

## بررسی ریزساختارها و تغییر خواص نوری ایجاد شده در پلی‌متیل‌متاآکریلات با تابش دهی توسط لیزر گاز کربنیک

سحر سهرابی<sup>۱</sup>، میترا وصال<sup>۱</sup>، هدیه پازوکیان<sup>۲</sup>، محمود ملاباشی<sup>۱</sup>، محمدرضا رشیدیان وزیری<sup>۲\*</sup>

۱. گروه اتمی مولکولی، دانشکده‌ی فیزیک، دانشگاه علم و صنعت ایران، صندوق پستی: ۱۳۱۱۴-۱۶۸۴۶، تهران - ایران

۲. پژوهشکده‌ی فوتونیک و فناوری‌های کوانتومی، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی ۱۳-۱۴۳۹۹۵۱۱، تهران - ایران

### مقاله‌ی پژوهشی

تاریخ دریافت مقاله: ۹۹/۳/۲۱ تاریخ پذیرش مقاله: ۹۹/۶/۶

### چکیده

تابش دهی لیزری پلیمرها سبب تغییر مشخصات ساختاری سطح و خواص نوری آن‌ها می‌شود. پلی‌متیل‌متاآکریلات (PMMA) از جمله پلیمرهایی است که به دلیل دارا بودن ویژگی‌هایی مانند ارزان بودن و زیست سازگاری، کاربرد فراوانی در بخش‌های مختلف از جمله ساخت ابزارهای پزشکی ریزشاره دارد. هدف از این مطالعه، بررسی اثر تعداد پالس و شاریدگی‌های بالاتر از حد آستانه لیزر گاز کربنیک در ایجاد ریزساختارهای ایجاد شده بر روی سطح پلیمر PMMA و تغییر خصوصیات نوری آن، از جمله ضریب جذب، ضریب شکست و انرژی گاف نواری بوده است. نتایج به دست آمده بیانگر شکل‌گیری ریزساختارها بر روی سطح پلیمر PMMA در شاریدگی‌های بالاتر از حد آستانه لیزر گاز کربنیک است. در یک شاریدگی ثابت، با افزایش تعداد پالس‌های برخوردی به سطح پلیمر تراکم و پهنای ریزساختارها به ترتیب افزایش و کاهش می‌یابند. با افزایش شاریدگی در یک تعداد پالس برخوردی ثابت نیز روند مشابهی در ریزساختارها شکل می‌گیرد. در بازه شاریدگی‌های مورد بررسی در این مطالعه، ۱۰-۵۰ ژول بر سانتی‌متر مربع، پهنای کانال‌های ریزساختار بین ۱۰-۱۵۰ میکرومتر اندازه‌گیری شده است. در تطابق با نتایج تجربی پیشین، نتایج این مطالعه بیانگر افزایش ضریب جذب، گاف نواری انرژی و ضریب شکست پلیمر PMMA پس از برهم‌کنش با لیزر گاز کربنیک است.

**کلیدواژه‌ها:** ریزساختارها، پلیمر PMMA، کندوسوز لیزری، لیزر پالسی گاز کربنیک

## Investigating the created microstructures and the induced changes in optical properties of PMMA by irradiation of a CO<sub>2</sub> laser

S. Sohrabi<sup>1</sup>, M. Vesal<sup>1</sup>, H. Pazokian<sup>2</sup>, M. Mollabashi<sup>1</sup>, M. R. Rashidian Vaziri<sup>2\*</sup>

1. Atomic and Molecular Group, Department of Physics, Iran University of Science and Technology, P.O.Box: 16846-13114, Tehran - Iran
2. Photonics and Quantum Technologies Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOL, P.O.Box: 14399511-13, Tehran - Iran

### Research Article

Received 10.6.2020, Accepted 27.8.2020

### Abstract

Laser irradiation of polymers leads to the change of structural and optical properties. Because of its favorable features like cheapness and biocompatibility, poly (methyl methacrylate) (PMMA) is one of those polymers that is in widespread use in different areas such as manufacturing medical microfluidic devices. The aim of the present study is to investigate the effects of the pulse number and the above-threshold fluences of the CO<sub>2</sub> laser in the creation of microstructures on the surface of PMMA polymer and variation of its optical properties, like absorption coefficient, refractive index, and bandgap energy. The obtained results indicate the formation of microstructures on the PMMA surface at the above-threshold fluences of the CO<sub>2</sub> laser. At a fixed fluence, the density and width of the microstructures increase and decrease by increasing the number of incident pulses, respectively. By increasing the fluence at a fixed number of incident pulses the same trend forms in the microstructures. In the range of investigated fluences in this study, between 10-50 J/cm<sup>2</sup>, the width of the microstructures is measured to be between 10-15 micrometers. Consistent with previous experimental results, the results of this study indicate the enhancement of absorption coefficient, bandgap, and refractive index of the PMMA polymer after interaction with the CO<sub>2</sub> laser.

**Keywords:** Microstructures, PMMA polymer, Laser ablation, Pulsed CO<sub>2</sub> laser

\*Email: mrashidian@aeoi.org.ir

## ۱. مقدمه

یکی از مهم‌ترین پیامدهای برهم‌کنش لیزر و پلیمر، ایجاد ریزساختارهایی بر روی سطح پلیمر است. این ریزساختارها که دارای ابعاد متفاوتی در گستره میلی‌متر تا نانومتر هستند، بسته به هدف مورد نیاز می‌توانند برای کاربردهای گوناگونی نظیر ساخت تراشه‌های ریزشاره و یا ساخت توری‌های پراش نوری مورد استفاده واقع شوند. ریزساختارهای ایجاد شده روی سطح به‌وسیله تابش لیزر به دو دسته همدوس و ناهمدوس طبقه‌بندی می‌شوند. ساختارهای مخروطی (ناهمدوس) و موج‌دار (همدوس)، ساختارهایی هستند که اغلب بر اثر تابش لیزر بر روی سطح پلیمر شکل می‌گیرند. تاکنون سازوکارهای متفاوتی، نظیر فرایندهای حرارتی [۱]، سرعت‌کنندگی متفاوت نواحی بلوری و بی‌شکل [۲]، تداخل بین نور فرودی و نور پراکنده شده از سطح [۳]، بلورین شدن سطح فیلم در دماهای بالاتر از یک دمای مشخصه [۴] و واهلش تنش‌های درونی [۵]، برای توصیف نحوه شکل‌گیری این ریزساختارها پیشنهاد شده‌اند. وابسته به مشخصات و شرایط لیزر به‌کار گرفته شده در این فرایند، یکی از این سازوکارها غالب خواهد بود. برای لیزرهای با طول‌موج بلند، نظیر لیزر گازکربنیک، اغلب فرایندهای حرارتی که منجر به ذوب شدن مقطعی سطح پلیمر و شکل‌گیری توده پلاسمایی می‌شوند غالب بوده و قادر به توصیف چگونگی شکل‌گیری ریزساختارها روی سطح هستند. با این وجود سایر سازوکارهای فیزیکی نیز ممکن است با شدت کم‌تر در شکل‌گیری ریزساختارها مؤثر باشند.

پلیمر پلی‌متیل‌متاکریلات (PMMA) با فرمول شیمیایی  $(C_5H_8O_2)_n$ ، در دسته‌بندی شیمی آلی در گروه ترموپلاستیک‌ها قرار می‌گیرد. این پلیمر با نام‌های تجاری دیگری مانند پلکسی‌گلس و اکریلیت نیز شناخته می‌شود. این پلیمر مقاومت مکانیکی زیادی داشته و به‌عنوان یکی از سخت‌ترین ترموپلاستیک‌ها شناخته می‌شود. استحکام بالا در برابر عوامل جوی مانند نور خورشید، قیمت مناسب و در دسترس بودن آن، از ویژگی‌هایی است که اهمیت و کاربرد این ماده را در حوزه‌های گوناگونی از جمله صنعت و پزشکی دو چندان کرده است [۶]. PMMA از جمله پلیمرهای پرکاربرد در ساخت تراشه‌های ریزشاره، به‌ویژه تراشه‌های مورد استفاده در حوزه سلامت و پزشکی است. خواص مهمی که کاربرد این پلیمر را در ساخت زیست تراشه‌ها افزایش داده است، جذب بسیار کم رطوبت، فشردگی و غیرمتخلخل بودن آن است [۷]. برای ساخت تراشه‌های ریزشاره بر روی پلیمر PMMA، روشی

که به‌دلیل سادگی بیش‌تر مورد استفاده قرار می‌گیرد شکل‌دهی سطح پلیمر با استفاده از تابش لیزر گازکربنیک است [۸]. با وجود این به‌علت طبیعت انفجاری فرایند کندوسوز لیزری، برهم‌کنش لیزر گازکربنیک تپی با سطح PMMA اغلب منجر به شکل‌گیری ریزساختارهایی یکنواخت نمی‌شود [۹]. به‌همین دلیل مطالعه ساختارهای سطحی ایجاد شده پس از تابش لیزر بر روی پلیمر جهت بهینه‌سازی روش ساخت ریزکانال‌ها و ایجاد تراشه‌ها امری ضروری است. با استفاده از تغییر مشخصات لیزر گازکربنیک مورد استفاده برای ساخت ریزکانال‌ها در PMMA می‌توان پهنای آن‌ها را برای یک کاربرد خاص بهینه‌سازی کرد [۱۰-۱۲]. استفاده از روش‌های پردازش ثانویه مقرون به صرفه و سریع هم برای بهبود کیفیت ساخت ریزساختارها گزارش شده است [۹، ۱۳]. تراشه‌های ریزشاره بهینه‌سازی شده‌ای که با استفاده از لیزر گازکربنیک روی بسترهای PMMA ساخته می‌شوند را می‌توان به‌عنوان ریزپمپ [۱۴، ۱۵] و نیز برای بازیافت منابع نفتی [۱۶] استفاده کرد.

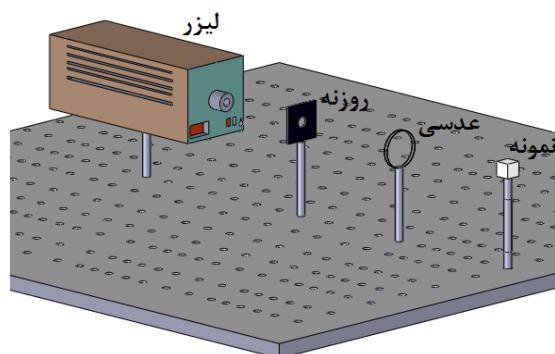
همان‌طور که پیش‌تر اشاره شد، سازوکارهای مختلفی می‌توانند در ایجاد ریزساختارها روی سطح مواد پلیمری نقش ایفا کنند. تغییرات ساختاری ایجاد شده در پلیمر توسط لیزر، علاوه بر نوع پلیمر، به میزان زیادی به مشخصه‌های تابش بستگی دارد. مشخصه‌هایی نظیر تعداد پالس، پهنای پالس و شاریدگی لیزر در این زمینه نقشی بنیادی دارند. مهم‌ترین مشخصه در میان سه مشخصه ذکر شده تابش که تأثیر به‌سزایی در شکل‌دهی ریزساختارها دارد، شاریدگی لیزر مورد استفاده است. با در نظر داشتن مشخصه شاریدگی، سه ناحیه مختلف را در برهم‌کنش لیزر با پلیمر می‌توان تعریف کرد: نواحی زیرحد آستانه، حد آستانه و بالاتر از حد آستانه [۱۷]. آزمایش‌های تجربی بیانگر آن هستند که برهم‌کنش لیزر با نمونه در زیرحد آستانه تنها باعث تغییرات شیمیایی روی سطح شده و ویژگی‌های سطحی را تغییر می‌دهد. با افزایش شاریدگی به حد آستانه‌ی کندی، فرایند کندوسوز لیزری آغاز شده و ماده از سطح کنده می‌شود. با افزایش بزرگی شاریدگی به ناحیه بالاتر از حد آستانه، میزان کندی افزایش یافته و تا حجم ماده گسترش می‌یابد. تغییرات ایجاد شده در این ناحیه اغلب شامل تغییرات فیزیکی نظیر شکل‌گیری ریزساختارها بر روی سطح است. کندی در شاریدگی‌های بالای حد آستانه، بسته به شرایط آزمایش و مقدار شاریدگی، باعث ایجاد ساختارهای متفاوتی روی سطح می‌شود. با دانستن محدوده

لیزر برابر با  $1/3$  ژول اندازه‌گیری شد. عدسی محدب مورد استفاده از جنس سلنید روی و فاصله کانونی آن برابر با  $10$  سانتی‌متر بوده است. تغییر شایستگی روی سطح نمونه PMMA با تغییر موقعیت آن در راستای انتشار لیزر به انجام رسیده است. با توجه به بیشینه انرژی اندازه‌گیری شده برای لیزر، برای یک شایستگی خاص، ابتدا سطح مقطع مورد نیاز باریکه بر روی سطح نمونه محاسبه شده است. سپس فاصله نمونه تا عدسی به گونه‌ای تغییر داده شده است تا سطح مقطع باریکه لیزر بر روی نمونه برابر با مقدار محاسبه شده برای آن شایستگی باشد.

طیف عبوری نمونه‌های تابش‌دیده و نمونه‌ی تابش‌ندیده توسط دستگاه طیف‌سنج مری-فرابنفش، در محدوده‌ی طول موجی  $250$  تا  $700$  نانومتر و در دمای اتاق ثبت شدند. ریخت‌شناسی سطح نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی شد. تحلیل تصاویر میکروسکوپی و بررسی ساختارهای ایجاد شده از طریق نرم‌افزار ImageJ به انجام رسیده است.

### ۳. نتایج و بحث

نخستین و مهم‌ترین اطلاعاتی که در بررسی برهم‌کنش لیزر با پلیمر دانستن آن الزامی است آگاهی از بزرگی شایستگی آستانه است. روش متداول برای به‌دست آوردن شایستگی آستانه کندگی، برون‌یابی نمودار حاصل از ثبت عمق کندگی پلیمر بر حسب شایستگی‌های مختلف پس از تابش تک‌پالس است. بر این اساس، آستانه‌ی کندگی PMMA در برهم‌کنش با لیزر گازکربنیک حدود  $1/5$  ژول بر سانتی‌متر مربع ثبت گردیده است [۲۲، ۲۳]. در این مقاله اثر برهم‌کنش لیزر گازکربنیک با پلیمر PMMA در شایستگی‌های فراتر از  $10$  ژول بر سانتی‌متر مربع بررسی شده است. ساختارهای شکل‌گرفته بر روی سطح پلیمر و تغییر خواص نوری پلیمر پس از برهم‌کنش با لیزر گازکربنیک بررسی شده‌اند.



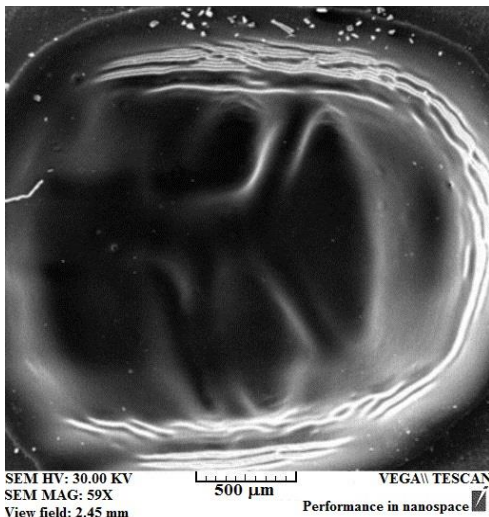
شکل ۱. چیدمان مورد استفاده برای بررسی برهم‌کنش لیزر با پلیمر.

شایستگی برای ایجاد یک ساختار مشخص، می‌توان سطح پلیمر را جهت یک کاربرد خاص اصلاح کرد [۱۸].

بحث ساخت ساده و مقرون به صرفه‌ی ابزارهای ریزشاره از طریق برهم‌کنش لیزرهای گازکربنیک با پلیمر PMMA امروزه بسیار مورد توجه است [۹-۱۶]. لیزرهای گازکربنیک جزو ارزان‌ترین، در دسترس‌ترین و پرکاربردترین لیزرهایی هستند که امروزه در صنایع مختلف به‌کار گرفته می‌شوند و پلیمر PMMA نیز با قیمت پایین کاربردهای مختلفی در زندگی روزمره پیدا کرده است. به همین دلیل در صورت استفاده از برهم‌کنش لیزرهای گازکربنیک با پلیمر PMMA امکان تولید انبوه و ارزان ابزارهای ریزشاره وجود دارد [۹، ۱۵]. برای ساخت اینگونه ابزارها ابتدا باید مطالعات اولیه در زمینه تأثیر مشخصات تابش و شرایط برهم‌کنش بر نوع و شکل ساختارهای ایجاد شده صورت پذیرد [۱۰-۱۲]. در مرحله بعد و برای تجاری‌سازی نتیجه تحقیقات اولیه، ایده‌هایی برای بهینه‌سازی ساختارهای شکل‌گرفته ارائه می‌شود [۹، ۱۳، ۱۹]. پیش از این و به شکلی کلی اثر تغییر مشخصات تابش لیزر گازکربنیک در تغییر ضریب شکست پلیمر PMMA در نواحی حد آستانه و نواحی بالاتر و پایین‌تر از آن توسط نویسندگان این اثر بررسی شده است [۲۰]. در این مقاله با تمرکز بر ناحیه‌ی بالاتر از حد آستانه کندوسوز، ریخت‌شناسی ساختارهای موجی‌شکل ایجاد شده بر روی سطح پلیمر به شکلی جامع و با بررسی وابستگی پهنای کانال‌های ایجاد شده به مشخصات لیزر گازکربنیک مطالعه شده است. علاوه بر این، خواص نوری نیز در این ناحیه با دیدی وسیع‌تر و با بررسی ضریب جذب، گاف نواری نوری و ضریب شکست و صحت‌سنجی آن‌ها با مقایسه با کارهای مشابه دیگر بررسی شده است. بررسی جامع خواص نوری ساختارهای ریزشاره به‌منظور ساخت ابزارهای ترکیبی ریزشاره و نوری بسیار مورد توجه است [۲۱].

### ۲. روش انجام آزمایش

برای شروع آزمایشات، ابتدا نمونه‌هایی به ابعاد  $1 \times 1 \times 1$  سانتی‌متر مکعب از یک صفحه یکنواخت و بزرگ PMMA برش داده شدند. در ادامه، نمونه‌های برش داده شده در حمام آلتراسونیک حاوی متانول شستشو و سپس خشک شدند. نمونه‌ها توسط لیزر پالسی گازکربنیک با طول‌موج  $9/55$  میکرومتر، پهنای پالس  $100$  نانوثانیه و نرخ تکرار  $1$  هرتز در شایستگی‌های مختلف و تعداد پالس‌های متفاوت تابش‌دهی شدند. طرح چیدمان مورد استفاده در شکل ۱ نشان داده شده است. باریکه لیزر پس از گذر از روزنه‌ای با قطر  $1/5$  سانتی‌متر و عدسی کانونی‌کننده به نمونه برخورد می‌کند. بیشینه انرژی



شکل ۲. تصویر میکروسکوپ الکترونی از نمونه تابش داده شده با ۱۸ پالس در شاریدگی ۲۰ ژول بر سانتی‌متر مربع.

تأثیر تعداد پالس‌های تابشی و شاریدگی لیزر در نحوه تغییر ریزساختارهای شکل گرفته بر روی سطح پلیمر در تصاویر میکروسکوپی شکل ۳ نشان داده شده است. نکته قابل ذکر در این شکل نامنظم بودن ریزساختارهای شکل گرفته بر روی سطح پلیمر است. این ساختارهای نامنظم شکل گرفته بر روی سطح باعث افزایش آبدوستی [۲۴] و افزایش چسبندگی [۲۵] سطح پلیمر می‌شود که برای ساخت ابزارهای ریزشاره پزشکی و الکترونیکی بسیار با اهمیت است. در حقیقت با وجود ارزان و در دسترس بودن پلیمرهایی نظیر PMMA آنچه که کاربرد آن‌ها را در ساخت ابزارهای ریزشاره، نظیر حس‌گرهای زیستی، محدود می‌سازد آبدوستی ضعیف و قابلیت چسبندگی پایین آن‌ها به سایر مواد است [۲۶]. برای شکل‌دهی ریزساختارها بر روی سطح و افزایش آبدوستی و چسبندگی سطحی آن‌ها از روش‌هایی مثل برهم‌کنش با لیزر، پلاسما یا یون‌های پر انرژی استفاده می‌شود [۲۶، ۲۵]. مطالعاتی نیز در زمینه‌ی افزایش نظم و شکل‌دهی کانال‌های مستطیلی با استفاده از ماسک [۲۷] و کانال‌های دوزنقه‌ای [۲۸] با دو بار تابش‌دهی پلیمر PMMA توسط لیزر گازکربنیک پالسی با طول‌موج ۱۰۶ میکرومتر گزارش شده است.

همان‌گونه که در تصاویر مشهود است، پس از تابش‌دهی سطح پلیمر PMMA در شاریدگی‌های بالاتر از آستانه‌ی کندی، ریزساختارهای میکروموجی در حاشیه و جداره‌ی ناحیه تابشی تشکیل شده است. در یک شاریدگی ثابت، با افزایش تعداد پالس‌های برخوردی به سطح پلیمر تراکم و پهنای ساختارهای میکروموجی به ترتیب افزایش و کاهش می‌یابد. با افزایش شاریدگی در یک تعداد پالس برخوردی ثابت نیز روند مشابهی

### ۱.۳ بررسی ساختارهای شکل گرفته بر روی سطح

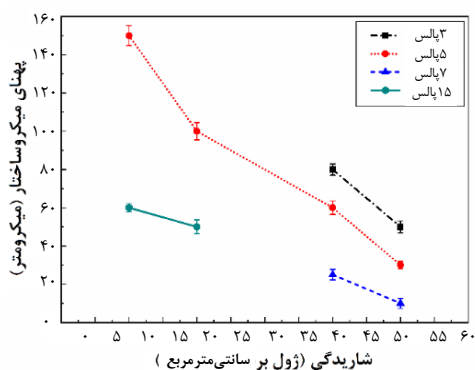
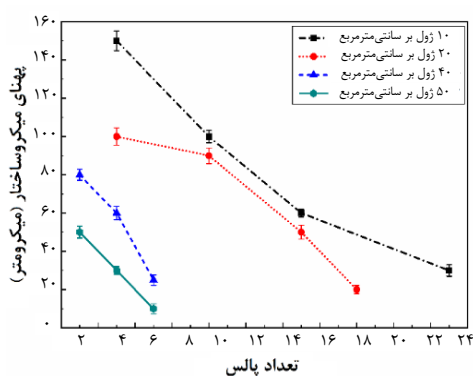
نتایج بیانگر آن بود در شاریدگی‌های فراتر از ۱۰ ژول بر سانتی‌متر مربع، تابش لیزر گازکربنیک منجر به ایجاد ناهمواری‌هایی بزرگ مقیاس در مرکز و ساختارهای میکروموجی در اطراف ناحیه برهم‌کنش می‌شود. شکل ۲ یک تصویر میکروسکوپ الکترونی نوعی از نمونه تابش داده شده با ۱۸ پالس در شاریدگی ۲۰ ژول بر سانتی‌متر مربع را نشان می‌دهد. همان‌طور که در تصویر مشخص است، ناهمواری‌هایی در سطح نمونه در اثر تابش ایجاد می‌شود. این ناهمواری‌ها در مرکز به صورت پستی و بلندی‌های نامنظم و در اطراف به صورت ساختارهای موجی شکل هستند.

در مبحث ساختارهای موجی شکل، به‌طور کلی احتمال شکل‌گیری دو دسته ساختار موج شکل با ابعاد نانومتری و یا میکرومتری مطرح است. تحقیقات متعدد نشان داده است که دلیل ایجاد ساختارهای موجی نانومتری تداخل نور لیزر با نور پراکنده شده از سطح تحت تابش است [۳]. این گونه ساختارها عمود بر قطبش نور فرودی تشکیل شده و ابعاد آن‌ها از مرتبه طول‌موج نور تابشی است. اما علت ایجاد ساختارهای میکرومتری شکل‌گیری موج‌های حرارتی است [۱]. پس از تابش باریکه لیزر به نمونه، دمای ناحیه تحت تابش به شدت بالا رفته و مواد در آن ناحیه به حالت مذاب در می‌آیند. این موضوع باعث برهم خوردن تعادل گرمایی نمونه و در نتیجه ایجاد جریان همرفتی برای نزدیک شدن مجدد به حالت تعادل گرمایی می‌شود که در اصطلاح به آن جریان همرفت ماراگونی<sup>۱</sup> گفته می‌شود. علاوه بر این، به‌علت دور شدن بسیار زیاد ماده از تعادل گرمایی در ناحیه تحت تابش، تنش‌های موجود در نمونه که حین فرایند ساخت انباشته شده‌اند، آزاد شده و این موضوع باعث انتشار و هدایت جریان همرفتی به سمت دیواره‌های ناحیه تابش دیده می‌شود [۵]. به همین علت است که ساختارهای میکروموجی در جداره و کناره‌های ناحیه تابش‌دیده شکل گرفته و قابل مشاهده می‌شوند (شکل ۲). در نهایت بعد از قطع شدن تابش لیزری و با انجماد مجدد ماده ذوب شده، ساختارهای میکروموجی روی نمونه ایجاد می‌شوند.

1. Marangoni convection flow



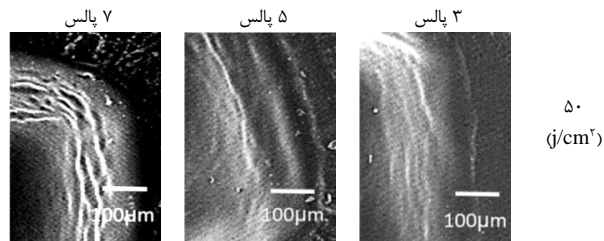
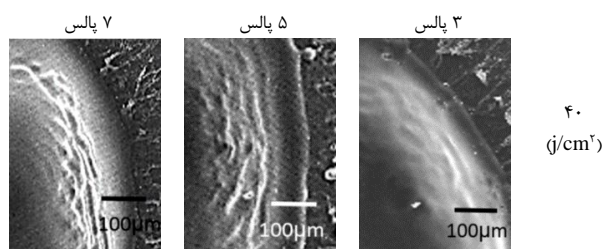
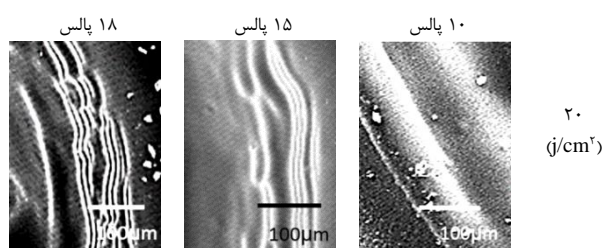
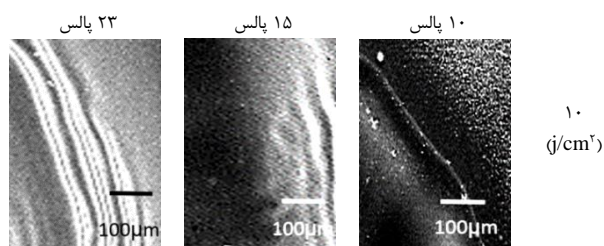
شکل ۴ وابستگی پهنای ریزساختارهای ایجاد شده بر روی سطح پلیمر PMMA به تعداد پالس‌های برخوردی و شاریدگی لیزر گاز کربنیک مورد استفاده را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل مشخص است با افزایش شاریدگی در یک تعداد پالس ثابت و نیز افزایش تعداد پالس در یک شاریدگی ثابت، پهنای ریزساختارهای ایجاد شده بر روی سطح کاهش می‌یابد. به لحاظ فیزیکی با افزایش تعداد پالس‌های برخوردی به نمونه، تنش‌های بیش‌تری در ناحیه تحت تابش آزاد می‌شود و این آزادسازی باعث شکل‌گیری امواج متوالی بیش‌تر و انتشار سریع‌تر آن‌ها در ناحیه مذاب شکل گرفته بر روی سطح می‌شود [۳۰]. تعداد موج‌های بیش‌تر تولید شده در ناحیه مرکزی تحت تابش به صورت موج‌های پی‌درپی به سمت جداره ناحیه برهم‌کنش حرکت خواهند کرد. این امواج در نهایت در حاشیه ناحیه تابش به دیواره حفره برخورد کرده و متراکم می‌شوند. به همین علت با افزایش تعداد پالس، افزایش تعداد، تراکم و کاهش اندازه عرضی ریزساختارهای ایجاد شده بر روی سطح به وقوع می‌پیوندد (شکل ۳).



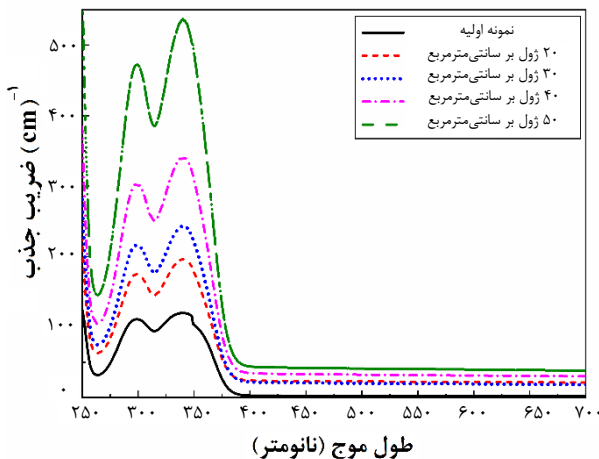
شکل ۴. نمودار تغییر پهنای میانگین ریزساختارهای ایجاد شده بر روی سطح پلیمر بر حسب الف) تعداد پالس در شاریدگی‌های مختلف و ب) شاریدگی در تعداد پالس‌های مختلف.

همان‌طور که پیش‌تر اشاره شد، علت اصلی ایجاد ساختارهای میکروموجی، شکل‌گیری امواج حرارتی و جریان‌های همرفتی حاصل از ذوب‌شدگی و آزاد شدن

در تصاویر قابل مشاهده است. با افزایش تراکم و کاهش پهنای ساختارهای میکروموجی ناهمواری سطح کم می‌شود. پیش از این نشان داده شده است که ناهمواری سطح پلیمر PMMA با افزایش شاریدگی لیزر گاز کربنیک [۱۹] و تعداد پالس [۲۹] در طول موج ۱۰۶ میکرومتر کاهش می‌یابد که مشابه با نتیجه‌ی به دست آمده در این مقاله برای طول موج ۹۶ میکرومتر است. به منظور بررسی دقیق‌تر، تصاویر میکروسکوپی توسط نرم‌افزار ImageJ مورد بررسی قرار گرفته و پهنای میانگین ریزساختارهای ایجاد شده بر روی سطح در شاریدگی‌ها و تعداد پالس‌های برخوردی مختلف محاسبه شد.



شکل ۳. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روشی از ریزساختارهای ایجاد شده بر روی سطح PMMA در شاریدگی و تعداد پالس‌های تابشی مختلف لیزر گاز کربنیک.



شکل ۵. بررسی اثر شاریدگی لیزر گاز کربنیک بر ضریب جذب نوری نمونه‌های PMMA. تعداد پالس‌های برخوردی به سطح پلیمر برای تمام نمونه‌های تابش دیده برابر با عدد ثابت ۵ بوده است.

همان‌طور که در شکل مشخص است تمامی نمونه‌ها جذب تابشی اندکی در ناحیه طول موجی فراتر از ۳۸۰ نانومتر و در ناحیه مرئی دارند. به همین علت پلیمر PMMA کاربرد گسترده‌ای به‌عنوان پنجره شفاف نوری در کاربردهای روزمره دارد. علاوه بر این، تمامی نمونه‌ها لبه جذب بارزی در طول موج‌های کم‌تر از ۳۸۰ نانومتر دارند که به‌عنوان مشخصه پلیمر PMMA شناخته می‌شود [۳۱]. به لحاظ ساختاری، طیف نمونه‌های تابش‌دیده مشابه با طیف نمونه اولیه است با این تفاوت که پس از تابش‌دهی با لیزر گاز کربنیک و با افزایش شاریدگی آن، جذب در ناحیه طول موجی فرابنفش از ۲۶۵-۳۸۰ نانومتر به‌طور محسوسی افزایش پیدا می‌کند. در این ناحیه، دو قله جذب در طول موج‌های ۳۰۰ و ۳۴۰ نانومتر در طیف جذب نوری نمونه‌ها نمایان هستند. این قله‌های جذب نیز در این محدوده طول موجی جزو مشخصات شناخته شده پلیمر PMMA هستند [۳۲]. پیش از این، تغییرات مشابهی در افزایش شدت قله‌های جذب موجود در این ناحیه با تابش‌دهی پلیمر PMMA با تابش‌های الکترونی و باریکه‌های یونی گزارش شده است. این افزایش شدت قله‌های جذب به شکل‌گیری گروه دی‌ان‌های مزدوج  $(-C=C-)_n$  از طریق احیای زنجیره پلیمری PMMA نسبت داده شده است [۳۳].

ضریب جذب نوری نمونه‌ها با استفاده از قانون بیر-لامبرت به‌دست آمده است [۳۵]:

$$\alpha = 2.303 \frac{A}{t} \quad (1)$$

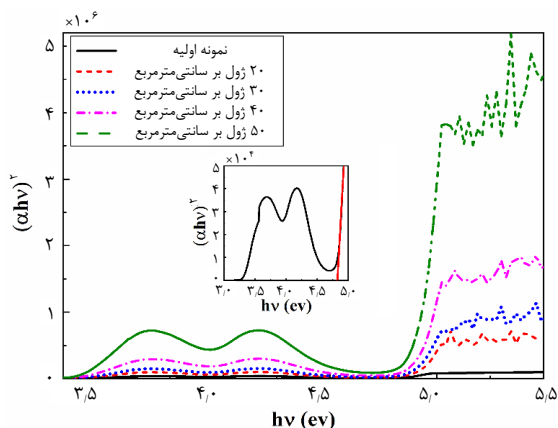
که در آن  $t$  ضخامت نمونه و  $A$  جذب نوری است. از طرفی ضریب جذب نوری در مواد غیربلوری و در نزدیکی لبه جذب با انرژی گاف نواری  $E_g$  رابطه‌ای به شکل زیر دارد [۳۶]:

تنش‌های ناحیه تحت تابش لیزر است. بنابراین هنگامی که در تعداد پالسی ثابت شاریدگی لیزر افزایش می‌یابد، در واقع مجموع انرژی منتقل‌شده به سطح نمونه بیشتر می‌شود. در نتیجه، دمای ناحیه تحت تابش افزایش یافته که این موضوع نیز افزایش حجم ماده مذاب تولید شده در آن ناحیه را به همراه دارد [۳۰]. با افزایش حجم ناحیه‌ی ذوب‌شدگی، تنش‌های بیش‌تری از ماده رها می‌شود که نتیجه‌ی آن ایجاد موج‌های بیش‌تر، برخورد شدیدتر و سریع‌تر آن‌ها به یکدیگر و در نهایت تراکم بالاتر موج‌ها در کناره‌ی حفره خواهد بود. به‌همین خاطر با افزایش شاریدگی در تعداد پالس ثابت، کاهش اندازه عرضی ریزساختارهای ایجاد شده بر روی سطح اتفاق می‌افتد.

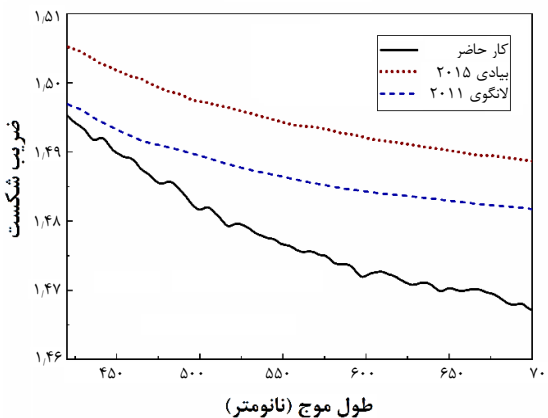
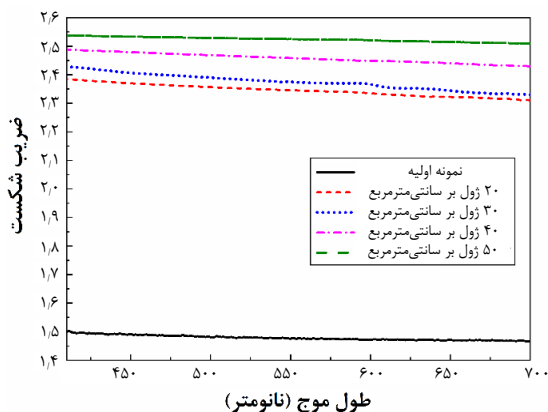
نکته دیگر قابل توجه در شکل ۳ آن‌که در شاریدگی ۱۰ ژول بر سانتی‌متر مربع، پس از تابش حدود ۱۵ پالس، ساختار میکروموجی شکل گرفته و به‌وضوح قابل مشاهده است. در این سطح از شاریدگی، به‌ازای حدود هر ۵ پالس، تغییر اندازه و تراکم میکروموج‌ها ملموس می‌شود. این در حالی است که در شاریدگی ۲۰ ژول بر سانتی‌متر مربع، با وجود آن‌که شکل‌گیری ساختار بعد از همان ۱۵ پالس می‌باشد؛ اما به‌ازای حدود هر ۳ پالس، تغییرات در میکروموج‌ها قابل ردیابی است. در شاریدگی‌های ۴۰ و ۵۰ ژول بر سانتی‌متر مربع، آستانه شکل‌گیری ساختار حدود ۳ پالس و به‌ازای هر دو پالس تغییرات ساختار ملموس و قابل رویت است. علت این تفاوت در آستانه و تعداد پالس مورد نیاز برای مشاهده تغییرات ساختاری در شاریدگی‌های مختلف را باید در انرژی هر پالس جستجو کرد. در واقع شروع شکل‌گیری و انتشار میکروموج‌ها به سمت جداره ناحیه برهم‌کنش، نیازمند رهایی مقداری کمینه‌ای از تنش‌ها است که به نوبه خود مستلزم رسیدن مقدار معینی انرژی به سطح نمونه می‌باشد. در شاریدگی‌های بالا، هر پالس تابشی انرژی بیش‌تری را به سطح منتقل و در نتیجه تنش‌های بیش‌تری را آزاد می‌کند. به همین دلیل، با سرعت بیش‌تر و تعداد پالسی کم‌تر می‌توان به آستانه تعداد تنش‌های رها شده لازم برای تولید و انتشار میکروموج‌ها دست یافت.

#### ۲.۳ بررسی تغییر خواص نوری

ساده‌ترین روش برای بررسی ساختار الکترونی یک ماده جامد مطالعه طیف جذب نوری آن است. جذب نوری زمانی اتفاق می‌افتد که یک فوتون انرژی کافی برای برانگیختگی الکترون‌ها از کم‌ترین حالت انرژی به حالت‌های با انرژی بیش‌تر را داشته باشد. در این بخش با ثابت نگاه داشتن تعداد پالس‌های برخوردی، ۵ پالس، اثر تغییر شاریدگی لیزر در حد بالای آستانه در تغییر خواص نوری پلیمر PMMA مورد بررسی قرار گرفته است. ضریب جذب نوری نمونه‌های تابش‌دیده و نمونه اولیه (تابش ندیده) توسط طیف‌سنج مرئی-فرابنفش اندازه‌گیری شده و نتایج آن در شکل ۵ ارایه شده است.



شکل ۶. رسم رابطه (۲) برای نمونه‌های PMMA در شاریدگی‌های مختلف لیزر گازگرنیک. تعداد پالس‌های برخوردی به سطح پلیمر برای تمام نمونه‌های تابش دیده برابر با ۵ و ثابت بوده است. نحوه محاسبه انرژی گاف نوری از طریق برون‌یابی بخش خطی نمودار در شکل ضمیمه برای نمونه اولیه نشان داده شده است.



شکل ۷. تغییرات ضریب شکست در ناحیه مرئی برای الف) نمونه اولیه و نمونه‌های تابش دیده در شاریدگی‌های مختلف لیزر گاز گرنیک [۲۰] و ب) نمونه اولیه اندازه‌گیری شده در این کار در مقایسه با کار لانگوی ۲۰۱۱ [۴۲] و بیادی ۲۰۱۵ [۴۳].

جدول ۱. مقادیر انرژی گاف نوری محاسبه شده برای نمونه‌های PMMA تابش‌دیده در شاریدگی‌های مختلف لیزر گازگرنیک.

شاریدگی (J/cm <sup>۲</sup> )	نمونه اولیه	۲۰	۳۰	۴۰	۵۰
E <sub>g</sub> (eV)	۴,۸۲۳۸	۴,۸۶۸۰	۴,۸۷۲۱	۴,۸۸۶۰	۴,۸۹۰۶

$$(\alpha hv)^2 = c(hv - E_g) \quad (2)$$

که در آن  $c$  یک مقدار ثابت و  $hv$  انرژی فوتون است. مطابق با این رابطه، انرژی گاف نوری را می‌توان با برون‌یابی ناحیه خطی نمودار  $(\alpha hv)^2$  برحسب  $hv$  به‌دست آورد. محل تقاطع خط برون‌یابی شده با محور افقی نشان‌دهنده مقدار  $E_g$  خواهد بود. در شکل ۶ نحوه محاسبه و در جدول ۱ مقادیر به‌دست آمده انرژی گاف نوری برای نمونه PMMA قبل و بعد از تابش در تعداد ۵ پالس و شاریدگی‌های مختلف نشان داده شده‌اند.

همان‌طور که پیش‌تر نشان داده شده است، افزایش انرژی گاف نوری در پلیمر PMMA نشان‌دهنده کاهش نواحی بی‌نظم در آن است [۳۷]. افزایش نواحی بلوری و منظم در پلیمر باعث کدر شدن آن می‌شود [۲]. کدر شدن پلیمر در تطابق با نتایج ارائه شده در شکل ۴ می‌باشد که نشان‌دهنده افزایش جذب نوری با افزایش شاریدگی است.

با اندازه‌گیری طیف بازتابی  $R$  با استفاده از طیف‌سنج مرئی-فرابنفش، ضریب شکست نمونه‌ها مطابق با رابطه زیر به‌دست آمده است [۳۸]:

$$n = \frac{1+R}{1-R} + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - K^2} \quad (3)$$

که در آن  $K$  ضریب خاموشی است و با ضریب جذب طبق رابطه زیر در ارتباط است [۳۹]:

$$K = \frac{\lambda \alpha}{4\pi} \quad (4)$$

در شکل ۷ الف ضریب شکست اندازه‌گیری شده نمونه‌ها در ناحیه مرئی نشان داده شده است [۲۰]. با توجه به شکل، ضریب شکست PMMA با شکل‌گیری ریزساختارها بر روی سطح افزایش می‌یابد. با افزایش شاریدگی لیزر گاز گرنیک، افزایش ضریب شکست بیشتر می‌شود. همان‌طور که پیش‌تر مورد اشاره قرار گرفت، سازوکار غالب در برهم‌کنش بین لیزر مادون قرمز گازگرنیک و پلیمر، سازوکار حرارتی است. با استفاده از شاریدگی‌های بالاتر از حد آستانه در این کار، استخرهایی از مواد مذاب روی سطح تشکیل می‌شوند. سرعت پایین انجماد مجدد ماده، سبب بلورین شدن دانه‌های بزرگ‌تری نسبت به ماده PMMA اصلی خواهد شد. نتایج ارائه شده در جدول ۱ مبنی بر افزایش انرژی گاف نوری نیز بیانگر افزایش نواحی بلورین در پلیمر PMMA با افزایش شاریدگی است. تحقیقات پیشین نشان داده است که چگالی فاز بلوری پلیمر بیشتر از فاز بی‌شکل آن است [۴۰]. چون ضریب شکست مواد وابسته به چگالی جرمی آن‌ها است، با افزایش شاریدگی لیزر گازگرنیک که چگال‌تر شدن موضعی پلیمر را به همراه دارد، ضریب شکست نیز افزایش می‌یابد [۴۱، ۴۰].

## مراجع

1. H. Niino and A. Yabe, *Excimer laser ablation of polyethersulfone derivatives: periodic morphological micro-modification on ablated surface*, *J. Photochem. Photobiol. A* **65**, 303 (1992).
  2. Y. Novis et al., *Structural origin of surface morphological modifications developed on poly (ethylene terephthalate) by excimer laser photoablation*, *J. Appl. Phys.* **64**, 365 (1988).
  3. D. Qi et al., *Investigations of morphology and formation mechanism of laser-induced annular/droplet-like structures on SiGe film*, *Opt. Express* **21**, 9923 (2013).
  4. E. Rebollar et al., *Assessment of femtosecond laser induced periodic surface structures on polymer films*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 11287 (2013).
  5. T. Banners and E. Schollmeyer, *Morphological changes of the surface structure of polymers due to excimer laser radiation: a synergetic effect?*, *J. Appl. Phys.* **66**, 1884 (1989).
  6. A. M. Beigzadeh, M. R. Rashidian Vaziri and F. Ziaie, *Application of double-exposure digital holographic interferometry method for calculating the absorbed dose in poly (methyl methacrylate) environment*, *Iranian Journal of Radiation Safety and Measurement* **5**, 51 (2017).
  7. W. Zhang et al., *PMMA/PDMS valves and pumps for disposable microfluidics*, *Lab Chip* **9**, 3088 (2009).
  8. T. F. Hong et al., *Rapid prototyping of PMMA microfluidic chips utilizing a CO2 laser*, *Microfluidic nanofluidics* **9**, 1125 (2010).
  9. C. Matellan and E. Armando, *Cost-effective rapid prototyping and assembly of poly (methyl methacrylate) microfluidic devices*, *Sci. Rep.* **8**, 1 (2018).
  10. M. Benton et al., *Effect of process parameters and material properties on laser micromachining of microchannels*, *Micromachines* **10**, 123 (2019).
  11. Z. Hu, X. Chen and Y. Ren, *A study on the surface qualities of four polymer substrate microchannels using CO2 Laser for microfluidic chip*, *Surf. Rev. Lett.* **26**, 1850160 (2019).
  12. A. M. Varsi and A. H. Shaikh, *Experimental and statistical study on kerf taper angle during CO2 laser cutting of thermoplastic material*, *J. Laser Appl.* **31**, 032010 (2019).
  13. M. Tweedie and P. D. Maguire, *Microfluidic ratio metering devices fabricated in PMMA by CO2 laser*, *Microsyst. Technol.* **27**, 47 (2021).
  14. A. Banejad et al., *Design, fabrication and experimental characterization of whole-thermoplastic microvalves and micropumps having micromilled liquid channels of rectangular and half-elliptical cross-sections*, *Sens. Actuators, A* **301**, 111713 (2020).
- در شکل ۷ ب، ضریب شکست نمونه PMMA اندازه‌گیری شده در این مطالعه با ضریب شکست اندازه‌گیری شده در دو کار مشابه قبلی مورد مقایسه قرار گرفته است [۴۲، ۴۳]. اختلاف میانگین بین ضریب شکست‌های اندازه‌گیری شده در این مطالعه با ضریب شکست‌های اندازه‌گیری شده در کارهای لانگوی و بیادی به ترتیب برابر با ۰/۰۰۹ و ۰/۰۱۷ محاسبه شده است. اختلاف کوچک بین اندازه‌گیری‌های کار حاضر با کارهای انجام شده پیشین، بیانگر صحت اندازه‌گیری‌های ضریب شکست است. در بین اختلاف روند تغییرات به‌دست آمده در این کار با کارهای گذشته در بازه طول‌موجی مرئی، باید به این نکته اشاره داشت که روش اصلی و دقیقی که برای اندازه‌گیری ضریب شکست به‌کار گرفته می‌شود، و در هر دو کار پیشین نیز مورد استفاده واقع شده است، روش کم‌ترین انحراف<sup>۱</sup> است. این در حالی است که در کار حاضر از طیف بازتاب و جذب اندازه‌گیری شده برای نمونه‌ها و رابطه (۳) برای به‌دست آوردن بزرگی ضریب شکست استفاده شده است.
- #### ۴. نتیجه‌گیری
- در این مقاله، اثر تعداد پالس و شاریدگی‌های بالاتر از حد آستانه لیزر گازکربنیک در ایجاد ریزساختارهای ایجاد شده بر روی سطح پلیمر PMMA و تغییر خصوصیات نوری آن مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج بیانگر آن است که در این محدوده از شاریدگی، تابش لیزر گازکربنیک منجر به شکل‌گیری ساختارهای میکروموجی در اطراف ناحیه برهم‌کنش می‌شود. پهنای ریزساختارهای ایجاد شده بر روی سطح با افزایش شاریدگی در یک تعداد پالس ثابت و نیز افزایش تعداد پالس در یک شاریدگی ثابت کاهش می‌یابد. با افزایش شاریدگی لیزر، جذب نوری پلیمر، انرژی گاف نواری و ضریب شکست پلیمر افزایش می‌یابد. مقایسه نتایج اندازه‌گیری انجام شده در این مطالعه با نتایج اندازه‌گیری‌های انجام شده پیشین بیانگر افزایش بزرگی کمیات نوری ذکر شده به‌دلیل افزایش چگالی پلیمر در نواحی برهم‌کنش است. افزایش نسبت نواحی بلورین در قیاس با نواحی بی‌شکل در نواحی برهم‌کنش دلیل محتمل افزایش چگالی در این نواحی است. در ادامه فعالیت‌های انجام شده در این کار، می‌توان اثر طول‌موج‌های متفاوت لیزری، توان لیزر و نیز اثر افزودن آلاییدگی به پلیمر در تغییر شکل ریزساختارها را در کارهای آتی مورد بررسی قرار داد.



15. Z. Strike, K. Ghofrani and C. Backhouse, *CO2 Laser-based rapid prototyping of micropumps*, *Micromachines* **9**, 215 (2018).
16. Y. Fan et al., *Low-cost PMMA-based microfluidics for the visualization of enhanced oil recovery*, *Oil Gas Sci. Technol.* **73**, 26 (2018).
17. S. Dadbin, *Surface modification of LDPE film by CO2 pulsed laser irradiation*, *Eur. Polym. J.* **38**, 2489 (2002).
18. Z. L. Hu and X. Y. Chen, *Fabrication of polyethylene terephthalate microfluidic chip using CO2 laser system*, *Int. Polym. Process* **33**, 106 (2018).
19. S. Prakash and S. Kumar, *Experimental investigations and analytical modeling of multi-pass CO2 laser processing on PMMA*, *Precis. Eng.* **49**, 220 (2017).
20. S. Sohrabi et al., *The influence of pulsed CO2 laser irradiation on the optical properties of PMMA: Physics*, *IJFPS* **8**, 74 (2018).
21. D. Psaltis, S. R. Quake and C. Yang, *Developing optofluidic technology through the fusion of microfluidics and optics*, *nature* **442**, 381 (2006).
22. H. Pazokian et al., *Fabrication of multiscale structures on polymethylmethacrylate following pulsed CO2 laser irradiation*, *Opt. Eng.* **57**, 125103 (2018).
23. L. Velardi et al., *Modification of polymer characteristics by laser and ion beam*, *Radiat. Eff. Defects Solids* **165**, 637 (2010).
24. D. G. Waugh and J. Lawrence, *On the use of CO2 laser induced surface patterns to modify the wettability of poly (methyl methacrylate)(PMMA)*, *Opt. Lasers Eng.* **48**, 707 (2010).
25. K. L. Mittal, *Polymer surface modification: relevance to adhesion* Vol. 3., 1st ed., (CRC Press, USA, 2004).
26. N. S. Kasalkova et al., in: *Wettability and other surface properties of modified polymers*, edited by M. Aliofkhaezrai (*IntechOpen*, 2015), pp. 323-356.
27. S. Prakash and S. Kumar, *Fabrication of rectangular cross-sectional microchannels on PMMA with a CO2 laser and underwater fabricated copper mask*, *Opt Laser Technol.* **94**, 180 (2017).
28. S. Zhang and Y. C. Shin, *Effective methods for fabricating trapezoidal shape microchannel of arbitrary dimensions on polymethyl methacrylate (PMMA) substrate by a CO2 laser*, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* **93**, 1079 (2017).
29. T. Wu, C. Ke and Y. Wang, *Fabrication of trapezoidal cross-sectional microchannels on PMMA with a multi-pass translational method by CO2 laser*, *Optik* **183**, 953 (2019).
30. T. Lippert, *Interaction of photons with polymers: From surface modification to ablation*, *Plasma Process Polym.* **2**, 525 (2005).
31. K. P. Lu, S. Lee and C. P. Cheng, *Transmittance in irradiated poly (methyl methacrylate) at elevated temperatures*, *J. Appl. Phys.* **88**, 5022 (2000).
32. V. Rai, C. Mukherjee and B. Jain, *UV-Vis and FTIR spectroscopy of gamma irradiated polymethyl methacrylate*, *Indian J. Pure Appl. Phys.* **55**, 775 (2017).
33. V. Ravindrachary et al., *Optical and microstructural studies on electron irradiated PMMA: A positron annihilation study*, *Polym. Degrad. Stab.* **95**, 1083 (2010).
34. U. H. Hossain et al., *On-line and post irradiation analysis of swift heavy ion induced modification of PMMA (polymethyl-methacrylate)*, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **326**, 135 (2014).
35. M. Falahati et al., *Design, modelling and construction of a continuous nuclear gauge for measuring the fluid levels*, *J. Instrum.* **13**, P02028 (2018).
36. M. Zeinali et al., *Study of nonlinear optical properties of TiO2-polystyrene nanocomposite films*, *Quantum Electron.* **49**, 951 (2019).
37. J. R. Alisha et al., In: *AIP Conference Proceedings (American Institute of Physics, Vol. 1447, No. 1, USA, 2012)* pp. 237-238.
38. P. Fabbri and M. Messori, In: *Modification of polymer properties*, edited by C. F. Jasso-Gastin. (William Andrew Publishing, 2017), pp. 109-130.
39. M. R. Rashidian Vaziri et al., *Investigating the extrinsic size effect of palladium and gold spherical nanoparticles*, *Opt. Mater.* **64**, 413 (2017).
40. V. Kholodovych and W. J. Welsh, In: *Physical properties of polymers handbook*, edited by J. E. Mark. (Springer, New York, 2007), pp. 611-617.
41. H. Pazokian et al., *Formation of different microstructures on a polyethersulfone film following XeCl laser irradiation*, *Iran. J. Phys. Res.* **14**, 47 (2014).
42. F. Languyet et al., *Flat Fresnel doublets made of PMMA and PC: combining low cost production and very high concentration ratio for CPV*, *Opt. Express* **19**, A280 (2011).
43. G. Beadie et al., *Refractive index measurements of poly (methyl methacrylate) (PMMA) from 0.4–1.6 μm*, *Appl. opt.* **54**, F139 (2015).

## استناد به این مقاله

سحر سهرابی، میترا وصال، هدیه پازوکیان، محمود ملاباشی، محمدرضا رشیدیان وزیری (۱۴۰۰). بررسی ریزساختارها و تغییر خواص نوری ایجاد شده در پلی‌متیل-متاکریلات با تابش دهی توسط لیزر گاز کربنیک، ۹۶، ۶۲-۷۰.

DOI: 10.24200/nst.2021.1201

Url: [https://jonsat.nstri.ir/article\\_1201.html](https://jonsat.nstri.ir/article_1201.html)