

Lézerrel létrehozott periodikus felületi struktúrák (LIPSS) alkalmazásorientált felhasználása

Application-oriented use of Laser-induced Periodic Surface Structures

Windisch Márk,¹ Maloveczky Anna,² Aradi László,³ Veres Miklós,⁴ Fürjes Péter,⁵ Vida Ádám⁶

¹ Bay Zoltán Alkalmazott Kutatási Közhasznú Nonprofit Kft. Budapest, Magyarország és Eötvös Loránd Tudományegyetem Természettudományi Kar, Anyagfizikai Tanszék, Budapest, Magyarország, mark.windisch@bayzoltan.hu

² Bay Zoltán Alkalmazott Kutatási Közhasznú Nonprofit Kft. Budapest, Magyarország, anna.maloveczky@bayzoltan.hu

³ Eötvös Loránd Tudományegyetem Természettudományi Kar, Litoszféra Fluidum Kutató Laboratórium, Kőzettani és Geokémiai Tanszék, Budapest, Magyarország, aradi.laszloelod@ttk.elte.hu

⁴ Wigner Fizikai Kutatóközpont, Budapest, Magyarország, veres.miklos@wigner.hu

⁵ Energiatudományi Kutatóközpont, MFA Mikrorendszerek Laboratórium, Budapest, Magyarország, furjes@ek-cer.hu

⁶ Bay Zoltán Alkalmazott Kutatási Közhasznú Nonprofit Kft., Budapest, Magyarország, adam.vida@bayzoltan.hu

Abstract

This paper investigates the phenomenon of Laser-induced Periodic Surface Structures (LIPSS) on Si single crystals. As usual, by variation of parameters, the morphological and physical properties of the resulting surfaces can be tailored, with respect to their use in many applications. One application-oriented use of LIPSS is the preparation of SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopy) substrates, which can be used to detect extremely low concentrations of molecules. In this experimental work, a possible way of manufacturing of SERS substrates, followed by SERS enhancement testing has been shown.

Keywords: LIPSS, Raman scattering, femtosecond laser, surface treatment, SERS enhancement.

Összefoglalás

A lézeres kezelés által létrehozott periodikus felületi struktúrákat röviden LIPSS-eknek (laser-induced periodic surface structures) nevezzük. A lézeres felületkezelés során végbemenő fizikai folyamatok szabályozásával a kialakított felületek morfológiai és fizikai tulajdonságai beállíthatók, ennek megfelelően azok számos felhasználási lehetőséggel bírnak. A LIPSS egyik alkalmazásorientált felhasználása a felületerősített Raman-spektroszkópiában (SERS) alkalmazott SERS-hordozók, melyek segítségével molekulák extrém kis koncentrációja is kimutatható. A kísérleti munka során femtoszekundumos lézerberendezés segítségével SERS-hordozót készítettünk, melynek SERS-erősítését vizsgáltuk.

Kulcsszavak: LIPSS, Raman-szórás, femtoszekundumos lézer, felületkezelés, SERS-erősítés.

1. Bevezetés

1.1. A LIPSS-ről

A lézeres felületi megmunkálás által kialakított mikro- és nanométeres nagyságrendbe eső, periodikus felületi struktúrákat röviden LIPSS-ek-

nek (laser-induced periodic surface structures) nevezzük [1]. A LIPSS-ek fémek, félvezetők és elektromosan nem vezető anyagok felszínén a lézernyaláb és az anyag kölcsönhatása következményeként kialakult morfológiai változások,

melyek mind folytonos, mind impulzusüzemű lézerrel végzett besugárzás hatására létrejönnek. A kialakult LIPSS-ek fizikai tulajdonságait a lézeres besugárzás több paramétere, úgymint a lézersugárzás hullámhossza, energiasűrűsége, impulzus időtartama és energiája együttesen befolyásolja. A létrehozott LIPSS-ek tulajdonságait a besugárzás körülményei mellett a besugárzott anyag szabadelektron-sűrűsége, kezdeti felületi érdessége és anyagszerkezete, illetve az alkalmazott közeg fizikai és kémiai tulajdonságai is jelentősen befolyásolhatják [2].

A kialakított LIPSS-eknek, a módosított felületi és anyagszerkezeti tulajdonságaiknak megfelelően különböző mechanikai és optikai tulajdonságai lehetnek, melyek számos ipari alkalmazást elősegítenek. A LIPSS-ek egyik tribológiai alkalmazása a különböző acél felületek kopási tulajdonságainak szabályozott módosítása, melynek segítségével mikroméretű alkatrészek élettartama növelhető [3]. A LIPSS-ek egy másik alkalmazási lehetősége a felületek optikai rácsként való felhasználása, mellyel a félvezetőiparban alkalmazott mérőberendezések elemeinek optikai tulajdonságai módosíthatók [4]. A LIPSS-ek egyik orvosbiológiai alkalmazása a titánalapú implantátumok felületi strukturálása. A LIPSS-ekkel borított felszín segítheti a sejtek megtapadását és növekedését, ennek következtében felgyorsul az implantátum szervezetbe történő beépülése, továbbá növekszik annak élettartama [5].

A LIPSS-ek további felhasználása a felületerősített Raman-spektroszkópiában (SERS) használt, úgynevezett SERS-hordozók kialakítása, melyek felülete a lokalizált plazmonrezonancia következtében a vizsgált molekulák Raman-jelének jelentős erősítését eredményezi [6].

1.2. Felületerősített Raman-spektroszkópia

A SERS a Raman-spektroszkópia kiegészítő mérési technikája. A felületerősített Raman-spektroszkópiai mérések során az adott molekulát adszorbeáljuk a SERS-aktív felszínre, majd vizsgáljuk annak Raman-spektrumát, ami jellemző az adott molekulára. A SERS erősítésének magyarázatát a kémiai és az elektromágneses kölcsönhatáson alapuló mechanizmusok írják le. Az előbbi hatás csak kismértékben befolyásolja az erősítést, így főként az elektromágneses elméletet szokták tárgyalni. Az elektromágneses mechanizmus szerint a vizsgált fényvel való besugárzás hatására felületi plazmonok gerjesztődnek, ami a felületi részecskék közötti elektromos térerősség növekedéséhez vezet, mely a vizsgálandó molekulák által

kibocsátott Raman-szórás intenzitását lényegesen megnöveli. Az elmélet alapján a Raman-jelek erősítése a felületi részecskék méretének, alakjának, illetve a köztük lévő távolság optimalizálásával növelhető.

A SERS-hordozók készítése többféle előállítási technikával történhet: pl. a plazmonikus anyag felszínének érdesítésével vagy egy strukturált hordozó felszínének plazmonikus anyaggal (pl.: arany, ezüst) történő bevonása által. A kísérleti munka célja az utóbbi technika segítségével létrehozott SERS-hordozó készítése volt [7].

2. Vizsgálati módszerek

A kísérleti munka során a SERS-hordozó alapanyagként 4 inch átmérőjű, polírozott, p-típusú Si(111) lapkát használtunk. A lézeres felületkezelést 254 mm fókusz távolságú F-theta lencsével felszerelt, Coherent gyártmányú, Monaco típusú, 1035 nm hullámhosszú, 277 fs impulzus időtartamú Nd:YAG lézerberendezéssel végeztük. A strukturált szilícium felszínét elektronikai tisztaságú térben AJA Orion vákuumgőzölővel, 10^{-9} Pa nyomáson aranyréteggel vontuk be. Az elkészített SERS-hordozó felszínét 4. generációs TESCAN VEGA volfrámkatódos pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltuk. A hordozók SERS-erősítését standard próbaként gyakran használt 4-aminotiofenol (4-ATP) vizes oldatával vizsgáltuk. A méréseket Horiba LabRAM HR800 Raman-mikrospektroszkóp segítségével 633 nm hullámhosszú, 1 mW lézerteljesítményű lézernyalábbal végeztük, melyet Olympus BXFM mikroszkóp 50× nagyítással, 0,6 numerikus apertúrájú objektívvel fókuszáltuk a minta felületére.

3. Kísérleti munka

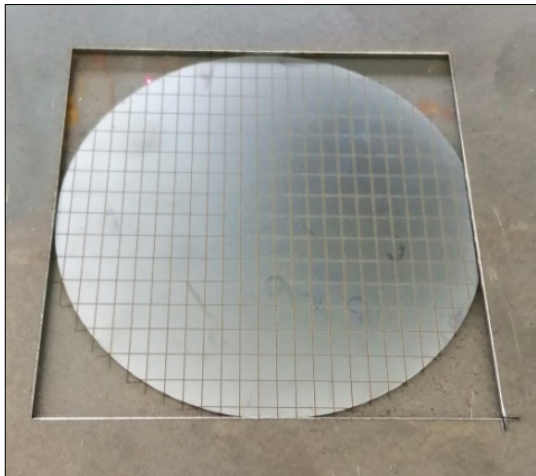
3.1. A SERS-hordozó elkészítése

A SERS-hordozó készítését a 6×4 mm végső hordozóméret elérésének céljából a szilíciumlapka hátoldalának lézeres irdalásával kezdtük (1. ábra).

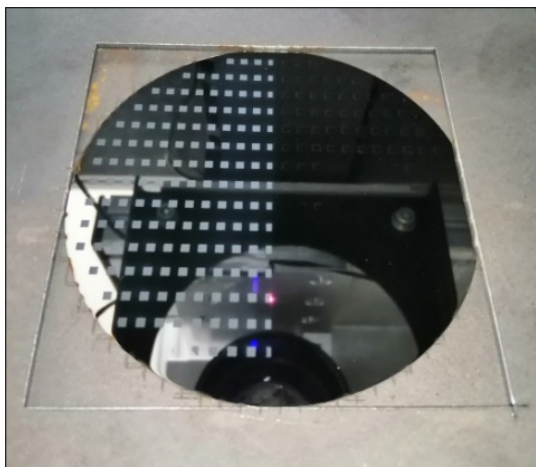
A szilíciumlapka későbbi könnyebb törése miatt az irdalás során a lézeres besugárzásánál wobbling technikát, a megfelelő hőelvezetés biztosítása érdekében a lapka alatt elhelyezkedő másik szilíciumlapkát használtunk.

A szilíciumlapka irdalását követően a kijelölt hordozók polírozott oldalának közepére szintén femtoszekundumos lézerberendezés segítségével 2×2 mm-es strukturált területeket hoztunk létre (2. ábra).

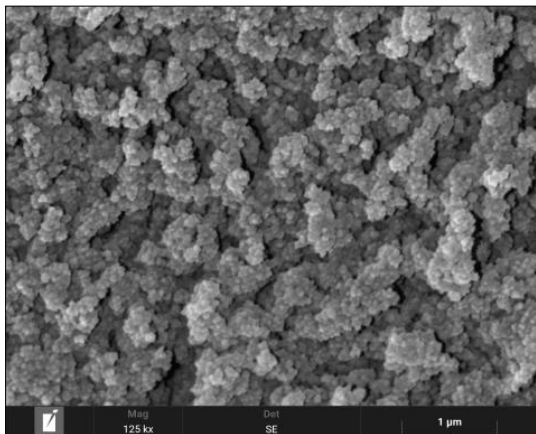
A lézeres besugárzás 1 MHz ismétlési frekvenciával, 6,6 μJ impulzusenergiával és 10 mm/s pász-



1. ábra. A szilíciumlapka hátoldala lézeres irdalást követően



2. ábra. A szilíciumlapka felszíne a lézeres felületi strukturálás során



3. ábra. Az aranyréteggel bevont, strukturált szilícium felszíne

tázási sebességgel, 3-szoros átlapolás mellett, légköri nyomáson történt.

A felületi strukturálást követően a szilíciumlapkát vákuumgőzölő segítségével 80 nm vastag aranyréteggel vontuk be, a tapadást segítő, 5 nm vastag titánréteg alkalmazásával (3. ábra).

Az aranyozást követően az irdalás mentén optikai papír segítségével 6×4 mm-es darabokra törtük a szilíciumlapkát.

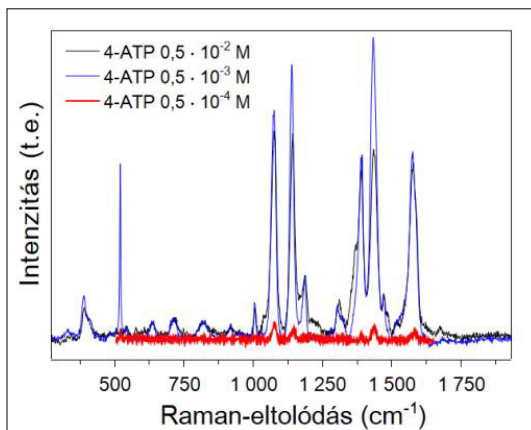
3.2. A hordozó SERS-erősítésének vizsgálata

Az elkészített hordozó SERS-erősítését 4-aminotiofenol (4-ATP) oldat segítségével vizsgáltuk.

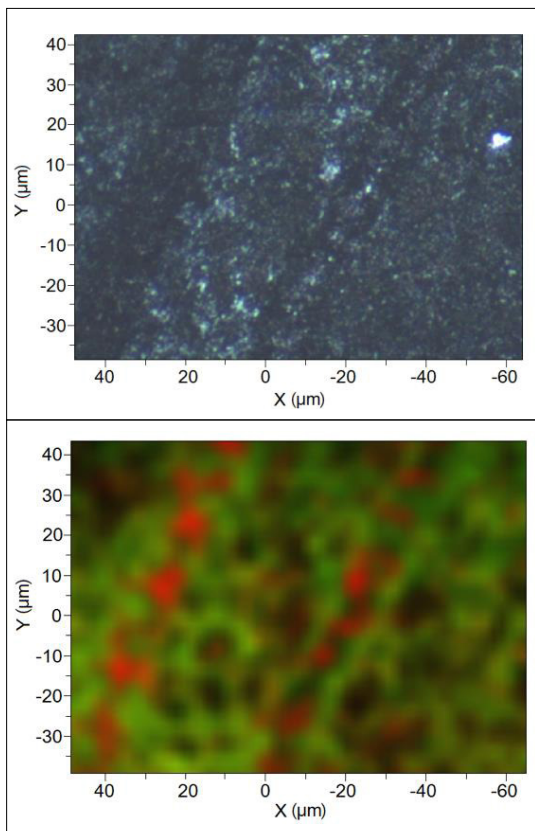
A mérések reprezentatív, háttérkorrigált spektrumai a 4. ábrán láthatók. A SERS-hordozók aktív felületére 3 μL oldatot cseppentettünk, majd az oldószer elpárolgását követően vizsgáltuk. A kiindulási $0,5 \times 10^{-2}$ M-os törzsoldatot három nagyságrendig hígítva végeztünk méréseket. A $0,5 \times 10^{-4}$ M koncentrációjú oldatig kaptunk értékelhető spektrumot. A legkisebb koncentrációjú, $0,5 \times 10^{-5}$ M-os oldat már nem adott a 4-ATP-re jellemző spektrumot.

A 4-ATP törzsoldattal ($0,5 \times 10^{-2}$ M) cseppentett hordozón az oldószer elpárolgása után körülbelül 100×110 μm-es területet térképeztünk le 2 μm-es lépésközt használva.

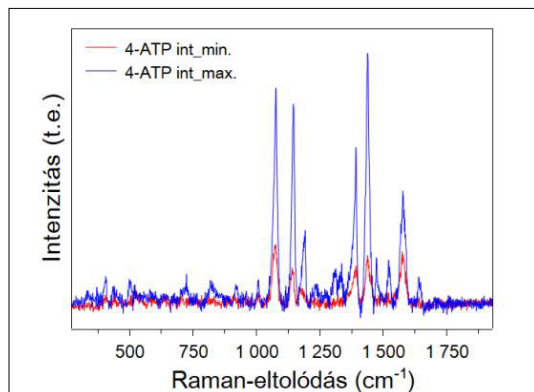
Az 5. ábrán látható térképeken pirossal a Si fő sávjának (521 cm^{-1} -nél mért) integrált intenzitását, zölddel a 4-ATP legintenzívebb sávjainak (1050 – 1600 cm^{-1} között lévő) integrált intenzitását ábrázoltuk. A térképen megfigyelhető két átlós sávban intenzívebb a Si sávja, a 4-ATP legintenzívebb erősítései kb. 10 μm átmérőjű, gyűrűszerűen megjelenő foltok szélén jelentkeznek, melyek a lézeres kezelésnél alkalmazott átlapolás követke-



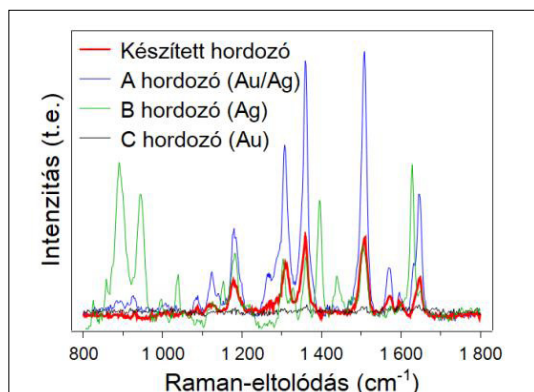
4. ábra. Különböző koncentrációjú 4-ATP oldatok Raman-spektruma a készített SERS-hordozón



5. ábra. A SERS-hordozó 4-ATP törzsoldattal mért Raman-térképezése: a vizsgált terület optikai mikroszkópos képe (fenti ábra), Si (piros) és 4-ATP (zöld) jeleinek Raman-intenzitásait szemléltető térkép (lenti ábra)



6. ábra. Az 5. ábrán bemutatott Raman-térkép 4-ATP erősített sávjain integrált minimum és maximum spektrumok



7. ábra. A készített hordozó piacon lévő termékek SERS-erősítésének összehasonlítása

zében 10 μm -enként ismétlődő morfológiai egységekre utalnak.

A **6. ábrán** a minimum és maximum intenzitások között körülbelül 3,5–5-szörös (sávtól függően változó) különbség figyelhető meg a 4-ATP erősített sávjain. A különbséget okozhatja a hordozó morfológiája, mivel a térképezés során egy fókuszban történtek a mérések.

4. Termékfejlesztés

A hordozó SERS-erősítésének további vizsgálatára 10^{-5} M koncentrációjú Rodamin 6G oldattal végeztünk méréseket. A vizsgálatok során, azonos mérési körülmények mellett, a készített hordozó SERS-erősítését a piacon beszerezhető hordozókéval hasonlítottuk össze **[8]**.

A **7. ábrán** bemutatott összehasonlítás alapján a készített hordozó SERS-erősítése egy nagyságren-

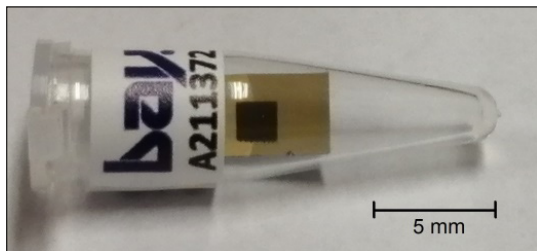
den belül van a piacvezető cégek arany- és ezüst-alapú SERS-hordozójához képest.

A hordozó SERS-erősítésének vizsgálata során kapott előremutató eredmények alapján termékfejlesztésbe kezdtünk.

A SERS-hordozókat a **8. ábrán** látott módon felmatricázott PCR-csőbe helyeztük. A becsomagolt SERS-hordozókat levákuumozott műanyag tasakba helyeztük, melyhez használati utasítást téve papírdobozba csomagoltuk (**9. ábra**).

5. Összefoglalás

A LIPSS-ek számos, alkalmazásorientált felhasználási lehetőséggel bírnak. A kísérleti munka során femtoszekundumos, impulzusüzemű lézer segítségével az egyik alkalmazási területhez kapcsolódóan a felületerősített Raman-spektroszkópiában alkalmazott SERS-hordozó előállítását tűztük ki célul.



8. ábra. Az elkészített SERS-hordozó



9. ábra. A SERS-hordozóból készült termék

A készített hordozó SERS-erősítésének vizsgálatát 4-ATP és Rodamin 6G molekula segítségével vizsgáltuk. A Raman-mérések során a hordozó SERS-erősítését összehasonlítottuk piacon kapható termékekével. A kapott eredmények alapján a készített SERS-hordozó erősítése megközelíti a piacvezető termékek érzékenységet.

A mért eredmények alapján az elkészült prototípus SERS-hordozó termékfejlesztését kezdtük meg.

Köszönetnyilvánítás

A TKP2020-NKA-18. számú projekt az Innovációs és Technológiai Minisztérium Nemzeti Kutatási Fejlesztési és Innovációs Alapból nyújtott támogatásával, a 2020-4.1.1-TKP2020 program finanszírozásában valósult meg.

Szakirodalmi hivatkozások

- [1] Van Driel H. M., Sipe J. E., Young J. F.: *Laser-induced periodic surface structure on solids: A universal phenomenon*. Physical Review Letters, 49. (1982) 1955–1958.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.49.1955>
- [2] Bonse J., Krüger J.: *Femtosecond laser-induced periodic surface structures*. Journal of Laser Applications, 24. (2012) 042006.
<https://doi.org/10.2351/1.4712658>
- [3] Bonse J., Koter R., Hartelt M., Spaltmann D., Pentzien S., Höhm S., Rosenfeld A., Krüger J.:

Tribological performance of femtosecond laser-induced periodic surface structures on titanium and a high toughness bearing steel. Applied Surface Science, 336. (2015) 21–27.

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.08.111>

- [4] Dusser B., Sagan Z., Soder H., Faure N., Colombier J. P., Jourlin M., Audouard E.: *Controlled nanostructures formation by ultra fast laser pulses for colour marking*. Optics Express, 18/3. (2010) 2913–2924.
<https://doi.org/10.1364/OE.18.002913>
- [5] Shinonaga T., Tsukamoto M., Kawa T., Chen P., Nagai A., Hanawa T.: *Formation of periodic nanostructures using a femtosecond laser to control cell spreading on titanium*. Applied Physics B, 119. (2015) 493–496.
<https://doi.org/10.1007/s00340-015-6082-4>
- [6] Bonse J., Höhm S., Kirner S. V., Rosenfeld A., Krüger J.: *Laser-Induced Periodic Surface Structures*. A Scientific Evergreen. IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 23/3. (2017)
<https://doi.org/10.1109/JSTQE.2016.2614183>
- [7] Le Ru E., Etchegoin P.: *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: and related plasmonic effects*. Elsevier, 2008.
- [8] Windisch M. és társai: *Femtosekundumos lézerezél Si egykristályon kialakított mikro- és nanostruktúrák vizsgálata*. Országos Anyagtudományi Konferencia poszter szekció rövid előadással, 2021.