

# NEM-REFLEKTÁLÓ NANOSTRUKTÚRÁK ELŐÁLLÍTÁSA TÖMBI FÉMFELÜLETEKEN FEMTOSZEKUNDUMOS LÉZERES BESUGÁRZÁSSAL

Hopp Béla<sup>1</sup>, Csizmadia Tamás<sup>1</sup>, Tápai Csaba<sup>1</sup>, Vass Csaba<sup>1</sup>, Kiss Bálint<sup>1</sup>, Smausz Kolumbán Tomi<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Szegedi Tudományegyetem, Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék

<sup>2</sup>Szegedi Tudományegyetem, MTA-SZTE Fotoakusztikus Kutatócsoport

A femtoszekundumos lézerek nagy pontosságú mikro-megmunkálást tesznek lehetővé még a nagy hővezetési tényezővel rendelkező fémek esetén is. Azonban a megmunkált felületek nagy felbontású elektronmikroszkópos vizsgálatai kimutatták, hogy bizonyos paramétertartományon a kezelt felületeken olyan nanométeres mérettartományú struktúrák alakulhatnak ki, amelyek nagy mértékben csökkentik a besugárzott felület reflexióját. Ezt az abszorpciónövekedést fémek széles skálája esetén kimutatták, mint például arany, platina, volfrám, titán-ötvözetek, alumínium, acél [1–3]. Spektroszkópiai mérések szerint a kialakuló, a céltárgy anyagától függően nagy fokú rendezettséget, vagy épp véletlenszerű elrendeződést mutató nano- és mikrostruktúrák jelenléte miatt a kezelt felületek abszorpciója elérheti a 90–95%-ot az UV, a látható és a közeli infravörös-tartományon egyaránt. A fény hullámhosszánál kisebb méretű nanostruktúrákon történő fényszórás/reflexió nagy mértékben függ azok méretétől és alakjától, kialakulásukat befolyásolják a céltárgy és a lézerimpulzus tulajdonságai. A fényelnyelésért több folyamat is felelőssé tehető, mint például a többszörös szóródás, a fény csapdázódása a felszín alatt kialakuló mikro- és nanoüregekben, plazmonikus abszorpció, vagy akár a röntgensugárkeltésből ismert fékezési sugárzás ellentétes folyamata [4]. A módszerrel nem csak „fekete”, hanem színezett fém felületeket is sikerült előállítani. Ezt úgy tudták elérni, hogy a megmunkált felületek mikro- és nanométeres jellemzőit kombinálták: nanostruktúrákkal borított mikrométer-szélességű rendezett csíkokat hoztak létre a felületen és az így kialakuló „rács” diffraktálódó fény miatt a kezelt terület különböző irányból nézve más-más színűnek látszott [5, 6].

A „fekete fémek” a tudomány és az ipar számos területén alkalmazhatók lehetnek széles hullámhossztartományú abszorbensként, amelynek egyik fő előnye, hogy a reflexiómentesítéshez nem kell valamilyen más anyagú bevonatokat felvinni a céltárgy felületére, hanem maga az akár eredetileg nagy fényvisszaverő-képességű munkadarab anyagában sötétíthető. A témában ez idáig megjelent számos tanulmány ellenére a nano-

struktúrák kialakulásának folyamata és a fényelnyelődés mechanizmusa még nem teljes részletességében ismert. Kutatásunk célja ezen mintázatok kialakulása és a reflexiós tulajdonságok változása közötti kapcsolat vizsgálata három nemesfém esetén (réz, ezüst és arany) különböző lézerparaméterek alkalmazása mellett.

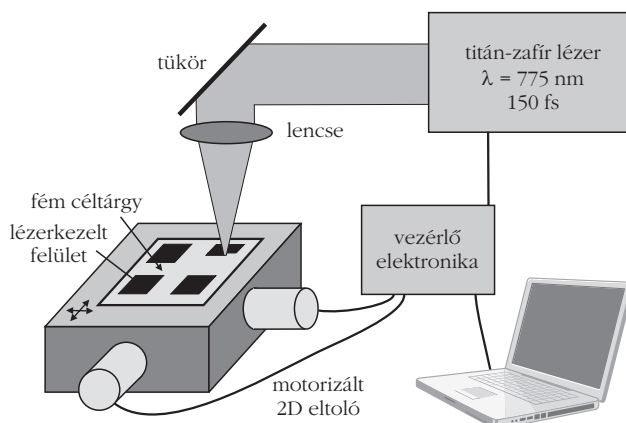
## Fémfelületek lézeres besugárzása

A felületmódosítást célzó kísérleteink során tömbi réz, arany és ezüst céltárgyakat sugároztunk be egy  $\lambda = 775$  nm központi hullámhosszú, 150 fs impulzushosszú és 1 kHz ismétlési frekvenciájú titán-zafir lézerrel. A lézer homogenizált nyalábját merőleges beesés mellett a minták felszínére fókuszáltuk: a kör alakú folt átmérője 250  $\mu\text{m}$  volt, az impulzusok energiasűrűségét pedig 16–2000  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  tartományon változtattuk. Ahhoz, hogy egy nagyobb területet tudjunk módosítani, a mintát – felületének síkjában – egy kétdimenziós motorizált eltolóval mozgattuk (1. ábra). A pásztázási sebesség függvényében az adott területet érő átlagos impulzusszámot 10 és 1000 között változtattuk. A besugárzott területek szórási/abszorpciós tulajdonságainak megváltozása szabad szemmel is jól látható volt.

## Reflexió mérése

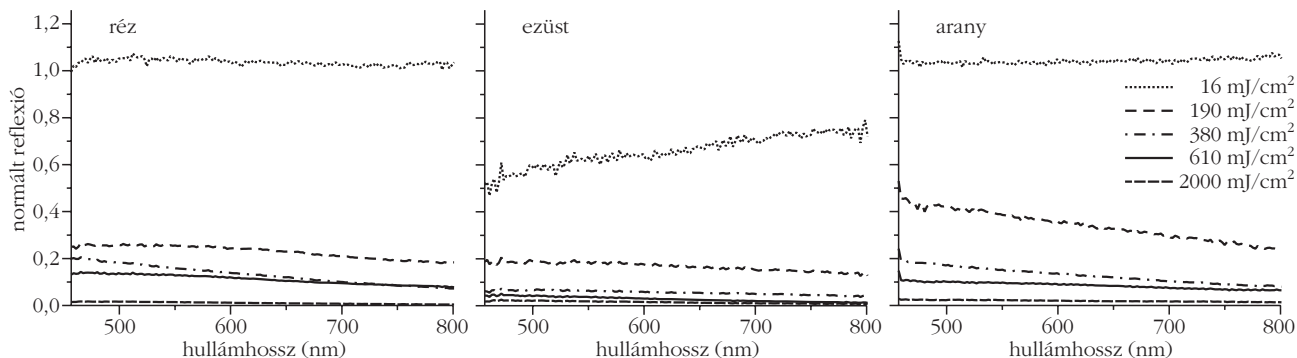
A reflexióban bekövetkező változás számszerűsítéséhez a besugárzott felületek fényvisszaverő-képességét egy  $NA = 0,12$  numerikus apertúrájú objektívvel felsze-

1. ábra. Az alkalmazott kísérleti elrendezés.



A 2013. évi Magyar Fizikus Vándorgyűlésen elhangzott előadás írott változata.

A kutatás anyagi háttérének biztosításához hozzájárultak „Impulzuszérezetek alkalmazása az anyagtudományban és a biofotonikában” (TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0060), valamint az „Új, funkcionális anyagok által kiváltott biológiai és környezeti változások” (TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0047) projektek.



2. ábra. A kezeletlen felületeken mért értékekre normált reflexiós spektrumok a három fém esetén, 100 impulzussal történő besugárzás után, különböző energiasűrűségek alkalmazása mellett.

relt mikroszkópos spektrométerrel vizsgáltuk a 450–800 nm hullámhossztartományon. A spektrumokat a kezeletlen területeken mért reflexiós értékekre normaltunk, így a minták eredeti reflexiójától függetlenül könnyebben összehasonlíthatók voltak a különböző fémeken bekövetkező változások (2. ábra).

Az általunk választott legkisebb ( $16 \text{ mJ/cm}^2$ ) energiasűrűség alkalmazása az ezüst mintáknál már 100 impulzus után a fényvisszaverő-képesség jól látható csökkenését okozta, a besugárzott terület elsötétedett. A réz és arany esetén tapasztalt, az 1-et kevéssel meghaladó normált reflexió feltehetőleg a felületeken kezdetben jelen levő szennyeződések eltávolításából adódhat.  $190 \text{ mJ/cm}^2$  felett már mindhárom fém esetén jelentősen csökkent a felületek fényvisszaverő-képessége, a nagyobb hullámhosszak felé csökkenő normált reflexió a sugárzás következtében kialakuló felületi érdességre utal. A 3.a ábrán látható, 550 nm-en mért reflexiós értékek jól mutatják, hogy 100 impulzussal való besugárzás hatására az energiasűrűség növelésével a reflexió kezdetben gyorsan csökken,  $800 \text{ mJ/cm}^2$  felett már mindhárom fém esetén kevesebb, mint 10%-a a kiinduló értéknek. A 3.b ábrán ugyancsak az 550 nm-en mért, de az impulzusszám függvényében ábrázolt normált reflexió értékét láthatjuk  $190 \text{ mJ/cm}^2$  energiasűrűség alkalmazása esetén. Ez kezdetben meredeken, majd egyre lassulva csökkent, 1000 impulzus után pedig már mindhárom fém esetén 5% alatti volt.

## Morfológiai vizsgálatok

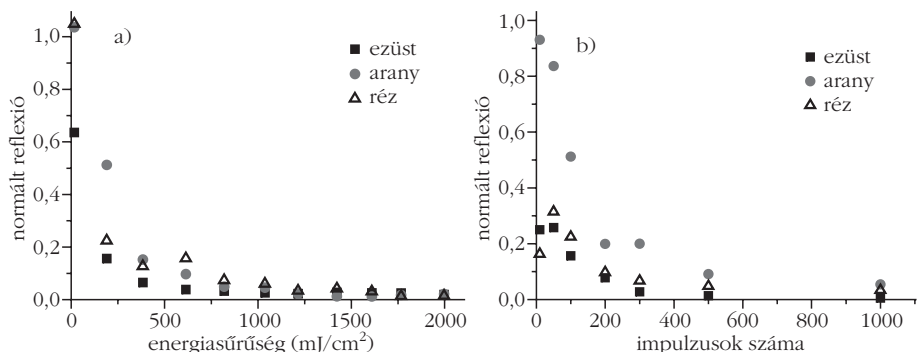
A reflexiós adatok és a felületek strukturáltsága közötti összefüggések vizsgálatához a céltárgyak lézerrel kezelt területeinek mikro- és nanoszerkezetét pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltuk meg. A 4. ábrán látható, hogy – főleg az arany és réz esetén – 100 impulzus után már a legkisebb alkalmazott energiasűrűségnél ( $16 \text{ mJ/cm}^2$ ) is strukturálódik a felület annak ellenére, hogy a szakiroda-

lomban ezen fémek ablációs küszöbére néhány száz  $\text{mJ/cm}^2$  értékeket lehet találni. Az energiasűrűség növelésével a morfológiai változások jelentősebbé válnak, majd további növeléssel a struktúrák jellege állandósul. Ez az érdesedési tendencia összhangban van a felület fényvisszaverő-képességének csökkenésével, majd annak állandósulásával. A kezelt ezüstfelületeken kialakult struktúrák nagy mértékben különböznek az aranytól és rézhez képest: míg az ezüst felületét szubmikrométeres mérettartományú visszafagyott olvadékcseppek borították, addig a másik két fém esetén egy hasonló jellegű, de kevésbé kompakt szerkezetet néhány nanométeres méretű részecskékből kialakuló korallszerű aggregátumok sokasága borította.  $190 \text{ mJ/cm}^2$  energiasűrűségnél a kialakult mintázat jellegének impulzusszámfüggését vizsgálva azt kaptuk, hogy a jellegzetes struktúrák már az első 100 lézerimpulzus hatására kialakultak, a további besugárzás nem okoz újabb, lényeges szerkezeti változást (5. ábra).

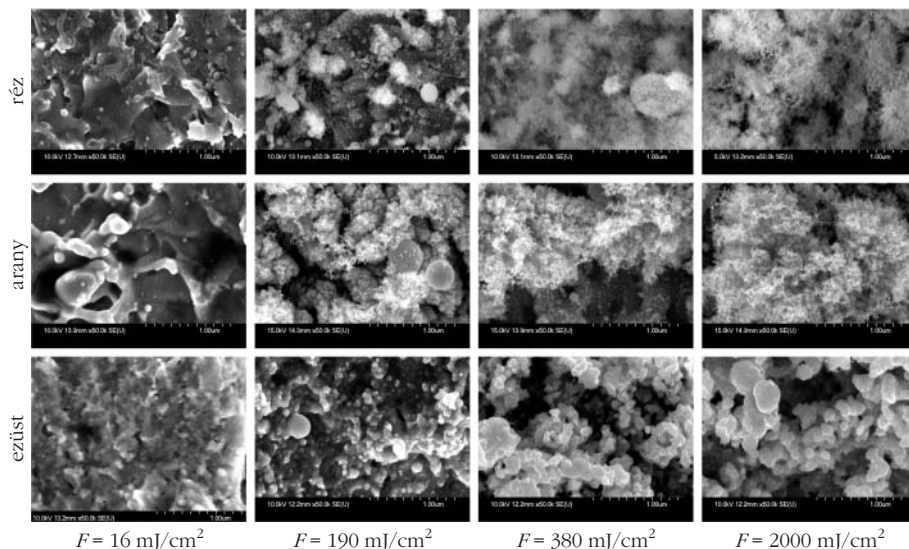
## A kapott eredmények értelmezése

Kísérleteink megmutatták, hogy a femtoszekundumos titán-zafír lézer alkalmas nem-reflektáló nanostruktúrák létrehozására réz-, ezüst- és aranyfelületeken. Annak ellenére, hogy a megfigyelt reflexiócsökkenés hasonló mértékű volt, a kialakuló struktúrák jellege nagy mértékben függött az alkalmazott céltárgy anyagától. A cseppek jelenléte a besugárzott felületen arra

3. ábra. Az 550 nm-es normált reflexió függése a lézer energiasűrűségétől 100 impulzus esetén (a) és a reflexió függése a felületet impulzusok számától  $190 \text{ mJ/cm}^2$  energiasűrűség alkalmazása esetén (b).



utal, hogy az olvadás-megszilárdulás ciklusoknak jelentős szerepe van az abszorbeáló felület kialakulásában. A réz és arany esetén kialakuló korallszerű szerkezet emellett intenzív párolgásra/forrásra utal. A lézersugárzás hatására kifejlődő sűrű ablációs anyagfelhőben az atomi mérettartományú elemek közötti nagy számú ütközés következtében nanorészecskék jönnek létre (ezen alapul a femtoszekundumos lézerrel történő nanorészecske-előállítás), amelyek összetapadásából az úgynevezett diffúziólimitált aggregáció folyamán alakulnak ki a korall formájú alakzatok. Az ütközések másik következménye, hogy az ablációs anyagfelhőben jelentős, a besugárzott felület felé irányuló anyagáramlás is fellép, amelynek következtében a teljes elforró anyagmennyiség akár 20%-a is visszajuthat a felszínre. Így a visszakerülő aggregátumok megtapadhatnak a felületen kialakult néhány száz nanométeres cseppeken, kialakítva az arany és réz esetén megfigyelt morfológiát. Felvetődik a kérdés, hogy mivel magyarázható az ezüst eltérő viselkedése. Jól ismert az ezüst azon tulajdonsága, hogy olvadt állapotban nagy mennyiségű oxigént képes megkötni. Ez a mennyiség elérheti az olvadéktérfogat hússzorosának megfelelő, 1 atmoszféra parciális nyomású  $O_2$ -t. A lehűlés, megszilárdulás folyamán az ezüst leadja az oxigént és ez a „fröccsenéssel” járó gyors folyamat nanocseppeket eredményezhet, amelyek a felszínre visszahullva hozhatják létre a megfigyelt szemcsés szerkezetet.



4. ábra. Különböző energiasűrűségeknél 100 impulzus után kialakuló felületi mintázat.

## Irodalom

1. A. Y. Vorobyev, C. Guo: Metallic light absorbers produced by femtosecond laser pulses. *Advances in Mechanical Engineering* 2010 (2010) 452749.
2. A. Y. Vorobyev, C. Guo: Femtosecond laser blackening of platinum. *J. Appl. Phys.* 104 (2008) 053516.
3. T.-F. Yao, P.-H. Wu, T.-M. Wu, C.-W. Cheng, S.-Y. Yang: Fabrication of anti-reflective structures using hot embossing with a stainless steel template irradiated by femtosecond laser. *Microelectron. Eng.* 88 (2011) 2908.
4. A. Y. Vorobyev, C. Guo: Reflection of femtosecond laser light in multipulse ablation of metals. *J. Appl. Phys* 110 (2011) 043102.
5. J. Yao, C. Zhang, H. Liu, Q. Dai, L. Wu, S. Lan, A. V. Gopal, V. A. Trofimov, T. M. Lysak: Selective appearance of several laser-induced periodic surface structure patterns on a metal surface using structural colors produced by femtosecond laser pulses. *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 7625.
6. M. S. Ahsan, F. Ahmed, Y. G. Kim, M. S. Lee, M. B. G. Jun: Coloring stainless steel surface by femtosecond laser induced micro/nano-structures. *Appl. Surf. Sci.* 257/17 (2011) 7771.

5. ábra. 190 mJ/cm<sup>2</sup> energiasűrűségnél különböző impulzusszám esetén kialakuló felületi struktúrák.

