

Polimerekbe készített optikai rácsok kialakulásának időbontott vizsgálata

TDK dolgozat

Flender Roland

Témavezetők:

Dr. Vass Csaba, tudományos munkatárs

Dr. Osvay Károly, egyetemi docens

Kiss Bálint, doktorjelölt

Optikai és Kvantumelektronika Tanszék

SZTE TTIK

Szeged

2014

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	3
2. Elméleti összefoglaló	4
2.1. Pumpa-próba technika	4
2.2. Diffrakciós rácsok	5
2.3. Vizsgált anyagok	8
2.4. Ablációs modellek	9
2.4.1. Fotokémia modell	10
2.4.2. Fototermális modell	10
3. Célkitűzés	12
4. Kísérleti elrendezés	13
5. Kísérleti eredmények és diszkusszió	16
6. Összefoglalás és további célok	25
7. Referenciák	27
8. Köszönetnyilvánítás	28
1. Függelék	29

1. Bevezetés

A lézerek okozta felületi roncsolás és megmunkálás jól ismert alapjelenségek. Az összetett mintázatok időbontott vizsgálata érdekes, jelenségeket tehet detektálhatóvá, olyanokat, amiket eddig nem sikerült megfigyelni egyszerű foltok készítése során. Az egyik legegyszerűbb összetettnek tekinthető mintázat a rácsok, amelyek időbeli kialakulásának vizsgálata jelen dolgozat tárgyát is képezi. Hasonló időbontott vizsgálatokat rácsokon már korábban is végeztek Simon Péter és kollégái [1-3], bár ők más időtartományon kísérleteztek és leginkább a fémek és a félvezetők viselkedését tanulmányozták.

A lézeres megmunkálás szempontjából igen érdekesek a polimerek, melyek kedvező tulajdonságokkal rendelkeznek és könnyen alakíthatók speciális igények szerint is. A polimerek igen összetett felépítésű anyagok, ezért azt várhatjuk, hogy a viselkedésüket leíró elméletek is hasonlóan komplexek. A polimerek lézeres ablációjáról szóló első cikkek 1982-ben jelentek meg. Y. Kawamura és munkatársai [4], a PMMA-t (polimetil-metakrilát) ablációját vizsgálták KrF lézerrel és R. Srinivasan és kollégája [5], a PET-t (polietilén-tereftalát) ArF lézerrel. A polimerek olyan óriás molekulák, amelyek több, kisebb és azonos, úgynevezett monomer molekulából állnak össze. Erre a struktúrára utal maga a polimer szó elnevezés is, a „poli” és a „mer” görög eredetű szavak. A „poli” sokat, míg a „mer” darabot jelent. Ezen anyagcsoport tulajdonságait főképpen a monomerek tulajdonsága határozza meg, de jelentős szerepe van annak is, hogy milyen másodlagos kötésekkel keresztül épül fel a polimer.

Y. Kawamura és R. Srinivasan cikkei óta eltelt több mint 30 év és még mindig vannak nyitott kérdések a témában, habár ez idáig több mint 1000 cikket publikáltak a témában. A polimerekbe direkt lézeres eljárással mart rácsok időbontott vizsgálata segíthet bennünket abban, hogy jobban megértsük, hogyan is játszódnak le ezek a folyamatok.

2. Elméleti összefoglaló

Ebben a fejezetben áttekintem azokat a szükséges háttér-információkat, amik segítik a munkám és eredményeim megértését. Az összefoglalómat a pumpa-próba mérési technika ismertetésével kezdem, amely a kísérleti elrendezésem alapját képezi. Ezután következnek a diffrakciós rácsok, azon is belül az amplitúdó- és fázisrácsok leírása és ezeken keresztül megmutatom miért is van szükség az első két diffrakciós rend vizsgálatára.

A továbbiakban pedig bemutatom a vizsgálataim során felhasznált polimereket és ezen anyagok UV lézeres ablációját leíró elméleteket.

2.1. Pumpa-próba technika

A gyors folyamatok vizsgálatára az egyik legjobb technika a pumpa-próba módszer. A vizsgált tárgyat egy nagy intenzitású lézerimpulzussal gerjesztjük, ezt nevezzük pumpának, majd az ez által okozott változásokat monitorozzuk időben, spektrálisan vagy éppen fázisban egy második lézerimpulzussal, amit próbának nevezünk. A legelterjedtebb vizsgálat ezek közül, az időbeli vizsgálat, az hogy, a létrehozott változás időben hogyan megy végbe. Az ilyen vizsgálatok során a pumpa és a próba impulzust késleltetik egymáshoz képest elektronikusan vagy mechanikusan és így lehet monitorozni az időbeli változásokat. Az időbeli feloldást a két impulzus hossza alapján lehet meghatározni.

Ha a pumpa és a próba nyaláb egyforma, csak az utóbbi le van gyengítve, akkor degenerált vagy egyszínű pumpa-próba technikáról beszélünk. Ilyenkor a két nyaláb szétválasztását, segíti az eltérő polarizációs tulajdonság vagy az elkülönülő terjedési irányok. A másik típus a nemdegenerált vagy kétszínű módszer, ilyenkor a nyalábok szeparálása a legegyszerűbb, mivel ebben az esetben elegendő egy megfelelő színszűrőt használni. Ennek az egyik alcsoportja, amikor mind a pumpa, mind a próba nyaláb ugyanabból a lézerforrásból származik, csak az egyik nyalábon nemlineáris frekvencia konverziót hajtunk végre. A másik eset az, amikor a két nyaláb két elkülönülő forrásból származik, ilyenkor a lézerek megfelelő összeszinkronizálására kell hangsúlyt fektetni.

Az impulzus üzemű próba helyet lehet folytonos üzemű lézert is használni, de figyelembe kell venni, hogy az időbeli feloldást ilyenkor nem az impulzusok hossza határozza meg, hanem a detektálásra használt rendszer (detektor, kiolvasó elektronika) időállandója.

2.2. Diffrakciós rácsok

A diffrakciós rácsok periodikus struktúrával rendelkező eszközök, a beeső fényt bontják fel hullámhossz komponensekre. A rács térbeli periódusa és az alkalmazott hullámhossz aránya határozza meg azt, hogy egy vagy több rend figyelhető-e meg. Leginkább olyankor használják, amikor egy fényforrást alkotó színerei kell bontani, például monokromátorokban és spektrométerekben, de femtoszekundomos impulzusok összenyomására használatos kompresszorokban is előszeretettel használják őket. A rácsok diffrakciós rendjeinek irányát a következő egyenlet adja meg, ahol már a nem merőleges beesés is figyelembe van véve:

$$\Lambda(\sin \theta_b + \sin \theta_m) = m\lambda, \quad (1)$$

ahol Λ a rács térbeli periódusa, λ a beeső sugárzás hullámhossza, θ_b a beesési szög, m a vizsgált diffrakciós rend és θ_m az m -edik diffrakciós rendhez tartozó diffrakciós szög.

A diffrakciós rácsok viselkedésük alapján szétválaszthatóak amplitúdó- és fázisrácsokra [6]. Az irodalomban több különböző, egymásnak ellentmondó elnevezés van használatban jelenleg is, ezért gyakorta lehet zavaró, hogy az adott szerző melyik elnevezési módot használja. A továbbiakban a következő, elnevezéseket fogom használni.

Amplitúdórácsokon a továbbiakban olyan optikai elemeket értek, amelyik a beeső fénynek az intenzitását, avagy az amplitúdóját változtatják meg. Egy ilyen rács tipikus transzmissziós függvénye a következőképpen nézz ki szinuszos amplitúdó moduláció esetén:

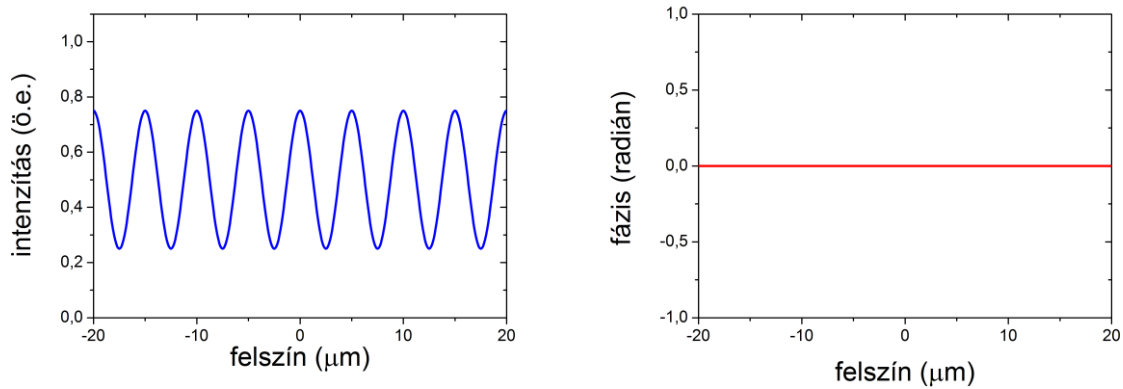
$$T(x) = \frac{1}{2} \left(1 + k \cos \left(2\pi \frac{x}{\Lambda} + \varphi \right) \right), \quad (2)$$

ahol k a kontraszt mértéke, φ pedig a fázisugrás. A kontraszt egy olyan értékmérő, ami a maximális és minimális értékek, jelen esetben az intenzitások arányát jellemzi. A (2)-es függvény amplitúdója és fázisa a következőképpen nézz ki:

$$|T(x)| = \frac{1}{2} \left(1 + k \cos \left(2\pi \frac{x}{\Lambda} + \varphi \right) \right), \quad (3)$$

$$\arg(T(x)) = 0, \quad (4)$$

A (3)-as és a (4)-es függvényeket szemlélteti az 1. ábra is, ahol az intenzitás modulációt (baloldalt) és a fázis modulációt (jobbaldalt) lehet megfigyelni.



1.) ábra: Amplitúdórács okozta intenzitásváltozás (baloldalt) és fázisváltozás (jobbaldalt).

A (2)-es transzmissziós egyenletben a koszinuszt az Euler képlet segítségével lehet felbontani két exponenciális tag összegére. Jelen levezetés során eltekintek attól, hogy a rácson való áthaladás során fázisugrás következik be:

$$T(x) = \frac{1}{2} + \frac{k}{4} \exp\left(i2\pi \frac{x}{\Lambda}\right) + \frac{k}{4} \exp\left(-i2\pi \frac{x}{\Lambda}\right). \quad (5)$$

Alkalmazva $\Lambda \sin(\theta) = \lambda$ helyettesítést, amit akkor kapunk, amikor az (1)-es rácsegyenletben az $m=1$ helyettesítési értéket írjuk be, akkor az (5)-ös függvény a következőképpen modulus:

$$T(x) = \frac{1}{2} + \frac{k}{4} \exp\left(i2\pi \frac{\sin(\theta)x}{\lambda}\right) + \frac{k}{4} \exp\left(i2\pi \frac{\sin(-\theta)x}{\lambda}\right). \quad (6)$$

A (6)-os egyenletet megvizsgálva a következőket lehet észrevenni. Az egyenletben van egy szögtől független tag, ami a nulladik rendnek felel meg, és két másik, szögtől függő tag, amik a $\pm$ első rendeknek felelnek meg. A második és ennél magasabb rendek nem jelennek meg tisztán amplitúdó modulált rács esetén. A nulladik rend, vagy a DC tag diffrakciós hatásfoka mindig $\frac{1}{4}$ az első rendekké pedig a kontraszt négyzetéttől függ.

Fázisrácsokon a továbbiakban olyan optikai elemeket értek, amelyek a beeső fénynek csak a fázisát változtatják meg. Egy ilyen rács tipikus transzmissziós függvénye a következőképp nézz ki szinuszos fázis moduláció esetén:

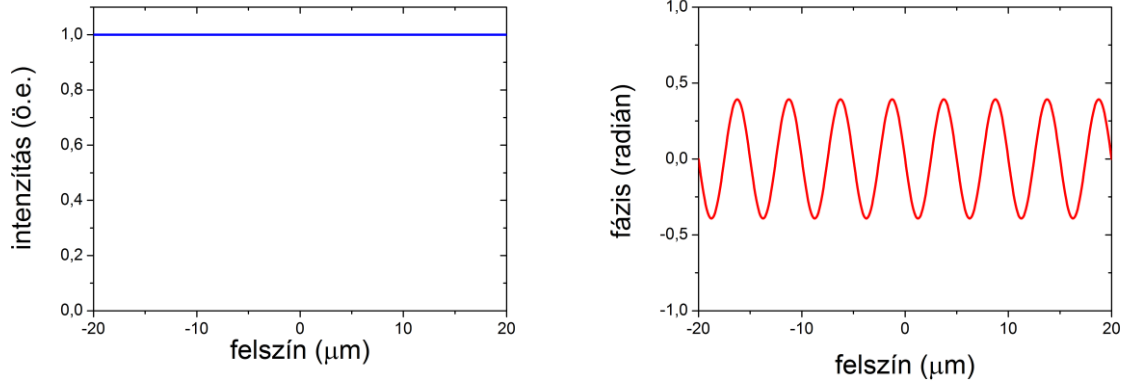
$$T(x) = \exp\left(i \frac{k}{2} \sin\left(2\pi \frac{x}{\Lambda} + \varphi\right)\right). \quad (7)$$

A (7)-es függvény amplitúdója és fázisa a következőképp fejezhető ki:

$$|T(x)| = 1, \quad (8)$$

$$\arg(T(x)) = \frac{k}{2} \sin\left(2\pi \frac{x}{\Lambda} + \varphi\right). \quad (9)$$

A (8)-as és a (9)-es függvényeket szemlélteti az 2. ábra is, ahol az intenzitás modulációt (baloldalt) és a fázis modulációt (jobbaldalt) lehet megfigyelni.



2.) ábra: Fázisrács okozta intenzitásváltozás (baloldalt) és fázisváltozás (jobbaldalt).

A (7)-es transzmissziós függvény átalakítható egy elsőfajú Bessel függvényekből álló végtelen sorozatra, a következőképpen:

$$\exp(i\alpha \sin(\theta)) = \sum_{q=-\infty}^{+\infty} J_q(\alpha) \exp(iq\theta), \quad (10)$$

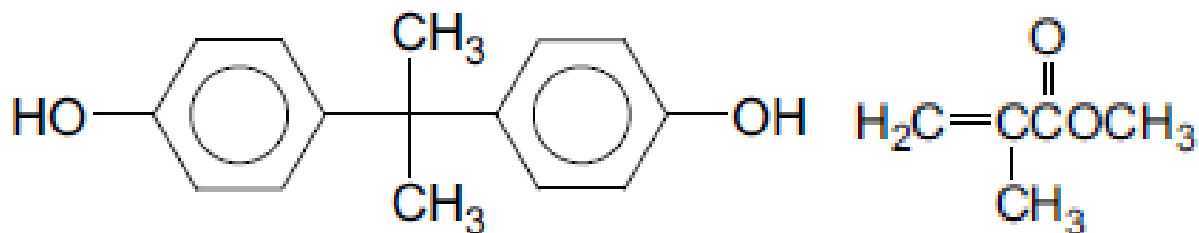
ahol J_q az elsőrendű Bessel függvény m -edik rendje. A (10)-es egyenletet megvizsgálva, azt figyelhetjük meg, hogy fázisrács esetén minden, olyan diffrakciós rend megjelenik, ami kielégíti az (1)-es rács egyenletet.

Az amplitúdó- és a fázisrácsok viselkedését összehasonlítva, azt tapasztalhatjuk, hogy a megfelelő rácsperiódus mellett a fázisrács esetén megjelennek a másod és annál magasabb diffrakciós rendek is, míg az amplitúdórácsnál semmilyen körülmények között nem jelenik meg az első rendnél nagyobb diffrakciós rend. Ezek a tulajdonságok olyan rácsoknál is megjelennek, amelyek egyszerre modulálják az amplitúdót és a fázist is. Ezt a tulajdonságot kihasználva és összevetve az első és a második rendekben a diffrakciós jeleket szeparálni lehet a két rács típus által okozott diffrakciót. Fázisrácsra tipikus példa, amikor a minta vastagsága periodikusan változik, de az anyaga konstans összetételű. Amplitúdórácsra tipikus példa, amikor a mintában az erősen és gyengén abszorbeáló részek váltják egymást, például a folyadék és a szilárd fázisok.

2.3. Vizsgált anyagok

A munkám során a polimerekbe direkt lézeres eljárással készült rácsok idefejlődését vizsgáltam. Maguk a polimerek olyan óriás molekulák, amelyek több kisebb azonos alkotóelemből épülnek fel, ezeket a kisebb egységeket nevezzük monomereknek. Ezen anyagcsoport tulajdonságait főképpen a monomerek tulajdonságai határozzák meg és az, hogy ezek a részek milyen másodlagos kötéssel kapcsolódnak össze és milyen térbeli struktúrát vesznek fel.

A kísérleteimet PC-n (polikarbonát) és PMMA-n (polimetil-metakrilát) végeztem el. A látható tartományon optikailag átlátszóak, ezért a legtöbb esetben az üveg helyettesítésére használják őket olyankor, amikor az törékenysége miatt nem jöhet szóba, de számos más területen is felhasználják ezt a két anyagot. A sűrűségük közel azonos, mindkét esetben $1,2 \text{ g/cm}^3$ körüli érték [7]. A monomerek tömege az első esetben 228.29 g/mol , míg az utóbbinak 100.1 g/mol [7]. Az olvadáspontjuk igen eltérő, a PC-nek $255\text{-}267^\circ\text{C}$, a PMMA esetén $105\text{-}160^\circ\text{C}$ [7]. A polikarbonát 420°C -on bomlik el, míg a PMMA ennél sokkal alacsonyabb hőmérsékleten, már 170°C -on [7].



3.) ábra: A PC monomerje (baloldalt) és a PMMA monomerje (jobbaldalt) [7].

2.4. Ablációs modellek

A témában elérhető összefoglalók közül kiemelném Dr. Hopp Béla írását [8], ami magyar nyelven mutatja be a fototermális és fotokémiai ablációt.

Ahogy azt már a bevezetőben is megemlítettem, a polimerek UV lézeres ablációjáról az első cikkeket 1982-ben publikálták Y. Kawamura és munkatársai [4], a PMMA-t (polimetilmetakrilát) ablációját vizsgálták KrF lézerrel és R. Srinivasan és kollégája [5], a PET-t (polietilén-tereftalát) ArF lézerrel. A lézeres ablációval elérhető impulzusokkenti maratási mélységet (d) a következő tapasztalati képlet írja le [9]:

$$d = \begin{cases} 0 & \text{ha } F < F_0 \\ 1/\alpha \ln(F/F_0) & \text{ha } F \geq F_0 \end{cases} \quad (11)$$

ahol α az anyagra jellemző abszorpció, amely érték hullámhossz függő, F_0 szintén az anyagra jellemző ablációs küszöb és F az alkalmazott intenzitás. A (11)-es képlet azt a kísérleti tényt írja le, hogy az F_0 küszöbérték alatt abláció nem figyelhető meg, az fölött pedig logaritmikusan nő a maratási mélység az alkalmazott lézer intenzitás függvényében. A kísérletileg megfigyelték [10], hogy a (11)-es képlet néhány száz mJ/cm^2 -ig érvényes csak, azután az abszorpció telítődik és a d immár lineáris függvénye lesz az intenzitásnak. A megmunkáló lézer intenzitását tovább növelve pedig néhány J/cm^2 -nél a plazma elkezd árnyékolni a megmunkáló lézerimpulzust.

A polimereknél az ablációs küszöb környékén megfigyelhető jelenség az inkubáció [11], ami abból áll, hogy a maratási folyamat nem indul el még az első impulzus hatására, csak a sokadik impulzus után lehet tapasztalni anyageltávolítást. Magát a jelenséget a következőképpen lehet magyarázni. Ha a polimereket úgy tekintjük, mint több különálló igen hosszú molekulaláncot, amelyben erős kovalens kötések vannak a monomerek között. Ugyanakkora a különböző láncokhoz tartozó monomerek egymással csak gyengén vagy egyáltalán nem hatnak kölcsön. A fenti modell [12] alapján az abláció akkor következik be, amikor a láncon belül megfelelő számú kötés bomlik fel valamilyen mechanizmus révén (amely lehet fototermális vagy fotokémia is) és a polimer monomerekre bomlik szét. Az inkubáció jelenséget az előbbi modell alapján úgy lehet magyarázni, hogy egyetlen impulzus során a minta nem nyel el elegendő számú fotont ahhoz, hogy megfelelő mennyiségű kötést szakítson fel az anyageltávolításhoz. Viszont a következő impulzusnak kevesebb kötést kell már felhasítani, így ebben az esetben a szükséges

küszöbintenzitás is lecsökken és ez a folyamat egészen addig tart, amíg a küszöb intenzitás a lézerimpulzus intenzitása alá csökken, és ilyenkor megindul az anyageltávolítás.

2.4.1. Fotokémia modell

A polimerek UV lézeres ablációját leíró elméletek közül először a fotokémia modellt dolgozták ki, még 1989-ben R. Sauerbrey és G. H. Pettit [13]. A szerves polimerekben a kromofór csoportok okozzák az ablációt, a kromofórok a molekulák azon részei, amik a színért felelősek. Ebben az elméletben a szerzők, azt feltételezik, hogy a kromofórok egy kétszintes rendszert alkotnak és kezdetben minden kromofór csoport az alapállapotban van. UV fotont abszorbeálva (a cikkben az egy- és kétfotonos abszorpciót is kidolgozták.) felkerülnek a gerjesztett állapotba, ahol már nem képesek újból abszorbeálni. Az abláció során eltávozó anyagmennyiség arányos a gerjesztett kromofór csoportok sűrűségével. Ezzel az elmélettel magyarázható, a F_0 ablációs küszöb, a (11)-es egyenlet és az is, hogy nagy intenzitások esetén a maratást mélység lineárisan függ a lézer intenzitástól. Itt még ki kell emelni azt, hogy ez a folyamat különösen, akkor válik dominánssá, amikor a megmunkáló lézer hullámhossza a távoli UV tartományba esik.

2.4.2. Fototermális modell

A fotokémiai modell alapján nem lehet értelmezni azt a tényt, hogy a polimereket infravörös (IF) lézerekkel is meg lehet munkálni [14], ezért szükségessé vált egy új elmélet kidolgozása, amivel már az IF ablációt is meg lehet magyarázni.

Ez az új elmélet a fototermális abláció, először 1992-ben írta le S. R. Cain és kollégái [15]. A cikkben a kromofórok egy háromszintes rendszert alkotnak és az elnyelt fotonok számából kalkulálják ki az abszorbeált energia mértékét. Ebből és a fajhőből kiszámolják a lokális hőmérséklet eloszlást, ahol továbbá figyelembe veszik a Newton-féle lehűlési törvényt és a hővezetést is. Az adott hőmérsékleten egy kötés felbomlásának valószínűségét a következő Arrhenius-egyenlet írják le:

$$k(T) = kT/h \exp(-E_{act}/kT), \quad (12)$$

ahol $k(T)$ a bomlási valószínűség, T az abszolút hőmérséklet, k a Boltzmann állandó ($1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K), h a Planck állandó ($6.63 \cdot 10^{-34}$ Js) és E_{act} az aktivációs energia. Az elmélet szerint, ahol a kötések száma egy adott érték alá esik (a cikkben ez az arány 50% volt), ott a polimer elpárolog, és nem veszik figyelembe a további hőmérséklet eloszlás számítása során. Ez az elmélet is visszaadja a kísérletileg megfigyelt (11)-es képletet és magyarázattal is szolgál az inkubáció jelenségére, amit már korábban leírtam. Itt még ki kell emelni azt, hogy ez a folyamat különösen, akkor válik dominánssá, amikor a megmunkáló lézer hullámhossza a közeli UV tartományba esik, vagy annál nagyobb (látható és infravörös fény).

3. Célkitűzés

A munkám során azt a célt tűztem ki magam elé, hogy megvizsgáljam a polimerekbe direkt lézeres eljárással készített rácsok időbeli kialakulását. A vizsgálataim során a rácsok diffrakciós jeleinek időbeli felfutását mértem az első illetve a második rendben. A méréseim továbbá kiterjedtek arra is, hogy milyen hatással van a rács minőségére és az időbeli jelalakokra az alkalmazott megmunkáló lézer energiasűrűsége. A célkitűzésemet a következő alpontokra bontottam fel:

- Az elméleti összefoglalóban feltüntetett különböző polimerek ablációjának vizsgálta rácsok készítésén keresztül.
- Megfigyelni, hogy a rácsok kialakulása során tapasztalható-e eltérés az első és a második diffrakciós rendek felfutásában, avagy tapasztalható-e amplitúdó- és fázisrács együttes jelenléte a mikrostruktúra kialakulás során. És amennyiben ilyen jelenség tapasztalható, megvizsgálni milyen folyamatok hozzák létre őket.
- A diffrakciós jelek és a rácsról utólag készített AFM képek közötti korreláció vizsgálata. Hogyan változnak a rácsok és a jelalakok a megmunkáló lézer energiasűrűségének változtatásával.
- Természetesen a felsorolt kísérletek elvégzéséhez szükséges pumpa-próba mérési elrendezést is meg kellett terveznem, felépítenem és működtetnem.

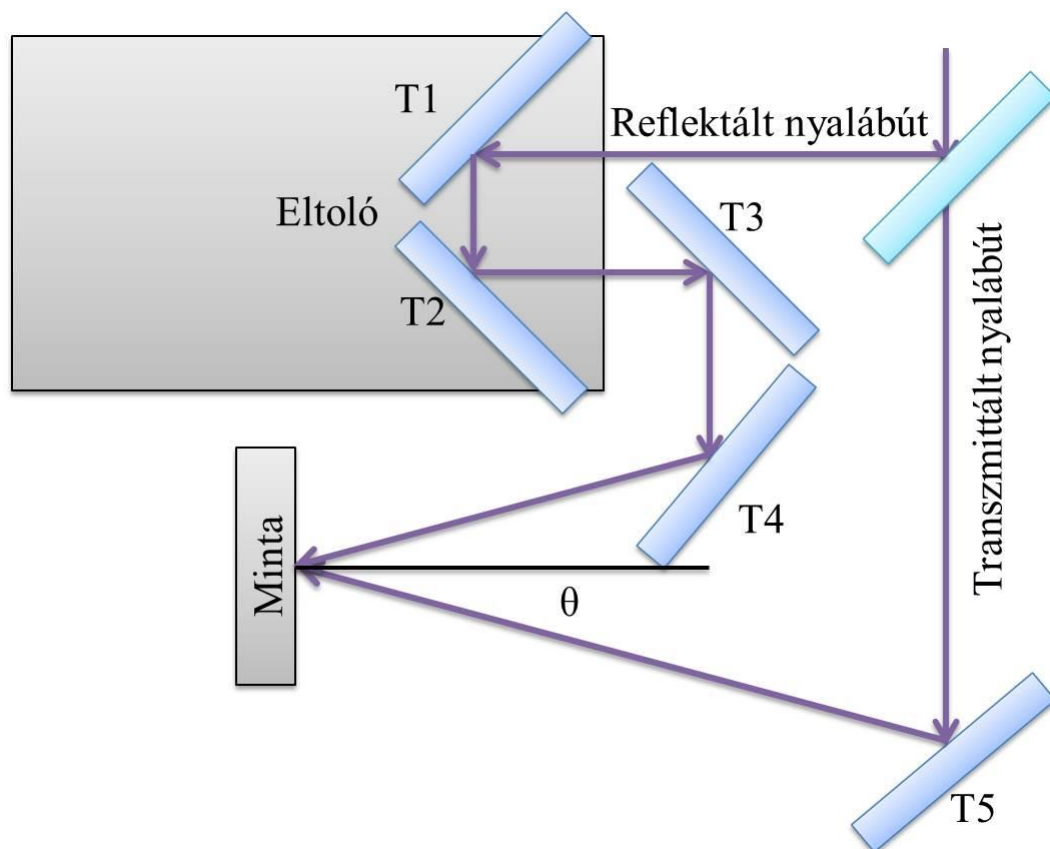
4. Kísérleti elrendezés

A kísérleti elrendezésben egy frekvencia négyszerezett Nd:YAG lézert ($\lambda=266$ nm, $\tau=8$ ns, $\nu=10$ Hz) használok pumpaként. A Q-kapcsolt Nd:YAG lézer az 1064 nm-es alaphullámhosszon működik, ennek a frekvenciáját még a lézeren belül egy KD*P kristály (kálium dideutérium foszfát) duplázza meg. A lézerből a frekvencia kétszerezett, polarizált 532 nm-es hullámhossz mellett kilép még az alap harmonikus is, amelyet egy erre a célra alkalmas eszközzel blokkoltam. A megmaradt második harmonikus nyaláb impulzus energiáját egy számítógépről vezérelhető, forgatható $\lambda/2$ -es lemezzel és egy polarizációs nyalábosztó kockával (PBC) lehetett állítani. A nyaláb frekvenciáját egy CLBO kristállyal (Caesium lithium borate) újból megkettőztem és így kaptam meg a végleges pumpanyalábot. A megfelelő nyaláb homogenitás eléréséért a rendszerben még két térszűrő rendszert is beépítettem, az egyik még a BBO kristály előtt van, a másik pedig utána.

A pumpa nyalábot egy nyalábosztó segítségével két közel azonos energiájú nyalábra bontottam szét. A transzmittált nyaláb a T5-ös tükrörről reflektálódva éri el a minta felszínét, míg a reflektált nyaláb a T1-T4 tükrökről, ahogy az 4. ábrán is látszik. A T1-es és a T2-es tükrök egy eltolón vannak elhelyezve, amellyel be lehet állítani azt, hogy a két nyaláb azonos időben érje el a minta felszínét. A T4-es és a T5-ös tükrök finomállítással pedig elérhető, hogy a két nyaláb azonos helyen és szögben essen a felszínre. A jól beállított tér- és időbeli átfedés esetén a két nyaláb interferencia mintázatot kelt. Ennek a p periódusa könnyen megadható az alábbi képlettel:

$$p = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}, \quad (13)$$

ahol a lézer hullámhosszát λ jelöli, míg a beesési szögét θ . A képletben egyedül az utóbbi paramétert szokták változtatni, ezzel tetszőleges $\lambda/2$ -nél nagyobb periódusú interferencia mintát lehet kelteni. A megfelelő küszöb energiasűrűség felett megindul az anyageltávolítás, más szóval a lézeres abláció, de csak a keltet interferencia mintázat maximum helyein és ezzel bele marva a mintázatot a felületébe.



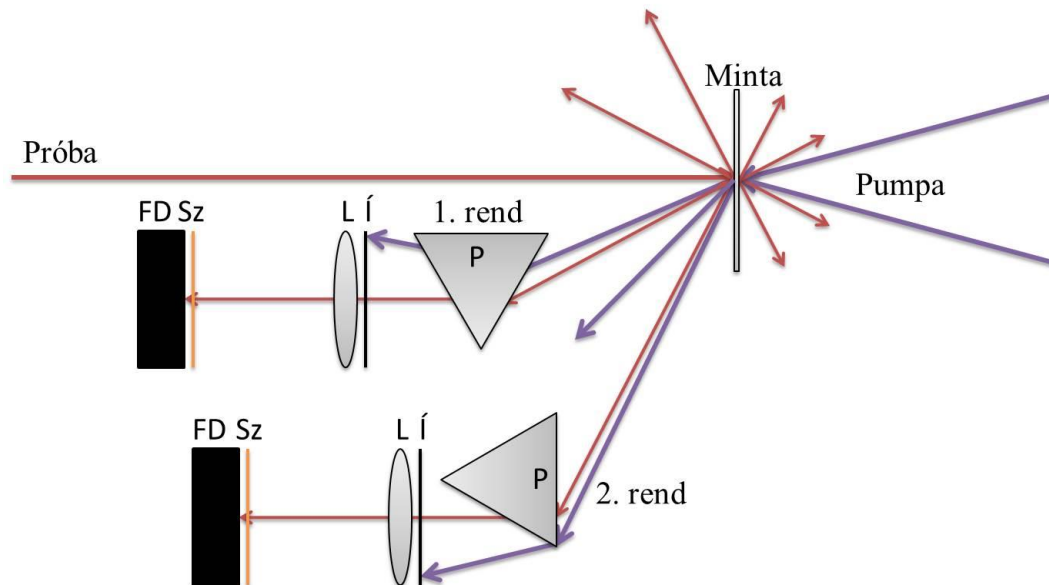
4.) ábra: Interferenciakeltés.

T1-T5 a terelő tükröket jelölik, θ pedig a beesési szöget.

A rács a megmunkálással ellentétben, hátsóoldalról van kivilágítva egy folytonos üzemű HeNe lézerrel, ami a próba nyaláb. Azért van szükség egy folytonos üzemű próbaforrásra a hagyományos impulzusüzeművel szemben ebben a pumpa-próba elrendezésben, mert a kezdeti próba mérések során azt tapasztaltam, hogy a vizsgált folyamatok a mikroszekundumos időtartományon játszódnak le és egy ilyen viszonylag hosszú folyamatot, rövid impulzusú lézerekkel vizsgálva túlságosan idő- és mintaigényes volna a mérések elvégzése. A pumpa-próba méréseknél az idő feloldást a két impulzus hossza határozza meg, viszont mivel ebben az esetben a próba lézer folytonos ezért, az időfeloldást a fotódióda időállandója adja meg. A használt gyorsfotódióda időállandója a belső erősítéstől függően 40 ns körüli érték, ami tekintve, hogy a pumpa impulzus 8 ns hosszú és az első próba mérések alapján a vizsgált folyamatok a mikroszekundumos tartományban játszódnak, az időbeli feloldásunk kielégítőnek mondható.

A hátoldali kivilágítást az indokolja, hogy a beeső próba nyalábot nem árnyékolja ki a megmunkálási oldalról távozó plazma a mérés közben. Az előző okból kifolyólag a diffrakciós

rendekekből is a maratási oldallal átellenes, reflektált diffrakciós rendeket vizsgáltam. A kialakult rácsról diffraktált első és másod rend időbeli felfutását egy-egy gyorsfotodiódával mértem. A nyalábok a diódákba érkezés előtt áthaladnak egy-egy prizmán, ami az íriszekkel együtt a rácsról diffraktált direkt UV fényt szűri ki, ahogyan azaz 5. ábrán is látszik. Ezek után lefókuszáltam a nyalábokat egy-egy lencsével a diódákra, még közvetlenül előttük színszűrőket helyeztem el, melyek a szórt zöld és UV fényt szűrték ki.



5.) ábra: Pumpa-próba elrendezés

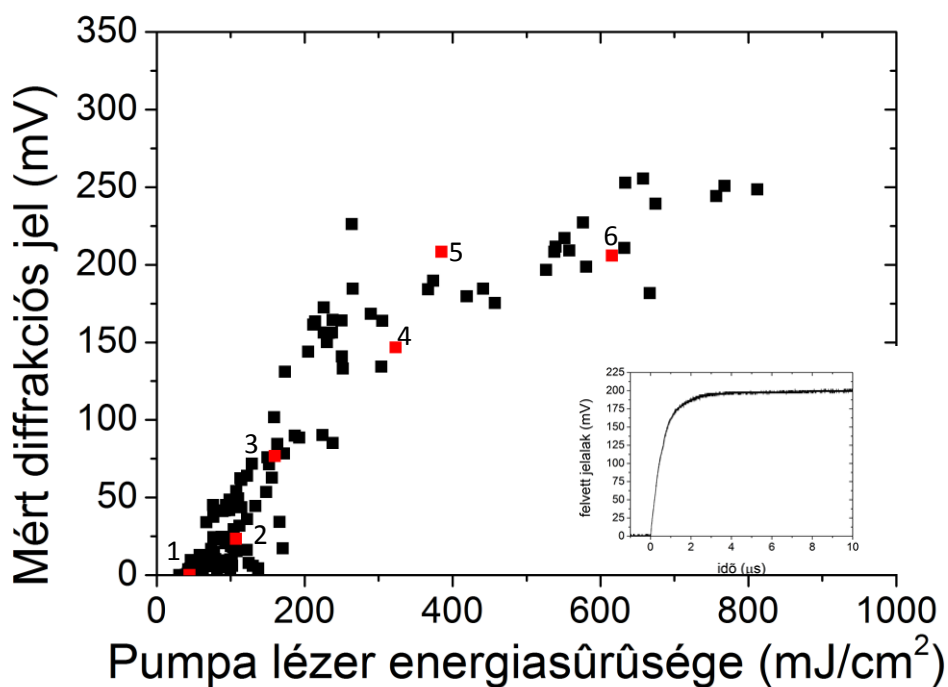
P a prizmákat, I az íriszeket, L a lencséket, Sz a színszűrőket és FD a fotodiódákat jelöli.

A pumpa lézer, ahogy már korábban említettem két egymást követő impulzusa között is igen nagy eltérések lehetnek az energiát tekintve, ezért az ilyen és ehhez hasonló egy lövéses kísérleteknél valós időben kell mérni a használt impulzusok energiáját. Ezt a feladatot egy harmadik fotodióda látta el és egyben a trigger jelet is ez szolgáltatta az oszcilloszkópnak, amivel rögzítettem a diffrakciós jelek időbeli felfutását. Az utóbbi fotodióda egy, a nyalábosztó elé behelyezett ömlesztett kvarclapról reflektált UV jelet mérte, amit előtte egy energiamérővel összekalibráltam.

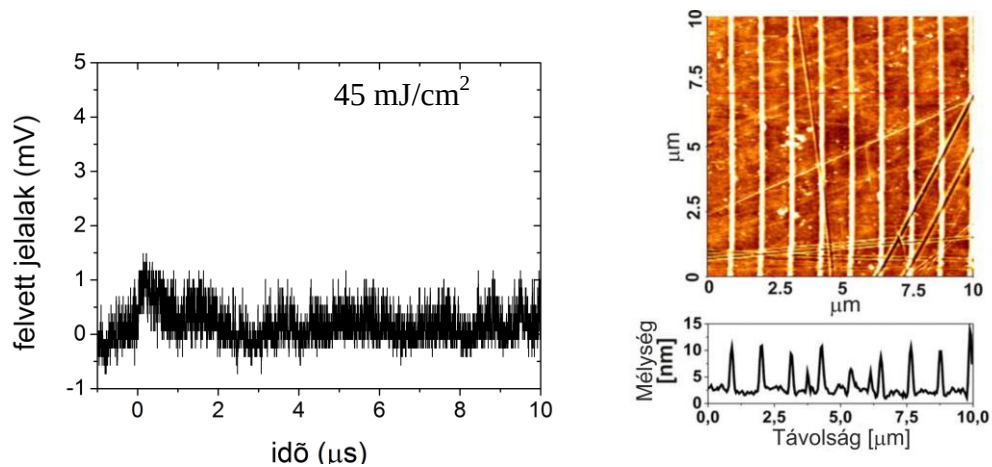
5. Kísérleti eredmények és diszkusszió

Kísérleteim során a polimerekbe direkt lézeres eljárással készített rácsok diffrakciós rendjeinek időbeli felfutását mértem. A méréseim során a két megvizsgált polimer a polikarbonát (PC) és polimetil-metakrilát (PMMA) volt. A megmunkáló UV lézer energiasűrűségét kísérleteim során 0 és 1 J/cm^2 között változtattam. Az első mérések során $1.1 \mu\text{m}$ periódusú rácsokat készítettem, mert a korábbi kísérleteink során standardként az $1 \mu\text{m}$ -es és akörüli periódusokat használtunk.

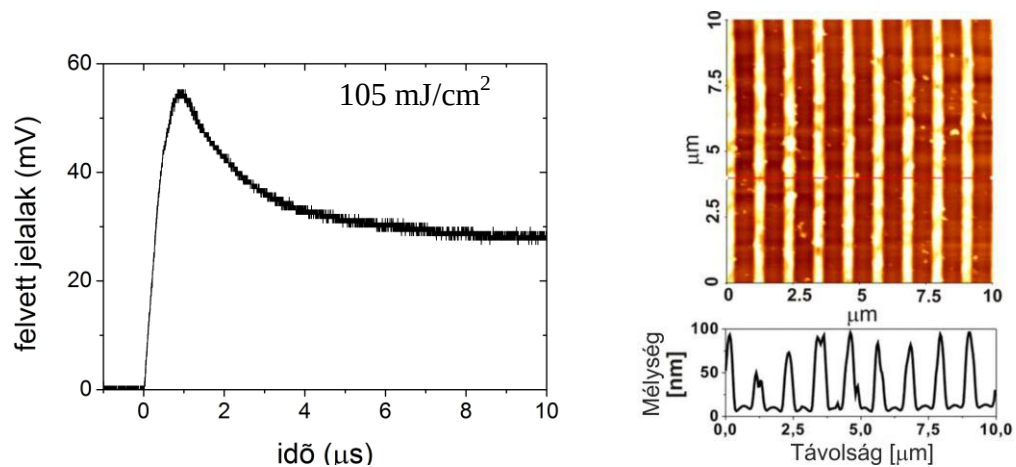
A 6. ábrán az látható, hogyan változik a detektált jel nagysága az alkalmazott energia sűrűség függvényében PC esetén, a jelek nagysága a próba impulzus után 20 mikroszekundummal lettek megmérve, ami a 6. ábrán feltüntetett példa jelalak meghosszabbítása, ahol már nem volt tapasztalható semmiféle változás.. Az ábrán piros színnel kiemelt, számozott pontok diffrakciós rendjeinek időbeli felfutása és az ezek felszínéről készített AFM képek a 7-12. ábrákon láthatóak. A hat kiválasztott pontnál használt energiasűrűség értékek rendre: 45, 105, 160, 290, 385 és 540 mJ/cm^2 .



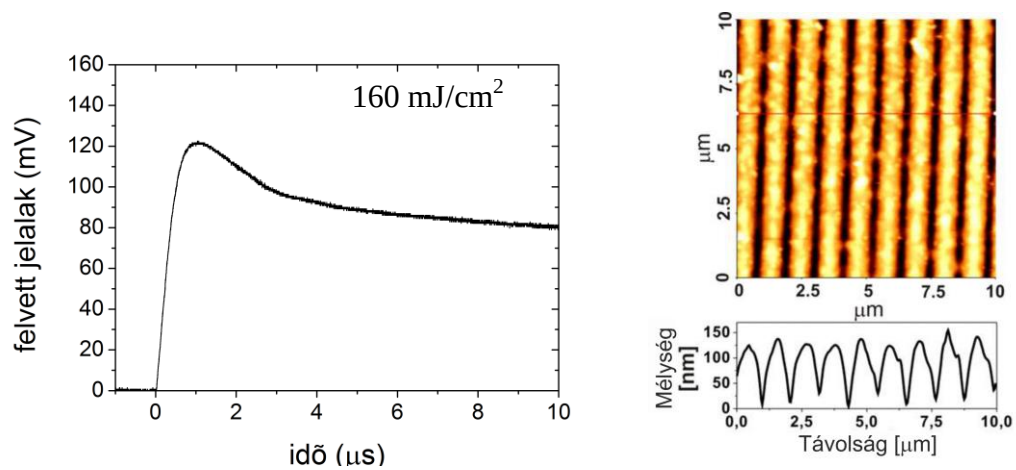
6.) ábra: Az első diffrakciós rendben felvett jelalakok maximuma PC esetén.



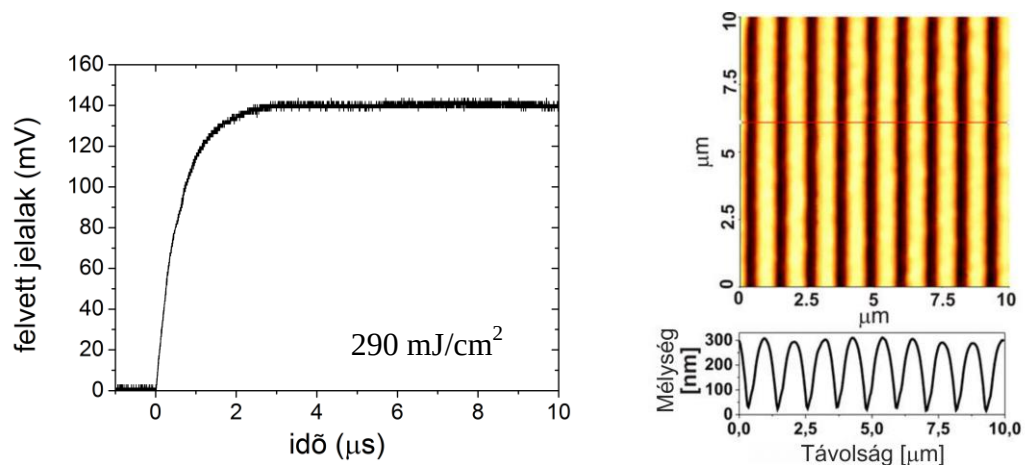
7.) ábra: A 6. ábráról az 1-es ponthoz tartozó jelalak (baloldalt) és AFM kép (jobbaldalt).



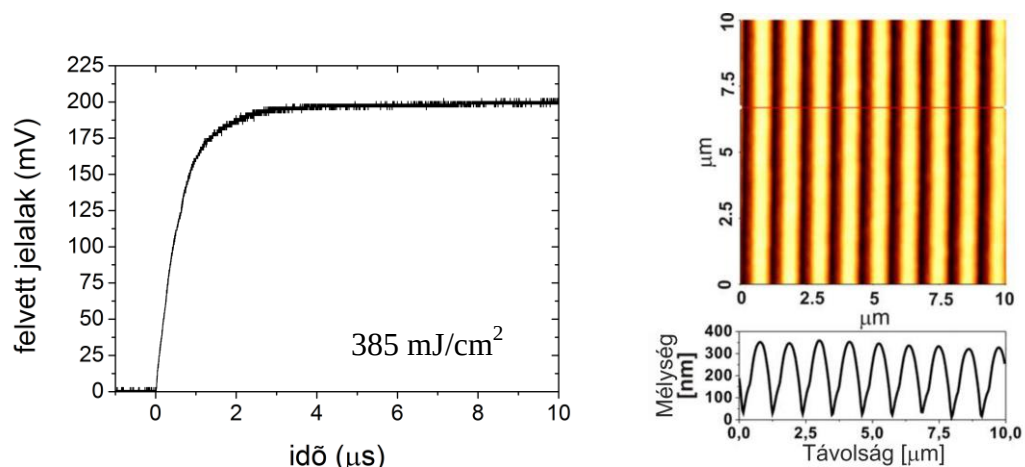
8.) ábra: A 6. ábráról a 2-es ponthoz tartozó jelalak (baloldalt) és AFM kép (jobbaldalt).



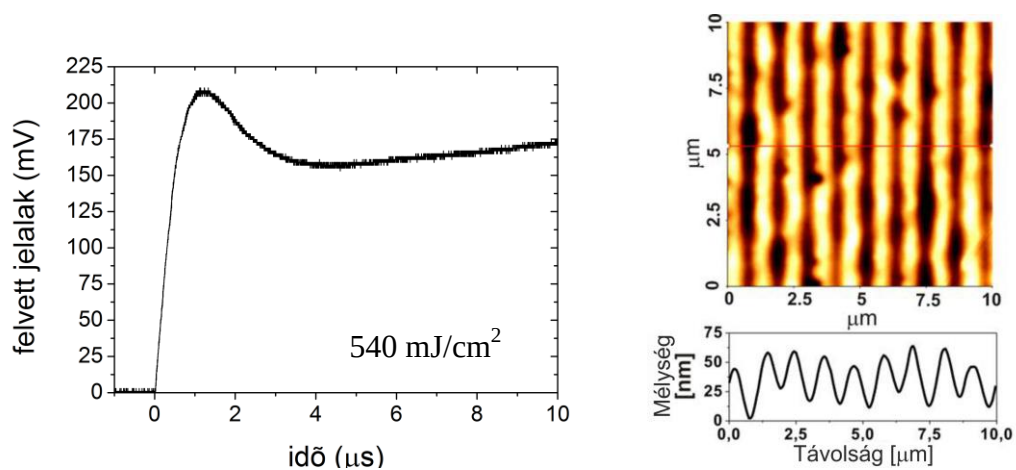
9.) ábra: A 6. ábráról a 3-as ponthoz tartozó jelalak (baloldalt) és AFM kép (jobbaldalt).



10.) ábra: A 6. ábráról a 4-es ponthoz tartozó jelalak (baloldalt) és AFM kép (jobbaldalt).



11.) ábra: A 6. ábráról az 5ös ponthoz tartozó jelalak (baloldalt) és AFM kép (jobbaldalt).



12.) ábra: A 6. ábráról a 6-os ponthoz tartozó jelalak (baloldalt) és AFM kép (jobbaldalt).

A végleges rácsstruktúra 10-20 mikroszekundummal a megmunkáló lézer után alakul ki, mivel ez után releváns változás nem tapasztalható a jelalakok nagyságában. Továbbá az egyes pontokhoz tartozó felvett jelalakok és a rács felszínéről készített AFM képek alapján, a PC esetén három eltérő viselkedésű tartományt különítettem el.

Az első tartománya a 170 mJ/cm^2 alatti rész. A jelalakokon ilyenkor 1 mikroszekundummal a pumpa impulzus után egy csúcs tapasztalható. Az AFM képeken pedig az figyelhető meg, hogy a rácsvonalak ilyenkor nem bemélyedések, hanem az eredeti felszín fölé „magasodó” kiemelkedések (például a 7-es és a 8-as ábrákon).

A második tartomány a 170 és 500 mJ/cm^2 közötti rész. A jelalakokon ilyenkor nem látszik az előző tartományon tapasztalható csúcs. Az AFM képeken pedig az látszik, hogy ilyenkor már ablált rácsok keletkeznek, amik jó minőségűek (például a 10-es és a 11-es ábrákon).

A harmadik rész az 500 mJ/cm^2 feletti tartomány. A jelalakokon ilyenkor újra látható az első tartományon tapasztalható csúcs 1 mikroszekundumnál. Az AFM képeken pedig olvadásra utaló jelek figyelhetők és ilyenkor a rácsok minősége is elmarad a második tartományon tapasztaltaktól (például a 12-es ábrán).

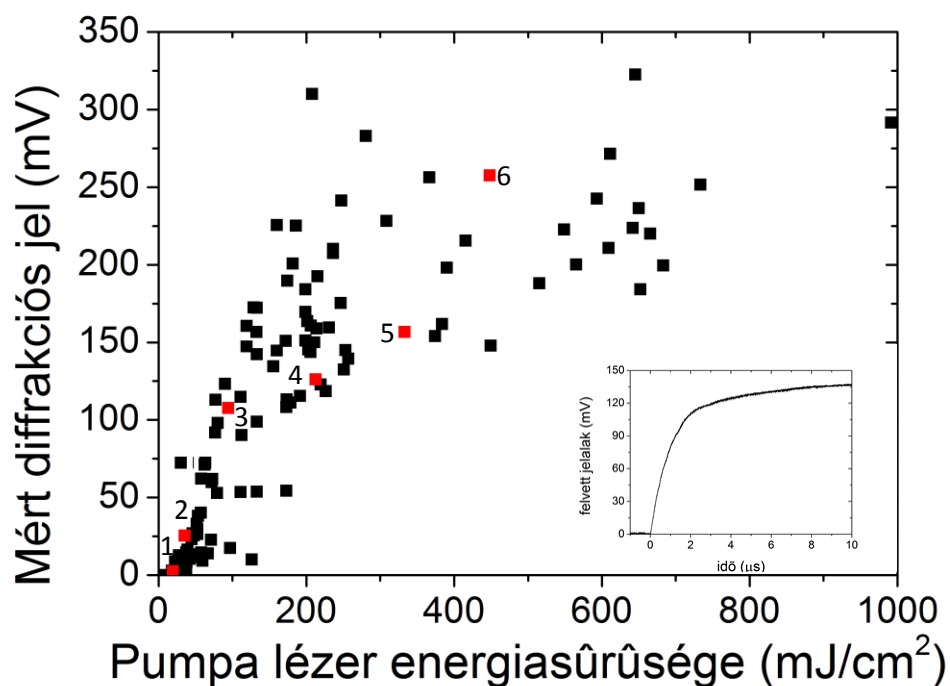
A jelalakokban tapasztalható tranziens csúcsok termális jelenségekre utalnak és ezt az AFM képek is megerősítik. Ezek a jelenségek a fototermális reakcióhoz köthetőek. Alacsony energiasűrűség esetén, 170 mJ/cm^2 alatt, az inkubációs jelenségek a dominánsak. Ilyenkor az AFM képek alapján, jelentős anyageltávolítás nem megy végbe, csupán kitüremkedések alakulnak ki a minta felszínén, mivel ahhoz nincs elegendő energiája a részecskének, hogy elszakadjanak a tömbanyagtól, csak annyi, hogy az anyag megolvadjon és utána vissza is fagy a felszínre. Ezen a tartományon igen valószínű, hogy az anyageltávolításhoz szükséges küszöb energiasűrűség alatt vagyunk, hiszen szignifikáns anyageltávolításra utaló nyomok nem tapasztalhatóak az AFM képek alapján.

A másik tartomány ahol a tranziens csúcsok megfigyelhetők, azaz 500 mJ/cm^2 feletti tartomány, itt az olvadás és a visszafagyás okozta jelenségek dominálnak. Az AFM képeken ilyenkor a rácsvonalak hullámosak és magasságuk sem egyenletes. Ilyenkor valószínűsíthető, hogy a hővezetés következtében vagy a nem teljesen tökéletes interferencia beállítások miatt elegendő energia jut az interferencia minimumoknak megfelelő helyekre is ahhoz, hogy ott is megkezdődjön az abláció és ez által lerontva a felület minőségét és a diffrakciós határfokát is.

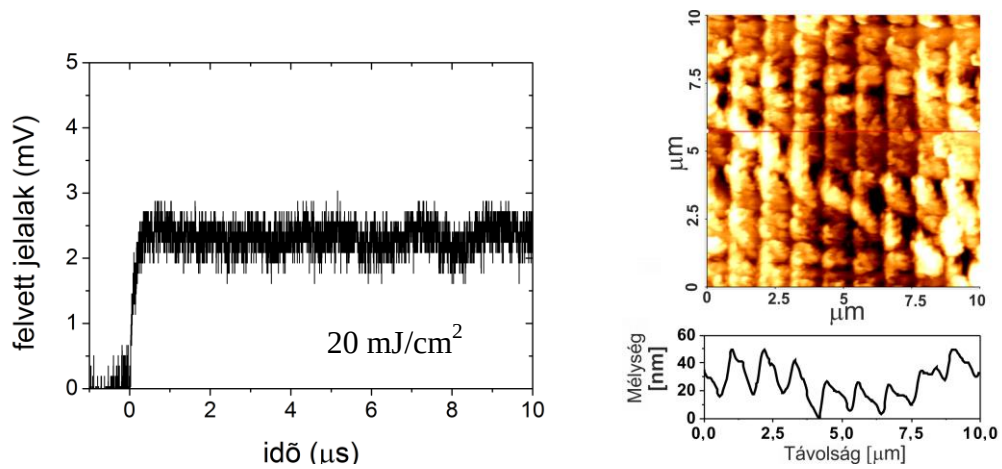
A középső tartomány 170 és 500 mJ/cm² között nem tapasztalhatóak sem a jelalakokban, sem az AFM képeken a másik két tartományban megfigyelt termális jelenségek. A rácsok szabályosak, egyenletes felületűek. Az előbbieket alapján valószínűsíthető, hogy a fotokémiai jelenségek dominálnak ezen a tartományon.

A második vizsgált anyag a polimetil-metakrilát. 13. ábrán az látható, hogyan változik a detektált jel nagysága az alkalmazott energiasűrűség függvényében PMMA esetén. A jelek nagysága ugyancsak a próba impulzus után 20 mikroszekundummal lettek megmérve. Az ábrán piros színnel kiemelt pontok diffrakciós rendjeinek időbeli felfutása és a felszínről utólag készített AFM képek a 14-19-es ábrákon láthatóak. A hat kiválasztott pontnál használt energiasűrűség értékek rendre: 20, 35, 95, 215, 335, 450 mJ/cm².

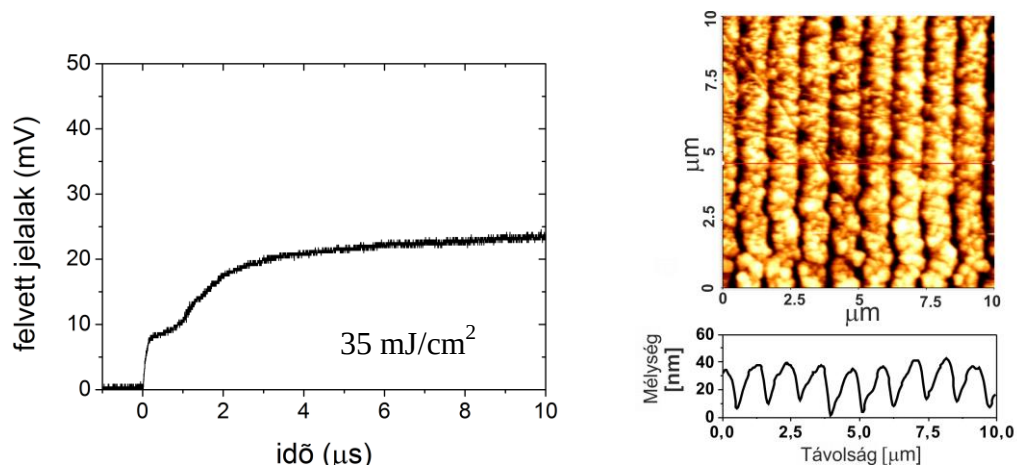
A polikarbonáttal ellentétben itt nem tapasztalható a hármas tagolódás. Az elkészült rácsok minősége minden tekintetben elmarad a PC mögött



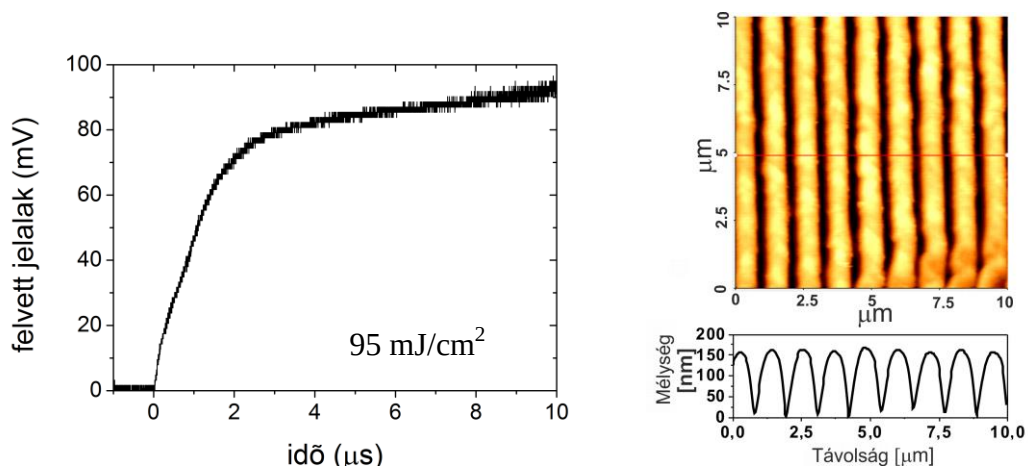
13.) ábra: Az első diffrakciós rendben felvett jelalakok maximuma PMMA esetén.



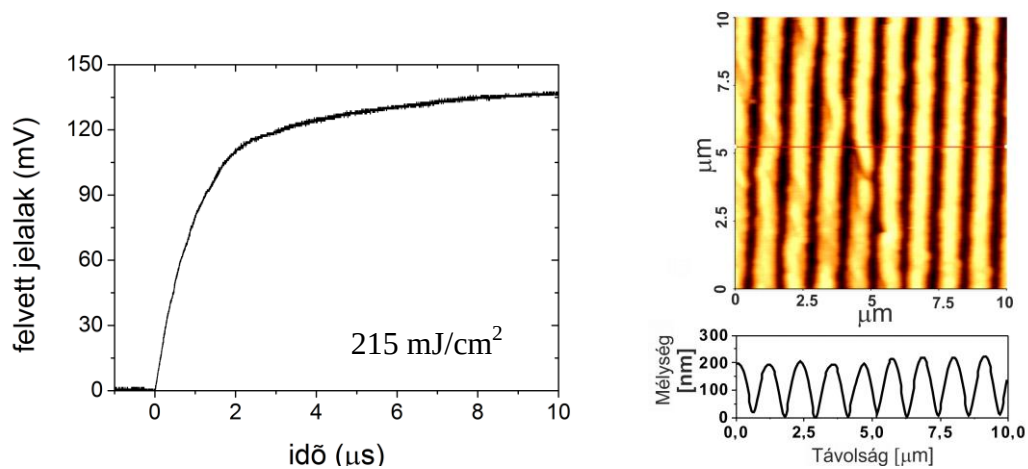
14.) ábra: A 13. ábráról az 1-es ponthoz tartozó jelalak (baloldalt) és AFM kép (jobbaldalt).



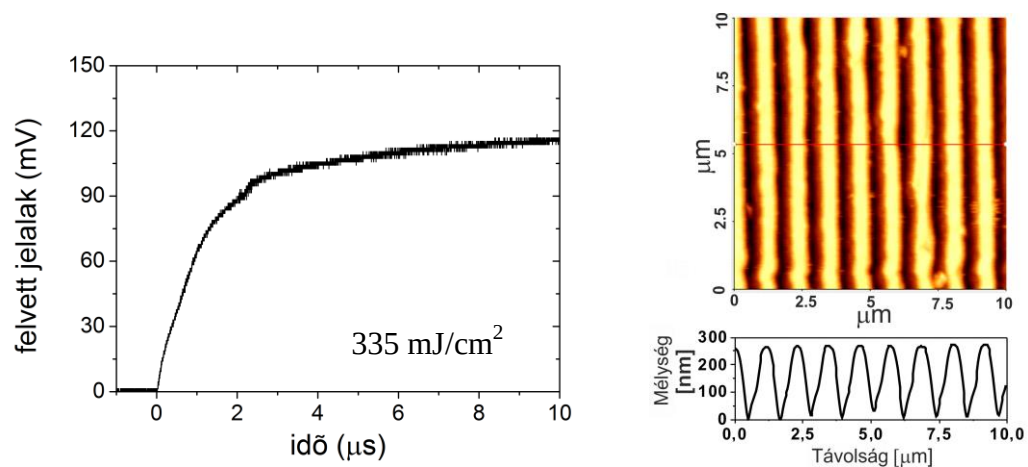
15.) ábra: A 13. ábráról a 2-es ponthoz tartozó jelalak (baloldalt) és AFM kép (jobbaldalt).



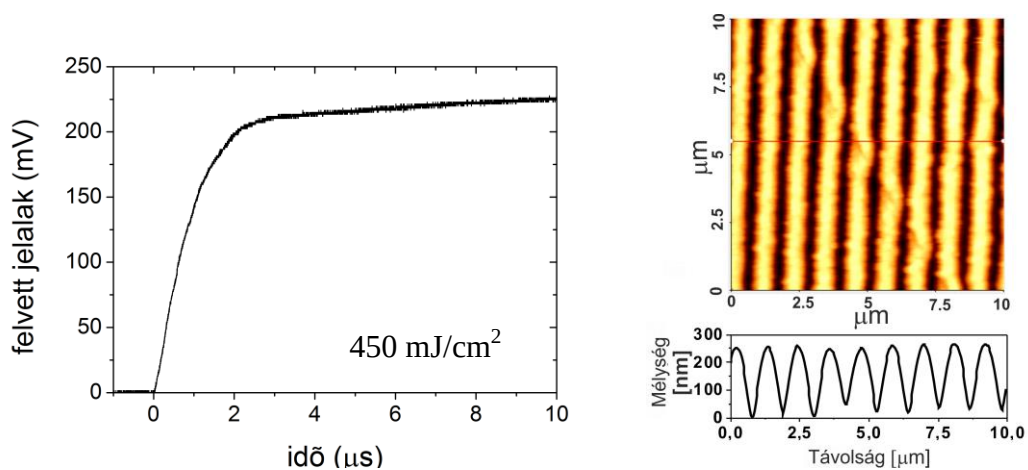
16.) ábra: A 13. ábráról a 3-as ponthoz tartozó jelalak (baloldalt) és AFM kép (jobbaldalt).



17.) ábra: A 13. ábráról a 4-es ponthoz tartozó jelalak (baloldalt) és AFM kép (jobbaldalt).

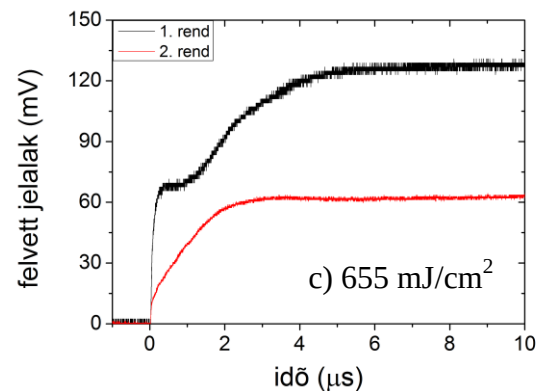
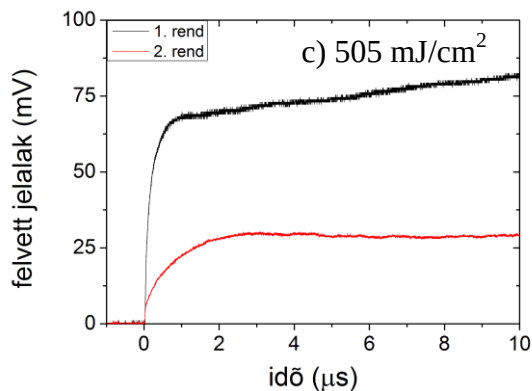
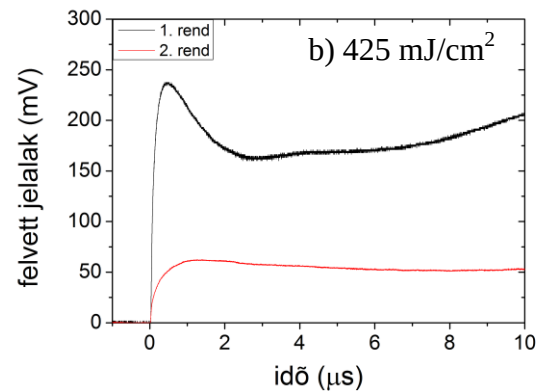
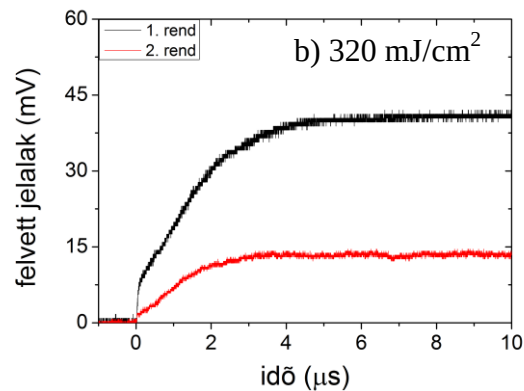
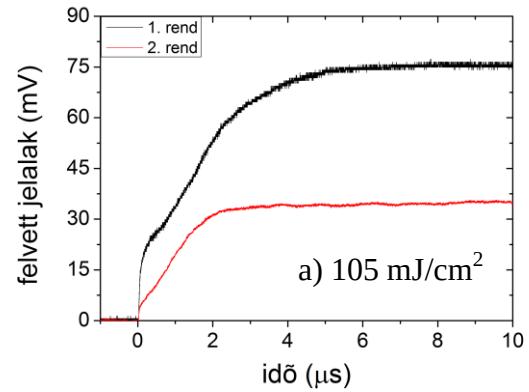
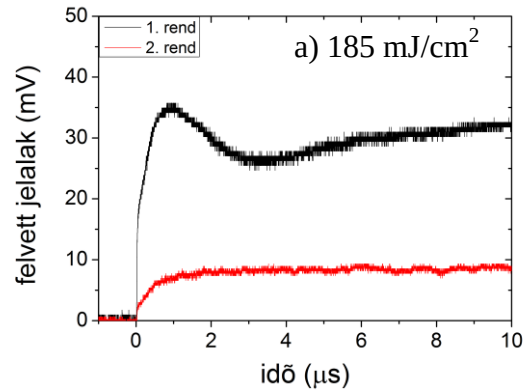


18.) ábra: A 13. ábráról az 5-ös ponthoz tartozó jelalak (baloldalt) és AFM kép (jobbaldalt).



19.) ábra: A 13. ábráról a 6-os ponthoz tartozó jelalak (baloldalt) és AFM kép (jobbaldalt).

Az 1.1 μm -es rácsperiódus esetén merőleges beesésnél, nem jelenik meg a második diffraktált rendje a próba HeNe lézernek ($\lambda=632\text{nm}$), ezért nagyobb periódust állítottam be ($p=2.5\mu\text{m}$), ahol már tapasztalható második rend és a detektorok geometria elrendezése is egyszerűbben felépíthető és kezelhető.



20.) ábra: Az első és másodrendben szimultán felvett jelalakok PC esetén.

21.) ábra: Az első és másodrendben szimultán felvett jelalakok PMMA esetén.

A felvett jelalak párok közül néhány minta látható a 20. és a 21. ábrán. A 20. ábrán a PC-be készített rácsok (a használt energiasűrűségek rendre 185, 320, 505 mJ/cm²), a 21-en pedig a PMMA-ba ablált rácsok (a használt energiasűrűségek rendre 105, 425, 655 mJ/cm²).

A polikarbonát minták esetén a következő jelenségeket lehet megfigyelni. A 20. ábrán az a) és a c) grafikonok esetén az első diffrakciós rendben a tranziens csúcs jelenléte megfigyelhető, míg a második rendben ez nem tapasztalható sehol sem, az a) grafikon az első tartományhoz tartozik, míg a c) a harmadikhoz. A második diffrakciós rendben a csúcs hiánya arra utal, hogy ezt egy amplitúdórács váltotta ki. Az ilyen rácsokat tipikusan eltérő abszorpciójú közegek esetén jönnek létre, ami esetünkben valószínűsíthetőleg az olvadt és a szilárd fázist jelenti (eltérő fényelnyelési tulajdonságokkal) és ez a megállapítás egybevág az AFM képeken már korábban tapasztalt jelenségekkel is. Továbbá az amplitúdórács jelenléte megerősíti azon feltételezésünket is, hogy ezeken a tartományokon a fototermális abláció a domináns jelenség.

Az a tény, hogy PC esetén a 20. ábrán a b) grafikonon, azaz a középső tartományon a két rendben felvett jelek között jelentős eltérés nem tapasztalható, arra enged következtetni, hogy ilyenkor a rács tisztán fázis alapú modulációt okoz. Az amplitúdórács hiányát az okozhatja, hogy vagy egyáltalán nincs jelen jelentős mennyiségű olvadt fázis a minta felszínén, vagy azt, hogy az egyenletesen oszlik el ott. Mivel az utóbbira utaló jelenség nem tapasztalható az e tartományon készült AFM képeken ezért, az a feltevés tűnik helyesnek, hogy a mintán egyáltalán nincs számottevő mennyiségű olvadt fázisú anyag. Az előbbi észrevételeket összevetve, összefoglalásként elmondható, hogy a több rendben szimultán végzet mérések alátámasztják azon megállapításunkat, hogy e középső a tartományban (170-500 mJ/cm²) PC esetén a fotokémia abláció a domináns jelenség.

A PMMA-nál az első rendben tapasztalható kis törés a felfutásban 1 μs-nál nem tapasztalható a második rendben (21. ábra a)-c) grafikon), ami arra enged következtetni, hogy a PMMA esetén is kialakul az amplitúdórács. Ezen esetben viszont rövidebb ideig tart és kevésbé domináns, mint a PC-nél, ami valószínűsíthetőleg az alacsonyabb olvadás és bomlási hőmérséklet miatt van.

6. Összefoglalás és további célok

Munkám célja, hogy kísérleti úton vizsgáljam az átlátszó polimerekben kialakított periodikus struktúrák időfejlődését, megértsem a lézeres anyageltávolítás folyamatait, azaz, hogy milyen jelenségek játszódhatnak le az abláció során.

Az 1 és 2,5 μm -es periódusú rácsstruktúrát egy impulzusüzemű Nd:YAG lézer negyedik harmonikusának interfenciájával állítottam elő polimetil-metakrilát (PMMA) és polikarbonát (PC) felszínébe egyetlen lézerimpulzussal. A megmunkálási területet egy folytonos üzemű HeNe lézerrel világítottam ki, és gyors fotodiódával mértem a kialakuló rácsról diffraktált fény intenzitásának időbeli felfutását.

Megállapítottam, hogy PC esetén a megmunkáló lézer intenzitásának függvényében három eltérő viselkedésű tartomány különíthető el a felvett jelalakok és az AFM képek tanúsága alapján. A 170 mJ/cm^2 alatti, illetve az 500 mJ/cm^2 feletti tartományon a jelalakokban megfigyelhető egy tranziens csúcs, 1 mikroszekundummal a próba lézerimpulzus mintára való érkezése után, továbbá a felületi morfológián olvadásra utaló jelek figyelhetőek meg. A kettő közötti tartományon ilyen csúcs nem figyelhető meg és az elkészült permanens rács minősége is sokkal jobb.

A polimetil-metakrilát esetén a rácsok minősége elmarad a PC-hez képest és nem bontható fel olyan látványosan sem a fenti három tartományra. Az AFM képeken mindenhol tapasztalható az olvadásra utaló hullámos, kissé szabálytalan rácsvonalak. Az első és a második diffrakciós rendeket összevetve itt is elkülöníthető a PC-nél tapasztalt csúcs, energiasűrűségtől függetlenül mindenhol, viszont gyorsabban cseng le és az intenzitása is kisebb.

A tranziens csúcs létezése amplitúdórács átmeneti jelenlétére utal (hiszen e csúcs kizárólag az elsőrendű jelekben detektálható), ami kialakulhat a periodikusan más fázisban lévő, olvadt struktúra eltérő fénylenyelésének köszönhetően. Amint a lézerimpulzust követően a megolvadt rész újra megszilárdul, a csúcs lecseng, és a jel beáll a végleges fázisrács okozta diffraktált intenzitásra. Valószínűleg a két vizsgált anyag eltérő hőtani paraméterei (olvadási és bomlási hőmérséklet) okozzák a csúcs eltérő relatív nagyságát és más időbeli lecsengését.

Kísérleteim alapján megállapítható továbbá az is, hogy a polikarbonát esetén a kialakuló rács időbontott vizsgálatával a mérés során igen jól lehet következtetni a kialakult rács minőségére ex-situ felületvizsgálat nélkül is.

Rövidtávú céljaim között szerepel a vizsgált polimerekhez képest eltérő abszorpciós tulajdonságokkal rendelkező polimereken is elvégezni a fenti kísérleteket, például poliimiden. Végül szeretném a kísérleti eredményeimet egy számítógépes modellel is összevetni.

Hosszútávú céljaim közé tartozik hasonló időbontott mérések elvégzése UV-ben átlátszó anyagokon, például zafíron és ömlesztett kvarcon, a LIBWE megmunkálási technikát és femtoszekundumos impulzusokat felhasználva, mivel ezeket az anyagokat direkt UV lézeres ablációval nem lehet megmunkálni.

7. Referenciák

- [1] M. Feuerhake et al. App. Phy. A 67 5 603-606 (1998)
- [2] J. H. Klein-Wiele et al. App. Phy. A 69 S1 S187-S190 (1999)
- [3] J. H. Klein-Wiele et al. Synth. Met. 127 53-57 (2002)
- [4] Y. Kawamura et al. App. Phy. Lett. 40 374-375 (1982)
- [5] R. Srinivasan et al. App. Phy. Lett. 41 576-578 (1982)
- [6] <http://ocw.mit.edu/courses/mechanical-engineering/2-71-optics-spring-2009/video-lectures/lecture-16-gratings-amplitude-and-phase-sinusoidal-and-binary/>
- [7] Handbook of Polymers - George Wypych, ChemTech Publishing (2012)
ISBN: 978-1-895198-47-8
- [8] Dr. Hopp Béla - Kandidátusi étkezés (1997)
- [9] R. Srinivasan et al. J. App. Phy. 61 1 372-376 (1987)
- [10] G. H. Pettit et al. App. Phy. Lett. 58 8 793-795 (1991)
- [11] S. Küper et al. App. Phy. B 44 4 199-204 (1987)
- [12] N. Bityurin et al. Chem. Rev. 103 519-552 (2003)
- [13] R. Sauerbrey et al. App. Phy. Lett. 55 421-423 (1989)
- [14] R. Srinivasan et al. App. Phy. A 56 5 417-423 (1993)
- [15] S. R. Cain et al. J. of App. Phy. 72 11 5172-5178 (1992)

8. Köszönetnyilvánítás

Szeretném megköszönni témavezetőimnek Dr. Vass Csabának, Dr. Osvay Károlynak és Kiss Bálintnak, a munkám során nyújtott nélkülözhetetlen segítségüket, jó tanácsaikat és hasznos észrevételeiket. Szintén köszönet illeti a TeWaTi csoport minden tagját is, akik segítettek, hogy napi szinten, hatékonyon tudjam végezni a munkámat, legyen szó anyagbeszerzésről, szerelésről vagy papírmunkáról. Továbbá szeretném kifejezni köszönetemet a családomnak és a barátaimnak a támogatásukért.

Szeretném köszönetemet kifejezni az Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék minden dolgozójának, akik valamilyen módon hozzájárultak a munkám elvégzéséhez.

Köszönöm az OTKA (OTKA PD 104477), valamint a „Impulzuslézerek alkalmazása az anyagtudományban és a biofotonikában” című, TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0060 azonosítószerű projekt támogatását. A projekt részben az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.

1. Függelék

A munkám során a TeWaTi csoporton belül működő mikro- és nanostruktúrálással foglalkozó csoport munkájába kapcsolódtam be. A feladatom az volt, hogy a rácsok diffrakciós tulajdonságait kihasználva, egy újfajta, eddig csak néhány esetben alkalmazott pumpa-próba módszerrel vizsgáljam a polimerek esetén az ablációs folyamatokat és ezek időbeli lefutását. A periodikus struktúrák használata háttérmentes detektálást tesz lehetővé, amely a hagyományos pumpa-próba módszerekhez képest igen kedvező tulajdonságú és egyszerű detektálást tesz lehetővé.

A munkám elvégzéséhez szükséges irodalmi előismeretek megszerzése során megismertem az általam vizsgált tartományon legjellemzőbb anyageltávolítási modelleket, egész pontosan a fotokémia és a fototermális folyamatokat. Továbbá megismerkedtem az előbbi folyamatok során kialakuló különböző viselkedésű rács típusokkal, a fázis- illetve az amplitúdórácscsal.

A megszerzett irodalmi ismeretek után megterveztem, majd pedig felépítettem a mérések elvégzéséhez szükséges pumpa-próba elrendezést. A rendszer sikeres működtetéséhez megoldottam a felmerülő időzítési, triggerelési és detektálási problémákat a tesztelés során. A kísérleteimet több rácsperiódus esetén is elvégeztem, először 1 μ m-es periódus esetén a folyamatok intenzitásfüggését vizsgáltam, majd pedig az elkülönített intenzitás tartományokon belül szimultán méréseket végeztem az első és a második diffrakciós rendben az amplitúdó- és a fázisrács egyértelmű elkülönítése céljából. A méréseimet két különböző polimeren, polikarbonáton és polimetil-metakriláton végeztem el. A jelalakokat mentettem, elvégeztem a kalibrációs utómunkálatokat, majd kiértékeltem a görbéket.

Az elkészült rácsok felszínéről AFM képeket készítettem és azokat a felvett jelalakokkal összevetve kapcsolatot kerestem köztük. Végül pedig a mért jelalakok és a morfológiai vizsgálatok összevetéséből következtetéseket vontam le a lezajló folyamatokról.

Lezárás dátuma: 2015.01.05.