



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΩΝ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Διερεύνηση της σχέσης μεταξύ του ρυθμού φωτοαποδόμησης και της πυκνότητας ενέργειας κατά την κατεργασία αφαίρεσης υλικού με δέσμη Laser με τη μέθοδο της Μοριακής Δυναμικής

ΕΜΜΑΝΟΥΗΛ ΣΙΔΕΡΗΣ

Επιβλέπων: Δημήτριος Ε. Μανωλάκος
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Μάρτιος 2016

Η σελίδα αυτή είναι σκόπιμα λευκή.

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερος τον επιβλέποντα Καθηγητή μου Δρ. Δημήτριο Μανωλάκο, Καθηγητή του Τομέα Τεχνολογίας των Κατεργασιών της Σχολής Μηχανολόγων Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου (Ε.Μ.Π.), για την εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπό μου, αναθέτοντάς μου τη μελέτη και διεκπεραίωση της διπλωματικής αυτής εργασίας, αλλά και για τις πολύτιμες και ουσιαστικές συμβουλές του.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υποψήφιο Διδάκτορα Νικόλαο Κάρκαλο για την επικοινωνιακή συνεργασία και τις σημαντικές συμβουλές του κατά τη διάρκεια της εκπόνησής της εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου και τους φίλους μου, που ήταν δίπλα μου καθ' όλη τη διάρκεια της μελέτης.

Περίληψη

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στον Τομέα Τεχνολογίας των Κατεργασιών της σχολής Μηχανολόγων Μηχανικών του Ε.Μ.Π. Πρωταρχικός στόχος της εργασίας είναι η διερεύνηση της σχέσης μεταξύ του ρυθμού φωτοαποδόμησης και της πυκνότητας/ροής ενέργειας κατά την αφαίρεση υλικού με υπερβραχείς παλμούς laser, μέσω της μεθόδου της Μοριακής Δυναμικής. Το μοντέλο Μοριακής Δυναμικής που χρησιμοποιήθηκε, είναι σε γλώσσα MATLAB και είχε ήδη αναπτυχθεί σε προηγούμενη εργασία [1]. Στις προσομοιώσεις, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων περιγράφονται από το δυναμικό Morse, όπου ως μέγιστη απόσταση υπολογισμού αλληλεπιδράσεων έχουν ληφθεί τα 10Å. Ως υλικό χρησιμοποιήθηκε το Al (Παράμετροι για το δυναμικό Morse από [77]) με κρυσταλλικό πλέγμα FCC κατά τις κατευθύνσεις x, y και z. Στα άκρα του δοκιμίου κατά τους x και y άξονες εφαρμόστηκαν περιοδικές συνοριακές συνθήκες, ενώ στην πίσω επιφάνεια του δοκιμίου εφαρμόστηκαν ανακλώμενες συνοριακές συνθήκες. Έλαβαν χώρα προσομοιώσεις με τρεις διαφορετικούς όγκους προσομοίωσης 20x20x20, 25x25x25 και 30x30x30 σειρών ατόμων, με τον μεγαλύτερο να αποτελείται από 27000 άτομα. Καταρχάς, διερευνάται η σχέση μεταξύ βάθους αποδόμησης και συνόλου αποδομημένων σωματιδίων συναρτήσει της ροής ενέργειας για παλμό 200fs και συνολική διάρκεια προσομοίωσης 400fs. Όσον αφορά το βάθος αποδόμησης, για ροές πολύ κοντά στο κατώφλι αποδόμησης, παρατηρούνται σταθερές τιμές. Για μεγαλύτερες ροές, το βάθος αποδόμησης αυξάνεται λογαριθμικά. Στη συνέχεια, μελετήθηκε η επίδραση του όγκου προσομοίωσης, όπου αύξηση του όγκου, οδηγεί σε μικρή μείωση του κατωφλιού ροής και σε μικρή αύξηση του βάθους αποδόμησης. Για ροές πολύ κοντά στο κατώφλι αποδόμησης, αύξηση του όγκου, προκαλεί την αποδόμηση περισσότερων ατόμων, κάτι που μπορεί να σχετίζεται με τη μείωση του κατωφλιού αποδόμησης. Για ένα εύρος τιμών ροής ενέργειας, ο συνολικός αριθμός αποδομημένων ατόμων είναι ανεξάρτητος του όγκου προσομοίωσης και αυξάνεται με επιταχυνόμενο ρυθμό. Παρόλα αυτά, επηρεάζεται πολύ πριν τα αποδομημένα άτομα φτάσουν τον συνολικό αριθμό ατόμων του δοκιμίου τον οποίο πλησιάζει ασυμπτωτικά. Τέλος, μελετήθηκε η επίδραση της διάρκειας παλμού, όπου έλαβαν χώρα επιπλέον προσομοιώσεις με παλμούς διάρκειας 50fs και 100fs. Όπως παρατηρήθηκε, μείωση της διάρκειας παλμού προκαλεί αύξηση του βάθους αποδόμησης και των αποδομημένων ατόμων, η οποία γίνεται ακόμη μεγαλύτερη για μεγαλύτερες ροές ενέργειας.

Abstract

“Investigation of the correlation between ablation rate and laser fluence in material removal via laser beam using the Molecular Dynamics method”

This diploma thesis was devised in the section of Manufacturing Technology of National Technical University of Athens. The primary aim of this study is to investigate the correlation between ablation depth of Al and laser fluence for femtosecond pulses, using Molecular Dynamics (MD) simulation. The MD model used in this study was realized through MATLAB and was already developed in a previous study [1]. The interactions between atoms of the system were governed by the Morse potential where a cutoff distance of 10\AA was used and parameters for Al were taken from [77]. The modeled material was simulated by face-centered cubic (FCC) lattice in the x, y, and z directions. Periodic boundary conditions were applied in the x and y directions in order to simulate infinite medium and reflective boundary conditions were applied in the back surface. Three different simulated volumes are investigated with dimensions $20\times 20\times 20$, $25\times 25\times 25$ and $30\times 30\times 30$ atomic layers in x, y and z directions. The largest volume is composed of 27000 atoms. At first, the fluence dependence of total ablated particles and ablation depth is analyzed for a 200fs pulse and total simulation time of 400fs. As of the ablation depth, two different regimes are observed. For fluences very close to ablation threshold, the ablation depth is measured as constant. For higher fluences, the ablation depth is increased logarithmically. The effect of simulation volume is also investigated, where increasing volume causes a slight decrease in the ablation threshold and a slight increase in ablation depth. Total number of ablated atoms is also affected by simulation volume. For fluence very close to ablation threshold, larger volume causes more atoms to be ablated. This might be relevant with the ablation threshold decrease. For a range of slightly higher fluences the total number of ablated atoms is irrelevant of simulation volume and grows with increasing rate. However, it is affected much sooner than number of ablated atoms reach total simulation atoms number, causing an asymptotic approach over it. The effect of pulse duration was finally investigated and additional simulations of 50fs and 100fs took place. An increase in ablation depth and total ablated particles is observed for decreasing pulse duration, which becomes more pronounced for higher fluences.

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες	3
Περίληψη.....	4
1 Εισαγωγή.....	9
2 Laser και αλληλεπίδραση με την ύλη	11
2.1 Γενικά για τη φωτοαποδόμηση με laser	11
2.2 Εφαρμογές των laser στις κατεργασίες.....	12
2.3 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των κατεργασιών με χρήση laser	14
2.4 Αλληλεπίδραση laser-ύλης. Θεωρία και μηχανισμοί αφαίρεσης υλικού	15
2.4.1 Θερμική επίδραση στο υλικό	16
2.4.2 Αλλαγές φάσεων	17
2.4.3 Το διθερμοκρασιακό μοντέλο (TTM).....	18
2.4.4 Τήξη και ατμοποίηση του υλικού	20
2.4.5 Θερμικά επηρεασμένη ζώνη (HAZ)	24
2.4.6 Κύρια μοντέλα αποδόμησης	24
2.4.7 Μηχανισμοί απομάκρυνσης υλικού	26
2.5 Πειραματικά δεδομένα αποδόμησης μετάλλων και Si	31
2.6 Πειραματικά δεδομένα αποδόμησης κεραμικών	35
3 Προσομοίωση φωτοαποδόμησης με H/Y.....	37
3.1 Γενικά για τις προσομοιώσεις με H/Y	37
3.2 Η μέθοδος της Μοριακής Δυναμικής	39

3.2.1	Συνοριακές συνθήκες.....	40
3.2.2	Εξισώσεις δυναμικού ενέργειας.....	42
3.2.3	Υπολογισμός αλληλεπιδράσεων.....	48
3.2.4	Οι αλγόριθμοι Verlet και Leapfrog Verlet.....	49
3.3	Χρήση μεθόδων μοριακής δυναμικής για τη μελέτη των μηχανισμών αφαίρεσης υλικού.....	50
3.4	Χρήση μεθόδων μοριακής δυναμικής για βελτιστοποίηση των χαρακτηριστικών κατεργασίας.....	63
4	Περιγραφή υπολογιστικού κώδικα.....	68
4.1	Γενική περιγραφή κώδικα προσομοίωσης MATLAB.....	68
4.2	Προετοιμασία συστήματος.....	70
4.3	Εξισορρόπηση συστήματος.....	71
4.4	Προσομοίωση φόρτισης και εξαγωγή αποτελεσμάτων.....	73
5	Αποτελέσματα – Συζήτηση.....	78
5.1	Εισαγωγή δεδομένων στον κώδικα.....	78
5.2	Αποτελέσματα προσομοιώσεων.....	81
5.2.1	Αποτελέσματα με το δοκίμιο των 8000 ατόμων.....	81
5.2.2	Επίδραση του μεγέθους του δοκιμίου.....	86
5.2.3	Επίδραση της διάρκειας παλμού.....	90
5.3	Γενικά συμπεράσματα.....	93
5.4	Προτάσεις για μελλοντική έρευνα.....	94
	Βιβλιογραφία.....	95

Η σελίδα αυτή είναι σκόπιμα λευκή.

1

Εισαγωγή

Η χρήση των laser βρίσκεται στο επίκεντρο της καθημερινότητας της σύγχρονης κοινωνίας, με χιλιάδες εφαρμογές σε διάφορους τομείς όπως στην ιατρική, στην έρευνα, σε ηλεκτρονικές συσκευές, σε στρατιωτικές εφαρμογές κ.α. Μεταξύ των άλλων, τα laser βρίσκουν εδώ και καιρό, εφαρμογή και στον τομέα των κατεργασιών. Οι κατεργασίες των υλικών αποτελούν έναν πολύ σημαντικό τομέα της τεχνολογίας. Τα τελευταία κυρίως χρόνια, πέραν των συνεχώς αυξανόμενων απαιτήσεων για υψηλής ποιότητας κατασκευές, τίθεται και το ζήτημα της κατεργασίας σε ολοένα και μικρότερη κλίμακα (μικροκατεργασίες) για εφαρμογές σε διάφορους τεχνολογικούς τομείς όπως ιατρικά εξαρτήματα, συστήματα επικοινωνίας, εξαρτήματα Η/Υ, αεροδιαστημική κλπ. Η χρήση των laser παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα σε σχέση με άλλες μεθόδους κατεργασίας σε αυτούς τους τομείς και κυρίως η χρήση laser μικρής διάρκειας παλμού όπως τα femtosecond lasers.

Ένα από τα βασικά χαρακτηριστικά του laser που πρέπει να είναι γνωστά για την επίτευξη μιας μικροκατεργασίας με υψηλή ακρίβεια, είναι η ικανότητα αφαίρεσης υλικού, που έχει άμεση σχέση με τον μηχανισμό που προκαλεί την αφαίρεση του υλικού. Η ικανότητα αφαίρεσης υλικού από μια δέσμη laser, καθώς και οι κύριοι μηχανισμοί που την προκαλούν, αποτελούν σημαντικό κομμάτι της έρευνας σε αυτούς τους τομείς εδώ και καιρό. Η έρευνα αυτή, τις τελευταίες δύο δεκαετίες, δεν περιορίζεται μόνο σε πειραματικές και θεωρητικές μελέτες, αλλά και σε προσομοίωση του φαινομένου με Η/Υ.

Η παρούσα εργασία αφορά κυρίως παλμικά laser και έχει δύο στόχους. Ο ένας είναι η σύνοψη των κυριότερων μελετών, πειραματικών αλλά και προσομοιώσεων με Η/Υ, πάνω στην ικανότητα αφαίρεσης υλικών από παλμούς laser, συναρτήσει της ενέργειας της δέσμης, αλλά και γενικότερα στους κύριους μηχανισμούς που προκαλούν την εκτόξευση υλικού. Ο δεύτερος, είναι η διερεύνηση διαφόρων παραμέτρων σχετικές με την φωτοαποδόμηση με laser με βάση τις αντίστοιχες μελέτες που προαναφέρθηκαν, με προσομοίωση Η/Υ, μέσω

κώδικα που έχει ήδη αναπτυχθεί σε παλαιότερες εργασίες του τομέα κατεργασιών της σχολής μηχανολόγων μηχανικών του Ε.Μ.Π.

Στο κεφάλαιο 2, γίνεται καταρχάς μια συνοπτική αναφορά στη χρησιμότητα των laser στις κατεργασίες και στα βασικά πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα που παρουσιάζουν σε σχέση με άλλες μεθόδους κατεργασιών. Στη συνέχεια, παρουσιάζεται η θεωρία και γίνεται συνοπτική αναφορά των βασικών μηχανισμών αφαίρεσης υλικού που έχουν παρατηρηθεί σε διάφορες μελέτες και για διαφορετικές διάρκειες παλμού. Στο τέλος του κεφαλαίου, γίνεται αναφορά των κυριότερων πειραματικών μελετών που έχουν γίνει τα τελευταία χρόνια και αφορούν τη σχέση του βάθους αποδόμησης, αλλά και της ποιότητας κατεργασίας, συναρτήσει της ενέργειας της δέσμης, αλλά και της διάρκειας του παλμού.

Στο κεφάλαιο 3, συζητείται καταρχάς η ανάγκη της χρήσης H/Y για προσομοίωση του φαινομένου της φωτοαποδόμησης και γίνεται συνοπτική αναφορά στα βασικά χαρακτηριστικά της μεθόδου της μοριακής δυναμικής. Στη συνέχεια, παρουσιάζονται οι κυριότερες μελέτες προσομοίωσης με H/Y που αφορούν την φωτοαποδόμηση laser, πρώτα με στόχο τη διερεύνηση των μηχανισμών της εκτόξευσης υλικού και εν συνεχεία της ικανότητας αφαίρεσης υλικού και των χαρακτηριστικών από άποψη κατεργασίας.

Στο κεφάλαιο 4, γίνεται μια συνοπτική αναφορά στον κώδικα που χρησιμοποιείται και αναλύονται οι διάφορες παράμετροί του.

Στο κεφάλαιο 5 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις προσομοιώσεις και γίνεται σύγκριση με δεδομένα που συζητήθηκαν στα προηγούμενα κεφάλαια.

2

Laser και αλληλεπίδραση με την ύλη

2.1 Γενικά για τη φωτοαποδόμηση με laser

Φωτοαποδόμηση με laser (Laser Ablation) είναι η διαδικασία της αφαίρεσης υλικού από ένα στερεό, μέσω της ακτινοβολήσής με μια δέσμη laser. Επειδή γι' αυτό το σκοπό συνήθως χρησιμοποιούνται παλμικά lasers, επικρατεί ο όρος *παλμική φωτοαποδόμηση με laser* (Pulsed Laser Ablation, PLA), χωρίς όμως να αποκλείεται η χρήση laser συνεχούς κύματος. Παρότι οι απαιτούμενες θεωρητικές ιδέες αναπτύχθηκαν τη δεκαετία του 1950 με την εμφάνιση του maser (Microwave Amplification by Stimulation Emission of Radiation), προδρόμου του γνωστού laser, η απαρχή της φωτοαποδόμησης θεωρείται ότι ξεκίνησε με τη δημοσίευση του Maimon και την επίδειξη του πρώτου οπτικού maser. Μεταξύ των πρώτων πειραμάτων που χρησιμοποιούσαν τις νέες έντονες πηγές ακτινοβολίας, ήταν αυτές που περιελάμβαναν την αλληλεπίδραση με διάφορα στερεά, οδηγώντας στην εκτόξευση σωματιδίων. Η πρώτη αρχειοθετημένη απόπειρα φωτοαποδόμησης έγινε σε μια συνδιάσκεψη στο πανεπιστήμιο του Maryland τον Ιούνιο του 1962 με τίτλο "Optical Micromission Stimulated by a Ruby Maser" από τους Breech και Cross, όπου ένα laser ρουμπινιού χρησιμοποιήθηκε για την εξάτμιση ύλης από επιφάνειες διάφορων στερεών [5]. Μέχρι το 1964, δεκάδες δημοσιεύσεις ανέλυν τα πρώτα πειράματα της αποδόμησης με laser.

Κατά τη δεκαετία του 70, υπήρξε εκτεταμένη χρήση των laser για τη μελέτη διάφορων υλικών, καθώς και πιο λεπτομερείς μελέτες στη φυσική της φωτοαποδόμησης. Μεγάλο μέρος της έρευνας υποβοηθήθηκε από την ανάπτυξη στην τεχνολογία των laser την ίδια περίοδο. Η αυξημένη αξιοπιστία και σταθερότητα των εμπορικών laser, κυρίως των Q-switched YAG lasers, οδήγησε στην ανάπτυξη της τεχνολογίας των λεπτών υμενίων, ενώ πρόοδο γνώρισαν οι διαγνωστικές μέθοδοι του σύννεφου πλάσματος και η ανάπτυξη θεωρητικών μοντέλων.

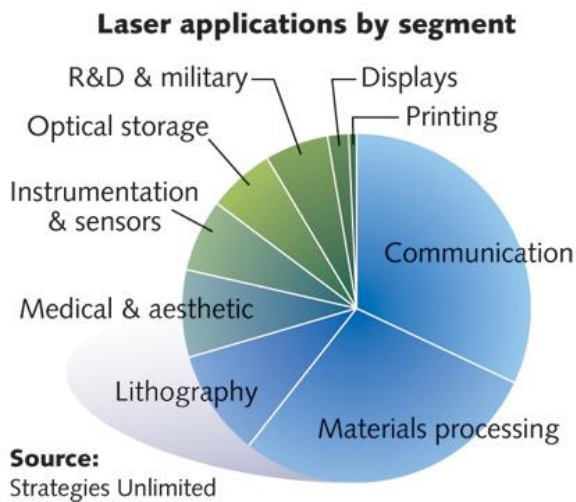
Εκρηκτική αύξηση παρουσίασαν οι βιβλιογραφικές αναφορές τη δεκαετία του 80, και κυρίως στο δεύτερο μισό. Η πρόοδος της τεχνολογίας των laser συνεχίστηκε με την ανάπτυξη

των excimer laser. Τα picosecond lasers έγιναν κοινά, ενώ πρωτοεμφανίστηκαν τα femtosecond lasers. Η φωτοαποδόμηση έγινε απαραίτητη για την περαιτέρω ανάπτυξη των λεπτών υμενίων και της επιστήμης των υλικών γενικότερα.

2.2 Εφαρμογές των laser στις κατεργασίες

Τα laser, βρίσκουν συνεχώς αυξημένη χρήση στις μεθόδους παραγωγής όπως στη χύτευση, στη μορφοποίηση, στις συγκολλήσεις και στις κατεργασίες αποβολής υλικού όπως

π.χ. η διάτρηση. Στο σχήμα 2.2, παρουσιάζεται σύγκριση μεταξύ των μεθόδων παραγωγής μέσω laser και των συμβατικών μεθόδων παραγωγής για διάφορες κατηγορίες υλικών.



Σχήμα 2.1 Χρήση των laser σε διάφορους τομείς της καθημερινότητας [S1].

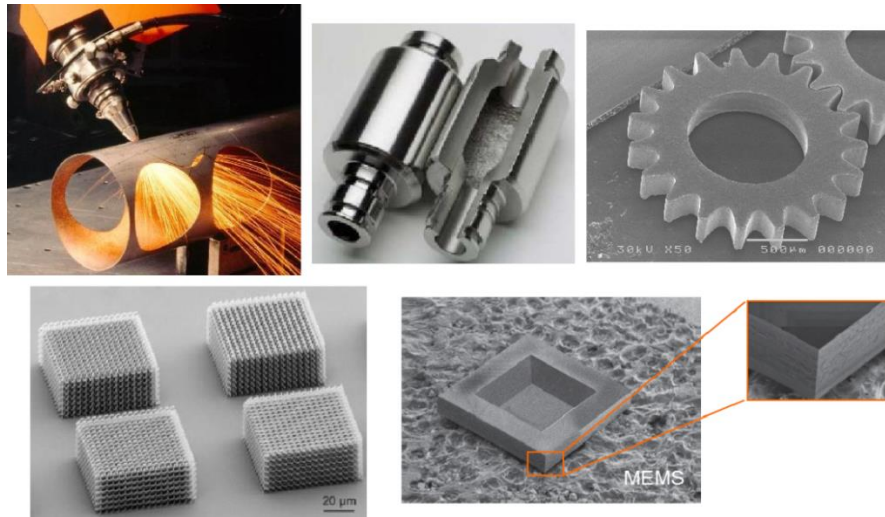
Material	Conventional manufacturing				Laser manufacturing		
	Casting	Forming	Joining	Machining	Forming	Joining	Machining
Metals	E	E	E	E	G	G	E
Ceramics	P	G	P	P	G	P	E
Polymers	G	E	P	P	G	P	G
Composites	P	G	P	P	P	P	G

E: Excellent, G: Good, P: Poor

Σχήμα 2.2 Αξιολόγηση των συμβατικών μεθόδων παραγωγής για διάφορες κατηγορίες υλικών και σύγκριση με χρήση laser για αντίστοιχες διαδικασίες. E: τέλεια, G: καλή, P: κακή αξιολόγηση. [4]

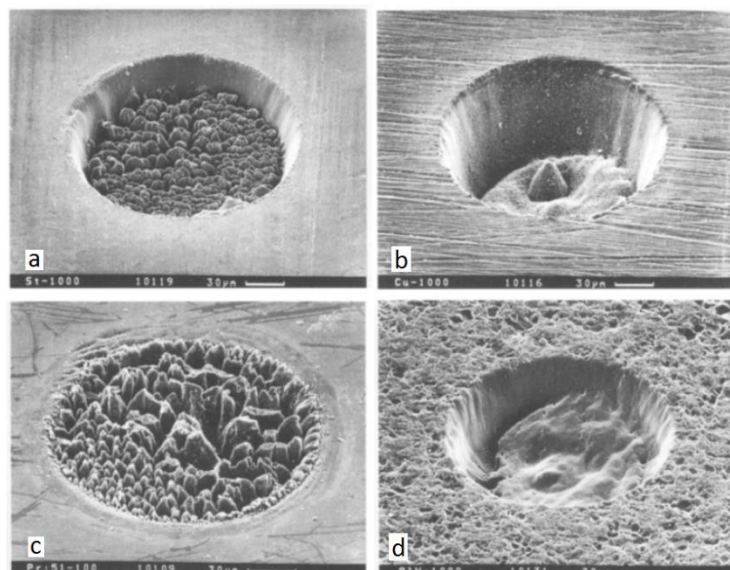
Εκτός από αυτές τις εφαρμογές, τα laser χρησιμοποιούνται και για διάφορες διεργασίες που προκαλούν μορφολογικές ή δομικές μεταβολές σε επιφάνειες και λεπτά υμένια όπως αναθέρμανση, σκλήρυνση, στίλβωση, επανακρυστάλλωση και δημιουργία κραμάτων. Η χρήση laser είναι σε θέση να προσφέρει κατεργασίες υψηλής ποιότητας και ακρίβειας. Η

μικροκατεργασία υλικών με laser είναι μια ευρέως διαδεδομένη μέθοδος που αξιοποιείται σε πολλούς τεχνολογικούς τομείς. Χρησιμοποιείται ως εναλλακτικός τρόπος κατεργασίας αντί των κλασικών μηχανικών ή άλλων μεθόδων κατεργασιών, κυρίως στην κατασκευή μικροπροϊόντων υψηλής τεχνολογίας για μικροηλεκτρονικές, ιατρικές και βιοτεχνολογικές εφαρμογές, μικροηλεκτρομηχανικά συστήματα (MEMS) και τηλεπικοινωνίες.



Σχήμα 2.3 Διάφορες κατασκευές για χρήση σε τεχνολογικούς τομείς που δημιουργήθηκαν μέσω κατεργασιών με laser.

Τα παλμικά laser είναι προτιμώμενα σε περιπτώσεις που απαιτούνται υψηλοί ρυθμοί θέρμανσης και περιορισμένη περιοχή επίδρασης της ενέργειας της δέσμης. Στην παρούσα εργασία θα ασχοληθούμε κυρίως με την αφαίρεση υλικού μέσω φωτοαποδόμησης που αφορά τις κατεργασίες/μικροκατεργασίες υλικού και πιο συγκεκριμένα την αφαίρεση υλικού από παλμικό laser.



Σχήμα 2.4 Οπές με χρήση παλμικού femtosecond laser (250fs, 390nm, $2.5\text{J}/\text{cm}^2$). a) 1000 παλμοί σε ασάλι, b) 1000 παλμοί σε Cu, c) 100 παλμοί σε Si, d) 1000 παλμοί σε κεραμικό στόχο AlN [10].

2.3 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των κατεργασιών με χρήση laser

Σημαντικό χαρακτηριστικό στις κατεργασίες με laser, είναι η πολύ μικρή χωρική και χρονική επίδραση της ακτινοβολίας που προσφέρει υψηλούς ρυθμούς θέρμανσης/ψύξης και μικρές περιοχές θερμικής επίδρασης στο υλικό. Σαν αποτέλεσμα, η χρήση laser προσφέρει τα παρακάτω πλεονεκτήματα σε σχέση με τις συμβατικές κατεργασίες:

- Επίτευξη γεωμετριών και διαστάσεων που είναι δύσκολο να επιτευχθούν με συμβατικό τρόπο (π.χ. οπή με διάμετρο της τάξης μεγέθους εκατοστών του χιλιοστού δεν μπορούν να πραγματοποιηθούν συμβατικά).
- Οι φυσικές ιδιότητες υλικών, όπως η σκληρότητα, η αντοχή, η θερμική αγωγιμότητα κλπ. πιθανόν να περιορίζουν τις εναλλακτικές λύσεις κατεργασιών που χωρίς τη χρήση laser θα ήταν οικονομικά μη εφικτές.
- Επίτευξη των τεχνικών προδιαγραφών ενός προϊόντος που περιλαμβάνουν περιορισμούς σχετικά με τις διαστάσεις (ανοχές) και την ποιότητα επιφάνειας, αλλά και άλλων χαρακτηριστικών ποιότητας, όπως έλλειψη ρωγμών και παραμορφώσεων.
- Ταχύτητα παραγωγής, καθώς η χρήση laser είναι μια μέθοδος που μπορεί να αυτοματοποιηθεί και να μειώσει το χρόνο παραγωγής ενός προϊόντος.
- Αντίθετα με τα συμβατικά εργαλεία, η ακτίνα του laser δεν παρουσιάζει καμία φθορά και αν τα χαρακτηριστικά της ελέγχονται καταλλήλως, εγγύεται σταθερές συνθήκες κατεργασίας.

Ταυτόχρονα, οι κατεργασίες με laser παρουσιάζουν και αρκετά μειονεκτήματα τα οποία περιορίζουν τη χρήση τους σε εξειδικευμένες εφαρμογές. Τα κυριότερα από αυτά είναι:

- Το κόστος του εξοπλισμού είναι υψηλό και σε πολλές περιπτώσεις απαιτείται υψηλή κατανάλωση ενέργειας.

- Συχνά, κατά τη διάτρηση, παρουσιάζονται διαφορές στις διαμέτρους σε διάφορα σημεία της οπής (Tapering).
- Υπάρχουν περιορισμοί στην ακρίβεια του βάθους της κατεργασίας, πχ τυφλές οπές με συγκεκριμένο όριο βάθους είναι δύσκολο να επιτευχθούν με μεγάλη ακρίβεια.
- Υπάρχουν περιορισμοί σχετικά με τα μεγέθη των τεμαχίων (πχ για διάνοιξη οπής, πάχη άνω των 50mm συνήθως είναι απαγορευτικά)
- Υπάρχει μειωμένη απόδοση σε περιπτώσεις υλικών με υψηλή ανακλαστικότητα.
- Σε κάποιες περιπτώσεις υλικών (πχ πλαστικά), υπάρχει πιθανότητα εκπομπής επικίνδυνων αερίων λόγω της αλληλεπίδρασης με τη δέσμη.

2.4 Αλληλεπίδραση laser-ύλης. Θεωρία και μηχανισμοί αφαίρεσης υλικού

Μια από τις σημαντικότερες παραμέτρους ενός παλμικού laser, είναι ο χρόνος κατά τον οποίο επιδρά στο υλικό ένας παλμός του. Ο χρόνος αυτός μπορεί να είναι της τάξης των microseconds (10^{-3} s), nanoseconds (10^{-6} s), picoseconds (10^{-9} s) ή femtoseconds (10^{-12} s). Τα τελευταία χρόνια έχουν κάνει την εμφάνισή τους και attosecond (10^{-15}) lasers. Διάρκειες παλμού κάποιων δεκάδων picosecond ή μικρότερες χαρακτηρίζονται ως *υπερβραχείς παλμοί* (Ultrashort Pulses).

Στα παρακάτω, ακολουθούνται κάποιες θεωρητικές προσεγγίσεις του φαινομένου της αλληλεπίδρασης laser – ύλης, που έχουν προκύψει μέσω πολλών παραδοχών και απλουστεύσεων, κατά κύριο λόγο εξαιτίας της ανάγκης της βιομηχανίας για εύρεση των διάφορων ποσοτικών χαρακτηριστικών της φωτοαποδόμησης. Πρέπει να διευκρινιστεί, ότι οι ακριβείς μηχανισμοί της αποδόμησης αυτής καθαυτής, λόγω της πολύ μεγάλης ταχύτητας της διαδικασίας, είναι δύσκολο να μελετηθούν πειραματικά και αποτελούν ενεργό πεδίο έρευνας. Οι μηχανισμοί αφαίρεσης υλικού, που παρουσιάζονται στη συνέχεια, αποτελούν μια συνόψιση των κυριότερων μηχανισμών που έχουν παρατηρηθεί στη βιβλιογραφία από άποψη πειραμάτων, αλλά και προσομοιώσεων με H/Y (που θα αναλυθεί περαιτέρω στο κεφάλαιο 3). Οι παλμοί μεγαλύτερης διάρκειας, ns και άνω, έχουν μελετηθεί εκτενέστερα πειραματικά, αφενός επειδή βρίσκονται πιο κοντά στις χρονικές κλίμακες των ανθρωπίνων αισθήσεων και

αφετέρου επειδή χρησιμοποιούνται για περισσότερο καιρό στη βιομηχανία. Από την άλλη πλευρά, μέσω προσομοιώσεων με H/Y, έχουν μελετηθεί κυρίως οι υπερβραχείς παλμοί. Αυτό συμβαίνει επειδή η χρονική τους κλίμακα βρίσκεται πιο κοντά στα φαινόμενα που επηρεάζουν την αποδόμηση μικροσκοπικά (και πρέπει έτσι κι αλλιώς σε αυτή την κλίμακα να μελετηθεί το φαινόμενο), αλλά και λόγω του περιορισμού που θέτουν οι δυνατότητες των H/Y στο μέγεθος των δοκιμίων σε συνδυασμό με τους χρόνους, που μπορούν να προσομοιώσουν.

Η ακτινοβολία laser αποτελείται από ηλεκτρομαγνητικά κύματα, τα οποία συνδέονται με ηλεκτρικά, \mathbf{E} και μαγνητικά, \mathbf{H} πεδία. Όταν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία προσπίπτει στην επιφάνεια ενός υλικού, λαμβάνουν χώρα φαινόμενα όπως ανάκλαση, διάθλαση, απορρόφηση, σκέδαση και διάδοση της ακτινοβολίας. Στην περίπτωση της φωτοαποδόμησης, απασχολεί κυρίως η απορρόφηση της δέσμης laser. Η απορρόφηση της δέσμης μπορεί να εξηγηθεί ως αλληλεπίδραση μεταξύ της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και των ηλεκτρονίων του υλικού, γιατί τα σωματίδια του πυρήνα λόγω της αδράνειάς τους, δεν μπορούν να ακολουθήσουν το ταχέως ταλαντωμένο ηλεκτρομαγνητικό πεδίο του laser. Έτσι, πολύ γρήγορα μετά την επίδραση της δέσμης, η θερμοκρασία των ηλεκτρονίων αυξάνεται, όχι όμως και η θερμοκρασία του υλικού, καθώς απαιτείται κάποιος χρόνος για τη μεταφορά της ενέργειας στο κρυσταλλικό πλέγμα. Για παράδειγμα στα μέταλλα, η ακτινοβολία απορροφάται σχεδόν αποκλειστικά από τα ελεύθερα ηλεκτρόνια και η ενέργεια της γίνεται θερμική ενέργεια των ηλεκτρονίων σε χρόνο μεταξύ 10fs και 1ps. Το διάστημα όμως που απαιτείται για μεταφορά της θερμότητας στο πλέγμα είναι της τάξης των 1-100ps. Ο χαρακτηριστικός αυτός χρόνος τ_{e-ph} , ονομάζεται *χρόνος χαλάρωσης ηλεκτρονίου – φωνονίου* (Electron - Phonon Relaxation Time) [6].

2.4.1 Θερμική επίδραση στο υλικό

Προσωρινά, γίνεται η παραδοχή ότι ο ρυθμός θερμικής χαλάρωσης, είναι πολύ γρήγορος σε σχέση με το ρυθμό που προσδίδεται ενέργεια στο υλικό. Δηλαδή θεωρείται ότι οι θερμοκρασίες ηλεκτρονίων και πλέγματος εξισορροπούνται άμεσα. Κάτι τέτοιο συμβαίνει συνήθως για μεγάλες διάρκειες παλμού. Σε αυτή την περίπτωση, η επίδραση του laser στο υλικό είναι καθαρά θερμική. Δηλαδή οι λεπτομερείς μηχανισμοί διέγερσης μπορούν να αμεληθούν και η δέσμη του laser να θεωρηθεί ως μια *πηγή θερμότητας*. Σε πρώτη φάση θεωρείται ότι η ενέργεια που προσδίδει το laser στο υλικό είναι αρκετά μικρή ώστε να μην προκαλέσει τήξη. Θεωρώντας ακίνητο το υλικό, η θερμότητα μεταφέρεται μέσω αγωγής με τη σχέση:

$$\rho(T)c_p(T)\frac{\partial T(\mathbf{x}, t)}{\partial t} - \nabla[\kappa(T)\nabla T(\mathbf{x}, t)] = Q(\mathbf{x}, t) \quad (2.1)$$

όπου Q η πηγή θερμότητας. Η πυκνότητα ρ , η ειδική θερμότητα c_p και η θερμική αγωγιμότητα κ συνδέονται μεταξύ τους με τη σχέση:

$$D_T(T) = \frac{\kappa}{\rho c_p} \quad (2.2)$$

όπου D_T η θερμική διαχυτικότητα του υλικού. Αν υποτεθεί ότι το υλικό απορροφά εξ ολοκλήρου την ακτινοβολία και τη μετατρέπει σε θερμότητα, ο όρος Q μπορεί να γραφτεί ως:

$$Q(\mathbf{x}, t) = -\nabla\langle\mathbf{S}\rangle \quad (2.3)$$

όπου

$$\langle\mathbf{S}\rangle = \frac{c\langle\mathbf{E} \times \mathbf{H}\rangle}{4\pi} = I\hat{k}_l \quad (2.4)$$

είναι ο χρονικός μέσος όρος του διανύσματος Poynting της ακτινοβολίας, c η ταχύτητα του φωτός και I η ένταση της ακτινοβολίας (ροή ενέργειας ανά μονάδα επιφάνειας), ενώ \hat{k}_l είναι μοναδιαίο διάνυσμα, στην κατεύθυνση διάδοσης της δέσμης. Θεωρώντας μονοχρωματική ακτινοβολία, η ένταση της δέσμης δίνεται ως:

$$I = \frac{c}{8\pi} n E_0^2 \quad (2.5)$$

όπου n το πραγματικό μέρος του δείκτη διάθλασης και E_0 το πλάτος του ηλεκτρικού πεδίου \mathbf{E} , ενώ αν υποτεθεί πως η δέσμη διαδίδεται κατά τον άξονα z , η εξασθένησή της μέσα στο υλικό περιγράφεται από το νόμο των Lambert – Beer:

$$\frac{dI(z)}{dz} = -\alpha I(z) \quad (2.6)$$

όπου α ο συντελεστής απορρόφησης. Η ποσότητα α^{-1} ονομάζεται *βάθος οπτικής εισχώρησης* (Optical Penetration Depth) $l_a=1/\alpha$. Στην περίπτωση της ακτινοβολίας με παλμούς, αντί της έντασης, χρησιμοποιείται συνήθως η πυκνότητα ενέργειας ή *ροή ενέργειας* (Fluence), F , που συνήθως εκφράζεται σε J/cm^2 . [6]

2.4.2 Αλλαγές φάσεων

Για αρκετά μεγάλες ροές ενέργειας της δέσμης, παρατηρούνται αλλαγές φάσης, δηλαδή μετατροπή του υλικού σε υγρό ή αέριο. Οι αλλαγές φάσης, εφόσον η ενέργεια του συστήματος το επιτρέπει, λαμβάνουν χώρα μέσω τοπικού σχηματισμού της νέας φάσης εντός της ήδη υπάρχουσας μετασταθούς, μέσω μιας διαδικασίας που ονομάζεται *πυρηνοποίηση* (Nucleation). Η κλασική θεωρία της πυρηνοποίησης προέρχεται από τις μελέτες των Gibbs, Volmer, Becker και Döring. Κατά την πυρηνοποίηση, σχηματίζεται καταρχάς μια ελάχιστη δομή της νέας φάσης που ονομάζεται *embryo* ή *πυρήνας* (Nucleus) και συνεχίζεται αυξάνοντας τον όγκο της σφαιρικά. Πυρήνες μικρότεροι από ένα κρίσιμο μέγεθος καταρρέουν. Όμως σε πυρήνες των οποίων η ακτίνα ξεπερνά μια κρίσιμη τιμή (Critical Radius), ευνοείται η αύξηση του όγκου και η επέκταση της νέας φάσης στο υπόλοιπο υλικό. Σε πολλές περιπτώσεις, η αλλαγή φάσης ευνοείται από την ύπαρξη εξωτερικών επιφανειών ή ατελειών εντός της δομής του υλικού, από τις οποίες μπορεί να ξεκινήσει η μετατροπή στη νέα φάση. Σε αυτή την περίπτωση η πυρηνοποίηση ονομάζεται *ετερογενής* (Heterogeneous Nucleation). Αν η πυρηνοποίηση προέρχεται μέσω τυχαίων διακυμάνσεων της πυκνότητας του ίδιου του υλικού, ονομάζεται *ομογενής* (Homogeneous Nucleation). Η ετερογενής πυρηνοποίηση συμβαίνει συνήθως σε συνθήκες ισορροπίας της αλλαγής φάσης ή κοντά σε αυτές. Αντίθετα, η ομογενής πυρηνοποίηση προκαλείται πάντα σε μετασταθή κατάσταση (υπερθέρμανση, Superheating ή υπερψύξη, Supercooling). Για να προκληθεί, θα πρέπει είτε το υλικό να είναι απόλυτα καθαρό, ελεύθερο κάθε ξένου σωματιδίου ή επιφάνειας, είτε η διαδικασία να γίνει τόσο γρήγορα ώστε, τοπικά, σε περιοχές όπου υπάρχει έστω μια καθαρότητα, να μην προλάβει να επέλθει ετερογενής πυρηνοποίηση.

Στην περίπτωση αλλαγής φάσης, θα πρέπει να ληφθούν υπόψη οι λανθάνουσες θερμότητες των αλλαγών φάσεων (τήξης ή/και βρασμού) στην εξίσωση θερμότητας. Έτσι, στην πηγή θερμότητας Q θα πρέπει να προστεθούν και οι θερμότητες αυτών. Ένα σημαντικό ερώτημα που τίθεται, είναι εάν ο χρόνος κατά τον οποίο αυξάνεται η ενέργεια του συστήματος είναι συγκρίσιμος με το χρόνο που χρειάζεται για να προκληθεί ετερογενής πυρηνοποίηση. Αν αυτό ισχύει, τότε η αλλαγή φάσης ίσως δεν πραγματοποιείται σε κατάσταση ισορροπίας. Δυστυχώς, η πυρηνοποίηση είναι μια διαδικασία δύσκολο να μελετηθεί πειραματικά και να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα. Παρόλα αυτά, για την περίπτωση της αποδόμησης με laser, υπάρχουν κάποια, τουλάχιστον, γενικά συμπεράσματα, τα οποία θα αναφερθούν στη συνέχεια.

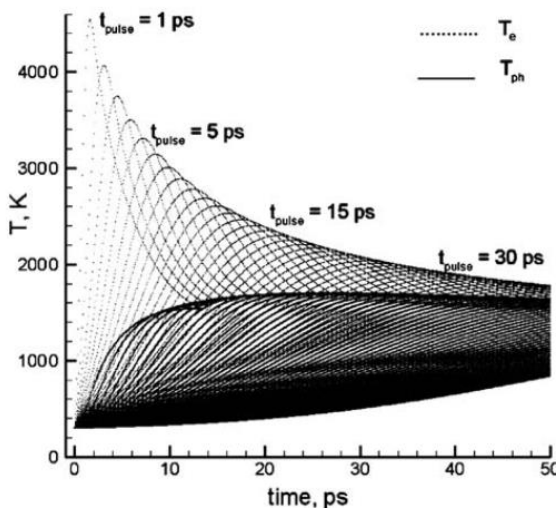
2.4.3 Το διθερμοκρασιακό μοντέλο (TTM)

Σε περιπτώσεις πολύ μικρής διάρκειας παλμού τ_p όπως συμβαίνει με τους υπερβραχείς παλμούς, ο ίδιος ο παλμός είναι συγκρίσιμος με το χρόνο χαλάρωσης ηλεκτρονίου φωνονίου τ_{e-ph} . Ο ρυθμός με τον οποίο προδίδεται ενέργεια στο υλικό είναι πολύ υψηλός και η θερμοκρασία των ηλεκτρονίων φτάνει σε πολύ υψηλά επίπεδα σε σχέση με το πλέγμα. Επομένως, θα πρέπει να ληφθεί υπόψη τι συμβαίνει με τη θερμότητα σε αυτή την κατάσταση μη ισορροπίας. Το *διθερμοκρασιακό μοντέλο* (Two Temperature Model, TTM), περιγράφει την εξέλιξη των δύο θερμοκρασιών, ηλεκτρονίων T_e και πλέγματος T , μέσω δύο συζευγμένων μη γραμμικών διαφορικών εξισώσεων:

$$C_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial t} = \nabla[\kappa_e(T_e, T)\nabla T_e] - G_{e-ph}(T_e)[T_e - T] + Q \quad (2.7)$$

$$C(T) \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla[\kappa(T)\nabla T] + G_{e-ph}(T_e)[T_e - T] \quad (2.8)$$

όπου οι ποσότητες C και κ αφορούν αντίστοιχα τη θερμοχωρητικότητα και τη θερμική αγωγιμότητα του πλέγματος, ενώ C_e, κ_e οι ίδιες ποσότητες για τα ηλεκτρόνια. G_{e-ph} είναι η σταθερά σύζευξης ηλεκτρονίου – φωνονίου, όπου όσο μεγαλύτερη η τιμή της, τόσο μικρότερος ο χρόνος τ_{e-ph} . Για τους femtosecond, αλλά και με καλή προσέγγιση για τους picosecond παλμούς, ο όρος της εξίσωσης του πλέγματος που αφορά τη μετάδοση θερμότητας μέσω φωνονίων (πρώτο σκέλος της δεξιά πλευράς), μπορεί να αμεληθεί. Σε πολλές περιπτώσεις η C_e λαμβάνεται ως γραμμική σχέση της θερμοκρασίας ηλεκτρονίου και η G_{e-ph} σταθερά. Σύμφωνα με τους Anisimov και Rethfeld, για πολύ μικρούς (fs) και μεγάλης έντασης παλμούς, η C_e παρουσιάζει σημαντικές αποκλίσεις από τη γραμμικότητα, ενώ η G_{e-ph} για υψηλή T_e παρουσιάζει αύξηση ή μείωση ανάλογα με το υλικό. Το διθερμοκρασιακό μοντέλο δεν μπορεί να περιγράψει με ικανοποιητική ακρίβεια αλλαγές φάσεων υπό συνθήκες υψηλής μη ισορροπίας και τέτοιες περιπτώσεις συνήθως αντιμετωπίζονται μέσω υποθέσεων και απλουστεύσεων.

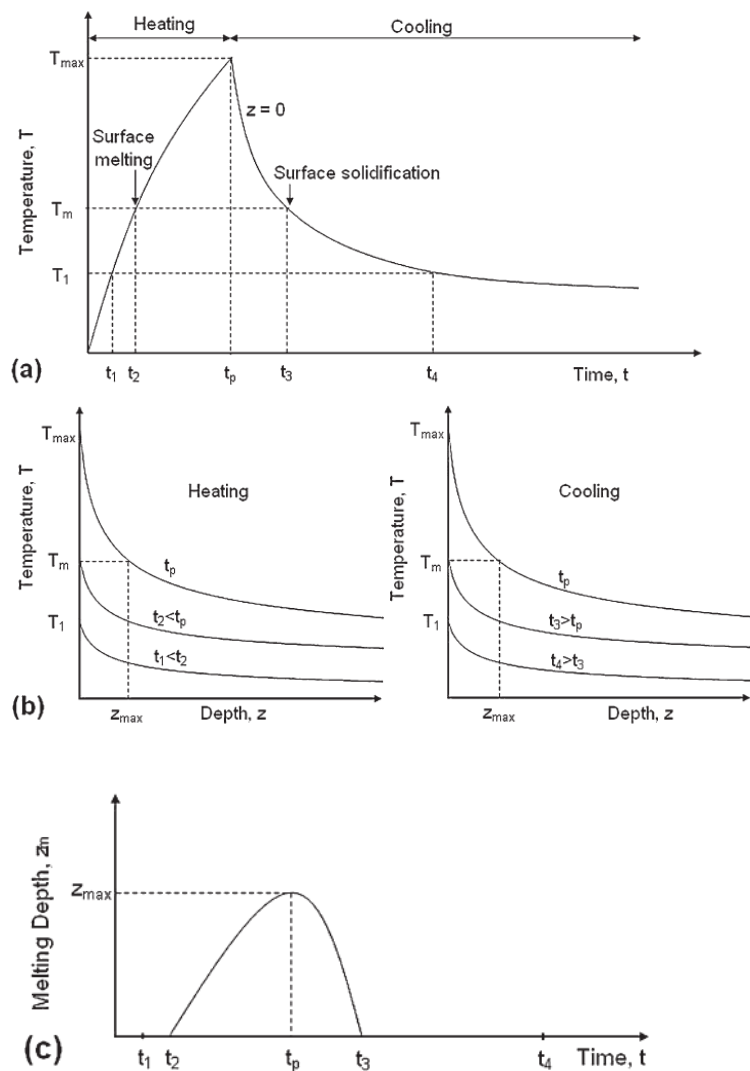


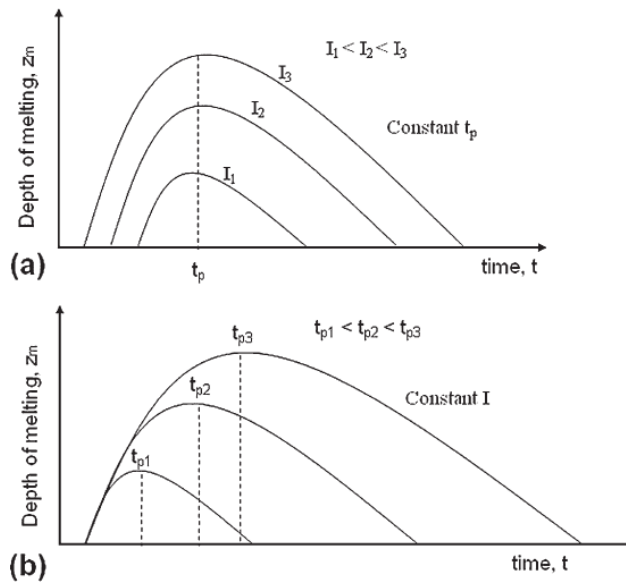
Σχήμα 2.5 Θερμοκρασίες ηλεκτρονίου (διακεκομμένες) και πλέγματος της επιφάνειας Ni για διάφορες διάρκειες παλμού με σταθερή ροή ενέργειας $0,035 J/cm^2$. Οι υπολογισμοί έχουν γίνει με βάση το διθερμοκρασιακό μοντέλο. [11]

2.4.4 Τήξη και ατμοποίηση του υλικού

Συνεχίζοντας στην περίπτωση όπου ο χρόνος χαλάρωσης ηλεκτρονίου – φωνονίου θεωρείται πολύ μικρός, και υποθέτοντας ότι η ροή ενέργειας είναι αρκετή ώστε να προκληθεί τήξη, η οποία επίσης είναι ετερογενής, αυτή παρατηρείται στην επιφάνεια του υλικού. Το βάθος τήξης εξαρτάται από την ενέργεια της δέσμης, καθώς και από την διάρκεια του παλμού. Στο σχήμα 2.6, παρουσιάζεται το βάθος τήξης συναρτήσει του χρόνου για ένα υλικό που ακτινοβολείται από μια δέσμη laser, με T_m τη θερμοκρασία τήξης του υλικού. Στη συνέχεια, στο σχήμα 2.7, φαίνεται το βάθος τήξης για διάφορες ενέργειες της δέσμης, καθώς και για διαφορετικές διάρκειες παλμού.

Σχήμα 2.6 Υπολογισμός του βάθους τήξης για την περίπτωση πολύ μικρού τ_{e-ph} . a) Θερμοκρασία της επιφάνειας του υλικού συναρτήσει του χρόνου. b) Θερμοκρασία συναρτήσει του βάθους από την επιφάνεια για τους διάφορους χρόνους. c) Βάθος τήξης συναρτήσει του χρόνου. Με t_p συμβολίζεται η διάρκεια παλμού. [4]





Σχήμα 2.7 Ποιοτικές διαφορές σε δημιουργούμενα βάθη τήξης συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές περιπτώσεις. a) Για διάφορες εντάσεις της δέσμης και σταθερή διάρκεια παλμού. b) Για διαφορετικές ενέργειες παλμού με την ίδια ένταση. [4]

Σύμφωνα με τις μελέτες των Zhigilei et al. [52] και των Ivanov και Zhigilei [61], οι οποίοι μελέτησαν την τήξη Ni μέσω προσομοίωσης με H/Y για την περίπτωση των υπερβραχέων παλμών (1ps), παρατηρήθηκαν δύο είδη τήξης. Η αρχική ταχύτερη τήξη, έλαβε χώρα εντός 30ps μετά την επενέργεια του παλμού σε βάθος άνω των 50nm. Στη συνέχεια, η τήξη επεκτάθηκε για 15nm ακόμα, με πιο αργό όμως ρυθμό, εντός 500ps. Όπως πιστεύεται, για την πρώτη περίπτωση τήξης, ευθύνεται η ομογενής πυρηνοποίηση εγκλεισμάτων υγρού Ni εντός του (bulk) υπέρθερμου μετασταθούς στερεού. Ενώ το δεύτερο στάδιο τήξης, προκαλείται μέσω ετερογενούς πυρηνοποίησης, η οποία ξεκινά από τη διεπιφάνεια υγρού – στερεού Ni που δημιουργήθηκε από το πρώτο στάδιο σε βάθος περίπου 50nm. Σε γενικές γραμμές πάντως, χρειάζονται κι άλλες μελέτες για να προκύψουν ασφαλή συμπεράσματα.

Για μεγάλες διάρκειες παλμού (μεγαλύτερες από 100ns) και για αρκετά μεγάλες ροές ενέργειας, η εξάτμιση είναι η διαδικασία που παίζει τον καθοριστικό ρόλο στην απομάκρυνση του υλικού. Ακριβώς πάνω από την επιφάνεια, δημιουργείται μια πυκνή ζώνη ατμοποιημένων σωματιδίων που ονομάζεται *ζώνη Knudsen* (Knudsen Layer). Θεωρώντας ημίαπειρο υγρό η στερεό υλικό, η εξάτμιση στην επιφάνεια του σε θερμοκρασία T , μπορεί να περιγραφεί από την εξίσωση Hertz-Knudsen:

$$J_i = s \frac{p_s(T) - p_i}{(2\pi m_i k_B T)^{1/2}} \quad (2.9)$$

όπου J_i η ροή των σωματιδίων, s διορθωτικός παράγοντας που εξαρτάται από τον μηχανισμό εξάτμισης, p_s η πίεση κορεσμένου ατμού, p_i η μερική πίεση των σωματιδίων, m_i η

μάζα των σωματιδίων και k_B η σταθερά Boltzmann. Ο μέγιστος ρυθμός εξάτμισης συμβαίνει όταν $p_i=0$. Η μέγιστη ταχύτητα της επιφάνειας εξάτμισης δίνεται ως:

$$u = \frac{m_i}{\rho} J_i^{max} \quad (2.10)$$

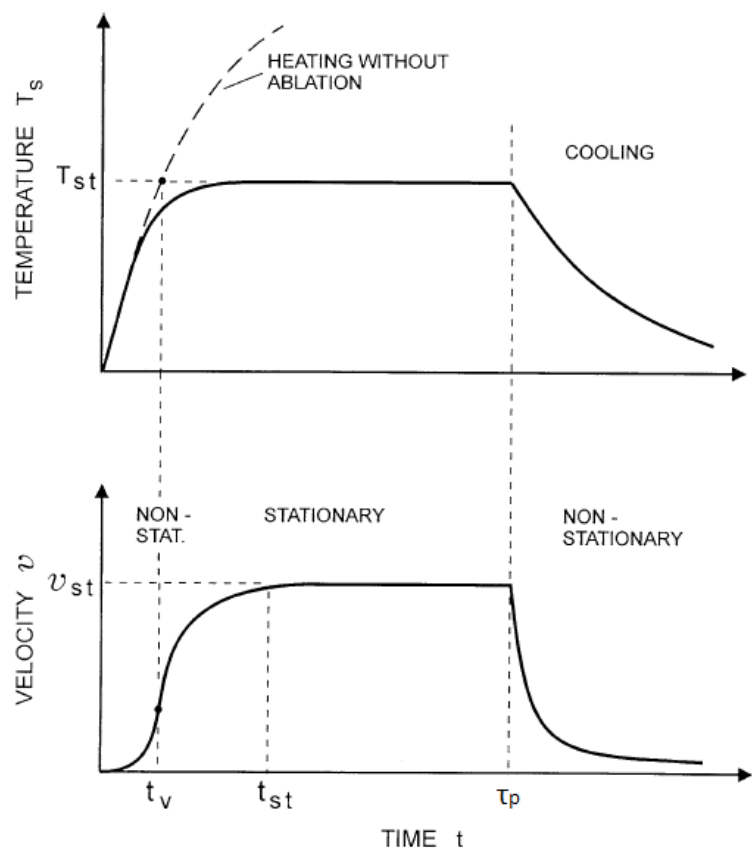
Θεωρώντας σημείο αναφοράς της διεπιφάνειας ατμού – υλικού (η οποία κινείται με ταχύτητα u) τη θέση $z=0$, εφαρμογή της εξίσωσης θερμότητας δίνει:

$$\rho c_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} - u \frac{\partial T}{\partial z} \right) = \frac{\partial}{\partial z} \left(\kappa_s \frac{\partial T}{\partial z} \right) - \frac{\partial I}{\partial z} \quad (2.11)$$

όπου κ_s η θερμική αγωγιμότητα του στερεού ($T < T_m$) ή υγρού ($T > T_m$) υλικού. Θεωρώντας τις συνθήκες στην επιφάνεια, η συμπεριφορά της θερμοκρασίας επιφάνειας, T_s και της ταχύτητας u φαίνονται στο σχήμα 2.8. Μόλις ξεκινήσει η επίδραση του παλμού η T_s αυξάνεται και μετά από χρόνο t_v αποκτά σχεδόν σταθερή τιμή T_{st} . Η ταχύτητα u , αποκτά σταθερή τιμή u_{st} μετά από χρόνο $t_{st} > t_v$. Το πάχος του εξατμιζόμενου υλικού μπορεί να υπολογιστεί προσεγγιστικά ως:

$$\Delta h \approx u_{st} (\tau_p - t_v) \quad (2.12)$$

Σχήμα 2.8 Συνάρτηση της θερμοκρασίας της επιφάνειας T_s και της ταχύτητας u συναρτήσει του χρόνου. Με διακεκομμένες παρουσιάζεται η αναμενόμενη θερμοκρασία της επιφάνειας αν δεν υπήρχε εξάτμιση. [6]



Θεωρώντας σταθερές συνθήκες ταχύτητας και θερμοκρασίας (u_{st} και T_{st}), μπορεί να οριστεί το (στατικό) βάθος θερμικής εισχώρησης (Thermal Penetration Depth) l_T ως:

$$l_T = \frac{D_T}{u_{st}} \quad (2.13)$$

Στην περίπτωση που ο χρόνος t_{st} θεωρείται μεγάλος ($t_{st} > \tau_p$), το βάθος θερμικής εισχώρησης μπορεί να προσεγγιστεί από τη σχέση:

$$l_T = (D_T \tau_p)^{1/2} \quad (2.14)$$

Αξίζει να σημειωθεί ότι στη βιβλιογραφία, ακολουθούνται διάφοροι τρόποι με τους οποίους μελετάται η διαδικασία της εξάτμισης. Η βασική διαφορά τους έγκειται στις οριακές συνθήκες που τίθενται στην εξίσωση θερμότητας [6].

2.4.5 Θερμικά επηρεασμένη ζώνη (HAZ)

Σε πολλές περιπτώσεις, ακόμη κι αν δεν υπάρξει τήξη, οι υψηλές θερμοκρασίες που αναπτύσσονται κατά την ακτινοβολήση, μπορούν να επηρεάσουν τη μικροδομή ή τις μηχανικές ιδιότητες του υλικού. Η περιοχή του υλικού που υφίσταται τέτοιες μεταβολές ονομάζεται θερμικά επηρεασμένη ζώνη (Heat Affected Zone, HAZ). Στην περίπτωση που υπάρχει τήξη, η HAZ εντοπίζεται γειτονικά της περιοχής. Τις περισσότερες φορές, η θερμικά επηρεασμένη ζώνη συνδέεται με ανεπιθύμητες επιδράσεις όπως παραμόρφωση, δημιουργία ρωγμών, ευθραυστότητα κ.α. και για αυτό επιθυμείται η ελαχιστοποίησή της. Όπως θα δούμε στη συνέχεια, με χρήση υπερβραχέων παλμών επιτυγχάνεται πολύ μικρή θερμικά επηρεασμένη ζώνη.

2.4.6 Κύρια μοντέλα αποδόμησης

Επενέργεια της δέσμης laser σε ένα υλικό, μπορεί να προκαλέσει αποδόμηση, μακροσκοπικά τουλάχιστον, μόνο αν η ροή ενέργειας της δέσμης ανά μονάδα επιφάνειας είναι υψηλότερη από μια βασική τιμή κατωφλιού F_{th} (Threshold Fluence). Η αποδοτικότητα της αφαίρεσης υλικού υπό την επίδραση παλμικού laser, αναφέρεται ως ρυθμός αποδόμησης (Ablation Rate). Αυτός μπορεί να οριστεί ως το συνολικό πάχος αφαίρεσης υλικού ανά παλμό

($\mu\text{m}/\text{pulse}$), ως η μέση ταχύτητα αποδόμησης υλικού ανά παλμό ($\mu\text{m}/\text{s}$), ή ως ο συνολικός αποδομούμενος όγκος ανά παλμό ($\mu\text{m}^3/\text{pulse}$) [6].

Η αποδόμηση για μεγάλους παλμούς, διάρκειας nanosecond και άνω, έχει αναλυθεί με διάφορους μακροσκοπικούς φαινομενολογικούς τρόπους, οι οποίοι εστιάζουν στις επιδράσεις που μπορεί να έχει μια δέσμη laser στο υλικό. Η επίδραση αυτή σε κάθε περίπτωση, μπορεί να είναι θερμική, μηχανική, χημική ή μέσω ατελειών στη δομή του. Έτσι έχουν αναπτυχθεί διάφορα θεωρητικά μοντέλα μέσω των οποίων γίνεται προσπάθεια να μελετηθούν τα φαινόμενα αυτά. Σε πολλές περιπτώσεις τα μοντέλα αυτά καταλήγουν στους ίδιους νόμους. Το κυριότερο από τα μοντέλα αυτά είναι το θερμικό μοντέλο, το οποίο επιτρέπει την περιγραφή σχεδόν όλων των πειραματικών παρατηρήσεων που αφορούν ανόργανα υλικά για παλμούς nanosecond και άνω. Εξαιρέσεις, αποτελούν περιπτώσεις όπου ισχυρές μηχανικές πιέσεις (πχ εξώθηση τήγματος, που θα περιγραφεί παρακάτω) ή ανισοροπίες συνεισφέρουν σημαντικά στην αποδόμηση του υλικού.

Σύμφωνα με το θερμικό μοντέλο, για παλμούς της τάξης των microsecond, το πάχος αποδόμησης μπορεί να περιγραφεί από τη σχέση (2.12). Για παλμούς nanosecond, το πάχος Δh που αποδομείται ανά παλμό, είναι το άθροισμα των τεσσάρων όρων:

$$\Delta h = \Delta h_1 + \Delta h_2 + \Delta h_3 + \Delta h_4 \quad (2.15)$$

Όπου κάθε ένα από τα πάχη αντιστοιχεί στους τέσσερις χρόνους της ταχύτητας εξάτμισης (σχήμα 2.8). Το Δh_1 αντιστοιχεί σε χρόνους $t < t_v$, το Δh_2 σε $t_v < t < t_{st}$, το Δh_3 σε $t_{st} < t < t_p$ και το Δh_4 σε αποδόμηση μετά την επίδραση του παλμού. Το Δh_1 μπορεί να δοθεί προσεγγιστικά μέσω μιας σχέσης τύπου Arrhenius:

$$\Delta h_1 \approx C_1 \exp\left(-\frac{C_2}{\varphi}\right) \quad (2.16)$$

Όπου C_1 , C_2 σταθερές. Σε περιπτώσεις όπου η ροή ενέργειας είναι μικρότερη από το κατώφλι ροής F_{th} , θεωρείται ότι το (πολύ μικρό) συνολικό βάθος Δh αντιστοιχεί στο Δh_1 . Γενικά, στους υπολογισμούς το Δh_1 συνήθως αμελείται. Για ροές μεγαλύτερες από F_{th} το βάθος αποδόμησης θεωρείται ως η συνεισφορά των Δh_2 , Δh_3 και Δh_4 και μπορεί να προκύψει προσεγγιστικά ως:

$$\Delta h \approx \frac{A}{\Delta H_v + \Delta H_g(T_{st})} (F - F_{th}) \quad (2.17)$$

Όπου ΔH_g η ενθαλπία του ατμού ανά μονάδα όγκου εξαμιζόμενου υλικού, ΔH_v η ενθαλπία αλλαγής φάσης σε αέριο στην επιφάνεια και A η απορροφητικότητα που δίνεται από τη σχέση:

$$A = \frac{4n}{(1+n)^2 + \kappa_a^2} \quad (2.18)$$

Όπου $\kappa_a = n\kappa_0$ ο δείκτης απορρόφησης με κ_0 το δείκτη εξασθένησης.

Πολλοί από τους μηχανισμούς και τις εξισώσεις που χρησιμοποιούνται για παλμούς nanosecond και άνω, μπορούν να περιγράψουν σε ικανοποιητικό βαθμό και μικρότερης διάρκειας παλμούς ως και αρκετών δεκάδων picosecond. Στην περίπτωση των υπερβραχέων παλμών όμως, (femtosecond ως λίγων δεκάδων picosecond) παρατηρούνται διαφορετικά φαινόμενα. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, το κυριότερο μέρος της μελέτης των υπερβραχέων παλμών έχει γίνει μέσω προσομοιώσεων σε H/Y. Όπως πιστεύεται, λόγω της πολύ μικρής διάρκειας των υπερβραχέων παλμών, προκαλούν πολύ υψηλό ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας, σε βαθμό τέτοιο, που το υλικό, λόγω αδράνειας, δεν προλαβαίνει να πετύχει την ανάλογη διαστολή που απαιτείται και θερμαίνεται υπό σταθερό όγκο. Το φαινόμενο αυτό, έχει διάφορες επιπτώσεις και η εκτόξευση υλικού, όπως φαίνεται δεν προκύπτει λόγω υψηλής θερμοκρασίας αλλά κυρίως μέσω μηχανικών διαδικασιών που θα περιγραφούν αναλυτικότερα παρακάτω. Ο ελάχιστος χρόνος που χρειάζεται το υλικό, για να πετύχει τη διαστολή που απαιτείται για χαλάρωση των μηχανικών πιέσεων, ονομάζεται *χρόνος μηχανικής χαλάρωσης* (Mechanical Relaxation Time), τ_s και ορίζεται ως:

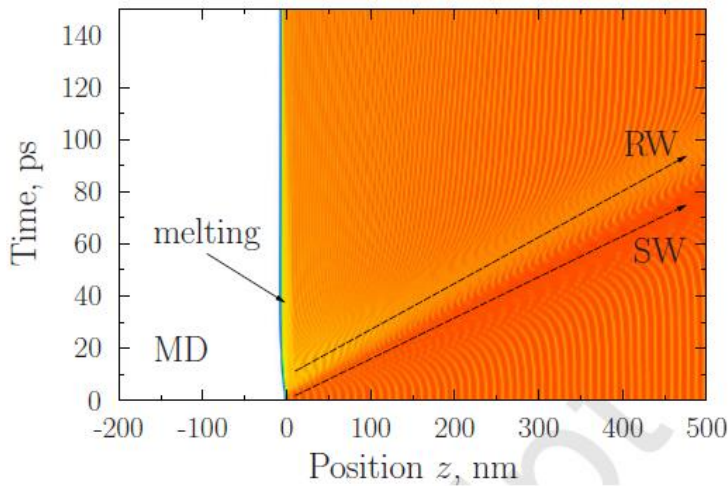
$$\tau_s = \frac{L_c}{C_s} \quad (2.19)$$

Όπου L_c είναι το βάθος της διαχυτικής/βαλλιστικής εισχώρησης των διεγερμένων ηλεκτρονίων κατά τη διάρκεια του χρόνου χαλάρωσης ηλεκτρονίου – φωνονίου και C_s η ταχύτητα του ήχου στο υλικό. Εάν η διάρκεια παλμού τ_p του laser και ο χρόνος χαλάρωσης ηλεκτρονίου – φωνονίου τ_{e-ph} , είναι μικρότερα από το χρόνο μηχανικής χαλάρωσης τ_s , τότε οι συνθήκες που επικρατούν στο υλικό ονομάζονται ως *περιορισμός πίεσης* (Stress Confinement ή Inertial Stress Confinement). Χρησιμοποιώντας το συμβολισμό των Zhigilei et al. [52] για τον περιορισμό πίεσης πρέπει:

$$\max\{\tau_p, \tau_{e-ph}\} \leq \tau_s \quad (2.20)$$

Χαρακτηριστικό της θέρμανσης του υλικού υπό σταθερό όγκο, είναι η μεγάλη ανομοιογένεια πίεσης που συμβαίνει τοπικά, η οποία χαλαρώνει εκπέμποντας ένα κύμα *συμπίεσης* (Shock Wave ή Loading Wave). Το κύμα αυτό εκπέμπεται προς όλες τις

κατευθύνσεις. Επειδή όμως το σημείο δημιουργίας του είναι κοντά στην επιφάνεια, η ανάκλαση από αυτήν έχει ως αποτέλεσμα ένα κύμα αποσυμπίεσης (Rarefaction Wave ή Unloading Wave) που ακολουθεί το κύμα συμπίεσης προς το εσωτερικό του υλικού. Η πίεση των κυμάτων αυτών μπορεί να είναι της τάξης των μερικών GPa και αυξάνεται σε μεγαλύτερα βάθη.



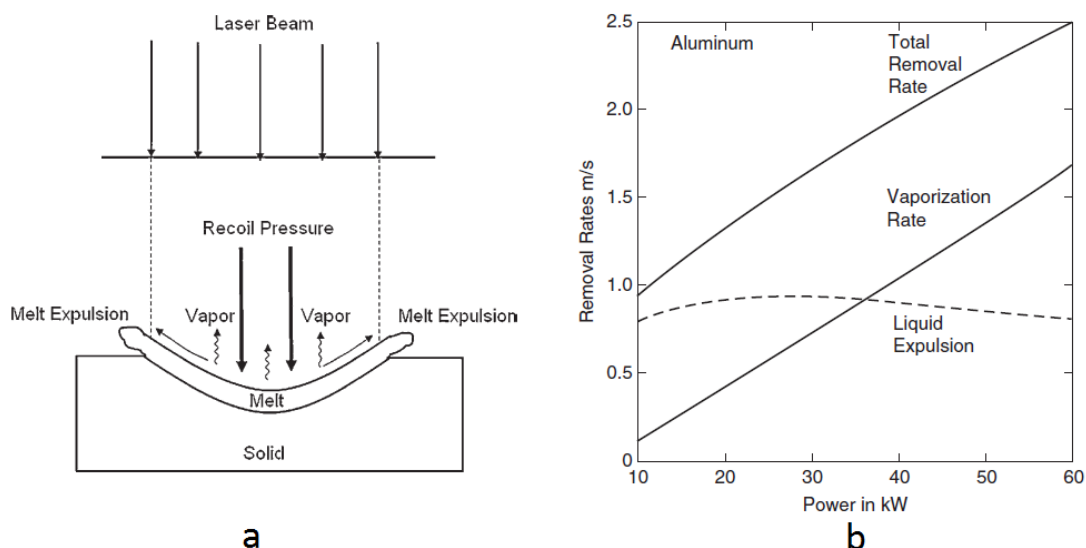
Σχήμα 2.9 Προσομοίωση H/Y κατά την οποία φαίνονται τα κύματα συμπίεσης (Shock Wave, SW) και αποσυμπίεσης (Rarefaction Wave, RW) σε διάγραμμα χρόνου συναρτήσει του βάθους του υλικού. [76]

Στους υπερβραχείς παλμούς, η αφαίρεση του υλικού, συμβαίνει σε μεγάλο βαθμό μετά την επενέργεια του παλμού και όπως έχει φανεί, ακόμα και στους μικρότερους παλμούς χρειάζονται τουλάχιστον κάποια ή κάποιες δεκάδες picoseconds για να ολοκληρωθεί η διαδικασία

2.4.7 Μηχανισμοί απομάκρυνσης υλικού

Εξώθηση τήγματος

Λόγω συγκρούσεων μεταξύ των ατμοποιημένων σωματιδίων στη ζώνη Knudsen, ένα μέρος αυτών (περίπου 18% [4]) συμπυκνώνεται και ασκεί πίεση στη διεπιφάνεια αερίου – υγρού. Η εσωτερική αυτή πίεση (Recoil Pressure) που δημιουργείται, προκαλεί εξώθηση του τηγμένου υλικού που βρίσκεται στην επιφάνεια και επομένως συμβάλλει στην αφαίρεσή του. Στο σχήμα 2.10, φαίνεται η επίδραση των δύο τρόπων αφαίρεσης υλικού στο Al. Όπως φαίνεται, η εξώθηση τήγματος είναι ο κύριος μηχανισμός αφαίρεσης υλικού σε χαμηλές ενέργειες, ενώ για υψηλότερες ενέργειες επικρατεί η εξάτμιση λόγω ενέργειας της δέσμης [4].

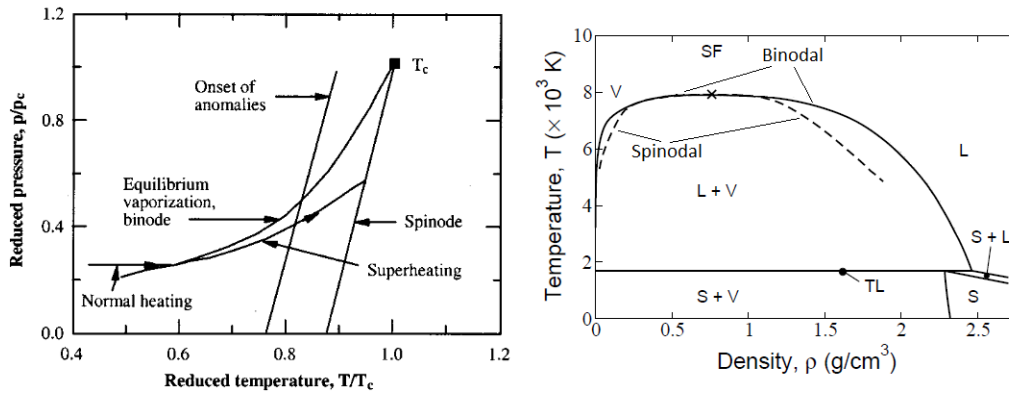


Σχήμα 2.10 a) Σχηματική απεικόνιση της εξώθησης υγρού τήγματος. b) Σύγκριση της αφαίρεσης υλικού μέσω εξάτμισης με την αφαίρεση υλικού μέσω εξώθησης τήγματος σε συνάρτηση της ισχύος του laser στο Al. [4]

Εκρηκτικός βρασμός

Στην περίπτωση των υπερβραχέων παλμών, λόγω της πολύ μεγάλης ταχύτητας, η εξάτμιση δεν παίζει κάποιο ιδιαίτερο ρόλο στην αφαίρεση υλικού. Επίσης, σύμφωνα με τους Miotello και Kelly [12], ο συνήθης (ετερογενής) βρασμός δεν μπορεί να έχει επίδραση για παλμούς κάτω των 100ns, επομένως η αποδόμηση σε αυτές τις διάρκειες παλμού προκαλείται από διαφορετικούς μηχανισμούς.

Η διαδικασία αλλαγής φάσης υγρού – ατμού κατά τη διάρκεια της ακτινοβολίας με laser, φαίνεται στο διάγραμμα πίεσης – θερμοκρασίας (σχήμα 2.11a). Το διάγραμμα καθορίζεται από δύο όρια. Την καμπύλη ισορροπίας (binodal γραμμή), και το σύνορο θερμοδυναμικής σταθερότητας (spinodal γραμμή). Σε μια αρκετά αργή διαδικασία, το υγρό (τηγμένο υλικό) και ο ατμός, βρίσκονται σε ισορροπία (δηλαδή στην καμπύλη ισορροπίας) στη θερμοκρασία βρασμού. Ο (συνήθης) βρασμός, χαρακτηρίζεται από ετερογενή πυρηνοποίηση φυσαλίδων. Τις περισσότερες φορές όμως, κατά την ακτινοβολία με laser, ο ρυθμός που παρέχεται θερμότητα είναι πολύ υψηλός, με αποτέλεσμα η ετερογενής πυρηνοποίηση να μην προλαβαίνει να επιφέρει ισορροπία. Σε αυτή την περίπτωση, το υγρό, αποκτά θερμοκρασία πολύ υψηλότερη της θερμοκρασίας βρασμού, είναι δηλαδή υπέρθερμο, ενώ η διαδικασία στο διάγραμμα ξεφεύγει από την καμπύλη ισορροπίας και εισέρχεται σε μετασταθή κατάσταση.



Σχήμα 2.11 α) Τυπικό θερμοδυναμικό διάγραμμα p - T όπου φαίνονται τα χαρακτηριστικά της υπερθέρμανσης υλικού. β) Διάγραμμα p - T κατά την προσομοίωση αποδόμησης Si σε H/Y [58].

Καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται απότομα και το υγρό πλησιάζει την καμπύλη θερμοδυναμικής σταθερότητας, λαμβάνει χώρα ομογενής πυρηνοποίηση φυσαλίδων εντός του υγρού. Ο ρυθμός δημιουργίας φυσαλίδων, σύμφωνα με τους Döring και Volmer, υπολογίζεται ως:

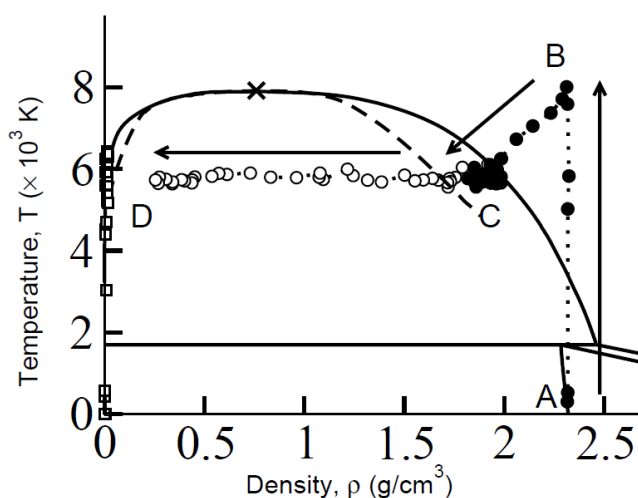
$$J = A \exp\left(-\frac{\Delta G}{k_B T}\right) \quad (2.21)$$

Όπου A παράγοντας που εξαρτάται ασθενώς από τη θερμοκρασία, ΔG η ενέργεια που απαιτείται για τη δημιουργία πυρήνων με ακτίνα μεγαλύτερη από την κρίσιμη σε θερμοκρασία T και k_B η σταθερά Boltzmann. Όπως υπολογίζεται, ενώ για θερμοκρασία $0,89T_c$ (σχήμα 2.11), ο ρυθμός δημιουργίας φυσαλίδων είναι $0,1s^{-1}cm^{-3}$, για θερμοκρασία $0,91T_c$ αυξάνεται σε $10^{21}s^{-1}cm^{-3}$. Αρκετά μεγάλος ρυθμός δημιουργίας φυσαλίδων, μπορεί να εκτοξεύσει μέρος του υγρού και να συντελέσει στην αποδόμηση. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται *εκρηκτικός βρασμός* (Explosive Boiling ή Phase Explosion) και έχει παρατηρηθεί σε αρκετές περιπτώσεις μέσω πειραμάτων και προσομοιώσεων με H/Y.

Πρέπει εδώ να διευκρινιστεί, πως όπως φαίνεται, στην περίπτωση των υπερβραχέων παλμών, λόγω πολύ μεγάλης ταχύτητας θέρμανσης, ο διαχωρισμός υγρής και αέριας φάσης στη μετασταθή κατάσταση, συμβαίνει μετά από μετάβαση του υλικού σε υπερκρίσιμη κατάσταση (σχήμα 2.12). Επίσης, σύμφωνα με τους Xu et al. [60] η ανάπτυξη των φυσαλίδων κατά την ομογενή πυρηνοποίηση, χρειάζεται από ένα ως μερικά nanosecond για να συμβεί. Επομένως, το φαινόμενο στην περίπτωση των υπερβραχέων παλμών δεν μπορεί να είναι ομογενής πυρηνοποίηση και το χαρακτηρίζουν ως διαδικασία βίαιης αλλαγής φάσης. Πάντως, γενικά, μέσω προσομοιώσεων με H/Y, η διαδικασία παρατηρείται μεταξύ πολλών δεκάδων ή κάποιων εκατοντάδων picosecond, και αναφέρεται απλά ως εκρηκτικός βρασμός.

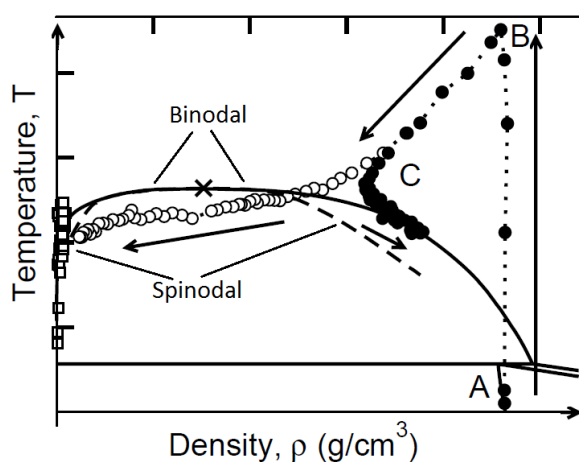
Επίσης, μέσω προσομοιώσεων, το φαινόμενο παρατηρήθηκε και σε παλμούς διάρκειας λίγων nanosecond, ακολουθώντας όμως διαφορετική θερμοδυναμική τροχιά.

Σχήμα 2.12 Προσομοίωση H/Y της θερμοδυναμικής τροχιάς που ακολουθεί το Si μετά από ακτινοβολία με femtosecond παλμό. Ισόχωρη θέρμανση (A-B), αδιαβατική ψύξη (B-C) και εκρηκτικός βρασμός (C-D). [58]



Θρυμματισμός¹

Όπως έχει παρατηρηθεί από διάφορους ερευνητές μέσω προσομοίωσης σε H/Y [55, 58], το υλικό είναι δυνατόν να αποσυντεθεί σε μικρές συστάδες ατόμων (Clusters), μέσω θρυμματισμού (Fragmentation). Όπως φαίνεται, ο θρυμματισμός προκύπτει ως αποτέλεσμα της μετατροπής της φωτομηχανικής πίεσης που δημιουργείται κατά την ισόχωρη θέρμανση, σε καταπόνηση του υλικού. Στο σχήμα 2.13, φαίνεται η θερμοδυναμική πορεία που ακολουθείται. Όπως φαίνεται, η ισόχωρη θέρμανση A-B, φέρνει το υλικό σε υψηλότερη θερμοκρασία απ' ότι στην περίπτωση του εκρηκτικού βρασμού (Σχήμα 2.12). Μετά τη θέρμανση υπό σταθερό όγκο ακολουθεί αδιαβατική ψύξη του ρευστού και οδεύει προς την περιοχή υγρού – ατμού, ενώ όμως ακόμη βρίσκεται στην υπερκρίσιμη περιοχή, παρατηρείται θρυμματισμός.



Σχήμα 2.13 Προσομοίωση σε H/Y της θερμοδυναμικής τροχιάς που ακολουθεί το Si μετά από ακτινοβολία με femtosecond παλμό. Στην κατάσταση C προκύπτει θρυμματισμός του υλικού. [58]

¹ Ο όρος «θρυμματισμός» μεταφράστηκε κατευθείαν από τον όρο που χρησιμοποιείται στην ξενόγλωσση βιβλιογραφία (Fragmentation), χωρίς να έχει χρησιμοποιηθεί σε κάποια άλλη πηγή ελληνικής βιβλιογραφίας.

Απολέπιση²

Όπως έχει παρατηρηθεί μέσω προσομοιώσεων, οι εφελκυστικές πιέσεις που προκαλεί το κύμα αποσυμπίεσης, είναι δυνατόν να συντελέσουν στην εκτόξευση λεπτών στρωμάτων του υλικού μέσω μιας διαδικασίας που ονομάζεται απολέπιση (Spallation). Η απολέπιση, περιλαμβάνει τη δημιουργία και αύξηση κενών λόγω του κύματος αποσυμπίεσης, σε περιοχές του υλικού που αναπτύσσεται συνδυασμός υψηλής πίεσης και χαμηλής πυκνότητας λόγω υψηλής θερμοκρασίας και διαστολής. Ο όρος απολέπιση, σε κάποιες περιπτώσεις στη βιβλιογραφία, χρησιμοποιείται για να περιγράψει την παραπάνω διαδικασία ενώ το υλικό βρίσκεται μόνο σε στερεή φάση (για την υγρή χρησιμοποιείται ο όρος cavitation). Παρόλα αυτά, όπως έχει φανεί, η ίδια διαδικασία συνήθως προκύπτει και για την εκτόξευση υγρών στρωμάτων. Έτσι, στις περισσότερες περιπτώσεις, χρησιμοποιείται ο ίδιος όρος για υγρή και στερεή φάση. Εάν η απολέπιση συμβαίνει σε υγρή φάση (όπως συνήθως στα μέταλλα), ουσιαστικά πρόκειται για μια διαδικασία παρόμοια με τον εκρηκτικό βρασμό όπου φυσαλίδες αερίου πυρηνοποιούνται σε υγρό στη μετασταθή κατάσταση. Η ουσιώδης διαφορά, είναι όμως ότι, ενώ στον εκρηκτικό βρασμό οι φυσαλίδες δημιουργούνται θερμοδυναμικά και οδηγούν στην εκτόξευση υλικού, στην απολέπιση είναι αποτέλεσμα των εφελκυστικών πιέσεων.

Δημιουργία πλάσματος

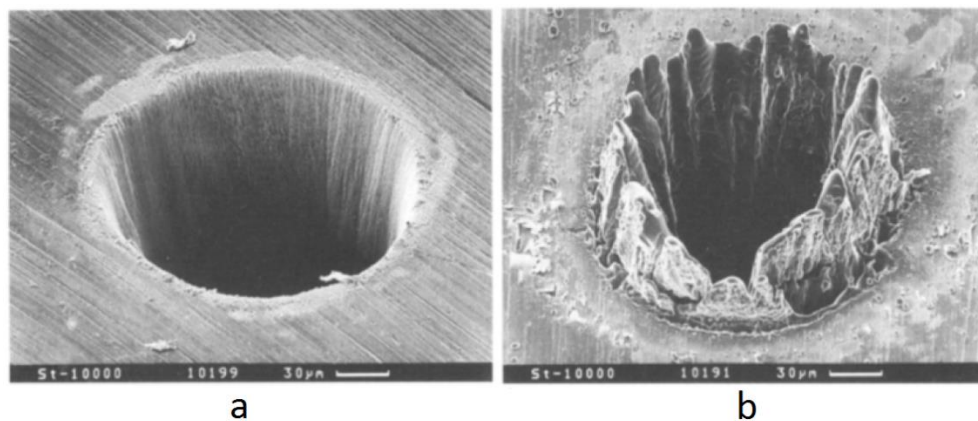
Εφόσον η ενέργεια της δέσμης είναι αρκετά μεγάλη, η αλληλεπίδραση μεταξύ του παραγόμενου ατμού και της εισερχόμενης δέσμης, μπορεί να προκαλέσει τη δημιουργία πλάσματος (υψηλά ιονισμένου ατμού). Υπάρχουν δύο μηχανισμοί που μπορούν να οδηγήσουν στη δημιουργία πλάσματος, ο *ιονισμός χιονοστιβάδας* (Avalanche Ionization ή Cascade Ionization) και ο *πολυφωτονικός ιονισμός* (Multiphoton absorption). Ο ιονισμός χιονοστιβάδας προϋποθέτει την ύπαρξη ελεύθερων ηλεκτρονίων που ονομάζονται αρχικά ηλεκτρόνια (priming ή seed electrons), τα οποία απορροφούν τα φωτόνια. Τα ηλεκτρόνια αυτά, μόλις αποκτήσουν αρκετή ενέργεια, ιονίζουν τα μόρια μέσω συγκρούσεων και ο ιονισμός των μορίων προκαλεί τη δημιουργία νέων ελεύθερων ηλεκτρονίων που συνεχίζουν τη διαδικασία αυξάνοντας εκθετικά τον αριθμό των ελεύθερων ηλεκτρονίων. Στον πολυφωτονικό ιονισμό, τα ηλεκτρόνια των ατόμων ιονίζονται απορροφώντας περισσότερα από ένα φωτόνια, ώστε δεν απαιτούνται αρχικά ηλεκτρόνια ή σωματιδιακές αλληλεπιδράσεις.

² Ο όρος «απολέπιση» μεταφράστηκε κατευθείαν από τον όρο που χρησιμοποιείται στην ξενόγλωσση βιβλιογραφία (Spallation), χωρίς να έχει χρησιμοποιηθεί σε κάποια άλλη πηγή ελληνικής βιβλιογραφίας.

Ανάλογα με τις συνθήκες, είναι δυνατόν και οι δύο μηχανισμοί να προκαλούνται ταυτόχρονα. Σε αυτή την περίπτωση, ο πολυφωτονικός ιονισμός επιταχύνει περαιτέρω την διαδικασία της χιονοστιβάδας. Οι μηχανισμοί του ιονισμού χιονοστιβάδας και του πολυφωτονικού ιονισμού, δημιουργούν ένα ηλεκτρονικό πλάσμα το οποίο είναι δυνατόν να απορροφήσει την ακτινοβολία του laser. Η απορρόφηση γίνεται μέγιστη όταν η συχνότητα του πλάσματος γίνει ίση με την ενέργεια του laser [4]. Το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό ως *Plasma Shielding*.

2.5 Πειραματικά δεδομένα αποδόμησης μετάλλων και Si

Έχουν πραγματοποιηθεί αρκετές έρευνες με στόχο τη μελέτη του βάθους φωτοαποδόμησης ανά παλμό (ρυθμού φωτοαποδόμησης) για διάφορα υλικά και υπό διαφορετικές συνθήκες. Το 1994 οι Jordan et al [15] αποδόμησαν στόχο Cu, υπό κενό και γωνία 45°, με Nd-YAG laser 532nm, 6ns και όπως διαπίστωσαν το βάθος αποδόμησης προέκυψε μικρότερο απ' ότι αναμενόταν από τα θεωρητικά μοντέλα. Οι Preuss et al [16] αποδόμησαν στόχους Ni, Cu, Mo, In, W και Au υπό κενό και υπό αέρα με excimer laser 248nm, 0.5ps και μελέτησαν το ρυθμό φωτοαποδόμησης τους συναρτήσει της ροής. Συμπέραναν ότι για δείγματα με ατμούς αποδόμησης εύκολα συμπυκνούμενους, η πίεση του περιβάλλοντος επηρεάζει σημαντικά το ρυθμό αποδόμησης.

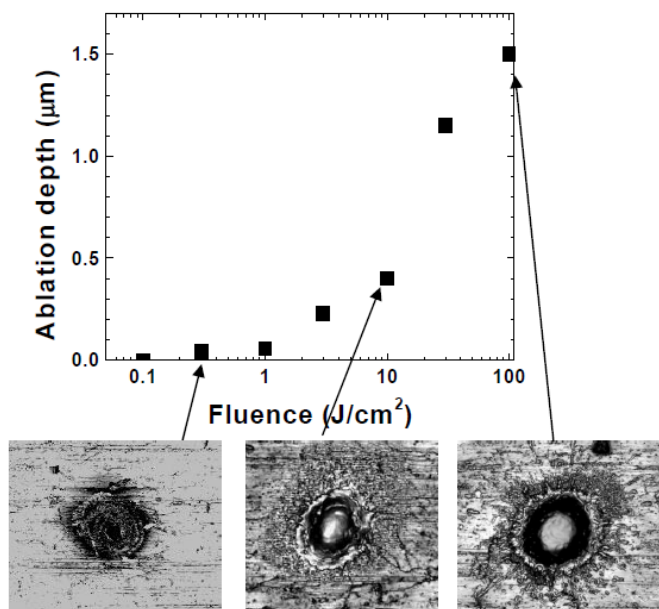


Σχήμα 2.14 Εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) της αποδόμησης φύλλου ατσαλιού πάχους 100μm a) με 200fs, 0.5J/cm² και b) 3,3ns, 4.2J/cm² [10]

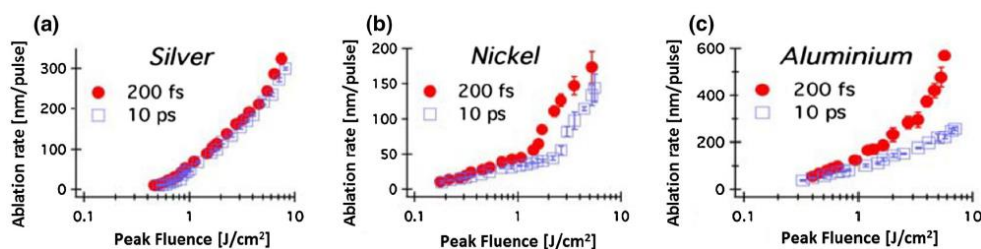
Το 1996, οι Momma et al [17], χρησιμοποιώντας διάφορες διάρκειες παλμών (0,2-5000ps) και διαφορετικές ροές ενέργειας (ως 60mJ), έδειξαν πως σε χαμηλές ροές ενέργειας οι υπερβραχείς παλμοί υπερέχουν έναντι των βραχέων, από άποψη κατεργασίας υλικού

(Σχήμα 2.14). Αντίθετα, για υψηλές ροές, προκαλείται πάντα εξώθηση τηγμένου υλικού και μεγάλη θερμικά επηρεασμένη ζώνη (Σχήμα 2.15). Σε παρόμοια αποτελέσματα κατέληξαν πολλές μελέτες [16, 18, 21, 32, 36, 69].

Σχήμα 2.15 Διάγραμμα βάθους αποδόμησης – Ροής ενέργειας για Fe με παλμό 100fs. Όπως φαίνεται στις εικόνες, για μεγάλες ροές ενέργειας υπάρχει παρουσία τηγμένου υλικού, ακόμα και σε femtosecond παλμούς. [69]

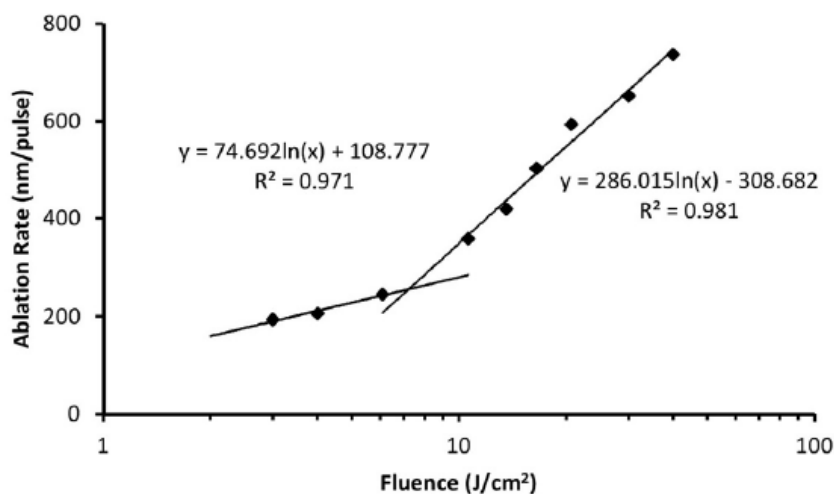


Όπως φαίνεται από τις μελέτες οι υπερβραχείς παλμοί προσδίδουν ενέργεια στο υλικό σε χρόνους τόσο σύντομους, ώστε δεν προλαβαίνει να επέλθει διάχυση της θερμότητας. Έτσι, η αποδόμηση πραγματοποιείται με υψηλή ακρίβεια και χωρίς θερμική υποβάθμιση της γύρω περιοχής στο υλικό. Όλα αυτά, έχουν σαν αποτέλεσμα υψηλή ποιότητα κατεργασίας. Αύξηση όμως της ροής ενέργειας, σε μια προσπάθεια αύξησης του ρυθμού αποδόμησης (π.χ. άνω των $2\text{J}/\text{cm}^2$ για το Al [36]), προκαλεί θερμικά φαινόμενα και υποβάθμιση της ποιότητας κατεργασίας, ακόμα και στους femtosecond παλμούς. Το 2007, οι Mannion et al [37], κατά την αποδόμηση Ag, Ni και Al, με 200fs και 10ps, υπέθεσαν την επίδραση του χρόνου χαλάρωσης ηλεκτρονίου-φωτονίου στο φαινόμενο. Σύμφωνα με τη θεωρία, αν ο χρόνος αυτός είναι αρκετά μεγαλύτερος από τη διάρκεια παλμού, τότε ο ρυθμός θέρμανσης τοπικά είναι πολύ υψηλότερος και προκαλούνται συνθήκες περιορισμού πίεσης. Αυτό, έχει σαν αποτέλεσμα την αφαίρεση υλικού κυρίως μέσω φωτομηχανικών μεθόδων. Έτσι, επειδή ο χρόνος χαλάρωσης τ_{e-ph} στον Ag είναι 20ps, μεγαλύτερος και από τους δύο παλμούς, δεν παρατηρείται μεγάλη διαφορά στο διάγραμμα του Ag. Αντίθετα, επειδή οι χρόνοι των Ni και Al είναι μικρότεροι από τον ps παλμό, παρατηρούνται διαφορές στους ρυθμούς αποδόμησης (Σχήμα 2.16).



Σχήμα 2.16 Πειραματικές μετρήσεις του βάθους αποδόμησης συναρτήσει της ροής ενέργειας για τα Ag, Ni και Al. Mannion et al. [37]

Το 1997, οι Nolte et al [18], κατά την αποδόμηση Cu, παρατήρησαν πως για διάρκειες παλμού μικρότερες από 1ps, εμφανίζονται δύο διαφορετικές λογαριθμικές τάσεις αύξησης του ρυθμού αποδόμησης συναρτήσει της ροής ενέργειας. Το ίδιο φαινόμενο, παρατηρήθηκε αργότερα αρκετές φορές στη βιβλιογραφία, για διάφορα υλικά, όπως Au, Ag [34], Si [35], Cu, Al [36], Fe [32, 33, 37, 69], καθώς και για κεραμικούς στόχους που θα αναφερθούν παρακάτω (Σχήμα 2.17).



Σχήμα 2.17 Το φαινόμενο της διπλής λογαριθμικής αύξησης του βάθους αποδόμησης συναρτήσει της ροής ενέργειας για Fe με παλμό διάρκειας 130fs [32].

Το 2007, οι Mannion et al. παρατήρησαν επίσης πως πάνω από μια συγκεκριμένη ροή, για έναν αριθμό παλμών και άνω, υπάρχει απότομη αύξηση του ρυθμού αποδόμησης [37]. Οι Stafe et al. [25] το 2008, μελετώντας διάφορα μέταλλα, κατηγοριοποίησαν την αύξηση του ρυθμού αποδόμησης συναρτήσει της ροής ενέργειας σε τρεις περιπτώσεις ροής. Καταρχάς κοντά στο κατώφλι αποδόμησης F_{th} ($0.1-5J/cm^2$), όπου ο ρυθμός αποδόμησης αυξάνεται

σύμφωνα με τον νόμο του Arrhenius. Περαιτέρω αύξηση της ροής οδηγεί σε λογαριθμική αύξηση του ρυθμού αποδόμησης, ενώ πάνω από μια συγκεκριμένη τιμή (50-150J/cm² ανάλογα με το μήκος κύματος και τις ιδιότητες του υλικού), ο ρυθμός αποδόμησης αυξάνεται ακόμα πιο απότομα [25,28]. Το 2010, οι Byskov-Nielsen et al [33], κατά την μελέτη Cu, Ag και W, (800nm, 100fs) κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι ο ρυθμός αποδόμησης συναρτίζεται της ροής ενέργειας, αυξάνεται λογαριθμικά για μικρές ροές (περίπου ως 2,5J/cm²), ενώ γραμμικά για μεγαλύτερες. Περισσότερα για το φαινόμενο, θα αναφερθούν στο επόμενο κεφάλαιο.

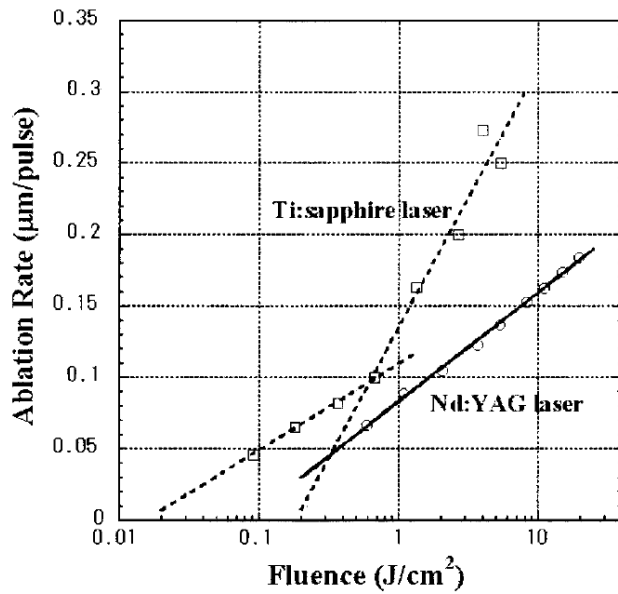
Το 1998 οι Jordan και Lunney [19] αποδόμησαν Fe με excimer laser 248nm, 26ns, υπό κενό και γωνία 30° και ανέπτυξαν ένα απλό υπολογιστικό μοντέλο [20]. Το 2000 οι Kim et al [21], μελέτησαν την αποδόμηση των Cu, Fe, Al, Ni και Si υπό 300mtorr He με Ti:sapphire laser παλμού 150fs και σύγκριναν τα αποτελέσματά τους με την αποδόμηση Cu με ArF excimer laser 24ns. Όπως έδειξαν, τα μέταλλα και το Si αποδομήθηκαν με τους femtosecond παλμούς, με χαμηλότερο κατώφλι αποδόμησης απ' ότι με τους nanosecond παλμούς. Οι Wynne και Stuart [22] αποδόμησαν στόχους 304 stainless steel και 7075 aluminum πάχους 1mm υπό ατμοσφαιρική πίεση και 10mtorr και παλμούς από 150fs ως 500ps. Σαν ενδιαφέροντα στοιχεία, βρήκαν ότι ο ρυθμός αποδόμησης δεν μεταβλήθηκε σημαντικά με την διάρκεια παλμού, αλλά μειώθηκε πολύ με την αύξηση του βάθους αποδόμησης. Την περίοδο 2008-2010, οι Stafe et al, με πολλαπλές δημοσιεύσεις τους [23-28], μελέτησαν τον ρυθμό αποδόμησης διάφορων μετάλλων με διάφορες συνθήκες. Για τα Al, Ti και Cu, βρήκαν ότι η αποδόμηση γίνεται πιο αποδοτικά για ορατά μήκη κύματος σε σχέση με υπεριώδη [23]. Κατά την αποδόμηση Al, βρήκαν ότι αύξηση της ροής ενέργειας του laser, οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού αποδόμησης αντιστρόφως ανάλογη με την τετραγωνική ρίζα της ροής [24]. Επίσης, για Cu και Fe, ο ρυθμός αποδόμησης και η διάμετρος του δημιουργούμενου κρατήρα αυξάνονται γραμμικά με την τετραγωνική ρίζα της ροής ενέργειας, ενώ ο αποδομούμενος όγκος αυξάνεται γραμμικά με αυτήν [26]. Οι ίδιοι ερευνητές, μελετώντας την φωτοαποδόμηση Al (μετάλλου), Si (ημιαγωγού) και LiNbO₃ (ηλεκτρικού μονωτή) [28], έδειξαν ότι ο ρυθμός φωτοαποδόμησης είναι μεγαλύτερος στο Al, μικρότερος στο Si ενώ ακόμα πιο μικρός στο LiNbO₃. Επίσης, είναι περίπου σταθερός για τους πρώτους 15 περίπου παλμούς, ενώ για περισσότερους παλμούς προκαλείται μείωση του ρυθμού, κάτι που επιβεβαιώνει τις παρατηρήσεις των Wynne και Stuart. Το 2011, οι Leitz et al [29], αποδόμησαν δείγματα από ανοξείδωτο ατσάλι με διαφορετικές διάρκειες παλμών μs, ns, ps, και fs στον αέρα. Παρατήρησαν μεγάλες διαφορές στους ρυθμούς φωτοαποδόμησης, με τους ns παλμούς να είναι οι πιο αποδοτικοί. Ευρήματα που έρχονται σε αντίθεση με τους Wynne και Stuart, μελετώντας όμως μεγαλύτερο εύρος παλμών σε σχέση με αυτούς. Ο ρυθμός αποδόμησης των ps και fs προέκυψε αισθητά μικρότερος, ενώ οι ms παλμοί προκάλεσαν τη

μεγαλύτερη αφαίρεση υλικού, με όμως μικρό ρυθμό αποδόμησης. Ταυτόχρονα, στους ps παλμούς φάνηκε να έχει μεγάλη επίδραση το φαινόμενο του plasma shielding. Το 2012, οι Hu et al [30], χρησιμοποιώντας και τα πειραματικά δεδομένα των Colombier et al [31], μελέτησαν τα χαρακτηριστικά του σύννεφου πλάσματος και την επίδραση του στο βάθος αποδόμησης Cu στον αέρα με τη χρήση Ti:sapphire laser 800nm, 100fs. Όπως έδειξαν μέσω προσομοίωσης, η μη γραμμική σχέση μεταξύ βάθους αποδόμησης και ροής ενέργειας, προκαλείται από τις διαφορετικές ποσότητες ενέργειας που εκλύονται από το πλάσμα για τις διάφορες ροές ενέργειας.

Ένα ακόμη ενδιαφέρον φαινόμενο που παρατηρείται κατά την φωτοαποδόμηση στερεών, είναι το φαινόμενο της επώασης (Incubation Effect), κατά το οποίο παρατηρείται μείωση του κατωφλιού ροής F_{th} , αφού στο υλικό επιβληθούν πολλαπλοί παλμοί laser. Το φαινόμενο παρατηρείται σε μεγαλύτερο βαθμό κυρίως σε μονωτές (π.χ. πολυμερή), αλλά επίσης και σε άλλα υλικά, όπως Si και μέταλλα. Η επίδραση του δεν περιορίζεται μόνο στην μείωση του F_{th} αλλά και στο ρυθμό αποδόμησης του υλικού γενικότερα.

2.6 Πειραματικά δεδομένα αποδόμησης κεραμικών

Το 1996, οι Kononenko et al [38], αποδόμησαν κεραμικούς στόχους Al_2O_3 , AlN, Si_3N_4 , SiC, καθώς και στόχους ατσαλιού και Al σε διαφορετικές συνθήκες, με υπεριώδη, ορατά και υπέρυθρα μήκη κύματος καθώς και με ps και ns παλμούς. Οι μέγιστοι ρυθμοί αποδόμησης παρατηρήθηκαν στο κενό, ενώ τα υπεριώδη μήκη κύματος παρουσίασαν μειονεκτήματα στην διάτρηση κεραμικών και από θέμα ρυθμού αποδόμησης αλλά και μορφολογίας επιφάνειας. Πολύ καλή ποιότητα κατεργασίας επετεύχθη και στις δύο περιπτώσεις ps και ns παλμών. Οι Nedialkov et al [39], αποδόμησαν Al_2O_3 , AlN και Si_3N_4 με μήκη κύματος 1064, 532 και 355nm στα 6ns. Για όλα τα υλικά, ο μέγιστος ρυθμός αποδόμησης επετεύχθη στα 1064nm, ενώ το Si_3N_4 παρουσίασε καλύτερο αποτέλεσμα από θέμα ποιότητας κατεργασίας. Το 2001, οι Hirayama και Obara [40], κατά την αποδόμηση κεραμικού c-BN, παρατήρησαν ότι για παλμούς 110fs, προκύπτουν δυο διαφορετικές τάσεις λογαριθμικής αύξησης του ρυθμού αποδόμησης συναρτήσει της ροής, όπως προαναφέρθηκε σε διάφορες μελέτες για μέταλλα και Si. Για παλμούς 100ps, το φαινόμενο δεν επαναλήφθηκε (Σχήμα 2.18). Το ίδιο φαινόμενο, παρατηρήθηκε για το AlN στα 110fs [41]. Επίσης, παρόμοια αποτελέσματα είχαν το 2009 οι Kim et al [42] κατά την αποδόμηση Al_2O_3 και AlN με laser 185fs. Τα αποτελέσματα αυτά, προκύπτοντας παρόμοια με αντίστοιχα των μετάλλων, υποδεικνύουν τους κοινούς μηχανισμούς που διέπουν τη φωτοαποδόμηση ανεξαρτήτως κατηγορίας υλικού.



Σχήμα 2.18 Ρυθμός φωτοαποδόμησης c-BN συναρτήσει της ροής ενέργειας όπου για παλμό 110fs με Ti:sapphire laser παρατηρείται διπλή λογαριθμική αύξηση του ρυθμού φωτοαποδόμησης. Αντίθετα, παλμός 100ps με Nd:YAG laser, δεν παρουσιάζει το ίδιο φαινόμενο [40].

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω και στην περίπτωση των μεταλλικών υλικών, οι υπερβραχείς παλμοί, μπορούν να συμβάλλουν αποφασιστικά στην ποιότητα της κατεργασίας. Όπως έχει φανεί μέσω πειραμάτων αφαιρούν υλικό προκαλώντας ελάχιστη HAZ και με απουσία πλάσματος. Τέτοιες διάρκειες παλμών (ως εκατοντάδες ή και δεκάδες femtoseconds) μπορούν να επιτύχουν τα excimer lasers και τα lasers στερεής κατάστασης, όπως τα Ti:sapphire lasers. Παρόλα αυτά, τα υψηλά κόστη απόκτησης και λειτουργίας αυτών των laser, καθώς και οι τεχνικές δυσκολίες που προκύπτουν, ώστε να διατηρηθούν σταθερές οι διάφορες παράμετροι τους, οδηγούν αρκετές φορές στη χρήση nanosecond laser, όπως τα Nd-YAG lasers τα οποία είναι πιο αξιόπιστα και με λιγότερα λειτουργικά έξοδα.

3

Προσομοίωση φωτοαποδόμησης με H/Y

3.1 Γενικά για τις προσομοιώσεις με H/Y

Περίπου ως τις αρχές της δεκαετίας του 2000, αν και η χρήση των Laser ήταν ευρέως διαδεδομένη, η κατανόηση του φαινομένου της φωτοαποδόμησης και κυρίως με υπερβραχείς παλμούς, ήταν περιορισμένη. Τα αναλυτικά μοντέλα, αδυνατούσαν να εξηγήσουν αρκετές από τις παρατηρήσεις των πειραμάτων. Ήδη, από τις προηγούμενες δεκαετίες είχαν προκύψει θεωρίες που εξηγούσαν κάποια από τα φαινόμενα, αλλά δεν μπορούσε να επιβεβαιωθεί η ισχύς τους λόγω αδυναμίας της μελέτης στον ελάχιστο χρόνο που συμβαίνουν τα γεγονότα κατά τη φωτοαποδόμηση. Η πλειοψηφία των μελετών έδειχνε ότι οι μηχανισμοί που οδηγούν σε αποδόμηση είναι ίδιοι σε πολλές διαφορετικές κατηγορίες υλικών. Οι κύριοι μηχανισμοί που είχαν προταθεί είναι οι εξής:

- Εξάτμιση. Έχει ήδη αναφερθεί ότι θεωρείται ο κύριος μηχανισμός αφαίρεσης υλικού στην περίπτωση διάρκειας παλμών nanosecond και άνω.
 - Εκρηκτικός βρασμός. Σε μια σειρά από δημοσιεύσεις τους στα τέλη της δεκαετίας του 1990 [12-14], οι Miotello και Kelly, πρότειναν τον εκρηκτικό βρασμό ως τον πιο αποδοτικό θερμικό μηχανισμό που μπορεί να λάβει χώρα σε αρκετά μικρή χρονική κλίμακα, ώστε να εξηγήσουν την εκτόξευση υγρών σταγόνων του υπό ακτινοβολία υλικού σε πειράματα φωτοαποδόμησης με βραχείς παλμούς (ns ή μικρότερους).
 - Θρυμματισμός. Για πρώτη φορά παρατηρήθηκε το 2002 από τους Perez et al. [54] μέσω προσομοίωσης σε H/Y
-

- Απολέπιση. Το 2000, οι Zhigilei et al. [49] παρατήρησαν μέσω προσομοίωσης σε Η/Υ την επίδραση των μηχανικών κυμάτων ως τον κύριο μηχανισμό αφαίρεσης υλικού για την περίπτωση υπερβραχέων παλμών σε χαμηλές ροές ενέργειας. Από τη δεκαετία του 1990, η επίδραση φωτομηχανικών μηχανισμών είχε προταθεί από διάφορους ερευνητές, ώστε να εξηγήσουν την αποδόμηση σε χαμηλές θερμοκρασίες και τη μείωση του κατωφλιού ροής, που είχε παρατηρηθεί κυρίως σε βιολογικά υλικά και πολυμερή.

Γενικότερα, η ακολουθία των γεγονότων κατά τη φωτοαποδόμηση με laser, είναι εξαιρετικά περίπλοκη και λαμβάνει χώρα σε ευρύ χρονικό και χωρικό φάσμα. Έτσι, είναι πολύ δύσκολη η αναλυτική ή φαινομενολογική προσέγγιση του φαινομένου (με εξισώσεις μεταφοράς θερμότητας, διθερμοκρασιακό μοντέλο κτλ) για την εξαγωγή ποσοτικών συμπερασμάτων. Την ίδια περίοδο, η αλματώδης αύξηση της μνήμης και της ταχύτητας των υπολογιστών, επέτρεψαν την διεξαγωγή δισδιάστατων και τρισδιάστατων προσομοιώσεων φωτοαποδόμησης με αρκετά μεγάλο αριθμό ατόμων, οι οποίες βοήθησαν σε μεγάλο βαθμό στην κατανόηση του φαινομένου. Πράγματι, παρά τα αρκετά μειονεκτήματά τους, μόνο οι προσομοιώσεις του φαινομένου σε Η/Υ, δείχνουν προς το παρόν ικανές να δώσουν συμπεράσματα για τις διάφορες φάσεις των υλικών κατά τη φωτοαποδόμηση και τις διάφορες παραμέτρους του φαινομένου.

Η προσομοίωση με Η/Υ (Computer Simulation) χρησιμοποιείται για τη μελέτη και προσομοίωση της συμπεριφοράς φυσικών συστημάτων με υπολογιστικές μεθόδους. Η προσομοίωση με χρήση υπολογιστών για τη μελέτη των ιδιοτήτων διάφορων φυσικών φαινομένων πρωτοεμφανίστηκε στις αρχές της δεκαετίας του 1950, όταν οι υπολογιστές έγιναν μερικώς διαθέσιμοι για μη στρατιωτική χρήση. Μέχρι τότε, ήταν δυνατή η χρήση μόνο θεωριών, που παρείχαν κατά προσέγγιση περιγραφές για τα διάφορα φαινόμενα, ενώ απόλυτη ακρίβεια επιτυγχάνονταν μόνο σε πολύ ειδικές περιπτώσεις, όπως τα τέλεια αέρια. Η χρήση προσομοίωσης έχει διπλό σκοπό. Παρέχει μια αίσθηση για τη φυσική του προβλήματος που μελετάται, ενώ ταυτόχρονα δίνει ακριβή αποτελέσματα, τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον έλεγχο της ακρίβειας της θεωρίας με την οποία εξετάζεται το φυσικό φαινόμενο [43]. Η χρήση Η/Υ, απαιτείται, λόγω της υψηλής πολυπλοκότητας αλλά και του μεγάλου αριθμού εξισώσεων που πρέπει να επιλυθούν. Ο τελικός στόχος είναι η εξαγωγή πληροφοριών για τα χαρακτηριστικά ενός συστήματος και το πώς αυτά επηρεάζονται αν μεταβληθούν οι τιμές μίας ή περισσότερων μεταβλητών. Οι μέθοδοι προσομοίωσης που χρησιμοποιούνται μπορούν να απευθύνονται είτε σε μακροσκοπικό είτε σε μικροσκοπικό επίπεδο.

Στην περίπτωση των μοριακών προσομοιώσεων, μια εκ των οποίων (Μοριακή Δυναμική) χρησιμοποιείται στην παρούσα εργασία, βασικό χαρακτηριστικό της μοντελοποίησης είναι η χρήση της θεωρίας πάνω στη μοριακή δομή των υλικών και τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων για τη μελέτη μακροσκοπικών συστημάτων. Άλλες σημαντικές μέθοδοι μοριακών προσομοιώσεων είναι η μέθοδος της μοριακής μηχανικής (Molecular Mechanics) και η μέθοδος Monte Carlo.

3.2 Η μέθοδος της Μοριακής Δυναμικής

Η Μοριακή Δυναμική (Molecular Dynamics) αναπτύχθηκε από τους Adler και Wainwright το 1956 και όπως έχει φανεί, έχει σημαντική συνεισφορά στην κατανόηση των μηχανισμών της δημιουργίας κρυσταλλικών ατελειών, της τήξης και επανακρυστάλλωσης και της αφαίρεσης υλικού κατά τη φωτοαποδόμηση. Πρόκειται για μία τεχνική που συνδέει την υπολογιστική προσομοίωση με τη στατιστική μηχανική και επιτρέπει την πρόβλεψη της χρονικής εξέλιξης ενός συστήματος από σωματίδια που αλληλεπιδρούν μεταξύ τους (άτομα, μόρια, κόκκοι κλπ). Εφόσον κάθε υλικό αποτελείται από στοιχειώδη σωματίδια, τότε μπορούν να χρησιμοποιηθούν στατιστικές μέθοδοι για τον καθορισμό των μακροσκοπικών ιδιοτήτων του, εφόσον έχουν καθοριστεί οι βασικές παράμετροι των σωματιδίων από τα οποία αποτελείται.

Μια προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής πραγματοποιείται σε διακριτά βήματα:

1. Καθορισμός των αρχικών θέσεων και της ορμής των σωματιδίων του συστήματος. Οι θέσεις των σωματιδίων, θα πρέπει να είναι συμβατές με τη δομή του υλικού που πρόκειται να προσομοιωθεί.
2. Υπολογισμός της δύναμης στα σωματίδια. Για τον υπολογισμό της δύναμης που ασκείται σε ένα άτομο από τα γύρω άτομα, απαιτείται η χρήση μιας σχέσης που να δίνει πληροφορίες για την αλληλεπίδραση μεταξύ των ατόμων, δηλαδή των ελκτικών και απωθητικών δυνάμεων ανάμεσα στα άτομα. Οι διατομικές δυνάμεις ποικίλουν για διάφορες περιπτώσεις υλικών, λόγω των διαφορετικών χημικών δεσμών που δημιουργούνται. Είναι διαφορετικές π.χ. για κρυσταλλική δομή fcc, ή bcc, ή αν πρόκειται για ημιαγωγούς ή κεραμικά υλικά. Μια συνάρτηση που περιγράφει αυτές τις δυνάμεις για κάποια περίπτωση, ονομάζεται συνάρτηση δυναμικού ενέργειας (Potential Function) V . Περισσότερα σχετικά με τις διάφορες περιπτώσεις συναρτήσεων δυναμικού θα

αναφερθούν παρακάτω. Η δύναμη που ασκείται σε ένα άτομο και εξαρτάται από τη συνάρτηση δυναμικού υπολογίζεται από τη σχέση:

$$F_i = -\nabla_i V(r_1, r_2, \dots, r_1 N_m) \quad (3.1)$$

όπου $r_i = x_i i + y_i j + z_i k$ το διάνυσμα θέσης του i ατόμου και x_i, y_i, z_i οι συντεταγμένες του, N_m το σύνολο των ατόμων και

$$\nabla_i = \frac{\partial}{\partial x_i} i + \frac{\partial}{\partial y_j} j + \frac{\partial}{\partial z_k} k \quad (3.2)$$

3. Εξέλιξη του συστήματος με βάση το δεύτερο νόμο του Newton:

$$m \frac{d^2 r_i}{dt^2} = \frac{d(mu_i)}{dt} = \frac{dp_i}{dt} = F_i \quad (3.3)$$

όπου m είναι η μάζα του ατόμου, r_i η θέση του, u_i η ταχύτητά του, p_i η ορμή του και F_i η δύναμη που ασκείται σ' αυτό. Τα βήματα 2 και 3 αποτελούν το κύριο μέρος της Μοριακής Δυναμικής και επαναλαμβάνονται μέχρι τον υπολογισμό της εξέλιξης του συστήματος για τον επιθυμητό χρόνο.

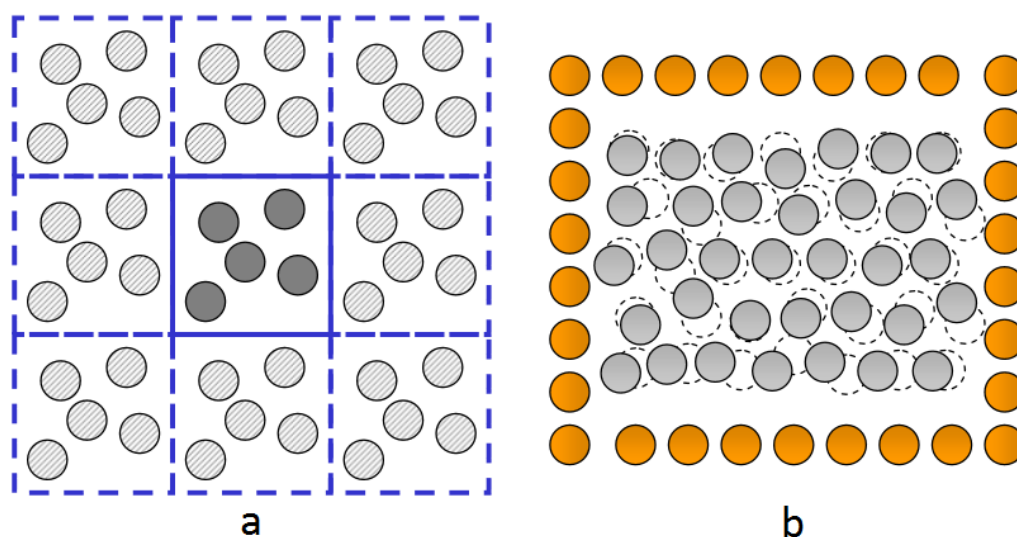
4. Μέτρηση των επιθυμητών φυσικών ποσοτήτων συναρτήσει της θέσης και της ορμής των σωματιδίων.

Για να γίνει κατανοητή η πληθώρα των εξισώσεων που είναι απαραίτητο να υπολογιστούν, ενδεικτικά αναφέρεται ότι για N πλήθος ατόμων, οι εξισώσεις που πρέπει να επιλυθούν είναι περίπου $6N$ [2]. Βέβαια, το πλήθος των ατόμων σε μια προσομοίωση μοριακής δυναμικής μπορεί να κυμαίνεται από κάποιες χιλιάδες ως και εκατοντάδες εκατομμύρια αυξάνοντας τις υπολογιστικές απαιτήσεις, με αποτέλεσμα, σε κάποιες περιπτώσεις να απαιτούνται εξειδικευμένες υπολογιστικές μονάδες.

3.2.1 Συνοριακές συνθήκες

Επειδή ο συνολικός όγκος ενός πραγματικού δοκιμίου, δεν είναι δυνατόν να προσομοιωθεί εξολοκλήρου, υπάρχει η απαίτηση, στα άκρα του όγκου προσομοίωσης, να επικρατούν συνθήκες, οι οποίες να αντιστοιχούν στην ύπαρξη ατόμων και εκτός αυτού ή γενικά να δημιουργούν κάποιες ζητούμενες επιδράσεις ανάλογα με την περίπτωση. Οι συνθήκες αυτές ονομάζονται *συνοριακές συνθήκες* (Boundary Conditions). Το βασικό πρόβλημα στην περίπτωση των προσομοιούμενων όγκων είναι ότι, γενικά, λόγω μικρού

μεγέθους, τα άτομα που βρίσκονται στα άκρα, είναι κατά ποσοστό περισσότερα σε σχέση με ένα δοκίμιο πραγματικών διαστάσεων, δημιουργώντας μη ρεαλιστικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων. Για το λόγο αυτό, στις περισσότερες περιπτώσεις, στα άκρα του όγκου προσομοίωσης, τίθενται *περιοδικές συνοριακές συνθήκες* (Periodic Boundary Conditions, PBC). Ο όγκος όπου τίθενται οι περιοδικές συνθήκες ονομάζεται *πρωτεύων κελί* (Primary Cell), ενώ τα αντίγραφα του *εικονικά κελιά* (Image Cells). Η εισαγωγή περιοδικών συνθηκών ισοδυναμεί με την ύπαρξη άπειρων, πανομοιότυπων αντιγράφων του πρωτεύοντος κελιού. Όταν ένα άτομο εξέρχεται από τη μια πλευρά, σημαίνει ότι εισέρχεται από την αντίθετη πλευρά. Η εισαγωγή περιοδικών συνθηκών προκαλεί κάποια περιοδικά φαινόμενα, καθώς τα άτομα των εικονικών κελιών, αλληλεπιδρούν με αυτά του πρωτεύοντος. Για το λόγο αυτό, πάντα τίθεται μια μέγιστη απόσταση r_c , κατά την οποία υπολογίζονται αλληλεπιδράσεις, ενώ για μεγαλύτερες αποστάσεις θεωρείται ότι τα άτομα δεν αλληλεπιδρούν [8].



Σχήμα 3.1 a) Περιοδικές συνοριακές συνθήκες. b) Τοίχος ακίνητων ατόμων στα άκρα του δοκιμίου.

Σε κάποιες περιπτώσεις, μπορεί στα άκρα του δοκιμίου, να τίθενται συνθήκες που να μην επιτρέπουν στα άτομα να εξέρχονται από τον όγκο προσομοίωσης. Αυτό μπορεί να γίνει με διάφορους τρόπους: Ένας τρόπος είναι η δημιουργία *αποθητικών δυνάμεων* στα άκρα, οι οποίες μπορεί να είναι σταθερές ή μη στις διάφορες περιοχές (Continuous Barrier Potential). Ένας άλλος τρόπος είναι με τοποθέτηση *ακίνητων ατόμων στα άκρα* (Rigid Atomistic Wall) ή ατόμων που έχουν πολύ μεγάλη μάζα.

Τέλος, σε κάποιες περιπτώσεις που απαιτείται μελέτη της διάδοσης των μηχανικών κυμάτων στο εσωτερικό του υλικού, ενώ το βάθος του όγκου προσομοίωσης είναι

περιορισμένο, τίθενται μη-ανακλώμενες περιοδικές συνθήκες ώστε να μην υπάρξει ανάκλαση του κύματος πίσω στον όγκο προσομοίωσης. Τις μη-ανακλώμενες συνοριακές συνθήκες, εισήγαγαν οι Zhigilei και Garrison [49] το 2000.

3.2.2 Εξισώσεις δυναμικού ενέργειας

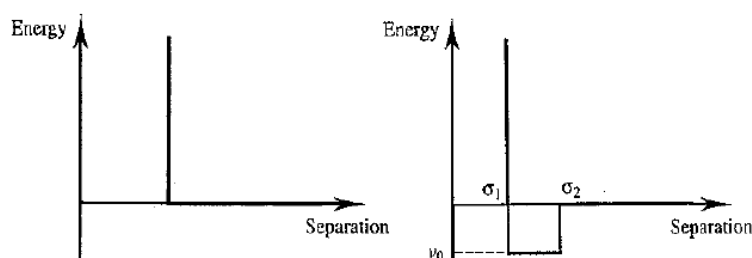
Η επιτυχημένη μοντελοποίηση της ύλης σε μικροσκοπικό επίπεδο, βασίζεται στην κατανόηση των αλληλεπιδράσεων των σωματιδίων από τα οποία αποτελείται. Κανονικά, μια τέτοια μοντελοποίηση θα έπρεπε να στηρίζεται στην κβαντική μηχανική. Παρότι τέτοιες μέθοδοι υπάρχουν (μέθοδοι *ab initio*), η εφαρμογή τους σε προβλήματα φωτοαποδόμησης με laser είναι πολύ περιορισμένη γιατί η υπολογιστική πολυπλοκότητα είναι τεράστια και μπορούν να χρησιμοποιηθούν μόνο για την προσομοίωση πολύ μικρών συστημάτων. Αντίθετα, συνήθως χρησιμοποιείται μια κλασική περιγραφή, αναπαριστώντας τα άτομα ή μόρια ως σημειακές μάζες που αλληλεπιδρούν μεταξύ τους μέσω ελκτικών και απωστικών δυνάμεων. Κάτι που, όπως φαίνεται από τη σύγκριση με πειραματικά δεδομένα, μπορεί να εφαρμοστεί με επιτυχία για πολλά υλικά. Για το λόγο αυτό, τις περισσότερες φορές χρησιμοποιούνται εμπειρικά (ή ημιεμπειρικά) δυναμικά, τα οποία προσφέρουν μια όσο γίνεται πιο ρεαλιστική προσέγγιση των διατομικών αλληλεπιδράσεων, δεδομένης της ζητούμενης ακρίβειας και των υπολογιστικών απαιτήσεων. Τα δυναμικά αυτά, είναι το αποτέλεσμα της προσαρμογής διάφορων πληροφοριών, όπως της κλασικής προσέγγισης υπολογισμών της κβαντικής μηχανικής, της παρατήρησης πειραματικών δεδομένων αλλά και άλλων δεδομένων όπως της μοριακής δομής του υλικού που μελετάται κ.α.

Οι συναρτήσεις δυναμικού μοντελοποιούν την ενέργεια που διαθέτει ένα ζεύγος σωμάτων λόγω των δυνάμεων αλληλεπίδρασής του. Η απλούστερη περιγραφή της αλληλεπίδρασης των ατόμων αφορά την απώθησή τους όταν το ένα πλησιάζει το άλλο, και την έλξη τους σε μεγάλες αποστάσεις, που είναι όμως ασθενέστερη. Η ακρίβεια των δυναμικών αυτών καθορίζει την ποιότητα των αποτελεσμάτων των προσομοιώσεων, ενώ παράλληλα η λειτουργική τους πολυπλοκότητα καθορίζει το χρόνο υπολογισμού που απαιτείται. Ένα δυναμικό που έχει αναπτυχθεί για μία συγκεκριμένη κατηγορία υλικών, συνήθως δεν είναι κατάλληλο να χρησιμοποιηθεί για άλλες κατηγορίες, εφόσον οι δυνάμεις που αναπτύσσονται ανάμεσα στα άτομα είναι διαφορετικές [2].

Τα απλούστερο μοντέλο δυναμικού που μπορεί να χρησιμοποιηθεί είναι αυτό της *σκληρής σφαίρας* (Hard-sphere model). Κάθε άτομο θεωρείται ως μια αδιαπέραστη σφαίρα που αλληλεπιδρά με τα υπόλοιπα άτομα μέσω τέλεια ελαστικών συγκρούσεων, μεταφέροντας έτσι ορμή και ενέργεια (σχήμα 3.2). Τέτοιο δυναμικό χρησιμοποιήθηκε από τους Adler και

Wainwright το 1957. Επειδή η αποκλειστική χρήση αυτού του μοντέλου περιορίζει την ακρίβεια των αποτελεσμάτων, σήμερα χρησιμοποιούνται κυρίως μοντέλα μαλακών σφαιρών (Soft-sphere models), όπου η συμπεριφορά τους είναι πιο ομαλή συναρτήσει της απόστασης των σωματιδίων. Επίσης, είναι δυνατόν να χρησιμοποιείται συνδυασμός των δύο ειδών σε ένα μοντέλο.

Σχήμα 3.2 Ενέργεια συναρτήσει της απόστασης δύο ατόμων για το μοντέλο σκληρής σφαίρας [5]



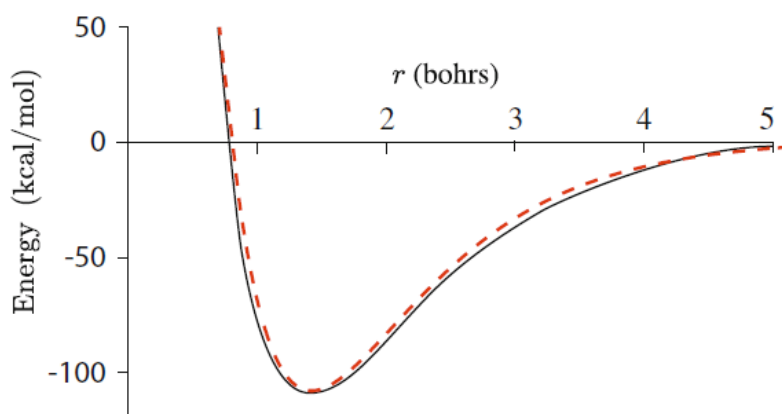
Στις περισσότερες περιπτώσεις, η συνάρτηση δυναμικού ενέργειας αποτελείται από το άθροισμα των όρων για δύο ή περισσότερα σώματα. Τα δυναμικά δύο σωμάτων περιγράφουν τις ελκτικές και απωστικές δυνάμεις μεταξύ των ατόμων, ενώ τα δυναμικά περισσότερων σωμάτων περιγράφουν με μεγαλύτερη ακρίβεια φαινόμενα που παρατηρούνται σε ομάδες ατόμων.

Το δυναμικό Morse

Ένα από τα δυναμικά δύο σωμάτων που χρησιμοποιούνται ευρύτατα, είναι το *δυναμικό Morse* (Morse Potential Function, MPF):

$$V(r) = D(e^{-2a(r-r_0)} - 2e^{-a(r-r_0)}) \tag{3.4}$$

Όπου D η ενέργεια ελάχιστου δυναμικού, r_0 η απόσταση ελάχιστου δυναμικού και a σταθερά που επηρεάζει την καμπυλότητα της συνάρτησης και ονομάζεται σταθερά διάσπασης. Με κατάλληλη επιλογή των παραπάνω παραμέτρων, το δυναμικό Morse μπορεί να περιγράψει επιτυχώς τους διάφορους δεσμούς μεταξύ των ατόμων (σχήμα 3.3) και χρησιμοποιείται κυρίως για μέταλλα. Το δυναμικό Morse χρησιμοποιείται στις προσομοιώσεις αποδόμησης Al που λαμβάνουν χώρα στην παρούσα εργασία και θα περιγραφούν στα επόμενα κεφάλαια.



Σχήμα 3.3 Το δυναμικό Morse σε μοντελοποίηση του δεσμού H. Με διακεκομμένες παρουσιάζεται η ενέργεια του δεσμού H [7].

Το δυναμικό Lennard-Jones (L-J)

Ένα άλλο ευρέως χρησιμοποιούμενο δυναμικό δύο σωμάτων είναι το δυναμικό Lennard-Jones (σχήμα 3.4):

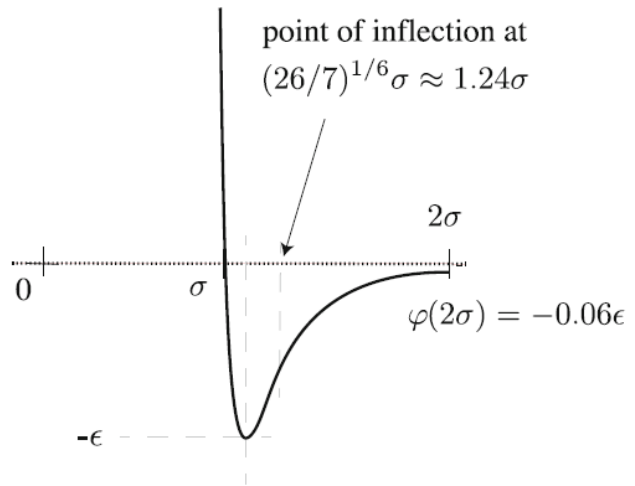
$$V(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (3.5)$$

το οποίο αποτελεί υποπερίπτωση του δυναμικού Mie:

$$V(r) = \frac{n}{n-m} \left(\frac{n}{m} \right)^{\frac{m}{n-m}} * \varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (3.6)$$

για $n=12$ και $m=6$. Οι n και m είναι σταθερές παράμετροι, ενώ ε είναι το μέτρο της ενέργειας του ελάχιστου δυναμικού και σ είναι η απόσταση του ελάχιστου δυναμικού. Το βασικό κίνητρο για χρήση του δυναμικού Lennard-Jones στις προσομοιώσεις είναι το γεγονός ότι η $12^{\text{η}}$ δύναμη μπορεί να ληφθεί με τετραγωνισμό της $6^{\text{ης}}$, επιταχύνοντας τους υπολογισμούς. Ένας άλλος λόγος είναι ο ισχυρός απωθητικός χαρακτήρας που παρουσιάζει καθώς η απόσταση τείνει στο μηδέν (το δυναμικό τείνει στο άπειρο), διαχωρίζοντας τα άτομα κατά την προσομοίωση. Παρόλα αυτά, η ύπαρξη του απείρου, μπορεί να παρουσιάσει διάφορες επιπλοκές κατά τον μαθηματικό υπολογισμό, καθώς πολλές τεχνικές στηρίζονται στην ομαλότητα των συναρτήσεων [7].

Σχήμα 3.4 Το δυναμικό Lennard-Jones [7].



minimum at $r_{\min} = 2^{1/6}\sigma$ $\varphi(r_{\min}) = -\epsilon$

Το δυναμικό Stillinger-Weber

Το δυναμικό Stillinger – Weber είναι μια από τις πρώτες προσπάθειες μοντελοποίησης ημιαγωγού με κλασσικό μοντέλο. Περιέχει όρους δύο ή τριών σωματιδίων:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{ij} V(r_{ij}) + 48,615 \sum_{ijk} g(r_{ij})g(r_{ik}) \left(\cos \theta_{jik} + \frac{1}{3} \right)^2 \quad (3.7)$$

$$V(r) = f_c(r)[A_1\varphi(r) - A_2]$$

$$f_c(r) = \begin{cases} \exp\left[\frac{2,095}{r - r_c}\right] & r < r_c \\ 0 & r \geq r_c \end{cases}$$

$$\varphi(r) = r^{-4}$$

$$g(r) = [f_c(r)]^{1.2}$$

όπου $V(r_{ij})$ ο όρος δυναμικού δύο σωματιδίων, r_c η ακτίνα αποκοπής, θ_{jik} η γωνία που σχηματίζεται από τους δεσμούς ij και ik , και A_1, A_2 σταθερές. Ο στόχος είναι να ευνοηθούν οι σχηματισμοί όπου $\cos\theta_{jik} = -1/3$, δηλαδή γωνίες όσο γίνεται πιο κοντά στην τετραεδρική δομή διαμαντιού. Έτσι, επιτυγχάνεται αρκετά ρεαλιστική περιγραφή του κρυσταλλικού Si και το μοντέλο αυτό χρησιμοποιείται σε πολλές μελέτες. Παρόλα αυτά, δημιουργείται πρόβλημα σε περίπτωση που οι συνθήκες της προσομοίωσης προκαλούν το σχηματισμό δομών, διαφορετικών από αυτές για τις οποίες το δυναμικό αυτό σχεδιάστηκε.

Μοντέλα ενσωματωμένου ατόμου

Το προσεγγιστικό δυναμικό αλληλεπίδρασης μοντέλου ενσωματωμένου ατόμου (Embedded Atom Model, EAM) αναπτύχθηκε στην πρώτη του μορφή από τους Daw και Baskes το 1984 και έκτοτε εξελίχθηκε για διάφορες περιπτώσεις. Το δυναμικό αυτό, είναι σχεδιασμένο για προσομοιώσεις μετάλλων και ενσωματώνει μια απλοποιημένη προσέγγιση της πυκνότητας του ηλεκτρονιακού νέφους λόγω της παρουσίας γειτονικών ατόμων. Η σχέση που περιγράφει το δυναμικό δίνεται ως:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{ij} V(r_{ij}) + \sum_i F_i(n_i) \quad (3.8)$$

Όπου $V(r_{ij})$ είναι ο όρος του δυναμικού δύο σωμάτων (i και j) συναρτήσει της απόστασης (r) μεταξύ τους, και F_i η ενέργεια ενσωμάτωσης συναρτήσει της μέσης ηλεκτρονιακής πυκνότητας του πλέγματος n_i στην περιοχή του i από όλα τα άλλα άτομα του συστήματος, εκτός του i . Η ενέργεια ενσωμάτωσης F_i ορίζεται ως η αλληλεπίδραση του ατόμου με το τοπικό ηλεκτρονιακό νέφος και αντιπροσωπεύει με προσεγγιστικό τρόπο την αλληλεπίδραση πολλών σωμάτων στο σύστημα. Η μέση ηλεκτρονιακή πυκνότητα του πλέγματος δίνεται ως:

$$n_i = \sum_{j \neq i} \rho_j(r_{ij}) \quad (3.9)$$

όπου ρ μια συνάρτηση πυκνότητας. Κάθε συνάρτηση περιγράφεται ως ένα σύνολο σημείων που χαρακτηρίζουν την εξίσωση και συνδέονται μεταξύ τους με κυβικές splines. Για τον καθορισμό του βέλτιστου συνόλου σημείων, γίνεται προσπάθεια να συνδυαστούν οι υπολογισμένες μέσω κβαντομηχανικής (ab initio) δυνάμεις για ένα σύνολο πολλών διαφορετικών παραμέτρων με διάφορα πειραματικά δεδομένα. Ως αποτέλεσμα, έχουν προκύψει πολλές μορφές του μοντέλου, ανάλογα με το υλικό που προσομοιώνεται, τις συνθήκες κτλ. Τα κυριότερα υλικά τα οποία προσομοιώνουν τα μοντέλα ενσωματωμένων ατόμων είναι τα Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, Al, Pb, Fe, Mo, Ta, W, Mg, Co, Ti, Zr. Τα μοντέλα ενσωματωμένου ατόμου χρησιμοποιούνται συχνά σε προσομοιώσεις φωτοαποδόμησης μετάλλων και απαιτούν μεγαλύτερο όγκο υπολογισμών σε σχέση με τα μοντέλα ζεύγους σωμάτων. Υπάρχουν και άλλα παρόμοια μοντέλα για χρήση σε μοριακές προσομοιώσεις μετάλλων γενικά, και είναι οι θεωρίες ενεργού μέσου (Effective Medium Theory), το δυναμικό Finnis-Sinclair και το glue model.

Στην περίπτωση του Al, τα κοινώς χρησιμοποιούμενα δυναμικά είναι των Mishin et al. (1999) [44] και Ercolessi – Adams (2004) [45]. Το 2009 οι Zhakhovskii et al. [46], μέσω χρήσης πειραματικών δεδομένων από διάφορες πηγές, προχώρησαν στην ανάπτυξη ενός

βελτιωμένου EAM δυναμικού για Al και Au, καταλληλότερο για συνθήκες αποδόμησης με femtosecond laser. Ο όρος δύο σωμάτων στην περίπτωση του Al περιγράφεται ως:

$$V(r) = \left(\frac{1}{x} - a_2\right) (x - x_c)^{10} ((x - x_c)^6 + a_3 x^6) \quad (3.10)$$

ενώ για την περίπτωση του Au:

$$V(r) = \left(\frac{1}{x} - a_2\right) (x - x_c)^{10} ((x - x_c)^{18} + a_3) \quad (3.11)$$

Όπου $x = a_1 r^2$ και $x_c = a_1 r_c^2$, ενώ η ενέργεια ενσωμάτωσης εκφράζεται ως:

$$F(n) = \frac{b_1 n (b_2 + (b_3 + n)^2)}{1 + b_4 n}$$

$$n(r) = \frac{c_1 (r^2 - r_c^2)^2}{1 + (c_2 r^2)^3}$$

όπου $r_c=0,6875\text{nm}$ η ακτίνα αποκοπής, ενώ οι όροι a_N , b_N , c_N , δίνονται στο σχήμα 3.5. Το συγκεκριμένο δυναμικό υιοθετείται από πολλές μεταγενέστερες μελέτες.

N	a_N in $V(r)$ for Al	a_N in $V(r)$ for Au
1	2.9275228176598036	2.7471581015136728
2	5.1028014804162156	5.3593750000000000
3	111.37742236893590	3.2500000000000000
N	b_N in $F(n)$ for Al	b_N in $F(n)$ for Au
1	8.1106000931637006	8.2311259601633768
2	-334.57493744623503	-382.38931538388255
3	14.868297626731845	16.250071667347235
4	1.6080953931773090	1.4586663896542300
N	c_N in $n(r)$ for Al	c_N in $n(r)$ for Au
1	0.58002942432410864	3.0697898737897571
2	8.2981185422063639	20.750105835621902

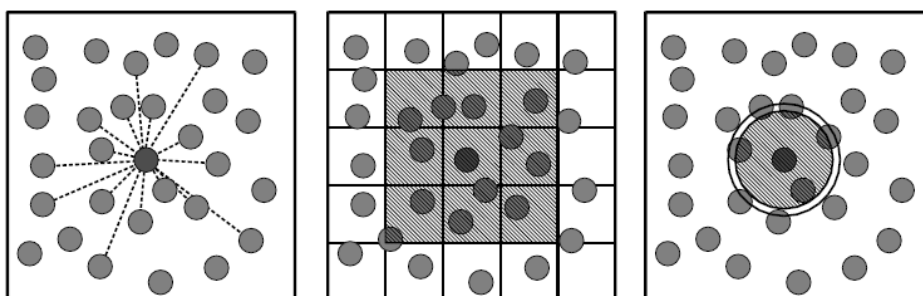
Σχήμα 3.5 Σταθερές του δυναμικού EAM των Zhakhovskii et al. για τις περιπτώσεις των Al και Au [46].

Άλλα δυναμικά πολλών σωμάτων που χρησιμοποιούνται συχνά είναι τα δυναμικά τάξης δεσμού (Bond Order Potential), τα οποία χρησιμοποιούνται σε απλούς, διπλούς ή τριπλούς

δεσμούς και βοηθούν στην σταθερότητα των δομών σε μια ευρεία γκάμα υλικών. Παραδείγματα τέτοιων δυναμικών αποτελούν το δυναμικό Tersoff και το δυναμικό Brenner.

3.2.3 Υπολογισμός αλληλεπιδράσεων

Γενικά, σε μια προσομοίωση μοριακής δυναμικής, ο υπολογισμός των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ατόμων γίνεται για κάθε ζεύγος ατόμων στο δοκίμιο. Αυτό συμβαίνει, γιατί λόγω του τρίτου νόμου του Newton, δράσης – αντίδρασης, η δύναμη που ασκεί ένα σωματίδιο σε ένα άλλο, είναι ίση και αντίθετη με τη δύναμη που του ασκείται από αυτό. Έτσι, για N άτομα, ο αριθμός των δυνάμεων που υπολογίζονται είναι $N(N-1)/2$. Σε πολλές περιπτώσεις, για λόγους μείωσης του χρόνου προσομοίωσης, αποφεύγεται ο υπολογισμός όλων των ζευγών, χρησιμοποιώντας το γεγονός, ότι η δύναμη αλληλεπίδρασης μειώνεται όταν η απόσταση μεταξύ των ατόμων αυξάνεται. Αυτό μπορεί να γίνει θέτοντας μια απόσταση αποκοπής, πέραν της οποίας η δύναμη θεωρείται μηδενική. Χρησιμοποιώντας απόσταση αποκοπής, πρέπει να γίνει υπολογισμός τουλάχιστον της απόστασης κάθε ζεύγους ατόμων.



Σχήμα 3.6 Διαφορετικοί τρόποι υπολογισμού των αλληλεπιδράσεων. Αριστερά: υπολογισμός αλληλεπιδράσεων μεταξύ όλων των ζευγών. Κέντρο: Υποδιαίρεση κυττάρων. Δεξιά: Κατάλογος γειτόνων [8].

Κάποιοι άλλοι τρόποι, στηρίζονται στις σχετικά αργές μεταβολές των ατόμων, δεδομένων των μικρών χρονικών επαναλήψεων που εφαρμόζονται οι εξισώσεις, και κυρίως στην περίπτωση του κρυσταλλικού πλέγματος. Ένας τρόπος, είναι μέσω της υποδιαίρεσης του όγκου προσομοίωσης σε κύτταρα, με κάθε άτομο να αντιστοιχίζεται στο κύτταρο το οποίο ανήκει, και υπολογισμό αλληλεπιδράσεων μόνο για άτομα που ανήκουν σε γειτονικά κύτταρα. Ο τρόπος αυτός ονομάζεται *υποδιαίρεση κυττάρων* (Cell Subdivision). Ένας άλλος τρόπος, είναι μέσω της κατασκευής μια λίστας γειτονικών ατόμων, η οποία παραμένει ίδια για κάποιο χρονικό διάστημα και μεταβάλλεται υπό κάποιες προϋποθέσεις που ελέγχονται σε

κάθε επανάληψη, απαιτώντας τελικά, λιγότερους υπολογισμούς από την απόσταση κάθε ζεύγους ατόμων. Ο τρόπος αυτός ονομάζεται κατάλογος γειτόνων (Neighbor – List Method) [8]. Οι τρεις διαφορετικές μέθοδοι παρουσιάζονται στο σχήμα 3.6.

3.2.4 Οι αλγόριθμοι Verlet και Leapfrog Verlet

Η ολοκλήρωση των διαφορικών εξισώσεων για τον υπολογισμό των τροχιών των ατόμων, απαιτεί τη χρήση μεθόδων αριθμητικής ανάλυσης. Το μειονέκτημα που εμφανίζουν οι περισσότερες από αυτές τις μεθόδους, είναι ότι απαιτούν περισσότερους από έναν υπολογισμούς για κάθε χρονικό βήμα. Έτσι, σε πολλές περιπτώσεις προσομοιώσεων χρησιμοποιείται ο αλγόριθμος Verlet, που αναπτύχθηκε από τον Loup Verlet το 1967. Ο αλγόριθμος Verlet, στηρίζεται στο ανάπτυγμα Taylor, και υπολογίζει τη θέση συναρτήσει της επιτάχυνσης, καθώς η ταχύτητα δεν υπεισέρχεται άμεσα στους υπολογισμούς.

$$\begin{aligned} r(t + \delta t) &= r(t) + \delta t \dot{r}(t) + \frac{\delta t^2}{2} \ddot{r}(t) + O(\delta t^3) \\ r(t - \delta t) &= r(t) - \delta t \dot{r}(t) + \frac{\delta t^2}{2} \ddot{r}(t) + O(\delta t^3) \end{aligned} \quad (3.12)$$

Προσθέτοντας τις δύο εξισώσεις κατά μέλη προκύπτει:

$$r(t + \delta t) = 2r(t) - r(t - \delta t) + \delta t^2 \ddot{r}(t) + O(\delta t^4) \quad (3.13)$$

Ο όρος $O(\delta t^4)$ είναι πολύ μικρός σε σχέση με τους υπόλοιπους και μπορεί να αμεληθεί. Ο υπολογισμός των ταχυτήτων μπορεί να γίνει ξεχωριστά, από την σχέση:

$$\dot{r}(t) = \frac{r(t + \delta t) - r(t - \delta t)}{2\delta t} + O(\delta t^2) \quad (3.14)$$

Ο αλγόριθμος Verlet, παρουσιάζει ορισμένα μειονεκτήματα τα οποία αρκετές φορές τον καθιστούν δύσχρηστο, κυρίως όσον αφορά τον υπολογισμό της ταχύτητας, και γι' αυτό, έχει αναπτυχθεί μια εξελιγμένη μορφή του αλγορίθμου, ο αλγόριθμος βατραχοδρασκελισμών Verlet (Leapfrog Verlet). Ο όρος «βατραχοδρασκελισμός», προέρχεται από το γεγονός, ότι η ταχύτητα και η μετατόπιση υπολογίζονται σε διαφορετικά χρονικά βήματα:

$$\dot{r}\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) = \dot{r}\left(t - \frac{\delta t}{2}\right) + \delta t \ddot{r}(t) \quad (3.15)$$

$$r(t + \delta t) = r(t) + \delta t \dot{r}\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) \quad (3.16)$$

Εάν απαιτείται υπολογισμός της ταχύτητας τη χρονική στιγμή t , μπορεί να χρησιμοποιηθεί μια από τις παρακάτω σχέσεις:

$$\dot{r}(t) = \dot{r}\left(t - \frac{\delta t}{2}\right) + \frac{\delta t}{2} \ddot{r}(t) \quad (3.17)$$

$$\dot{r}(t) = \dot{r}\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) - \frac{\delta t}{2} \ddot{r}(t) \quad (3.18)$$

Η με πρόσθεση των δύο σχέσεων:

$$\dot{r}(t) = \frac{\dot{r}\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) + \dot{r}\left(t - \frac{\delta t}{2}\right)}{2} \quad (3.19)$$

Η μέθοδος Leapfrog Verlet χρησιμοποιείται στην παρούσα εργασία και θα αναφερθεί ξανά στο επόμενο κεφάλαιο.

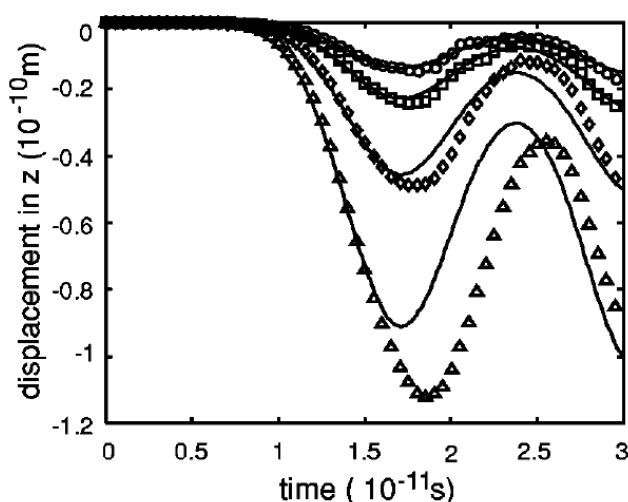
3.3 Χρήση μεθόδων μοριακής δυναμικής για τη μελέτη των μηχανισμών αφαίρεσης υλικού

Έχει γίνει ένας αρκετά μεγάλος αριθμός προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής, με στόχο να μελετηθούν οι μηχανισμοί φωτοαποδόμησης των υλικών για διάφορες περιπτώσεις διάρκειας παλμού και ροής ενέργειας. Με το πέρασμα των ετών, η επεξεργαστική ισχύς των Η/Υ, επέτρεψε τον ολοένα και αυξανόμενο όγκο των προσομοιώσεων. Σαν αποτέλεσμα, οι προσομοιώσεις μεγάλης κλίμακας των τελευταίων ετών, αποτελούνται από εκατοντάδες εκατομμυρίων ατόμων και μήκη εκατοντάδων nm.

Οι Herrmann et al. [47] το 1998, μελέτησαν την επίδραση παλμών διάρκειας 10fs ως 5ps σε στόχο Si διαστάσεων 10x10x5nm, με δυναμικό Stillinger – Weber. Μείωση της διάρκειας παλμού, προκάλεσε αύξηση των αποδομούμενων σωματιδίων, ενώ, μείωση της ενέργειας προκάλεσε μείωση της διαμέτρου των οπών. Οι προσομοιώσεις έδειξαν δύο κατώφλια ροής. Το χαμηλότερο, σηματοδοτεί την έναρξη καταστροφής στην επιφάνεια και δεν επηρεάζεται από τη διάρκεια παλμού. Το υψηλότερο, σηματοδοτεί την έναρξη αφαίρεσης σωματιδίων και μειώνεται με μείωση της διάρκειας παλμού.

Το 1999, οι Etcheverry και Mesaros [48], μελέτησαν την δημιουργία μηχανικών κυμάτων κατά τη φωτοαποδόμηση σε κρυσταλλικό Ar. Το δυναμικό που χρησιμοποίησαν ήταν Lennard – Jones. Έλαβαν υπόψη, μόνο τις αλληλεπιδράσεις ατόμων σε γειτονικά κελιά,

ώστε να αυξήσουν το μέγεθος του όγκου μελέτης, φτάνοντας τα $5 \cdot 10^5$ άτομα, ενώ δεν έθεσαν καθόλου περιορισμούς στα άτομα ή στη θερμοκρασία στα όρια, ώστε να προσομοιώσουν την ακτινοβόληση ενός μικρού μέρους ύλης υπό κενό. Τα αποτελέσματα της μετατόπισης στον άξονα z, συγκρίθηκαν με άλλα που προέκυψαν από την επίλυση σε μια διάσταση των εξισώσεων γραμμικού θερμοελαστικού μοντέλου, του τρόπου που χρησιμοποιείται κυρίως για τη μελέτη ακουστικών κυμάτων μετά από ακτινοβόληση.

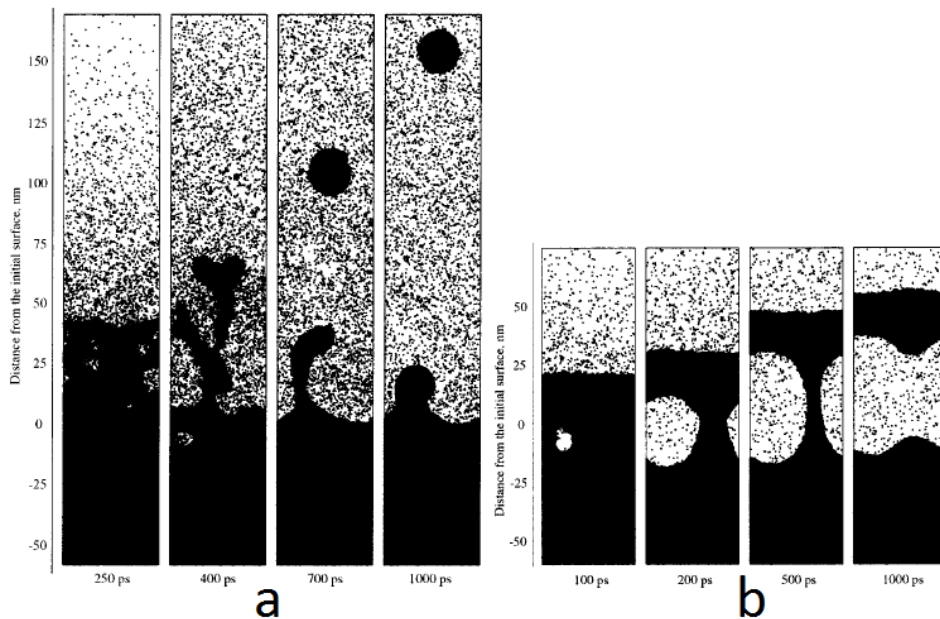
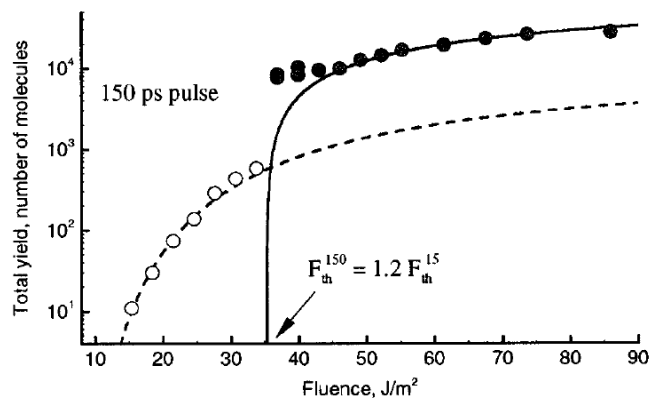


Σχήμα 3.7 Σύγκριση προσομοίωσης μοριακής δυναμικής με την επίλυση του θερμοελαστικού μοντέλου για τη μετατόπιση κατά τον άξονα z λόγω μηχανικών κυμάτων. Κύκλοι: 0.03 J/m^2 . Τετράγωνα: 0.05 J/m^2 . Ρόμβοι: 0.1 J/m^2 . Τρίγωνα: 0.2 J/m^2 [48].

Το 2000, οι Zhigilei και Garrison [49], προσπάθησαν να περιγράψουν τους μηχανισμούς αποδόμησης για οργανικά υλικά μέσω μοριακής δυναμικής. Για την περιγραφή των αλληλεπιδράσεων των μορίων του υλικού, χρησιμοποίησαν το μοντέλο Breathing sphere [50], το οποίο θεωρεί ότι κάθε μόριο αναπαρίσταται από ένα σωματίδιο στην προσομοίωση. Για την πλειοψηφία των προσομοιώσεων χρησιμοποίησαν ένα υπολογιστικό κελί διαστάσεων $10 \times 10 \times 100$ (70526 άτομα). Για καλύτερη μελέτη των μηχανικών κυμάτων, ανέπτυξαν για πρώτη φορά τις μη ανακλώμενες οριακές συνθήκες. Μεταξύ των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης, επαλήθευσαν τους Herrmann et al. στην περίπτωση των δύο κατώφλιών ροής, με τη διαφορά ότι το χαμηλό κατώφλι, σηματοδοτεί την έναρξη εκτόξευσης σωματιδίων σε μοριακό επίπεδο (desorption), ενώ μετά το δεύτερο κατώφλι (F_{th}), ξεκινά η συλλογική εκτόξευση (σε μεσοσκοπικό επίπεδο, σχήμα 3.8). Για παλμούς 150 ps και 61 J/m^2 , κύριος μηχανισμός για την εκτόξευση του υλικού βρέθηκε ο εκρηκτικός βρασμός, όπως είχε προταθεί από τους Miotello και Kelly. Στους παλμούς μικρότερης διάρκειας (15 ps), παρατηρήθηκε χαμηλότερο F_{th} (29 αντί 35 J/m^2 , επιβεβαιώνοντας τους Herrmann et al.), ενώ σε μέτριες ροές ($25\text{-}35 \text{ J/m}^2$), παρατηρήθηκε η δημιουργία και αύξηση κενών εντός του υλικού, κάτι που τελικά οδήγησε στην εκτόξευση μεγάλων και σχετικά κρύων κομματιών. Η

διαδικασία αυτή, θα καθιερωθεί τελικά με τον όρο απολέπιση και θα παρατηρηθεί πολλές φορές σε προσομοιώσεις για υπερβραχείς παλμούς κοντά στο κατώφλι αποδόμησης. Το βάθος στο οποίο παρατηρείται η εμφάνιση των κενών εξαρτάται από το μέγεθος της εφελκυστικής πίεσης που προκαλεί το κύμα αποσυμπίεσης, αλλά και από τη μειωμένη πυκνότητα του υλικού λόγω θερμοκρασίας. Για ροές μικρότερες από το κατώφλι, τα κενά μπορεί να συνθλίβονται ή να παραμένουν χωρίς να υπάρξει εκτόξευση υλικού. Το φαινόμενο της δημιουργίας κενών σε ροές ακόμη και κάτω από το κατώφλι αποδόμησης, παρατηρήθηκε και αργότερα στη βιβλιογραφία [59, 67, 79], με τους Upadhyay et al. [79] να περιγράφουν διόγκωση της επιφάνειας του υλικού λόγω εσωτερικής φυσαλίδας, από την οποία τελικά δεν προέκυψε εκτόξευση. Σε μεγαλύτερες ροές ($>35\text{J/m}^2$), όπως φάνηκε, προέκυψε συνδυασμός μεταξύ απολέπισης και εκρηκτικού βρασμού.

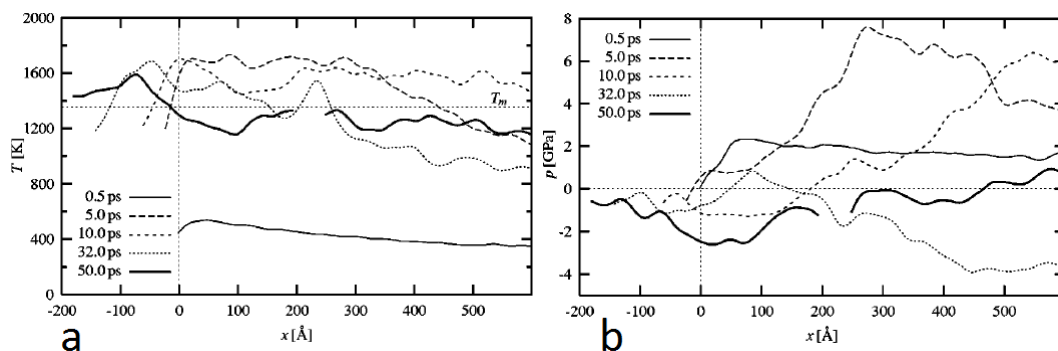
Σχήμα 3.8 Τα δύο κατώφλια ροής στην προσομοίωση των Zhigilei και Garrison [49].



Σχήμα 3.9 Οι δύο μηχανισμοί αφαίρεσης υλικού που παρατηρήθηκαν στην προσομοίωση των Zhigilei και Garrison. a) Εκρηκτικός βρασμός, b) Απολέπιση [49].

Οι ίδιοι ερευνητές, σε ξεχωριστή μελέτη τους το 2003 [51], περιέγραψαν λεπτομερώς μέσω προσομοίωσης μοριακής δυναμικής, τη διαδικασία του εκρηκτικού βρασμού. Όπως έδειξαν, κατά τον εκρηκτικό βρασμό δημιουργούνται προσωρινές αφρώδεις δομές από περιοχές υγρού υλικού που επικοινωνούν μεταξύ τους. Το υλικό της επιφάνειας μετατρέπεται σε ένα μίγμα υγρών σταγόνων, μικρών ομάδων μορίων και μεμονωμένων μορίων. Το μέγεθος των κομματιών υλικού που εκτοξεύονται εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το βάθος από το οποίο προέρχονται.

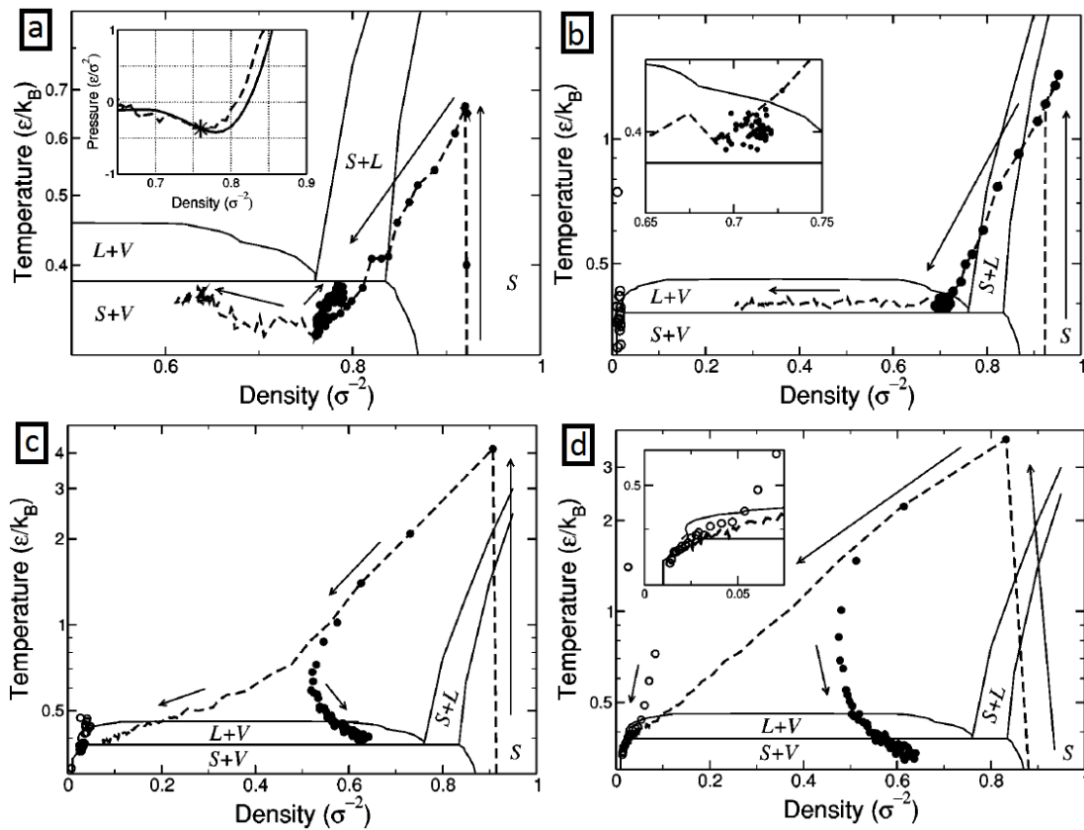
Απολέπιση σε μέταλλα παρατηρήθηκε για πρώτη φορά από τους Schafer et al. [53] το 2002 κατά την προσομοίωση αποδόμησης Cu με παλμό 500fs και ροή $0,17\text{J}/\text{cm}^2$. Η δισδιάστατη προσομοίωση έγινε σε κλίμακα βάθους 400nm αλλά λόγω περιορισμένης υπολογιστικής ισχύος, το τμήμα υπολογισμών μοριακής δυναμικής, δυναμικού EAM, έφτανε μέχρι τα 72nm. Στο υπόλοιπο τμήμα χρησιμοποιήθηκε μέθοδος πεπερασμένων διαφορών για επίλυση των εξισώσεων του διθερμοκρασιακού μοντέλου (TTM-MD). Η παρατήρηση της απολέπισης σε μέταλλο, επιβεβαιώνει τον κοινό μηχανισμό αφαίρεσης υλικού σε δυο εντελώς διαφορετικές κατηγορίες υλικών. Στο βάθος (περίπου 20nm) όπου δημιουργήθηκαν τα κενά, λόγω τήξης, η πυκνότητα του υλικού ήταν μειωμένη στο 85% της πυκνότητας του στερεού (πυκνότητα υγρού Cu 89% αυτής του στερεού). Στη συγκεκριμένη προσομοίωση, παρόμοια συμπεράσματα προέκυψαν και με μεγαλύτερες ροές ενέργειας.



Σχήμα 3.10 Προσομοίωση των Schafer et al. a) Θερμοκρασία και b) πίεση συναρτήσει του βάθους για διάφορους χρόνους μετά την ακτινοβολήση. Στο διάγραμμα θερμοκρασίας, με ευθεία διακεκομμένη φαίνεται η θερμοκρασία τήξης του Cu $T_m=1358\text{K}$. Τα κενά στις καμπύλες παρουσιάζονται σε σημεία που δεν υπάρχει υλικό. Επίσης, οι καμπύλες μεγαλύτερων χρόνων παρουσιάζονται με αρνητικά βάθη λόγω διαστολής του υλικού [53].

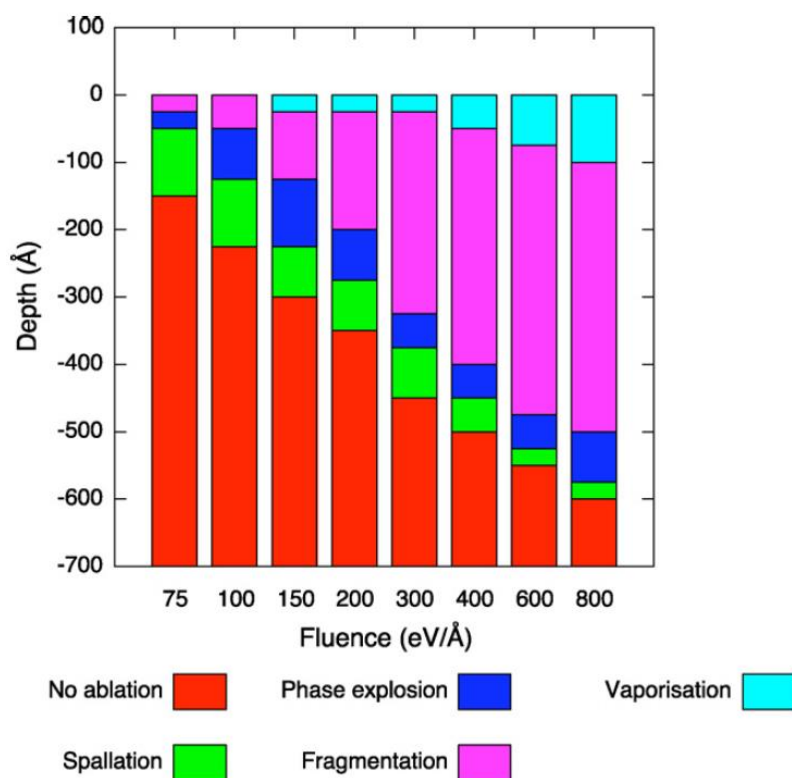
Οι Perez και Lewis [55], το 2003, μελέτησαν μέσω μοριακής δυναμικής, τις διαφορές στα θερμοδυναμικά διαγράμματα ρ -T υλικού Lennard – Jones κατά την αποδόμηση με fs και ps παλμούς (σχήμα 3.11). Χρησιμοποίησαν δισδιάστατο μοντέλο μέγιστου αριθμού ατόμων

$2 \cdot 10^5$. Όπως βρήκαν, κατά την ακτινοβόληση, δημιουργούνται διαφορετικές περιοχές στον στόχο, ανάλογα με την απορροφημένη ποσότητα ενέργειας (βάθος), στις οποίες επικρατούν και διαφορετικοί μηχανισμοί αποδόμησης. Παρατήρησαν απολέπιση του (στερεού) υλικού για ροές ενέργειας πολύ κοντά στο F_{th} . Σε αυτές τις ροές, ο εκρηκτικός βρασμός επιδρά, αλλά μόνο σε μια μικρή περιοχή κοντά στην επιφάνεια. Όπως παρατήρησαν όμως, καθώς η ροή αυξάνεται, τα κύματα που προκαλούν τις εφελκυστικές πιέσεις μειώνονται επειδή το υλικό μαλακώνει λόγω θέρμανσης, ενώ ταυτόχρονα ο εκρηκτικός βρασμός γίνεται κύριος μηχανισμός εκτόξευσης υλικού. Κοντά στην επιφάνεια, η διαστολή του υγρού υλικού (λόγω θέρμανσης υπό σταθερό όγκο), μπορεί να είναι τόσο απότομη ώστε το υγρό να αποσυντεθεί σε ομάδες ατόμων, με έναν μηχανισμό που ονομάζεται μη συνήθης θρυμματισμός επειδή πραγματοποιείται υπό συνθήκες μη ισοροπίας.



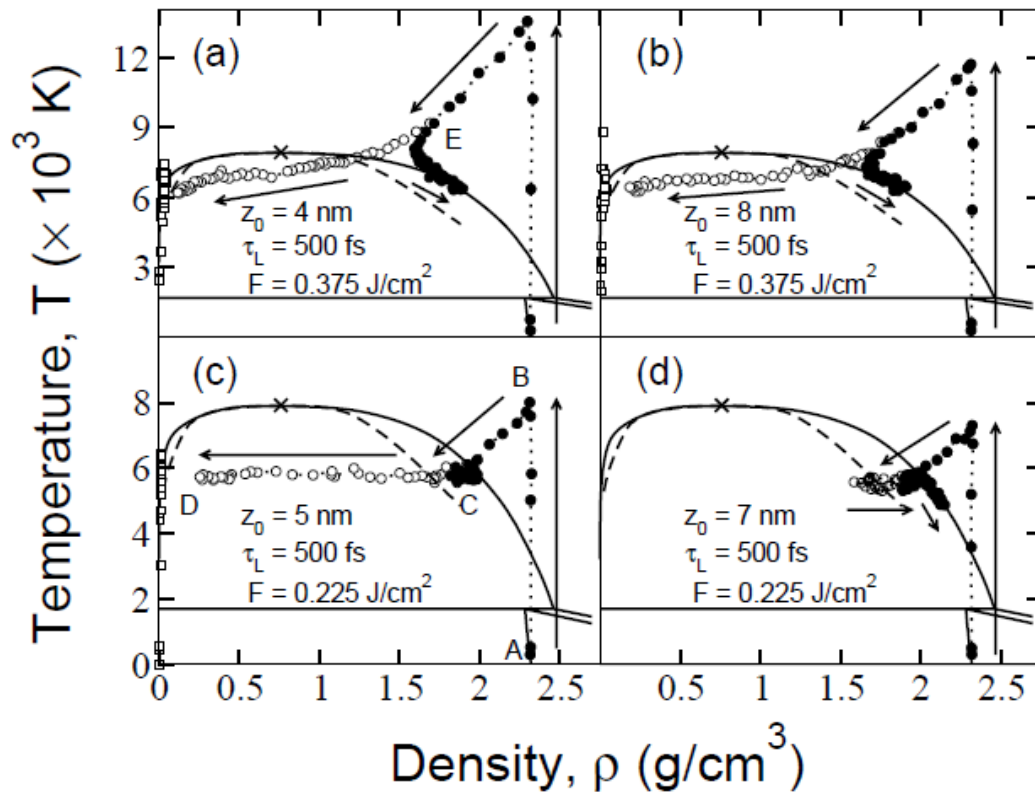
Σχήμα 3.11 Προσομοίωση των Perez και Lewis. Θερμοδυναμικά διαγράμματα των τροχιών του υλικού που ακολουθεί διαφορετικούς μηχανισμούς αποδόμησης. a) Απολέπιση στερεού υλικού. b) Εκρηκτικός βρασμός. c) Θρυμματισμός. d) Εξάτμιση. Όπως φαίνεται, οι τέσσερις μηχανισμοί προκύπτουν ανάλογα με τη θερμοκρασία που φτάνει το υλικό μετά από την ισόχωρη θέρμανση που προκαλεί η δέσμη Laser. Μαύροι κύκλοι: συμπυκνωμένη φάση. Άσπροι κύκλοι: αέρια φάση. Διακεκομμένη γραμμή: μέσος όρος των δύο φάσεων στο υλικό [55].

Στην επιφάνεια, για αρκετά μεγάλες ροές, το υλικό υφίσταται πλήρη εξάτμιση και τα άτομα επεκτείνονται με μεγάλη ταχύτητα. Ο όρος εξάτμιση, εδώ, χρησιμοποιείται όχι με την έννοια της δημιουργίας ζώνης Knudsen, αλλά για να εκφράσει την πλήρη αποσύνθεση του υλικού σε μονομερή λόγω υψηλής θερμοκρασίας. Γενικά, και οι τέσσερις μηχανισμοί παρατηρήθηκαν ταυτόχρονα σε διαφορετικά βάθη του υλικού ανάλογα με τη ροή ενέργειας (σχήμα 3.12).



Σχήμα 3.12 Τα βάθη στα οποία προκύπτουν οι τέσσερις μηχανισμοί αφαίρεσης υλικού που παρατηρήθηκαν από τους Perez και Lewis για διάφορες τιμές της ροής ενέργειας του laser [57].

Οι ίδιοι ερευνητές, με χρήση του ίδιου μοντέλου μοριακής δυναμικής, μελέτησαν την αποδόμηση με μεγαλύτερο παλμό διάρκειας περίπου 2.5ns [56]. Το βασικό συμπέρασμα που προέκυψε είναι ότι στην περίπτωση μεγαλύτερου παλμού, η θέρμανση λόγω της δέσμης δεν είναι πλέον ισόχωρη. Οι βασικοί μηχανισμοί που οδήγησαν στην αφαίρεση του υλικού είναι ο θρυμματισμός, ο συνήθης (ετερογενής) βρασμός και ο εκρηκτικός βρασμός (με διαφορετικό όμως τρόπο από αυτόν που προέβλεψαν οι Miotello και Kelly [12-14]).



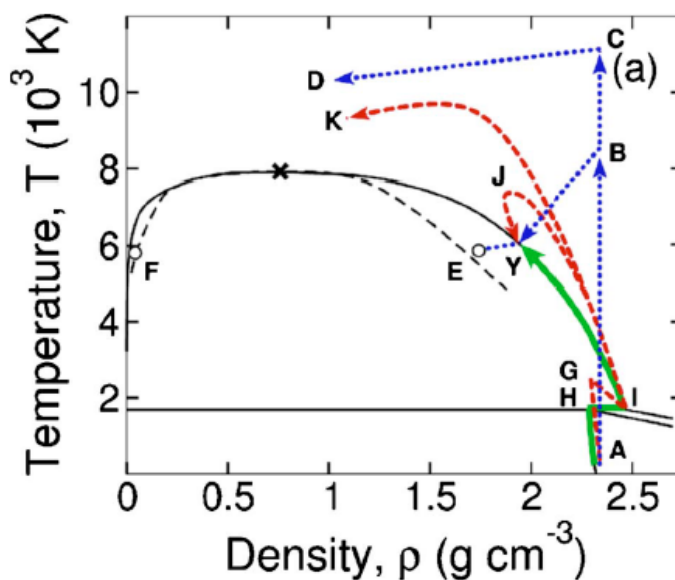
Σχήμα 3.13 Τα θερμοδυναμικά διαγράμματα ρ - T που κατέγραψαν οι Lorazo et al. για τους διάφορους μηχανισμούς αποδόμησης στο Si για διαφορετικές ροές ενέργειας και για διαφορετικά βάθη του στόχου. a) και b) Θρυμματισμός σε διαφορετικά βάθη. c) Εκρηκτικός βρασμός d) Θέρμανση και επιστροφή του υλικού στην πρότερη κατάσταση χωρίς αποδόμηση. Μαύροι κύκλοι: συμπακνωμένη φάση. Άσπρα τετράγωνα: αέρια φάση. Ασπροι κύκλοι: Μέση τιμή της φάσης του υλικού. [58]

Οι Lorazo et al. [58] μελέτησαν τους μηχανισμούς φωτοαποδόμησης σε Si, κοντά στο κατώφλι F_{th} για διάρκειες παλμών 500fs και 50ps. Χρησιμοποίησαν συνδυασμό μοριακής δυναμικής και Monte Carlo (MC), όπου η διαδικασία διέγερσης περιγράφεται μέσω της μεθόδου Monte Carlo ενώ η κίνηση των ατόμων μέσω μοριακής δυναμικής και δυναμικού Stillinger – Weber. Ο μέγιστος αριθμός ατόμων προσομοίωσης έφτασε τις 165600. Για 500fs και ροή $0.225\text{J}/\text{cm}^2$ (κοντά στην F_{th}), παρατηρήθηκε η δημιουργία φυσαλίδων οι οποίες προέκυψαν λόγω εκρηκτικού βρασμού (σχήμα 3.13c). Όπως σημειώνουν, στους ημιαγωγούς ομοιοπολικού δεσμού, εκτόξευση στερεού υλικού υπό femtosecond παλμούς φαντάζει αδύνατη, καθώς έχουν πολύ χαμηλότερα σημεία τήξης σε σχέση με τα μέταλλα. Για μεγαλύτερες ροές ($1,7x F_{th}$), παρατηρήθηκε θρυμματισμός, ενώ για ακόμα μεγαλύτερες πλήρης εξάτμιση επιβεβαιώνοντας τα ευρήματα των Perez et al.

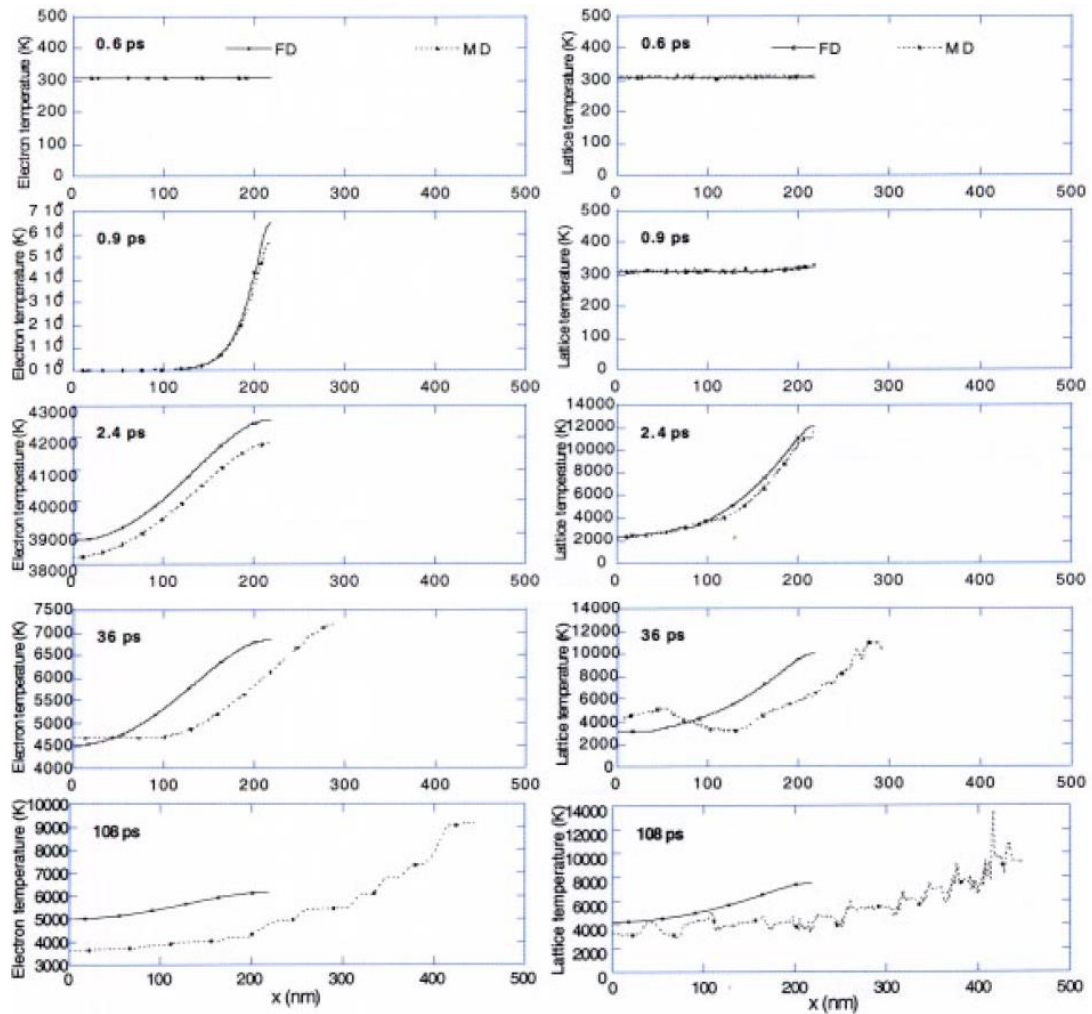
Η ίδια ερευνητική ομάδα, χρησιμοποιώντας το ίδιο μοντέλο μοριακής δυναμικής, μελέτησε το 2006 [59] την αποδόμηση Si με παλμούς μεγαλύτερης διάρκειας, ως 100ps. Στην

περίπτωση των picosecond παλμών δεν υπάρχει δημιουργία φυσαλίδων, ενώ η πιο αργή θέρμανση επιτρέπει την αγωγή θερμότητας και τη διαστολή του υλικού κατά τη διάρκεια του παλμού. Ο εκρηκτικός βρασμός απουσιάζει και ο θρυμματισμός είναι ο κυρίαρχος μηχανισμός. Επειδή όμως σε αυτή την περίπτωση θεωρείται ότι προκαλείται σε συνθήκες κοντά στην ισορροπία, ο θρυμματισμός χαρακτηρίζεται ως *σνήθης* (Trivial Fragmentation).

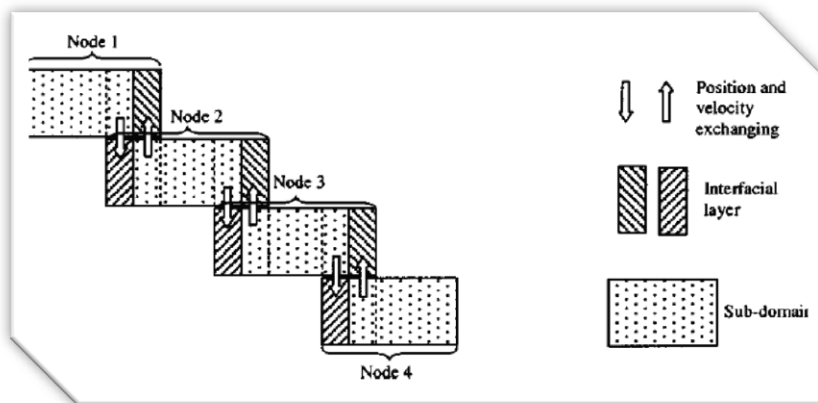
Σχήμα 3.14 Σχηματική απεικόνιση των θερμοδυναμικών τροχιών στο Si υπό femtosecond (μπλε γραμμή), picosecond (κόκκινη γραμμή) και nanosecond (πράσινη γραμμή) στο διάγραμμα ρ - T από την προσομοίωση των Lorazo *et al.* [59].



Οι Xu *et al.* [60], το 2004 πραγματοποίησαν προσομοίωση μοριακής δυναμικής για την αποδόμηση Cu με femtosecond παλμό, χρησιμοποιώντας το δυναμικό Morse. Υπολογίζοντας τη θερμοκρασία των ηλεκτρονίων και του πλέγματος με το διθερμοκρασιακό μοντέλο, σύγκριναν τα αποτελέσματα που προέκυψαν (Σχήμα 3.15). Η όλη προσομοίωση, πραγματοποιήθηκε με την ταυτόχρονη χρήση οκτώ υπολογιστικών συστημάτων τα οποία επικοινωνούν μεταξύ τους (Σχήμα 3.16). Παρατήρησαν τη δημιουργία φυσαλίδων εντός του υλικού, ενώ αυτό βρισκόταν σε υπερκρίσιμη κατάσταση. Αυτή η ογκομετρική αλλαγή φάσης, όπως την περιγράφουν, δεν μπορεί να καταχωρηθεί ως εκρηκτικός βρασμός, γιατί το ρευστό είναι υπερκρίσιμο, αλλά ούτε και θρυμματισμός γιατί προκύπτει μέσω της δημιουργίας φυσαλίδων. Πρέπει εδώ να σημειωθεί, ότι η κρίσιμη θερμοκρασία του Cu, λήφθηκε από τους ερευνητές μέσω θεωρίας και όχι μέσω του μοντέλου μοριακής δυναμικής. Επομένως τα συμπεράσματα δεν μπορεί να είναι απολύτως ασφαλή.



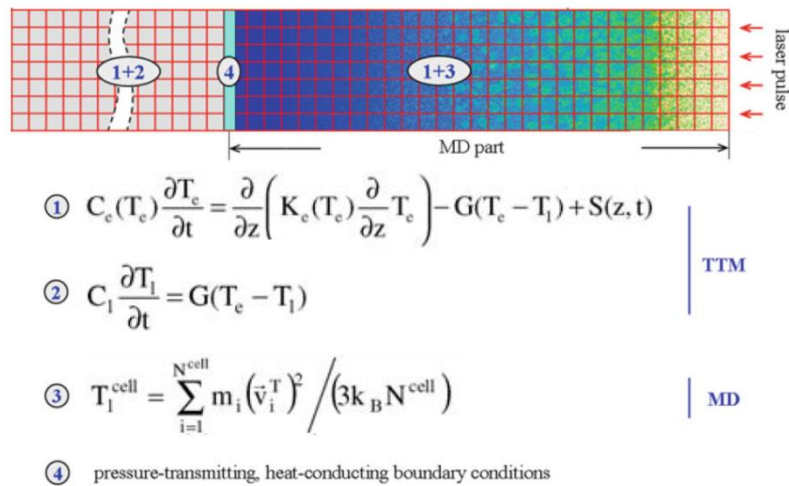
Σχήμα 3.15 Υπολογισμός των θερμοκρασιών ηλεκτρονίων (αριστερά) και πλέγματος (δεξιά) από τους Xu et al. μέσω μοριακής δυναμικής (διακεκομμένες) και διθερμοκρασιακού μοντέλου (συνεχείς γραμμές) για διάφορους χρόνους. Στην περίπτωση του διθερμοκρασιακού μοντέλου δεν περιλαμβάνεται η διαστολή του υλικού [60].



Σχήμα 3.16 Ταυτόχρονη χρήση πολλαπλών συστημάτων Η/Υ για την προσομοίωση των Xu et al. Το σύνολο των Η/Υ είναι οκτώ αλλά παρουσιάζονται μόνο τέσσερις για λόγους απλότητας [60].

Οι Ivanov και Zhigilei [61], το 2003, ανέπτυξαν ένα μοντέλο προσομοίωσης, συνδυασμό μεταξύ διθερμοκρασιακού μοντέλου και μοριακής δυναμικής TTM-MD, με χρήση δυναμικού EAM, ώστε να μελετήσουν την μηχανική της τήξης και αποσύνθεσης λεπτών υμενίων Ni και Au μέσω υπερβραχέων παλμών laser 200fs ως 150ps. Λόγω των περιορισμών που παρουσιάζει το διθερμοκρασιακό μοντέλο αντικατέστησαν τον όρο της θερμοκρασίας του πλέγματος (Εξίσωση 2.8) με την προσομοίωση μοριακής δυναμικής, ενώ η εξίσωση 2.7 επιλύεται με μέθοδο πεπερασμένων διαφορών, ταυτόχρονα με την προσομοίωση. Όπως προέκυψε, τρεις ξεχωριστοί μηχανισμοί τήξης παρατηρήθηκαν στην προσομοίωση. Ομογενής πυρηνοποίηση υγρών περιοχών εντός του κρυστάλλου, ετερογενής τήξη μέσω των ήδη δημιουργημένων διεπιφανειών τήγματος – κρυστάλλου και υπερταχεία (εντός 2ps) κατάρρευση του κρυσταλλικού πλέγματος (για πολύ μεγάλες ροές) το οποίο θερμαίνεται σε θερμοκρασία υψηλότερη από αυτή που αντιστοιχεί στο όριο σταθερότητας του κρυσταλλικού πλέγματος.

Σχήμα 3.17 Το TTM-MD μοντέλο των Ivanov και Zhigilei [61].



Το 2005, οι ίδιοι ερευνητές, χρησιμοποίησαν το συνδυασμένο TTM-MD μοντέλο τους σε στόχο Ni, ώστε να παρατηρήσουν ποιος είναι ο κύριος τρόπος κατανομής της ενέργειας των ηλεκτρονίων μετά την διέγερσή τους από την δέσμη [62]. Το σύστημα μοριακής δυναμικής που χρησιμοποίησαν, είναι κρύσταλλος 113200 ατόμων με διαστάσεις 3.53x3.53x99.94nm. Το μοντέλο επεκτείνεται για 900nm μετά το μήκος υπολογισμών της μοριακής δυναμικής ώστε να προσομοιώσει επαρκώς τη μετάδοση ενέργειας των ηλεκτρονίων στο εσωτερικό του υλικού. Όπως παρατήρησαν, η ενέργεια των ηλεκτρονίων κατανέμεται ως εξής:

- Στην θερμική κίνηση των ατόμων.

- Στην ενέργεια κίνησης των ατόμων που σχετίζεται με τη χαλάρωση μη θερμικών (μηχανικών) πιέσεων προκαλούμενων από τη δέσμη και στην ενέργεια μη θερμικών πιέσεων στην επιφάνεια.
- Στην ενέργεια κύματος πίεσης που διαδίδεται από την επιφάνεια στο εσωτερικό του υλικού.
- Για ροές ενέργειας ικανές να προκαλέσουν τήξη του υλικού, η διαδικασία τήξης απορροφά ενέργεια, η οποία απελευθερώνεται μετά από επανακρυστάλλωση.

Το ποσοστό ενέργειας που μετατρέπεται σε μη θερμική ενέργεια, αυξάνεται για μεγαλύτερες ροές της δέσμης laser.

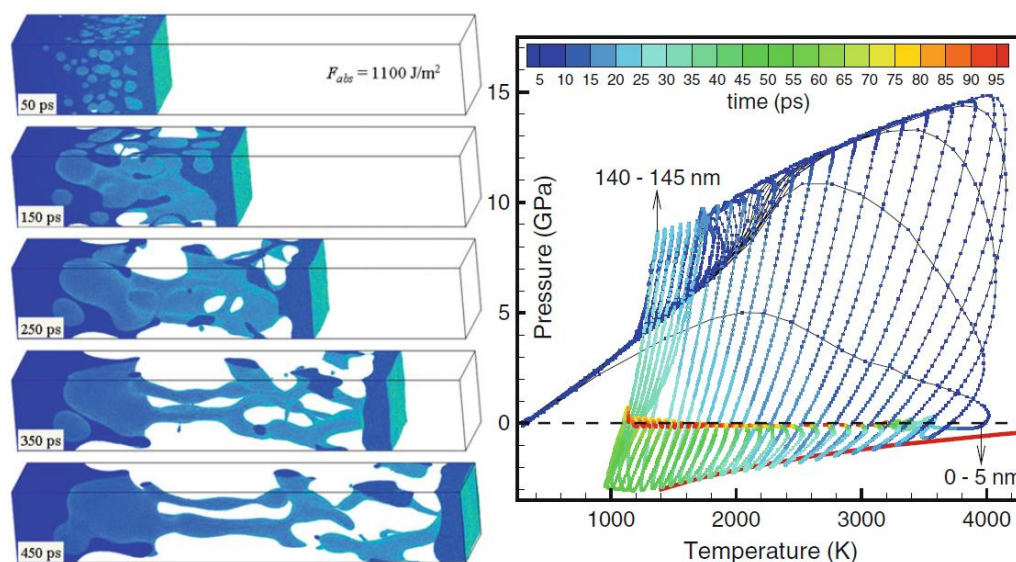
Με το ίδιο TTM-MD μοντέλο, αλλά με πάνω από 10^6 άτομα αυτή τη φορά, οι Leveugle et al. [63] το 2004, συσχέτισαν την αποδόμηση κρυσταλλικών μετάλλων και άμορφων οργανικών στερεών. Για την προσομοίωση των μετάλλων χρησιμοποιήθηκε δυναμικό EAM, ενώ για τα οργανικά στερεά το μοντέλο breathing sphere [50]. Όπως παρατήρησαν όσον αφορά τους μεταλλικούς στόχους, το μέγεθος και το σχήμα του στόχου παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην απολέπιση. Ανάκλαση του θλιπτικού κύματος στην πίσω επιφάνεια του στόχου, προκαλεί την εμφάνιση και δεύτερου εφελκυστικού κύματος, το οποίο, συνδυασμένο με το κύμα της μπροστά επιφάνειας δημιουργεί μέγιστες εφελκυστικές τάσεις στο σημείο συνάντησής τους. Το σημείο συνάντησης εξαρτάται από το βάθος του στόχου και επηρεάζει τη διαδικασία απολέπισης, καθώς για μεγαλύτερο μέγεθος, οι μέγιστες εφελκυστικές τάσεις δημιουργούνται σε μεγαλύτερα βάθη, όπου το υλικό δεν επηρεάζεται θερμικά και μπορεί να αντέξει μεγαλύτερες τάσεις.

Το 2008, οι Zhang et al. [66] πραγματοποίησαν μια από τις λίγες προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής για nanosecond παλμό. Προσομοιώθηκε η αποδόμηση κρυσταλλικού Ag με παλμό διάρκειας 11.3ns και συνολική διάρκεια προσομοίωσης 60ns για ροές ενέργειας 5, 10, 15 και $20\text{J}/\text{cm}^2$. Το δυναμικό που χρησιμοποιήθηκε ήταν Lennard – Jones. Η μελέτη εστιάστηκε στους μηχανισμούς τήξης και επανακρυστάλλωσης, όπου πλήρης επανακρυστάλλωση παρατηρήθηκε στο διάστημα των 60ns για ροή ενέργειας $5\text{J}/\text{cm}^2$. Για ροή ενέργειας άνω των $20\text{J}/\text{cm}^2$ παρατηρήθηκε για μικρό χρονικό διάστημα η επίδραση του εκρηκτικού βρασμού στην αποδόμηση.

Το 2009, οι Zhigilei et al. [52] χρησιμοποιώντας το TTM-MD μοντέλο (που περιγράφηκε παραπάνω) δυναμικού EAM, μελέτησαν λεπτομερώς τη μετάβαση από την απολέπιση στον εκρηκτικό βρασμό κατά την αποδόμηση στόχου Ni από παλμούς 1 και 50ps. Για 50ps δεν παρατηρήθηκε καθόλου απολέπιση και δεν υπήρχαν συνθήκες περιορισμού πίεσης. Για 1ps, η μετάβαση αυτή, πραγματοποιήθηκε για ροή $320\text{mJ}/\text{cm}^2$ και όπως φαίνεται,

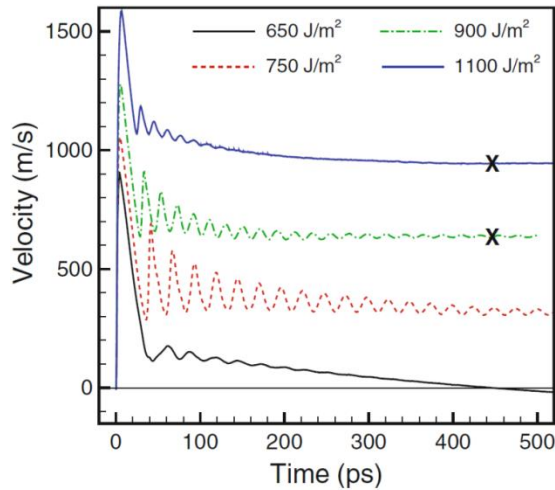
η διαδικασία μετάβασης δεν είναι σταδιακή αλλά άμεση. Παρότι δεν υπάρχει διαφορά στην ποσότητα του εκτοξευόμενου υλικού, το είδος του υλικού που εκτοξεύεται κατά τον εκρηκτικό βρασμό αποτελείται κατά κύριο λόγο από ατμοποιημένα σωματίδια. Επίσης διαφορά παρατηρήθηκε στον εκρηκτικό βρασμό υπό συνθήκες περιορισμού πίεσης, όπου στην περίπτωση του 1ps ο εκρηκτικός βρασμός έλαβε χώρα με την ταυτόχρονη επίδραση ισχυρών μηχανικών πιέσεων, οδηγώντας σε πιο δραστήρια εκτόξευση υλικού, σε σχέση με την περίπτωση των 50ps. Τέλος σημαντικές διαφορές παρατηρήθηκαν στους μηχανισμούς τήξης – στερεοποίησης κατά τις δύο διαφορετικές περιπτώσεις αφαίρεσης υλικού.

Το 2013, οι Wu και Zhigilei [67], σε τέσσερις παράλληλες μεγάλης κλίμακας προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής συνδυασμένης με διθερμοκρασιακό μοντέλο (TTM-MD), μελέτησαν λεπτομερώς τα φαινόμενα της απολέπισης και του εκρηκτικού βρασμού κατά τη φωτοαποδόμηση Al από υπερβραχείς παλμούς (100fs). Ο μέγιστος αριθμός ατόμων που χρησιμοποιήθηκαν έφτασε τα $159 \cdot 10^6$ άτομα, ενώ το δυναμικό που χρησιμοποιήθηκε ήταν το EAM των Mishin et al. Οι ροές ενέργειας που χρησιμοποίησαν ήταν 650, 750, 900, 1100 και τέλος 2000J/m². Για ροές ως 1100J/m², δημιουργούνται συνθήκες περιορισμού πίεσης, αυξάνοντας απότομα την πίεση (Σχήμα 3.18b). Στη συνέχεια, παρατηρείται απότομη πτώση της πίεσης, η οποία συμπίπτει με το πέρασμα του κύματος αποσυμπίεσης, μετατρέποντας τις πιέσεις σε αρνητικές. Κάποια από τα στρώματα, από 15 ως 80nm, ξεπερνούν τις οριακές συνθήκες θερμοκρασίας – αρνητικής πίεσης (σχήμα 3.18b) και σε αυτά προκαλείται δημιουργία κοιλοτήτων, οι οποίες τελικά οδηγούν σε απολέπιση.



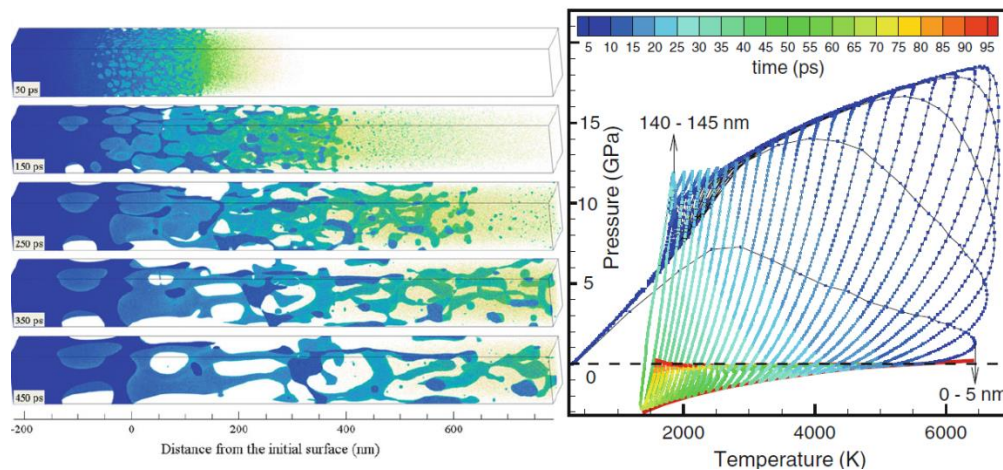
Σχήμα 3.18 Μέσες τιμές θερμοκρασίας και πίεσης για στρώματα Al ανά 5nm ξεκινώντας από την επιφάνεια ως 145nm για διαφορετικούς χρόνους (χρώματα) με ροή 1100J/m². Η κόκκινη γραμμή σηματοδοτεί τις συνθήκες θερμοκρασίας – πίεσης στις οποίες ξεπερνάται το όριο της σταθερότητας του μετασταθούς υγρού, ενάντια στην εμφάνιση κοιλοτήτων [67].

Οι ταχύτητες των στρωμάτων του υλικού που υφίστανται αποκόλληση, παρουσιάζονται στο σχήμα 3.19. Η μορφή των ταχυτήτων προκαλείται από την επίδραση των δύο κυμάτων (συμπίεσης και αποσυμπίεσης).



Σχήμα 3.19 Χρονική εξάρτηση της ταχύτητας του στρώματος της επιφάνειας του στόχου Al, κατά την προσομοίωση των Wu και Zhigilei. Οι σημειωμένοι χρόνοι υποδεικνύουν τις χρονικές στιγμές της πλήρους αποκόλλησης των κομματιών απολέπισης [67].

Στην περίπτωση των 2000J/m^2 οι πολύ υψηλές θερμοκρασίες που δημιουργούνται στην επιφάνεια, οδηγούν σε εκρηκτικό βρασμό, ενώ η διαστολή του υλικού συμβαίνει και προς τις δύο κατευθύνσεις, με το ένα μέρος να κατευθύνεται πίσω στο υλικό. Βαθύτερα στο στόχο, η εφελκυστική πίεση του κύματος αποσυμπίεσης, παρά ο εκρηκτικός βρασμός, είναι αυτή που ευθύνεται για τη δημιουργία των κοιλοτήτων.



Σχήμα 3.20 Μέσες τιμές θερμοκρασίας και πίεσης για στρώματα Al ανά 5nm ξεκινώντας από την επιφάνεια ως 145nm για διαφορετικούς χρόνους (χρώματα) με ροή 2000J/m^2 . Η κόκκινη γραμμή σηματοδοτεί τις συνθήκες θερμοκρασίας – πίεσης στις οποίες ξεπερνάται το όριο της σταθερότητας του μετασταθούς υγρού, ενάντια στην εμφάνιση κοιλοτήτων [67].

Το 2014, οι Ivanov et al. [64], χρησιμοποιώντας το TTM-MD μοντέλο τους (αυτή τη φορά με το δυναμικό των Zhakhovskii et al.) για αποδόμηση Al (0,2 και 60ps) και Au (6 και 60ps), προσπάθησαν να μελετήσουν την εγκυρότητα της θεωρίας και της σχέσης του χρόνου μηχανικής χαλάρωσης, που είχε προταθεί από τους Zhigilei et al. (Σχέσεις 2.19 και 2.20). Ως αποτέλεσμα, επιβεβαίωσαν την παραπάνω θεωρία και επέκτειναν τη σχέση ως:

$$\tau_s = \frac{L_c}{C_s} \approx \frac{(D_e \tau_{e-ph})^{\frac{1}{2}}}{C_s} = \frac{\left(\frac{\tau_{e-ph} k_e(F)}{C_e(F)}\right)^{\frac{1}{2}}}{C_s} \approx \frac{\left(\frac{k_e(F)}{G_{e-ph}(F)}\right)^{\frac{1}{2}}}{C_s} \quad (3.20)$$

όπου D_e η διαχυτικότητα των ηλεκτρονίων, k_e η θερμική αγωγιμότητα των ηλεκτρονίων C_e η θερμοχωρητικότητα των ηλεκτρονίων και F η ροή ενέργειας της δέσμης. Επίσης, μέσω της προσομοίωσης, επιβεβαίωσαν τη θεωρία των Mammion et al. (βλ κεφάλαιο 2.5) όπου, αν η διάρκεια παλμού είναι μικρότερη από το χρόνο χαλάρωσης τ_{e-ph} , το υλικό δεν έχει αρκετό χρόνο για θερμική εκτόνωση, με αποτέλεσμα τη δημιουργία υψηλών εσωτερικών πιέσεων που οδηγούν σε συνθήκες περιορισμού πίεσης. Σε κάθε περίπτωση, ανεξάρτητα από τη διάρκεια παλμού, όσο μεγαλύτερη είναι η σταθερά ηλεκτρονίου – φωνονίου, G_{e-ph} , και μικρότερη η k_e , τόσο μικρότερο θα είναι το βάθος L_c και υψηλότερη η θερμοκρασία στην επιφάνεια του υλικού. Συνθήκες, που επιδεινώνουν την ποιότητα της κατεργασίας.

3.4 Χρήση μεθόδων μοριακής δυναμικής για βελτιστοποίηση των χαρακτηριστικών κατεργασίας

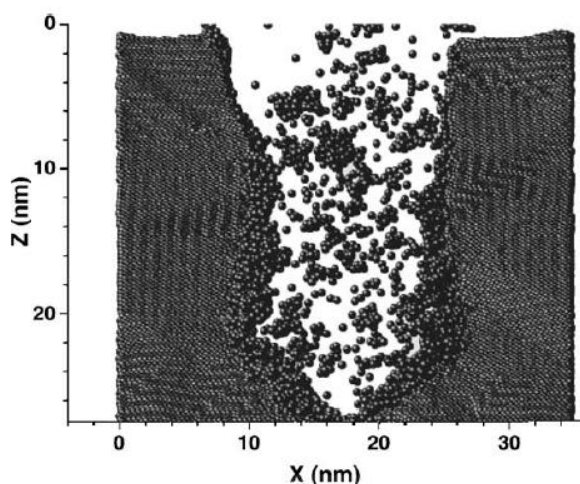
Το 2002, οι Atanasov et al. [68] μελέτησαν μέσω μοριακής δυναμικής (δυναμικό Morse σε δοκίμιο 4700 ατόμων) την επίδραση της ροής ενέργειας στο ρυθμό αποδόμησης Ni από παλμό 500fs. Τα αποτελέσματά τους προέκυψαν σε συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα των Preuss et al. [16] που περιγράφηκαν στο κεφάλαιο 2.

Το 2004, οι Nedialkov et al. [69] διερεύνησαν το φαινόμενο της διπλής λογαριθμικής εξάρτησης του ρυθμού αποδόμησης από τη ροή ενέργειας, μέσω πειραμάτων αποδόμησης Fe με παλμούς 0.1, 1 και 5ps, αλλά και με προσομοίωση μοριακής δυναμικής για τα ίδια δεδομένα. Χρησιμοποιήθηκε το δυναμικό Morse και ο μέγιστος αριθμός ατόμων έφτασε τις 100000. Πραγματοποιώντας προσομοιώσεις με και χωρίς να λάβουν υπόψη την επίδραση της θερμικής διάχυσης των ηλεκτρονίων, έδειξαν ότι η παρουσία του δεύτερου, μεγαλύτερου ρυθμού αποδόμησης, έχει να κάνει με την θέρμανση πάνω από την κρίσιμη θερμοκρασία και την ταυτόχρονη αλλαγή του κύριου μηχανισμού αφαίρεσης υλικού από την απολέπιση στον

εκρηκτικό βρασμό. Την ίδια στιγμή, η αύξηση των θερμών ηλεκτρονίων, παίζει και αυτή το ρόλο της στην μεταφορά της θερμότητας βαθύτερα στο υλικό σε μεγαλύτερες ροές ενέργειας. Οι ίδιοι ερευνητές, το 2005, χρησιμοποιώντας το ίδιο μοντέλο, καταρχάς επιβεβαίωσαν την ύπαρξη απολέπισης σε μικρές ροές και τη μετάβαση στον εκρηκτικό βρασμό σε μεγαλύτερες, ενώ στη συνέχεια έδειξαν πως μείωση του μήκους κύματος από τα 800 στα 248nm, προκαλεί πιο βίαιη διαδικασία εκτόξευσης υλικού. Ταυτόχρονα, η ταχύτητα διαστολής του υπέρθερμου υλικού αυξάνεται στην περίπτωση του υπεριώδους μήκους κύματος.

Η ίδια ερευνητική ομάδα, μελέτησε το 2006 [70] τη βαθιά διάτρηση οπών σε Fe μέσω μοντέλου μοριακής δυναμικής (Σχήμα 3.21). Όπως έδειξαν, αλληλεπίδραση των αφαιρούμενων σωματιδίων με τα τοιχώματα της οπής, οδηγεί σε εναπόθεση τους σε αυτά, μειώνοντας τη διάμετρο της οπής σε μικρότερα βάθη. Ταυτόχρονα, σωματίδια με αρκετά μεγάλες ενέργειες, μπορούν να προκαλέσουν εκτόξευση των σωματιδίων των τοιχωμάτων, σε μια δευτερεύουσα διαδικασία αποδόμησης, όπως την ονομάζουν. Τέλος, στη περίπτωση που η διάτρηση γίνεται σε περιβάλλον αερίου και όχι στο κενό, αλληλεπίδραση μεταξύ του αερίου και του αποδομημένου υλικού οδηγεί στο σχηματισμό συννέφου ατμού εντός της οπής, μειώνοντας το ρυθμό εκτόξευσης υλικού.

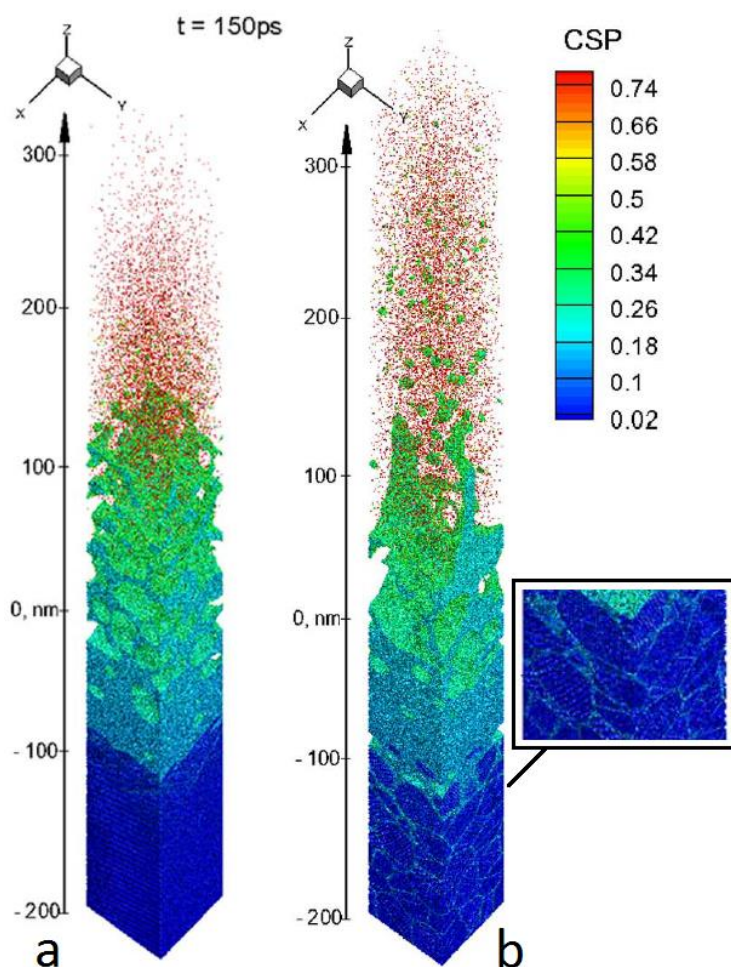
Σχήμα 3.21 Προσομοίωση διάτρησης Fe 50ps μετά την επενέργεια του παλμού ροής $3\text{J}/\text{cm}^2$. Οι διαστάσεις του συστήματος είναι $30 \times 1 \times 35\text{nm}$ [70].



Παράλληλη διεξαγωγή πειραμάτων και προσομοίωσης μοριακής δυναμικής, έγινε και από τους Amoruso et al. [71] το 2005, οι οποίοι μελέτησαν τα κύρια χαρακτηριστικά της αποδόμησης Al μέσω femtosecond παλμών laser. Και σε αυτή την περίπτωση παρατηρήθηκαν δύο λογαριθμικές αυξήσεις του ρυθμού αποδόμησης συναρτήσει της ροής ενέργειας, ενώ υπήρξε γενικότερη συμφωνία μεταξύ προσομοίωσης και πειράματος. Αντίστοιχα επιτυχημένη προσομοίωση των πειραμάτων έγινε και από τους Hirayama et al. [72], για την περίπτωση του Cu. Χρησιμοποίησαν δισδιάστατο μοντέλο μοριακής δυναμικής

με δυναμικό Morse. Και σε αυτή την περίπτωση παρατηρήθηκε το φαινόμενο της διπλής λογαριθμικής αύξησης. Η ίδια ερευνητική ομάδα, μελέτησε το 2006, μέσω μοριακής δυναμικής, την επίδραση των υπερβραχέων παλμών, όσον αφορά τη θερμικά επηρεασμένη ζώνη σε Fe [73].

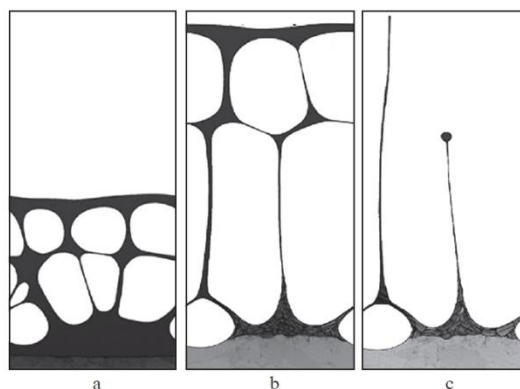
Το 2011, οι Gill-Comeau και Lewis [74], χρησιμοποιώντας το TTM-MD μοντέλο των Zhigilei και Ivanov με πάνω από $3 \cdot 10^6$ άτομα και το EAM δυναμικό των Mishin et al., σύγκριναν την αποδόμηση μονοκρυσταλλικού (mc) και ναοκρυσταλλικού (nc) Al σε ροές ως $2.5x F_{th}$. Όπως παρατήρησαν, το nc-Al παρουσιάζει μείωση ως 36% του κατωφλιού αποδόμησης, αλλά ταυτόχρονα και μικρή μείωση του βάθους αποδόμησης σε σχέση με το mc. Όπως σχολιάζουν, στην περίπτωση του nc, παρατηρείται υψηλότερο G_{e-ph} αλλά ο μικρός χρόνος χαλάρωσης ηλεκτρονίου – φωνονίου οδηγεί στο σχηματισμό μεγαλύτερων κυμάτων πίεσης.



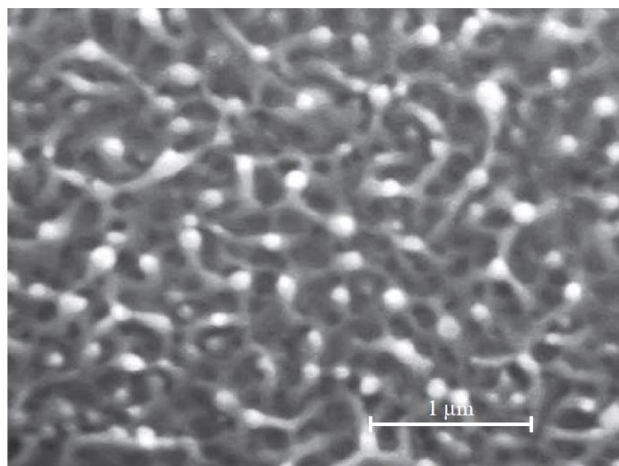
Σχήμα 3.22 Προσομοίωση των Ivanov et al. Αποδόμηση α) μονοκρυσταλλικού και β) πολυκρυσταλλικού Au μετά από 150ps. Ο χρωματισμός είναι με βάση την παράμετρο κεντρικής συμμετρίας κάθε ατόμου ξεκινώντας από 0 (σκούρο μπλε) για ιδανικό κρύσταλλο ως 1 (κόκκινο) για πλήρη εξάτμιση. Η τιμή 0,12 ξεχωρίζει στερεή από υγρή μορφή (ανοιχτό μπλε). Στην περίπτωση του πολυκρυσταλλικού υλικού, φαίνονται ξεκάθαρα περιοχές υγρής μορφής στα όρια των κόκκων, απ' όπου ξεκινά η απολέπιση [65].

Οι Ivanov et al. [65] (2014), μελέτησαν περαιτέρω τους μηχανισμούς αποδόμησης, με το γνωστό TTM-MD μοντέλο (με δυναμικό EAM των Zhakhovskii et al.), σε προσομοίωση αποδόμησης μονοκρυσταλλικού αλλά και πολυκρυσταλλικού Au με παλμό 1ps και με ροή $150\text{mJ}/\text{cm}^2$. Η σημαντικότερη διαφορά που παρατηρήθηκε, είναι ότι η απολέπιση στο μονοκρυσταλλικό υλικό συμβαίνει κατά μήκος των ατομικών επιπέδων (λόγω τέλειου πλέγματος), ενώ στο πολυκρυσταλλικό, συμβαίνει στα όρια μεταξύ γειτονικών κόκκων και έχει σαν αποτέλεσμα την εξώθηση άμορφων όγκων του υλικού. Για τον ίδιο λόγο, η τήξη και η τελική αστοχία στην περίπτωση του πολυκρυσταλλικού υλικού, συμβαίνει επίσης στα όρια των κόκκων. Έτσι, η εμφάνιση κενών, προάγγελων της διαδικασίας απολέπισης, συμβαίνει σε μεγαλύτερο βάθος και σε περιοχές που δεν έχουν επηρεαστεί θερμικά (Σχήμα 3.22). Ως αποτέλεσμα, για τις ίδιες συνθήκες αποδόμησης, μεταξύ μονοκρυσταλλικού και πολυκρυσταλλικού υλικού, ο πολυκρυσταλλικός στόχος υφίσταται απολέπιση σε μεγαλύτερο βάθος και γενικά επηρεάζεται περισσότερο από το φαινόμενο.

Οι Ashitkov et al. [75], το 2014, μελέτησαν στόχο Al, ταυτόχρονα πειραματικά και μέσω προσομοίωσης μοριακής δυναμικής, από άποψη νανοδομής κατά την αποδόμηση με femtosecond laser. Η προσομοίωση πραγματοποιήθηκε σε όγκο $500 \times 240 \times 24\text{nm}$, αποτελούμενο από $172 \cdot 10^6$ άτομα. Τα αποτελέσματα, ανέδειξαν για μια ακόμη φορά τη θερμομηχανική φύση (απολέπιση) της αποδόμησης λόγω σχηματισμού και διόγκωσης ατμού μετά τη δημιουργία κοιλοτήτων εντός του υλικού. Στο σχήμα 3.23 φαίνονται τα αποτελέσματα της προσομοίωσης μοριακής δυναμικής στην επιφάνεια του Al, όπου λαμβάνει χώρα δημιουργία αφρώδους τήγματος μετά την επενέργεια της δέσμης. Στη συνέχεια, το στρώμα επεκτείνεται οδηγώντας στην αύξηση του μεγέθους των κοιλοτήτων. Ακολουθεί η αποκόλληση του άνω υγρού στρώματος (πλάκα απολέπισης), ενώ η αποδόμηση, ακολουθείται από συγκεκριμένη επιφανειακή νανοδομή μετά την πήξη του υλικού. Ως μέτρο σύγκρισης, στο σχήμα 3.24 φαίνεται εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), στον πάτο ενός κρατήρα Au, αποδομημένου με femtosecond laser. Όπως φαίνεται, η επιφανειακή μορφολογία συμφωνεί με το αποτέλεσμα της προσομοίωσης.

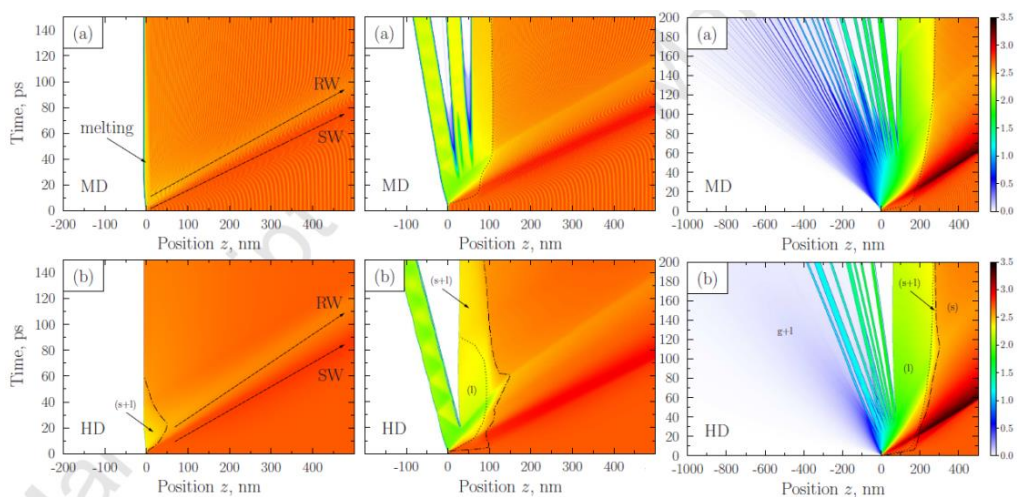


Σχήμα 3.23 Επιφανειακό στρώμα Al a) 307, b) 1024 και c) 2202 picoseconds μετά την αποδόμηση. Η γκριζα περιοχή στο σχήμα αναφέρεται σε κρυσταλλικό υλικό [75].



Σχήμα 3.24 Εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) στον πυθμένα κρατήρα Au μετά από αποδόμηση με laser [75].

Οι Rovnitsyn et al. [76] (2015), σύγκριναν τα αποτελέσματα προσομοίωσης μοριακής δυναμικής (δυναμικό EAM, των Zakhovskii et al.) με υδροδυναμική προσομοίωση αλλά και με πειραματικά δεδομένα για αποδόμηση Al (800nm, 100fs) για διάφορες τιμές ροής ενέργειας (σχήμα 3.25). Η έναρξη της αποδόμησης ξεκίνησε στα $0,5\text{J}/\text{cm}^2$. Και στις δύο προσομοιώσεις, προκλήθηκε δημιουργία και διάδοση κύματος συμπίεσης ($5,5\text{km}/\text{s}$) και εν συνεχεία κύματος μείωσης αποσυμπίεσης. Όπως φάνηκε, η μοριακή δυναμική προσομοιώνει καλύτερα την τήξη του υλικού συναρτήσει του χρόνου, με τις δύο μεθόδους να δίνουν γενικά παρόμοια αποτελέσματα.



Σχήμα 3.25 Βάθος συναρτήσει του χρόνου. Τα πάνω διαγράμματα είναι προσομοίωση μοριακής δυναμικής. Τα κάτω υδροδυναμική προσομοίωση. Αριστερά $0,2\text{J}/\text{cm}^2$ Κέντρο $0,5\text{J}/\text{cm}^2$ δεξιά $2\text{J}/\text{cm}^2$ όπου φαίνεται ξεκάθαρα η παρουσία νανοσωματιδίων στην περίπτωση της μοριακής δυναμικής [76].

4

Περιγραφή υπολογιστικού κώδικα

4.1 Γενική περιγραφή κώδικα προσομοίωσης *MATLAB*

Στα επόμενα, θα γίνει χρήση υπολογιστικού κώδικα για την προσομοίωση, μέσω μοριακής δυναμικής, της φωτοαποδόμησης Al με υπερβραχείς (femtosecond) παλμούς, για διάφορες περιπτώσεις ροής ενέργειας, με στόχο τη διερεύνηση της εξάρτησης του ρυθμού φωτοαποδόμησης από τη ροή και σύγκριση με διάφορα δεδομένα, είτε πειραματικά, είτε αποτελέσματα προσομοιώσεων H/Y της βιβλιογραφίας. Ο υπολογιστικός κώδικας που θα χρησιμοποιηθεί, αναπτύχθηκε στα πλαίσια προηγούμενης εργασίας [1], για την προσομοίωση της φωτοαποδόμησης Mo και Al από nanosecond παλμούς, και εν συνεχεία, σύγκριση με πειραματικά αποτελέσματα. Στο παρόν κεφάλαιο ακολουθεί συνοπτική περιγραφή του κώδικα και των επιμέρους χαρακτηριστικών του. Αναλυτικότερη περιγραφή, καθώς και επεξήγηση των συναρτήσεων που χρησιμοποιήθηκαν, μπορεί να βρεθεί στην ίδια την εργασία [1].

Η ανάπτυξη του κώδικα έγινε μέσω της γλώσσας προγραμματισμού του *MATLAB*. Ως συνάρτηση δυναμικού, για τον υπολογισμό των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ατόμων, χρησιμοποιείται το δυναμικό Morse, που περιγράφεται από τη σχέση (3.4). Για μεγαλύτερη ταχύτητα υπολογισμού, χωρίς μεγάλη μείωση της ακρίβειας των αποτελεσμάτων, χρησιμοποιείται η «κομμένη» μορφή του δυναμικού Morse (Truncated MPF), όπου για απόσταση των ατόμων μεγαλύτερη από μια απόσταση αποκοπής r_c , η δυναμική ενέργεια θεωρείται μηδενική. Για το σύνολο των ατόμων, η truncated MPF περιγράφεται ως:

$$V(r_{ij}) = \begin{cases} D \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N [\exp[-2a(r_{ij} - r_0)] - 2 \exp[-a(r_{ij} - r_0)]] , & r_{ij} < r_c \\ 0 & , \quad r_{ij} \geq r_c \end{cases} \quad (4.1)$$

Αν x , y και z οι συντεταγμένες των ατόμων στον 3-διάστατο χώρο, η απόσταση r_{ij} μεταξύ του i -οστού και του j -οστού ατόμου δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$r_{ij} = [(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2]^{\frac{1}{2}} \quad (4.2)$$

Τα διάφορα μεγέθη που χρησιμοποιούνται στον κώδικα, δεν ορίζονται σε μονάδες του SI, αλλά θεωρούνται ως θεμελιώδεις οι μονάδες μήκους σε Angstrom (Å), ενέργειας σε electron volt (eV) και μάζας στη μάζα του Al ($4.48039 \cdot 10^{-27} \text{kg}$), ενώ οι υπόλοιπες υπολογίζονται μέσω αυτών. Ο λόγος για τον οποίο δεν χρησιμοποιούνται μονάδες του SI, είναι ότι η ατομική κλίμακα, στην οποία μελετάται το φαινόμενο, απέχει πολύ από τις μονάδες που χαρακτηρίζουν το μακρόκοσμο. Ορίζονται λοιπόν οι μονάδες:

- $[L] = 1 \text{Å} = 10^{-10} m$
- $[E] = 1 eV = 1.602176 \cdot 10^{-19} J$
- $[m] = 1.5932 \cdot 10^{-25} kg$

Με βάση την έκφραση του δυναμικού Morse, εξάγεται η μονάδα μέτρησης της δύναμης:

$$\bullet \quad [F] = \frac{[E]}{[L]} = \frac{1.602176 \cdot 10^{-19} J}{10^{-10} m} = 1.602176 \cdot 10^{-9} N$$

Η εξαγωγή της μονάδας του χρόνου γίνεται λαμβάνοντας υπόψη ότι $F=m \cdot a$ καθώς και ότι η επιτάχυνση αποτελεί τη δεύτερη παράγωγο της θέσης:

$$[a] = [\ddot{r}] = \frac{[F]}{[m]} = \frac{[L]}{[t]^2} \Rightarrow$$

$$\bullet \quad [t] = \left[\frac{[L][m]}{[F]} \right]^{\frac{1}{2}} = 0.9802 \cdot 10^{-13} s$$

Η μονάδα της ταχύτητας εξάγεται ως:

$$\bullet \quad [u] = \frac{[L]}{[t]} = 1020.1999 m/s$$

Η μονάδα της θερμοκρασίας έχει ληφθεί από μια σχέση της βιβλιογραφίας (Rapaport) μέσω της οποίας προκύπτει:

$$\bullet \quad [T] = \frac{[u]^2[m]}{[k_B]} = \frac{[L]^2[m]}{[t]^2[k_B]} = 11604.505K \quad [1]$$

Σε γενικές γραμμές, για την επίτευξη της προσομοίωσης, ακολουθούνται 3 διακριτά βήματα:

1. Προετοιμασία συστήματος.
2. Εξισορρόπηση συστήματος.
3. Προσομοίωση φόρτισης και εξαγωγή των αποτελεσμάτων για όσα χρονοβήματα απαιτούνται.

Ακολουθεί συνοπτική περιγραφή του κάθε βήματος στις επόμενες υποενότητες:

4.2 Προετοιμασία Συστήματος

Σε αυτό το βήμα γίνεται ο ορισμός των διάφορων παραμέτρων που αφορούν την προσομοίωση. Όσον αφορά το υλικό, απαιτείται ορισμός του *μεγέθους* του δοκιμίου, συναρτήσει του *συνόλου των ατόμων* που το απαρτίζουν και της *διάταξης* τους στο χώρο. Όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των ατόμων, τόσο υπολογιστικά πιο απαιτητική γίνεται η προσομοίωση. Μεταξύ των διάφορων παραμέτρων του υλικού, πρέπει να είναι γνωστή η *απόσταση* μεταξύ των ατόμων, η *πυκνότητα*, η *αρχική θερμοκρασία*, καθώς και οι παράμετροι που απαιτείται να εισαχθούν στο δυναμικό Morse: η ενέργεια διάσπασης D , η απόσταση ισορροπίας μεταξύ των ατόμων r_0 , η σταθερά διάσπασης a και η ακτίνα αποκοπής r_c . Επίσης, πριν την προσομοίωση, πρέπει να γίνει καθορισμός των συνοριακών συνθηκών του προβλήματος. Στις κατευθύνσεις x και y του υπολογιστικού κελιού εφαρμόζονται περιοδικές συνοριακές συνθήκες ώστε να προσομοιώσουν άπειρο μέσο. Το τεμάχιο απαρτίζεται από δύο είδη ατόμων: τα Newtonian Atoms, τα οποία έχουν μη μηδενικές ταχύτητες και παίζουν ενεργό ρόλο στην προσομοίωση και τα Boundary Atoms, τα οποία βρίσκονται στις περιοχές όπου εφαρμόζονται περιοδικές συνοριακές συνθήκες, στα άκρα του δοκιμίου κατά τους άξονες x και y . Στην πίσω επιφάνεια εφαρμόζονται ανακλώμενες συνοριακές συνθήκες.

Όσον αφορά την αλληλεπίδραση της δέσμης με το υλικό, χρειάζεται να επιλεγούν οι βασικές παράμετροι της δέσμης: το *μήκος κύματος*, η *διάρκεια παλμού*, η *ροή ενέργειας* της δέσμης, η *ακτίνα της επιφάνειας πρόσπτωσης* r_b , ο *δείκτης ανακλαστικότητας* R , καθώς και ο *παράγοντας εξασθένησης* Lambert – Beer β .

Επίσης, σαν βασικά στοιχεία για την έναρξη της προσομοίωσης, πρέπει να επιλεγούν ο αριθμός των διαστάσεων της προσομοίωσης (2 ή 3), το *χρονικό βήμα* Δt κατά το οποίο θα υπολογίζονται τα ζητούμενα μεγέθη και ο μέγιστος αριθμός των επαναλήψεων που

απαιτούνται. Όσο μικρότερο είναι το χρονικό βήμα που τίθεται, τόσο πιο λεπτομερής είναι η προσομοίωση, αλλά ταυτόχρονα αυξάνεται ο υπολογιστικός χρόνος.

4.3 Εξισορρόπηση συστήματος

Σε αυτό το βήμα, ορίζονται οι αρχικές ταχύτητες των ατόμων, με σκοπό την επίτευξη της απαιτούμενης θερμοδυναμικής ισορροπίας. Οι εξισώσεις κίνησης ολοκληρώνονται μέσω της μεθόδου Leapfrog Verlet, απ' όπου γίνεται υπολογισμός των ταχυτήτων των ατόμων για όσα χρονοβήματα απαιτούνται. Οι ταχύτητες, οι οποίες εξαρτώνται από τη θερμοκρασία, θα πρέπει να έχουν τέτοια τιμή, ώστε η συνολική ορμή του συστήματος να είναι μηδενική, ενώ ταυτόχρονα στο σύνολό τους, να ακολουθούν κατανομή Maxwell-Boltzmann. Όσον αφορά τις επιταχύνσεις, σε αυτό το στάδιο θεωρούνται μηδενικές.

Για να γίνει γνωστό αν έχει επιτευχθεί ισορροπία χρησιμοποιείται η συνάρτηση σύγκλισης ταχύτητας (4.3). Εάν ικανοποιείται η συνθήκη ισορροπίας (4.4) που δίνεται από τη συνάρτηση, τότε θεωρείται ότι το σύστημα βρίσκεται σε θερμοδυναμική ισορροπία. Αν η απαιτούμενη συνθήκη δεν ικανοποιείται, η διαδικασία επίλυσης αλγορίθμων Verlet συνεχίζεται, έως ότου τελικώς αποκατασταθεί η θερμοδυναμική ισορροπία. Η συνάρτηση σύγκλισης ταχυτήτων δίνεται ως [82]:

$$C(t) = \frac{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (u_{ix}^2 + u_{iy}^2 + u_{iz}^2)^2}{\left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (u_{ix}^2 + u_{iy}^2 + u_{iz}^2) \right]^2} \quad (4.3)$$

Η συνθήκη θερμοδυναμικής ισορροπίας ικανοποιείται αν:

$$\left| C(t) - \frac{5}{3} \right| \leq 0.2 \quad (4.4)$$

Επίσης η θερμοκρασία του δοκιμίου T μπορεί να υπολογιστεί μέσω της σχέσης:

$$K_i = \frac{3}{2} k_B T_i = \frac{1}{2} m_i u_i^2 \Rightarrow$$

$$T = \frac{1}{N} \frac{m_i}{3k_B} \sum_{i=1}^N u_i^2 = \frac{1}{N} \frac{m_i}{3k_B} \sum_{i=1}^N (u_{ix}^2 + u_{iy}^2 + u_{iz}^2) \quad (4.5)$$

Όπου K_i η κινητική ενέργεια του κάθε ατόμου, T_i η θερμοκρασία του και m_i η μάζα του. Πριν την έναρξη της προσομοίωσης η θερμοκρασία πρέπει να έχει μια τιμή που ορίζεται από

εμάς πχ $T_d=300K$. Η συνθήκη επιθυμητής θερμοκρασίας ικανοποιείται στην περίπτωση που ισχύει:

$$|T - T_d| \leq 3K \quad (4.6)$$

Αν η παραπάνω προϋπόθεση δεν ικανοποιείται, τότε γίνεται ανάθεση νέων ταχυτήτων. Οι νέες ταχύτητες που λαμβάνουν τα άτομα διατυπώνονται ως:

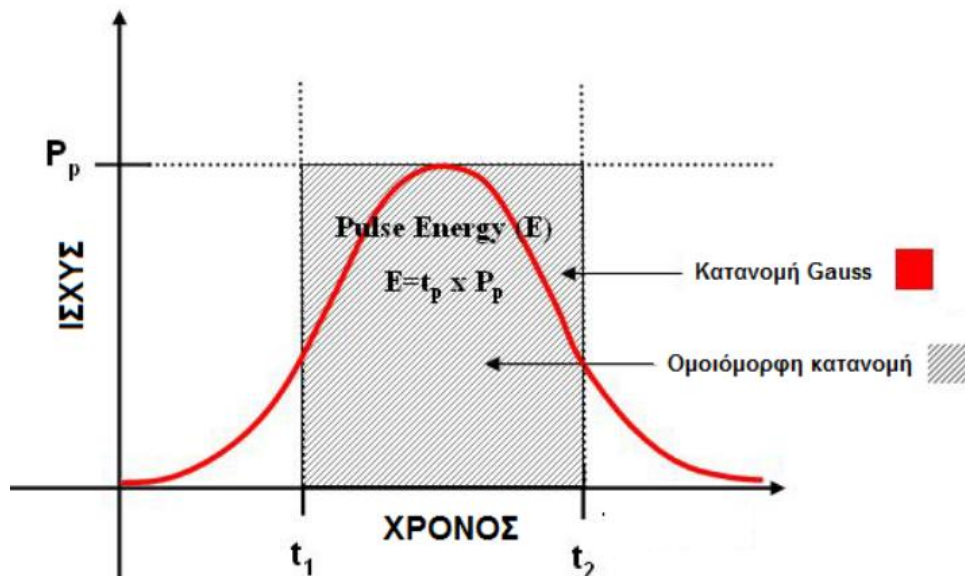
$$(u_i)^{new} = (u_i)^{old} \left[\frac{T_d}{T} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.7)$$

Η διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρι να ικανοποιηθούν οι παραπάνω συνθήκες.

Μοντελοποίηση της δέσμης laser

Σε χρονικό επίπεδο, για λόγους μείωσης του υπολογιστικού φόρτου, η δέσμη laser ακολουθεί ομοιόμορφη κατανομή. Το μήκος του παλμού λαμβάνεται ως «μέγιστο πλάτος στο ήμισυ του μεγίστου» (Full Width at Half Maximum) ενός τυπικού παλμού κατανομής Gauss (Σχήμα 4.1). Η ενέργεια του παλμού υπολογίζεται ως το γινόμενο της ισχύος επί τη διάρκεια παλμού:

$$E = \tau_p P_p = (t_2 - t_1) P_p \quad (4.8)$$



Σχήμα 4.1 Κατανομή Gauss και ομοιόμορφη κατανομή για την ενέργεια της δέσμης laser [1].

Χωρικά, λαμβάνεται υπόψη ο νόμος των Lambert – Beer, καθώς και η κατανομή Gauss στο επίπεδο x-y. Η δέσμη θεωρείται ότι προσπίπτει κάθετα στο δοκίμιο, ξεκινώντας από χρόνο t=0, και έχει διάμετρο $2r_b$.

4.4 Προσομοίωση φόρτισης και εξαγωγή αποτελεσμάτων

Κατά την ακτινοβόληση των σωματιδίων από τη δέσμη Laser, η απορροφούμενη ενέργεια φωτονίων από τα άτομα μετατρέπεται σε θερμότητα, η οποία αυξάνει τη θερμοκρασία του συστήματος.

Οι τιμές που υπολογίζονται είναι:

- Ενέργεια που απορροφήθηκε από τα φωτόνια
- Κινητική ενέργεια
- Δυναμική ενέργεια
- Ολική ενέργεια
- Θερμοκρασία του δοκιμίου
- Αριθμός αποδομούμενων ατόμων

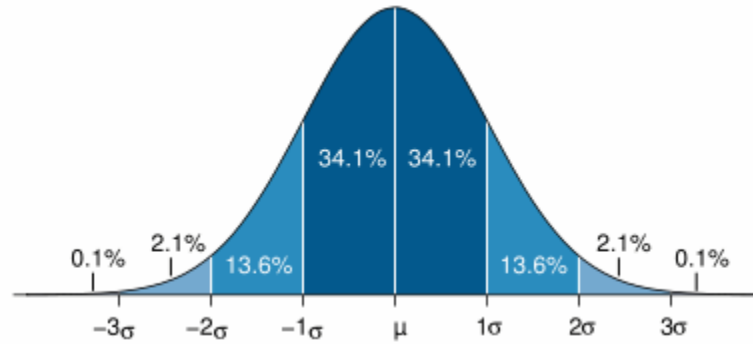
Ο αριθμός των απορροφούμενων φωτονίων δίνεται από τη σχέση:

$$N_{AP} = (1 - R)[P_L \delta t \exp(-\beta z)] \left[\left(\Phi \left(a_c \frac{x + r_a}{2r_b} \right) - \Phi \left(a_c \frac{x - r_a}{2r_b} \right) \right) \left(\Phi \left(a_c \frac{y + r_a}{2r_b} \right) - \Phi \left(a_c \frac{y - r_a}{2r_b} \right) \right) \right] \quad (4.9)$$

Όπου P_L η ισχύς της δέσμης, δt το χρονικό βήμα, β ο παράγοντας εξασθένησης Lambert – Beer, r_a η ακτίνα του ατόμου, r_b η ακτίνα της δέσμης, Φ η κανονικοποιημένη συνάρτηση αθροιστικής πυκνότητας (cumulative probability function) και a_c παράμετρος ακριβείας για την οποία ισχύει:

$$a_c \sigma = 2r_b$$

Όπου σ η τυπική απόκλιση της κατανομής Gauss της δέσμης στο επίπεδο x-y (Σχήμα 4.2)



Σχήμα 4.2 Ποσοστιαία κατανομή του πλήθους τιμών που βρίσκονται γύρω από τη μέση τιμή μιας κατανομής Gauss [1].

Η ενέργεια ενός φωτονίου υπολογίζεται από τη γνωστή σχέση:

$$E_{\text{photon}} = \frac{hc}{\lambda} \quad (4.10)$$

Όπου $h=4.135667 \cdot 10^{-15}$ η σταθερά Planck και c η ταχύτητα του φωτός.

Σε αυτή τη φάση, θεωρείται ότι η ενέργεια της δέσμης, αυξάνει μόνο την κινητική ενέργεια των ατόμων. Συμβολίζοντας με ΔE_k την ενέργεια που απορροφάται από τα σωματίδια του υλικού, αυτή προκύπτει από το γινόμενο:

$$\Delta E_k = N_{AP} E_{\text{photon}} \quad (4.11)$$

Ο υπολογισμός της νέας κινητικής ενέργειας γίνεται μέσω της σχέσης:

$$(K_i)^{\text{new}} = (K_i)^{\text{old}} + \Delta E_{k,i} \quad (4.12)$$

Τα άτομα που έχουν αρκετά υψηλές ενέργειες, αρχίζουν και τήκονται, μεταπίπτοντας στην υγρή φάση. Για ακόμα υψηλότερες ενέργειες τα άτομα μεταβαίνουν στην αέρια φάση. Το γεγονός ότι ένα άτομο περιέρχεται στην αέρια φάση δε σημαίνει απαραίτητα ότι την ίδια ακριβώς στιγμή απομακρύνεται από τον όγκο του στόχου, γιατί η αλλαγή της φάσης δε συνεπάγεται ότι το άτομο αποκτά μία τέτοια τιμή ενέργειας που θα είναι μεγαλύτερη από αυτή που το κρατά συνδεδεμένο με τον κυρίως όγκο του δοκιμίου. Για να αποφασιστεί αν ένα άτομο αποκτά τέτοια ενέργεια ώστε να απομακρυνθεί από το στόχο, χρησιμοποιείται το κριτήριο ενέργειας συνοχής. Στα πλαίσια του κριτηρίου, θεωρώντας $C=-3.45\text{eV}$, ισχύουν οι δύο παρακάτω συνθήκες:

- Αν $|C| \leq \Delta E_{K,i} + K_i$ τότε το άτομο αφαιρείται.

- Αν $|C| > \Delta E_{K,i} + K_i$ τότε υπολογίζονται νέες ταχύτητες.

Για τα άτομα που παραμένουν, γίνεται εν συνεχεία υπολογισμός των νέων τους ταχυτήτων με τη σχέση:

$$\frac{1}{2} m_i ((u_i)^{new})^2 = \frac{1}{2} m_i ((u_i)^{old})^2 + \Delta E_{k,i} \Rightarrow$$

$$(u_i)^{new} = \left[\frac{2 (\Delta E_{K,i} + K_i)}{m_i D} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.13)$$

όπου m_i η ατομική μάζα. Ο υπολογισμός της νέας θερμοκρασίας γίνεται μέσω της σχέσης (4.5).

Για τον υπολογισμό της δυναμικής ενέργειας, χρησιμοποιείται η μέθοδος truncated MPF μεταξύ όλων των ζευγών, στην οποία λαμβάνεται υπόψη η απόσταση αποκοπής r_c . Το άθροισμα της δυναμικής και κινητικής ενέργειας δίνει την ολική ενέργεια.

Για τον υπολογισμό της δύναμης που ασκείται σε κάθε άτομο που παραμένει στο σύστημα, αθροίζονται τα διανύσματα των δυνάμεων από όλα τα γειτονικά άτομα που απέχουν απόσταση μικρότερη από r_c . Εάν το σύστημα περιλαμβάνει N άτομα, τότε συνολικά ασκούνται $N(N - 1)$ δυνάμεις, από τις οποίες υπολογίζονται οι μισές, αφού όπως ορίζεται από τον τρίτο νόμο του Newton $F_{ij} = -F_{ji}$. Η δύναμη δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$\mathbf{F}_i = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j}{r_{ij}} \frac{\partial}{\partial r} V_i(r) = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j}{r_{ij}} f_{ij} \quad (4.14)$$

Όπου το μέτρο της δύναμης είναι η μερική παράγωγος της δυναμικής ενέργειας ως προς την απόσταση:

$$f_{ij} = -\frac{\partial}{\partial r_{ij}} V_i(r_{ij}) \quad (4.15)$$

Με γνωστή τη δύναμη που ασκείται σε κάθε άτομο, μπορούν πλέον να υπολογιστούν οι αντίστοιχες επιταχύνσεις:

$$\mathbf{a}_i = \frac{\mathbf{F}_i}{m_i} \quad (4.16)$$

Ο αλγόριθμος βατραχοδρασκελισμών Verlet (Leapfrog Verlet) χρησιμοποιείται για την επίλυση των εξισώσεων κίνησης των σωματιδίων και χαρακτηρίζεται από τις εξής δύο εξισώσεις:

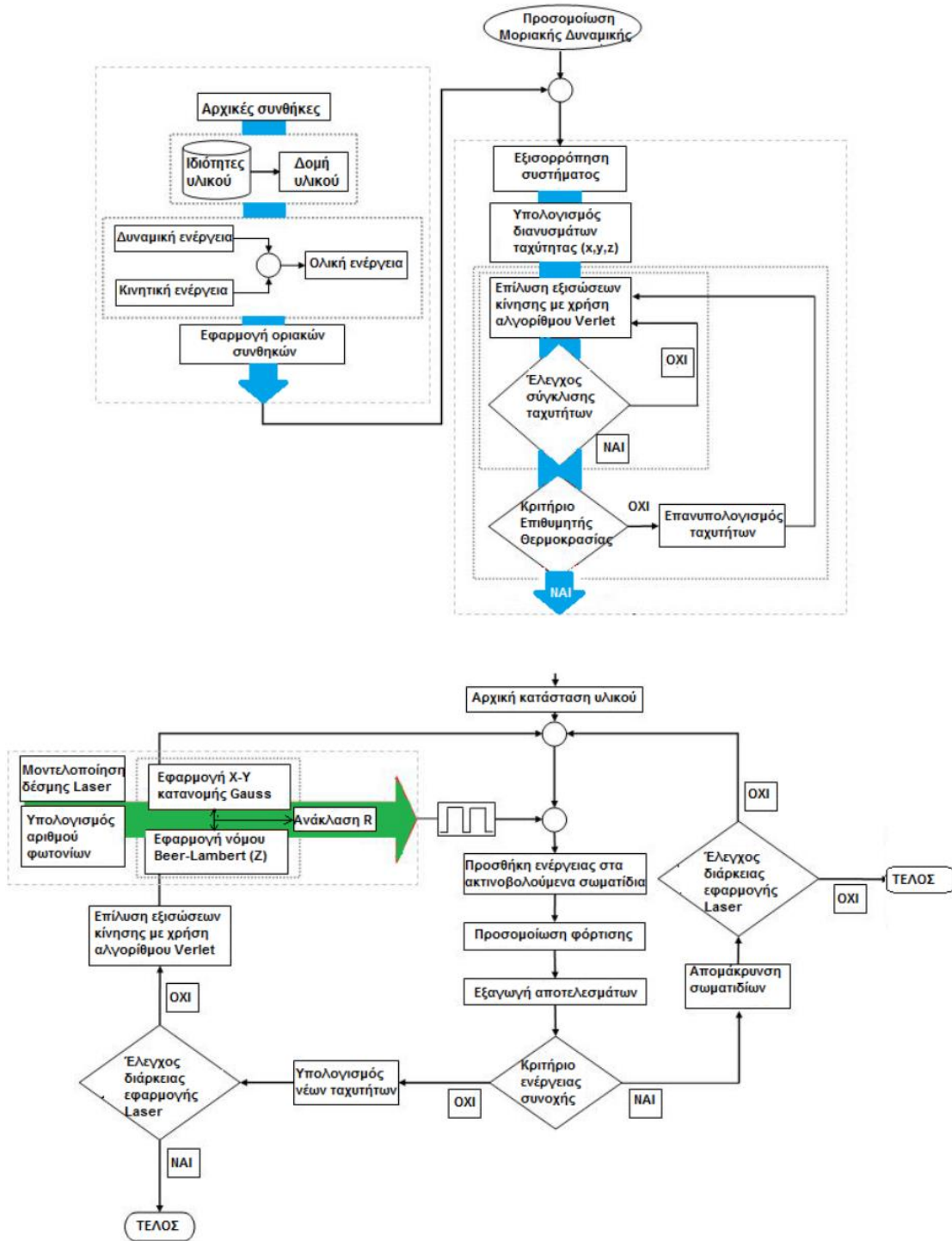
$$\mathbf{u}_{n+1/2} = \mathbf{u}_{n-1/2} + \mathbf{a}_n \delta t \quad (4.17)$$

$$\mathbf{x}_{n+1/2} = \mathbf{x}_n + \mathbf{u}_{n+1/2} \delta t \quad (4.18)$$

Όπου \mathbf{x}_n , \mathbf{a}_n είναι οι τρισδιάστατοι ταχυστές που περιγράφουν τη θέση και την επιτάχυνση, αντίστοιχα, ενός σωματιδίου τη στιγμή n . $\mathbf{u}_{n\pm 1/2}$ είναι ο τρισδιάστατος ταχυστής που περιγράφει την ταχύτητα στις χρονικές στιγμές $n_{\pm 1/2}$ και δt το χρονοβήμα. Στον αλγόριθμο Leapfrog Verlet, όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο, οι θέσεις και οι ταχύτητες δεν είναι γνωστές ταυτόχρονα, αλλά με χρονική διαφορά $n/2$, με αποτέλεσμα να μην είναι εφικτός ο ταυτόχρονος υπολογισμός της κινητικής και της δυναμικής ενέργειας. Ένας τρόπος να αντιμετωπιστεί αυτό, είναι η χρήση μιας παραπάνω εξίσωσης για τον υπολογισμό των ταχυτήτων σε ακέραιο πλήθος χρονοβημάτων. Η επιπρόσθετη εξίσωση είναι η:

$$\mathbf{u}_n = \frac{\mathbf{u}_{n+1/2} + \mathbf{u}_{n-1/2}}{2} \quad (4.19)$$

Με γνωστές πλέον τις νέες θέσεις και ταχύτητες των σωματιδίων, επαναλαμβάνεται ο αλγόριθμος, ανά χρονικό βήμα που ορίστηκε κατά την εισαγωγή των δεδομένων και για συνολικό αριθμό βημάτων που επίσης ορίστηκε τότε. Η σχηματική περιγραφή όλου του κώδικα φαίνεται στο σχήμα 4.3.



Σχήμα 4.3 Λογικό διάγραμμα ανάπτυξης υπολογιστικού κώδικα προσομοίωσης Μοριακής Δυναμικής (MD), για τη μοντελοποίηση της κατεργασίας ακτινοβολήσεως και της φωτοαποδόμησεως υλικών με χρήση δέσμης παλμικού Laser. [1]

5

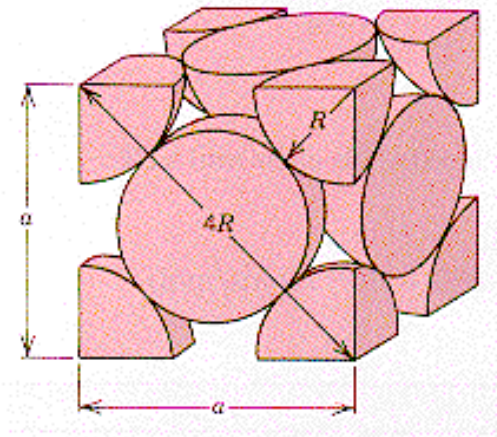
Αποτελέσματα - Συζήτηση

5.1 Εισαγωγή δεδομένων στον κώδικα

Στο παρόν κεφάλαιο περιγράφονται οι διαδικασίες των προσομοιώσεων σε H/Y που έγιναν ώστε να διερευνηθούν τα διάφορα χαρακτηριστικά της φωτοαποδόμησης στόχου με υπερβραχείς παλμούς laser.

Χρησιμοποιώντας τον υπολογιστικό κώδικα που περιγράφηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, οι προσομοιώσεις πραγματοποιήθηκαν σε H/Y με επεξεργαστή (CPU) Intel Pentium G850, 2.9GHz και μνήμη RAM 4GB. Το υλικό – στόχος που χρησιμοποιήθηκε είναι κρυσταλλικό Al δομής fcc (Face-Centered Cubic, Σχήμα 5.1). Σε πρώτο στάδιο, έγινε εισαγωγή των διάφορων σταθερών παραμέτρων για το Al:

- Η απόσταση a μεταξύ των ατόμων λήφθηκε ως 3.536\AA [S2].
- Η πυκνότητα του Al λήφθηκε ως 2.7g/cm^3 [S2].
- Η αρχική θερμοκρασία του δοκιμίου λήφθηκε ως $T_d=300\text{K}$.
- Οι παράμετροι του δυναμικού Morse καθορίστηκαν ως: $D=0.2703\text{eV}$, $r_0=3.253\text{\AA}$ και $\alpha=1,1646\text{\AA}^{-1}$. [77]



Σχήμα 5.1 Η κρυσταλλική fcc δομή πλέγματος του Al.

Στα άκρα του κελιού στις κατευθύνσεις x , y εφαρμόστηκαν περιοδικές συνοριακές συνθήκες (PBC), ώστε να προσομοιωθεί άπειρο (συνεχές) υλικό. Για την εισαγωγή στον κώδικα των βασικών παραμέτρων της δέσμης, θεωρήθηκαν τα εξής:

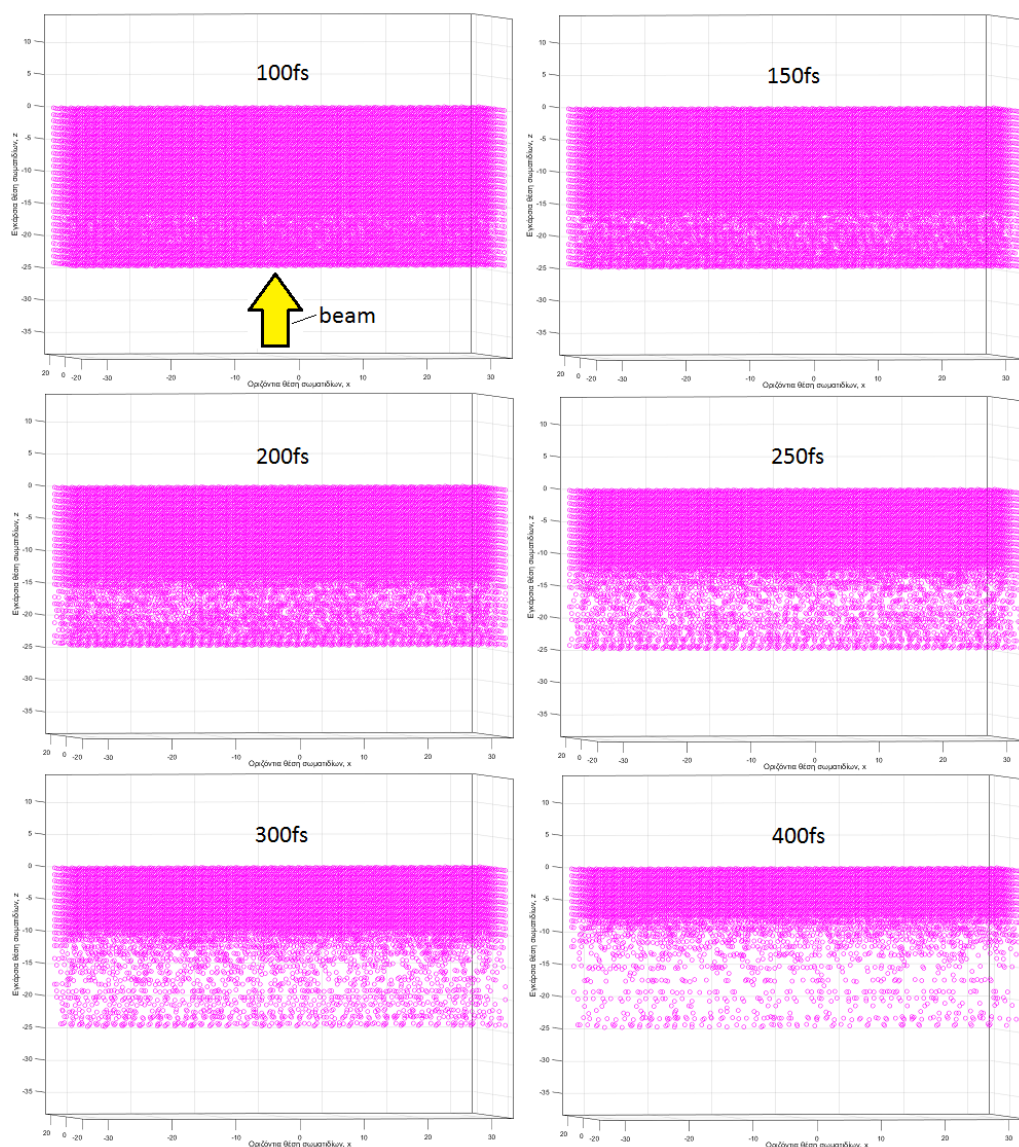
- Το μήκος κύματος θεωρήθηκε ως $\lambda=355\text{nm}$.
- Η ακτίνα της επιφάνειας πρόσπτωσης της δέσμης λήφθηκε $r_b=10\text{\AA}$.
- Ο δείκτης ανακλαστικότητας λήφθηκε ως $R=0.92$.
- Ο παράγοντας εξασθένησης Lambert – Beer λήφθηκε ως $\beta=0.01\text{\AA}^{-1}$.

Εφόσον επιθυμείται τρισδιάστατη προσομοίωση, σαν αριθμός διαστάσεων στον κώδικα λήφθηκε $\text{NDIM}=3$.

Ο υπολογιστικός κώδικας είχε αρχικά αναπτυχθεί για προσομοίωση nanosecond παλμού με χρονικό βήμα 50ps. Έτσι, χρειάστηκε καταρχάς να μετατραπεί η χρονική διάρκεια του παλμού σε femtosecond, καθώς και να μεταβληθεί το βήμα σε αρκετά μικρότερο, κατάλληλο για χρήση στην femtosecond προσομοίωση. Το αρχικό μέγεθος του δοκιμίου – στόχου, ήταν τρισδιάστατο με σειρές ατόμων κατά τους τρεις άξονες $15 \times 15 \times 15$, σύνολο 3375 άτομα. Το βασικό πρόβλημα που παρουσιάστηκε κατά τη μελέτη του βάθους φωτοαποδόμησης, είναι ότι ο αριθμός των ατόμων δεν επαρκεί γιατί με μικρή αύξηση της ροής ενέργειας, προκαλείται αποδόμηση σχεδόν όλων των ατόμων. Έτσι, με κάποιες αλλαγές του κώδικα, έγινε προσπάθεια χρησιμοποίησης δοκιμίου μεγαλύτερης γεωμετρίας. Από την άλλη πλευρά, χρήση πολύ μεγάλου δοκιμίου, με τη δεδομένη υπολογιστική ισχύ που υπάρχει, καθιστά απαγορευτικούς τους χρόνους που απαιτούνται για τις προσομοιώσεις. Σαν παράδειγμα, αναφέρεται ότι για μέγεθος δοκιμίου $30 \times 30 \times 30$ ατόμων κατά τους τρεις άξονες, σύνολο 27000 ατόμων, απαιτούνται περίπου δυο ημέρες (άνω των 40 ωρών), για μία μόνο προσομοίωση 200 επαναλήψεων. Για το λόγο αυτό, σε πρώτη φάση λήφθηκε ένα μέσο μέγεθος δοκιμίου $20 \times 20 \times 20$, σύνολο 8000 ατόμων, γνωρίζοντας πως για τιμές ανώτερες από μια τιμή ροής ενέργειας, θα προκύψει το πρόβλημα της αποδόμησης του μεγαλύτερου μέρους του δοκιμίου, με αποτέλεσμα να δυσχεραίνεται η εξαγωγή αποτελεσμάτων για το βάθος αποδόμησης σε αυτές τις περιπτώσεις.

Για τη μελέτη των femtosecond παλμών, απαιτείται η επιλογή όσο γίνεται μικρού χρονικού βήματος διότι κατά την προσομοίωση, καθώς επιθυμείται λεπτομερής μελέτη της διαδικασίας αύξησης της ενέργειας κατά τη διάρκεια του παλμού. Ταυτόχρονα, όμως, μικρό χρονικό βήμα, της τάξης του ενός ή λίγων femtosecond, εμποδίζει τη μελέτη της διαδικασίας φωτοαποδόμησης σε μεγάλο χρόνο μετά τον παλμό. Όπως έχει ήδη αναφερθεί στα προηγούμενα, στην περίπτωση των υπερβραχέων παλμών, ένα μεγάλο μέρος της αποδόμησης των σωματιδίων, λαμβάνει χώρα μετά την επενέργεια του παλμού, σε χρόνους μέχρι και

κάποιων δεκάδων ή και άνω των εκατό picosecond. Μελέτη ενός χρόνου πχ 100ps, με χρονικό βήμα πχ 5fs, θα απαιτούσε τον αριθμό των $(100000\text{fs}/50\text{fs})$ 2000 επαναλήψεων. Έτσι, ο ελάχιστος χρόνος που απαιτείται για μια προσομοίωση καθίσταται πάλι απαγορευτικός.



Σχήμα 5.2 Διάφορες χρονικές στιγμές κατά την προσομοίωση αποδόμησης Al με διάρκεια παλμού 200fs και ροή ενέργειας $3\text{J}/\text{cm}^2$. Το χρονικό βήμα κάθε επανάληψης υπολογισμού των διάφορων δεδομένων είναι $\Delta t=5\text{fs}$.

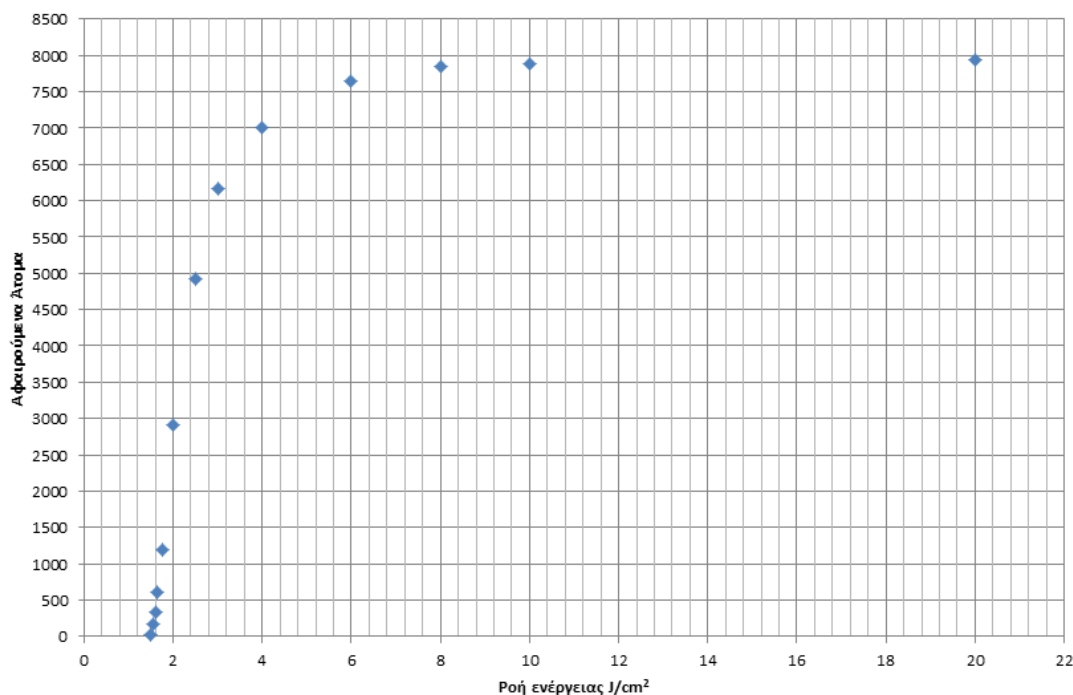
Εξάλλου, όπως έχει τονιστεί στο 2^ο κεφάλαιο, οι χρόνοι που απαιτούνται στις προσομοιώσεις είναι ο κύριος λόγος για τον οποίο δεν μελετώνται μεγάλοι παλμοί της τάξης των nanosecond. Για προσομοίωση, με βήμα επαρκές (femtosecond) για τη μελέτη του φαινομένου, ενός nanosecond παλμού, απαιτούνται πολλές μέρες ή ακόμη και μήνες προσομοιώσεων. Από τα παραπάνω, γίνεται φανερό, ότι στην περίπτωση μας θα πρέπει να

γίνει ένας συμβιβασμός μεταξύ λογικής διάρκειας βήματος δt και συνολικού χρόνου προσομοίωσης, ο οποίος να είναι ικανός να μας δώσει μια εικόνα του φαινομένου. Έτσι, για τις προσομοιώσεις λάβαμε χρονικό βήμα διάρκειας $\delta t=5fs$, ενώ σαν χρόνο προσομοίωσης θεωρήσαμε δύο φορές το χρόνο διάρκειας παλμού (των 200fs), 400fs, γνωρίζοντας όπως ειπώθηκε ξανά, ότι η αποδόμηση θα συνεχιστεί και μετά από αυτό το χρονικό διάστημα σε ορισμένες περιπτώσεις. Στο σχήμα 5.2, φαίνονται οι διάφορες χρονικές στιγμές μιας τυπικής προσομοίωσης.

5.2 Αποτελέσματα προσομοιώσεων

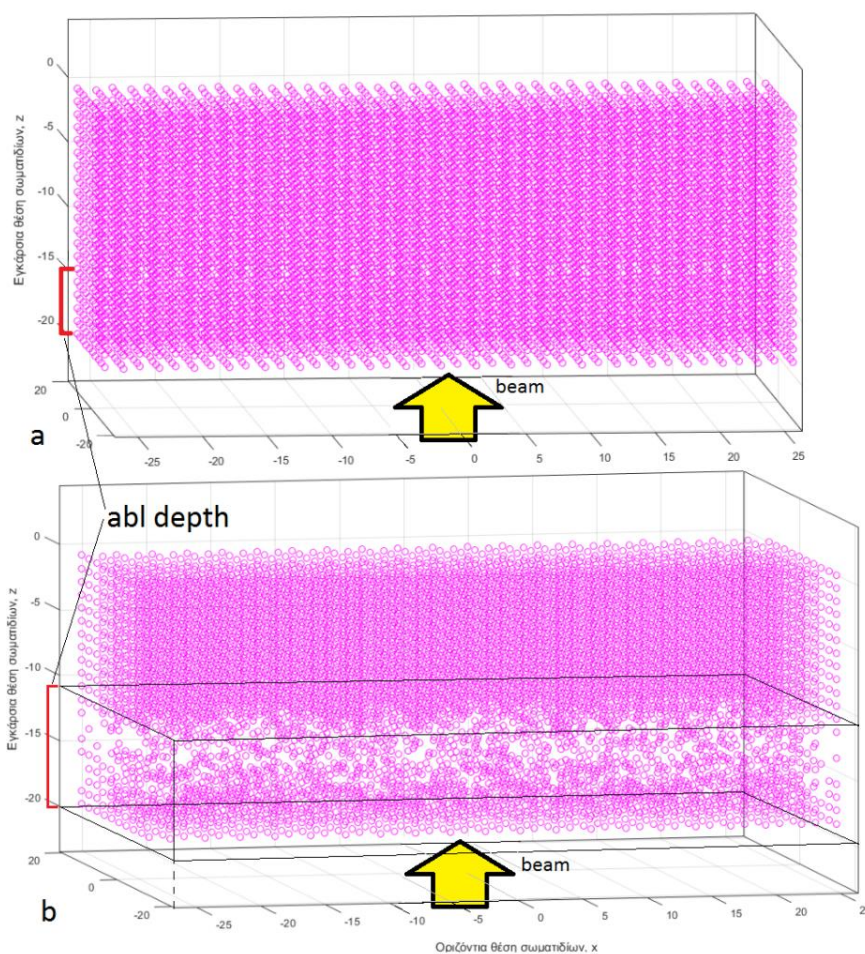
5.2.1 Αποτελέσματα με το δοκίμιο των 8000 ατόμων

Για να μελετηθεί η μεταβολή του βάθους φωτοαποδόμησης για διάφορες τιμές της ροής ενέργειας με το δοκίμιο των 8000 ατόμων, θεωρήθηκε παλμός διάρκειας 200fs με βήμα $\delta t=5fs$ και συνολικό χρόνο προσομοίωσης 400fs. Έγιναν προσομοιώσεις θεωρώντας διάφορες τιμές ροής ενέργειας και μετρήθηκαν σε κάθε προσομοίωση, ο συνολικός αριθμός αποδομούμενων ατόμων. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο σχήμα 5.3.



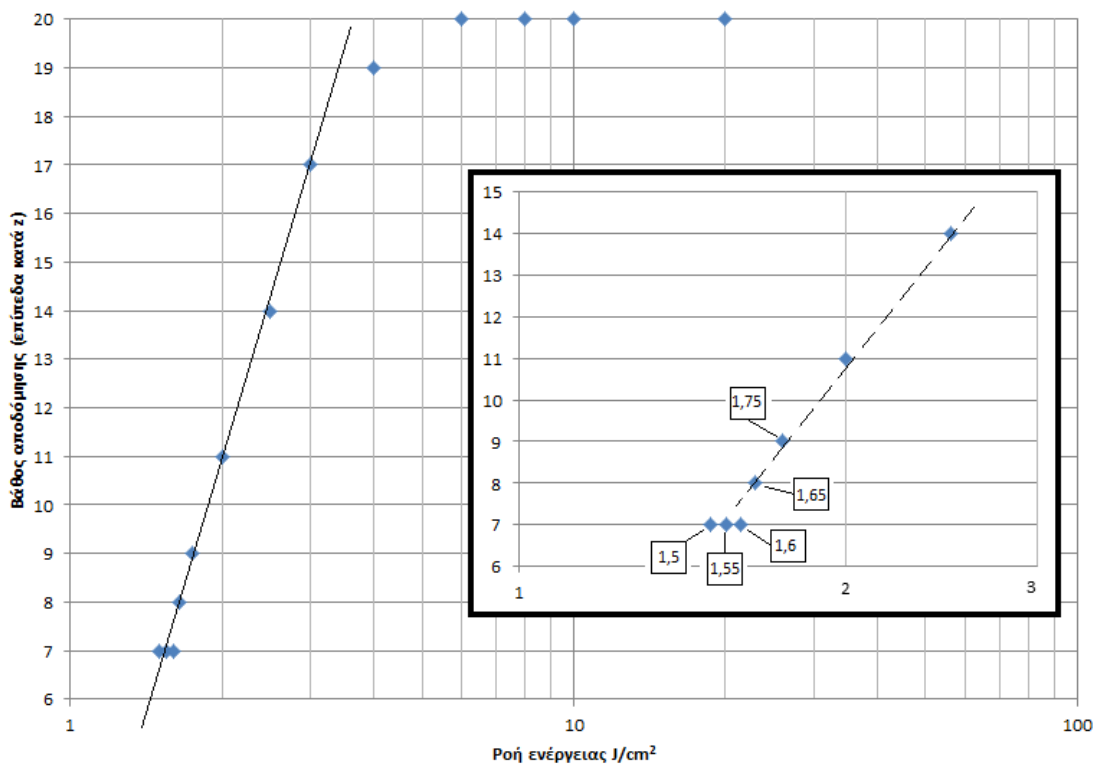
Σχήμα 5.3 Διάγραμμα αποδομούμενων ατόμων συναρτήσει της ροής ενέργειας.

Παρατηρείται αρχικά ότι ο αριθμός των αφαιρούμενων ατόμων αυξάνει λογαριθμικά με την ροή ενέργειας, δηλαδή παρατηρείται απότομη αύξηση του αριθμού ατόμων μεταξύ περιπτώσεων με χαμηλή τιμή ροής ενέργειας ενώ για κάποια τιμή και πάνω ο αριθμός ατόμων σχεδόν σταθεροποιείται. Όπως φαίνεται από το διάγραμμα, το κατώφλι αποδόμησης στην περίπτωση μας είναι περίπου 1.5 J/cm^2 , τιμή, η οποία είναι υψηλότερη από την τιμή που προσδιορίστηκε σε ορισμένα πειράματα και προσομοιώσεις (περίπου 0.4 J/cm^2 , για διαφορετικές γεωμετρίες δοκιμίου από την δική μας). Πέραν αυτού, το πρώτο ζήτημα που τίθεται είναι εάν λίγα άτομα αφαιρούνται στον χρόνο της προσομοίωσης, αν μπορεί να θεωρηθεί ως κατώφλι αποδόμησης ή ως κατώφλι εκτίναξης σωματιδίων σε ατομικό επίπεδο, όπως στην περίπτωση των Zhigilei et al. (Σχήμα 3.8). Δεδομένου, του ότι σε αυτή την περίπτωση δεν εμφανίζεται ένα ξεκάθαρο «σκαλοπάτι», όπως στην περίπτωση των Zhigilei et al. θεωρείται πως πρόκειται σε κάθε περίπτωση για κατώφλι αποδόμησης. Εξάλλου, για μεγαλύτερους χρόνους, αναμένεται να αφαιρεθούν περισσότερα άτομα σε ορισμένες περιπτώσεις με υψηλές τιμές ροής ενέργειας. Γενικά, ο συνολικός χρόνος προσομοίωσης παρέμεινε ίδιος σε όλες τις περιπτώσεις ροής, ώστε να γίνει σύγκριση μεταξύ των αποτελεσμάτων.



Σχήμα 5.4 Υπολογισμός βάθους αποδόμησης για δύο διαφορετικές ροές ενέργειας.

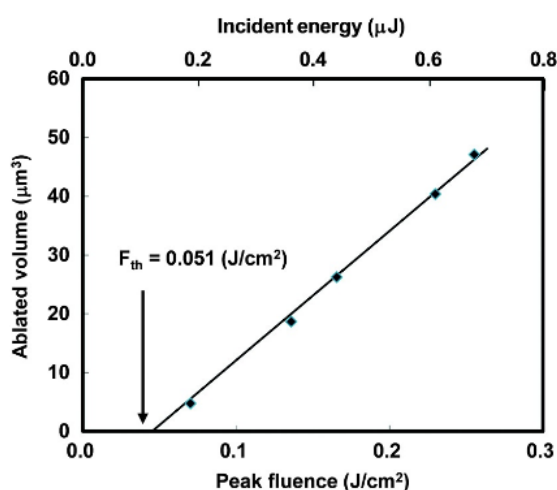
Ένα δεύτερο ζήτημα που προκύπτει είναι στον υπολογισμό του βάθους αποδόμησης. Τα πρώτα άτομα που αυξάνουν την ενέργειά τους και αποδομούνται δεν απομακρύνονται από την επιφάνεια του δοκιμίου αλλά από κάποια εσωτερικά επίπεδα (Σχήμα 5.4). Στην περίπτωση πολύ λίγων αποδομούμενων ατόμων, το ερώτημα είναι αν το βάθος αποδόμησης θεωρείται μηδενικό ή αν πρέπει να ληφθεί ως το επίπεδο αποδόμησης των ατόμων. Λαμβάνοντας υπόψη πως επιπλέον άτομα αναμένεται να απομακρυνθούν μετά την προσομοίωση, ως βάθος αποδόμησης θεωρείται το ανώτερο επίπεδο αφαιρούμενων ατόμων (Σχήμα 5.4a). Κατ' αντιστοιχία, στις περιπτώσεις όπου ένα μεγάλο μέρος του δοκιμίου αποκολλάται από το κύριο σώμα του υλικού, σαν βάθος αποδόμησης θεωρείται το επίπεδο z κατά το οποίο ο κρύσταλλος παραμένει οπτικά άθικτος (Σχήμα 5.4b). Το διάγραμμα βάθους αποδόμησης συναρτήσει της ροής ενέργειας φαίνεται στο σχήμα 5.5.



Σχήμα 5.5 Διάγραμμα βάθους αποδόμησης συναρτήσει της ροής ενέργειας για το δοκίμιο των 8000 ατόμων.
 Ένθεμα: λεπτομέρεια του διαγράμματος για τις χαμηλές τιμές ροής ενέργειας.

Όπως φαίνεται, το βάθος αποδόμησης προκύπτει κατά ένα μεγάλο μέρος ευθεία στο λογαριθμικό διάγραμμα, συμφωνώντας με ένα μεγάλο αριθμό πειραμάτων αλλά και

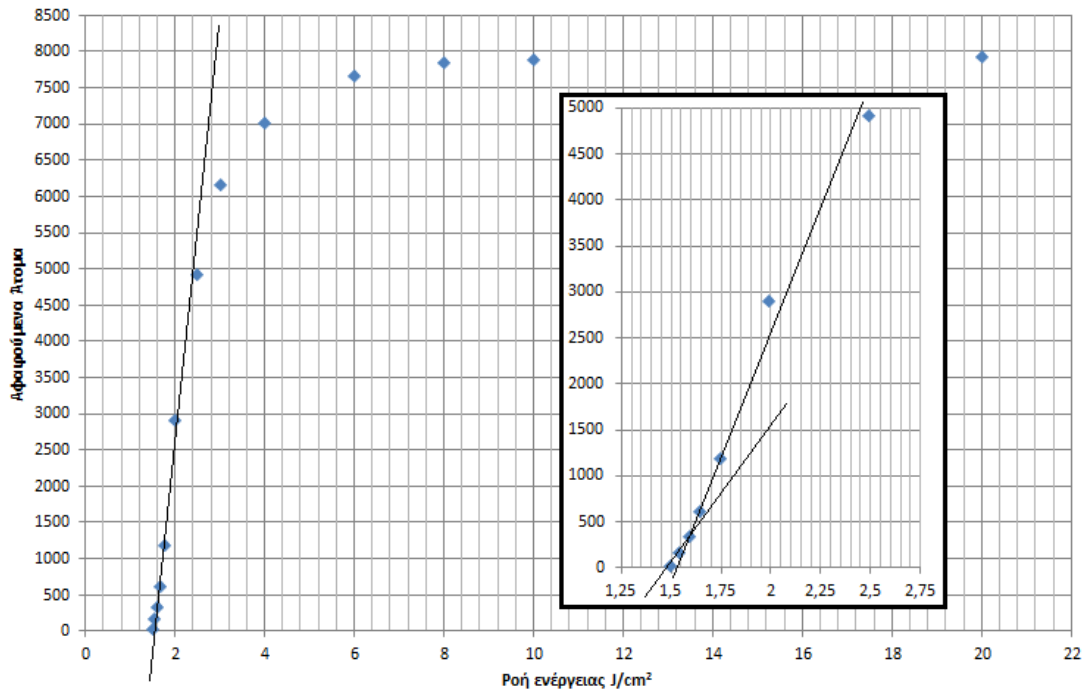
προσομοιώσεων με H/Y, όπου όπως περιγράφεται στα προηγούμενα κεφάλαια, έχει παρατηρηθεί πως το βάθος αποδόμησης ακολουθεί λογαριθμική αύξηση. Απόκλιση από τη γραμμικότητα παρατηρείται για τιμές ενέργειας άνω των $3\text{J}/\text{cm}^2$, όπου το βάθος δεν θα ήταν δυνατόν να αυξηθεί περαιτέρω των 20 επιπέδων, καθώς πρόκειται για το μέγιστο βάθος του δοκιμίου. Απόκλιση από τη γραμμικότητα παρατηρείται επίσης σε κάποιες τιμές πολύ κοντά στο κατώφλι αποδόμησης για τις οποίες, όπως φαίνεται, το βάθος αποδόμησης έχει σταθερή τιμή. Όπως έχει ήδη αναφερθεί στα προηγούμενα κεφάλαια, υπάρχει ένας αρκετά μεγάλος αριθμός μελετών, όπου παρατηρούνται δύο λογαριθμικές τάσεις αύξησης του βάθους αποδόμησης, όπου σύμφωνα με τους Nedialkov et al. [69] προκαλείται λόγω αύξησης της θερμοκρασίας πάνω από την κρίσιμη και με την ταυτόχρονη μετάβαση από την απολέπιση στον εκρηκτικό βρασμό ως τον κύριο μηχανισμό αποδόμησης.



Σχήμα 5.6 Ο όγκος αποδόμησης του Ag αυξάνεται γραμμικά με την αύξηση της ροής ενέργειας για παλμούς διάρκειας nanosecond σύμφωνα με τους Chung et al. [78].

Σύμφωνα με τους Stafe et al. [26], ο όγκος αποδόμησης για Cu και Fe αυξάνεται γραμμικά με τη ροή ενέργειας για παλμούς διάρκειας nanosecond. Το ίδιο, παρατηρήθηκε και από τους Chung et al. για τον Ag [78]. Αν θεωρήσουμε, ότι κάθε άτομο στο κρυσταλλικό πλέγμα (θεωρώντας ακίνητα τα άτομα αρχικά και σταθερές τις αποστάσεις μεταξύ τους) καταλαμβάνει ένα σχεδόν συγκεκριμένο όγκο, ο συνολικός αποδομούμενος όγκος είναι πολλαπλάσιο του αριθμού των αποδομούμενων ατόμων. Επομένως, εάν ισχύουν τα ευρήματα των παραπάνω ερευνητικών ομάδων και για femtosecond παλμούς, θα πρέπει και ο αριθμός των ατόμων που αποδομούνται στην περίπτωση μας, να αυξάνεται γραμμικά με την αύξηση της ροής ενέργειας. Εξάλλου, σύμφωνα με τους Zhang et al. [66], των οποίων η προσομοίωση μοριακής δυναμικής περιγράφηκε στο κεφάλαιο 3, για παλμό 11.3ns, ο συνολικός αριθμός αποδομούμενων σωματιδίων αυξάνεται σχεδόν γραμμικά με τη ροή ενέργειας και όπως σχολιάζουν, αλλαγή του κύριου μηχανισμού αποδόμησης μπορεί να

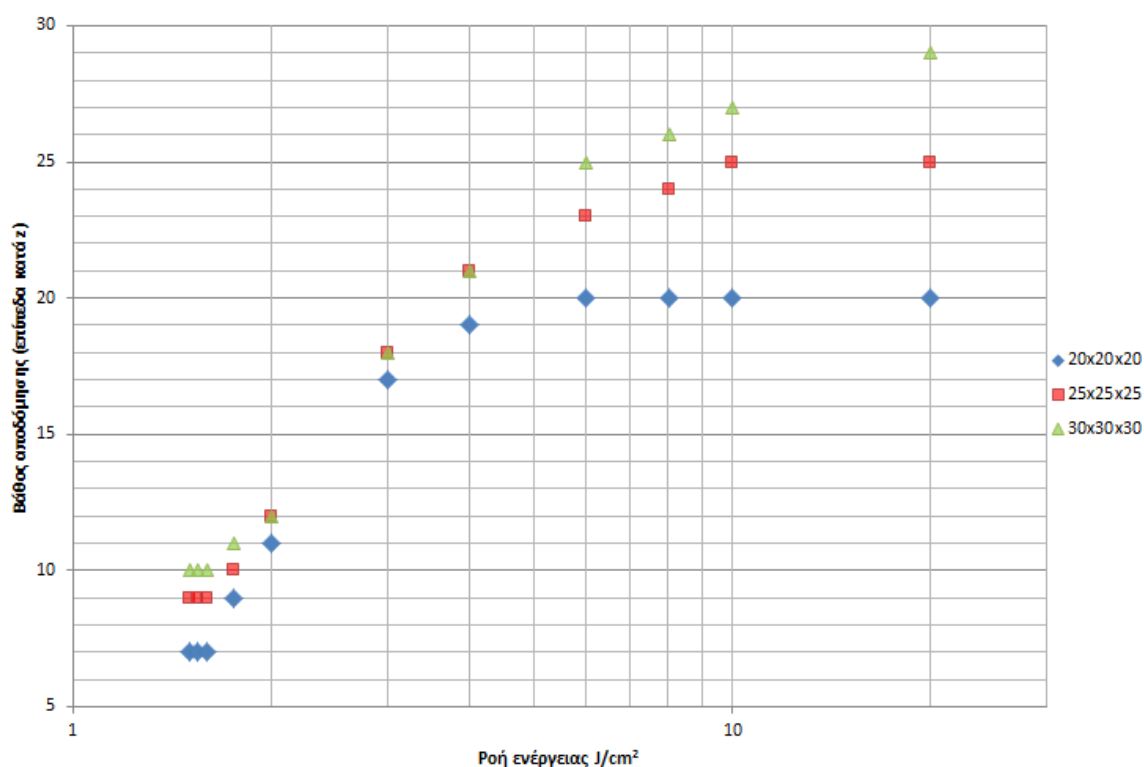
μεταβάλλει τη γραμμικότητα. Αν εξαιρεθούν οι περιπτώσεις ροής ενέργειας για τις οποίες το βάθος αποδόμησης (Στο σχήμα 5.5) προσεγγίζει το συνολικό ύψος του δοκιμίου και ως εκ τούτου δεν επιτρέπεται η εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων για το συνολικό βάθος αποδόμησης που θα υπήρχε, δηλαδή για ροές άνω των $3\text{J}/\text{cm}^2$, πιθανώς να μπορεί να θεωρηθεί ότι για χαμηλές ροές ενέργειας, ο όγκος αποδόμησης αυξάνεται γραμμικά με τη ροή ενέργειας (Σχήμα 5.7).



5.2.2 Επίδραση του μεγέθους του δοκιμίου

Θεωρήθηκαν για τα ίδια δεδομένα με πριν ($\tau_p=200\text{fs}$, $\delta t=5\text{fs}$, ολικός χρόνος προσομοίωσης 400fs), δύο επιπλέον διαστάσεις δοκιμίων, με $25 \times 25 \times 25$ και $30 \times 30 \times 30$ σειρές ατόμων, με 8000 και 27000 άτομα αντίστοιχα, και επαναλήφθηκαν οι παραπάνω προσομοιώσεις. Οι διάφορες περιπτώσεις δεδομένων που λήφθησαν φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Μέγεθος Δοκιμίου (Ατομικά Επίπεδα κατά x,y,z)	Διάρκεια Παλμού (fs)	Χρόνος προσομοίωσης (fs)	Ροή Ενέργειας (J/cm ²)
20x20x20, 25x25x25, 30x30x30	200	400	1.5, 1.55, 1.6, 1.75, 2, 3, 4, 6, 8, 10, 20

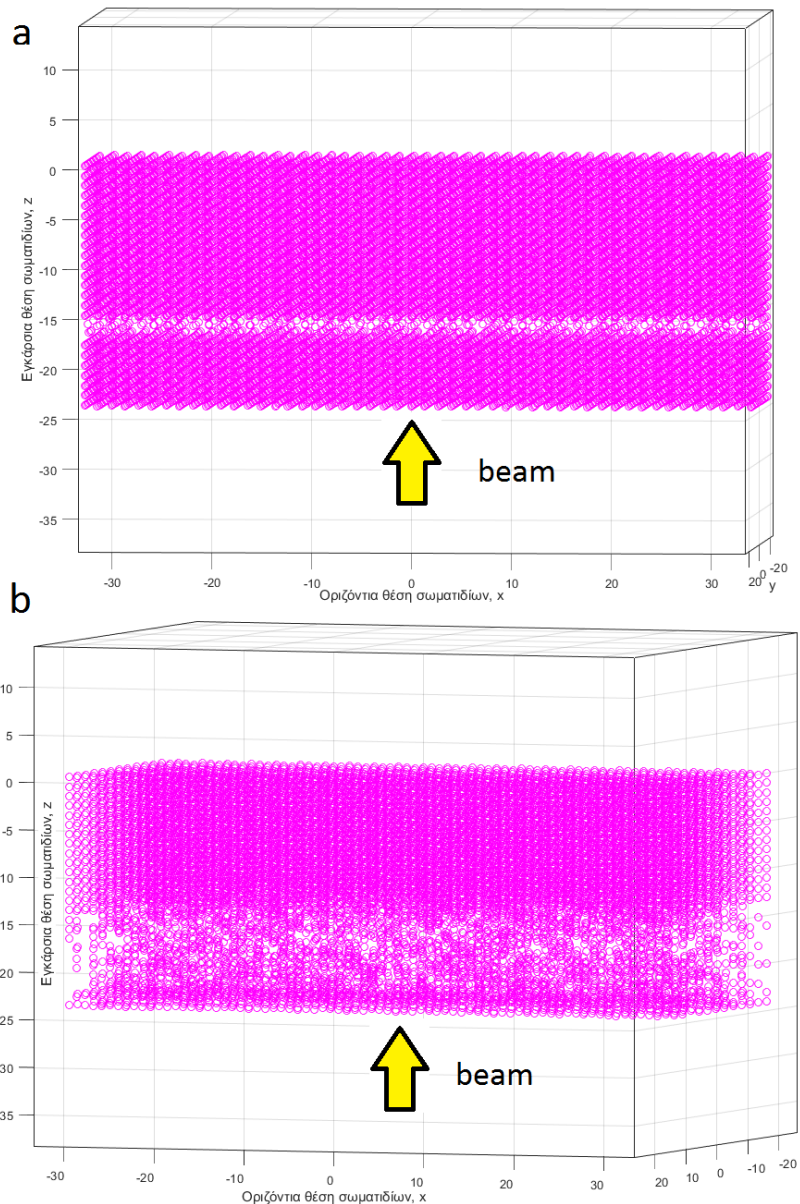


Σχήμα 5.8 Διάγραμμα του βάθους αποδόμησης συναρτήσει της ροής ενέργειας για τις τρεις περιπτώσεις διαφορετικών δοκιμίων.

Όπως αναμενόταν από το διάγραμμα βάθους αποδόμησης – ροής για τα τρία διαφορετικά δοκίμια, αύξηση του όγκου/βάθους του δοκιμίου, μειώνει την απόκλιση από τη γραμμικότητα στις μεγαλύτερες ροές και επομένως δείχνει πως το βάθος αποδόμησης

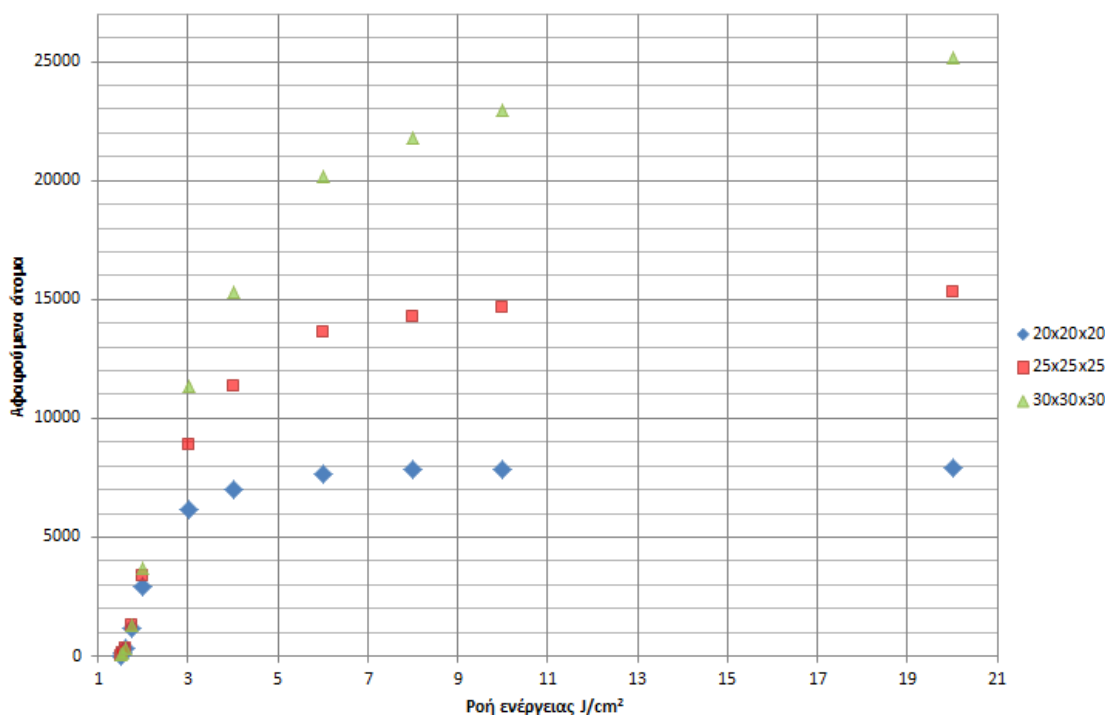
αυξάνεται λογαριθμικά. Εξαιρώντας τις μεγάλες ροές ενέργειας, όπως παρατηρείται, υπάρχει διαφορά στα βάθη αποδόμησης μεταξύ των τριών δοκιμίων, η οποία μάλιστα δείχνει να είναι μεγαλύτερη κοντά στο κατώφλι αποδόμησης. Όπως παρατηρήθηκε από τους Upadhyay et al. [79] κατά την προσομοίωση αποδόμησης λεπτών υμενίων με δυναμικό Lennard – Jones, το μέγεθος του δοκιμίου επηρεάζει την αποδόμηση και μάλιστα μεγαλύτερο δοκίμιο προκαλεί μείωση στο κατώφλι αποδόμησης F_{th} . Στη δική μας περίπτωση, το φαινόμενο αυτό όντως συμβαίνει, με τον κρύσταλλο 20x20x20 να παρουσιάζει $F_{th}=1.5J/cm^2$, τον κρύσταλλο 25x25x25 $F_{th}=1.48J/cm^2$ (μείωση 1.33%) και τον 30x30x30 $F_{th}=1.46J/cm^2$ (μείωση 2.67%). Σύμφωνα με τους Upadhyay et al. αυτό συμβαίνει επειδή ο χρόνος στον οποίο το σύστημα παραμένει υπό εφελκυστική πίεση κατά την απολέπιση, είναι ανάλογος του χρόνου που χρειάζεται η ταχύτητα του ήχου για να διανύσει το υλικό. Έτσι, το υλικό με τον μεγαλύτερο όγκο βρίσκεται για περισσότερο χρόνο υπό εφελκυστική πίεση.

Σχήμα 5.9 a) Δέσμη 200fs και $1.5J/cm^2$ μετά από 1.5ps.
b) Δέσμη 200fs και $2J/cm^2$ μετά από 400fs.



Το γεγονός αυτό, προκαλεί τη μείωση του κατωφλιού φωτοαποδόμησης καθώς και μια μικρή αύξηση στο βάθος αποδόμησης για ίδιες ροές ενέργειας. Η παραπάνω παρατήρηση είναι μια ένδειξη, πως τουλάχιστον στις πολύ χαμηλές ροές ενέργειας, ο μηχανισμός αφαίρεσης υλικού είναι η απολέπιση. Όσον αφορά τη σχέση βάθους αποδόμησης – ροής ενέργειας για τις τιμές κοντά στο κατώφλι, όπως φαίνεται και στα τρία δοκίμια, αυτή παραμένει σταθερή.

Επίσης, οπτική παρατήρηση της προσομοίωσης της αποδόμησης για τις ροές κοντά στο κατώφλι αποδόμησης παρουσιάζει ενδιαφέρον. Συνεχίζοντας την προσομοίωση για μεγαλύτερο χρόνο από τα 400fs, παρατηρείται διαφορά στον τρόπο αποδόμησης του υλικού μεταξύ των δύο περιπτώσεων. Στο σχήμα 5.9α φαίνεται πως για ροή ενέργειας $1.5\text{J}/\text{cm}^2$, μετά από 1.5ps από την επενέργεια της δέσμης, το υλικό που έχει αφαιρεθεί, εστιάζεται σε βάθος περίπου $z=9$ σειρών ατόμων, ενώ το υλικό για μικρότερα βάθη (το οποίο αποκολλάται από το υλικό), παραμένει καθαρός κρύσταλλος. Η παρατήρηση αυτή, έρχεται σε συμφωνία με τις παρατηρήσεις της απολέπισης στη βιβλιογραφία, κατά την οποία συμβαίνει εκτόξευση μεγάλων, σχετικά κρύων κομματιών υλικού και κάποιες φορές σε στερεή κατάσταση. Αντίθετα, για την περίπτωση των $2\text{J}/\text{cm}^2$, στα 400fs μετά την έναρξη της δέσμης, η επίδρασή της, φαίνεται σε μεγαλύτερο μέρος του δοκιμίου.



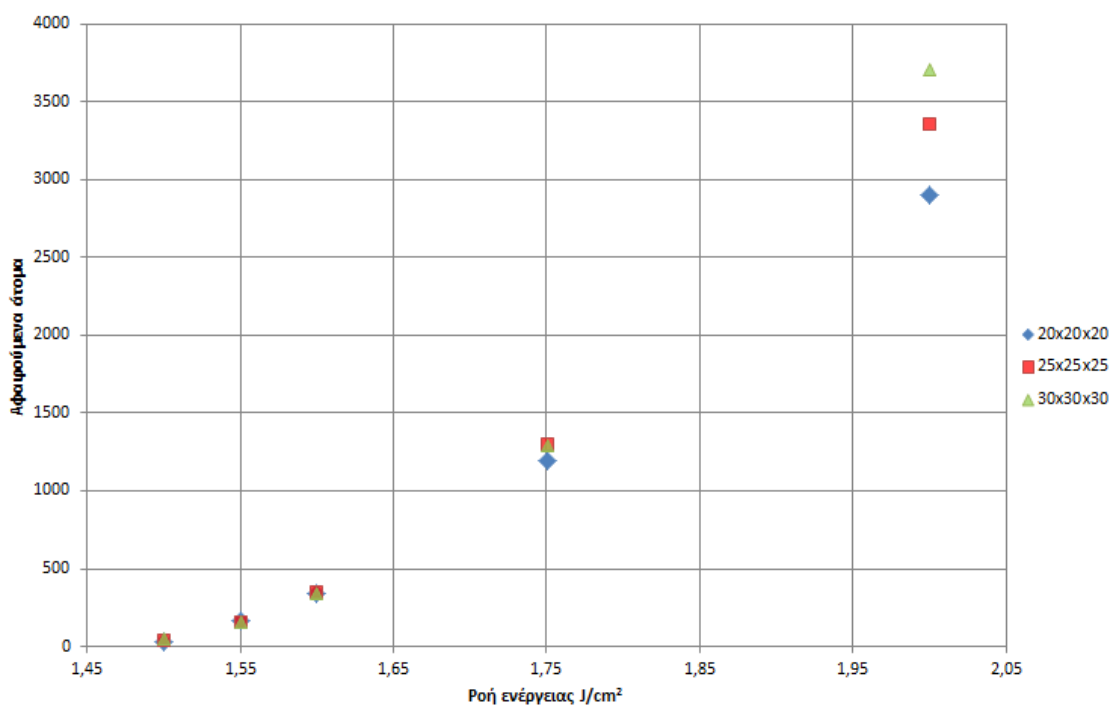
Σχήμα 5.10 Διάγραμμα του συνόλου αποδομημένων σωματιδίων συναρτήσει της ροής ενέργειας για τις τρεις περιπτώσεις διαφορετικών δοκιμίων.

Στην περίπτωση του συνόλου των αποδομημένων ατόμων συναρτήσει της ροής ενέργειας, όπως παρατηρείται, αύξηση του όγκου του δοκιμίου οδηγεί στην αύξηση του συνόλου των αποδομούμενων ατόμων σε μεγαλύτερες ροές. Δεν μπορεί όμως να ειπωθεί με βεβαιότητα πως πρόκειται για γραμμική σχέση, όπως έχει παρατηρηθεί στη βιβλιογραφία για nanosecond παλμούς. Όσον αφορά τις ροές ενέργειας κοντά στο κατώφλι, παρουσιάζουν γενικότερα ενδιαφέρον, καθώς για πολύ χαμηλή ροή ($1.5\text{J}/\text{cm}^2$), υπάρχει διαφορά μεταξύ των τριών δοκιμίων, πιθανότατα λόγω του διαφορετικού κατωφλιού ροής, όπως συζητήθηκε παραπάνω (Σχήμα 5.11). Παρόλα αυτά, για ροές 1.55 και $1.6\text{J}/\text{cm}^2$, τα τρία δοκίμια παρουσιάζουν σχεδόν πανομοιότυπη συμπεριφορά.

Ροή Ενέργειας (J/cm^2)	Αποδομημένα Άτομα 20x20x20	Αποδομημένα Άτομα 25x25x25	Αποδομημένα Άτομα 30x30x30
1.5	27	35	52
1.55	162	161	161
1.6	342	346	339
1.75	1192	1299	1289
2	2906	3356	3710

Σχήμα 5.11 Πίνακας αποδομημένων ατόμων για τις τρεις περιπτώσεις δοκιμίων στις χαμηλές ροές ενέργειας.

Στην τιμή των $1.75\text{J}/\text{cm}^2$ παρατηρείται μείωση των αποδομημένων ατόμων του δοκιμίου 20x20x20, ενώ τα άλλα δύο δοκίμια δεν παρουσιάζουν μεγάλη διαφορά. Στη ροή των $2\text{J}/\text{cm}^2$ και τα τρία δοκίμια δείχνουν διαφορές. Οι παραπάνω παρατηρήσεις υποδεικνύουν πως η επίδραση του όγκου στο σύνολο των αποδομημένων ατόμων και πιθανότατα και του όγκου αποδόμησης ξεκινά ήδη πριν από τα $1.75\text{J}/\text{cm}^2$. Δεδομένου ότι το μεγαλύτερο δοκίμιο παρουσιάζει το μεγαλύτερο αριθμό αποδομημένων σωματιδίων στις μεγάλες ροές (και θεωρείται το πιο αντιπροσωπευτικό στις πραγματικές συνθήκες) και δεδομένης της καμπύλης που ακολουθούν τα τρία δοκίμια στις ροές που είναι «ανεξάρτητες» του όγκου προσομοίωσης, μπορεί να ειπωθεί ότι το σύνολο των αποδομούμενων σωματιδίων, παρουσιάζει αυξανόμενο ρυθμό με αύξηση της ροής ενέργειας, τουλάχιστον για τις ροές κοντά στο κατώφλι αποδόμησης. Στη συνέχεια, και αρκετά πριν τα αποδομημένα άτομα φτάσουν το σύνολο των ατόμων του δοκιμίου, ο ρυθμός αύξησης μειώνεται και η συνάρτηση πλησιάζει με ασυμπτωτικό τρόπο τον συνολικό αριθμό ατόμων του δοκιμίου.



Σχήμα 5.12 Διάγραμμα αποδομημένων ατόμων για ροές κοντά στο κατώφλι αποδόμησης.

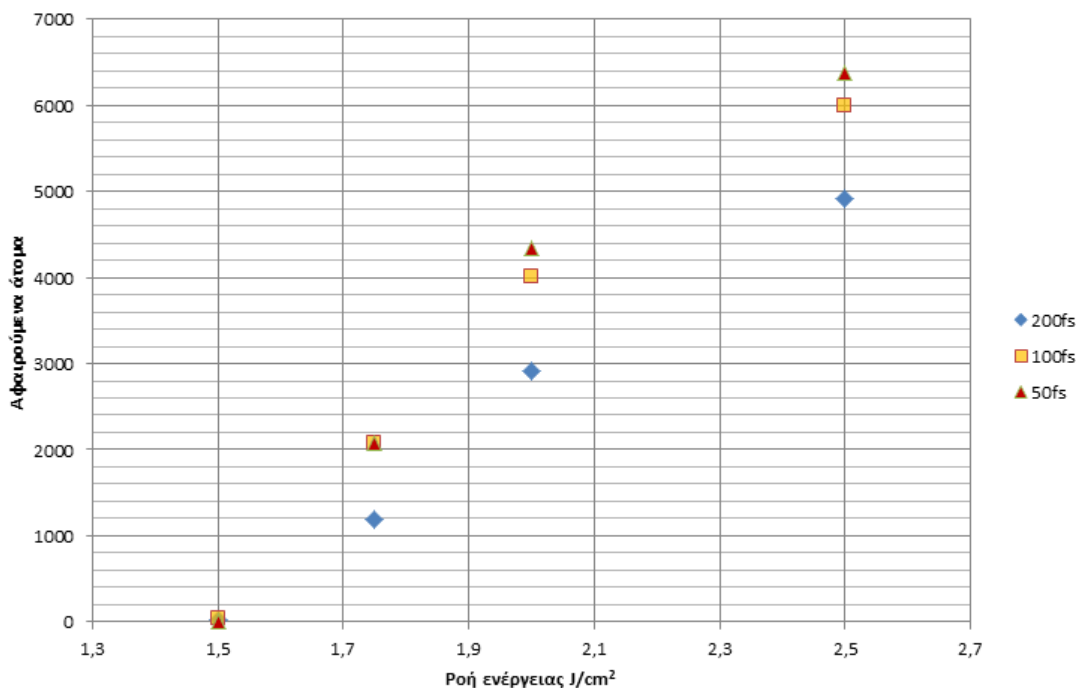
5.2.3 Επίδραση της διάρκειας παλμού

Στη συνέχεια, έγινε μια προσπάθεια μελέτης της επίδρασης της διάρκειας παλμού στην φωτοαποδόμηση. Πέραν του παλμού 200fs που χρησιμοποιήθηκε ως τώρα, έγιναν προσομοιώσεις με το δοκίμιο 20x20x20 για 100fs και 50fs με το ίδιο βήμα $\Delta t=5fs$ και τον ίδιο συνολικό χρόνο προσομοίωσης 400fs. Καθώς για μεγάλες ροές ενέργειας, τα αποτελέσματα ίσως επηρεάζονται από το μέγεθος του δοκιμίου (δηλαδή ίσως να μην επαρκεί το πάχος του δοκιμίου για ασφαλή συμπεράσματα σε αυτές τις τιμές, όπως είπαμε και πριν), στα συγκεκριμένα διαγράμματα λήφθηκαν υπόψη ροές ως $2,5J/cm^2$. Το σύνολο των περιπτώσεων για τα δεδομένα που λήφθηκαν παρουσιάζεται στον πίνακα:

Μέγεθος Δοκιμίου (Ατομικά Επίπεδα κατά x,y,z)	Διάρκεια Παλμού (fs)	Χρόνος προσομοίωσης (fs)	Ροή Ενέργειας (J/cm^2)
20x20x20	50, 100, 200	400	1.5, 1.75, 2, 2.5

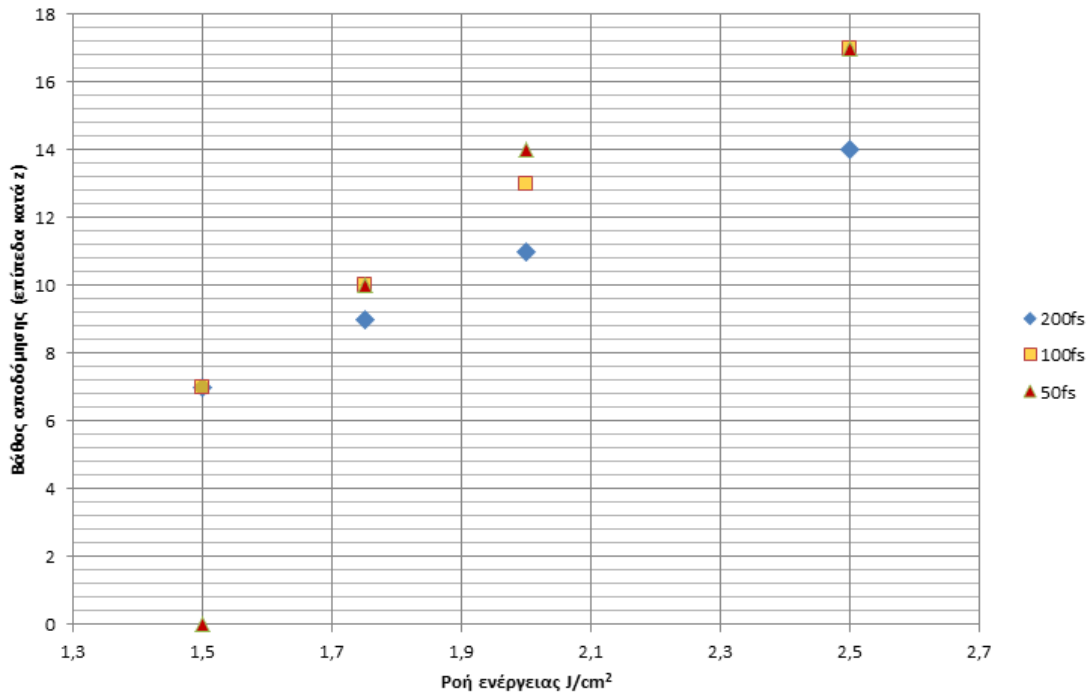
Όπως φαίνεται, μείωση της διάρκειας του παλμού προκαλεί αύξηση των αποδομούμενων ατόμων και του βάθους αποδόμησης, η οποία γίνεται ιδιαίτερα εμφανής σε

μεγαλύτερες ροές ενέργειας (Σχήματα 5.13, 5.14). Αντίστοιχα αποτελέσματα, παρατηρήθηκαν από τους Atanasov και Nedialkov [80] κατά την προσομοίωση αποδόμησης διάφορων μετάλλων με παλμούς 100fs, 1ps και 5ps, χρησιμοποιώντας δυναμικό Morse. Όπως βρήκαν, με αύξηση της ροής ενέργειας, προκαλείται μεγαλύτερη διαφορά στο βάθος αποδόμησης μεταξύ των παλμών διαφορετικής διάρκειας, με τους μικρότερους παλμούς να παράγουν τον υψηλότερο ρυθμό αποδόμησης (Σχήμα 5.15).



Σχήμα 5.13 Διάγραμμα αφαιρούμενων ατόμων συναρτήσει της ροής ενέργειας για διάφορες τιμές της διάρκειας παλμού.

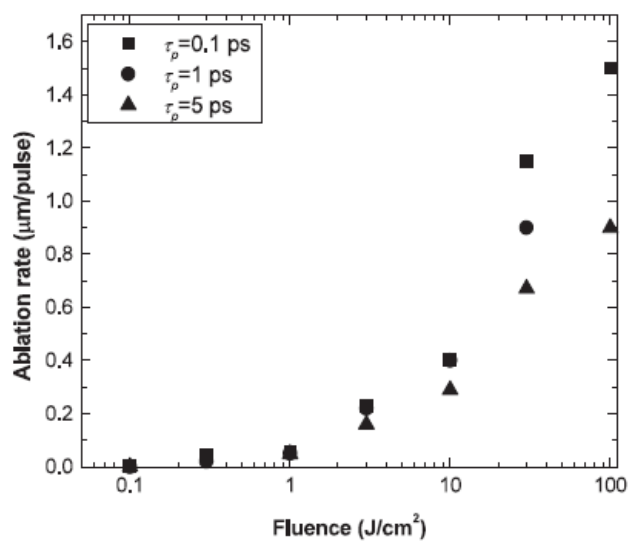
Σύμφωνα με τους ίδιους, αυτό πιθανώς συμβαίνει γιατί στους παλμούς μικρότερης διάρκειας, η διάχυση της θερμότητας στο υλικό κατά τη διάρκεια του παλμού, μπορεί να εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη θερμική διάχυση των ηλεκτρονίων. Αντίθετα, στους παλμούς μεγαλύτερης διάρκειας, υπάρχει περισσότερος χρόνος για μεταφορά της ενέργειας από τα ηλεκτρόνια στο κρυσταλλικό πλέγμα. Στην περίπτωση χαμηλής ροής, ο αριθμός των θερμών ηλεκτρονίων στο υλικό είναι μικρός. Για μεγαλύτερες όμως ροές, ο αριθμός των θερμών ηλεκτρονίων είναι αρκετά μεγάλος, ώστε ένα σημαντικό μέρος της ενέργειας διαχέεται σε βάθος μεγαλύτερο από $1/\alpha$ (α ο συντελεστής απορρόφησης, βλ σχέση 2.6), προκαλώντας βαθύτερη αποδόμηση. Για το Al, αύξηση του παλμού από 100fs σε 1ps, προκάλεσε μείωση του ρυθμού αποδόμησης κατά περίπου 15%.



Σχήμα 5.14 Διάγραμμα βάθους αποδόμησης συναρτήσει της ροής ενέργειας για διάφορες τιμές της διάρκειας παλμού.

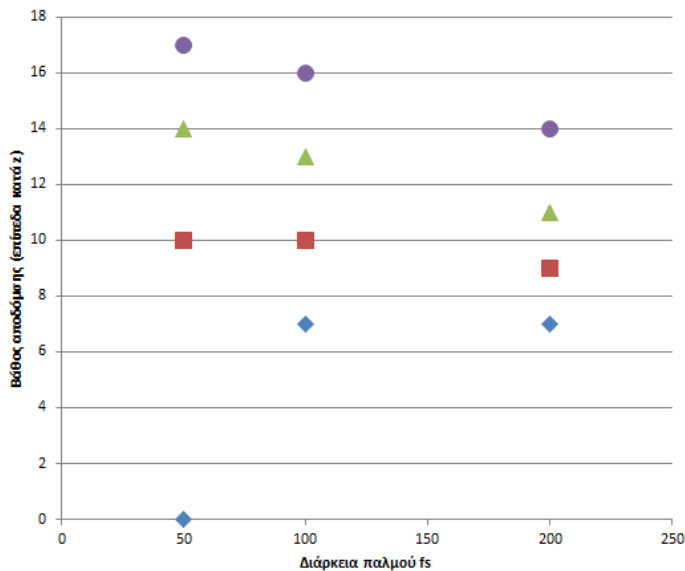
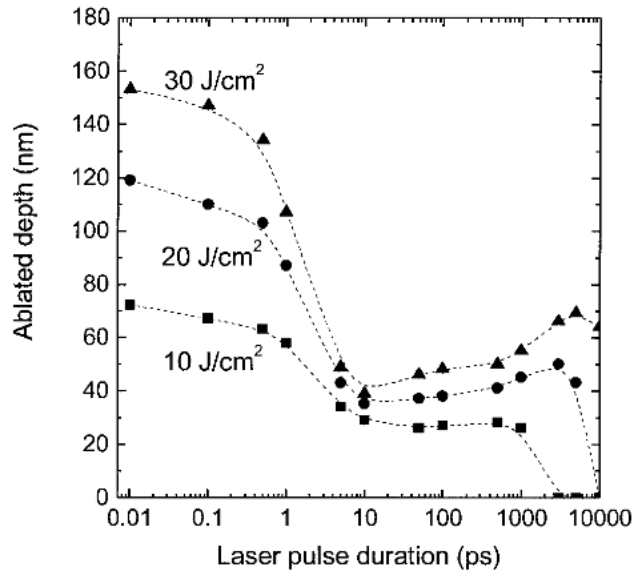
Επίσης, σύμφωνα με τους Nedialkov et al. [69], στην περίπτωση των μεγαλύτερων παλμών προκαλείται μείωση και στη μέγιστη θερμοκρασία και στο ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας, κάτι που τελικά οδηγεί στη μείωση του ρυθμού αποδόμησης.

Σχήμα 5.15 Διάγραμμα ρυθμού αποδόμησης συναρτήσει της ροής ενέργειας για διάφορες τιμές της διάρκειας παλμού σύμφωνα με τους Atanasov και Nedialkov [80].



Επιπρόσθετα, οι Le Drogoff et al. [81], μελέτησαν πειραματικά και θεωρητικά, το βάθος αποδόμησης του Al συναρτήσει της διάρκειας παλμού και για διαφορετικές ροές ενέργειας. Όπως φαίνεται στο σχήμα 5.16, τα δεδομένα συμφωνούν όσον αφορά την αύξηση του βάθους αποδόμησης με μείωση της διάρκειας παλμού στην περίπτωση των femtosecond παλμών, καθώς επίσης και με τη διαφορά που παρουσιάζεται για αυξανόμενες ροές ενέργειας. Στο σχήμα 5.17 παρουσιάζεται αντίστοιχο διάγραμμα για τη δική μας περίπτωση.

Σχήμα 5.16 Υπολογιζόμενο βάθος αποδόμησης στο Al, συναρτήσει της διάρκειας παλμού για τρεις διαφορετικές ροές ενέργειας [81].



Σχήμα 5.17 Διάγραμμα βάθους αποδόμησης συναρτήσει της διάρκειας παλμού για διάφορες τιμές της ροής ενέργειας.

5.3 Γενικά συμπεράσματα

Όσον αφορά την επίδραση της ροής ενέργειας στο βάθος φωτοαποδόμησης, για ένα εύρος τιμών ροής κοντά στο κατώφλι αποδόμησης, η τιμή του βάθους προκύπτει σταθερή. Για μεγαλύτερες ροές το βάθος αποδόμησης αυξάνεται λογαριθμικά. Το σύνολο των αποδομημένων ατόμων, όπως φαίνεται, αυξάνεται με επιταχυνόμενο ρυθμό με αύξηση της ροής ενέργειας, τουλάχιστον για τιμές κοντά στο κατώφλι αποδόμησης.

Η επίδραση του όγκου προσομοίωσης επηρεάζει την τιμή του κατωφλιού φωτοαποδόμησης, όπου με αύξηση του όγκου, παρατηρείται μικρή μείωση του κατωφλιού και ταυτόχρονα μικρή αύξηση του βάθους αποδόμησης. Η επίδραση του όγκου προσομοίωσης στο σύνολο των αποδομημένων ατόμων, φαίνεται να έχει δύο σκέλη: πολύ κοντά στο κατώφλι αποδόμησης, σε μεγαλύτερους όγκους προσομοίωσης, παρατηρούνται περισσότερα αποδομημένα άτομα. Ίσως σε αυτό να παίζει ρόλο η επίδραση του όγκου στο κατώφλι αποδόμησης. Επίσης, ο όγκος προσομοίωσης φαίνεται να επηρεάζει το σύνολο των αποδομημένων ατόμων πολύ πριν αυτό πλησιάσει τον συνολικό αριθμό ατόμων του δοκιμίου, μειώνοντας το ρυθμό αύξησης της συνάρτησης, η οποία προσεγγίζει ασυμπτωτικά τον αριθμό ατόμων του δοκιμίου. Παρόλα αυτά, ακόμα και για μικρούς όγκους προσομοίωσης, υπάρχει ένα εύρος τιμών ροής ενέργειας, όπου το σύνολο των αποδομημένων ατόμων είναι ανεξάρτητο του όγκου.

Όσον αφορά την επίδραση της διάρκειας παλμού στην περίπτωση των femtosecond παλμών που εξετάστηκαν, μείωση της διάρκειας παλμού οδηγεί σε αύξηση του βάθους αποδόμησης και του συνόλου των αποδομημένων ατόμων. Σε μεγαλύτερες ροές (μεταξύ αυτών που εξετάστηκαν), η επίδραση φαίνεται να είναι ακόμα μεγαλύτερη. Τα δεδομένα συμφωνούν με τις παρατηρήσεις της βιβλιογραφίας.

5.4 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Στην παρούσα εργασία δεν κατέστη εφικτή άμεση σύγκριση του βάθους αποδόμησης με πειραματικά δεδομένα λόγω του σχετικά μικρού βάθους των δοκιμίων που εξετάστηκαν, παρότι ο συνολικός αριθμός ατόμων έφτασε τις 27000. Ένα βήμα προς την επίτευξη αυτού του στόχου θα ήταν η κατάλληλη μετατροπή του όγκου προσομοίωσης με μείωση των ατομικών επιπέδων κατά x και y , και με ταυτόχρονη αύξηση των επιπέδων κατά z . Κάτι τέτοιο, περιλαμβάνει την αλλαγή των θέσεων των συνοριακών συνθηκών, καθώς και πολλές αλλαγές στο γραφικό κομμάτι του κώδικα για τη διευκόλυνση της παρατήρησης των αποτελεσμάτων. Ταυτόχρονα, θα πρέπει να υπάρξει προσοχή, ώστε να αποφευχθούν τυχόν περιοδικά φαινόμενα λόγω των περιοδικών συνοριακών συνθηκών, καθώς θα μειωθούν οι αποστάσεις μεταξύ των ατόμων στα όρια του δοκιμίου στις κατευθύνσεις x και y .

Βιβλιογραφία

[S1] www.laserfocusworld.com

[S2] www.chemicalelements.com

[1] Γ. Χ. Κυριακάκης, «Αφαίρεση υλικού με δέσμη ακτίνων Laser: Πειραματική μελέτη και μοντελοποίηση με τη μέθοδο της μοριακής δυναμικής», Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Δ.Π.Μ.Σ. Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών. Αθήνα, Οκτώβριος 2013.

[2] Α. Καλτερεμίδου, «Προσομοίωση της Κοπής σε Νανοκλίμακα με τη Μέθοδο της Μοριακής Δυναμικής», Διπλωματική Εργασία. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών, Τομέας Τεχνολογίας των Κατεργασιών. Αθήνα, Οκτώβριος 2012.

[3] M. Stafe, “Pulsed Laser Ablation of Solids: Basics, Theory and Applications”, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2014.

[4] Narendra B. Dahotre, “Laser fabrication and machining of materials”, 2008 Springer Science + Business Media, LLC.

[5] John C. Miller, “Laser Ablation, Principles and Applications”, Springer Series in Materials Science (1994).

[6] D. Bäuerle, “Laser Processing and Chemistry”, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1986, 1996, 2000, 2011.

[7] B. Leimkuhler, C. Matthews, “Molecular Dynamics With Deterministic and Stochastic Numerical Methods”, Springer International Publishing Switzerland 2015.

[8] D. C. Rapaport, “The Art of Molecular Dynamics Simulation”, Cambridge University Press 1995, Dennis Rapaport 2004.

[9] Andrew R. Leach, “Molecular Modelling: Principles and Applications”, Pearson Education Limited, 1996, 2001.

[10] B.N. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F. von Alvensleben, A. Tiinnermann, “Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids”, Appl. Phys. A 63, 109-115 (1996).

[11] D.S. Ivanov, B. Rethfeld, “The effect of pulse duration on the interplay of electron heat conduction and electron–phonon interaction: Photo-mechanical versus photo-thermal damage

of metal targets”, *Applied Surface Science*, Volume 255, Issue 24, 30 September 2009, Pages 9724–9728.

[12] Antonio Miotello and Roger Kelly, “Critical assessment of thermal models for laser sputtering at high fluences”, *Appl. Phys. Lett.* 67, 3535 (1995).

[13] Roger Kelly, Antonio Miotello, “Comments on explosive mechanisms of laser sputtering”, *Applied Surface Science* 96-98 (1996) 205-215.

[14] A. Miotello, R. Kelly, “Laser-induced phase explosion: new physical problems when a condensed phase approaches the thermodynamic critical temperature”, *Appl. Phys. A* 69 [Suppl.], S67–S73 (1999).

[15] Jordan, R.; Cole, D.; Lunney, J. G.; Mackay, K.; Givord, D. “Pulsed laser ablation of copper”, *Applied Surface Science* Volume 86, Issue 1-4, p. 24-28.

[16] S. Preuss, A. Demchuk, M. Stuke, “Sub-picosecond UV laser ablation of metals”, *Applied Physics A* July 1995, Volume 61, Issue 1, pp 33-37.

[17] C. Momma, B. N Chichkov, S. Nolte, F. von Alvensleben, A. Tünnermann, H. Welling, B. Wellegehausen, “Short-pulse laser ablation of solid targets”, *Optics Communications* Volume 129, Issues 1–2, 1 August 1996, Pages 134–142.

[18] S. Nolte, C. Momma, H. Jacobs, and A. Tünnermann, B. N. Chichkov, B. Wellegehausen, and H. Welling, “Ablation of metals by ultrashort laser pulses”, *J. Opt. Soc. Am. B/* Vol. 14, No. 10/October 1997.

[19] R Jordan, J.G Lunney, “Investigation of excimer laser ablation of iron”, *Applied Surface Science* Volumes 127–129, May 1998, Pages 968–972.

[20] James G. Lunney, Rory Jordan, “Pulsed laser ablation of metals”, *Applied Surface Science* Volumes 127–129, May 1998, Pages 941–946.

[21] Min Kyu Kim, Takayuki Takao, Yuji Oki and Mitsuo Maeda, “Thin-Layer Ablation of Metals and Silicon by Femtosecond Laser Pulses for Application to Surface Analysis”, *Japanese Journal of Applied Physics*, Volume 39, Part 1, Number 11.

[22] A.E. Wynne, B.C. Stuart, “Rate dependence of short-pulse laser ablation of metals in air and vacuum”, *Applied Physics A* March 2003, Volume 76, Issue 3, pp 373-378.

[23] I. Vladoiu, M. Stafe, C. Neguțu, I. M. Popescu, “Nanopulsed ablation rate of metals dependence on the laser fluence and wavelength in atmospheric air”. *Scientific Bulletin of*

University 'Politehnica' of Bucharest, Series A: Applied Mathematics and Physics, Vol. 70 (4), 119-126 (2008).

[24] M. Stafe, I. Vlădoiu, C. Neguțu and I. M. Popescu, "Experimental investigation of the nanosecond laser ablation rate of aluminum", Romanian Reports in Physics, Vol.60, No. 3, 789-796 (2008).

[25] M. Stafe, I. Vlădoiu, C. Neguțu and I. M. Popescu, "Effect of Laser Fluence on the Ablation Rate of Metals in the Infrared, Visible, and Ultraviolet Nanosecond Pulses Irradiation Regime", ICALEO 2008 Paper #P130.

[26] M. Stafe, C. Neguțu, I. Vlădoiu, A.N. Ducariu I. M. Popescu, "Experimental investigation of the dimensions and quality of laser-drilled holes in metals", Optical Manufacturing and Testing VIII, Proc. of SPIE Vol. 7426, 742614 (2009).

[27] M. Stafe, I. Vlădoiu, C. Neguțu and I. M. Popescu, "Experimental Investigation of the Laser Drilled Holes in Aluminium", U.P.B. Sci. Bull., Series A, Vol. 71, Iss. 4, 2009.

[28] I. Vlădoiu, M. Stafe, C. Neguțu, I.M. Popescu, "Influence of the pulse number and fluence of a nanosecond laser on the ablation rate of metals, semiconductors and dielectrics", The European Physical Journal Applied Physics / Volume 47 / Issue 03 / September 2009, 30702.

[29] Karl-Heinz Leitz, Benjamin Redlingshöfer, Yvonne Reg, Andreas Otto, Michael Schmidt, "Metal Ablation with Short and Ultrashort Laser Pulses", Physics Procedia Volume 12, Part B, 2011, Pages 230–238.

[30] Hu Wenqian; Shin, Yung C; King, Galen, "Characteristics of plume plasma and its effects on ablation depth during ultrashort laser ablation of copper in air", Journal of Physics. D, Applied Physics; v. 45(35).

[31] J. P. Colombier, P. Combis, F. Bonneau, R. Le Harzic, and E. Audouard, "Hydrodynamic simulations of metal ablation by femtosecond laser irradiation", Phys. Rev. B 71, 165406.

[32] M. E. Shaheen, J. E. Gagnon and B. J. Fryer, "Laser ablation of iron: A comparison between femtosecond and picosecond laser pulses", J. Appl. Phys. 114, 083110 (2013).

[33] J. Byskov-Nielsen, J. Savolainen, M. S. Christensen, P. Balling, "Ultra-short pulse laser ablation of metals: threshold fluence, incubation coefficient and ablation rates", Appl Phys A (2010) 101: 97–101.

- [34] K. Furusawa, K. Takahashi, H. Kumagai, K. Midorikawa, M. Obara, “Ablation characteristics of Au, Ag, and Cu metals using a femtosecond Ti:sapphire laser”, *Appl. Phys. A* 69 [Suppl.], S359–S366 (1999).
- [35] T.H.R. Crawford, A. Borowiec, H.K. Haugen, “Femtosecond laser micromachining of grooves in silicon with 800 nm pulses”, *Appl. Phys. A* 80, 1717–1724 (2005).
- [36] R. Le Harzic, D. Breitling, M. Weikert, S. Sommer, C. Fohl, F. Dausinger, S. Valette, C. Donnet, E. Audouard, “Ablation comparison with low and high energy densities for Cu and Al with ultra-short laser pulses”, *Appl. Phys. A* 80, 1589–1593 (2005).
- [37] P. T. Mannion, S. Favre, C. Mullan, D. S. Ivanov, G. M. O’Connor, T. J. Glynn, B. Doggett and J. G. Lunney, “Langmuir probe investigation of plasma expansion in femto and picosecond laser ablation of selected metals”, *Journal of Physics: Conference Series* 59 (2007) 753–757.
- [38] T.V Kononenko, S.V Garnov, S.M Klimentov, V.I Konov, E.N Loubnin, F Dausinger, A Raiber, C Taut “Laser ablation of metals and ceramics in picosecond–nanosecond pulsewidth in the presence of different ambient atmospheres”, *Applied Surface Science* Volumes 109–110, 1 February 1997, Pages 48–51.
- [39] N. N. Nedialkov, P. A. Atanasov, M. Sawczak, G. Sliwinski, “Ablation of ceramics with ultraviolet, visible and infrared nanosecond laser pulses”, *Proc. SPIE* 5120, XIV International Symposium on Gas Flow, Chemical Lasers, and High-Power Lasers, 703 (November 7, 2003).
- [40] Yoichi Hirayama and Minoru Obara, “Ablation characteristics of cubic-boron nitride ceramic with femtosecond and picosecond laser pulses”, *Journal of Applied Physics* 90, 6447 (2001).
- [41] Yoichi Hirayama, Hiroyuki Yabe, and Minoru Obara, “Selective ablation of AlN ceramic using femtosecond, nanosecond, and microsecond pulsed laser”, *Journal of Applied Physics* 89, 2943 (2001).
- [42] Sung Hoon Kim, Ik-Bu Sohn, Sungho Jeong “Ablation characteristics of aluminum oxide and nitride ceramics during femtosecond laser micromachining”, *Applied Surface Science* Volume 255, Issue 24, 30 September 2009, Pages 9717–9720.
- [43] D. Frenkel, B. Smit, “Understanding Molecular Simulation, From Algorithms to Applications”, 2002, 1996 by Academic Press.

- [44] Y. Mishin, D. Farkas, M. J. Mehl, and D. A. Papaconstantopoulos, “Interatomic potentials for monoatomic metals from experimental data and ab initio calculations”, *Phys. Rev. B* 59, 3393.
- [45] Xiang-Yang Liu, Furio Ercolessi and James B. Adams, “Aluminium interatomic potential from density functional theory calculations with improved stacking fault energy”, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, Volume 12, Number 4.
- [46] V.V. Zhakhovskii, N.A. Inogamov, Yu.V. Petrov, S.I. Ashitkov, K. Nishihara, “Molecular dynamics simulation of femtosecond ablation and spallation with different interatomic potentials”, *Applied Surface Science* 255 (2009) 9592–9596.
- [47] R.F.W. Herrmann, J. Gerlach, E.E.B. Campbell, “Ultrashort pulse laser ablation of silicon: an MD simulation study”, *Appl. Phys. A* 66, 35–42 (1998).
- [48] J. I. Etcheverry, M. Mesaros, “Molecular dynamics simulation of the production of acoustic waves by pulsed laser irradiation”, *PHYSICAL REVIEW B*, VOLUME 60, NUMBER 13, 1 OCTOBER 1999-I.
- [49] Leonid V. Zhigilei and Barbara J. Garrison, “Microscopic mechanisms of laser ablation of organic solids in the thermal and stress confinement irradiation regimes”, *J. Appl. Phys.* 88, 1281 (2000).
- [50] L. V. Zhigilei, P. B. S. Kodali, and B. J. Garrison, “A microscopic view of laser ablation”, *J. Phys. Chem. B* 101, 2028 (1997); 102, 2845 (1998).
- [51] L. V. Zhigilei, “Dynamics of the plume formation and parameters of the ejected clusters in short-pulse laser ablation”, *Appl. Phys. A* 76, 339–350 (2003).
- [52] Leonid V. Zhigilei, Zhibin Lin, and Dmitriy S. Ivanov, “Atomistic Modeling of Short Pulse Laser Ablation of Metals: Connections between Melting, Spallation, and Phase Explosion”, *J. Phys. Chem. C* 2009, 113, 11892–11906.
- [53] Carsten Schafer and Herbert M. Urbassek, “Metal ablation by picosecond laser pulses: A hybrid simulation”, *PHYSICAL REVIEW B* 66, 115404 (2002).
- [54] Danny Perez and Laurent J. Lewis, “Ablation of Solids under Femtosecond Laser Pulses”, VOLUME 89, NUMBER 25, *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, 16 DECEMBER 2002.
- [55] Danny Perez and Laurent J. Lewis, “Molecular-dynamics study of ablation of solids under femtosecond laser pulses”, *PHYSICAL REVIEW B* 67, 184102 (2003).

- [56] Danny Perez, Laurent J. Lewis, Patrick Lorazo, and Michel Meunier, “Ablation of molecular solids under nanosecond laser pulses: The role of inertial confinement”, *Applied Physics Letters* 89, 141907 (2006).
- [57] Laurent J. Lewis, Danny Perez, “Laser ablation with short and ultrashort laser pulses: Basic mechanisms from molecular-dynamics simulations”, *Applied Surface Science* 255 (2009) 5101–5106.
- [58] Patrick Lorazo, Laurent J. Lewis and Michel Meunier, “Short-Pulse Laser Ablation of Solids: From Phase Explosion to Fragmentation”, 10.1103/PhysRevLett.91.225502.
- [59] Patrick Lorazo, Laurent J. Lewis, and Michel Meunier, “Thermodynamic pathways to melting, ablation, and solidification in absorbing solids under pulsed laser irradiation”, *PHYSICAL REVIEW B* 73, 134108 (2006).
- [60] Xianfan Xu, Changrui Cheng, Ihtesham H. Chowdhury, “Molecular Dynamics Study of Phase Change Mechanisms During Femtosecond Laser Ablation”, *Journal of Heat Transfer*, OCTOBER 2004, Vol. 126 / 727.
- [61] Dmitriy S. Ivanov and Leonid V. Zhigilei, “Combined atomistic-continuum modeling of short-pulse laser melting and disintegration of metal films”, *PHYSICAL REVIEW B* 68, 064114 (2003).
- [62] Leonid V. Zhigilei, Dmitriy S. Ivanov, and Elodie Leveugle, “Computer modeling of laser melting and spallation of metal targets”, *Proc. of SPIE* Vol. 5448.
- [63] E. Leveugle, D. S. Ivanov, L. V. Zhigilei, “Photomechanical spallation of molecular and metal targets: molecular dynamics study”, *Appl. Phys. A* 79, 1643–1655 (2004).
- [64] D. S. Ivanov, V. P. Lipp, V. P. Veiko, E. Yakovlev, B. Rethfeld, M. E. Garcia, “Molecular dynamics study of the short laser pulse ablation: quality and efficiency in production”, *Appl. Phys. A*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2014.
- [65] D. S. Ivanov, V. P. Lipp, B. Rethfeld, M. E. Garcia, “Molecular-dynamics study of the mechanism of short-pulse laser ablation of single-crystal and polycrystalline metallic targets”, *J. Opt. Technol.* 81 (5), May 2014.
- [66] Lijun Zhang, Xinwei Wang, “Hybrid atomistic-macroscale modeling of long-time phase change in nanosecond laser–material interaction”, *Applied Surface Science* 255 (2008) 3097–3103.

- [67] Chengping Wu, Leonid V. Zhigilei, “Microscopic mechanisms of laser spallation and ablation of metal targets from large-scale molecular dynamics simulations”, *Appl. Phys. A* (2014) 114:11–32.
- [68] P. A. Atanasov, N. N. Nedialkov, S. E. Imamova, A. Ruf, H. Hugel, F. Dausinger, P. Berger, “Laser ablation of Ni by ultrashort pulses: molecular dynamics simulation”, *Applied Surface Science* 186 (2002) 369-373.
- [69] N. N. Nedialkov, S. E. Imamova and P. A. Atanasov, “Ablation of metals by ultrashort laser pulses”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 37 (2004) 638–643.
- [70] N.N. Nedialkov, P.A. Atanasov, “Molecular dynamics simulation study of deep hole drilling in iron by ultrashort laser pulses”, *Applied Surface Science* 252 (2006) 4411–4415.
- [71] S. Amoruso, R. Bruzzese, M. Vitiello, N. N. Nedialkov, and P. A. Atanasov, “Experimental and theoretical investigations of femtosecond laser ablation of aluminum in vacuum”, *J. Appl. Phys.* 98, 044907 (2005).
- [72] Yoichi Hirayama and Minoru Obara, “Heat-affected zone and ablation rate of copper ablated with femtosecond laser”, *J. Appl. Phys.* 97, 064903 (2005).
- [73] Y. Hirayama, P.A. Atanasov, M. Obara, N.N. Nedialkov, S. E. Imamova, “Femtosecond Laser Ablation of Crystalline Iron: Experimental Investigation and Molecular Dynamics Simulation”, *Japanese Journal of Applied Physics* Vol. 45, No. 2A, 2006, pp. 792–797.
- [74] Maxime Gill-Comeau and Laurent J. Lewis, “Ultrashort-pulse laser ablation of nanocrystalline aluminum”, *PHYSICAL REVIEW B* 84, 224110 (2011).
- [75] S.I. Ashitkov, P.S. Komarov, A.V. Ovchinnikov, E.V. Struleva, V.V. Zhakhovskii, N.A. Inogamov, M.B. Agranat, “Ablation and nanostructuring of metals by femtosecond laser pulses”, *Quantum Electronics* 44 (6) 535 – 539 (2014).
- [76] Mikhail E. Povarnitsyn, Vladimir B. Fokin, Pavel R. Levashov, “Microscopic and Macroscopic Modeling of Femtosecond Laser Ablation of Metals”, *Applied Surface Science* (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.09.131>.
- [77] L. A. Girifalco AND V. G. Weizer, “Application of the Morse Potential Function to Cubic Metals”, *PHYSICAL REVIEW VOLUME* 114, NUMBER 3, MAY 1, 1959.
- [78] Jaewon Chung, Sewoon Han, Daeho Lee, Sanghoon Ahn, Costas P. Grigoropoulos, Jooho Moon, Seung H. Ko, ‘Nanosecond laser ablation of silver nanoparticle film’, *Optical Engineering* 52(2), 024302 (February 2013).

[79] Arun K. Upadhyay, Nail A. Inogamov, Bärbel Rethfeld and Herbert M. Urbassek, “Ablation by ultrashort laser pulses: Atomistic and thermodynamic analysis of the processes at the ablation threshold”, *PHYSICAL REVIEW B* 78, 045437 (2008).

[80] Petar A. Atanasov and Nikolay N. Nedialkov, “Influence of the processing parameters on the ultrashort laser ablation of metals”, *Proc. of SPIE* Vol. 6346 63462Y-1.

[81] Boris Le Drogoff, François Vidal, Stéphane Laville, Mohamed Chaker, Tudor Johnston, Olivier Barthélemy, Joëlle Margot, and Mohamad Sabsabi, “Laser-ablated volume and depth as a function of pulse duration in aluminum targets”, *APPLIED OPTICS* Vol. 44, No. 2, 10 January 2005.

[82] Angelos P. Markopoulos and Dimitrios E. Manolakos, “Ablation study of laser micromachining process with molecular dynamics simulation”, *Proc IMechE Part B: J Engineering Manufacture* 1–12 (2015).