

ТЕОРИЯ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ

¹Кунижев Б.И., ²Торшхоева З.С.*, ¹Полонкоева М.М., ¹Куготова А.М.

¹Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова,
²Ингушский государственный университет

*torshhoeva.zina@yandex.ru

В работе исследован процесс разрушения твердого вещества, аналогичный испарению или сублимации, обычно осложненный наличием конденсированной фазы в продуктах разрушения (лазерная абляция).

Получена зависимость толщины аблированного за импульс полиимида под действием излучения эксимерных ArF, KrF, XeCl и XeF лазеров как функции дозы облучения.

Показано, что лазерная абляция является одним из основных механизмов лазерной деструкции полимеров под действием лазерного излучения.

Ключевые слова: лазерная абляция, лазерное облучение, полимеры, полиметилметакрилат, политетрафторэтилен.

THEORY OF LASER ABLATION

¹Kunizhev B.I., ²Torshkhoeva Z.S., ¹Polonkoeva M.M., ¹Kugotova A.M.

¹Kabardino-Balkarian State University
²Ingush State University

In this work, the process of destruction of a solid substance, similar to evaporation or sublimation, is studied, usually complicated by the presence of a condensed phase in the destruction products (laser ablation). The dependence of the thickness of polyimide ablated per pulse under the action of excimer ArF, KrF, XeCl and XeF lasers as a function of the irradiation dose is obtained.

It is shown that laser ablation is one of the main mechanisms of laser destruction of polymers under the action of laser radiation.

Keywords: laser radiation, laser ablation, polymer, polymethyl methacrylate, polytetrafluoroethylene.

При воздействии лазерного излучения на полимер одновременно происходят процессы термической, термоокислительной и механической деструкции, в результате чего происходит испарение фрагментов макромолекул (вплоть до олигомеров), а в некоторых случаях наблюдается и отрыв частиц полимера и наполнителя газовой или плазменной струей [1, 2]. Кроме того, абляция вещества сопровождается большим числом сопутствующих эффектов: конденсацией пара, диспергированием жидкой фазы и т. д.

Все полимеры в зависимости от их поведения при облучении лазерным лучом можно разбить на три группы:

- полимеры, которые плавятся и разбрызгиваются (группа А);
- полимеры, образующие на поверхности слой кокса (группа Б);
- полимеры, переходящие в газообразное состояние без остатка (группа В) [3].

Полиметилметакрилат, также, как и полистирол) принадлежит и к группе А, и к группе В.

В полиметилметакрилате при интенсивности излучения I менее $5-7 \text{ Вт/см}^2$ деструкции вообще не наблюдается. При $I > 7-10 \text{ Вт/см}^2$ начинается процесс абляции с $E_{\text{абл}} > 10 \text{ кДж/г}$. Далее происходит интенсификация процесса абляции с одновременным снижением энергии абляции до постоянного значения в пределах $3,3-35 \text{ кДж/г}$. При повышенных температурах поверхности меняется механизм разложения этого полимера. При малых плотностях мощности в случае лазерной абляции вероятнее всего реализуется процесс распада полиметилметакрилата с энергией активации 92 кДж/моль , а при повышении значений I до $50-60 \text{ Вт/см}^2$ дополнительно инициируются процессы деструкции по закону случая и деполимеризации основной полимерной цепи, причем динамическое равновесие сдвинуто в сторону процесса с большей энергией активации (252 кДж/моль).

Политетрафторэтилен имеет самое широкое применение. Он принадлежит к группе В. Для него можно выделить три аспекта:

- аномально большие скорости потери массы;
- избирательное действие лазерного излучения (в зоне облучения остаются так называемые «нити», имеющие повышенную стойкость к лазерному излучению);
- несоответствие качественного и количественного состава продуктов деструкции температуре в зоне облучения [2].

Как показано в [4], блочный политетрафторэтилен представляет собой двухкомпонентную структуру: меньшая часть – «нити» составляет примерно 10 % по массе, обладает высокой лучевой прочностью и аблирует по термическому механизму. Можно предположить, что макромолекулы в этих образованиях уложены в наиболее совершенную кристаллическую решетку и сохраняют дальний порядок даже после точки плавления. Большая часть имеет низкую лучевую стойкость, и для нее процесс деструкции протекает в две стадии: нагрев до относительно невысоких температур и каскадное фотовозбуждение макромолекул в колебательном квазиконтинууме вплоть до диссоциации связей [2].

Модели, используемые в теории лазерной абляции, определяются сложными нелинейными системами уравнений в частных производных, решение которых требует применения численных методов. Это обстоятельство затрудняет интерпретацию экспериментальных результатов. В то же время достаточно полное описание процессов лазерной абляции удастся получить, используя редуцированные модели, сводящиеся к решению систем нелинейных обыкновенных дифференциальных уравнений. Такие модели оказываются удобными для количественного анализа экспериментальных результатов и позволяют лучше понять физику явления [1].

При теоретическом описании абляции полимеров при воздействии непрерывным лазером или лазером с миллисекундным импульсом чаще всего используется давно известная «тепловая модель», которая хорошо описывает квазистационарный режим абляции. В данное время широко исследуется абляция под действием ультракоротких лазерных импульсов пикосекундного и фемтосекундного диапазонов. Для таких импульсов не достигается квазистационарный режим абляции.

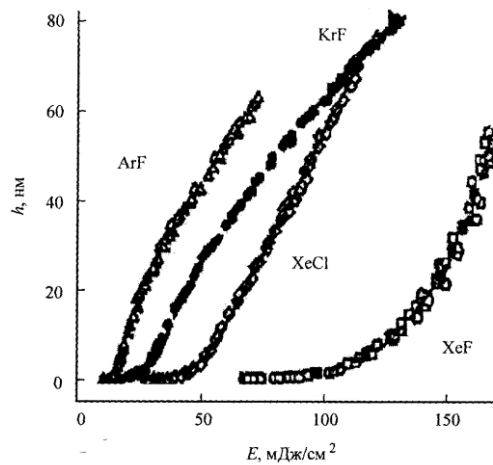


Рис. 1. Толщина аблированного за импульс полиимида под действием излучения эксимерных ArF, KrF, XeCl и XeF лазеров (длины волн 193, 248, 308, 351 нм, соответственно)

Кинетика теплового испарения конденсированных тел описывается законом:

$$v = v_0 \exp\left(-\frac{T_a}{T}\right), \quad (1)$$

где v_0 и T – константы.

При воздействии лазерного импульса температура T и скорость лазерной абляции v изменяются со временем. Измерить непосредственно $T(t)$ и $v(t)$ в экспериментах с короткими лазерными импульсами чрезвычайно сложно. Как правило, с достаточно хорошей точностью можно определить толщину слоя h , удаленного за импульс материала, как функцию дозы облучения E [1].

$$h = h(E); \quad h = \int_0^\infty v(t)dt; \quad E = \int_0^\infty I(t)dt. \quad (2)$$

Интегральная кривая $h=h(E)$ малочувствительна к изменению механизма абляции. Поэтому экспериментальные данные можно удовлетворительно описать с помощью законов сохранения, не учитывающих кинетику процесса.

Для материалов, сильно поглощающих лазерное излучение, зависимость $h = h(E)$ содержат три характерных участка, относящихся к допороговому процессу $E < E_{абл}$, абляция в непосредственной близости от порога $E \sim E_{абл}$, и режиму развитой абляции $2.5 E_{абл} < E < 5E_{абл}$.

Обычно температура поверхности достигает максимума в некоторый момент времени t_{max} (порядка длительности лазерного импульса τ_1) и плавно меняется вблизи максимума.

Поэтому толщину слоя вещества, удаленную за один импульс, можно приближенно определить по формуле (случай $E \sim E_{абл}$):

$$h \approx \sqrt{2\pi\nu_0\tau_1} \sqrt{\frac{T_{max}}{T_a}} \exp\left(-\frac{T_a}{T_{max}}\right). \quad (3)$$

Если временная форма импульса не меняется, а изменение интенсивности излучения достигается за счёт фокусировки или применения специальных фильтров, то в лазерной области:

$$h \approx \sqrt{2\pi\nu_0\tau_1} \sqrt{\frac{T_{max}}{T_a}} \exp\left(-\frac{B}{E}\right), \quad (4)$$

где B – константа.

Выше порога лазерной абляции ($E > E_{абл}$) для достаточно коротких лазерных импульсов и высоких коэффициентов поглощения излучения наблюдается промежуточная линейная зависимость толщины испаренного слоя от дозы облучения, следующая из баланса энергии [1]:

$$h \approx \frac{1-R}{L}(E - E_{абл}), \quad (5)$$

где R – коэффициент отражения излучения; L – скрытая теплота испарения, приходящаяся на единицу объема твердого тела.

При высоких дозах лазерного облучения ($E_{абл} < E < 5E_{абл}$) на процесс абляции существенное влияние оказывает экранировка испаряемой поверхности парогазовым облаком продуктов абляции. В этом случае толщина

$$h \approx \frac{1}{a_g} \ln \frac{E \ln(a_g A)}{B}, \quad (6)$$

где a_g – эффективный коэффициент поглощения излучения в паре, нормированный на плотность твердого тела, и

$$A \approx \sqrt{2\pi\nu_0\tau_1} \sqrt{\frac{T_{max}}{T_a}}.$$

Температуру лазерной абляции трудно измерить с хорошей точностью, поэтому особую актуальность приобретает задача ее точного вычисления. Эта задача достаточно сложна. Вычисления, основанные на решении линейного уравнения теплопроводности, чересчур упрощены и иногда не годятся даже для качественных оценок. Численные расчеты с применением разностных методов для уравнений в частных производных громоздки и не всегда пригодны для быстрого анализа экспериментальных данных. Рассмотрим разработанную модель, описывающую лазерную абляцию диэлектриков двумя последовательными ультракороткими импульсами [5].

Лазерный импульс падает перпендикулярно поверхности материала по оси z . Поглощение излучения описывается в рамках многоуровневой модели среды с учетом индуцированного излучения и безызлучательной релаксации. Система балансных уравнений населенности энергетических уровней для трехуровневой модели среды представлена на рис. 2 (в модели не учтено индуцированное излучение на переходе между вторым и третьим уровнями):

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = V \frac{\partial n_1}{\partial z} - \frac{\sigma_{12}}{h\omega} I(n_1 - n_2) + \frac{n_1}{t_{21}},$$

$$\frac{\partial n_2}{\partial t} = V \frac{\partial n_2}{\partial z} - \frac{\sigma_{12}}{\hbar\omega} I(n_1 - n_2) + \frac{\sigma_{23}}{\hbar\omega} I n_2 - \frac{n_2}{t_{21}} + \frac{n_3}{t_{32}},$$

$$n_1 + n_2 + n_3 = n_0, \quad (7)$$

где n_1, n_2, n_3 – населенности уровней; n_0 – концентрация хромофоров в среде; σ – сечения переходов; t_{21}, t_{32} – время безызлучательной релаксации электронно-возбужденных состояний; V – скорость фронта абляции.

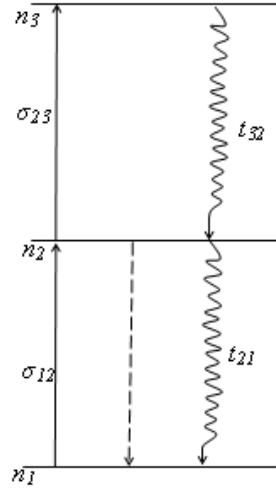


Рис. 2. Трехуровневая модель электронной структуры хромофора

Уравнения написаны в системе координат, начало отсчета которой расположено на фронте абляции. Распределение интенсивности лазерного излучения I определяется уравнением:

$$\frac{\partial I}{\partial z} = -(\sigma_{12}(n_1 - n_2) + \sigma_{23}n_2)I. \quad (8)$$

Распределение температуры T задается уравнением теплопроводности:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = V \frac{\partial T}{\partial z} + \frac{1}{\rho c_p(T)} \frac{\partial}{\partial z} \left[k(T) \frac{\partial T}{\partial z} \right] + \frac{Q}{\rho c_p(T)}, \quad (9)$$

где ρ – плотность; $c_p(T)$ – теплоемкость; $k(T)$ – теплопроводность; $Q = \hbar\omega \left(\frac{n_2}{t_{21}} + \frac{n_3}{t_{32}} \right)$ – источник тепла, описывающий нагрев материала при безызлучательных переходах с 3-го и 2-го уровней.

Скорость движущейся границы фронта абляции для поверхностной тепловой модели определяется соотношением:

$$v = v_a \exp\left(-\frac{E_{act}}{k_B T_s}\right),$$

где k_B – константа Больцмана; $T_s = T|_{z=0}$ – температура поверхности материала; E_{act} – энергия активации разрушения молекул материала в процессе абляции; v_a – константа, близкая к скорости звука.

Если плотность энергии каждого из двух импульсов ниже порога абляции, то в граничном условии для уравнения (8) экранировку лазерного излучения продуктами абляции можно не учитывать:

$$I|_{z=0} = I_0(t),$$

где $I_0(t)$ – интенсивность исходного излучения в последовательности импульсов. Граничные условия для уравнения теплопроводности (9) имеют вид:

$$k(T) \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z=0} = p \Delta H V, T(z \rightarrow \infty) = T_\infty,$$

где ΔH – сублимационная энтальпия (предполагается, что ΔH не зависит от температуры).

Кроме того, для уравнений (7) и (9) задаются начальные условия:

$$n_2(t = 0) = n_3(t = 0) = 0, \quad n_1(t = 0) = n_0, \quad T(t = 0) = T_0$$

В модели абляции не учитывались изменение энергии активации при электронном возбуждении молекул, объемные эффекты и влияние механических напряжений на лазерную абляцию [6].

Заключение

Выше порога лазерной абляции ($E > E_{\text{абл}}$) для достаточно коротких лазерных импульсов и высоких коэффициентов поглощения излучения наблюдается промежуточная линейная зависимость толщины испаренного слоя от дозы облучения, следующая из баланса энергии. При высоких дозах лазерного облучения ($E_{\text{абл}} < E < 5E_{\text{абл}}$) на процесс абляции существенное влияние оказывает экранировка испаряемой поверхности парогазовым облаком продуктов абляции.

Приведена зависимость $h = h(E)$ (толщины аблированного за импульс полиимида под действием излучения эксимерных ArF, KrF, XeCl и XeF лазеров) как функции дозы облучения.

Библиография

1. Анисимов С.И., Лукьянчук Б.С. Избранные задачи теории лазерной абляции // Успехи физической науки. 2002. Т. 127, № 3. С. 302–333.
2. Саид-Галиев Э.Д., Никитин Л.Н. Абляция полимеров и композитов под действием излучения // Механика композитных материалов. 1992. № 2. С. 152–157.
3. Торшхоева З.С., Кунижев Б.И., Куготова А.М., Ахриев А.С., Цечоева А.Х., Тешев Р.Ш. Механизм лазерной абляции полимеров // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2020. Т. 10, № 1. С. 5–9.
4. Красовский А.М., Толстопятов Е.М. Лазерная абляция политетрафторэтилена // Поверхность. Физика, химия, механика. 1985. № 1. С. 143–149.
5. Виноградов Б.А., Перепелкин К.Е., Мещерякова Г.П. Действие лазерного излучения на полимерные материалы. СПб.: Наука, 2006. С. 355–369.
6. Malyshev A.Yu., Vityurin N.M. Laser ablation of strongly absorbing dielectrics irradiated by two subpicosecond laser pulses // Квантовая электроника. 1999. Т. 26, № 2. С. 134–138.