

Vilniaus universitetas
Fizikos fakultetas
Lazerinių tyrimų centras

Marius Gželka

LIČIO NIOBATO KRISTALŲ MIKROAPDIRBIMAS CHEMIŠKAI ĖSDINANT
ULTRATRUMPAISIAS IMPULSAIS MODIFIKUOTAS SRITIS

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

Lazerinės technologijos
studijų programa

Studentas

Marius Gželka

Leista ginti

2018 - 05 - 28

Darbo vadovas

Prof. habil. Dr. Valdas Sirutkaitis

Konsultantas

Dokt. Simas Butkus

LTC direktorius

Prof. Dr. Roaldas Gadonas

Vilnius 2018

TURINYS

ĮVADAS	3
1. LITERATŪROS APŽVALGA	4
1.1 ULTRATRUMPŲJŲ IMPULSŲ IR SKAIDRIOS MEDŽIAGOS SAŲVEIKA	4
1.1.1 IMPULSO TRUKMĖS ĮTAKA ŠVIESOS IR MEDŽIAGOS SAŲVEIKAI.....	4
1.1.2 DAUGIAFOTONĖ SUGERTIS IR GRIŪTINĖ JONIZACIJA.....	5
1.1.3 ABLIACIJOS IR MODIFIKACIJOS KRITERIJAI.....	6
1.2 LIČIO NIOBATAS	7
1.3 MEDŽIAGOS ĖSDINIMAS RŪGŠTIMI	9
1.3.1 HIDROFLUORIDINĖ RŪGŠTIS.....	9
1.3.2 ĖSDINIMO MECHANIZMAS.....	10
1.3.3 KRISTALINĖS BEI AMORFINĖS STRUKTŪROS LIČIO NIOBATO ĖSDINIMAS.....	11
2. TYRIMO METODAI	12
2.1 NAUDOTI ĮRENGINIAI	12
2.2 TYRIMO EIGA	12
2.3 EKSPERIMENTO SCHEMA	13
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	15
IŠVADOS	30
SANTRAUKA	31
SUMMARY	32
LITERATŪRA	33

IVADAS

Ličio niobatas (*trump. LiNbO₃*) fotonikos rinkoje plačiai paplitusi kristalinė medžiaga [1]. Dėl savo aukšto elektrooptinio, akustooptinio, pjezoelektrinio bei netiesinio koeficientų ši medžiaga yra plačiai naudojama įvairių integruotų optinių įrenginių gamybai [1]. Norint pagaminti tam tikrus įrenginius ar jų komponentus (drėkintuvus, THz dažnio spinduliuotės generatorius, bangolaidžius, Brego gardeles ir kt.) reikalingas aukštos kokybės mikrometrų eilės struktūrų formavimas medžiagoje [2]. Vieni populiariausių metodų struktūrų formavimui LiNbO₃ kristaluose vykdomi pasitelkiant jonų pluoštus: reaktyvių jonų ėsdinimas (*ang. RIE*), fokusuoto jonų pluošto ėsdinimas (*ang. FIB*) ir kt. [3]. Nepaisant to, kad šie metodai yra gana preciziški bei efektyvūs, jie yra brangūs bei apriboti dvimačių struktūrų formavimu [4]. Lazerinis ultratrumpųjų impulsų mikroapdirbimas asistuojamas cheminiu ėsdinimu yra alternatyvus metodas, leidžiantis formuoti trimates mikrometrų eilės struktūras modifikuojant medžiagą paviršiuje ar tūryje [5].

Lazerinio modifikavimo asistuojamo cheminio ėsdinimo metodas ne tik leidžia formuoti tikslias trimates mikrometrų eilės struktūras, bet taip pat yra pigesnis, tikslesnis bei lankstesnis metodas dėl plataus parametrų pasirinkimo (pasikartojimo dažnis, impulso energija, trukmė, skenavimo greitis, žingsnis ir pan.) [4]. Tūrinį skaidrios medžiagos modifikavimą įgalina netiesinis medžiagos atsakas į itin didelio smailinio intensyvumo ultratrumpuosius impulsus fokusuojamus medžiagos tūryje. Medžiagai sąveikaujant su ultratrumpuoju lazerio impulsu pasireiškia daugiafotonė sugertis, kurios metu energija lokalizuotoje srityje perduodama medžiagai taip formuojant tam tikro tipo pažaidas [6]. Antrame etape, atlikus modifikavimą lazeriu, medžiaga selektyviai ėsdinama rūgštyje, tokiu būdu suformuojamos reikiamos mikrometrų eilės struktūros [5]. Šis metodas yra pranašesnis už tiesioginę lazerinę abliaciją, kadangi taikant lazerinės abliacijos metodą reikalingos kur kas didesnės impulso energijos vertės, dėl ko padidėja kristalo skilimo tikimybė bei prastėja apdirbimo kokybė [2].

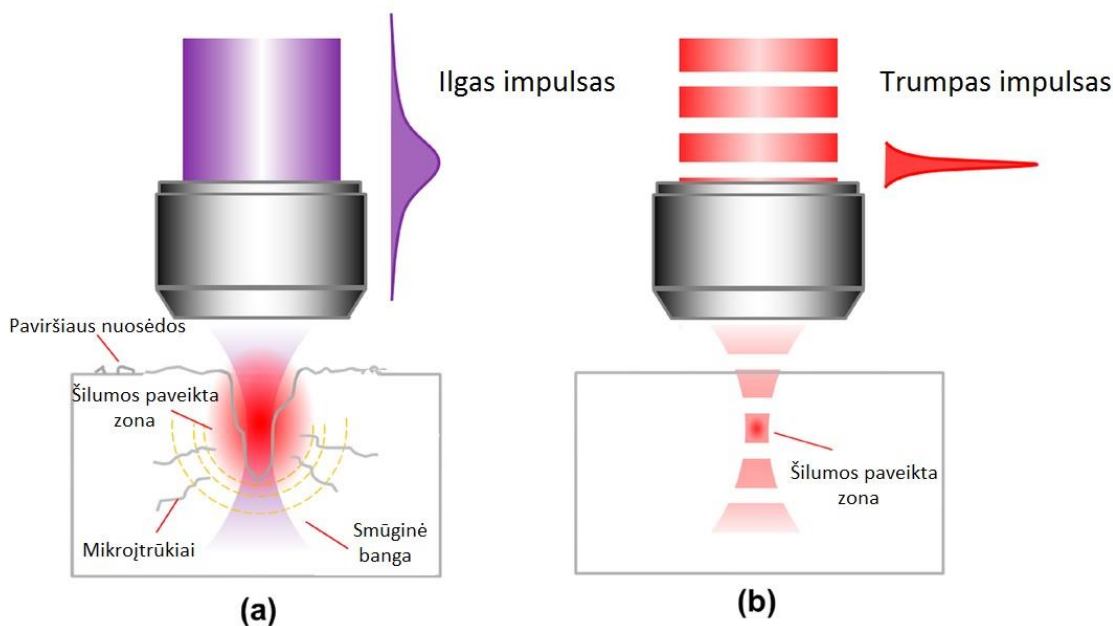
Šiame darbe pristatomos LiNbO₃ kristalų lazerinio mikroapdirbimo galimybės, parenkami optimalūs lazerio parametrai, tinkamos rūgštys bei jų koncentracijos, įvertinamas modifikavimo tikslumas bei efektyvumas keičiant lazerio parametrus.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1 Ultratrumpųjų impulsų ir skaidrios medžiagos sąveika

1.1.1 Impulso trukmės įtaka šviesos ir medžiagos sąveikai

Vienas iš svarbiausių parametru kalbant apie lazerinį mikroapdirbimą yra impulso trukmė. Impulso trukmė nulemia kokie procesai bei mechanizmai pasireiškš šviesos ir medžiagos sąveikos zonoje. Ribinė vertė skirianti impulsus pagal trukmę bei pasireiškiančius efektus yra 10 ps (pikosekundės 10^{-12} s), impulsai kurių vertė < 10 ps vadinami ultratrumpaisiais. Ultratrumpieji impulsai pasižymi kur kas didesniu smailiniu intensyvumu nei nano ar mikro (10^{-9} s bei 10^{-6} s atitinkamai) eilės impulsai, kadangi tokie impulsai yra labiau „suspausti“ erdvėje ir savo energiją medžiagai perduoda per trumpesnę laiką (*1 pav.*) [8].



1 pav. Ilgo (a) bei trumpo (b) šviesos impulso sąveikos su medžiaga mechanizmai [9]

Dėl skirtingų mechanizmų pasireiškiančių šviesos ir medžiagos sąveikos zonoje, ultratrumpaisiais lazerio impulsais galime išgauti kur kas tikslesnę apdirbimą nei ilgesnės trukmės impulsais. Pagrindinė priežastis yra ta, kad dėl itin mažos impulsų trukmės, pasireiškianti šiluminė difuzija yra kur kas mažesnė nei ilgesnių impulsų atveju. Paprastai tariant - ultratrumpųjų impulsų atveju perduodama energija yra

kur kas labiau koncentruota erdvėje [6]. 1 paveiksle matome, kad turint ilgesnes impulsų trukmes (*a atvejis*) dėl vyraujančių mechanizmų bei šilumos išplitimo formuojasi mikroįtrūkiai. Mikroįtrūkiai atsiranda dėl šiluminio gradiento sąlygotų įtempių, pats šiluminis gradientas (skirtingas temperatūrinis pasiskirstymas medžiagoje) savo ruožtu atsiranda dėl šilumos difuzijos, kai įtempiai pasiekia kritinę ribą atsiranda mikroįtrūkis [6].

Taip pat, paveikiant kietą medžiagą ultratrumpais aukštos pikinės galios impulsais, medžiaga yra iškart išgarinama (sublimacijos procesas), kai tuo tarpu medžiagą paveikiant ilgesniais impulsais egzistuoja ir lydymosi fazė [8]. Prie ilgesnių impulsų pasireiškiantys procesai (medžiagos persilydymas, šlakas, nuosėdos) yra nepageidaujami norint atlikti itin tikslų medžiagos apdirbimą, kadangi dėl jų padidėja medžiagos šiurkštumas bei formuojamos struktūros gali neatitikti užduotų reikalavimų, taip pat padidėja skilimo tikimybė [8]. Dėl šių priežasčių, norint pasiekti itin aukštą apdirbimo kokybę, naudojami ultratrumpieji impulsai.

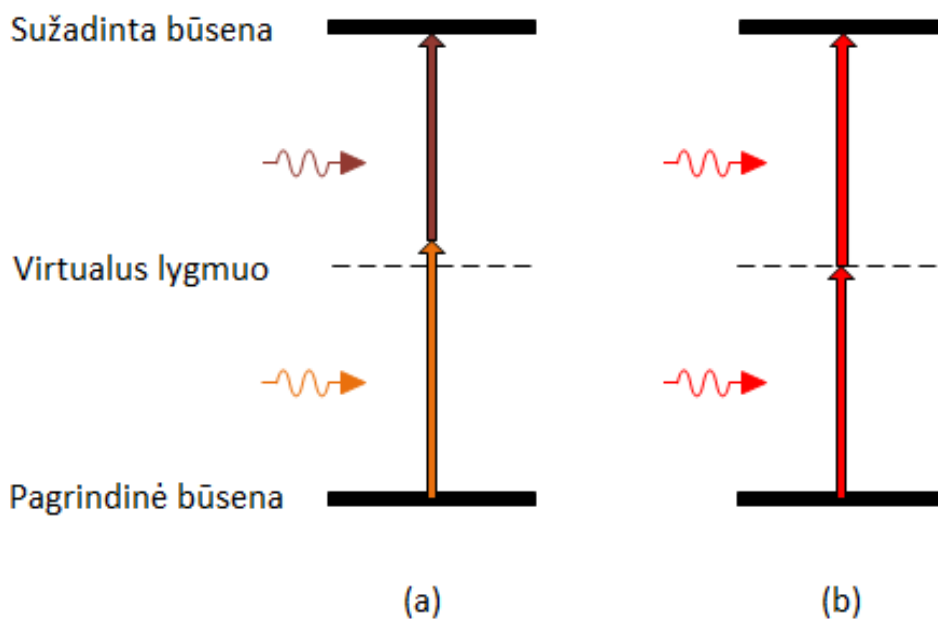
1.1.2 Daugiafotonė sugertis ir griūtinė jonizacija

Kitas ultratrumpųjų impulsų privalumas prieš ilgesnius impulsus yra tas, kad ultratrumpųjų impulsų sugerčiai skaidrijoje medžiagoje nereikia priemaišų ar kristalinės gardelės netobulumų [7]. Norint suprasti priežastį reikėtų panagrinėti sugerties mechanizmą. Esant ultratrumpiesiems impulsams, intensyvumas yra pakankamai didelis, kad pasireikštų medžiagos netiesinis atsakas ir spinduliuotė būtų sugerta daugiafotonė (netiesinė) sugerties metodu [7]. Skaidrios medžiagos turi didelį draustinės juostos tarpą, taigi regimojo spektro fotonai neturi pakankamai energijos elektronų sužadimui iš valentinės į laidumo juostą, ko pasekoje nevyksta tiesinė sugertis ir spinduliuotė praeina medžiagą (elektroniniai šuoliai galimi tik UV srityje) [6]. Jeigu impulso intensyvumas yra labai didelis, pradeda reikštis netiesiniai efektai ir gali įvykti daugiafotonė sugertis, šiuo atveju sumuojasi kelių fotonų energijos ir jie sugeriami per virtualų lygmenį (*2 pav.*). Taigi ultratrumpųjų impulsų, turinčių pakankamą intensyvumą netiesiniams efektams pasireikšti, atveju energija perduodama medžiagai netiesiniu būdu [6].

Ilgesnių impulsų atveju (ypač prie didesnių bangos ilgių) yra daug sunkiau pasiekti daugiafotonę sugertį dėl mažesnio smailinio intensyvumo. Šiuo atveju efektyvesnis procesas yra griūtinė jonizacija, tačiau tam reikalingi pradiniai laisvieji elektronai, kurie gali atsirasti dėl medžiagos netobulumų ar priemaišų [7]. Dėl priemaišų ar medžiagos netobulumų egzistuojantys laisvieji elektronai sugeria fotonus susidūrimų su medžiagoje esančiais atomais metu dėl stabdomosios sugerties. Elektronai sugėrę fotonus yra įkaitinami iki energijos viršijančios draustinės juostos tarpą, tuomet vyksta kitų neutralių

medžiagos atomų jonizacija elektroniniu smūgiu (smūginė jonizacija) ir laisvų elektronų kiekis pradeda augti eksponentiškai [7]. Kuomet laisvų elektronų tankis pasiekia kritinę elektronų koncentraciją ρ_{krit} (1 formulė) skaidri medžiaga pradeda elgtis panašiai kaip metalas, atsiranda sugerianti plazma, o dėl elektronų gautos energijos relaksacijos vyksta medžiagos modifikavimas ar abliacija. Dažniausiai kritinis tankis yra laikomas abliacijos kriterijumi [6].

$$\rho_{krit} = \omega^2 \frac{m_e \epsilon_0}{e^2} \quad (1)$$



2 pav. Daugiafotonė sugertis neišsigimusiu (a) bei išsigimusiu atveju (b) [10]

1.1.3 Abliacijos ir modifikacijos kriterijai

Egzistuoja abliacijos bei modifikacijos kriterijai. Abliacijos kriterijus apibūdinamas taip: po kiekvienos sąveikos su šviesos impulsu medžiaga bus pašalinta (išabliuota) ten, kur laisvųjų elektronų tankis viršija kritinį lygį (1 formulė). Modifikacijos kriterijus apibūdinamas taip: medžiaga bus modifikuojama tuose regionuose, kur laisvųjų elektronų tankis bus mažesnis už kritinį lygį, tačiau sudarys bent 2,5 % kritinio tankio vertės. Tūryje kuriame turėsime tokį laisvųjų elektronų tankį medžiaga bus modifikuojama, negrįžtamai pakis lūžio rodiklis [11].

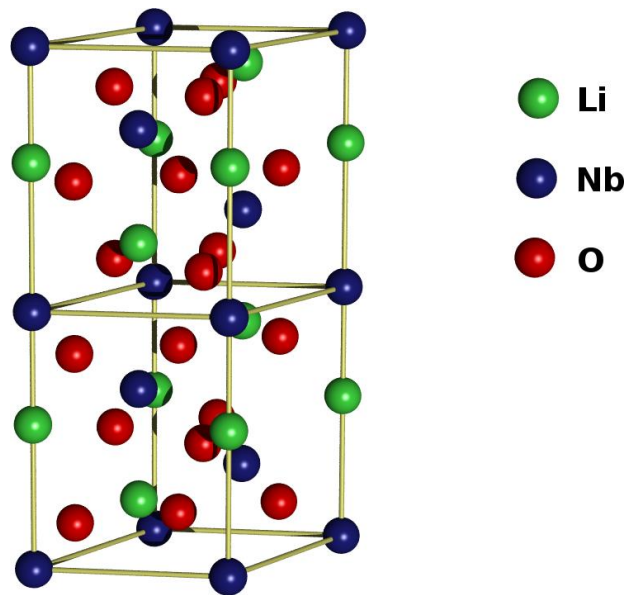
Taigi, lazerinė abliacija - $\rho \geq \rho_{krit}$

Modifikacija - $0,025 \rho_{krit} \leq \rho \leq \rho_{krit}$

Šiame darbe yra itin svarbu atrasti modifikacijos slenkstį, kadangi visas darbas remiasi tūriniu medžiagos modifikavimu bei selektyviu modifikuotų zonų ėsdinimu.

1.2 Ličio niobatas

Ličio niobatas (LiNbO_3) (3 pav.) yra plačiai fotonikos rinkoje paplitus kristalinė medžiaga [1]. Dėl savo aukšto elektrooptinio, akustooptinio, pjezoelektrinio bei netiesinio koeficientų ši medžiaga yra plačiai naudojama įvairių integruotų optinių įrenginių ar jų komponentų gamybai (bangolaidžiai, THz dažnio spinduliuotės generatoriai, Brego gardelės, drėkintuvai ir kt.). Dėl išskirtinių savybių LiNbO_3 pradėtas taikyti įvairiose srityse: akustinių bangų keitikliuose, akustiniuose filtruose, elektrooptiniuose modulatoriuose, harmonikų generavime ir kt. [1].



3 pav. Heksagoninė LiNbO_3 gardelė [20]

Pati medžiaga gamtoje natūraliai neaptinkama, kristalo išgavimui dažniausiai naudojamas Čiochralskio auginimo metodas [1]. Auginimo sąlygos itin svarbios kadangi terminiai gradientai ar šokai

gali stipriai paveikti kristalų kokybę. Prie temperatūrų mažesnių nei Kiuri taškas (1210 °C) ličio niobatas yra feroelektrikas kuriam būdinga spontaninė kristalo poliarizacija dėl krūvių atskyrimo tarp ličio bei niobato jonų. Šioje feroelektrinėje fazėje ličio niobatui būdinga trigoninė kristalinė simetrija [1].

Ličio niobatas dėl savo kristalinės struktūros yra dvejetainė medžiaga kuriai būdingas paprastasis (n_o) ir nepaprastasis (n_e) lūžio rodikliai. Lūžio rodiklių skirtumas priklauso nuo bangos ilgio, šviesos kritimo kampo optinės ašies atžvilgiu bei kristalo temperatūros. [1].

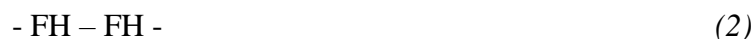
1 lentelė Ličio niobato parametrai [1]

Parametrai	Vertės
Cheminė formulė	LiNbO ₃
Tankis	4.612 g · cm ⁻³
Lydimosi taškas	1260 °C
Kiuri taškas	1210 °C
Terminio plėtimosi koeficientas (25 °C):	
a ašis	16.7 · 10 ⁻⁶ / °C
c ašis	2.0 · 10 ⁻⁶ / °C
Savitoji šiluma (25 °C)	0.15 cal / g / °C
Mechaninis kietumas	5 Mohs
Molekulinė masė	147.9
Netiesinis koeficientas (d ₃₃)	31.5 pm/V
Elektrooptinis koeficientas (r ₃₃ ⁸)	30.8 pm/V

1.3 Medžiagos esdinimas rūgštimi

1.3.1 Hidrofluoridinė rūgštis

Hidrofluoridinė rūgštis susidaro maišant vandenilio fluoridą (HF) su vandeniu (H₂O). Rinkoje skystos būsenos hidrofluoridinė rūgštis siekia ne daugiau kaip ~ 50 % koncentraciją, aukštesnės koncentracijos pasiekiamos tik dujinėje būsenoje [12]. Ši rūgštis yra skaidri ir bespalvė kaip ir vandenilio fluoridas, joje galima ištirpdinti daugelį medžiagų, labiausiai paveikiami oksidai. HF molekulės jungiasi vandeniliniiais ryšiais nepriklausomai nuo fazinės būsenos [12]:



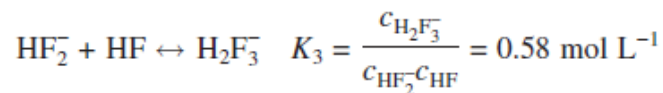
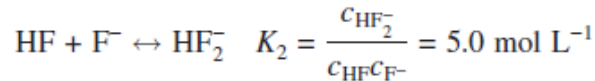
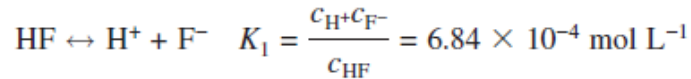
Kietose būsenose suformuojamos planarinės grandinės, skystose susiformuoja trumpesnės bei ne tokios standžios grandinės. Vyrauja tam tikra pusiausvyra tarp HF molekulių nulemiama temperatūros bei slėgio [12]. Hidrofluoridinė rūgštis laikoma silpna rūgštimi dėl žemos disociacijos konstantos palyginus su stipriomis rūgštimis - šia rūgštimi nėra pilnai jonizuojami skysti tirpalai [13].

2 lentelė Hidrofluoridinės rūgšties parametrai [14]

Parametrai	Vertės
Spalva	Bespalvė
Molekulinė formulė	HF
Molekulinė masė	20,01 g · mol ⁻¹
Lydymosi temperatūra	(-35 °C)
Virimo temperatūra	(105 °C)
Garų tankis	2,21 g/mol
Dielektrinė konstanta (0 °C)	83.6

1.3.2 Ėsdinimo mechanizmas

Norint aprašyti ėsdinimo procesą, turime atsakyti du pagrindinius klausimus: kokios molekulės egzistuoja rūgštiniame tirpale bei kaip jos dalyvauja ėsdinimo reakcijoje. Vandenilio fluorida disociacija vandeniniuose tirpaluose iki 6 mol kg⁻¹ aprašoma trimis disociacijos pusiausvyros lygtimis [3]:



(3)

Čia K_1 , K_2 ir K_3 pusiausvyros konstantos, c – tam tikrų molekulių koncentracijos (laikoma, kad kitos molekulės egzistuoja tik labai didelių koncentracijų tirpaluose). Naudojantis šiuo modeliu galima gana tiksliai prognozuoti H^+ bei F^- koncentracijas tirpale. Pagal šį modelį visų molekulių (išskyrus fluorida jono F^-) koncentracija didėja didinant bendrą tirpalo koncentraciją [3].

Sekantis žingsnis yra cheminės reakcijos kinetinio modelio matematinis aprašymas (remiantis šiuo disociacijos modeliu) parodantis joninių kompozicijų bei išmatuotos ėsdinimo spartos sąryšį. LiNbO_3 bei HF rūgšties sąveika nėra ištirta, todėl yra grindžiama išnagrinėtu SiO_2 ėsdinimo hidrofluoridine rūgštimi modeliu įvedant tam tikrus pakeitimus [15]. Pasirenkamas būtent SiO_2 modelis dėl abiejose medžiagose pasireiškiančios hidroksidais apriboto paviršiaus sąveikos su rūgštimi. Šis modelis priimamas tik kaip bendra ėsdinimo supratimo idėja dėl galimų reakcijos skirtumų tarp šių medžiagų [15].

Pagrindinis dviejų etapų procesas pasireiškiantis abiejose medžiagose yra deguonies atomų disociacija sukeliama H^+ atomų adsorbcijos (aktyvacijos etapas) bei Li, Nb arba Si atomų pakeitimas tam tikromis fluoridų rūšimis (pakeitimo etapas). Pritaikyto ėsdinimo modelio tikslumą taip pat apriboja protonacijos procesas bei skirtingai pasireiškiantis įvairių fluoridų rūšių aktyvumas rūgščiai sąveikaujant su skirtingomis medžiagomis [3].

1.3.3 Kristalinės bei amorfinės struktūros LiNbO₃ selektyvus ėsdinimas

Lazerinio modifikavimo asistuoto cheminiu ėsdinimu metodas LiNbO₃ kristaluose yra įmanomas tik todėl, kad kristalinės bei amorfinės struktūros ličio niobatas skirtingai reaguoja į rūgštis [3]. Veikiant LiNbO₃ kristalus aukšto intensyvumo spinduliuote, dėl anksčiau aprašytų procesų medžiagos struktūroje vyksta pokyčiai. Amorfizacijos slenkstis aprašomas $n_{da} = 1$ (n_{da} - defektų koncentracija) sąlyga bei yra pasiekiamas prie aukštų energijų. Peržengus amorfizacijos slenkstį Nb atomai yra išstumiami iš kristalinės gardelės bei vyksta jų atsitiktinis persiorientavimas lemiantis medžiagos amorfizaciją [16]. LiNbO₃ kristalas modifikuojamas z ašies kryptimi (optinė ašis statmena pagrindiniams paviršiams) turi didžiausią slenkstinės amorfizacijos energiją, kadangi spinduliuotė veikia ta kryptimi, kuria kristalinėse gardelėse pasireiškia stipriausi ryšiai [17].

Medžiagai įgavus amorfinę struktūrą taip pat pasikeičia ir jos sąveika su rūgštimi. Kristalinės struktūros LiNbO₃ medžiagos ėsdinimas HF rūgštimi (~ 15 %) praktiškai nestebimas (sparta 0,1 nm min⁻¹), kai tuo tarpu amorfizacijos slenkstį pasiekusios LiNbO₃ medžiagos ėsdinimo sparta tomis pačiomis sąlygomis padidėja 800 kartų (80 nm min⁻¹) [16], didinant energiją ėsdinimo sparta toliau auga kol pasiekiamas visiškas medžiagos amorfizavimas. Manoma, kad persiorientavusių Nb atomų pakeitimas tam tikrų fluoridų rūšimis sąveikos su HF rūgštimi metu, yra kur kas didesnę tikimybę turintis procesas lyginant su kristalinio LiNbO₃ ėsdinimo atveju [16]. Taipogi, remiantis išnagrinėtais SiO₂ modifikavimo modeliais, modifikuotoje zonoje susidaro porėta erdvinė struktūra, kurios atveju dėl HF difuzijos į poras, šimtus kartų padidėja modifikuoto LiNbO₃ reaguojantis paviršius lyginant su nmodifikuoto LiNbO₃ atveju, kur tirpimo reakcija yra tik paviršinė, dėl ko taip pat stipriai padidėja tirpimo greitis [15]. Būtent dėl šių priežasčių galimas aukšto selektyvumo ėsdinimas leidžiantis pasiekti tikslų, mikrometrų eilės struktūrų formavimą LiNbO₃ kristaluose.

2. TYRIMO METODIKA

2.1 Naudoti įrenginiai

1. Kristalų modifikavimui naudojamas ultratrumpuosius impulsus generuojantis Yb:KGV „PHAROS“ lazeris („*Light Conversion*“ *LT*). Parametrai: maksimali impulso energija – 0,5 mJ, maksimali galia – 22 W, maksimalus dažnis – 1 MHz, minimali impulso trukmė – 200 fs, bangos ilgis - 1028 nm, TEM₀₀ moda ($M^2 < 1.3$), poliarizacija – tiesinė. Eksperimente, optinę sistemą praėjusio impulso trukmė ~ 260 fs, naudojamas ilgo židinio nuotolio fokusuojantis objektyvas „Mitutoyo 50x“ („*Mitutoyo*“ *JAV*) NA 0.42, dažnis reguliuojamas impulsų atrinkikliu (ang. pulse picker), galia – atenuatoriumi „Watt Pilot“ („*Altechna*“ *LT*).
2. Kristalų modifikavimo bei ėsdinimo įvertinimui naudojamas optinis mikroskopas Olympus BX51 („*Olympus corporation*“ *JP*). Parametrai: pralaidumo/atspindžio režimai, 100 W halogeninė apšvietimo lempa, poliarizacijos valdymas, objektyvai: 10x (0,3 NA / 6 mm WD), 20x (0,45 NA / 3 mm WD) bei 40x (0,60 NA / 0.45 mm WD).

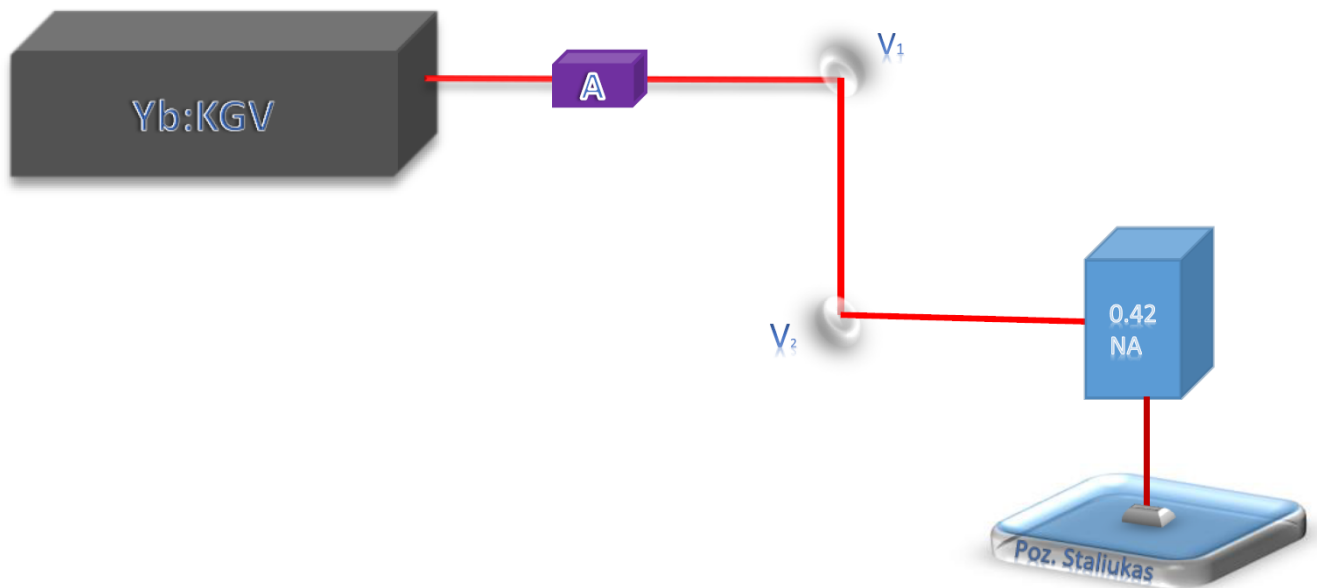
2.2 Tyrimo eiga

1. *Tiriamos medžiagos paruošimas*: eksperimente naudojamų LiNbO₃ kristalų specifikacijos: dimensijos, mm: 12 x 12 x 0,5, storio tolerancija, %: +/- 10, išpjovimo orientacija: z - cut +/- 15 arcmin (optinė ašis statmena pagrindiniams paviršiams), poliravimo kokybė, S - D: 20 - 10, lygiagretumas, arcmin: < 2, nelegiruotas, nedengtas. Kristalų paruošimas eksperimentui: nupoliruojami kristalų šonai tūriniam kristalo modifikavimo bei ėsdinimo stebėjimui mikroskopu, prieš modifikavimą kristalai nuplaunami etanolio (99,6 %) tirpalu siekiant išvengti sąveikos tarp lazerinės spinduliuotės bei pašalinių medžiagų esančių kristalo paviršiuje.
2. *Modifikavimas lazeriu*: Prieš kiekvieną eksperimentą lazerinė sistema derinama. Nuvalyti kristalai dedami ant lazerinės sistemos staliuko. Pluošto sąsmaukos padėties medžiagos paviršiuje nustatymui naudojama konfokali sistema fiksuojanti atsispindėjusią nuo bandinio

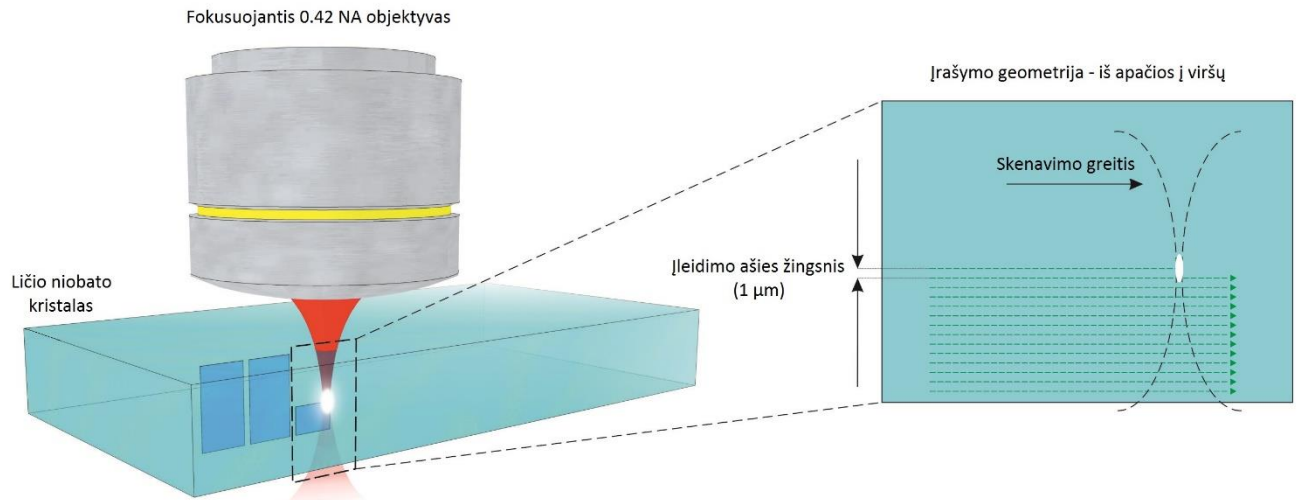
spinduliuotę surenkamą fotodiode, oscilografu fiksuojant maksimumą nustatoma sąsmaukos padėtis viename iš medžiagos paviršių. Proceso valdymui naudojama SCA programinė įranga, įvedami reikiami parametrai: judėjimo kryptis xyz ašimis, skenavimo greitis, žingsnis, galia bei pasikartojimo dažnis. Atlikus lazerinį modifikavimą bandinys įvertinamas optiniu mikroskopu nustatant paviršines ir tūrines modifikacijas.

3. *Ėsdinimas*: kristalų ėsdinimui išmėginti skirtingi tirpalai: hidrofluoridinė rūgštis (5 %, 10 % ir 45 % HF koncentracijos) bei azoto rūgštis (100 % HNO_3). Ėsdinimas vykdomas kambario temperatūroje $\sim 18\text{ C}$ be maišymo. Po ėsdinimo mėginys išplaunamas distiliuotame vandenyje bei ultragarsinėje vonelėje. Kas 20 minučių ėsdinimas įvertinamas mikroskopu, atrenkami tinkami tirpalai bei nustatomos ėsdinimų spartos ir laikinės priklausomybės.

2.3 Eksperimento schema



4 pav. Principinė eksperimento schema: Yb:KGV „PHAROS“ lazeris, A – galios atenuatorius (Watt Pilot), V_1 ir V_2 – dielektriniai didelio atspindžio veidrodžiai, 0.42 NA fokusuojantis „Mitutoyo 50x“ objektyvas, LiNbO_3 bandinys bei pozicionavimo staliukas



5 pav. Principinė fabrikavimo schema

Principinėje fabrikavimo schemoje (5 pav.) matome koku būdu modifikuojami ličio niobato kristalai. 0.42 NA fokusuojančiu objektyvu LiNbO₃ tūryje skenuojamas šviesos pluoštas, parenkamos juostų formos. Siekiant optimizuoti procesą, kiekvienai juostai parenkami skirtingi lazerio parametrai, įrašymas vykdomas iš apačios į viršų xyz ašimis judant fokusuojančio objektyvo sistemai.

Pagrindiniai įrašymo parametrai: įleidimo ašies žingsnis (pastovus – 1 μm), atstumas tarp juostų (pastovus 15 μm), juostų plotis (pastovus 0,2 mm), skenavimo greitis, pasikartojimo dažnis, impulso energija, trukmė.

3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

Tyrimo metu modifikuojami bei ėsdinami ličio niobato kristalai, siekiant pasiekti efektyvų bei tikslų apdirbimą atrenkami geriausiai tinkantys lazerio parametrai, ėsdinimo tirpalas bei jo koncentracija. Visi bandiniai modifikuoti 0,2 mm ilgio juostomis (tarpo plotis - 15 μm) parenkant skirtingus lazerio parametrus (pasikartojimo dažnis, impulso energija, skenavimo greitis). Pasikartojimo dažnis reguliuojamas impulsų atrinkikliu, galia nustatoma atenuatoriumi, eksperimento metu naudojamas 0.42 NA fokusuojantis objektyvas, z (įleidimo) ašies žingsnis pastovus – 1 μm . Atkreipiamas dėmesys į tai, kad realus įleidimo gylis kristale skiriasi nuo užduodamo programinėje įrangoje dėl didelio medžiagos lūžio rodiklio $n \sim 2,23$. Reali pluošto sąsmaukos padėtis medžiagos tūryje apskaičiuojama pagal formulę:

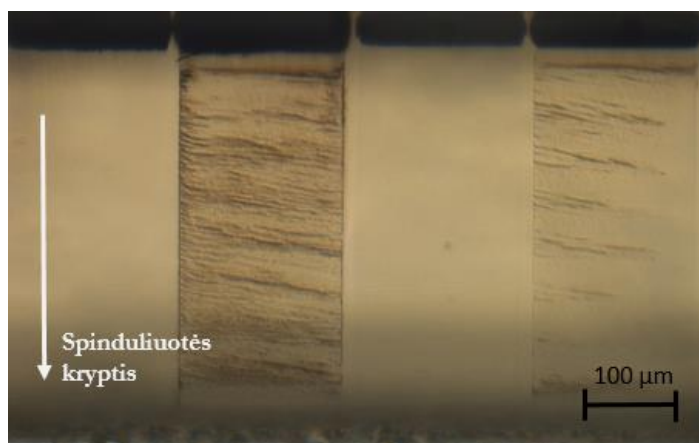
$$H = h \frac{\sqrt{n_1^2 + NA^2}}{\sqrt{n_0^2 + NA^2}} \quad (4)$$

Čia H – realus įleidimo gylis, h – teorinis įleidimo gylis, n_1 – medžiagos lūžio rodiklis, n_0 – terpės lūžio rodiklis, NA – fokusuojančio objektyvo skaitinė apertūra. Apskaičiuotas daugiklis $\sim 2,41$. Taigi norint modifikuoti kristalą per visą jo storį (0,5 mm) z ašį užtenka įleisti $\sim 220 \mu\text{m}$ nuo kristalo paviršiaus.

Pradžioje atliekamas kontrolinis dviejų identišκών kristalų modifikavimas gana plačiuose parametru rėžiuose (3 lent.) siekiant surasti tinkamų parametru ribas (modifikavimo bei skilimo slenksčiai) bei nustatyti skirtingų rūgščių poveikį modifikuotoms sritims. Galimi parametrai pasirinkti remiantis literatūra [2,4,5], abiejuose kristaluose skirtingais lazerio parametrais įrašoma po 24 juostas.

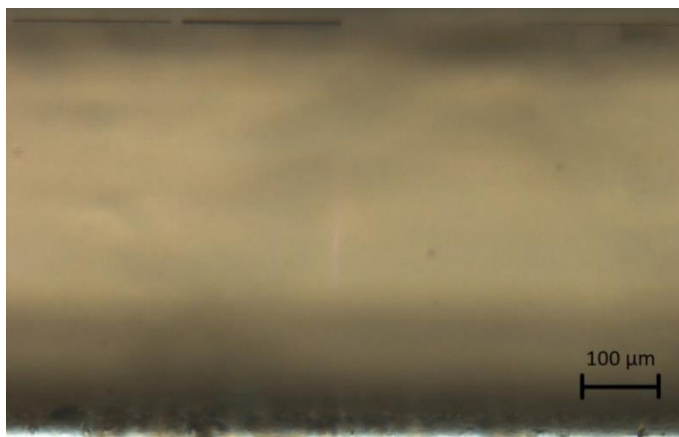
3 lentelė Apdirbimo parametrai (pasikartojimo dažnis, skenavimo greitis ir impulso energija)

Pasikartojimo dažnis kHz	Skenavimo greitis mm/s	Impulso energija nJ					
		25	50	150	300	500	700
100	0,25	25	50	150	300	500	700
	10	25	50	150	300	500	700
600	0,25	25	50	150	300	500	700
	10	25	50	150	300	500	700



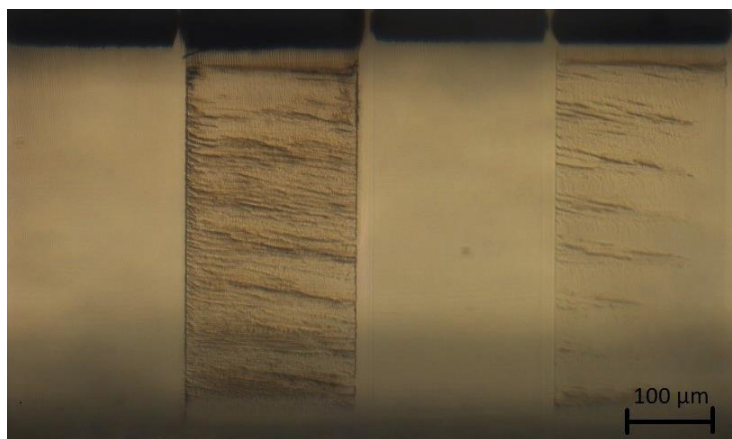
6 pav. Ličio niobato tūrinės modifikacijos: dažnis 600 kHz, kiti parametrai pradedant juosta iš kairės: 10 mm/s, 700 nJ; 0,25 mm/s, 700 nJ; 10 mm/s, 500 nJ; 0,25 mm/s, 500 nJ

Vienos juostos įrašymo trukmė ~ 30 min (0,25 mm/s) bei ~ 10 min (10 mm/s). Stebime aiškias modifikacijas prie 0,25 mm/s skenavimo greičio (6 pav.), kai tuo tarpu esant 10 mm/s skenavimo greičiui kristalas modifikuojamas kur kas prasčiau (vos įžiūrimas lūžio rodiklio pokytis), panaši situacija stebima ir su 100 kHz pasikartojimo dažniu.



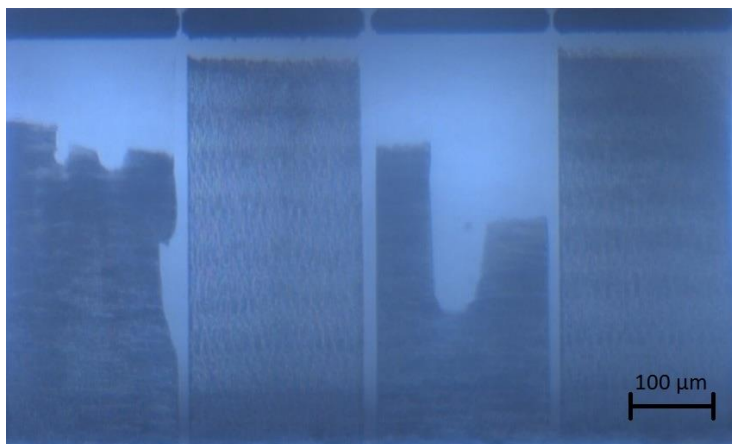
7 pav. Ličio niobato tūrinės modifikacijos: dažnis 600 kHz, kiti parametrai pradedant juosta iš kairės: 10 mm/s, 50 nJ; 0,25 mm/s, 50 nJ; 10 mm/s, 25 nJ; 0,25 mm/s, 25 nJ

Parinkus mažesnes impulso energijas (25 nJ bei 50 nJ) modifikavimas praktiškai neįžiūrimas (7 pav.), daroma prielaida, kad tolimesniuose bandymuose reikia rinktis didesnes impulsų energijas bei mažesnę skenavimo greitį. Toliau bandiniai talpinami į skirtingus rūgštinius tirpalus siekiant įvertinti medžiagos išdėtinimą.



8 pav. Ličio niobato tūrinės modifikacijos po 20 val. ėsdinimo 5 % HF rūgštyje: dažnis 600 kHz, kiti parametrai: 10 mm/s, 700 nJ; 0,25 mm/s, 700 nJ; 10 mm/s, 500 nJ; 0,25 mm/s, 500 nJ

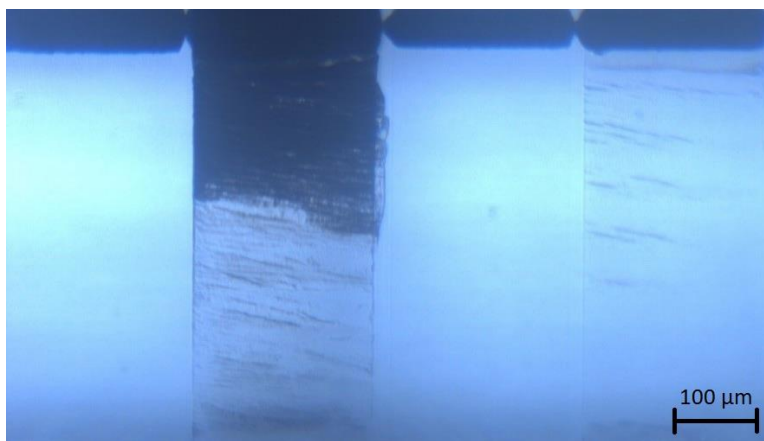
Pirmas bandinys talpinamas į HF (5 %) tirpalą, rezultatai fiksuojami mikroskopu kas 20 min., ėsdinimas nestebimas. Po 20 val. taip pat nematome ryškesnio poveikio (8 pav.). Tokia pati situacija stebima su 10 % koncentracijos HF tirpalu. Didiname tirpalo koncentraciją iki 45 %, pastebimi pokyčiai (9, 10 pav.).



9 pav. Ličio niobato tūrinės modifikacijos po 25 val. ėsdinimo 45 % HF rūgštyje: dažnis 100 kHz, kiti parametrai: 10 mm/s, 700 nJ; 0,25 mm/s, 700 nJ; 10 mm/s, 500 nJ; 0,25 mm/s, 500 nJ

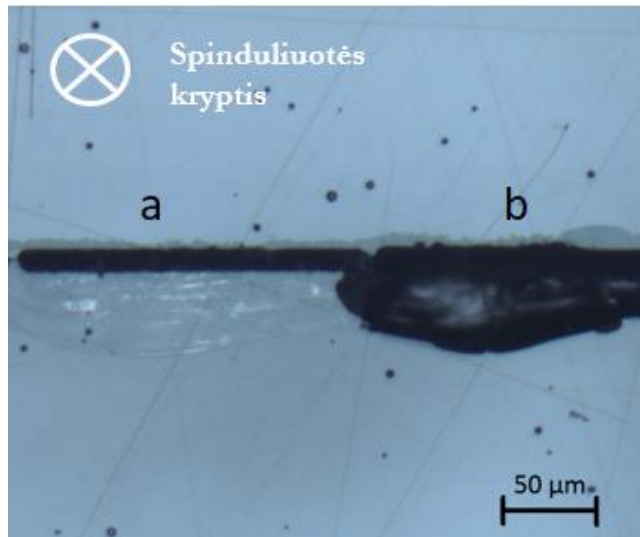
Matome, kad modifikuojant kristalą 10 mm/s greičiu, turime kur kas prastesnę ėsdinimą, manoma, kad kai kurios zonos yra nepakankamai amorfizuotos. Nepaisant to, kad turime gana gerus rezultatus

parenkant 0,25 mm/s skenavimo greitį, modifikuotų zonų vidutinė ėsdinimo sparta gana maža ~ 0,30 $\mu\text{m}/\text{min}$ (700 nJ) ir ~ 0,26 $\mu\text{m}/\text{min}$ (500 nJ), manoma, kad impulsų energija nepakankama efektyviam kristalo amorfizavimui [16]. Pastebima, kad kristalas ėsdinasi tik iš apačios ir egzistuoja tam tikra sritis prie išabliuotos zonos, kurioje medžiaga nesiėsdina. Manoma, kad šį efektą gali sukelti greitesnis kristalo paviršiaus pažeidimas, kurio slenkstis dažnai gali būti eile mažesnis lyginant su tūrinio pažeidimo slenkščiu. Modifikuojant artimus paviršiui kristalo sluoksnius, kristalo paviršiuje pasiekiami energijos tankiai viršijantys paviršiaus pažeidimo slenkščius. Tam dalinai gali turėti įtakos ir pluošto fokusavimo ypatybės dvejetainiame kristale ir kitos priežastys [4].



10 pav. Ličio niobato tūrinės modifikacijos po 25 val. ėsdinimo 45 % HF rūgštyje: dažnis 600 kHz, kiti parametrai: 10 mm/s, 700 nJ; 0,25 mm/s, 700 nJ; 10 mm/s, 500 nJ; 0,25 mm/s, 500 nJ

Kitokia situacija stebima zonose modifikuotose 600 kHz pasikartojimo dažniu (10 pav.). Nestebime ėsdinimo iš apačios, kadangi šiuo atveju įleidimas nepakankamas apatinės dalies modifikavimui, tačiau su 700 nJ impulso energija bei 0,25 mm/s skenavimo greičiu medžiaga ėsdinasi iš viršaus. Manoma, kad šiuo atveju nmodifikuota sritis yra išabliuojama arba amorfizuota sritis pasiekama per mikroįtrūkius atsiradusius dėl didesnio pasikartojimo dažnio sąlygoto didesnio kristalo išilimo [7]. Šiuo atveju matome, kad apdirbimas nepakankamai tikslus, stebimi mikroįtrūkliai išplitę į nmodifikuotą sritį, paviršiaus defektai, nuskilimai (11 pav.), išvada - pasikartojimo dažnis per didelis.



11 pav. Ličio niobato paviršiaus nuotrauka (20 x didinimas), dažnis 600 kHz, impulso energija 700 nJ, skenavimo greičiai 10 mm/s (a) ir 0,25 mm/s (b)

Antras bandinys ėsdinamas HF (45 %) + HNO₃ (100%) (8:2 santykiu) tirpale. Stebima situacija identiška, vidutinė ėsdinimo sparta šiek tiek didesnė ~ 0,33 μm/min (700 nJ) bei ~ 0,28 μm/min (500 nJ) (4 lentelė). Tolimesniame tyrime naudojama tik HF (45 %) rūgštis kadangi ėsdinimo spartos praktiškai vienodos, o kombinuota rūgštis yra brangesnė bei sunkiau paruošiama.

4 lentelė Vidutinės ėsdinimo spartos priklausomybė nuo tirpalo bei impulso energijos (ėsdinta 25 val., pasikartojimo dažnis 100 kHz, skenavimo greitis 0,25 mm/s)

Impulso energija, nJ	500	700
Tirpalas	Vidutinė ėsdinimo sparta, μm/min	
HF (5 %)	-	-
HF (10 %)	-	-
HF (45 %)	0,26	0,30
HF (45 %) + HNO ₃ (100 %) (8:2)	0,28	0,33

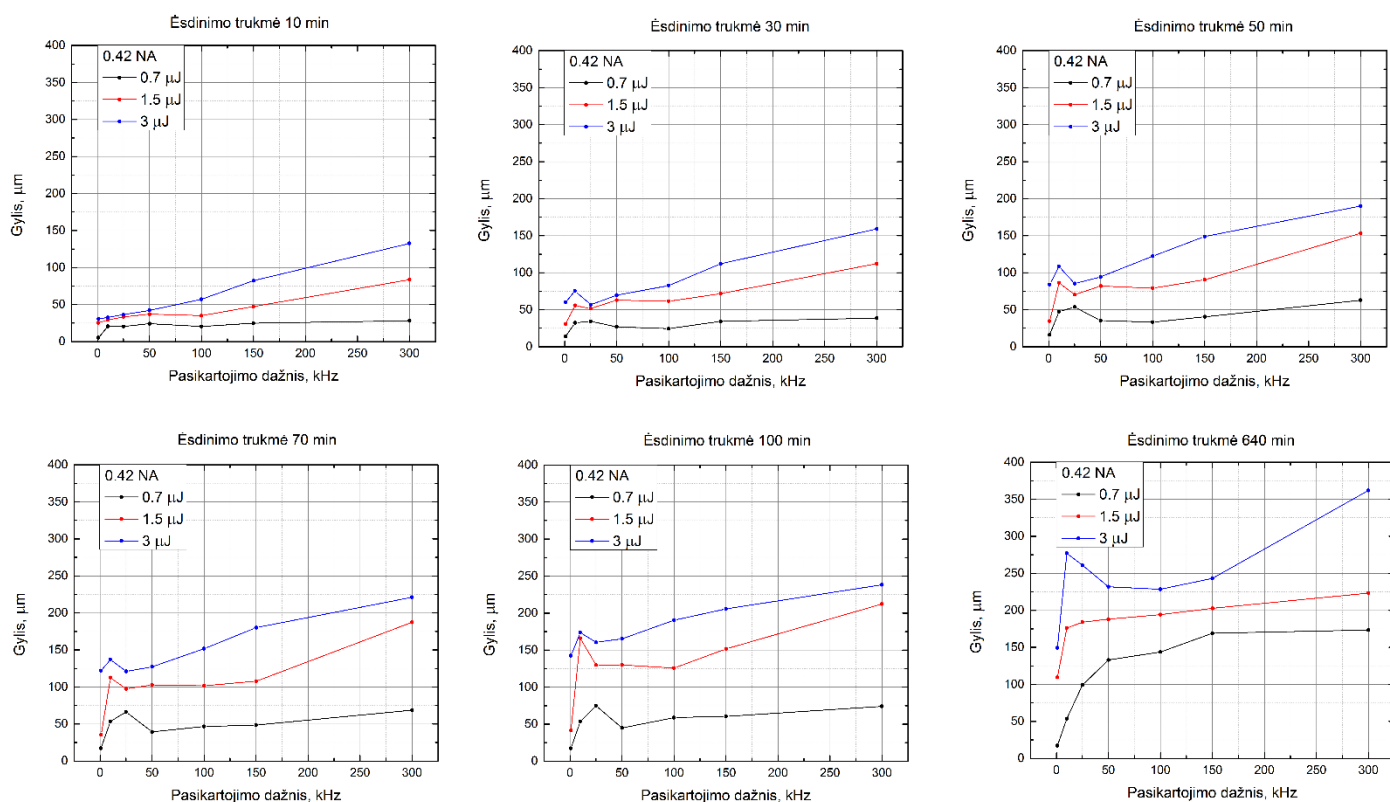
Sekančiame tyrimo etape apdirbimo parametrai pasirenkami atsižvelgus į gautus rezultatus: skenavimo greitis 1 mm/s, impulso energijos didinamos iki 5 μJ , parenkamos mažesnės pasikartojimo dažnio vertės (5 lentelė).

5 lentelė Apdirbimo parametrai (pasikartojimo dažnis ir impulso energija)

Pasikartojimo dažnis kHz	Impulso energija μJ			
	0,7	1,5	3	5
1	0,7	1,5	3	5
10	0,7	1,5	3	5
25	0,7	1,5	3	5
50	0,7	1,5	3	5
100	0,7	1,5	3	5
150	0,7	1,5	3	5
300	0,7	1,5	3	-
600	0,7	1,5	-	-

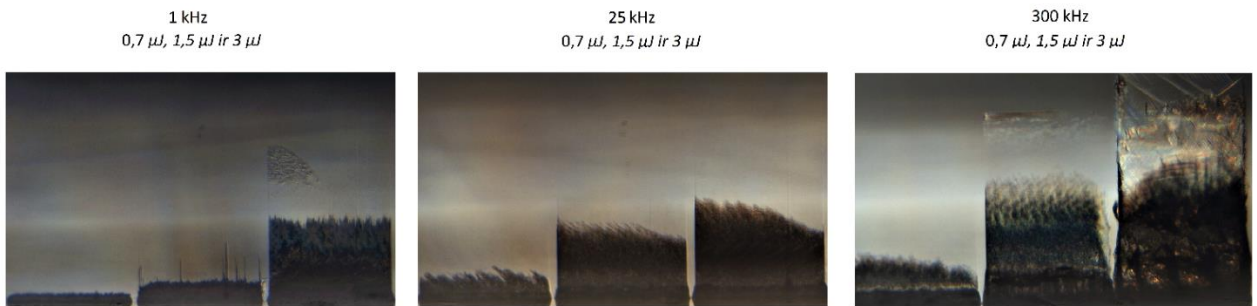
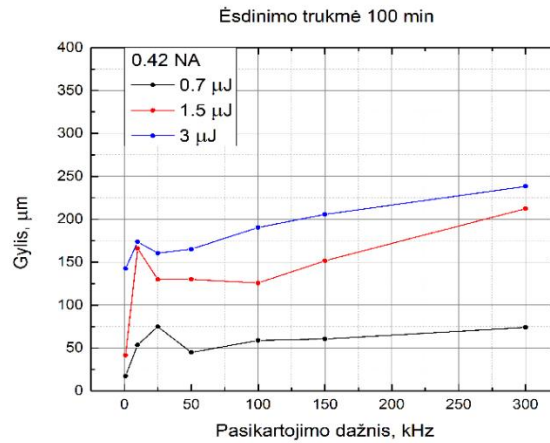
Lentelėje ženklas (-) žymi impulso energiją bei pasikartojimo dažnį prie kurio modifikuojami kristalai skyla dėl susiformuojančių įtrūkių. Nuspręsta pasirinkti 1 – 300 kHz pasikartojimo dažnius bei 0,7 – 3 μJ impulso energijas siekiant sumažinti skilimo riziką. Tolimesniam parametų atrinkimui kristalai žymimi iš apačios iki vidurio ($\sim 250 \mu\text{m}$) siekiant pagreitinti bandymus (vienos juostos modifikavimo laikas ~ 7 min), taip pat tokiu būdu išvengiame paviršiaus užteršimo, sukkelto abliacijos produkto, galinčio įtakoti tūrinį medžiagos modifikavimą [5]. Apskaičiuotas realus pluošto sąsmaukos įleidimas nuo medžiagos paviršiaus: 241 - 600 μm .

Atlikus kristalų modifikavimą bei ėsdinimą atliekamas duomenų, gautų optiniu mikroskopu, analizavimas. Įvertintos išėsdinto gylio priklausomybės nuo pasikartojimo dažnio prie skirtingų impulso energijų didinant ėsdinimo trukmę (12, 13 pav.), ėsdinimo spartos priklausomybė nuo ėsdinimo laiko prie skirtingų pasikartojimo dažnių bei impulso energijų (15, 16 pav.) bei išėsdinto gylio priklausomybės nuo impulso energijos (17 pav.).



12 pav. Išėsdinto gylio priklausomybės nuo pasikartojimo dažnio prie 0,7 μJ, 1,5 μJ bei 3 μJ impulso energijų didinant ėsdinimo trukmę iki 640 min

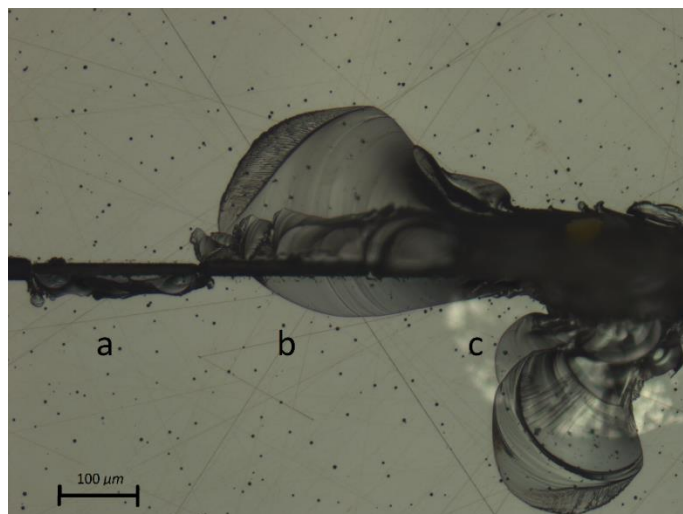
Iš gautų grafikų daroma pirminė išvada, kad esant didesniams pasikartojimo dažniams ėsdinimo sparta didesnė bei pasiekiamas gilesnis medžiagos išėsdinimas. Išimtis - 3 μJ impulso energija, 10 kHz bei 25 kHz pasikartojimo dažniu modifikuotos sritys po 640 min ėsdinimo, esant šioms parametrms pasiekiamas gilesnis išėsdinimas lyginant su didesniais pasikartojimo dažniais (50, 100 bei 150 kHz).



13 pav. Išėsdinto gylio priklausomybės nuo pasikartojimo dažnio prie 0,7 μJ, 1,5 μJ bei 3 μJ impulso energijų esant 100 min HF 45 % ėsdinimo trukmei

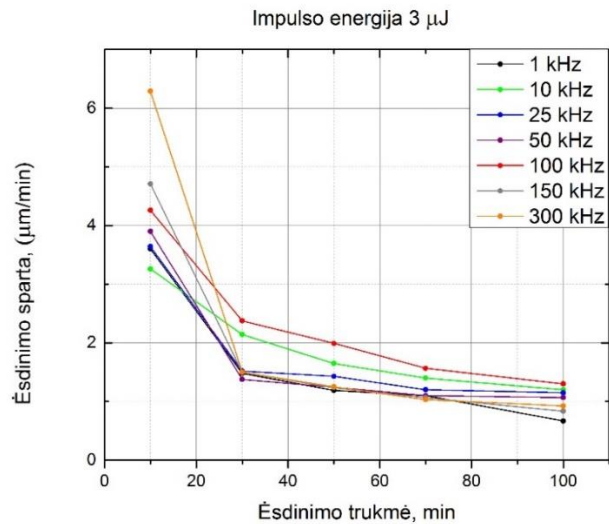
Vizualiam apdirbimo kokybės įvertinimui pasirenkame 100 min ėsdinimo HF 45 % rūgštyje trukmę, kadangi 640 min trukmės ėsdinimas gana stipriai paveikia kristalo šonus, o dėl didesnės sklaidos gaunamos nuotraukos mikroskopu yra kur kas prastesnės kokybės.

Kaip matome 13 paveiksle, esant mažiems pasikartojimo dažniams (1 kHz) apdirbimas gana nekokybiškas: prie mažesnių energijų nepasiekiamas pakankamas medžiagos amorfizavimas, o prie didesnės energijos (3 μJ) taip pat egzistuoja nepakankamai amorfizuotos zonos kurios neišėsdina [16], maksimalus išėdinimo gylis – 150 μm. Esant didesniams pasikartojimo dažniams (300 kHz) nors ir pasiekiamas giliausias išėsdinimas (~ 250 μm) bei didžiausia ėsdinimo sparta (parinkti parametrai efektyviausi), modifikavimo kokybė itin prasta. Manoma, kad esant didesniam impulsų pasikartojimo dažniui dėl didesnio kristalo išilimo ir atsiradusių didesnių terminių gradientų, medžiagoje atsiranda mikroįtrūkiausiai išplintantys į nemonifikuotas zonas [8]. Taip pat modifikuotoje zonoje egzistuoja sritys, kurios prasčiau ėsdinasi, galimai dėl pasireiškiančių pluošto netiesinio sklaidimo efektų jas modifikuojant [4]. Taip pat stebimi paviršiaus defektai, nuskilimai (*14 pav.*), kristalas suskyla didinant tokiais parametrais modifikuotų zonų skaičių. Geriausia apdirbimo kokybė, vidutinė ėsdinimo sparta bei gylis stebimi prie 25 kHz pasikartojimo dažnio ir 3 μJ impulso energijos.



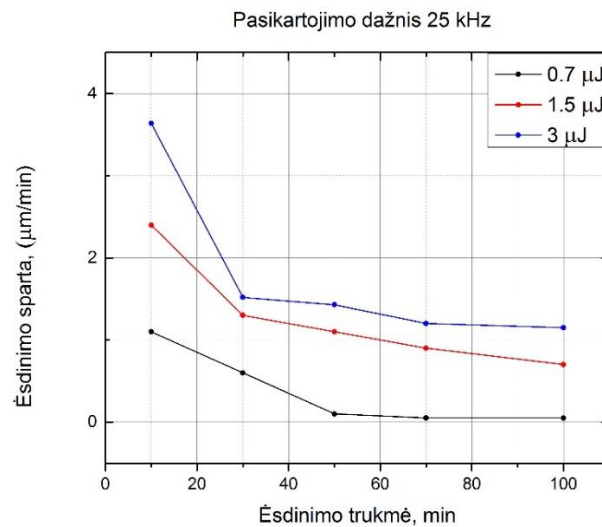
14 pav. Ličio niobato paviršiaus defektų nuotrauka, 20x didinimas, 300 kHz pasikartojimo dažnis, impulso energijos: 0,7 μJ (a), 1,5 μJ (b) bei 3 μJ (c)

Toliau vertinama ėsdinimo spartos priklausomybė nuo ėsdinimo laiko (15 pav.) esant skirtingiems pasikartojimo dažniams (impulso energija 3 μJ). Pastebimas staigus ėsdinimo spartos sumažėjimas tarp 10 bei 30 ėsdinimo minučių. Kuo arčiau medžiagos paviršiaus yra modifikuojama sritis tuo labiau padidėja mikroproгимų tikimybė [6], dėl to manoma, kad medžiaga aplink išabliuotą zoną yra labiau amorfizuojama dėl ko galimai labiau pasiduoda ėsdinimui ir greičiau prasivalo. Taipogi galima ėsdinimo spartos sumažėjimo priežastis yra rūgštis koncentracijos sumažėjimas gilesniuose sluoksniuose dėl pasireiškiančių kapiliarinių reiškinių [16]. Esant didžiausiam pasikartojimo dažniui (300 kHz) stebimas didžiausias spartos sumažėjimas kadangi prie šio dažnio yra išabliuojama daugiausiai medžiagos. Ėsdinimo spartos nuo 30 minutės tiesiogiai nepriklauso nuo pasikartojimo dažnio dydžio.

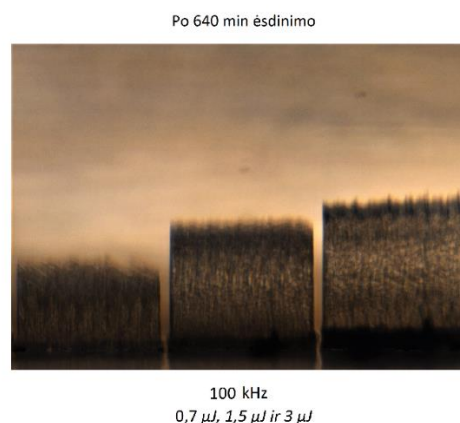
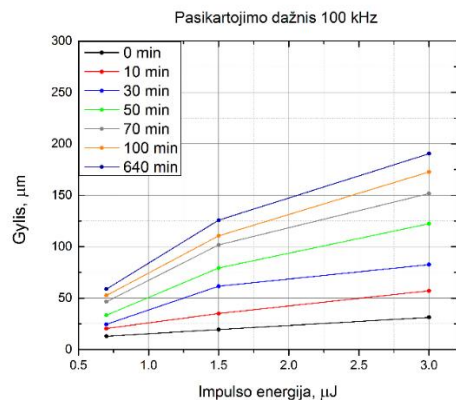


15 pav. Ėsdinimo spartos priklausomybė nuo ėsdinimo laiko bei pasikartojimo dažnio (impulso energija 3 μJ)

Ėsdinimo spartos priklausomybė nuo impulsų energijos stebima 16 paveiksle. Kaip ir tikėtasi eksperimento pradžioje, nustatome, kad prie didesnių impulsų energijų ėsdinimo sparta didesnė, tai galėtų paaiškinti medžiagos amorfizacijos slenkstinė energija - kuomet didesnę energiją turime, tuo didesnis medžiagos kiekis yra amorfizuojamas, ko pasekoje auga ėsdinimo sparta [16]. Teigiame, kad norint pasiekti efektyvų bei greitą ėsdinimą, turime naudoti didesnes impulsų energijas.



16 pav. Ėsdinimo spartos priklausomybė nuo ėsdinimo laiko bei impulso energijos (pasikartojimo dažnis 25 kHz)

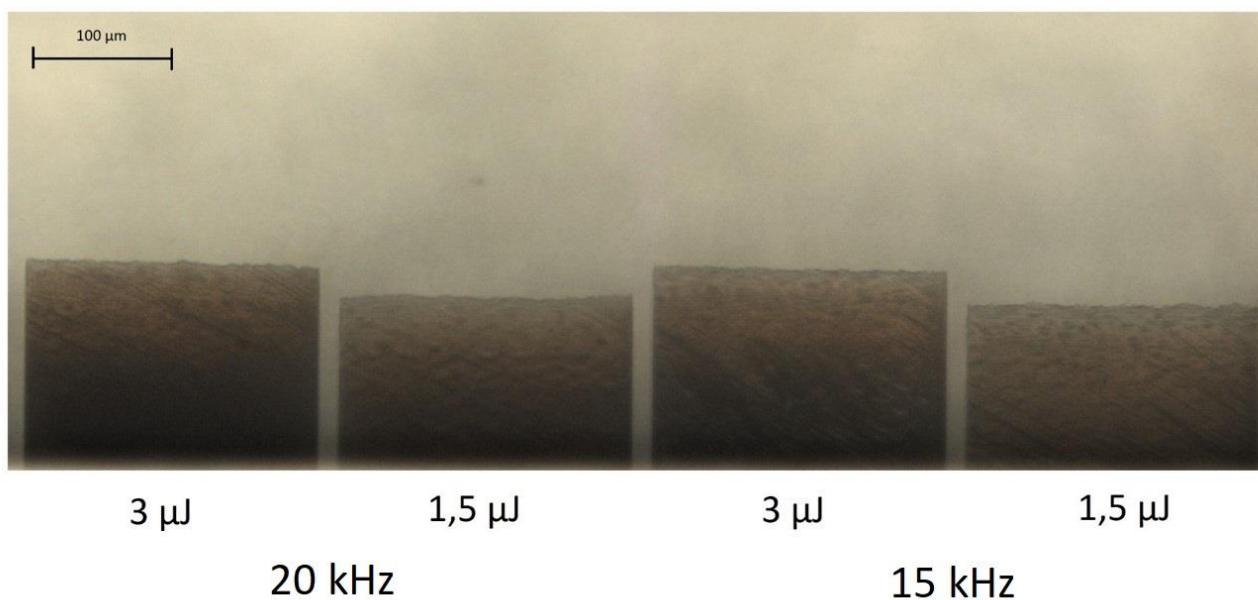


17 pav. Išėsdinto gylio priklausomybė nuo impulso energijos bei ėsdinimo trukmės (pasikartojimo dažnis 100 kHz)

Ėsdinimo gylio priklausomybė nuo impulso energijos prie skirtingų ėsdinimo laikų stebima 17 pav. Po pilno modifikuotos zonos išėsdinimo (640 min) matome, kad esant skirtingoms energijoms pasiekiamas skirtingas maksimalus išėsdintas gylis fiksuojant kitus apdirbimo parametrus. Galima priežastis yra skirtingas netiesinis medžiagos atsakas į skirtingą impulsų energiją arba persifokusavimo nulemtas nepakankamas intesyvumas medžiagos amorfizavimui tam tikrose srityse prie mažesnių energijų, dėl ko turime skirtingą išėsdintos zonos gylį [2,4].

Iš surinktų bei išanalizuotų duomenų atrenkami potencialiai optimaliausi bei mikrometrų eilės struktūrų formavimui tinkami apdirbimo parametrai: pasikartojimo dažnis 10 – 25 kHz, impulso energija – 3 μJ , skenavimo greitis – 1 mm/s. Pasirinkus šiuos parametrus turime vidutinį pilnai išėsdintos medžiagos gilumą (~260 μm), vidutinę ėsdinimo spartą (~1.8 $\mu\text{m}/\text{min}$) bei geriausią kol kas stebėtą kokybę - modifikuota sritis ėsdinasi gana tolygiai, tačiau pastebimi neryškūs išplitimai į nemodifikuotas zonas.

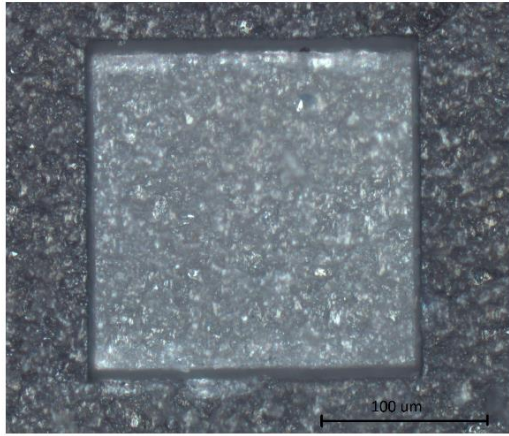
Siekiant dar labiau optimizuoti turimus parametrus, plačiau ištiriamas 10 – 30 kHz dažnis su 1,5 μJ bei 3 μJ impulsų energijomis prie 1 mm/s bei 5 mm/s skenavimo greičių. Atlikus eksperimentus nustatoma, kad geriausiai apdirbimui tinkami lazerio parametrai: 20 kHz pasikartojimo dažnis, 3 μJ impulso energija ir 5 mm/s skenavimo greitis (18 pav.).



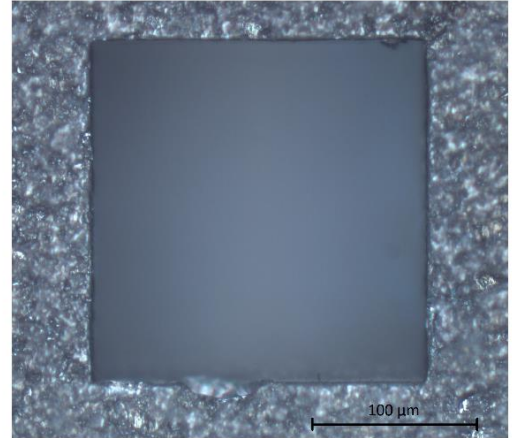
18 pav. Ličio niobato tūrinės modifikacijos po 2 val. ėsdinimo 45 % HF rūgštyje parinkus optimaliausius parametrus (1,5 μJ bei 3 μJ impulso energija, 15 kHz bei 20 kHz pasikartojimo dažnis, 5 mm/s skenavimo greitis)

Esant šioms parametrų vidutinė ėsdinimo sparta $\sim 1,8 \mu\text{m}/\text{min}$, pasiekiamas pilnas modifikuotos zonos išėsdinimas, nestebimi išplitimai, mikroįtrūkiai ar kiti defektai. Matuojant kristalinės struktūros LiNbO_3 ėsdinimo spartą 45% koncentracijos HF rūgštyje (įskilimų plėtimosi fiksavimas), įvertintas ėsdinimo selektyvumas $\sim 1:400$.

Pasirinkus optimalius apdirbimo parametrus (20 kHz pasikartojimo dažnis, 3 μJ impulso energija, 5 mm/s skenavimo greitis) atliekami eksperimentai skirti modifikuotų bei išėsdintų zonų šiurkštumui nustatyti. Ličio niobato kristale įrašoma tuščiavidurė kubo formos figūra (matmenys - 200 x 200 x 200 μm), sekančiame etape kristalas ėsdinamas 45 % HF rūgštyje. Po ėsdinimo kristalas stebimas mikroskopu, matomas ryškus skirtumas tarp figūros vidaus bei nmodifikuotų zonų (19 pav. a). Manoma, kad figūros kontūrai išsiėsdino, tačiau vidus nepasišalino, todėl kristalas dedamas į ultragarsinę vonelę pripildytą vandeniu ir 10 min vykdomas kristalo plovimas. Po procedūros ultragarsinėje vonelėje matome, kad figūros vidus pasišalino (19 pav. b).



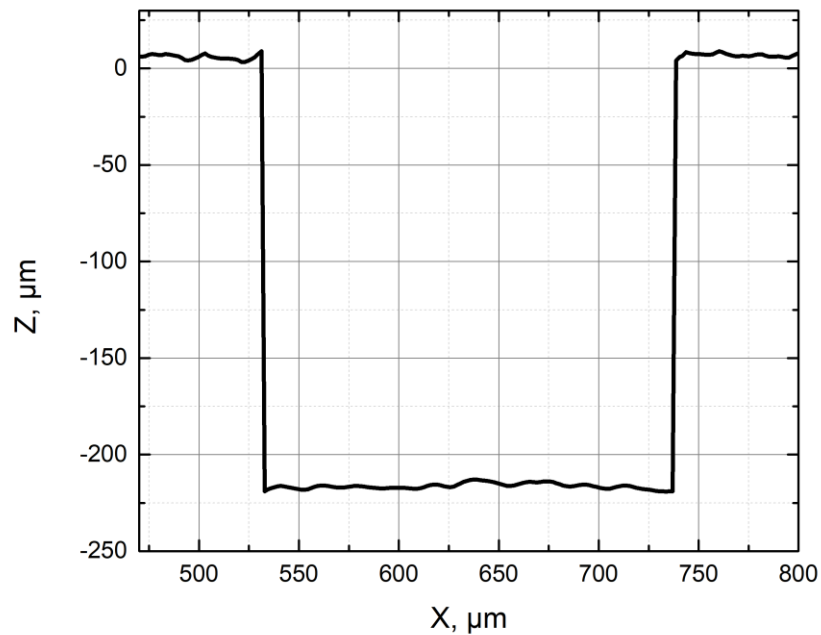
a



b

19 pav. Ličio niobato kristale optimaliais parametrais įrašyta figūra skirta šiurkštumo matavimams (a – po 7 valandų ęsdinimo 45 % HF rūgštyje, b – po ęsdinimo bei 10 minučių procedūros ultragarsinėje vonelėje)

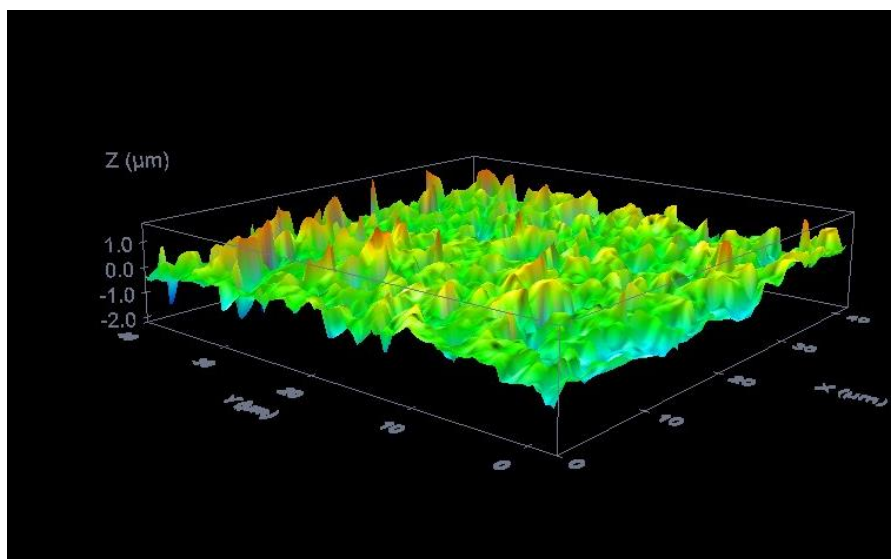
Kristalas po plovimo ultragarsinėje vonelėje tiriamas profilometru Sensofar Plμ 2300 („Sensofar“ ES). 10x didinančiu objektyvu išmatuotas įrašytos figūros skerspjūvis gana tolygus (20 pav.), nestebimi ryškesni defektai.



20 pav. Ličio niobato kristale įrašytos bei išęsdintos figūros skerspjūvis išmatuotas profilometru

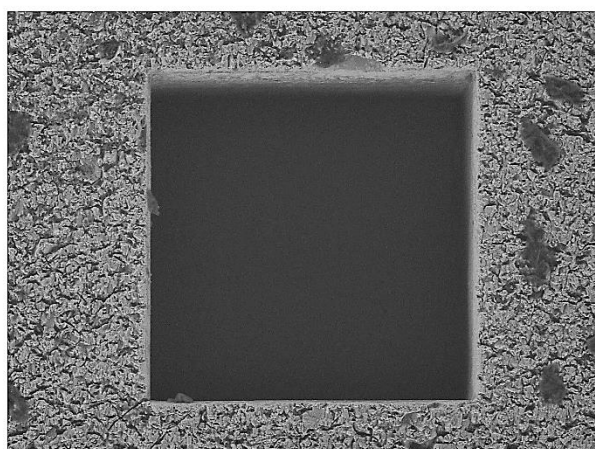
Norint įvertinti išėsdintų zonų šiurkštumą, 50x didinančiu objektyvu skenuojamas išėsdintos figūros dugnas 50 x 50 μm plote (21 pav.). Išmatuota vidutinė kvadratinė dugno šiurkštumo vertė (ang. RMS - root mean square) ~ 0.43 μm (5 formulė). Modifikuotų bei išėsdintų zonų vidutinė kvadratinė šiurkštumo vertė yra ~ 10 – 20 % geresnė už kristalinės struktūros LiNbO₃ vidutinę kvadratinę šiurkštumo vertę po ėsdinimo. Teigiame, kad optimaliais parametrais išgaunamas apdirbtų zonų šiurkštumas yra tinkamas mikrometrų eilės struktūrų formavimui.

$$x_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{1}{n} (x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_n^2)} \quad (5)$$

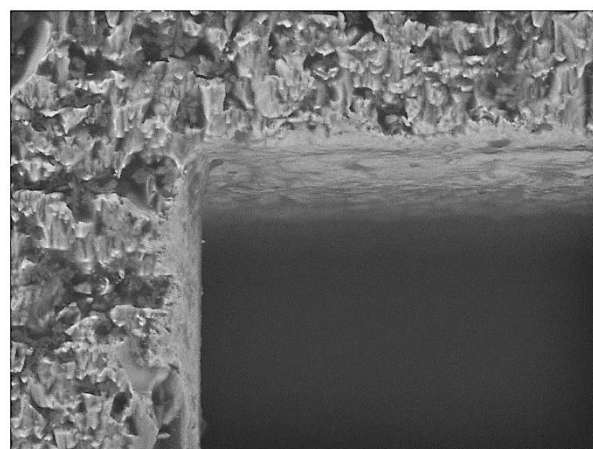


21 pav. Ličio niobato kristale įrašytos bei išėsdintos figūros dugno šiurkštumo matavimas

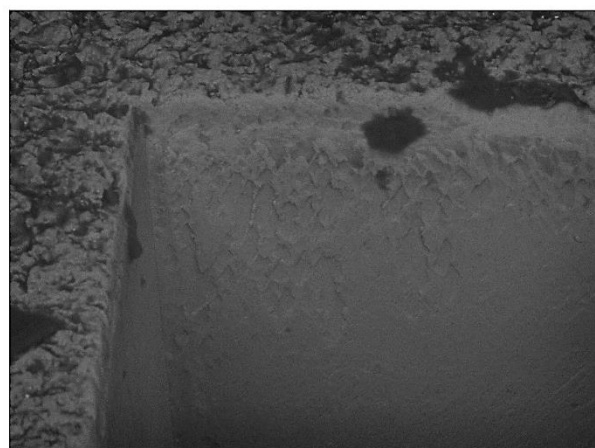
Taip pat išėsdintos figūros kontūrai stebimi skenuojančiu elektroniniu mikroskopu Hitachi TM-1000 („Hitachi High-Technologies“ JP). Iš mikroskopo nuotraukų (22 pav.) matome, kad modifikuotos bei išėsdintos figūros kontūrai tolygūs, nestebimi ryškesni defektai, figūros atitinka užduotas formas. Gauti rezultatai, palyginus su iki šiol skelbtomis publikacijomis susijusiomis su LiNbO₃ kristalų mikroapdirbimu [3,5,16,18,19], vertinami kaip vieni geriausių. Tyrimo rezultatai priimti žodiniam pranešimui konferencijoje „Laser Precision Microfabrication“ (Edinburgh 2018), žodinio pranešimo pavadinimas - „Chemically assisted femtosecond laser micromachining in lithium niobate“.



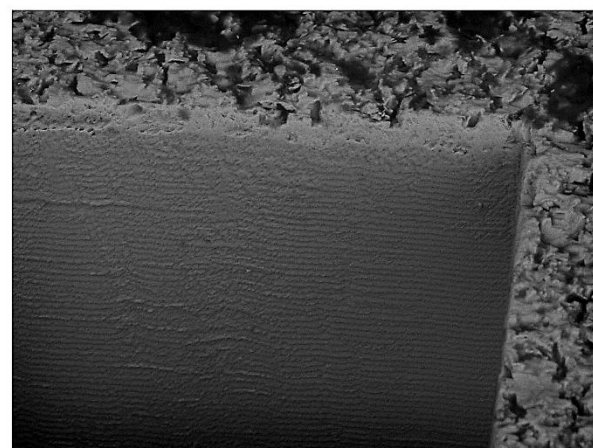
a



b



c



d

22 pav. Ličio niobato kristale įrašytos bei išsėdintos figūros kontūrų nuotraukos darytos skenuojančiu elektroniniu mikroskopu (a, b – kristalas statmenas, c, d – kristalas išstatomas kampu)

IŠVADOS

1. Ličio niobato kristalo amorfizuotų sričių, sukurtų veikiant femtosekundiniams impulsams, išdininimui tinkamiausia 45 % koncentracijos hidrofluoridinė rūgštis dėl didelės išdininimo spartos bei gero selektyvumo.
2. Ličio niobatą amorfizuojant didesnio pasikartojimo dažnio (300 – 600 kHz) femtosekundiniais impulsais pasiekiamas gilesnis modifikuoto kanalo išdininimas, tačiau prastėja apdirbimo kokybė dėl susiformuojančių mikroįtrūkių bei galimai stipriau pasireiškiančių netiesinių efektų.
3. Modifikavimui naudojant didesnės energijos (3 μ J) femtosekundinius impulsus didėja išdininimo sparta bei modifikuoto kanalo gylis dėl efektyviau pasireiškiančio medžiagos amorfizavimo.
4. Optimaliausi parametrai efektyviam bei tiksliam ličio niobato apdirbimui: 20 kHz pasikartojimo dažnis, 3 μ J impulso energija, 5 mm/s skenavimo greitis. Apdirbant tokiomis sąlygomis, išmatuota modifikuotų bei išdintų zonų vidutinė kvadratinė šiurkštumo vertė (RMS) - 0.43 μ m.

Marius Gželka

Ličio niobato kristalų mikroapdirbimas chemiškai išdinant ultratrumpaisiais impulsais modifikuotas sritis

SANTRAUKA

Ličio niobatas ($LiNbO_3$) fotonikos rinkoje plačiai paplitusi kristalinė medžiaga. Dėl savo aukšto elektrooptinio, akustooptinio, pjezoelektrinio bei netiesinio koeficientų ši medžiaga naudojama įvairių integruotų optinių įrenginių bei jų komponentų gamybai. Norint pagaminti tam tikrus įrenginius (drėkintuvai, THz dažnio spinduliuotės generatoriai, bangolaidžiai, Brego gardelės ir kt.) reikalingas aukštos kokybės mikrometrų eilės struktūrų formavimas medžiagoje. Kaip alternatyva plačiai naudojamiems joninio pluošto struktūrų formavimo metodams, naudojamas lazerinis ultratrumpųjų impulsų mikroapdirbimas asistuojamas cheminiu išdinimu. Šis metodas ne tik leidžia formuoti tikslias, trimates, mikrometrų eilės struktūras, tačiau taip pat yra pigesnis, tikslesnis bei lankstesnis metodas dėl plataus parametų pasirinkimo (pasikartojimo dažnis, impulso energija, trukmė, skenavimo greitis, žingsnis ir pan.).

Šio metodo veikimo principas paremtas netiesiniu medžiagos atsaku į itin didelio pikinio intensyvumo ultratrumpuosius impulsus fokusuojamus medžiagos tūryje. Medžiagai sąveikaujant su ultratrumpuoju impulsu pasireiškia daugiafotonė sugertis, kurios metu energija lokalizuotoje srityje perduodama medžiagai taip formuojant tam tikras medžiagos pažaidas. Pažeistos bei amorfizuotos kristalo sritys kur kas stipriau reaguoja į rūgštį, dėl ko įmanomas selektyvus išdinimas bei reikiamų struktūrų formavimas.

Šiame darbe pristatytos $LiNbO_3$ kristalų lazerinio modifikavimo asistuojamo cheminio išdinimo galimybės juos modifikuojant 1028 nm bangos ilgio, ~260 fs trukmės, 0,025 – 3 μ J energijos bei 1 - 600 kHz ribose keičiamo pasikartojimo dažnio impulsais, vėliau kristalus išdinant rūgštiniuose tirpaluose. Darbe buvo parenkamos tinkamiausios rūgštys bei jų koncentracijos, įvertinamas modifikavimo tikslumas bei efektyvumas keičiant lazerio parametrus, atrinkti optimaliausi parametrai tinkantys tikslų, mikrometrų eilės struktūrų formavimui.

Marius Gželka

Micromachining of Lithium Niobate Crystals by Chemical Etching of Zones Modified by Ultrashort Pulse

SUMMARY

Femtosecond lasers with high intensity has emerged as promising tool for high-precision 3D micro/nanoprocessing of a broad variety of dielectric materials due to nonlinear absorption inside transparent media. Femtosecond micromachining has been used to fabricate different functional microstructures also from a lithium niobate. Ablated structures have not so good surface quality so chemically assisted femtosecond laser micromachining becomes important for more precise structures.

In this work we report results on optimization of the fabrication procedure that employs both femtosecond laser modification and hydrofluoric acid etching for production of the rectangular voids in z-cut plates of lithium niobate. To optimize the structure quality and machining speed, we explored various laser-machining parameters, including laser repetition rate (1 - 600 kHz), pulse energy (0,025 – 3 μ J), exposure time, scanning speed as well as etching procedures.

The modification of the lithium niobate crystal areas which must be etched was made by direct femtosecond laser 3D writing with 260 fs pulses at 1028 nm starting from the bottom of the lithium niobate samples. After laser machining, samples were etched in HF (5 - 45 %) or a mixture of HF and HNO₃ acids without stirring. The etching rates in HF (45 %) for optimally modified regions of lithium niobate were in the range of 1.8 - 4 μ m/min at 18 °C (200 - 400 times faster as in nonmodified regions). Also the small range at the top was not etched and it is probably related with beam focusing in birefringent crystals.

LITERATŪRA

- [1] R. Weis and T. Gaylord / Lithium niobate: summary of physical properties and crystal structure, *Appl. Phys. A* 37, 191-203 (1985)
- [2] L. Gui, B. Xu, T. Chong / Microstructure in lithium niobate by use of focused femtosecond laser pulses, (*IEEE*) *Photonics technology letters*, Vol. 16, No. 5 (2004)
- [3] J. Reinish, F. Schrepel, T. Gischkat, W. Wesch / Etching of ion irradiated LiNbO₃ in aqueous hydrofluoric solutions, *Journal of The Electrochemical Society*, 155, 298-301 (2008)
- [4] P. Karpinski, V. Shvedov, W. Krolikowski and C. Hnatovsky / Laser-writing inside uniaxially birefringent crystals: fine morphology of ultrashort pulse induced changes in lithium niobate, *Optics express*, Vol. 24, No. 7 (2016)
- [5] P. Sivarajah, C. A. Werley and K. A. Nelson / Chemically assisted femtosecond laser machining for applications in LiNbO₃ and LiTaO₃, *Appl. Phys. A*, 112:615–622 (2013)
- [6] O. Balachnaitė, A. Bargelis, A. Dementjev ir kt / *Lazerinė technologija*.- Vilnius: Vilniaus universiteto leidykla, 362p. (2008)
- [7] O. Balachnaitė, A. Bargelis, M. Barkauskas ir kt. / *Lazerinių technologijų laboratoriniai darbai*.- Vilnius: Vilniaus universiteto leidykla, 143p. (2008)
- [8] W. Zhang, Y. Lawrence Yao / *Laser materials processing*.- New York, Columbia University, 32p. (2010)
- [9] *Sensors* 2017 <<http://www.mdpi.com/1424-8220/14/10/19402/htm>> (2017.05.20)
- [10] *Simpothek*, 2015 <<http://simphotek.com/bckg/bckg.tpa.html>> (2017.05.20)
- [11] U. Eppelt, S. Russ, C. Hartmann / Diagnostic and simulation of ps-laser glass cutting, *Int. congress on App. of Lasers and electro-optics*, Volume: 105 (2012)
- [12] S.E. Gad, D.W. Sullivan Jr. / Hydrofluoric Acid, *Encyclopedia of toxicology*, 3rd ed., 964-966 (2014)
- [13] P. Ayotte, M. Hébert, and P. Marchand / Why is hydrofluoric acid a weak acid, *J. Chem. Phys.* 123 (2005)
- [14] Fisherscientific/Hydrofluoric Acid, 48-50% (Technical) <<https://www.fishersci.com/shop/products/hydrofluoric-acid-48-50-technical-fisher-chemical-2/p-20215>> (2017.05.20)
- [15] C. L. Sones, S. Mailis, W. S. Brocklesby, R. W. Eason and J. R. Owen / Differential etch rates in z-cut LiNbO₃ for variable HF/HNO₃ concentrations, *J. Mater. Chem.* 12, 295–298 (2002)

- [16] F. Schrempel, T. Gischkat, H. Hartung, E. Kley and W. Wech / Ion beam enhanced etching of LiNbO_3 , Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B 250, 164–168 (2006)
- [17] Fernandez-Ruiz R., Bermudez V.- Universidad / Determination of Li and Nb congruent lithium niobate by ICP-MS, Chem. Mater. 16, 3593-3596 (2004)
- [18] G. Bettella et al. / Lithium Niobate Micromachining for the Fabrication of Microfluidic Droplet Generators, Micromachines, 8, 185 (2017)
- [19] M. Dubov, S. Boscolo and D. J. Webb / Microstructured waveguides in z-cut LiNbO_3 by high-repetition rate direct femtosecond laser inscription, Optical materials express, Vol. 4, No. 8 (2014)
- [20] Wikipedia, 2017 < https://en.wikipedia.org/wiki/Lithium_niobate> (2017.05.25)