VILNIAUS UNIVERSITETAS FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRO FIZIKOS INSTITUTAS

Marijus Brikas

SILICIO IR METALŲ MIKROAPDIRBIMAS DIDELIO IMPULSŲ PASIKARTOJIMO DAŽNIO PIKOSEKUNDINIAIS LAZERIAIS

Daktaro disertacija Technologijos mokslai, Medžiagų inžinerija (08 T), Lazerinė technologija (T 165)

Vilnius, 2011

Disertacija rengta 2005 – 2010 metais Fizinių ir technologijos mokslų centro Fizikos institute, Taikomųjų tyrimų laboratorijoje.

Mokslinis vadovas:

dr. Gediminas Račiukaitis

FTMC Fizikos institutas, Technologijos mokslai, Medžiagų inžinerija (08 T), Lazerinė technologija (T 165)

Turinys

Turinys	٠	3
Padėka		6
Sutrum	pinimų sąvadas	7
Įvadas.		8
Aktualu	ımas	9
Darbo tikslai ir uždaviniai		10
Darbo r	naujumas ir jo reikšmė	10
Ginami	eji teiginiai	11
Autoria	us indėlis	11
Autoria	us publikacijos disertacijos tema	11
1 Laz	zerio spinduliuotės savybės ir jos sąveika su medžiaga	13
1.1 I	Lazerinės spinduliuotės savybės	13
1.1.1	Kryptingumas	13
1.1.2	Poliarizacija	13
1.1.3	Fokusavimas sferiniu lęšiu	14
1.1.4	Sferinės aberacijos	16
1.2 I	Lazerinės spinduliuotės ir medžiagos sąveika	17
1.2.1	Lazerinės spinduliuotės sugertis	17
1.2.2	Trumpų impulsų spinduliuotės sugerties bei abliacijos principai	19
1.2.3	Femtosekundinių impulsų režimas	21
1.2.4	Pikosekundinių impulsų režimas	22
1.2.5	Nanosekundinių impulsų režimas	24
1.2.6	Terminiai efektai	24
1.2.7	Realaus abliacijos proceso ir supaprastinto modelio skirtumai	29
1.2.8	Išlydytas sluoksnis, naudojant trumpus lazerio impulsus	30
1.2.9	Garų plėtimasis ir atatrankos slėgis	31
1.2.10	Plazmos formavimasis	32
1.2.11	Plazmos formavimasis, abliuojant medžiagas trumpais impulsais	33

1.2.12	Abliacijos slenkstis ir akumuliaciniai efektai	. 34
1.2.13	Efektyviausių abliacijos parametrų radimo modelis	. 36
2 L	azerinio mikroapdirbimo tyrimų apžvalga	. 39
2.1.1	Akumuliaciniai efektai, abliuojant metalus ir silicį lazeriais	. 40
2.1.2	Silicio abliacija lazeriais	. 42
2.2	Metalų abliacija	. 43
2.3	Nanodalelių generavimas lazeriniais impulsais	. 45
3 L	azerinės abliacijos tyrimų metodai	. 47
3.1	Paviršiaus spektroskopijos analizės metodai	. 49
3.1.1	Rentgeno fotoelektronų spektroskopija (XPS)	. 49
3.1.2	Antrinių jonų masių spektroskopija (SIMS)	. 50
3.1.3	Ože elektronų spektroskopija (AES)	. 52
4 A	bliacija ns ir ps didelio dažnio lazeriais	. 54
4.1.1	Abliacijos slenksčio matavimas vienam ir keliems impulsams	. 54
4.1.2	Akumuliacinių efektų įtaka abliacijos slenksčiui	. 56
4.2	Fokusavimas ir abliacijos efektyvumas	. 58
4.2.1	Abliacijos sparta	. 58
4.2.2	Spinduliuotės fokusavimo optimizavimas	. 61
4.3	Išvados	. 64
5 S	ilicio mikroapdirbimas pikosekundiniais lazeriais	. 65
5.1	Silicio fotoabliacijos tyrimas vienu impulsu	. 65
5.2	Silicio plokštelės gręžimas impulsų seka	. 66
4.3	Silicio pjovimo spartos lazeriu tyrimas	. 70
5.3	Abliacijos skirtingais lazeriais spartos palyginimas	. 73
5.4	Aplinkos įtakos silicio plokštelių pjūvio kokybei tyrimai	. 75
5.4.1	Antrinių jonų masių spektrų analizė	. 78
5.4.2	Rentgeno fotoelektronų spektroskopijos (XPS) tyrimai	. 78
5.4.3	Ože elektronų spektrai (AES)	. 83
5.5	Išvados	. 85
6 M	Iikroapdirbimo didelio impulsų pasikartojimo dažnio pikosekundin	iais
lazeria	ais taikymai	. 86

6.1	Elektrostatinio mikropozicionavimo staliukas	86		
6.2	Paviršiaus šiurkštumas ir abliacijos parametrai	88		
6.3	3D struktūrų formavimas metale	90		
6.4	Nitinolio apdirbimas lazeriu	92		
6.5	Stentų pjovimas didelio impulsų pasikartojimo dažnio pikosekuno	liniu		
laze	lazeriu			
6.6	Išvados	97		
7	Metalų nanodalelių generavimas skysčiuose pikosekundiniais lazeriais	99		
7.1	Nanodalelių generavimas pikosekundiniais impulsais	99		
7.2	Išvados	. 104		
8	Disertacinio darbo pagrindiniai rezultatai ir išvados	. 105		
9	Pilnas mokslinių publikacijų sąrašas	. 107		
10	Naudota literatūra	. 112		

Padėka

Dėkoju savo darbo vadovui dr. Gediminui Račiukaičiui už pasiūlytą temą ir visokeriopą pagalbą ruošiant šį darbą.

Ačiū Taikomųjų tyrimų laboratorijos darbuotojams už geras mintis, idėjas ir pagalbą.

Taip pat noriu padėkoti Vidai Kazlauskienei ir Juozui Miškiniui už pagalbą ir konsultacijas paruošiant bandinius, atliekant paviršiaus spektroskopines analizes ir interpretuojant gautus rezultatus.

Esu labai dėkingas "Lazer Zentrum Hannover" Nanotechnologijų skyriaus vadovui dr. Borisui N. Chichkovui už žinias ir galimybę atlikti nanodalelų generavimo ir stentų pjovimo eksperimentus.

Ypač dėkingas Eglei Molotokaitei už teksto redagavimą.

Taip pat ačiū ir UAB "Ekspla" kolektyvui už gerus lazerius, techninę ir kitokią pagalbą.

Sutrumpinimų sąvadas

- 3D trimatis;
- AES Ože elektronų spektroskopija (angl. Auger elektron spectroscopy);
- fs femtosekundė, femtosekundinis;
- ns nanosekundė, nanosekundinis;
- ps pikosekundė, pikosekundinis;
- SIMS antrinių jonų masių spektroskopija (angl. secondary ion mass spectroscopy);
- SEM skenuojantis elektronų mikroskopas (angl. scanning elektron microscope);
- TEM peršviečiantis elektronų mikroskopas (angl. transmission elektron microscope);
- XPS Rentgeno fotoelektronų spektroskopija (angl. x- ray photoelectron spectroscopy).

Įvadas

Lazerinės sistemos ir optiniai prietaisai, skirti lazeriniam mikroapdirbimui, sparčiai tobulėja, atverdamos naujas medžiagų apdirbimo galimybes. Puslaidininkiniais diodais kaupinami lazeriai tapo pakankamai stabilūs ir patikimi, tad sėkmingai įsitvirtina įvairiose pramonės šakose. Kompaktiškos lazerinės sistemos leidžia parinkti optimalius bangos ilgius, impulso trukmę bei energiją medžiagų fotoabliacijai, bei suteikia galimybę tiksliai formuoti itin smulkias struktūras [1].

Naujos technologinės kryptys, tokios kaip mikroelektronika, nanotechnologijos ar biologija, skatina naujų apdirbimo metodų kūrimą, pasižyminčių didesniu apdirbimo tikslumu, geresne skyra ir tiksliau lokalizuotu erdviniu ir tūriniu poveikiu. Unikalios lazerinių sistemų savybės, tokios kaip aukštas spinduliuotės monochromatiškumas, erdvinis ir laikinis koherentiškumas, maža skleistis, itin didelis energijos tankis, esant itin trumpiems spinduliuotės impulsams, leidžia įgyvendinti keliamus reikalavimus [2]. Tai mikrosistemų technologiją daro vis įdomesne mokslo šaka, galinčia ateityje iš esmės pakeisti gyvenimą. Jau dabar mikrosistemos diegiamos telekomunikacijų tinkluose kaip optiniai skirstytuvai, automobilių saugos pagalvėse montuojami kaip akselerometrai, pradedama taikyti medicinoje, biologijoje, chemijoje ir kitose srityse.

Silicis išlieka pati tinkamiausia medžiaga mikrosistemoms gaminti. Sparčiai tobulėjanti elektronika skatino silicio gamybos technologijų pažangą bei jo apdorojimo metodų tyrimą. Taip pat patogu komponuoti mikro-mechanikos komponentus kartu su integrinėmis schemomis, taip mažinant matmenis bei didinant sistemų funkcionalumą [3].

Lazerinė abliacija yra labai efektyvus ir spartus nanodarinių formavimo būdas [2]. Metodo esmė yra intensyvios lazerinės spinduliuotės sukeltas medžiagos pašalinimas, kurio metu susidaro įvairūs nanoklasteriai ir nanodariniai. Abliuojant vakuume, nanodariniais galima padengti įvairius paviršius. Vykdant abliaciją skystyje, tam tikromis sąlygomis galima gauti koloidinius nanodalelių tirpalus. Abiem atvejais nanodarinių savybės gali būti kontroliuojamos, derinant aplinkos ir lazerinės abliacijos parametrus.

Aktualumas

Poreikis lazeriniam silicio ar metalų mikroapdirbimui jau buvo iškilęs tuo metu, kai buvo pradėtas šis mokslinis darbas. Iki 2005 metų lazeriniame mikroapdirbime vyravo moduliuotos kokybės lazeriai, generuojantys nanosekundinės trukmės impulsus kelių dešimčių kHz dažniu. Sinchronizuotų modų (ps, fs impulso trukmių) lazeriai dirbo mažu impulsų pasikartojimo dažniu, neviršijančiu 1 kHz, todėl nebuvo įdomūs praktiniams taikymams pramonėje, be to šie lazeriai nebuvo patikimi. Pereinant prie kaupinimo lazeriniais diodais, UAB Ekspla tuo metu ėmė kurti pikosekundinius lazerius, galinčius generuoti impulsus iki kelių šimtų kilohercų dažniu, esant keliasdešimties vatų vidutinei spinduliuotės galiai. Todėl iškilo poreikis ištirti tokiu lazeriu galimybes lazeriniame mikroapdirbime, bei išsiaiškinti didelio pasikartojimo dažnio ultra-trumpu lazerio impulsu saveikos su techniniuose taikymuose naudojamomis medžiagomis, siliciu ir metalais, ypatybes.

Šio tipo lazerių generuojamų impulsų energijos siekia iki 1 mJ. Siekiant didelio apdirbimo tikslumo spinduliuotė fokusuojama į itin mažą dėmę, tad mikrodžiaulių eilės impulsų energijos pakanka sukelti medžiagos išgarinimą. Praktiniams taikymams labai svarbi yra apdirbimo sparta. Net ir kelių šimtų kilohercų impulsų generavimo spartos ne visiems taikymams pakanka, be to, esant tokiam dideliam dažniui, pasireiškia įvairūs pašaliniai efektai, darantys poveikį apdirbimo spartai ir apdirbto paviršiaus kokybei. Tad svarbu buvo įvertinti šiuos efektus, kad būtų galima preliminariai nustatyti maksimalų apdirbimo greitį. Naudojant dideles vidutines galias, iškyla šilumos nuvedimo problema, kad ir kokie trumpi impulsai naudojami apdirbimui. Tad svarbu įvertinti kokias vidutines galias tikslinga naudoti technologiniuose procesuose.

Darbo tikslai ir uždaviniai

Kadangi disertacinio darbo rengimo metu atsirado didelio impulsų pasikartojimo pikosekundiniai lazeriai, darbo tikslai ir uždaviniai buvo suformuluoti, esant poreikiui surasti tinkamas nišas tokių lazerių panaudojimui, vykdant užsakomuosius bei fundamentinius tyrimus:

- Ištirti, kokį poveikį siliciui daro jo apdirbimas pikosekundinės trukmės lazeriais;
- Istirti galimus akumuliacinius efektus apdirbant silici ir metalus didelio impulsu pasikartojimo dažnio lazeriais;
- Istirti salygas, kurioms esant lazerio energija abliacijos proceso metu yra panaudojama efektyviausiai.;
- Nustatyti veiksmų seką, kuria remiantis būtų galima greičiau rasti optimalius apdirbimo parametrus;
- Ištirti nanodalelių generavimo lazerinės abliacijos metodu skystoje terpėje galimybes.

Darbo naujumas ir jo reikšmė

Darbas pradėtas rengti, atsiradus galimybei generuoti pikosekundinės trukmės impulsus dideliu dažniu (apie 2005 metus) ir sukūrus industrinius pikosekundinių impulsų trukmės lazerius. Tai lėmė ženkliai didesnę apdirbimo spartą ir įvairių pramonės šakų gamintojų susidomėjimą lazerinio apdirbimo technologija kaip alternatyva tradicinei. Taip atsirado poreikis tirti, kaip šių lazerių generuojama trumpų, bet dažnai pasikartojančių impulsų spinduliuotė sąveikauja su medžiaga, ieškoti optimalių parametrų, siekiant didžiausio našumo kartu išsaugant pakankamą tikslumą, paviršiaus kokybę ir mažą liekamąjį terminį poveikį. Dauguma darbų buvo inicijuoti potencialių UAB Ekspla klientų, išsibarsčiusių visame pasaulyje. Norint suprasti fizikinę vykstančių procesų prigimtį, smulkūs eksperimentai peraugo į užsakomuosius mokslinius tiriamuosius darbus bei projektus.

Ginamieji teiginiai

- Maksimalus medžiagos išgarinimas esant fiksuotai impulso energijai ir optimalioms pluošto fokusavimo sąlygoms pasiekiamas, kuomet energijos tankis Gauso pluošto centre yra 7,4 karto didesnis už slenkstinį medžiagos išgarinimo energijos tankį;
- Pjaunant silicį lazeriu ore, pjūvio vieta yra legiruojama anglimi iki 5 μm gylio iš atmosferoje esančio anglies dvideginio, o susidariusi silicio karbido fazė įtakoja lazerinio pjovimo kokybę silicio bandinio gylyje;
- Pjaunant lazeriu stentus iš Nitinolio, šilumos nuvedimas nuo ruošinio riboja lazerio vidutinę galią ir tuo pačiu pasiekiamą efektyvųjį pjovimo greitį;
- Vykdant sidabro ir aukso abliaciją pikosekundiniu lazeriu skystyje, generuojamos siauro dydžių skirstinio nanodalelės, kurios sudaro stabilius koloidinius tirpalus.

Autoriaus indėlis

Autorius, konsultuodamasis su mokslo vadovu, vykdė lazerinės abliacijos eksperimentus, konstravo stendus eksperimentams bei projektavo reikalingą papildomą įrangą. Autorius atliko stendų surinkimo, tobulinimo bei programavimo darbus, apdorojo gautus eksperimentų rezultatus, daug prisidėjo, rašant tezes ir rengiant mokslinius straipsnius. Doktorantūros metu vadovavo laboratorijoje dirbančių studentų mokslinei veiklai.

Autoriaus publikacijos disertacijos tema

Moksliniai straipsniai periodiniuose ISI WEB of Science leidiniuose:

 G. Račiukaitis, M. Brikas, P. Gečys, B. Voisiat, M. Gedvilas, Use of High Repetition Rate and High Power Lasers in Microfabrication: How to Keep the Efficiency High?, Journal of Laser Micro/Nanoengineering, 4(3), 186-191 (2009).

- 2. **M. Brikas**, S. Barcikowski, B. Chichkov, G. Račiukaitis, *Production of nanoparticles with high repetition rate picosecond laser*, Journal of Laser Micro/Nanoengineering, **2** (3), 230-233 (2007).
- 3. S. Barcikowski, A. Menendez-Manjon, B. Chichkov, M. Brikas, G. Račiukaitis, *Generation of nanoparticle colloids by picosecond and femtosecond laser ablation in liquid flow*, Applied Physical Letters, 91, 083113 (2007).
- 4. G. Račiukaitis, **M. Brikas**, V. Kazlauskienė, J. Miškinis, *Doping of silicon with carbon during laser ablation process*, Applied Physics A. Materials Science & Processing, **85**, 4, 445-450 (2006).
- 5. V. Lendraitis, **M. Brikas**, V.Snitka, V. Mizarienė, G. Raciukaitis, *Fabrication of Actuator for nanopositioning using Laser micro-machining*, Microelectronic Engineering (Elsevier), **83**, 1212-1215 (2006).

Moksliniai straipsniai periodiniuose ISI WEB of Science Proceedings leidiniuose:

- 6. G. Raciukaitis, **M. Brikas**, P. Gecys, M. Gedvilas, *Accumulation effects in laser ablation of metals with high-repetition rate lasers*, Proc. SPIE, **7005**, 70052L (2008).
- 7. G Račiukaitis, **M Brikas**, V Kazlauskienė, J Miškinis, *Doping of silicon by carbon during laser ablation process*, Journal of Physics: Conference Series, **59**, 150-154 (2007).
- 8. G.Račiukaitis, **M.Brikas**, Micro-machining of silicon and glass materials with picosecond lasers, Proc. SPIE, **5662**, 717-721 (2004).

Kituose periodiniuose mokslo leidiniuose

- M. Grishin, S. Jacinavičius, G. Andriukaitis, M. Brikas, G. Račiukaitis, *High power and repetition-rate lasers for microfabrication*, Acta Universitatis Lappeenrantaensis, 273, 227-238 (2007) ISBN 978-952-214-412-6, ISSN 1456-4491.
- M. Brikas, G. Račiukaitis, M. Gedvilas, Accumulation effects during processing of metals and silicon with high repetition-rate lasers, Acta Universitatis Lappeenrantaensis, 273, 645-656 (2007) ISBN 978-952-214-412-6, ISSN 1456-4491.

Pilnas mokslinių publikacijų ir pranešimų mokslinėse konferencijose, kurių bendraautoriumi esu, sąrašas yra pateiktas disertacijos 9 skyriuje.

1 Lazerio spinduliuotės savybės ir jos sąveika su medžiaga

1.1 Lazerinės spinduliuotės savybės

Lazeriniai spinduliuotės šaltiniai turi keletą unikalių savybių, dėl kurių jie yra itin parankūs vykdant medžiagų apdirbimą. Tai monochromatiškumas, kryptingumas ir koherentiškumas. Šios savybės leidžia tiksliai nukreipti spinduliuotę norima kryptimi ir sufokusuoti, taip pasiekiant itin didelius energijos tankius, kurie yra pakankami medžiagai išlydyti ir išgarinti. Nuo šių savybių rinkinio tiesiogiai priklauso pluošto optinė kokybė, o tai itin svarbu, norint pasiekti aukštą lazerinio mikroapdirbimo kokybę ir atsikartojamumą [4].

1.1.1 Kryptingumas

Įprastas šviesos šaltinis spinduliuoja šviesą vienodai į visas puses. Kadangi ji labai stipriai diverguoja (plečiasi), tai šviesos srautas negali būti nukreiptas kuria nors siaura linkme, ar sufokusuotas į itin mažą dėmę. Išskirtinė lazerio savybė yra itin didelis jo generuojamos spinduliuotės kryptingumas, kurio matas yra skėstis. Jis apibūdinamas kaip difrakcinis spindulio plitimas, priklausantis nuo pradinio pluošto diametro ir bangos ilgio λ . Plokščios bangos, apribotos apvalia diametro *D* apertūra, skėstis yra lygi $\Theta_c=2.44\lambda/D$. Gauso pluoštui skėstis tolimame lauke išreiškiama: $\Theta_g=2\lambda/\pi\omega_0$, kur ω_0 – Gauso pluošto radiusas $1/e^2$ intensyvumo lygyje. Lazerinių spinduliuotės šaltinių skėstis būna kelių miliradianų dydžio [4].

1.1.2 Poliarizacija

Spinduliuotės elektrinio lauko virpėjimo kryptis vadinama poliarizacija. Spinduliuotė vadinama poliarizuota tuomet, kai visų elektromagnetinių bangų elektriniai vektoriai orientuoti viena kryptimi. Dėl konstrukcinių lazerio rezonatoriaus ypatybių, lazerio spinduliuotė paprastai turi tikslią ir nesikeičiančią tiesinę poliarizaciją. Apdirbant medžiagas, spinduliuotės poliarizacija turi didelę įtaką proceso našumui ir kokybei, nes sugertis ir atspindys priklauso nuo kampo, kuriuo į paviršių krinta spinduliuotė ir nuo jos poliarizacijos krypties. Poliarizacijos kryptis pjūvio atžvilgiu kinta, keičiant skenavimo kryptį. Norint sumažinti šiuos efektus, galima modifikuoti lazerio poliarizacija, pavyzdžiui padaryti ją apskritimine, arba pastoviai palaikyti tą pačią poliarizacijos kryptį pjūvio atžvilgiu. Be to, svarbu žinoti tikslią poliarizacijos kryptį, naudojant poliarizacijai jautrius optinius elementus [4].

Lazeriu apdirbant santykinai plonus sluoksnius, kai apdirbimo gylio ir pločio santykis yra mažiau nei 10, efektyviausiai išnaudojama išilginė, nukreipta pjovimo kryptimi, poliarizacija. Taip optimizuojama sugertis pjūvio fronte ir minimizuojama pjūvio kraštuose. Tačiau, esant dideliems pjovimo gyliams, dėl sienelių kūgiškumo sugerties frontas siaurėja ir mažėja abliacijos sparta, kol pluoštas išsklaidomas dėl daugkartinių atspindžių nuo sienelių. Todėl šiuo atveju praktiškiau yra naudoti apskritiminę poliarizaciją. Tuomet medžiaga šalinama ne tik abliacijos fronte, bet ir nuo pjūvio sienelių. Taip gaunamos statesnės pjūvio sienelės ir pasiekiamas didesnis abliacijos našumas [5].

1.1.3 Fokusavimas sferiniu lęšiu

Lazerio pluoštas fokusuojamas lęšiu ir taip gaunamas norimas sąsmaukos skerspjūvis. Norint suprasti bendrą veikimo principą, pakanka remtis geometrine optika, bet, norint tiksliai apskaičiuoti dėmes dydį ir sąsmaukos ilgį, reikia remtis Gausinės optikos ir difrakcijos teorija [6].

Sąsmaukos skerspjūvis

Baigtinio diametro pluošto fokusavimą lęšiu galime įsivaizduoti kaip daugelio spindulių superpoziciją židinio plokštumoje. Konstruktyvi ir destruktyvi interferencija suformuoja difrakcinius Fraunhoferio žiedus, kurių centriniame maksimume yra 86% visos energijos. Šio centrinio maksimumo skerspjūviu laikome atstumą tarp taškų, kuriuose intensyvumas lygus 1/e² nuo centrinės

vertės. Tad difrakciškai apribotas centrinio maksimumo skerspjūvis (arba sąsmaukos dydis) stačiakampio profilio pluoštui bus $d_{min}=2.44 f \lambda/D$, kur f – lęšio židinio nuotolis, D – pluošto diametras ant lęšio [6].

Pluošto kokybės parametras M^2

Lazerio generuojamas pluoštas išplinta nuo pradinio sąsmaukos diametro D_0 iki tam tikros vertės, kuri pasiekiama begalybėje. Šį plitimą charakterizuoja parametras, vadinamas tolimo lauko skėstimi $\Theta_{0\infty}$. Jei lazerio pluoštas yra fokusuojamas lęšiu, suformuojama nauja sąsmauka D_1 ir pluoštas plinta su tolimo lauko skėstimi $\Theta_{1\infty}$. Egzistuoja sąryšis:

$$D_0 \Theta_{0\infty} = D_1 \Theta_{1\infty} = const \tag{1}$$

Šis sąryšis sistemoje, turinčioje idealią optiką, leidžia apskaičiuoti sąsmaukos plotį bei ilgį, Relėjaus ilgį ir bangos fronto kreivumą.

Kad galėtume pasinaudoti šiomis savybėmis, turime apibrėžti spindulio kokybės faktorių, palyginantį realaus pluošto skėstį Θ_{act} su Gauso pluošto, turinčio tokį patį sąsmaukos radiusą, skėstimi Θ_r . Gauso pluoštui, aprašomam parametrais ω_0 ir Θ_{Gauss} , pluošto sklidimo lygtis yra :

$$\omega^{2}(z) = \omega_{0}^{2} \left[1 + \left\{\frac{\lambda z}{\pi \omega_{0}}\right\}^{2}\right]$$
(2)

Tolimame lauke, z artėja į begalybę, todėl:

$$\left[\frac{\lambda z}{\pi \omega_0^2}\right]^2 >> 1 \tag{3}$$

ir $\Theta_{Gauss} = \omega(z)/z = \lambda/\pi\omega_0$. Galima pastebėti, kad $\Theta_{Gauss} \omega_0 = \lambda/\pi = const$ visiems Gauso pluoštams.

Analogiškai, Gauso pluošto, turinčio tą patį sąsmaukos radiusą kaip ir realaus spindulio W_0 , skėstis Θ_r yra lygi:

$$\Theta_r = \lambda / \pi W_0 \tag{4}$$

Jei apibūdinsime santykį $M = \Theta_{act} / \Theta_{Gauss} = W_0 / \omega_0$, tuomet:

$$\Theta_{Gauss} = \lambda / \pi (W_0 / M) \tag{5}$$

$$\Theta_{act} = \mathbf{M} \{ \lambda M / \pi W_0 \}$$
(6)

Kadangi: $\Theta_r = \lambda / \pi W_0$, gauname:

$$M^{2} = \frac{\Theta_{act}}{\Theta_{r}}, \tag{7}$$

Kuris vadinamas pluošto kokybės M^2 parametru. Jei pluoštą fokusuojame lęšiu, tuomet $\Theta_{act} = D_L/2f$ ir $\Theta_r = 2\lambda/\pi d_{min}$, ir galime rasti sąsmaukos radiusą:

$$d_{\min} = \frac{4M^2 f\lambda}{\pi D_L} \tag{8}$$

Tad, žinodami M², galime apskaičiuoti įvairius lazerio spindulio parametrus:

1) Spindulio skerspjūvį D_z , bet kuriame trajektorijos taške z, skaičiuojant nuo sąsmaukos:

$$D_{z} = D_{0} \left(1 + \left(\frac{(4M^{2}\lambda z)^{2}}{\pi D_{0}^{2}} \right) \right)^{1/2}$$
(9)

2) Bangos fronto radiusą, R_z , bet kuriuo atstumu z nuo sąsmaukos

$$R_{z} = z \left(1 + \left(\frac{(\pi D_{0}^{2})}{4M^{2} \lambda z} \right)^{2} \right)$$
(10)

3) Relėjaus ilgį *R*, kuris nusako atstumą tarp sąsmaukos D_0 ir taško, kuriame skerspjūvio diametras yra $\sqrt{2}D_0$:

$$R = \left(\frac{\pi D_0^2}{4M^2 \lambda}\right) \tag{11}$$

4) Kartais fokuso gylis (DOF –depth of focus) apibrėžiamas ne kaip Relėjaus ilgis, o kaip atstumas į abi puses nuo sąsmaukos, kuomet pluošto skersmuo išauga 5% [6]:

$$DOF = \pm 0.08\pi \frac{D_0^2}{M^2 \lambda} \tag{12}$$

1.1.4 Sferinės aberacijos

Yra keletas priežasčių, dėl kurių lęšiai negali sufokusuoti pluošto į teorinį tašką. Pirma, pluoštas yra difrakciškai ribotas, todėl mažiausias sąsmaukos diametras yra spinduliuotės bangos ilgio eilės. Antra yra tai, kad sferiniai lęšiai nėra idealios formos. Praktikoje dažniau naudojami sferiniai lęšiai, nei

asferiniai nes jie pigesni, pagaminami tikslesnės formos ir nėra tokie jautrūs išstatymui.

Sferinės aberacijos pasireiškia tuo jog spinduliai, labiau nutolę nuo lęšio centro, fokusuojami arčiau lęšio (pav. 1).



Pav. 1 Lęšio sferinės aberacijos, fokusuojant kolimuotą pluoštą [6].

Lęšis sukelia mažiausias aberacijas tuomet, kuomet įeinantys ir išeinantys spinduliai laužiami vienodais kampais [6].

1.2 Lazerinės spinduliuotės ir medžiagos sąveika

Lazerinio medžiagų apdirbimo galimybių ir ribotumų suvokimas reikalauja žinių apie fizikinius procesus, vykstančius spinduliuotei sąveikaujant su medžiaga. Svarbiausiu reiškiniu laikoma spinduliuotės sugertis, kuri sukelia tokius efektus, kaip kaitimą, lydymąsi, garavimą, plazmos formavimąsi. Šiuos procesus įtakoja elektromagnetinės spinduliuotės ir medžiagos fizinės terminės savybės [7].

1.2.1 Lazerinės spinduliuotės sugertis

Lazerio spinduliuotė yra elektromagnetinės bangos. Šviesos sugertis aiškinama kaip elektromagnetinių bangų sąveika su elektronais, kuri priverčia elektronus judėti elektrinio lauko kryptimi, taip suteikdama jiems kinetinės energijos. Vėliau, dėl įvairių procesų ši energija gali būti perduodama atomams ir virsti šiluma.

Sugertis medžiagoje aprašoma Beer-Lambert dėsniu:

$$I(z) = I_0 e^{-\mu z},$$
 (13)

kur I_0 – pradinis intensyvumas, I(z) – intensyvumas gylyje z ir μ - sugerties koeficientas. Tad spinduliuotė yra slopinama medžiagoje. Gylis, kuriame spinduliuotė ženkliai susilpnėja, vadinamas sugerties gyliu ir yra atvirkščiai proporcingas sugerties koeficientui:

$$L = l/\mu \tag{14}$$

Dalis spinduliuotės, pasiekusios medžiagos paviršių, yra atspindima, dalis patenka į medžiagą. Jei medžiaga yra neskaidri, ji sugeria šviesą. Jei paviršiaus optinis pralaidumas *A* ir atspindžio *R*, tai galioja sąryšis:

$$A=1-R \tag{15}$$

Atspindys gali būti apskaičiuojamas, žinant kompleksinio lūžio rodiklio $n_c = n - ik$ konstantas: lūžio rodiklį n ir gesimo koeficientą k. Šie parametrai gana stipriai priklauso nuo bangos ilgio ir temperatūros. Atspindžio koeficientas spinduliuotei, statmenai krentant į paviršių:

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \tag{16}$$

Kadangi n ir k priklauso nuo temperatūros ir bangos ilgio, tai atspindys, o kartu ir sugertis, priklauso nuo šių parametrų (pav. 2).



Pav. 2 Metalų atspindžio priklausomybė nuo temperatūros 1060 nm bangos ilgiui [7].

1.2.2 Trumpų impulsų spinduliuotės sugerties bei abliacijos principai

Metalai nuo dielektrikų ir puslaidininkių skiriasi dideliu laisvų elektronų tankiu. Jie apibūdina šių medžiagų optines savybes, elektrinį bei šiluminį laidumą, bei sąveiką su elektromagnetine spinduliuote. Esant dideliems elektromagnetinės spinduliuotės intensyvumams, tokie elektronai yra taip pat sukuriami puslaidininkiuose ir dielektrikuose [8]. Tačiau tai įvyksta tik ten, kur spinduliuotės intensyvumas viršija daugiafotonės sugerties slenkstį.

Vykstant sugerčiau, elektromagnetinės spinduliuotės energiją beveik akimirksniu sugeria elektronai, taip įgaudami papildomos energijos. Nepusiausvyriniai karšti elektronai greitai praranda savo perteklinę energiją, susidurdami su kitais elektronais. Elektronų sistemos būsena pasiekia pusiausvyrą per ~100 fs [8]. Per tą laiką, dėl elektronų šiluminio laidumo, energija gali būti perduodama tolyn nuo lazerio poveikio zonos, kuri yra apribota spinduliuotės optine skvarba. Tad esant mažam spinduliuotės intensyvumui, lazerio poveikis ribojamas optinės skvarbos, o didinant energiją, poveikis išplinta dėl šilumos pernašos.

Esant itin trumpiems ir intensyviems šviesos impulsams, elektronai gali įgauti pakankamą didelę energiją ir išlėkti iš medžiagos, palikdami paviršiuje teigiamus jonus. Jei tokių jonų koncentracija bus pakankamai didelė, jonų tarpusavio elektrostatinės stūmos jėga gali tapti didesnė nei ryšio energija, ir tuomet jonai išsilaksto, sudarydami kraterį lazerio poveikio zonoje. Toks abliacijos mechanizmas vadinamas Kuloniniu sprogimu [8]. Šis efektas eksperimentiškai stebimas tik dielektrikuose, bet gali būti kad pasireiškia ir metaluose, tik yra maskuojamas žymiai stipresne termine medžiagos abliacija. Gardelė pradeda šilti, praėjus apytikriai 100 fs nuo spinduliuotės sąveikos su medžiaga, smūgių metu perimdama energiją iš elektronų [8]. Kadangi elektronų masė ir šiluminė talpa maža, tai gardelei sušildyti reikia daugybės

smūgių, ir todėl gardelės temperatūrai pakelti reikia nemažai laiko. Jis charakterizuojamas elektron-fononinės relaksacijos trukme τ_{ep} . Metaluose, pasižyminčiuose stipria elektronų ir fononų sąveika, tokiuose kaip Fe,

relaksacijos trukmė apie 0.5 ps, o pasižyminčiuose silpna sąveika kaip Al ar Cu kelis kartus ar eile didesnė [8]. Elektronų bei gardelės temperatūros susilygina per laiką, kelis kartus ilgesnį nei relaksacijos trukmė. Pav. 3 pateikta energijos pasiskirstymo tarp elektronų, gardelės ir išgarintos medžiagos laikinė priklausomybė. Teoriniai skaičiavimai, atlikti aliuminio bandiniui, paveiktam 1 ps trukmės lazerio impulsu [8].



Pav. 3 Energijos pasiskirstymo tarp elektronų, gardelės ir energijos dalies, sunaudotos medžiagai išgarinti, paveikus aliuminį 1 ps impulsu, priklausomybė nuo laiko [7].

Elektronų ir gardelės temperatūra turi būti aprašoma skirtingomis temperatūromis ir klasikinės termodinamikos lygtys keičiamos dviejų temperatūrų modeliu, kuriame šilumos laidumo lygtys užrašomos atskirai gardelės ir elektronų temperatūroms T_i ir T_e [8]:

$$C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = -\frac{\partial Q(z)}{\partial z} - \gamma (T_e - T_i) + S, \qquad (17)$$

$$C_i \frac{\partial T_i}{\partial t} = \gamma (T_e - T_i), \qquad (18)$$

$$Q(z) = -k_e \frac{\partial T_e}{\partial z}, \quad S = I(t)A\alpha \exp(-\alpha z), \quad (19)$$

čia z – kryptis, statmena apdirbamam paviršiui, Q(z) – šilumos kiekis, S – narys, aprašantis lazerio šiluminį poveikį, A = 1-R ir α yra paviršiaus optinis pralaidumas ir medžiagos sugerties koeficientas, C_e ir C_i elektronų ir gardelės tūrinės šiluminės talpos, γ - parametras apibūdinantis elektronų ir gardelės sąryšį, k_e – elektronų šiluminis laidumas. Šiose lygtyse neatsižvelgiama į gardelės šiluminį laidumą. Jei elektronų energija mažesnė už Fermi energija, tuomet elektronų šiluminė talpa ir pusiausvyrasis šiluminis laidumas išreiškiamas $C_e = C'_e T_e$ (kur C'_e – konstanta) ir $k_e = k_0 (T_i) \frac{T_e}{T_i}$, kur $k_0 (T_i)$

pusiausvyrasis šiluminis metalo laidumas.

Lygtys (17), (18) ir (19) turi tris charakteringus laiko intervalus: τ_e , τ_i ir τ_L , kur $\tau_e = C_e/\gamma$ yra elektronų aušimo trukmė, $\tau_i = C_i/\gamma$ - gardelės šilimo trukmė ($\tau_e << \tau_i$) ir τ_L – lazerio impulso trukmė. Skirtingi santykiai tarp šių parametrų leidžia aprašyti tris skirtingus medžiagų apdirbimo lazeriais režimus: femtosekundiniais, pikosekundiniais ir nanosekundiniais impulsais [9].

1.2.3 Femtosekundinių impulsų režimas

Šiuo atveju lazerio impulso trukmė mažesnė nei elektronų aušimo trukmė, $\tau_L << \tau_e$. Trukmėms $t << \tau_e$, ir atitinkamai $C_e T_e / t >> \gamma T_e$, elektronų ir gardelės sąveika yra nežymi. Taip pat galime neįskaityti ir elektronų šiluminio laidumo, jei tenkinama sąlyga: $D_e \tau_L < \alpha^{-2}$, kur $D_e = k_e / C_e$ yra elektronų šiluminės difuzijos koeficientas. Tuomet lygtis (17) supaprastėja:

$$C'_{e} \frac{\partial T_{e}}{\partial t} = 2I_{a} \alpha \exp(-\alpha z)$$
⁽²⁰⁾

Lygties sprendinys yra:

$$T_e(t) = \left(T_0^2 + \frac{2I_a\alpha}{C'_e}t\exp(-\alpha z)\right)^{1/2}$$
(21)

čia $I(t) = I_0$ galima laikyti konstanta, $I_a = I_0 A$ ir $T_0 = T_e(0)$ – pradinė temperatūra. Lazerio impulso pabaigoje elektronų temperatūra aprašoma:

$$T_e(\tau_L) \approx \left(\frac{2F_a\alpha}{C'_e}\right)^{1/2} \exp\left(\frac{z}{\delta}\right),$$
 (22)

kur $T_e(\tau_L) >> T_0$ ir laikoma, kad $F_a = I_a \tau_L$ yra sugerta lazerio energija, ir $\delta = 2/\alpha$ - sugerties gylis.

Gardelės bei elektronų temperatūrų kitimas aprašomas lygtimis (17) – (19). Pradiniu laiko momentu, kuomet S=0, pradinės elektronų ir gardelės temperatūros nusakomos išraiška (22), be to $T_i=T_0$. Medžiagai sugėrus lazerio impulsą, elektronai greitai atšąla, perduodami energiją gardelei. Kadangi elektronai labai greitai aušta, lygtis (18) gali būti užrašyta kaip $T_i \approx T_e(\tau_L) t/\tau_i$ (neatsižvelgiant į pradinę gardelės temperatūrą). Gardelės temperatūra apibūdinama vidutine elektronų vėsimo trukme $\tau_e^a = C_e^* T_e(\tau_L)$ ir išreiškiama:

$$T_i \approx T_e^2(\tau_L) \frac{C_e'}{2C_i} \approx \frac{F_a \alpha}{C_i} \exp(-\alpha z)$$
(23)

Nagrinėjant karštų elektronų relaksaciją, parodyta, kad greitas elektronų vėsimas ir energijos perdavimas gardelei yra 1 ps eilės.

Ženklus medžiagos garavimas įvyksta, kai C_iT_i tampa didesnis nei $\rho\Omega$, kur ρ yra tankis, o Ω - specifinė garavimo šiluma. Tuo pasinaudodami galime užrašyti garavimo sąlygą:

$$F_a \ge F_{th} \exp(\alpha z) \tag{24}$$

kur $F_{th} \approx \rho \Omega / \alpha$ yra slenkstinis lazerio spinduliuotės intensyvumas, prie kurio prasideda medžiagos garavimas. Abliacijos gylis *L* per vieną impulsą priklauso logaritmiškai nuo spinduliuotės intensyvumo:

$$L \approx \alpha^{-1} \ln(F_a / F_{th}) \tag{25}$$

Kadangi laiko intervalai labai trumpi, tai galima sakyti, jog vykstant fotoabliacijai, femtosekundiniais impulsais medžiaga išgarinama tiesiog iš kieto būvio. Per kelias pikosekundes (priklausomai nuo medžiagos) gardelė pasiekia pakankamai aukštą temperatūrą, kuomet susidaro sparčiai besiplečiantys garai ir plazma. Šio proceso metu, šilumos perdavimas medžiagai lieka minimalus. Tai leidžia apdirbti kietas medžiagas labai tiksliai ir su minimaliu terminiu poveikiu [9].

1.2.4 Pikosekundinių impulsų režimas

Kai lazerio impulsas yra iki keliasdešimt pikosekundžių trukmės, tenkinama $\tau_e << \tau_L << \tau_i$ sąlyga.

Laiko momentu $t >> \tau_e$, kas yra tapatu $C_e T_e/t >> \gamma T_e$, elektronų temperatūra tampa kvazistacionari ir (17), (18), (19) galime užrašyti:

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(k_e \frac{\partial T_e}{\partial z} \right) - \gamma (T_e - T_i) + I_a \exp(-\alpha z) = 0$$
(26)

$$T_{i} = \frac{1}{\tau_{i}} \int_{0}^{t} \exp\left(-\frac{t-\theta}{\tau_{i}}\right) T_{e}(\theta) d\theta + T_{0}$$
(27)

Čia lygtis (24) užrašyta integraline forma. Kuomet tenkinama sąlyga $t << \tau_i$, lygtis (27) gali būti suprastinta, atsižvelgiant į tai, kad elektronų būsena kvazistacionari. Atmetę T_0 (T_0 – pradinė temperatūra), kaip mažą dydį, gauname:

$$T_i \approx T_e \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \right) \approx \left(\frac{t}{\tau_i}\right) T_e$$
 (28)

Iš šios išraiškos galime matyti, jog gardelės temperatūra išlieka daug mažesnė, nei elektronų. Tai leidžia neįskaityti gardelės temperatūros lygtyje (10). Kai tenkinamos sąlygos $k_e T_e \alpha^2 << \gamma T_e$, iš lygčių (26) ir (28) galime rasti elektronų bei gardelės temperatūrų išraiškas impulso pabaigoje. Šiuo atveju laikoma kad elektronai vėsta dėl energijos mainų su gardele.

$$T_e \approx \frac{I_a \alpha}{\gamma} \exp(-\alpha z), \quad T_i \approx \frac{F_a \alpha}{C_i} \exp(-\alpha z)$$
 (29)

Aukščiausia gardelės temperatūra po lazerio impulso taip pat yra apibūdinama elektronų vėsimo trukme. Kadangi $\tau_e << \tau_L$, maksimali gardelės temperatūra ir gardelės temperatūra lazerio impulso pabaigoje yra panašios vertės. Femtosekundiniams ir pikosekundiniams režimams lygtys (23) ir (29) duoda tas pačias išraiškas gardelės temperatūrai. Tad garavimo sąlygos (24) ir slenkstinio lazerio spinduliuotės intensyvumo (25) išraiškos lieka nepakitusios. Taip pat išlieka ir logaritminė abliacijos gylio priklausomybė nuo spinduliuotės intensyvumo. Analizuodami šį reiškinį, mes neįskaitome šiluminio elektronų laidumo ir tai yra apytikslis artinys, aprašantis metalų fotoabliaciją. Šiluminis elektronų laidumas lemia išlydyto sluoksnio susidarymą bandinyje. Labai trumpiems impulsams, medžiagos pašalinimas vyksta, tiesiogiai verčiant medžiagą iš kieto būvio į garus ar plazmą. Susidaranti skysta fazė mažina apdirbimo tikslumą [9].

1.2.5 Nanosekundinių impulsų režimas

Nanosekundinių impulsų režimą turėsime, kai $\tau_L >> \tau_i$. Egzistuojant šiam sąryšiui elektronų ir gardelės temperatūros yra lygios ir lygtis (6), (7), (8) galime pakeisti viena:

$$C_{i}\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(k_{0}\frac{\partial T}{\partial z} \right) + I_{a}\alpha \exp(-\alpha z)$$
(30)

Šiame laiko intervale galima laikyti, kad visa energija tiesiogiai sunaudojama gardelės kaitinimui. Absorbuota energija pirma išlydo medžiagą ir tik po to ją garina. Energija iš lazerio impulso perduodama medžiagai per pakankamai ilgą laiką, lyginant su prieš tai nagrinėtais atvejais (femto- ir pikosekundinių impulsų). Todėl, būtina įskaityti šiluminį medžiagos laidumą. Terminio poveikio gylis yra proporcingas $l\sim(Dt)^{1/2}$, kur $D = k_0/C_i$ – difuzijos koeficientas, ir sąlyga $D\tau_L\alpha^2 >> 1$ visuomet yra tenkinama. Energija, tenkanti masės vienetui, gali būti apibūdinama kaip $E_m\sim I_a t/\rho l$. Kai tam tikru laiko momentu $t=t_{th}$ ši energija tampa aukštesnė nei specifinė garavimo energija Ω , medžiaga yra išgarinama. Kadangi $E_m\sim \Omega$, mes gauname $t_{th}\sim D(\Omega\rho/I)^2$. Todėl garavimo sąlyga $E_m>\Omega$ (arba $\tau_L>t_{th}$), intensyviai lazerio spinduliuotei gali būti užrašoma:

$$I > I_{th} \sim \frac{\rho \Omega D^{1/2}}{\tau_L^{1/2}}, \quad F > F_{th} \sim \rho \Omega D^{1/2} \times \tau_L^{1/2}$$
(31)

Slenkstinis spinduliuotės intensyvumas, reikalingas išgarinti medžiagai auga su impulso trukme kaip $\tau_L^{1/2}$.

Abliuojant medžiagą ilgais impulsais, yra pakankamai laiko išplisti terminiam poveikiui ir išlydyti palyginti daug medžiagos. Didelis perlydytas sluoksnis riboja lazerinio apdirbimo tikslumą [9].

1.2.6 Terminiai efektai

Kuomet medžiagos paviršius apšviečiamas I_0 intensyvumo spinduliuote, sužadinami laisvieji elektronai (metaluose) arba sukeliami gardelės virpesiai (dielektrikuose). Puslaidininkiuose pasireiškia abu efektai. Kaip minėta, ši energija labai greitai virsta šilumine (per 10^{-13} s metaluose, $10^{-12} - 10^{-6}$ s nemetaluose), kuri perduodama jonams. Dalis enerijos išspinduliuojama per paviršių į aplinką, kita skverbiasi gilyn į medžiagą. Jei sužadinimo intensyvumas yra dideliss, tai pasiekiama temperatūra, pakankama medžiagai lydytis ir garuoti [7].

Kaitinimas

Spinduliuotės poveikio medžiagai suvokimui labai svarbu įsivaizduoti laikinius ir erdvinius temperatūros skirstinius. Nagrinėjant vienmatę šiluminio laidumo lygtį priimsime šias sąlygas:

- Medžiaga yra homogeniška ir jos savybės nepriklauso nuo temperatūros;
- 2. Pradinė medžiagos temperatūra vienoda visame tūryje;
- 3. Energija impulso metu medžiagai perduodama tolygiai;
- 4. Konvekciniai ir spinduliniai šilumos nuostoliai nežymūs.

Tad galime užrašyti vienmatę šilumos pernašos lygtį:

$$\frac{\partial T(z,t)}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T(z,t)}{\partial z^2},$$
(32)

kur T – temperatūra laiko momentu t ir α - šiluminės difuzijos koeficientas. Pradinės sąlygos:

 $T(z,0)=T_0$, kuomet $0 \le z \le \infty$, t = 0, ir T_0 – pradinė medžiagos temperatūra.

Kraštinė sąlyga paviršiuje (z = 0), laikant jog visa sugerta energija perduodama medžiagai:

$$-k\frac{\partial T(0,t)}{\partial z} = \delta H, \qquad (33)$$

kur k – šiluminis laidumas ir H sugerta energija, kuri gali būti išreikšta sugertimi A ir spinduliuotės intensyvumu I_0 : $H = AI_0$. Jei impulso trukmė t_p , tuomet $\delta = 1$ kuomet $0 \le t \le t_p$ ir $\delta = 0$, kuomet $t > t_p$.

Tuomet (32) lygties sprendinys kaitinant ($0 \le t \le t_p$):

$$\Delta T(z,t)_{t < t_p} = \frac{H}{k} (4\alpha t)^{1/2} \operatorname{i}\!\operatorname{erfc}\!\left(\frac{z}{(4\alpha t)^{1/2}}\right)$$
(34)

Ir šąlant ($t > t_p$):

$$(z,t)_{t>t_p} = \frac{2H\alpha^{1/2}}{k} \left[t^{1/2} i erfc \left(\frac{z}{(4\alpha t)^{1/2}} \right) - (t-t_p)^{1/2} i erfc \left(\frac{z}{(4\alpha (t-t_p))^{1/2}} \right) \right].$$
 5)

Funkcija *ierfc(x)* apibudinama kaip:

ierfc(x) =
$$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \left\{ \exp(-x^2) - x \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-\xi^2} d\xi \right) \right\}$$
 (36)

Temperatūra paviršiuje, kaitinant medžiagą ir jai vėstant, randama, kuomet (34) ir (35) lygtyse z = 0:

$$\Delta T(0,t)_{t < t_p} = \frac{H}{k} \left(\frac{4\alpha t}{\pi}\right)^{1/2}$$
(37)

$$\Delta T(0,t)_{t>t_p} = \frac{H}{k} \left[\left(\frac{4\alpha t}{\pi} \right)^{1/2} - \left(\frac{4\alpha (t-t_p)}{\pi} \right)^{1/2} \right]$$
(38)

Naudojant ši modelį, suskaičiuotas paviršiaus ir gilesnių sluoksnių temperatūros kitimas, apšvietus vario paviršių 10^{10} W/m² intensyvumo spinduliuote (pav. 4).



Pav. 4 Skaitmeninis temperatūros pokyčio modelis paviršiuje ir įvairiuose gyliuose, vario plokštelę apšviečiant 10^{10} W/m² intensyvumo lazerio spinduliuote [7].

Lydymasis

Esant pakankamai intensyviai spinduliuotei, medžiaga ne tik įkaista, bet gali lydytis ir garuoti. Tarkime, kad lazerinė spinduliuotė pakankamai intensyvi, ir paviršius pasiekia lydymosi temperatūrą (laikysime jog medžiaga negaruoja).

Analizuosime laikinį lydymosi fronto judėjimą, lazerinei spinduliuotei veikiant medžiagą. Pav. 5 pavaizduota laikinė paviršiaus lydymosi ir kietėjimo diagrama. Spinduliuotei veikiant medžiagą, temperatūra kyla ir pasiekia maksimalią vertę laiko momentu t_p ir vėliau krinta. Temperatūrai pasiekus lydymosi tašką, medžiaga lydosi, kaista toliau, o lydymosi frontas juda gilyn į medžiagą tol, kol spinduliuotė kaitina medžiagą. Toliau prasideda vėsimo procesas, medžiaga aušta, lydymosi frontas juda atgal link paviršiaus. Pav. 6 pavaizduotas lydymosi fronto kitimas, esant pastoviai impulso trukmei t_p ir keičiant intensyvumą I (a), bei esant pastoviam spinduliuotės intensyvumui I ir kintant impulso trukmei t_p (b). Esant pastoviam intensyvumui ir didinant impulso trukmę, išlydytas sluoksnis didėja.



Pav. 5 Laikinis lydymosi fronto modeliavimas: paviršiaus temperatūra kaip laiko funkcija [7].



Pav. 6 Lydymosi fronto gylio kitimas, veikiant lazerinei spinduliuotei: a) energijos tankio efektas, esant pastoviai impulso trukmei, b) lazerio impulso trukmės efektas, esant pastoviam energijos tankiui [7].

Garavimas

Išlydyto sluoksnis negali be galo storėti, didinant spinduliuotės intensyvumą ar impulso ilgį, kadangi paviršiaus temperatūra gali kilti tik iki tam tikros maksimalios vertės, kuri yra ribojama medžiagos virimo (garavimo) temperatūros. Tuomet išlydytos medžiagos storis tampa maksimalus (z_{MAX}) ir tolesnis spinduliuotės poveikis sukelia medžiagos garavimą.

Kuomet temperatūra pasiekia lydymosi tašką T_m gylyje z_{MAX} , lygtį (34) galime užrašyti:

$$T_m = \frac{H}{k} (4\alpha t)^{1/2} i \operatorname{erfc}\left(\frac{z_{MAX}}{(4\alpha t)^{1/2}}\right)$$
(39)

Kuomet paviršiaus temperatūra pasiekia virimo tašką T_b , lygtis (37) tampa:

$$T_b = \frac{H}{k} \left(\frac{4\alpha t}{\pi}\right)^{1/2} \tag{40}$$

(39) ir (40) lygčių santykis:

$$\frac{T_m}{T_b} = \sqrt{\pi} \, ierf\left(\frac{z_{MAX}}{(4\alpha t)^{1/2}}\right) \tag{41}$$

Iš lygties (40) gauname:

$$(\alpha t)^{1/2} = \frac{T_b k \sqrt{\pi}}{2H} \tag{42}$$

ir (42) įstatę į (41), gautume:

$$ierfc\left(\frac{Hz_{MAX}}{kT_b\sqrt{\pi}}\right) = \frac{T_m}{T_b\sqrt{\pi}}$$
(43)

Prasidėjus medžiagos garavimui bandinio paviršiuje, tolesnė lazerio spinduliuotės sugertis sukelia skystos – garų fazės judėjimą gilyn į medžiagą. Tad fazės judėjimo greitis gilyn į medžiagą bus:

$$V_s = \frac{H}{\rho(cT_b + L_v)},\tag{44}$$

kur ρ - medžiagos tankis, c – šiluminė talpa, L_{ν} – šiluminė garavimo talpa. Išgarintos medžiagos storis d:

$$d = \frac{Ht_p}{\rho(cT_b + L_v)} \tag{45}$$

Analizuojant terminius lazerio spinduliuotės ir medžiagos sąveikos efektus, labai svarbūs parametrai yra temperatūros gradientas (G(z,t)) ir vėsimo sparta (T'(z,t)):

$$G(z,t) = \frac{\partial T}{\partial z} \tag{46}$$

$$T'(z,t) = \frac{\partial T}{\partial t} \tag{47}$$

Pastaruosius galime susieti, įvedę kietėjimo spartą R:

 $T' = GR \tag{48}$

1.2.7 Realaus abliacijos proceso ir supaprastinto modelio skirtumai

Šiame modelyje apžvelgtas lazerinės spinduliuotės poveikio medžiagai artinys, kuomet šilumos perdavimas vienmatis, o paviršius ir medžiagos storis begaliniai. To pilnai pakanka bendram proceso įsivaizdavimui.

Realiame procese, lazerinis pluoštas turi baigtinius matmenis ir tam tikrą erdvinį intensyvumo skirstinį. Daugeliu atveju naudojami pluoštai, turintys Gauso intensyvumo skirstinį:

$$I(r) = I_0 \exp\left[\frac{-2r^2}{w^2}\right],$$
(49)

kur *r* - atstumas nuo intensyvumo maksimumo, I_0 pluošto intensyvumas maksimume, o *w* – pluošto radiusas, kuriame intensyvumas $I=I_0e^{-2}$.

Temperatūros skirstinys lazerio impulsu veikiamoje medžiagoje priklauso taip pat nuo impulso laikinio skirstinio. Laikiniai energijos skirstiniai lazerių impulsuose gali turėti įvairias formas, tad dažniausiai impulso trukmė matuojama pusės intensyvumo lygyje.

Paveikiant medžiagą lazerio impulsų seka, temperatūra kyla impulso metu, ir vėsta laiko tarpuose tarp impulsų. Jei spinduliuotė pakankamai intensyvi, medžiaga gali lydytis, garuoti, vykti medžiagos abliacija. Be to, kintant temperatūrai ir vykstant faziniams virsmams, keičiasi medžiagos savybės, įtakojančios spinduliuotės sąveiką ir šilumos perdavimą.

1.2.8 lšlydytas sluoksnis, naudojant trumpus lazerio impulsus

Pav. 7 pavaizduota sumodeliuota aliuminio abliacijos spartos priklausomybė nuo impulso trukmės [10]. Abliacijos slenkstis turi tendenciją mažėti trumpesniems impulsams. Abliacijos sparta nežymiai skiriasi, naudojant 1 ps ir 10 ps trukmės impulsus, kadangi medžiagos (gardelės) reakcijos laikas į spinduliuotę kur kas ilgesnis. Jei spinduliuotės intensyvumas didesnis už slenkstinį, abliacijos sparta logaritmiškai priklauso nuo spinduliuotės intensyvumo:



Pav. 7 Abliacijos sparta aliuminyje priklausomai nuo energijos tankio skirtingos trukmės lazerio impulsams, sumodeliuota remiantis dviejų temperatūrų modeliu [10].



Pav. 8 Impulso trukmės įtaka aliuminio lydalo storiui (a) ir abliacijos spartai (b) [10]. Esant intensyvumams, artimiems abliacijos slenksčiui, didelį vaidmenį vaidina šiluminis laidumas į gilesnius sluoksnius, ir tai pasireiškia net ultratrumpiems

impulsams. Tai lemia procesą vėlinanti elektro-fononinės saveikos relaksacijos trukmė τ_{ep} . Per šį laiką, karšti elektronai difunduoja giliau, nei vyksta optinė sugertis.

Lydalo formavimasis yra neišvengiamas net ir trumpiausiems impulsams, kurių energija artima abliacijos slenksčiui. Pav. 8 (a) pavaizduota teorinė lydalo storio priklausomybė nuo impulso trukmės ir sugerto intensyvumo. Impulso trukmei mažėjant, išlydytas sluoksnis plonėja iki tam tikros minimalios vertės, kuri pasiekiama, esant kelių pikosekundžių trukmės impulsui. Naudojant pikosekundinius impulsus, pakankamai storas lydalo sluoksnis, siekiantis net 1 µm, susidaro per keletą nanosekundžių po impulso sąveikos. Atitinkamai abliacijos sparta pavaizduota pav. 8 (b).

Norint sumažinti lydalo storį, galima mažinti energijos tankį, kartu prarandant ir abliacijos spartą, kuri sumažėja kur kas daugiau, nei lydalo storis [10].

1.2.9 Garų plėtimasis ir atatrankos slėgis

Esant spinduliuotės intensyvumui didesniam už abliacijos slenkstį, medžiaga garinama. Garų pliūpsnis susideda iš medžiagos klasterių, atomų, jonų ir elektronų. Dalelės palieka paviršių tam tikru greičiu, priklausančiu nuo temperatūros ir jų greičio vektoriai nukreipti nuo medžiagos paviršiaus. Dėl tarpusavio susidūrimų greičio skirstinys nusistovi artimame paviršiui sluoksnyje, kurio storis keletą kartų didesnis, nei dalelės laisvo sklidimo kelias. Šis sluoksnis vadinamas pseudo verdančiuoju, arba Knudseno sluoksniu ir yra pusiausvyroje su medžiagos paviršiumi. Dalis dalelių kondensuojasi atgal į medžiagą, dalis palieka paviršių, sukeldamos tam tikrą slėgį paviršiui, kuris ir vadinamas atatrankos slėgiu. Šis slėgis, apdirbant daugelį medžiagų lazeriu, būna kur kas didesnis, nei skystojo sluoksnio paviršiaus įtempimo jėgos sukeltas slėgis, todėl gaavimo metu lydalas yra išstumiamas iš lazerio poveikio zonos. Proceso schema pavaizduota pav. 9. [7].



Pav. 9 Lazerinės spinduliuotės sąlygoto medžiagos lydymosi, garavimo ir lydalo išmetimo schema.

1.2.10 Plazmos formavimasis

Lazerinė spinduliuotė, garindama medžiagą, sąveikauja su medžiagos garais juos jonizuodama. Jonizuoti garai ir vadinami plazma. Susidariusi plazma gali stipriai įtakoti spinduliuotės ir medžiagos sąveiką. Plazma susiformuoja, esant spinduliuotės intensyvumui I_p , ir jei intensyvumas, nedaug didesnis nei I_p plazma susiformuoja arti paviršiaus. Tuomet plazmos energija gali būti perduodama medžiagai dėl šiluminio elektronų laidumo, šiluminės spinduliuotės ar garų kondensavimosi metu. Ši savybė gali būti itin naudinga, siekiant apdirbti medžiagas, stipriai atspindinčias infraraudonosios srities spinduliuotę. Jei spinduliuotės intensyvumas gerokai didesnis nei I_p , besiformuojanti plazma staigiai plečiasi ir jos frontas juda nuo medžiagos paviršiaus. Kadangi visa spinduliuotė sugeriama palyginti mažame plazmos gylyje, plazma "atitrūksta" nuo medžiagos paviršiaus. Energijos perdavimas medžiagai susilpnėja, o lazerinė spinduliuotė sugeriama plazmos. Šis efektas vadinamas plazmos ekranavimu [6].

1.2.11 Plazmos formavimasis, abliuojant medžiagas trumpais impulsais

Pikosekundinių ir femtosekundinių trukmių impulsai pernelyg trumpi, kad galėtų sąveikauti su jų pačių išgarinta medžiaga, nes garavimas prasideda tik praėjus keliems šimtams pikosekundžių nuo lazerio impulso sugerties [10]. Plazma, generuojama trumpu lazerio impulsu atmosferoje, pradeda formuotis pluošto sąsmaukoje arba ties medžiagos paviršiumi, priklausomai nuo intensyvumo ir susidariusių sąlygų. Fotoindukuotų elektronų emisija iš medžiagos užtikrina pakankama laisvuju krūvininku kieki ir sudaro sąlygas formuotis tankiai elektronu plazmai ties medžiagos paviršiumi. Eksperimentiškai parodyta, kad energetinis slenkstis susiformuoti plazmai virš medžiagos yra eile mažesnis nei reikalingas plazmai formuotis atmosferoje dėl oro optinio pramušimo. Šios plazmos temperatūra pakankamai aukšta ir gali jonizuoti aplink esančius atomus, taip sukurdama medžiagos garų plazmą [11]. Aprašant plazmos susidarymą, veikiant medžiagą ultratrumpais impulsiais, procesą galima išdėstyti laiko intervalais. Pirminė spinduliuotės sugertis ivyksta laisviesiems elektronams sugeriant šviesos kvantus femtosekundiniame laiko intervale. Elektronų emisija dėl fotoelektrinių ir termijoninių reiškinių iš medžiagos paviršiaus prasideda absorbuojant impulsą ir tęsiasi dar keliasdešimt pikosekundžių. Tuomet pradeda formuotis plazmos debesis, susidedantis iš elektronų, jonų ir medžiagos dalelių. Šis plečiasi virš medžiagos paviršiaus ir stebimas dar kelis šimtus nanosekundžių, o jo sudedamosios dalys gali absorbuoti, išsklaidyti ar atspindėti medžiagos link sklindančia spinduliuote [12].

Plazmos sklidimo greitis jos formavimosi metu yra pakankamai didelis, bet skiriasi išilgine bei skersine kryptimis. Išmatuotas vario bandiniams siekė 4,6 km/s išilgine bei 3 km/s skersine kryptimis. Matuota, naudojant įvairios trukmės (nuo 70 fs iki 10 ps) lazerio impulsus, esant energijos tankiui 21 J/cm² ir nuo impulso trukmės beveik nepriklauso [13].

Tiriant plazmos ir spinduliuotės sąveiką, pastebimi du sugerties maksimumai: pirmasis praėjus 5 ns nuo abliacijos pradžios ir antrasis, maždaug po 100 –

200 ns. Pirmasis siekia beveik 100%, antrasis 40 – 60%, priklausomai nuo bandinio ir energijos tankio. Sugertis ženkliai sumažėja, tik praėjus kelioms mikrosekundėms nuo abliacijos pradžios. Esminio skirtumo, naudojant 200 fs – 3.3 ps impulsų trukmes, nepastebėta. Pirmasis minimumas siejamas su elektronų plazma, o antrasis - su medžiagos garų ir fragmentų pasišalinimu [12].

Remiantis šiais rezultatais, galime nustatyti ribinį spinduliuotės impulsų dažnį, kurį naudojant, galėtume išvengi nepageidaujamo plazmos ekranavimo. Jis turėtų siekti keletą šimtų kilohercų, priklausomai nuo energijos tankio, apdirbamos medžiagos ir apdirbimo strategijos [12].

Tiriant silicio abliaciją 266 nm bangos ilgio ir 3 ns trukmės lazerio impulsais (energijos tankis kinta nuo 5 iki 400 J/cm²), stambių dalelių emisija prasideda po maždaug 400 ns nuo abliacjos pradžios ir trunka iki keliasdešimties mikrosekundžių [14]. Tad esant pakankamai dideliam lazerio impulsų generavimo dažniui, spinduliuotės ekranavimas galimas ir dėl aplinkoje esančių medžiagos dalelių.

1.2.12 Abliacijos slenkstis ir akumuliaciniai efektai

Žinoma, jog medžiaga, veikiama keletu didelės energijos spinduliuotės impulsų, gali būti pažeista, esant intensyvumui, daug mažesniam nei vieno impulso abliacijos slenkstis. Didinant impulsų skaičių, abliacijos slenksčio vertė laipsniškai mažėja. Įrodyta, kad akumuliacinius efektus metaluose lemia medžiagos plastinės deformacijos, sukeltos terminių reiškinių. Puslaidininkiuose ir izoliatoriuose akumuliaciniai efektai pasireiškia dėl spinduliuotės suformuotų defektų – spalvinių centrų [17].

Apdirbimo tikslumas, veikiant medžiagą lazerio Gauso pluoštu, priklauso nuo keleto pluošto ir medžiagos parametrų: abliacijos slenksčio ϕ_{th} , Gauso pluošto radiuso ω_0 ir intensyvumas pluošto centre ϕ_0 . Gauso pluošto skirstinys:

$$\phi(r) = \phi_0 e^{-2r^2 / \omega_0^2}, \tag{51}$$

kur r – atstumas nuo pluošto centro. Pluošto intensyvumo maksimumui ir impulso energijai galioja sąryšis:

$$\phi_0 = \frac{2E_p}{\pi\omega_0^2},\tag{52}$$

Iš to gaunama, kad esant tam tikram abliacijos slenksčiui, kraterio diametras *D* siejamas su intensyvumu pluošto centre :

$$D^2 = 2\omega_0^2 \ln\left(\frac{\phi_0}{\phi_{th}}\right) \tag{53}$$

Kadangi intensyvumas pluošto centre tiesiškai priklauso nuo impulso energijos, pluošto radiusą ω_0 galime surasti grafiškai, ašyse atidėję kraterio diametro kvadrato D^2 priklausomybę nuo impulso energijos E_p logaritmo [15]. Ekstrapoliuodami D^2 vertę link 0, galime rasti abliacijos slenksčio vertę $\phi_{th}(N)$, kur N impulsų skaičius.

Akumuliaciniai efektai paaiškinami inkubaciniu modeliu. Abliacijos slenkstis $\phi_{th}(N)$ yra susijęs su vieno impulso abliacijos slenksčio intensyvumu laipsniniu dėsniu [16]:

$$\phi_{th}(N) = \phi_{th}(1)N^{S-1} \tag{54}$$

Inkubacijos koeficientas S nusako defektų akumuliacijos laipsnį medžiagoje. Kuomet S = I akumuliacinių efektų nėra ir abliacijos slenkstis yra vienodas tiek vienam impulsui, tiek bet kokiam impulsų skaičiui.

Kraterio diametrą *D* galime susieti su impulsų skaičiumi *N*, pasinaudodami lygtimis (53) ir (54):

$$D = \omega_0 \sqrt{2 \ln \left(\frac{\phi_0}{\phi_{th}(1)N^{S-1}}\right)}$$
(55)

Medžiagos abliacijos slenkstį taip pat galime nustatyti, nagrinėdami kraterio gylį z, išėsdinamą vienu impulsu. Abliacijos sparta L yra proporcinga spinduliuotės intensyvumo logaritmui ϕ_0 .

Reikėtų išskirti du lazerinės abliacijos tipus: švelnią abliaciją, kuomet abliacijos sparta yra maža ir priklauso nuo spinduliuotės įsiskverbimo gylio

 α^{-1} , kur α medžiagos sugerties koeficientas atitinkamam bangos ilgiui. Mažiems intensyvumams:

$$z = \alpha^{-1} \ln \left(\frac{\varphi_0}{\varphi_{ih}^{\alpha}} \right), \tag{56}$$

kur ϕ_{th}^{α} yra švelnios abliacijos slenkstis. Esant daug didesniems intensyvumams, abliacija yra spartesnė ir nusakoma elektronų šiluminės difuzijos gyliu γ [17]:

$$z = \gamma \ln\left(\frac{\varphi_0}{\varphi_{th}^{\gamma}}\right),\tag{57}$$

1.2.13 Efektyviausių abliacijos parametrų radimo modelis

Lazerio mikroapdirbimo našumas yra labai svarbus parametras konkurencinėje kovoje su alternatyviomis technologijomis. B. Neuenschwander įvertino efektyviausią lazerinės sistemos impulsų generavimo dažnį, kada abliacijos sparta yra maksimali, o sistemos fokusavimo optika parinkta norimam tikslumui gauti [18]. Šios grupės darbai iš esmės pratęsia mūsų darbus [19], ir tai rodo šiame disertaciniame darbe spendžiamos lazerio energijos efektyvaus panaudojimo problemos aktualumą. Abu darbai remiasi J. Furmanski darbu [20], skirtu paprastu būdu įvertinti lazeriu išabliuojamo kraterio formą. Modelis neatsižvelgia į šilumos pernašą medžiagoje ar plazmos sukeltus procesus.

Kraterio gylis, išgarinamas Gauso pluošto impulsu medžiagoje su abliacijos slenksčiu Φ_{th} yra išreiškiamas [20]:

$$z = \frac{1}{\alpha_{\rm eff}} \ln \frac{\phi}{\phi_{\rm th}} = \delta \ln \frac{\phi}{\phi_{\rm th}},$$
(58)

kur δ yra parametras nurodantis efektyvųjį sugerties gylį.

Kraterio diametras medžiagos paviršiuje randamas pagal išraišką (53), jei medžiaga veikiama Gauso pluoštu, kurio intensyvumas sąsmaukoje išreiškiamas (52). Remiantis (58) lygtimi galima suskaičiuoti vienu gausiniu impulsu išabliuotą tūrį:
$$\Delta V = \frac{1}{4} \pi w_0^2 \delta \ln^2 \left(\frac{\phi_0}{\phi_{th}} \right).$$
⁽⁵⁹⁾

Lazerinei sistemai, generuojančiai vidutinę galią P ir esant impulsų dažniui f, impulso energija yra $E_p = P/f$, o tūris, išabliuotas per laiko vienetą:

$$\dot{V} = f \cdot \Delta V \tag{60}$$

Tad į (60) įstatę (59) ir (52) gauname abliacijos spartą:

$$\dot{V} = \frac{1}{4} \pi w_0^2 \delta f \ln^2 \left(\frac{2P}{f \pi w_0^2 \phi_{th}} \right).$$
(61)

Tad, užduotai vidutinei lazerio galiai P, abliacijos slenksčiui Φ_{th} , sugerties gyliui δ ir sąsmaukos diametrui ω_0 , abliacijos sparta V priklauso nuo lazerio impulsų pasikartojimo dažnio.

Pav. 10 pavaizduoti eksperimentiniai vario plokštelės abliacijos spartos duomenys [18]. Naudota 3 W, 1064 nm bangos ilgio lazerinė spinduliuotė, pluošto diametras židinyje buvo 19,5 μm, o impulsų pasikartojimo dažnis buvo keičiamas 25 kHz žingsniais nuo 25 kHz iki 300 kHz. Linija vaizduoja (61) funkcijos artinį, pagal kurį nustatomas abliacijos slenkstis 1,07 J/cm² ir sugerties gylis 33 nm. Eksperimentas rodo, jog gautų abliacijos spartos verčių pasiskirstymas pakankamai gerai atitinka teorinį modelį.



Pav. 10 Modelis (linija) ir eksperimentiniai vario abliacijos spartos duomenys [18].

Eksperimentiškai patvirtintas modelis aiškiai parodo maksimalią abliacijos spartą V_{max} , esant optimaliam impulsų generavimo dažniui f_{opt} . Tad šie dydžiai gali būti išskaičiuoti iš (61) išraiškos [18]:

$$f_{opt} = \frac{1}{e^2} \cdot \frac{2P}{\pi w_0^2 \phi_{th}}.$$
(62)

$$\dot{V}_{\max} = 2 \frac{\partial T}{e^2 \phi_{th}} \tag{63}$$

2 Lazerinio mikroapdirbimo tyrimų apžvalga

Tobulėjant ultratrumpų impulsų spinduliuotės šaltiniams, sukurtos pramoninio taikymo lazerinės sistemos, galinčios generuoti iki 100 µJ energijos impulsus dideliu pasikartojimo dažniu (iki kelių megahercų). Tai paskatino šių sistemų taikymą medžiagų mikroapdirbimui įvairiose pramonės šakose. Lyginant su medžiagų apdirbimu nanosekundiniais impulsais, ultratrumpi impulsai sukelia medžiagai daug mažesnius liekamuosius terminius efektus. Be to, dielektrinėse medžiagose galimi tokie reiškiniai kaip daugiafotonė sugertis ar tunelinė jonizacija, kurie beveik nestebimi, naudojant nanosekundinės trukmės impulsus.

Metaluose energijos ir šilumos perdavimo procesas aprašomas dviejų temperatūrų modeliu, kuriame elektronų ir gardelės temperatūros aprašomos trumpiems laikams [9]. Laikas, per kurį elektronai perduoda energiją gardelei, yra keletas ar kelios dešimtys pikosekundžių [21, 22]. Tad trumpesnių, nei kelių pikosekundžių impulsų naudojimas, siekiant dar labiau sumažinti terminio poveikio zoną, tampa nebe efektyvus, be to galimas apdirbimo tikslumo sumažėjimas dėl sustiprėjusių nepageidaujamų plazmos sukeltų efektų [10]. Didelės galios pikosekundinėms sistemoms realizuoti nereikalingas impulsų išplėtimas ir suspaudimas, tad jos tampa stabilesnės ir energetiškai efektyvesnės, lyginant su femtosekundinės impulsų trukmės sistemomis. Todėl ekonomiškai efektyviausias pasirinkimas metalų apdirbimui yra sistemos, generuojančios keleto pikosekundžių trukmės impulsus.

Dielektrinėse medžiagose, priešingai nei laidininkuose, abliacijos slenkstis mažėja ir femtosekundinės trukmės impulsams. Tai gali būti paaiškinama didesne netiesinių reiškinių, tokiu kaip daugiafotonė sugertis, smūginė jonizacija ar aukštesnių harmonikų generavimas, tikimybe. Tačiau ir naudojant pikosekundinius impulsus, galima pasiekti gerų rezultatų.

Nepaisant šių privalumų, taip pat reikia paminėti, kad labai svarbus yra proceso našumas, lyginant jį su kitomis lazerinėmis sistemomis ar alternatyviomis technologijomis. Tad, tai yra viena paskatų, kuriant didesnės nei 50 W vidutinės galios lazerines sistemas. Realią naudą iš jų galima gauti, tik optimizuojant visą proceso grandinę, pradedant lazerinės spinduliuotės parametrais, spindulio valdymo sistemomis ir baigiant procesu bei jo strategija. Vieni įdomesnių pramoninių taikymų yra plonų dangų garinimas, plonų puslaidininkinių sluoksnių pašalinimas saulės baterijoms. Pikosekundinės trukmės spinduliuotės šaltiniai, parinkus tinkamus bangų ilgius, yra labai tinkami šiam procesui [18].

2.1.1 Akumuliaciniai efektai, abliuojant metalus ir silicį lazeriais

Daugelis medžiagų gali būti sėkmingai apdirbamos lazeriais. Didžiausia plačiai išplitusių lazerinių mikrotechnologijų problema yra jų gamybos sparta ir efektyvumas [23]. Priimtina apdirbimo sparta pasiekiama, esant pakankamai dideliam spinduliuotės impulsų generavimo dažniui ir keleto vatų vidutinei galiai. Pastaruoju metu sukurti pikosekundinių impulsų trukmės lazeriai, galintys generuoti impulsus keleto šimtų kilohercų dažniu. Energijos perdavimas medžiagai trumpais impulsais ir dideliu dažniu suteikia išskirtines apdirbimo galimybes. Medžiagos pašalinimas mažais kiekiais leidžia tiksliau kontroliuoti apdirbimo procesą, o didelis impulsų generavimo dažnis užtikrina pakankamą apdirbimo spartą.

Pastebėta, jog medžiagą paveikus lazerio impulsų seka, net ir nedideliu dažniu, sumažėja medžiagos abliacijos slenkstis. Nors energijos tankis viename impulse nėra pakankamas išgarinimui pasiekti, spinduliuotė sukelia struktūrinius bei cheminius medžiagos pakitimus [24, 25]:

 Savaime atsistatantys defektai. Šie dažniausiai palengvina medžiagos išgarinimą sekančiais spinduliuotės impulsais. Kaip pavyzdys gali būti dislokacijos kristalinėse medžiagose ir suardyti molekuliniai ryšiai polimeruose [26].

- Negrįžtami struktūros pokyčiai, kurie gali būti ir naudingi: fotocheminės reakcijos stikluose ir cheminių ryšių pokyčiai polimeruose, sukeliantys lūžio rodiklio pokyčius [27].
- Bangelių tipo struktūros susidariusios medžiagos paviršiuje. Susiformuoja relaksuojant medžiagai, kuri buvo žadinta artima .abliacijos slenksčiui energijos tankio spinduliuote [28].

Defektų atsiradimas įtakoja svarbiausią lazerinio mikroapdirbimo parametrą – abliacijos slenkstį. Naudojant didelio impulsų generavimo dažnio spinduliuotės šaltinius, šis efektas gali turėti didelę įtaką apdirbimo procesui. Intensyvi lazerinė spinduliuotė veikia medžiagos paviršių taip, jog jis darosi jautresnis spinduliuotei ir energijos tankis, reikalingas pažeidimui sukelti gali sumažėti keliasdešimt kartų.

Šilumos akumuliacija yra dar vienas reiškinys būdingas apdirbimui didelio impulsų generavimo dažnio lazeriais. Trumpi spinduliuotės impulsai sukelia itin greitą medžiagos pašalinimą, kartu pašalindama ir sugertą energiją. Šilumos perdavimas aplinkinei medžiagai iš sugerties zonos per tokį trumpą laiko tarpą yra nežymus. Tai įgalina pasiekti aukštą apdirbimo tikslumą. Bet nepaisant to, tyrimai rodo, kad naudojant net femtosekundinės trukmės impulsus, apie 30% sugertos energijos lieka medžiagoje [29, 30]. Apdirbant medžiagas didelio dažnio impulsais, bandinio įkaitimą lemia likusi medžiagoje energijos dalis, kuri nespėja išsisklaidyti į aplinką. Šilumos akumuliacija tampa ženkli, naudojant 10 kHz impulsų pasikartojimo dažnio nanosekundinius lazerius dažų pašalinimui [31]. Stikle temperatūriniai svyravimai darosi nebepastebimi, kuomet spinduliuotės impulsų dažnis viršija 200 kHz [32]. Itin didelio impulsų generavimo dažnio (133 MHz) lazeris leido padidinti plonų metalinių plėvelių gręžimo efektyvumą. Pakankamai didelio pasikartojimo dažnio ultratrumpi impulsai kvazitolygiai kaitina medžiagą, kartu preciziškai išgarindami mažus medžiagos kiekius [33]. Keičiant impulsų energiją bei jų generavimo dažnį, galime rasti efektyviausius parametrus ir priimtinas apdirbimo spartas [34].

2.1.2 Silicio abliacija lazeriais

Silicis išlieka pagrindinė integrinių grandynų, mikro-elektro-mechaninių sistemų (MEMS), saulės elementų ar plonasluoksnių tranzistorių plokštiesiems ekranams žaliava. Puslaidininkių pramonėje plačiai taikomas silicio pjaustymas ir raižymas lazeriu [35].

Apčiuopiamam medžiagos kiekiui pašalinti reikalingas didelis skaičius impulsų. Kiekvienas impulsas ne tik išgarina, bet ir kaitina medžiagą. Dalis energijos perduodama tiesiogiai – sugerties metu, dalis netiesiogiai – per susidariusią plazmą. Abliuojant pikosekundiniais impulsais metaluose lieka iki 50% energijos [36]. Ši galiausiai virsta šiluma. Silicis, pasižymintis gera lazerinės spinduliuotės sugertimi, šiuo požiūri panašus į metalus. Tad, net ir ultratrumpų impulsų naudojimas visiškai nepašalina liekamųjų terminių reiškinių. Perlydyto silicio sluoksnis buvo rastas po silicio raižymo 150 fs trukmės ir 1 J/cm² energijos tankio impulsais [37]. 30 – 60 nm storio amorfinio silicio sluoksnis susidarė, gręžiant itin plonus (200 nm) silicio sluoksnius 150 fs trukmės ir tik 0.07 J/cm² energijos tankio impulsais [38].

Pjaunant silicį lazeriu, didelis trūkumas yra nuosėdų susidarymas ant paviršiaus. Kai kurių dalelių temperatūra yra pakankamai aukšta, jos prikimba prie paviršiaus ir negali būti pašalinamos, plaunant. Be to, jos gali pažeisti jau suformuotas struktūras. Labai sėkmingai nuosėdų kiekis sumažinamas abliacijos metu, veikiant pjūvio zoną elektriniu lauku, kurio stipris siekia iki 75 V/mm [39].

Lazerinės abliacijos sukeltos plazmos temperatūra gali siekti 10³-10⁴ K [40, 41]. Tiesiogiai kontaktuodama su medžiaga plazma gali abliuoti, sukelti struktūrinius, cheminius pokyčius ar net įvesti priemaišas. Tad ruošiniai, apdirbti ore, dažniausiai būna paveikti aplinkoje esančių priemaišų. Temperatūrinis gradientas sudaro sąlygas paviršiuje absorbuotiems atomams patekti į medžiagą. Aukšta temperatūra padidina priemaišų judrumą. Skenuojant lazerio spinduliu apdirbamą vietą kelis kartus, sukeliamas temperatūros svyravimas, ir tai padidina efektyviąją priemaišų difuzijos trukmę [42].

2.2 Metalų abliacija

Ultratrumpų impulsų sąveika su metalais įdomi tiek moksline, tiek taikomąja prasme. Lyginant su apdirbimu nanosekundinės trukmės impulsais, trumpesnių impulsų naudojimas leidžia ženkliai sumažinti terminio poveikio zonas bei pasiekti aštresnius pjūvius. Mažinant impulso trukmę, elektronai per itin trumpą laiką sugeria didelį kiekį energijos, kurios nespėja perduoti gardelei. Dėl didelio elektronų ir gardelės temperatūrų skirtumų susidaro itin stiprūs vidiniai įtempimai, viršijantys mechaninį medžiagos atsparumą, tad medžiaga mechaniškai suyra ir pasišalina. Terminis medžiagos pašalinimas šiuo atveju minimalus, abliacijos sparta didesnė, o medžiaga pasišalina kur kas stambesnėmis dalelėmis, nei terminės abliacijos atveju. Kiekvienai medžiagai egzistuoja tam tikra spinduliuotės impulso trukmė, kuomet abliacija tampa visiškai terminė. Ši trukmė priklauso ir nuo naudojamo energijos tankio. Aliuminiui kritinės impulso trukmės priklausomybė pateikta pav. 11. Variui pastaroji gaunama truputį ilgesnė [43].



Pav. 11 Kritinės impulso trukmės priklausomybė nuo energijos tankio aliuminio bandiniui.

Gręžiant metalus didelio energijos tankio impulsais (~20 J/cm²), buvo tirta dalelių ekranavimo ir šilumos akumuliacijos įtaka gręžimo spartai [44]. Naudotas 800 fs impulso trukmės, 1030 nm bangos ilgio lazeris, galintis generuoti impulsus iki 975 kHz dažniu ir pasiekiantis 100 W vidutinę galią. Gręžiant nerūdijančio plieno (FeCr18Ni10) plokšteles ir didinant impulsų

pasikartojimo dažnį nuo keliasdešimt kilohercų, stebimas ekranavimas ir dėl to mažėjanti abliacijos sparta. Pastebima, kad naudojant dideles impulso energijas, ekranavimas būna silpnesnis. Didinant impulsų pasikartojimo dažnį, abliacijos sparta vėl ima didėti dėl terminės akumuliacijos efekto (pav. 12 a). Priklausomai nuo energijos tankio, didžiausia sparta stebima 200 - 400 kHz ribose. Kartu stebimas ir ženkliai didesnis lydalo kiekis skylės kraštuose.



Pav. 12 Vidutinio impulsų skaičiaus plokštelei pragręžti priklausomybė nuo impulsų pasikartojimo dažnio: a) 1 mm storio nerūdijančio plieno plokštelė gręžiama 30 µJ impulsais (punktyrinė linija – teorinė lydalo formavimosi riba dėl akumuliacinių efektų); b) 0,5 mm storio vario plokštelė gręžiama skirtingomis impulsų energijomis.

Atliekant eksperimentus su 0,5 mm storio vario bandiniu (pav. 12 b) impulsų kiekis reikalingas pragręžti vario plokštelę kinta nežymiai. Manoma, jog tai sąlygoja 20 kartų didesnis vario šiluminis laidumas, dėl kurio šiluma pašalinama daug sparčiau ir šiluminiams akumuliaciniams efektams pasireikšti reikalingas didesnis impulsų dažnis (teoriniu vertinimu apie 4 MHz) [44].

Atliekant 1 mm storio plieno (x5CrNi18-10) gręžimo bandymus pikosekundiniu lazeriu (Lumera Staccato, 12 ps, 1064 nm) 100 μm išėjimo diametro skylę pragręžti 1064 nm bangos ilgiu trunka 240 s, kuomet su 532 nm (antra harmonika) – 60 s. Gręžiant trumpesniu bangos ilgiu skylės forma antroje bandinio pusėje gaunama apvalesnė, ženkliai mažesnis kiekis perlydytos medžiagos ir lygesnės sienelės. Manoma, jog tai sąlygoja didesnis sugerties koeficientas trumpesnio bangos ilgio spinduliuotei [45].

2.3 Nanodalelių generavimas lazeriniais impulsais

Nanodalelės dažniausiai taikomos medicinoje, gaminant antibakterines dangas audiniams ar kuriant nanokompozitinius polimerus. Taikymo sritis dažniausiai riboja chemiškai grynų nanodalelių trūkumas ir ribota stabilumo trukmė [46, 47, 48, 49, 50] Pastaruoju metu didžiausias dėmesys skiriamas mažų nanodalelių, turinčių siaurą dydžių skirstinį, sintezei. Nors 5 – 100 nm dydžio dalelės gali būti lengvai pagaminamos cheminės redukcijos metodais, jos būna užterštos reakcijos produktais – anijonais ir redukuojančiais komponentais, kurie gali sukelti pašalines reakcijas, stabilizuojant bei funkcionalizuojant daleles [47].

Nanodaleles galima generuoti, vykdant abliaciją skystyje, skaidriame infraraudonajai spektro sričiai (pvz. vandenyje, etanolyje, acetone), iš karto sudarant koloidinius nanodalelių tirpalus [47,50].



Pav. 13 Nanodalelių generavimas lazerine spinduliuote: a) lazerinės abliacijos režimas; b) optinio pramušimo režimas.

Intensyvi lazerinė spinduliuotė abliuoja medžiagą, skaidydama ją į atomus ir nanoklasterius. Pastarųjų, dar vadinamų nanodalelėmis, dydis priklauso nuo įvairių medžiagos, aplinkos ir lazerinės spinduliuotės parametrų. Galima išskirti du pagrindinius nanodalelių gavimo būdus:

 Lazerinės spinduliuotės sukurta abliacija, kuomet klasteriai formuojami dėl medžiagos sąveikos su lazerine spinduliuote (pav. 13 (a)). Dujinėje aplinkoje taip galima formuoti nanostruktūrintas plėveles, o skystoje terpėje – koloidinius nanodalelių tirpalus [51]. 2. Lazerinės spinduliuotės generuojamos plazmos sąlygota abliacija. Šiuo metodu sukuriamų nanodalelių temperatūra kur kas aukštesnė. Tuo pasinaudojant galima keisti kai kurias nanodalelių savybes pav. 13 (b).

Lyginant su chemine nanodalelių sinteze, šis metodas kur kas paprastesnis ir daugeliu atvejų nanodalelių generavimas įmanomas be papildomų reagentų. Šiam procesui tinkamiausi impulsiniai lazerinės spinduliuotės šaltiniai, nes itin didelis spinduliuotės intensyvumas leidžia abliuoti bet kokias medžiagas, o dėl plačios spinduliuotės šaltinių įvairovės galima parinkti optimalius proceso parametrus, tokius kaip bangos ilgis, impulso trukmė ar spinduliuotės intensyvumas [52].

Generuojant nanodaleles iš kieto būvio medžiagos ultratrumpų impulsų lazeriais, medžiagos stechiometrija paveikiama mažiau, nei naudojant nanosekundinių impulsų spinduliuotės šaltinius. Didelio impulsų pasikartojimo pikosekundinės impulso trukmės šaltiniai dažnio efektyvesni už femtosekundinius tuo atveju, jei yra galimybė išsklaidyti perteklinę energiją pakankamai dideliame plote [53]. Abliuojant medžiagas skystyje išsiskirianti šiluma nunešama skysčio srauto. Taip pat žinoma, kad vykdant abliacija skystyje, generuojamos nanodalelės įgauna paviršinį krūvį ir gali suformuoti dipolinių molekulių (pavyzdžiui vandens) apvalkalą, stabdantį aglomeracijos procesą [54].

Generuojant sidabro nanodaleles vandenyje 10 ns, 532 nm bangos ilgio spinduliuote ir keičiant fokusavimo parametrus, galima gauti įvairius dalelių dydžių skirtinius. Fokusuojant pluoštą į $d_0=0,6$ mm dėmę, gaunamos mažos, siaurą dydžių pasiskirstymą (2 – 5 nm) turinčios dalelės. Koloidinis tirpalas išlieka stabilus keletą mėnesių. Didinant pluošto skerspjūvį stebimas didėjantis stambesnių dalelių skaičius, kurių dydis siekia apie 20 nm. Esant diametrui $d_0=1,5$ mm, didžioji dalis dalelių yra stambios, 20 nm ir didesnės, be to linkusios aglomeruoti. Abliacijos sparta, naudojant 0,34 J 10 ns impulsus siekia apie 10⁻¹⁰-10⁻⁹ kg/impulsui [55].

3 Lazerinės abliacijos tyrimų metodai

Šiame skyriuje aprašomi lazerinės abliacijos tyrimuose naudotos lazerinės sistemos, bei bandinių analizės metodai. Silicio mikroapdirbimo lazeriais tyrimams naudoti lazerinės spinduliuotės šaltiniai bei jų parametrai pateikti 1 lentelėje.

Tipas	Gamintojas	Impulso trukmė	Bangos ilgis, nm	Impulso energija, mJ	Dažnis, kHz
PL2241	Ekspla	60 ps	1064	3	0,25
NL640	Ekspla	10 ns	1064	0.15 - 0.6	40
PL10100	Ekspla	10 ps	1064	0.1 - 0.2	100
Rapid	Lumera	15 ps	1064	0.001 - 0.1	600
Staccato	Lumera	10 ps	1064	0.2	50
Superspitfire	Spectra Physics	130 fs	800	1	1

1 lentelė. Tyrimams naudoti lazerinės spinduliuotės šaltiniai.

Naudotos dviejų tipų mikroapdirbimo sistemos: galvanoskeneriu valdant spinduliuotės pluoštą ir bandinį perstumiant XY stalu.

Atliekant eksperimentus su femtosekundiniu lazeriu, impulso energija buvo keičiama naudojant $\lambda/2$ fazinę plokštelę ir poliarizatorių, o pluoštas fokusuojamas F = 50 mm židinio nuotolio sferiniu lęšiu į 20 µm dėmę. Bandinys buvo pozicionuojamas naudojant UAB "Standa" žingsninį staliuką, kurio maksimali eiga 10 cm. Eksperimento schema pateikta pav. 14.



Pav. 14 Fotoabliacijos tyrimo femtosekundiniu lazeriu schema.

Abliacijos pikosekindiniais impulsais eksperimentų metu, naudojant 1064 nm spinduliuote, bandinys buvo skenuojamas, spinduliuote nukreipiant Scanlab ScanGine 14 galvanoskeneriu, kuris sukomplektuotas su 160 mm židinio plokščio lauko arba 100 mm telecentriniu lešiais. Skirtingiems bangu ilgiams naudojami galvanoskeneriai, kurių veidrodėlių ir lešio dangos pagamintos būtent tam bangos ilgiui. Teleskopas, sumontuotas prieš galvanoskeneri, naudojamas išplėsti spindulį iki 12 mm. Tuo būdu, galime keisti dėmės, į kurią fokusuojame, diametrą. $\lambda/4$ plokštelė plokščią poliarizaciją paverčia apskritimine ir skirta sumažinti lazerio spinduliuotės poliarizacijos įtaką, o impulso energija reguliuojama naudojant $\lambda/2$ fazinę plokštelę su poliarizatoriumi. Schema pavaizduota pav. 15.



Pav. 15 Tyrimo schema, naudojant galvanoskenerį lazerio pluošto erdviniam valdymui.



Pav. 16 Eksperimentinio stendo naudojant aukštesnių harmonikų pikosekundinius impulsus schema.

Naudojant aukštesnių harmonikų (532, 355 ir 266 nm) spinduliuotę, bandinys buvo perstumiamas XY pozicionavimo sistema. Impulso energija buvo reguliuojama ateniuatoriumi, kuri sudarė fazinė $\lambda/2$ plokštelė, o poliarizatoriaus vaidmeni atliko harmoniku kristalas, nes generuojamos aukštesnės harmonikos intensyvumas priklauso nuo į kristalą patenkančios spinduliuotės poliarizacijos krypties. Harmonikų kristalai parenkami pagal norimą gauti bangos ilgį, kuris nuo žemesnių harmonikų atskiriamas tinkamais spektro dalikliais. $\lambda/4$ plokštelė tiesinę poliarizaciją paverčia apskritimine ir sumažina lazerio spinduliuotės poliarizacijos įtaką lazerinio apdirbimo kokybei. Spinduliuotė fokusuojama 50 mm židinio nuotolio lęšiu į 20 µm dėmę, esant 532 nm bangos ilgiui, 15 µm – 355 nm bangos ilgiui ir 10 µm – 266 nm bangos ilgiui. Eksperimento schema pateikta Pav. 16. Norint gauti kitokius dėmių dydžius, buvo naudojami teleskopai ir kitų židinio nuotolių lęšiai.

Eksperimentai atlikti ore ir dirbtinėje atmosferoje. Tam buvo sukonstruota speciali kiuvetė, kurią buvo galima vakuumuoti arba užpildyti iki 4 atm. slėgiu norimomis dujomis. Spinduliuotei į kiuvetės vidų įvesti dangtelyje buvo sumontuotas kvarcinio stiklo langas, skaidrus artimoje infraraudonoje, matomoje ir ultravioletinėje spektro srityse.

3.1 Paviršiaus spektroskopijos analizės metodai

3.1.1 Rentgeno fotoelektronų spektroskopija (XPS)

Rentgeno fotoelektronų spektroskopija realizuojama, apšvitinant bandinį minkštais vienodos energijos Rentgeno spinduliais, kurie išmuša iš medžiagos atomų elektronus. Pagal išmuštų elektronų kinetines energijas galime identifikuoti paviršiuje esančius medžiagų atomus, o pagal santykinius matuojamų signalų dydžius galime spręsti apie tam tikros rūšies atomų koncentraciją.

Rentgeno fotonai sąveikoje su atomu, jį jonizuoja, išmušdami elektronus iš vidinių elektronų sluoksnių (pav. 17). Elektronai, išlėkdami iš medžiagos, turi tam tikrą kinetinę energiją, kurią galima išmatuoti:

$$E_k = h\upsilon - (E_b + e\Phi), \tag{64}$$

kur hv - rentgeno fotono energija, E_b – ryšio energija, kurią galime išskaičiuoti, $e\Phi$ - aparatinė funkcija.



Pav. 17 Rentgeno fotoelektronų spektroskopijos struktūrinė schema.

Rentgeno fotoelektronų spektroskopija gali aptikti elementus, pradedant ličiu ir baigiant uranu. Tyrimui tinka laidūs ir nelaidūs elektrai bandiniai. Informacija gaunama iš 5 – 8 nm gylio paviršinio sluoksnio. Metodas tinkama ir kiekybinei analizei, medžiagų santykius apskaičiuojant pagal spektrinių linijų intensyvumą arba plotą. Tiksliai matuojant fotoelektronų energijas (smulkiąją spektrinę struktūrą) galime nustatyti ir susidariusius cheminius ryšius [56].

3.1.2 Antrinių jonų masių spektroskopija (SIMS)

Antrinių jonų masių spektroskopija – analitinis metodas kietų kūnų paviršiaus cheminei sudėčiai nustatyti. Šiuo atveju bandinys, patalpintas aukšto vakuumo kameroje, bombarduojamas įgreitintais pirminiais jonais (naudojami Cs⁺, O²⁺, O, Ar⁺, Ga⁺). Daugelis iš medžiagos išmuštų atomų yra neutralūs, bet dalis atomų turi teigiamą arba neigiamą krūvį (pav. 18). Šie yra vadinami antriniais jonais ir išmušami iš maždaug 1 nm gylio. Jonai yra pagreitinami elektriniame lauke ir nukreipiami į masių spektrometrą, kuriame detektuojami pagal masės ir krūvio santykį.

Analizės metu bandinys yra ėsdinamas iki 10 nm/s greičiu - priklausomai nuo analizuojamos medžiagos, jos kristalinės orientacijos ir jonų pluošto intensyvumo. Taip galima gauti giluminius bandinio medžiagų sudėties profilius. Analizės jautris ribojamas paviršiaus lygumo.



Pav. 18 Antrinių jonų masių spektroskopijos schema.

Kiekybinę medžiagos cheminę sudėtį lengva nustatyti pagal emituojamų jonų intensyvumų santykį, atsižvelgiant į santykinį emisijos koeficientą, kuris nustatomas kiekvienam cheminiam elementui. Analizės jautris gali siekti milijonines atomų koncentracijų dalis medžiagoje. Šiuo metodu taip pat galime matuoti cheminių elementų izotopų santykius medžiagoje.

Pirminiais jonais išmušami ne tik atskiri neutralūs ar vieną kartą jonizuoti atomai, bet ir atomų grupės, kurių jonizacijos laipsnis gali būti didesnis. Masių spektrometras tokias grupes (konglomeratus) detektuoja kaip vieną dalelę, su tam tikru masės ir krūvio santykiu. Tokio junginio arba keliskart jonizuoto jono masės – krūvio santykis gali sutapti su kito, lengvesnio jono masės – krūvio santykiu ir jis bus detektuojamas kaip tokia pat dalelė (pvz. ²⁸Si⁺ signalas sutampa su ⁵⁶Fe²⁺). Modernūs ir itin jautrūs spektroskopai tokius junginius gali atskirti pagal masių defektą, kuris priklauso nuo kiekvieno elemento elektronų ryšio energijos ir gali sudaryti iki 0,1 atominės masės vienetų. Didelis šio metodo privalumas yra tas, jog juo galime aptikti visus cheminius elementus [57].

3.1.3 Ože elektronų spektroskopija (AES)

Ože elektronų spektroskopija naudojama paviršių cheminei sudėčiai nustatyti. Metodu analizuojamas bandinio gylis yra 5 – 10 angstremų. Eksperimentai vykdomi aukštame vakuume, sužadinant medžiagą fokusuotu elektronų pluošteliu. Šis metodas pasižymi itin aukšta erdvine skiriamąja geba, nes elektronų pluoštelį galime sufokusuoti į mažesnę nei 0,2 µm dėmę. Juo galima detektuoti visus elementus, išskyrus vandenilį ir helį.

Bandinys analizes metu apšaudomas didelės energijos (2 - 10 keV) elektronais iš elektronų patrankos aukšto vakuumo aplinkoje (10^{-10} torų) . Tokios energijos pakanka, jog būtų galima išmušti elektronus iš bet kurio lengvo elemento elektroninio lygmens arba iš išorinių sunkiųjų elementų elektroninių lygmenų.





Pav. 19 pavaizduota, kaip jonas sukuriamas, išmušant elektroną iš K apvalkalo. Paprastai elektronai išmušami iš bet kurio sluoksnio ir jame sukuriamos skylės. Toks sužadintas jonas gyvuoja labai trumpą laiką. Jis relaksuoja į žemesnį energetinį lygmenį, elektronui iš išorinio sluoksnio užpildant susidariusią vakansiją ir kartu išspinduliuojant Rentgeno kvantą, arba Ože elektroną.

Pavyzdyje, pavaizduotame pav. 20, K sluoksnyje susidariusią vakansiją užpildo elektronas, peršokdamas iš aukštesnio lygmens. Išlaisvinta energija perduodama kitam elektronui. Jos užtenka įveikti ryšio energiją, o kita dalis lieka kaip elektrono kinetine energija. Šis išlaisvintas elektronas vadinamas Ože elektronu. Po šio proceso lieka du kart jonizuotas jonas su skylėmis L_1 ir $L_{2.3}$ lygmenyse.



Pav. 20 Ože elektrono emisija.

Elektrono kinetinę energiją KE galime įvertinti pagal elektronų ryšio energijas:

$$KE = E_K - (E_{L1} + E_{L23}) \tag{65}$$

Ši energija nepriklauso nuo žadinamo elektrono energijos ir nuo sužadinimo tipo, tik nuo pradinės ir galutinių vakansijų išsidėstymo. Šią energiją matuojame elektronų energijos analizatoriumi. Kiekvienai medžiagai galimi daugybė elektronų šuolių tarp įvairių lygmenų. Kiekvienai medžiagai būdingas savas Ože elektronų energijų spektras. Apibūdinant Ože spektrą, pirma užrašoma pradinės vakancijos padėtis, o toliau galutinės vakancijos padėtis ryšio energijos mažėjimo tvarka. Pavyzdyje aprašytas $KL_1L_{2,3}$ šuolis.

Kiekybinę bandinio cheminę sudėtį galime nustatyti, analizuojant spektrinių linijų intensyvumo arba ploto po kreive santykius. Ože elektronų spektroskopija duoda informaciją apie kelis medžiagos monosluoksnius.

4 Abliacija ns ir ps didelio dažnio lazeriais

4.1.1 Abliacijos slenksčio matavimas vienam ir keliems impulsams.

Žinoma, jog dielektrinės medžiagos paviršius, paveiktas keletu intensyvių impulsų, gali būti pažeistas net jei ir impulsų energijos yra žemiau abliacijos slenksčio. Lazeriniame apdirbime tai itin svarbus reiškinys, nes apsprendžia minimalius energetinius spinduliuotės parametrus.

Lazerinė abliacija prasideda, kuomet atomai, esantys paviršiuje, sugeria pakankamai energijos tarpatominiams ryšiams nutraukti. Jei energijos tankis artimas abliacijos slenksčiui, ji vadinama "švelnia" abliacija, kuri pasižymi dideliu tikslumu bei švariu medžiagos pašalinimu. Abliacijos sparta didėja, didinant energijos tankį, iki tam tikro lūžio taško. Nuo jo didinant energijos tankį, abliacijos sparta auga ženkliai greičiau. Kadangi abliacijai naudojamas Gauso pluoštas, abliacijos slenkstis nustatomas remiantis (53) dėsniu.

Abliacijos slenkstis buvo išmatuotas nerūdijančiam plienui, variui, siliciui ir aliuminiui naudojant pikosekundinių (PL10100) ir nanosekundinių (NL640) impulsu lazerius. Tyrimai, buvo atlikti formuojant kraterius 1, 10, 100 ir 1000 impulsais, naudojant įvairias energijas. Siekiant sumažinti terminius ir plazmos sukeltus efektus, naudotas 1 kHz impulsų pasikartojimo dažnis. Kraterių, mikroskopu. diametrai pamatuoti optiniu Krateriai paprastai būna netaisyklingos geometrinės formos ir matomos tik lydymosi žymės, todėl skaičiavimams naudotos vidutinės vertės, gautos išmatavus kelis tomis pačiomis sąlygomis suformuotus kraterius. Kraterių diametrų priklausomybė nuo energijos tankio naudojant 10 ps trukmės impulsus pavaizduota pav. 21 vario ir silicio, ir pav. 22 nerūdijančio plieno ir aliuminio bandiniams.

Abliacijos slenkstis labai priklauso ir nuo paviršiaus paruošimo. Atliktuose eksperimentuose paviršius nebuvo apdorojamas jokiais papildomais metodais. Paviršiaus šiurkštumas ir užterštumas didina sugertį, tad abliacijos slenkstis mažėja.



Pav. 21 Kraterių diametro priklausomybė nuo energijos tankio variui ir siliciui, naudojant 10ps impulsus (PL10100). 1, 10, 100, 1000 nurodo impulsų, reikalingų krateriui išabliuoti, skaičių.



Pav. 22 Kraterių diametro priklausomybė nuo energijos tankio nerūdijančiam plienui ir aliuminiui, naudojant 10ps impulsus (PL10100). 1, 10, 100, 1000 nurodo impulsų, reikalingų krateriui išabliuoti, skaičių

Kaip matyti iš kreivių (pav. 21 ir pav. 22) poslinkio, abliacijos slenkstis priklauso nuo impulsų, paveikusių tą pačią bandinio vietą, skaičiaus. Atitinkami bandymai atlikti ir naudojant nanosekundinį lazerį, ir rezultatai pateikti 2 lentelėje.

Kiekvienas spinduliuotės impulsas, net jei ir jo energija žemesnė nei išgarinimo slenkstis, medžiagoje sukelia cheminius ar struktūrinius pokyčius – defektus. Metalų paviršius dėl sąveikos su spinduliuote gali deformuotis. Sąveikaujant su sekančiais impulsais, defektų skaičius didėja. Kartu mažėja ir abliacijos slenkstis.

Impulso trukmė	Bangos ilgis	medžiaga	Abliacijos slenkstis, J/cm		$^{\prime}\mathrm{cm}^{2}$	
			1	10	100	1000
10ps	1064 nm	Nerūdijantis	0,5	0,2	0,1	0,04
(PL10100)	10100)					
		Aliuminis	0,85	0,47	0,16	0,15
		Varis	1,73	0,74	0,5	0,33
	532 nm	Silicis	0,44			
10 ps	1064 nm	Silicis			0.59	0.45
(Lumera Rapid)						
6ns	1064 nm	Nerūdijantis	7,3	4,6	4,2	3,3
(NL640)		plienas				
		Aliuminis	3,2	2,3	1,8	1,6
		Varis	8,8	6,6	6,8	6,7
60ps (PL2241)	266 nm	Silicis	0.17			

2 lentelė. Metalų abliacijos slenksčiai.

Abliacijos slenkstis nanosekundiniams impulsams atitinka sąryšį [10]:

$$\phi_{th} \sim \sqrt{\tau_p} , \qquad (66)$$

kur τ_p yra impulso trukmė. Ir visuomet ilgesniems impulsams yra aukštesnis.

Abliacijos slenksčiai, nustatyti E. G. Gamali [58], naudojant 12 ps impulso trukmės lazerį 4,2 MHz impulsų pasikartojimo dažniu, rodo, jog vakuume abliacijos slenkstis padidėja iki 2 kartų. Abliacijos slenksčių vertės, suskaičiuotos 1000 impulsų, panašios kaip ir gautos mūsų atliktame eksperimente: 0,17 J/cm² aliuminiui, 0,23 J/cm² variui ir 0,19 J/cm² plienui. Abliacijos slenksčiai vienam impulsui, naudojant 150 fs impulso trukmės lazerius, nustatyti variui 0.58 J/cm² ir aliuminiui 0.21 J/cm². Šimtui impulsų jie sumažėja iki 0.55 J/cm² ir 0.13 J/cm² atitinkamai [17].

Tiriant abliacijos slenksčio priklausomybę nuo impulso trukmės 5-400 fs intervale, esant bangos ilgiui 780 nm, abliacijos slenkstis nežymiai mažėjo trumpinant impulsą, ir paklaidų ribose išliko $0,2\pm0,05$ J/cm² [59].

Šios vertės panašios, lyginant su gautomis, naudojant pikosekundinį lazerį.

4.1.2 Akumuliacinių efektų įtaka abliacijos slenksčiui

Lazerinės spinduliuotės sukelti pokyčiai, trumpalaikiai ir ilgalaikiai, esant nedideliam spinduliuotės intensyvumui, kaupiasi ir keičia abliacijos slenkstį.

Esant didesniam impulsų pasikartojimo dažniui, svarbus tampa paviršiaus temperatūros kitimas. Akumuliacijos koeficientas S (54) nusako, kiek abliacijos slenkstis keičiasi, priklausomai nuo poveikio trukmės. Jei S = I, tuomet akumuliaciniai efektai nepasireiškia ir abliacijos slenkstis nekinta nuo impulsų skaičiaus.



Pav. 23 Abliacijos slenksčio priklausomybė nuo impulsų skaičiaus: a) naudojant 10ns trukmės impulsus, (NL640 lazeris); b) 10ps impulsus (PL10100 lazeris).

Pav. 23 pavaizduota abliacijos slenksčio priklausomybė nuo impulsų skaičiaus, atidėta logaritminėje skalėje, kaip $log(\Phi_{th}(N)*N) \sim f(log(N))$. Tiesinė aproksimacija atlikta, atsižvelgiant į (54), o kreivės polinkis ir yra akumuliacijos koeficientas *S*, kurio vertės pateiktos 3 lentelėje.

3 lentelė.	Akumuliacijos	koeficientas	S	metalams	ir	siliciui,	paveikus	medžiagas
lazerine sp	pinduliuote.							

Medžiaga	Mūsų gauti	rezultatai	Palyginimas su kitais				
	13 ns	10 ps	10 ns [16]	150 fs [17]			
Al	0,96	0.84					
Cu	0,97	0.77	0,95 <100> 0,92 <110> 0,85 <111>	0,87			
SS304	0,89	0.79		0,86			
Si		0.87					

Akumuliacijos vertės metalams S = 0,8 - 0,9 naudojant tiek nanosekundinės, tiek femtosekundinės trukmės impulsus. Rezultatai gauti nanosekundiniams impulsams patenka į šį intervalą ir galima sakyti, jog yra patikimi. Pikosekundiniams impulsams akumuliacijos koeficientas gautas žemesnis, nes tirtas paviršius nebuvo specialiai apdorotas. Abliacijos slenkstį sumažinti, naudojant impulsų seką, gali būti naudinga, siekiant tikslaus apdirbimo didelio impulsų pasikartojimo dažnio lazeriais, kurie paprastai generuoja mažas impulsų energijas.

4.2 Fokusavimas ir abliacijos efektyvumas

4.2.1 Abliacijos sparta

Abliacijos sparta buvo tiriama nerūdijančiam plienui, naudojant nanosekundinių ir pikosekundinių impulsų lazerius. Tyrimo metu buvo išėsdintos 1x1 mm dydžio stačiakampės išėmos, keičiant spinduliuotės intensyvumą. Skenavimo parametrai ir impulsų skaičius išlaikyti pastovūs. Optiniu mikroskopu išmatavus išėmų gylius, apskaičiuotas išabliuotas tūris, o pagal tai ir abliacijos sparta. Eksperimento duomenys pateikti 4 lentelėje.

4 lentelė. Eksperimentiniai	duomenys, n	audoti nerūdi	ijančio p	lieno a	bliacijos	spartai i	r
efektyvumui apskaičiuoti.							

#	Lazeris	Dažnis kHz	Galia, W	Impulso energija, μJ	Impulsų skaičius	Išėmos gylis, μm	Pluošto diametras , μm	Vidutinė abliacijos sparta, μm/impulsui
1		2	0.74	370		100		0.128
2		5	1.70	340		90		0.115
3	NL640	10	2.65	265	1 600 000	80	25	0.102
4		20	3.30	165]	50		0.064
5		40	3.50	87		35		0.045
6		50	0.52	10		90		0.036
7		50	1.04	20		160		0.064
8	PL10100	50	1.53	30	8 000 000	195	20	0.078
9		50	1.99	40		230		0.092
10		50	2.57	51		300		0.119

Kadangi apdirbamas plotas buvo palyginti didelis (1 mm²), lyginant su vienu impulsu išabliuojamu krateriu, įvairūs ekranavimo efektai įtakos eksperimentui beveik neturėjo. Šios vertės yra vidutinės vertės daugiau nei 1 milijonui impulsų, tad atspindi realų apdirbimo efektyvumą. Abliacijos spartos priklausomybė nuo impulso energijos ir vidutinės spinduliuotės galios pateikta pav. 24.



Pav. 24 Abliacijos sparta nerūdijančiam plienui, kaip funkcija nuo impulso energijos (a) ir vidutinės galios (b). Taškinės linijos parodo tiesinį artinį.

Abliacija pikosekundiniu lazeriu maždaug penkis kartus spartesnė nei nanosekundiniu, esant tiems patiems skenavimo ir energetiniams parametrams. Viena to priežasčių yra žemesnis abliacijos slenkstis pikosekundiniams impulsams. Abliacijos sparta, didinant impulso energiją, didėja, bet nukrypimas nuo tiesinės priklausomybės akivaizdus. Didėjimo spartos sumažėjimas, esant didesnėms impulso energijoms, pastebimas, naudojant abu lazerius. Nanosekundinio lazerio impulso energija buvo keičiama, keičiant impulsų generavimo dažnį. Didinant dažnį, impulso energija mažėja, bet bendra išėjimo galia didėja. Tad tikėtina, jog esant didesniam dažniui, abliacijos spartai įtakos turėjo ir bandinio paviršiaus įkaitimas. Mažesnį šilumos išsklaidymą lemia trumpesnis laiko tarpas tarp impulsų.

Atliekant eksperimentus su pikosekundiniu lazeriu, impulsų generavimo dažnis buvo pastovus (50 kHz), o impulso energija keičiama ateniuatoriumi, kartu keičiant ir vidutinę spinduliuotės galią.

Gauti rezultatai nėra informatyvūs energijos panaudojimo efektyvumo atžvilgiu, tad buvo įvestas energetinis abliacijos efektyvumas, gaunamas, pašalinamos medžiagos kiekį dalijant iš impulso energijos, ir matuojamas μ m³/mJ. Pav. 25 (a) parodytas energetinis abliacijos efektyvumas (μ m³/mJ), kaip funkcija nuo vidutinės lazerio galios. Kiekvienas milidžaulis lazerio energijos, didinant impulsų pasikartojimo dažnį ir kartu generuojamą galią,

nanosekundiniam lazeriui išima vis didesnę dalį medžiagos. O pikosekundiniam, atvirkščiai, energetinis efektyvumas krinta. Buvo įvertintas sugertos lazerio spinduliuotės intensyvumas ir jis palygintas su plazmos sužadinimo intensyvumu (metalams apie $2*10^{13}$ W/m²).



Pav. 25 Energetinis metalų abliacijos efektyvumas: (a) Nerūdijančio plieno abliacija pikosekundiniu ir nanosekundiniu lazeriais. Taškinės linijos nusako paviršiaus sugertos energijos dalį; (b) Abliacijos efektyvumas metalams, naudojant pikosekundinius impulsus 50 kHz (pilni taškai) ir 100 kHz (tušti taškai) pasikartojimo dažniais.

Apdirbant nanosekundiniais impulsais, intensyvumas buvo žemesnis, nei reikalingas plazmos sužadinimui, tad galime daryti prielaidą, kad energijos nuostoliai plazmoje yra nežymūs. Apdirbant pikosekundiniais impulsais, energijos tankis gaunamas gerokai didesnis, nei reikalingas plazmai sužadinti visame tirtų energijų diapazone. Be to, didinant impulso energiją mažėja abliacijos efektyvumas. Plazma susižadina ir pradeda sugerti spinduliuotę maždaug po 5 - 10 ps, prasidėjus medžiagos išgarinimui. Tad plazma gali turėti įtakos energijos perdavimui į medžiagą ir 10 ps trukmės impulsams. Be to, abliacija atliekama palyginti dideliame plote ir santykinai mažame gylyje, kiekvienas kitas impulsas veikia medžiagą truputį kitoje vietoje. Skenuojama taip, jog impulsai tik dalinai persidengtų (apie 90%). Tai mažina plazmos ir pašalintos medžiagos sukeltą spinduliuotės sugertį. Iš kitos pusės, plazma yra ir šilumos šaltinis, sukeliantis papildomą terminį poveikį medžiagai. Šiuo atveju tikslingiau naudoti du mažesnės energijos impulsus nei vieną didesnės.

Pav. 25 (b) parodytos eksperimentinės plieno, nikelio ir aliuminio abliacijos efektyvumo vertės pikosekundiniams impulsams. Abliacijos efektyvumas ištirtas 50 kHz ir 100 kHz impulsų pasikartojimo dažniams. Spinduliuotės impulsų dažnis neturėjo įtakos aliuminio bandinių abliacijos efektyvumui, o nikelio bandiniui, padidinus dažnį, ženkliai sumažėjo.

Kiekvienam metalui egzistuoja specifinė impulso energija, kuomet abliacijos efektyvumas maksimalus. Pav. 25 (b) atidėta į medžiagą krintančio impulso energija. Aliuminis atspindi apie 91%, o nikelis ir plienas apie 70% energijos 1064 nm bangos ilgiui. Tad aliuminiui reikia 3 kartus didesnio intensyvumo nei plienui ar nikeliui, norint, kad absorbuotas energijos kiekis būtų vienodas. Todėl energetinio efektyvumo kreivė aliuminiui yra perstumta į didesnių energijų pusę.

4.2.2 Spinduliuotės fokusavimo optimizavimas

Veikiant medžiagą trumpais impulsais, energija, perduodama medžiagai, sukaupiama sugerties gylyje. Teoriškai ir eksperimentiškai nustatytas sąryšis tarp abliacijos efektyvumo ir spinduliuotės parametrų, tokių kaip dėmes diametras, impulso energija ar energijos tankis. Modelis grindžiamas J. Furmanski ir grupės paskelbta publikacija [20]. Modelis yra supaprastintas, nes neįskaičiuojamas atspindys nuo medžiagos paviršiaus bei kraterio sienelių. Laikoma, jog visa absorbuota energija sukaupiama ploname medžiagos sluoksnyje. Energijos nuostoliai, atsirandantys dėl sugerties plazmoje ar šiluminio laidumo neįskaitomi. Šio modeliavimo tikslas yra apskaičiuoti parametrus didžiausiam energetiniam abliacijos efektyvumui.

Kraterio tūris apskaičiuojamas pagal (58) ir (52), integruojant jo profilį:

$$V = \frac{\pi w_0^2 \delta}{4} \left(\ln \frac{F_0}{F_{\rm th}} \right)^2 \tag{67}$$

ir yra maksimalus, kuomet spinduliuotė fokusuojama į optimalią sąsmauką, priklausančią nuo impulso energijos ir abliacijos slenksčio:

$$w_{0\,\mathrm{max}}^2 = \frac{2E_{\mathrm{p}}}{e^2 \pi F_{\mathrm{th}}} \,. \tag{68}$$

Lazerinis mikroapdirbimas vykdomas, veikiant medžiagą daugeliu impulsų, kurių kiekvienas paslenkamas tam tikru atstumu lyginant su ankstesniuoju. Šis poslinkis gali būti išreiškiamas kaip poslinkis tarp dėmių centrų Δx arba dėmių persiklojimas ir išreikštas procentais:

$$(2w_0 - \Delta x)/2w_0.$$
 (69)

Jei poslinkis tarp dviejų impulsų Δx , tai n – tojo impulso energijos tankis pirmojo impulso poveikio vietoje gali būti užrašytas kaip:

$$F(x=0,y) = F_0 \exp\left(-2\left(\frac{n\Delta x}{w_0}\right)^2\right) \left(-\frac{2y^2}{w_0^2}\right).$$
(70)

Kiekvienas *n*-tasis impulsas kraterį padidina dydžiu *z_n*:

$$z_{n}(y) = \delta \left[\ln \frac{F_{0}}{F_{\text{th}}} - 2 \left(\frac{n\Delta x}{w_{0}} \right)^{2} - \frac{2y^{2}}{w_{0}^{2}} \right]^{2}$$
(71)

Įpjovos profilis, kuris gaunamas medžiagą veikiant persiklojančiais impulsais, apskaičiuojamas pagal šią išraišką:

$$Z(y) = \sum_{-N}^{N} z_n(y) = \frac{\Delta x \delta \sqrt{2}}{3w_0} \sqrt{\ln \frac{F_0}{F_{\text{th}}} - \frac{2y^2}{w_0^2}} \left\{ \frac{2w_0^2}{\Delta x^2} \left[\ln \frac{F_0}{F_{\text{th}}} - \frac{2y^2}{w_0^2} \right] - 1 \right\}$$
(72)

Pjūvio gylis priklauso nuo impulso energijos ir spinduliuotės fokusavimo, bei yra pastovus, jei impulsų poslinkis nekinta. Įpjovos skerspjūvio plotas gali būti naudojamas kaip abliacijos efektyvumo matas:

$$S = \frac{\delta\pi}{6\Delta x} \ln \frac{F_0}{F_{\rm th}} \left(\frac{3w_0^2}{2} \ln \frac{F_0}{F_{\rm th}} - \Delta x^2 \right)$$
(73)

Abliacijos sparta, kuomet įskaitomas impulsų generavimo dažnis ir impulsų poslinkis, išreiškiama:

$$\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t} = R_{\mathrm{rep}}S\Delta x = R_{\mathrm{rep}}\frac{\delta\pi}{6}\ln\frac{F_0}{F_{\mathrm{th}}}\left(\frac{3w_0^2}{2}\ln\frac{F_0}{F_{\mathrm{th}}} - \Delta x^2\right).$$
(74)

Abliacijos sparta didėja, didinant energiją ir energijos tankį, bet priklausomybė nėra tiesinė. Maksimalią abliacijos spartą galime pasiekti, radę optimalų fokusavimą (pav. 26 (a)). Teorinės abliacijos spartos vertės gerai koreliuoja su eksperimente išmatuotomis (pav. 26 (b)).



Pav. 26 Abliacijos spartos priklausomybė nuo fokusavimo sąlygų, pjaunant įpjovą impulsų seka, esant pastoviai energijai, $F_{th}=0.6 \text{ J/cm}^2$, $\delta=0.038 \mu\text{m}$, $R_{rep}=50 \text{ kHz}$, dx=0.1 μm , a) teorinis modelis b) praktiškai išmatuotos vertės nerūdijančiam plienui, kai impulso energija lygi 28 μ J.

Kiekvienai impulso energijai, E_p , žinant medžiagos pažeidimo slenkstį F_{th} ir impulsų poslinkį Δx , galime nustatyti pluošto sąsmaukos plotį, kuomet abliacijos sparta gaunama didžiausia. Jei sąsmaukos plotis daug didesnis už impulsų poslinkį ($\Delta x^2 \ll w_0^2$), optimalus sąsmaukos plotis toks pat kaip ir vieno impulso abliacijos atveju [60]. Efektyviausias medžiagos pašalinimas gaunamas kuomet spinduliuotės tankis:

$$F_{0\max} = e^2 F_{\rm th} \approx 7.4 F_{\rm th} \,. \tag{75}$$

Maksimalią garavimo spartą galime rasti į (74) įstatę išraišką (70):

$$\left(\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}\right)_{\mathrm{max}} = R_{\mathrm{rep}} \frac{2\delta E_{\mathrm{p}}}{e^2 F_{\mathrm{th}}} \left(1 - \frac{\Delta x^2}{w_{0\,\mathrm{max}}^2}\right) \approx R_{\mathrm{rep}} \frac{2\delta E_{\mathrm{p}}}{e^2 F_{\mathrm{th}}}.$$
(76)

Garavimas priklauso nuo medžiagos savybių (sugerties gylio ir abliacijos slenksčio) ir spinduliuotės parametrų (impulso energijos bei impulsų dažnio). Impulso energija ir pasikartojimo dažnis yra kritiniai parametrai, nusakantys mikroapdirbimo spartą.

Pateiktas modelis pastaraisiais metais buvo optimizuotas impulsų pasikartojimo dažnio aspektu, išlaikant geriausią apdirbimo kokybę palaikančius lazerinio proceso parametrus [18].

4.3 Išvados

- Medžiagą paveikus keletu lazerio impulsų, abliacijos slenkstis mažėja, nes kaupiasi ikiabliaciniai defektai. Pagal abliacijos slenksčio kitimą nuo lazerio impulsų skaičiaus, apskaičiuoti akumuliaciniai koeficientai.
- Akumuliaciniai efektai stipriau pasireiškia pikosekundiniams, nei nanosekundiniams impulsams. Tai gali būti sąlygota smūginių bangų, kurios trumpesniems impulsams stipresnės dėl greitesnio energijos įvedimo (sugertis).
- 3. Tūrinis abliacijos našumas (mm³/s) netiesiškai priklauso nuo lazerio impulso energijos. Sukurtas modelis, kuris leidžia nustatyti optimalias lazerio pluošto fokusavimo sąlygas, siekiant maksimalaus medžiagos išgarinimo esant fiksuotai lazerio impulso energijai. Maksimalus lazerinės abliacijos našumas pasiekiamas, kai energijos tankis Gauso pluošto centre 7,4 karto viršija medžiagos abliacijos slenkstį;
- 4. Optimalios fokusavimo sąlygos neleidžia pasiekti aukšto lazerinio apdirbimo tikslumo (didelė dėmė), todėl, efektyviam lazerio energijos naudojimui ir našiam apdirbimui būtina lanksčiai valdyti proceso parametrus, suderinant grubų, bet našų ir tikslų, bet lėtą apdirbimus;
- 5. Eksperimentiškai nustatyta, kad energetinis lazerinės abliacijos našumas (μm³/mJ) didelių impulso energijų srityje yra ribojamas lazeriu sukeltos plazmos, kuri ekranuoja bandinį nuo įvedamos lazerio energijos. Optimalios sąlygos priklauso nuo bandinio medžiagos parametrų ir jos sugertos lazerio energijos dalies;
- Lazerio impulso energijos didinimas nėra efektyvus būdas abliacijos našumui pakelti. Lazerio pluošto padalinimas ir lygiagretus apdirbimas gali būti pritaikyti efektyviam didelės impulso energijos lazerių panaudojimui mikroapdirbime.

Šio skyriaus rezultatai yra publikuoti moksliniuose straipsniuose [A1, A8, A13, A15] ir pristatyti mokslinėse konferencijose [P3, P4, P5, P6, P17, P18, P19, P21, P25, P27].

5 Silicio mikroapdirbimas pikosekundiniais lazeriais

Silicio fotoabliacijai tirti buvo atlikta keletas bandymų. Silicio sąveika su lazerio spinduliuote tirta vieno šūvio testu. Buvo stebima kaip kinta vienu lazerio impulsu formuojamas krateris nuo židinio padėties, silicio plokštelės paviršiaus atžvilgiu, ir nuo impulso energijos. Naudota 532 nm bangos ilgio ir 60 ps trukmės lazerio spinduliuotė (PL2241).

Pikosekundiniu ir femtosekundiniu lazeriais, buvo atlikti eksperimentai, gręžiant skyles silicio bandiniuose impulsų seka, nejudinant spindulio plokštelės atžvilgiu. Buvo fiksuojamas impulsų skaičius, reikalingas plokštelei pragręžti kiaurai ir stebėta, kaip keičiasi skylės geometrija didinant impulsų skaičių. Atliekant skylių gręžimą femtosekundiniu lazeriu, panaudojome sistemą, skirtą optiniams pažeidimams tirti. Detektorius buvo patalpintas taip, kad užfiksuotų momentą, kuomet pragręžusi plokštelę spinduliuotė praeina kiaurai. Panaudotas impulsų skaičius fiksuotas 15 impulsų tikslumu.

Pikosekundiniu ir femtosekundiniu lazeriais buvo taip pat vykdomi eksperimentai, pjaunant silicio plokštelę. Abliacijos sparta tirta su 1064 nm spinduliuote, galvanoskeneriu skenuojant 600 µm diametro apskritimus. Fiksuojamas impulsų skaičius reikalingas išpjauti skrituliui. Pagal tai apskaičiuojama abliacijos sparta. Pjovimo sparta femtosekundiniu lazeriu tirta, tiesiomis linijomis pjaustant silici tol, kol atpjauta juostelė nukris. Pjovimo trukmei nustatyti skaičiuotas skenavimų skaičius. Plokštelės pjovimo eksperimentai taip pat atlikti aukštesnėmis pikosekundinio lazerio harmonikomis – 532 nm, 355 nm ir 266 nm bangų ilgiais, bei pikosekundinio lazerio 1064 nm bangos ilgio spinduliuote vakuume ir azoto aplinkoje. Gauti pjūviai naudoti paviršiaus analizei XPS, SIMS ir AES metodais.

5.1 Silicio fotoabliacijos tyrimas vienu impulsu

Vieno impulso suformuoto kraterio profiliui bei išgarintos medžiagos kiekiui nustatyti, keli pasirinktų kraterių profiliai buvo išmatuoti adatiniu profilometru.

Vienas iš jų, išėsdintas su 12 J/cm² vidutiniu per plotą energijos tankiu, pavaizduotas pav. 27.



Pav. 27. Vienu impulsu silicyje išėsdinto kraterio profilis (12 J/cm², 266 nm, 60 ps).

Kraterio gylis siekė 0,8 µm. Nuosėdos iš perlydytos medžiagos aplink kraterį sudarė žiedą, kurio aukštis siekė 0,3 µm ir išorinis diametras apie 42 µm. Kadangi nuosėdos išsidėstė ratu, su ašine simetrija, jų bendras tūris pagal vertinimus siekia 70% viso kraterio tūrio. Medžiagos tankis nuosėdų žiede yra mažesnis už silicio plokštelės. Todėl galima teigti, kad apie 30-50 % medžiagos, pašalintos iš kraterio lazerinės abliacijos metu, liko prie pat kraterio po pirmo impulso poveikio. Nuosėdų žiedas aplink kraterį sudarytas pagrinde iš lydalo, išstumto iš abliacijos zonos besiveržiančių garų. Gauti rezultatai dera su molekulių dinamikos modeliavimo rezultatais metaluose [36], teigiančiais, kad apie 30% sugertos lazerio impulso energijos lieka medžiagoje po abliacijos, kai impulso trukmė yra 30 ps. Šiluma, likusi medžiagoje, stimuliuoja terminio poveikio zonos susidarymą.

5.2 Silicio plokštelės gręžimas impulsų seka

Skylių silicio plokštelėse gręžimo lazeriu eksperimentai buvo atlikti, siekiant išsiaiškinti impulsų kiekį, reikalingą plokštelę pragręžti kiaurai, priklausomai nuo plokštelės storio, spinduliuotės energijos tankio, bei palyginti skylių gręžimo efektyvumą pikosekundiniu ir femtosekundiniu lazeriu.

Impulsų sekos (*angl. percussion*) būdu silicio plokštelių gręžimas buvo vykdomas, norint nustatyti gręžimo greitį bei skylių diametrą. Gręžimo greičiui įvertinti buvo išmatuoti gyliai kraterių, suformuotų su dešimčia lazerio

impulsų. Pagal juos apskaičiuotas vidutinis abliacijos greitis (µm/impulsui) perkusiniam silicio gręžimui. Gauti rezultatai pateikti pav. 28. Skylės gylio pokytis per vieną impulsą yra apie 1 µm. Ištisinė kreivė vaizduoja teorinį logaritminį abliacijos gylio ir lazerio pluošto intensyvumo sąryšį (56). Pagal šią kreivę nustatyti energijos įsiskverbimo gylis $\rho = 0,23$ µm ir abliacijos slenkstis $F_{th} = 0,17$ J/cm², silicio abliacijai, naudojant 60 ps trukmės impulsus. Nustatytas energijos įsiskverbimo gylis viršija sugerties gylį silicyje 266 nm spinduliuotei (~15 nm), tai patvirtina terminį abliacijos pobūdį silicyje, netgi naudojant pikosekundinės trukmės impulsus.



Pav. 28. Vidutinis abliacijos greitis silicio gręžimui impulsų seka, priklausomai nuo lazerio energijos tankio (bangos ilgis - 266 nm, impulso trukmė - 60 ps).



Pav. 29 Lazerio impulsų kiekis, reikalingas kiaurai pergręžti silicio plokštelę, naudojant 60 ps trukmės, 266 nm bangos ilgio impulsus.

Pikosekundinių impulsų skaičiaus, reikalingo silicio plokštelei pragręžti, priklausomybė nuo energijos tankio ir plokštelės storio pateikta pav. 29. Tyrimams naudotos 260 µm, 380 µm ir 560 µm storio Si plokštelės.

Storesnėms plokštelėms pragręžti kiaurai reikia daugiau impulsų. Didinant energijos tankį, reikalingas impulsų kiekis logaritmiškai mažėja. Egzistuoja energijos tankio riba, kuomet spinduliuotė palieka pažeidimą silicio paviršiuje, bet nepragręžia plokštelės kiaurai. Tai gali būti paaiškinama tuo, jog skylė formuojama kūgio pavidalo. Skylei gilėjant, kūgis ilgėja ir smailėja, kol išlenda kiaurai. Bet smailėjant kūgiui, didėja paviršiaus plotas, dėl to krenta energijos tankis. Be to, spinduliuotės krenta ne statmenai paviršiui, o tam tikru kampu. Dėl to didėja atspindėta energijos dalis. Iš gilaus ir siauro kraterio sunkiau pasišalina abliacijos produktai. Jie sugeria dalį krintančios spinduliuotės [61].

Rezulatai gauti su femtosekundiniu lazeriu pateikti pav. 30. Gręžtos 380 µm ir 560 µm storio Si plokštelės. Storesnei plokštelei pragręžti impulsų skaičius nepriklauso nuo energijos tankio, plonesnei dar stebima silpna reikalingų impulsų skaičiaus logaritminė priklausomybė nuo energijos tankio. Be to pastebimas itin didelis eksperimentinių verčių išsibarstymas.



Pav. 30 Lazerio impulsų kiekis, reikalingas kiaurai pergręžti silicio plokštelę, naudojant 130 fs trukmės, 800 nm bangos ilgio impulsus.

Gautus rezultatus galime paaiškinti tuo, jog pjovimo metu susidaranti plazma ekranuoja lazerio spinduliuotę. Femtosekundiniai impulsai pasižymi itin dideliu smailiniu intensyvumu, ir jo pakanka, jog į 30 µm dėmę sufokusuota spinduliuotė jonizuotų orą, net esant mažiems energijų tankiams. Taip gaunamas savaiminis spinduliuotės ekranavimas, mažinantis abliacijos spartą. Pikosekundiniu lazeriu gręžtų skylių diametro priklausomybė nuo impulsų skaičiaus ir energijos tankio pateikta pav. 31. Išgręžtos skylės diametras didėja, didėjant lazerio impulso energijai ir impulsų skaičiui. Didinant impulsų skaičių, skylės išėjimo diametras artėja prie įėjimo diametro, mažėja sienelių polinkis (*angl. tapper*). Taip atsitinka todėl, jog spinduliuotė į sienelę krenta labai mažu kampu ir didelė energijos dalis atspindima. Todėl abliacijos sparta gaunama itin maža. Įėjimo diametras didėja dėl plazmos sąveikos su medžiaga. Didinant impulsų skaičių, skylės diametras didėja dėl plazmos sąveikos su medžiaga.



Pav. 31 Skylių, išgręžtų lazeriu perkusijos būdu, įėjimo diametro priklausomybė nuo naudoto impulsų skaičiaus. Si plokštelės storis 260 μ m; bangos ilgis 266 nm, impulso trukmė – 60 ps.

4.3 Silicio pjovimo spartos lazeriu tyrimas

Buvo ištirta silicio pjovimo spartos priklausomybė nuo impulso energijos ir skenavimo greičio. Kadangi buvo pjaunama, skenuojant tą patį kontūrą daugelį kartų, optimali skenavimo sparta buvo parenkama pagal efektyvų pjovimo greitį, kuris apskaičiuojamas pagal laiką, reikalingą išpjauti norimo perimetro kontūrui.

Skenavimo spartą patogu išreikšti impulsų persiklojimu. Jis apskaičiuojamas, imant postūmio tarp dviejų gretimų lazerio impulsų su pažeidimo diametru santykį, ir išreiškiamas procentais.

Tyrimo rezultatai, gauti, pjaunant pikosekundiniu lazeriu silicio plokštelėje didelio diametro skyles ir skenuojant lazerio spinduliu kontūrą, pateikti pav. 32. Abliacijos sparta keičiasi, priklausomai nuo impulsų persiklojimo. Maksimali sparta gaunama, esant 90% impulsų persiklojimui. Eksperimentas rodo, kad optimalus impulsų persiklojimas nepriklauso nuo impulsų energijos.



Pav. 32 Vidutinė abliacijos spartos priklausomybė nuo skenavimo greičio, pjaunant 1064 nm bangos ilgio 60 ps impulso trukmės lazeriu, pjauta 260 µm storio Si plokštelė.

Išpjautų skylių įėjimo ir išėjimo diametrai mažai priklauso nuo naudotos impulso energijos. Įėjimo diametras 600 μm, išėjimo – 545 μm. Sienelės posvyrio kampas lygus 5°. Jį galime sumažinti, papildomai skenuodami lazerio spinduliu išpjautą skylę. Gauta skylė pavaizduota pav. 33.



Pav. 33 Skylės 260 μ m storio silicio plokštelėje, išpjautos kontūru, 1064 nm bangos ilgio lazeriu. a) įėjimo pusė; b) išėjimo pusė; impulso trukmė 60 ps; impulsų energija 400 μ J (42 J/cm²).

Pjūvio kokybė vizualiai įvertinta, pjaunant 380 µm storio silicio plokštelę optimaliai parinktais parametrais ištisa linija. Paviršius gaunamas pakankamai lygus. Rezultatai gaunami vienodi, tiek pjaunant apskritimu, tiek tiese.



Pav. 34 Silicio plokštelės pjūvio sienelė a) impulso energija 0,8 mJ, plokštelė 390 μm storio; b) impulso energija 0,4 mJ, skritulys, išpjautas iš 260 μm storio silicio plokštelės.

Pjovimo sparta femtosekundiniu lazeriu tirta, tiesiomis linijomis pjaunant silicį. Abliacijos spartos priklausomybė nuo impulsų parodyta pav. 34. Maksimali sparta pasiekiama, esant 94% persiklojimui. Abliacijos spartos priklausomybė nuo pjaunamos plokštelės storio ir impulsų energijos pateikta pav. 35. Didėjant plokštelės storiui, vidutinė sparta mažėja.

Abliacijos sparta, naudojant femtosekundinį lazerį, gerokai didesnė, lyginant su pikosekundinių impulsų lazeriu. Suskaičiuoti kiek kartų skiriasi abliacijos sparta, naudojant skirtingų impulso trukmių lazerius, sunku, nes pikosekundiniu lazeriu pjauta 260 μm storio plokštelė, o femtosekundiniu 390 μm ir 560 μm. Vidutinė abliacijos sparta turi tendenciją mažėti, didėjant medžiagos storiui.



Pav. 35 Vidutinės abliacijos spartos priklausomybė nuo skanavimo greičio, pjaunant 800 nm bangos ilgio 130 fs impulso trukmės lazeriu 390 µm storio silicio plokštelę.



Pav. 36 Vidutinės abliacijos spartos priklausomybė nuo impulso energijos, pjaunant 800 nm, 1 kHz, 130 fs impulso trukmės lazeriu skirtingo storio silicio plokšteles.
5.3 Abliacijos skirtingais lazeriais spartos palyginimas

Pjovimo greitis yra maksimalus, kai impulsų persiklojimas siekė 90 %. Ši persiklojimo vertė sutampa Coherent Inc. tyrimų laboratorijoje nustatyta verte nanosekundiniams impulsams (Avia X, 355 nm) [62]. Jie pjovė 156 µm storio plokšteles, naudojant 40 kHz, 308 µJ impulsus, sufokusuotus į 15 µm dėmę (170 /cm²), 120 mm/s greičiu ir skenavo 14 kartų. Jų pasiektas efektyvus greitis 8,54 mm/s yra žymiai didesnis, už mūsų nustatyta, dėl mažo lazerio impulsų pasikartojimo dažnio (250 Hz). Jie nustatė, kad pjovimo greitis beveik tiesiškai priklauso nuo dažnio. Šiame darbe su pikosekundiniu lazeriu pasiektas efektyvus pjovimo greitis, kai persiklojimas 90% buvo 13 µm/s arba 0,79 mm/min (1,2 mJ, arba 125 J/cm²). Perskaičiavus nustatytąją greičio vertę 40 kHz dažniui, gaunamas efektyvus pjovimo greitis 2,1 mm/s. Jis vis tiek yra mažesnis, nei pjaunant nanosekundiniu lazeriu. Esminiai skirtumai yra naudotas bangos ilgis ir energijos tankis. 355 nm spinduliuotė efektyviai sugeriama ploname sluoksnyje, kai tuo tarpu silicis yra skaidrus 1064 nm bangos ilgiui, naudotam mūsų tyrime. Sugertis vyksta dėl priemaišų. Be to darbe [62] naudotas 1,4 karto didesnis energijos tankis.

Lazeris	Bangos ilgis, nm	Dažnis, kHz	Impulso trukmė, ns	Energijos tankis, J/cm ²	Plokštelės storis, μm	Pjovimo greitis, mm/s	Abliacijos greitis, µm ³ /imp
Avia X	355	40	26,5 ns	170	156	8,54	
Avia	355	40	26,5 ns	30			570
Avia	355	40	19,1 ns	139			2092
Gator	355	10	15 ns	12	550	0,1	220
Power Gator	532	10	15 ns	12,7	550	0,08	55
PL2241	1064	0,25	60 ps	125	260	0,013	400
fs- lazeris,	780	1	150 fs	200 µJ	50	0,01	

5 lentelė. Silicio plokštelių pjovimo lazeriais greičiai.

Šiame darbe pasiektas tūrinis abliacijos greitis siekė iki 400 μm³/impulsui. Palyginimui 5 lentelėje yra pateikti silicio pjovimo greičiai, pasiekti su Coherent Inc. lazeriu Avia ir Lambda Physics GmbH lazeriais Gator ir Power Gator [63]; Pateikti taip pat rezultatai gauti Hanoverio lazerių centre (LZH) su femtosekundiniu lazeriu [64].



Pav. 37. 550 μm storio silicio plokštelės pjūvis, padarytas pikosekundiniu lazeriu su 266 nm bangos ilgiu. Lygi viršutinė dalis, kanalai viduryje ir skilimas apačioje.



Pav. 38. Skilimas ir kanalų išlindimas antroje silicio plokštelės pusėje. Išskilimai matomi aplink kanalų išlindimo vietas.

550 μm storio silicio plokštelė buvo pjaunama, naudojant taip pat 266 nm spinduliuotę, kurią gerai sugeria silicis. Lazerio energijos tankiai buvo parinkti iš "švelnios" abliacijos zonos, < 50 J/cm². Pjovimo bandymai buvo atliekami, keičiant impulsų persiklojimą ir skenavimų skaičių. Pjovimo greitis buvo labai mažas dėl mažo impulsų pasikartojimo dažnio. Pjūvio griovio plotis buvo 35-40 μm, didesnis nei sufokusuoto pluošto dėmės diametras (25 μm). Pjovimo

pusėje pjūvio briauna visada buvo lygi, aštri ir be įtrūkimų. Tai skiriasi nuo pjovimo nanosekundiniais lazeriais, kur įtrūkimai stebimi per visą pjūvio gylį [62]. Tačiau, pradedant nuo maždaug 100 µm gylio, pjovimo su pikosekundiniu lazeriu metu kas 30-50 µm susidaro kanalai (skylės), einantys kiaurai per visą plokštelės storį. Tai matosi pjūvio nuotraukoje (pav. 37).

Apatinė plokštelės dalis dažnai buvo atskirta skilimo išilgai pjovimo krypties (pav. 38). Tokia pjovimo eiga išryškėja, kai naudojama daug skenavimų su mažu impulsų persiklojimu, nors bendras impulsų skaičius išlieka tas pats. Ištrupėjimai (*angl. chipping*) buvo stebimi apatinėje pusėje ten, kur pjūvis buvo kiauras. Panašūs rezultatai gauti pjaunant silicio plokšteles su femtosekundiniu lazeriu [23], kur taip pat buvo stebimi "kanalizavimasis" ir ištrupėjimai. Kanalų formavimasis pjūvio gylyje taip pat buvo stebimas, pjaunant su nanosekundinės trukmės lazeriais.

Kanalų susidarymas pjūvio gylyje, manoma, yra sąlygotas lazerio spinduliuotės atspindžių nuo pjūvio sienelių ir pjovimo fronto. Skirtingos (s- ir p-) poliarizacijos šviesa skirtingai atsispindi nuo paviršių, krisdama mažu kampu. Pradėję formuotis kanalai pagauna sekančių lazerio impulsų spinduliuotę, vis gilėdami. Kanalai gana greitai išlenda per plokštelę, tačiau pilnas perpjovimas dėl to pailgėja. Būtina ieškoti darbo režimų, kurie sustabdytų kanalų formavimąsi. Įskilimai antroje pusėje aplink kanalus gali būti sukelti garų ir plazmos sukelto slėgio pjūvyje [65], arba smūginių bangų, sukeltų trumpų lazerio impulsų sugerties.

5.4 Aplinkos įtakos silicio plokštelių pjūvio kokybei tyrimai

Silicio plokštelės pjūviai (p-Si {111}, 550 µm storio), atlikti femtosekundiniu (Superspitfire, Spectra Physics, 130 fs impulso trukmė) ir pikosekundiniu (PL2241, Ekspla, 60 ps impulso trukmė) lazeriais ore, azoto aplinkoje ir vakuume (6 lentelė) buvo tiriami įvairiais paviršiaus spektroskopijos būdais, norint nustatyti, lazerio spinduliuotės ir aplinkos poveikį siliciui. Silicio pjūviai

buvo tiriami Ože elektronų spektroskopijos, Rentgeno fotoelektronų spektroskopijos bei antrinių jonų masių spektroskopijos metodais.

Bandinio	handinys	Spinduliuotės parametrai				
Nr	oananiys	λ, nm	τ, ps	F, J/cm ²		
1	Pjovimas ore	266	60	16		
2	Pjovimas ore	1064	60	42		
3	Pjovimas ore	1064	60	84		
4	Pjovimas ore	1064	60	125		
5	Pjovimas vakuume	1064	60	84		
6	Pjovimas azoto atmosferoje (100 kPa)	1064	60	84		
7	Pjovimas ore	800	0,13	57		
8	Nuskeltas paviršius					
9	Termiškai oksiduotas paviršius					

6 lentelė. Silicio bandiniai, paruošti cheminei paviršiaus analizei.

Silicio pjovimas buvo atliktas ore, vakuume ir N_2 atmosferoje (absoliutus slėgis 100 kPa, grynumas 99,5%). Pjovimo režimas parinktas "švelnios" abliacijos energijų intervale. Norint įvertinti lazerinės spinduliuotės įtaką pjūvio cheminei sudėčiai, palyginimui paruošti termiškai oksiduoto ir mechaniniu būdu nuskelto silicio pavyzdžiai.

Lazerinio pjovimo metu paviršius šalia pjūvio padengiamas apnašomis. Jų kur kas daugiau pastebėta pjaunant azoto atmosferoje. Pjaunant vakuume pastebėta gerokai padidėjusi terminio poveikio zona, tačiau mažiau apnašų. Taip atsitinka todėl, jog vakuumas yra labai geras šilumos izoliatorius ir nepašalina šilumos iš pjūvio zonos. Abliacijos sparta vakuume ~3 kartus didesnė nei azoto aplinkoje. Sparta buvo vertinta pagal pjovimo trukmę. Pjūvio kokybė gauta gera iki maždaug 100 µm gylio. Toliau stebimas kanalų formavimasis, kurie periodiškai susidaro kas 30 - 50 µm.

Lazerinės spinduliuotės ir aplinkos (atmosferos) įtaka silicio plokštelės savybėms buvo tiriama, naudojant paviršių tyrimo metodus (*LAS-3000*, Riber)

VU Medžiagotyros ir Taikomųjų Mokslų institute. Analizei buvo naudojama silicio lazerinio pjūvio sienelė.

Antrinių jonų masių spektroskopijai (*SIMS*) buvo naudojamas argono jonų šaltinis (7 keV). Ar-jonų pluoštu bandiniai buvo nuvalomi po patalpinimo į vakuumą, išmušami antriniai jonai iš bandinio, taip pat gylio profilių ėsdinimui. Ar-jonų pluošto dydis ėsdinimui buvo 0,3x0,3 mm². Spektrinei analizei naudota tik centrinė (10%) dalis.

Mg-K α (1253,6 eV) rentgeno spindulių šaltinis naudotas fotoelektronų sukūrimui *XPS*- spektroskopijoje. Šiuo metodu buvo identifikuojami cheminiai elementai ir jų jonų būsenos paviršiniame (~ 5 nm) bandinio sluoksnyje. Mg-K α šaltinio spektrinis plotis buvo 0,7 eV. X-spindulių diametras buvo 4 mm, todėl buvo naudojama stirta, sudaryta iš kelių Si plokštelės pjūvių, kad užpildytų visą X-spindulių apertūrą.

Ože elektronai (*AES*) buvo žadinami elektronų pluoštu (3 keV) su erdvine 2,5 μm skyra. Šiuo metodu buvo tiriamas cheminių elementų pasiskirstymas silicio plokštelėje išilgai ir statmenai lazerio pjūviui.

Visi taikyti paviršiaus analizės metodai, veikiantys didelės energijos jonų (SIMS), fotonų (XPS) ar elektronų pagalba (AES) labai jautrūs paviršiaus paruošimui. Jo nelygumai, nuosėdos, adsorbuotos dalelės ir kita gali iškraipyti registruojamus spektrus. Naudingi signalai ateina iš kelių nanometrų gylio, kai lazerio pjūvio paviršiaus nelygumai sudaro kelis mikrometrus. Iškilimai efektyviau ėsdinami jonų pluoštu, tuo tarpu įdubimus jonų pluoštas pasiekia tik po tam tikro ėsdinimo laiko. Visi gylio profiliai SIMS matavimuose yra ištempti dėl ėsdinimo užlaikymo. Todėl kruopščiai buvo ieškoma koreliacijų tarp rezultatų, gautų įvairiais metodais.

Paviršiaus analizės rezultatų tikslumui ir patikimumui didelę įtaką turėjo lazeriu apdirbtų paviršių nevienalytiškumas. Lazerio pjūvio paviršių šiurkštumas ir jame dėl foto-cheminių reakcijų susidarę konglomeratai gali iškraipyti rezultatus. Pirmiausia tai sąlygoja nevienodas lokalus ėsdinimo ar fotoemisijos efektyvumas. Todėl ėsdinimo laiką sunku buvo sutapatinti su ėsdinimo gyliu. Registruojami SIMS signalai yra integruoti per gylių (profilio) intervalus. XPS spektrams įtaką galėjo daryti lokalus paviršinio krūvio susidarymas, keičiantis spektrinių linijų padėtį. Spektrinių linijų padėtis buvo koreguojama pagal normaliomis sąlygomis visada registruojamų linijų (CH, SiO₂) padėtis.

5.4.1 Antrinių jonų masių spektrų analizė

Patalpinus bandinį į vakuuminę kamerą, bandinio paviršius buvo nuvalomas Ar^+ jonų pluoštu. Tiriami paviršiai buvo ėsdinami Ar^+ jonų pluoštu. Antriniai jonai surinkinėjami ir nukreipiami į masių spektrometrą iš centrinės ėsdinamo ploto dalies (10% ploto). Pagal išeigos kitimą laike buvo sprendžiama apie elementų pasiskirstymą gylyje. Masių spektras visame diapazone (1-100 a.m.v.) buvo matuojamas lazerinio pjovimo metu suformuotame paviršiuje ir jame jonais išėsdinto kraterio dugne. Jonų pluoštas krito 45° kampu į paviršių. Paprastai, ėsdinimo gylis per 5-10 min. tebuvo 1-2 µm.

Rastos įvairios kombinacijos *Si*, *O* ir *C* atomų, kai kuriuose pavyzdžiuose ir *N* atomų. Pastebėta, jog kanalų formavimosi zonoje (apie 100 μ m pjūvio gylyje nuo Si paviršiaus) ėsdinimo Ar^+ jonais greitis mažesnis maždaug 4 kartus. Santykinis linijų intensyvumas kito priklausomai nuo pjovimo sąlygų ir gylio. Daugiausia elementinės anglies aptinkama paviršiuje, o silicio karbidas randamas ir gilesniuose sluoksniuose. Nustatyta, kad pjaunant femtosekundiniais impulsais, silicio struktūra pažeidžiama 2 μ m sluoksnyje.

5.4.2 Rentgeno fotoelektronų spektroskopijos (XPS) tyrimai

Bandinys tyrimams paruošiamas, sulaužant lazeriu pjautą juostelę ir sudedant ją taip, kad susidarytų didesnis nei 4×4 mm² tiriamas plotas, sudėtas iš kelių Si plokštelės pjūvių. Bandinys patalpinamas į vakuuminę kamerą. Tyrimams buvo naudojamas 4 mm diametro 1253,6 eV Rentgeno spindulių pluoštelis. Tyrimai atliekami du kartus: patalpinus bandinį į kamerą ir nuėsdinus paviršių Ar^+ jonais. Tipinis XPS spektras pavaizduotas Pav. 39. XPS spektruose buvo išskirti trys elementai: silicis (Si_{2s} , Si_{2p}) anglis (C_{1s}) ir deguonis (O_{1s}) (pav. 39). Kai kuriuose bandiniuose dar buvo registruojama silpna azoto linija. Didelių energijų srityje buvo stebimos Ože spektrinės linijos.

Deguonį buvo tikimasi rasti paviršiniame Si plokštelės sluoksnyje, pjautame lazeriu. Silicio oksido susidarymas yra įprastas procesas normaliomis atmosferos sąlygomis. Lazerio spinduliuotė gali sustiprinti šį procesą, kaitindama bandinį. Mažas anglies kiekis visada yra ant bandinių, paruoštų ore, paviršių. Anglis dažniausiai yra adsorbuotų angliavandenilių molekulių formoje su specifine linija ties 284,6 eV C_{Is} spektre. Anglies linija lazeriu pjautuose bandiniuose išlieka C_{Is} spektre netgi po ėsdinimo. Silpnos azoto linijos (N_{Is}) buvo užregistruotos bandiniuose, pjautuose lazeriu ore ir azoto aplinkoje po ėsdinimo Ar^+ jonais 10 min.



Pav. 39 Silicio plokštelės pjūvio ore su 266 nm bangos ilgio pikosekundiniu (60 ps) lazeriu XPS spektras.

Bombarduojant bandinio paviršių didelės energijos fotonais, elektriškai nelaidžios vietos įsielektrina, iškraipydamos bandinio Fermi lygmenį. Dėl to spektrinės linijos, registruojamos iš skirtingų bandinio vietų, gali pasislinkti arba išplisti. Paprastai daroma linijų padėties korekcija pagal pagrindinių, gerai žinomų linijų padėtis. Atskaitai buvo naudojamos SiO_2 linija O_{1s} spektre (532,7 eV), -*CH* linija C_{1s} spektre (284,6 eV) ir SiO_2 linija S_{2p} spektre (103,2 eV). Pagal geriausią atitikimą, visas XPS spektras bandinyje buvo perstumtas per tą pačią energiją.



Pav. 40. XPS spektro Si2p linija, po esdinimo Ar+ jonais 10 min.

Visos spektrinės linijos, gautos eksperimentų metu buvo apdorojamos *XPSPEAK41* programa, atimant foną ir skaidant į spektrines komponentes, kaip pavaizduota pav. 40. Kadangi SIMS ir XPS spektruose be silicio buvo užfiksuoti anglis ir deguonis, skaidant Si_{2p} spektrines linijas (pav. 40), buvo taikomasi prie žinomų linijų padėčių: SiO_2 (103,2 eV), SiC (100,45 eV), silicio oksido-karbido Si-O-C (102,1 eV) ir neutralaus (tūrinio) silicio Si^0 (98 eV) [66, 67, 68].

Smulkioji spektrinių linijų struktūra yra paveikta artimosios atomo aplinkos. Pav. 41 schematiškai pavaizduotas C_{Is} fotoelektronų ryšio energijos kitimas, jungiantis angliai su siliciu į silicio karbidą, esant deguonies priemaišai.



Pav. 41 Anglies C1S elektronų ryšio energijos kitimas jungiantis į silicio karbidą bei dalyvaujant deguonies priemaišai.

Susidarant silicio karbidui, krūvis perduodamas anglies atomui, dėl to išauga elektrostatinis potencialas, sumažindamas C_{Is} lygmens ryšio energiją. Lokali deformacija stengiasi ištempti mažą anglies atomą, kad užpildytų didelę tuščią erdvę tarp keturių *Si* jonų. Todėl elektronų tankis aplink anglies joną sumažėja, o ryšio energija išauga. Artumoje esantis deguonies jonas dėl savo elektroneigiamumo atstumia elektronų tankį (debesėlį) nuo *C* jono, padidindamas ryšio energiją [69].

Normalizuoti Si_{2p} linijos XPS spektrai, išmatuoti bandiniuose, pjautuose pikosekundiniu 1064 nm lazeriu pateikti pav. 42. Si_{2p} linija praktiškai visuose tirtuose bandiniuose susideda iš dviejų smailių, kurių viena atitinka neutralaus silicio būseną [68]. *Si⁰* linija buvo stebima lazeriu pjautuose paviršiuose be apdorojimo. Po trumpo bandinių nuvalymo, šie signalai dingdavo. Manome, kad buvo nuvalomas atominis silicis, nusėdęs dulkių pavidalu ant paviršiaus pjovimo metu.



Pav. 42 Normalizuoti Si2p linijos XPS spektrai, išmatuoti bandiniuose, pjautuose pikosekundiniu 1064 nm lazeriu.

Didesnių ryšio energijų pusėje buvo užregistruota kita, platesnė linija, kurios maksimumas sutampa su SiO_2 padėtimi. Elektronų ryšio energija silicio okside $(SiO_2) \ 2p_{3/2}$ sluoksnyje yra apie 4 eV didesnė, nei neutralaus silicio (Si^{0}) [69]. Antrosios linijos išskaidymas rodo, kad tarp abiejų linijų, sąlygotų Si^{4+} ir Si^{0} silicio būsenų, yra stebimos linijos, kilusios iš tarpinės silicio jonizacijos būsenų: Si^{+} , Si^{2+} , Si^{3+} . Pirmasis komponentas priskiriamas SiC jungčiai.

Remiantis *SiC* plonų sluoksnių, užaugintų ant *Si* padėklo, tyrimų rezultatais, kiti komponentai priskiriami pseudomorfinėms silicio oksido-karbido konfigūracijoms [66]. Spektrinis komponentas, stebimas apie 104,5 eV, išryškėjantis po bandinių ėsdinimo, gali būti priskirtas *SiO*₂ tipo jungtims, dalyvaujant labiau nutolusiems jonams.

Po nuėsdinimo, padidėja indėlis linijos, siejamos su SiC (pav. 43). Tai rodo, kad anglies atomai, būdami maži, įsiskverbia gilyn į bandinį lazerinio pjovimo metu, tuo tarpu paviršius labiau prisotintas deguonies. Anglies įsiskverbimo gylį sunku nustatyti iš šių eksperimentų, nes ėsdinimo greitis skiriasi įvairiose bandinio paviršiaus vietose. Komponentai 100,45 eV (*SiC*) ir 102,1 eV (*Si-O-C*) išlieka *Si*_{2p} linijos XPS spektruose, kai įvertintas ėsdinimo gylis siekia 5 μ m.



Pav. 43. Normalizuoti C1s linijos XPS spektrai, išmatuoti bandiniuose, pjautuose 1064 nm lazeriu.

Silicio karbido tipo jungčių buvimą lazeriu pjautame Si paviršiuje patvirtina pokyčiai C1s spektruose. Bandinių ėsdinimas Ar^+ jonų pluoštu pašalina adsorbuotus angliavandenilius ir slopina -CH liniją. Po ėsdinimo visuose tirtuose bandiniuose (Pav. 43) išryškėja komponentė ties 282,4 eV, siejama su *SiC*. Tai dar kartą rodo, kad paviršiuje adsorbuotą anglį (angliavandenilių pavidale) bandinio gylyje (lazerio pjūvio paviršiaus atžvilgiu) pakeičia su silicio gardele susijungusi anglis (tikimiausia *SiC* konglomeratų pavidale). Didelių energijų komponentė (285-287 eV) taip pat išryškėja po ėsdinimo. Tai akivaizdžiai matosi spektre, po ėsdinimo išnykus 284,6 eV *CH* linijai (pav. 43). Jos prigimtis nėra aiški.

Spinduliuotė, tiek sugerta tiesiogiai, tiek dėl susidarančios plazmos, įkaitina medžiagą iki gerokai aukštesnės nei silicio karbido formavimosi temperatūros - 920 °C [70]. Stechiometrinis *SiC* yra vienintelis stabilus junginys, leistinas *Si-C* fazių diagramoje. Anglies atomai, adsorbuoti silicio paviršiuje, lengvai gali judėti į prie paviršiaus esančias vakancines Si gardelės vietas. Mažas anglies jonas vakancinėje būsenoje yra veikiamas energetiškai nepalankių deformacijų. Bendra deformacinė energija gali būti sumažinta, formuojant *SiC* mikrokristalitus. *Si-C* jungčių formavimasis buvo stebimas XPS spektruose, kaip postūmis *C_{Is}* linijos nuo 284.3 eV (*grafitas*) iki 282.4 eV (*SiC*) atkaitinant anglies sluoksnį, nusodintą ant silicio, temperatūroje T> 500°C [70]. Pseudomorfinė struktūra stabilizavosi tik po 20 min. atkaitinimo 920°C temperatūroje. Minimali *SiC* susiformavimo temperatūra buvo nustatyta lygi 900°C.

5.4.3 Ože elektronų spektrai (AES)

Ože elektronų spektroskopijos (AES) tyrimuose naudojamas bandinys, pjautas pikosekundiniu 266 nm lazeriu. Tyrimams buvo naudotas šviežiai skeltas silicio plokštelės paviršius. Lūžis padarytas statmenai lazerio pjūvio paviršiui. Patalpinus į vakuuminę kamerą, bandinys buvo nuvalytas Ar^+ jonų pluoštu. Elektronų pluoštu, kurio diametras buvo 2,5 µm, buvo skenuojamas nuskeltas paviršius lygiagrečiai lazerio pjūvio plokštumai (Y) ir keliose vietose statmenai jai (X1, X2). Skenavimų pradžios taškas buvo nutolęs per 3-5 µm nuo atitinkamos Si briaunos (viršutinio paviršiaus Y) ir lazerio pjūvio paviršiaus X1 ir X2). Atominiai jautrio daugikliai buvo naudojami kiekybinėje analizėje. Medžiagos sudėtis nustatyta atominiais procentais. Koncentracijų profiliai Y it X kryptimis yra pavaizduoti pav. 44 ir pav. 45. Nustatytos koncentracijos tikslumas siekia 10%.



Pav. 44. Silicio, anglies ir deguonies koncentracijų profiliai, išmatuoti, skenuojant lygiagrečiai lazerio pjūvio plokštumai 15-18 µm atstumu nuo jos.

Skeltas paviršius nėra lygus. Teršalai, kaip angliavandeniliai, esantys ore, adsorbavosi netgi per trumpą laiką bandiniui būnant ore, iki įdedant į vakuuminę kamerą. Jonų pluoštu neįmanoma nuvalyti laiptuotos skilimo plokštumos. Likutinė adsorbuotų angliavandenilių koncentracija sąlygojo stebimą foninę koncentraciją visame skenuotame plote.



Pav. 45. Silicio, anglies ir deguonies koncentracijų profiliai, išmatuoti skenuojant statmenai lazerio pjūvio plokštumai.

Koncentracijos profilis, išmatuotas lygiagrečiai lazerio pjūvio plokštumai 15-18 µm atstumu nuo jo (pav. 44) rodo netolygų priemaišų pasiskirstymą. Y vertė atitinka pjūvio gylį. Arti pjovimo pusės paviršiaus nustatyta didelė anglies ir deguonies koncentracija. Ši dalis labiausiai paveikta aplinkos. Plokštelė buvo nepoliruota po išpjovimo iš kristalo (bulės). Be to viršutinė lazerinio pjūvio dalis ilgiau sąveikavo su UV lazerio spinduliuote. 50 μ m gylyje deguonies koncentracija nukrenta. Anglies koncentracija vėl išauga gylyje, kur buvo stebimas kanalų formavimasis lazerinio pjovimo metu (~100 μ m). Šiame gylyje, didesnis anglies įsiskverbimo gylis nustatytas statmena kryptimi (X1) (pav. 45).

Anglies įsiskverbimo gylis buvo nustatytas lygus 25 µm nuo lazeriu pjauto paviršiaus. Dėl lazeriu pjauto paviršiaus nelygumų nėra griežto atskaitos taško gylio matavimui. Lazeriu pjauta siena yra sluoksniuota ir sudaryta iš termiškai paveiktos zonos tūryje, perlydyto sluoksnio su galimomis tuštumomis ir nuosėdos ant paviršiaus. Mažiausiai iki 5 µm gylio silicio sluoksnis buvo legiruotas anglimi, pjaunant 266 nm lazeriu.

5.5 Išvados

- 1. Surasti empiriniai sąryšiai tarp technologinių parametrų ir silicio lazerinio apdirbimo našumo gręžimui impulsų seka ir pjaunant kontūru;
- Esant tam pačiam į bandinį krintančiam energijos tankiui, silicio pjovimo sparta infraraudonu (1064 nm) pikosekundiniu lazeriu yra apie
 kartus mažesnė, nei UV (355 nm) nanosekundiniu lazeriu dėl mažesnės lazerio spinduliuotės sugerties ir sumažinto terminio poveikio, kuris apriboja medžiagos pašalinimą lydalo pavidalu;
- 3. Sąveika su lazerio UV spinduliuote ir lazeriu generuojama plazma, ore pjaunant silici, sukelia jame termo-chemines reakcijas. Temperatūrų gradientas sąlygoja absorbuotų atomų difuziją į silicio tūrį, dėl ko silicis yra legiruojamas anglimi iki 5 µm gylyje nuo lazeriu pjauto paviršiaus. Susidariusios silicio karbido fazės intarpai gali būti priežastimi dėl pakitusios pjovimo kokybės silicio gylyje. Inertinė azoto aplinka gali apsaugoti nuo silicio paviršiaus karbonizavimosi.

Šio skyriaus rezultatai yra publikuoti moksliniuose straipsniuose [A6, A11, A12] ir pristatyti mokslinėse konferencijose [P14, P15, P16, P29, P30].

6 Mikroapdirbimo didelio impulsų pasikartojimo dažnio pikosekundiniais lazeriais taikymai

Šiame skyriuje pateikiami rezultatai, gauti bandant tyrimuose naudotus lazerius pritaikyti realių technologinių procesų sukūrimui ar komponentų gamybai.

6.1 Elektrostatinio mikropozicionavimo staliukas

Vienas iš lazerinio mikroapdirbimo taikymų – elektrostatinio postūmio staliuko iš silicio gamyba. Principinė schema pateikta pav. 46. Staliukas buvo suprojektuotas KTU mokslininkų, numatant taikyti jį skenuojančios adatos mikroskopijai. Silicis kaip medžiaga yra gana patogi, nes galima lengvai įsigyti jo reikiamo storio ir dydžio poliruotomis plokštelėmis (tai visiškai paruoštas ruošinys), pasižymi geromis dielektrinėmis savybėmis ir yra pakankamai tamprus, tačiau pasižymi gana dideliu trapumu, tad išpjauti iš plokštelės norimą struktūra nėra paprasta.



Pav. 46 Elektrostatinio postūmio staliuko principinė schema.

Šiuo atveju puikiai tinka lazerinis mikroapdirbimas. Parinkus tinkamus parametrus, galima išvengti struktūros pažeidimų ir mikroįtrūkimų, kartu turint pakankamą apdirbimo spartą ir itin siaurą pjūvį. Tai užtikrina struktūros ilgaamžiškumą. Ši apdirbimo technologija leidžia gana lengvai keisti stalelio geometriją (pav. 47), ir tai labai palengvina gaminio išdirbimą.



Pav. 47 Elektrostatinio postūmio stalelio geometrija: a) lanksti struktūra; b) Archimedo spiralė; c) kūginė spiralė.

Siliciui pjauti naudotas galvanoskeneris, fokusuojantis 1064 nm bangos ilgio pluoštą į 35 μ m diametro dėmę. 60 ps trukmės impulso energija buvo 800 μ J ir impulsų pasikartojimo dažnis 250 Hz. Pjaunant 300 μ m storio plokštelę pjūvio plotis gaunamas apie 40 μ m. Apdirbimo metu paviršius pasidengia apnašomis, kurios lengvai pasišalina per 10–15 min., plaunant ultragarsinėje vonelėje.



Pav. 48 Stalelio poslinkio priklausomybė nuo įtampos: 1) Archimedo spiralė; 2) kūginė spiralė; 3) lanksti struktūra.

Pav. 48 pavaizduota išmatuota stalelių poslinkio priklausomybė nuo įtampos tarp struktūros ir padėklo. Maksimalus poslinkis Archimedo spiralės struktūrai gaunamas 40 μm. Ištyrus charakteristikas gautas 40 μm poslinkis, esant 200 V įtampai Archimedo spiralei, o ištyrus dažnines charakteristikas nustatytas struktūros rezonansinis dažnis: 132 Hz – Archimedo spiralei, 252 Hz – kūginei spiralei, ir 400 Hz – lanksčios struktūros. Parodyta, jog lanksčios struktūros gali sėkmingai būti naudojamos nanopozicionavinmo sistemose.

6.2 Paviršiaus šiurkštumas ir abliacijos parametrai

Tiriant metalų abliaciją tyrimai buvo sukoncentruoti ties 3D struktūrų formavimu. Reikiamą geometrijos tikslumą gauname parinkę tinkamus spinduliuotės ir fokusavimo rėžimus, o paviršiaus šiurkštumas priklauso nuo apdirbimo parametrų (pav. 49). Paviršiaus lygumo priklausomybė nuo lazerinio proceso parametrų buvo atlikta Lumera Rapid lazeriu, kurio impulso trukmė lygi 10 ps. Skenuoti 5 sluoksniai 200 mm/s greičiu, poslinkis tarp gretimų linijų 0,002 mm. Keičiamas tik lazerio impulsų pasikartojimo dažnis. Lazeris dirbo pilna galia, kokia gali dirbti, esant tokiam impulsų generavimo dažniui. Todėl keitėsi tiek bendra vidutinė galia, tiek impulso energija. Kaip matyti pav. 49, paviršiaus lygumas labai skiriasi, keičiant vienintelį parametrą – pasikartojimo dažnį. Tiesa, jis takoja kitų parametrų vertes: impulsų perklojimą, impulso energiją. Tad logiška manyti, jog įmanoma kiekvienam dažniui rasti tokius parametrus, kuomet paviršius būtų reikiamo lygumo, o abliacijos sparta maksimali.





Pav. 49 Paviršiaus apdirbimo kokybės priklausomybė nuo lazerio impulsų pasikartojimo dažnio aliuminio bandiniui.

Plokštumos lygumui nuo skenavimo parametrų tirti buvo atlikta eilė eksperimentų, kuomet keičiamas užpildymas, skenavimų skaičius, impulso energija (kartu su generavimo dažniu) bei spinduliuotės šaltinis (pikosekundiniai lazeriai PL10100, 50 kHz, 100 µJ ir 100 kHz, 50 µJ, ir Lumera Staccato, 50 kHz, 100 µJ). Abliacijos parametrai pateikti 7 lentelėje. Skenavimų skaičius parinktas toks, jog impulsų skaičius į ploto vienetą bandinių serijoje išliktų pastovus. Tyrimams naudoti vario ir nikelio bandiniai.

Skirtingiems spinduliuotės šaltiniams skiriasi spindulio parametrai, todėl fokusuojasi į skirtingas dėmes, ir plokštumos parametrai gaunami nevienodi.

Bandinio Nr.	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Užpildymas, mm	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05
Skenavimų skaičius	1	2	5	10	25	4	10	20	40	100
Skenavimo greitis, mm/s	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200

7 lentelė. Skenavimo lazeriu parametrai, siekiant gauti lygesnį paviršių.



Pav. 50 Paviršiaus profiliai, išmatuoti optiniu profilometru: lazeris PL10100, 100 kHz, 5 W: a) bandinys nr.10, b) bandinys nr.12, c) bandinys nr. 14; d) bandinys nr. 14, lazeris Lumera Staccato, 50 kHz 5 W.

Analizuojant profilius (pav. 50), pastebima, jog, retinant užpildymą, paviršiaus šiurkštumas mažėja, bet ryškėja profilis, sąlygotas skenerio mechanikos netikslumo. Retinant dar labiau, pradeda išsiskirti atskiros skenavimo linijos. Naudojant lazerį Lumera Staccato, daugelyje bandinių stebima intensyvesnė abliacija centre, (pav. 50 d)). Tai greičiausiai sąlygota žemesnės pluošto kokybės.

Paviršiaus šiurkštumas R_a randamas, analizuojant profilius programine įranga "Gwyddion". Kadangi galima analizuoti norimus pjūvius bet kuria kryptimi, buvo pasirinkta išskirti šiurkštumą skenavimo ir statmenąja kryptimis. Taip galima įvertinti skenerio įtaką paviršiaus šiurkštumui (pav. 51).



Pav. 51 Paviršiaus šiurkštumo priklausomybė nuo užpildymo tankio, lazeris PL10100, 5W, 50 kHz.

Visais atvejais galima surasti optimalią skenavimo linijų užpildą (atstumą tarp linijų), kada paviršiaus šiurkštumas yra minimalus. Mažiausias paviršiaus nelygumas, kurį pavyko pasiekti, buvo $R_a = 130$ nm.

6.3 3D struktūrų formavimas metale

Įrankinio plieno abliacijos pikosekundinio lazerio impulsais tyrimai buvo vykdomi, bandant pjovimą ir 3D išėmų formavimą. Tyrimams buvo naudojama 1064 nm ir 355 nm bangos ilgių lazerio spinduliuotė. Pluošto skersmuo židinyje buvo 30 µm.

Buvo atlikti bandymai lazeriu išėsdinti įvairios konfigūracijos 3D figūras. Pav. 52 pateiktos nuotraukos piramidės (a) ir hemisferos (b), suformuotų įrankiniame pliene. Piramidė sudaryta iš 12 laiptelių, kiekvienas laiptelis buvo abliuojamas 16 sluoksnių. Žingsnis tarp impulsų 5 μ m x ir y kryptimis. Piramidės pagrindo dydis 1x1 mm². Su 40 μ J impulsais pasiektas piramidės viršūnės gylis yra 54 μ m, panaudojus viso 5 mln. impulsų, kas atitinka 11 μ m³/impulsui vidutinį abliacijos greitį. Kai naudojama impulsų energiją siekė 52 μ J, vidutinis abliacijos greitis išaugo iki 25 μ m³/impulsą.



Pav. 52. 3D struktūros, suformuotos 1064 nm lazeriu įrankiniame pliene abliacijos būdu: a) 12 laiptelių piramidė; b) hemisfera stačiakampėje duobėje.

Piramidės abliavimui buvo pritaikytos dvi strategijos. Pirma, kiekvieno laiptelio visi 16 sluoksnių išimami iš karto, po to pereinama link mažesnių matmenų laiptelio abliacijos. Šiuo atveju, laiptelių briaunos buvo ryškios, su užvartomis į viršų, kurios susidarė, abliuojant mažesnius laiptelius. Kita strategija buvo paremta abliacija visų piramidės laiptelių po vieną sluoksnį. Šis procesas buvo kartojamas 16 kartų, kad gauti reikiamą gylį. Šiuo atveju nesusidaro užvartos laiptelių briaunose, tačiau briaunos yra stipriai užapvalintos. Pirmu būdu sudarytos struktūros tiksliau perteikia norimą formą. Užvartoms pašalinti reikalingas tolesnis apdirbimas.

Vidutinis abliacijos gylis vienam skenavimo sluoksniui, nustatytas iš 400 µm diametro įgilinimų bandymo, buvo panaudotas suprogramuoti įrangą taip, kad padarytų pusę sferos (hemisferą) įgilinime. Naudojant 52 µJ impulsų energiją

ir 100 sluoksnių, buvo išėsdinta forma, parodyta pav. 52 (b). Realus įgilinimo gylis gautas 28 μ m, vietoje planuotų 100 μ m, todėl pussferė yra suplota. Mažesniam nei apskaičiuotas įgilinimo gyliui įtakos turėjo pakeistas spindulio perstūmimo būdas. Vietoje skenavimo pastoviu 2 mm/s greičiu, buvo naudojamas žingsnis 5x5 μ m². Visai formai išėsdinti panaudota beveik 1 mln. impulsų.

6.4 Nitinolio apdirbimas lazeriu

Nikelio ir titano lydinys, nitinolis, pasižymi unikaliomis savybėmis, kaip superelastiškumas ir formos atmintis. Chemiškai neutralus lydinys plačiai taikomas medicininių įrankių gamyboje. Mikromanipuliatorių arba stentų gamyboje mechaniniai apdirbimo metodai negali būti pritaikomi, tuo tarpu trumpų impulsų lazeriai turi perspektyvų nitinolio apdirbime dėl mažo terminio poveikio. Ėsdindami nitinolį su fs-lazeriais pasiekia 0,2 μ m vidutinį paviršiaus šiurkštumą, nuosėdų sluoksnis susidaro iki 7 μ m, užgrūdinta zona iki 70 μ m [71]. Tam buvo naudojami 150 fs trukmės 0,8 mJ energijos impulsai, apsaugai nuo oksidacijos buvo pučiamos N₂ dujos. Geresni rezultatai pasiekti su mažesne impulsų energija.

Šiame darbe su pikosekundinės trukmės impulsais (60 ps) buvo formuojamos išėmos su laiptuota struktūra, pavaizduota pav. 53 (a). Tyrimams buvo naudojama 1064 nm lazerio spinduliuotė, valdoma galvanoskeneriu. Sufokusuoto pluošto dėmė buvo 35 µm.



Pav. 53 Išėmos, formuojamos Nitinolio plokštelėje. a) laiptuotų išėmų profiliai; b) išėmos su nuožulniais laiptais nuotrauka.

Abiejų tipų laiptuotos išėmos buvo formuojamos nitinolio ir, palyginimui, nerūdijančio plieno plokštelėse. Pav. 53 (b) pavaizduota viena išėmų, išėsdintų lazeriu nitinolyje. Su 44 μ J energijos impulsais (4,5 J/cm²) pasiektas 27.5 μ m³/impulsą vidutinis abliacijos greitis. 2,5x1,25 mm² dydžio išėma buvo abliuojama giliausioje vietoje 900 sluoksnių. Pasiektas gylis buvo 45 μ m. Viso išėmai išėsdinti buvo panaudota 9,8 mln. impulsų (~ 11 val., dirbant su 250 Hz lazeriu). Realiam taikymui reikia išėsdinti 1 mm³ per <15 s. Pagal nustatytą vidutinė galia siektų 110 W. Efektyvumui padidinti reikalinga ieškoti kombinuoto lazerinio apdirbimo būdų, naudojant didelės energijos impulsus grubiam apdirbimui ir mažos energijos impulsus šilumos poveikio zonai po to sumažinti (pašalinti).

Iš pirmo tipo laiptuotų išėmų tyrimo rezultatų buvo nustatytas abliacijos gylio vienam impulsui kitimas, priklausomai nuo išėmos gylio (pav. 54). Tokio tipo abliacijos greičio mažėjimas buvo stebimas, gręžiant perkusijos būdu skyles metaluose [65]. Jis siejamas su abliacijos produktų slopinančiu poveikiu lazerio spinduliuotei. Tikriausiai, dujinio ar smulkių dalelių pavidalų abliacijos produktai sudaro debesėlį virš bandinio ir slopina lazerio energiją. Darbo zonos nupūtimas turėtų sumažinti abliacijos greičio kritimą su gyliu.



Pav. 54. Nitinolio abliacijos gylio per vieną impulsą priklausomybė nuo išėmos gylio.

Galvanoskenerio panaudojimas žymiai pagerina abliuoto paviršiaus kokybę (pav. 55). Žingsnis tarp impulsų 0,5 µm x ir y kryptimis (impulsų persiklojimas 86%). Paviršiaus, gauto vienodomis sąlygomis, kokybė nitinolyje yra geriausia. Nerūdijančiame pliene stebimi bangavimai, susidarę iš lydalo.



Pav. 55. 1064 nm lazeriu abliuotos laiptuotos išėmos dugnas. 4,5 J/cm²; a) Nitinolis; b) nerūdijantis plienas.

Nitinolio viela yra pagrindinis metalas kateterių gamyboje. Norint suteikti medicininiam įrankiui papildomo lankstumo, vielos diametras formuojamas pagal tam tikrą profilį. Formavimui buvo išbandytas pikosekundinis lazeris. Nitinolio vielos diametro formavimas lazeriu buvo vykdomas, sukant vielą ir pagal užduotą algoritmą stumdant lazerio spindulį išilgai vielos. Lazerio pluoštas buvo fokusuojamas į vielos centrą. Sukant vielą 3-4 Hz dažniu, lazerio impulsai garino metalą visu diametru. Tokio apdirbimo pavyzdys yra pateiktas pav. 56.



Pav. 56 Viela iš nitinolio, nutekinta lazerio spinduliu.

6.5 Stentų pjovimas didelio impulsų pasikartojimo dažnio pikosekundiniu lazeriu

Bandymai "Laser Zentrum Hannover" tyrimų centre buvo atlikti su pikosekundiniu lazeriu PL10100, pjaunant stentus iš nitinolio (50% nikelio ir 50% titano) lydinio. Tikimasi, naudojant itin didelio pasikartojimo dažnio impulsus, padidinti apdirbimo spartą ir pagerinti apdirbimo tikslumą, pjaunant mažo diametro stentus.



Pav. 57 Stento pjovimo principinė schema.

Bandymui naudoti: PL10100 lazeris (Ekspla), Laserturn 5 pozicionavimo sistema (Aerotech), fiksuoto 3x didinimo teleskopas (Thorlabs), dubletinis f = 40mm židinio nuotolio fokusuojantis lęšis (Linos). CAD brėžinio konvertavimui į G-kodą naudota specializuota "Cagila" programinė įranga. Eksperimento schema pateikta pav. 57.



Pav. 58 Pjovimo režimų atsikartojamumo testas (4 W, 100 kHz, skenuota du kartus 4 mm/s greičiu).

Pjovimo režimams parinkti buvo naudotas ištisinis pjūvis su šalia išpjautu kvadratėliu (pav. 58). Eksperimentams naudotas nitinolio vamzdelis, kurio išorinis diametras 1.55 mm, sienelės storis 100 µm. Terminio poveikio zona buvo stebima vizualiai, pagal paviršiaus spalvos pokytį ir bandinio deformaciją. Priimtinas režimas laikomas tas, kuomet bandinys nesideformuoja.

Naudojant santykinai didelę (iki 5 W) vidutinę lazerio galią, didelė problema tampa šilumos nuvedimas nuo ruošinio. Paprastai tam naudojamas vanduo, tekantis išilgai vamzdelio. Šiuo atveju to nebuvo galima panaudoti, nes pozicionavimo sistema nebuvo tinkamai parengta ir tam nepritaikyta laboratorija. Šilumos nuvedimui pagerinti buvo naudotas suspaustas oras. Jis taip pat padeda pašalinti medžiagos garus ir daleles iš pjūvio zonos. Didelė problema iškilo kaip nuvesti šilumą nuo priešingos vamzdelio pusės. Spinduliuotei ekranuoti vamzdelio viduje ir šilumai nuvesti buvo naudotas strypelio formos aliuminio oksido keramikos įdėklas. Patalpinamas vamzdelio viduje jis ekranuoja spinduliuotę ir pagerina šilumos nuvedimą. Bet jo efektyvumas gana ribotas dėl riboto atsparumo lazerio spinduliuotei.

Atliekant pjovimo testus, optimalus efektyvus pjovimo greitis pasiektas 2 mm/s (du pjūviai 4 mm/s greičiu). Maksimali priimtina naudoti galia buvo 4 W, ribojama šilumos nuvedimo. Pjūvio plotis siekė 9 μm.



Pav. 59 Stentas, išpjautas esant 3 W galiai, 100 kHz, 0,2 mm/s efektyviuoju greičiu (4 skenavimai po 0,8 mm/s).

Atrinkus geriausius rėžimus, buvo bandoma pjauti stentą pagal pateiktą brėžinį. Dėl sudėtingos konfigūracijos ir santykinai mažo pjūvio pločio ganėtinai sunku pašalinti išpjautas detales. Tai galima išspręsti padarant papildomų pjūvių detalėms susmulkinti, tačiau dėl to krenta apdirbimo sparta. Be to, smulkėjant detalėms ženkliai pablogėja šilumos nuvedimas nuo detalės, tad galią tenka mažinti iki 3 W (pav. 59). Todėl, pjaunant stento pavyzdį nepavyko pasiekti 2 mm/s pjovimo greičio, gauto atliekant testus.

Esant didesnei lazerio galiai, deformuojamos smulkios dalys, kurios kartais net visiškai nudega. Kadangi išpjautos dalys dėl siauro pjūvio pločio sunkiai pašalinamos, negalima tiksliai parinkti būtino skenavimų skaičiaus. Pav. 59 pavaizduotas bandinys išlaiko visus paviršiaus švarumo, lankstumo bei stiprumo reikalavimus, bet pramoniniam taikymui per maža pjovimo sparta. Galutiniam medicininiam taikymui užvartos ir paviršiaus nelygumai šalinami elektropoliravimo proceso metu.

6.6 Išvados

- Pikosekundiniai lazeriai buvo panaudoti, išpjaunant elektrostatinių mikropozicionierių struktūras iš silicio ir formuojant 3D išėmas įrankiniame pliene ir nitinolyje;
- 2. Skirtingų formų spiralės kūginės ir Archimedo formos, bei lanksčios struktūros, buvo išpjautos iš silicio plokštelės naudojant pikosekundinį lazerį. Ištyrus charakteristikas gautas 40 µm poslinkis esant 200V itampai archimedo spiralei, o ištyrus dažnines charakteristikas rastas struktūros rezonansinis dažnis: 132 Hz Archimedo spiralei, 252 Hz kūginei spiralei, and 400 Hz lanksčios struktūros. Parodyta, jog lanksčios struktūros gali sėkmingai būti naudojamos nanopozicionavimo sistemose.
- Lazeriu apdirbtų paviršių kokybė priklauso nuo proceso parametrų ir įrankiniame pliene pasiektas minimalus Ra= 130 nm šiurkštumas;

 Šilumos nuvedimas nuo ruošinio lazerinio stentų pjovimo iš nitinolio metu riboja galimą panaudoti lazerio vidutinę galią ir tuo pačiu pasiekiamą efektyvųjį pjovimo greitį.

Šio skyriaus rezultatai yra publikuoti moksliniame straipsnyje [A7] ir pristatyti mokslinėje konferencijoje [P13], bei pateikti užsakomųjų mokslinių tyrimų ataskaitose.

7 Metalų nanodalelių generavimas skysčiuose pikosekundiniais lazeriais

7.1 Nanodalelių generavimas pikosekundiniais impulsais

Nanodalelių generavimo bandymai atlikti skystoje terpėje. Bandinys buvo panardinamas į kiuvetę, su reikiamu kiekiu skysčio. Lazerio pluoštas fokusuojamas bandinio paviršiuje. Bandymai parodė, jog, abliuojant metalus tiesiog panardintus skystyje ir fokusuojant į bandinio paviršių, gaunami rezultatai yra gana sunkiai atkartojami, kadangi spinduliuotės sąveiką stipriai įtakoja atsirandantys garų burbuliukai ir terminių efektų skystyje sukelti pluošto iškraipymai.

Abliacijos atkartojamumui tirti buvo skenuojamos tiesios linijos, keičiant fokusuojančio objektyvo židinio padėtį bandinio paviršiaus atžvilgiu. Spinduliuotės parametrai: 5,5 W, 1064 nm, 10 ps, skenavimo greitis 2 mm/s, linija kartojama 20 kartų, fokusuojama 50 mm židinio nuotolio lęšiu. Visi eksperimentai atlikti maksimaliu intensyvumu, nes šio darbo tikslas buvo ištirti maksimalią nanodalelių generavimo spartą.



Pav. 60. Linijos, skenuotos sidabro paviršiuje: a) ir b) nemaišomame skystyje, c) maišomame skystyje.

Pav. 60 (a, b) pavaizduotos linijos, išabliuotos sidabro paviršiuje nejudančiame skystyje – dejonizuotame vandenyje. Matyti, jog abliacijos intensyvumas nevienodas, kai kuriose vietose medžiaga gana silpnai pažeidžiama. Linijos geometrija iškraipyta, tad gali būti sunku pasiekti pastovius parametrus, skenuojant didelę plokštumą. Proceso metu atsiradę burbuliukai ekranuoja spinduliuotę ir ji nebepaveikia bandinio paviršiaus.

Siekiant sumažinti pašalinius efektus, buvo sugalvota tirpalą maišyti. Tam sukonstruota speciali kiuvetė (pav. 61), kurioje tirpalas maišomas magnetine maišykle ir srautas nukreipiamas virš bandinio paviršiaus. Taip pašalinamas įkaitęs tirpalas ir šalin nunešami susidarę burbuliukai, kurie sulaikomi specialiai tam numatytoje ertmėje. Kiuvetė, pilna skysčio, uždengiama taip, kad tarp dangtelio ir skysčio nebūtų tarpo. Taip sudaromas stabilus, nebanguojantis paviršius. Gautos linijos gana gerai atsikartoja (pav. 60 (c)).





Pav. 62 pavaizduotas linijų plotis priklausomai nuo lęšio židinio nuotolio padėties bandinio atžvilgiu. Atsikartojamumui patikrinti, eksperimentai pakartoti kelis kartus. Spinduliuotės intensyvumo pakanka savifokusavimui ir plazmos generavimui skystyje stebėti tiek maišomoje, tiek nejudamoje terpėje. Be to tai lemia didelius energijos nuostolius ir yra priežastis, dėl kurios linijos siaurėja, tolinant fokusą nuo bandinio paviršiaus. Nuostoliams sumažinti reikia parinkti kaip galima mažesnį skysčio sluoksnį tarp dangtelio ir bandinio. Bet, esant per mažam storiui, optiškai pažeidžiamas dangtelio stiklas ir spinduliuotė išsklaidoma. Tad turi būti parenkamas optimalus gylis.

Atlikus testus su linijomis, parinktas tam tikras parametrų rinkinys (galia, pasikartojimo dažnis, židinio nuotolio pozicija), su kuriuo buvo testuojama abliacijos sparta. Testavimo trukmė 30 s, o skenavimo trajektorija pasirinkta persiklojanti spiralė, kurioje išlaikomas pastovus tangentinis greitis. Tai būtina, siekiant išvengti sistemos greitėjimų ir stabdymų – kintančio skenavimo

greičio, dėl kurio kinta abliacijos sparta ir gali kisti generuojamų nanodalelių dydžių skirstinys.



Pav. 62 Atsikartojamumo testas: linijų pločių priklausomybė nuo židinio padėties.



Pav. 63 Sidabro nanodalelių generavimo sparta, kaip funkcija nuo židinio padėties.

Kadangi generuojant sidabro nanodaleles nepastebėta jog abliuota medžiaga eksperimento metu aglomeruotusi, iškristų nuosėdomis ar adsorbuotusi ant kitų paviršių, padarėme prielaidą, jog visa išabliuota medžiaga virsta nanodalelėmis ir sudaro koloidinį nanodalelių tirpalą vandenyje. Tuomet sugeneruotų nanodalelių kiekį galime įvertinti, įvertinę bandinio masės pokytį. Bandinys prieš apdirbant ir atlikus lazerinę abliaciją sveriamas tiksliomis svarstyklėmis, 1 μg tikslumu. Įvertinus bandinio masės pokytį ir žinant apdirbimo trukmę, įvertinama abliacijos sparta.

Pav. 63 pavaizduota abliacijos spartos priklausomybė nuo židinio padėties. Naudojant skirtingas impulsų energijas (kartu ir skirtingais pasikartojimo dažniais) Abliacijos spartos maksimumas stebimas skirtingose židinio padėtyse. Manoma, jog tai sukelia netiesiniai optiniai ir terminiai reiškiniai skystoje terpėje, sąlygojantys spindulio savifokusavimą ir energijos nuostolius, ir priklausantys nuo spinduliuotės intensyvumo. Didžiausia abliacijos sparta sidabrui gauta 8.6 μg/s, esant 50 kHz impulsų generavimo dažniui ir 110 μJ impulso energijai, o esant 100 kHz impulsų generavimo dažniui ir 60 μJ impulso energijai nanodalelių generavimo sparta pasiekta 6,8 μg/s.

Gautieji koloidiniai tirpalai stabilūs išlieka bent kelis mėnesius. Ilgesniu laikotarpiu pastebima jog dalis nanodalelių iškrinta nuosėdomis ar nusėda ant paviršių.

Gautos nanodalelės analizuotos skenuojančiu elektroniniu mikroskopu. Ruošiant bandinius, nedidelis kiekis tirpalo užlašinamas ant itin švariai nuvalyto stiklinio padėklo ir išdžiovinamas švarioje patalpoje, apsaugant nuo dulkių. Išgaravus tirpikliui (vandeniui) nanodalelės lieka prikibusios ant paviršiaus. Siekiant pagerinti elektrinio krūvio nuvedimą ir gauti maksimalią raišką, bandinys dengiamas itin plonu aukso sluoksniu, prieš tai jo paviršių sujungiant su laikiklio korpusu elektrai laidžia lipnia plėvele. Taip lieka ant paviršiaus nusėdusios nanodalelės, kurios stebimos elektroniniu mikroskopu. Kadangi skiriamoji geba yra apie 20 nm, informacijos apie smulkesnių dalelių egzistavimą negaunama. Nuotraukos daromos įvairiais režimais, parenkant vietas, kur dalelių tankis didesnis. Dydžių skirstiniai gaunami, matuojant kiekvienos dalelės dydį atskirai, iš 100 – 200 dalelių rinkinio.

Gauti rezultatai rodo, jog dauguma gautų dalelių patenka į 30 – 70 nm dydžių intervalą (pav. 64). Dažniausiai yra stebima ir keletas didesnių nanodalelių, kurių diametras gali siekti ir kelis šimtus nanometrų.



Pav. 64 Sidabro nanodalelių TEM nuotrauka ir dydžių skirstinys.

Generuojant aukso nanodaleles n-heksane, reikalingas stabilizuojantis priedas. N-heksanas yra organinis junginys nepasižymintis dipoliškumu, todėl neapsaugo įelektrintų nanodalelių nuo aglomeracijos.

Siekiant stabilizuoti aukso nanodalelių koloidinį tirpalą, buvo naudojamas stabilizatorius dodekantiolis. Eksperimento metu siekta nustatyti mažiausią dodekantiolio kiekį, kuriame tirpalas išlieka stabilus.

Naudotas 10 ps impulso trukmės, 1064 nm bangos ilgio lazerinės spinduliuotės šaltinis (PL10100), generuojantis impulsus 50 kHz dažniu. Spinduliuotė fokusuojama 50 mm židinio nuotolio lęšiu. Eksperimentas vykdytas analogiškai kaip ir sintetinant sidabro nanodaleles. Skenuota Archimedo spiralės pavidalo trajektorija 16 mm/s greičiu.

8 lentelė. Koloidinio aukso nanodalelių tirpalo sintetinimas lazerinės abliacijos metodu.

Nr	Dodekantiolio koncentracija,	Išgarintas medžiagos	Abliacijos sparta,
INI.	mmol/l	kiekis, mg	μg/s
1	8	0,905	3,7
2	6	0,833	3,4
3	4	1,43	5,9
4	3	0,995	4,1
5	2	0,451	1,8

8 lentelėje pateikta aukso abliacijos sparta. Kadangi n-heksanas pasižymi žemesne nei vandens virimo temperatūra (tuo pačiu mažesnis ir pusiausvyrasis garų slėgis), proceso metu susidaro daug daugiau burbuliukų, nei dirbant su vandeniu, ir jie sunkiau pasišalina iš proceso zonos. Todėl kartais aukso plokštelė yra ekranuojama ir abliacija nevyksta. Tai lemia gana didelę abliacijos spartos variaciją. Visi pagaminti koloidiniai tirpalai stabilūs išliko ilgiau nei savaitę.

7.2 Išvados

- Generuojant metalų nanodaleles skystyje su didelio impulsų pasikartojimo dažnio (50-100 kHz) pikosekundiniais lazeriais, kai vidutinė spinduliuotės galia siekia 5 W, pasireiškia terminiai efektai terpėje ir pradeda formuotis skysčio garų burbuliukai. Skysčio maišymas sumažina terminių efektų sukeltus pluošto iškraipymus bei nuneša susiformavusius burbulus nuo medžiagos paviršiaus abliacijos vietoje, tai padidina ir stabilizuoja nanodalelių generavimo spartą.
- 2. Pikosekundiniu lazeriu galima efektyviai generuoti siauro dydžių skirstinio nanodaleles skysčiuose. Sidabro nanodalelių generavimo vandenyje sparta pasiekta 8,6 µg/s, esant 5,5 W vidutinei lazerio spinduliuotės galiai ir 50 kHz impulsų pasikartojimo dažniui. Aukso nanodalelės buvo generuojamos 5,9 µg/s sparta n-heksano terpėje.
- Lazerinės abliacijos metodu pagamintos nanodalelės išlieka stabilios ilgą laiką. Dalelėms, gaminamoms nepolinių molekulių skysčiuose būtina naudoti stabilizatorius. Aukso dalelėms stabilizuoti n-heksano terpėje naudotas dodekantiolis.

Šio skyriaus rezultatai yra publikuoti moksliniuose straipsniuose [A2, A3] ir pristatyti mokslinėse konferencijose [P2, P8, P22].

8 Disertacinio darbo pagrindiniai rezultatai ir išvados

- Medžiagą paveikus keliais lazerio impulsais, abliacijos slenkstis mažėja, nes kaupiasi ikiabliaciniai defektai. Akumuliaciniai efektai stipriau pasireiškia pikosekundiniams nei nanosekundiniams impulsams, Tai gali būti sąlygota stipresnių smūginių bangų, sukeltų greito energijos įvedimo (sugerties) trumpesniems impulsams;
- 2. Tūrinis abliacijos našumas (mm³/s) netiesiškai priklauso nuo lazerio impulso energijos. Sukurtas modelis, kuris leidžia nustatyti optimalias lazerio pluošto fokusavimo sąlygas, siekiant maksimalaus medžiagos išgarinimo esant fiksuotai lazerio impulso energijai. Maksimalus lazerinės abliacijos našumas pasiekiamas, kai energijos tankis Gauso pluošto centre 7,4 karto viršija medžiagos abliacijos slenkstį;
- Optimalios fokusavimo sąlygos neleidžia pasiekti aukšto lazerinio apdirbimo tikslumo (dėl didelio pluošto sąsmaukos diametro), todėl, efektyviam lazerio energijos naudojimui ir našiam apdirbimui būtina lanksčiai valdyti proceso parametrus, suderinant grubų bet našų ir tikslų bet lėtą apdirbimus;
- 4. Eksperimentiškai nustatyta, kad energetinis lazerinės abliacijos našumas (μm³/mJ) didelių impulso energijų srityje yra ribojamas lazeriu sukeltos plazmos, kuri ekranuoja bandinį nuo įvedamos lazerio energijos. Optimalios sąlygos priklauso nuo bandinio medžiagos parametrų ir sugertos lazerio energijos dalies. Lazerio impulso energijos didinimas nėra efektyvus būdas abliacijos našumui pakelti. Lazerio pluošto padalinimas ir lygiagretus apdirbimas gali būti pritaikyti efektyviam didelės impulso energijos lazerių panaudojimui mikroapdirbime.
- 5. Surasti empiriniai sąryšiai tarp technologinių parametrų ir silicio lazerinio apdirbimo našumo gręžimui impulsų seka ir pjaunant kontūru;

- 6. Sąveika su lazerio UV spinduliuote ir lazeriu generuojama plazma, ore pjaunant silici, sukelia jame termo-chemines reakcijas. Temperatūrų gradientas sąlygoja absorbuotų atomų difuziją į silicio tūrį, dėl to silicis yra legiruojamas anglimi iki 5 μm gylyje nuo lazeriu pjauto paviršiaus. Susidarę silicio karbido fazės intarpai gali būti priežastimi dėl pakitusios pjovimo kokybės silicio gylyje. Inertinė azoto aplinka gali apsaugoti nuo silicio paviršiaus karbonizavimosi.
- Pikosekundiniai lazeriai buvo panaudoti, išpjaunant elektrostatinių mikropozicionierių struktūras iš silicio ir formuojant 3D išėmas įrankiniame pliene ir Nitinolyje;
- Lazeriu apdirbtų paviršių kokybė priklauso nuo proceso parametrų ir įrankiniame pliene pasiektas minimalus Ra= 130 nm šiurkštumas;
- Šilumos nuvedimas nuo ruošinio lazerinio stentų pjovimo iš nitinolio metu riboja lazerio vidutinę galią ir tuo pačiu pasiekiamą efektyvųjį pjovimo greitį.
- 10. Pikosekundiniu lazeriu galima efektyviai generuoti siauro dydžių skirstinio nanodaleles skysčiuose. Sidabro nanodalelių generavimo vandenyje sparta pasiekta 8,6 μg/s, esant 5,5 W vidutinei lazerio spinduliuotės galiai ir 50 kHz impulsų pasikartojimo dažniui. Aukso nanodalelės buvo generuojamos 5,9 μg/s sparta n-heksano terpėje. Lazerinės abliacijos metodu pagamintos nanodalelės išlieka stabilios ilgą laiką.

9 Pilnas mokslinių publikacijų sąrašas

Moksliniai straipsniai periodiniuose ISI WEB of Science leidiniuose

- A1. G. Račiukaitis, M. Brikas, P. Gečys, B. Voisiat, M. Gedvilas, Use of High Repetition Rate and High Power Lasers in Microfabrication: How to Keep the Efficiency High?, Journal of Laser Micro/Nanoengineering, 4(3), 186-191 (2009).
- A2. M. Brikas, S. Barcikowski, B. Chichkov, G. Račiukaitis, *Production of nanoparticles with high repetition rate picosecond laser*, Journal of Laser Micro/ Nanoengineering, 2 (3), 230-233 (2007).
- A3. S. Barcikowski, A. Menendez-Manjon, B. Chichkov, M. Brikas, G. Račiukaitis, *Generation of nanoparticle colloids by picosecond and femtosecond laser ablation in liquid flow*, Applied Physical Letters, 91, 083113 (2007).
- A4. G. Račiukaitis, M. Brikas, M. Gedvilas, T. Rakickas, *Patterning of Indium-Tin Oxide on Glass with Picosecond Lasers*, Applied Surface Science, 253, 6570-6574 (2007).
- A5. G.Račiukaitis, **M.Brikas**, M.Gedvilas, G.Darčianovas, *Patterning of ITO layer on glass with high repetition rate picosecond lasers*, Journal of Laser Micro/ Nanoengineering, **2**, 1, 1-6 (2007).
- A6. G. Račiukaitis, M. Brikas, V. Kazlauskienė, J. Miškinis, *Doping of silicon with carbon during laser ablation process*, Applied Physics A. Materials Science & Processing, 85, 4, 445-450 (2006).
- A7. V. Lendraitis, M. Brikas, V.Snitka, V. Mizarienė, G. Raciukaitis, Fabrication of Actuator for nanopositioning using Laser micromachining, Microelectronic Engineering (Elsevier), 83, 1212-1215 (2006).

Moksliniai straipsniai periodiniuose ISI WEB of Science Proceedings

leidiniuose

- A8. G. Raciukaitis, M. Brikas, P. Gecys, M. Gedvilas, Accumulation effects in laser ablation of metals with high-repetition rate lasers, Proc. SPIE, 7005, 70052L (2008).
- A9. G. Račiukaitis, M. Brikas, G. Darčianovas, D. Ruthe, K. Zimmer, Laser structuring of conducting films on transparent substrates, Proc. SPIE 6732, 67320C (2007).
- A10. G. Račiukaitis, **M. Brikas**, M. Gedvilas, G. Darčianovas, *Patterning of ITO with Picosecond Lasers*, Proc. SPIE, **6596**, 65960M (2007).
- A11. G Račiukaitis, M Brikas, V Kazlauskienė, J Miškinis, Doping of silicon by carbon during laser ablation process, Journal of Physics: Conference Series, 59, 150-154 (2007).

A12. G.Račiukaitis, **M.Brikas**, Micro-machining of silicon and glass materials with picosecond lasers, Proc. SPIE, Vol. **5662**, 717-721 (2004).

Kituose periodiniuose mokslo leidiniuose

- A13. M. Grishin, S. Jacinavičius, G. Andriukaitis, M. Brikas, G. Račiukaitis, *High power and repetition-rate lasers for microfabrication*, Acta Universitatis Lappeenrantaensis, 273, 227-238 (2007) ISBN 978-952-214-412-6, ISSN 1456-4491.
- A14. G. Račiukaitis, M. Brikas, G. Darčianovas, Processing of thin-film materials for OLED and RFID with picosecond lasers, Acta Universitatis Lappeenrantaensis, 273, 251-261 (2007) ISBN 978-952-214-412-6, ISSN 1456-4491.
- A15. M. Brikas, G. Račiukaitis, M. Gedvilas, Accumulation effects during processing of metals and silicon with high repetition-rate lasers, Acta Universitatis Lappeenrantaensis, 273, 645-656 (2007) ISBN 978-952-214-412-6, ISSN 1456-4491.

Pranešimai tarptautinėse mokslinėse konferencijose

- P1. G. Račiukaitis, P. Gečys, M. Gedvilas, M. Brikas, B. Voisiat, Ultrashort-pulse lasers in selective ablation of thin films for solar cells and other technical applications, The 3rd international conference "Radiation Interaction With Material And Its Use In Technologies", Kaunas, Lithuania, September 20-23, 2010 (invited).
- P2. M. Brikas, G. Račiukaitis, S. Barcikowski, B. Chichkov, *Generation of nanoparticle colloids by picosecond laser ablation*, International Baltic Sea Region Conference "Functional Materials and Nanotechnologies", FM&NT-2009, Riga, March 31-April 3, 2009.(poster).
- P3. G. Raciukaitis, M. Brikas, M. Gedvilas, *Efficiency aspects in processing of metals with high-repetition-rate ultra-short-pulse lasers*, International Congress on Applications of Lasers & Electro- Optics, ICALEO 2008, Temecula, California, USA, October 20- 24, 2008. LIA Pub#: 611, vol. 101. ISBN #978-0-912035-12-3.
- P4. M. Grishin, S. Jacinavicius, G. Andriukaitis, M. Brikas, G. Raciukaitis, Short-pulse lasers with the high power and repetition rate for microfabrication, International Congress on Applications of Lasers & Electro- Optics, ICALEO 2008, Temecula, California, USA, October 20- 24, 2008. LIA Pub#: 611, vol. 101. ISBN #978-0-912035-12-3.
- P5. G. Račiukaitis, M. Brikas, P. Gečys, B. Voisiat, M. Gedvilas, Use of High Repetition Rate and High Power Lasers in Microfabrication: How to Keep the Efficiency High?, 9th International Symposium on Laser Precision Microfabrication, LPM 2008, Quebec City, Canada, 16-20 June 2008.
- P6. G. Raciukaitis, M. Brikas, P. Gecys, M. Gedvilas, Accumulation effects in laser ablation of metals with high-repetition rate lasers, SPIE Conference on High-Power Laser Ablation, HPLA 2008, Taos, New Mexico, USA, 20 - 24 April 2008.
- P7. G. Račiukaitis, M. Brikas, G. Darčianovas, D. Ruthe, K. Zimmer, *Laser structuring of conducting films on transparent substrates*, ICONO/LAT 2007, Minsk, May 28-June 1, 2007.
- P8. M. Brikas, S. Barcikowski, B. Chichkov, G. Račiukaitis, *Production of nanoparticles with high repetition rate picosecond laser*, The International Symposium on Laser Precision Microfabrication, LPM 2007, Vienna, Austria, 24-28 April 2007.
- P9. G.Raciukaitis, **M.Brikas**, M.Gedvilas, G.Darcianovas, *Patterning of ITO* on glass picosecond lasers for OLED's, International Congress on Applications of Lasers & Electro- Optics, ICALEO 2006, Scottsdale, USA, October 30- November 2, 2006.
- P10. G. Račiukaitis, M. Brikas, M. Gedvilas, T. Rakickas, Patterning of Indium-Tin Oxide on Glass with Picosecond Lasers, 5th International Conference on Photo-Excited Processes and Applications, Charlottesville, Virginia USA, 3-7 September 2006. (oral presentation).
- P11. G. Račiukaitis, M. Brikas, M. Gedvilas, G. Darčianovas, Patterning of ITO with Picosecond Lasers, International Conference "Advanced Optical Materials and Devices" (AOMD-5), Vilnius, 27-30 August, 2006. (oral presentation).
- P12. G.Račiukaitis, M.Brikas, M.Gedvilas, G.Darčianovas, Structuring of ITO layer on glass with high repetition rate picosecond lasers, The 4th International Congress on Laser Advanced Materials Processing (LAMP 2006), Kyoto, Japan, 2006. (oral presentation).
- P13. V. Lendraitis, M. Brikas, V. Mizarienė, G. Seniunas, Fabrication of Actuator for nanopositioning using Laser micro-machining, The International Conference on Micro- and Nano-Engineering (MNE 2005), Vienna, Austria, September 19-22 2005, poster presentation.
- P14. G Račiukaitis, M Brikas, V Kazlauskienė and J Miškinis, *Doping of silicon by carbon during laser ablation process*, The 8th International Conference on Laser Ablation (COLA'05), Banff, Canada, September 11-16, 2005, poster presentation.
- P15. G.Raciukaitis, M.Brikas, V.Kazlauskiene, J.Miskinis, *Photo-chemical reactions at silicon cutting by short-pulse lasers*, Third International WLT-conference on Lasers in Manufacturing 2005 (LIM2005), Munich, June 13-16, 2005, Proceedings, ed. E. Beyer, F. Dausinger, A. Ostendorf, A. Otto, AT-Fachverlag GmbH, Stuttgart, 2005, pp. 575-580. (ISBN 3-00-016402-2), oral presentation
- P16. G, Račiukaitis, V. Kazlauskienė, J.Miškinis, M. Brikas, Carbonization of silicon surface cut by ps-laser in air, Proceedings of LPM2005 The Sixth International Symposium on Laser Precision Microfabrication, April 4-8, 2005, Williamsburg, Virginia, USA, pp. 23-28. (oral presentation).

- P17. G.Račiukaitis, **M.Brikas**, *Micro-machining of metals and non-metal materials with picosecond lasers*, 5th international symposium on Laser Precision Microfabrication, LPM2004, Nara, Japan, May 11-14, 2004.
- P18. G.Račiukaitis, S.Jacinavičius, **M.Brikas**, S.Balickas, *Picosecond lasers* in micromachining, International Congress on Applications of Lasers & Electro- Optics, ICALEO 2003, Jacksonville, USA, October 13-16, 2003, oral presentation.

Pranešimai kitose mokslinėse konferencijose ir mokyklose

- P19. M. Grishin, S. Jacinavičius, G. Andriukaitis, M. Brikas, G. Račiukaitis, *High power and repetition-rate lasers for microfabrication*, The 11th Nordic Conference in Laser Materials Processing, NOLAMP 11, Lappeenranta, Finland, August 20-22, 2007.
- P20. G. Račiukaitis, M. Brikas, G. Darčianovas, Processing of thin-film materials for OLED and RFID with picosecond lasers, The 11th Nordic Conference in Laser Materials Processing, NOLAMP 11, Lappeenranta, Finland, August 20-22, 2007.
- P21. M. Brikas, G. Račiukaitis, M. Gedvilas, Accumulation effects during processing of metals and silicon with repetition-rate lasers, The 11th Nordic Conference in Laser Materials Processing, NOLAMP 11, Lappeenranta, Finland, August 20-22, 2007.
- P22. M. Brikas, S. Barchikowski, B. Chichkov, G. Raciukaitis, Production of nanoparticles with high repetition rate picosecond laser, NATO-Advanced Study Institute summer school, Functionalized nanoscale materials, devices, and systems for chem.-bio sensors, photonics, and energy generation and storage, Sinaia, Romania, June 4-15, 2007.
- P23. M. Gedvilas, G. Račiukaitis, M. Brikas, G. Darčianovas, *Structuring of ITO layer on glass with high repetition rate picosecond lasers*, Short course "Advanced laser processing in Photonics: State of the Art and Prospects" 26-27 October 2006, Heraklion, Crete, Greece (poster presentation).

Pranešimai nacionalinėse mokslinėse konferencijose

- P24. G. Račiukaitis, M. Brikas, P. Gečys, M. Gedvilas, Laidininkų Formavimas Lazeriais Plonasluoksnės Elektronikos Prietaisams/Laser Structuring of Electro-Conducting Layers for Thin-Film Electronic Devices, 38-oji Lietuvos nac. fizikos konf., Vilnius, 2009 m. birželio 8-10 d.
- P25. G. Račiukaitis, M. Brikas, G. Darčianovas, Akumuliaciniai efektai, apdirbant metalus didelio impulsų pasikartojimo lazeriais / Accumuliation effects by processing of metals with high-repetition-rate lasers, 37-oji Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija, Vilnius, 2007, birželio mėn. 11-13 d.

- P26. G. Račiukaitis, K. Regelskis, M. Brikas, M. Gedvilas and E. Stankevičius, *Interaction of short-pulse-lasers radiation with material as a processing method in microscale*, Tarptautinė konferencija "Spinduliuotės sąveika su medžiaga ir jos naudojimas technologijoje 2006", Kaunas, 2006 m. rugsėjo 28-30. (oral presentation).
- P27. M. Brikas, G. Darčianovas, *Influence of accumulation effects on laser ablation threshold in metals and silicon*, Tarptautinė konferencija "Spinduliuotės sąveika su medžiaga ir jos naudojimas technologijoje 2006", Kaunas, 2006 m. rugsėjo 28-30. (poster presentation).
- P28. M.Gedvilas, M.Brikas, Lazerinės abliacijos skaitmeninis modeliavimas, Lietuvos IX-oji jaunųjų mokslininkų konferencija "Fizika ir fizinė komputerija", 2006 balandžio 7 d, Vilnius, VGTU.
- P29. M.Brikas, G.Račiukaitis, V.Kazlauskienė, J.Miškinis, Silicio legiravimas anglimi lazerinės abliacijos ore metu, 36-oji Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija, 2005 m. Birželio 16-18 d., Vilnius; Programa ir pranešimų tezės, p. 246. stendinis pranešimas
- P30. **M.Brikas**, G.Račiukaitis, V.Kazlauskienė, J.Miškinis, *On thermochemical reactions during laser cutting of silicon wafers*, XVI Lietuvos ir Baltarusijos seminaras "Lazeriai ir optinis netiesiškumas", 2004 spalio 27-29, Vilnius, stendinis pranešimas

10 Naudota literatūra

[1] P. R. Herman, G. Goodno, X. Gu, J. B. Kalbfleisch, J. Long, M. Lukacs, R. S. Marjoribanks, R.J. Dwayne Miller, M. Nantel, S. Ness, A. Oettl: Advanced-laser processing of photonic and microelectronic components at Photonics Research Ontario, SPIE Proc. 3618, 240-250 (1999).

[2] J. Perriere, E. Millon, E. Fogarrasy: **Recent advances in laser processing of materials**, Elsevier Ltd. (2006), ISBN-13: 978-0-08044-727-8, ISBN-10: 0-080-44727-9.

[3] P. M. Sarro: **M³: the Third Dimension of Silicon,** in Enabling Technologies for MEMS and Nanodevices, WILEY (2004), ISBN: 978-3-527-30746-3, pp. 1-20.

[4] W. P.Lattham, A. Kar, **Properties of Laser Beams**, in LIA Handbook of Laser Materials Processing, 2001, Laser Institute of America, ISBN: 0-912035-15-3, pp. 91-95.

[5] V. G. Niziev, A. V. Nesterov: Influence of beam polarization an laser cutting efficiency, Appl. Phys. **32**, 1455-1461 (1999).

[6] W. M. Steen, Laser Material processing, 2nd edition, Springer – Verlag London, ISBN 3540761748, 346p. (1998).

[7] N.B. Dahotre, S.P. Harimkar, Laser Materials Interactions, Laser Fabrication and Machining of Materials, Springer Science, pp. 34 – 65 (2008).

[8] F. Dausinger, F. Lichtner, H. Lubatschowski: Femtosecond Technology for Technical and Medical Applications, Springer – Verlag Berlin Heidelberg, (2004).

[9] B. N. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F. von Alvensleben, A. Tunnermann: **Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids,** Applied Physics A, **63**, 109-115 (1996).

[10] D. Breitling, A. Ruf, F. Dausinger: Fundamental aspects in machining of metals with short and ultrashort pulses. Proc. of SPIE, 5339, 49-61 (2004).

[11] S. S. Mao: Experimental ant theorethical studies of picosecond laser interactions with electronic materials – laser ablation. Ph.D. thesis, Dep. Of Mechanical Engineering, University of California, (2000).

[12] J. Konig, S. Nolte, A. Tunnermann: Plasma evolution during metal ablation with ultrashort laser pulses, Optics Express, 13, 10597-10607 (2005).

[13] B. Salle, B. Gobert, P. Meynadier, M. Petrix, G. Petite, A. Semerok: Femtosecond and picosecond laser microablation: ablation efficiency and laser microplasma expansion, Appl. Phys. A 69, S381-S383 (1999).

[14] J. H. Yoo, S. H Jeong, X. L. Mao, R. Greif, R. E. Russo: Evidence for phaseexplosion and generation of large particles during high power nanosecond laser ablation of silicon, Appl. Phys. Letters, **76**, 283-285 (2000).

[15] J. M. Liu, Simple technique for measurements of pulsed Gaussian-beam spot sizes, Opt. Lett. 7, 196-198 (1982).

[16] Y. Jee, M. F. Becker, R. M. Walser, Laser-induced damage on single-crystal metal surfaces, J. Opt. Soc. Am. B 5 (3), 648-659 (1988).

[17] P. T. Mannion, J. Magee, E. Coyne, G. M. O'Connor, T. J. Glynn: The effect of damage accumulation behaviour on ablation thresholds and damage morphology in ultrafast laser micro-machining of common metals in air. Applied Suface Science, 233, 275-287 (2004).

[18] B. Neuenschwander, G. F. Bucher, G. Hennig, C. Nussbaum, B. Joss, M. Muralt, S. Zehnder, Urs W. Hunziker, P. Schütz, **Processing of Dielectric Materials and Metals with Ps Laser pulses,** Proceedings of *International Congress on Applications of Lasers & Electro- Optics, ICALEO 2010*, LIA Pub #613, Vol. 103, ISBN #978-0-912035-61-1, pp. 707-715 (2010).

[19] G. Račiukaitis, M. Brikas, P. Gečys, B. Voisiat, M. Gedvilas, Use of High Repetition Rate and High Power Lasers in Microfabrication: How to Keep the Efficiency High?, J. Laser Micro/Nanoengineering, 4(3), 186-191 (2009).

[20] J. Furmanski, A. M. Rubenchik, M. D. Shirk, B. C. Stuart: **Deterministic processing of alumina with ultrashort laser pulses**, J. Appl. Phys., **102**, 073112 (2007).

[21] G. Mourou et al.: Method for controlling configuration of laser induced breakdown and ablation, US Patent US RE37,585 E(2002).

[22] F. Dausinger, H. Hügel, V. Konov: Micro-machining with ultrashort laser pulses: From basic understanding to technical applications, Proc. SPIE, 5147, 106-115 (2003).

[23] W. Zhang, M. Azer, P. Benicewicz, M. L. Jones, L. Que: Industrial applications of laser micro/nano material processing, Proceedings of International Congress on Applications of Lasers & Electro- Optics, ICALEO 2006, Scottsdale, USA, October 30- November 2, 2006, #M401.

[24] J. Bonse, Sturm, D. Schmidt, W. Kautek: Chemical, morphological and accumulation phenomena in ultrashort-pulse laser ablation of TiN in air, Appl. Phys. A71, 883-884 (2000).

[25] S. Martin, A. Hertwig, M. Lenzner, V. Kruger, W. Kautek: **Spot-size dependence of the ablation threshold in dielectrics for femtosecond laser pulses**, Appl. Phys. **A77**, 657-665 (2003).

[26] N. Arnold, N. Bityurin: Model for laser-induced thermal degradation and ablation of polymers, Appl.Phys. A68, 615-625 (1999).

[27] L. Shah, A. Arai, S. Eaton, P. Herman: Waveguide writing in fused silica with a femtosecond fiber laser at 522 nm and 1 MHz repetition rate, Optics Express, 13, 1999-2006 (2005).

[28] O. Varlamova, F. Costache, J. Reif, M. Bestehorn:**Self-organized pattern** formation upon femtosecond laser ablation by circularly polarized light, Applied Surface Science, **252**, 4702–4706 (2006).

[29] M. Weikert, Ch. Foehl, F. Dausinger: **Surface structuring of metals with ultrashort laser pulses**, Proceedings of Third International Symposium on Laser Precision Microfrabrication, Proc. SPIE **4830**, 501-505 (2003).

[30] E. Ohmura, I. Fukumoto, I. Miyamoto: **Molecular Dynamics Analysis of Picosecond Pulse Laser Ablation**, Proceedings of Third International Symposium on Laser Precision Microfabrication, Proc. SPIE, **4830**, 462-466 (2003).

[31] F. Brygo, Ch. Dutouquet, F. Le Guern, R. Oltra, A. Semerok, J. M. Weulersse: Laser fluence, repetition rate and pulse duration effects on paint ablation, Applied Surface Science, 252, 2131–2138 (2006).

[32] F. Yoshino, L. Shah, J. Bovatsek, A. Y. Arai: Heat accumulation effects in femtosecond laser written waveguides with variable repetition rate, Optics Express, 13, 4708-4716 (2005).

[33] M. Lapczyna, K. P. Chen, P. R. Herman, H. W. Tan, R. S. Marjoribanks: Ultra high repetition rate (133MHz) laser ablation of aluminum with 1:2-ps pulses, Appl. Phys. A69, S883–S886 (1999).

[34] H. Pantsar, P. Laakso, R. Penttilä; **Material removal rates of metals using UV and IR picosecond pulses**, Proceedings of the Fourth International WLT-conference on Laser in Manufacturing 2007, Munich, June 18-22, 2007, pp. 613-618 (2007).

[35] J. Meijer, K. Du, A. Gillner, D. Hoffmann, V. Kovalenko, T. Masuzawa, A. Ostendorf, R. Poprawe and W. Schulz, Laser machining by short and ultrashort pulses, State of the art and new opportunities in the Age of the Photons, Annals of the CIRP, 51/2, 531 550 (2002).

[36] E. Ohmura, I. Fukumoto, I. Miyamoto: Molecular Dynamics Analysis of Picosecond Pulse Laser Ablation, Proc. SPIE, 4830, 462-466 (2002).

[37] B.K.A. Ngoi, K. Venkatakrishnan, E.N.L. Lim, B. Tam, L.H.K. Koh: Effect of Energy Above Laser-Induced Damage Thresholds in the Micromachining of Silicon by Femtosecond Pulse Laser, Opt. Lasers Eng. 35, 361-369 (2001).

[38] J. Jia, M. Li, C. V. Thompson: Amorphization of silicon by femtosecond laser pulses, Appl. Phys. Lett. 84, 3205-3207 (2004).

[39] H. Y. Zheng, Z. W. Jiang: Femtosecond laser micromachining of silicon with external electrical field, J. Micromech. Microeng, 20, 017001 (2010).

[40] T. V. Kononenko, V. I. Konov, S. V. Garnov, R. Danielius, A. Piskarskas, G. Tamoshauskas, F. Dausinger: Comparative study of the ablation of materials by femtosecond and pico- or nanosecond laser pulses, Quantum Electronics 29, 724-728 (1999).

[41] F. Dausinger: Machining of Metals with Ultrashort Laser Pulses: Fundamental Aspects and their Consequences, CLEO/Europe 2003, Munich, Germany, June 23-27, 2003.

[42] U. Goesele, P. Laveant, R. Scholz, N. Engler, P. Werner: Si Front-End Processing Physics and Technology of Dopant-Defect Interactions, Materials Research Society Symposium Proceedings. 610, B7.1-B7.12. (2000).

[43] J. Yang, Y. Zhao, N. Zhang, Y. Liang, M. Wang: Ablation of metallic targets by high-intensity ultrashort laser pulses, Physical Review B76, 165430 (2007),

[44] A. Ancona, F. Roser, K. Rademaker, J. Limpert, S. Nolte, A. Tunnermann: High speed laser drilling of metals using a high repetion rate, high average power ultrafast fiber CPA system, Optics Express, 16, 8958-8968 (2008).

[45] M. Kraus, S. Collmer, S. Sommer, F. Dausinger: Microdrilling in Steel with Frequency –doubled Ultrashort Pulsed Laser Radiation, J. Laser Micro/Nanoengineering, **3**, 129-134 (2008).

[46] F. Mafunè, J. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow: **Dissociation and Aggregation of Gold Nanoparticles under Laser Irradiation**, J. Phys. Chem. B **105**, 9050-9056 (2001).

[47] A.V. Simakin, V.V. Voronov, G.A. Shafeev, R. Brayner, F. Bozon-Verduraz: Nanodisks of Au and Ag produced by laser ablation in liquid environment, Chem. Phys. Lett. **348**, 182-186 (2001).

[48] A.V. Kabashin, M. Meunier: Synthesis of colloidal nanoparticles during femtosecond laser ablation of gold in water, J. Appl. Phys., 94, 7941-7943 (2003).

[49] B. Liu, Z. Hu, Y.Che, Y.Cheng, X.Pan: Nanoparticle generation in ultrafast pulsed laser ablation of nickel, Appl. Phys. Lett. **90**, 044103 (2007).

[50] S. Barcikowski, A. Hahn, A.V. Kabashin, B.N. Chichkov: **Properties of nanoparticles generated during femtosecond laser machining in air and water**, Appl. Phys. A **87**, 47-55 (2007).

[51] A. V. Kabashin, M. Meunier: Laser – asisted methods for nanofabrication, Proc. of SPIE, **5339**, 631-643 (2004).

[52] J. Lin, S. F. Lim, S. Mahmood, T. L. Tan, S. V. Springham, P. Lee, R. S. Rawat: Synthesis and Characterization of FeCo Nanoparticle Colloid by

Pulsed Laser Ablation in Distilled Water, 33rd EPS Conference on Plasma Phys. Rome, 19 - 23 June 2006 ECA Vol.**30I**, P-2.087 (2006).

[53] A. Ostendorf, G. Kamlage, U. Klug, F. Korte, B. N. Chichkov: Femtosecond versus picosecond laser ablation, Proc. of SPIE, **5713**, 1-8 (2005).

[54] F. Mafunè, J. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow: Formation and Size Control of Silver Nanoparticles by Laser Ablation in Aqueous Solution, J. Phys. Chem. B 104, 9111-9117 (2000).

[55] A. Pyatenko, K. Shimokawa, M. Yamaguchi, O. Nishimura, M. Suzuki: Synthesis of silver nanoparticles by laser ablation in pure water, Appl. Phys. A79, 803 – 806 (2004).

[56] A. Doucoure: Structural Investigation of Ceramic and Polymer Materials at Microscopic Scale,

http://www.msas.maliwatch.org/msas2002/pdf/msas_pp024_31.pdf.

[57] A. Benninghoven, F. G. Rüdenauer, H. W. Werner: Secondary Ion Mass Spectrometry: Basic Concepts, Instrumental Aspects, Applications, and Trends, Wiley, New York, 1987.

[58] E. G. Gamaly, N. R. Madsen, M. Duering, A. V. Rode, V. Z. Kolev, B. Luther-Davies: Ablation of metals with picosecond laser pulses: Evidence of long-lived nonequilibrium conditions at the surface, Phys. Rev. B 71, 174405 (2005).

[59] J. Bonse, S. Baudach, J. Kruger, W. Kautek, M. Lenzner: Femtosecond laser ablation of silicon – modification thresholds and morphology, Appl. Phys. A, 74, 19-25 (2002).

[60] S. Martin, A. Hertwig, M. Lenzner, J. Kruger, W. Kautek: **Spot-size dependence of the ablation threshold in dielectrics for femtosecond laser pulses**, Appl. Phys. **A77**, 657-665 (2003).

[61] A. Ruf, P. Berger, F. Dausinger, H. Hugel: Analytical investigations on geometrical influences on laser drilling. J. Phys. D Appl. Phys. 34, 2918-2925 (2001).

[62] T. Corboline, E. Rea, C. Dunsky: **High power UV laser dicing of silicon**, LPM 2003, Munich, June 21-24, 2003, Proc. SPIE **5063**, 495-500 (2003).

[63] U. Klotzbach, M. Panzner, et.al.: **Processing pf silicon by Nd:YAG- lasers** with harmonics generation, ICALEO 2002, Oct. 14-17, 2002, Scottsdale, USA, M202.

[64] A. Ostendorf, Ch. Kulik, N. Baersch: **Processing thin silicon with ultrashortpulsed lasers: creating an alternative to conventional sawing techniques**, Proc. 22nd Int. Congress ICALEO 2003, pp.20-28 (2003). [65] B. Lan, M. H. Hong, K. D. Ye, Z. B. Wang, T. C. Chong: Laser microfacrication of glass substrates by pocket scanning, Proc. 4th Int. Symp. On Laser Precision Microfabrication, Proc. SPIE, **5063**, 133 – 136 (2003).

[66] http://www.lasurface.com/database/liaisonxps.php

[67] Fundamental XPS data from pure elements, pure oxides, and chemical compounds, XPS International Inc (1999).

[68] J. R. Shallenberger, D. A. Cole: **Recent advances in XPS characterization of ultra-thin oxides**, Proc. of XII-th Int. conf on Ion implantation technology, Kyoto, Japan (1998).

[69] A. Avila, I. Montero, L. Galan, J. M. Ripalda, R. Levy: **Behavior of oxygen doped SiC thin films: An x-ray photoelectron spectroscopy study**, J.Appl.Phys. **89**, 212-216 (2000).

[70] H. J. Osten, M. Methfessel, G. Lippert, H. Rucker: **Observation of the formation of a carbon-rich surface layer in silicon**, Phys. Rev. B. **52**, 12179-12183 (1995).

[71] H.Y.Zheng, A.R.Zareena, H.Huang: **Femtosecond laser processing of Nitinol**, STR/03/028/MT, pp. 1-6 (2004).