

Суб-микрометарске паралелне површинске структуре индуковане фемтосекундним ласерским снопом у форензици

Александер Ковачевић, Сузана Петровић, Марина Лекић, Борислав Васић, Бранислав Салатић, Желена Поточник

Анстракт— Један од ефеката интеракције ултра-кратког ласерског снопа са материјалима је формирање паралелних структура на површини (laser-induced parallel surface structures - LIPSS), чији је период мањи од таласне дужине снопа. Уколико се ради о вишеслојним танким филмовима метала, квалитет формираних структура је бољи. Узорак од пет двослојних танких филмова Al и Ti на супстрату Si смо изложили фемтосекундном снопу и запазили формирање две врсте структура које се разликују по облику. Обе су врсте вероватно узроковане појавом површинског плазмона-поларитона на површини најгорњег слоја. Појава плазмона поларитона на површини танких металних филмова и наночестица може да ограничи простирање електромагнетног поља и да појача флуоресцентни сигнал из молекула хемикалије на површини. У зависности од структуре интерфејса за одређивање циљне хемикалије на металној површини флуоресценција побољшана плазмоном (plasmon-enhanced fluorescence, PEF) је привлачан метод за скраћење времена и појачање осетљивости разних аналитичких технологија које се користе у форензици.

Кључне речи— фемтосекундни ласер; вишеслојни танки филмови; периодичне површинске структуре; флуоресценција.

I. УВОД

Интеракција ласерског снопа са површином проузрокује многе ефекте, међу којима је у последње време пажњу закупило формирање паралелних структура (LIPSS – laser induced parallel surface structures) под дејством ултракратких снопова [1]. Због карактеристике да им је периодичност мања од таласне дужине снопа, поље примене је веома широко [2]. Интеракција са металима може побољшати триболошке карактеристике, а на ламеларним материјалима, као што

Александер Ковачевић – Институт за физику Универзитета у Београду, Прегревица 118, 11080 Београд, Србија (e-mail: aleksander.kovacevic@ipb.ac.rs).

Сузана Петровић – Институт за нуклеарне науке „Винча“ Универзитета у Београду, ПП 522, 11351 Београд-Винча, Србија (e-mail: spetro@vin.bg.ac.rs).

Марина Лекић – Институт за физику Универзитета у Београду, Прегревица 118, 11080 Београд, Србија (e-mail: marina.lekic@ipb.ac.rs).

Борислав Васић – Институт за физику Универзитета у Београду, Прегревица 118, 11080 Београд, Србија (e-mail: bvasic@ipb.ac.rs).

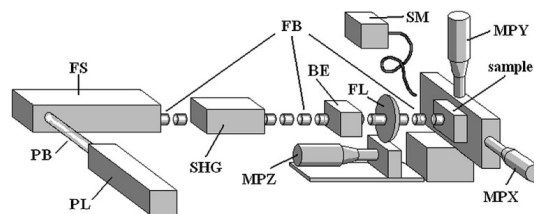
Бранислав Салатић – Институт за физику Универзитета у Београду, Прегревица 118, 11080 Београд, Србија (e-mail: banes@ipb.ac.rs).

Желена Поточник – Институт за нуклеарне науке „Винча“ Универзитета у Београду, ПП 522, 11351 Београд-Винча, Србија (e-mail: jpotocnik@vin.bg.ac.rs).

су вишеслојни танки метални филмови, формирани LIPSS има добар квалитет и може да побољша особине површине [3-4]. Снопови различитих карактеристика (флуенца, таласна дужина, дужина импулса, поларизација, ...), разни материјали (диелектрици, полупроводници, метали, ...), али и стање амбијента током интеракције – све то утиче на карактеристике LIPSS [5]. Генерално, уочена је појава две врсте структура, са нижом просторном учестаношћу (LSFL – low spatial frequency LIPSS) и са вишом просторном учестаношћу (HSFL – high spatial frequency LIPSS) [6].

II. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ПОСТАВКА

Узорци који су коришћени су добијени депоновањем Al и Ti на подлогу од Si (1 0 0) помоћу Balzers Sputron II апарата који користи 1,3 keV аргонске јоне и са 99.9% чистоте Al и Ti мета. Две врсте узорака су подвргнуте интеракцији са фемтосекундним снопом. Први тип је био силицијумска подлога на којој је депоновано пет Al/Ti двослоја чиме је достигнута укупна дебелина од ~130 nm (сваки слој од ~13 nm). Други тип је такође био силицијумска подлога, али на којој је био депонован један слој Al дебелине ~130 nm.

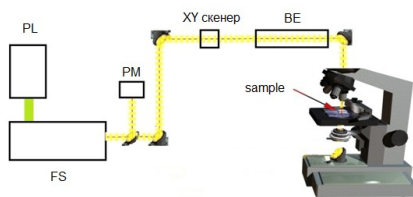


Сл. 1. Дијаграм експерименталне поставке за статичну интеракцију; PL – ласер за пумпање, PB – снап за пумпање, FS – извор фемтосекундног снопа, FB – фемтосекундни снап, SHG – удвајач учестаности, BE – проширивач снопа, FL – фокусирајуће сочиво, MPX/MPY/MPZ – микропозиционери, SM – спектрометар, sample – узорак.

Извор фемтосекундног снопа је био Coherent Mira 900F систем чија је фреквенција удвојена са Inrad 5-050 ултрабрзим генератором другог хармоника. Карактеристике снопа су биле: таласна дужина 390 nm (удвојено) и 800 nm (основни хармоник), дужина импулса ~150 fs, репетиција 76 MHz (период између импулса ~13 ns), снага на мети 160–260 mW, линеарна поларизација у

горизонталној равни, Гаусов елиптични профил. Експозиције су биле од 1 до 10 s. Таласна дужина снопа је контролисана фибер-оптичким спектрометром Ocean Optics HR2000CG-UV-NIR. Интеракције су обављане у ваздуху фокусирањем фемтосекундног снопа под нормалним углом на површину првог слоја узорка (Al), сл. 1. Резултати су анализирани скенирајућим електронским микроскопима (SEM) JEOL JSM 6560 LV који има Oxford Instruments EDS анализатор и FEI SCIOS2, као и помоћу микроскопа атомских сила (AFM) NT-MDT NTEGRA Prima.

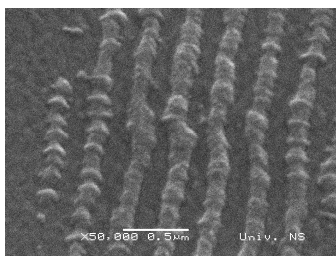
На сл. 2 је дијаграм поставке модификоване за потребе скенирања снопа преко узорка. Изостављен је удвајач учестаности, чиме је интеракција пренесена у блиску инфрацрвену област, ради скенирања се сноп уводи у огледални 2D скенер и у проширивач снопа, а фокусирање се обавља објективом модификованог микроскопа (40 \times , NA=0,65).



Сл. 2. Дијаграм експерименталне поставке за интеракцију уз скенирање снопом; PL – ласер за пумпање, FS – извор фемтосекундног снопа, PM – мереље снаге снопа, XY скенер – скенер снопа, BE – проширивач снопа, sample - узорак.

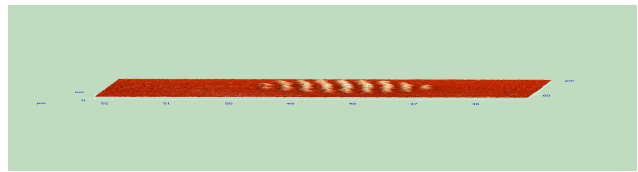
III. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

На сл. 3 је приказ слике SEM дела области интеракције са 5 \times (Al/Ti). Фемтосекундни сноп таласне дужине 460 nm је имао флуенцу од 13,6 mJ/cm² а време експозиције 10 s. У области интеракције се виде паралелне структуре са периодом од око 300 nm. Структуре су формиране у виду издигнућа на површини.



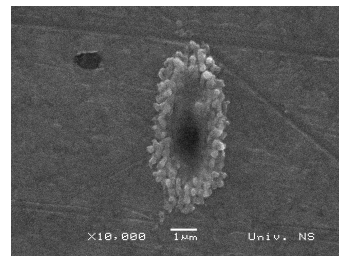
Сл. 3. Приказ слике SEM дела области интеракције са 5 \times (Al/Ti) на Si; флуенца 13,6 mJ/cm² и 10 s време експозиције.

На сл. 4 је приказана AFM слика области интеракције приказаној на сл. 2. Овде се боље види да су структуре формиране као издигнућа на површини.



Сл. 4. Приказ AFM слике дела области интеракције приказане на сл. 2: 5 \times (Al/Ti); флуенца 13,6 mJ/cm² и 10 s време експозиције.

Узорак другог типа – један слој танког филма (~130 nm) Al – је био изложен флуенци од 8,6 mJ/cm² исте таласне дужине и времену експозиције од 10 s. Резултати у виду слике SEM дела области интеракције су приказани на сл. 5. У централном делу је дошло до аблације топљењем, а аблирани материјал се распоредио у околини централне зоне интеракције. Дошло је до расподеле у виду LIPSS, али квалитет облика није тако добар као у случају првог узорка. Просторни период структура је око 300 nm.



Сл. 5. Приказ слике SEM области интеракције са Al на Si; флуенца 8,6 mJ/cm² и 10 s време експозиције [4].

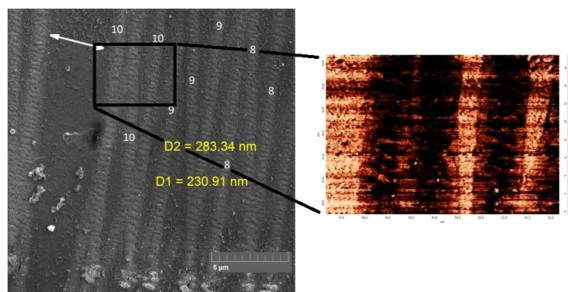
Упадни ултракратки сноп изазива на интерфејсу између металне и диелектричне површине појаву површинског плазмона (SP), а његовом интеракцијом са упадним снопом долази до формирања површинског плазмона поларитона (SPP) [2, 7], који узрокује статичну периодичну расподелу енергије на површини, периода мањег од таласне дужине упадног снопа. Дубина продирања ласерског снопа од 390 nm се израчунава [8] за Al на око 3 nm, а за Ti на око 9,3 nm.

Присуство подслоја Ti узрокује повећање прага оштећења првог (горњег) слоја, Al. Температура решетке се формира кроз два механизма: електронско-фононски (који узрокује локализацију загревања), и транспорт електронима везан за топлотну проводност електрона (који односи топлоту од зоне интеракције) [9]. Разлика у електронско-фононској спреси између два материјала води до стрме промене температуре решетке унутар подслоја (Ti). Као последицу, електрони из горњег слоја (Al) брзо преносе енергију следећем (подслоју) и тиме се термална енергија преноси кроз интерфејс Al/Ti, спреже са решетком и на тај начин односи из зоне интеракције. У првом следећем слоју (подслој, Ti) долази до гомилања термалне енергије периодично у латералном смеру, али због високе температуре топљења Ti не долази до топљења. Праг оштећења првог слоја је тиме повећан јер се енергија углавном гомила у првом подслоју, који већ

има висок праг оштећења. Одсуство подслоја Ti омогућава гомилање енергије у слоју Al и изражено топљење (сл. 5).

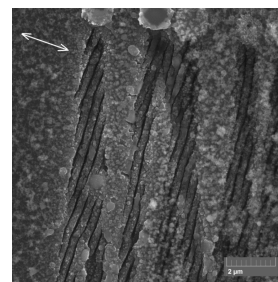
У поређењу са Al/Ti вишеслојним узорком, оптичка дубина продирања за Al је нижа, што резултује већим вредностима апсорбоване енергије и акумулације топлоте. Топљење и аблација су израженији него код вишеслојног.

Осим статичког озрачивања, вршена су и динамичка, када је снап скениран преко површине узорка. У овом случају је таласна дужина била 800 nm, а флуенца 153 mJ/cm². На одређеним правцима је скенирање извршено вишеструким прелетом снопа преко површине узорка; на сл. 6 је приказана област дела интеракције где је снап скениран 8, 9 и 10 пута. Просторни период структуре је око 283 nm (мање од половине таласне дужине упадног снопа). У инсету на сл. 6 је приказана AFM слика дела интеракције, формирана по интензитету тунелске струје између врха пробе и узорка. Примећује се да је струја кроз формиране структуре (формиране у виду уздигнућа на површини) мања (еквивалентно тамнијој боји) него струја у деловима који нису трансформисани (светлија боја). То наводи на закључак да је дошло до смањења проводности у тим деловима, за које се може претпоставити да је узрок јача оксидација која је услед већег гомилања енергије.



Сл. 6. Приказ слике SEM (лево) и AFM (инсет-десно) дела области интеракције 5x(Al/Ti) на Si; поновљено скенирање, 8—10 пролаза, флуенца 153 mJ/cm²; бројеви 8, 9 и 10 представљају број прелета снопа преко истог правца; правац поларизације је означен белом стрелицом.

Модел изложен у [10] предлаже формирање једне врсте LIPSS на металним површинама интеракцијом са ултракратким снопом у ваздуху. У првом кораку расејање на површинским нерегуларностима индукује појаву SPP и периодичне расподеле енергије на површини. У другом кораку, на местима где се енергија акумулира долази до загревања и реакције метала са кисеоником из ваздуха. Због ултракратког импулса је оксидација бржа од термалне дифузије, и дебљина оксида расте на местима акумулиране енергије. Тиме се одржава нанометарска локализација. Како структура расте у висину, расејање се појачава и тиме је остварена позитивна повратна спрега. У трећем кораку – како структура расте – због све већег присуства оксида се смањује продирање кисеоника у структуру и тиме се цели процес зауставља. Трећи корак има негативну повратну спрегу.



Сл. 7. Приказ слике SEM дела области интеракције 5x(Al/Ti) на Si; поновљено скенирање, 10 пролаза, флуенца 215 mJ/cm²; правац поларизације је означен белом стрелицом.

На сликама 3 и 6 је приказано формирање једне врсте LIPSS, „гребен“, настале оксидацијом и надоградњом материјала. Првац простирања гребенских LIPSS је паралелан правцу поларизације упадног снопа (HSFL). За нешто веће флуенце снопа, сл. 7, долази до аблације материјала, а у аблираној области се појављује друга врста LIPSS, „канални“. Таласна дужина је 800 nm, флуенца 215 mJ/cm², а као резултат је просторни период од 370 nm. Ширина канала је 80 nm. Аблација је наступила услед топљења/испаривања материјала. Правац каналских LIPSS управан на правац поларизације упадног снопа (LSFL).

Појава плазмона – колективне осилације наелектрисања и придруженог електромагнетног поља на површини металних филмова и наноструктура – омогућава ограничење простирања светлости у мале области и тиме је дало нова решења у оптичким спектроскопијама, као што су површински-побољшана Раманова спектроскопија (in surface-enhanced Raman spectroscopy, SERS) површински-побољшана инфрацрвена спектроскопија (surface-enhanced infrared spectroscopy, SEIRA) и плазмонски-побољшана флуоресцентна спектроскопија (surface plasmon-enhanced fluorescence spectroscopy, PEF), које се користе у низу форензичких аналитичких технологија за детекцију хемијских и биолошких агенаса релевантних у важним областима медицинске дијагностике, контроле хране и безбедности [12]. У PEF се флуорофорни означивачи спрежу са ограниченим пољем површинских плазмона што се може конструисати да веома појача интензитет емитованог флуоресцентног светла ради детектовања врло малих количина анализата са побољшаном границом детекције и скраћењем времена анализе. Просторно преклапање и усклађивање фазе између поларитона води до успостављања спрегнутих симетричних и антисиметричних модова површинског плазмона поларитона. Симетрични тип мода се може побудити на металним површинама са густим решеткама испод нивоа дифракције. Дифракција на таквој периодичној модулатији дозвољава да плазмони поларитони који се простиру у супротном смеру интерагују, стварајући појачане интензитета поља локализоване или у удубљењима („канални“) решетке или на врховима („гребени“) периодичне модулатије.

IV. ЗАКЉУЧАК

Приказано је испитивање површинских модификација индукованих на танким филмовима – узорци од пет (Al/Ti) бислојева (укупне дебљине 130 nm) на Si као и узорци од једнослојног Al (дебљине 130 nm) на Si – помоћу фемтосекундног ласерског снопа таласне дужине од 390 nm и 800 nm и репетиције 76 MHz (~13 ns између импулса). За статичку интеракцију су формиране површинске периодичне структуре (LIPSS) на вишеслојном Al/Ti при флуенци једног импулса од 10,3–14 mJ/cm², а на једнослојном Al при флуенци једног импулса од 8,6 mJ/cm². Присуство подслоја повећава праг оштећења најгорњег слоја, што побољшава квалитет формираних LIPSS. За динамичку интеракцију (скенирање снопа преко површине узорка) за 153 mJ/cm² је дошло до формирања гребенских LIPSS, а за већу флуенцу једног импулса, 215 mJ/cm², до каналских LIPSS. На основу правца простирања LIPSS се закључује њихова врста, LSFL (ниске просторне учестаности) или HSFL (високе просторне учестаности). За формирање LIPSS се механизам се види у појави површинског плазмона поларитона који изазива периодичну расподелу енергије. Присуство подслоја одговарајућих термичких карактеристика омогућава лако преношење термалне енергије у дубље слојеве. Код гребенских LIPSS има три корака везаних за продирање кисеоника из ваздуха у материјал (оксидација), док код каналских LIPSS долази до аблације топљењем/испаривањем и уклањања материјала.

Појава плазмона поларитона је важна при неким флуоресцентним техникама, као што је PEF, који је унапредио осетљивост и скратио време анализе процедура за детекцију важних анализата укључујући биомаркере, патогене и токсине. Ова једињења су детектована на ниским фемтомоларним концентрацијама, а анализа је веома скраћена. Једна од плазмона који се појављује је тесно везан са појавом периодичних структура са периодом мањим од таласне дужине (LIPSS). Индуковање LIPSS може бити интересантно у великом броју примена – медицинским, декоративним, триболошким, и др. – због појаве плазмона поларитона којим се светлост конфинира и омогућава побољшање у плазмонски побољшаној флуоресцентној спектроскопији.

ЗАХВАЛНИЦА

Овај рад је спроведен у оквиру реализације научних пројеката, које је финансирало Министарство науке и технолошког развоја Републике Србије под редним бројевима III45016, OI171005, OI171038. Аутори су захвални М. Бокорову са Техничког факултета Универзитета у Новом Саду, др Д. Перушку из Института за нуклеарне науке “Винча”, као и др Б. Јеленковићу, др Д. Пантелићу, др Р. Гајићу, др А. Крмпоту, др М. Рабасовићу и В. Лазовићу из Института за физику Београд, за подршку.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] H. M. van Driel, J. E. Sipe and J. F. Young, “Laser-induced periodic surface structure on solids: A universal phenomenon”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 49, pp. 1955-1959, Dec. 1982.
- [2] A. Y. Vorobyev and C. Guo, “Direct femtosecond laser surface nano/microstructuring and its applications”, *Laser Photonics Rev.*, vol. 7, pp. 385-407, May 2013.
- [3] S. M. Petrović, D. Peruško, B. Salatić, I. Bogdanović-Radović, P. Panjan, B. Gaković, D. Pantelić, M. Trtica, B. Jelenković, “Laser induced damage/ablation morphology on the 8(Al/Ti)/Si system in different ambient conditions”, *Opt. Laser Technol.*, vol. 54, pp. 22-29, Dec. 2013.
- [4] A. G. Kovačević, S. Petrović, B. Bokić, B. Gaković, M. T. Bokorov, B. Vasić, R. Gajić, M. Trtica, B. M. Jelenković, “Surface nanopatterning of Al/Ti multilayer thin films and Al single layer by a low-fluence UV femtosecond laser beam”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 326, pp. 91-98, 2015.
- [5] A. G. Kovačević, S. Petrović, V. Lazović, D. Peruško, D. Pantelić, B. M. Jelenković, “Inducing subwavelength periodic nanostructures on multilayer NiPd thin film by low-fluence femtosecond laser beam”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 417, pp. 155-159, Sep. 2017.
- [6] J. Bonse, S. Hoehm, S. V. Kirner, A. Rosenfeld, J. Krueger, “Laser-Induced Periodic Surface Structures—A Scientific Evergreen”, *IEEE J. Sel. Topics Quantum Electron.*, vol. 23, no. 3, a. 9000615, 2017.
- [7] A. Y. Vorobyev, V. S. Makin, Chunlei Guo, “Periodic ordering of random surface nanostructures induced by femtosecond laser pulses on metals”, *J. Appl. Phys.*, vol. 101, no. 3, a. 034903, 2007.
- [8] D. Bauerle, *Laser Processing and Chemistry*, Berlin, Germany: Springer, 2000.
- [9] G. D. Tsididis, “Thermal response of double-layered metal films after ultrashort pulsed laser irradiation: The role of nonthermal electron dynamics”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, no. 5, a. 051603, 2014.
- [10] B. Öktem, I. Pavlov, S. Ilday, H. Kalaycıoğlu, A. Rybak, S. Yavaş, M. Erdoğan, F. Ö. Ilday, “Nonlinear laser lithography for indefinitely large area nanostructuring with femtosecond pulses”, *Nature Phot.*, vol. 7, pp. 897-901, 2013.
- [11] H. Malekzad, P. S. Zangabad, H. Mohammadi, M. Sadroddini, Z. Jafari, N. Mahlooji, S. Abbaspour, S. Gholami, M. G. Houshang, R. Pashazadeh, A. Beyzavi, M. Karimi, M. R. Hamblin, “Noble metal nanostructures in optical biosensors: Basics, and their introduction to anti-doping detection”, *Trends Anal. Chem.*, vol. 100, p. 116-135, 2018.
- [12] M. Bauch, K. Toma, M. Toma, Q. Zhang, J. Dostalek, “Plasmon-Enhanced Fluorescence Biosensors: a Review”, *Plasmonics*, vol. 9, pp. 781-799, 2014.

ABSTRACT

One of the effects of the interaction of ultrashort laser beam with materials is the forming of laser-induced parallel surface structures (LIPSS), with period less than beam wavelength. For multilayer thin metal films, the quality of formed structures is better. The sample of five bilayers of Al and Ti on Si substrate was exposed to femtosecond beam and noticed the forming of two types of structures different in shape. Both are most probably the product of surface Plasmon polariton on the surface of most top layer. The occurrence of Plasmon polariton on the surface of thin metal layers and nanoparticles can confine the propagation of electromagnetic field and to amplify the fluorescent signal from molecules of the chemical compound on the surface. Depending on the interface structure for determining the target chemical on metal surface, Plasmon enhanced fluorescence is an attractive method for shortening the time of detection and increasing the sensitivity of various analytical technologies used in forensics.

Sub-micrometer parallel surface structures induced by femtosecond laser beam in forensics

Aleksander Kovačević, Suzana Petrović, Marina Lekić, Borislav Vasić, Branislav Salatić, Jelena Potočnik