

Spannungsfreie Innenmarkierung von Gläsern durch laserinduzierte Färbung

Andreas Lemke, David Ashkenasi
TU Berlin / Laser- und Medizin-Technologie GmbH, Berlin

Das Interesse an Verfahren, die eine Kennzeichnung von Glaswerkstoffen ermöglichen, ohne die Stabilität zu beeinträchtigen, ist hoch. Seit einigen Jahren ist bekannt, dass mit fs-Laserpulsen in bestimmten Glassorten eine Verfärbung im Volumen erzielbar ist, die bis dahin nur bei radioaktiver Bestrahlung eintrat. Neuerdings gelingt eine laserinduzierte Verfärbung auch mit industrietauglichen ps-Lasern. In Verbindung mit Scannersystemen können nun in Glassorten wie Kalk-Natron-Glas oder BK7 sehr schnell praktisch spannungsfreie Innenmarkierungen eingebracht werden.

Dem Effekt einer induzierten Verfärbung von Gläsern und Kristallen durch ionisierende Strahlung (Gamma- und Röntgenstrahlung) [1,2] verdanken einige kostbare Edelsteine ihre Farbe, so z.B. einige Topase. Für Gläser wurde dieser Effekt meistens als störend angesehen. So wurde über Jahre an der Entwicklung spezieller Gläser gearbeitet, die eine möglichst geringe Tendenz zur strahlungsinduzierten Verfärbung aufweisen, sog. "non-browning" Gläser, die z.B. als Sichtfensterglas in Kernkraftwerken eingesetzt werden. Kürzlich wurde der "browning effect" durch ionisierende Strahlung zur Kennzeichnung von Flaschenglas als Anwendung wiederentdeckt und diskutiert [3].

Die Kennzeichnung von Bauteilen mit gepulster Laserstrahlung und Scannersystemen ist in vielen Industriebereichen etabliert, z.B. in der Halbleiterfertigung. Oft erreicht man die Markierung durch einen Laser-Mikroabtrag an der Oberfläche. Für typische Glasbauteile besitzt diese Technik den Nachteil, dass die „Verletzung“ an der Oberfläche meist die Stabilität beeinträchtigt. Innenkennzeichnungen vermeiden dieses Problem vollständig, solange zusätzlich induzierte Eigenspannungen im Material unkritisch bleiben.

Praktisch spannungsfrei ist hingegen der Effekt einer eingebrachten Färbung in Gläsern durch hochionisierende Gammastrahlung. Mit den üblichen Methoden zur Identifizierung einer spannungsinduzierten Doppelbrechung lässt sich kein interner Stress detektieren. Mit der Entdeckung der induzierten Volumenfärbung durch Femtosekunden-Laserpulse [4,5] ergab sich die Möglichkeit einer gezielten, kontrollierten und individuellen Einbringung von Verfärbungen in Gläsern ohne die problematische

Handhabung radioaktiver Strahlungsquellen. Durch die Einwirkung der Laserpulse entstehen Farbzentren, d.h. Elektronen und Lochladungen, die an Punktdefekte von Kristalliten oder Leerstellen innerhalb des Glases gebunden sind. Diese Störstellen besitzen charakteristische Absorptionsbanden und liefern daher unter Tageslichtbedingungen einen optischen Farbeindruck. Das so gefärbte Glas behält insgesamt seine physikalisch-chemischen Eigenschaften. Das Umsetzungspotential dieser laserbasierten Methode wurde nun im Rahmen eines AiF-IGF Forschungsprojekts deutlich verbessert, indem gezeigt wurde [6-8], dass sich alle gängigen Kennzeichnungen praktisch spannungsfrei in die meisten Gläser mit Pikosekunden-Laserpulsen schnell und direkt einschreiben lassen (**Bild 1**).

1 Schwelle und Tiefenausdehnung der Verfärbung

Die Untersuchungen zur laserinduzierten Verfärbung erfolgten bei drei verschiedenen Wellenlängen-Pulsdauer-Kombinationen: 1064 nm / 10 ps, 532 nm / 7 ps und 355 nm / 6 ps (s. **Tabelle 1**). Eingesetzt wurde ein Pikosekunden-Lasersystem

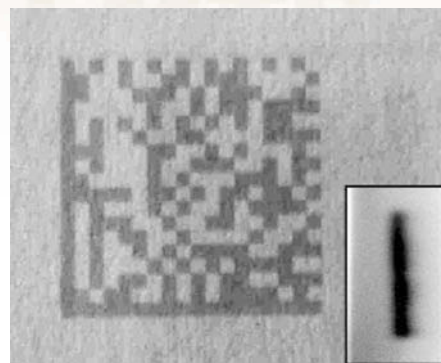


Bild 1: 2D-Matrixcode (ca. 20 x 20 x 4 mm³) im Inneren eines 12 mm starken Kalk-Natron-Glases (Optiwhite) durch laserinduzierte spannungsfreie Verfärbung im Volumen. Links: Vorderansicht, rechts: Seitenansicht mit Tiefenausdehnung. Prozessparameter: 532 nm, 7 ps, 50 kHz, 10 µJ

der Firma Lumera (Rapid) und ein Scannersystem von Scanlab (Intelliscan 14) mit unterschiedlichen Scanneroptiken (für 1064 und 532 nm mit einer Brennweite von $f = 80$ mm; für 355 nm mit $f = 103$ mm).

Beim Einsatz von Pikosekunden-Laserpulsen bei 1064 und 532 nm ist ein Schwellenwert bezüglich der eingesetzten Einzelpulsenergie identifizierbar, unterhalb dessen keine Verfärbung im Material beobachtet wird. Dieser Schwellenwert zur sichtbaren Glasfärbung ist sowohl wellenlängen- als auch materialabhängig. Da die laserinduzierte Verfärbung ein Volumeneffekt ist, wurden zur Schwellenbestimmung Linienstrukturen quer in die geschliffenen Glasproben eingebracht, um diese dann von der Seite aus, also senkrecht zur Laserbearbeitung,

Laserwellenlänge und Pulsbreite	Pulsenergie-Schwelle für Verfärbung in Kalk-Natron-Glas (Optiwhite)	Pulsenergie-Schwelle für Verfärbung in BK7-Glas (Schott)
1064 nm und 10 ps	20 µJ	14 µJ
532 nm und 7 ps	6 µJ	3,5 µJ
355 nm und 6 ps	< 0,5 µJ	< 0,3 µJ
800 nm und 0,1 ps	2,0 µJ	1,0 µJ

Tabelle 1: Schwellenwerte für die laserinduzierte Verfärbung mit ps- und fs-Laserpulsen für Kalk-Natron-Glas und BK7. Die mittlere Anregungsdichte liegt in allen Fällen bei 5000 Laserpulsen pro mm²



Bild 2: Seitenansicht der Kalk-Natron-Glasproben nach der laserinduzierten Verfärbung. Der Laserstrahl durchquerte die Proben von oben nach unten. A+B: 4 mm starkes Glas, Schreibgeschwindigkeit 250 mm/s, Zyklanzahl von links nach rechts 1x, 5x, 10x, 20x und 40x; A: 1064 nm, 10 ps, 50 kHz, 1,3 W (26 μ J); B: 532 nm, 7 ps, 50 kHz, 700 mW (13 μ J); C: 12 mm starkes Glas, 355 nm, 6 ps, 50 kHz, 400 mW (8 μ J), Schreibgeschwindigkeit 150 mm/s, Zyklanzahl von links nach rechts 1x, 40x, 20x, 10x und 5x

hinsichtlich ihrer Verfärbung besser auswerten zu können (siehe auch Bild 1 rechts unten). Bei den UV-Pikosekunden-Laserpulsen (355 nm) ist in vielen Gläsern eine Färbung mit großer Tiefenausdehnung bereits bei Einzelpulsenergien deutlich unter 1 μ J zu beobachten.

Als Laser-Fokusslage wurde üblicherweise die mittlere Tiefe der jeweiligen Glasprobe gewählt. In **Bild 2** ist die Tiefenausdehnung der Verfärbungen für die verschiedenen Wellenlängen am Beispiel eines Kalk-Natron-Glases zu sehen.

Klar zu erkennen ist mit abnehmender Laserwellenlänge eine Zunahme der Tiefenausdehnung; bei 355 nm wird die 12 mm dicke Glasprobe sogar komplett durchgefärbt. Weitere Untersuchungen an dickeren Proben mit UV-ps-Laserpulsen zeigen sogar

eine Verfärbung über eine Tiefe von über 70 mm. Vergleichbare Ergebnisse werden auch bei der Untersuchung von BK7, einem wichtigen Standardglas für Optiken, erzielt. Obwohl die Tiefenausdehnung der Verfärbungen in BK7 nur rund halb so groß ausfällt wie im Kalk-Natron-Glas, ist die gleiche Tendenz erkennbar.

Die laterale Auflösung in der Bearbeitungsebene ist hingegen wellenlängenunabhängig und wird hauptsächlich durch den Fokussdurchmesser des Laserstrahls bestimmt, also durch die Wahl der Fokussieroptik. Im Fall der verwendeten Scanneroptiken mit Brennweiten zwischen 80 und 103 mm lagen die Fokussdurchmesser und die entsprechenden Ausdehnungen der

Verfärbungen in der Bearbeitungsebene zwischen 25 und 30 μ m.

2 Absorptionseigenschaften der Verfärbung

In **Bild 3** ist das Transmissionsverhalten der erzeugten Verfärbungen im Bereich von 300 bis 1000 nm für Kalk-Natron-Glas und BK7 dargestellt. Die Verfärbungen wurden mit der Wellenlängen-Pulsdauer Kombination 532 nm / 7 ps erzeugt. Die Einzelpulsenergie lag bei 14 μ J, was ungefähr dem dreifachen der benötigten Schwellenenergie zur Erzeugung von Verfärbungen in diesem Material entspricht.

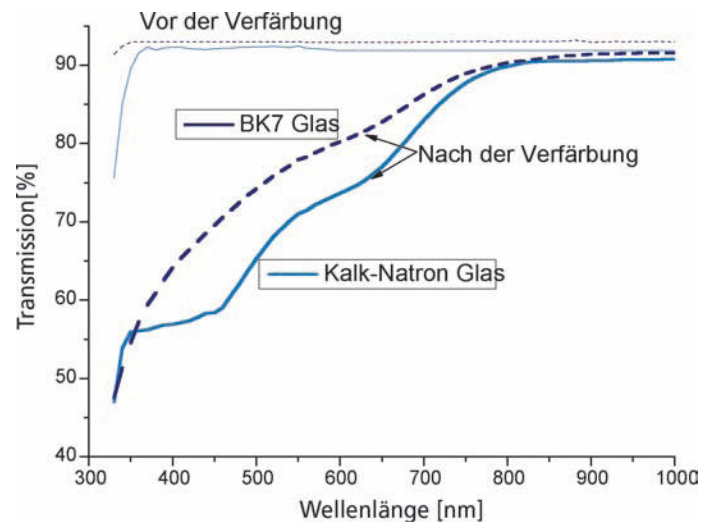


Bild 3: Transmissionsverhalten der laserinduzierten Verfärbung für jeweils 4 mm starkes Kalk-Natron-Glas (Optiwhite) und BK7 (Schott) nach Einwirkung von 7 ps Laserpulsen bei 532 nm, 50 kHz, 14 μ J Einzelpulsenergie, einem Linienabstand von 25 μ m und einer Schreibgeschwindigkeit von 250 mm/s

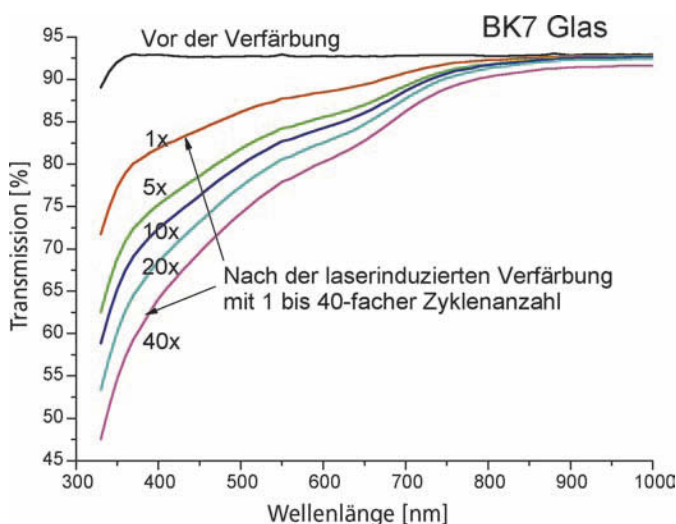


Bild 4: Transmissionsverhalten der laserinduzierten Verfärbung für 4 mm starkes BK7 nach Einwirkung von 7 ps Laserpulsen bei 532 nm, 50 kHz, 14 μ J Einzelpulsenergie, Zyklanzahl von 1x bis 40x

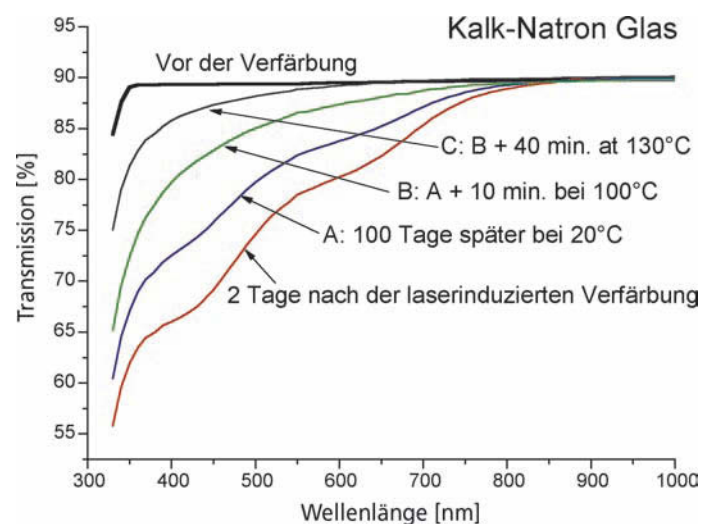


Bild 5: Transmissionsverhalten einer laserinduzierten Verfärbung in Kalk-Natron-Glas nach der Lasergenerierung; A: nach ca. 100 Tagen, B: wie A, aber nach Erwärmung auf 100°C, C: wie B, aber nach Erwärmung auf 130°C

„Weißes“ Licht wird insbesondere im kurzwelligen Bereich abgeschwächt. Die starke Absorption im blauen Spektralbereich erklärt auch den beobachteten rötlich-braunen Farbton der Verfärbungen. Charakteristisch für Kalk-Natron Glas sind die beiden Absorptionsstufen bei 400 und 600 nm, die bestimmten Farbzentren zugeordnet werden können [5]. Das Transmissionsverhalten der laserinduzierten Verfärbungen im BK7 weist einen gleichmäßigeren Kurvenverlauf auf, der bei ca. 850 nm das ursprüngliche Niveau ungestörter Transmission erreicht, so wie auch beim Kalk-Natron-Glas.

Da die laserinduzierte Verfärbung im Volumen stattfindet, wirkt sich die Tiefenausdehnung auch auf die Gesamtabsorption aus. Die Transmission lässt sich aber ebenfalls durch intensivere Verfärbungen beeinflussen. Erreichbar ist dies zum Einen durch die Variation der Laserpulsdichte (d.h. Scanner-Geschwindigkeit) im Schreibvorgang, zum Anderen durch die Zyklenzahl, d.h. eine mehrfache Wiederholung der Bearbeitung bei konstanter Schreibgeschwindigkeit. **Bild 4** zeigt die Abnahme der Transmission, also die Zunahme der Absorption in den Verfärbungen, bei steigender Zyklenzahl.

Wie zu erwarten zeigt sich bei steigender Pulsdichte eine ähnliche Zunahme der Absorption. Hier wurden die bearbeiteten Bereiche linienweise abgerastert, und die unterschiedlichen Pulsdichten wurden durch Variation der Schreibgeschwindigkeit realisiert. **Bild 4** zeigt tendenziell die Sättigungsgrenze bei der laserinduzierten Verfärbung. Bei fortgesetzter Verdopplung der Zyklenzahl (5x, 10x, 20x, 40x) verringert sich die Transmission um einen immer kleiner werdenden Faktor. Die gleiche Tendenz wird bei der stetigen Halbierung der Bearbeitungsgeschwindigkeit bzw. Verdopplung der Pulsdichte beobachtet.

3 Langzeitstabilität

Die in den Gläsern induzierten Verfärbungen werden bei Zimmertemperatur mit der Zeit schwächer, d.h. diese Form der Innenmodifikation besitzt keine dauerhafte Stabilität. **Bild 5** zeigt die Änderungen im Transmissionsverhalten kurz nach der Bearbeitung sowie ca. 100 Tage später. Dieses Phänomen ist bekannt für Defekte im Glas, die auf einer Akkumulierung von Farbzentren beruhen [4,5]. Die Beobachtungen zur Stabilität laserinduzierter Verfärbungen in Gläsern entsprechen den Ergebnissen der Farbzentrenbildung nach ionisierender Bestrahlung [3]. Die materialabhängige Ausbleichung folgt einem annähernd

logarithmischen Zeitverhalten, so dass in einigen Glassorten auch nach Jahren noch eine schwache Verfärbung feststellbar ist. Des Weiteren sieht man in **Bild 5** ein Ausbleichen der laserinduzierten Verfärbung durch Erwärmung des Glases. Offensichtlich lässt sich so die Ausheilung defektinduzierter Farbzentren signifikant beschleunigen.

4 Fazit

Neben dem umweltgerechten Vorteil einer laserinduzierten spannungsfreien Kennzeichnung von Gläsern gegenüber einem Einsatz radioaktiver Strahlquellen bieten sich hier auch vielfältige Möglichkeiten, komplexe Muster individuell herzustellen. Die Bearbeitungsgeschwindigkeit entspricht dabei den industriellen Anforderungen an die Wirtschaftlichkeit, ein 2D-Matrixcode wie in **Bild 1** ist in wenigen Sekunden fertiggestellt. Unter Berücksichtigung der Tiefenausdehnung lassen sich sogar 3D-Muster erzeugen.

Durch die Wahl von Pulsenergie, Pulsdichte und Zyklenzahl lässt sich die Intensität der Verfärbungen variieren, um z.B. die Lesbarkeit über einen längeren Zeitraum zu erhöhen. Allerdings ist zu beachten, dass neben der unteren Modifikationsschwelle auch eine obere Grenze beobachtet wird, ab der mit der Entstehung kleiner Streuzentren zusätzliche Eigenspannungen im Material induziert werden können. Dieser Übergang zur Ausbildung von "micro dots" [6-8] kann aber auch für viele Anwendungen von großem Vorteil sein und wird in einem zukünftigen AiF-IGF Forschungsvorhaben näher untersucht, voraussichtlich ab Oktober 2010 zusammen mit dem Max-Born-Institut in Berlin.

Die laserinduzierten Verfärbungen sind relativ stabil, sie bleiben bei üblichen Temperaturen und Tageslichtverhältnissen über Jahre hinweg gut sichtbar und auslesbar. Sie lassen sich aber durch Erwärmung bei Bedarf auch wieder löschen. Dieses Ausbleichen ist bei gegebener Anfangsintensität für jedes Material spezifisch und reproduzierbar. Somit kann die zeitliche Veränderung der Transmission einer laserinduzierten Verfärbung z.B. als Maß für die korrekte Lagerung medizinischer Produkte dienen.

Bei der Wahl gläserner Optiken zur Strahlführung von Pikosekunden-Laserpulsen, z.B. Objektive aus BK7, sollte man bereits bei einer Wellenlänge von 1064 und 532 nm mit einer Braunfärbung dieser Optiken rechnen, insbesondere bei geringem Strahlquerschnitt und stationärer Dauerbestrahlung mit hohen Einzelpulsenergien von einigen 100 µJ.

Danksagung

Das Forschungsvorhaben „14982 – Generierung spannungsfreier Innenmarkierungen“ der Forschungsvereinigung Feinmechanik, Optik und Medizintechnik e.V. wurde vom 01.12.2006 bis zum 31.05.2009 über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Literaturhinweise:

- [1] D.L. Griscom, *Nature of defects and defect generation in optical glasses*, SPIE Proc. 541, 38–59 (1985)
- [2] A. Holmes-Siedle, L. Adams, *Handbook of radiation effects*, Oxford University Press, Oxford, 1993
- [3] J. Sheng et al., *Journal of Non-Crystalline Solids* 352, 2914-2916 (2006)
- [4] Efimov et al., *J. Opt. Soc. Am. B* Vol. 15, No. 1, 193-199 (1998)
- [5] J. B. Lonzaga, S.M. Avanesyan, S.C. Langford, J.T. Dickinson, *J. of Appl. Phys.* Vol. 94, 7 (2003)
- [6] Abschlussbericht im AiF-IGF Projekt 14982, www.lmtb.de/lasertechnik/index_de.php
- [7] D. Ashkenasi, A. Lemke, *Exploiting internal material reactions in glass using ultra short laser pulses*, *The Laser User Issue* 55, Summer 2009, 26-28 (2009)
- [8] D. Ashkenasi, *Laser induced color centers in glasses, similarities to X-ray excitation and possible implications for optics*, *Lasers in Manufacturing*, WLT Conf. Proc. 2009, 799-805 (2009)

Ansprechpartner:

Andreas Lemke
Technische
Universität Berlin
Institut für Optik und
Atomphysik
Internet:
www.ioap.tu-berlin.de



und
Laser- und Medizin-Technologie GmbH
Angewandte Lasertechnik
Fabeckstr. 60-62
D-14195 Berlin
Tel. 030/844923-0
Fax 030/844923-99
eMail: a.lemke@lmtb.de
Internet: www.lmtb.de

Dr. David Ashkenasi
Forschungsleiter
Laser- und Medizin-
Technologie GmbH
Fabeckstr. 60-62
D-14195 Berlin
Tel. 030/844923-0
Fax 030/844923-99
eMail: d.ashkenasi@lmtb.de