

**ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ МЕТАЛЛОВ И ПОЛИМЕРОВ
ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ИМПУЛЬСАМИ ИНФРАКРАСНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ:
ВЛИЯНИЕ НАЧАЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБРАЗЦА ***

В работе выполнен сравнительный анализ импульсной лазерной абляции полимеров и металлов. На основе тепловой модели с подвижной границей «пар – поверхность мишени» проведено численное моделирование абляции полиметилметакрилата и меди наносекундными импульсами CO₂ лазера (длина волны 10,6 мкм) при разных начальных температурах облучаемых образцов. Сделаны выводы о различиях в динамике нагрева и абляции полимерных и металлических материалов, значениях подповерхностных перегревов и влиянии начальной температуры облучаемого образца на процесс испарения и глубину абляции.

Ключевые слова: лазерная абляция, CO₂ лазер, численное моделирование, тепловая модель, полимер, полиметилметакрилат, ПММА, медь, скорость испарения, глубина абляции, подповерхностный перегрев.

Введение

В последние годы импульсная лазерная абляция (ИЛА) различных материалов привлекает все больший интерес как с точки зрения фундаментальных исследований процессов в веществе в экстремальных условиях сверхбыстрого подвода энергии (развитие неравновесной термодинамики, изучение критических явлений в сверхбыстрых процессах, лабораторное моделирование процессов в звездных атмосферах при вспышках новых и сверхновых звезд [1–5]), так и с целью применения в различных технологиях, таких как синтез новых наноматериалов, напыление тонких пленок сложных соединений, обработка и очистка поверхностей, хранение информации и многих других [1; 6; 7]. Большое внимание уделяется лазерной абляции полимерных материалов, используемых в качестве матриц в технике MALDI (Matrix-Assisted Laser Desorption /

Ionization), позволяющей перевести большие биологические структуры, такие как ДНК и протеины, в паровую фазу для последующего масс-спектрометрического анализа [8; 9]. Далеко не полный перечень применений ИЛА полимерных материалов включает напыление тонких полимерных покрытий, создание лазерных двигателей малой тяги, производство микродеталей и миниатюрных линз [10–12].

Несмотря на то что процесс ИЛА металлов детально исследуется уже около полувека и его основные черты можно считать достаточно хорошо установленными [1], тем не менее существует ряд явлений, не нашедших до сих пор адекватного теоретического описания (например, механизм фазового взрыва [2; 3; 13]) либо объяснения (резкий пороговый переход к ультраглубоким кратерам при незначительном увеличении интенсивности лазерного импульса [14]). Кроме того следует отметить, что за-

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 09-08-00880) и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (госконтракт № 02.740.11.0109).

Авторы выражают благодарность В. Г. Киселеву за данные по колебательному возбуждению молекул MMA и М. А. Шулепову за предоставление экспериментальных данных и полезные обсуждения.

частую облучение металлов в измененных условиях приводит к открытию новых эффектов, например формирование наноструй на поверхностях тонких металлических пленок [15] и структур в виде микробашен при облучении жидких металлов [16]. Импульсная лазерная абляция полимеров теоретически изучена пока весьма слабо. Существующие модели [17; 18] основаны на широко известной тепловой модели с подвижной границей «пар – мишень», которая обычно используется для анализа взаимодействия лазерного излучения как с металлами [19–21]. В случае лазерной абляции ультрафиолетовым излучением модель учитывает фотохимические механизмы распада мономеров полимера на молекулярные фрагменты [22; 23].

В данной работе поставлена цель сравнительного анализа ИЛА полимеров и металлов для выявления принципиальных различий в динамике процесса абляции разных классов веществ. В качестве изучаемых материалов выбраны полиметилметакрилат (ПММА) и медь, которые широко используются в исследованиях и технологических применениях ИЛА. Выполнено численное моделирование абляции ПММА и меди импульсами CO_2 лазера (длина волны 10,6 мкм) при разных начальных температурах облучаемых образцов. Полученные в работе результаты могут быть использованы в качестве исходных данных при моделировании динамики расширения продуктов лазерной абляции в вакууме или газовом окружении [24]. Следует подчеркнуть, что, несмотря на широкое использование ПММА в различных лазерных технологиях, лишь в немногих работах предпринимались попытки моделирования процесса абляции этого материала. Можно упомянуть лишь качественное описание формирования волокон [25], аналитическую модель абляции ПММА излучением в УФ диапазоне длин волн [26] и модель лазерного свеллинга в режимах ниже порога абляции [27]. Видимо, впервые детальное исследование динамики лазерного нагрева и абляции образцов ПММА в ИК диапазоне длин волн предпринято в [24] и развивается далее в данной работе.

Основные положения модели

Тепловой механизм лазерной абляции описывается в рамках одномерного неста-

ционарного уравнения теплопроводности в системе координат, связанной с движущимся фронтом испарения [20; 21]:

$$\begin{aligned} c_p(T)\rho\left(\frac{\partial T}{\partial t} - U(t)\frac{\partial T}{\partial x}\right) = \\ = \frac{\partial}{\partial x}\lambda(T)\frac{\partial T}{\partial x} + \\ + (1-R)\alpha I(t)\exp(-\alpha x). \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь $T = T(x, t)$ – температура облучаемого образца; $U(t)$ – скорость фронта испарения (абляции), зависящая от температуры поверхности и, следовательно, от времени; $I(t)$ – интенсивность лазерного импульса; α и R – коэффициенты поглощения и отражения облучаемого образца; ρ – его плотность; $\lambda(T)$ и $c_p(T)$ – коэффициенты теплопроводности и теплоемкости материала соответственно, в общем случае зависящие от температуры. Одномерный подход оправдан тем фактом, что в экспериментальных условиях, моделируемых в данной работе, размер пятна облучения значительно превышает глубину прогрева материала за времена модельного рассмотрения (как будет показано ниже, при типичном размере пятна облучения CO_2 лазера в несколько миллиметров глубина прогрева составляет не более нескольких сотен микрометров для ПММА и нескольких десятков микрометров для меди).

На облучаемой границе образца ставятся следующие условия, описывающие охлаждение поверхности вследствие испарения со скоростью $U(t)$ [1; 20; 21; 24]:

для полимера

$$\begin{aligned} \lambda \frac{\partial T}{\partial x} = \rho \cdot U(t) \times \\ \times \left[E_{\text{act}} - \int_{T_0}^{T_x} c_p(T_x) - c_{\text{gas}}(T_x) dT_x \right]; \end{aligned} \quad (2a)$$

для металла

$$\lambda \frac{\partial T}{\partial x} = \rho U(t)L. \quad (2b)$$

В процессе моделирования глубина расчетной области увеличивалась при подходе тепловой волны к дальней границе таким образом, чтобы на дальней границе температура образца оставалась неизменной и равной начальной температуре:

$$T_{x \rightarrow \infty} = T_0. \quad (2в)$$

В выражениях (2а–2в) E_{act} – энергия активации процесса деполимеризации; L – энтальпия испарения; $c_{\text{gas}}(T)$ – теплоемкость

газовой фазы, состоящей из молекул метилметакрилата (ММА); T_0 – начальная температура. Зависимость теплоемкости продуктов абляции полимера вычисляется согласно распределению Больцмана:

$$c_{\text{gas}}(T) = 4R_{\text{gas}} + R_{\text{gas}} \sum_{i=1}^{39} \left(\frac{T_i}{T} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{T_i}{T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{T_i}{T}\right) - 1\right)^2},$$

где T_i – колебательные температуры различных мод ММА; R_{gas} – универсальная газовая постоянная. Молекула метилметакрилата $C_5H_8O_2$ состоит из $N = 15$ атомов и соответственно имеет $3N - 6 = 39$ колебательных частот, энергии которых вычислены по методу *B3LYP/6-311G(d, p)* теории функционала плотности с использованием программного пакета «Gaussian 03» [24].

В полимерных материалах процесс плавления (размягчения) представляет собой фазовый переход второго рода, что не требует затрат теплоты на плавление. В случае металлических образцов для описания процесса плавления уравнение (1) приводилось к виду

$$c_p(T)\rho + L\delta(T - T_m) \left(\frac{\partial T}{\partial t} - U(t) \frac{\partial T}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \lambda(T) \frac{\partial T}{\partial x} + (1 - R)\alpha I(t) \exp(-\alpha x). \quad (3)$$

Член $L\delta(T - T_m)$ (T_m – температура плавления) позволяет выполнять сквозные расчеты через границу «расплав – твердое тело» [28]. δ -функция аппроксимируется следующим образом:

$$\delta(T - T_m, \Delta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Delta} \exp\left[-\frac{(T - T_m)^2}{2\Delta^2}\right],$$

где Δ может варьироваться в диапазоне от нескольких единиц до нескольких десятков градусов в зависимости от формирующихся градиентов температуры (область определения δ -функции должна быть более 3 расчетных точек). Количество испаренного материала характеризуется глубиной испарения Z_{abl} , рассчитываемой разностным интегрированием скорости испарения по времени

$$Z_{\text{abl}} = \sum_t U(t) dt,$$

где dt – шаг по времени.

Таким образом, численное решение уравнений (1) и (3) с граничными условиями

(2) позволяет исследовать динамику распределения температуры вглубь облучаемого образца, поверхность которого движется со скоростью фронта испарения $U(t)$. Для случая полимерных материалов величина $U(t)$ определяется с учетом химической природы процесса деполимеризации и имеет Аррениусовскую зависимость от температуры поверхности T_s [23]:

$$U(T_s) = v_0 \exp(-E_{\text{act}} / R_{\text{gas}} T_s) \quad (4)$$

Для металлов скорость испарения описывается на основе уравнения Герца - Кнудсена, в котором давление над поверхностью определяется уравнением Клапейрона – Клаузиуса:

$$U(T_s) = 0,82 \frac{P_b}{\rho} \left(\frac{m}{2\pi k T_s} \right)^{1/2} \exp\left[\frac{L}{k} \left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_s} \right) \right],$$

где P_b и T_b – давление и температура насыщения, являющиеся нормировочными параметрами. Данные по предэкспоненциальному множителю и энергии активации в уравнении (4) существенно зависят от течения процесса полимеризации при изготовлении образца [29; 30]. В литературе имеется довольно большой разброс значений этих параметров. При тепловой цепочечной дегградации ПММА энергия активации имеет порядок 100 кДж/моль [17]. Для численного моделирования нами были выбраны величины из имеющегося диапазона, которые хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными. Следует отметить, что изменение параметров уравнения (4) не влияет на качественное различие абляции ПММА и меди, что является целью данного исследования. Свойства ПММА и меди, используемые в расчетах, приведены в табл. 1, 2. Все расчеты выполнены для случая облучения мишеней CO_2 лазером на длине волны 10,6 мкм.

Обсуждение результатов

Диапазон начальных температур для моделирования был выбран, основываясь на экспериментах, проведенных в Лаборатории оптических излучений Института сильноточной электроники СО РАН, Томск¹. Расчеты выполнены для трех начальных темпе-

¹ Частное сообщение М. А. Шулепова.

Таблица 1

Свойства ПММА, используемые при моделировании

Обозначение	Показатель	Численное значение	Источник
ρ	Плотность (при 20 °С), кг/м ³	1 190	[31]
E_{act}	Энергия активации, Дж/моль	$9,5 \times 10^4$	[17]
v_0	Предэкспоненциальный фактор, м/с	10^7	
α	Коэффициент поглощения, м ⁻¹	53 690	[32]
R	Коэффициент отражения	0,044 *	[33]
$c_p(T)$	Теплоемкость, Дж/(кг·К)	$1,84 \times 10^3 + 2,38(T - T_0)$	[31]
$\lambda(T)$	Теплопроводность, Вт/(м·К)	$0,193 + 2,5 \times 10^{-4}(T - T_0)$	[31]

* Коэффициент отражения рассчитан на основе данных по оптическим свойствам ПММА [33] для видимого и ближнего инфракрасного диапазонов длин волн. Данные по показателю преломления экстраполированы с помощью зависимости $(1,478 + 4,68/\lambda^2)$, где длина волны λ измеряется в мкм. Ввиду малого коэффициента поглощения коэффициент отражения рассчитан как $R = n - 1^2 / n + 1^2$.

Таблица 2

Свойства меди, используемые при моделировании

Обозначение	Показатель	Численное значение	Источник
m	Масса атома, кг	$1,055 \times 10^{-25}$	[34]
ρ	Плотность, кг/м ³	8 960	[34]
λ	Теплопроводность в твердом состоянии, Вт/(м·К)	380	[35]
λ	Теплопроводность расплава, Вт/(м·К)	170	[35]
c_p	Теплоемкость в твердом состоянии, Дж/(кг·К)	420	[35]
c_p	Теплоемкость расплава, Дж/(кг·К)	494	[35]
T_{melt}	Температура плавления, К	1 358	[34]
T_{vap}	Температура испарения, К	2 836	[34]
L_{melt}	Удельная теплота (энтальпия) плавления, Дж/кг	$2,047 \times 10^5$	[34]
L	Удельная теплота (энтальпия) испарения, Дж/кг	$4,793 \times 10^6$	[34]
R	Коэффициент отражения	0,7284 *	
α	Коэффициент поглощения, м ⁻¹	$7,461 \times 10^7$	[36]

* Частное сообщение М. А. Шулепова.

ратур образцов – 77, 300 и 407 К. Для приведенных ниже результатов плотность энергии лазерного излучения F_0 в случае абляции ПММА равна $4,3 \text{ Дж/см}^2$, а для медных образцов – 37 Дж/см^2 .

Экспериментальная форма импульса CO_2 лазера² приведена на рис. 1 и характеризуется коротким пиком с длительностью $\sim 0,1 \text{ мкс}$ с продолжительным последующим всплеском интенсивности с максимумом при $\sim 0,12 \text{ мкс}$ относительно начала импульса. В численных расчетах лазерный импульс описывался несколькими отрезками гауссовых зависимостей, максимально точно соответствующими форме экспериментального импульса (см. рис. 1) без высокочастотных модуляций. Ниже приведены результаты численных исследований влияния начальной температуры образца ПММА на динамику абляции при воздействии импульсом CO_2 лазера и сравнение с данными по испарению медных мишеней.

На рис. 2 представлена эволюция во времени температуры облучаемой поверхности ПММА (а) и максимальной температуры образца (б) при различных начальных температурах.

Виден значительный перегрев полимерного материала в глубине образца относительно температуры поверхности. Наблюдаемый перегрев является следствием развитого поверхностного испарения (деградации), вызывающего остывание поверхностного слоя материала, и достаточно низкой теплопроводности, в результате чего поглощенная в глубине мишени лазерная энергия не успевает сгладить формирующийся у поверхности градиент температуры (см. уравнение (2a)). Это приводит к важному последствию – длительному времени остывания полимера и, следовательно, длительному процессу абляции, значительно превышающему по времени длительность лазерного импульса. Из сравнения рис. 1 и 2 видно, что температура ПММА не успевает следовать форме импульса, как это обычно происходит с металлическими образцами, обладающими высокой теплопроводностью.

Для иллюстрации на рис. 3 приведена временная эволюция температуры поверхности меди при воздействии таким же

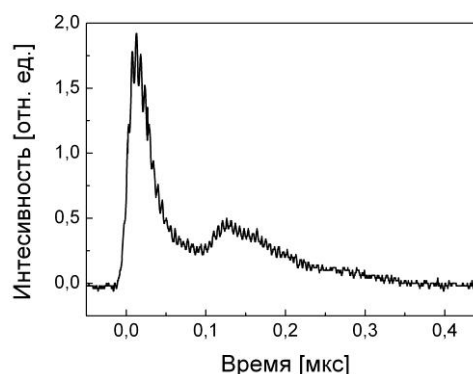


Рис. 1. Форма импульса CO_2 лазера

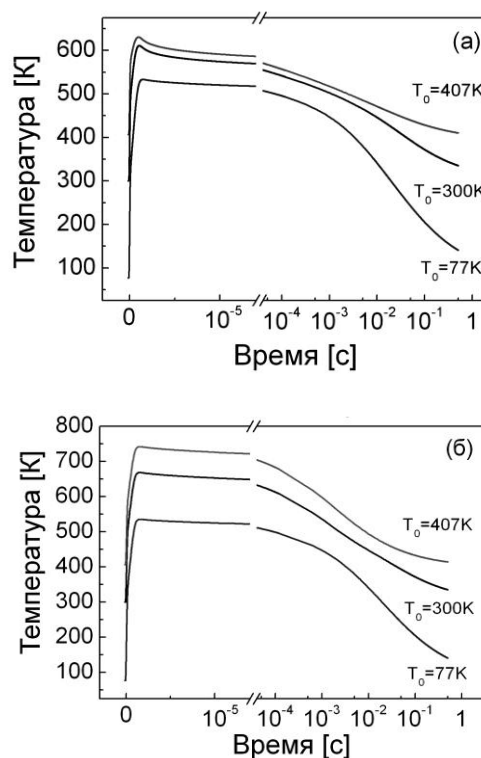


Рис. 2. Эволюция во времени температуры поверхности (а) и максимальной температуры образца ПММА (б) при различных начальных температурах. На оси времени до разрыва – линейная шкала, после разрыва – логарифмическая

лазерным импульсом, что и в случае ПММА. Заметим, что ввиду высокой отражающей способности и высокой температуры кипения для абляции меди необходима значительно более высокая плотность энергии лазерного импульса. Другой отличительной чертой лазерной абляции металлов является отсутствие заметного перегрева в глубине образца относительно температуры поверхности. В наших расчетах максималь-

² Частное сообщение М. А. Шулепова.

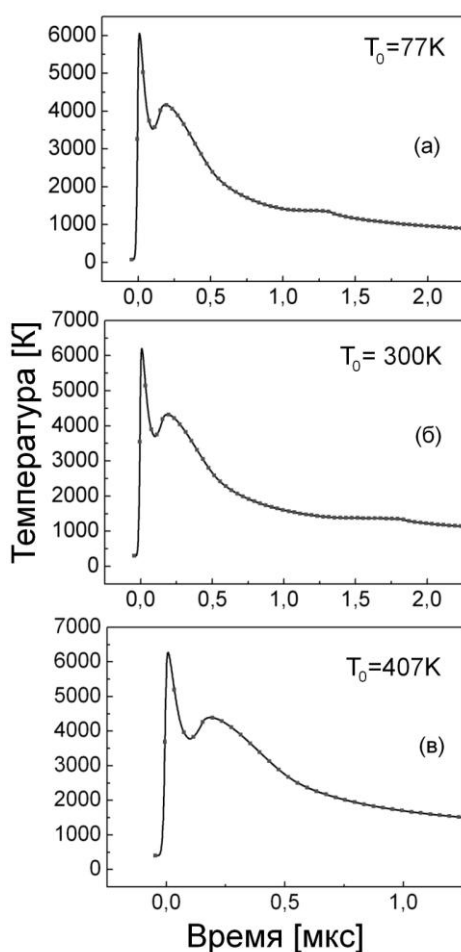


Рис. 3. Температура поверхности меди (сплошная кривая) и перегрев образца (точки) при различных T_0 и $F_0 = 37 \text{ Дж/см}^2$

но достижимая температура образца меди T_{\max} превышает T_s лишь на несколько градусов (приведена точками).

На рис. 4 представлены профили температуры $T(x)$ в глубину образцов ПММА для различных начальных температур T_0 в различные моменты времени t . Распределения температуры на рис. 4, а соответствуют моменту окончания действия лазерного импульса. Для образца с начальной температурой 77 К характерно отсутствие сдвига максимума температуры от поверхности вглубь материала (перегрев относительно поверхности). Как будет показано ниже, испарение этого образца слишком мало, что обуславливает незначительные затраты энергии на унос материала с поверхности. Образцы с начальными температурами 300 и 407 К к концу лазерного импульса испаряются гораздо более интенсивно, о чем свидетельствует наличие температурного градиента

между облучаемой поверхностью и внутренним слоем (перегрев в глубине образца). Проникновение теплового возмущения вглубь мишени для всех трех образцов составляет $\sim 100\text{-}150 \text{ мкм}$.

На рис. 4, б представлены те же зависимости на момент времени $t = 1,12 \text{ мс}$ от начала воздействия лазерного импульса. Испарение образцов с температурами 77 и 300 К к этому моменту уже заканчивается, а образец с $T_0 = 407 \text{ К}$ продолжает испаряться. Вследствие активного испарения «подповерхностный» перегрев этого образца еще значителен. На рис. 4, в представлены распределения $T(x)$ на стадии, когда испарение уже практически закончилось у всех образцов и происходит процесс отвода тепла в глубину мишени ($t = 0,254 \text{ с}$). Следует отметить, что у нагретого до 407 К образца слабое испарение все еще наблюдается в течение нескольких секунд.

В случае медных образцов (рис. 5) видно, что динамика температуры в трех рассматриваемых режимах, $T_0 = 77$ (а), 300 (б) и 407 К (в), идентична. Несмотря на различие в начальных условиях, материал быстро остывает с окончанием лазерного импульса, и перегрев внутри образца относительно поверхности незаметен, хотя и наблюдается активное испарение, как будет показано ниже. Надлом на кривых $T(x)$, наблюдаемый на всех графиках, соответствует достижению точки плавления (затвердевания). Слева от этой точки медь находится в жидком состоянии, справа – в твердом. Зависимости глубины зоны расплава от времени при различных начальных температурах представлены на рис. 6.

Видно, что процесс плавления и затвердевания гораздо более чувствителен к начальной температуре образца, чем максимально достижимая температура, что проявляется в заметной разнице максимальных значений глубины расплава и длительности существования жидкой фазы. Так, глубина плавления меди достигает 4,7 мкм для азотных температур, 5,6 мкм для комнатной температуры и $\sim 6 \text{ мкм}$ для образца, нагретого изначально до 407 К. Время существования жидкой фазы при начальной температуре 407 К почти вдвое превышает время существования расплава при $T_0 = 77 \text{ К}$.

Значительные различия в динамике испарения полимерного и металлического образцов иллюстрируются на рис. 7, где пред-

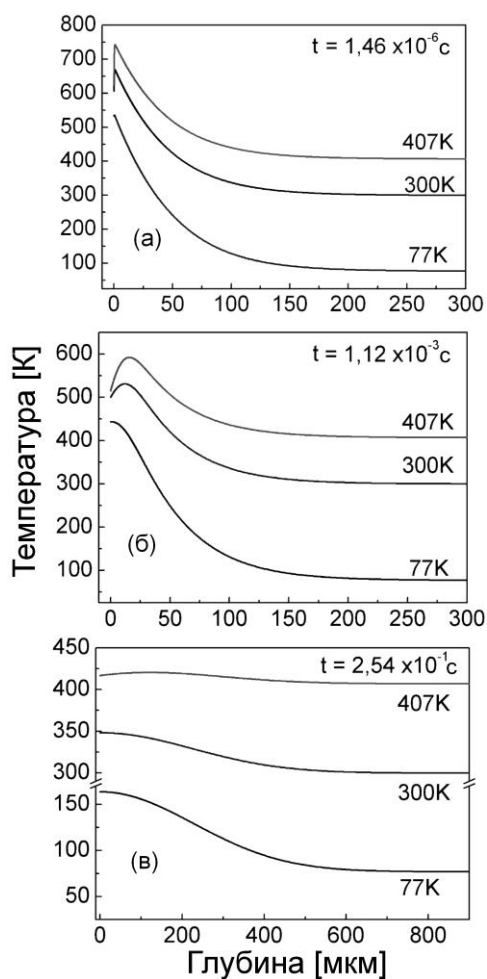


Рис. 4. Распределения температуры в глубину образцов ПММА при различных T_0

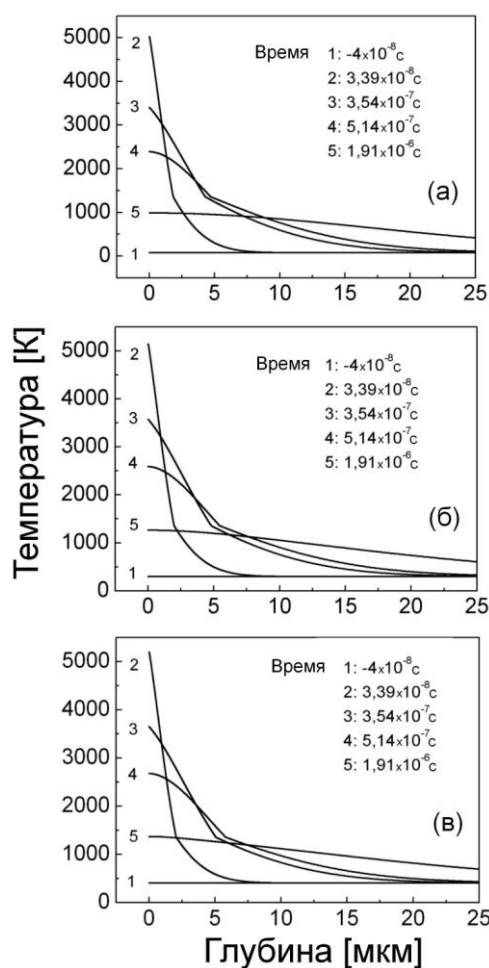


Рис. 5. Распределения температуры в глубину образцов меди при различных T_0

ставлены зависимости скорости абляции от времени.

Основная стадия испарения ПММА происходит уже после окончания лазерного импульса (рис. 7, а), при этом скорость абляции в пике не превышает 15 см/с. Это обуславливается в первую очередь относительно малой теплопроводностью и высокой теплоемкостью ПММА, что приводит к эффекту аккумуляции лазерной энергии в приповерхностном слое с последующей тепловой деградацией. Абляция же медного образца происходит, главным образом, в течение действия лазерного импульса: из рис. 7, б видно, что зависимость скорости испарения хорошо коррелирует с формой импульса CO_2 лазера (см. рис. 1). Максимальная скорость абляции меди в десятки раз превышает максимальную скорость абляции ПММА и составляет более 4 м/с.

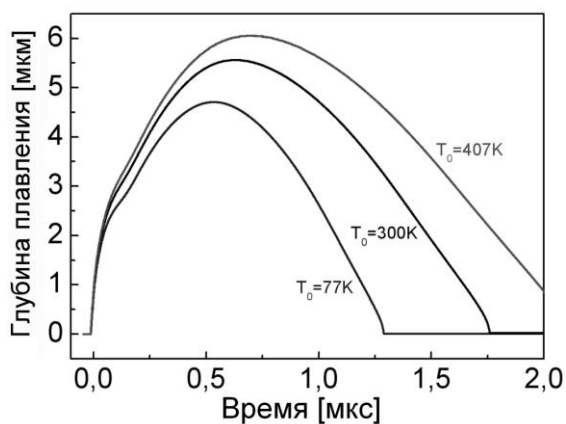


Рис. 6. Эволюция глубины расплава меди при различных T_0

Особо следует подчеркнуть, что в случае абляции ПММА начальная температура образца T_0 оказывает определяющее влияние на скорость испарения. Так, для $T_0 = 300$ и 407 К максимальные величины скорости испарения отличаются между собой примерно в 2 раза и более чем на порядок превышают максимум скорости испарения при $T_0 = 77$ К. Для меди картина противоположна: изменение начальной температуры в указанном диапазоне приводит лишь к относительно небольшому различию в динамике испарения. Однако конечная глубина испарения падает более чем на 20 % при уменьшении температуры образца с комнатной до азотной, как показано ниже.

На рис. 8 приведено поведение динамики испарения (глубины абляции) в зависимости

от времени. Для случая ПММА глубина абляции растет вплоть до времен $\sim 0,1$ с при начальных температурах 77 и 300 К (рис. 8, а). Как уже отмечалось, температура выше 400 К приводит к длительной тепловой деградации исследуемого полимера, и глубина абляции продолжает расти и на временах в несколько секунд, когда расчет заканчивался. На рис. 8 приведены также окончательные глубины испарения \bar{Z}_{abl} . В случае облучения медных образцов первый пик лазерного импульса провоцирует резкое увеличение глубины кратера до уровня порядка 100–120 нм, а во время спада интенсивности лазера испарение значительно замедляется (рис. 8, б). Однако воздействие хвостовой части импульса инициирует новый всплеск испарения, и кратер

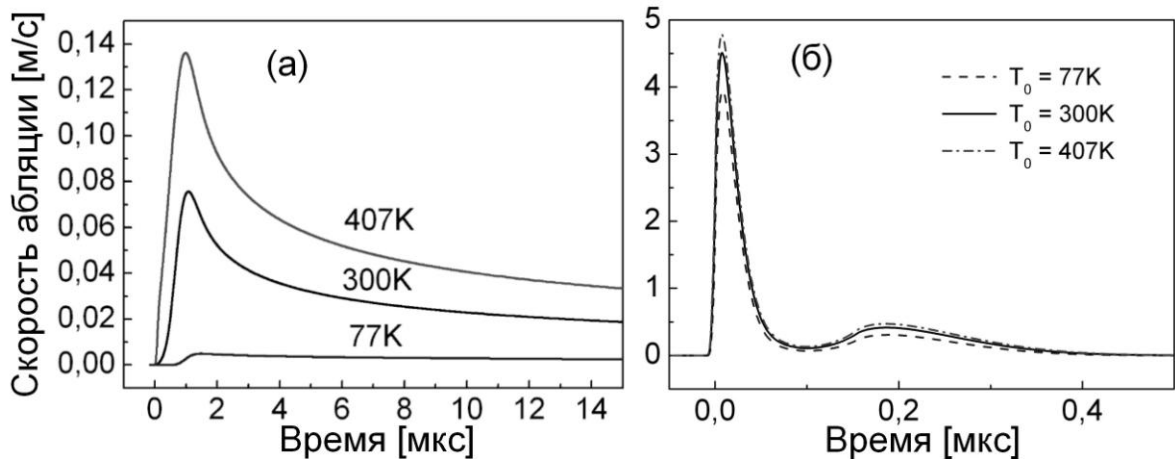


Рис. 7. Зависимость скорости абляции от времени для ПММА (а) и меди (б) при различных T_0

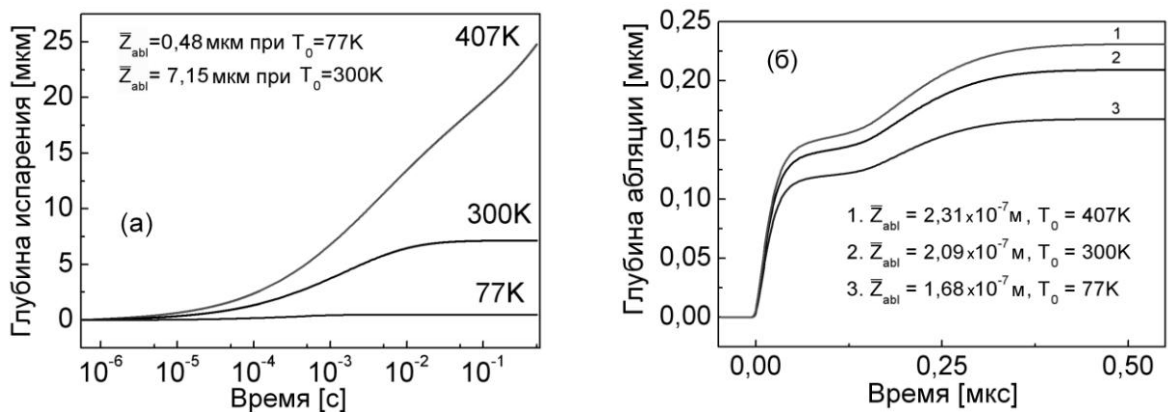


Рис. 8. Зависимость глубины абляции от времени для ПММА (а) и меди (б) при различных T_0

вновь углубляется до окончательных величин $\bar{Z}_{abl} = 168, 209$ и 231 нм для образцов с начальной температурой 77, 300 и 407 К соответственно. На временах $\sim 0,4$ мкс испарение меди прекращается полностью. Несмотря на гораздо большую скорость абляции меди, реализуемую в процессе облучения, по сравнению с образцами ПММА, глубина абляции медных образцов меньше, что является следствием резкого прекращения испарения по окончании лазерного импульса.

Заключение

Перечислим основные отличия импульсной лазерной абляции полимеров и металлов, исследованные в данной работе на примерах ПММА и меди. Абляция полимерных материалов продолжается длительное время после окончания лазерного импульса, в то время как металлические образцы прекращают испаряться по окончании подвода энергии лазерного излучения. Полимерные материалы испытывают значительные перегревы в глубине относительно температуры поверхности, тогда как перегрев металлических образцов не превышает нескольких градусов. Максимальные скорости поверхностной абляции меди в исследованных режимах в десятки раз превышают скорости абляции ПММА, однако в результате перечисленных особенностей глубина абляции полимера выше. Изменение начальной температуры медного образца практически не сказывается на динамике абляции меди, но влияет на глубину и длительность существования расплавленного слоя. Для полимеров начальная температура является существенным фактором, определяющим процесс лазерной абляции. Следует отметить еще одну важную особенность абляции ПММА – относительно низкую температуру, достигаемую в процессе облучения. В диапазоне температур 1 200–1 500 К ПММА теряет стабильность и распадается [37]. Температура паров MMA, являющихся основным продуктом лазерной абляции ПММА в ИК диапазоне длин волн, от нескольких сотен до 1 500 К не приводит к заметной ионизации молекул MMA с потенциалом ионизации $\sim 8,5$ эВ [38]. Однако в большинстве экспериментов при абляции ПММА в воздухе наблюдается формирова-

ние яркого плазменного облака [39]. Мы предполагаем, что формирование плазмы при абляции ПММА является следствием воспламенения продуктов абляции, что является предметом дальнейших исследований.

Список литературы

1. *Bäuerle D.* Laser Processing and Chemistry. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2000.
2. *Miotello A., Kelly R.* Laser-Induced Phase Explosion: New Physical Problems when a Condensed Phase Approaches the Thermodynamic Critical Temperature // *Appl. Phys. A.* 1999. Vol. 69. P. S69–S73.
3. *Bulgakova N. M., Bulgakov A. V., Bourakov I. M., Bulgakova N. A.* Pulsed Laser Ablation of Solids and Critical Phenomena // *Appl. Surf. Sci.* 2002. Vol. 197–198. P. 96–99.
4. *Pound M. W., Kane J. O., Ryutov D. D., Remington B. A. et al.* Pillars of Heaven // *Astrophysics and Space Science.* 2007. Vol. 307. P. 187–190.
5. *Фортвов В. Е.* Мощные ударные волны и экстремальные состояния вещества // *Успехи физ. наук.* 2007. Т. 177, № 4. С. 347–368.
6. *Meijer J., Du K., Gillner A., Hoffmann D., Kovalenko V. S. et al.* Laser Machining by Short and Ultrashort Pulses, State of the Art and New Opportunities in the Age of the Photons // *Annals of the CIRP.* 2002. Vol. 51. P. 531–550.
7. *Zoubir A., Shah L., Richardson K., Richardson M.* Practical Uses of Femtosecond Laser Micro-Materials Processing // *Appl. Phys. A.* 2003. Vol. 77. P. 311–315.
8. *Hillenkamp F., Karas M.* Matrix-Assisted Laser Desorption / Ionization, an Experience // *Intern. J. Mass Spectrom.* 2000. Vol. 200. P. 71–77.
9. *Knochenmuss R., Zenobi R.* MALDI Ionization: The Role of In-Plume Processes // *Chem. Rev.* 2003. Vol. 103. P. 441–452.
10. *Lippert T., Dickinson J. T.* Chemical and Spectroscopic Aspects of Polymer Ablation: Special Features and Novel Directions // *Chem. Rev.* 2003. Vol. 103. P. 453–485.
11. *Lippert T.* Laser Application of Polymers // *Adv. Polym. Sci.* 2004. Vol. 168. P. 51–246.

12. *Bityurin N.* Studies on Laser Ablation of Polymers // *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C.* 2005. Vol. 101. P. 216–247.
13. *Andreev S. N., Orlov S. V., Samokhin A. A.* Simulation of Pulsed-Laser-Induced Explosive Boiling // *Phys. Wave. Phenom.* 2007. Vol. 15. P. 67–80.
14. *Paul S., Kudryashov S. I., Lyon K., Allen S. D.* Nanosecond-Laser Plasma Assisted Ultradeep Microdrilling of Optically Opaque and Transparent Solids // *J. Appl. Phys.* 2007. Vol. 101. Paper 043106.
15. *Kuznetsov A. I., Koch J., Chichkov B. N.* Nanostructuring of Thin Gold Films by Femtosecond Lasers // *Appl. Phys. A.* 2009. Vol. 94. P. 221–230.
16. *Bulgakova N. M., Panchenko A. N., Tel'minov A. E., Shulepov M. A.* Formation of Microtower Structures on Nanosecond Laser Ablation of Liquid Metals // *Appl. Phys. A.* 2010. Vol. 98. P. 393–400.
17. *Dijkkamp D., Gozdz A. S., Venkatesan T., Wu X. D.* Evidence for the Thermal Nature of Laser-Induced Polymer Ablation // *Phys. Rev. Lett.* 1987. Vol. 58. P. 2142–2145.
18. *Burns F. C., Cain S. R.* The Effect of Pulse Repetition Rate on Laser Ablation of Polyimide and Polymethylmethacrylate-Based Polymers // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1996. Vol. 29. P. 1349–1355.
19. *Fähler S., Krebs H.-U.* Calculations and Experiments of Material Removal and Kinetic Energy during Pulsed Laser Ablation of Metals // *Appl. Surf. Sci.* 1996. Vol. 96–98. P. 61–65.
20. *Tokarev V. N., Lunney J. G., Marine W., Santis M.* Analytical Thermal Model of Ultraviolet Laser Ablation with Single-Photon Absorption in the Plume // *J. Appl. Phys.* 1995. Vol. 78. No. 2. P. 1241–1246.
21. *Булгаков А. В., Булгакова Н. М.* Тепловая модель импульсной лазерной абляции в условиях образования и нагрева плазмы, поглощающей излучение // *Квантовая электроника.* 1999. Т. 27, № 2. С. 154–158.
22. *Bityurin N.* UV Etching Accompanied by Modifications: Surface Etching // *Appl. Surf. Sci.* 1999. Vol. 138–139. P. 354–358.
23. *Arnold N., Bityurin N.* Model for Laser-Induced Thermal Degradation and Ablation of Polymers // *Appl. Phys. A.* 1999. Vol. 68. P. 615–625.
24. *Bulgakova N. M., Zakharov L. A., Onischuk A. A., Kiselev V. G. et al.* Thermal and Gasdynamic Analysis of Ablation of Poly(Methyl Methacrylate) by Pulsed IR Laser Irradiation under Conditions of Nanoparticle Formation // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2009. Vol. 42. Paper 065504 (16 p.).
25. *Usov D., Gruzdev V., Nitschke M., Stamm M. et al.* Three-Dimensional Analysis of Switching Mechanism of Mixed Polymer Brushes // *Macromolecules.* 2007. Vol. 40. P. 8774–8783.
26. *Tokarev V. N., Lopez J., Lazare S., Weisbuch F.* High-Aspect-Ratio Microdrilling of Polymers with UV Laser Ablation: Experiment with Analytical Model // *Appl. Phys. A.* 2003. Vol. 76. P. 385–396.
27. *Bityurin N.* Model for Laser Swelling of a Polymer Film // *Appl. Surf. Sci.* 2009. Vol. 222. P. 9851–9855.
28. *Bulgakova N. M., Bulgakov A. V., Babich L. P.* Energy Balance of Pulsed Laser Ablation: Thermal Model Revised // *Appl. Phys. A.* 2004. Vol. 79. P. 1323–1326.
29. *Burkey D. D., Gleason K. K.* Temperature Resolved Fourier Transform Infrared Study of Condensation Reactions and Porogen Decomposition in Hybrid Organosilicon-Porogen Films // *J. Vac. Sci. Technol.* 2004. Vol. 22. P. 61–70.
30. *Bounos G., Selimis A., Georgiou S., Rebolgar E. et al.* Dependence of Ultraviolet Nanosecond Laser Polymer Ablation on Polymer Molecular Weight: Poly(Methyl Methacrylate) at 248 nm // *J. Appl. Phys.* 2006. Vol. 100. Paper 114323 (9 p.).
31. *Nakamura Y., Kashiwagi T.* Effect of Sample Orientation on Nonpiloted Ignition of Thin Poly(Methyl Methacrylate) Sheet by a Laser. 1: Theoretical Prediction // *Combust. Flame.* 2005. Vol. 141. P. 149–169.
32. *Canestri F.* Optical Absorption Coefficient, Time of Thermal Relaxation, Time of Surface Threshold, and Time of Heat Incubation for PMMA Samples at the CO₂ Laser-Beam Wavelength of 10.6 Micrometers // *Photomedicine and Laser Surgery.* 2006. Vol. 24. P. 655–659.
33. *Nikolov I. D., Ivanov C. D.* Optical Plastic Refractive Measurements in the Visible and the Near-Infrared Regions // *Appl. Opt.* 2000. Vol. 39. P. 2067–2070.
34. *Физические величины: Справочник /* Под ред. И. С. Григорьевой, Е. З. Мейлиховой. М.: Энергоатомиздат, 1991.
35. *Bogaerts A., Chen Z., Gijbels R., Vertes A.* Laser Ablation for Analytical Sampling: What

Can We Learn from Modeling? // Spectrochem. Acta. Part B. 2003. Vol. 58. P. 1867–1893.

36. Золотарев В. М., Морозов В. Н., Смирнова Е. В. Оптические постоянные природных и технических сред. Л.: Химия, 1984.

37. Staliarov S. I., Westmoreland P. R., Nyden M. R., Forney G. P. A Reactive Molecular Dynamics Model of Thermal Decomposition in Polymers. I: Poly(Methyl Methacrylate) // Polymer. 2003. Vol. 44. P. 883–894.

38. Rocco M. L. M., Lopes M. C. A., Lucas C. A., Hollauer E. et al. Excitation of the

Methyl Methacrylate Molecule in the VUV Range by Angle-Resolved EELS // Chem. Phys. 1997. Vol. 223. P. 15–21.

39. Васильев С. В., Недолугов В. И. Динамика приповерхностных процессов при воздействии лазерного излучения на прозрачный диэлектрик // Квантовая электроника. 2007. Т. 37, № 11. С. 1047–1050.

Материал поступил в редколлегию 05.10.2009

L. A. Zakharov, N. M. Bulgakova

NUMERICAL MODELING OF LASER ABLATION OF POLYMERS AND METALS BY NANOSECOND PULSES OF INFRARED RADIATION

In the paper a comparative analysis has been carried out of pulsed laser ablation of polymers and metals. On the basis of a thermal model with the mobile boundary «vapor – target surface», numerical modeling of laser ablation of poly(methyl methacrylate) and copper by nanosecond CO₂ laser pulses (at wavelength of 10.6 nm) has been performed for different initial temperatures of the irradiated samples. Conclusions are drawn on differences in heating and ablation dynamics of polymer and metallic materials, values of subsurface superheating, and initial temperature effects on the vaporization process and ablation depth.

Keywords: laser ablation, CO₂ laser, numerical modeling, thermal model, polymer, poly(methyl methacrylate), PMMA, copper, vaporization rate, ablation depth, subsurface superheating.