РАЗРУШЕНИЕ ДИЭЛЕКТРИКОВ И ФЕМТОСЕКУНДАЯ ЛАЗЕРНАЯ МАРКИРОВКА ИЗДЕЛИЙ

[1)]В.С. Макин, [2)]Р.С. Макин

[1)]ФГУП НИИ комплексных испытаний оптико-электронных приборов и систем

[2)]Димитровградский филиал Национального Университета НИЯЦ, Московский Инженерно-Физический Институт

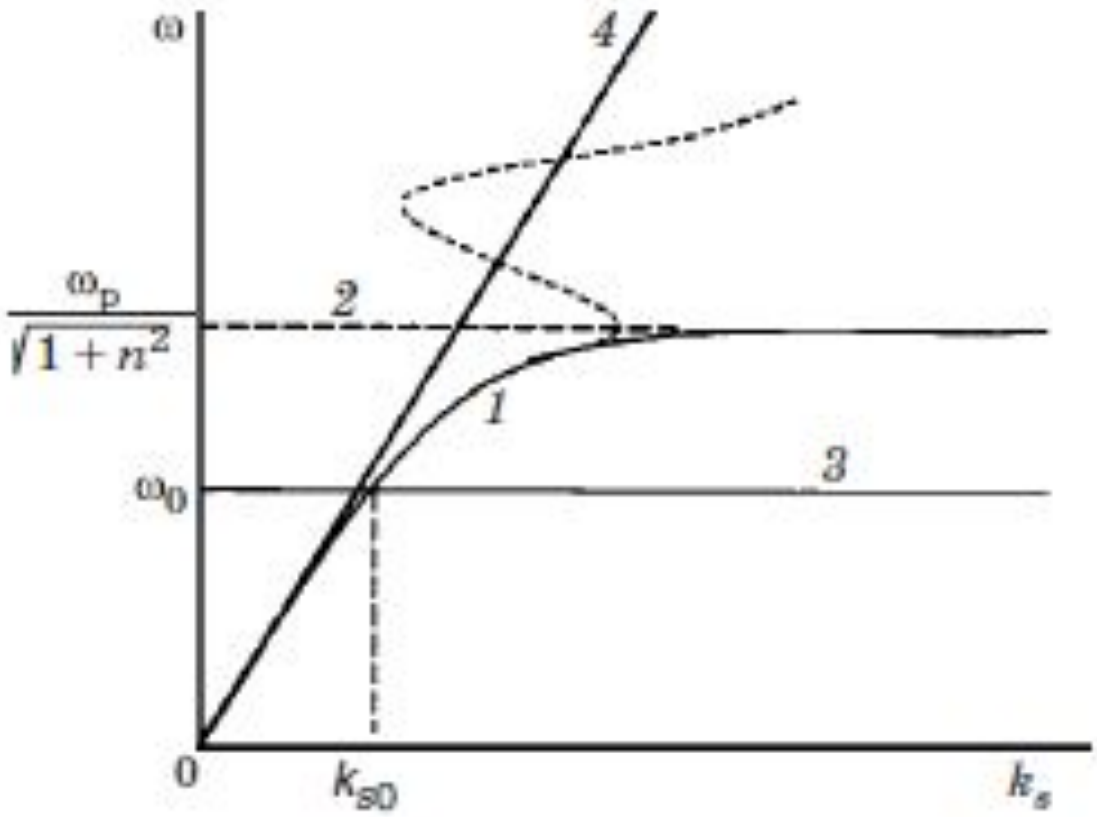
Универсальная поляритонная модель лазерно-индуцированного формирования наноструктур

Для существования поверхностных плазмон поляритонов на границе раздела вакуума со средой, имеющей диэлектрическую проницаемость ε(ω), необходимо выполнение условия: $\mathrm{Re}\,\varepsilon(\omega) < -1$.

В диэлектриках и полупроводниках это условие не выполняется, в т. ч. при воздействии длинных импульсов лазерного излучения, $\tau \gg \tau_{e\text{-}ph}$. Однако при воздействии импульсов ультракоротких длительностей это условие может быть выполнено во время действия импульса лазерного излучения. Следовательно, возможно возбуждение и распространение вдоль границы раздела неравновесных поверхностных плазмон поляритонов. Это возможно для диэлектриков, полупроводников., плавящихся по типу полупроводник-металл (Si, Ge, …), по типу полупроводник-полупроводник (CdTe, Sb_2Te_3, …). В диэлектриках и полупроводниках при нетермических фазовых переходах возможно существование и возбуждение ППП. При воздействии линейно поляризованного лазерного излучения оно будет интерферировать с ППП, с образованием стоячей картины распределения интенсивности, проявляющейся в виде модуляции распределения электронной плотности. Если эта модуляция сохраняется вплоть до времени электрон-фононной релаксации, формируется температурная решетка с тем же периодом, и происходит пространственно-периодическое разрушение среды. Этому отвечают концентрации неравновесных электронов в зоне проводимости порядка 10^{21} см$^{-3}$.

Типичная дисперсионная кривая поверхностных плазмон поляритонов плоской границы раздела поверхностно-активная среда – диэлектрик. 1- дисперсионная кривая, 2 – асимптотически предельное значение в среде без потерь при $k_s \to \infty$, n – показатель преломления диэлектрика, 3 – частота лазерного излучения. 4 – световая прямая, k_{s0} – волновое число поверхностного плазмон поляритона на частоте лазерного излучения. ω_p есть функция концентрации неравновесных электронов.

Дисперсионная кривая



В.С. Макин, А.Я. Воробьев. Универсальная поляритонная модель лазерно-индуцированного разрушения конденсированных сред. Вестник СПбО АИН, с. 456-469, 2007.

Способ формирования наноструктур. Патент РФ № 2347739,приоритет от 25.07.2007.

Другие модели формирования структур

Для объяснения структурирования объема кварцевых стекол была предложены модель, основанная на учете интерференции акусто-электронной волны [Y. Shimosuma, P.G. Kazansky et al. Self-organized nanogratings in glass irradiated by ultrashort laser pulses. PRL, 2003, 91, 247405], которая не смогла объяснить всю совокупность экспериментальных данных по стеклам.

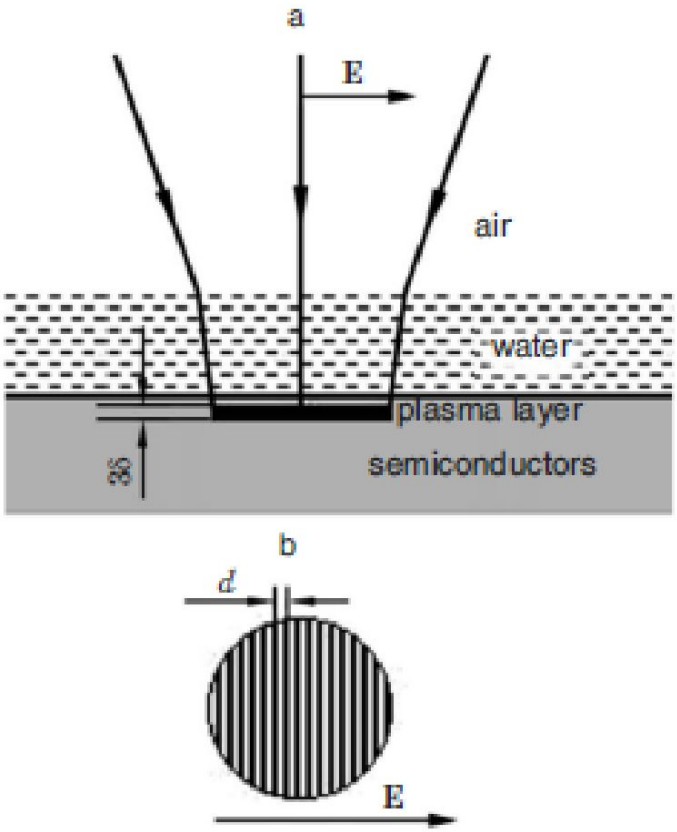
Для полупроводников предложена модель, основанная на возбуждении и интерференции с падающим излучением волноводных мод TE типа, для объяснения формирования наноструктур с аномальной ориентацией решетки **g**, **g** ⊥ **E** и периодом $d \sim \lambda/n$, за счет обеднения приповерхностного слоя полупроводника электронами при их эмиссии в вакуум [Г.А. Марциновский и др. Оптика и Спектроск. Ультракороткие возбуждения поверхностных поляритонов и волноводных мод в полупроводниках. 2008, т. 105, с.75].В модели очень узкий диапазон возможных параметров лазерного излучения и высокие плотности мощности лазерного излучения. В модели предлагается участие в интерференции ППП и лазерного излучения.

Для металлов и ультракоротких длительностей лазерного излучения были расширены рамки универсальной поляритонной модели лазерно-индуцированного разрушения конденсированных сред на нетермические фазовые переходы [М.Б. Агранат и др. ЖЭТФ, 1999, 88, 370].

Теоретическая нелинейная модель, основанная на нелинейной параметрической раскачке непрозрачного приповерхностного слоя эмитировавших из металла электронов, с возбуждением двух встречных ППП [A. Macchi, F. Cornotti, F. Pegoraro. et al. Parametric surface instability in laser-irradiated overdense plasmas. Phys. Rev. Lett., 2001]. Модель предсказывает формирование структур с при сравнительно высоких плотностях энергии излучения ~10 Дж/см^2 на металлах с периодом $\lambda/2$.

Типичная схема (а) эксперимента по формированию периодических структур в объеме полупроводника, помещенного в воду, с использованием серии импульсов линейно поляризованного лазерного излучения фемтосекундной длительности и схематический вид (б) со стороны падающего излучения увеличенной области воздействия лазерного излучения после его окончания.

- Схема эксперимента



Периоды структур

При нормальном падении излучения интерференция падающего излучения и поверхностного плазмон поляритона дает период $d=\lambda/\eta$ λ - длина волны лазерного излучения, η- действительная часть комплексного показателя преломления границы раздела плазменный слой – среда для ППП. $\eta\geq1$ для границы раздела вакуум – плазменный слой; $\eta\geq n$ для границы раздела плазменный слой - диэлектрик. Эта модель является расширением универсальной поляритонной модели на случай нетермического фазового перехода.

- Экспериментально реализуемые наборы периодов микро- и наноструктур заставили искать модели, объясняющие их формирование.

Математическая модель

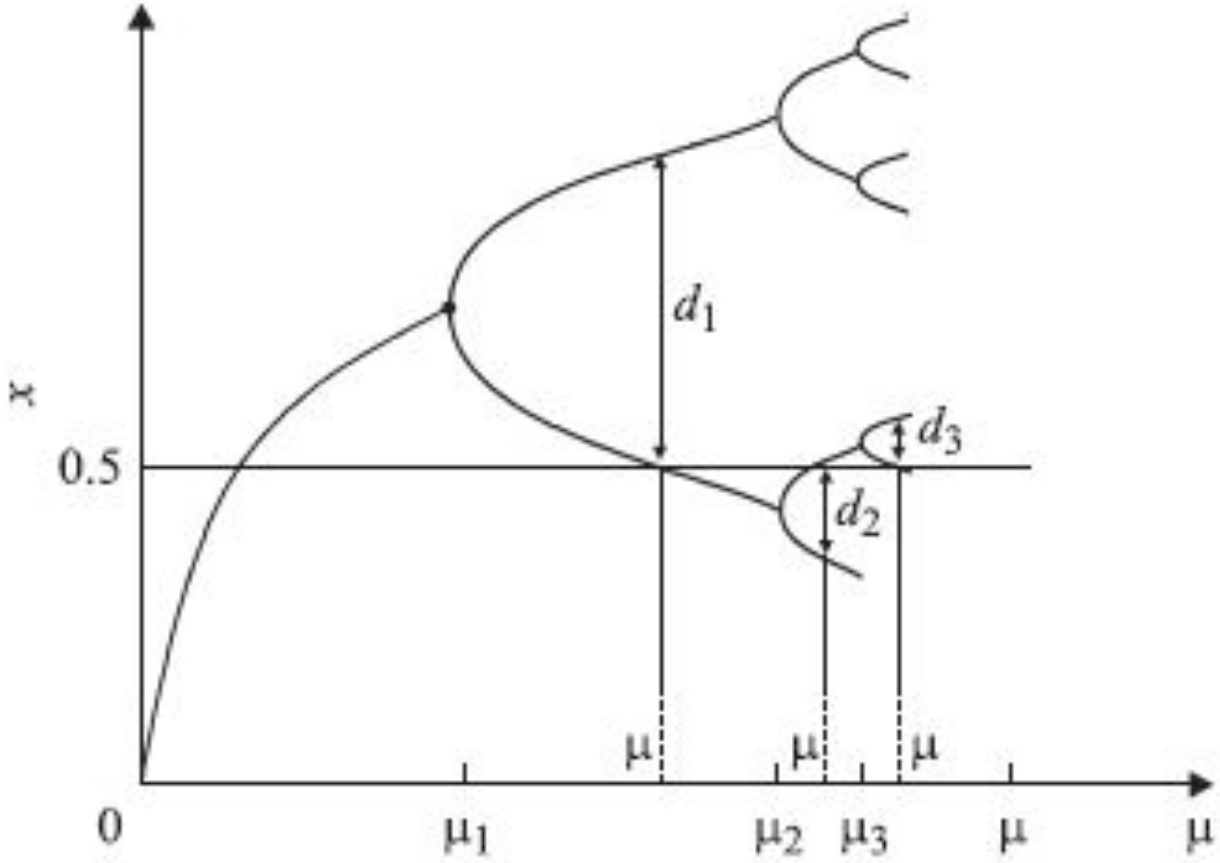
- Будем рассматривать в качестве переменной величины x в логистическом отображении, моделирующем исследуемый физический

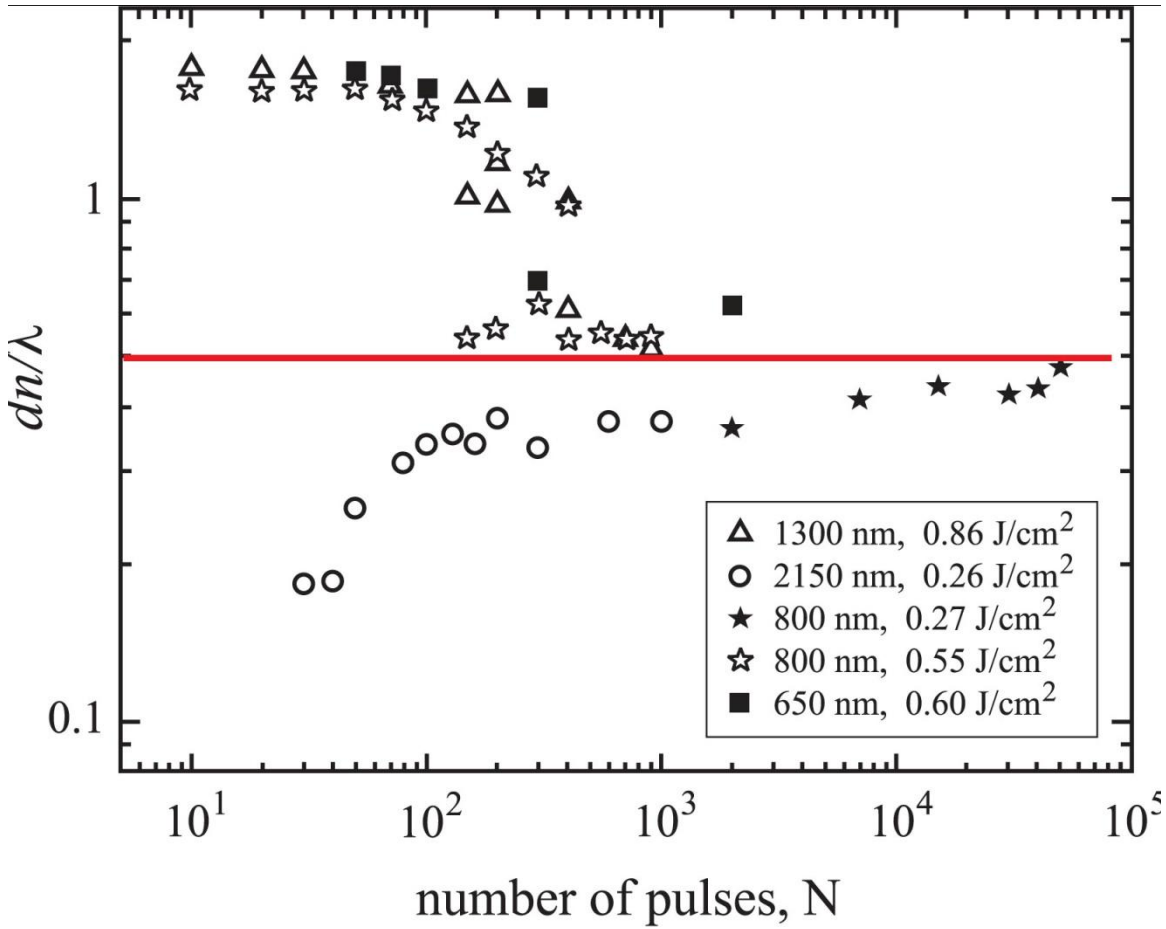
процесс, $x \sim \left(\frac{I_s}{I}\right)^{1/2} \sim \frac{E_s}{E}$

Здесь E_s - амплитуда электрического поля поверхностного плазмон поляритона, E - амплитуда электрического поля лазерного излучения. Предполагая $E_s \sim N\ (E_s \sim E\ для\ малых\ h)$, где N – число импульсов воздействующего излучения, в качестве управляющего параметра в логистическое отображение введем $\mu \sim \gamma\ N,$ где γ - постоянная величина. При этом получим одномерное логистическое отображение, моделирующее исследуемый физический процесс, имеющее простой вид:

$$f(x,\mu) = 1 + \mu x(1-x), \quad x \in [0,1], \quad \mu \in [\mu_1, \mu_2] \quad (1)$$

Бифуркационная диаграмма обратного каскада Фейгенбаума





ZnO

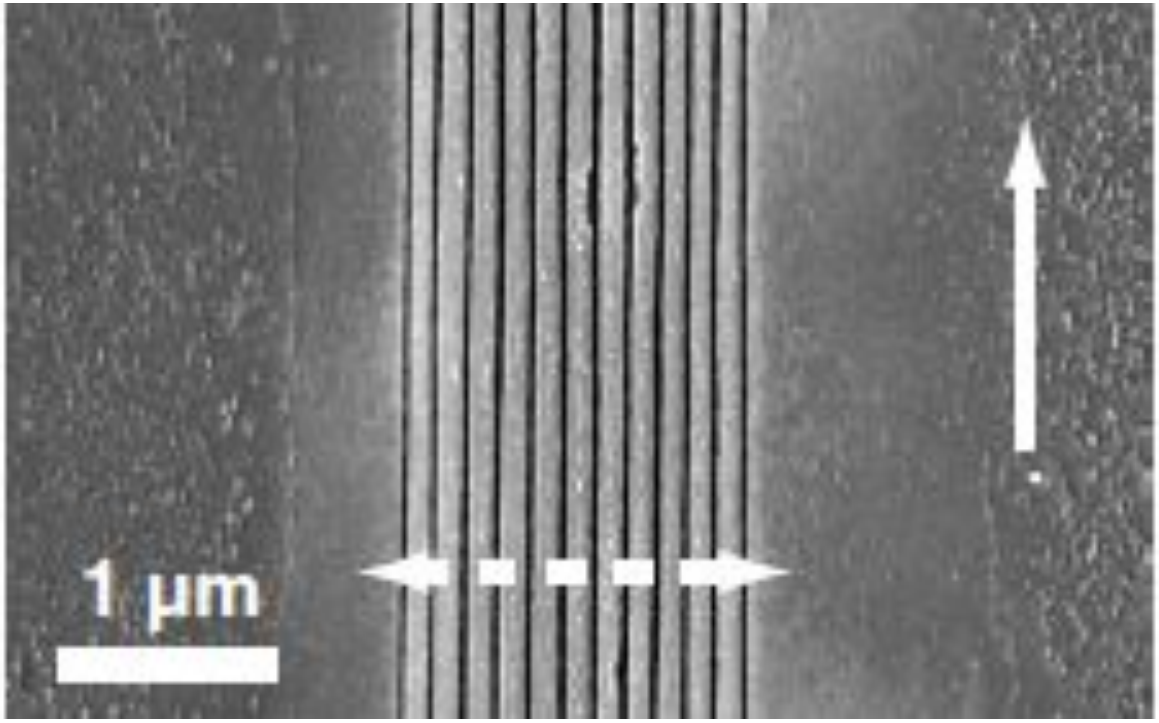
Зависимость нормированного периода структур от числа фемтосекундных лазерных импульсов N для ZnO и различных значений длин волн λ и плотности энергии как параметров. Периоды, лежащие ниже горизонтальной красной линии, имеют значения ниже дифракционного оптического предела для ZnO [M. Huang et al. Optics Lett., 2010. 35, 1248].

Структуры в объеме синтетического алмаза (λ=800 нм, τ=120 фс, ν=250 кГц, v=500 мкм/с, сканирование **v** ⊥**E**, нормальное падение, d=147 нм, **g**||**E)** [M. Shinoda et al. J. Appl. Phys., 2009, 105, 053102]. Пунктирной стрелкой показано направление поляризации лазерного излучения. Формирование структур связано со взаимной интерференцией ППП, распространяющихся во взаимопротивоположных направлениях, вдоль вектора **E** (наша интерпретация).

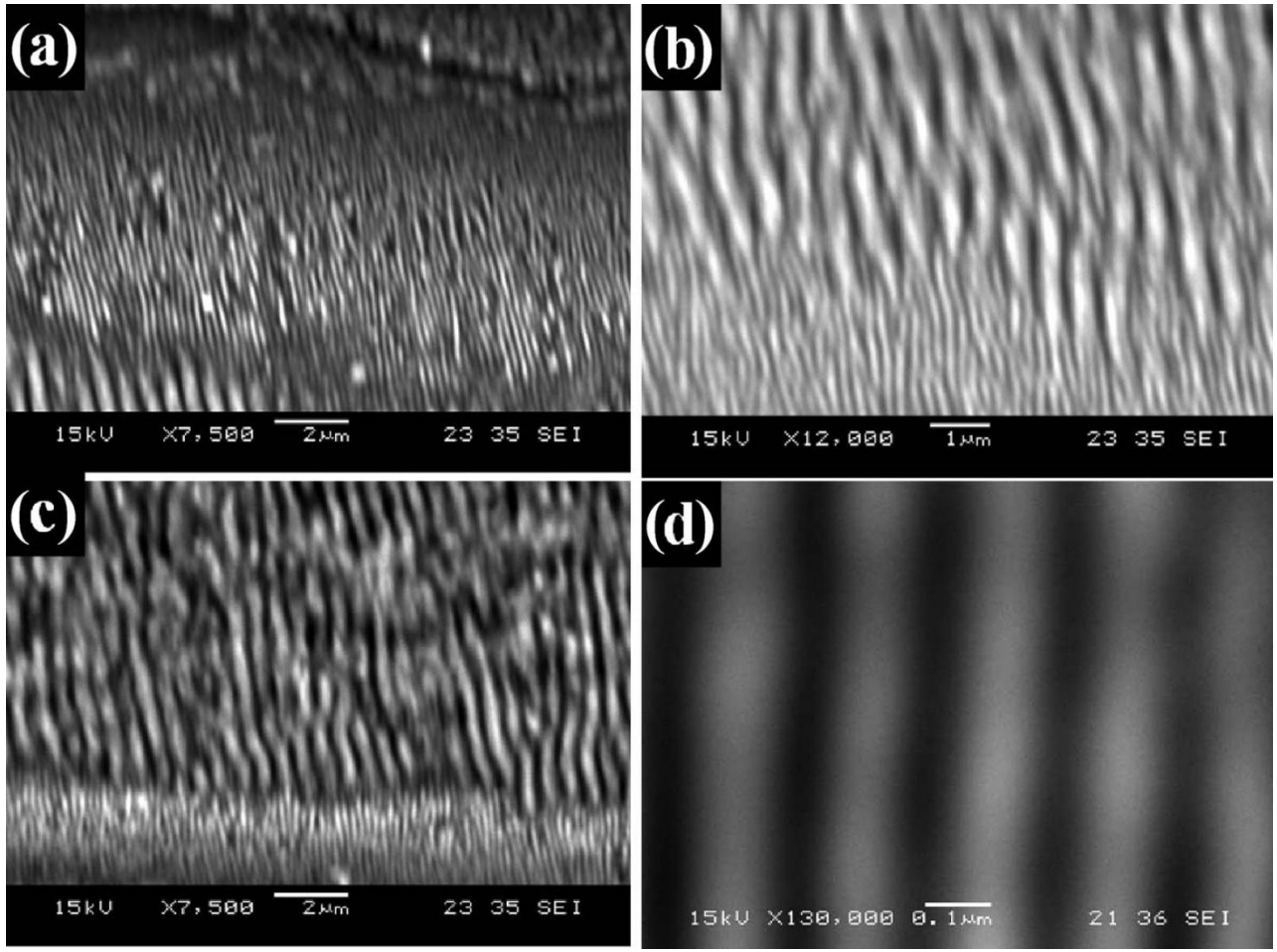
$d=\lambda/2n\eta=800/(2*2{,}396*\eta)=147$ нм → $\eta\approx1{,}13$.

Период структур немного менее величины оптического дифракционного предела для алмаза.

- Синтетический алмаз

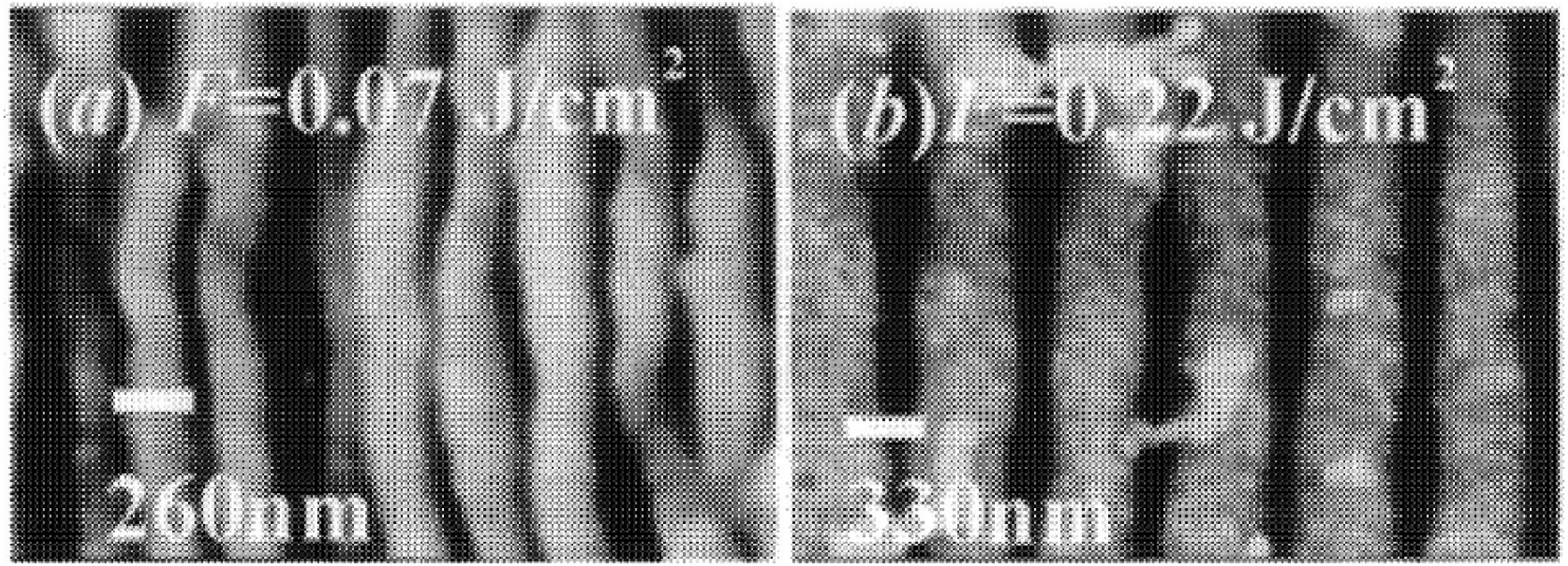


СЭМ микрофотографии структур на поверхности кристаллического SiC с периодами 730 нм (λ/η) и 180 нм (λ/4η) (λ=800 нм, τ=120 фс) [Ganeev R.A. et al.]



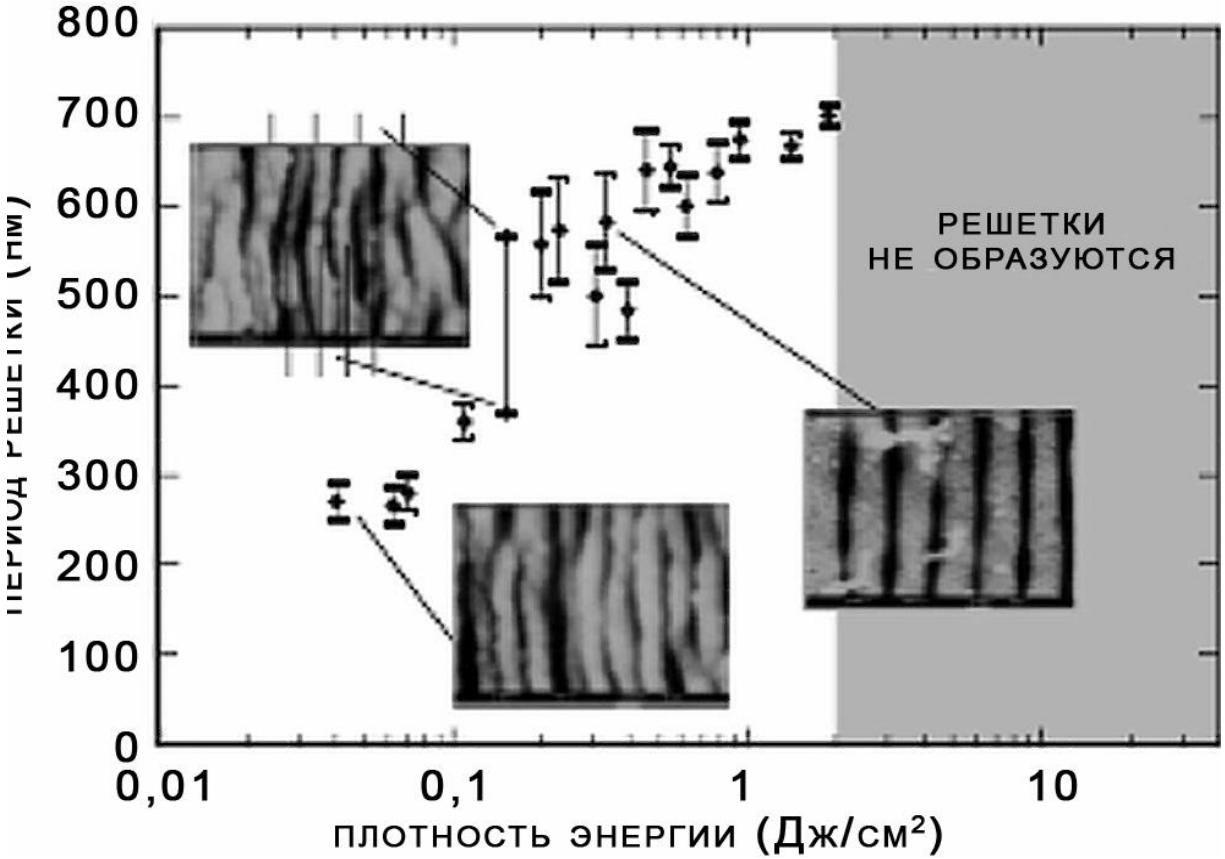
M. Hashida et al. Femtosecond laser ablation of metals: precise measurements and analytical model for crater profile. Proc. SPIE, 2003, v. 4830, p.452.

Медь, удвоение периода



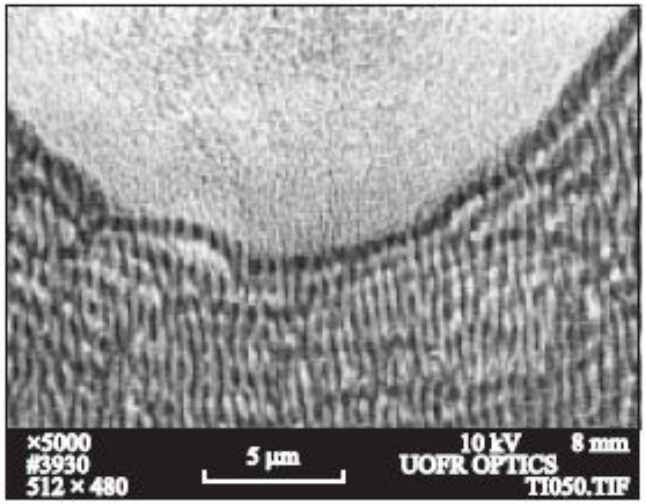
Полированная медь

S. Sakabe, M. Hashida, S. Tokida, S. Namba, K. Okamura. Mechanism for self-forming of periodic grating structures on a metal surface by a femtosecond laser pulse. Phys. Rev. B, v.79, p.033409, 2009.

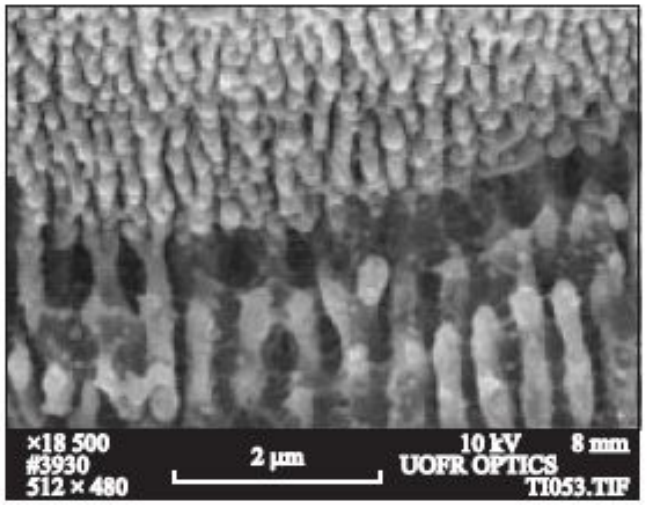


Характерная зависимость изменения периода пространственных структур, сформированных на поверхности меди линейно поляризованным излучением (λ=800 нм,τ =100 фс), от плотности энергии излучения. На вставках показан типичный вид остаточных наноструктур, полученных при соответствующих плотностях энергии.

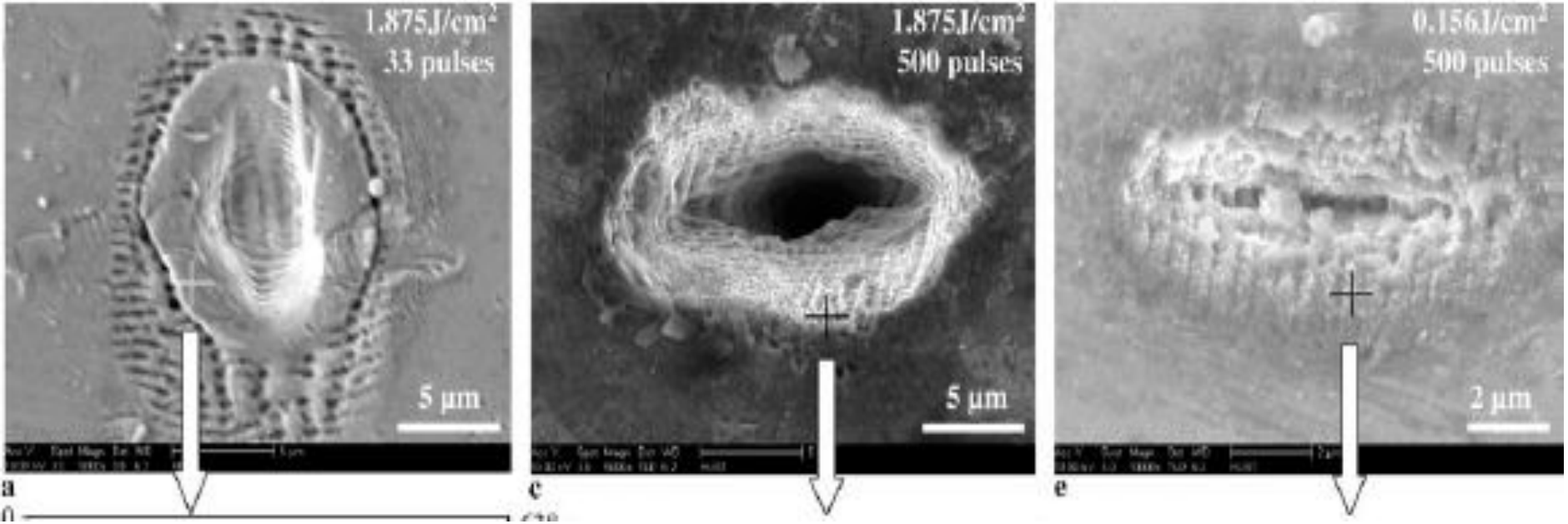
Фотография поверхности титана, облученного серией импульсов линейно поляризованного излучения с плотностью мощности q=1,1 10^{13} Вт/см^2, N=100, полученные с помощью СЭМ микроскопии: a) область структур с основным периодом d_0 =600 нм; b) структуры с d_1= 300 нм в центральной части зоны облучения.



a



b



Формирование периодических структур на поверхности аморфного циркония (Zr) при воздействии серии импульсов длительностью 65 фс, длина волны 800 нм

Период d=540 нм (N=500), периоды d_1= 700 нм и d_2=330 нм для N=33

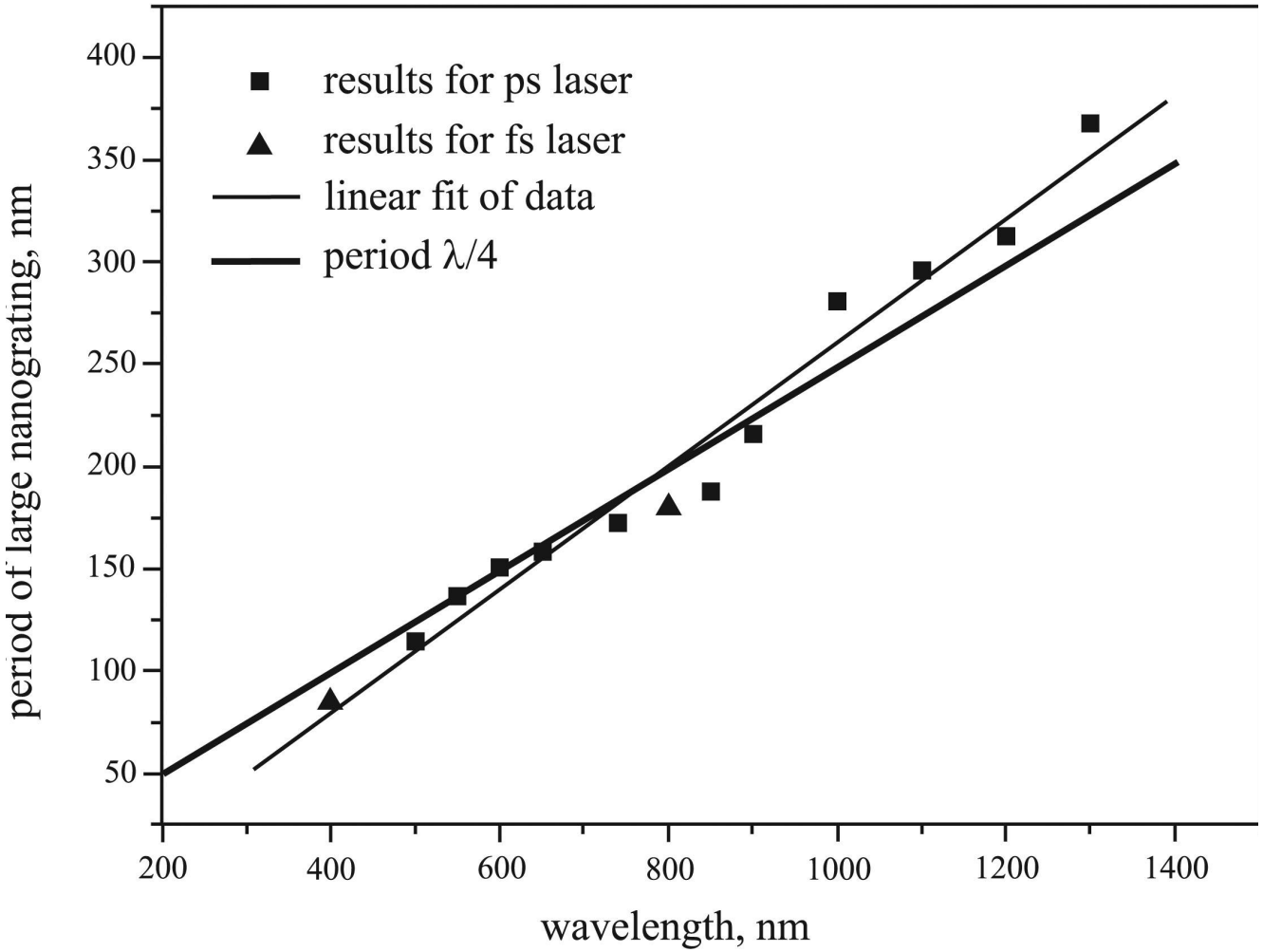


Рис.

Набор крупномасштабных периодов наноструктур, сформированных фс и пс импульсами лазерного излучения на поверхности пиролитического графита в зависимости от длины волны излучения [PRB, v. 79, p. 125436]

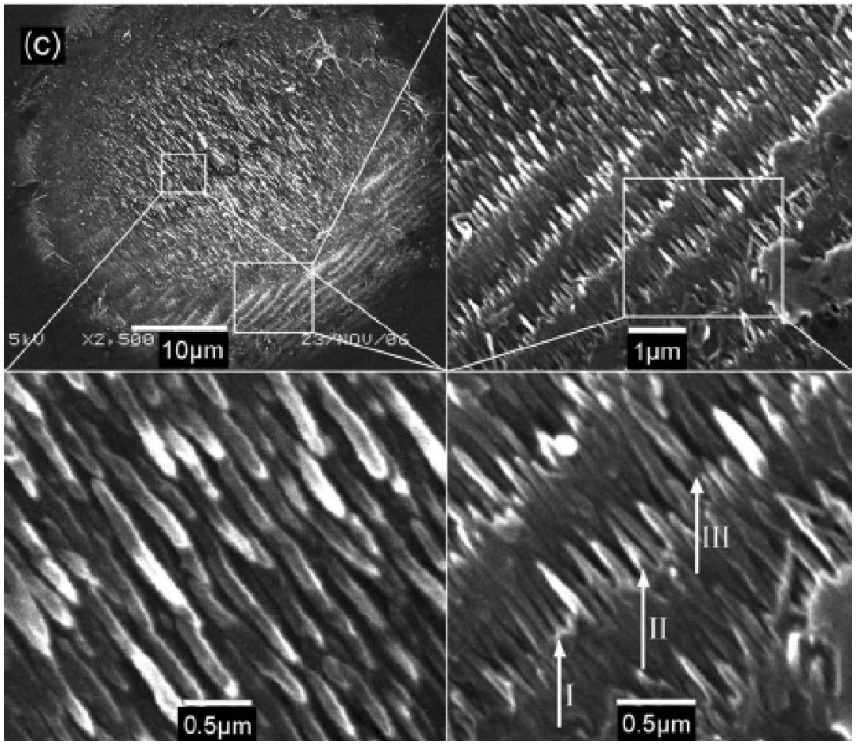


Рис.

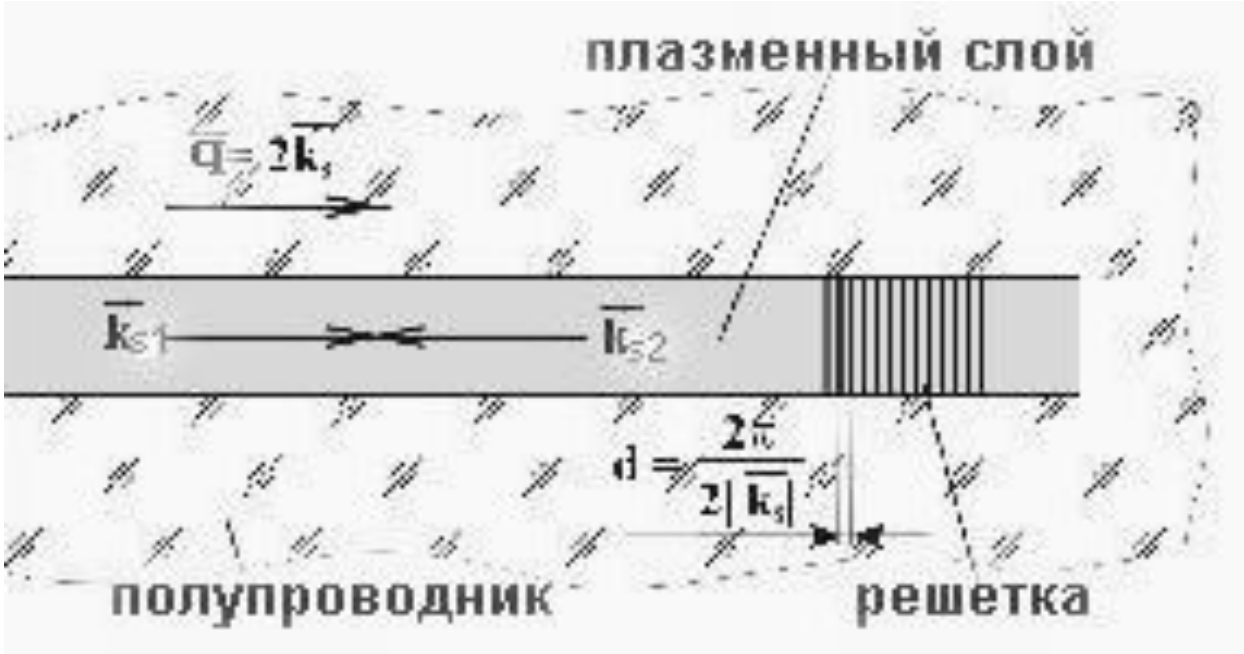
Результат воздействия серии N=100 000 импульсов линейно поляризованного фемтосекундного лазерного излучения (λ=800 nm) с плотностью энергии Q=0.17 Дж/см^2 на поверхность HOPG пиролитического графита. Стрелки I и III указывают решетки с периодами 70 и 170 нм, соответственно [M. Huang, …PRB, 79, 125436, 2009].

λ/η, λ/2η, λ/4η, λ/8η,…

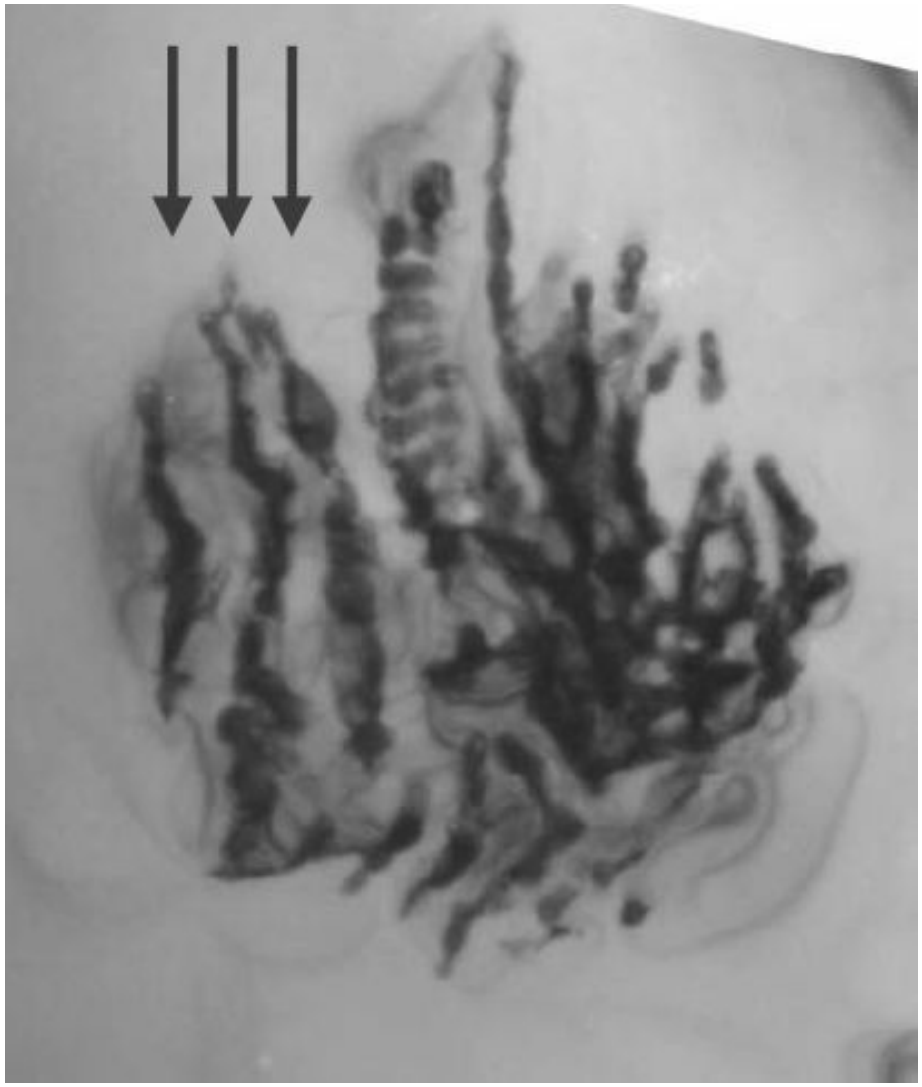
Цилиндрические поверхностные плазмон поляритоны

При формировании длинных цилиндрических каналов в прозрачных материалах возможна металлизация среды и возбуждение цилиндрических поверхностных плазмон поляритонов (ЦПП), рис. При этом за счет электрострикционного эффекта может возникать отраженная волна ЦПП. Взаимная интерференция ЦПП сформирует вдоль трека излучения периодические наноструктуры с периодом $d=\lambda/2n\eta\approx137$ нм для полупроводника 4H-SiC .

Цилиндрический плазменный канал



Структуры показателя преломления d=137 нм (λ/2nη) в 4H-SiC вдоль областей филаментации излучения (λ=800 нм) [Okada T. et al, 2009]



Малоизученным является вопрос о воздействии фемтосекундного излучения с нетрадиционной поляризацией: азимутальной, радиальной, круговой поляризацией на диэлектрики (на примере кварцевого стекла).

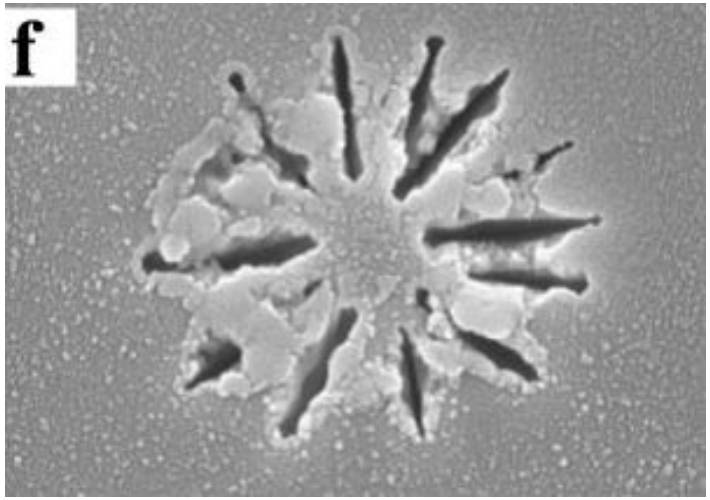
C. Hnatovsky et al. Reviling local field structures of focused ultrashort pulses. PRL. 2011, 106, 139001

R.S. Taylor et al. Creation of chiral structures inside fused silica glass. Optics Lett. 2008, 33, 1312.

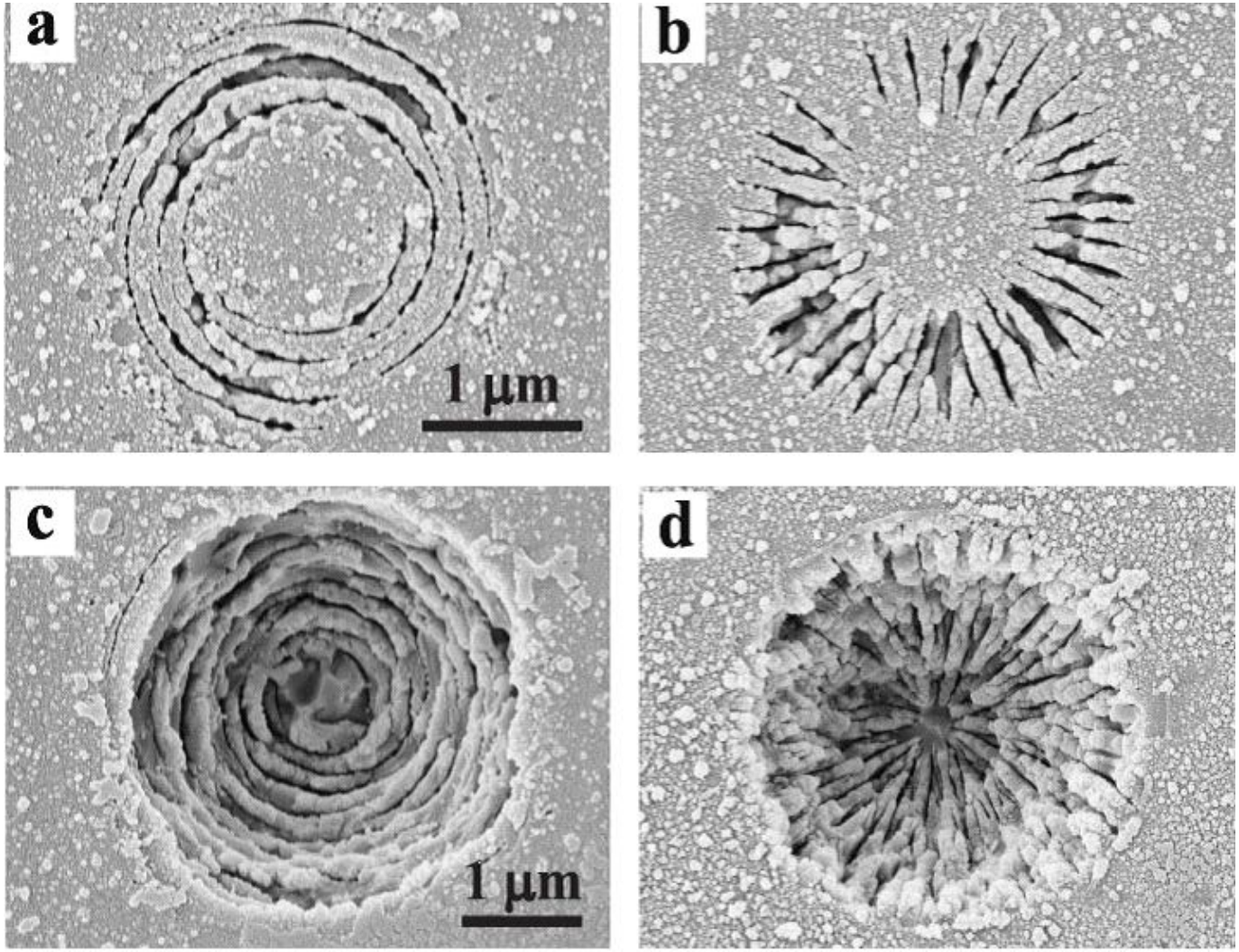
R.S. Taylor et al. Application of femtosecond laser-induced self-organized nanockracs inside fused silica glass. Laser and photonics Review. 2008, 2, 26.

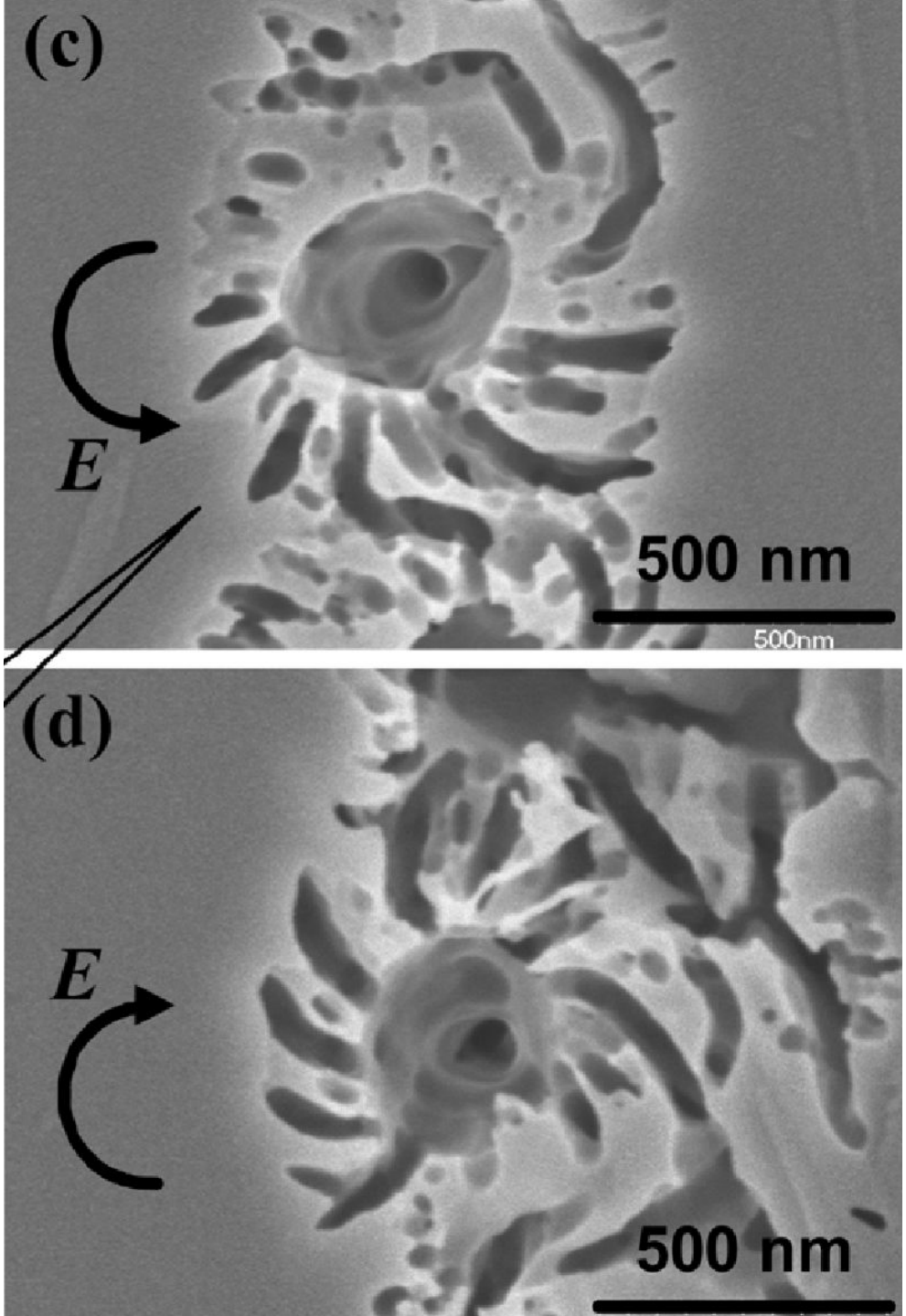
В.С. Макин и др. Упорядоченное структурирование поверхностей конденсированных сред импульсами лазерного излучения. Тезисы докладов международной конференции. «Лазеры. Измерения. Информация». 2011. Санкт-Петербург, с. 58.

Рис. Структуры, сформированные при многократном облучении боросиликатного стекла (Corning 0211 glass) серией импульсов фемтосекундной длительности и азимутальной поляризации с энергией в импульсе 40 нДж [C. Hnatovsky et al. PRL. 2011. 106. 139001].



Структуры на поверхности кварцевого стекла, сформированные под действием серии импульсов излучения фемтосекундной длительности (λ=775 нм, τ=200 фс): a, b – радиально поляризованного излучения и c, d – азимутально поляризованного излучения. Плотность мощности на рис. c и d в 1,6 раз выше, чем на рис. a, b [C. Hnatovsky et al. PRL. 2011. 106. 139001].




(c)
E
500 nm
500nm
(d)
E
500 nm

Приведенные результаты по формированию структур будут использованы в технологиях фемтосекундной лазерной маркировки диэлектриков, полупроводников, металлов. Они позволят существенно увеличить степень защиты изделий от подделки.

Сегодня считается, что фемтосекундная лазерная маркировка будет являться базовой для маркировки изделий из диэлектриков, полупроводников, керамики. Одно из основных ее преимуществ – отсутствие микрорастрескивания сред, типичного для длинных импульсов лазерного излучения, за счет уменьшения зоны термического влияния Она практически не нарушает функциональных свойств маркируемых изделий.

Отметим, что дополнительной степенью свободы является возможность аморфизации кристаллического материала и наоборот, в зоне воздействия.

Поданный нами проект по фемтосекундной лазерной маркировке в настоящее время находится на экспертизе в ОАО РОСНАНО.

Известно, что в настоящее время реализуется Европейский проект по разработке технологии и оборудования для фемтосекундной лазерной маркировки; проект реализуется во Франции.

Отметим, что побочные результаты исследований лазерно-индуцированного формирования структур могут быть использованы для создания новых функциональных оптических элементов, микро- и наноструктурирования титана и его сплавов (для создания медицинских имплантатов), для разработки растров наноконусов (с радиусом кривизны вершины порядка единиц нанометров) острийных полевых эмиттеров с плотностью острий 10^8 – 10^9 см-2.