

# Модель лазерного свеллинга полимеров при воздействии наносекундных импульсов

А.Ю.Мальшев, Н.М.Битюрин

*Рассмотрены механизмы лазерного свеллинга (вспучивания) полимеров. Для одного из них построена и исследована теоретическая модель. Этот механизм основан на образовании термоупругой волны при поглощении лазерного импульса. Растягивающие напряжения в данной волне приводят к упругому и пластическому деформированию полимера в нагретой области и образованию выпуклых структур. Аналитически получена пороговая плотность энергии лазерного импульса, необходимая для появления остаточной выпуклости при лазерном воздействии. Получена также формула для высоты этой выпуклости. Рассмотренная модель позволила объяснить приведенные ранее в литературе экспериментальные данные по свеллингу пленки ПММА при воздействии УФ импульсов.*

**Ключевые слова:** лазерный свеллинг, полимер, ультрафиолетовые лазерные импульсы.

## 1. Введение

Интерес к лазерному свеллингу (вспучиванию) полимерных материалов и биологических тканей связан с использованием этого эффекта в современных лазерных микротехнологиях [1–5] и медицинских приложениях [6]. Свеллинг полимерных материалов применялся для создания матрицы оптических микролинз на поверхности полимера [1]. Формирование выпуклой структуры (hump) и углубления на поверхности полиимида при воздействии лазерных импульсов с энергией ниже порога испарения изучалось в работах [2, 3]. Динамика расширения и сжатия в процессе свеллинга полимеров исследовалась при помощи методики, изложенной в [4, 5]. Исследование динамики свеллинга биологических тканей было проведено в [7–9]. Построена модель свеллинга мягкой биоткани, которая позволила получить количественное согласие с экспериментальными данными [8, 9]. Основными областями применения лазерного свеллинга полимеров являются интегральная оптика, фотоника, микро- и наноструктурирование поверхности. Для получения выпуклых наноструктур могут использоваться системы ближнепольной оптики.

Несмотря на довольно большое число публикаций по теме лазерного свеллинга полимеров, этот эффект остается недостаточно исследованным. В литературе приводятся экспериментальные данные, отражающие как конечный результат свеллинга (остаточную выпуклость), так и временную динамику процесса образования и релаксации выпуклой структуры. Делаются попытки объяснить полученные результаты. Обсуждаются возможные механизмы свеллинга. Однако в этих работах не проводится моделирование данного эффекта. В настоящей

работе рассматривается простая оригинальная модель свеллинга полимера, которая объясняет появление стационарных структур на поверхности материала. Эта модель позволяет вычислить пороговую плотность энергии, необходимую для появления остаточного свеллинга, а также рассчитать динамику свеллинга.

## 2. Механизмы лазерного свеллинга полимеров

Лазерный свеллинг представляет собой вспучивание среды в области поглощения излучения и образование выпуклых структур. В результате свеллинга могут возникать остаточные (неисчезающие) выпуклые структуры, но возможна и полная релаксация выпуклой структуры после облучения. Появление остаточных выпуклых структур в процессе свеллинга связывается с переходом кристаллическая фаза – аморфная фаза, с плавлением или пластическим течением материала и др.

Лазерный свеллинг полимерных материалов характеризуется тем, что он происходит при плотности энергии лазерного импульса ниже пороговой для интенсивного удаления или разрушения материала. Полимерный материал нагревается лазерным импульсом до температуры выше температуры высокоэластического состояния материала и поэтому может деформироваться как упруго, так и пластически под действием внутреннего давления в среде. Рассмотрим ряд механизмов свеллинга, в которых учитывается внутреннее давление в среде, вызывающее деформацию материала.

Один из механизмов состоит в том, что при воздействии короткого (наносекундного) лазерного импульса, поглощаемого средой, возникает термоупругая волна напряжений, распространяющаяся в глубь среды. Положительные напряжения (разгрузка) в этой волне представляют собой нестационарное внутреннее давление, которое вызывает упругопластическую деформацию среды в нагретой области материала. Суммарная (пиковая) деформация в данном случае состоит из деформации, обусловленной тепловым расширением, упругой и пластиче-

А.Ю.Мальшев, Н.М.Битюрин. Институт прикладной физики РАН, Россия, 603950 Н.Новгород, ул. Ульянова, 46; e-mail: malex@ufp.appl.sci-nnov.ru, bit@appl.sci-nnov.ru

Поступила в редакцию 18 апреля 2005 г., после доработки – 11 июля 2005 г.

ской деформаций среды. После релаксации упругой составляющей деформации и деформации, обусловленной тепловым расширением, остается необратимая пластическая деформация, которая определяет конечную высоту выпуклости. Характерное время деформации среды и образования максимальной по высоте выпуклости соответствует времени распространения термоупругой волны разгрузки по нагретой области среды.

Другой механизм заключается в появлении внутреннего давления в среде, которое создается газообразными веществами, возникающими в результате воздействия лазерного импульса. Это давление газообразных веществ вызывает упругопластическую деформацию в нагретой лазерным излучением среде вследствие их расширения. Газообразные вещества могут возникнуть в среде из-за фотохимического или термического разложения специальных добавок (порофоров), деполимеризации полимерной матрицы, испарения растворителя в объеме полимера. Для биологических сред оригинальная модель свеллинга, основанная на этом механизме, построена нами в работах [8, 9].

Для реализации в полимерах рассмотренных здесь механизмов свеллинга необходимо, чтобы слой полимерного материала находился в высокоэластическом состоянии в интервале времени, в течение которого в этом слое возникает внутреннее давление. В данном случае возможно пластическое деформирование среды с максимальными деформациями без механического разрушения материала. Наиболее подходящими полимерными средами для рассмотренных механизмов являются термопластичные полимеры и композиционные материалы, в состав которых могут входить красители, а также порофоровы и низкокипящие растворители.

Еще один механизм свеллинга состоит в плавлении полимера в нагретой при поглощении лазерного импульса области (с увеличением ее объема) и последующем быстром остывании и затвердевании материала за время, меньшее времени релаксации свободного объема в среде. Это приводит к уменьшению плотности материала и соответственно к увеличению объема облученной среды по сравнению с необлученной, в результате чего образуется выпуклая стационарная структура.

### 3. Моделирование лазерного свеллинга полимеров

В данной работе рассматривается первый из перечисленных выше механизмов и строится модель свеллинга полимера в том случае, когда свеллинг связан с термоупругим откликом среды вследствие лазерного воздействия и возникающей упругопластической деформацией среды в области поглощения излучения. Считаем для простоты, что форма лазерного импульса является прямоугольной. Полимерный материал имеет линейное поглощение на длине волны воздействующего излучения.

Пусть лазерный импульс поглощается в среде и возникает термоупругая волна напряжений, которая распространяется в глубину среды. Когда растягивающие напряжения в этой волне «пробегают» нагретый до температуры выше температуры высокоэластического состояния приповерхностный слой среды, в нем возникают упругие и пластические деформации материала. Область пластического деформирования появляется там, где растягивающие напряжения превышают пороговое напря-

жение пластического течения. Кроме возникновения упругих и пластических деформаций материала происходит увеличение объема нагретой области среды, обусловленное тепловым расширением. Рассмотрим уравнения модели лазерного свеллинга в одномерном случае. Распределение интенсивности лазерного излучения в среде описывается уравнением

$$I = I_0 \exp(-\alpha z), \quad (1)$$

где  $z$  – координата, направленная в глубину среды;  $\alpha$  и  $I$  – коэффициент линейного поглощения и интенсивность излучения в среде. Уравнение теплопроводности в одномерном случае имеет вид

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \chi \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{\alpha I}{c_p \rho}, \quad (2)$$

где  $T$ ,  $\rho$ ,  $c_p$  и  $\chi$  – температура, плотность, теплоемкость и температуропроводность полимера соответственно. Далее мы не учитываем теплопроводность при расчетах свеллинга, т.к. этот процесс более длительный, чем образование выпуклой структуры, которым мы интересуемся. Возникновение выпуклой структуры происходит в наносекундном масштабе времени. Для коэффициента поглощения в среде  $\alpha \sim 400 \text{ см}^{-1}$  время остывания нагретой области составляет несколько миллисекунд, а для пленочных образцов толщиной 2 мкм оно равно  $\sim 40$  мкс. Мы рассматриваем временную динамику свеллинга на меньших временах, составляющих сотни наносекунд.

В одномерном случае и при одностороннем деформировании [10] тензор напряжений имеет только  $z$ -компоненту. Ось  $z$  направлена в глубину среды. Уравнение термоупругости имеет вид

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial t^2} = c_s^2 \frac{\partial^2 \sigma}{\partial z^2} - \frac{\beta_v E_Y}{3(1 - 2\mu_p)} \frac{\partial^2 T}{\partial t^2}, \quad \sigma(t, 0) = 0. \quad (3)$$

Здесь  $\sigma$  –  $z$ -компонента тензора напряжений;  $E_Y$  – модуль Юнга материала;  $\beta_v$  – коэффициент объемного расширения;  $\mu_p$  – коэффициент Пуассона;  $c_s$  – скорость звука в среде. Для прямоугольного лазерного импульса длительностью  $t_p$  согласно [11] выражение для нестационарного растягивающего напряжения  $\sigma_t$  в термоупругой волне при  $t \geq t_p + z/c_s$  имеет вид

$$\sigma_t = \frac{\beta_v E_Y I_0}{3(1 - \mu_p) c_s c_p \rho} \sinh(\alpha z) \exp(-\alpha c_s t) [\exp(\alpha c_s t_p) - 1]. \quad (4)$$

Максимальное растягивающее напряжение в сечении  $z$

$$\sigma_{tm} = \frac{\beta_v E_Y I_0}{6(1 - \mu_p) c_s c_p \rho} [1 - \exp(-2\alpha z)] [1 - \exp(-\alpha c_s t_p)]. \quad (5)$$

Опишем полимерную среду простейшей механико-математической моделью. Выберем одномерный вариант упругопластической среды с линейным упрочнением [12]. В области растягивающих напряжений упругопластическая деформация среды  $\varepsilon$  в каждом сечении  $z$  в момент времени  $t$  определяется выражением

$$\varepsilon = \begin{cases} \sigma_t / E_Y, & \sigma_t < \sigma_p, \\ \varepsilon_p, & \sigma_t = \sigma_p, \\ \varepsilon_p + (\sigma_t - \sigma_p) / E_p, & \sigma_t > \sigma_p, \\ \varepsilon_m, & \sigma_t = \sigma_{tm}, \\ \varepsilon_m + (\sigma_t - \sigma_{tm}) / E_Y, & \sigma_t < \sigma_{tm}, \end{cases} \quad \dot{\sigma}_t > 0, \quad \dot{\sigma}_t = 0, \quad (6)$$

Здесь  $\sigma_p$  – пороговое напряжение пластического течения материала;  $\varepsilon_p$  – деформация среды в начальный момент пластического течения;  $E_p$  – модуль пластического деформирования;  $\varepsilon_m$  – максимальная деформация, достигаемая в точке  $z$  среды при пластическом деформировании;  $\dot{\sigma}_t = d\sigma_t/dt$  – полная производная растягивающего напряжения по времени в точке  $z$  среды. Если известна деформация в каждый момент времени в каждой точке среды, то можно легко вычислить высоту возникающей выпуклой структуры  $h$ , проинтегрировав по области упругопластического деформирования среды:

$$h(t) = \int_0^{z_m} \varepsilon(z, t) dz. \quad (7)$$

Высоту остаточной выпуклой структуры  $h_{pl}$  легко вычислить по формуле

$$h_{pl} = \int_{z_1}^{z_2} \varepsilon_{end}(\sigma_{tm}(z)) dz, \quad (8)$$

где  $\varepsilon_{end}$  – конечная пластическая деформация среды в каждом сечении  $z$ , которая зависит от максимальных растягивающих напряжений в нем. Координаты  $z_1$  и  $z_2$  определяют границы области пластичности. Величину  $\varepsilon_{end}$  можно вычислить по формуле

$$\varepsilon_{end} = \sigma_{tm} \left( \frac{1}{E_p} - \frac{1}{E_Y} \right) + \varepsilon_p - \frac{\sigma_p}{E_p}. \quad (9)$$

Пластические деформации возникают в области поглощения среды, где достигаются максимальные растягивающие напряжения и температура выше температуры пластичности  $T_p$ . Так как растягивающие напряжения в термоупругой волне и температура в среде определяются плотностью энергии лазерного импульса, то возникновение области пластичности имеет пороговый характер по плотности энергии в импульсе.

Пусть область среды между координатами  $z_1$  и  $z_2$  подвергается пластической деформации. Координата  $z_1$  определяется из условия, что максимальное растягивающее напряжение в этой точке равно пороговому напряжению пластического деформирования  $\sigma_p$ . Координата  $z_2$  определяется из условия, что уменьшающаяся в глубь среды температура в этой точке будет равна температуре перехода материала в высокоэластическое состояние. Выражения для  $z_1$  и  $z_2$  имеют вид

$$z_1 = \frac{1}{2\alpha} \ln \frac{A}{A - \sigma_p}, \quad z_2 = \frac{1}{\alpha} \ln \frac{\alpha F}{(T_p - T_0) c_p \rho}, \quad (10)$$

где

$$A = \frac{\beta_v E_Y I_0}{6(1 - \mu_p) c_s c_p \rho} [1 - \exp(-\alpha c_s t_p)];$$

$T_0$  – начальная температура среды до лазерного воздействия;  $F$  – плотность энергии лазерного импульса.

Возникновение области пластичности соответствует условию совпадения граничных координат ( $z_1 = z_2$ ). При  $z_1 < z_2$  область пластичности существует при заданной плотности энергии в импульсе. Область пластичности в материале не возникает при  $z_1 > z_2$ , поскольку в этом случае области высоких температур и высоких давлений

будут разнесены в пространстве. Из условия совпадения координат можно найти выражение для пороговой плотности энергии лазерного импульса  $F_{th}$ , необходимой для пластического деформирования среды и возникновения эффекта необратимого свеллинга:

$$F_{th} = \frac{1}{\alpha f(t_p/t_s)} \left\{ A_1 + [A_1^2 + [f(t_p/t_s) A_2]^2]^{1/2} \right\}, \quad (11)$$

где

$$A_1 = \frac{3(1 - \mu_p) c_p \rho \sigma_p}{\beta_v E_Y}, \quad A_2 = (T_p - T_0) c_p \rho$$

– параметры;

$$f(t_p/t_s) = \frac{1 - \exp(-t_p/t_s)}{t_p/t_s}$$

– безразмерная функция длительности лазерного импульса;  $t_s = 1/(\alpha c_s)$  ( $t_s = 12$  нс при  $\alpha = 400$  см<sup>-1</sup>) – время пробега звуковой волны по области поглощения излучения. В рассматриваемом случае параметры  $A_1$  и  $A_2$  значительно различаются, т. е.  $A_2 = 173$  Дж/см<sup>3</sup>  $\gg$   $A_1 = 4$  Дж/см<sup>3</sup>. Учитывая это, получаем следующие приближения. При  $t_p \sim t_s$  из (11) следует, что  $F_{th} \approx A_2/\alpha$ , т. е. пороговая плотность энергии обратно пропорциональна коэффициенту поглощения среды и почти не зависит от длительности лазерного импульса. Наши расчеты проводились именно при таких условиях. Существенная зависимость  $F_{th}$  от  $t_p$  возникает при условии, что  $t_p \geq (A_2/A_1)t_s$  ( $t_p \geq 520$  нс).

Теперь можно аналитически вычислить высоту остаточной выпуклости в том случае, когда плотность энергии воздействующего лазерного импульса превышает пороговую величину  $F_{th}$ . Подставляя выражение (9) в (8) и используя формулы для координат области пластичности (10), получаем формулу для высоты остаточной выпуклости  $h_{pl}$  относительно необлученной поверхности:

$$h_{pl} = \left( \varepsilon_p - \frac{\sigma_p}{E_p} \right) (z_2 - z_1) + A \left( \frac{1}{E_p} - \frac{1}{E_Y} \right) \times \left\{ (z_2 - z_1) - \frac{1}{2\alpha} [\exp(-2\alpha z_1) - \exp(-2\alpha z_2)] \right\}. \quad (12)$$

Рассмотрим нестационарную составляющую высоты выпуклой структуры  $h_t$ , которая определяется тепловым расширением среды и ее упругими деформациями. Тепловое расширение приводит к вспучиванию среды в области нагрева при воздействии лазерного импульса. По мере распространения термоупругой волны напряжений в глубь среды последняя расширяется. После пробега волны напряжений по нагретой области возникает высота выпуклой структуры, связанная с тепловым расширением, которую легко вычислить, интегрируя произведение коэффициента теплового расширения на приращение температуры среды в данной точке вследствие лазерного нагрева. Мы учитывали в расчетах, что коэффициент теплового расширения увеличивается в два раза при температуре перехода в высокоэластическое состояние [5].

Упругие деформации среды, вызываемые растягивающими напряжениями, вносят небольшой вклад в высоту выпуклой структуры. Упругую составляющую высо-

ты выпуклости вычисляем интегрированием упругих деформаций по области нагрева среды. Считаем, что упругая составляющая уменьшается и исчезает, когда термоупругая волна уходит из области поглощения излучения.

Конечная высота остаточной выпуклой структуры вычисляется по формуле (12), а зависимость высоты выпуклой структуры от времени – с использованием общего выражения (7). Более подробно модель свеллинга описана в [13].

В рассмотренной модели мы считали, что полимер переходит в высокоэластическое состояние мгновенно при температуре  $T_p$ , однако время этого перехода подчиняется активационной зависимости. Такой переход в полимерах называется альфа-релаксационным [14]. При переходе через температуру  $T_p$  возникает подвижность сегментов полимерной цепи длиной в 3–4 мономерных звена, что приводит к изменению механических свойств материала. Оценим время перехода полимера  $\tau$  в высокоэластическое состояние, используя формулу [14]

$$\tau = b \exp \frac{E_{ac} - \gamma \sigma}{k_B T_p},$$

где  $b, \gamma$  – параметры;  $E_{ac}$  – энергия активации перехода;  $k_B$  – константа Больцмана. В формуле учитывается также то, что время перехода полимера в высокоэластическое состояние зависит от механических напряжений. Мы рассматриваем вынужденную высокоэластическую деформацию под действием напряжений. Для эластомеров, к которым относится ПММА, с параметрами  $b \sim 5 \times 10^{-12} \text{ с}^{-1}$ ,  $E_{ac} \sim 0.31 \text{ эВ}$  (30 кДж/моль),  $\gamma = 1.7 \times 10^{-27} \text{ м}^3$ ,  $k_B T_p = 0.034 \text{ эВ}$  и для характерных напряжений в термоупругой волне  $\sigma \sim 20 \text{ МПа}$ ,  $\gamma \sigma = 0.21 \text{ эВ}$  получим время перехода  $\tau \approx 0.1 \text{ нс}$ , что существенно меньше длительности лазерного импульса.

Таким образом, рассмотренный механизм свеллинга характерен для эластомеров, которые быстро переходят в высокоэластическое состояние. Исследуемый механизм свеллинга может наблюдаться при нагреве среды до температуры плавления полимера (для ПММА – до 493 К).

Далее приводятся результаты расчетов высоты выпуклой структуры на поверхности полимера ПММА при воздействии наносекундных лазерных импульсов. Параметры образца ПММА, используемые в расчетах, взяты из работ [5, 15]:  $E_Y = 3 \text{ ГПа}$ ,  $\beta_v = 5.6 \times 10^{-4} \text{ К}^{-1}$ ,  $\rho = 1.2 \text{ г/см}^3$ ,  $c_p = 1.44 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ ,  $\mu_p = 0.35$ ,  $c_s = 2 \times 10^5 \text{ см/с}$ ,  $\epsilon_p = 6.7 \times 10^{-4}$ ,  $\sigma_p = 2 \text{ МПа}$ ,  $E_p = 30 \text{ МПа}$ ,  $T_p = 393 \text{ К}$ ,  $T_0 = 293 \text{ К}$ ,  $\alpha = 400 \text{ см}^{-1}$ ,  $t_p = 30 \text{ нс}$ .

#### 4. Результаты расчетов и их обсуждение

Ниже приводятся результаты расчетов высоты остаточной выпуклой структуры на поверхности материала в процессе свеллинга полимера в зависимости от плотности энергии в импульсе. Расчеты сделаны для полимера ПММА. Выбранный интервал длительностей лазерных импульсов характерен для таких источников лазерного излучения, как эксимерные лазеры, Nd:YAG-лазеры с модулированной добротностью и др. Интервал значений коэффициента поглощения материала, используемый в расчетах, характерен для собственного поглощения полимерами излучения эксимерных лазеров или для поглощения полимерными материалами, допированными красителями, излучения твердотельных лазеров и их гармо-

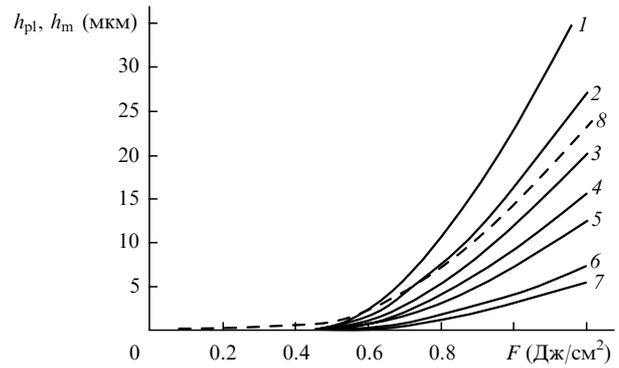


Рис.1. Зависимости высоты остаточной выпуклой структуры  $h_{pl}$  (1–7) и пиковой высоты выпуклой структуры  $h_m$  (8) от плотности энергии в импульсе для длительностей лазерного импульса 10 (1), 20 (2), 30 (3, 8), 40 (4), 50 (5), 80 (6) и 100 нс (7).

ник.

Проведены расчеты процесса свеллинга полимера ПММА при воздействии УФ лазерных импульсов с длиной волны 248 нм. На рис.1 представлены зависимости высоты остаточной выпуклой структуры относительно необлученной поверхности от плотности энергии в импульсе. Остаточная выпуклая структура возникает после остывания среды до начальной температуры и релаксации обратимых деформаций. Высоту этой структуры можно вычислить, если известно распределение пластических деформаций по глубине среды. Расчеты были проведены с использованием формулы (12) и представлены на рис.1 (кривые 1–7).

Из рис.1 следует, что полученные зависимости имеют пороговый характер, а их поведение зависит от длительности лазерного импульса  $t_p$ . При фиксированной плотности энергии в импульсе высота выпуклой структуры увеличивается с уменьшением длительности лазерного импульса, хотя пороги возникновения остаточного свеллинга практически не различаются. Если выполняется условие  $t_p \ll t_s$ , то из анализа формулы (12) с учетом (10) следует, что для таких коротких лазерных импульсов высота выпуклой структуры не будет увеличиваться, а будет фиксированной.

Кривая 8 на рис.1 показывает зависимость максимальной достигаемой в процессе свеллинга высоты выпуклой структуры от плотности энергии в импульсе. Изменение поведения этой кривой связано с переходом через порог  $F_{th}$  и появлением пластических деформаций в среде. До этого порога возникает только обратимый свеллинг материала, который связан с тепловым расширением среды и упругой деформацией материала. Высота обратимой выпуклой структуры пропорциональна плотности энергии в импульсе.

На рис.2,а представлена зависимость высоты остаточной выпуклой структуры от двух параметров – плотности энергии в импульсе и коэффициента поглощения материала. Данная двухпараметрическая зависимость позволяет нам проанализировать пути оптимизации свеллинга по этим параметрам. Видно, что при фиксированной плотности энергии в импульсе зависимость высоты остаточной выпуклой структуры от коэффициента поглощения материала имеет максимум, т. е. существует оптимальный коэффициент поглощения для получения максимального эффекта. Таким образом, для получения максимального эффекта свеллинга при заданном режиме воздействия необходимо создавать образец с оптималь-

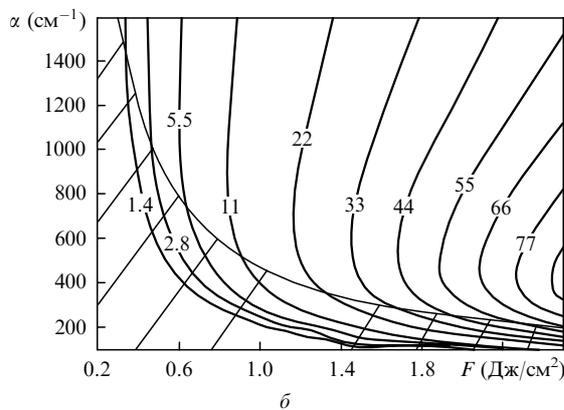
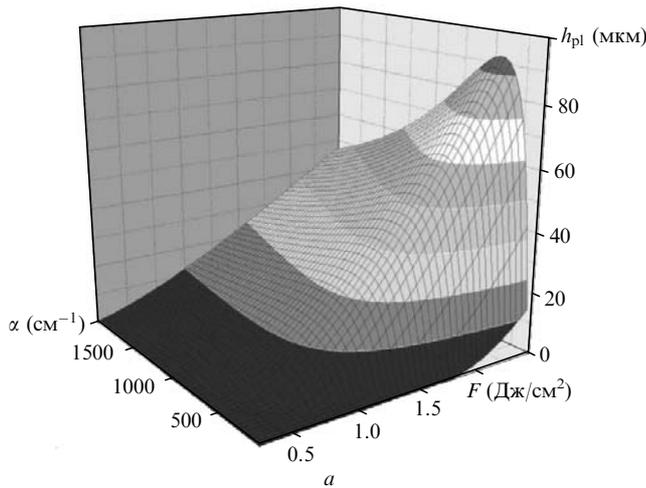


Рис.2. Зависимость высоты остаточной выпуклой структуры от плотности энергии в импульсе и коэффициента поглощения материала (а) и линии уровня  $h_{рi}$  (в мкм), соответствующие рис.2,а (б). Заштрихована область параметров, где возникает остаточный свеллинг;  $t_p = 30$  нс.

ным коэффициентом поглощения. Однако при такой оптимизации мы не учитываем область параметров, в которой осуществляется свеллинг. На рис.2,б показаны линии уровня, соответствующие зависимости, приведенной на рис.2,а, а также область параметров (заштрихована), где реализуется исследуемый механизм свеллинга. Граница области отвечает нагреву поверхности материала до температуры плавления ПММА, равной 493 К. Вне этой области свеллинг может определяться другим механизмом, связанным с плавлением полимера. При нагреве материала до температуры более 600 К возникнут и будут преобладать эффекты деструкции и лазерной абляции полимера.

Анализ рис.2,б показывает, что область параметров, где реализуется свеллинг, не содержит оптимальных значений коэффициента поглощения среды при увеличении плотности энергии в импульсе. Видно, что увеличение эффекта свеллинга возможно только путем уменьшения коэффициента поглощения среды и увеличения плотности энергии в импульсе. Эти выводы не универсальны и сделаны нами для полимера ПММА при воздействии наносекундными импульсами излучения. Для других полимеров ситуация может быть иной.

На рис.3 представлена динамика образования выпуклой структуры. Из него следует, что выпуклая структура образуется после окончания лазерного импульса, когда возникает и убегает в глубь среды термоупругая волна

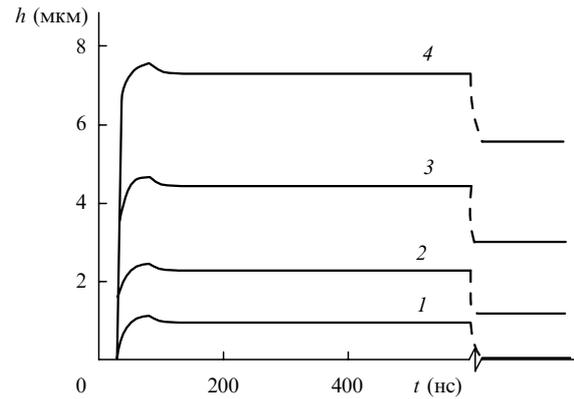


Рис.3. Зависимости высоты выпуклой структуры от времени для плотности энергии в импульсе 0.5 (1), 0.6 (2), 0.7 (3) и 0.8 Дж/см<sup>2</sup> (4) при  $t_p = 30$  нс. Область после разрыва на оси времени имеет миллисекундный масштаб.

растягивающих напряжений. Пластическое деформирование среды происходит во время распространения пиковых растягивающих напряжений термоупругой волны по нагретой области среды и его продолжительность составляет несколько наносекунд. Время нарастания переднего фронта соответствует этому времени. Небольшое изменение высоты выпуклой структуры после достижения ее пикового значения отвечает релаксации упругих напряжений после ухода термоупругой волны из области нагрева среды. На рис.3 разрыв на оси соответствует времени остывания среды, составляющему несколько миллисекунд, после которого полностью релаксирует высота выпуклой структуры, связанная с тепловым расширением.

Рассмотрим результаты расчетов свеллинга полимерной пленки ПММА толщиной 2 мкм, которая нанесена на подложку из кварцевого стекла. Мы моделировали эксперимент, проведенный в работе [5], где на пленку ПММА воздействовал лазерный импульс эксимерного лазера с длиной волны 248 нм и длительностью 30 нс. Плотность энергии этого импульса была меньше порога лазерной абляции материала. В эксперименте получены временные зависимости высоты выпуклой структуры и зависимости ее пиковой высоты от плотности энергии в импульсе.

Модель свеллинга полимерного материала, рассмотренная выше для блочного образца, была применена для задачи свеллинга пленки ПММА с учетом того, что термоупругая волна образуется только в поглощающей пленке. На рис.4 и 5 приведены результаты расчета свеллинга полимерной пленки и экспериментальные данные, взятые из работы [5], в которой импульс эксимерного лазера ( $\lambda = 248$  нм) длительностью 30 нс воздействовал на пленку ПММА, нанесенную на кварцевую подложку. Из рис.4 следует, что полученная зависимость пиковой высоты выпуклой структуры  $h_m$  от плотности энергии в импульсе качественно и количественно описывает экспериментальные данные. Характерный излом кривой  $h_m(F)$  соответствует порогу возникновения пластических деформаций в пленке. На рис.4 штриховой линией показана также расчетная зависимость высоты остаточной выпуклости  $h_{рi}(F)$ .

На рис.5 представлена динамика образования выпуклой структуры. Резкий передний фронт на теоретической временной зависимости высоты выпуклой структуры возникает из-за быстрого ухода термоупругой волны из на-

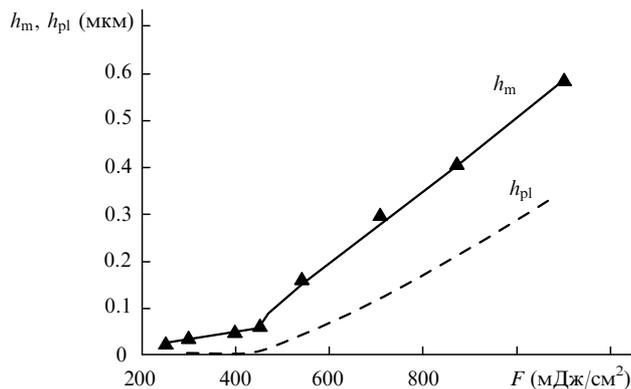


Рис.4. Зависимость высоты выпуклой структуры от плотности энергии в импульсе. Сплошная линия – теоретический расчет максимальной высоты выпуклой структуры  $h_m$ , точки – соответствующие экспериментальные данные из [5], штриховая линия – теоретический расчет высоты остаточной выпуклой структуры  $h_{pl}$ .

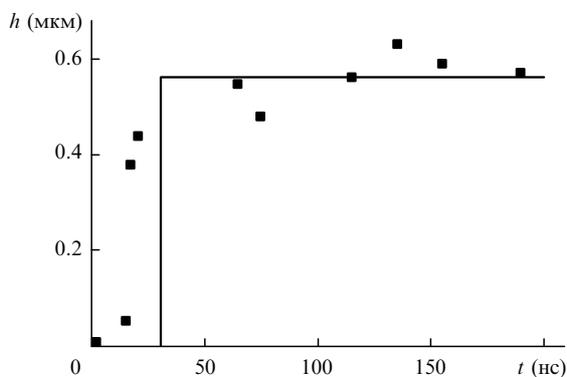


Рис.5. Зависимость высоты выпуклой структуры от времени при  $F = 1.1$  Дж/см<sup>2</sup>. Сплошная линия – теоретический расчет, точки – экспериментальные данные из [5].

гретой пленки ПММА. Видно, что расчетная зависимость также удовлетворительно согласуется с экспериментальной.

## 5. Заключение

Таким образом, построена модель лазерного свеллинга (вспучивания) поглощающего полимерного материала, в которой основную роль в образовании выпуклой структуры на поверхности среды играет термоупругая волна напряжений, возбуждаемая коротким (наносекундным) импульсом. В рамках модели аналитически получена пороговая плотность энергии лазерного импульса, необходимая для возникновения области пластиче-

ской деформации и остаточной (стационарной) выпуклой структуры. Показано, что эта пороговая плотность энергии зависит от длительности лазерного импульса и обратно пропорциональна коэффициенту поглощения материала. Аналитически получена зависимость высоты остаточной выпуклой структуры от плотности энергии в импульсе. Рассчитаны зависимости пиковой высоты выпуклой структуры и высоты остаточной выпуклой структуры от плотности энергии в импульсе и коэффициента поглощения материала для ПММА. Рассмотрена временная динамика свеллинга полимерного материала на примере блочных и пленочных образцов ПММА.

При сопоставлении результатов теоретических расчетов по предложенной модели с известными из литературы экспериментальными данными по свеллингу пленочных образцов ПММА установлено их качественное и удовлетворительное количественное согласие.

Результаты расчетов, полученные в настоящей работе, могут применяться для оптимизации режимов свеллинга полимеров при создании выпуклых структур, а также для оптимизации свойств полимеров, которые будут использоваться для свеллинга.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации № МК-4214.2004.2 и грантов РФФИ № 02-02-17745 и 05-02-08151-офи-а.

1. Beinhorn F., Ihlemann J., Luther K., Troe J. *Appl. Phys. A*, **68**, 709 (1999).
2. Himmelbauer M., Arenholz E., Bauerle D., Schilcher K. *Appl. Phys. A*, **63**, 337 (1996).
3. Gu J., Tay E., Lim P.K., Lim P. *Appl. Phys. A*, **74**, 487 (2002).
4. Fukumura H., Mibuka N., Eura S., Masuhara H. *Appl. Phys. A*, **53**, 255 (1991).
5. Masubuchi T., Furutani H., Fukumura H., Masuhara H. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 2518 (2001).
6. Ren Q., Keates R.H., Hill R.A., Berns M.W. *Opt. Eng.*, **34** (3), 642 (1995).
7. Kamensky V., Feldchtein F., Gelikonov V., Snopova L., Muraviov S., Malyshev A., Bityurin N., Sergeev A. *J. Biomed. Opt.*, **4** (1), 137 (1999).
8. Мальшев А.Ю., Каменский В.А., Битюрин Н.М. *Препринт ИПФ РАН № 558* (Н.Новгород, 2001).
9. Malyshev A., Bityurin N. *Appl. Phys. A*, **79**, 1175 (2004).
10. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Теория упругости* (М.: Наука, 1987).
11. Бакеев А.А., Соболев А.П., Яковлев В.И. *ЖПМТФ*, **6**, 92 (1982).
12. Коларов Д., Балтов А., Бончева Н. *Механика пластических сред* (М.: Мир, 1979).
13. Мальшев А.Ю., Битюрин Н.М. *Препринт ИПФ РАН № 647* (Н.Новгород, 2003).
14. Бартенев Г.М. *Прочность и механизм разрушения полимеров* (М.: Химия, 1984).
15. Цой Б., Карташов Э.М., Шевелев В.В., Валишин А.А. *Разрушение тонких полимерных пленок и волокон* (М.: Химия, 1997).