

Vilniaus universiteto
Fizikos fakulteto
Lazerinių tyrimų centras

Danila Bulatov

PERIODINIŲ STRUKTŪRŲ FORMAVIMAS ANT SKAIDRIŲ MEDŽIAGŲ PAVIRŠIŲ
DIDELIO PASIKARTOJIMO DAŽNIO LAZERIO IMPULSAIS

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

Lazerinių technologijų studijų programa

Studentas	Danila Bulatov
Leista ginti	2021-05-21
Darbo vadovas	Prof. habil. dr. Audrius Dubietis
Recenzentas	dr. Andrius Melninkaitis
LTC direktorius	Prof. Aidas Matijošius

Vilnius 2021

Turinys

1	Įvadas	3
2	Literatūros apžvalga.....	4
2.1	Žemo dažnio LIPPS	4
2.2	Aukšto dažnio LIPPS.....	9
2.3	Lazerio indukuotos žiedinės periodinės paviršiaus struktūros	14
2.4	Ekspimento parametrų įtaka LIPPS	17
3	Tyrimo metodika	22
4	Rezultatai ir jų aptarimas	23
5	Išvados	35
6	Santrauka.....	36
7	Summary	37
8	Literatūros sąrašas.....	38

1 Įvadas

Kietakūnių medžiagų modifikavimas lazerio pluoštais buvo stebimas nuo pat lazerių atsiradimo [1]. Apie sąveiką tarp medžiagų ir galingos spinduliuotės buvo pranešama nuo šešiasdešimtųjų metų pradžios [2 - 4]. Medžiagų modifikacija tai universalus reiškinys. Suformuotų struktūrų morfologija priklauso nuo spinduliuotės poliarizacijos, kritimo kampo, medžiagos, kuri yra modifikuojama [5].

Paviršių apdirbimas femtosekundiniais lazeriniais impulsais tai gerai žinomas medžiagų modifikacijos metodas, kuris leidžia pasiekti aukštą struktūrų kokybę. Lazerio indukuotos periodinės paviršiaus struktūros buvo tiriamos dielektrikuose [6], puslaidininkiuose [7] ir metaluose [8]. Periodinės struktūros su periodu $\Lambda \approx \lambda$ yra stebimos ant medžiagos paviršiaus, paveikto tiesiškai poliarizuotais impulsais. Struktūros gali orientuotis lygiagrečiai arba statmenai lazerio lauko poliarizacijos orientacijai. Visuotinai priimtas lazerio indukuotų paviršiaus periodinių struktūrų (LIPPS) formavimo mechanizmas yra pagrįstas interferencija tarp krintančio lazerio lauko ir paviršiaus išsklaidytos elektromagnetinės bangos [5]. Tokios struktūros yra vadinamos žemo dažnio LIPPS. Medžiagos paviršių veikiant galinga spinduliuote taip pat stebimos struktūros, kurių periodas $\Lambda < \lambda/2$, taip vadinamos aukšto dažnio LIPPS [6]. Aukšto dažnio LIPPS prigimtis nėra aiški. Buvo pasiūlyta keletas interpretacijų: saviorganizacija [9], antros harmonikos generacija [10, 11], silpstantis elektrinis laukas gofruoto dielektriko paviršiuje [12]. Paviršių, padengtų periodinėmis struktūromis, plotas yra 5 – 10 kartų didesnis, nei nemonifikuotų [13]. Ši savybė gali būti panaudota optimizuojant technologijas, kurios reikalauja didelių paviršiaus plotų. Saulės elementai [14], vandenilio gamyba elektrolizės būdu [15], šviesos išgavimas LED šviestukuose yra tokių technologijų pavyzdžiai. Modifikuojant paviršių periodinėmis struktūromis galima manipuluoti jo drėkinimą, tai leidžia kurti hidrofobiškas [16] ir hidrofiliškas [17] medžiagas. Buvo pasiektas volframo kaitinamų lempų maksimalus efektyvumas periodines struktūras suformavus tiesiogiai ant volframo siūlo [18]. Šios struktūros taip pat gali būti panaudotos metalų spalvinimui [19, 20]. Be paminėtų panaudojimų lazerinės spinduliuotės indukuotos periodinės struktūros turi daug kitų taikymų [21].

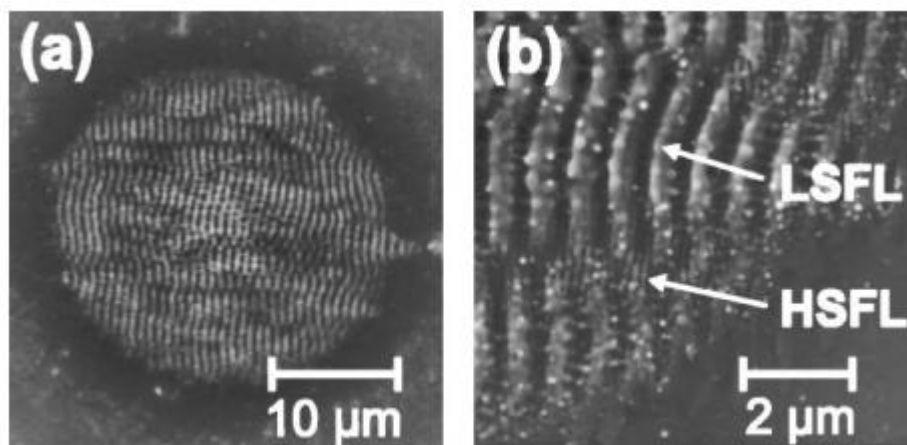
Šio darbo tikslas nustatyti didelio pasikartojimo dažnio femtosekundiniais lazerio impulsais ant skaidrių medžiagų (safyro ir kalcio fluorida) paviršių formuojamų periodinių struktūrų susidarymo dėsningumus. Keičiant ekspozicijos trukmę (impulsų skaičių) užrašyti įvairias periodines struktūras bei iširti jų morfologiją ir periodiškumą.

2 Literatūros apžvalga

2.1 Žemo dažnio LIPPS

Nuo pat laikų kai LIPPS formavimas buvo pirmą kartą pastebėtas ant puslaidininkių paviršių Birnbaumo [22], šios struktūros buvo stebimos beveik ant visų medžiagų. Nepaisant to, kad tikslus formavimo fizikinis mechanizmas priklauso nuo bandinio medžiagos ir lazerinio šaltinio parametrų, periodinių struktūrų formavimas po lazerio poveikio tai universalus reiškinys [5, 23, 24]. Daugeliu atvejų po poveikio tiesiškai poliarizuota lazerio spinduliuote ir pluošto sklaidimo išilgai normale stebimų suformuotų struktūrų periodas yra artimas spinduliuotės bangos ilgiui. Struktūros, kurių periodas yra artimas žadinančios spinduliuotės bangos ilgiui, atsiranda dėl optinių interferencijos efektų tarp krintančios spinduliuotės ir paviršinės elektromagnetinės bangos [5, 24, 25, 26]. Ši paviršinė elektromagnetinė banga yra generuojama dėl paviršiaus šiurkštumų sąveikos su krintančiu elektromagnetiniu lauku. Dažniausiai struktūrų periodas yra nežymiai mažesnis nei lazerio impulso bangos ilgis, ir jų orientacija yra statmena elektrinio lauko vektoriui. Šios struktūros stebimos pagrindė naudojant mažiau nei 100 impulsų ir energijos tankius nežymiai didesnius nei medžiagos vieno impulso abliacijos riba [27].

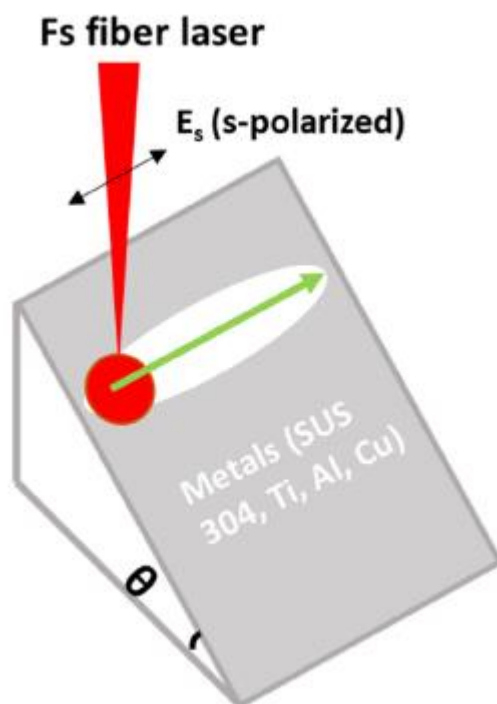
J. Bonse et al. naudojo skirtingą femtosekundinio lazerio impulsų kiekį $N = 1 - 1000$ tyriant InP bandinio paviršiaus morfologijos pokyčius. Buvo stebima kraterio, skirtingų periodinių struktūrų, mikrometrinių kūgių ir griovelėlių formavimas. Monokristalinis InP bandinys buvo veikiamas Titano-safyro femtosekundinio lazerio impulsų sekomis su skirtingais impulsų skaičiais. Lazerio bangos ilgis 800 nm, impulso trukmė 130 fs, InP bandinys buvo veikiamas impulsų sekomis ore, spinduliuotė buvo tiesiškai poliarizuota. Naudojamas energijos srauto tankis viršijo ribinį, atitinkantį vieno impulso abliaciją. Paviršiaus morfologija buvo ištirta naudojant atominės jėgos mikroskopą bei skenuojantį elektronų mikroskopą (SEM). Pav. 1 vaizduoja indžio fosfido paviršių, paveiktą dešimties impulsų (energijos srauto tankis $F = 0.24 \text{ J/cm}^2$)



Pav. 1 Indžio fosfido paviršiaus, paveikto dešimties impulsų, SEM vaizdai. (a) Bendras vaizdas, (b) detalės. Žemo dažnio (LSFL) ir aukšto dažnio (HSFL) struktūrų regionai pažymėti rodyklėmis (b) [27]

Suformuotų žemo dažnio LIPPS parametrai, tokie kaip jų periodas, kreivumas, dydžių pasiskirstimas, priklauso nuo sekos impulsų skaičiaus. Visais atvejais struktūrų orientacija buvo statmena elektrinio lauko vektoriui. Žemo dažnio struktūros ant paviršiaus buvo stebimos jau po antro impulso poveikio, tačiau jos nebuvo stebimos naudojant tik vieną impulsą. Tai leidžia suprasti kad pirmas impulsas yra reikalingas kad sugeneruoti paviršiaus šiurkštumus su struktūromis, kuriu matmenys yra artimi bangos ilgiui. Šios struktūros yra išryškinamos vėlesniais sekos impulsais dėl grįžtomojo ryšio, kuris yra pagrįstas sąveika tarp krintančios ir paviršinės elektromagnetinių bangų. Erdvinis struktūrų periodas didėjant impulsų skaičiui mažėja nuo 750 nm ($N = 2$) iki 590 nm ($N = 100$). Straipsnio autoriai šiuos pokyčius priskiria spinduliuotės lokaliui kritimo kampo pokyčiui dėl kraterio susidarymo. Kartu su tuo kinta ir periodinių struktūrų orientacija nuo žymiai išlenktų iki artimų tiesioms linijoms. Žemo dažnio LIPPS yra ryškiausi po 4 – 5 impulsų poveikio [27].

Yi-Hsien Liu et al. tyrė žemo dažnio LIPPS formavimą ant metalų paviršių, kai bandiniai buvo pakreipti ir lazerio pluošto kritimo kryptis nebuvo statmena bandinio paviršiui. Eksperimentui atlikti buvo naudotas 1030 nm bangos ilgio lazeris, impulso trukmė 420 fs, pasikartojimo dažnis 100 kHz, maksimali galia – 2 W. Buvo naudojamas s-polarizacijos pluoštas. LIPPS buvo generuojami ant SUS 304, Ti, Al bei Cu metalų paviršių. Straipsnio autoriai tyrė tris pokrypio kampus, 0° , 30° ir 45° .



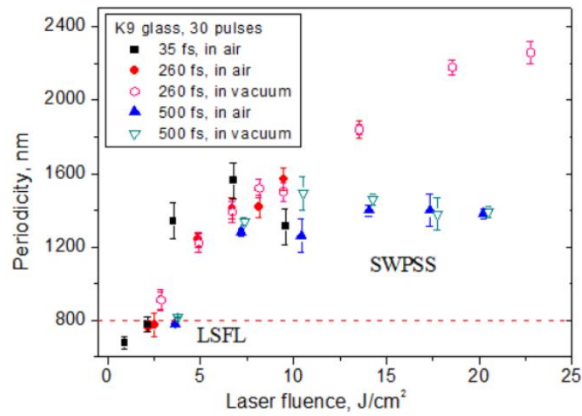
Pav. 2 Žemo dažnio struktūrų generacijos ant skirtingų metalų schema [28]

Pav. 2 vaizduoja LIPPS gamybos schemą, θ – bandinio pokrypio kampas, juoda rodyklė nurodo spinduliuotės poliarizacijos kryptį. Ant SUS 304 ir Ti metalų suformuotų periodinių struktūrų orientacija nėra ortogonalai elektrinio lauko kryptčiai kai bandinio pokrypio kampas yra 30° ar 45° . Taip pat LIPPS periodas kinta kai yra keičiamas metalų paviršių pokrypio kampas [28]. Pav. 3 vaizduoja struktūrų išmatuotus periodus.

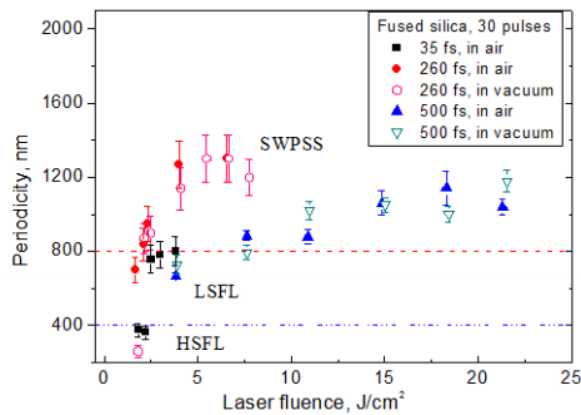
Material	SUS 304	Ti	Al	Cu
Wavelength λ (nm)	1030	1030	1030	1030
LSFL period (nm) at $\theta = 0^\circ$	959	976	907	919
LSFL period (nm) at $\theta = 30^\circ$	893	917	906	932
LSFL period (nm) at $\theta = 45^\circ$	788	864	814	1019

Pav. 3 Žemo dažnio LIPPS generacijos eksperimento rezultatų apibendrinimas [28]

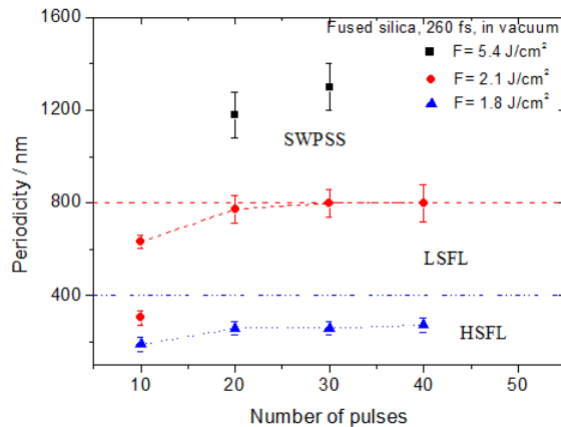
Shi-Zhen Xu et al. tyrė kaip impulsų trukmė ir terpė, kurioje yra patalpintas bandinys esant skirtingiems energijų srautų tankiams ir impulsų skaičiams įtakoja sugeneruotų LIPPS parametrus. Eksperimento metu buvo naudoti K9 stiklo ir lydyto kvarco bandiniai. Straipsnio autoriai naudojo 35 fs, 260 fs, 500 fs trukmės impulsus, tiriant struktūrų susidarymą ore bei vakuume. Titano-safyro lazeris buvo naudotas tiesiškai poliarizuotų impulsų generacijai. Lazerio bangos ilgis 800 nm, pasikartojimo dažnis 10 Hz. Impulso trukmės kontrolei buvo naudoti skirtingų storių ZF6 sklaidantys stiklai.



Pav. 4 LIPPS ant K9 stiklo periodiškumo priklausomybė nuo energijos srauto tankio [29]



Pav. 5 LIPPS ant lydyto kvarco periodiškumo priklausomybė nuo energijos srauto tankio [29]



Pav. 6 LIPPS ant lydyto kvarco periodiškumo priklausomybė nuo taikomų impulsų kiekio, naudojant skirtingus energijos srauto tankius [29]

Ant K9 stiklo autoriai sukūrė LSFL bei SWPSS (Supra-Wavelength periodic surface structures) varijuojant eksperimento parametrus (Pav. 4). Ant kvarco paviršiaus buvo stebimos ir HSFL (Pav. 5). Pav. 6 vaizduoja struktūrų periodo priklausomybę nuo impulsų skaičiaus. Veikiant kvarcą vakuume

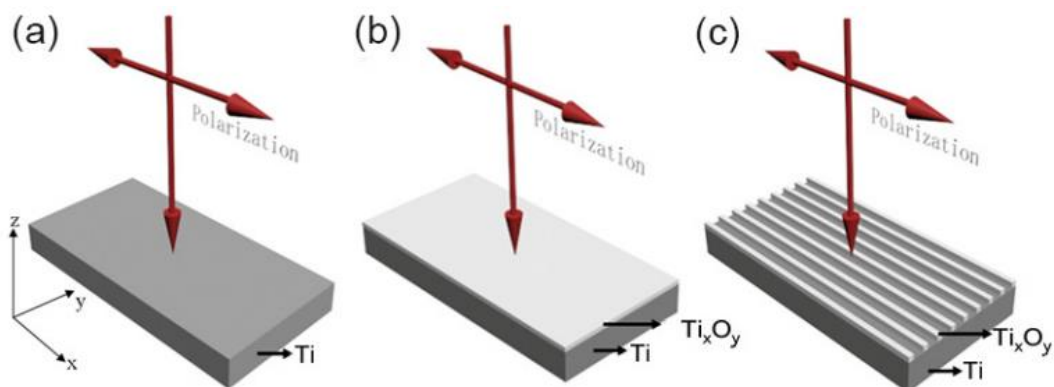
periodas didėjo kartu su naudojamų impulsų kiekiu. LIPPS generuojant ant silicio dioksido paviršiaus su vienodu impulsų kiekiu, transformacija iš aukšto į žemo dažnio struktūras įvyksta kai energijos tankis yra 2.5 J/cm^2 naudojant 35 fs trukmės impulsus ore. Vakuume transformacija įvyksta kai srautas yra 2.0 J/cm^2 naudojant 260 fs trukmės impulsus. Aplinka, kurioje yra patalpintas bandinys, įtakoja struktūrų morfologijas ir periodus. LIPPS periodų priklausomybė nuo impulsų skaičiaus yra susijusi su inkubaciniu poveikiu (incubation effect). Pradžioje susiformavę atsitiktiniai nanošurkštumai yra periodiškai struktūruojami didėjant krintančių impulsų skaičiui [29].

Žemo dažnio LIPPS įmanoma suformuoti ant įvairių medžiagų paviršių. Šios sugeneruotos struktūros dažniausiai pasižymi periodu, kuris apytiksliai sutampa su generacijai naudojamos lazerinės spinduliuotės bangos ilgiu. Taip pat jei generacijai yra naudojama tiesiškai poliarizuota spinduliuotė, LIPPS dažnai orientuojasi statmenai elektrinio lauko vektoriui. Tačiau tai nėra universalios šių struktūrų savybės. Tokie parametrai kaip lazerio impulso trukmė, impulsų skaičius, energijos srauto tankis, aplinka, kurioje yra patalpintas bandinys ir kiti turi įtakos suformuotų žemo dažnio LIPPS morfologijai. Dauguma autorių sutaria kad šių struktūrų formavimo mechanizmas yra pagrįstas krintančio lazerinio pluošto interferencijos su paviršiaus elektromagnetine banga [7] ir/ar paviršiaus plazmonais poliaritonais [30].

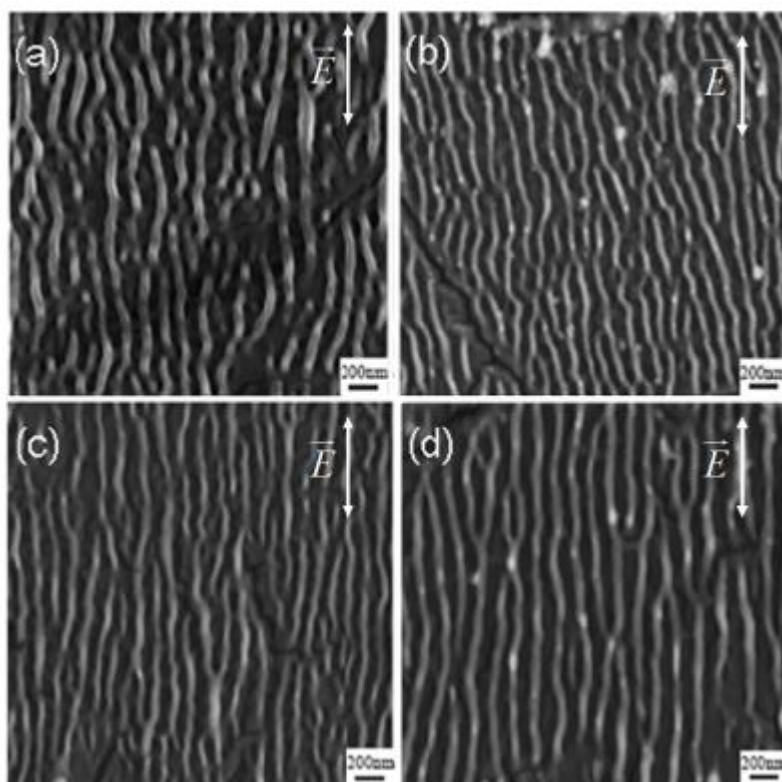
2.2 Aukšto dažnio LIPPS

Struktūros, kurios susiformuoja po medžiagos paviršiaus poveikio lazeriniais impulsais ir kurių periodas yra $\Lambda \approx \lambda/2 - \lambda/10$, yra vadinamos aukšto dažnio LIPPS [6]. Priešingai nei žemo dažnio LIPPS atveju, aukšto dažnio LIPPS generacija nėra akivaizdi. Skirtingi autoriai bando paaiškinti šių struktūrų atsiradimą naudojant įvairias formavimo teorijas. HSFL (high-spatial-frequency LIPPS) formavimo mechanizmas gali būti susijęs su saviorganizacija, antros ir aukštesnių harmonikų generacija, skirtingais plazmoniniais efektais [31]. HSFL formuojasi esant energijos srauto tankiams, artimiems konkrečios medžiagos pažeidimo ribai. Šios struktūros gaunamos naudojant pagrinde f_s bei p_s trukmės impulsus, jos gali būti orientuotos tiek lygiagrečiai, tiek ir statmenai tiesiškai poliarizuotam spinduliuotės elektriniam laukui. Yra dvi pagrindinės formos HSFL-I ir HSFL-II. HSFL-I dažniausiai yra stebimos ant puslaidininkių bei dielektrikų paviršių ir yra sudarytos iš labai siaurų periodinių įdubų. Šių įdubų plotis W yra daug mažesnis už pačių struktūrų periodą ($W \ll \Lambda_{\text{HSFL}}$). (Pusiau)skaidrių medžiagų atveju struktūrų periodai yra artimi $\Lambda_{\text{HSFL}} \sim \lambda/(2n)$, čia n yra medžiagos lūžio rodiklis. HSFL-II yra būdingos labai negilios įdubos, ir periodai $\Lambda_{\text{HSFL}} < 100$ nm. II tipo struktūros dažnai stebimos ant metalų paviršių, pavyzdžiui titano ar nikelio [32].

X.-F. Li et al. tyrė femtosekundinio lazerio spinduliuotės generuojamas periodines struktūras ant titano folijos paviršiaus. Metalo bandinys buvo patalpintas ore, buvo naudoti bangos ilgiai nuo 1.4 μm iki 2.2 μm . lazerio impulso trukmė 100 fs, pasikartojimo dažnis 1 kHz. Energijos tankis buvo parenkamas toks, kad indukuotų tik titano paviršiaus oksidaciją, bet ne abliaciją. Pav. 7 vaizduoja struktūrų formavimo žingsnius. Naudojant skirtingus bangos ilgius ir energijos srauto tankius buvo gautos LIPPS su periodais $\Lambda \approx 100$ nm – 140 nm (Pav. 8).



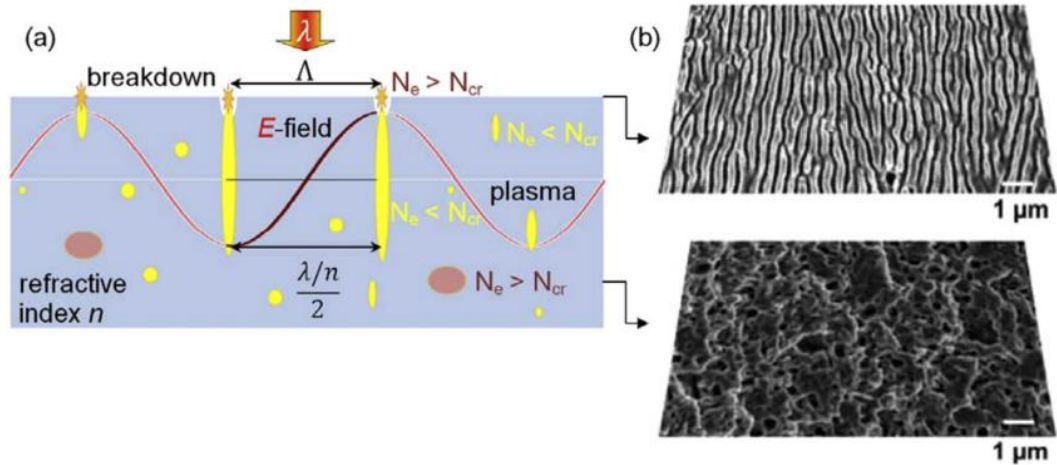
Pav. 7 (a) Femtosekundinė lazerinė spinduliuotė krenta ant titano folijos paviršiaus. (b)Formuojasi titano oksido Ti_xO_y sluoksnis, kas žymiai sustiprina trečios harmonikos generaciją. (c)HSFL su periodu $\Lambda \approx \lambda_{\text{TH}}/3$ susidarymas. Dvipsė rodyklė vaizduoja poliarizacijos kryptį [33].



Pav. 8 Titano paviršiaus SEM vaizdai. Paviršiaus morfologijos sukurtos naudojant skirtingus bangos ilgius (λ) ir energijos tankius (F). (a) $\lambda = 1.4 \mu\text{m}$, $F = 0.96 \text{ J/cm}^2$. (b) $\lambda = 1.8 \mu\text{m}$, $F = 1.11 \text{ J/cm}^2$. (c) $\lambda = 2 \mu\text{m}$, $F = 1.27 \text{ J/cm}^2$. (d) $\lambda = 2.2 \mu\text{m}$, $F = 2.23 \text{ J/cm}^2$. Impulsų skaičius – 40 [33].

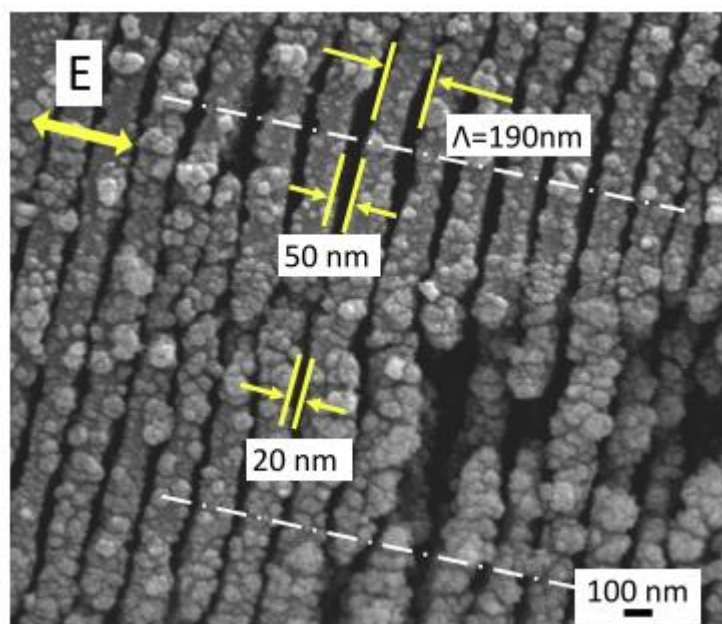
Ant folijos paviršiaus formavosi struktūros su periodu $\Lambda \approx \lambda/10$. Straipsnio autoriai teigia kad HSFL atsiradimas yra susijęs su metalo oksidacija ir trečios harmonikos (TH) generacija. Paviršiaus vaizdai buvo gauti naudojant SEM. Po lazerio poveikio ant titano folijos paviršiaus buvo stebimas labai plonas oksido sluoksnis. Plono oksido sluoksnio susidarymas buvo patvirtintas atlikus energiją išsklaidančią rentgeno spektroskopiją. Tai lėmė žymų TH sustiprinimą. Ši TH spinduliuotė gali viršyti titano oksido abliacijos ribą. Oksido abliacija, kuri vyksta dėl trečios harmonikos poveikio, lemia lygiagrečių lazerio spinduliuotės poliarizacijai HSFL atsiradimą [33].

R. Buividas et al. pasiūle HSFL susidarymo mechanizmą susijusį su nanoplazmos formavimu po paviršiumi, kurios forma kinta iš sferinės į plokščią dėl lokalaus lauko sustiprinimo. Nanoplazmos atsiradimas gali paaiškinti smulkių struktūrų susidarymą ant dielektrikų ir puslaidininkių paviršių. Autoriai tai pademonstravo ant 4H:SiC ir safyro paviršių naudojant 800 nm bangos ilgio 150 fs trukmės impulsus ir 1030 nm 300 fs impulsus, atitinkamai. Struktūros yra pririštos prie mažiausios įmanomos stovinčios bangos erdmės medžiagoje su lūžio rodikliu n . Stovinčios bangos periodas atitinka $\Lambda = \lambda/2n$. HSFL yra generuojamo dėl abliacijos, kuri vyksta ties šios stovinčios bangos maksimumu.



Pav. 9 $\Lambda = \lambda/2n$ erdmės formavimas paviršiniame sluoksnyje, medžiagoje su lūžio rodikliu n . Ertmė yra apribota plazmos plokštumomis, kurios plečiasi link paviršiaus ir lemia HSFL atsiradimą (a). HSFL ant safyro paviršiaus (viršus) ir atsitiktinė abliacija paviršiniame (1-2 mikrometrų gylio) sluoksnyje (apačia)(b). N_e – plazmos tankis, N_{cr} kritinis tankis [34].

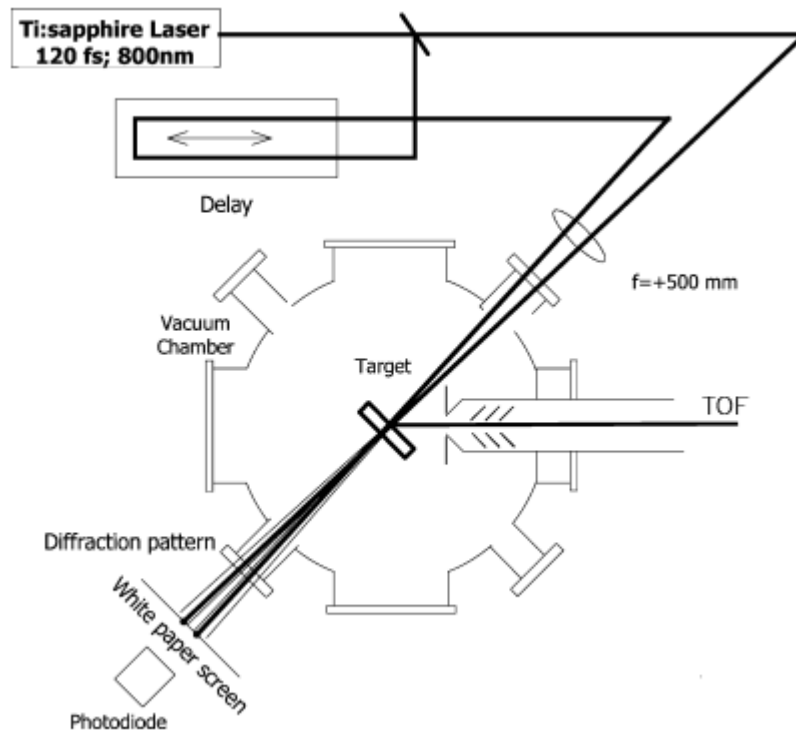
Nanoplazmos formos transformacija vyksta paviršiniame sluoksnyje ($\sim 0-3\lambda$ gylyje). Daugelio impulsų poveikis lemia nano-burbulų atsiradimą. Šie nanodariniai, veikiami elektrinio lauko, virsta į nanoplokštumas, kurios yra statmenos medžiagos paviršiui. Pav. 9 (a) Pavaizduotas paviršiaus abliacijos mechanizmas. Geltona spalva pažymėtos nanosferos ir nanoplokštumos. Medžiagos paviršiaus modifikacija vyksta ties stovinčios bangos elektrinio lauko maksimumų. Nanoplokštumų formavimui yra būtinas plazmos tankis $N_e < N_{cr}$, tačiau kai plokštuma pasiekia medžiagos paviršių, abliacija vyksta ir kai $N_e > N_{cr}$. Šią formavimo teoriją patvirtina safyro paviršinio ir popaviršinio (1 – 2 μm gylio) sluoksnių vaizdai (Pav. 9 (b)). HSFL yra stebimi ant safyro paviršiaus, tačiau popaviršinio sluoksniu pažeidimai yra atsitiktiniai.



Pav. 10 SiC paviršiaus, modifikuoto 800 nm/150 fs impulsais, SEM vaizdas [34].

Pav. 10 Vaizduoja SiC paviršių, paveiktą lazerio spinduliuotės. Brūkšninė-taškinė linija vaizduoja paviršiaus skenavimo trajektoriją. Abliuotų įdubų plotis yra 20 nm – 50 nm, kas atitinka teoriją, kadangi nanoplokštumų spėjamas plotis yra keliasdešimt nanometrų. Įdubų plotis priklauso nuo lazerio galios, tačiau bendras struktūrų periodiškumas išlieka toks pats. Straipsnio autorių pasiūlytas HSFL formavimo mechanizmas yra paremtas jų atliktais SiC ir safyro paviršių modifikacijos eksperimentais [34].

J. Reif et al. tyrė BaF₂ dielektriko abliaciją su femtosekundiniu lazeriu. Eksperimentui atlikti buvo naudotas titano-safyro lazeris (800 nm bangos ilgis), impulsų pasikartojimo dažnis 1 kHz, trukmė 120 fs. Bandiniai buvo patalpinti vakuume. Naudojant vieną lazerio pluoštą BaF₂ paviršiaus modifikacijai buvo stebimos 230 nm periodo struktūros, bei statmenos joms su periodu 600 – 900 nm. Smulkesnės struktūros orientavosi statmenai spinduliuotės poliarizacijai.



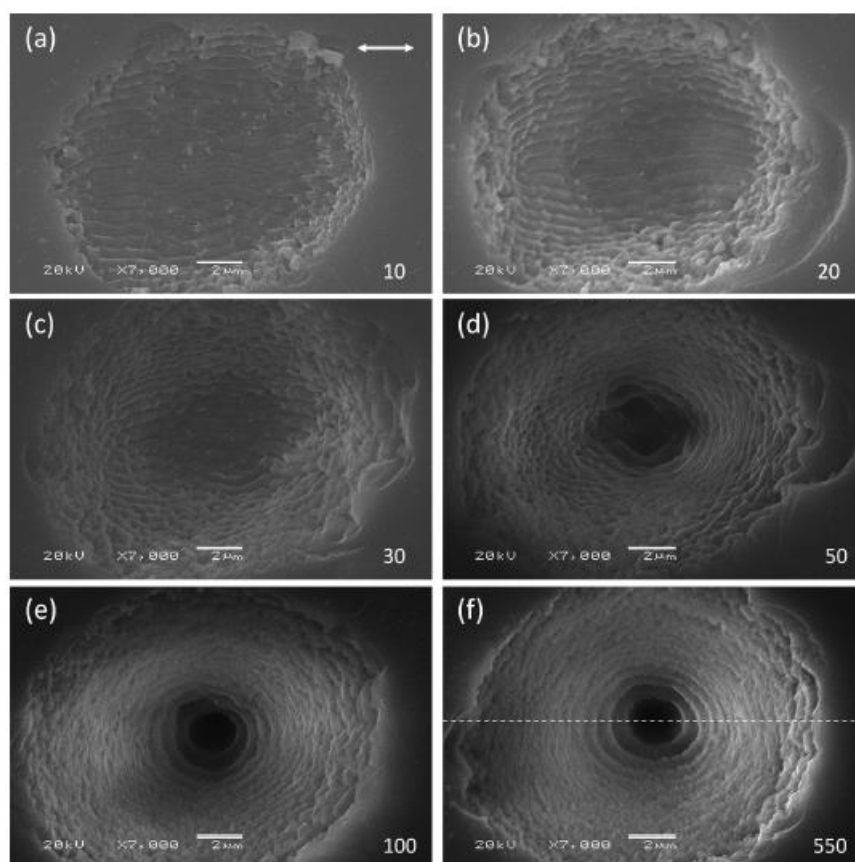
Pav. 11 Eksperimento schema, du pluoštai persikloja erdvėje ir laike [9].

Norint patikrinti, ar LIPPS formavimas yra susijęs su interferencija, autoriai sugeneravo interferencijos vaizdą ant bandinio paviršiaus. Tai buvo atlikta sufokusavus į bandinį du nekolinearius lazerio pluoštus (Pav. 11). Pluoštų impulsai persikloja erdvėje ir laike. Pluoštai buvo gauti naudojant 50/50 pluošto daliklį. Gautų struktūrų vaizdas ant paviršiaus po dviejų pluoštų poveikio nekoreliuoja su interferencijos vaizdu. Paneigus interferencijos teoriją, autoriai spėjo, kad struktūros formuojasi dėl saviorganizacijos, kuri vyksta labai nestabilaus paviršiaus relaksacijos metu [9].

Daugelis autorių siūlė įvairias teorijas, kurios bando paaiškinti aukšto dažnio periodinių struktūrų atsiradimą. Šia tema yra iki šiol diskutuojama. Tolimesni eksperimentai leis geriau suprasti šį komplikotą LIPPS susidarymo reiškinį.

2.3 Lazerio indukuotos žiedinės periodinės paviršiaus struktūros

Liu et al. pranešė apie žemo dažnio žiedinę struktūrą, suformuotą ant lydyto kvarco paviršiaus, kuri buvo pavadinta LIPASS (Laser-Induced Periodic Annular Surface Structure). Straipsnio autoriai pastebėjo kad didėjant į paviršių krintančių impulsų skaičiui įprastos žemo dažnio LIPASS išnyksta. Jų vietoje, didėjant kraterio gyliui pradeda formotis minėtos LIPASS struktūros. Šių žiedinių struktūrų morfologija yra nepriklausoma nuo žadinančio lazerio spinduliuotės poliarizacijos. Kvarco bandinys buvo veikiamas lazerio impulsais ore. Lazero impulso trukmė – 50 fs, bangos ilgis 800 nm. Pluošto fokusavimui naudotas $f = 75$ mm židinio nuotolio lęšis. Bandinio paviršiaus vaizdai buvo gaunami naudojant skenuojantį elektronų mikroskopą.



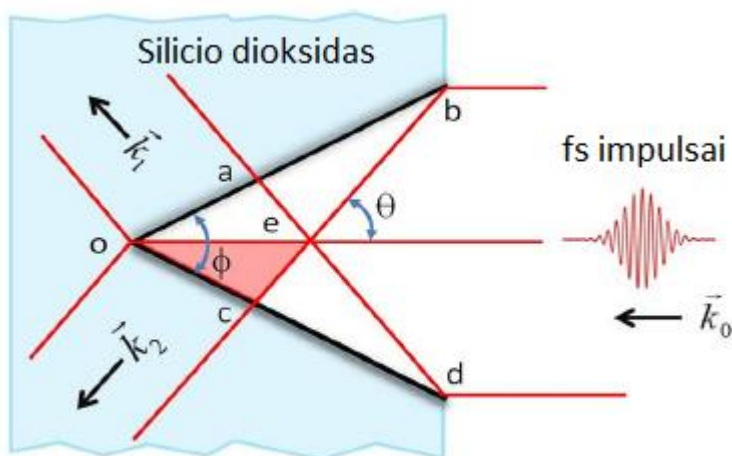
Pav. 12 Lydyto kvarco paviršiaus morfologija, jį veikiant skirtingais impulsų skaičiais (dešinė apačia) [35].

Pav. 12 vaizduoja bandinio paviršiaus morfologijas, gautas naudojant skirtingus impulsų skaičius. Lazero spinduliuotė yra horizontaliai poliarizuota. Vieno impulso energija $28 \mu\text{J}$, pluošto skersmuo židinyje ($1/e^2$) $13.5 \mu\text{m}$, maksimalus energijos srauto tankis paviršiuje 9.8 J/cm^2 . Po 10 impulsų yra stebimos tvarkingai orientuotos struktūros su periodu $\Lambda \approx 0.7 \mu\text{m}$ (Pav. 12 (a)). Didinant impulsų skaičių N LIPASS kraterio kraštuose yra išardomos (Pav. 12 (b, c)). Periodinių struktūrų užimamas plotas toliau siaurėja naudojant vis daugiau impulsų, kol jos visai neišnyksta prie $N > 50$ (Pav. 12

(d). Kai $N > 100$ centre yra stebima $2 \mu\text{m}$ diametro įduba apsupta žiedinėmis periodinėmis struktūromis (Pav. 12 (e)). Šių žiedinių struktūrų periodas $\Lambda \approx 0.6 - 0.7 \mu\text{m}$. Autoriai vadina tokią paviršiuje susiformavusią struktūrą LIPASS. Ši morfologija yra stabili ir nekinta ją veikiant didesniu impulsų skaičiumi (Pav. 12 (f)).

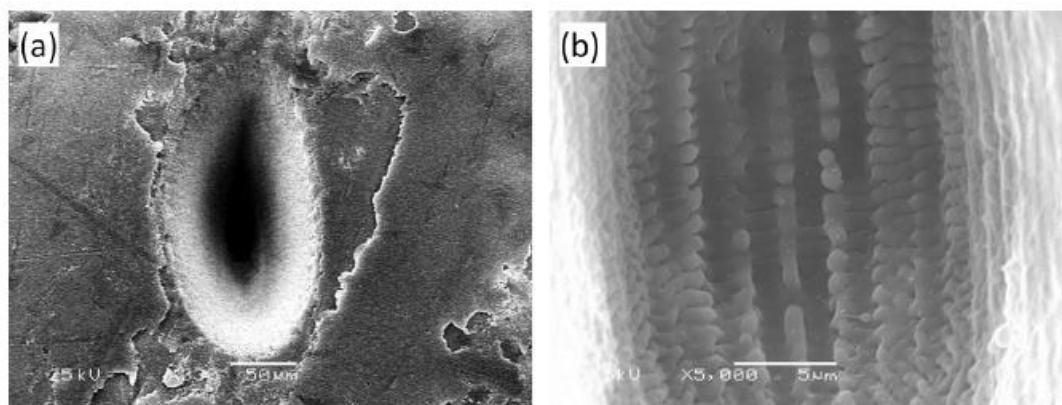
Straipsnio autoriai taip pat ištyrė struktūrų morfologijas naudojant skirtingas impulsų energijas (energijos srauto tankius) $6.6, 3.1 \text{ J/cm}^2$ bei skirtingo židinio nuotolio pluoštą fokusuojančius lęšius $f = 200, 500, 1000 \text{ mm}$. Energijos tankis naudojant skirtingus lęšius buvo laikomas pastovus, 9.8 J/cm^2 . Visais atvejais buvo stebima paviršiaus morfologija atitinkanti LIPASS.

Žadinančios lazerio spinduliuotės poliarizacija lemia LIPPS morfologiją, tačiau tyriant LIPASS autoriai atrado kad šių struktūrų morfologija yra nepriklausoma nuo lazerio poliarizacijos. Turėdami tai omenyje Liu et al. priskyrė žiedinių struktūrų susidarymą interferencijai tarp krintančio lazerio pluošto elektrinio lauko ir elektrinio lauko, atspindėto nuo kraterio kraštų paviršiaus.



Pav. 13 Kūgio formos kraterio schematinis vaizdas. Su jo pagalba autoriai aiškina žiedinių struktūrų susidarymo mechanizmą [35].

Trikampis su viršūnės kampu ϕ schematiškai vaizduoja kūgio formos kraterio pjūvį (Pav. 13). Raudonoje zonoje, kuri yra apribota o-e-c trikampio, vyksta interferencija. Krintančios spinduliuotės laukas su bangos vektoriumi k_0 interferuoja su atspindėtu nuo kraterio šono paviršiaus lauku su bangos vektoriumi k_2 . Ši sąveika lemia periodinę lauko intensyvumo moduliaciją statmenai $\vec{k}_0 - \vec{k}_2$ kryptimi.



Pav. 14 Elipsės formos kraterio vaizdas (a), centrinės kraterio dalies vaizdas (b). Kraterio centre stebimos vertikalios struktūros su periodu $2\ \mu\text{m} - 3\ \mu\text{m}$, horizontalios su periodu $0.7\ \mu\text{m}$ [35].

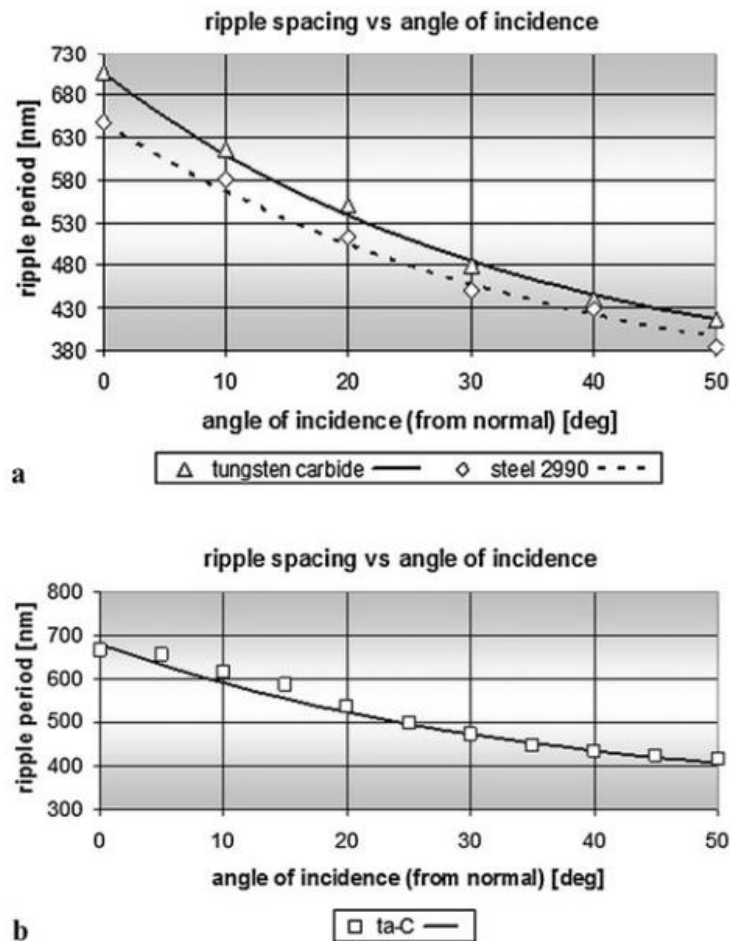
Norėdami patikrinti savo pasiūlytą LIPASS formavimo mechanizmą, straipsnio autoriai atliko eksperimentą. Fokusavimo lęšis buvo pakreiptas 5° , kas įvedė astigmatizmą į optinę sistemą. Esant tokiam fokusavimui, formuojasi vertikalčiai orientuoto elipsės pavidalo krateris (Pav. 14). Svarbu yra tai, kad keletas lygiagrečių raibuliavimų susiformuoja kraterio centre išilgai elipsės ilgosios ašies. Tai galima lengvai paaiškinti tuo, kad krateris įgauna biprizmės formą ir atitinkami interferencijos minimumai ir maksimumai natūraliai orientuojasi išilgai kraterio ilgosios ašies.

Apibendrinant, Liu et al. suformavo LIPASS ant kvarco paviršiaus naudojant femtosekundinio lazerio impulsus. Žiedinių struktūrų morfologija yra nepriklausoma nuo spinduliuotės poliarizacijos. LIPASS formavimo mechanizmas yra susijęs su interferenca tarp krintančio lazerio pluošto elektrinio lauko ir elektrinio lauko, atspindėto nuo kraterio kraštų paviršiaus. Eksperimentas, atliktas autorių įvedus astigmatizmą į optinę sistemą, dar labiau patvirtina pasiūlytą susidarymo mechanizmo interpretaciją [35].

2.4 Eksperimento parametrų įtaka LIPPS

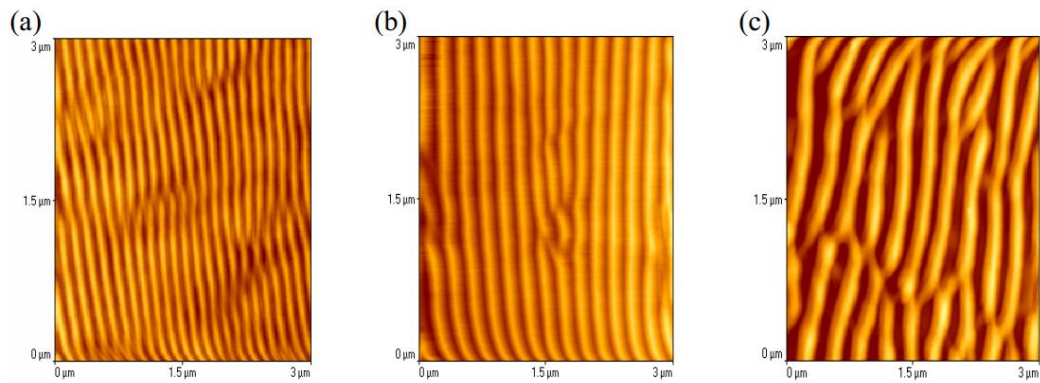
LIPPS morfologija gali būti manipuluojama varijuojant skirtingus eksperimento parametrus: spinduliuotės bangos ilgį λ , jos kritimo kampą θ , poliarizacijos kryptį, energijos tankį, naudojamų impulsų kiekį, terpės, kurioje yra bandinys, lūžio rodiklį [32].

M. Pfeiffer et al. tyrė LIPPS formavimą ant metalų paviršių ir tetraedrinės amorfinės anglies plėvelės. LIPPS generacijai buvo naudojamas 775 nm bangos ilgio femtosekundinis lazeris, kurio impulso trukmė yra 150 fs. Buvo tiriamos struktūros, sukurtos ant volframo karbido, plieno 2990 bei tetraedrinio amorfinio anglies (ta-C) padengto plieno paviršių. Eksperimento eigoje jie taip pat užfiksavo struktūrų periodo priklausomybę nuo spinduliuotės kritimo kampo.



Pav. 15 Struktūrų periodo priklausomybė nuo lazerio pluošto kritimo kampo. Volframo karbidas ir plienas 2990 (a) bei ta-C padengtas plienas (b). Teoretinės kreivės apskaičiuotos pagal paviršiaus išsklaidytų bangų modelį [36]

Pav. 15 Vaizduoja šią struktūrų periodo priklausomybę. Periodas mažėja augant kritimo kampui [36]. Panašus rezultatas kai kuriems kitiems metalams buvo gautas Yi-Hsien Liu et al. atliktame eksperimente [28]. Tačiau ne visais atvejais yra gaunama tokia pati priklausomybė.



Pav. 16 LSFL ant polietileno tereftalato paviršiaus. (a) $\theta = 0^\circ$ $\Lambda = 140$ nm, (b) $\theta = 22.5^\circ$ $\Lambda = 195$ nm, (c) $\theta = 45^\circ$ $\Lambda = 280$ nm. Λ – struktūrų periodas, θ – spinduliuotės kritimo kampas [37].

J. Heitz et al. tyrė LIPPS ant polimerų paviršių. Pav. 16 yra atominės jėgos mikroskopijos polietileno tereftalato paviršiaus vaizdai. Paviršiaus morfologijos modifikacijai buvo naudojamas nanosekundinis F_2 eksimerinis lazeris su bangos ilgiu 157 nm. Kaip galima pastebėti, šiuo atveju struktūrų periodas didėjo didėjant kritimo kampui [37]. Priklausomai nuo eksperimento sąlygų, LIPPS periodas gali kaip mažėti, taip ir didėti, kintant spinduliuotės kritimo kampui.

Naudojant tiesiškai poliarizuotą lazerinę spinduliuotę ant medžiagų paviršių įmanoma sugeneruoti LSFL bei HSFL. Šių struktūrų orientacija gali būti lygiagreti bei statmena krintančio pluošto elektrinio lauko kryptčiai. J. Bonse et al. atliko LIPPS literatūros apžvalgą.

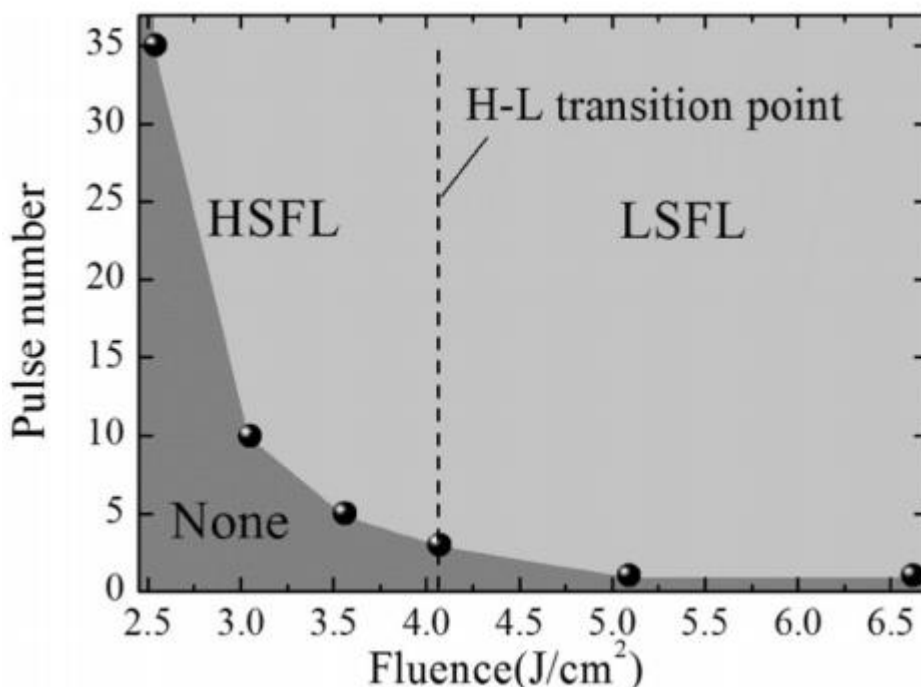
Material	Class	E_g (eV)	LSFL		HSFL	
			Λ_{LSFL} (nm)	Orientation	Λ_{HSFL} (nm)	Orientation
<i>pc</i> -Al	M	—	500–530	⊥	20–220	n.s.
<i>pc</i> -Au	M	—	580	⊥	—	—
<i>pc</i> -Cu	M	—	500–700	⊥	270	⊥
<i>pc</i> -Pt	M	—	550–620	⊥	—	—
			600–700	⊥	—	—
Steel (316L)	M	—	660	⊥	—	—
<i>pc</i> -Ti	M	—	700	⊥	—	—
			500–700	⊥	200–400	⊥
			510–670	⊥	70–90	
<i>pc</i> -TiN	M	—	590	⊥	170	⊥
			400–640	⊥	120–240	⊥
<i>pc</i> -W	M	—	400–600	⊥	—	—
<i>c</i> -InAs	S	0.4	700	⊥	—	—
<i>c</i> -Si	S	1.1	560–770	⊥	not observed for < 1000 pulses	
			600–700 (20 000 pulses)	⊥	200 (60 000 pulses)	
<i>c</i> -InP	S	1.4	590–750	⊥	330–360	⊥
<i>c</i> -GaP	S	2.3	520–680	⊥	150–175	⊥
<i>c</i> -ZnSe	S	2.7	—	—	160–180	
4H-SiC	S	3.2	500	⊥	250	⊥
<i>c</i> -ZnO	D	3.4	630–730	⊥	200–280	⊥
<i>c</i> -TiO ₂ (rutile)	D	3.5	—	—	170	⊥
<i>c</i> -C (diamond)	D	5.5	750	⊥	210	
<i>a</i> -SiO ₂	D	7.8	500–800		200–400	⊥
					170–350	⊥
					160–220	⊥
<i>c</i> -BaF ₂	D	9.1	600–900		230	⊥
<i>c</i> -Al ₂ O ₃	D	9.9	740	⊥	—	—
			730	—	260	—
<i>c</i> -MgF ₂	D	10.8	—	—	210–260	⊥
<i>c</i> -LiF	D	13.6	—	—	175–255	⊥

Lentelė 1 LIPPS generacijos ant neorganinių kietų medžiagų literatūros apžvalga. Spinduliuotės kritimo kampas sutampa arba beveik sutampa su paviršiaus normale. Eksperimentai atlikti ore arba vakuume. *pc* – polikristalinė medžiaga, *c* – monokristalinė medžiaga, *a* – amorfinė medžiaga. M – metalas, S – puslaidininkis, D – dielektrikas. || – struktūros orientuotos lygiagrečiai lazerio poliarizacijai, ⊥ – orientuotos statmenai, n.s. – nebuvo nurodyta [38].

Į apžvalgą buvo įtraukti straipsniai, kuriuose buvo tiriamas LIPPS susidarymas ant neorganinių kietųjų medžiagų. Struktūrų generacijai buvo naudojami IR femtosekundiniai lazeriai: $\lambda \approx 740$ nm – 800 nm, $\tau \approx 25$ fs – 160 fs. Apžvalgos rezultatai yra pavaizduoti Lentelėje 1 [38]. Kaip jau buvo minėta LSFL ir HSFL orientacijos gali būti lygiagrečios ir statmenos krintančios spinduliuotės poliarizacijai.

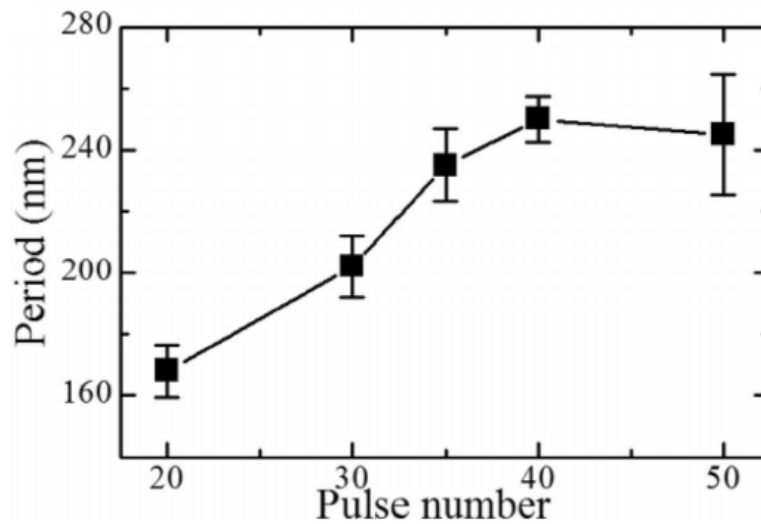
X. Shi ir X. Xu tyrė lydyto kvarco paviršiaus morfologijos pokyčius naudojant skirtingus energijos srauto tankius bei impulsų kiekius. Titano safyro femtosekundinis lazeris ($\lambda = 800$ nm) buvo naudotas eksperimentui atlikti. 120 fs trukmės impulsai buvo tiesiškai poliarizuoti. Buvo naudoti energijos

srauto tankiai $F = 2.54 \text{ J/cm}^2 - 6.62 \text{ J/cm}^2$ ir impulsu kiekiai $N = 1 - 10000$. Autoriai parodė kad energijos tankis, naudojamas struktūroms generuoti, lemia LIPPS kilmę ir jų tipą (HSFL ar LSFL). Naudojamų impulsų skaičius turi įtakos tik tolimesniam mikrostruktūrų susidarymui.

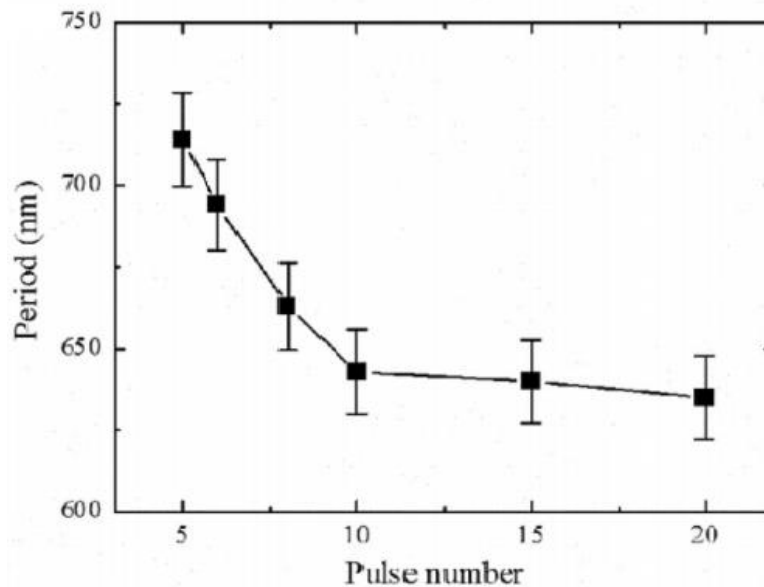


Pav. 17 lydyto kvarco apdorojimo parametrų apžvalga HSFL ir LSFL generacijai. Punktyrinė linija atitinka slenkstinį energijos srauto tankį, kuris atskiria H ir L SFL susidarymą [39].

Pav. 17 vaizduoja kvarco apdirbto paviršiaus morfologijos priklausomybę nuo apdirbimo parametrų. Naudojant parametrų kombinaciją, atitinkančią tamsiai pilką grafiko zoną, LIPPS nebuvo stebimos ant paviršiaus naudojant SEM. Jei energijos tankis $F < 2.54 \text{ J/cm}^2$ paviršiaus abliacija nėra stebima, net ir naudojant 100000 impulsų. Jei $F > 2.54 \text{ J/cm}^2$ ant paviršiaus įmanoma suformuoti HSFL ir LSFL, naudojant tinkamą impulsų kiekį. Eksperimentiniai rezultatai taip pat atskleidžia slenkstinio srauto egzistavimą ($F = 4.07 \text{ J/cm}^2$), kuris atskiria HSFL ir LSFL susidarymą. Šis slenkstinis srautas yra nepriklausomas nuo impulsų skaičiaus. Taip pat jis yra mažesnis už slenkstinį vieno impulso abliacijos energijos srauto tankį ($F \approx 4.2 \text{ J/cm}^2$). Be to, X. Shi ir X. Xu išmatavo LIPPS periodų priklausomybes nuo impulsų skaičiaus (Pav. 18, 19). HSFL atveju didėjant naudojamų impulsų kiekiui periodas augo, LSFL atveju – mažėjo [39].



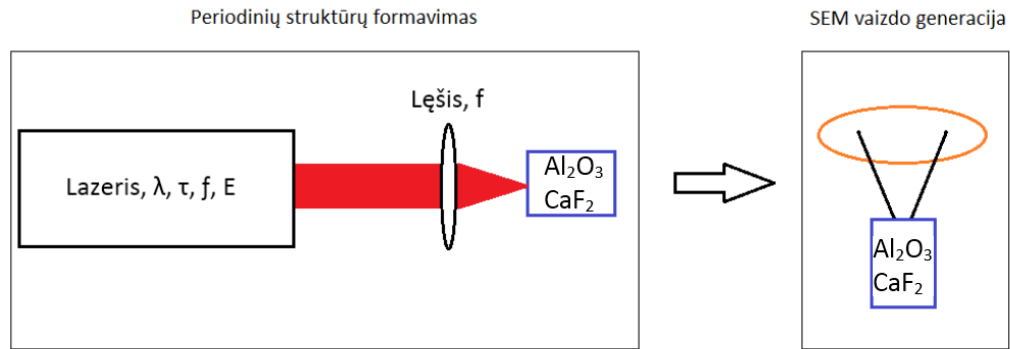
Pav. 18 HSFL periodo priklausomybė nuo impulsų skaičiaus. Energijos srauto tankis $F = 3.05 \text{ J/cm}^2$ [39].



Pav. 19 LSFL periodo priklausomybė nuo impulsų skaičiaus. Energijos srauto tankis $F = 6.62 \text{ J/cm}^2$ [39].

Ant kietų medžiagų paviršių suformuotų struktūrų morfologijos priklauso nuo daugelio įvairių eksperimento parametrų. Ši proceso ypatybė suteikia daug pasirinkimo laisvės, būdų kontroliuoti struktūrų generaciją. Tuo pačiu padaro užduotį sudėtingesne, sukeliant poreikį kontroliuoti visus proceso parametrus.

3 Tyrimo metodika



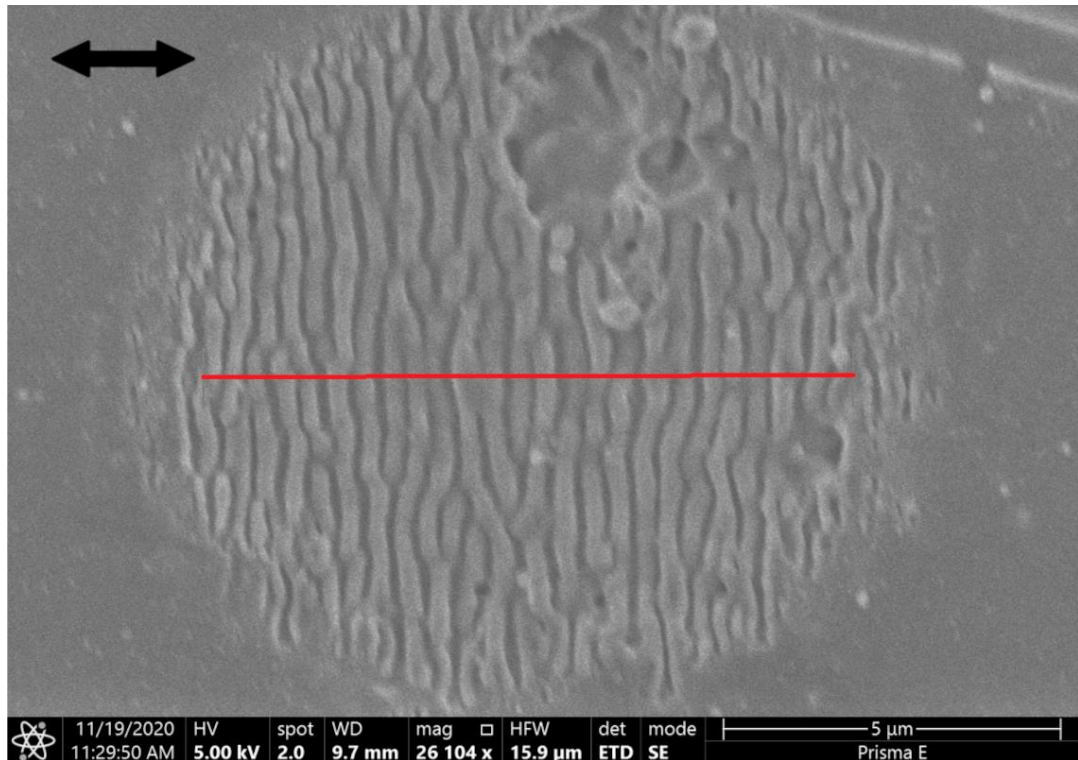
Pav. 20 Periodinių struktūrų generacijos ant Al_2O_3 ir CaF_2 paviršių eksperimento schema

	λ , nm	τ , fs	ν , kHz	E , μJ	f , mm	F , J/cm^2	N
Al_2O_3							
HSFL	1035	177	200	13.059	+100	4.228	20
LSFL				13.07		4.232	30
LIPASS				11.043		3.576	10000
CaF_2							
HSFL	1035	177	20	10.96	+100	3.549	20
LSFL				15.03		4.867	20
LIPASS				17.1		5.537	100

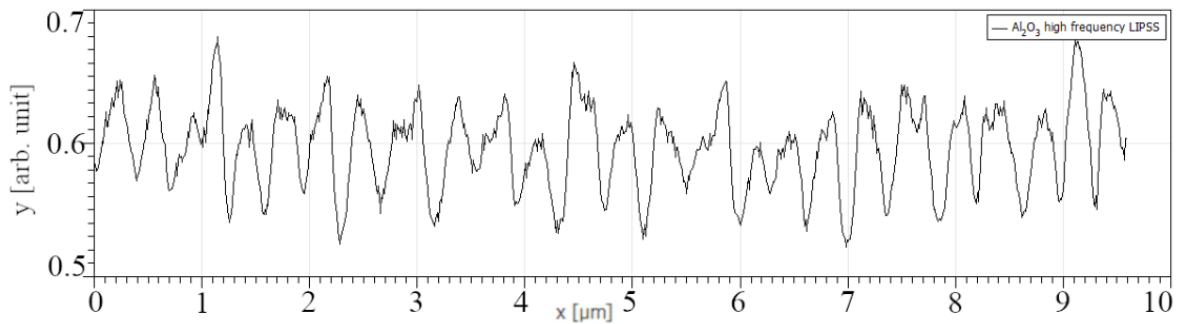
Lentelė 2 Periodinių struktūrų generacijos ant Al_2O_3 ir CaF_2 paviršių eksperimento parametrai. λ – spinduliuotės bangos ilgis, τ – impulso trukmė, ν – impulsų pasikartojimo dažnis, E – impulso energija, f – fokusuojančio lęšio židinio nuotolis, F – Energijos srauto tankis ant paviršiaus, N – impulsų skaičius.

Struktūrų generacijai ant Al_2O_3 ir CaF_2 bandinių paviršių buvo naudojamas Light Conversion Pharos Yb:KGW lazeris. Lazerio bangos ilgis 1035 nm, pluoštas tiesiškai poliarizuotas. Skirtingoms morfologijoms gauti buvo naudojamos skirtingos impulsų energijos (11 μJ – 17 μJ). Galios matuoklis naudotas impulsų energijos matavimui. Impulsų trukmė 177 fs. LIPASS generacijai ant safyro paviršiaus buvo naudojamas 200 kHz impulsų pasikartojimo dažnis, ant kalcio fluorido 20 kHz. Lazerio pluoštas krito statmenai bandinių paviršiams. Spinduliuotė sufokusuota į paviršių su 100 mm židinio nuotolio lęšiu. Bandiniai eksperimento metu buvo patalpinti ore. Eksperimentas atliktas esant normaliam slėgiui ir temperatūrai. Vaizdai, naudoti rezultatų analizei, buvo gauti naudojant skenuojantį elektronų mikroskopą. Kiekvienos morfologijos generacijos parametrai ant Al_2O_3 ir CaF_2 yra pavaizduoti lentelėje (Lentelė 2).

4 Rezultatai ir jų aptarimas

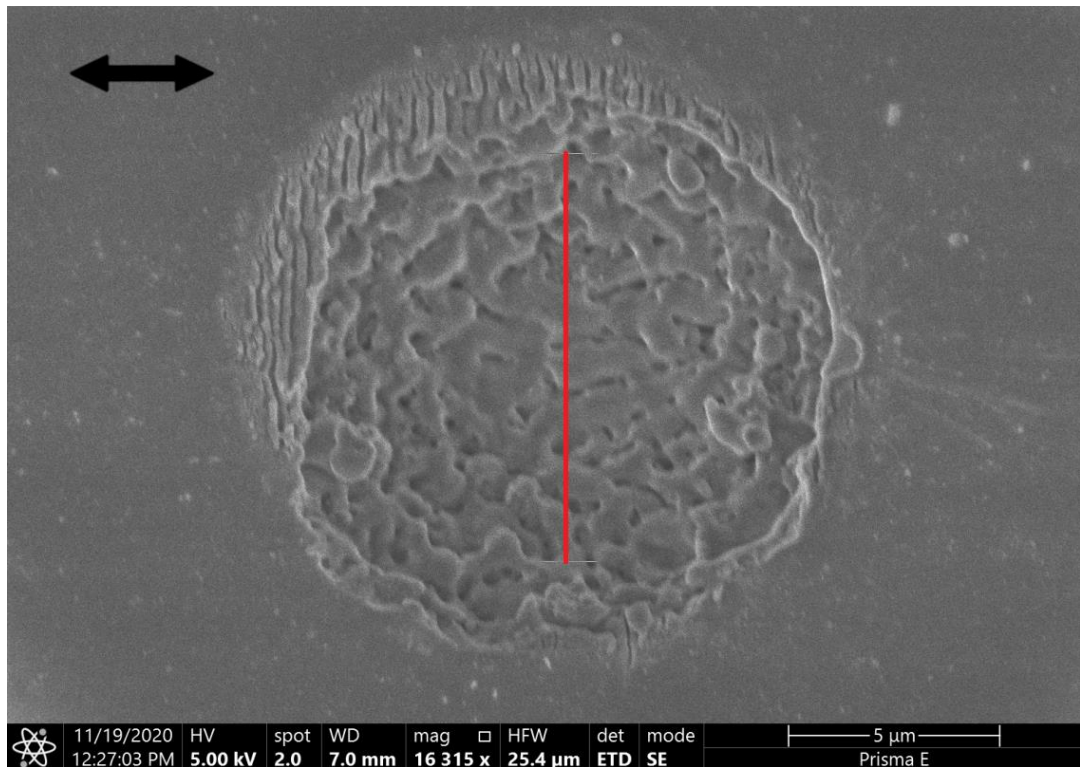


Pav. 21 HSFL sugeneruotos ant Al_2O_3 paviršiaus. Lentelė 1 vaizduoja eksperimento parametrus, naudotus šiai paviršiaus morfologijai sukurti. Vaizdas gautas naudojant SEM. Juoda rodyklė žymi krintančių impulsų poliarizaciją. Paviršiaus periodas buvo gautas išilgai raudonos linijos.

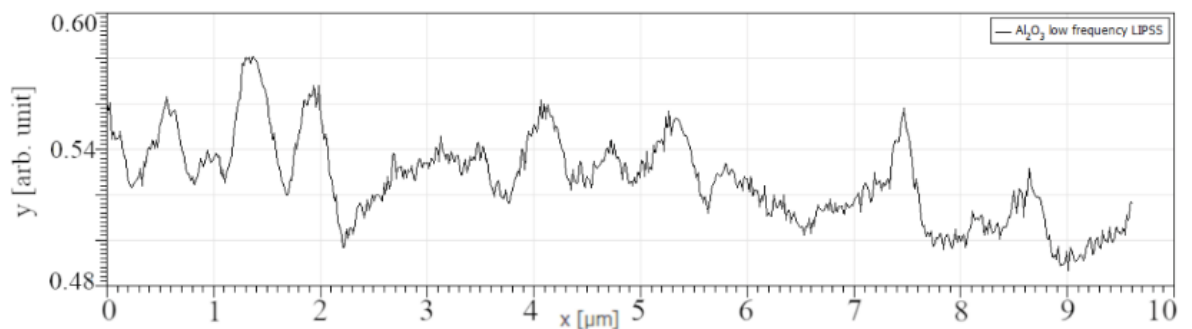


Pav. 22 HSFL profilis išilgai raudonos linijos (Pav. 21). Šis profilis buvo naudotas skaičiuojant aukšto dažnio struktūrų periodą.

Po femtosekundinio lazerio impulsų poveikio ant Al_2O_3 paviršiaus stebimos periodinės struktūros (Pav. 21). HSFL yra orientuotos statmenai spinduliuotės poliarizacijai. Struktūrų periodas buvo nustatytas atlikus vaizdo pjūvį (Pav. 22). Gauta periodo vertė $\Lambda = 366 \pm 21$ nm.

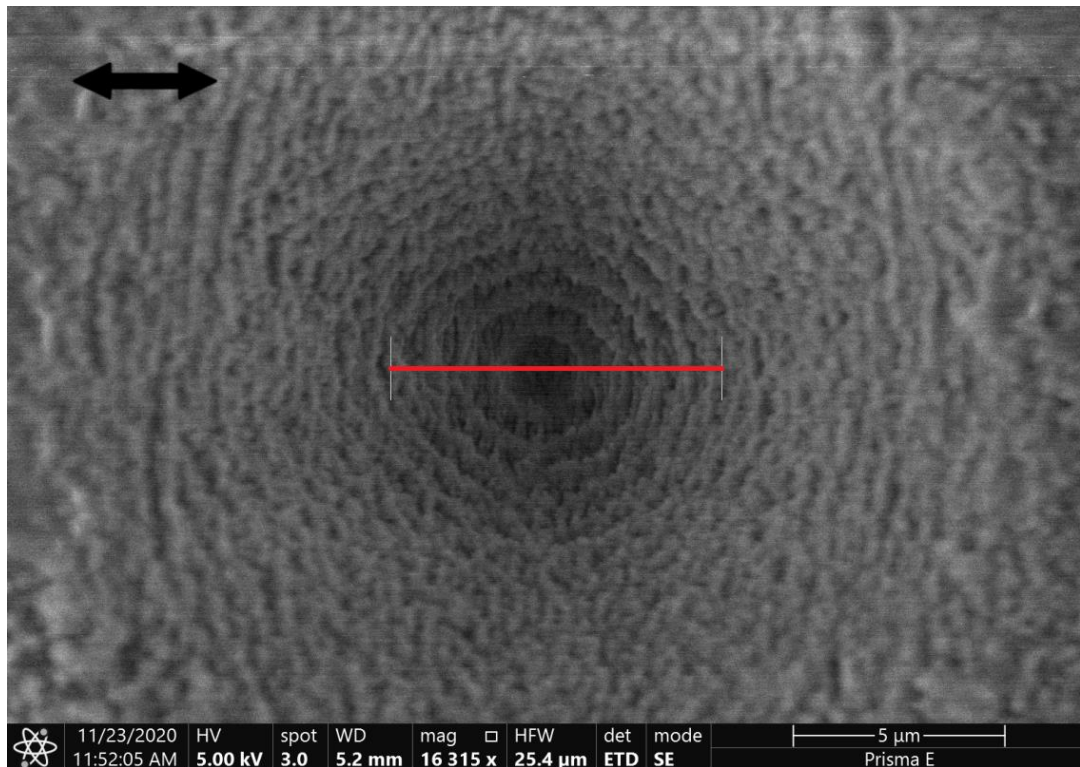


Pav. 23 LSFL sugeneruotos ant Al_2O_3 paviršiaus. Lentelė 1 vaizduoja eksperimento parametrus, naudotus šiai paviršiaus morfologijai sukurti. Vaizdas gautas naudojant SEM. Juoda rodyklė žymi krintančių impulsų poliarizaciją. Paviršiaus periodas buvo gautas išilgai raudonos linijos.

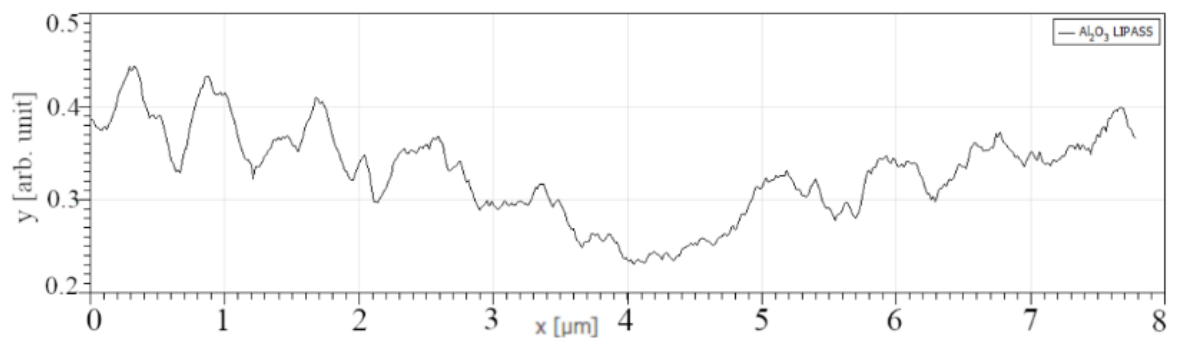


Pav. 24 LSFL profilis išilgai raudonos linijos (Pav. 23). Šis profilis buvo naudotas skaičiuojant žemo dažnio struktūrų periodą.

Po femtosekundinio lazerio impulsų poveikio ant Al_2O_3 paviršiaus stebima jo modifikacija/abliacija (Pav. 23). Kraterio kraštuose yra HSFL, tačiau jo centre morfologija yra pakitusi. Krateryje suformuotų struktūrų orientacija atrodo nesusijusi su lazerio pluošto poliarizacija, struktūros aperiodinės. Nepaisant aperiodiškumo, struktūrų periodas buvo nustatytas atlikus vaizdo pjūvį (Pav. 24). Gauta periodo vertė $\lambda = 807 \pm 118$ nm.

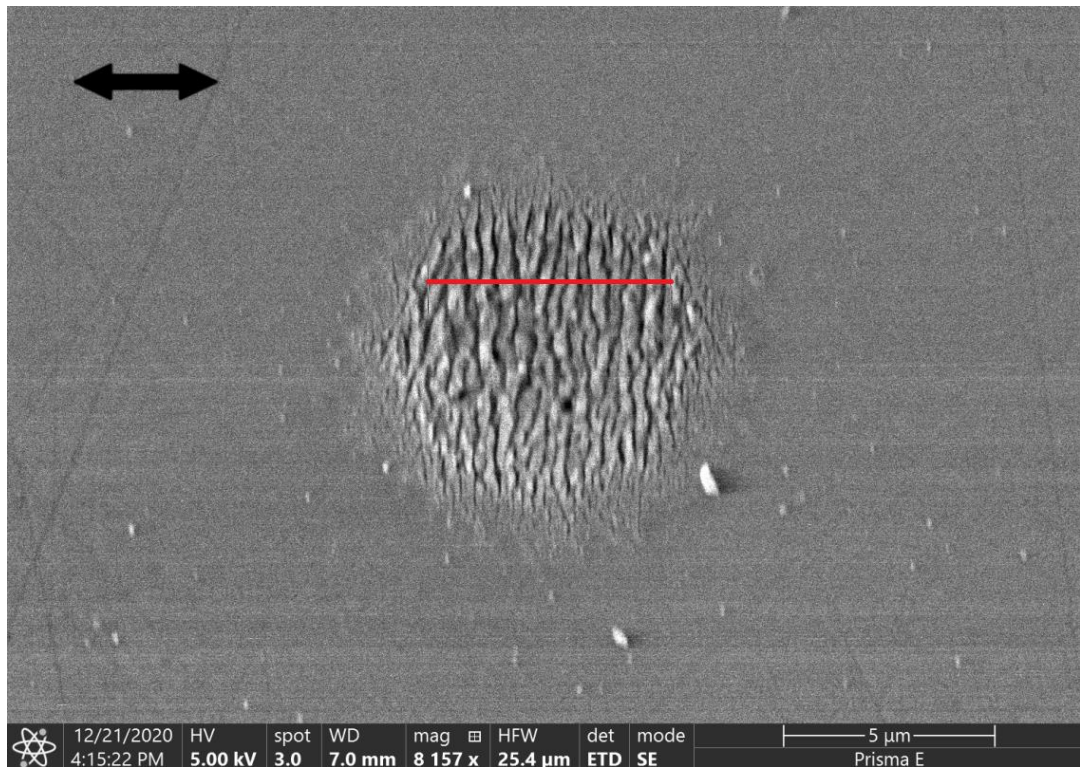


Pav. 25 LIPASS sugeneruotos ant Al_2O_3 paviršiaus. Lentelė 1 vaizduoja eksperimento parametrus, naudotus šiai paviršiaus morfologijai sukurti. Vaizdas gautas naudojant SEM. Juoda rodyklė žymi krintančių impulsų poliarizaciją. Paviršiaus periodas buvo gautas išilgai raudonos linijos.

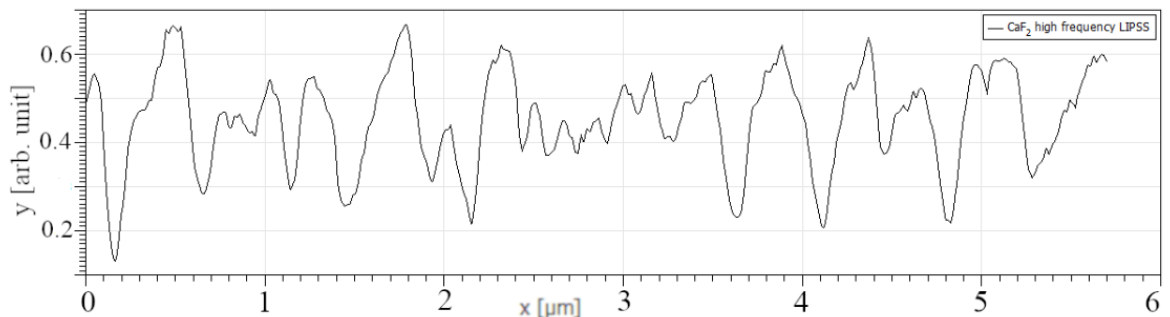


Pav. 26 LIPASS profilis išilgai raudonos linijos (Pav. 25). Šis profilis buvo naudotas skaičiuojant žiedinių struktūrų periodą.

Po femtosekundinio lazerio impulsų poveikio ant Al_2O_3 paviršiaus stebimos žiedo formos periodinės struktūros (Pav. 25). Struktūrų periodas buvo nustatytas atlikus vaizdo pjūvį (Pav. 26). Gauta periodo vertė $\Lambda = 787 \pm 46$ nm.

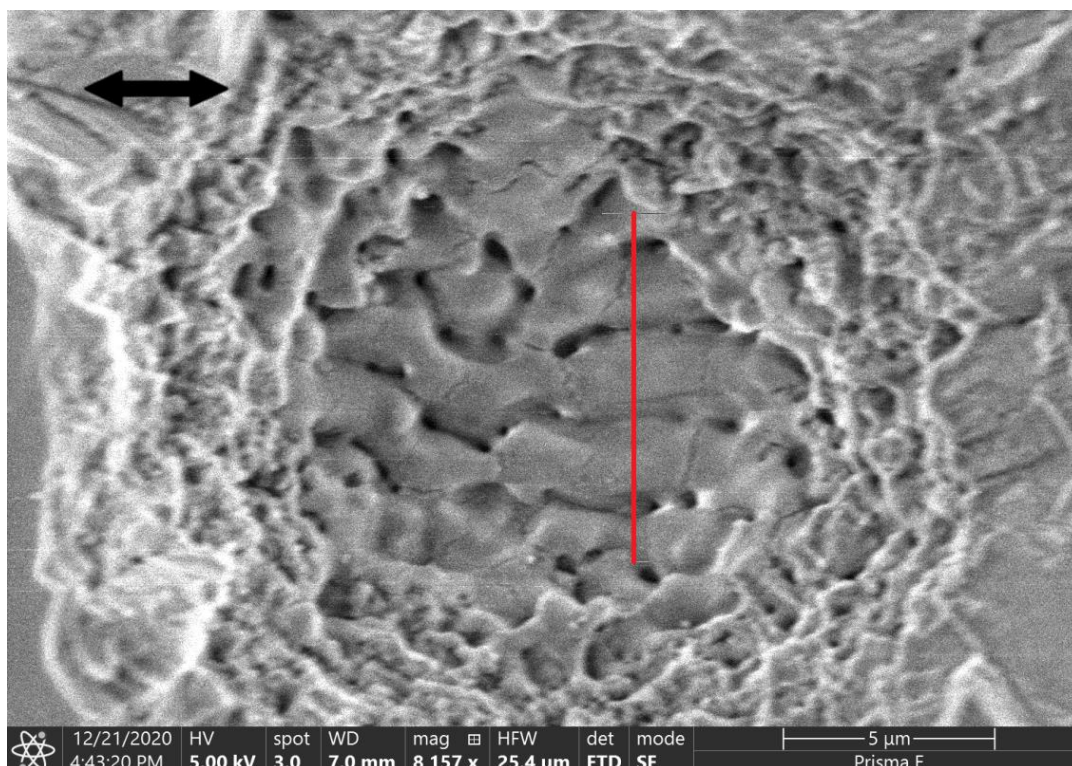


Pav. 27 HSFL sugeneruotos ant CaF_2 paviršiaus. Lentelė 1 vaizduoja eksperimento parametrus, naudotus šiai paviršiaus morfologijai sukurti. Vaizdas gautas naudojant SEM. Juoda rodyklė žymi krintančių impulsų poliarizaciją. Paviršiaus periodas buvo gautas išilgai raudonos linijos.

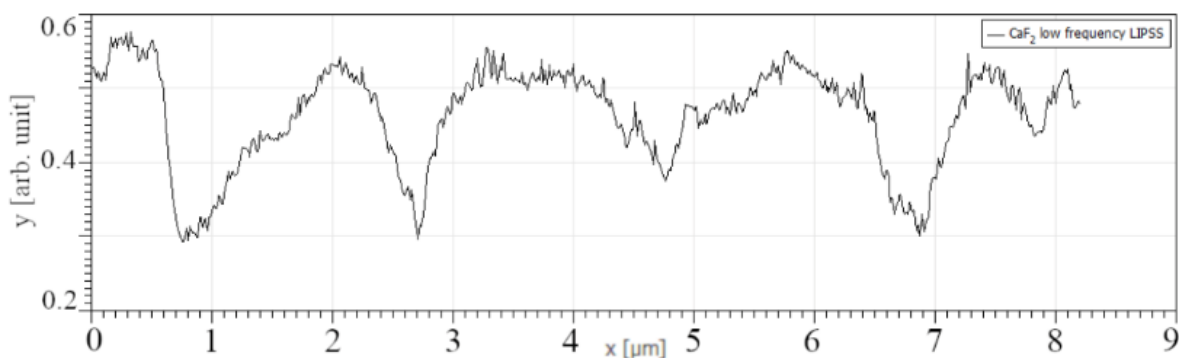


Pav. 28 HSFL profilis išilgai raudonos linijos (Pav. 27). Šis profilis buvo naudotas skaičiuojant aukšto dažnio struktūrų periodą.

Po femtosekundinio lazerio impulsų poveikio ant CaF_2 paviršiaus stebimos periodinės struktūros (Pav. 27). HSFL yra orientuotos statmenai spinduliuotės poliarizacijai. Struktūrų periodas buvo nustatytas atlikus vaizdo pjuvį (Pav. 28). Gauta periodo vertė $\Lambda = 374 \pm 28$ nm.

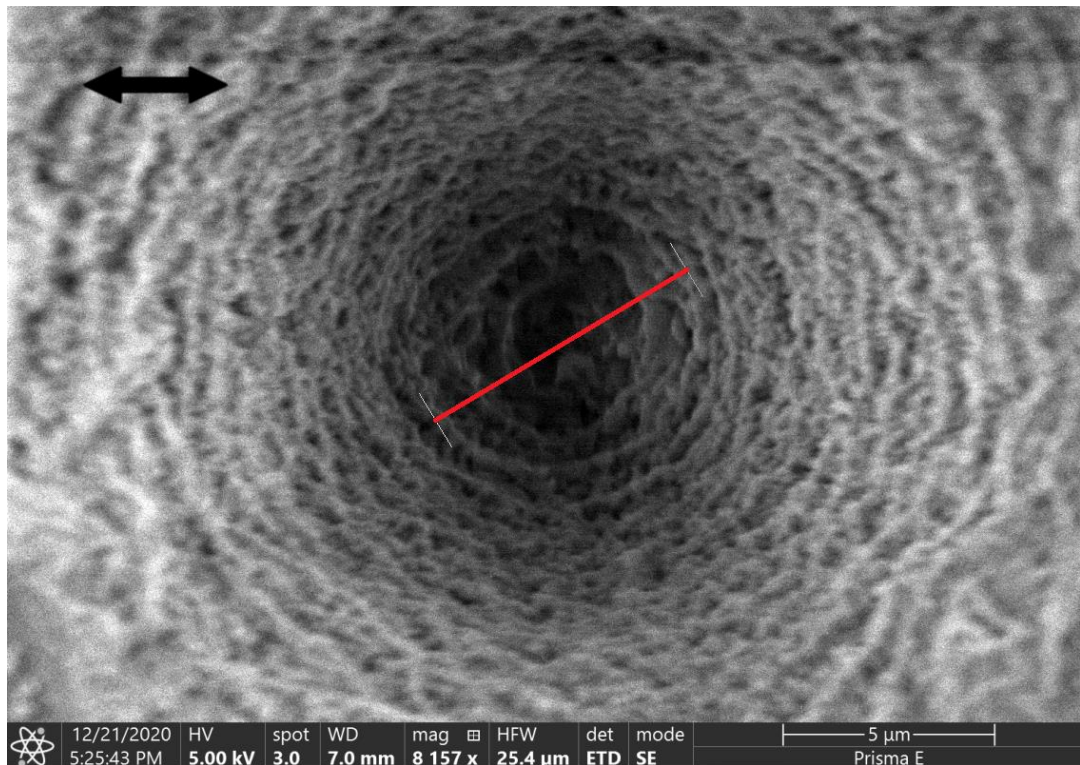


Pav. 29 LSFL sugeneruotos ant CaF_2 paviršiaus. Lentelė 1 vaizduoja eksperimento parametrus, naudotus šiai paviršiaus morfologijai sukurti. Vaizdas gautas naudojant SEM. Juoda rodyklė žymi krintančių impulsų poliarizaciją. Paviršiaus periodas buvo gautas išilgai raudonos linijos.

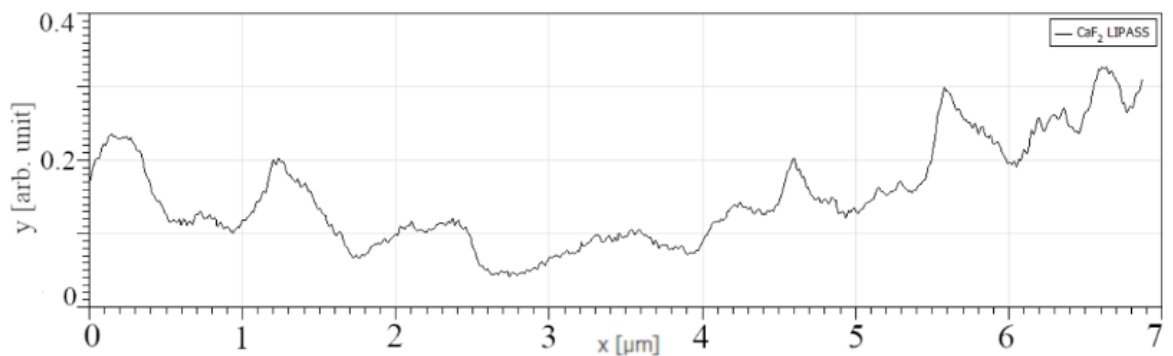


Pav. 30 LSFL profilis išilgai raudonos linijos (Pav. 29). Šis profilis buvo naudotas skaičiuojant žemo dažnio struktūrų periodą.

Po femtosekundinio lazerio impulsų poveikio ant CaF_2 paviršiaus stebimos periodinės struktūros (Pav. 29). Krateryje suformuotų struktūrų orientacija atrodo lygiagreti spinduliuotės poliarizacijai. Struktūrų periodas buvo nustatytas atlikus vaizdo pjūvį (Pav. 30). Gauta periodo vertė $\Lambda = 1768 \pm 116$ nm.

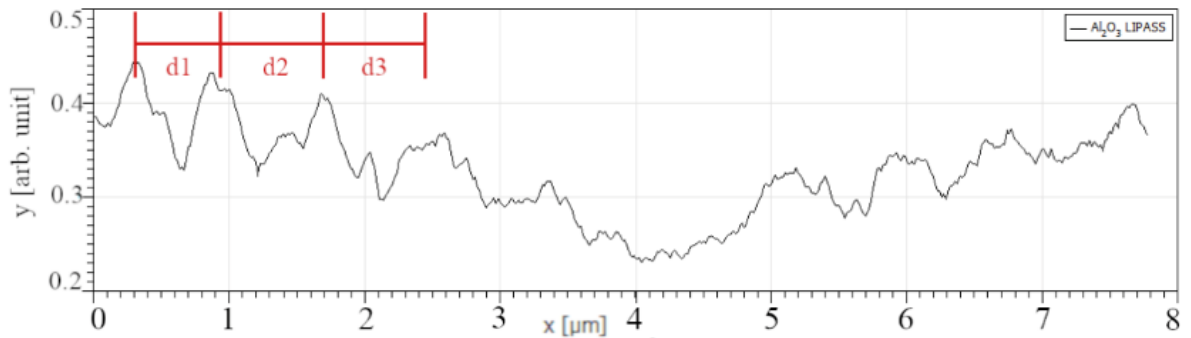


Pav. 31 LIPASS sugeneruotos ant CaF₂ paviršiaus. Lentelė 1 vaizduoja eksperimento parametrus, naudotus šiai paviršiaus morfologijai sukurti. Vaizdas gautas naudojant SEM. Juoda rodyklė žymi krintančių impulsų poliarizaciją. Paviršiaus periodas buvo gautas išilgai raudonos linijos.



Pav. 32 LIPASS profilis išilgai raudonos linijos (Pav. 31). Šis profilis buvo naudotas skaičiuojant žiedinių struktūrų periodą.

Po femtosekundinio lazerio impulsų poveikio ant CaF₂ paviršiaus stebimos žiedo formos periodinės struktūros (Pav. 31). Struktūrų periodas buvo nustatytas atlikus vaizdo pjūvį (Pav. 32). Gauta periodo vertė $\lambda = 1029 \pm 9$ nm.



Pav. 33 Safyro LIPASS profilis. d1, d2, d3 atstumai tarp sugeneruotos morfologijos viršūnių.

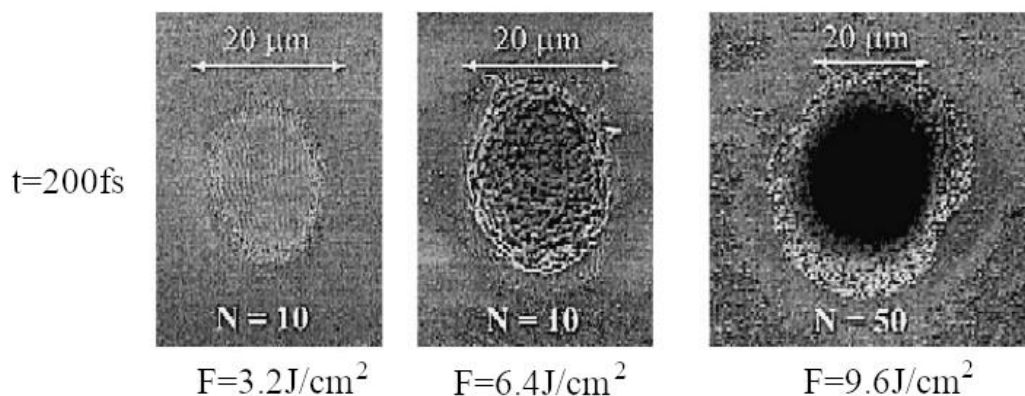
Iš gautų paveikslų, išmatuojant atstumus tarp gretimų viršūnių, buvo gautas šių atstumų vidurkis (Pav. 33). Šis vidurkis yra pateikiamas kaip gautų struktūrų periodas. Tokio nustatymo metodo problema yra tame, kad atstumų pasirinkimas nėra tiksliai apibrėžtas, kas gali sumažinti rezultatų patikimumą.

	Al ₂ O ₃ (n = 1.7551 [40])		CaF ₂ (n = 1.4287 [41])	
	Eksperimentinis Λ , nm	Teorinis Λ , nm	Eksperimentinis Λ , nm	Teorinis Λ , nm
HSFL	366±21	$\Lambda (\lambda/2n) \leq 295$	374±28	$\Lambda (\lambda/2n) \leq 362$
LSFL	807±118	$\Lambda (\lambda/2) \geq 518$	1768±116	$\Lambda (\lambda/2) \geq 518$
LIPASS	787±46		1029±9	

Lentelė 3 Eksperimento rezultatai, struktūrų suformuotų ant safyro ir kalcio fluorida paviršių periodai.

Apskaičiuotos periodų vertės yra apibendrintos, teorinės periodų vertės yra pateiktos palyginimui (Lentelė 3). Paviršiaus morfologija yra klasifikuojama kaip HSFL kai $\Lambda < \lambda/2n$, kaip LSFL kai $\Lambda > \lambda/2$. Gautų ant safyro paviršiaus struktūrų periodas yra per didelis, kad jas galima būtų klasifikuoti kaip HSFL. Kitos gautos morfologijos yra klasifikuotos tinkamai.

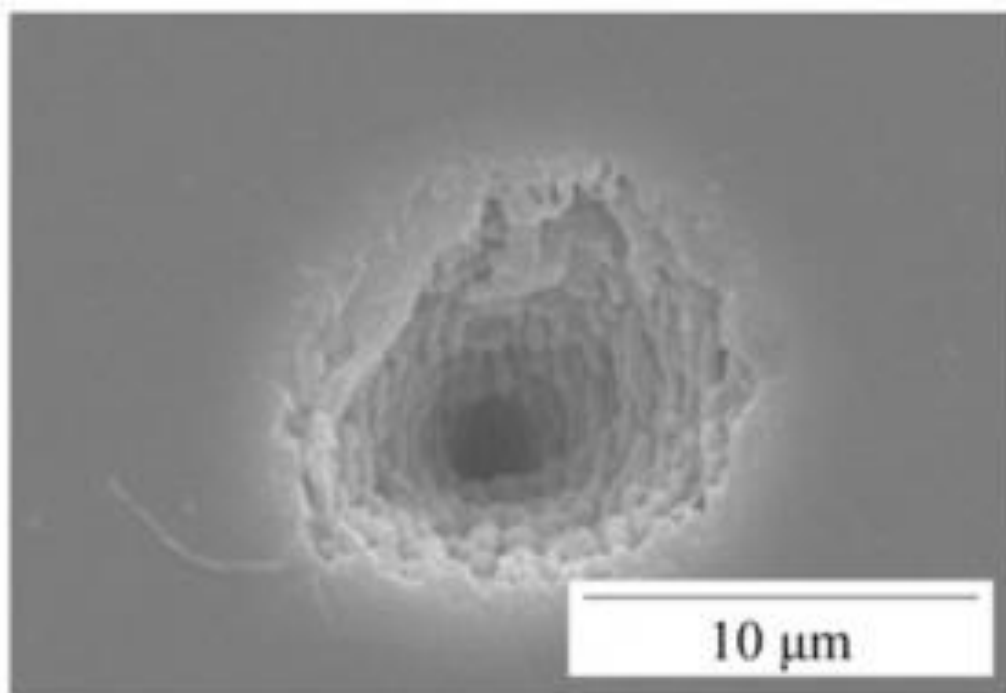
Verta palyginti gautus rezultatus su kitų autorių atliktais eksperimentais su Al₂O₃ bei CaF₂. Tai leis praplėsti išvalgą nagrinėta tema. D. Ashkenasi et al. atliko safyro paviršiaus apdirbimą pikosekundiniais ir sub-pikosekundiniais lazerio impulsais. Eksperimentui atlikti buvo naudotas titano safyro lazeris ($\lambda = 790$ nm). Veikiamas bandinys patalpintas ore arba vakuume (10^{-3} mbar). Naudojant mažiau nei 100 impulsų lazerio pasikartojimo dažnis 2 Hz.



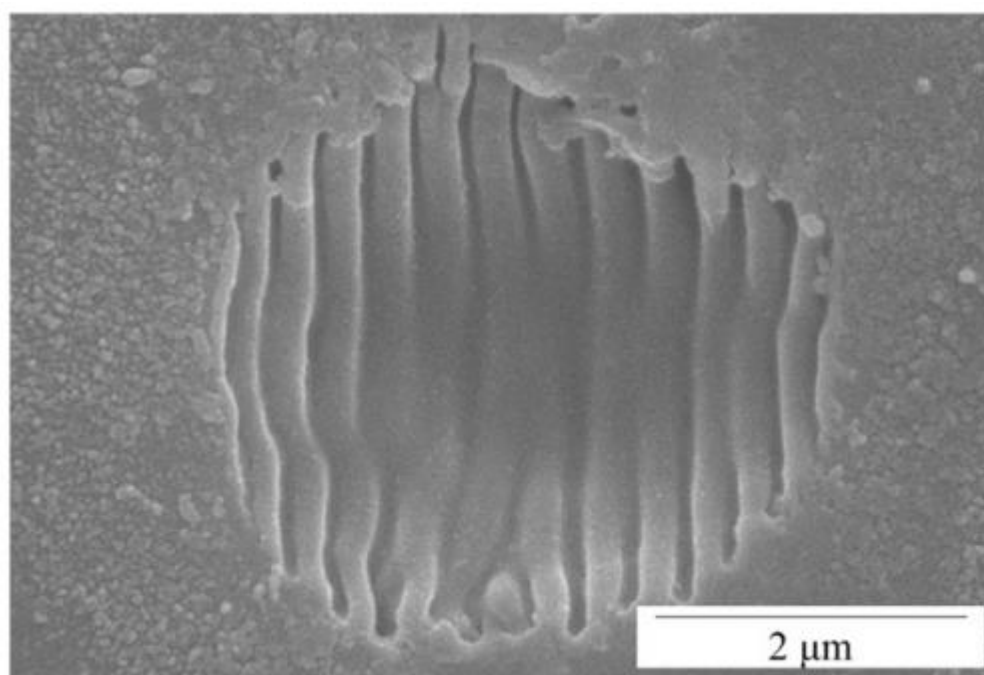
Pav. 34 Safyro paviršiaus morfologijų SEM vaizdai. Parametrai, naudoti generuojant struktūras, nurodyti. t – impulso trukmė, F – energijos srauto tankis. Spinduliuotės poliarizacijos kryptis yra horizontali [42].

Struktūros kurias autoriai gavo ant safyro paviršiaus, naudojant 200 fs trukmės impulsus ir 790 nm bangos ilgio lazerį, panašios į gautas su 177 fs impulsais ir 1035 nm bangos ilgio lazeriu (Pav. 34). Pirmame vaizde stebima struktūra labai panaši į gautą Pav. 21. Be to ji yra orientuota statmenai poliarizacijai, kas sutampa su Pav. 21. Antras vaizdas atitinka Pav. 23. Kraterio kraštuose taip pat matosi HSFL, o centre yra kažkas panašaus į aperiodinę struktūrą iš Pav. 23. Tačiau tokia paviršiaus modifikacija buvo gauta didinant energijos srauto tankį, o ne impulsų skaičių. Trečias vaizdas panašus į LIPASS vaizdą (Pav. 25). Nors žiedinės struktūros nėra matomos, galima spėti kad kraterio dugne jos susiformavo [42]. Apibendrinant galima teigti, kad paviršiaus morfologijų evoliucijos yra analogiškos.

L. Qi et al. eksperimentas susijęs su safyro paviršiaus abliacija, naudojant 780 nm bangos ilgio lazerį. Lazerio impulso trukmė 164 fs. Eksperimentas atliktas ore. Straipsnio autorių gautos paviršiaus morfologijos taip pat buvo panašios į gautas šiame darbe. Pav. 35 vaizduojama paviršiaus morfologija yra panaši į anksčiau minėtas LIPASS. Žiedinės struktūros stebimos dugne. Taip pat autoriai pastebėjo struktūras, orientuotas statmenai lazerio poliarizacijai (Pav. 36). Be to jie paskaičiavo jų periodą $\Lambda = 340$ nm [43].

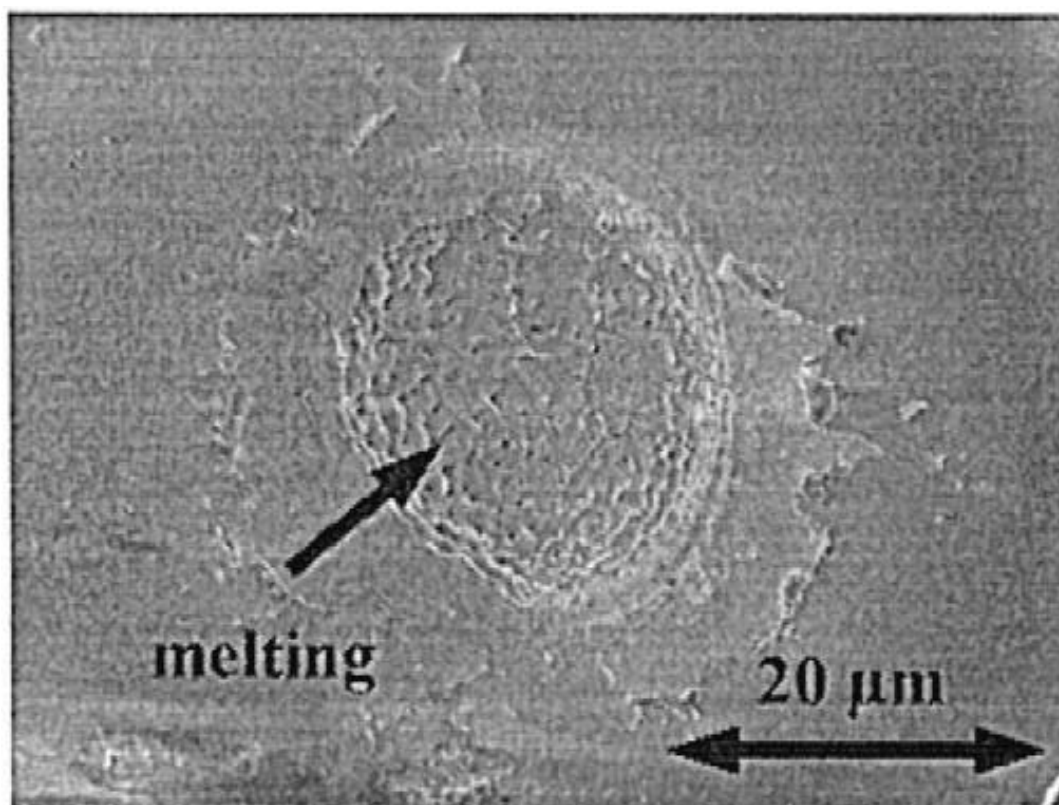


Pav. 35 Kraterio ant safyro paviršiaus SEM vaizdas. naudotų impulsų skaičius 250, energijos srauto tankis 5.77 J/cm^2 [43].



Pav. 36 Ant safyro paviršiaus suformuotų struktūrų SEM vaizdas. impulsų skaičius 50, energija $1.95 \mu\text{J}$ [43].

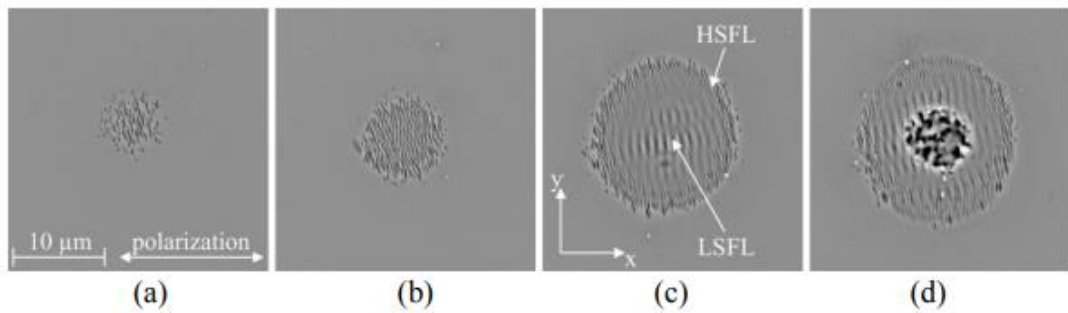
R. Stoian et al. eksperimentas susijęs su safyro paviršiaus apdirbimo lazerio impulsais analize. Eksperimentui naudotas titano safyro lazeris ($\lambda = 800 \text{ nm}$).



Pav. 37 Al₂O₃ paviršiaus SEM vaizdas. impulsų trukmė 200 fs, energijos srauto tankis 4 J/cm², impulsų skaičius 30 [44].

Autoriai atskiria dvi medžiagos pašalinimo fazes, švelnią ir stiprią. Švelnioji vyksta kai yra naudojamas mažas impulsų skaičius, abliacijos greitis apie 30 nm per impulsą. Paveiktas paviršius lygus. Gali būti stebimos periodinės struktūros, kurios susiformuoja po keleto impulsų poveikio. Stiprioji medžiagos pašalinimo fazė charakterizuojama padidėjusiu paviršiaus šiurkštumu, abliacijos greičiu apie 300 nm per impulsą. Kaip jau buvo paminėta, periodinių struktūrų formavimas yra susijęs su švelnia medžiagos pašalinimo faze, tačiau šis formavimas trumpai tesiasi ir perauga į stiprią fazę. Tolimesnė medžiagos abliacija išardo anksčiau egzistuojančią morfologiją. Pav. 37 vaizduoja safyro paviršių, kai abliacijos fazė yra pereinamoji iš švelnios į stiprią. Vaizde stebimos struktūros labai panašios į gautas Pav. 23. Autoriai patvirtino, kad Kuloninis sproginimas yra labiausiai tikėtinas mechanizmas, susijęs su švelnios fazės abliacija. Didėjant naudojamų impulsų kiekiui šiluminių efektų poveikis tampa vis stipresnis. Stiprioje medžiagos pašalinimo fazėje originalus abliacijos mechanizmas yra užmaskuotas ir šiluminiai efektai dominuoja [44].

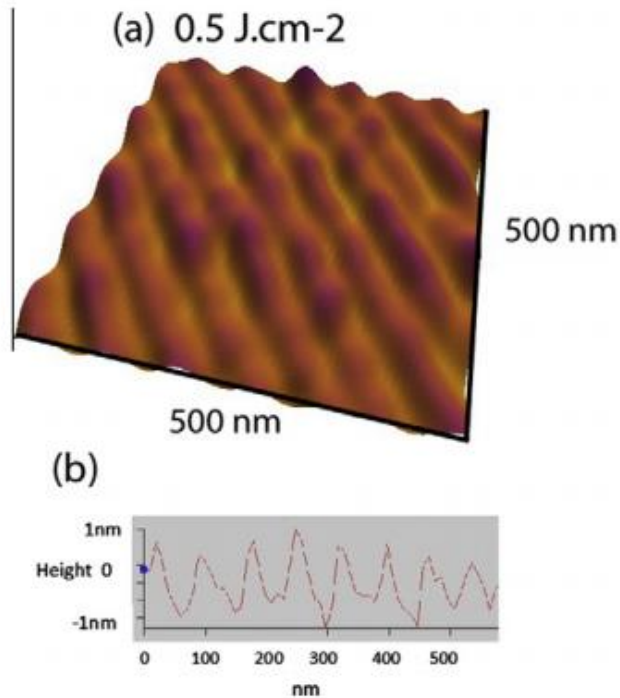
S. Schwarz et al. safyro paviršių paveikė $\lambda = 1030$ nm lazeriu. Spinduliuotės impulso trukmė – 222 fs. Straipsnio autorių naudota lazerinė spinduliuotė beveik identiška naudotai šiame eksperimente.



Pav. 38 Safyro paviršiaus morfologijų SEM vaizdai. Impulsų energija $E =$ (a) $12.3 \mu\text{J}$, (b) $14.2 \mu\text{J}$, (c) $21.6 \mu\text{J}$, (d) $23.6 \mu\text{J}$. Impulsų skaičius $n = 10$ visais atvejais [45].

Pav. 38 vaizduoja paviršiaus morfologijas jį veikiant skirtingų energijų impulsais. (a) ir (b) paveiksluose straipsnio autoriai stebėjo HSFL. Mano atliktame eksperimente naudojant panašius parametrus gautas beveik identiškas SEM vaizdas. (d) vaizdo centrinė zona panaši į pavaizduota Pav. 23 [45].

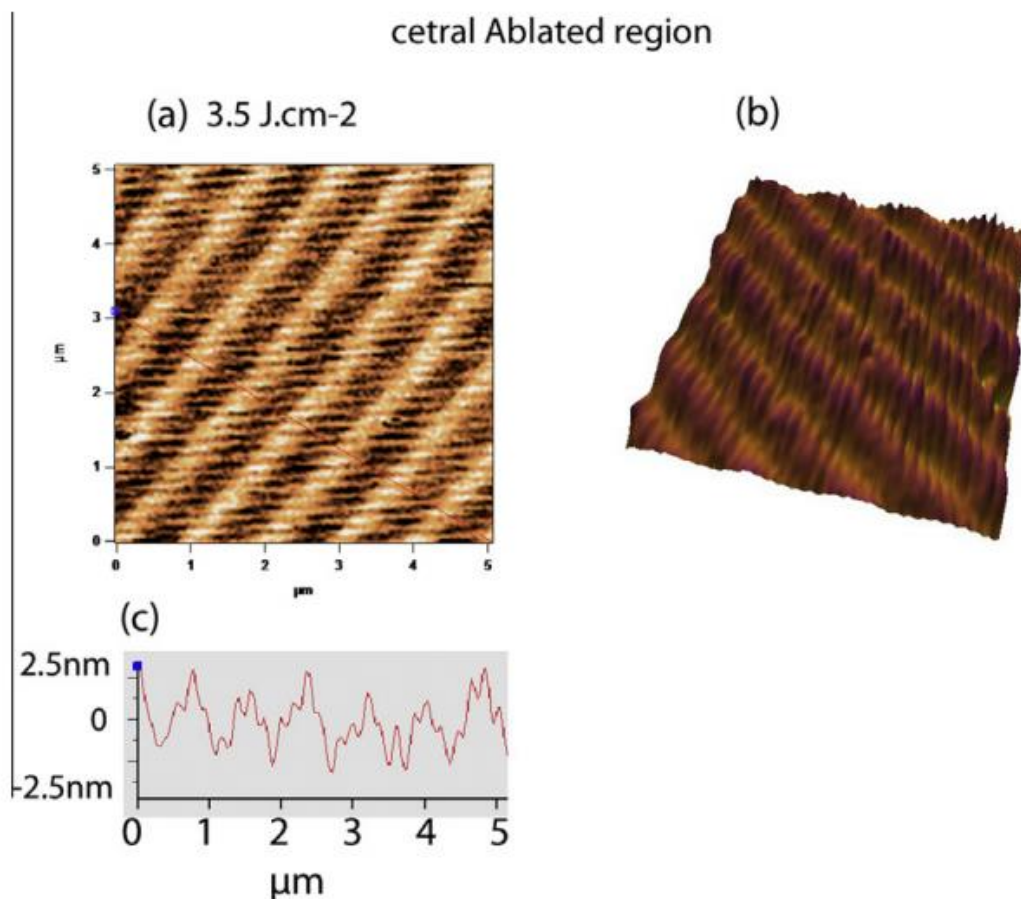
S. Bashir et al. tyrė periodinių struktūrų formavimą ant įvairių medžiagų paviršių, tuo pat ir ant kalcio fluorida. Lazerio šaltinio bangos ilgis 800 nm , impulsų trukmė 25 fs . Paviršių apdirbimas buvo atliktas vakuume ($1.3 \times 10^{-9} \text{ mbar}$). Paviršiaus topografija buvo matuojama naudojant atominės jėgos mikroskopą. Spinduliuotės poliarizacijos krypties autoriai nepaminėjo.



Pav. 39 (a) CaF_2 paviršiaus AFM vaizdas, (b) paviršiaus profilis [46].

Autoriai suformavo LIPPS ant CaF_2 naudojant vieną impulsą, energijos srauto tankis 0.5 J/cm^2 . Šių struktūrų periodas $\Lambda = 70 \text{ nm}$. Kai buvo panaudotas 3.5 J/cm^2 energijos tankis, ant paviršiaus stebimos

struktūros su periodu 625 nm, ir joms ortogonalios su periodu 250 nm (Pav. 40) [46]. S. Bashir et al. apskaičiuotas aukšto dažnio struktūrų periodas yra artimas gautam šiame eksperimente, jeigu įskaityti naudotų lazerių bangos ilgių skirtumą. Tačiau straipsnio autoriai be HSFL stebėjo statmenai orientuotas struktūras su didesniu periodu. Paviršiaus morfologijų neatitikimo priežastis gali būti susijusi su skirtingomis naudotų impulsų trukmėmis, skaičiais, proceso vyksmo skirtumais ore ir vakuume.



Pav. 40 (a) CaF_2 paviršiaus AFM vaizdas, (b) paviršiaus 3D vaizdas, (c) paviršiaus profilis [46].

Naudojant eksperimento parametrus, nurodytus 2 Lentelėje, safyro bei kalcio fluorido paviršių morfologijų pokyčiai yra panašūs. Veikiant medžiagas vis didesniais energijos kiekiais, iš pradžių susiformuoja periodinės struktūros su $\Lambda < \lambda/2$, jos persitvarko į aperiodines struktūras kraterio centre (CaF_2 atveju struktūros atrodo orientuotos lygiagrečiai spinduliuotės poliarizacijai). Naudojant dar daugiau impulsų kraterio centre susiformuoja žiedinės struktūros. Straipsnių autoriai apdirbant safyro paviršių naudojant panašius eksperimento parametrus stebėjo identiškus morfologijos evoliucijos žingsnius [42]. Eksperimento parametrų bei medžiagų savybių kombinacija lemia CaF_2 ir Al_2O_3 paviršių morfologijų evoliucijų panašumą.

5 Išvados

- Veikiant didelio pasikartojimo dažnio femtosekundiniais impulsais safyro bei kalcio fluorida bandinių paviršius, formuojamos periodinės struktūros. Šių medžiagų paviršių morfologijos priklauso nuo ekspozicijos trukmės (naudotų impulsų skaičiaus).
- Didinant ekspozicijos trukmę, stebimas perėjimas nuo aukšto dažnio periodinių struktūrų (Al_2O_3 – 366 ± 21 nm, CaF_2 – 374 ± 28 nm) prie žemo dažnio (Al_2O_3 – 807 ± 118 nm, CaF_2 – 1768 ± 116 nm, Al_2O_3 atveju paviršiaus morfologija aperiodinė). Kai ekspozicijos trukmė yra didinama toliau, ant medžiagų paviršių susidaro žiedinės struktūros (Al_2O_3 – 787 ± 46 nm, CaF_2 – 1029 ± 9 nm), kurios yra labai panašios.
- Užregistruoti paviršiaus morfologijų evoliucijos dėsningumai yra identiški, nors safyras ir kalcio fluoridas pasižymi skirtingomis optinėmis, mechaninėmis bei šilumos laidumo savybėmis. Todėl galima teigti, kad šių struktūrų formavimo mechanizmai yra tokie patys, o morfologijos priklausomybė nuo ekspozicijos trukmės yra universali.

6 Santrauka

Danila Bulatov

PERIODINIŲ STRUKTŪRŲ FORMAVIMAS ANT SKAIDRIŲ MEDŽIAGŲ PAVIRŠIŲ DIDELIO PASIKARTOJIMO DAŽNIO LAZERIO IMPULSAIS

Lazerio indukuotos periodinės paviršiaus struktūros (LIPPS) turi taikymų įvairiose srityse. Šios struktūros gali būti panaudotos saulės energijos pramonėje, LED gamyboje, medžiagos drėkinimo savybių kontrolei ir kituose srityse. Eksperimentui atlikti buvo naudotas Yb:KGW lazeris (bangos ilgis 1035 nm, impulso trukmė 177 fs, parametrai naudoti skirtingoms paviršiaus morfologijoms sugeneruoti nurodyti 2 Lentelėje). Šio darbo tikslas nustatyti didelio pasikartojimo dažnio femtosekundiniais lazerio impulsais ant safyro ir kalcio fluorida paviršių formuojamų periodinių struktūrų susidarymo dėsningumus. Keičiant ekspozicijos trukmę (impulsų skaičių) užrašyti įvairias periodines struktūras bei ištirti jų morfologiją ir periodiškumą. Remiantis eksperimento rezultatais galima padaryti tokias išvadas:

- Veikiant didelio pasikartojimo dažnio femtosekundiniais impulsais safyro bei kalcio fluorida bandinių paviršius, formuojamos periodinės struktūros. Šių medžiagų paviršių morfologijos priklauso nuo ekspozicijos trukmės (naudotų impulsų skaičiaus).
- Didinant ekspozicijos trukmę, stebimas perėjimas nuo aukšto dažnio periodinių struktūrų (Al_2O_3 – 366 ± 21 nm, CaF_2 – 374 ± 28 nm) prie žemo dažnio (Al_2O_3 – 807 ± 118 nm, CaF_2 – 1768 ± 116 nm, Al_2O_3 atveju paviršiaus morfologija aperiodinė). Kai ekspozicijos trukmė yra didinama toliau, ant medžiagų paviršių susidaro žiedinės struktūros (Al_2O_3 – 787 ± 46 nm, CaF_2 – 1029 ± 9 nm), kurios yra labai panašios.
- Užregistruoti paviršiaus morfologijų evoliucijos dėsningumai yra identiški, nors safyras ir kalcio fluoridas pasižymi skirtingomis optinėmis, mechaninėmis bei šilumos laidumo savybėmis. Todėl galima teigti, kad šių struktūrų formavimo mechanizmai yra tokie patys, o morfologijos priklausomybė nuo ekspozicijos trukmės yra universali.

7 Summary

Danila Bulatov

FORMATION OF PERIODIC STRUCTURES ON THE SURFACES OF TRANSPARENT MATERIALS BY IRRADIATION WITH HIGH REPETITION RATE LASER PULSES

Laser induced periodic surface structures (LIPSS) have a multitude of applications. From solar energy industry to LED manufacturing, control of wetting properties of a material and much more. To carry out the experiment Yb:KGW laser was used (1035 nm wavelength, 177 fs pulse length, the parameters used to generate different surface morphologies are summarized in Lentelė 2). The goal of this work was to determine the principles of the formation of periodic structures, formed by high-frequency femtosecond laser pulses on the surfaces of sapphire and calcium fluoride. To inscribe, by changing the number of pulses, various periodic structures on the surfaces and investigate the morphology and periodicity of those structures. Based on the results of the experiment, the conclusions are as follows:

- After exposure to pulses from high frequency femtosecond laser, periodic structures are formed on the surfaces of sapphire and calcium fluoride. The morphologies of those surfaces depend on the number of pulses used.
- Increase of the number of pulses used leads to the change of the surface morphologies from HSFL (Al_2O_3 – 366 ± 21 nm, CaF_2 – 374 ± 28 nm) to LSFL (Al_2O_3 – 807 ± 118 nm, CaF_2 – 1768 ± 116 nm, in the case of Al_2O_3 surface morphology is aperiodic), and finally to LIPASS (Al_2O_3 – 787 ± 46 nm, CaF_2 – 1029 ± 9 nm). Similar LIPASS form on both samples despite the differences of material properties.
- Despite the different mechanical, optical and thermal properties of sapphire and calcium fluoride, the observed morphology evolutions of both surfaces are similar. It is possible that this is the case because the principles of formation of periodic structures are similar and the morphology dependence on the number of pulses used is universal.

8 Literatūros sąrašas

- [1] T. H. Maiman, Stimulated Optical Radiation in Ruby. *Nature*, **187**(4736), 493–494. (1960).
- [2] F. Brech and L. Cross, Optical micro-emission stimulated by a ruby MASER, *Appl. Spectroscopy* **16**, 59 (1962).
- [3] R. E. Honig and J. R Woolston, Laser-induced emission of electrons, ions, and neutral atoms from solid surfaces, *Applied Physics Letters*, **2**(7), 138–139 (1963).
- [4] R. C. Rosan, M. K. Healy and W. F. McNary, Spectroscopic Ultramicroanalysis with a Laser, *Science*, **142**(3589), 236–237 (1963).
- [5] H. M. van Driel, J. E. Sipe and J. F. Young, Laser-Induced Periodic Surface Structure on Solids: A Universal Phenomenon, *Physical Review Letters*, **49**(26), 1955–1958 (1982).
- [6] S. Höhm, A. Rosenfeld, J. Krüger and J. Bonse, Femtosecond laser-induced periodic surface structures on silica, *Journal of Applied Physics*, **112**(1) (2012).
- [7] Z. Fang, Y. Zhao and J. Shao, Femtosecond laser-induced periodic surface structure on fused silica surface, *Optik*, **127**(3), 1171–1175 (2016).
- [8] R. Le Harzic, D. Dörr, D. Sauer, M. Neumeier, M. Epple, H. Zimmermann and F. Stracke, Formation of Periodic Nanoripples on Silicon and Germanium Induced by Femtosecond Laser Pulses, *Physics Procedia*, **12**, 29–36 (2011).
- [9] J. Reif, F. Costache, M. Henyk and S. V. Pandelov, Ripples revisited: non-classical morphology at the bottom of femtosecond laser ablation craters in transparent dielectrics, *Applied Surface Science*, **197-198**, 891–895 (2002).
- [10] T. Q. Jia, H. X. Chen, M. Huang, F. L. Zhao, J. R. Qiu, R. X. Li, Z. Z. Xu, X. K. He, J. Zhang and H. Kuroda, Formation of nanogratings on the surface of a ZnSe crystal irradiated by femtosecond laser pulses, *Physical Review B*, **72**(12), 125429 (2005).
- [11] A. Borowiec and H. K. Haugen, Subwavelength ripple formation on the surfaces of compound semiconductors irradiated with femtosecond laser pulses, *Applied Physics Letters*, **82**(25), 4462–4464 (2003).

- [12] S. N. Volkov, A. E. Kaplan and K. Miyazaki, Evanescent field at nanocorrugated dielectric surface, *Applied Physics Letters*, **94**(4), 041104 (2009).
- [13] L. Gemini, M. Hashida, M. Shimizu, Y. Miyasaka, S. Inoue, S. Tokita, J. Limpouch, T. Mocek and S. Sakabe, Metal-like self-organization of periodic nanostructures on silicon and silicon carbide under femtosecond laser pulses, *Journal of Applied Physics*, **114**(19), 194903 (2013).
- [14] R. Č. Buividas, N. Fahim, J. Juodkazytė and S. Juodkazis, Novel method to determine the actual surface area of a laser-nanotextured sensor, *Applied Physics A*, **114**(1), 169–175 (2013).
- [15] K. Juodkazis, J. Juodkazytė, B. Šebeka and S. Juodkazis, Reversible hydrogen evolution and oxidation on Pt electrode mediated by molecular ion, *Applied Surface Science*, **290**, 13–17 (2014).
- [16] V. Zorba, E. Stratakis, M. Barberoglou, E. Spanakis, P. Tzanetakis, S. H. Anastasiadis and C. Fotakis, Biomimetic Artificial Surfaces Quantitatively Reproduce the Water Repellency of a Lotus Leaf, *Advanced Materials*, **20**(21), 4049–4054 (2008).
- [17] A. Y. Vorobyev and C. Guo, Laser turns silicon superwicking, *Optics Express*, **18**(7), 6455 (2010).
- [18] A. Y. Vorobyev, V. S. Makin and C. Guo, Brighter Light Sources from Black Metal: Significant Increase in Emission Efficiency of Incandescent Light Sources, *Physical Review Letters*, **102**(23), 234301 (2009).
- [19] A. Y. Vorobyev and C. Guo, Colorizing metals with femtosecond laser pulses, *Applied Physics Letters*, **92**(4), 041914 (2008).
- [20] B. Dusser, Z. Sagan, H. Soder, N. Faure, J. P. Colombier, M. Jourlin and E. Audouard, Controlled nanostructures formation by ultra fast laser pulses for color marking, *Optics Express*, **18**(3), 2913 (2010).
- [21] R. Č. Buividas, M. Mikutis and S. Juodkazis, Surface and bulk structuring of materials by ripples with long and short laser pulses: Recent advances, *Progress in Quantum Electronics*, **38**(3), 119–156 (2014).

- [22] M. Birnbaum, Semiconductor Surface Damage Produced by Ruby Lasers, *Journal of Applied Physics*, **36**(11), 3688–3689 (1965).
- [23] A. Siegman and P. Fauchet, Stimulated Wood's anomalies on laser-illuminated surfaces, *IEEE Journal of Quantum Electronics*, **22**(8), 1384–1403 (1986).
- [24] J. E. Sipe, J. F. Young, J. S. Preston and H. M. van Driel, Laser-induced periodic surface structure. I. Theory, *Physical Review B*, **27**(2), 1141–1154 (1983).
- [25] D. C. Emmony, R. P. Howson and L. J. Willis, Laser mirror damage in germanium at 10.6 μm , *Applied Physics Letters*, **23**(11), 598–600 (1973).
- [26] Z. Guosheng, P. M. Fauchet and A. E. Siegman, Growth of spontaneous periodic surface structures on solids during laser illumination, *Physical Review B*, **26**(10), 5366–5381 (1982).
- [27] J. Bonse, M. Munz and H. Sturm, Structure formation on the surface of indium phosphide irradiated by femtosecond laser pulses, *Journal of Applied Physics*, **97**(1), 013538 (2005).
- [28] Y.-H. Liu, K.-K. Kuo and C.-W. Cheng, Femtosecond Laser-Induced Periodic Surface Structures on Different Tilted Metal Surfaces, *Nanomaterials*, **10**(12), 2540 (2020).
- [29] S.-Z. Xu, K. Sun, C.-Z. Yao, H. Liu, X.-X. Miao, Y.-L. Jiang, H.-J. Wang, X.-D. Jiang, X.-D. Yuan and X.-T. Zu, Periodic surface structures on dielectrics upon femtosecond laser pulses irradiation, *Optics Express*, **27**(6), 8983 (2019).
- [30] J. Bonse and J. Krüger, Pulse number dependence of laser-induced periodic surface structures for femtosecond laser irradiation of silicon, *Journal of Applied Physics*, **108**(3), 034903 (2010).
- [31] X. Lin, X. Li, Y. Zhang, C. Xie, K. Liu and Q. Zhou, Periodic structures on germanium induced by high repetition rate femtosecond laser, *Optics & Laser Technology*, **101**, 291–297 (2018).
- [32] J. Bonse, S. Hohm, S. V. Kirner, A. Rosenfeld and J. Kruger, Laser-induced periodic surface structures— a scientific evergreen, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, **23**(3), 9000615 (2017).

- [33] X.-F. Li, C.-Y. Zhang, H. Li, Q.-F. Dai, S. Lan and S.-L. Tie, Formation of 100-nm periodic structures on a titanium surface by exploiting the oxidation and third harmonic generation induced by femtosecond laser pulses, *Optics Express*, **22**(23), 28086 (2014).
- [34] R. Č. Buividas, L. Rosa, R. Šliupas, T. Kudrius, G. Šlekys, V. Datsyuk and S. Juodkazis, Mechanism of fine ripple formation on surfaces of (semi)transparent materials via a half-wavelength cavity feedback, *Nanotechnology*, **22**(5), 055304 (2010).
- [35] Y. Liu, Y. Brelet, Z. He, L. Yu, B. Forestier, Y. Deng, H. Jiang and A. Houard, Laser-induced periodic annular surface structures on fused silica surface, *Applied Physics Letters*, **102**(25), 251103 (2013).
- [36] M. Pfeiffer, A. Engel, H. Gruettner, K. Guenther, F. Marquardt, G. Reisse and S. Weissmantel, Ripple formation in various metals and super-hard tetrahedral amorphous carbon films in consequence of femtosecond laser irradiation, *Applied Physics A*, **110**(3), 655–659 (2012).
- [37] E. Rebollar, T. A. Ezquerro and A. Nogales, Laser-Induced Periodic Surface Structures (LIPSS) on Polymer Surfaces, *Wrinkled Polymer Surfaces*, 143–155 (2019).
- [38] J. Bonse, J. Krüger, S. Höhm and A. Rosenfeld, Femtosecond laser-induced periodic surface structures, *Journal of Laser Applications*, **24**(4), 042006 (2012).
- [39] X. Shi and X. Xu, Laser fluence dependence of ripple formation on fused silica by femtosecond laser irradiation, *Applied Physics A*, **125**(4), 256 (2019).
- [40] I. H. Malitson, Refraction and dispersion of synthetic sapphire, *Journal of the Optical Society of America*, **52**(12), 1377 (1962).
- [41] I. H. Malitson, A redetermination of some optical properties of calcium fluoride, *Applied Optics*, **2**(11), 1103 (1963).
- [42] D. Ashkenasi, A. Rosenfeld, H. Varel, M. Wähmer and E. Campbell, Laser processing of sapphire with picosecond and sub-picosecond pulses, *Applied Surface Science*, **120**(1-2), 65-80 (1997).
- [43] L. Qi, K. Nishii, M. Yasui, H. Aoki and Y. Namba, Femtosecond laser ablation of sapphire on different crystallographic facet planes by single and multiple laser pulses irradiation, *Optics and Lasers in Engineering*, **48**(10), 1000-1007 (2010).

- [44] R. Stoian, H. Varel, A. Rosenfeld, D. Ashkenasi, R. Kelly and E. Campbell, Ion time-of-flight analysis of ultrashort pulsed laser-induced processing of Al_2O_3 , *Applied Surface Science*, **165**(1), 44-55 (2000).
- [45] S. Schwarz, S. Rung and R. Hellmann, High quality one-dimensional low spatial frequency LIPSS on sapphire generated by top-hat beam shaped ultrashort-pulsed laser, *The Publications of the MultiScience - XXXI. MicroCAD International Scientific Conference* (2017).
- [46] S. Bashir, M. Shahid Rafique and W. Husinsky, Femtosecond laser-induced subwavelength ripples on Al, Si, CaF_2 And CR-39, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **275**, 1-6 (2012).