

Capitolo 2

**Interazione laser-superfici,
trasporto del calore e transizioni
di fase**

2.1 Introduzione

I meccanismi coinvolti nell'assorbimento degli impulsi laser da parte degli strati atomici superficiali di un metallo o di un semiconduttore sono molteplici. In questo capitolo illustreremo quelli principali emersi in recenti lavori. In seguito descriveremo l'*equazione di Fourier* e l'*equazione del calore* con la quale intendiamo trattare il problema della diffusione dell'energia termica all'interno del sistema irraggiato.

Studieremo infine i problemi connessi con le transizioni di fase e l'evaporazione.

2.2 Assorbimento della radiazione laser

Nello studio dell'interazione della radiazione elettromagnetica con un solido si è soliti descrivere l'assorbimento della radiazione stessa da parte di quest'ultimo tramite la *legge di Lambert-Bouger* [16]:

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (2.1)$$

dove I_0 è l'intensità della radiazione incidente, μ è il cosiddetto *coefficiente di assorbimento lineare* e I è l'intensità della radiazione dopo avere attraversato uno spessore x a partire dalla superficie.

La formula 2.1 si applica solo ad oggetti assimilabili ad un corpo nero. Negli altri casi, se vogliamo collegare l'intensità misurata all'intensità fornita dal laser, allora dovremo introdurre il *coefficiente di riflessione*, R , che tiene conto della frazione di radiazione laser riflessa dalla superficie:

$$I = (1 - R)I_0 e^{-\mu x}. \quad (2.2)$$

Il coefficiente di assorbimento, così come il coefficiente di riflessione, dipende dalla frequenza della radiazione incidente, dalla densità elettronica del campione considerato, dalla temperatura, dallo stato (cristallino o amorfo) e dalla presenza di eventuali contaminazioni alla superficie del sistema irraggiato.

I fenomeni che concorrono a determinare il valore finale di μ possono essere distinti

sulla base del valore di soglia (per la frequenza della radiazione incidente) al di sotto del quale essi producono effetti trascurabili.

Un primo gruppo di contributi è dato dall'assorbimento risonante della radiazione, con conseguente transizione di tipo elettronico, di tipo vibrazionale o transizione tra bande distinte, e dall'effetto fotoelettrico.

Vi sono poi i contributi dovuti sia alla diffusione della radiazione da parte degli elettroni liberi (diffusione di tipo Thompson o Reyleigh o effetto Compton), sia alla interazione radiazione plasmone.

Infine, se le energie in gioco sono elevate ($h\nu > 1\text{MeV}$), si possono formare coppie elettrone-positrone.

Poichè l'oggetto del nostro studio sono gli impulsi laser che tipicamente hanno lun-

Figura 2.1: Relazione tra la sezione d'urto (legata al coefficiente di assorbimento) e la frequenza della radiazione incidente.

ghezza d'onda comprese tra 100nm e $500\mu\text{m}$ corrispondenti ad energie dei fotoni comprese tra 12eV e $2.5 \cdot 10^{-4}\text{eV}$, siamo molto lontani dalla soglia per la formazione di coppie elettrone-positrone e quindi, nel nostro caso, questo tipo di evento non influisce nel calcolo del coefficiente di assorbimento.

Pure l'effetto Compton, nell'intervallo di frequenze dei laser, può essere considerato irrilevante (questo risulta chiaro anche estrapolando dalla Fig.2.1 l'andamento della stessa sezione d'urto Compton σ_{Sa} rispetto alla sezione d'urto per l'effetto fotoelettrico σ_{PEa}).

Tipicamente nell'applicare la 2.2 si è soliti considerare intensità, I , tali da non comportare sostanziali modifiche nel coefficiente di assorbimento e del coefficiente di riflessione. Tuttavia, nel caso di impulsi laser, le potenze in gioco sono notevoli¹ e i coefficienti sopra citati, durante le varie fasi della durata dell'impulso, possono subire dei cambiamenti consistenti (legati alle modificazioni delle proprietà fisiche del sistema irraggiato).

Se esaminiamo quello che succede quando l'impulso laser inizia a colpire la superficie del campione [1] assisteremo, in una prima fase, all'aumento dell'energia dei portatori dovuto all'assorbimento diretto da parte di quest'ultimi e, nei semiconduttori, anche all'aumento della densità delle coppie elettrone-buca che sarà dominante rispetto al primo meccanismo.

La creazione di coppie elettrone-buca avviene quando l'energia del fotone è sufficientemente elevata da superare il gap tra la banda di valenza e quella di conduzione. In questo caso le coppie possono essere create sia per assorbimento diretto che indiretto².

All'aumentare della densità delle coppie elettrone-buca anche nei semiconduttori il meccanismo dominante torna ad essere quello dovuto all'assorbimento da parte di elettroni liberi.

Gli elettroni e le buche prodotte tendono a raggiungere l'equilibrio termico sia con i rimanenti portatori sia con il reticolo. In particolare risulta che il rilassamento tra portatori è circa due ordini di grandezza più efficace del secondo (rilassamento portatore-reticolo). Sembra che i portatori raggiungano l'equilibrio

¹Si osservano effetti misurabili per energia depositata da un singolo impulso laser che spazia dai migliaia di $\frac{J}{cm^2}$ (per impulsi di durata di alcuni secondi) ai molti $\frac{mJ}{cm^2}$ (per impulsi di durata dell'ordine dei femtosecondi).

²Si parla di assorbimento indiretto quando il passaggio di un elettrone dalla banda di valenza a quella di conduzione coinvolge la creazione di un fonone. Questo tipo di assorbimento ha quindi una soglia maggiore del gap tra le due bande elettroniche.

termico, caratterizzato da una temperatura comune, T_{eq} , in un tempo inferiore ai $10^{-14}sec$. Se questo rilassamento dovesse avvenire senza il trasferimento di energia ai fononi allora ci troveremo in presenza di una notevole differenza di temperatura tra reticolo e portatori. Da misure sperimentali e da calcoli effettuati negli ultimi anni risulta che il trasferimento di energia tra elettroni e fononi avviene su scale di tempi dell'ordine di $10^{-12}sec$. Durante questo intervallo di tempo l'elettrone eccitato nella banda di conduzione cede via via energia arrivando al minimo da dove avviene la ricombinazione con la buca che si è invece avvicinata al massimo della banda di valenza. Sembra che la ricombinazione tra buca ed elettrone sia una *ricombinazione di tipo Auger*: l'energia viene trasferita dalla coppia ad un altro portatore che può a sua volta cederla nell'eccitazione di fononi e in collisioni con altri portatori.

Il processo competitivo tra la generazione di coppie e la ricombinazione di tipo Auger fa sì che la densità dei portatori abbia un massimo pari a $N_e \simeq 2 \cdot 10^{21} \frac{\text{portatori}}{cm^3}$ (questi valori sono stati ottenuti considerando un campione di silicio cristallino colpito con impulsi laser di lunghezza d'onda $\lambda = 532 nm$ e durata dell'ordine dei picosecondi [1]).

Utilizzando la formula che fornisce l'energia del plasmone:

$$\hbar\omega_p = \hbar \left(\frac{4\pi N_e e^2}{\epsilon m^*} \right) \quad (2.3)$$

m^* è la massa efficace e con $\epsilon = 11.8$, $m^* \simeq m_0$ (m_0 massa dell'elettrone), allora otteniamo:

$$\hbar\omega_p \leq 1.7 eV.$$

Questo ci permette di affermare che l'aumento di riflettività indotto dal plasma non si dovrebbe osservare per fotoni con energia superiore ai $1.7 eV$.

Inoltre, nella formazione del plasma, la riflettività dovrebbe passare per un minimo prima di stabilizzarsi sul valore definitivo. Tuttavia questo fenomeno non viene osservato né nel regime dei picosecondi né, a maggior ragione, nel regime dei nanosecondi facendoci escludere la presenza di plasma di lunga durata.

Allo stesso tempo misure fatte su elettroni emessi per effetto termoionico dalla superficie hanno posto una soglia alla temperatura massima degli elettroni durante la

fase di riscaldamento ($T < 5000 K$).

Queste considerazioni permettono di affermare che ci deve essere un meccanismo di eccitazione fononica abbastanza rapido che non consente la formazione di un plasma ad alta intensità. Il meccanismo in questione dovrebbe essere promosso dalla termalizzazione degli elettroni Auger. Infatti, se gli elettroni Auger perdono la loro energia eccitando fononi allora si dovrebbe assistere ad un riscaldamento ultraveloce del reticolo. Questo effetto dovrebbe, a sua volta, favorire l'ulteriore eccitazione di fononi dando luogo ad un feedback positivo e portando così ad un rapido equilibrio termico tra portatori e reticolo. Il tempo durante il quale tutto questo dovrebbe avvenire è stimato in circa $4 \cdot 10^{-12} sec$ e quindi in tempi molto inferiori alla durata dell'impulso laser.

Se, come faremo successivamente, si considerano impulsi laser della durata delle decine di nanosecondi, le considerazioni precedenti ci permettono di giustificare l'ipotesi che l'energia depositata dal laser sia immediatamente trasformata in energia termica del reticolo.

Nei prossimi paragrafi ci occuperemo del trasporto del calore all'interno del solido irraggiato con impulsi laser. Per il momento vogliamo esporre una serie di risultati che ci illustrano come il coefficiente di riflessione e di assorbimento possano subire dei cambiamenti bruschi durante l'interazione laser.

In un lavoro di Batanov e altri [17] si osserva che, se la potenza dei laser è sufficientemente elevata, allora la temperatura della superficie e di uno strato avente spessore dell'ordine dei $10^{-5} m$ rimane per un lungo periodo al di sopra della temperatura di fusione e la vaporizzazione del solido è quindi da interpretarsi in termini di transizioni liquido-gas. Sempre nello stesso lavoro si osserva che, ad energie elevate, la temperatura del liquido raggiunge una soglia, T_{md} , al di sotto della temperatura critica per il liquido. A questa temperatura i metalli perdono l'usuale conducibilità e diventano dei cosiddetti *dielettrici liquidi*. Come risultato di questa transizione i valori del coefficiente di assorbimento e di quello di riflessione subiscono una forte diminuzione. A questo punto l'energia ceduta dal fascio laser non contribuisce più all'aumento della temperatura del dielettrico liquido ma contribuisce alla propagazione del fronte tra il dielettrico liquido stesso e il liquido con proprietà metalliche.

In questo lavoro di tesi, nel considerare l'interazione impulso laser-solido, non prenderemo in esame la possibilità dell'instaurarsi di questo regime³ ed inoltre, al fine di semplificare ulteriormente i calcoli, non terremo conto della dipendenza dalla temperatura e dalle varie fasi (solido-liquido-gas) dei coefficienti di assorbimento e di riflessione.

Supporremo infine che il gas che evapora dalla superficie non interagisca con la radiazione laser e si possa quindi considerare completamente "trasparente". Questa ipotesi è ragionevolmente spiegata con il fatto che il valore del coefficiente di assorbimento della radiazione dipende dalla densità della sostanza evaporata e quindi subisce una forte diminuzione quando si passa dalla fase solida o liquida a quella gassosa.

2.3 Equazione di Fourier

Gli esperimenti classici sulla conduzione del calore [3] mostrano che, nel caso di un solido delimitato da due facce piane parallele di estensione infinita, poste rispettivamente alle temperature T_1 e T_2 , costanti nel tempo, e separate da uno spessore Δx (vedi Fig.2.2), il flusso di energia per unità di area che attraversa il solido da una superficie all'altra risulta essere:

$$J = -K \frac{\Delta T}{\Delta x} \quad (2.4)$$

con ΔT differenza di temperatura tra le facce e K una costante che dipende dalle proprietà della sostanza della quale è formato il solido e che prende il nome di *conducibilità termica*.

Introducendo quella che va sotto il nome di *ipotesi fondamentale per la teoria macroscopica della conduzione del calore* ovvero:

1. la materia è omogenea

³Benchè la potenza di soglia per questi fenomeni sia relativamente bassa collocandosi tra i $10^7 \frac{W}{cm^2}$ e i $10^8 \frac{W}{cm^2}$ e quindi al di sotto della potenza media degli impulsi laser che utilizzeremo per la simulazione ($2.8 \div 3.3 \frac{J}{cm^2}$ per $30nsec$), possiamo ragionevolmente pensare che il nostro sistema si trovi in queste condizioni solo per un tempo relativamente breve rispetto alla durata dell'impulso consentendoci, quindi, di trascurare questo effetto.

2. la conduzione del calore attraverso un piano è determinata solamente dal gradiente della temperatura in quel punto

dalla 2.4 si ottiene l'*equazione di Fourier*:

$$J = -K \frac{\partial T}{\partial x}. \quad (2.5)$$

A rigore la K non è costante ma dipende dalla temperatura e da x .

Quello che ci si può chiedere è se ha senso trattare la conduzione del calore

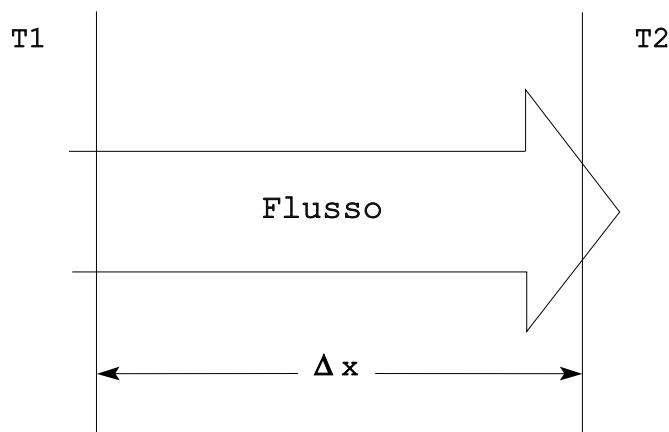


Figura 2.2: Flusso di calore tra due facce piane parallele.

all'interno di un solido colpito da un laser attraverso la 2.5. L'obiezione è plausibile per il fatto che la materia su scala microscopica non è certo omogenea. Inoltre, poichè il trasporto di calore avviene attraverso dei portatori, il flusso di energia in un determinato punto può dipendere non solo dal gradiente di temperatura in quel punto ma anche dalla temperatura del campione a distanza dell'ordine del cammino libero medio dei portatori. Per forti gradienti di temperatura la 2.5 può non risultare valida.

L'esame dell'applicabilità della 2.5 nel caso di impulsi laser è stata fatta in un lavoro di Harrington [18]. I risultati raggiunti ne stabiliscono l'applicabilità solo nel caso in cui i gradienti di temperatura si possano considerare costanti su di un minimo di 10 cammini liberi medi. Negli altri casi bisogna introdurre, nell'equazione che dà il flusso, delle derivate di ordine superiore al primo con degli opportuni coefficienti.

A causa delle restrizioni appena discusse non è possibile seguire con precisione il tasso di riscaldamento della superficie con una teoria che abbia come presupposto la 2.5. Tuttavia se siamo interessati alla variazione della temperatura su scale di tempi molto maggiori del tempo di "rilassamento" possiamo recuperare una trattazione basata sull'equazione di Fourier.

2.4 Equazione di trasporto del calore

L'equazione 2.5 vale per un regime di flusso stazionario e trascurando quindi eventuali accumuli di energia all'interno del solido. Ci chiediamo ora quale sia l'equazione che meglio descrive un regime non stazionario.

Supponiamo di avere a che fare con uno straterello di spessore infinitesimo dx all'interno del quale si trovi un materiale di calore specifico $c(T)$ e di densità di massa ρ .

L'aumento di temperatura del campione sarà legata allora al bilancio energetico tra calore uscente ed entrante nello straterello. In particolare si avrà:

$$c(T) \rho S dx dT = S dt((J_{sx} - J_{dx}) + S(x, t) dx) \quad (2.6)$$

con $S(x, t)$ sorgente di energia che agisce direttamente all'interno dello straterello e S area della superficie laterale. Nel nostro caso $S(x, t)$ sarà da identificarsi con l'energia depositata dal laser per unità di tempo e di superficie all'interno dello straterello.

Dalla 2.6 otteniamo:

$$c(T) \rho \frac{\partial T}{\partial t} = -\nabla J + S(x, t) \quad (2.7)$$

ovvero utilizzando la 2.5:

$$c(T) \rho \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla(K(x, T)\nabla T) + S(x, t). \quad (2.8)$$

La 2.8 è nota come l'*equazione del trasporto del calore*, e nonostante sia stata ricavata nel caso di un flusso unidimensionale, vale in generale purchè si supponga che il trasporto del calore avvenga isotropicamente.

La 2.8 permette di trattare la conduzione del calore nei solidi sotto l'ipotesi che non vi siano transizioni di fase. Per contemplare anche quest'ultima situazione, nei punti in cui si ha un cambiamento di fase, si potrebbe introdurre, accanto alla sorgente $S(x, t)$, dei "pozzi" che assorbono l'energia necessaria alla transizione di fase stessa. Una trattazione approssimata ma più semplice è però possibile nell'ambito del calcolo numerico e rimandiamo quindi al capitolo 5 l'introduzione di queste condizioni.

2.4.1 Equazione del calore per sistemi con bordi mobili

In presenza del processo di evaporazione la superficie del campione si muove con velocità $\mathbf{v}_e$. Al fine di semplificare la successiva trattazione numerica è interessante vedere come si trasforma l'equazione 2.8 in un sistema di riferimento

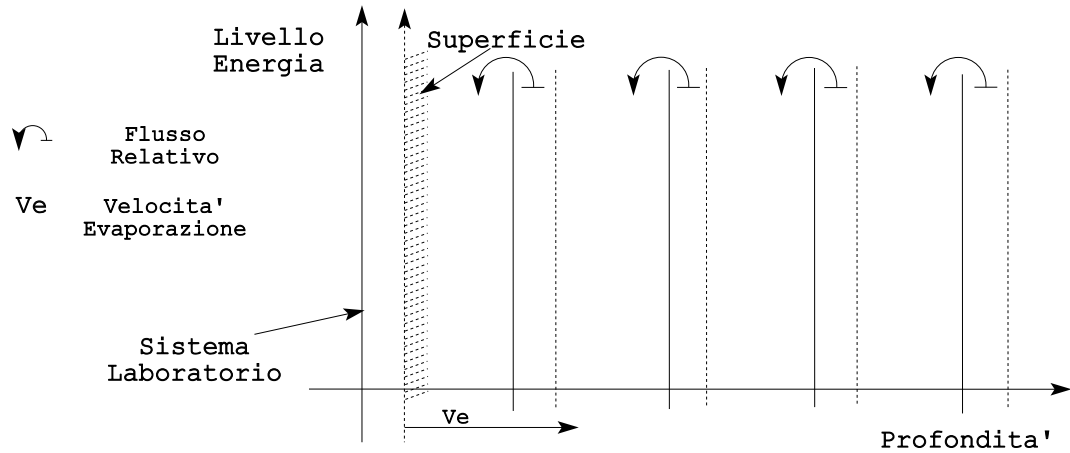


Figura 2.3: Flusso di calore in un sistema con bordi mobili.

solidale con la superficie di evaporazione.

Innanzitutto consideriamo l'equazione di Fourier che fornisce il flusso di energia nel sistema di laboratorio dove il campione è fisso. Rispetto ad un sistema in movimento (vedi Fig.2.3) il flusso dato dalla 2.5 verrà modificato in modo da tenere conto dell'energia interna del campione che "scorre" in verso opposto rispetto alla velocità del sistema di osservazione. Avremo quindi:

$$J = -K \nabla T - c \rho \nabla (T \mathbf{v}_e). \quad (2.9)$$

L'equazione del calore diventa quindi:

$$c(T) \rho \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla(K(x, T) \nabla T) + c \rho \nabla(T \mathbf{v}_e) + S(x, t). \quad (2.10)$$

Nel caso in cui $\mathbf{v}_e$ non dipenda dalla posizione, e non ci sia quindi accumulo di massa, si ottiene:

$$c(T) \rho \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla(K(x, T) \nabla T) + c \rho \mathbf{v}_e \nabla T + S(x, t). \quad (2.11)$$

La 2.11 contiene un termine del tipo

$$\rho c T \mathbf{v}_e$$

dove $\rho c T$ vuole essere l'energia accumulata all'interno del solido se non intervengono transizioni di fase.

2.5 Transizioni di fase

Come abbiamo già sottolineato l'equazione di trasporto del calore 2.8 e, a maggiore ragione, la sua variante 2.11 non ci permettono di descrivere le regioni del mezzo in cui avvengono transizioni di fase.

In questo paragrafo accenneremo al significato fisico di fase ed in seguito accenneremo a quello che succede durante una transizione. Questo ci permetterà in seguito di capire il metodo migliore per trattare questo tipo di discontinuità che si presentano durante il riscaldamento del campione. Nei paragrafi successivi illustreremo, poi, le equazioni che governano il moto dell'interfaccia tra una fase e l'altra nell'ipotesi che il trasferimento di calore nella regione di transizione avvenga in maniera abbastanza lenta da non consentire il *surriscaldamento* o il *sottoraffreddamento* del sistema rispetto alla temperatura di transizione.

2.5.1 Concetto di fase

Esistono molti approcci diversi che portano alla definizione di fase. Quello che ci sembra più adatto alla nostra trattazione, anche se sicuramente non può considerarsi esauriente, ha come punto di partenza il concetto di *insieme gran canonico*

sviluppato nell'ambito della meccanica statistica.

Senza avere la pretesa di dare una definizione rigorosa di insieme grancanonico considereremo un tale insieme come una collezione di particelle (in numero sufficientemente elevato da poterci consentire l'introduzione di grandezze di carattere statistico) in equilibrio tra di loro, confinate in uno spazio finito di volume V e a contatto con un serbatoio di energia supposto di capacità infinita e caratterizzato da una temperatura assoluta T . La temperatura T , che caratterizza il serbatoio caratterizza anche l'insieme di particelle a contatto con esso. Tra il serbatoio e le particelle supponiamo possa esserci uno scambio di energia e allo stesso tempo di particelle.

È possibile definire alcune *grandezze di carattere termodinamico* [19] che caratterizzano lo stato macroscopico dell'insieme di particelle considerato. Le più importanti sono, oltre al volume e alla temperatura, l'energia interna delle particelle, E , l'entropia S che risulta essere proporzionale al logaritmo delle configurazioni a disposizione del sistema e definita in modo tale che $\frac{dS}{dE} = \frac{1}{T}$, ed infine la pressione, $P := -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S$. Si è soliti poi introdurre determinate grandezze che prendono il nome di *potenziali termodinamici* che risultano essere funzioni di due grandezze termodinamiche e che, se derivati rispetto a queste, forniscono i valori delle grandezze rimanenti.

I potenziali termodinamici sono, oltre l'energia, l'*entalpia* (o *funzione termica*) definita come:

$$\mathcal{H} = E + PV \quad (2.12)$$

l'*energia libera di Helmholtz* (o *potenziale termodinamico* vero e proprio):

$$\mathcal{F} = E - TS \quad (2.13)$$

ed infine l'*energia libera di Gibbs*:

$$\Phi = \mathcal{H} - TS. \quad (2.14)$$

Nello stato di equilibrio del sistema di particelle a contatto con il serbatoio, l'energia libera di Helmholtz e l'energia libera di Gibbs sono minime rispetto alle variazioni

dello stato del sistema purchè vengano mantenuti costanti rispettivamente T - V e T - P .

I potenziali termodinamici sono grandezze additive rispetto al numero di particelle. Se vogliamo tenere conto del fatto che il numero di particelle, N , del nostro sistema è variabile dobbiamo introdurre una nuova grandezza chiamata *potenziale chimico* del sistema, μ , definita come:

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S,V}. \quad (2.15)$$

Il potenziale chimico di un sistema è legato al potenziale termodinamico dalla relazione:

$$\Phi = N \mu.$$

Un sistema omogeneo in equilibrio può essere caratterizzato da due grandezze termodinamiche qualsiasi. In generale, però, non è detto che valga il contrario: un sistema caratterizzato da due grandezze termodinamiche assegnate può non essere omogeneo e può consistere in due o più parti omogenee in equilibrio e a contatto tra di loro. Queste parti sono le cosiddette *fasi* del sistema.

2.5.2 Fasi in equilibrio e transizioni di fase

Poichè vi sia effettivamente equilibrio tra le varie fasi queste devono essere caratterizzate da:

- stessa temperatura
- stessa pressione
- stesso potenziale chimico.

La terza condizione, in presenza di tre fasi, ci consente di scrivere:

$$\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T) = \mu_3(P, T). \quad (2.16)$$

La 2.16 è equivalente a tre coppie di equazioni utili per determinare P in funzione di T all'equilibrio. Nel diagramma P - T (vedi Fig.2.4) avremo quindi tre curve sulle quali è possibile avere equilibrio tra più fasi e delle zone dove invece è presente una

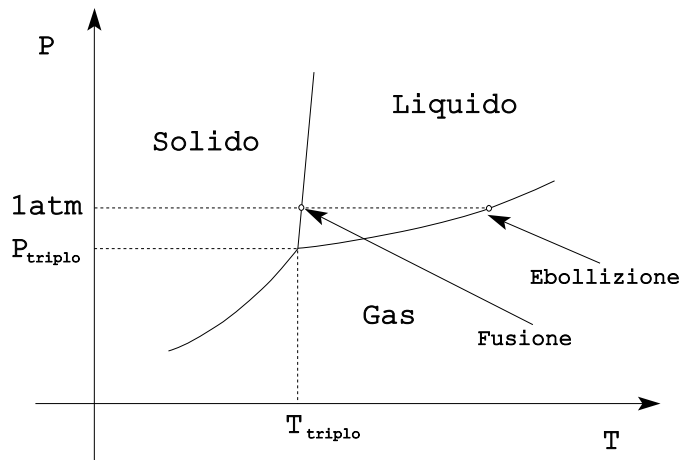


Figura 2.4: Relazione tra pressione e temperatura in condizioni di equilibrio tra più fasi.

sola fase.

Il punto in cui si intersecano le tre curve è chiamato *punto triplo* ed in esso è possibile la coesistenza di tre fasi in equilibrio.

La situazione nel piano T - V è invece quella descritta nella Fig. 2.5.

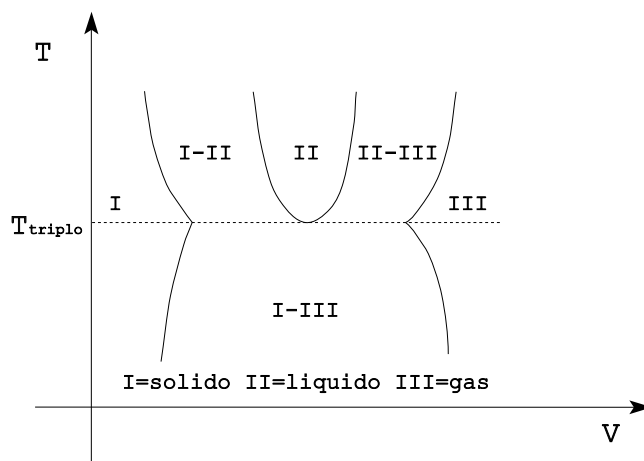


Figura 2.5: Relazione tra volume e temperatura in condizioni di equilibrio tra più fasi.

La transizione di fase è caratterizzata dall'assorbimento o dal rilascio di energia sotto forma di *calore latente di transizione*, ΔQ . Se la transizione avviene a

pressione costante l'energia fornita risulta essere pari alla differenza di entalpia tra le diverse fasi:

$$\Delta Q = \mathcal{H}_2 - \mathcal{H}_1$$

che, riferita alla singola particella, risulta essere:

$$\Delta q = T(\mathcal{S}_2 - \mathcal{S}_1) \quad (2.17)$$

con $\mathcal{S}_1$, $\mathcal{S}_2$ entropia per particella nella fase 1 e 2 rispettivamente.

Formula di Clausius-Clapeyron

In questo paragrafo ricaveremo un'equazione molto importante, l'equazione di Clausius-Clapeyron, che ci servirà in seguito per trattare le transizioni di fase liquido-gas.

Se consideriamo due fasi in equilibrio tra di loro abbiamo:

$$\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T). \quad (2.18)$$

Se deriviamo ambo i membri dell'equazione rispetto a T e P , ricordando che la pressione dipende implicitamente dalla temperatura proprio tramite la 2.18, otteniamo:

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P}\right)_T \frac{\partial P}{\partial T} = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial P}\right)_T \frac{\partial P}{\partial T}. \quad (2.19)$$

Ricordando che $\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P = -s$, $\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_S = v$ con v volume a disposizione della singola particella, dalla 2.17 si ha che:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta q(T)}{T(v_2 - v_1)}. \quad (2.20)$$

La 2.20 è la cosiddetta *Equazione di Clausius-Clapeyron*, che descrive la variazione di pressione al variare della temperatura lungo la curva di equilibrio delle fasi.

È importante notare che la 2.20 determina, ovviamente, anche la variazione di temperatura in dipendenza della variazione di pressione.

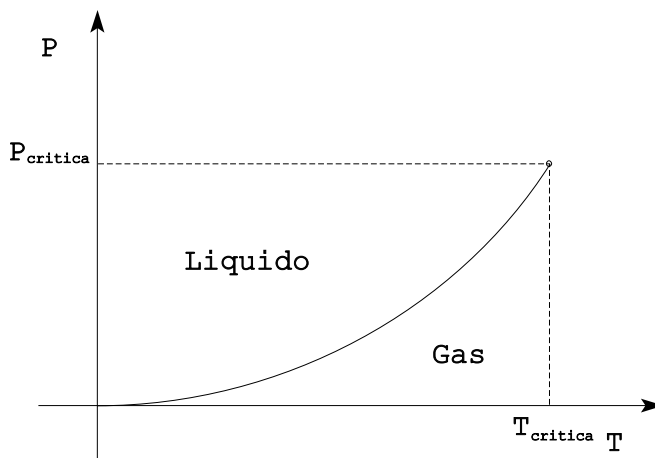


Figura 2.6: Punto critico.

2.5.3 Punto critico

Nel diagramma P - T la curva di equilibrio tra due fasi può arrestarsi in corrispondenza di quello che viene definito *punto critico* (vedi Fig.2.6). Questo è dovuto al fatto che all'aumentare della temperatura e della pressione i volumi molecolari delle due fasi interessate tendono ad uno stesso valore.

In presenza di un punto critico è possibile passare con continuità da una fase all'altra lungo una curva che non interseca la curva di equilibrio. Questo fatto rende problematico capire quali stati siano propri di una fase e quali dell'altra. In questo caso è conveniente riferirsi a due fasi distinte solo quando queste sono effettivamente in equilibrio tra di loro.

2.6 La transizione di fase solido-liquido

Se supponiamo di lavorare a pressione costante pari a quella presente sulla superficie del campione riscaldato allora il campione si troverà, per un intervallo finito di temperature, in una zona del piano P - T che, all'equilibrio, consente l'esistenza di una fase unica, la fase solida. Aumentando la temperatura, nel nostro caso irraggiando il campione con impulsi laser, il solido percorrerà, sempre nel piano P - T , una traiettoria che lo porterà ad intersecare la curva di equilibrio tra la fase solida stessa e la fase liquida. A questo punto un ulteriore apporto di energia può

avere due effetti distinti.

In un primo caso si assiste ad un ulteriore aumento della temperatura (*surriscaldamento*) che porta il solido in uno stato di non equilibrio tanto più instabile quanto più ci si allontana dal punto di coesistenza tra fase solida e liquida. L'instabilità dello stato fa sì che il tempo di decadimento sia molto rapido e che quindi si abbia una veloce trasformazione di fase da solido a liquido. Il surriscaldamento del campione è possibile, quindi, solo se l'apporto di energia è molto veloce come nel caso di irraggiamento con impulsi laser di elevata potenza.

Nel secondo caso quando il flusso di energia è debole non si assiste al surriscaldamento ma la temperatura rimane costante fino a quando tutto il campione passa dalla fase solida alla fase liquida.

2.6.1 Interfaccia solido-liquido

Quando un impulso laser colpisce un campione è plausibile aspettarsi che la regione di superficie sia quella che prima viene interessata dalla transizione di fase solido-liquido. Solo in seguito la fase liquida avanzerà, all'interno del campione.

Se vogliamo trovare un'equazione semplice che descriva il movimento dell'interfaccia solido-liquido è necessario fare l'ipotesi che sia possibile trascurare l'eventuale surriscaldamento (o sottoraffreddamento) del campione. Questa ipotesi ci accompagnerà anche nelle successive fasi di questo lavoro e, in particolare, nella trattazione numerica del problema ed è giustificata sulla base di recenti osservazioni sul surriscaldamento di sottili film di alluminio colpiti da impulsi laser della durata dell'ordine dei picosecondi. In questo tipo di esperimenti la durata dello stato di surriscaldamento è stimata dell'ordine di 1 nsec per temperature superiori di 350 K rispetto alla temperatura di fusione mentre scende a $\sim 20\text{ psec}$ per differenze di temperatura dell'ordine dei 1200 K [5].

Nel riscaldamento di campioni di alluminio di maggiore spessore questi effetti dovrebbero essere trascurabili sia perchè la scala dei tempi di osservazione della dinamica del fenomeno, nella peggiore delle ipotesi, è comunque molto più lunga di 1 nsec sia perchè, in questo caso, la conduzione termica impedisce, ad una parte qualunque

del campione, di rimanere in uno stato di surriscaldamento per lungo tempo.

Consideriamo uno strato di spessore dx in fase solida, di temperatura pari alla temperatura di fusione, T_m , con un lato a contatto con la fase liquida. L'energia necessaria affinché anche questo strato passi in fase liquida sarà:

$$\rho H_{lat} S dx$$

con H_{lat} calore latente di fusione

e questa energia dovrà essere fornita dalla differenza tra l'energia entrante e quella uscente ai bordi.

Se supponiamo che l'asse delle x sia diretto verso l'interno del campione possiamo concludere che :

$$\rho H_{lat} S dx = S dt \left(K_{sol} \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x^+} - K_{liq} \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x^-} \right) \quad (2.21)$$

con K_{liq} conducibilità del liquido e K_{sol} conducibilità del solido.

Dalla 2.21 otteniamo:

$$\rho H_{lat} v_{int} = K_{sol} \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x^+} - K_{liq} \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x^-} \quad (2.22)$$

con v_{int} velocità del fronte di fusione/solidificazione.

Nel caso in cui non sia possibile trascurare il surriscaldamento (o il sotto-raffreddamento) del campione si può dimostrare che le due equazioni che regolano il movimento dell'interfaccia sono:

$$v_{int} = F(T_s - T_m) \quad (2.23)$$

con F , funzione della differenza tra la temperatura dell'interfaccia solido-liquido, T_s , e la temperatura di fusione, la cui forma è determinata dalla termodinamica della crescita (o fusione) del cristallo

e

$$\rho H_{lat}(T_s) v_{int} = K_{sol} \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x^+} - K_{liq} \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x^-}. \quad (2.24)$$

Per quanto detto precedentemente, in questo lavoro di tesi, si utilizzerà essenzialmente la 2.22 nella forma discretizzata che introdurremo nel Cap.4.

2.7 Transizioni di fase liquido-gas

Supponiamo che l'energia fornita dall'impulso laser sia tale da consentire la fusione di parte del campione. A questo punto parte degli atomi appartenenti alla fase liquida avranno un'energia cinetica (ed inoltre $v_x > 0$) tale da consentire loro il superamento della barriera di potenziale alla superficie e quindi l'allontanamento dal campione⁴.

L'equazione che governa la recessione della superficie può essere ricavata ricalcando il procedimento utilizzato per la 2.22:

$$\rho H_{vap}(T) v_e = K_{liq} \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x^+} \quad (2.25)$$

con H_{vap} calore latente di evaporazione

e deve risultare compatibile con le restrizioni di carattere termodinamico che descrivono il tasso di evaporazione in funzione della temperatura.

Per ricavare questo tipo di restrizioni è possibile, in linea di principio, utilizzare diversi presupposti.

Se supponiamo che tutti gli atomi dello strato superficiale siano in equilibrio tra di loro con distribuzione delle velocità Maxwelliana, si potrebbe calcolare la frazione di atomi che posseggono un'energia cinetica tale da consentire il superamento della barriera di potenziale alla superficie e una velocità con componente diretta verso la superficie stessa. Poi, supponendo lo spessore da percorrere per uscire dal solido pari ad uno strato atomico, si potrebbe calcolare il numero di atomi per unità di tempo che escono dalla superficie e, in base a questo, stimare il tasso di evaporazione. Questa strada è tuttavia molto complicata e nel contempo di risultato incerto.

È preferibile, perciò, calcolare la velocità di evaporazione sulla base di considerazioni sul tasso di evaporazione e di ricondensazione in condizioni di equilibrio tra la fase liquida e la fase gassosa.

È chiaro infatti che, se siamo in presenza di un liquido in equilibrio con il corrispondente vapore, allora il numero delle particelle per unità di tempo che lasciano

⁴A rigore questo è possibile anche per atomi appartenenti alla fase solida (*sublimazione*) ma l'entità del fenomeno è irrilevante.

la superficie deve essere pari al numero di particelle che, invece, ricondensano sulla superficie stessa.

Supponiamo che il vapore abbia pressione $P(T)$ e cerchiamo di calcolare il numero di particelle per unità di tempo e di superficie che colpiscono il campione.

Se ρ_N è la densità numerica delle particelle allora, per simmetria, la densità numerica delle particelle aventi una velocità tale da formare con la normale alla superficie un angolo θ dovrà essere $\rho_\theta = \frac{\rho_N}{\pi}$. Di queste solo la metà avranno direzione entrante rispetto alla superficie. Il numero medio delle particelle che colpiscono la superficie stessa sarà quindi :

$$\frac{\rho_\theta}{2} v_m t S \cos \theta$$

con v_m velocità media che, per una distribuzione Maxwelliana, risulta essere:

$$v_m = \sqrt{\frac{8 K T}{\pi m}}.$$

A seguito delle collisioni con la superficie le particelle subiranno una variazione della quantità di moto pari a:

$$\rho_\theta v_m t S \cos \theta q_\theta$$

con $q_\theta = m v_m \cos \theta$.

La variazione complessiva della quantità di moto di tutte le particelle, qualunque sia l'angolo che le velocità formano con la normale, è data da:

$$\frac{\rho_N}{\pi} v_m^2 t S m 2 \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^2 \theta d\theta = \frac{\rho_N v_m^2 t S m}{2}. \quad (2.26)$$

Calcolata nell'unità di tempo e di superficie questa uguaglianza fornisce il valore della pressione sulla parete, P .

Il numero complessivo di particelle incidenti sulla superficie per unità di tempo e di area sarà:

$$n = \frac{\rho_N}{2\pi} v_m 2 \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos \theta d\theta \quad (2.27)$$

ovvero

$$n = \frac{\rho_N v_m}{\pi}. \quad (2.28)$$

Dalla 2.26 e dalla 2.28 otteniamo per la pressione la seguente espressione:

$$P = n \sqrt{2 \pi K T m} \quad (2.29)$$

e quindi

$$n = \frac{P}{\sqrt{2 \pi K T m}}. \quad (2.30)$$

Introduciamo ora un coefficiente che tiene conto della frazione di particelle che rimangono nel campione, il cosiddetto *coefficiente di sticking*, C_S :

$$C_S = 1 - R_S$$

con R_S frazione di particelle riflesse dalla superficie.

Il coefficiente C_S dipenderà, in generale, da molte variabili quali la temperatura del campione, il tipo di atomi che compongono la superficie e così via.

Poichè è piuttosto complessa la costruzione di un modello che ci permetta il calcolo di C_S al variare delle condizioni alla superficie, nella formulazione che seguiremo considereremo questo coefficiente come un parametro libero il cui valore si discosterà di poco dall'unità.

Tenendo conto della riflessione delle particelle la 2.30 diventa:

$$n_a = \frac{P}{\sqrt{2 \pi K T m}} C_S \quad (2.31)$$

con n_a numero di particelle che ricondensano per unità di tempo e di superficie. Come abbiamo detto precedentemente, all'equilibrio, n_a sarà anche il numero di particelle che evaporano per unità di tempo e di superficie.

Ma n_a è dato anche da :

$$n_a = v_e \frac{\rho}{m} \quad (2.32)$$

e quindi dalla 2.31:

$$v_e = \frac{P}{\rho \sqrt{\frac{2 \pi K T}{m}}} C_S. \quad (2.33)$$

2.7.1 Calcolo della tensione di vapore

Per utilizzare la 2.33 ci serve un metodo che ci consenta di calcolare la tensione di vapore, P , in funzione della temperatura. Per fare questo abbiamo

analizzato due possibili approcci.

Un primo metodo consiste nell'eguagliare l'espressione analitica (ottenuta sulla base della statistica di insiemi grancanonici) del potenziale chimico del gas e del liquido.

In prima approssimazione si trova la seguente espressione:

$$\text{Log}P = AT^{-1} + B \text{Log}T + CT + D \quad (2.34)$$

dove A , B , C e D si ricavano sperimentalmente.

Se la pressione è misurata in mmHg , nel caso dell'alluminio si ottengono i seguenti valori [20]:

$$A = -16380$$

$$B = -1$$

$$C = 0$$

$$D = 12.32$$

e la velocità calcolata in base alla 2.33 e alla 2.34 è data dal grafico di Fig.2.7.

Un altro metodo per il calcolo di P è basato sull'equazione di Clausius-Clapeyron.

Se siamo lontani dal punto critico allora $v_{liq} \ll v_{gas}$, con v_{liq} e v_{gas} rispettivamente volume molecolare del liquido e del gas. In queste ipotesi la differenza tra i volumi molecolari che compare al denominatore della 2.20 è $v_{gas} - v_{liq} \simeq v_{gas}$.

Utilizzando l'equazione dei gas perfetti possiamo scrivere:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta q(T)}{KT^2} P \quad (2.35)$$

con K costante di Boltzmann

che integrata da il valore della pressione in funzione della temperatura:

$$\int_{T_0}^T \frac{1}{P} \frac{dP}{d\xi} d\xi = \int_{T_0}^T \frac{\Delta q(\xi)}{K \xi^2} d\xi. \quad (2.36)$$

In particolare, se per l'intervallo di integrazione considerato possiamo ragionevolmente supporre $\Delta q(T) \simeq \Delta q(T_0)$, otteniamo:

$$P = P_0 e^{\frac{\Delta q(T_0)}{K} \left(-\frac{1}{T} + \frac{1}{T_0}\right)}. \quad (2.37)$$

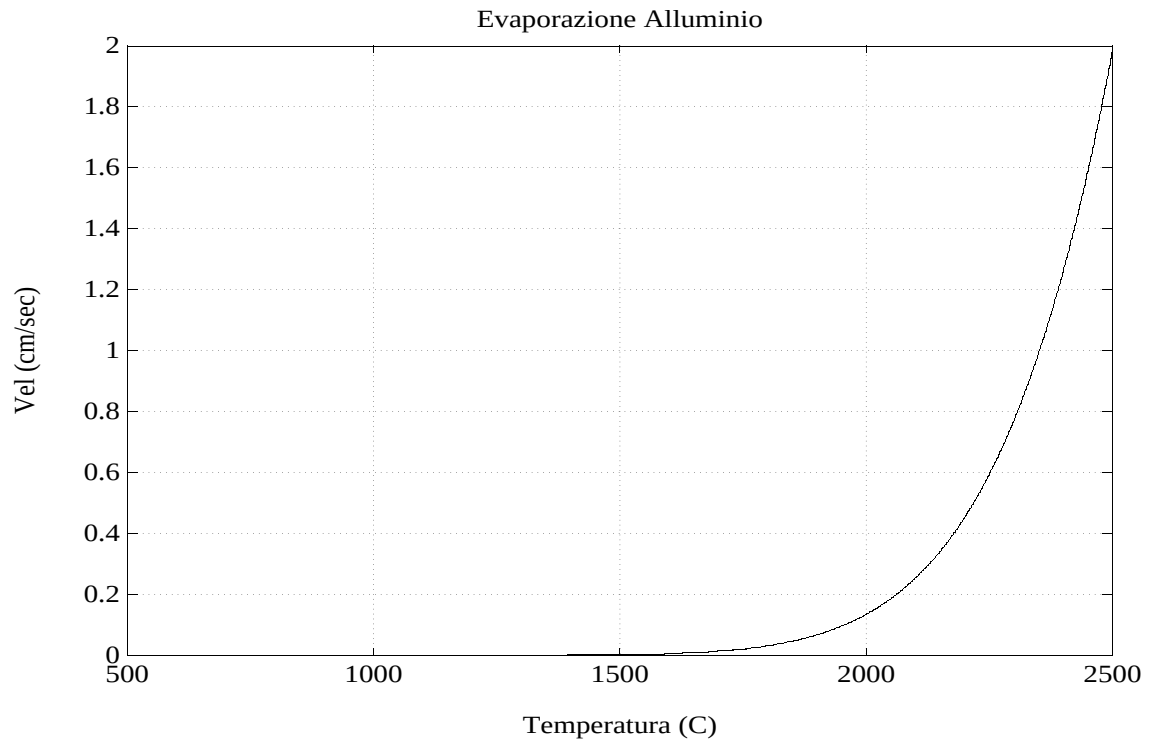


Figura 2.7: Velocità di evaporazione dell'alluminio in funzione della temperatura. I valori sono stati ricavati sulla base di una tensione di vapore stimata dall'uguaglianza del potenziale chimico tra la fase liquida e quella gassosa in condizioni di equilibrio.

Prendendo $P_0 = 1 \text{ atm}$ e quindi T_0 pari alla temperatura di ebollizione della sostanza considerata, T_e , dalla 2.33 per la velocità di evaporazione otteniamo (nel caso dell'alluminio) i valori riportati in Fig.2.8. Come si può notare la differenza tra i valori delle velocità riportati in Fig.2.7 e in Fig.2.8 è minima ed è osservabile solo per temperature elevate.

Poichè la 2.37 è stata ricavata proprio facendo uno sviluppo di $\Delta q(T)$ attorno a $T = T_e$, è plausibile aspettarsi che i valori riportati in questo intervallo di temperature siano quelli che più si avvicinano ai valori reali. Per questo motivo, per il calcolo della pressione, abbiamo scelto proprio la 2.37.

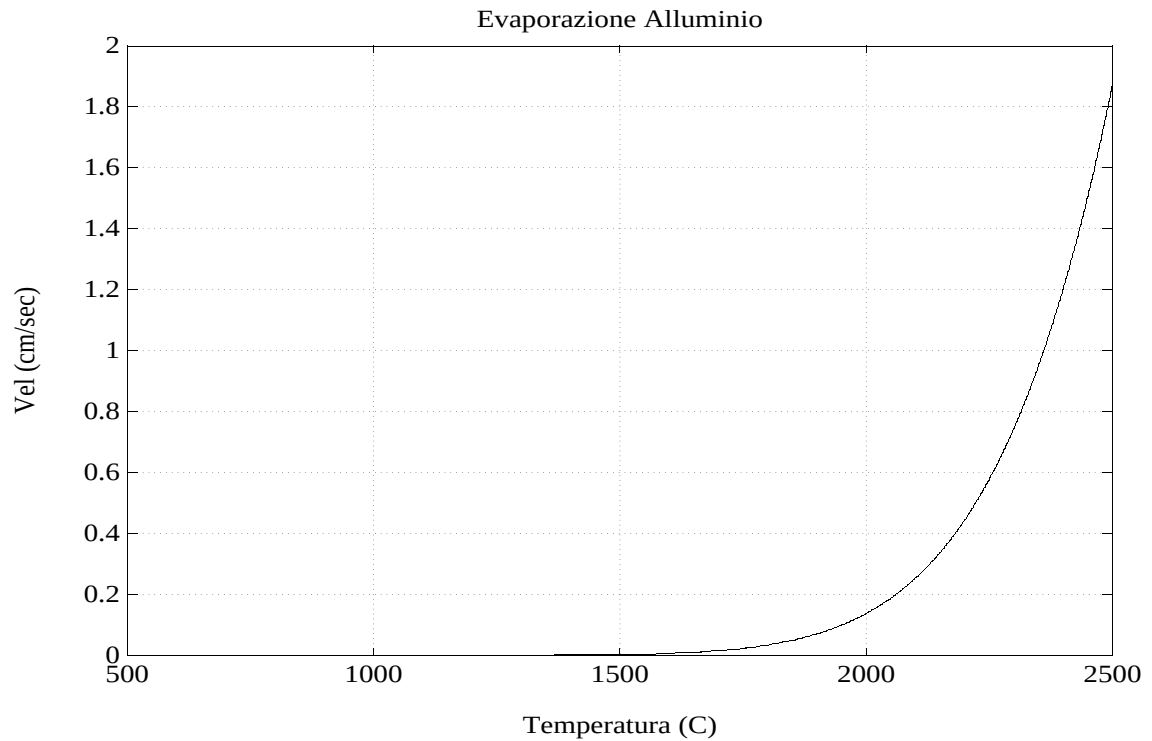


Figura 2.8: Velocità di evaporazione dell'alluminio in funzione della temperatura. I valori sono stati ricavati sulla base di una tensione di vapore stimata dall'equazione di Clausius-Clapeyron.

2.8 Condizioni di non equilibrio

L'equazione 2.33 è stata ricavata facendo l'ipotesi che la fase liquida fosse in equilibrio con la fase gassosa. Tuttavia, nel riscaldamento con impulsi laser, la temperatura del liquido aumenta velocemente e il gas che viene rilasciato dal campione è libero di espandersi in uno spazio semiinfinito. In questa condizione è lecito chiedersi se sia ancora possibile utilizzare la 2.33 o se sia, invece, necessario apportarvi qualche modifica.

In un lavoro di Martynyuk [21] sul riscaldamento veloce di un metallo attraversato da una scarica elettrica si evidenzia (vedi Fig.2.9) la possibilità di un notevole surriscaldamento della fase liquida (*liquido metastabile*). Come conseguenza di questo fatto la pressione del vapore emesso dalla superficie è più bassa

Figura 2.9: Possibilità di formazione di liquido surriscaldato (linea tratteggiata) in metalli attraversati da scariche elettriche. La curva binodale è segnata con (o) e quella spinodale è indicata con il numero 2.

e corrisponde circa alla metà del valore assunto sulla linea di equilibrio liquido-gas (*binodale*). Non è chiaro, però, quale sia in questo caso l'espressione da sostituire alla 2.33.

Ecco quindi che nel nostro lavoro faremo l'ipotesi che durante l'evaporazione non si creino liquidi metastabili e che sia ancora possibile applicare la 2.33. Tuttavia, per tenere conto di alcuni risultati, citati in un lavoro di Batanov e altri [17] che mostrano l'esistenza di un flusso di ritorno stimato (per i metalli) approssimativamente del 18% rispetto al flusso che evapora dalla superficie, sarà necessario riscrivere la velocità di recessione del fronte liquido-gas nella forma:

$$v_e = \frac{P}{\rho \sqrt{\frac{2\pi K T}{m}}} C_S C_{bs} \quad (2.38)$$

con $C_{bs} \simeq 0.82$.

2.9 Ebollizione o evaporazione semplice ?

Quando riscaldiamo lentamente un liquido la cui superficie è a contatto con un gas alla pressione P_g , l'evaporazione procede secondo la 2.33 fino a quando la temperatura, T , del liquido non raggiunge un valore tale che la tensione di vapore corrispondente uguaglia la pressione esterna. A questo punto all'interno del liquido

possono formarsi delle bolle (*nucleazione*) che, possedendo un peso specifico minore del liquido stesso, risalgono in superficie dove esplodono (*ebollizione*). Durante l'ebollizione la temperatura del liquido rimane costante.

L'intero processo di formazione e di espulsione della bolla richiede un tempo finito. È chiaro che se la velocità di recessione della superficie è elevata allora il fronte di evaporazione può raggiungere la zona di formazione della bolla prima che questa abbia assunto dimensioni apprezzabili. Allo stesso modo se l'energia viene depositata nel liquido molto velocemente allora è possibile che la formazione delle bolle non avvenga a T corrispondente a P_g ma ad una temperatura anche notevolmente più elevata (surriscaldamento del liquido oltre il punto di ebollizione). In particolare è possibile che il campione superi la temperatura critica o comunque il limite del surriscaldamento della fase liquida, rappresentato nel piano P - T dalla *curva spinodale*, e si trasformi istantaneamente in gas.

Il lavoro minimo richiesto per la formazione di una bolla di raggio r è stimato [22] pari a:

$$E_{min} = -(\mu_l - \mu_v) \frac{4}{3} \pi r^3 n + 4 \pi r^2 \sigma_s \quad (2.39)$$

dove μ_l , μ_v sono i potenziali chimici rispettivamente della fase liquida e della fase gassosa, n è la densità numerica delle particelle e σ_s la tensione superficiale.

Il massimo della 2.39 fornisce il raggio della cosiddetta *bolla critica*.

Per un processo di ebollizione stazionario il tasso di formazione delle bolle è dato da:

$$J_B = n_0 B e^{\frac{-E_{min}}{kT}} \quad (2.40)$$

con n_0 densità numerica delle particelle nello stato metastabile dal quale ha origine la bolla.

B è un fattore delle dimensioni dei sec^{-1} che, per essere stimato, richiede la soluzione dell'equazione che descrive la cinetica del processo di ebollizione. Tipicamente per i dielettrici liquidi $B \simeq 10^{-10} \text{ sec}^{-1}$.

La transizione da uno stato nel quale non si ha ebollizione ad un regime di ebollizione stazionaria richiede un tempo caratteristico, τ_s , stimato per i dielettrici liquidi in 10^{-9} - 10^{-8} sec e per i metalli fusi in 10^{-13} - 10^{-11} sec .

Se il tempo necessario per il riscaldamento del liquido è più piccolo di τ_s non si ha ebollizione.

L'instaurarsi o meno di un regime di ebollizione in campioni irraggiati con laser è tuttora oggetto di studi. Sulla base dei valori di τ_s forniti per i metalli si potrebbe però concludere che, almeno nel regime dei *psec*, non si dovrebbe assistere alla formazione di bolle.

Per quanto riguarda il regime dei nanosecondi le conclusioni non sono altrettanto ovvie e necessitano di ulteriori approfondimenti.