соединений в литературе не встречаются. Отсутствуют также сведения о рассмотрении на ФД траекторий быстропротекающих ФП.

Для построения ФД ионных соединений необходимо использовать характеристики среды при высоких температурах и давлениях [95, 100, 116, 117] (Рисунок 7), в частности, сведения о полиморфном В1–В2 переходе [25, 118–124] и оценки давления металлизации диэлектрической среды [119, 125–130].

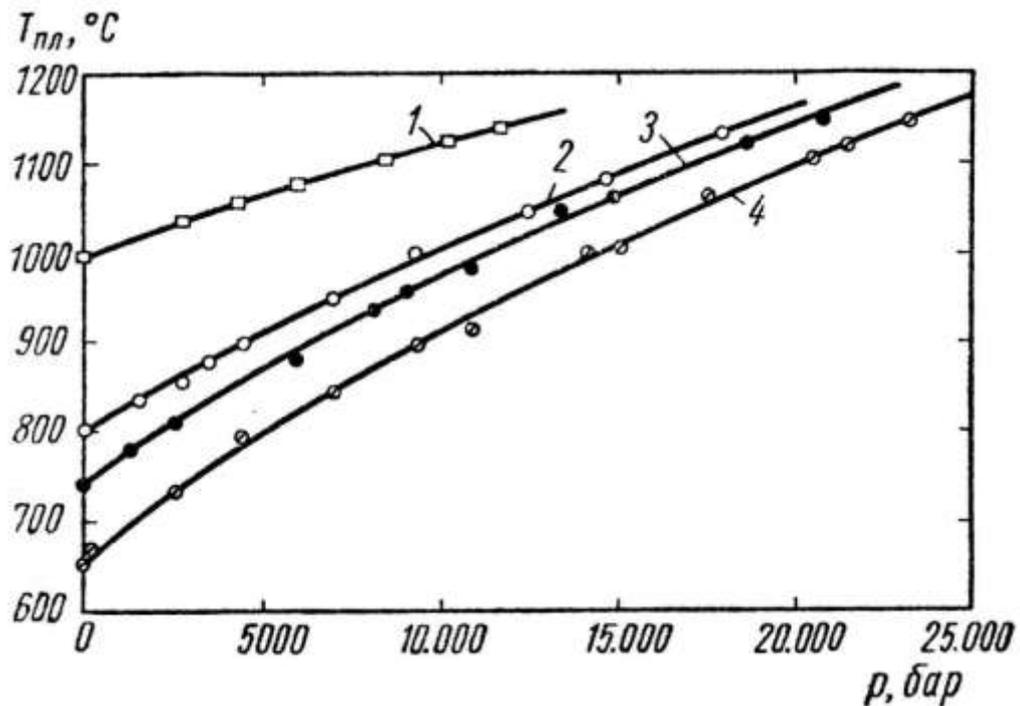


Рисунок 7 – Зависимость температуры плавления от давления для галоидных соединений натрия: 1 – NaF, 2 – NaCl, 3 – NaBr, 4 – NaI [95].

Так, в монографии [116] приводится начальная часть ФД некоторых ионных соединений при больших давлениях. Построение выполнено на основе проведенных в работе [131] исследований температур ударно-сжатых ионных кристаллов, которые позволили получить кривые плавления и выяснить их особенности до давлений 250 ГПа.

Кроме того в [116] обсуждается полиморфный фазовый переход В1–В2, дается сравнение параметров В1 и В2 фазы [132, 133] для NaCl (Рисунок 8) и других ЩГК [134], найденных на основании данных, полученных при ударном сжатии [30].

У NaCl было найдено следующее [116].

Если для В1 фазы при $P = 0.1$ МПа $T_{пл} = 1073$ К, и жидкость имеет плотность $\rho_{жс} = 1516$ кг/м³, то в случае ударного сжатия, как было найдено, при $P = 55$ ГПа, $T_{пл} = 3600$ К, а $\rho_{жс} = 3680$ кг/м³.

После достижения давления полиморфного превращения (до 150 ГПа – динамическое воздействие [116] и значительно меньше для статического нагружения [135]), для В2 фазы при $P = 60$ ГПа, согласно расчету [116], ожидается $T_{пл} = 4200$ К и $\rho_{жс} = 3800$ кг/м³.

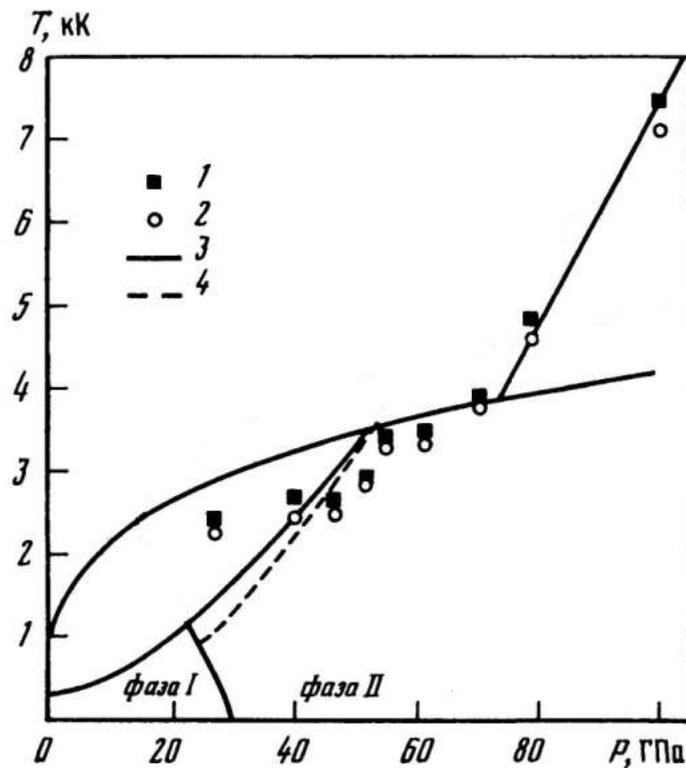


Рисунок 8 – P - T диаграмма NaCl: 1, 2 – значения температуры по измерениям при $\lambda_1 = 478$ нм и $\lambda_2 = 625$ нм; 3 – расчетная аппроксимация кривой плавления (верхняя кривая) и ударной адиабаты (нижняя кривая) I фазы (В1); 4 – расчетная аппроксимация ударной адиабаты II фазы (В2).

В соответствии с [125, 127] у хлорида натрия давление фазового перехода диэлектрик–металл может достигать 1 ТПа. Это согласуется с тем, что динамическое сжатие NaCl, для В1 фазы, можно осуществить до 180 ГПа, а для В2 фазы – до 400 ГПа, без металлизации [116].

При этом в случае статического сжатия, до плотности 3600 кг/м^3 , ионный кристалл остается в твердом состоянии до температуры 4 кК [116].

Согласно Рисунку 8, расчетная аппроксимация кривой плавления и ударной адиабаты, проведенная для давлений до 100 ГПа, позволяет судить о некоторой части ФД данного соединения при высоких давлениях.

Выводы по главе 1

Данная глава носит обзорный характер. Главное внимание в ней уделено анализу литературы по исследованиям хлорида натрия по теме диссертации.

На основании проведенного обзора можно заключить, что в настоящее время экспериментально не изучено лучевое разрушение щелочно-галогидных кристаллов, при длительности лазерного импульса менее 50 фс.

В частности, в литературе отсутствуют сведения о порогах лучевого разрушения хлористого натрия и характеристиках термомеханической абляции, возникающей при воздействии на хлорид натрия фемтосекундных лазерных импульсов длительностью короче 50 фс.

Зная эти сведения, для щелочно-галогидного кристалла можно найти зависимость критической напряженности электрического поля от длительности импульса, включая расширенный фемтосекундный диапазон.

Также следует отметить, что в литературных источниках можно найти только отрывочные сведения для построения традиционной фазовой диаграммы ионных соединений.

Широкодиапазонная (высокотемпературная) же фазовая диаграмма хлорида натрия (и других ионных соединений), пригодная для описания экстремальных состояний, реализуемых в среде при высоких температурах, давлениях и лазерном облучении, в литературе неизвестна.

Отсутствуют и данные о рассмотрении траекторий быстрых фазовых переходов, индуцируемых воздействием на хлорид натрия высокоинтенсивных ультракоротких лазерных импульсов.

Исходя из этого, задачи исследований можно сформулировать следующим образом.

Выяснив возможности экспериментальной установки и используемых методов, необходимо:

1) определить пороги термомеханической абляции поверхности хлорида натрия лазерными импульсами длительностью 40 фс, провести сравнение и оценку этих порогов для фемтосекундных лазерных импульсов различной длительности;

2) найти для хлорида натрия взаимосвязь между длительностью лазерного импульса (в широком диапазоне) и критической (пробойной) напряженностью электрического поля;

3) изучить характеристики абляционного кратера;

4) исследовать последствия, на молекулярном уровне, лазерного воздействия на хлористый натрий;

5) построить для хлористого натрия фазовые диаграммы в широком диапазоне плотностей, давлений и температур, изучить, на их базе фазовые переходы в широком интервале давлений и исследовать, с использованием фазовых траекторий на фазовых диаграммах, тепловые явления при воздействии на хлорид натрия высокоинтенсивного лазерного излучения.

Глава 2. УСТАНОВКА ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБРАБОТКИ ПОЛУЧЕННЫХ ДАННЫХ

Во второй главе диссертации представлено описание экспериментальной лазерной установки, а также рассмотрены методы исследования и обработки экспериментальных результатов при изучении области абляции (кратера) на поверхности хлорида натрия, возникающей в случае результате воздействия на кристалл фемтосекундных лазерных импульсов.

Экспериментальные исследования были сделаны с использованием фемтосекундной тераваттной титан-сапфировой лазерной установки [83, 136–140] в ЦКП уникальным научным оборудованием «Лазерный фемтосекундный комплекс» ОИВТ РАН (Рисунок 9).



Рисунок 9 – Фемтосекундная тераваттная лазерная установка на титан-сапфире [138].

Оптическая схема проведения измерений показана на Рисунке 10.

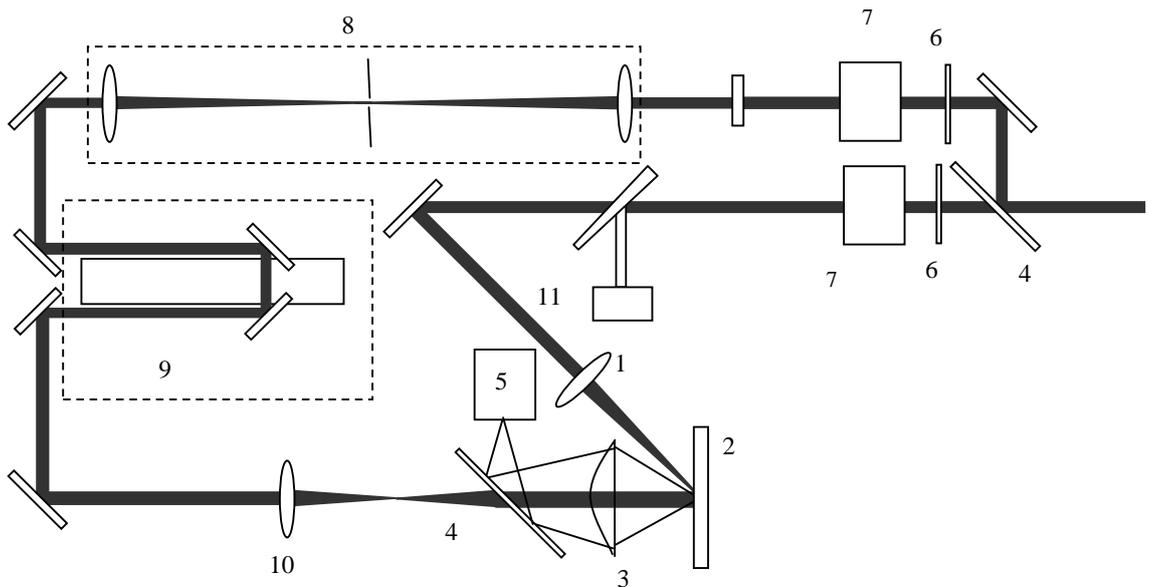


Рисунок 10 – Оптическая схема проведения измерений: 1 – линза для фокусировки излучения; 2 – изучаемый образец, 3 – микрообъектив системы визуализации; 4 – разделитель пучка; 5 – ПЗС-камера; 6 – пластина $\lambda/2$; 7 – призма Глана; 8 – пространственный фильтр; 9 – линия задержки излучения; 10 – линза, изменяющая расхожимость зондирующего импульса; 11 – контрольный фотоприемник.

Световые импульсы, излучаемые установкой на длине волны 0.8 мкм, длительностью 40 фс, направлялись собирающей линзой на кристалл. Для определения указанной длительности импульса (по схеме с генерацией неколлинеарной второй гармоники) использовался автокоррелятор Coherent. При этом также имело место гауссово распределение плотности энергии и мощности по площади фокального пятна.

Поляризационный ослабитель, включающий фазовую пластину $\lambda/2$ и поляризатор, позволял плавно изменять энергию импульса. Контроль за этим осуществлялся по фотоприемнику.

Для калибровки фотоприемника использовался калориметр Sigma (Coherent), который устанавливался в область светового пучка вблизи изучаемого образца.

Для регистрации изменений на поверхности кристалла использовалась схема фемтосекундной микроскопии [79].

Исследуемые кристаллы помещались на трехкоординатный микроманипулятор, который управлялся компьютером. Микроманипулятор мог перемещать кристалл с шагом 1.25 мкм в направлении, определяемом тремя взаимно перпендикулярными осями *XYZ*. Путем перемещения элементов системы вдоль оси *Z* выполнялось совмещение поверхности кристалла с предметной плоскостью микрообъектива, имеющего числовую апертуру 0.2. Тем самым система визуализации способствовала переносу изображения поверхности кристалла на матрицу прибора с зарядовой связью (ПЗС).

Запись увеличенных изображений поверхности выполнялась ПЗС камерой SensiCam QE (PCO CCD Imaging), имеющей охлаждаемую матрицу, с разрешением 1375×1375 пкс и разрядностью 12 бит.

Размеры области лучевого разрушения поверхности (Рисунок 11), которые находились с использованием программы обработки изображений, далее сопоставлялись с энергией, мощностью и плотностью мощности лазерных импульсов.

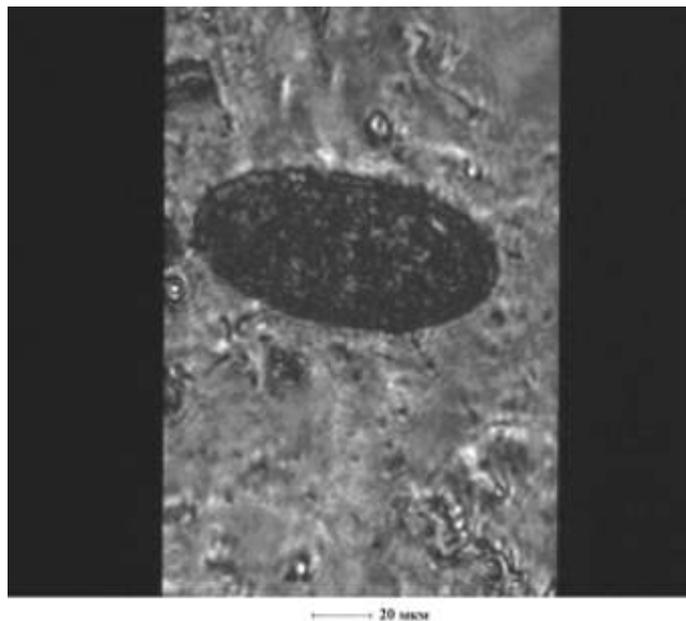


Рисунок 11 – Пятно оптического повреждения поверхности хлорида натрия [137].

На атомном силовом микроскопе (Рисунок 12) сканировался профиль кратера, возникшего после лазерного воздействия на поверхности кристалла, и определялась его глубина.



Рисунок 12 – Внешний вид атомного силового микроскопа (ММ SPM): 1 – мультимодовый сканирующий микроскоп; 2 – наносекундный осциллограф; 3 – контрольный монитор; 4 – экранный монитор; 5 – компьютер.

Используя атомно-силовую микроскопию (АСМ), можно строить в режиме реального времени объёмный рельеф изучаемой поверхности, с разрешением 0.01 нм по вертикали и 0.1 – 1 нм по горизонтали [72–74].

Важно, что изучаемая на АСМ поверхность не требует нанесения проводящего металлического покрытия, которое часто приводит к заметной деформации поверхности [75]. Это позволяет изучать поверхность кристалла хлорида натрия в неизменном виде.

Кроме выше обозначенных методик исследования геометрии кратера на поверхности кристалла, для решения иных поставленных задач, использовались также другие подходы и методы.

Так, было проведено численное моделирование на основе MatLab 7 при изучении зависимости порога лучевого разрушения от длительности лазерного импульса.

Программа Matlab 7 позволяет за короткое время «проиграть» с помощью изменения параметров различные конструктивные модели и избежать принципиальных ошибок.

Преимущества MatLab, которые выгодно отличают ее среди других существующих ныне математических систем и пакетов [141–145].

При рассмотрении многих задач часто имеет место аппроксимация табличных значений и функций по определенному алгоритму, включающему также их визуализацию. Обычно находятся узловые точки, а также функция, соединяющая их, и далее используется визуализация итоговой кривой. В MatLab заложена вполне универсальная аппроксимация и визуализация кривой с привлечением полиномиальной зависимости (той или иной степени) и метода наименьших квадратов. Хорошо известно, что полиному 1-й степени соответствует линейная регрессия, полиному 2-й – квадратичная и т.д. (Рисунок 13).

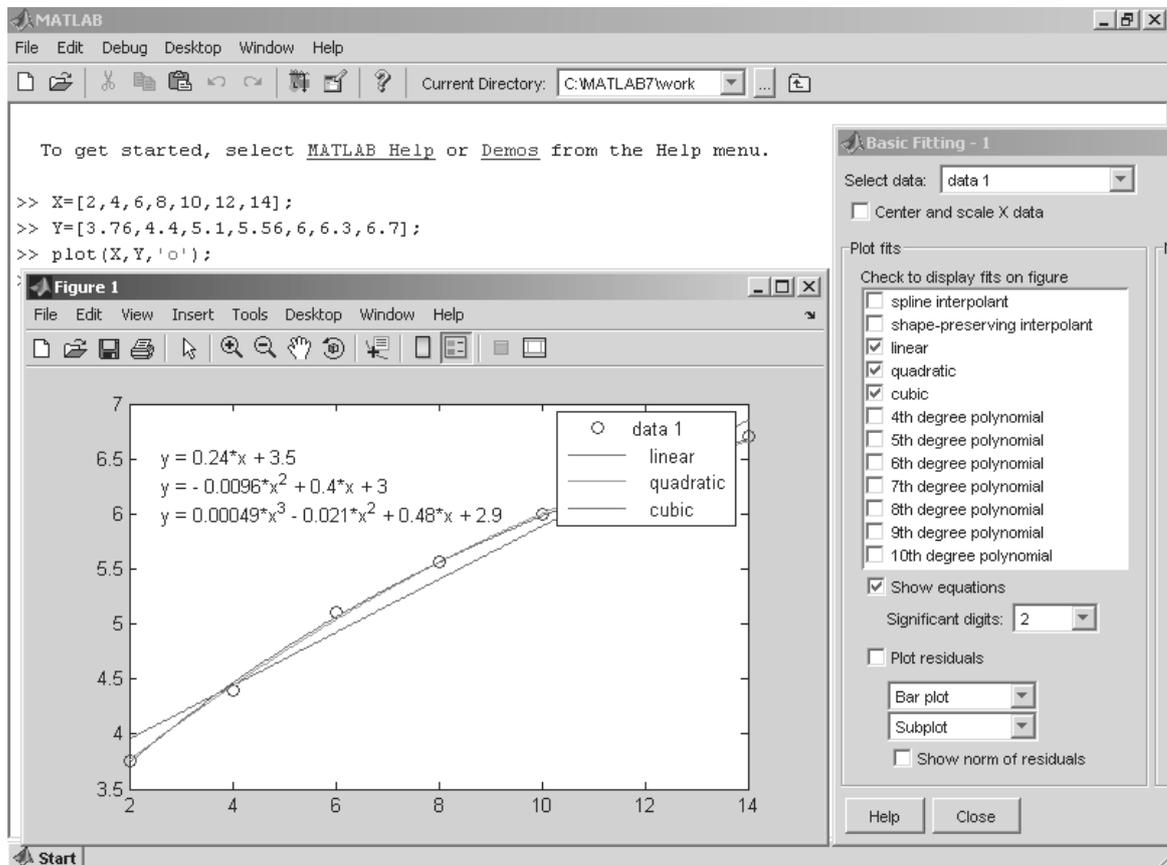


Рисунок 13 – Пример обработки табличных данных в графическом окне [145].

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) была задействована с целью исследования поверхности кристалла на молекулярном уровне.

РФЭС, ставшая на сегодняшний день классическим методом, открывает широкий спектр возможностей изучения элементного, химического и фазового состава структур [146–148], обладая неоспоримыми достоинствами:

- метод позволяет определять спектральные сдвиги, возникающие за счет различия в молекулярном окружении атомов и, на основании этих данных получать информацию о химическом состоянии выделенного объема изучаемой среды. Таким образом, открывается широкий спектр возможностей химического анализа, позволяющего объяснить основные закономерности формирования структур, отслеживая вариации фазового состава в исследуемых объектах;

- в случае РФЭС используются относительно простые способы количественного анализа, которые позволяют довольно быстро и точно определять содержание тех или иных компонентов;

- РФЭС также позволяет получать информацию о химическом состоянии поверхности и приповерхностного объема, за счет анализа данных с глубины до 3–8 монослоев, и тем самым находить профили распределения химического состава, до 5 нм в глубину, без разрушения самого образца;

- для РФЭС характерна чистота проведения измерений, поскольку изучение поверхности и приповерхностного объема проводится в условиях сверхвысокого вакуума, когда давление остаточных газов достигает значения $\sim 10^{-10} - 10^{-9}$ торр.

Для анализа влияния лазерного воздействия на поверхность, на молекулярном уровне использовался рентгеновский фотоэлектронный спектрометр Termo Scientific K-Alpha в Центре коллективного пользования КБГУ. Общий вид установки представлен на Рисунке 14.



Рисунок 14 – Общий вид спектрометра Thermo Scientific K-Alpha.

Высокая точность получаемых результатов, широкий спектр области использования прибора, высокая производительность и полная автоматизация проведения исследований, – делают систему K-Alpha уникальной.

После того, как вне кратера и в кратере были сняты спектры высокого разрешения (после предварительной очистки образца от загрязнений), проводилось сравнение полученных данных с эталонными значениями, указанными в известных базах РФЭС [149, 150].

Выводы по главе 2

Экспериментальная лазерная установка, а также используемые методы исследования и обработки экспериментальных результатов позволяют в полной мере подойти к решению поставленных задач.

Глава 3. ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ АБЛЯЦИИ КРИСТАЛЛОВ ХЛОРИДА НАТРИЯ

В третьей главе диссертации рассмотрены экспериментально определенные пороги, а также характеристики термомеханической абляции (ТА), которая наблюдается при воздействии на хлорид натрия фемтосекундных лазерных импульсов.

ТА, которая является причиной удаления под действием мощных растягивающих нагрузок части приповерхностного объема, запускает преобладающий для ФЛИ механизм повреждения поверхностных слоев: разогретый за счет многофотонного поглощения высокоинтенсивных лазерных импульсов приповерхностный объем оптически прозрачной диэлектрической среды начинает ощутимо деформироваться, а затем и разрушаться [34, 51, 136].

3.1. Определение порогов термомеханической абляции, возникающей при облучении хлорида натрия лазерными импульсами длительностью 40 фс

С целью изучения лучевой прочности (порогов ТА) хлорида натрия проводилось исследование оптического разрушения выбранных кристаллов лазерными импульсами длительностью $\tau = 40 \pm 2$ фс. Это более короткая длительность импульсов по сравнению с другой τ , использованной в похожих опытах, рассмотренных в [25, 28, 65, 76, 139, 140, 151].

Результаты выполненных новых экспериментов и их обсуждение представлены в [136-140, 152–154].

Опыты выполнялись на титан-сапфировой фемтосекундной тераваттной лазерной установке в ЦКП уникальным научным оборудованием «Лазерный фемтосекундный комплекс» ОИВТ РАН [79].

Лазерные импульсы на длине волны 800 нм фокусировались на грань (100) поверхности кристалла хлорида натрия (мишени) под углом 60° линзой с фокусным расстоянием 20 см (Рисунок 9).

Изучалось действие на кристаллы p - поляризованного излучения.

Распределение мощности и энергии излучения по площади образца соответствовало гауссову.

Интенсивность излучения в импульсе (I) достигала 90 ТВт/см^2 , а напряженность электрического поля (E) доходила до 182 МВ/см .

Относительная погрешность измерений составляла 0.2% .

Для определения размеров области лучевого разрушения на поверхности кристалла, возникающей за счет ЛА, использовалась фемтосекундная микроскопия [65, 79]. Схема, задействованная в работе, давала возможность фиксировать вид поверхности кристалла до лазерного воздействия, в момент воздействия (с контролируемой задержкой по времени) и после воздействия.

Программа обработки изображения позволяла регистрировать величину большой R_x и малой R_y главной полуоси пятна повреждения, имеющего форму эллипса, по причине наклонного падения лазерного пучка на кристалл (Рисунок 15).

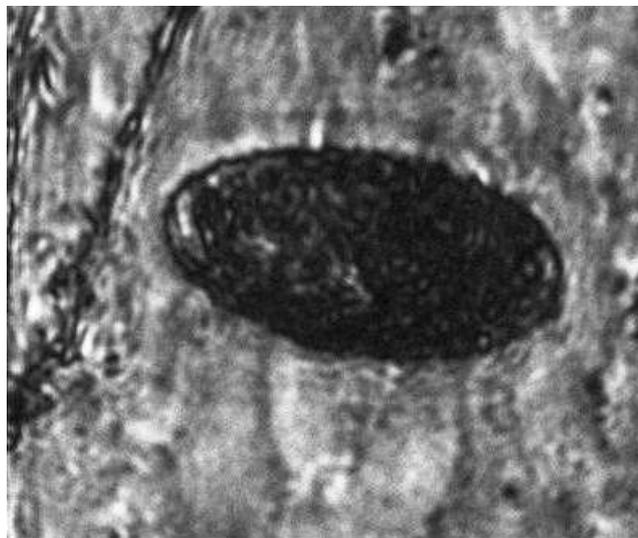


Рисунок 15 – Область повреждения лазерным пучком хлорида натрия.

Полученные значения R_x и R_y соотносились с энергией лазерного импульса G , создавшего кратер данных размеров.

Найденная зависимость R_x и R_y от G позволяла определить графически величину энергии лазерного импульса G_0 , при которой R_x и R_y становятся равными нулю [65, 155] (Рисунок 16 и 17).

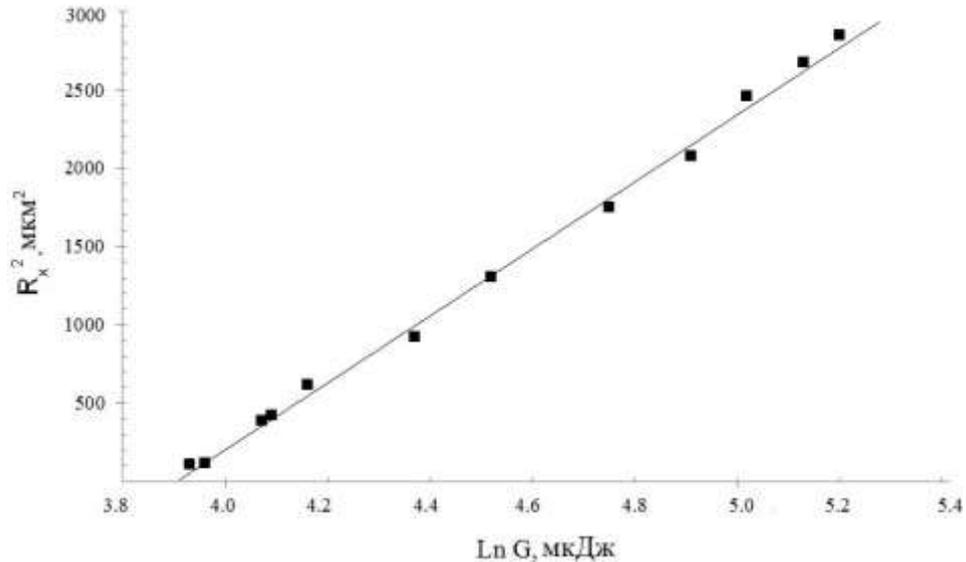


Рисунок 16 – Зависимость величины большой полуоси пятна лазерного разрушения грани (100) хлористого натрия от энергии импульса лазерного излучения: точки – экспериментальные значения; прямая – графическая аппроксимация.

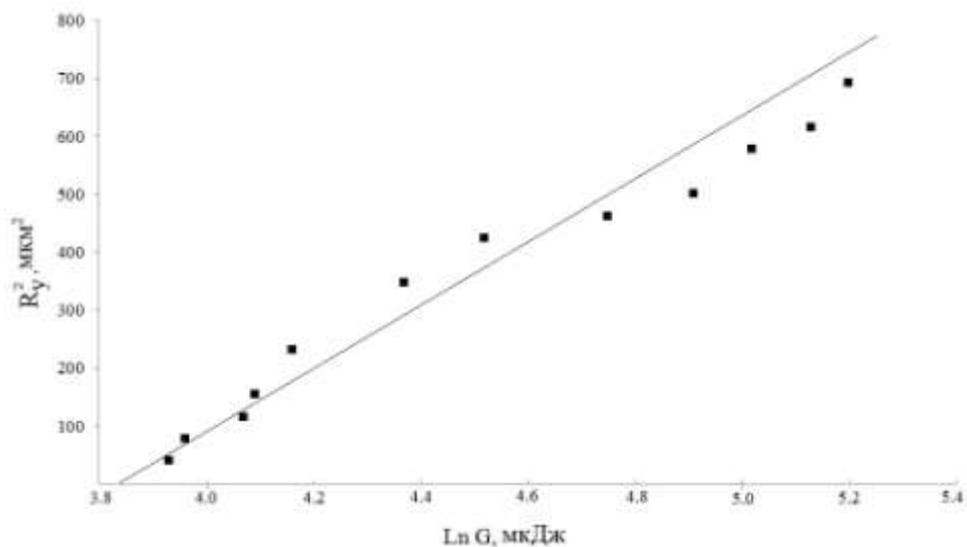


Рисунок 17 – Зависимость величины малой полуоси пятна лазерного разрушения грани (100) хлористого натрия от энергии импульса лазерного излучения: точки – экспериментальные значения; прямая – графическая аппроксимация.

Когда значения на графике зависимости размера пятна повреждения от энергии ложатся на прямую, можно полагать, что опыт прошел вполне корректно.

Согласно графической аппроксимации, в проведенных опытах $G_0 = 49$ мкДж.

Учитывая размеры лазерного пучка $R_{ox} = 29$ мкм и $R_{oy} = 56$ мкм по уровню e^{-1} , было определено, что плотность энергии порога лучевого разрушения грани (100) хлористого натрия импульсами лазерного излучения, имеющими длительность 40 ± 2 фс, составляет 0.97 Дж/см².

Это в пересчете дает значение критической плотности мощности порога оптического повреждения $I_{кр} = (2.4 \pm 0.1) \times 10^{13}$ Вт/см² и значение критической напряженности электрического поля $E_{кр} = (9.4 \pm 0.2) \times 10^7$ В/см.

Ранее в [77, 156] указывалось, что для $\tau = 40$ фс следует ожидать $E_{кр} = 100 \pm 5$ МВ/см (относительная погрешность измерения $\varepsilon_1 = 5$ %). В случае $\tau = 40 \pm 2$ фс, будет $\varepsilon_2 = 5$ %. Тогда, согласно [157], для $E_{кр}$ при $\tau = 40 \pm 2$ фс получим $\varepsilon_{общ} = (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2} = 7$ % и имеем значение 100 ± 7 МВ/см [140]. Проведенные эксперименты показали хорошее согласие с предсказанными величинами.

Выводы по параграфу

1. Величина плотности энергии порога термомеханической абляции поверхности хлорида натрия лазерными импульсами длительностью 40 ± 2 фс составляет 0.97 Дж/см²; при этом значение пороговой лазерной энергии достигает 49 мкДж.

Критическая плотность поверхностной мощности излучения порога термомеханической абляции хлорида натрия в проведенных опытах равна $(2.4 \pm 0.1) \times 10^{13}$ Вт/см², а критическая напряженность электрического поля оценивается значением $(9.4 \pm 0.2) \times 10^7$ В/см.

2. Наблюдается хорошее согласие найденной и предсказанной критической напряженности электрического поля для лазерных импульсов длительностью 40 ± 2 фс.

3.2. Вычисление значений порогов термомеханической абляции хлорида натрия

Для прозрачных твердых тел имеет место определенная зависимость порога лучевого разрушения (ПЛР) от длительности коротких лазерных импульсов [11, 20]. Определение характера этой закономерности и вычисление значений ПЛР в широком диапазоне τ позволяет решить задачу, имеющую важное практическое значение, а также понять механизмы лучевого разрушения поверхности и объема различных диэлектриков.

Для хлорида натрия в работе [65] приведены значения порогов ТА при $\tau = 80$ фс. Полученные экспериментальные результаты, при $\tau = 40$ фс, дали новую опорную точку (Рисунок 18) [140] и позволили подойти к определению величины порога ТА для ФЛИ в широком диапазоне значений τ .

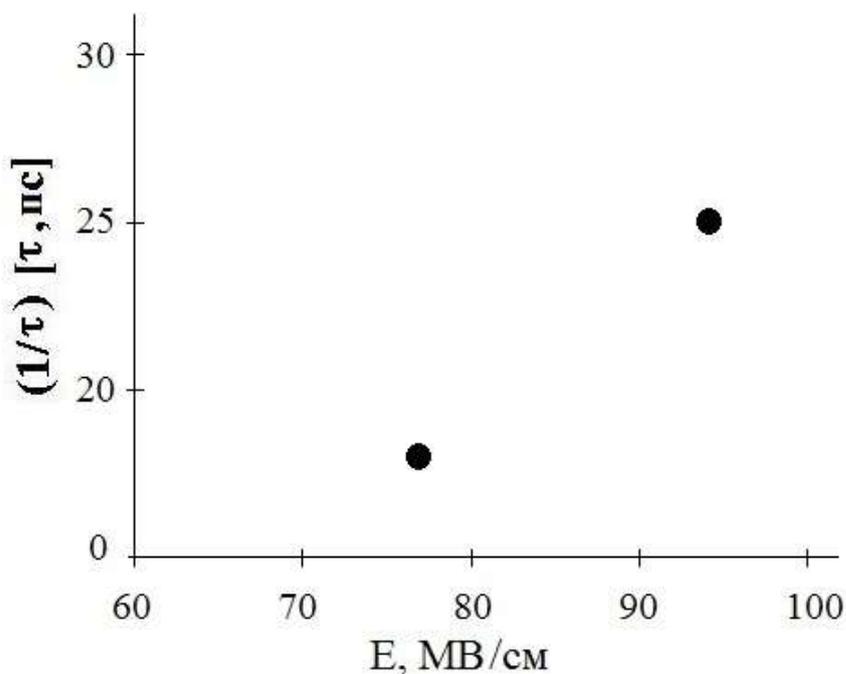


Рисунок 18 – Зависимость критической напряженности электрического поля (порогов термомеханической абляции) хлорида натрия от длительности импульса: экспериментальные точки 80 фс и 40 фс.

Методика более ранней работы [158] не позволяла по экспериментальным точкам (Рисунок 19) определять численные параметры искомой зависимости.

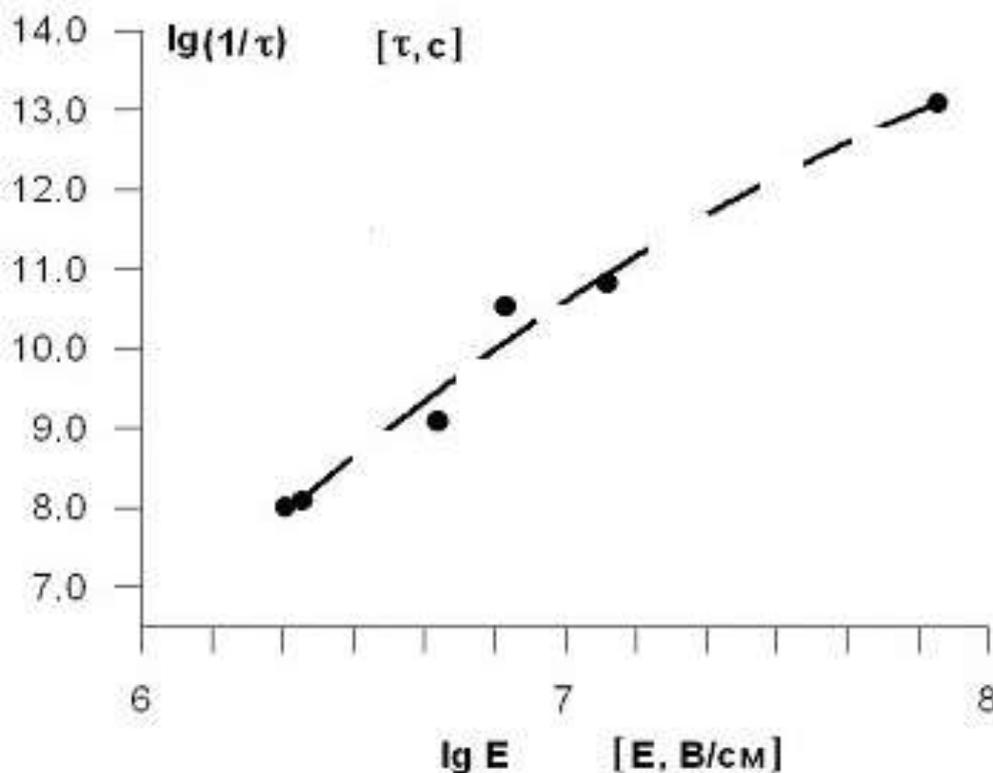


Рисунок 19 – Связь длительности разрушающего лазерного импульса и пороговой напряженности электрического поля для хлорида натрия (по данным [158]).

С целью отработки новой усовершенствованной методики, сначала был изучен массив данных, относящихся к ПЛР плавленного кварца. По новой методике получены удовлетворительные результаты, изложенные в [159–162].

На основе экспериментальных данных, приведенных в [20], была проанализирована зависимость ПЛР (E) плавленного кварца сфокусированным лазерным излучением от τ , сначала в линейном масштабе (Рисунок 20).

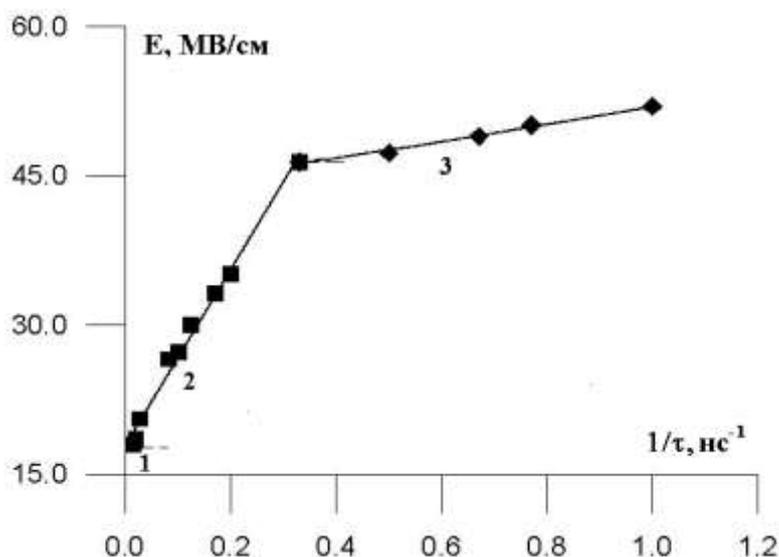


Рисунок 20 – Зависимость порога лучевого разрушения плавленого кварца от длительности лазерного импульса, линейный масштаб, аппроксимация тремя прямыми с различным угловым коэффициентом UK : на участке 1 ($\tau > 175$ нс) $UK = 0$; на участке 2 ($175 \text{ нс} \geq \tau \geq 3$ нс) $UK = 89.7 \text{ МВ}\cdot\text{нс/см}$; на участке 3 ($3 \text{ нс} \geq \tau \geq 1$ нс) $UK = 8.4 \text{ МВ}\cdot\text{нс/см}$.

При этом, результаты также можно обработать стандартными параметрическими и непараметрическими моделями с использованием компьютерной программы математического моделирования Matlab 7.

Установлено [163, 164], что приближение данных адекватно проводится и с использованием параметрической степенной модели типа $f(x) = ax^n$.

Поскольку согласно [20] значение E растет при снижении τ , то можно рассмотреть степенную зависимость $E = a\tau^{-K}$, где $a = \text{const}$, $K = \text{const}$ и $K > 0$. K – показатель степени, характеризующий ПЛР.

Для двух различных значений (E_1, τ_1) и (E_2, τ_2) получим:

$$(E_2 / E_1) = (\tau_1 / \tau_2)^K. \quad (3.1)$$

По новой методике была проанализирована зависимость E плавленого кварца от τ в наносекундном (Рисунок 21), пикосекундном и фемтосекундном (Рисунок 22) диапазонах.

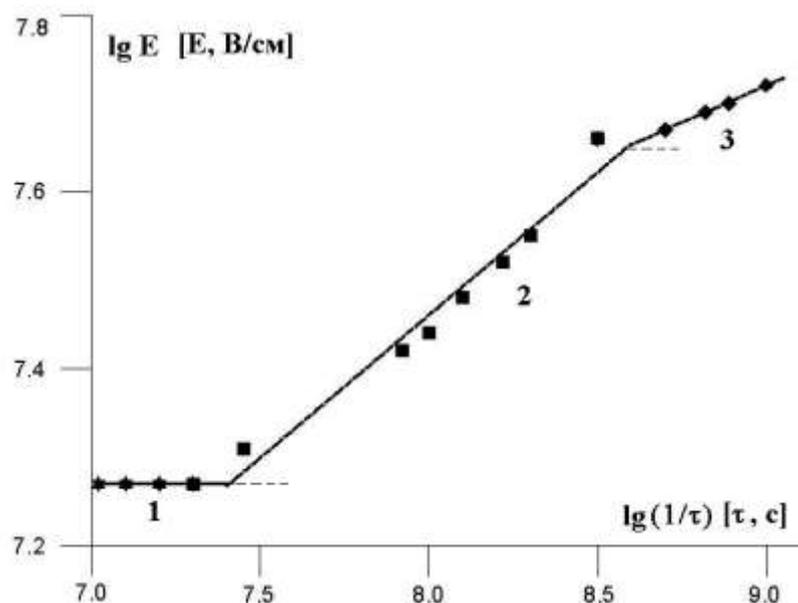


Рисунок 21 – Зависимость порога лучевого разрушения плавленого кварца от длительности лазерного импульса (нс диапазон), аппроксимация тремя прямыми с различным угловым коэффициентом K : на участке 1 ($\tau > 175$ нс) $K = 0$; на участке 2 (175 нс $\geq \tau \geq 3$ нс) $K = 0.32$; на участке 3 (3 нс $\geq \tau \geq 1$ нс) $K = 0.14$.

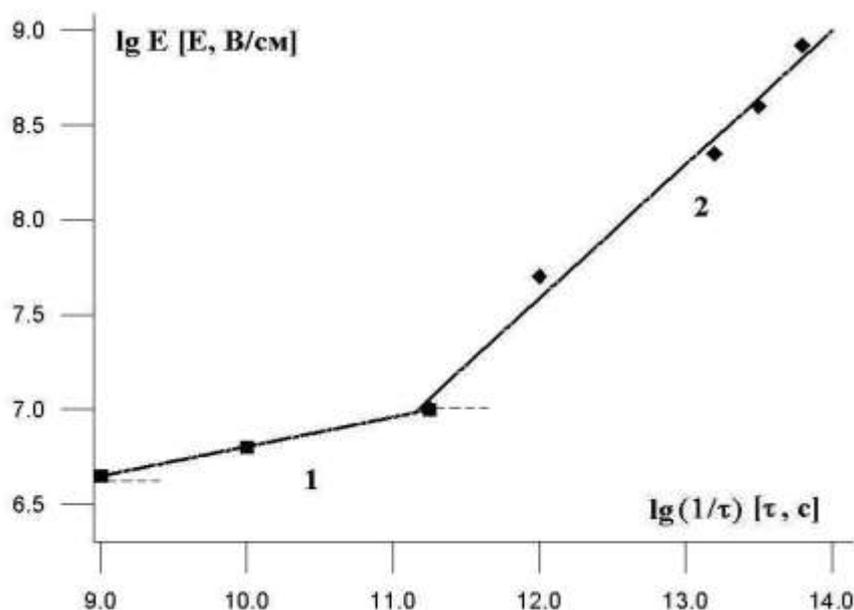


Рисунок 22 – Зависимость порога лучевого разрушения плавленого кварца от длительности лазерного импульса (пс и фс диапазон), аппроксимация двумя прямыми с различным угловым коэффициентом K : на участке 1 (10 нс $\geq \tau \geq 5$ пс) $K = 0.14$; на участке 2 (5 пс $> \tau \geq 16$ фс) $K = 0.65$.

Построенные графики в логарифмическом масштабе показали, что возможна аппроксимация полученных экспериментальных данных несколькими прямыми с вполне определенным значением K .

Численные значения K для плавленого кварца собраны в Таблице 1.

Таблица 1 – Пороги лазерного разрушения плавленого кварца

τ	$40 \text{ нс} \geq \tau \geq 3 \text{ нс}$	$3 \text{ нс} > \tau \geq 5 \text{ пс}$	$5 \text{ пс} > \tau \geq 16 \text{ фс}$
K	0.32 ± 0.02	0.14 ± 0.01	0.65 ± 0.03

Использовалась полученная после преобразования (3.1) простая формула для вычисления величины K [159, 161]:

$$K = \frac{\lg E_2[E, B/\text{см}] - \lg E_1[E, B/\text{см}]}{\lg(1/\tau_2)[\tau, c] - \lg(1/\tau_1)[\tau, c]} \quad (3.2)$$

Видно, что на участке 1 (Рисунок 21) при $\tau > 40$ нс наблюдается $K = 0$. Кроме того величина K на участке 3 (Рисунок 21) и на участке 1 (Рисунок 22) одинакова (а именно, 0.14).

На Рисунках 21–22 видно, что в плавленом кварце зависимость ПЛР от длительности лазерного импульса (в диапазоне $40 \text{ нс} > \tau \geq 16 \text{ фс}$) может быть аппроксимирована несколькими прямыми с разным угловым коэффициентом. Можно выделить 4 участка с различным значением K : первый – $\tau > 40$ нс, второй – $40 \text{ нс} \geq \tau \geq 3 \text{ нс}$, третий – $3 \text{ нс} \geq \tau \geq 5 \text{ пс}$, и четвертый – $5 \text{ пс} > \tau \geq 16 \text{ фс}$.

Границы указанных участков располагаются для плавленого кварца, согласно Рисункам 21–22 и Таблице 1, в области 40 нс, 3 нс и 5 пс.

Поскольку в [12] указан порог лучевого пробоя плавленого кварца импульсом рубинового лазера длительностью 30 нс на уровне 14.5 ГВт/см^2 , следовательно

приведенные данные описывают скорее всего размерную зависимость порога собственного пробоя оптически прозрачного материала [165].

В работе [20] было высказано предположение о связи преобладающего механизма разрушения плавленого кварца и параметра n .

Это будет справедливо и для параметра K [159, 160, 164].

Каждый линейный участок на зависимости ПЛР кварца от длительности лазерного импульса может давать информацию о преобладающем механизме разрушения, работающем при этой длительности импульсов.

На участке 1 Рисунка 21 это может быть лазерное разрушение, связанное с температурными напряжениями при неоднородном нагревании за счет малого остаточного поглощения излучения [12]; на участке 2 Рисунка 21 – разрушение лавиной (лавинами) электронов за счет ударной ионизации [166, 167]; на участке 3 Рисунка 21 и участке 1 Рисунка 22 – тепловой взрыв включений [20]; наконец, на участке 2 Рисунка 22 – абляция [159, 160].

Далее вышерассмотренная новая методика была использована для расчета ПЛР, включая пороги ТА, хлористого натрия.

Результаты и выводы по данной части работы приводятся в [160, 161, 168–171].

Пороги пробоя хлористого натрия пикосекундными и наносекундными импульсами мощных лазеров были взяты из [11, 172], а пороги лучевого разрушения фемтосекундными лазерными импульсами – из экспериментальных работ [28, 65].

Зависимость ПЛР хлорида натрия от длительности лазерного импульса приведена на Рисунке 23.

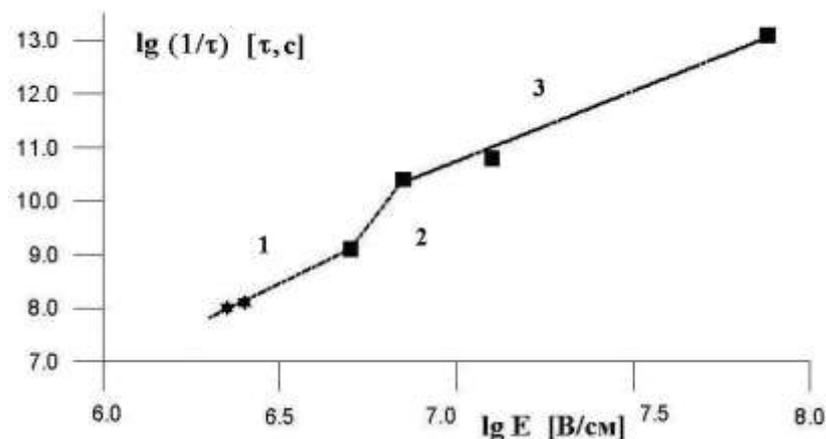


Рисунок 23 – Зависимость порога лучевого разрушения хлорида натрия от длительности лазерного импульса, аппроксимация тремя прямыми с различным угловым коэффициентом K : 1 – пороги пробоя наносекундными лазерными импульсами, 2 – пороги пробоя пикосекундными лазерными импульсами, 3 – пороги лучевого разрушения пикосекундными и фемтосекундными лазерными импульсами.

Численные значения K , характеризующие прямые на Рисунке 23, показаны в Таблице 2.

Таблица 2 – Пороги лазерного разрушения хлорида натрия

τ	$10 \text{ нс} \geq \tau \geq 800 \text{ пс}$	$800 \text{ пс} > \tau \geq 30 \text{ пс}$	$30 \text{ пс} > \tau \geq 80 \text{ фс}$
K	0.32 ± 0.02	0.107 ± 0.005	0.40 ± 0.02

На Рисунке 23 видно, что в хлориде натрия зависимость порога лазерного разрушения от длительности лазерного импульса (в диапазоне $10 \text{ нс} > \tau \geq 80 \text{ фс}$) также может быть аппроксимирована рядом прямых с разным угловым коэффициентом. Можно выделить 3 участка с различным значением K : первый – $10 \text{ нс} \geq \tau \geq 800 \text{ пс}$, второй – $800 \text{ пс} \geq \tau \geq 30 \text{ пс}$, и третий – $30 \text{ пс} > \tau \geq 80 \text{ фс}$.

Границы указанных участков располагаются у хлорида натрия, в соответствии с Рисунком 23 и Таблицей 2, в области 0.8 нс и 30 пс.

Для хлорида натрия каждый участок на Рисунке 23, как и в случае плавленого кварца, также можно связать с преобладающим механизмом разрушения при данной длительности лазерных импульсов [160, 161, 173]: на участке 1 – разрушение лавиной (лавинами) электронов за счет ударной ионизации [160, 167]; на участке 2 – тепловой взрыв включений [20]; наконец, на последнем участке – термомеханическая абляция [159, 160].

Таким образом, преобладающий механизм лучевого разрушения прозрачных твердых тел ультракороткими лазерными импульсами не остается постоянным, а определяется во многом длительностью воздействующего импульса.

Согласно Рисунку 23 и Таблице 2, ГА становится преобладающим механизмом разрушения хлорида натрия при $\tau < 30$ пс.

Важную информацию также может дать сравнение порогов лучевого разрушения ионных кристаллов наносекундными лазерными импульсами и порогов пробоя этих же кристаллов наносекундными электрическими импульсами [160, 161, 168]. Данные по порогам пробоя наносекундными электрическими импульсами были взяты из [21].

Как показали эксперименты [172], ПЛР ионных кристаллов лазерными импульсами наносекундной длительности близки к порогам пробоя тех же сред электрическими импульсами того же диапазона [160] (Таблица 3).

Таблица 3 – Пороги лазерного разрушения и пробоя при воздействии коротких электромагнитных импульсов на ионные кристаллы

Кристалл	NaCl	KI
Лучевой пробой		
τ	$10 \text{ нс} \geq \tau \geq 800 \text{ пс}$	$8 \text{ нс} \geq \tau \geq 2.5 \text{ нс}$
K	0.32 ± 0.02	0.30 ± 0.02
Пробой короткими электрическими импульсами		
τ	$200 \text{ нс} \geq \tau \geq 40 \text{ нс}$	$300 \text{ нс} \geq \tau \geq 30 \text{ нс}$
K	0.34 ± 0.02	0.30 ± 0.02

С учетом данных [21] и Таблицы 3, базовый график (Рисунок 23) был дополнен и принял вид, который приведен на Рисунке 24.

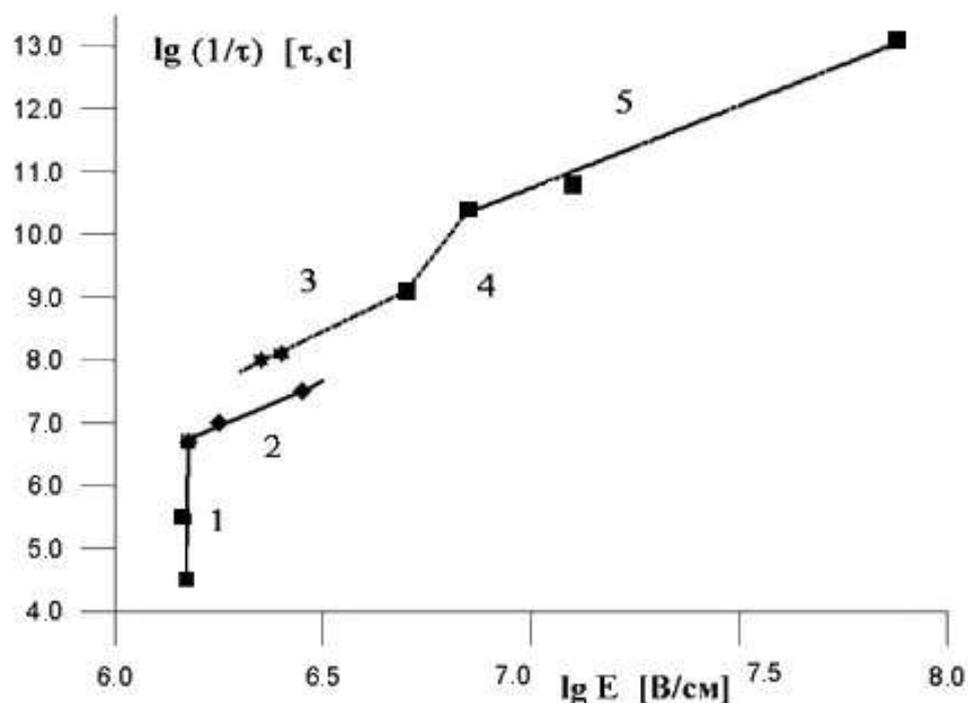


Рисунок 24 – Связь длительности импульса электромагнитной энергии и пороговой напряженности электрического поля, найденная для хлористого натрия, аппроксимация пятью прямыми с различным угловым коэффициентом K : 1, 2 – пороги пробоя наносекундными электрическими импульсами, 3 – пороги пробоя наносекундными лазерными импульсами, 4 – пороги пробоя пикосекундными лазерными импульсами, 5 – пороги термомеханической абляции пикосекундными и фемтосекундными лазерными импульсами.

Как свидетельствует Рисунок 24, для хлорида натрия нет полного согласия порогов лучевого пробоя (прямая 3) и пробоя в электрическом поле (прямая 2). Пороги лазерного пробоя ниже.

Дополнительно к пояснениям, относящимся к Рисунку 23, добавим, что на Рисунке 24 преобладающим механизмом разрушения на участке 1 может быть механический разрыв среды электрическим полем, например, по причине появления

высоких давлений за счет электрострикции [21], а на участке 2 – разрушение лавиной (лавинами) электронов за счет ударной ионизации [166].

Поскольку зависимость порогов пробоя от длительности импульса поля, в случае воздействия наносекундными электрическими импульсами и наносекундными лазерными импульсами, описывается практически одним и тем же значением: у плавленого кварца и хлорида натрия $K = 0.32 \pm 0.03$, а у иодида калия $K = 0.30 \pm 0.02$ (Таблица 3), есть основание полагать, что в обоих случаях у плавленого кварца и у ионных кристаллов преобладающим является один и тот же механизм пробоя – разрушение диэлектрика лавиной (лавинами) электронов за счет ударной ионизации [21].

Если объединить данные, приведенные на Рисунке 18 и 23, то получим график (Рисунок 25) с удлинненным участком ТА [139]. В отличие от испарения, которое является основным механизмом повреждения сред излучением миллисекундных, микросекундных и наносекундных лазеров, ТА является основным механизмом повреждения в случае ФЛИ.

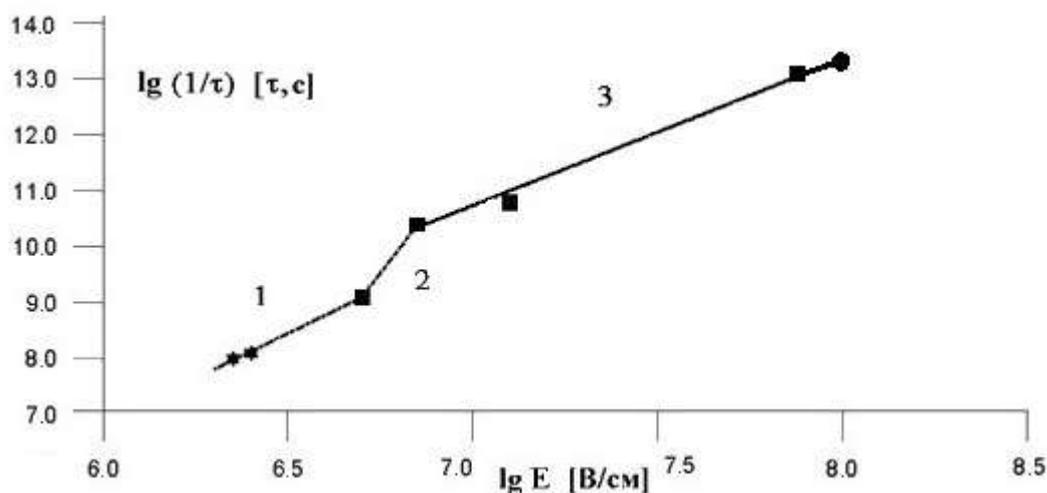


Рисунок 25 – Зависимость порога лучевого разрушения хлорида натрия от длительности лазерного импульса (в интервале $10 \text{ нс} > \tau \geq 40 \text{ фс}$).

На этом графике $K = 0.40 \pm 0.02$ при $30 \text{ пс} > \tau \geq 40 \text{ фс}$. Найденная величина K позволяет вычислить значение порога ТА в широком диапазоне длительностей лазерного импульса [169, 173].

В [18] приведены данные по плотности мощности порога лучевого разрушения поверхности и пороговой напряженности электрического поля для оптически прозрачных материалов (сапфир, стекло и др.), которые подвергались воздействию мощных лазерных импульсов, имеющих длительность около 200 фс. Получено, что для рассмотренных оптически прозрачных сред и данной длительности лазерных импульсов, критические напряженности электрического поля составляют 60–100 МВ/см.

Для сравнения с данными этой работы была выполнена аппроксимация величины $E_{кр}$ хлорида натрия для диапазона 1 пс – 50 фс (Таблица 4 и 5). В качестве опорной точки использовалось измеренное значение $E_{кр}$ для $\tau = 80 \text{ фс}$ [65].

Таблица 4 – Пороги термомеханической абляции хлорида натрия в диапазоне
1 пс – 100 фс

τ , фс	1000	900	800	700	600
$E_{кр}$, МВ/см	27.6 ± 1.5	28.8 ± 1.5	30.2 ± 1.5	31.8 ± 1.5	33.9 ± 1.5
τ , фс	500	400	300	200	100
$E_{кр}$, МВ/см	36 ± 2	40 ± 2	45 ± 2	53 ± 3	70 ± 3

Таблица 5 – Пороги термомеханической абляции хлорида натрия в диапазоне
90 фс – 50 фс

τ , фс	90	80	70	60	50
$E_{кр}$, МВ/см	73 ± 3	$76 \pm 3^*$	80 ± 4	85 ± 4	91 ± 5

* - экспериментальное значение

Как видно, согласно выполненному расчету, оптическое повреждение хлорида натрия для $\tau = 200$ фс следует ожидать при критической напряженности поля, которая практически совпадает с данным показателем у других неорганических оптически прозрачных материалов.

Согласно расчету по новой методике ожидалось, что для $\tau = 40$ фс порог ТА будет в интервале 100 ± 5 МВ/см [156]. Проведенные опыты [136] показали хорошее согласие экспериментальных данных с выполненными расчетами.

Если выполнить расчет по (3.2) для двух экспериментальных точек, приведенных на Рисунке 18, то получится значение $K = 0.30 \pm 0.01$. В Таблице 2 приводилась оценка $K = 0.40 \pm 0.02$. Усредняя эти величины, получим показатель степени, характеризующий порог термомеханической абляции, $K_{ТА} = 0.35 \pm 0.02$ [139].

Используя $K_{ТА}$, можно оценить порог ТА для лазерных импульсов длительностью 20 фс: $E_{кр} = 123 \pm 6$ МВ/см, $I_{кр} = 41 \pm 2$ ТВт/см² [139].

Этот расчет является логическим продолжением вычислений порогов ТА, начатых в [77, 169].

Далее был проведен сравнительный анализ порогов оптического повреждения поверхности хлорида натрия импульсами длительностью $\tau_1 = 80$ фс и $\tau_2 = 40 \pm 2$ фс [139, 140].

Использовались значения энергии лазерного импульса, которые соответствовали началу разрушения верхней грани кристалла хлористого натрия для τ_1 и τ_2 (Рисунок 18), а именно: $G_{10} = 105$ мкДж и $G_{20} = 49$ мкДж, для τ_1 и τ_2 , соответственно. Кроме того, учитывая размеры лазерного пучка по уровню e^{-1} , была найдена плотность энергии порога оптического повреждения поверхности J , для τ_1 и τ_2 , соответственно.

Эти параметры, а также $I_{кр}$ и $E_{кр}$ [65, 136, 139] приведены в Таблице 6.

Таблица 6 – Пороги лучевого разрушения грани (100) хлористого натрия импульсами лазера фемтосекундной длительности

τ , фс	G_0 , мкДж	J , Дж/см ²	$I_{кр}$, ТВт/см ²	$E_{кр}$, МВ/см
80	105	1.3	16	76
40 ± 2	49	0.97	24 ± 1	94 ± 2
20	26	0.82	41 ± 2	123 ± 6

Сравнение результатов для τ_1 и τ_2 показывает, что

$$I_{кр2} / I_{кр1} \approx J_1 / J_2 \approx 1.5.$$

Однако,

$$G_{10} / G_{20} \approx \tau_1 / \tau_2 \approx 2.$$

Так, что критическая мощность излучения $P_{кр}$ лазерного импульса, которая ведет к появлению кратера [137], для τ_1 и τ_2 в случае хлористого натрия практически совпадает, находясь вблизи величины 1.3 ГВт [139, 140].

Значение $P_{кр}$ позволяет сделать оценку G_0 и J для $\tau = 20$ фс [139] (Таблица 6).

Выводы по параграфу

1. При длительности импульса менее $3 \cdot 10^{-11}$ с, термомеханическая абляция является основным механизмом лазерного повреждения поверхности хлористого натрия.

2. У хлористого натрия зависимость порога лазерного повреждения поверхности от длительности мощного светового импульса в логарифмическом масштабе может быть аппроксимирована рядом прямых с разным угловым коэффициентом – показателем степени, характеризующим порог лучевого разрушения. Это позволяет вычислять пороги термомеханической абляции.

3. Показатель степени, характеризующий порог термомеханической абляции, хлорида натрия равен 0.35 ± 0.02 .

4. Порог термомеханической абляции хлорида натрия для лазерных импульсов длительностью 20 фс оценивается как 41 ± 2 ТВт/см².

5. Каждый линейный участок на зависимости порога лучевого разрушения прозрачных диэлектриков от длительности лазерного импульса в логарифмическом масштабе несет информацию о преобладающем механизме разрушения, который определяется во многом длительностью падающего импульса.

6. Критическая мощность излучения в импульсе на пороге оптического повреждения у хлорида натрия, для импульсов длительностью 80 и 40 фс, близка по значению и приближается к величине 1.3 ГВт.

3.3. Исследование геометрии кратера термомеханической абляции хлорида натрия и расчет абляционных давлений

В опытах по изучению ТА хлорида натрия лазерными импульсами длительностью 80 фс определялись только размеры пятна оптического повреждения [65].

После облучения образцов ФЛИ длительностью 40 фс были определены дополнительные геометрические параметры: глубина и профиль кратера, возникающего в приповерхностной области хлорида натрия под действием ТА [137].

На первом этапе при оценке глубины кратера (h) использовалась методика сдвига интерференционных полос, которая хорошо зарекомендовала себя для металлов [66].

Однако, как показали наблюдения [174], для хлорида натрия контраст интерференционных полос оказался довольно невысоким (Рисунок 26), и можно было только оценить, что глубина кратера превышает 100 нм, в отличие от металлов, где h – десятки нм (Рисунок 27) [52].

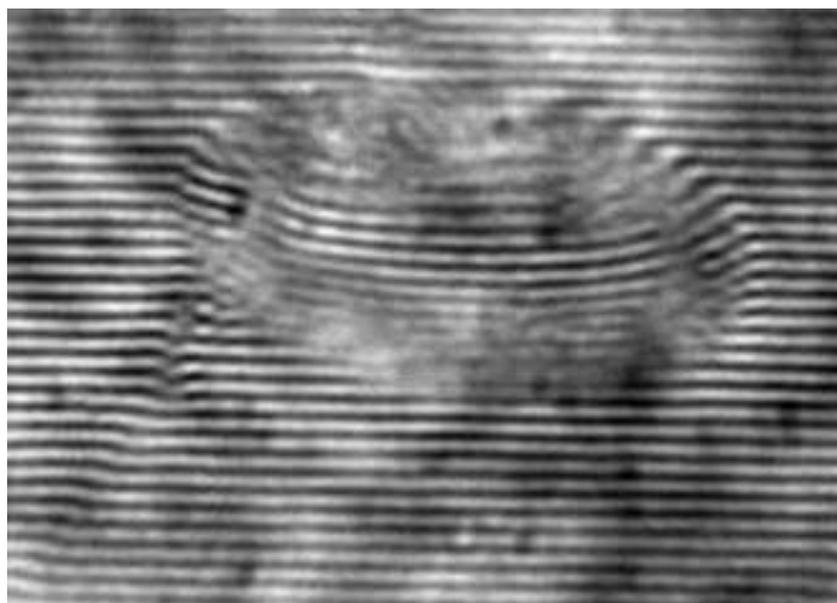


Рисунок 26 – Интерференционные полосы на участке оптического повреждения поверхности хлорида натрия.

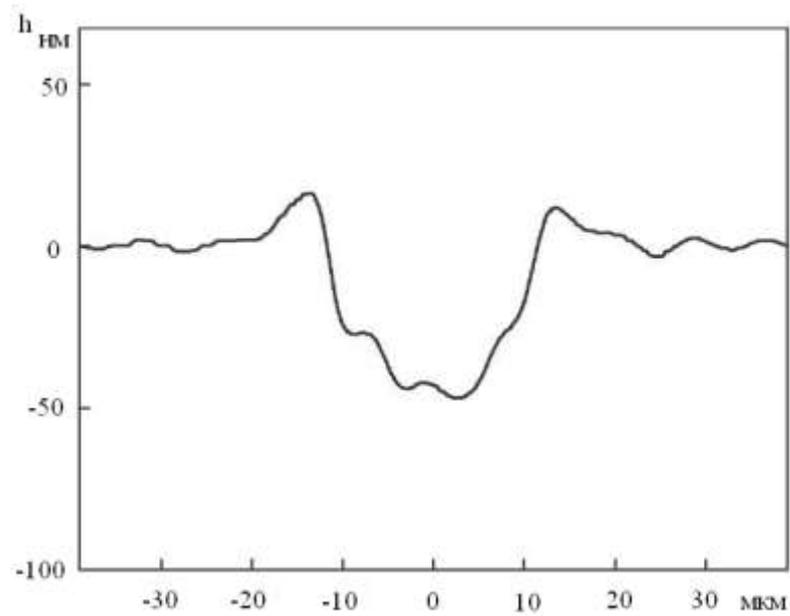


Рисунок 27 – Профиль абляционного кратера на поверхности алюминия, полученный в результате анализа интерферограммы [52].

На втором этапе область оптического повреждения изучалась с использованием атомного силового микроскопа (Рисунок 28).

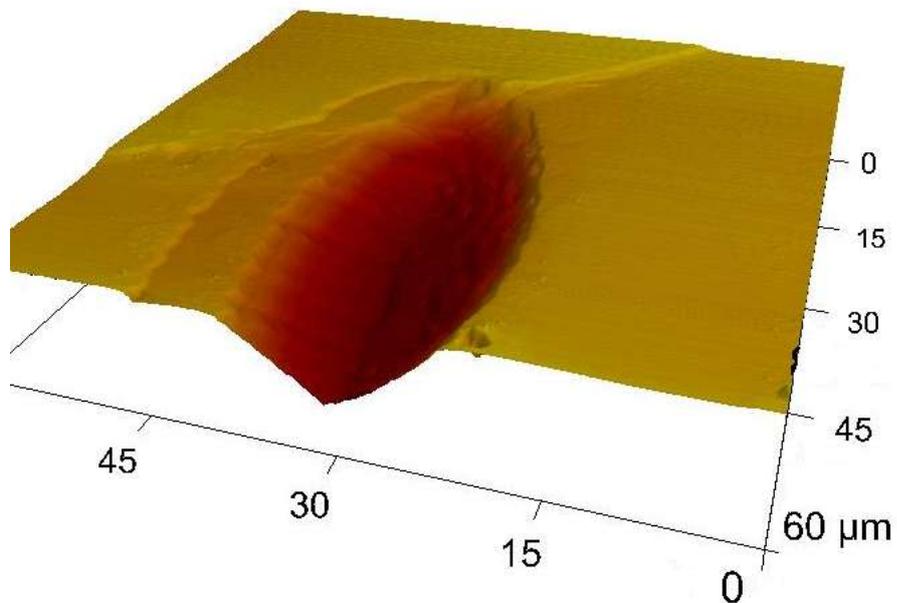


Рисунок 28 – Область оптического повреждения поверхности хлорида натрия: снимок на атомном силовом микроскопе.

На атомном силовом микроскопе сканировался профиль кратера, и определялась его глубина. Результат показан на Рисунке 29 [137].

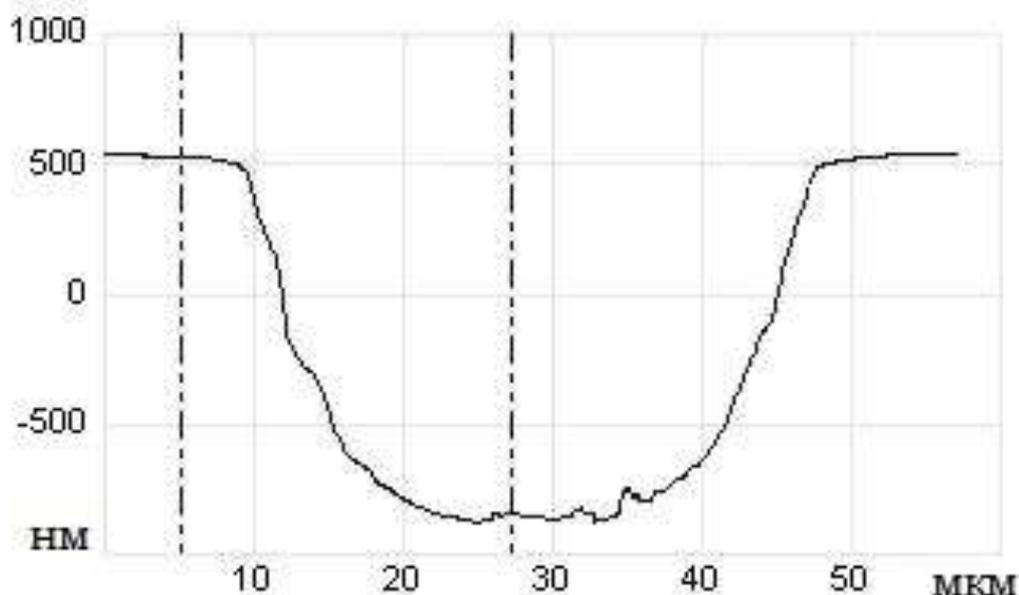


Рисунок 29 – Профиль кратера в приповерхностной области хлорида натрия.

Как видно, профиль кратера оказался симметричным.

Также, согласно проведенным измерениям, было найдено, что в случае лазерного импульса, имеющего плотность энергии 3.5 Дж/см^2 ($G = 1.8 \cdot 10^{-4} \text{ Дж}$, а $I = 8.7 \cdot 10^{13} \text{ Вт/см}^2$) область лучевого повреждения хлорида натрия достигала размера $53 \times 106 \text{ мкм}$, и при этом максимальная глубина кратера оказалась равной $1.45 \cdot 10^{-6} \text{ м}$ [137]. У алюминия же, согласно [58], при той же величине плотности энергии F , ожидается h порядка 10^{-7} м .

Таким образом, h хлорида натрия существенно (на порядок) выше, чем у металлов.

В целом промеры были сделаны для нарастающей последовательности размеров области повреждения. На Рисунке 30 показана зависимость h в приповерхностной области хлорида натрия от G .

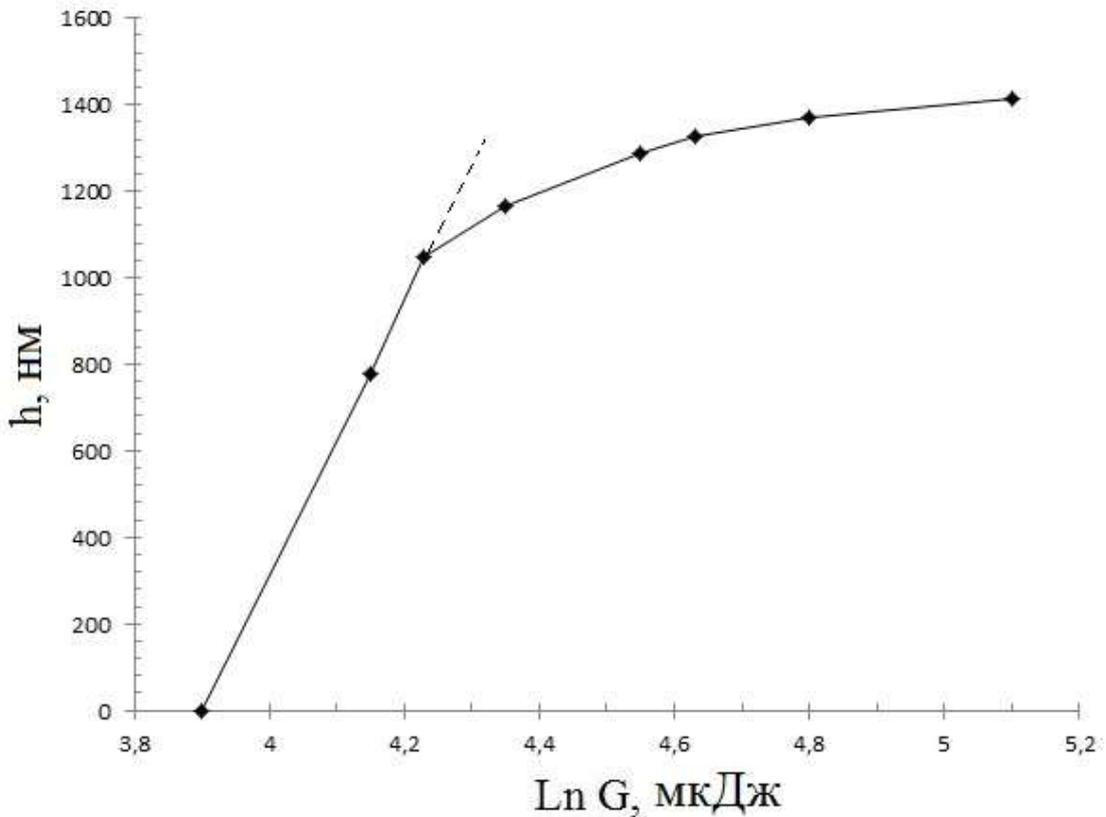


Рисунок 30 – Зависимость максимальной глубины кратера на поверхности хлорида натрия от величины энергии разрушающего импульса фемтосекундного лазера.

Согласно Рисункам 16, 17 и 30, в изученной области F , все размеры кратера растут по мере увеличения энергии лазерного импульса.

Также на Рисунке 30 видно, что сначала глубина кратера от $h = 0$ увеличивается по линейному закону, а потом, начиная с h порядка 1 мм, растет по более сложной степенной зависимости.

Данные, приведенные на Рисунках 16 и 17, дают выше порога разрушения кристалла линейную зависимость площади пятна оптического повреждения от энергии лазерного импульса (Рисунок 31) [152].

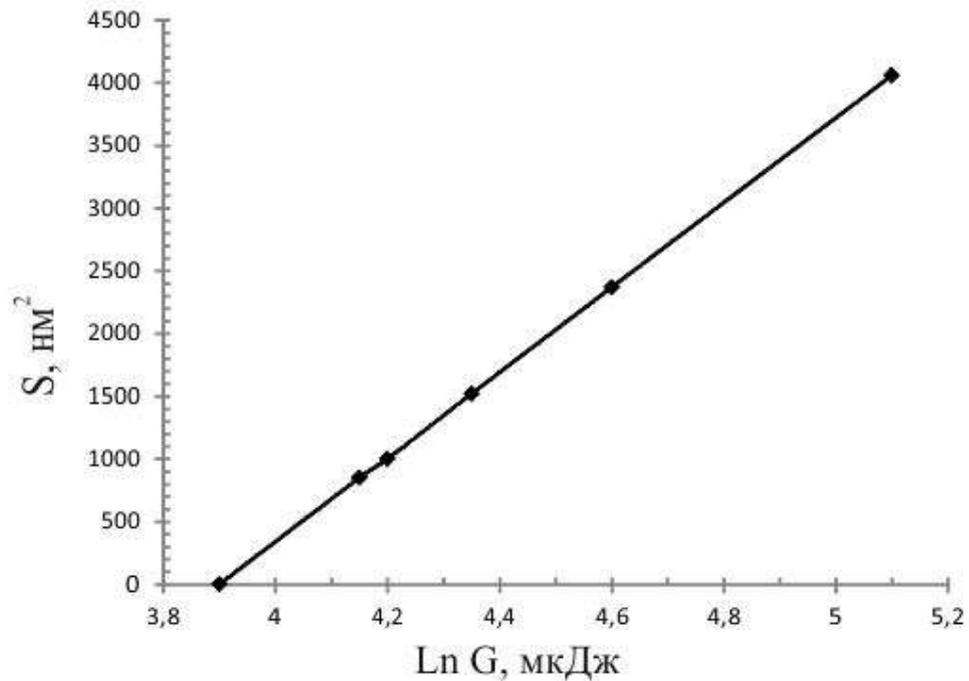


Рисунок 31 – Зависимость площади пятна лучевого повреждения поверхности хлорида натрия от энергии лазерного импульса.

Используя экспериментальные точки, представленные на Рисунках 30 и 31, был построен график, отражающий зависимость объема кратера на поверхности хлорида натрия от энергии лазерного импульса (Рисунок 32) [152].

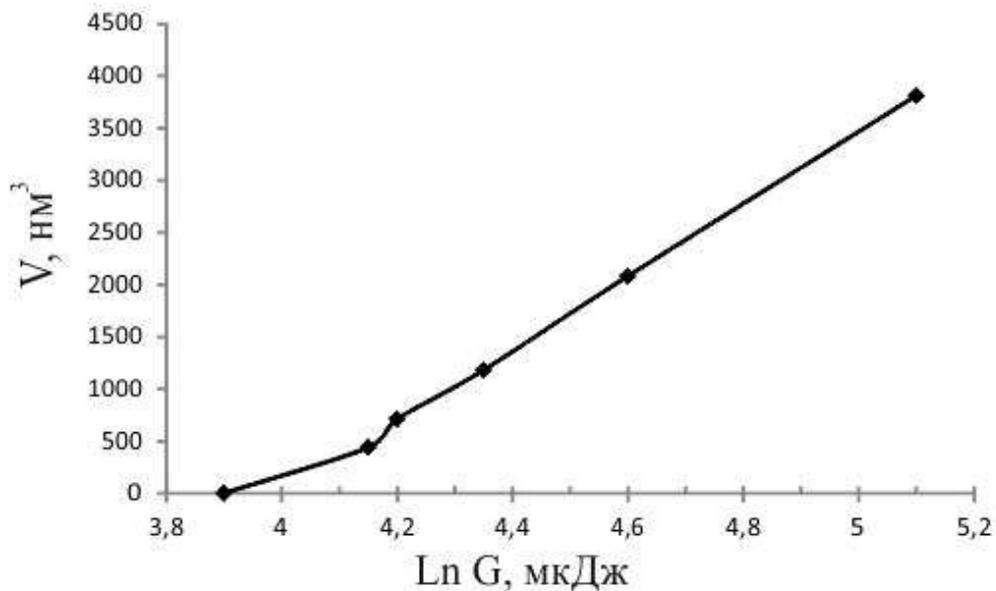


Рисунок 32 – Зависимость объема кратера на поверхности хлорида натрия от энергии лазерного импульса.

Как видно из этого рисунка, выше порога разрушения кристалла, практически во всей области наблюдается линейная зависимость объема кратера оптического повреждения от энергии лазерного импульса.

Кратер на поверхности изучаемого соединения возникает при достаточно высоких давлениях, сопровождающих ТА.

Величину абляционного давления p_a (и давлений другого типа) в ряде случаев можно рассчитать по интенсивности лазерного излучения [25].

Результаты проведенных расчетов p_a приведены в публикациях [139, 140, 151, 168, 175–178].

Максимальную величину растягивающих и сжимающих термоупругих напряжений p_t , которые возникают в среде под действием мощных лазерных импульсов, можно оценить, опираясь на [30], по следующей формуле:

$$p_t = \Gamma I_0 / 2c, \quad (3.3)$$

где I_0 – максимальное значение интенсивности лазерного импульса, Γ – коэффициент Грюнайзена, c – величина скорости света.

Для оценки p_a можно задействовать расчетную формулу из [25]:

$$p_{a1} \text{ (кбар)} = 4.8 \cdot 10^{-4} I^{1/2} \text{ (Вт/см}^2\text{)}, \quad (3.4)$$

где I – значение интенсивности лазерного пучка.

Также можно вычислить p_a по скейлингу [29]:

$$p_{a2} \text{ (Мбар)} = 12 (I / 10^{14}, \text{ Вт/см}^2)^{2/3} \cdot (\lambda, \text{ мкм})^{-2/3} \cdot (A/2Z)^{3/16}, \quad (3.5)$$

где Z – порядковый номер, A – атомный вес элемента, λ – длина волны источника света.

В ряде работ также использовалась формула, обсуждаемая в [179]:

$$p_{a3} \text{ (кбар)} = 2.6 \cdot 10^{-4} I^{1/2} \text{ (Вт/см}^2\text{)}. \quad (3.6)$$

В [154] вычисления p_a проводились для $\lambda = 800$ нм и $I = 50$ ТВт/см².

Результаты расчета абляционных давлений для таких параметров по формулам (3.4) и (3.5) дают: $p_{a1} = 3.4$ Мбар (340 ГПа), $p_{a2} = 8.8$ Мбар (880 ГПа).

Выбранное значение $p_a = 3$ Мбар для $\lambda = 1240$ нм достигается: по формуле (3.4) при $I = 39$ ТВт/см², по формуле (3.5) – когда $I = 15$ ТВт/см², а по (3.6) – когда $I = 133$ ТВт/см² [168].

В экспериментах, описанных в [25, 65], лучевое разрушение хлорида натрия мощными лазерными импульсами, имеющими длительность 80 фс и длину волны 1.24 мкм, регистрировалось при $I = (1.8 - 5.0) \cdot 10^{13}$ Вт/см², а в опытах, указанных в [136, 137], (описание которых приведено в параграфе 3.1 этой диссертационной работы) разрушение лазерными импульсами, имеющими длительность 40 фс и длину волны 0.8 мкм, регистрировалось при $I = (2.4 - 9.0) \cdot 10^{13}$ Вт/см².

Результаты вычислений p_a для опытов [136, 137] и [25, 65] по формулам (3.4) и (3.5) приведены в Таблице 7.

Таблица 7 – Результаты расчетов абляционных давлений в различных опытах

λ , нм	800		1240	
τ , фс	40		80	
I , ТВт/см ²	24	90	18	50
p_{a1} , Мбар	2.4	4.6	2.0	3.4
p_{a2} , Мбар	5.4	13.0	3.3	6.6

В случае сверхбыстрого вклада лазерной энергии E_L в малую область среды, удаляемую из объема при абляции V_a , максимальные значения возможных давлений p_L , в некоторых случаях [95], можно оценить по формуле:

$$p_L = \Gamma \left(\frac{E_L}{V_a} \right). \quad (3.7)$$

При этом известно, что величина Γ зависит от значения p . В случае нормального атмосферного давления у хлористого натрия $\Gamma_{max} = 1.43$, а при $p = 100$ ГПа оценки дают $\Gamma_{min} = 0.75$ [95]. Исходя из этого, при $p > 100$ ГПа, вполне допустимо взять $\Gamma = \Gamma_{min}$.

Для опытов [25, 65], при $\lambda = 1240$ нм, $I = (18 - 50)$ ТВт/см², расчеты по формулам (3.3) и (3.7) дают: $p_t = (3 - 9)$ кбар и $p_L = (3.6 - 14.4)$ Мбар.

Таким образом, в изученных опытах кратер термомеханической абляции возникает при мегабарных абляционных давлениях.

Выводы по параграфу

1. Глубина кратера термомеханической абляции у хлорида натрия на порядок больше, чем у металлов.

2. Для импульса с плотностью энергии 3.5 Дж/см² глубина кратера на поверхности хлорида натрия достигала значения 1.45 мкм, при размере пятна повреждения 106×53 мкм.

3. Кратеру термомеханической абляции сопутствуют мегабарные абляционные давления.

3.4. Анализ поверхностного слоя кратера термомеханической абляции хлорида натрия, сформированного фемтосекундным лазерным импульсом

В ряде проведенных опытов осуществлялось воздействие на поверхность хлорида натрия лазерных импульсов длительностью 40 фс с максимально используемой поверхностной плотностью мощности в пятне обработки 90 ГВт/см².

При такой значительной поверхностной плотности мощности, фемтосекундные лазерные импульсы приводят к возникновению оптического повреждения (кратера) на поверхности образцов [52, 79, 137].

Далее будут рассмотрены результаты исследования поверхности хлорида натрия в кратере ТА [137] (на молекулярном уровне), после воздействия на кристалл выше обозначенных лазерных импульсов, с использованием рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) [138, 180–182].

Для анализа последствий лазерного воздействия использовался рентгеновский фотоэлектронный спектрометр Thermo Scientific K-Alpha, на котором изучалась поверхность кристалла NaCl вне кратера и в кратере (Рисунок 33).

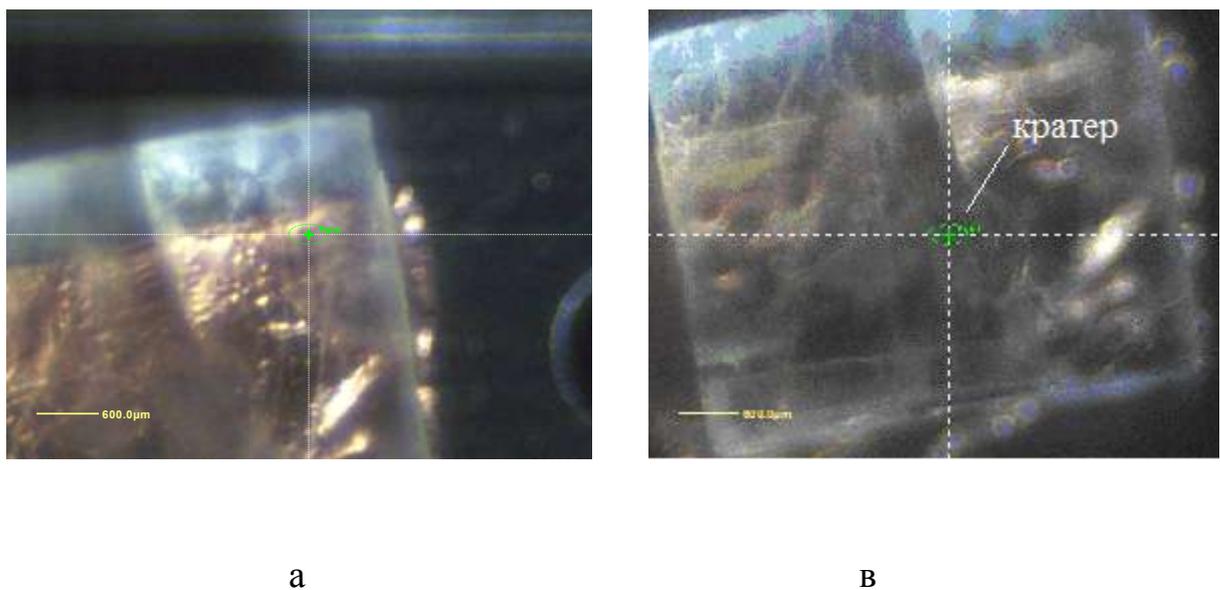


Рисунок 33 – Точка вне кратера (а) и точка в кратере (в), в которых были проведены измерения.

Подобные исследования ранее не выполнялись.

Пространственное разрешение применяемой методики достигало 30 мкм. Диагностика осуществлялась на глубину 2-3 атомных слоев хлорида натрия (0.5 – 0.8 нм [96]).

Образец загружался в камеру спектрометра, где создавался вакуум порядка 10^{-4} Па.

В случае изучения элементного состава поверхности концентрация компонентов образца определялась с точностью до ± 0.3 ат %. Энергия связи электронов на выбранном участке находилась с точностью до ± 0.2 эВ.

Для компенсации сдвигов энергий связи, вызванных эффектом зарядки поверхности, использовалась низкоэнергетическая электронная пушка, которая позволила минимизировать влияние данного эффекта на результаты измерений энергий. Энергии связи линий основных компонентов калибровались относительно линии углерода C1s (284,8 эВ, [69]), соответствующей C-C связям в углеродных загрязнениях, что позволяло учесть возможный сдвиг энергий связи компонентов вследствие остаточной зарядки поверхностного слоя.

Из результатов предварительных измерений было видно, что на поверхности образца имеется слой адсорбированных атомов углерода и кислорода, который ослабляет сигнал основных компонентов, образующих поверхность образца [70]. Для снижения этого фактора была проведена предварительная очистка поверхности бомбардировкой ионами аргона.

Вне кратера.

Обзорный спектр образца, снятый вне кратера (Рисунок 34) показал, что в спектре присутствуют линии натрия (Na1s, Na2s, Na2p и оже-линия Na KLL) и хлора (дублет Cl2p, линия Cl2s и оже-линия Cl LMM).

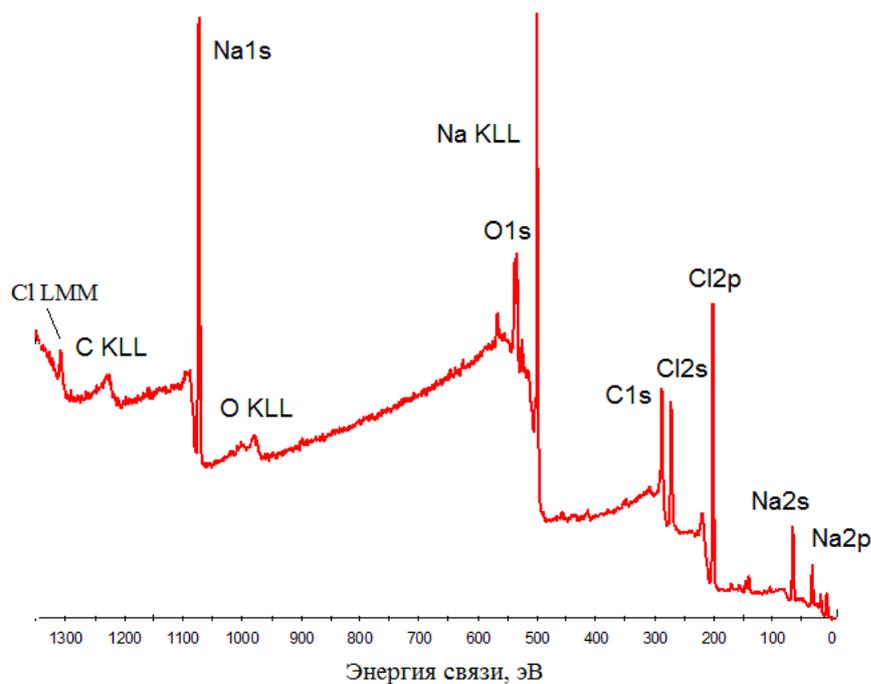


Рисунок 34 – Спектр поверхности образца вне кратера.

Значения всех указанных линий с высокой точностью совпадают с данными, приводимыми в известных базах РФЭС [149, 150].

Результаты количественного анализа поверхности вне кратера приведены в Таблице 8.

Таблица 8 – Результаты количественного анализа компонентов образца вне кратера

Линия компонента	Значение максимума линии, эВ	Интенсивность линии, отн. ед.	Полуширина линии, эВ	Содержание компонентов, %
Na1s	1073.93	396920.46	3.487	34.63
Cl2p	201.75	177587.56	3.780	28.45
O1s	538.76	67444.24	4.432	18.82
C1s	286.73	25774.29	5.088	18.10

Как видно из Таблицы 8, состав поверхности после очистки определяется атомами натрия и хлора, а также кислорода и углерода.

Для анализа химических состояний компонентов, присутствующих на поверхности образца, были сняты спектры высокого разрешения линий Na1s, Cl2p, C1s и O1s. Для получения наилучшего соотношения сигнал-шум варьировались энергии пропускания энергоанализатора спектрометра, а также количество проходов при снятии спектров и шаг при сканировании по энергии.

Линия Na1s, снятая в точке вне кратера, приведена на Рисунке 35.

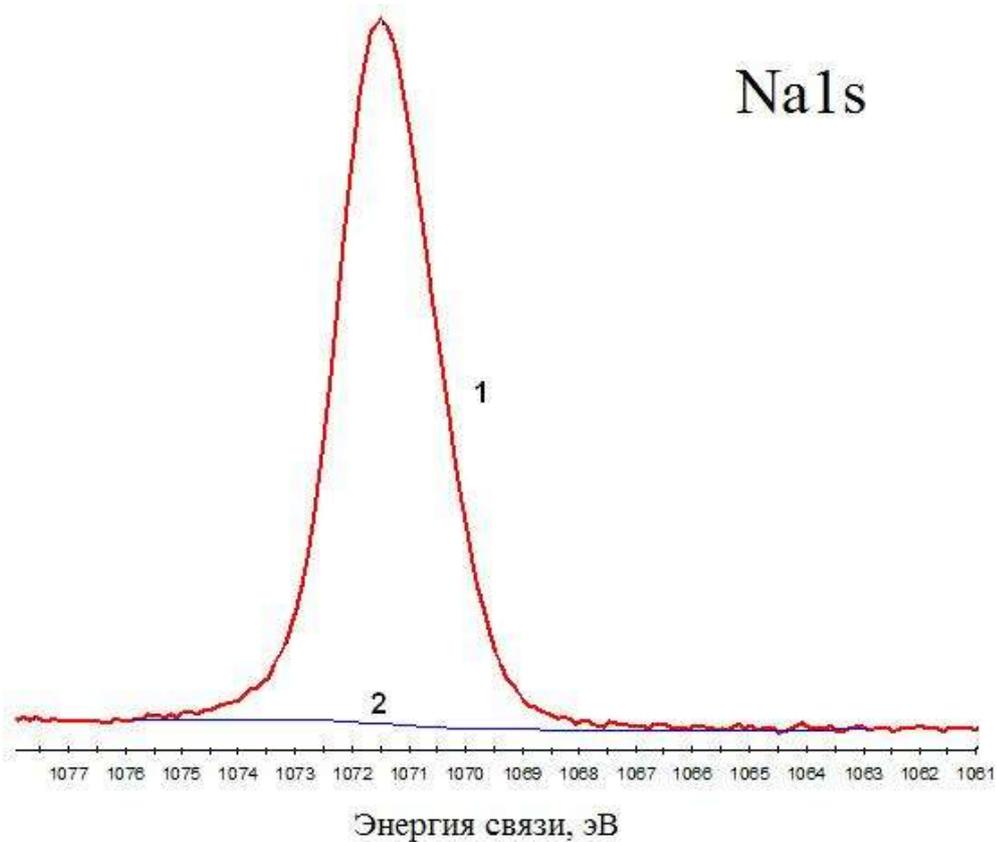


Рисунок 35 – Спектр высокого разрешения линии Na1s, снятый вне кратера: 1 – контур спектральной линии, 2 – уровень фона.

Симметричность линии и полуширина пика говорят о том, что вне кратера весь натрий представляет собой одну фазу.

Для точной идентификации состояния натрия был исследован спектр оже-линии Na KLL (Рисунок 36).

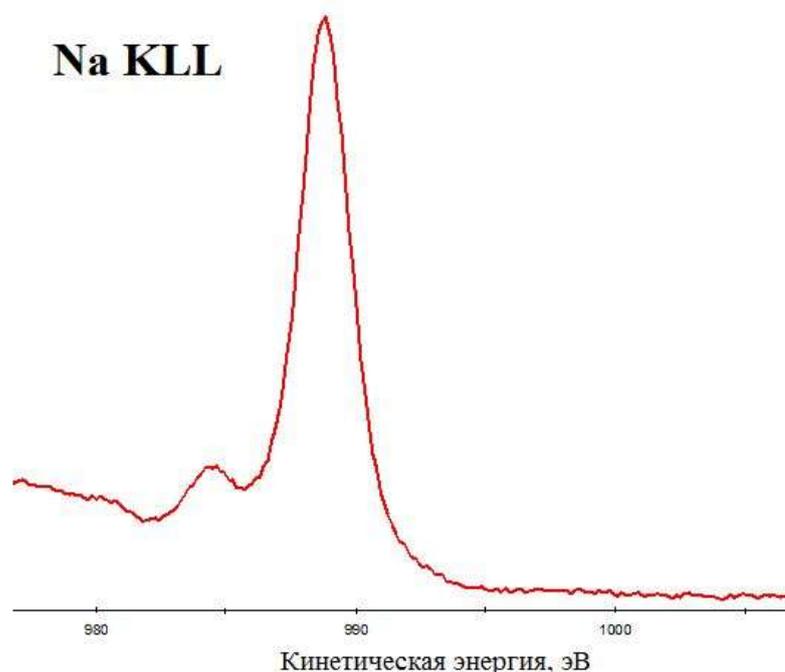


Рисунок 36 – Оже-пик Na KLL, снятый на поверхности образца NaCl вне кратера.

Величина оже-параметра, вычисленная как сумма энергии связи пика Na1s (1073.93 эВ) и максимума оже-линии Na KLL (988.72 эВ) и равная 2062.65 эВ, в совокупности с информацией о присутствующих на поверхности элементах определенно точно дает представление, что мы имеем дело с натрием в соединении NaCl [183].

Анализ спектра высокого разрешения дублета хлора (Рисунок 37) также показал симметричный, без значительных уширений, дублет Cl2p.

Cl2p

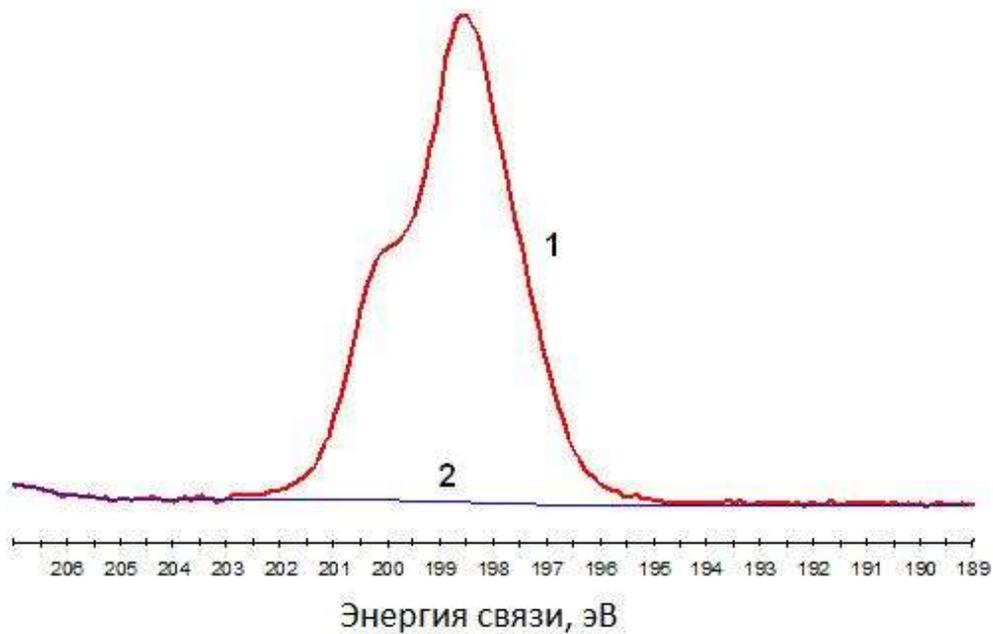


Рисунок 37 – Спектр высокого разрешения дублета Cl2p, снятый вне кратера:
1 – контур спектральной линии, 2 – уровень фона.

Здесь также все параметры дублета указывают на существовании атомов хлора преимущественно в одном состоянии, а энергия связи Cl2p_{3/2}, равная 199.1 эВ, свидетельствует о том, что хлор вне кратера также весь находится в соединении NaCl [184].

Важным параметром, который можно найти по методу РФЭС, является энергия связи электронов в атомах.

Значение максимума линии, приведенное в Таблице 8, определяет измеренную энергию связи ($E_{из}$).

Сравнение $E_{из}$ со справочным значением энергии связи ($E_{сн}$) приведено в Таблице 9.

Таблица 9 – Значение энергии связи электронов для компонентов образца вне кратера

Линия компонента	Измеренное значение энергии связи, эВ	Справочное значение энергии связи, эВ	Относительный сдвиг линий, %
Na1s	1073.93	1071.40	0.23
Cl2p	201.75	199.10	0.82
O1s	538.76	531.60	1.3
C1s	286.73	284.40	1.3

Также здесь показан относительный сдвиг линий, вычисленный по формуле:

$$\eta = [(E_{из} - E_{сн}) / E_{из}] \cdot 100 \%$$

Из Таблицы 9 видно, что измеренные в эксперименте энергии связи превосходят справочные. Это говорит о том, что изучаемые атомы и молекулы находятся в состоянии ощутимого взаимодействия с другими компонентами на поверхности хлорида натрия.

В кратере.

В зоне облучения (Рисунок 33в) были сняты спектры высокого разрешения после предварительной очистки от загрязнений в режиме, указанном выше. Исследования показали, что в спектре линии Na1s, снятой в кратере после облучения (Рисунок 38), проявляется некоторая асимметричность.

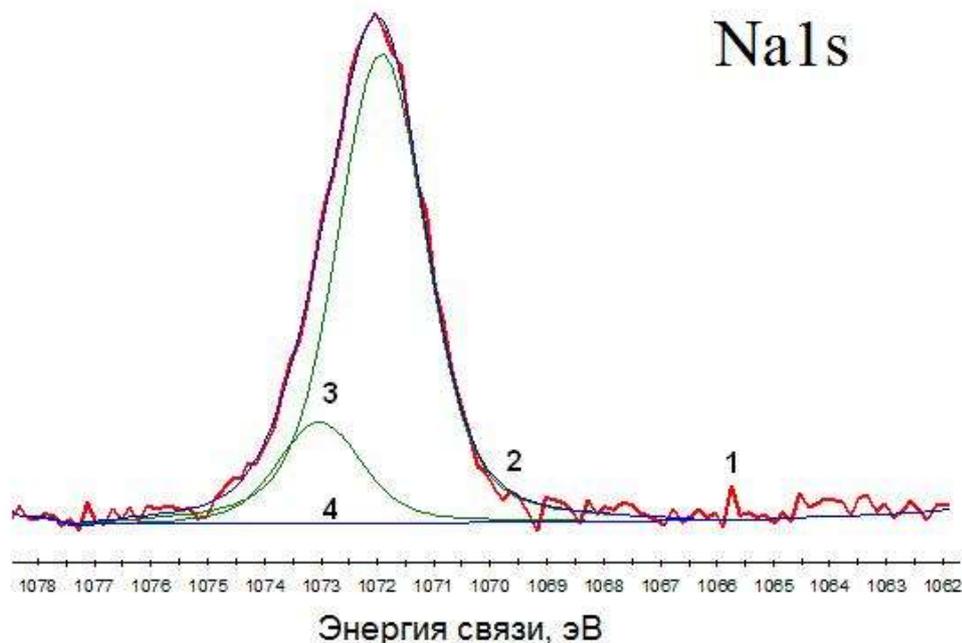


Рисунок 38 – Спектр высокого разрешения линии Na1s, снятый в кратере:
 1 – контур спектральной линии, 2 – сглаженный контур спектральной линии,
 3 – гауссовы составляющие сглаженного контура спектральной линии,
 4 – уровень фона.

Разложение пика на Рисунке 38 на гауссовы составляющие показало наличие двух контуров. Таким образом, атомы натрия находятся в двух химических состояниях: пик с энергией связи 1071.92 эВ соответствует натрию в соединении NaCl (87 %), а пик с энергией 1073.01 эВ - натрию в соединении с кислородом (13 %). Согласно данным [71] это окисел Na₂O.

Далее было проведено сравнение спектров высокого разрешения линии Na1s вне кратера и в кратере термомеханической абляции хлорида натрия (Рисунок 39).

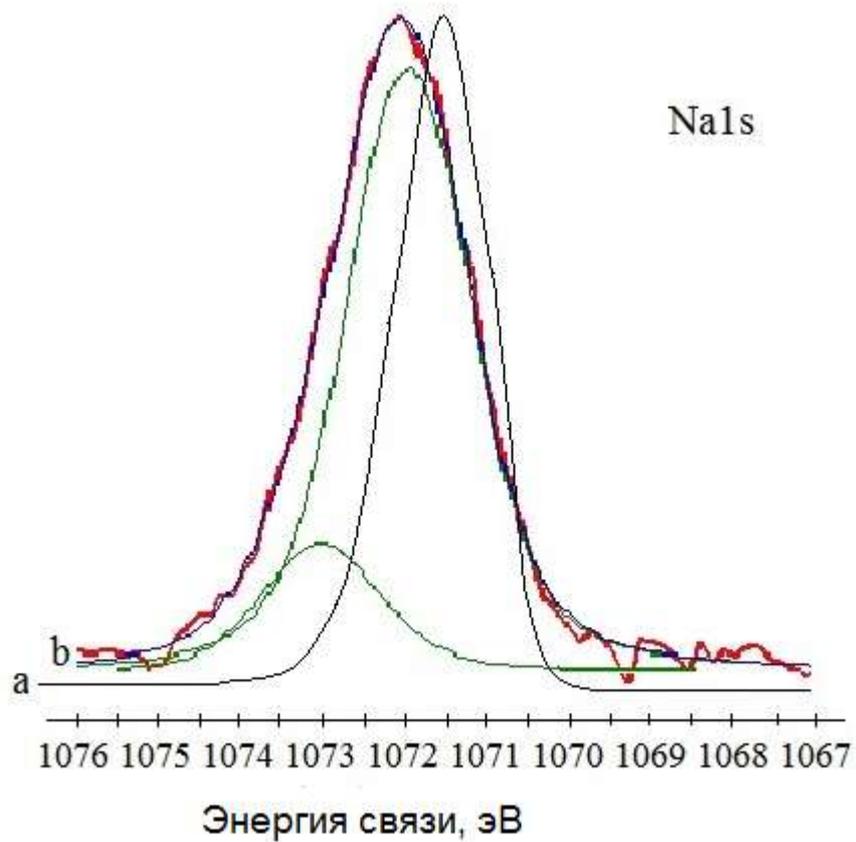


Рисунок 39 – Спектры высокого разрешения линии NaI_s , снятые вне кратера (a) и в кратере (b).

Сравнение $E_{из}$ натрия в кратере со справочным значением $E_{сн}$ приведено в Таблице 10, где также показано значение η контуров.

Таблица 10 – Значение энергии связи электронов в атомах натрия в кратере

Контур	Измеренное значение энергии связи, эВ	Справочное значение энергии связи, эВ	Относительный сдвиг линий, %
1-й	1073.01	1071.40	0.23
2-й	1071.92	1071.40	0.05

Видно, что после облучения параметр η понизился, что свидетельствует об уменьшении взаимодействия атомов Na с другими компонентами.

Для рассмотрения модели образования молекулы Na_2O обратимся к экспериментам по воздействию импульсов неодимового лазера на ионные кристаллы, описанным в [185, 186].

Наблюдение показало следующее.

Поверхностный пробой ионного кристалла, представляющего собой смесь хлоридов натрия и калия, сопровождался свечением, которое носило желтую окраску. Это позволяет сделать вывод, что интенсивное лазерное излучение способствует появлению вблизи поверхности атомов натрия, разогрев которых позволяет наблюдать хорошо известный желтый дублет натрия (589 нм) [96].

Тогда модель появления молекулы Na_2O в приповерхностном объеме ионного кристалла можно представить следующим образом.

Пары натрия вблизи поверхности образца при высокой температуре активно взаимодействуют с кислородом воздуха, образуя окись натрия, которая потом, попадая в область жидкой фазы [168], активно внедряется в приповерхностный объем, что и регистрирует рентгеновский фотоэлектронный спектрометр.

Важно отметить, что обозначенная модификация поверхности хлорида натрия не является универсальной для любого ЩГК. Так, если ультракороткое воздействие высокоинтенсивных ФЛИ и ТА NaCl приводит к обогащению поверхности этого кристалла, главным образом, кислородом, то аналогичное воздействие для KBr [187] ведет к обогащению его поверхности, главным образом, углеродом и его соединениями [188].

Таким образом, исследования с использованием метода РФЭС показали, что воздействие высокоинтенсивных фемтосекундных лазерных импульсов на поверхность хлорида натрия, помимо изменений фазового состояния [156, 168], влияет на энергию связей ионного кристалла, а также приводит к изменению диэлектрической среды в приповерхностном слое и на молекулярном уровне.

Выводы по параграфу

1. При воздействии на поверхность хлорида натрия высокоинтенсивных фемтосекундных лазерных импульсов в приповерхностном слое происходит изменение молекулярного состава: появляется новое соединение – окисел натрия.
2. Высокоинтенсивное лазерное облучение снижает взаимодействие атомов натрия с другими компонентами верхних слоев изученного ионного соединения.

Выводы по главе 3

1. Термомеханическая абляция поверхности грани (100) хлорида натрия лазерными импульсами на длине волны 800 нм и длительностью 40 ± 2 фс начинается при поверхностной плотности мощности 24 ± 1 ГВт/см² и критической напряженности поля 94 ± 2 МВ/см.
2. Термомеханическая абляция становится преобладающим механизмом лучевого разрушения поверхности хлорида натрия при длительности лазерного импульса менее 30 пс.
3. Для хлорида натрия зависимость порога лучевого разрушения от длительности лазерного импульса в логарифмическом масштабе может быть аппроксимирована рядом прямых с разным угловым коэффициентом. Это позволяет вычислять пороги термомеханической абляции: для лазерных импульсов длительностью 20 фс порог оценивается величиной 41 ± 2 ТВт/см².
4. Впервые сделаны промеры профиля и глубины кратера термомеханической абляции на поверхности хлорида натрия. Для лазерных импульсов длительностью 40 фс профиль кратера оказался симметричным, а глубина – порядка 1 мкм.

5. После воздействия интенсивных лазерных импульсов фемтосекундной длительности на кристаллы хлорида натрия в приповерхностном слое найден окисел натрия, а также обнаружено снижение взаимодействия атомов натрия с другими компонентами верхних слоев кристалла.

Глава 4. МНОГОАСПЕКТНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ХЛОРИДА НАТРИЯ, НАХОДЯЩЕГОСЯ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР И ДАВЛЕНИЙ, С ПРИВЛЕЧЕНИЕМ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ

Анализ теплофизических процессов и явлений, которые возникают в случае облучения материалов ультракороткими лазерными импульсами, можно достаточно эффективно проводить на основе высокотемпературных фазовых диаграмм. Так рассмотрены, например, тепловые процессы, индуцированные воздействием ФЛИ на алюминий и золото [108, 112].

В четвертой главе диссертации с использованием фазовой диаграммы (ФД) рассмотрены тепловые явления, структурные и фазовые переходы, которые имеют место в объеме и на поверхности хлорида натрия при высоких давлениях и температурах.

Результаты исследований хлорида натрия, опирающиеся на его ФД, представлены в публикациях [137, 151, 156, 168, 189–199].

Высокотемпературная фазовая диаграмма хлорида натрия позволяет всесторонне рассмотреть быстропротекающие процессы, индуцированные воздействием на ионный кристалл ультракоротких лазерных импульсов, в том числе: интенсивный прогрев решетки в поверхностном слое, развитие мегабарных давлений, ультрабыстрые фазовые переходы и др. [195].

Значительные трудности при экспериментальном изучении протекающих процессов вызывает кратковременность воздействия, и поэтому анализ возникающих переходов и явлений приходится проводить, опираясь на ФД [108, 168].

4.1. Построение фазовой диаграммы хлорида натрия в широком диапазоне температур

В опытах, представленных в третьей главе, были исследованы различные аспекты ТА, возникающей при воздействии ФЛИ на хлорид натрия. Для изучения быстропротекающих тепловых процессов и фазовых переходов, сопряженных с ТА, необходимо рассмотреть высокотемпературную ФД этого ионного соединения.

Исходя из этого, на основе проведенного анализа, была построена базовая фазовая диаграмма хлорида натрия в широком интервале температур в координатах плотность – температура ($\rho - T$).

Она компоновалась по областям фазовых состояний подобно фазовым диаграммам алюминия и золота [108, 112], и сопрягалась в соответствии с физическими характеристиками, тепловыми параметрами различных фаз и данными по критической точке, а также бинодали и спинодали соединения.

Ход работы, отражающий различные этапы построения ФД, приводится в публикациях [168, 189, 191–193, 195].

Физические характеристики и тепловые параметры различных фаз хлорида натрия определялись согласно данным, указанным в [89–91, 95, 96]. В качестве опорных точек использовалась плотность кристаллов при комнатной температуре $t_0 = 20$ °С и нормальном атмосферном давлении [103] $\rho_0 = \rho_T = 2165$ кг/м³, а также плотность жидкого хлорида натрия при температуре плавления $t_{пл} = 801$ °С и нормальном атмосферном давлении $\rho_{ж} = 1516$ кг/м³ [103].

Закономерности расширение кристаллов хлорида натрия при нагревании довольно полно представлено в [95, 96].

Рост начального объема V_0 и, соответственно, снижение плотности твердотельного материала с ростом температуры, в первом приближении, может быть задано по формуле:

$$\rho_{T1} = \frac{\rho_T}{1 + \alpha_{t_0}(t - t_0)}, \quad (4.1)$$

где $\alpha_{t_0} = 10.8 \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} = \text{const}$ – рассчитанный и измеренный коэффициент объемного расширения (КОР) хлорида натрия.

Однако в [95] приводятся данные, что с увеличением t КОР хлорида натрия тоже должен расти: в интервале $[20 \text{ } ^\circ\text{C}, 801 \text{ } ^\circ\text{C}]$ значение КОР увеличивается практически по линейному закону в 2 раза. Тогда в этом интервале КОР, зависящий от температуры, можно описать так:

$$\alpha_t = \alpha_{t_0} + \gamma_t (t - t_0),$$

где $\gamma_t = 13.8 \cdot 10^{-8} \text{ } ^\circ\text{C}^{-2}$ отражает температурную зависимость КОР.

Теперь для определения объема (и, соответственно, плотности) кристалла при некоторой температуре надо решить уравнение:

$$dV = V_0 \alpha_t dt = V_0 \alpha_{t_0} dt + V_0 \gamma_t t dt.$$

Проинтегрировав его, имеем

$$\int_{V_0}^V dV = V_0 \alpha_{t_0} \int_{t_0}^t dt + V_0 \gamma_t \int_{t_0}^t t dt.$$

Для верхнего предела интегрирования $t = t_{\text{пл}}$ получим:

$$V = V_0 [1 + \alpha_{t_0} (t_{\text{пл}} - t_0) + \gamma_t / 2 (t_{\text{пл}}^2 - t_0^2)],$$

и, соответственно,

$$\rho_{T2} = \frac{\rho_T}{1 + \alpha_{t_0} (t_{\text{пл}} - t_0) + \frac{\gamma_t}{2} (t_{\text{пл}}^2 - t_0^2)}. \quad (4.2)$$

Расчеты по (4.1) и (4.2) дают $\rho_{T1} = 2000 \text{ кг/м}^3$, $\rho_{T2} = 1920 \text{ кг/м}^3$.

Представленные выкладки позволяют вычертить на фазовой диаграмме 1) кривую изменения плотности кристалла с температурой и 2) прямую плавления, которая, начинаясь в точке $\rho = \rho_{T1}$ (или $\rho = \rho_{T2}$), заканчивается в области $\rho = \rho_{\text{ж}}$.

На следующем этапе построения ФД требовалось правильно определить критическую точку соединения, так, чтобы она и конец прямой плавления ($\rho = \rho_{\text{ж}}$) плавно сопрягались бинодалью, проходящей в области больших плотностей вещества.

Актуальна информация о критических параметрах исследуемого материала: p_k – критическом давлении, T_k – критической температуре, ρ_k – критической плотности и $V_{\mu k}$ – критическом мольном объеме. При этом: $\rho_k = \mu / V_{\mu k}$, где μ – молярная масса вещества.

В литературе приводятся обширные данные по критическим параметрам ряда металлов [30] и соединений [89], но немного надежной информации о критических параметрах хлорида натрия. В качестве примера можно привести сведения из [104].

Для определения критических параметров исследуемой соли в первом приближении использовался расчет по методу Лидерсена [88]. Согласно формулам Лидерсена:

$$T_k [K] = T_b [0.567 + (\Delta T) - (\Delta T)^2]^{-1},$$

$$V_{\mu k} [cm^3/моль] = 40 + \Delta V, \quad p_k [МПа] = \mu [0.34 + \Delta p]^{-1}, \quad (4.3)$$

где T_b – температура кипения для нормального атмосферного давления, а ΔT , ΔV и Δp – параметры, характеризующие в формулах Лидерсена искомое вещество. У хлоридов

$$\Delta T = 0.017, \quad \Delta V = 49, \quad \Delta p = 0.32. \quad (4.4)$$

Используя (4.3) и (4.4), можно получить интервал значений искомых критических параметров. Более точно величины критических параметров в данном приближении определялись с учетом известного критерия, согласно которому для одного моля (кмоля) вещества [87]

$$\frac{p_k V_k}{RT_k} = \frac{3}{8}, \quad (4.5)$$

где R – универсальная газовая постоянная.

В случае расчета в первом приближении по Лидерсену, согласно формулам (4.3) – (4.5), параметры критической точки таковы:

$$T_k = 3000 \text{ К}, \quad p_k = 136 \text{ МПа}, \quad V_{\mu k} = 68 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кмоль}, \quad \rho_k = 850 \text{ кг/м}^3. \quad (4.6)$$

Для построения бинодали и спинодали [200] необходимо определить, для ряда выбранных температур, плотность вещества на бинодали ($\rho_{бин}$) и плотность вещества на спинодали ($\rho_{сп}$).

Согласно [87, 201] бинодаль – граница двухфазных равновесных состояний системы, а спинодаль – граница, отделяющая область устойчивых состояний от неустойчивых (внутри спинодали). Между бинодалью и спинодалью лежит область метастабильных состояний (Рисунок 40) [87].

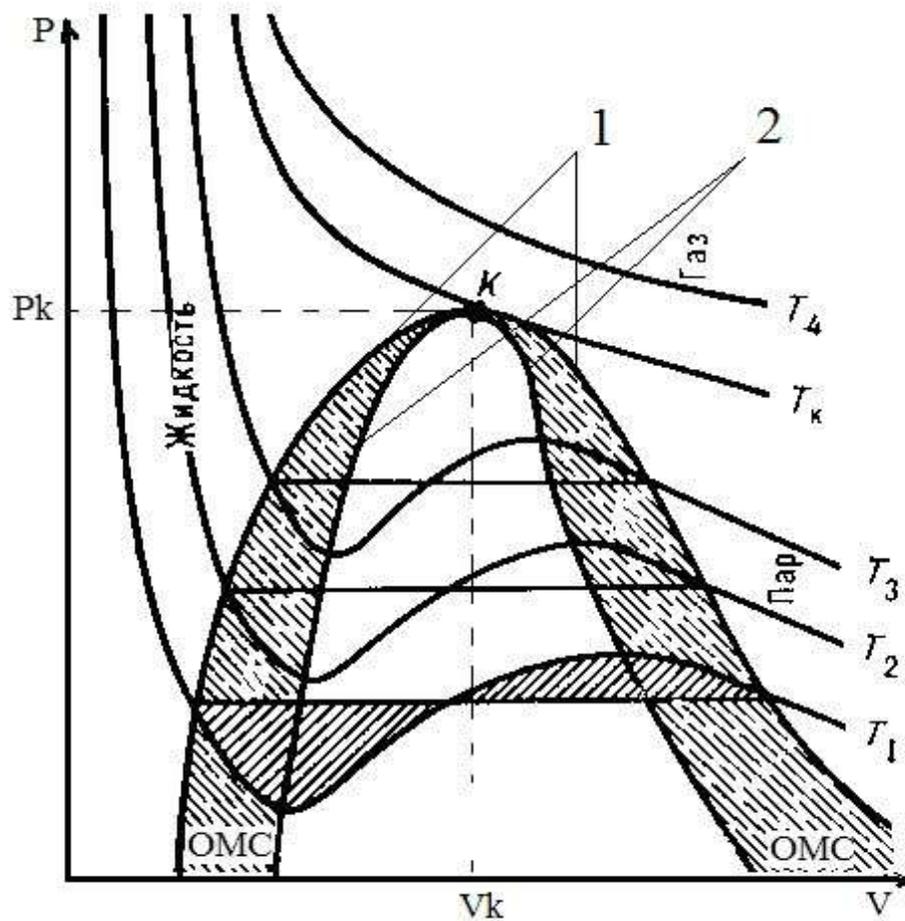


Рисунок 40 – Диаграмма фазового равновесия жидкость-пар: 1 – бинодаль; 2 – спинодаль; К – критическая точка; p_k – критическое давление; V_k – критический объем; ОМС – область метастабильных состояний; T_k – критическая температура.

Расчет кривых фазового равновесия (бинодали и спинодали) может проводиться на основе уравнений Ван-дер-Ваальса [85] или, например, Бертелло [191].

Различные состояния вещества традиционно рассматривают в координатах $P-V$, $P-T$ или $\rho-T$. На диаграмме $P-V$ фазового равновесия жидкость–пар (Рисунок 40) точка перегиба К является критической, а ее координаты (p_k, V_k) – критическими параметрами вещества.

При высоких температурах, больших T_k , изотермы идеального и реального газа практически совпадают; наблюдается лишь небольшое искажение формы последней, которая остается монотонно спадающей кривой. Для температур, меньших T_k и давлений, меньших p_k , вещество находится в двухфазном состоянии (Рисунок 40).

Критическая точка характеризуется следующими условиями [85]:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_k} = 0; \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T_k} = 0; \left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right)_{T_k} < 0. \quad (4.6)$$

Полное уравнение Ван-дер-Ваальса для одного моля (кмоля) вещества будем рассматривать в виде:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT, \quad (4.7)$$

где параметры a и b – константы.

Равенство (4.7) представляет собой кубическое уравнение относительно V , и значит при любом $T < T_k$, для некоторого выбранного давления, оно имеет три характерных точки (три корня) V_1, V_2, V_3 (Рисунок 41).

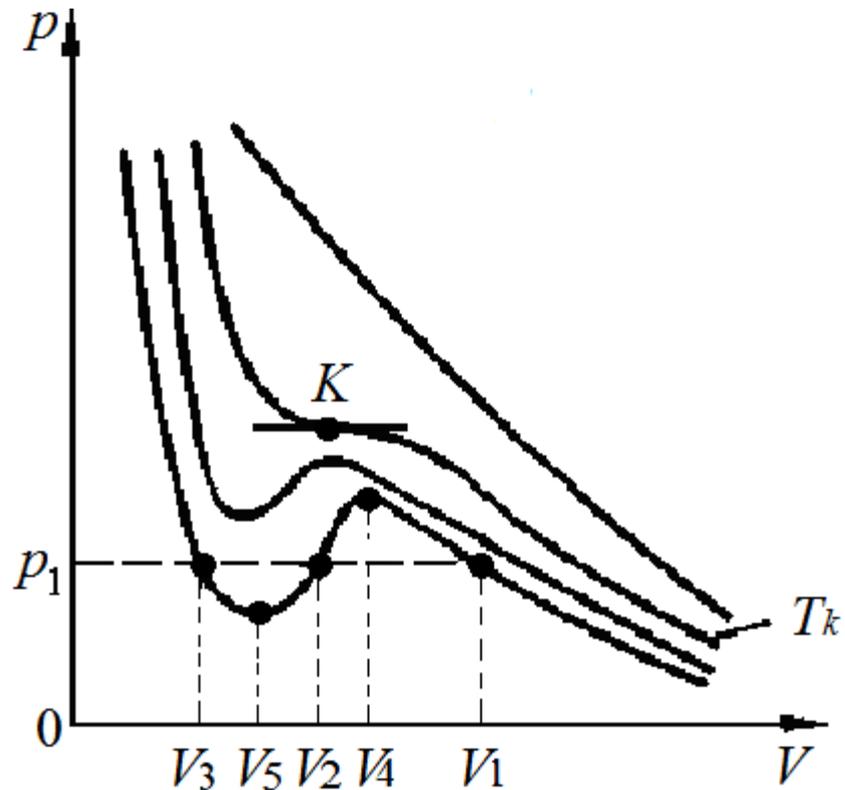


Рисунок 41 – Характер изотермы реального газа с указанием характерных точек.

Видно, что $V_1 = V_{\text{бин}2}$ и $V_3 = V_{\text{бин}1}$ определяют бинодаль, а $V_4 = V_{\text{сн}2}$ и $V_5 = V_{\text{сн}1}$ определяют спинодаль. При этом V_4 и V_5 при $T = T_k$ сливаются в одну точку.

Можно также отметить, что $V_{\text{сн}1} < V_k < V_{\text{сн}2}$.

Чтобы определить критическую точку с помощью изотерм, предсказываемых уравнением (4.7), его можно представить для T_k в виде:

$$p = \frac{RT_k}{V-b} - \frac{a}{V^2}. \quad (4.8)$$

Продифференцировав по мольному объему получим:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_k} &= \frac{-RT_k}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^3}, \\ \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T_k} &= \frac{2RT_k}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4}. \end{aligned} \quad (4.9)$$

В критической точке, учитывая (4.6), заменим V и p на V_k и p_k

Решая совместно уравнения (4.8) и (4.9), получим условия, приведенные в [85]:

$$V_k = 3b, p_k = a/27b^2; T_k = 8a/27bR. \quad (4.10)$$

Чтобы рассчитать кривые фазового равновесия перепишем (4.7) в виде:

$$V^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)V^2 + \frac{a}{p}V - \frac{ab}{p} = 0. \quad (4.11)$$

Параметры Ван-дер-Ваальса a и b , зная критические параметры, можно вычислить из (4.10). Это позволяет по (4.11) рассчитать V_1, V_2, V_3 (Рисунок 41), а потом найти $\rho_{бин}$ и $\rho_{сп}$.

Как уже указывалось выше, крайне важно, чтобы критическая точка и конец прямой плавления плавно сопрягались бинодалью, проходящей в области больших плотностей вещества.

Уравнение этой бинодали для некоторой выбранной температуры, исходя из (4.11), имеет вид [156]:

$$\frac{\mu}{\rho_{бин1}} = \frac{a}{2RT} - \sqrt{\left(\frac{a}{2RT}\right)^2 - \frac{ab}{RT}}. \quad (4.12)$$

При расчете по Лидерсену, с использования набора критических параметров (4.6), для $p = 10.1325$ кПа и $T = 1489$ К, из (4.12) имеем значение $\rho_{бин1} = 2110$ кг/м³ – выше, чем $\rho_{жс}$, что не соответствует действительности.

Также для $\rho_{бин1}$ проводилось построение на основе данных Вершинина [104], у которого

$$T_k = 3400 \text{ К}, \quad p_k = 35 \text{ МПа}, \quad V_{\mu k} = 0.266 \text{ м}^3/\text{кмоль}, \quad \rho_k = 220 \text{ кг/м}^3. \quad (4.13)$$

В этом случае, с использованием (4.10) имеем $a = 5.1 \cdot 10^6 \text{ Па} \cdot \text{м}^6/\text{кмоль}^2$, $b = 73.3 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кмоль}$.

Для этого набора критических параметров расчет по уравнениям (4.11) и (4.12) дает результаты, приведенные в Таблице 11.

Таблица 11 – Результаты расчетов бинодалей хлорида натрия по данным критических параметров Вершинина [104]

T , (кК)	1025	1489	1738
p , (кПа)	0.013	13.3	101.3
V_1 , ($\text{м}^3/\text{кмоль}$)	$665 \cdot 10^3$	930	143
V_2 , ($\text{м}^3/\text{кмоль}$)	0.51	0.32	0.24
$V_3 \cdot 10^2$, ($\text{м}^3/\text{кмоль}$)	8.55	9.48	10.63
$\rho_{\text{бин}2} \cdot 10^3$, (кг/м^3)	0.089	63	409
$\rho_{\text{бин}1}$, (кг/м^3)	682	615	549

В интервале температур от 2200 до 3000 К расчет по параметрам (4.13) сопровождается трудностями: уравнение (4.11) не имеет действительных решений.

Как видно, расчет для набора критических параметров (4.13) приводит к нахождению значения $\rho_{\text{бин}1}$, значительно ниже, чем $\rho_{\text{ж}}$.

Таким образом, ни набор (4.6) ни набор (4.13) не дают удовлетворительных результатов в попытке построения искомой ФД.

Однако, расчет по методу Лидерсена допускает наличие интервала критических параметров [88]. В соответствие с этим проводилось варьирование значений первого приближения. Выяснилось, что для исправления возникшей ситуации, когда $\rho_{\text{бин}1} > \rho_{\text{ж}}$, достаточно перейти в более высокотемпературную область (как, например, сделано в [30]) так, чтобы по-прежнему выполнялось

условие (4.5). С учетом этого в [189] были получены значения критических параметров второго приближения:

$$T_k = 4700 \text{ К}, p_k = 136 \text{ МПа}, V_{\mu k} = 0.108 \text{ м}^3/\text{кмоль}, \rho_k = 540 \text{ кг/м}^3. \quad (4.14)$$

С учетом (4.10) для (4.14) получено: $a = 4.92 \cdot 10^6 \text{ Па} \cdot \text{м}^6/\text{кмоль}^2$, $b = 36.6 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кмоль}$ [156, 189, 191].

Отметим также следующее.

Для нахождения спинодали ряда соединений в [202] вместо (4.8) использовали обобщенное уравнение Бертело в виде:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^n} \quad (4.15)$$

или
$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a'}{TV^n}. \quad (4.16)$$

Это уравнение порой лучше описывает свойства жидкой фазы в окрестности ее термодинамической неустойчивости.

Выражения для параметров уравнения (4.16) через критические параметры имеют вид:

$$n = 2Z_k + \sqrt{4Z_k^2 + 1}, \quad (4.17)$$

$$Z_k = \frac{p_k V_k}{RT_k}. \quad (4.18)$$

$$b = \frac{RT_k (n-1)^2}{4np_k}, \quad a' = \frac{R^n (n-1)^{n-1} [T_k (n+1)]^{n+1}}{(4n)^n p_k^{n-1}}.$$

Для критических параметров (4.13) по (4.17) и (4.18) имеем $Z_k = 0.332$, а значение $n = 1.86$, и работа по уравнению Бертело имеет определенный смысл.

Используя критические параметры хлорида натрия (4.14), с помощью (4.17) и (4.18), было найдено, что $Z_k = 0.376$, $n = 2.003$. А при $n = 2$ уравнение Бертело (4.15) переходит в уравнение Ван-дер-Ваальса (4.8).

Таким образом, для хлорида натрия в случае (4.15) нет смысла привлекать для нахождения спинодали уравнение Бертело.

Для набора критических параметров (4.15) расчет по (4.11) и (4.12) в случае $p = 13.3$ кПа и $T = 1489$ К дает $\rho_{\text{бин1}} = 1470$ кг/м³, что значительно ближе к реальности, поскольку $\rho_{\text{бин1}} \cong \rho_{\text{ж}}$.

Сравнение итогов начального этапа построения $\rho_{\text{бин1}}$ на ФД хлорида натрия, с использованием трех наборов критических параметров, приведено на Рисунке 42.

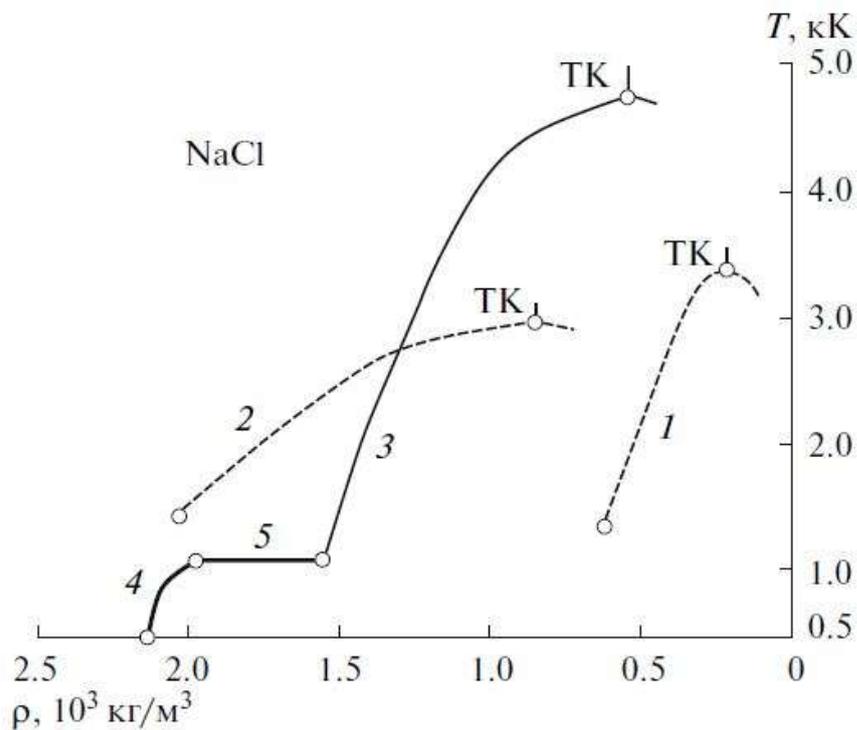


Рисунок 42 – Построение бинодали для различных критических точек (ТК) хлорида натрия: 1 – по Вершинину [104], 2 – первое приближение по методу Лидерсена, 3 – второе приближение по методу Лидерсена; 4 – изменение плотности кристалла с температурой, 5 – прямая плавления.

Там же показана кривая изменения плотности кристалла с температурой и прямая плавления (линии 4 и 5).

Опираясь на (4.14) далее были сделаны следующие выкладки.

Для хлорида натрия были рассмотрены такие интервалы:

$$13.3 \text{ Па} < p < 101.3 \text{ кПа}, \text{ а } 1025 \text{ К} < T < 1738 \text{ К}.$$

Поскольку $V_1 \gg V_2 > V_3$, то для решений уравнения (4.11) имеем:

$$\begin{aligned} b + \frac{RT}{p} &= V_1 + V_2 + V_3 \approx V_1, \\ \frac{ab}{p} &= V_1 \cdot V_2 \cdot V_3, \\ \frac{a}{p} &= V_1 \cdot V_2 + V_1 \cdot V_3. \end{aligned} \quad (4.19)$$

Так как в выбранном интервале T и p $b \ll \frac{RT}{p}$, то $V_1 \approx \frac{RT}{p}$, а

$$V_{2,3} = \frac{a}{2RT} \pm \sqrt{\left(\frac{a}{2RT}\right)^2 - \frac{ab}{RT}}. \quad (4.20)$$

Отсюда получим (4.12). Перепишем теперь уравнение (4.11) в виде:

$$V^3 - AV^2 + BV - C = 0. \quad (4.21)$$

Для различных T и p значения параметров A , B и C уравнения (4.21) приведены в Таблице 12.

Таблица 12 – Параметры уравнения Ван-дер-Ваальса хлорида натрия для различных давлений и температур

T , (К)	1025	1136	1287	1489	1738
p , (кПа)	0.013	0.13	1.33	13.3	101.3
A , (м^3)	$665 \cdot 10^3$	$71 \cdot 10^3$	$80 \cdot 10^2$	930	143
B , (м^6)	$365.7 \cdot 10^3$	$35.7 \cdot 10^3$	$35.7 \cdot 10^2$	357.4	46.9
C , (м^9)	$13.16 \cdot 10^3$	$12.8 \cdot 10^2$	128.6	12.86	1.69

На основе (4.19) и (4.20) были найдены решения уравнения Ван-дер-Ваальса для различных T и p : V_1, V_2, V_3 .

С учетом правила Максвелла [85] значения V_4 можно оценить так:

$$V_4 = V_1 - (V_1 - V_2)/3.$$

Для V_5 возьмем:

$$V_5 = (V_2 - V_3)/2.$$

Затем по V_1 и V_3 были вычислены значения $\rho_{\text{бун}}$ хлорида натрия по формуле $\rho = \mu/V$, где μ – молярная масса.

Определение $\rho_{\text{сн}}$ требует значительно бóльших расчетов. При этом $\rho_{\text{сн2}}$ найти легче, а $\rho_{\text{сн1}}$ определяется путем длительных расчетов с учетом правила Максвелла по достаточно сложной схеме (Рисунок 43), поскольку искомое значение в изучаемой области соответствует значительно более высокой температуре.

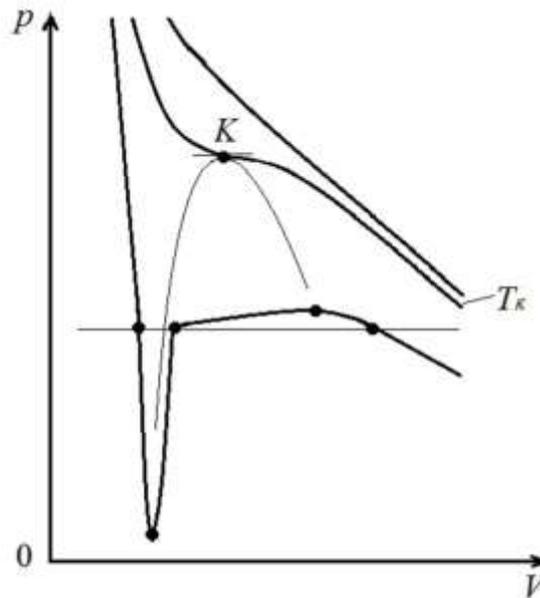


Рисунок 43 – Построение спинодали по решениям уравнения Ван-дер-Ваальса с учетом правила Максвелла.

Для более точного определения спинодали был выполнен дополнительный расчет давлений.

Отметим, что значения V_1 (V_2 , V_3) и V_4 соответствуют значениям давления p_1 (Рисунок 41) и p_2 .

Результаты вычислений приведены в Таблице 13.

Таблица 13 – Расчетные данные для бинодали и спинодали хлорида натрия

T , (К)	1025	1136	1287	1489	1738
p_1 , (кПа)	0.013	0.13	1.33	13.3	101.3
p_2 , (кПа)	0.021	0.26	2.41	25.3	201.1
V_1 , ($\text{м}^3/\text{кмоль}$)	$665 \cdot 10^3$	$71 \cdot 10^3$	$80 \cdot 10^2$	930	143
V_2 , ($\text{м}^3/\text{кмоль}$)	0.52	0.46	0.41	0.34	0.29
$V_3 \cdot 10^3$, ($\text{м}^3/\text{кмоль}$)	38.58	38.86	39.49	40.23	41.14
V_4 , ($\text{м}^3/\text{кмоль}$)	$437 \cdot 10^3$	$47 \cdot 10^3$	$53 \cdot 10^2$	620	95
V_5 , ($\text{м}^3/\text{кмоль}$)	0.24	0.21	0.18	0.15	0.12
$\rho_{\text{бин}2} \cdot 10^3$, ($\text{кг}/\text{м}^3$)	0.089	0.82	7.3	63	409
$\rho_{\text{бин}1}$, ($\text{кг}/\text{м}^3$)	1514	1504	1480	1453	1421
$\rho_{\text{сп}2} \cdot 10^3$, ($\text{кг}/\text{м}^3$)	0.134	1.24	11.0	94.3	613

Опираясь на вышеизложенный цикл расчетов, была построена базовая фазовая диаграмма хлорида натрия в широком интервале температур [189, 193].

Она содержит общепринятый набор областей фазовых состояний, подобно фазовым диаграммам алюминия и золота [108, 112].

Дадим три пояснения к представленной ФД (Рисунок 44).

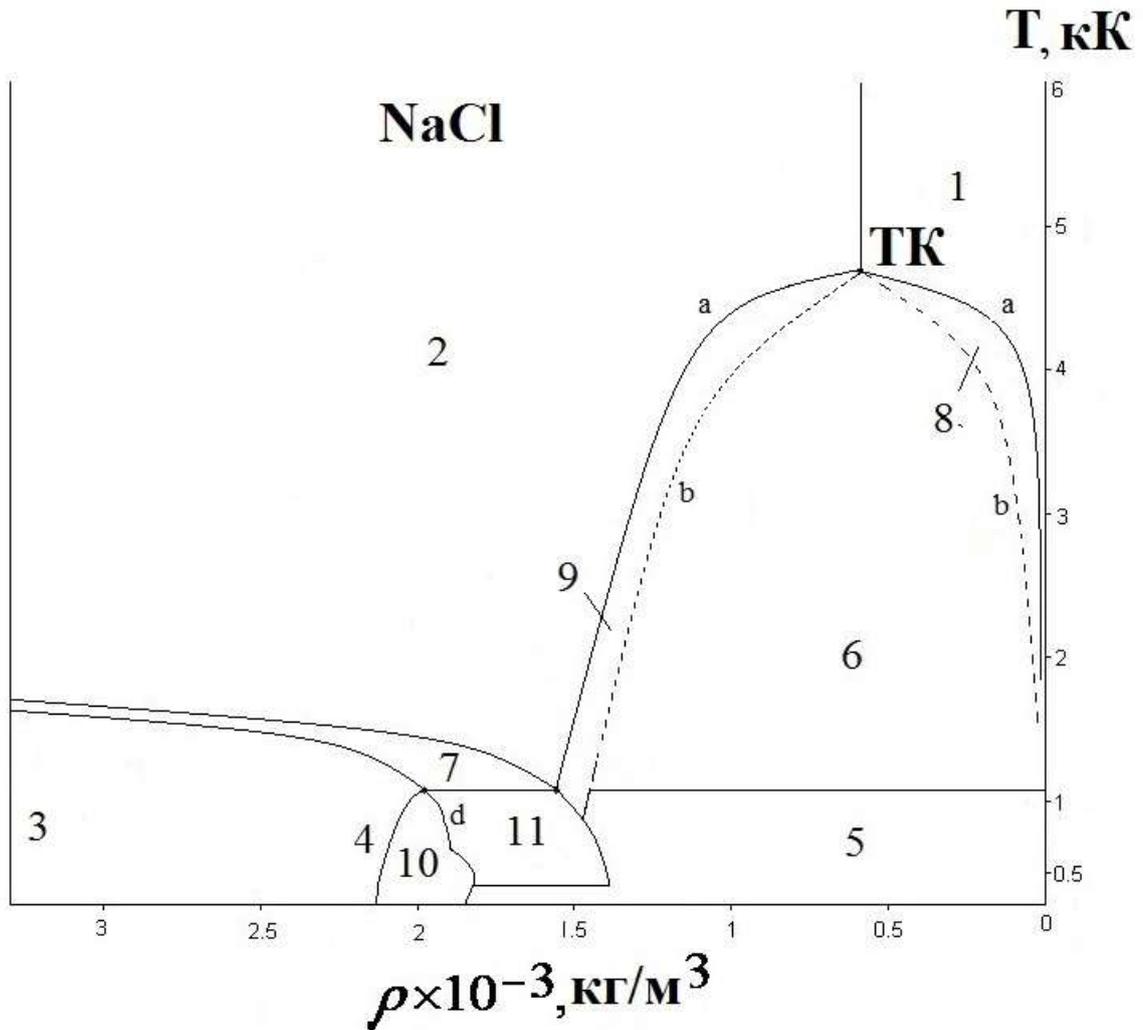


Рисунок 44 – Базовая фазовая диаграмма хлорида натрия: области стабильного состояния (гомогенная система): 1 – газ, 2 – жидкость, 3 – кристалл, 4 – кривая изменения плотности кристалла с температурой; области стабильного состояния (гетерогенная система): 5 – твердое тело и газ, 6 – жидкость и газ, 7 – твердое тело и жидкость; метастабильные состояния: 8 – переохлажденный газ, 9 – перегретая жидкость, 10 – твердое тело, 11 – твердое тело и жидкость; границы фаз: a – бинадаль, b – спинадаль; ТК – критическая точка.

1. Так как в наших выкладках рассматривалась только область $t > t_0$, приведенная ФД включает только этот интервал температур.

2. Снижение плотности твердотельных образцов возникает, например, при растяжении кристаллов вплоть до предела текучести. При этом у хлорида натрия наблюдается [95] немонотонное снижение предела текучести с ростом температуры, что находит отражение на ФД (кривая d, Рисунок 44).

3. Поскольку с ростом внешнего давления, как плотность, так и температура плавления хлорида натрия растут [95], в условиях повышенных давлений конец кривой 4 сместится в новую точку, на нижней границе (кривой равновесия) области 7 рассматриваемой ФД, ориентированной так, как показано на Рисунке 44.

Выводы по параграфу

1. Получены значения критических параметров хлорида натрия: $T_k = 4700$ К, $p_k = 136$ МПа, $V_{\mu k} = 0.108$ м³/кмоль, $\rho_k = 540$ кг/м³, которые находятся в той же области, что и критические параметры других материалов.

2. Выполненный расчет кривых фазового равновесия впервые позволил построить базовую фазовую диаграмму хлорида натрия в широком интервале температур, с хорошим сопряжением по широкому набору областей фазовых состояний.

4.2. Фазовая диаграмма в случае значительного статического и динамического сжатия хлорида натрия

Ультракороткая длительность фемтосекундного лазерного импульса позволяет достигнуть значительной плотности мощности электромагнитного излучения, что способствует возникновению в объеме образца и на его поверхности достаточно высоких динамических давлений.

Расчеты абляционных давлений и давлений иной природы приведены выше (параграф 3.3 главы 3).

Приложенные к ионному кристаллу высокие (и очень высокие) статические давления и динамические нагрузки меняют состояние среды и обуславливают появление дополнений к базовой ФД.

Покажем ниже некоторые из этих дополнений.

Результаты этой части работы нашли отражение в публикациях [151, 176, 189, 190, 196, 197, 170].

1. При давлении десятки-сотни ГПа в ионных кристаллах может проходить структурный фазовый полиморфный В1–В2 переход [119], который должен быть отражен на фазовой диаграмме состояния [120].

В работе [121] у массивных образцов хлорида натрия авторами было рассчитано давление В1–В2 перехода, которое составляет 13.8 ГПа.

Высокое давление приводит к сжатию среды и увеличению плотности материала до ρ_d . Согласно [96] у ионных кристаллов относительное изменение объема $\Delta V/V_0$ определяется приложенным давлением p :

$$p = -K \frac{\Delta V}{V_0},$$

где K – модуль всестороннего сжатия.

Отметим, что $\Delta V/V_0$ и K зависят от p [95].

После преобразования можно получить, что

$$\rho_d = \frac{\rho_0}{1 - \frac{\Delta V}{V_0}}. \quad (4.22)$$

К примеру, при $p = 10$ ГПа, согласно [95], у хлорида натрия $\frac{\Delta V}{V_0} = 0.21$ и $\rho_d = 2740$ кг/м³.

С учетом данных [95], при $p = 13.8$ ГПа, для хлорида натрия на границе В1–В2 перехода $K = 56.5$ ГПа, $\Delta V/V_0 = 0.244$, а $\rho_d = 2865$ кг/м³.

Когда в среде происходит В1–В2 переход, меняется тип решетки и возникает скачок плотности сжатого материала ρ_d . Согласно данным [95] и проведенным расчетам возникшая после структурного перехода В2 фаза хлорида натрия имеет плотность 2960 кг/м³.

При сравнении этого значения с данными, которые можно получить по расчету параметров структурного перехода путем статического сжатия [135] (3110 кг/м³), видно, что отличие величин будет всего на 5 %.

На Рисунке 45 показана область В1–В2 перехода на ФД хлорида натрия.

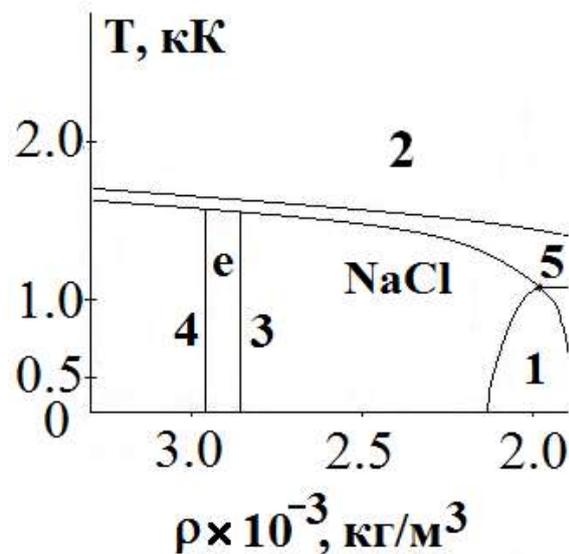


Рисунок 45 – Область В1–В2 перехода на фазовой диаграмме хлорида натрия: 1 – твердое тело, 2 – жидкость; 3 – сжатое твердое тело: В1 фаза кристалла, 4 – В2 фаза кристалла, 5 – твердое тело и жидкость; е – область В1–В2 перехода.

С ростом температуры плотность каменной соли снижается, однако давление В1–В2 перехода растет [118, 122], так что в целом плотность кристалла в области В1–В2 перехода не зависит от температуры. Поэтому на зависимости плотности среды от температуры область полиморфного фазового перехода в монокристаллах каменной соли следует ограничить прямыми, параллельными оси температур, вплоть до кривой плавления (область *e* на Рисунке 45).

2. На Рисунке 46 приведена фазовая диаграмма хлористого натрия, отражающая случай использования коротких динамических нагрузок [30, 116] для формирования твердотельных областей с высокой плотностью материала [151].

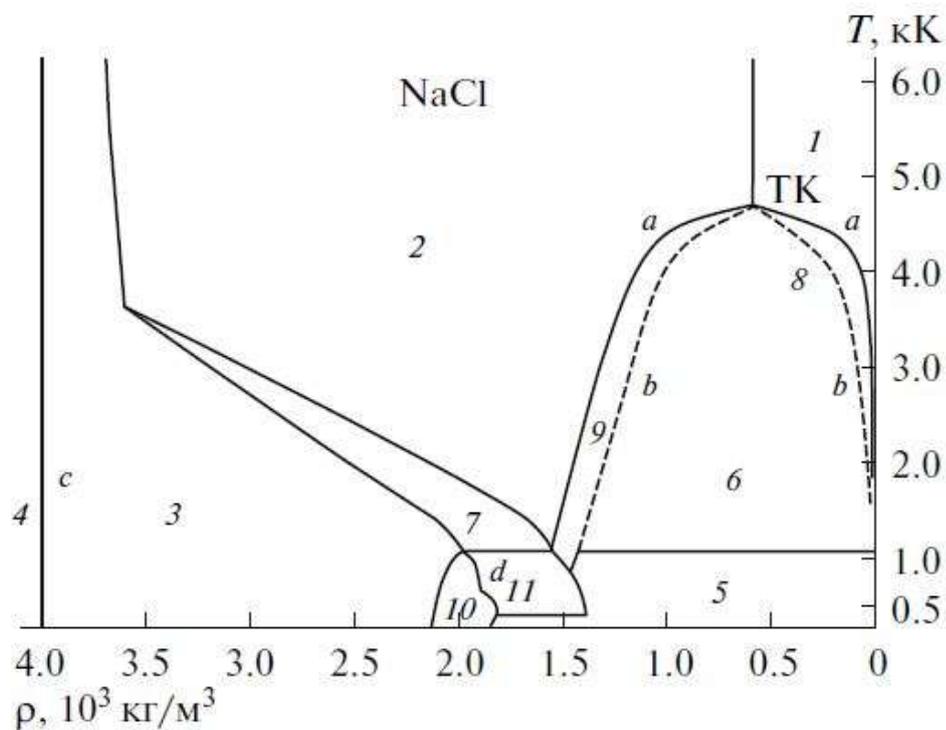


Рисунок 46 – Фазовая диаграмма хлорида натрия (когда области высокой плотности созданы за счет коротких динамических нагрузок). Области стабильного состояния (гомогенная система): 1 – газ, 2 – жидкость; 3 – сжатое твердое тело до фазового перехода; 4 – твердое тело после фазового перехода; области стабильного состояния (гетерогенная система): 5 – твердое тело и газ, 6 – жидкость и газ, 7 – твердое тело и жидкость; метастабильные состояния: 8 – переохлажденный газ, 9 – перегретая жидкость, 10 – твердое тело, 11 – твердое тело и жидкость; границы фаз: *a* – бинадаль, *b* – спинодаль; *c* – граница фазового перехода диэлектрик – металл; *d* – предел текучести; ТК – критическая точка.

При наличии приложенных к ионному кристаллу значительных динамических нагрузок, возникает очередное дополнение к базовой ФД: на Рисунке 46 (за счет этого фактора) по иному выглядит граница между областями 2 и 3.

3. При дальнейшем увеличении давления после полиморфного В1-В2 перехода при давлении порядка ТПа может быть реализован переход диэлектрик–металл [119, 126, 128, 130, 203–206]. Такой переход диэлектрик–металл, путем схлопывания запрещенной зоны, в частности, был рассмотрен, как один из важнейших механизмов, характерных для собственного пробоя мощным лазерным излучением неорганического стекла [207]. Подобный механизм может иметь место и для собственного лазерного пробоя таких материалов как плавленый кварц [159] и ионные кристаллы [119, 151].

Термодинамический расчет давления металлизации p_m , в рамках квантовомеханического подхода Левдина [208], для бесконечного кристалла хлористого натрия был сделан Поляковым и Ждановым в работе [130]; согласно их вычислениям искомая величина $p_m = 130$ ГПа. Однако это значение является сильно заниженным по мнению авторов [205]. В работе [127] для кристалла NaCl в рамках метода функционала плотности [209] было получено значение давления металлизации $p_m \approx 1$ ТПа.

По иным вычислениям, для бесконечного кристалла хлористого натрия $p_m = 1.5$ ТПа [121], а для полубесконечного кристалла (с учетом поверхности), $p_m = 0.9 - 1$ ТПа [125].

В Таблице 7 приведены итоги расчетов абляционных давлений на поверхности образца для импульсов длительностью 80 и 40 фс. По разным оценкам, в проведенных экспериментах, p_a могли достигать (0.24 – 1.30) ТПа.

Полученные высокие значения давлений представляют немалый интерес, поскольку тогда у полубесконечного кристалла может иметь место $p_a \approx p_m$, и, в таком случае, может быть реализован фазовый переход диэлектрик–металл [125, 151].

Аппроксимация данных из [129] по методике из [96] дает, что при $p \geq 100$ ГПа $\frac{\Delta V}{V_0} = 0.46$; тогда формула (4.22) показывает, что хлористый натрий при таком сжатии может иметь плотность $\rho_d = 4000 \pm 100$ кг/м³ [151].

При мегабарных давлениях плотность сжатого кристалла так велика, что на диаграмме состояния этому переходу будет соответствовать не протяженная область, а прямая линия, которая не меняет своего наклона на диаграмме в области сжатого твердого тела вплоть до возникновения жидкой фазы (линия *c* на Рисунке 46).

4. На базе фазовой диаграммы хлористого натрия, построенной для случая невысокого сжатия материала (20 – 40 ГПа) (Рисунок 44), можно построить диаграмму, отражающую характеристики среды при очень высоком статическом сжатии (1 – 10 ТПа). Подобное состояние вещества может возникать в центральных областях некоторых планет.

Общепринято, что гигантские давления в недрах газовых гигантов могут приводить к появлению металлического водорода [210].

Считая, что в центральных областях планет возникают давления величиной десятки ТПа, можно ФД хлористого натрия дополнить областью существования металлической фазы этого соединения.

При этом, свойства металлической фазы различных материалов [210] могут быть достаточно схожи.

Расчеты показывают, что в области металлической фазы, при давлении единицы–десятки ТПа, хлорид натрия может иметь плотность $\rho_m = 4500$ кг/м³ [190].

На Рисунке 47 приведена фазовая диаграмма хлористого натрия, отражающая случай появления металлической фазы, возникающей за счет за счет высокого статического сжатия.

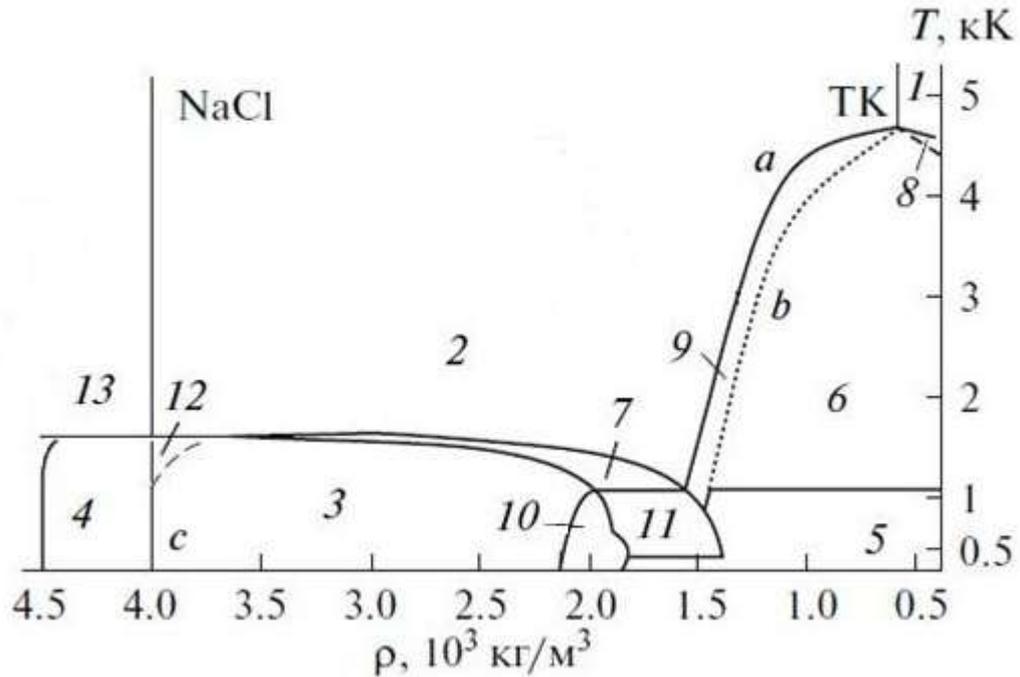


Рисунок 47 – Фазовая диаграмма хлорида натрия при наличии металлической фазы за счет высокого статического сжатия; области стабильного состояния (гомогенная система): 1 – газ, 2 – жидкость; 3 – твердое тело до фазового перехода, 4 – твердое тело после фазового перехода – атомарный металлический кристалл; области стабильного состояния (гетерогенная система): 5 – твердое тело и газ, 6 – жидкость и газ, 7 – твердое тело и жидкость; метастабильные состояния: 8 – переохлажденный газ, 9 – перегретая жидкость, 10 – твердое тело, 11 – твердое тело и жидкость, 12 – твердое тело после фазового перехода – молекулярный металлический кристалл, 13 – жидкий металл; границы фаз: a – бинадаль, b – спинадаль, c – граница фазового перехода диэлектрик–металл; ТК – критическая точка.

При давлениях единицы-десятки ТПа, кроме возникновения металлического молекулярного кристалла (область 12 на Рисунке 47), также может проходить диссоциация соединения, сопровождающаяся образованием металлического атомарного кристалла (область 4 на Рисунке 47) и последующее значительное сжатие появляющегося атомарного вещества.

В случае повышения температуры металлический хлорид натрия перейдет из твердотельного состояния в жидкость. Данный процесс будет рассмотрен в следующем параграфе этой главы.

Выводы по параграфу

1. Определено значение плотности сжатой среды, возникшей для хлорида натрия после структурного B1–B2 перехода (2960 кг/м^3), и плотности хлорида натрия, сжатого при мегабарных давлениях ($4000 \pm 100 \text{ кг/м}^3$).

2. На фазовой диаграмме хлористого натрия обозначен структурный фазовый B1–B2 переход, реализуемый в кристаллической среде при давлениях в десятки ГПа и фазовый переход диэлектрик–металл, который имеет место при давлениях в сотни ГПа.

3. На фазовой диаграмме хлорида натрия при очень высоком статическом сжатии показаны области возможного существования 1) металлического атомарного кристалла, 2) металлического молекулярного кристалла и 3) металлического хлористого натрия в жидком состоянии.

4.3. Изучение фазовых переходов и тепловых явлений на поверхности и в объеме хлорида натрия с привлечением различных фазовых траекторий, представленных на фазовой диаграмме соединения

В данной части работы внимание будет обращено на тепловые явления и фазовые переходы, которые возникают в объеме и на поверхности хлорида натрия при высоких температурах. Для всестороннего анализа будут рассмотрены фазовые траектории (ФТ) различных тепловых процессов на ФД этого ионного соединения.

ФЛИ, действуя на кристалл, инициируют [193] прогрев поверхностного слоя, фазовые переходы, развитие отрицательных давлений [158] и ТА [137, 140].

Также отметим, что длительность процесса преобразования энергии светового импульса в тепловую энергию превышает длительность ФЛИ, а потому нагрев кристалла и иные тепловые процессы в среде имеют место после ФЛИ [168, 194, 211].

Рассмотрение тепловых явлений усложняется тем, что требуется провести их анализ при временах, больших длительности короткого лазерного импульса на порядки. Именно поэтому в данном случае весьма плодотворно можно использовать ФТ, соединяющие различные точки и области ФД.

Главные результаты данной части диссертационного исследования отражены в публикациях [156, 168, 190, 194]. Дополнительные сведения по тепловым характеристикам хлорида натрия, а также тепловым процессам, протекающим в данном ионном кристалле, приведены в [212–215].

Выполненный эксперимент [65, 137] показал, что воздействие лазерного импульса сначала приводит к появлению жидкости (Рисунок 48) на поверхности хлористого натрия.

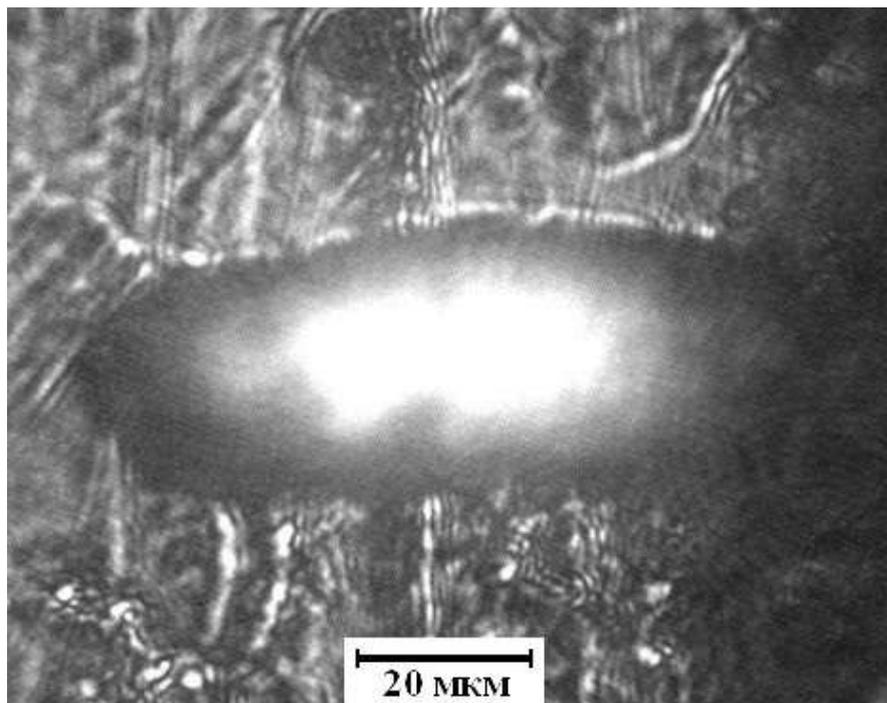


Рисунок 48 – Жидкая область, возникшая после взаимодействия фемтосекундного импульса лазерной установки с поверхностью хлористого натрия.

На следующем этапе за счет термомеханической абляции часть вещества удаляется, оставляя на поверхности кристалла кратер (Рисунок 28).

На базовой фазовой диаграмме (Рисунок 44), в соответствии с проведенным нами расчетом и анализом [108], обозначалась одна из возможных фазовых траекторий, которая отвечает возникающему в результате лазерного облучения переходу твердое тело–жидкость.

Физические характеристики и тепловые параметры хлорида натрия были взяты из [91, 92, 98]. В качестве начальной точки ФТ рассматривалась плотность кристалла при комнатной температуре ρ_0 .

Результат показан на Рисунке 49.

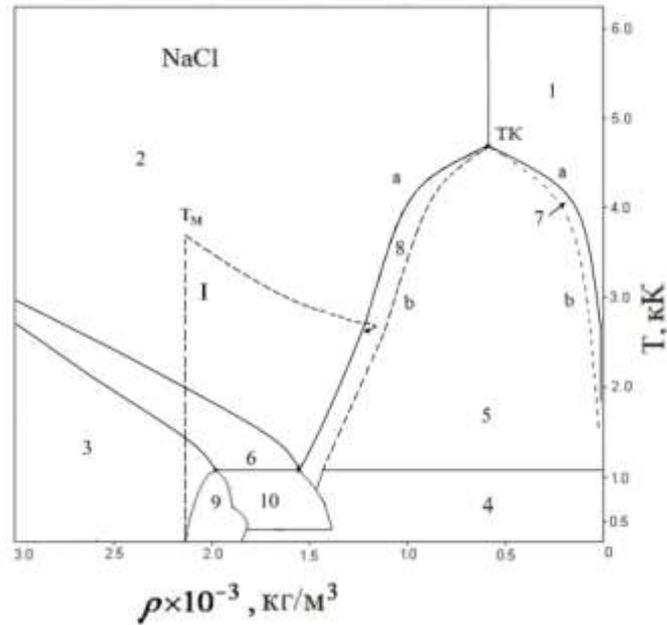


Рисунок 49 – Фазовый переход твердотельная фаза – жидкое состояние, реализуемый при воздействии на кристалл хлористого натрия высокоинтенсивного лазерного импульса и показанный на фазовой диаграмме соединения. Области стабильного состояния (гомогенная система): 1 – газ, 2 – жидкость; 3 – твердое тело; области стабильного состояния (гетерогенная система): 4 – твердое тело и газ, 5 – жидкость и газ, 6 – твердое тело и жидкость; метастабильные состояния: 7 – переохлажденный газ, 8 – перегретая жидкость, 9 – твердое тело, 10 – твердое тело и жидкость; границы фаз: а – бинодаль, б – спинопаль; ТК – критическая точка, T_m – максимальная температура нагрева; I – фазовая траектория перехода твердотельная фаза–жидкое состояние.

Использовались уравнения энергетического баланса и уравнения Эйлера, отвечающие законам сохранения массы, импульса и энергии.

Изохорический нагрев, приведенный на Рисунке 49, определялся на основании формул для теплоемкости кристалла хлорида натрия:

$$c_p = 45.97 + 16.33 \cdot 10^{-3} \cdot (T - T_0) \text{ [Дж/моль}\cdot\text{К]},$$

а также теплоемкости расплава хлорида натрия:

$$c_p = 75.6 + 11.4 \cdot 10^{-3} \cdot (T - T_{пл}) \text{ [Дж/моль}\cdot\text{К]}$$

[91, 92, 98], где T – текущее значение температуры, $T_{пл} = 1074$ К – температура плавления кристалла ($t_{пл} = 801$ °С), а $T_0 = 273$ К.

Усредненная теплоемкость (c_v), согласно [96, 98], для кристалла хлорида натрия – 19.3 Дж/моль·К, а для расплава – 58.5 Дж/моль·К.

Расчеты показали, что энерговклад в единицу объема среды, идущий на нагрев кристалла от 300 К до $T_{пл}$ и энерговклад, идущий на повышение температуры расплава до T_K , относятся друг к другу, как 1 : 6.

Согласно выполненному модельному расчету, фазовая траектория изохорического нагрева достигала у нас $T_m = 3.7$ кК (где T_m – максимальная температура нагрева). После достижения T_m , начиналась релаксация среды, ведущая к переходу фазовой траектории на бинодаль [156, 168].

Поскольку энтропия имеет на метастабильных состояниях относительный максимум, а потенциал Гиббса и свободная энергия имеют относительные минимумы [85], то изучаемый переход на бинодаль (до значения $\rho = \rho_{бин1}$, $T = T_B$), будет проходить по уравнению адиабатического процесса, согласно, в нашем случае [98], уравнению $VT^3 = \text{const}$. Решение найденного уравнения совместно с уравнением, описывающим бинодаль изучаемого ионного соединения (4.12) [156] в виде:

$$\rho_0 / T_m^3 = \rho_{бин1} / T_B^3,$$

$$M / \rho_{бин1} = \frac{a}{2RT_B} - \sqrt{\left(\frac{a}{2RT_B}\right)^2 - \frac{ab}{RT_B}},$$

(где $M = 58.44$ кг/кмоль, $R = 8.31 \cdot 10^3$ Дж/кмоль·К, $a = 4.92 \cdot 10^6$ Па·м⁶/кмоль², $b = 36.6 \cdot 10^{-3}$ м³ /кмоль [191]) позволяет определить конечную точку данной фазовой траектории на бинодали: $T_B = 3$ кК, $\rho_{бин1} = 1200$ кг/м³.

Далее от этой точки по бинодали начинается возврат к начальному состоянию $T = T_0$, и $\rho = \rho_0$.

Можно отметить следующее: если $T_m < T_K$ (Рисунок 49) и ФТ заканчивается в области перегретой жидкости (область 8 на ФД), то абляция сопровождается

выносом с поверхности капелек жидкости, а если $T_m > T_k$ и ФТ попадает в область переохлажденного газа (область 7 на ФД), то абляция приводит к появлению газовой фазы материала вблизи поверхности. Это помогает лучше понять процессы отраженные, например, в [49, 155].

Как результат объединения данных с Рисунков 47 и 49, была получена обобщенная диаграмма хлорида натрия (Рисунок 50) [190].

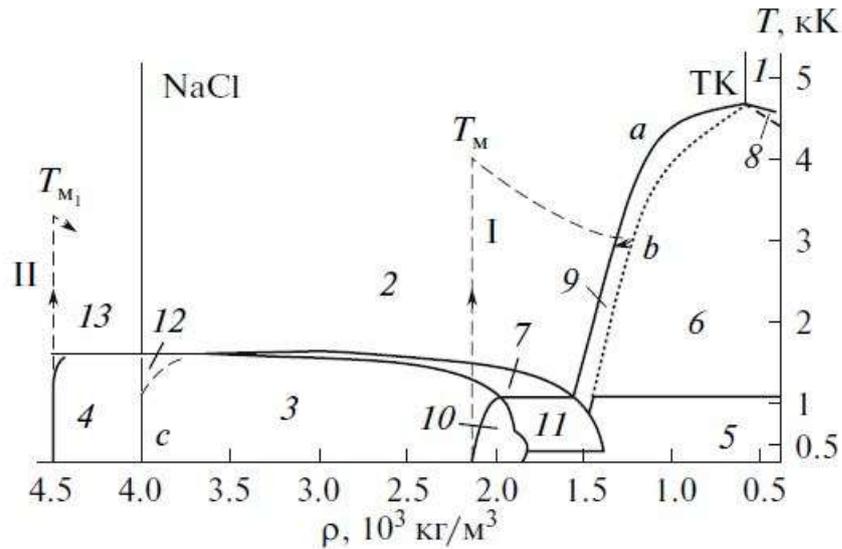


Рисунок 50 – Фазовая диаграмма хлорида натрия при наличии металлической фазы за счет статического сжатия. Области стабильного состояния (гомогенная система): 1 – газ, 2 – жидкость; 3 – твердое тело до фазового перехода, 4 – твердое тело после фазового перехода – атомарный металлический кристалл; области стабильного состояния (гетерогенная система): 5 – твердое тело и газ, 6 – жидкость и газ, 7 – твердое тело и жидкость; метастабильные состояния: 8 – переохлажденный газ, 9 – перегретая жидкость, 10 – твердое тело, 11 – твердое тело и жидкость, 12 – твердое тело после фазового перехода – молекулярный металлический кристалл, 13 – жидкий металл; границы фаз: a – бинадаль, b – спинодаль, c – граница фазового перехода диэлектрик–металл; I – траектория ультрабыстрого изохорического нагрева при $p = 0.1$ МПа (T_m – наивысшая температура для такого перехода), II – фазовая траектория изохорического прогрева для среды в области металлической фазы (T_{m1} – наивысшая точка прогрева для такого процесса); ТК – критическая точка.

Диаграмма на Рисунке 50 позволяет всесторонне рассмотреть хлористый натрий в широком интервале давлений, температур и плотностей.

При изохорическом нагреве области металлической фазы до некоторой наивысшей температуры, характерной для такого процесса (T_{M1}), фазовый переход твердое тело–жидкость будет отображаться на фазовой диаграмме соответствующей траекторией (Рисунок 50, II).

Таким образом, на основании фазовой диаграммы хлорида натрия в области достаточно высоких температур изучены возможные фазовые переходы под действием коротких интенсивных лазерных импульсов и сделаны некоторые количественные оценки рассмотренных процессов.

В завершающей части главы отметим еще следующее.

В последнее время большое внимание уделяется изучению неравновесных электронных ансамблей, которые могут возникать в результате воздействия на определенную среду ультракоротких интенсивных лазерных импульсов [113].

У ионных кристаллов, подвергнутых воздействию ФЛИ, механизмы возбуждения среды значительно отличаются от того, что имеет место в металлах.

Если в случае облучения металлов лазерным излучением происходит возбуждение и разогрев большого числа свободных электронов, которые потом передают энергию ионам, то в кристаллических средах ситуация иная.

В кристаллах концентрация свободных электронов, как правило, крайне мала [216, 217].

Передача энергии от возникающего электронного ансамбля ионам кристаллической решетки идет довольно слабо из-за более низкого коэффициента теплопроводности (κ) этих сред [95] по сравнению с металлами.

Эксперимент показывает, что теплопроводность ионных кристаллов зависит от температуры сложно: по кривой с максимумом (Рисунок 51) [95].

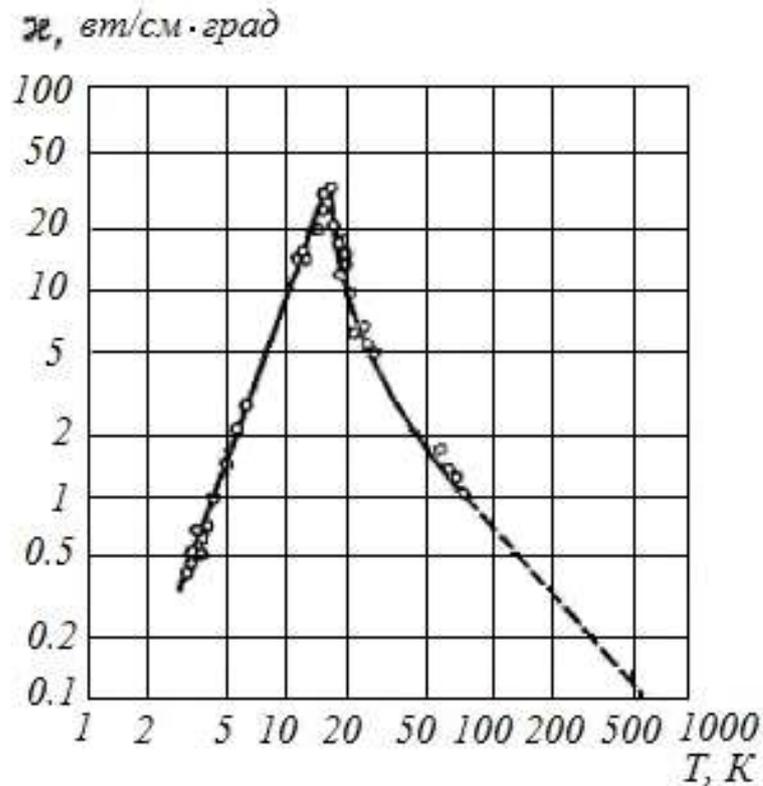


Рисунок 51 – Температурная зависимость теплопроводности кристаллов фторида натрия [95].

Согласно [219], для температур выше дебаевской (у NaCl это $T \approx 280$ К [95]) теплопроводность хлорида натрия пропорциональна $1/T$, а произведение $\kappa T = \text{const}$.

Теплопроводность чистого хлорида натрия в интервале (80 – 460) К была измерена в [218]. Выяснилось, что для $T = 300$ К, $\kappa = 6.6$ Дж/м·с·К. Для сравнения: при комнатной температуре у меди $\kappa = 380$ Дж/м·с·К [89].

Итак, за счет низкого значения теплопроводности и других особенностей кристаллической фазы, в ионных кристаллах не следует ожидать существенного роста электронного ансамбля и его ощутимого влияния на тепловые процессы в среде [113].

Выводы по параграфу

1. Фазовая диаграмма хлористого натрия, с привлечением фазовых траекторий, позволяет оценить и найти параметры различных тепловых процессов, возникающих при взаимодействии со средой лазерных импульсов фемтосекундной длительности.

2. Определены особенности фазового перехода хлорида натрия в жидкое состояние под действием коротких лазерных импульсов, а также последующий возврат расплавленной зоны к параметрам начального состояния; сделаны некоторые количественные оценки рассматриваемых тепловых процессов.

3. Изучена фазовая траектория нагрева металлической фазы хлорида натрия и перехода атомарного металлического кристалла в жидкое состояние.

4. Определена специфика теплового выноса вещества с поверхности в случае прогрева среды выше и ниже критической температуры.

Выводы по главе 4

1. Построение фазовой диаграммы и изучение фазовых траекторий позволили успешно проанализировать тепловые процессы, структурные и фазовые переходы в хлориде натрия, возникающие при облучении ионного диэлектрика ультракороткими лазерными импульсами и развитии в среде высоких давлений.

2. Получены значения критических параметров хлорида натрия: 4.7 кК, 136 МПа, $0.108 \text{ м}^3/\text{кмоль}$, 540 кг/м^3 , которые находятся в той же области, что и критические параметры других материалов.

3. Выполненный расчет кривых фазового равновесия позволил в широком интервале температур построить фазовую диаграмму хлорида натрия, на которой отражен структурный фазовый В1–В2 переход и граница фазового перехода диэлектрик–металл.

4. С использованием фазовых траекторий, определены особенности перехода хлорида натрия в жидкое состояние под действием коротких лазерных импульсов, а также последующий возврат расплавленной зоны к параметрам начального состояния; сделаны количественные оценки рассмотренных тепловых процессов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование теплофизических процессов, возникающих при воздействии фемтосекундных лазерных импульсов на хлорид натрия, проведенное в рамках диссертационной работы, позволило получить следующие результаты.

1. Впервые измерены пороги термомеханической абляции поверхности грани (100) хлорида натрия лазерными импульсами с длиной волны 800 нм и длительностью 40 ± 2 фс. Показано, что критическая напряженность электрического поля, равная 94 ± 2 МВ/см, хорошо согласуется с предсказанным значением.

2. Установлено, что для хлорида натрия зависимость порога лучевого разрушения от длительности лазерного импульса в логарифмическом масштабе может быть аппроксимирована рядом прямых с разным угловым коэффициентом. Это позволяет вычислять пороги термомеханической абляции, которая становится преобладающим механизмом разрушения при длительности лазерного импульса менее 30 пс.

3. Впервые определена зависимость глубины кратера на поверхности хлорида натрия от энергии импульсов лазерного излучения длительностью 40 фс. Для импульса с плотностью энергии 3.5 Дж/см², при размере пятна повреждения 106×53 мкм, глубина кратера достигала 1.45 мкм, что значительно превосходит тот же показатель у металлов.

4. Найдено, что высокоинтенсивное лазерное облучение влияет на молекулярный состав поверхности хлорида натрия, на которой, по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, обнаружен окисел натрия и наблюдается снижение взаимодействия натрия с другими компонентами верхних слоев ионного соединения.

5. Построена фазовая диаграмма хлорида натрия в широком интервале температур, на которой отражен структурный фазовый В1–В2 переход, а также граница фазового перехода диэлектрик–металл. Показана возможность, используя

фазовые траектории, изучить тепловые процессы, инициированные фемтосекундными лазерными импульсами.

В будущем планируется исследовать особенности теплофизических и ударных явлений при воздействии на хлорид натрия лазерных импульсов короче 40 фс, в частности, длительностью порядка 20 фс и менее.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

АСМ – атомно-силовая микроскопия.

КОР – коэффициент объемного расширения.

ЛА – лазерная абляция.

ОИВТ РАН – объединенный институт высоких температур Российской академии наук.

ОКГ – оптический квантовый генератор (лазер).

ПЛР – порог лучевого разрушения.

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

ТА – термомеханическая абляция.

ФД – фазовая диаграмма.

ФЛИ – фемтосекундные лазерные импульсы.

ФП – фазовые переходы.

ЦКП – центр коллективного пользования.

ЩГК – щелочно-галлоидные кристаллы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Макаров, Г. Н. Применение лазеров в нанотехнологии: получение наночастиц и наноструктур методами лазерной абляции и лазерной нанолитографии / Г. Н. Макаров // УФН. – 2013. – Т. 183, № 7. – С. 673–718.
2. Булгаков, А. В. Синтез наноразмерных материалов при воздействии мощных потоков энергии на вещество / А. В. Булгаков, Н. М. Булгакова, Н. Ю. Бураков, Т. Е. Итина, П. Р. Левашов, М. Е. Поварницын, К. В. Хищенко. – Новосибирск: Институт теплофизики СО РАН, 2009. – 462 с.
3. Айхлер, Ю. Лазеры. Исполнение, управление, применение / Ю. Айхлер, Г. И. Айхлер. – М.: Техносфера, 2008. – 440 с.
4. Виноградов, Б. А. Действие лазерного излучения на полимерные материалы: Научные основы и прикладные задачи. Книга 1: Полимерные материалы. Научные основы лазерного воздействия на полимерные диэлектрики / Б. А. Виноградов, К. Е. Перепелкин, Г. П. Мещерякова. – СПб.: Наука, 2006. – 379 с.
5. Делоне, Н. Б. Нелинейная ионизация атомов лазерным излучением / Н. Б. Делоне, В. П. Крайнов. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2001. – 312 с.
6. Ильинский, Ю. А. Взаимодействие электромагнитного излучения с веществом / Ю. А. Ильинский, Л. В. Келдыш. – М.: Изд-во МГУ, 1989. – 304 с.
7. Делоне, Н. Б. Взаимодействие лазерного излучения с веществом / Н. Б. Делоне. – М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1989. – 280 с.
8. Григорьянц, А. Г. Основы лазерной обработки материалов / А. Г. Григорьянц. – М.: Машиностроение, 1989. – 304 с.
9. Воздействие концентрированных потоков энергии на материалы / Под ред. Н. Н. Рыкалина. – М.: Наука, 1985. – 246 с.
10. Григорьянц, А. Г. Лазерная обработка неметаллических материалов. Лазерная техника и технология. В 7 кн. Кн. 4 / А. Г. Григорьянц, А. А. Соколов. – М.: Высшая школа, 1988. – 191 с.

11. Сверхкороткие световые импульсы / Под. ред. С. М. Шапиро. – М.: Мир, 1981. – 480 с.
12. Рэди, Дж. Действие мощного лазерного излучения / Под ред. С. И. Анисимова / Дж. Рэди. – М.: Мир, 1974. – 468 с.
13. Афонин, В. И. О критериях лазерного разрушения прозрачных твердых тел / В. И. Афонин // Известия Челябинского научного центра. – 2003, Вып. 1. – С. 21–26.
14. Адуев, Б. П. Радиационно-стимулированная импульсная проводимость щелочно-галогидных кристаллов с решеткой типа NaCl / Б. П. Адуев, Э. Д. Алукер, В. Н. Швайко, В. М. Фомченко // ФТТ. – 2001. – Т. 43, Вып. 2. – С. 246–247.
15. Смирнов, В. Н. Кинетика вспышек свечения, сопровождающих образование микроразрушений в щелочно-галогидных кристаллах при воздействии импульса излучения CO₂ лазера / В. Н. Смирнов // ЖТФ. – 1997. – Т. 67, № 8. – С. 79–82.
16. Казанцев, С. Г. Оптический пробой поверхности щелочно-галогидных кристаллов микросекундными импульсами широко апертурного CO₂-лазера / С. Г. Казанцев // Квантовая электроника. – 1995. – Т. 25, № 4. – С. 333–336.
17. Данилейко, Ю. К. Исследование объемного лазерного разрушения и рассеяния света в кристаллах и стеклах / Ю. К. Данилейко, А. А. Маненков, В. С. Нечитайло // Труды ФИАН. – 1978. – Т. 101. – С. 31–74.
18. Von der Linde, D. Breakdown threshold and plasma formation in femtosecond laser-solid interaction / D. Von der Linde, H. Schüler // J. Opt. Soc. Am. B. – 1996. – V. 13, No 1. – P. 216–222.
19. Коротеев, Н. И. Физика мощного лазерного излучения / Н. И. Коротеев, И. Л. Шумай. – М.: Наука. Гл. ред. физ-мат. лит., 1991. – 312 с.
20. Маненков, А. А. Проблемы физики взаимодействия мощного лазерного излучения с прозрачными твердыми телами в области сверхкоротких импульсов / А. А. Маненков // Квантовая электроника. – 2003. – Т. 33., № 7. – С. 639–644.

21. Воробьев, А. А. Импульсный пробой твердых диэлектриков / А. А. Воробьев, Г. А. Воробьев // Известия ТПИ. – 1958. – Т. 95. – С. 3–15.
22. Келдыш, Л. В. Ионизация в поле сильной электромагнитной волны / Л. В. Келдыш // ЖЭТФ. – 1964. – Т. 47, № 5. – С. 1945–1957.
23. Колдунов, М. Ф. Механическое разрушение прозрачных твердых тел лазерными импульсами разной длительности / М. Ф. Колдунов, А. А. Маненков, И. Л. Покотило // Квантовая электроника. – 2002. – Т. 32, № 4. – С. 335–340.
24. Колдунов, М. Ф. Взаимосвязь характеристик лазерного разрушения в статистической теории / М. Ф. Колдунов, А. А. Маненков, И. Л. Покотило // Квантовая электроника. – 2000. – Т. 30, № 7. – С. 592–596.
25. Карпенко, С. В. Об аномальном поведении поверхностных характеристик некоторых ионных кристаллов при высоких давлениях / С. В. Карпенко, А. П. Савинцев, А. И. Темроков // Доклады РАН. – 2008. – Т. 419, № 2. – С. 179–183.
26. Куликов, В. Д. Электрический пробой ионных кристаллов / В. Д. Куликов // ЖТФ. – 2009. – Т. 79, Вып. 1. – С. 60–65.
27. Зингерман, А. С. Механизм и теория пробоя твердых диэлектриков / А. С. Зингерман // УФН. – 1952. – Т. 46, Вып. 4. – С. 450–507.
28. Савинцев, А. П. Ионные диэлектрики в поле фемтосекундных лазерных импульсов / А. П. Савинцев // Физика экстремальных состояний вещества-2005 / Под ред. акад. В. Е. Фортова и др. – Черногоровка, 2005. – С. 32–34.
29. Вовченко, В. И. Абляционные и динамические характеристики лазерного воздействия на плоские мишени / В. И. Вовченко, И. К. Красюк, А. Ю. Семенов // Тр. ин-та общей физики АН СССР. – 1992. – Т. 36. – С. 129–201.
30. Канель, Г. И. Ударно-волновые явления в конденсированных средах / Г. И. Канель, С. А. Разоренов, А. В. Уткин, В. Е. Фортов. – М.: Янус-К, 1996. – 408 с.

31. Stoian, R. Temporal pulse manipulation and consequences for ultrafast laser processing of materials / R. Stoian, A. Mermillod-Blondin, S. W. Winkler, A. Rosenfeld, I. V. Hertel, M. Spyridaki, E. Koudoumas, P. Tzanetakis, C. Fotakis, I. M. Burakov, N. M. Bulgakova // *Optical Engineering*. – 2005. – V. 44, No 5. – P. 051106.
32. Bulgakova, N. M. Nonlinear hydrodynamic waves: Effect of the equation of state / N. M. Bulgakova, I. M. Burakov // *Phys. Rev. Let.* – 2004. – V. 70, No 3. – P. 036303.
33. Bulgakova, N. M. Rarefaction shock wave: Formation under short pulse laser ablation of solids / N. M. Bulgakova, I. M. Bourakov, N. A. Bulgakova // *Phys. Rev. Let.* – 2001. – V. 63. – P. 046311.
34. Stuart, B. C. Nanosecond-to-femtosecond laser-induced breakdown in dielectrics / B. C. Stuart, M. D. Feit, S. Herman, A. M. Rubenchik, B. W. Shore, M. D. Perry // *Physical Review B*. – 1996. – V. 53, No. 4. – P. 1749–1761.
35. Bulgakova, N. M. Pulsed laser ablation of solids and critical phenomena / N. M. Bulgakova, A. V. Bulgakov, I. M. Bourakov, N. A. Bulgakova // *Appl. Surf. Sci.* – 2002. – V. 197–198. – P. 41–44.
36. Колдунов, М. Ф. Термоупругий и абляционный механизм лазерного повреждения поверхности прозрачных твердых тел / М. Ф. Колдунов, А. А. Маненков, И. Л. Покотило // *Квантовая электроника*. – 1998. – Т. 28, № 3. – С. 277–281.
37. Chichkov, B. N. Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids / B. N. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F. von Alvensleben, A. Tünnermann // *Appl. Phys. A*. – 1996. – V. 63. – P. 109–115.
38. Bellouard, Y. Stress-state manipulation in fused silica via femtosecond laser irradiation / Y. Bellouard, A. Champion, B. McMillen, S. Mukherjee, R.R. Thomson, Ch. Pépin, Ph. Gillet, Ya. Cheng // *Optica*. – 2016. – V. 3, Is. 12. – P. 1285–1293.

39. Corbari, C. Femtosecond versus picosecond laser machining of nano-gratings and micro-channels in silica glass / C. Corbari, A. Champion, M. Gecevičius, M. Beresna, Y. Bellouard, P. G. Kazansky // *Optics Express*. – 2013. – V. 21, Is. 4. – P. 3946–3958.
40. Winkler, S. W. Transient response of dielectric materials exposed to ultrafast laser radiation / S. W. Winkler, I. M. Burakov, R. Stoian, N. M. Bulgakova, A. Husakou, A. Mermillod-Blondin, A. Rosenfeld, D. Ashkenasi, I. V. Hertel // *Appl. Phys. A*. – 2006. – V. 84. – P. 413–422.
41. Mao, S. S. Dynamics of femtosecond laser interactions with dielectrics / S. S. Mao, F. Quere, S. Guizard, X. Mao, R. E. Russo, G. Petite, P. Martin // *Appl. Phys.* – 2004. – V 79. – P. 1695–1709.
42. Бабин, А. А. Экспериментальное исследование воздействия субтераваттного фемтосекундного лазерного излучения на прозрачные диэлектрики при аксиальной фокусировке / А. А. Бабин, А. М. Киселев, К. И. Правденко, А. М. Сергеев, А. Н. Степанов, Е. А. Хазанов // *УФН*. – 1999. – Т. 169, Вып. 1. – С. 80–84.
43. Иванов, В. В. Поверхностная лучевая прочность оптических и лазерных стекол для пикосекундных лазерных импульсов / В. В. Иванов, Ю. А. Михайлов, В. П. Осетров, и др. // *Квантовая электроника*. – 1995. – Т. 22, № 6. – С. 589–592.
44. Bäuerle, D. *Laser Processing and Chemistry* / D. Bäuerle.– Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2000. – 649 p.
45. Иногамов, Н. А. Сверхупругость и распространение ударных волн в кристаллах / Н. А. Иногамов, В. В. Жаховский, В. А. Хохлов, В. В. Шепелев // *Письма в ЖЭТФ*. – 2011. – Т. 93, Вып. 4. – С. 245–251.
46. Wellershoff, S. S. The role of electron phonon coupling in femtosecond laser damage of metals / S. S. Wellershoff, J. Hohlfeld, J. Güdde, E. Matthias // *Appl. Phys. A*. – 1999. – V. 69. – P. S99–S107.

47. Krasnyuk I. K. Study of extreme states of matter at high energy densities and high strain rates with powerful lasers / I. K. Krasnyuk, P. P. Pashinin, A. Yu. Semenov, K. V. Khishchenko // *Laser Phys.* – 2016. – V. 26, No 9. – Art. Num. 094001.
48. Бессонов, Д. А. Исследование особенностей применения короткого и ультракороткого импульсного лазерного излучения для прецизионной микрообработки материалов. Обзор и анализ / Д. А. Бессонов, И. А. Попов, Т. Н. Соколова, Е. Л. Сурменко, Ю. В. Чеботаревский // *Вестник СГТУ.* – 2015, № 4 (81). – С. 69–76.
49. Аракелян, С. М. Исследование процессов получения наночастиц благородных металлов при лазерном воздействии на мишени в жидких средах / С. М. Аракелян, Т. Е. Итина, С. В. Кутровская, А. О. Кучерик, Л. А. Ширкин, Е. Ю. Махалова, А. Ю. Волкова, М. Е. Поварницын // *Известия Кабардино-Балкарского государственного университета.* – 2014. – Т. 4, № 3. – С. 104–108.
50. Крюков, П. Г. Фемтосекундные импульсы. Введение в новую область лазерной физики / П. Г. Крюков.– М.: ФИЗМАТЛИТ. – 2008. – 208 с.
51. Анисимов, С. И. Избранные задачи теории лазерной абляции / С. И. Анисимов, Б. С. Лукьянчук // *УФН.* – 2002. – Т. 172, № 3. – С. 301–333.
52. Ашитков, С. И. Абляция металлов и образование наноструктур под действием фемтосекундных лазерных импульсов / С. И. Ашитков, П. С. Комаров, А. В. Овчинников, Е. В. Струлёва, В. В. Жаховский, Н. А. Иногамов, М. Б. Агранат // *Квантовая электроника.* – 2014. – Т. 44, № 6. – С. 535–539.
53. Иногамов, Н. А. Абляция диэлектриков под действием коротких импульсов рентгеновских плазменных лазеров и лазеров на свободных электронах / Н. А. Иногамов, С. И. Анисимов, В. В. Жаховский, А. Ю. Фаенов, Ю. В. Петров, В. А. Хохлов, В. Е. Фортов, И. Ю. Скобелев, Ю. Като, Т. А. Пикуз, В. В. Шепелев, Ю. Фукуда, М. Танака, М. Кишимото, М. Ишино, М. Нишикино, М. Кандо, Т. Кавачи, М. Нагасоно, Н. Охаши, М. Ябаши, К. Тано, Ю. Сенда, Т. Тогаши, Т. Ишикав // *Оптический журнал.* – 2011. – Т. 78, № 8. – С. 5–15.

54. Povarnitsyn, M. E. Hydrodynamic modeling of femtosecond laser ablation of metals in vacuum and in liquid / M. E. Povarnitsyn, T. E. Itina // *Appl. Phys. A.* – 2014. – V. 117, No 1. – P. 175–178.
55. Либенсон, М. Н. Взаимодействие лазерного излучения с веществом (силовая оптика). Часть II. Лазерный нагрев и разрушение материалов: учебное пособие / Под общей редакцией В. П. Вейко / М. Н. Либенсон, Е. Б. Яковлев, Г. Д. Шандыбина. – СПб: НИУ ИТМО, 2014. – 181 с.
56. Григорянц, А. Г. Особенности взаимодействия лазерного излучения с прозрачными диэлектриками / А. Г. Григорянц, М. А. Богданова // *Наука и Образование*, № 3. – М.: Изд.-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2012. – С. 232–239.
57. Povarnitsyn, M. E. Simulation of ultrashort double pulse laser ablation / M. E. Povarnitsyn, T. E. Itina, P. R. Levashov, K. V. Khishchenko // *Appl. Surf. Sci.* – 2011. – V. 257, No 12. – P. 5168–5171.
58. Colombier, J. R. Hydrodynamic simulations of metal ablation by femtosecond laser irradiation / J. R. Colombier, P. Combis, F. Bonneau, R. Le Harzic, E. Audouard // *Phys. Rev. B.* – 2005. – V. 71. – P. 165406.
59. Булгаков, А. В. Тепловая модель импульсной лазерной абляции в условиях образования и нагрева плазмы, поглощающей излучение / А. В. Булгаков, Н. М. Булгакова // *Квантовая электроника.* – 1999. – Т. 27, № 2. – С. 154–158.
60. Бонч-Бруевич, А. М. Фотоотрыв поверхностных атомов металла / А. М. Бонч-Бруевич, Т. А. Вартамян, С. Г. Пржибельский, В. В. Хромов // *УФН.* – 1998. – Т. 168, № 8. – С. 920–923.
61. Ферсман, И. А. О механизме разрушения поверхности прозрачного диэлектрика при облучении коротким световым импульсом / И. А. Ферсман, Л. Д. Хазов // *Квантовая электроника.* – 1972. – Т. 10, № 4. – С. 25–31.
62. Grehn, M. Femtosecond-laser induced ablation of silicate glasses and the intrinsic dissociation energy / M. Grehn, Th. Seuthe, M. Höfner, N. Griga, Ch. Theiss, A. Merillod-Blondin, M. Eberstein, H. Eicher, J. Bronse // *Optical materials express.* – 2014. – V. 4, No 4. – P. 689–700.

63. Ашитков, С. И. Поведение алюминия вблизи предельной теоретической прочности в экспериментах с фемтосекундным лазерным воздействием / С. И. Ашитков, М. Б. Агранат, Г. И. Канель, П. С. Комаров, В. Е. Фортов // Письма в ЖЭТФ. – 2010. – Т. 92, Вып. 8. – С. 568–573.
64. Качурин, Г. А. Действие мощных нано- и фемтосекундных лазерных импульсов на кремниевые наноструктуры / Г. А. Качурин, С. Г. Черкова, В. А. Володин, Д. В. Марин, М. Deutschmann // Физика и техника полупроводников. – 2008. – Т. 42, Вып. 2. – С. 181–186.
65. Савинцев, А. П. Оптическое повреждение поверхности хлоридов натрия и калия фемтосекундными лазерными импульсами / А. П. Савинцев // Письма в ЖТФ. – 2008. – Т. 34, Вып. 3. – С. 66–69.
66. Ашитков, С. И. Динамика расширения поверхностного слоя мишени под действием фемтосекундных лазерных импульсов / С. И. Ашитков, А. В. Овчинников, Д. С. Ситников // Физика экстремальных состояний вещества-2006 / Под ред. акад. В. Е. Фортова и др. – Черногловка, 2006. – С. 156–157.
67. Анисимов, С. И. Разлет вещества и формирование кратера под действием ультракороткого лазерного импульса / С. И. Анисимов, В. В. Жаховский, Н. А. Иногамов, К. Нишихара, Ю. В. Петров, В. А. Хохлов // ЖЭТФ. – 2006. – Т. 130, Вып. 2(8). – С. 212–227.
68. Москалев, В. А. Теоретические основы оптико-физических исследований / В. А. Москалев. – Л.: Машиностроение, 1987. – 318 с.
69. Хамдохов, А. З. РФЭС – исследование пленок нитрида титана, сформированных электродуговым методом / А. З. Хамдохов, Р. Ш. Тешев, З. М. Хамдохов, Э. З. Хамдохов, З. Х. Калажоков, Х. Х. Калажоков // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2015, № 7. – С. 61–65.

70. Калажоков, З. Х. Расчет состава чистой поверхности бинарного сплава по данным РФЭС, полученным после контакта поверхности сплава с воздушной средой / З. Х. Калажоков, Б. С. Карамурзов, А. Г. Кочур, Л. Б. Мисакова, З. В. Карданова, Х. Х. Калажоков // Журнал структурной химии. – 2015, № 3. – С 612–618.
71. Barrie, A. An Auger and X-ray photoelectron spectroscopic study of sodium metal and sodium oxide / A. Barrie, F.J. Street // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. – 1975. – V. 7. – P. 1–4.
72. Миронов, В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии / В. Л. Миронов. – М.: Техносфера, 2005. – 144 с.
73. Рашкович, Л. Н. Атомно-силовая микроскопия процессов кристаллизации в растворе / Л. Н. Рашкович // Соросовский образовательный журнал. – 2001, № 10. – С. 102–108.
74. Ernst, F. High-Resolution Imaging and Spectrometry of Materials, Hardcover / F. Ernst, M. Rühle, 2003. – 442 p.
75. Takashi Nishino, Akiko Nozawa, Masara Kotera and Katsuhiko Nakamae In situ observation of surface deformation of polimer films by atomic force mikroskopy // Rev. Sci. Instrum. – 2000. – V. 71, No 5. – P. 2094–2094.
76. Савинцев, А. П. Хлорид натрия в поле фемтосекундных лазерных импульсов / А. П. Савинцев // Физика экстремальных состояний вещества-2006 / Под ред. акад. В. Е. Фортова и др. – Черногловка, 2006. – С. 175–177.
77. Савинцев, А. П. Расчет порогов лазерного разрушения хлорида натрия импульсами 30-50 фс / А. П. Савинцев // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2015. – Т.5, № 4. – С. 95–96.
78. Агранат, М. Б. Тераваттная фемтосекундная лазерная система на хром-форстерите / М. Б. Агранат, С. И. Ашитков, А. А. Иванов и др. // Квантовая электроника. – 2004. – Т. 34, № 6. – С. 506–508.
79. Агранат, М. Б. О механизме поглощения фемтосекундных лазерных импульсов при плавлении и абляции Si и GaAs / М. Б. Агранат, С. И. Анисимов, С. И. Ашитков, А. В. Овчинников, П. С. Кондратенко,

- Д. С. Ситников, В. Е. Фортов // Письма в ЖЭТФ. – 2006. – Т. 83, № 11. – С. 592–595.
80. Старинский, С. В. Импульсная лазерная абляция серебра, золота и их сплавов в различных средах в режимах синтеза наноструктур: автореф. дис...канд. физ.-мат. наук: 01.04.14 / С. В. Старинский. – Новосибирск, 2017. – 24 с.
81. Иногамов, Н. А. Действие ультракороткого лазерного импульса на металлы: двухтемпературная релаксация, вспенивание расплава и замораживание разрушающейся нанопены / Н. А. Иногамов, В. В. Жаховский, Ю. В. Петров, В. А. Хохлов, С. И. Ашитков, К. П. Мигдал, Д. К. Ильницкий, Ю. Н. Эмиров, П. С. Комаров, М. Б. Агранат, С. И. Анисимов, В. Е. Фортов // Оптический журнал. – 2014. – Т. 81, Вып. 5. – С. 5–26.
82. Стариков, С. В. Лазерная абляция золота: эксперимент и атомистическое моделирование / С. В. Стариков, В. В. Стегайлов, Г. Э. Норман, В. Е. Фортов, М. Ишино, М. Танака, Н. Хасегава, М. Никишкино, Т. Охба, Т. Каихори, Е. Очи, Т. Имазоно, Т. Кавачи, С. Тамотсу, Т. А. Пикуз, И. Ю. Скоболев, А. Я. Фаенов // Письма в ЖЭТФ. – 2011. – Т. 93, Вып. 11. – С. 719–725.
83. Ашитков, С. И. Динамика деформации и откольная прочность алюминия при однократном воздействии фемтосекундного лазерного импульса / С. И. Ашитков, П. С. Комаров, А. В. Овчинников, Е. В. Струлёва, М. Б. Агранат // Квантовая электроника». – 2013. – Т. 43, № 3. – С. 242–245.
84. Ломоносов, И. В. Фазовые диаграммы и термодинамические свойства металлов при высоких давлениях и температурах: дис...докт. физ.-мат. наук: 01.04.14 / И.В. Ломоносов. – Черногловка, 1999. – 178 с.
85. Ландау, Л. Д. Статистическая физика. Ч.1 / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – М.:ФИЗМАТЛИТ, 2002. – 616 с.
86. Сычев, В. В. Сложные термодинамические системы / В. В. Сычев. – М.: Энергоатомиздат, 1986. – 208 с.
87. Гершензон, Е. М. Молекулярная физика / Е. М. Гершензон, Н. Н. Малов, А. Н. Мансуров, В. С. Эткин. – М.: Просвещение, 1982. – 207 с.

88. Рид, Р. Свойства газов и жидкостей / Р. Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд. – Л.: Химия, 1982. – 592 с.
89. Таблицы физических величин / Под ред. Кикоина И.К. – М.: Атомиздат, 1976. – 1008 с.
90. Рабинович, А. В. Краткий справочник химика / А. В. Рабинович, З. Я. Хавин. – Л.: Химия, 1991. – 432 с.
91. Лидин, Р. А. Константы неорганических веществ: справочник / Р. А. Лидин, Л. Л. Андреева, В. А. Молочко / Под ред. Р.А. Лидина. – М.: Дрофа, 2008. – 685 с.
92. Термодинамические свойства неорганических веществ / Под ред. А. П. Зефирова. – М.: Атомиздат, 1965. – 233 с.
93. Стабильные и метастабильные фазовые равновесия в металлических системах / Под ред. М. Е. Дрица. – М.: Наука, 1985. – 229 с.
94. Райнз, Ф. Диаграммы фазового равновесия в металлургии / Ф. Райнз / Под ред. Б. Г. Лившица. – М.: Металлургиздат, 1960. – 367 с.
95. Воробьев, А. А. Механические и тепловые свойства щелочно-галогидных монокристаллов / А. А. Воробьев. – М.: Высш. шк., 1968. – 272 с.
96. Воробьев, А. А. Физические свойства ионных кристаллических диэлектриков. Кн. 1 / А. А. Воробьев. – Томск: изд-во Томск, ун-та, 1960. – 231 с.
97. Воробьев, А. А. Физические свойства ионных кристаллических диэлектриков. Кн. 2 / А. А. Воробьев. – Томск: изд-во Томск, ун-та, 1961. – 255 с.
98. Минченко, В. И. Ионные расплавы: упругие и калорические свойства / В. И. Минченко, В. П. Степанов. – Екатеринбург: изд-во УрО РАН, 2008. – 367 с.

99. Максимов, Е. Г. Расчеты физических свойств ионных кристаллов из первых принципов / Е. Г. Максимов, В. И. Зиненко, Н. Г. Замкова // УФН. – 2004. – Т. 174, № 11. – С. 1145–1170.
100. Замкова, Н. Г. Динамика решетки ионных кристаллов в модели «дышащих» и поляризуемых ионов / Н. Г. Замкова, В. И. Зиненко // ФТТ. – 1998. – Т. 40, № 2. – С. 350–354.
101. Розман, Г. А. Корреляции термодинамических характеристик щелочно-галлоидных кристаллов с энергией связи диполонов / Г. А. Розман // ФТТ. – 2004. – Т. 46, Вып. 2. – С. 243–244.
102. Физика щелочно-галлоидных кристаллов: Тр. II Всесоюз. Совещания. – Рига: изд-во Латвийского ун-та, 1962. – 548 с.
103. Барабошкин, А. Н. Электрокристаллизация из расплавленных солей / А. Н. Барабошкин. – М.: Наука, 1976. – 280 с.
104. Вершинин, Ю. Н. Электронно-тепловые и детонационные процессы при электрическом пробое твердых диэлектриков / Ю. Н. Вершинин. – Екатеринбург: изд-во УрО РАН, 2000. – 259 с.
105. Исаков, Ж. А. Исследование контактного плавления щелочно-галлоидных кристаллов: автореф. дис...канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Ж. А. Исаков. – Нальчик, 1975. – 19 с.
106. Знаменский, В. С. Характеристики контактного плавления при моделировании ионных систем методом молекулярной динамики с потенциалами по Полингу и Фуми-Този / В. С. Знаменский, П. А. Савинцев, П. Ф. Зильберман, А. П. Савинцев // Неорганические материалы. – Т.30, № 4. – 1994. – С. 514–516.
107. Фортов, В. Е. Я. Б. Зельдович и проблемы уравнений состояния вещества в экстремальных условиях / В. Е. Фортов, И. В. Ломоносов // УФН. – 2014. – Т. 184, № 3. – С. 231–245.
108. Povarnitsyn, V. E. Phase transitions in femtosecond laser ablation / V. E. Povarnitsyn, K. V. Khishchtnko, P. R. Levashov // Appl. Surf. Sci. – 2009. – V. 255. – P. 5120–5124.

109. Поварницын, М. Е. Моделирование абляции металлических мишеней фемтосекундными лазерными импульсами / М. Е. Поварницын, Т. Е. Итина, П. Р. Левашов, К. В. Хищенко // Физика экстремальных состояний вещества-2007 / Под ред. Фортова В. Е. и др. – Черногловка: ИПФХ РАН, 2007. – С. 16–20.
110. Povarnitsyn, M. E. Mechanisms of nanoparticle formation by ultra-short laser ablation of metals in liquid environment / M. E. Povarnitsyn, T. E. Itina, P. R. Levashov, K. V. Khishchenko // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2013. – V. 15, No. 9. – P. 3108–3114.
111. Itina T. E. Laser-based synthesis of nanoparticles: role of laser parameters and background conditions / T. E. Itina, M.E. Povarnitsyn, A. Voloshko // Proc. SPIE 8969, Synthesis and Photonics of Nanoscale Materials XI. – 2014. – Art. Num. 896905.
112. Povarnitsyn, V. E. Suppression of ablation in femtosecond double-pulse experiments / M. E. Povarnitsyn, T. E. Itina, K. V. Khishchenko, P. R. Levashov // Phys. Rev. Lett. – 2009. – V. 103. – P. 195002–195003.
113. Агранат, М. Б. Прочностные свойства расплава алюминия в условиях экстремально высоких темпов растяжения при воздействии фемтосекундных лазерных импульсов / М. Б. Агранат, С. И. Анисимов, С. И. Ашитков и др. // Письма в ЖЭТФ. – 2010. – Т. 91, Вып. 9. – С. 517–523.
114. Карабутов, А. А. Лазерный оптоакустический метод индуцирования высокоэнергетических состояний и исследования фазовых переходов в металлах при высоких давлениях / А. А. Карабутов, А. Г. Капильный, А. Ю. Ивочкин // ТВТ. – 2007. – Т. 45, Вып. 5. – С. 680–687.
115. Ивочкин, А. Ю. Высокоэнергетические состояния и фазовые переходы, индуцированные мощным лазерным импульсом при облучении импедансной границы металла / А. Ю. Ивочкин, А. Г. Капильный, А. А. Карабутов // Физика экстремальных состояний вещества-2007 / Под ред. Фортова В. Е. и др. – Черногловка, 2007. – С. 21–23.

116. Ударные волны и экстремальные состояния вещества / Под ред. В.Е. Фортова, Л. В. Альтшулера, Р. Ф. Трунина, А. М. Фунтикова. – М.: Наука, 2000. – 425 с.
117. Альтшулер, Л. В. Развитие в России динамических методов исследований высоких давлений / Л. В. Альтшулер, Р. Ф. Трунин, В. Д. Урлин, В. Е. Фортов, А. И. Фунтиков // УФН. – 1999. – Т. 169, № 3. – С. 323–344.
118. Карпенко, С. В. Реконструктивные фазовые переходы в прозрачных диэлектриках в экстремальных условиях высоких давлений и температур / С. В. Карпенко, А. И. Темроков. – Нальчик: изд-во НИИ ПМА КБНЦ РАН, 2006. – 191 с.
119. Карпенко, С. В. О возможной связи между оптическим пробоем и “металлизацией” предельно чистых прозрачных диэлектриков / С. В. Карпенко, А. П. Савинцев, А. И. Темроков // Доклады РАН. – 2003. – Т. 388, № 1. – С. 41–45.
120. Полотняк, С. Б. Численное моделирование фазового превращения В1–В2 в образце из хлорида калия КСl при деформировании в гasketке аппарата сверхвысокого давления с алмазными наковальнями / С. Б. Полотняк // Сверхтвердые материалы. – 2008, № 3. – С. 31–45.
121. Карпенко, С. В. Учет искажений поверхностной области кристалла при исследовании полиморфных превращений в наноразмерных кристаллах / С. В. Карпенко, А. П. Савинцев, А. И. Темроков // Доклады РАН. – 2006. – Т. 411, № 6. – С. 762–765.
122. Винокурский, Д. Л. Размерный и температурный эффекты полиморфных превращений в щелочно-галогидных кристаллах / Д. Л. Винокурский, С. В. Карпенко, А. Х. Кяров, А. И. Темроков // Доклады РАН. – 2001. – Т. 381, № 6. – С. 756–759.
123. Твердые тела под высоким давлением / Под ред. В. Пола, Д. Варшауэра. – М.: Мир, 1984. – 386 с.
124. Структурные фазовые переходы в кристаллах под воздействием высокого давления / Под ред. К. С. Александрова. – Новосибирск: Наука, 1982. – 140 с.

125. Карпенко, С. В. Особенности поверхностного пробоя прозрачных диэлектриков / С. В. Карпенко, А. П. Савинцев, А. И. Темроков // Поверхность. – 2004, № 2. – С. 53–57.
126. Feldman, J. L. Metallization pressure for NaCl in the B2 structure. / J.L. Feldman, В.М. Klein, M. J. Mehl // Phys. Rev. B. – 1990. – V. 42, No 5. – P. 2152–2163.
127. Таова, Т. М. Давление металлизации и оптическая прочность диэлектриков. Статистическая физика и теория поля / Т. М. Таова, А. И. Темроков. – М.: изд.-во Университета дружбы народов, 1990. – С. 75–77.
128. Boyer, L. L. About the theory of metallization some alkali - halide crystals. / L. L. Boyer, M. J. Mehl, J. L. Feldman, J. K. Hurdy, J. W. Flocken, C. Y. Fong // Phys. Rev. Lett. – 1986. – V. 57. – P. 2331–2340.
129. Liu, L.-G. Compression of Ag and phase transformation of NaCl / L.-G. Liu, W. A. Basset // J. Appl. Phys. – 1973. – V.44. – P.1475–1479.
130. Жданов, В. А. Расчет давления металлизации щелочно-галогидных кристаллов. / В. А. Жданов, В. В. Поляков // Известия ВУЗов. Физика. – 1973, № 3. – С. 48–52.
131. Кормер, С. Б. Оптические исследования свойств ударно сжатых конденсированных диэлектриков / С. Б. Кормер // УФН. – 1968. – Т. 94, № 4. – С. 641–687.
132. Ono, S. The equation of state of B2-type NaCl / S. Ono // Journal of Physics: Conference Series. – 2010. – V. 215. – P. 012196.
133. Sata, N. Pressure-volume equation of state of the high-pressure B2 phase of NaCl / N. Sata, G. Y. Shen, M. L. Rivers, S. R. Sutton // Phys. Rev. B. – 2002. – V. 65. – P. 104114.
134. Альтшулер, Л. В. Исследование галогенидов щелочных металлов при высоких давлениях и температурах ударного сжатия / Л. В. Альтшулер, М. Н. Павловский, Л. В. Кулешова, Г. В. Симаков // ФТТ. – 1963. – Т. 5, Вып. 1. – С. 279–285.

135. Bassett, W. A. Pressure-induced phase transformation in NaCl / W. A. Bassett, T. Takahashi, H.-K. Mao, J. S. Weaver // *Journal of Applied Physics*. – 1968. – V. 39, – Is. 1. – P. 319–325.
136. Гавашели, Ю. О. Изучение оптического повреждения хлорида натрия ультракороткими лазерными импульсами / Ю. О. Гавашели, П. С. Комаров, С. И. Ашитков, А. П. Савинцев // *Письма в ЖТФ*. – 2016. – Т. 42, Вып. 11. – С. 27–32.
137. Гавашели, Ю. О. Исследование области разрушения хлорида натрия фемтосекундным лазером / Ю. О. Гавашели, П. С. Комаров, С. И. Ашитков, А. П. Савинцев, М. Б. Агранат // *Доклады РАН*. – 2016. – Т. 471, № 5. – С. 531–532.
138. Савинцев, А. П. Анализ поверхностного слоя кратера термомеханической абляции хлорида натрия / А. П. Савинцев, Ю. О. Гавашели, З. Х. Калажоков, Х. Х. Калажоков // *Известия Кабардино-Балкарского государственного университета*. – 2016. – Т. 6, № 4. – С. 8–12.
139. Савинцев, А. П. Анализ порогов оптического повреждения поверхности хлоридов калия и натрия фемтосекундными лазерными импульсами / А. П. Савинцев, Ю. О. Гавашели // *Доклады РАН*. – 2017. – Т. 476, № 5. – С. 509–511.
140. Savintsev, A. P. Determination of thermo-mechanical ablation thresholds to sodium chloride when irradiated by femtosecond laser pulses / A. P. Savintsev, Y. O. Gavasheli // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2018. – V. 946. – Art. Num. 012006.
141. Лазарев, Ю. Ф. Начала программирования в среде MatLAB: учебное пособие / Ю. Ф. Лазарев. – Кемерово: изд-во НТУУ "КПИ", 2003. – 424 с.
142. Терёхин, В. В. Моделирование в системе MATLAB: учебное пособие / В. В. Терёхин. – Новокузнецк: изд-во «Кузбассвузиздат», 2004. – 376 с.
143. Поршневу, С. В. MATLAB 7. Основы работы и программирования: учебник / С. В. Поршневу. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2006. – 320 с.

144. Алексеев, Е. Р. MATLAB 7. Самоучитель / Е. Р. Алексеев, О. В. Чеснокова. – М.: ИТ Пресс, 2006. – 464 с.
145. Дьяконов, В. П. MATLAB. Полный самоучитель / В. П. Дьяконов. – М.: ДМК Пресс, 2012. – 768 с.
146. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия: учебно-метод. пособие. – Кемерово: изд-во Кемеровского ун-та, 2004. – 47 с.
147. Осьмушко, И. С. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия твёрдых тел: теория и практика: учебное пособие / И. С. Осьмушко, В. И. Вовна, В. В. Короченцев. – Владивосток: изд-во Дальневосточного ун-та, 2010. – 42 с.
148. Николичев, Д. Е. Анализ твердотельных гетеронаносистем методом РФЭС: учебно-метод. пособие / Д. Е. Николичев, А. В. Боряков, С. И. Суродин, Р. Н. Крюков. – Н. Новгород: изд-во Нижегородского ун-та, 2013. – 50 с.
149. Handbooks of Monochromatic XPS Spectra. – V. 1. – 1999. Print: XPS International, Inc.
150. Wagner, C. D. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy / C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, G. E. Muilenberg. – 1979. Print: Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minn. 55344.
151. Савинцев, А. П. Фазовая диаграмма хлорида натрия при высоких давлениях, создаваемых в кристаллах короткими лазерными импульсами / А. П. Савинцев, Ю. О. Гавашели // Доклады РАН. – 2012. – Т. 445, № 4. – С. 396–397.
152. Савинцев, А. П. Изучение области лучевого разрушения, возникающего при воздействии на поверхность хлорида натрия лазерных импульсов длительностью 40 фс / А. П. Савинцев, Ю. О. Гавашели, А. А. Дышеков // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2018. – Т. 8, № 1. – С. 14–20.
153. Савинцев, А. П. Экспериментальное изучение разрушения хлорида натрия короткими лазерными импульсами / А. П. Савинцев, Ю.О. Гавашели //

- Тез. докл. 12 Рос. симп. Атомистическое моделирование, теория и эксперимент. – М.: ОИВТ РАН. – 2015. – С. 21.
154. Gavasheli, Yu. O. Analysis of ablation pressures created laser pulses / Yu. O. Gavasheli, A. P. Savintsev, D. Sh. Gavasheli // Abs. XXXI Int. conf. «Equation of State for Matter», Nalchik: KBSU. – 2016. – P. 254.
155. Liu, J. M. Simple technique for measurements of pulsed Gaussian-beam spot size / J. M. Liu // Optics Letters. – 1982. – V. 7, Is. 5. – P. 196–198.
156. Савинцев, А.П. Изучение фазовых траекторий, возникающих при облучении хлорида натрия короткими лазерными импульсами / А.П. Савинцев, Ю.О. Гавашели // Доклады РАН. – 2013. – Т. 452, № 4. – С. 379–381.
157. Зайдель, А. Н. Ошибки измерений физических величин / А. Н. Зайдель. – Л.: Наука, 1974. – 108 с.
158. Савинцев, А. П. Электрофизические и теплофизические процессы и явления при лазерном воздействии на твердые диэлектрики: автореф. дис...док. физ.-мат. наук: 01.04.14 / А. П. Савинцев. – М., 2009. – 40 с.
159. Savintsev, A. P. Study of breakdown mechanism of fused quartz by focused laser beam / A. P. Savintsev, D. Sh. Gavasheli, Yu. O. Gavasheli // Physics of Extreme States of Matter-2011. – Chernogolovka, 2011. – P. 43–44.
160. Savintsev, A. P. Study of breakdown mechanism of optically transparent dielectrics by focused laser beams / A. P. Savintsev, Yu. O. Gavasheli // Physics of Extreme States of Matter-2012. – Chernogolovka, 2012. – P. 104–105.
161. Савинцев, А. П. Изучение механизмов пробоя хлорида натрия в сильных электрических и лазерных полях / А. П. Савинцев, Ю. О. Гавашели, А. Х. Кяров // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2014. – Т. 4, № 1. – С. 72–75.
162. Савинцев, А. П. Разрушение плавленого кварца при засветке образцов интенсивным импульсным лазерным излучением / А. П. Савинцев, Ю. О. Гавашели // Мат. VI Межд. научно-технической конф. «Микро- и нанотехнологии в электронике». Нальчик: КБГУ, 2014. – С. 164–166.

163. Гавашели, Д. Ш. Моделирование лазерного нагрева кристаллического диэлектрика / Д. Ш. Гавашели, Ю. О. Гавашели, А. П. Савинцев // *Мат. III Межд. научно-технической конф. «Микро- и нанотехнологии в электронике»*. Нальчик: КБГУ, 2010. – С. 157–159.
164. Савинцев, А. П. Изучение механизмов пробоя прозрачных твердых тел наносекундными лазерными импульсами / А. П. Савинцев, Д. Ш. Гавашели, Ю. О. Гавашели // *Тез. докл. 8 Всерос. симпозиума «Проблемы физики ультракоротких процессов в неравновесных средах»*. – М.: ОИВТ РАН, 2010. – С. 19.
165. Savintsev, A. P. Destructions by Laser Beams of Ionic Crystals and Glasses / A. P. Savintsev, D. Sh. Gavasheli, Yu. O. Gavasheli // *Physics of Extreme States of Matter-2010 – Chernogolovka, 2010*. – P. 143–145.
166. Келдыш, Л. В. Кинетическая теория ударной ионизации в полупроводниках / Л. В. Келдыш // *ЖЭТФ*. – 1959. – Т. 37, № 3. – С. 713–727.
167. Gavasheli, D. Sh. Research of Avalanche Ionization in Fused Quartz / D. Sh. Gavasheli, Yu. O. Gavasheli, A. P. Savintsev // *Abs. XXVI Int. conf. «Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter»*. – Chernogolovka, 2011. – P. 40–41.
168. Savintsev, A. P. Studies of the phase diagram of sodium chloride at high temperatures and pressures produced by femtosecond laser pulses / A. P. Savintsev, Yu. O. Gavasheli // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2015. – V. 653. – P. 012011.
169. Savintsev, A. P. Radiation Resistance of Sodium Chloride for Short Laser Pulses / A. P. Savintsev, Yu. O. Gavasheli // *Physics of Extreme States of Matter-2013*. – М.: «Granica», 2013. – P. 36–37.
170. Savintsev, A. P. Dependency Analysis Radiation Resistance of Sodium Chloride on the Ultrashort Laser Pulse Duration / A. P. Savintsev, Yu. O. Gavasheli // *Abs. XXVIII Int. conf. «Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter»*. – М.: «Granica», 2013. – P. 34–35.

171. Gavasheli ,Yu. O. Evaluation of Sodium Chloride Damage Threshold Laser Pulses Nanosecond and Picosecond / Yu. O. Gavasheli, A. P. Savintsev, D. Sh. Gavasheli, // Abs. XXX Int. Conf. «Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter». – Nalchik: KBSU, 2015. – P. 44–45.
172. Савинцев, А. П. Пороги пробоя щелочно-галогидных кристаллов и стекла под действием наносекундных импульсов / А. П. Савинцев// Физика экстремальных состояний вещества-2005 / Под ред. акад. В. Е. Фортова и др. – Черногоровка, 2005.– С. 34–36.
173. Savintsev, A. P. Mechanism of breakdown of optically transparent dielectrics by laser beams / A. P. Savintsev, Yu. O. Gavasheli // Abs. XXVII Int. conf. «Equation of State for Matter». – Chernogolovka, 2012. – P. 109.
174. Savintsev, A. P. Study of the thermomechanical ablation crater on the sodium chloride surface / A. P. Savintsev, Yu. O. Gavasheli // Abs. XXXIII Int. conf. «Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter». – М.: IHED RAS, 2018. – P. 275.
175. Савинцев, А. П. Изучение характера разрушения хлорида натрия для коротких лазерных импульсов / А. П. Савинцев, Ю. О. Гавашели // Тез. докл. 11 Всерос. симп. Проблемы физики ультракоротких процессов в сильнонеравновесных средах. – М.: ОИВТ РАН. – 2013. – С. 16–17.
176. Gavasheli, Yu. O. Determination of surface pressure in sodium chloride under laser irradiation / Yu. O. Gavasheli, A. P. Savintsev // Abs. XXIX Int. conf. «Equation of State for Matter». – М.: «Granica», 2014. – P.127–128.
177. Savintsev, A. P. Calculate the Pressure of Laser Pulses on the Surface of Sodium Chloride / A. P. Savintsev, Yu. O. Gavasheli // Abs. XXX Int. conf. «Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter». Nalchik: KBSU, 2015. – P. 43–44.
178. Savintsev, A. P. Determination of thermo-mechanical ablation thresholds to sodium chloride when irradiated by short laser pulses / A. P. Savintsev, Yu. O. Gavasheli // Abs. XXXII Int. conf. «Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter». Nalchik: KBSU, 2017. – P. 46.

179. Савинцев, А. П. Расчет абляционных давлений, приводящих к разрушению ионных кристаллов в поле лазерного излучения / А. П. Савинцев // Мат. Межд. научной конференции «Наука и образование: фундаментальные основы, технологии, инновации». Ч. 5. – Оренбург: ОГУ, 2010. – С. 335–339.
180. Savintsev, A. P. X-ray photoelectron spectroscopy studies of the sodium chloride surface after laser exposure / A. P. Savintsev, Yu. O. Gavasheli, Z. Kh. Kalazhokov, Kh. Kh. Kalazhokov // Journal of Physics: Conference Series. – 2016. – V.774. – Art. Num. 012118.
181. Savintsev, A. P. X-ray photoelectron spectroscopy in research of sodium chloride after laser effects / A. P. Savintsev, Yu. O. Gavasheli, Z. Kh. Kalazhokov, Kh. Kh. Kalazhokov // Abs. XXXI Int. conf. «Equation of State for Matter». Nalchik: KBSU, 2016. – P. 253.
182. Gavasheli, Yu. O. X-ray photoelectron spectroscopy studies of the crystalline samples after laser exposure / Yu. O. Gavasheli, A. P. Savintsev, Kh. Kh. Kalazhokov, Z. Kh. Kalazhokov, D. Sh. Gavasheli // Abs. XXXII Int. conf. «Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter». Nalchik: KBSU, 2017. – P. 82–83.
183. Seyama, H. Bonding-state characterization of the constituent elements of silicate minerals by X-ray photoelectron spectroscopy / H. Seyama, M. Soma // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1985, No 81. – P. 485–495.
184. Hammond, J. S. The application of x-ray photo-electron spectroscopy to a study of interfacial composition in corrosion-induced paint de-adhesion / J. S. Hammond, J. W. Holubka, J. E. Devries, R. A. Duckie // Corros. Sci. – 1981. – V. 21. – P. 239–253.
185. Башарин, А. Ю. Особенности лазерного пробоя хлорида калия / А.Ю. Башарин, А. П. Савинцев // Тез. докл. 17 Межд. конф. “Уравнения состояния вещества“. – Черноголовка: ИПХФ РАН, 2002. – С. 109.
186. Башарин, А. Ю. Характер лазерной искры вблизи поверхности хлорида калия, стекла и кварца / А. Ю. Башарин, А. П. Савинцев, М. А. Турчанинов //

- Тез. докл. XX Межд. конф. “Воздействие интенсивных потоков энергии на вещество“. – Черногоровка: ИПХФ РАН, 2005. – С. 30–31.
187. Gavasheli, Yu. O. X-RAY photoelectron spectroscopy in research of potassium bromide after laser treatment / Yu. O. Gavasheli, A. P. Savintsev, Z. Kh. Kalazhokov, Kh. Kh. Kalazhokov // Abs. XXXIII Int. conf. «Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter». – М.: IHED RAS, 2018. – P. 276.
188. Savintsev, A. P. Study of the potassium bromide surface after laser effects using x-ray photoelectron spectroscopy / A. P. Savintsev, Yu. O. Gavasheli, Z. Kh. Kalazhokov, Kh. Kh. Kalazhokov // Journal of Physics: Conference Series.– 2019. – V.1147. – Art. Num. 012072.
189. Савинцев, А. П. Высокотемпературная фазовая диаграмма хлорида натрия / А.П. Савинцев // Письма в ЖТФ. – 2011. – Т. 37, Вып. 21. – С. 82–86.
190. Савинцев, А. П. Анализ фазовой диаграммы хлорида натрия при возникновении фазового перехода диэлектрик–металл, в случае высокого сжатия / А. П. Савинцев, Гавашели Ю. О. // Доклады РАН. – 2014. – Т. 458, № 2. – С. 153–154.
191. Гавашели, Ю. О. Расчет кривой фазового равновесия на диаграмме состояния хлорида натрия по уравнению Ван-дер-Ваальса и Бертелло / Ю. О. Гавашели, А. П. Савинцев // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2011. – Т.1. – № 3. – С. 33–37.
192. Гавашели, Ю. О. Расчет кривой фазового равновесия на диаграмме состояния каменной соли / Ю. О. Гавашели, А. П. Савинцев // Мат. IV Межд. научно- технической конф. «Микро- и нанотехнологии в электронике». Нальчик: КБГУ, 2011. – С. 55–59.
193. Савинцев, А. П. Анализ высокотемпературной фазовой диаграммы хлористого натрия / А. П. Савинцев, Ю. О. Гавашели // Тр. II Межд. междисцип. симп. «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы». – Ростов н/Д: изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН, 2012. – С. 185–187.

194. Гавашели, Ю. О. Особенности перехода хлорида натрия в жидкофазное состояние под действием лазерного излучения / Ю. О. Гавашели, А. П. Савинцев // Тр. III Межд. междисцип. симп. «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы». – Ростов н/Д: изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН, 2013. – С. 189–191.
195. Савинцев, А. П. Изучение высокотемпературной фазовой диаграммы хлорида натрия / А. П. Савинцев, Ю. О. Гавашели // Мат. XIV Российск. конф. (с межд. участием) по теплофизическим свойствам веществ. Т. 2. – Казань: изд-во «Отечество», 2014. – С. 95–96.
196. Савинцев, А. П. Оценка влияния высоких давлений на монокристаллы каменной соли / А. П. Савинцев, Ю. О. Гавашели // Тез. докл. 9 Всерос. симп. Проблемы физики ультракоротких процессов в сильнонеравновесных средах. – М.: ОИВТ РАН, 2011. – С. 18–19.
197. Савинцев, А. П. Расчет высоких давлений, создаваемых в кристаллах каменной соли ультракороткими лазерными импульсами / А. П. Савинцев, Ю. О. Гавашели // Тез. докл. 10 Всерос. симп. Проблемы физики ультракоротких процессов в сильнонеравновесных средах. – М.: ОИВТ РАН, 2012. – С. 15.
198. Gavasheli, Yu. O. Calculation of phase equilibrium curve in the phase diagram of sodium chloride at temperatures below the critical / Yu. O. Gavasheli, A. P. Savintsev // Abs. XXVII Int. conf. «Equation of State for Matter». – Chernogolovka, 2012. – P. 40–41.
199. Gavasheli, Yu. O. On the Thermal Characteristics of Ionic Crystals at Action of Femtosecond Laser Pulses / Yu. O. Gavasheli, A. P. Savintsev // Abs. XXVIII Int. conf. «Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter». – М.: «Granica», 2013. – P. 35.
200. Скрипов, В. П. Метастабильная жидкость / В. П. Скрипов. – М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит, 1972. – 312 с.
201. Сивухин, Д. В. Общий курс физики: Термодинамика и молекулярная физика / Д. В. Сивухин. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. – 544 с.

202. Таманга, П. А. Спинодаль жидкой фазы по обобщенному уравнению Бертелло / П. А. Таманга, М. М. Мартынюк, Н. Ю. Кравченко // Вестник РУДН, серия Физика. – 2001. – Т. 9., Вып. 1. – С. 56–58.
203. Твердые тела в условиях давлений и температур земных недр / Под ред. Жаркова В. Е. – М.: Наука, 1964. – 220 с.
204. Степанов, Г. Л. Сверхпроводимость NaCl при высоком давлении. / Г. Л. Степанов, Г. Н. Яковлев, Т. В. Валянская // Письма в ЖЭТФ. – 1979. – Т. 29. – С. 460–465.
205. Ухов, В. Ф. Электронно-статистическая теория металлов и ионных кристаллов / В. Ф. Ухов, Р. М. Кобелева, Г. В. Дедков, А. И. Темроков. – М.: Наука, 1982. – 160 с.
206. Цидильковский, И. М. Металлизация халькогенидов ртути в условиях сверхвысокого давления / И. М. Цидильковский, В. В. Щенников, Н. Г. Глузман // ФТТ. – 1982. – Т. 24, Вып. 9. – С. 2658–2663.
207. Глебов, Л. Б. Новые представления о собственном оптическом пробое прозрачных диэлектриков / Л. Б. Глебов, О. М. Ефимов, М. Н. Либенсон и др. // Доклады АН СССР. – 1986. – Т. 287, № 5. – С. 1114–1118.
208. Lovdin, P. O. A Theoretical Investigation into Some Properties of Ionic Crystals / P. O. Lovdin. – Uppsala, 1948. – 250 p.
209. Карпенко, С. В. Построение корректных межчастичных потенциалов в рамках метода функционала плотности / С. В. Карпенко, А. Х. Кяров, Ю. О. Пахунова, А. П. Савинцев // Физика экстремальных состояний вещества-2008. / Под ред. акад. В. Е. Фортова и др. – Черногоровка, 2008. – С. 40–42.
210. Каган, Ю. Уравнение состояния металлической фазы водорода / Ю. Каган, В. В. Пушкарев, А. Холас // ЖЭТФ. – 1977. – Т. 73, Вып. 3. – С. 967–987.
211. Савинцев, А. П. Модель разрушения поверхности ионных кристаллов фемтосекундными лазерными импульсами / А. П. Савинцев // Тез. докл. 7 Всерос. симп. «Проблемы физики ультракоротких процессов в неравновесных средах». – Черногоровка, 2009. – С. 25.

212. Savintsev, A. P. Consideration of processes of heat exchange in ionic crystals / A. P. Savintsev, Yu. O. Gavasheli // *Physics of Extreme States of Matter-2014*. – М.: «Granica», 2014. – P. 133–134.
213. Gavasheli, Yu. O. Calculation of Heat Flows in Sodium Chloride / Yu. O. Gavasheli, D. Sh. Gavasheli, A. P. Savintsev // *Abs. XXVI Int. conf. «Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter»*. – Chernogolovka, 2011. – P. 39–40.
214. Savintsev, A. P. Investigation Parameters 2T-State into Sodium Chloride / A. P. Savintsev, Yu. O. Gavasheli, D. Sh. Gavasheli // *Abs. XXVI Int. conf. «Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter»*. – Chernogolovka, 2011. – P. 38–39.
215. Savintsev, A. P. The question of high-electronic ensemble in ionic crystals / A. P. Savintsev, Yu. O. Gavasheli // *Abs. XXIX Int. conf. «Equation of State for Matter»*. – М.: «Granica», 2014. – P. 126–127.
216. Воробьев, Г. А. Диэлектрические свойства электроизоляционных материалов / Г. А. Воробьев. – Томск: изд-во ТГУ, 1984. – 127 с.
217. Воробьев, Г. А. Свойства диэлектриков / Г. А. Воробьев. – Томск: изд-во ТУСУР, 2002. – 127 с.
218. Девяткова, Е. Д. Теплопроводность пластически деформированных монокристаллов NaCl / Е. Д. Девяткова, И. А. Смирнов // *ФТТ*. – 1963. – Т. 5, Вып. 7. – С.2032–2035.
219. Carthy Kathryn, A. Mc. Thermal Conductivity of Eight Halide Crystals in the Temperature Range 220°K to 390°K / A. Mc. Carthy Kathryn, S. J. Ballard Stanley // *J. Appl. Phys.* – 1960. – V. 31. – P. 1410–1413.