

Szegedi Tudományegyetem
Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék

TDK dolgozat

Nitinol nanorészecskék előállítása lézeres besugárzással

Szerző: Kondász Bence, SZTE TTIK Fizika BSc szakos hallgató

Témavezető: Dr. Hopp Béla, egyetemi tanár
SZTE TTIK Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék

Szeged, 2014

Tartalomjegyzék

Tartalomjegyzék.....	1
Bevezetés	2
1. Irodalmi áttekintés	3
1.1. Nitinol tulajdonságai és alkalmazásai	3
1.2. Nanorészecskék előállítási módszerei.....	8
1.3. Nanorészecskék előállítása folyadék alatti lézeres ablációval	9
2. Célkitűzés.....	12
3. Kísérletek leírása	12
3.1. Kísérleti elrendezés	12
3.2. Energiahitelesítés	13
3.3. A kísérleti paraméterek	13
3.4. Vizsgálati módszerek	14
3.5. Mintakészítés SEM és EDX vizsgálatokhoz.....	16
4. Kísérleti eredmények	16
4.1. Víz alatti ablációval előállított nanorészecskék.....	16
4.1.1. Excimer lézerrel végzett kísérletek	17
4.1.2. Nd:YAG lézerrel végzett kísérletek	17
4.2. A céltárgyak felszínének vizsgálata.....	18
4.2.1. Víz alatt történő lézeres abláció hatása	18
4.2.2. Etanol alatt történő lézeres besugárzás hatása	20
4.3. Etanol alatti ablációval előállított nanorészecskék	22
4.3.1. Nd:YAG lézerrel végzett kísérletek	23
4.3.2. Excimer lézerrel végzett kísérletek	23
4.4. Felület erősített Raman-spektroszkópiai mérések	24
5. Következtetések.....	26
6. Köszönetnyilvánítás.....	28
7. Irodalomjegyzék	29

Bevezetés

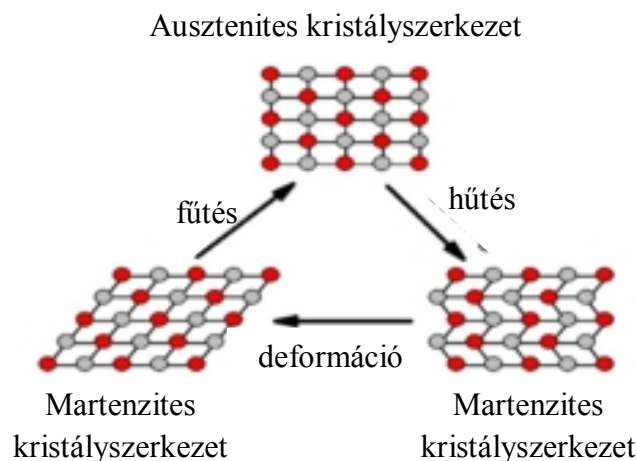
Manapság a nanotechnológia, ezen belül is a nanorészecskék, nanostruktúrák előállításai és alkalmazási lehetőségeit széleskörűen kutatják a gyakorlati életben. A nanotechnológiának egyik definíciója szerint a nanométer mérettartományba eső struktúrák, részecskék előállításával foglalkozó tudományág. Egy másik megfogalmazásban pedig a „nano” anyagok tulajdonságaival foglalkozó kutatási terület. A nanorészecskék méret szerint két csoportba sorolhatóak, ezek az ultrafinom és a finom részecskék. Egy nanorészecske ultrafinom, ha a térbeli kiterjedése 1 és 100 nm között van, finom esetén ez a mérettartomány 100 és 2500 nm [1]. Ezekre a részecskékre már nem mindig érvényesek a klasszikus fizika tömbi anyagokra megfogalmazott törvényei, ezért elég sok érdekes tulajdonsággal rendelkeznek. A nanotechnológia segítségével előállított nanométer mérettartományú anyagoknak, nanorészecskéknél meg van az a fontos tulajdonsága, hogy akár atomilag pontosak. Ez azt jelenti, hogy teljesen tiszta, szennyezésektől mentes anyagokat, részecskéket is elő tudunk állítani kevesebb anyag felhasználásával, ellentétben a hagyományos módszerekkel.

A kísérleteink során nitinol (nikkel, titán összetételű alakemlékező fém) nanorészecskéket állítottunk elő folyadék fázisú lézeres abláció segítségével. A kísérletek során kétféle folyadék, desztillált víz és etanol alatt érte lézeres besugárzás a céltárgyként használt nitinol mintákat. A lézerrel ablált felületek felszíni rétegeinek elemi összetételét EDX spektroszkópiai módszerrel határoztuk meg. Az EDX eredményekből kiderült, hogy desztillált víz használata esetén a besugárzás eredményeképpen a minta felszínén elkülönültek az ötvözet elemei, míg az etanol alatt ablált céltárgy esetén homogénen helyezkedtek el a nikkel és titán elemek. A fenti eredmény azt jelenti, hogy etanol alatti lézeres abláció alkalmas lehet arra, hogy a későbbiekben nitinol nanorészecskéket állítsunk elő alkalmazásával, mivel ebben az esetben van esély arra, hogy az előállított nanorészecskék összetétele olyan lesz, mint a céltárgy összetétele. A folyadék alatti lézeres abláció során keletkezett nanorészecskékről pásztázó elektronmikroszkóp és EDX segítségével felvételeket készítettünk, a koloid oldat szilícium lapra való leszáritása után. Az elektronmikroszkópos képek alapján meghatároztuk, hogy a nanorészecskék gömb alakúak és átlagos méretük 300 és 450 nm közé esett. Az etanol fázisban készült nanorészecskék EDX felvételein látható volt, hogy bennük a nikkel és titán elemek homogénen helyezkedtek el csakúgy, mint a lézersugárzástól mentes nitinol minta felszínén, vagyis valóban nitinol nanorészecskéket sikerült előállítani.

1. Irodalmi áttekintés

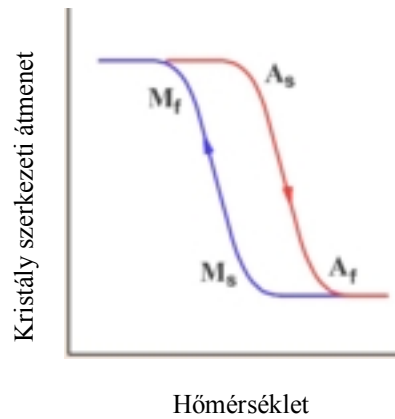
1.1. Nitinol tulajdonságai és alkalmazásai

A nitinol (Nickel Titanium Naval Ordnance Laboratory) fémötvözetet William J. Buehler és Frederick Wang fedezte fel 1959-ben [2]. A nitinol általánosan egy 50-50 atomi tömegszázalék körüli nikkell és titán összetételű fémötvözet (esetünkben a nikkell tömegszázaléka: 54,5-57%), mely különleges fizikai tulajdonságokkal rendelkezik. A nitinol egy emlékezőfém (SMA - shape memory alloy). Az alakemlékezés abban jelenik meg, hogy a nitinol egy adott hőmérsékleten (mely az adott összetételű ötvözetre jellemző) csak egy alakot, formát vesz fel, akkor is, ha e hőmérséklet alatt vagy fölött ezt megelőzően súlyosan deformálódott. Egy másik fő jellemzője a „szuper”, elképesztő hajlékonyság (superelasticity), mely alatt azt értjük, hogy egy szűk hőmérsékleti tartományban a nitinol rugalmassága ugrásszerűen megnő. A nitinol fenti két tulajdonságának fő oka az, hogy ez az ötvözet két kristályszerkezetet tud felvenni a hőmérséklet függvényében, ezek az úgynevezett martenzites (monoklin) és az ausztenites (primitív köbös) kristályszerkezetek [3]. Az ötvözet magas hőmérsékleten a martenzites szerkezetnek felel meg, míg alacsonyabb hőmérsékleten a nitinol spontán átalakul az ausztenites kristályszerkezetbe (1. ábra).



1. ábra A nitinol kristályszerkezetei közti átmenetek [4]

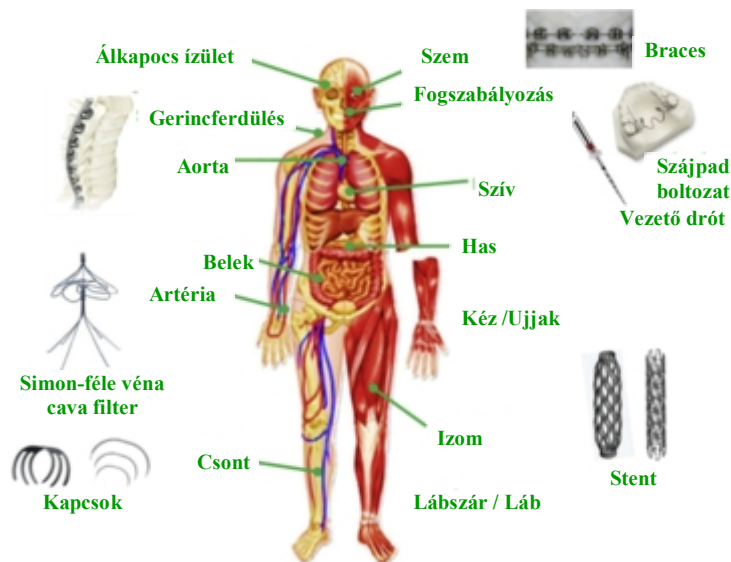
A két kristályszerkezet közötti arányokat vizsgálva a hőmérséklet függvényében az látható, hogy a két átmenet nem ugyanazon az úton valósul meg. Ez azt jelenti, hogy melegítéskor a martenzitesből az ausztenites szerkezetbe való átmenet eltérő úton megy végbe, mint a hűléskor az ausztenitesből a martenzites szerkezetbe való átalakulás (2. ábra).



2. ábra A termális hiszterézis (M_s és az M_f a martenzites kristályszerkezetbe való átmenet kezdeti és vég hőmérséklete, A_s és az A_f az ausztenites kristályszerkezetbe való átalakulás kezdeti és vég hőmérséklete) [5]

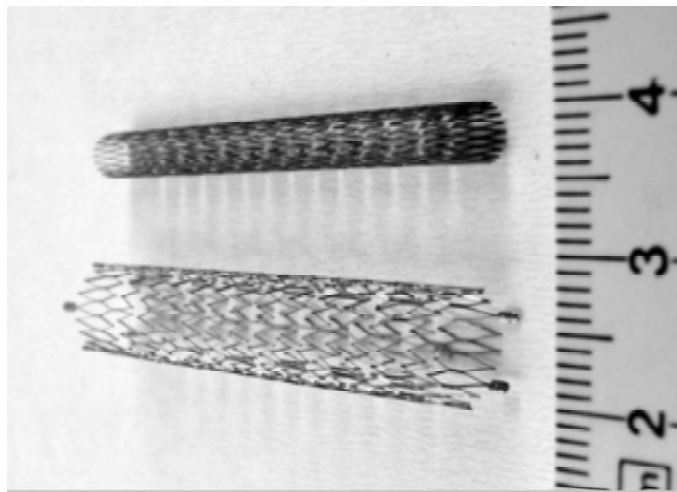
A fenti jelenséget nevezzük termális hiszterézisnek. A termális hiszterézis hőmérsékleti tartománya szintén függ a nitinol összetételétől, de általánosan 20-50 °C széles. A martenzites és az ausztenites kristályszerkezet közötti átmenet pillanatszerű és reverzibilis, visszafordítható folyamat. A martenzites kristályszerkezet alapvető fő tulajdonsága az, hogy súlyos deformáció esetén sem szakadnak el az atomok közötti kötések, így melegítéskor az ausztenites kristályszerkezet vissza tud állni az eredeti alakjára, ebben rejlik az alakemlékező tulajdonság. A nitinol abban különbözik a többi ötvözetől, hogy általában az azokat alkotó atomok véletlenszerűen helyezkednek el a kristályrácsban, ezzel szemben a nitinolban a titán és nikkel atomoknak megvan a pontos helye a kristályszerkezetben, ezért intermetalikus ötvözetnek [2] is nevezzük.

A nitinol biokompatibilis ötvözet, vagyis az emberi, állati szervezetből nem lökődik ki, ezért az orvos tudományban széleskörűen alkalmazzák (3. ábra), ezek közül néhányat lentebb ismertetek.



3. ábra Emlékező fémek alkalmazása az orvos tudományban [6]

Az emlékező fémötvözetek egyik legfontosabb orvosi alkalmazásai a stentek, érhálók, amelyek segítségével az érszűkületek megszüntethetők (4. ábra). Azért kezdték alkalmazni a nitinol bevonatos stenteket, mivel kisméretűre hajtogathatók, így könnyebben beültethetők és a műtéti beavatkozás során súlyos deformáció nélkül az emberi testhőmérséklet hatására újra felveszik eredeti, a beavatkozás sikere szempontjából fontos alakjukat, valamint megfelelő felületkezelés esetén nem okoznak komplikációt a műtét után (például vérrögöket) [7].



4. ábra Nitinol bevonatos stentek [8]

Egy másik orvosi alkalmazása a nikkel-titán ötvözetnek a lézertapedotomia alatt használt nitinol pisztoly [9]. A beavatkozást akkor végzik el, ha a páciens fülében levő hallócsontocskák elmeszesednek, ekkor a hanghullám terjedése a belső fülre korlátozott, így a beteg hallása károsodik. A műtét során a kalapács nevű hallócsontot helyettesítik a nitinol pisztollyal. A

beültetett eszköz egy biokompatibilis műanyag rúd, amely végén egy nitinolból készült hurok található (5. ábra).



5. ábra Nitinol piszton melegítés előtt (jobb) és után (bal) [9]

A műtét során a nitinol alakemlékező képességét használják ki úgy, hogy a hurkot melegítve (meleg víz, lézeres melegítés) az bezáródik, így rögzítik azt az üllő hallócsonthoz.

Nitinol huzalból készült implantátumokat alkalmaznak az eltört csont újbóli összeillesztéséhez is. A műtéti eljárás során a 6. ábrán látható módon a csontba egy-egy lyukat fúrnak és ezeken keresztül vezetik át a nitinol huzalt. A huzal az emberi testhőmérséklet hatására a két csontot egymáshoz rögzíti egyenletes erő kifejtéssel.

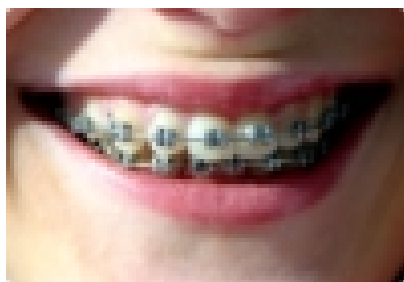


6. ábra Törött csontok rögzítése nitinol huzallal [10]

A nitinol alkalmazásai közül talán az egyik legérdekesebb a MEMS (microelectromechanical systems). A MEMS a mikro-, nanométer mérettartományba eső eszközök készítésével foglalkozó tudományág [11]. A MEMS eszközöket elég széles körben alkalmazzák, de talán a legjelentősebb szerepe az orvostudományban van. Az egyik ilyen alkalmazása a nitinol bevonatos mikrokatóéter, mely a legkisebb vérerekbe is bejutatható (pl. agyi vérerek), és az ott keletkező vérrögök eltávolíthatóak a segítségével.

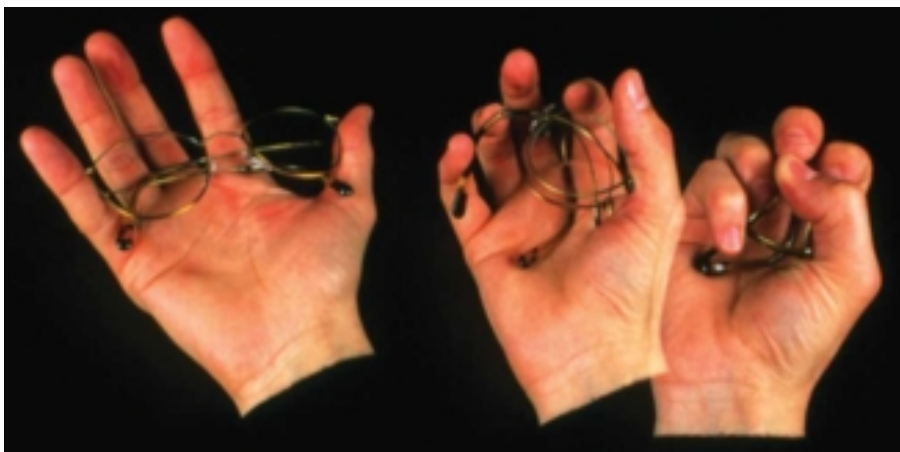
A nikkel-titán összetételű nanorészecskéket a nagy felületük miatt előszeretettel alkalmazzák katalizátorként kémia reakciók során, például különböző kémia vegyületek hidrogénezésére.

A nitinol hétköznapi életben megjelenő gyakorlati alkalmazása a fogszabályozó készülék. A fogszabályozó egy rugalmas eszköz, mely deformálása után erőt fejt ki a fogakra, ez az erő kifejtés nitinol huzal esetén egyenletes (7. ábra). A fogszabályozóban használt nitinol huzalt (braces) úgy választják meg, hogy az átalakulási, emlékezősi hőmérséklete a száj hőmérséklete legyen [12].



7. ábra Nitinol íves, huzalos fogszabályzó (braces) [13]

A hétköznapi eszközeinkben is már megjelentek az emlékező fémek. Egyik ilyen praktikus hétköznapi alkalmazás a nitinolból készült szemüvegkeret, mely súlyos deformáció után is visszanyeri eredeti alakját az emlékezési mechanizmus és a „szuper” hajlékonyság révén (8. ábra).



8. ábra Nitinolból készült szemüvegkeret [14]

Emlékező fémeket alkalmaznak sok esetben precíziós mozgásokhoz is, ezeket az úgynevezett aktuátorral valósítják meg. Az aktuátoroknak többféle típusa ismert, ilyenek a lineáris-, csuklós- és a forgató aktuátor. A lineáris aktuátor esetén egy nitinol huzal hosszváltozását használják [15] a mozgatáshoz (9. ábra). A csuklós aktuátor esetén szintén a nitinol emlékező képességét használják ki, vagyis azt, hogy egy adott hőmérsékleten egy adott alakot vesz fel és lassú melegítés esetén ez fokozatosan valósul meg. Az aktuátorok harmadik típusa a forgató aktuátor, amelynél két nitinolból készült rugó ellentétesen van programozva, vagyis amikor az egyik hosszabb, akkor a másik rövidebb. A huzalt, rugókat elektromos árammal melegítik vagy hűtik (Peltier-elem) a szerint, milyen hosszváltozást akarnak elérni.



9. ábra Lineáris aktuátor [15]

Az aktuátorok ipari alkalmazásai közül legérdekesebb megoldások az autóiparban találhatók. A járműiparban főképp hőmérsékletszabályozásra használják, például hűtőrács nyitása egy adott hőmérséklet esetén [15]. Az aktuátorok fő alkalmazási területe a robotikában van, hisz nitinol huzalokkal modellezhetőek emberi test izmai [12].

1.2. Nanorészecskék előállítási módszerei

Nanorészecskék előállítására sokféle módszer ismert, ezeket két nagy csoportba lehet sorolni: kémiai és fizikai módszerek. A kémia módszerekkel ipari mértékben lehet előállítani nanorészecskéket, de ezek során sok veszélyes hulladék keletkezik, vagyis nem egy zöld technika. A nanorészecskék készítésének egy másik csoportosíthatósági szempontja az, hogy milyen a kiinduló anyag fázisa: gáz-gőz, folyadék vagy szilárd (1. táblázat).

Kiinduló fázis	Technológia
Gáz-gőz	Inert gázak kondenzáció PVD: párologtatás és porlasztás Plazma technológiák CVD (kémiai gőzfázisú leválasztás) Kémiai reakciók
Folyadék	Gyorshűtés Elektrokémiai leválasztás Kémiai reakciók
Szilárd	Mechanikai őrlés Devitrifikáció Lézeres abláció Szikraforgácsolás Csúszó-koptatás Erős képlékeny alakítás

1. táblázat A különböző fázisból kiinduló nanorészecske előállítására szolgáló technikák [16]

A gáz-gőz kiinduló fázisú technikák közül a leggyakrabban alkalmazott eljárás a PVD (Physical Vapor Deposition) porlasztás, ezen eljárás során a kiválasztott anyagot magas hőmérsékletre (a forráspont fölé) melegítik vákuumkamrában és az elpárolgott anyagot egy erre alkalmas felületen felfogják és kondenzálják, így keltve nanorészecskéket. A porlasztás nem csak melegítés hatására következhet be, hanem például, ha a céltárgyat argon-ion ágyúval bombázzák.

A folyadékból kiinduló eljárások közül a legismertebb az elektrokémiai módszer, melyben Faraday-törvényeit alkalmazzák. Az eljárás során a fém sók oldatába merülő

elektródokra egyenfeszültséget vezetnek és így fém nanorészecskék rakódnak le az elektródokra.

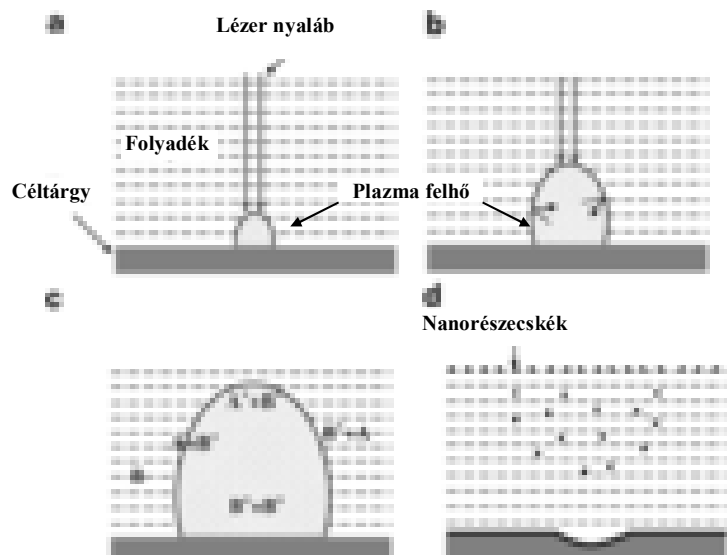
A mechanikai őrlés a legrégebbi módszer nanorészecskék előállítására szilárd fázisú kiinduló anyag esetén. Ennek során az őrlendő anyagot, melyek köre elég széleskörű, őrlő anyaggal töltött (fémgolyók) őrlő berendezésbe rakva kisebb részekre bontják. A mechanikai őrlésnek nagy hátránya az, hogy maga a berendezés anyaga beszennyezheti a készített nanorészecskéket, de legnagyobb előnye az olcsósága. Vizsgálataink során szilárd fázisú kiinduló anyagunk volt és egy fizikai módszert választottunk nanorészecskék előállításához, ami az úgynevezett folyadék alatti lézeres abláció jelenségén alapul, melyről a következő részben lesz szó.

1.3. Nanorészecskék előállítása folyadék alatti lézeres ablációval

Kísérleteink során nanorészecskék készítésére egy már széleskörűen elterjedt környezetkímélő fizikai módszert használtunk, amely a lézeres abláció jelenségén alapul.

A lézeres abláció során, ha egy nagy energiájú impulzus lézer nyalábot bocsátunk egy szilárd, tömbi minta (fém, félfém, kerámia, stb.) felületére, ekkor ennek hatására robbanásszerű anyageltávozás tapasztalható. A lézeres abláció jelensége megfigyelhető vákuum (gáz) és folyadék fázisban is, de lényeges különbség a lézer impulzus hatására a szilárd mintából keletkező plazma viselkedésében van. A besugárzás hatására az ablált minta anyaga egy bizonyos mélységig annyira felmelegszik, hogy plazma halmazállapotúvá válik. A plazma a minta felületét elhagyva adiabatikusan kitágul, melynek során gyorsan lehűl. A nanorészecskék a plazmában lezajló nukleáció, kondenzáció, agglomeráció hatására jönnek létre. Ha a lézeres abláció folyadékban játszódik le, akkor egy polidiszperz méreteloszlású nanorészecskéket tartalmazó kolloid oldatot kapunk, amelyet nanoszolnak, víz használata esetén hidroszolnak neveznek. A folyadék alatti lézeres abláció folyamata erősen függ a használt lézer paramétereitől: hullámhosszától, impulzushosszától, a mintára eső energiasűrűségtől, ismétlési frekvenciától, a folt mérettől és az impulzusok számától, de ezen kívül még befolyásolja az ablált minta anyagi minősége, vagyis az optikai, topológiai és termodinamikai tulajdonságai és a használt folyadék [17].

A folyadék alatti lézeres abláció (angol rövidítés PLAL: pulsed laser ablation in liquids) folyamatának egyes 'állomásai', folyamatai a 10. ábrán láthatóak.



10. ábra A folyadék alatti lézeres abláció lejátszódásának fő lépései [18]

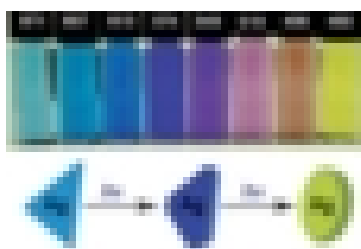
A folyadék alatti abláció folyamata a lézerimpulzus folyadékon történő áthaladásával és a céltárgyban való elnyelődésével kezdődik (10.a ábra). A lézerimpulzus hatására a céltárgyból keletkező plazma adiabatikusan kiterjed a folyadékban szuperszonikus sebességgel (10.b ábra), amely hatására egy lökeshullám keletkezik. A plazma kitágulás közben magas hőmérsékletű, nyomású és sűrűségű [18]. A plazma eközben lehül és energiát ad át a körülötte lévő folyadéknak, melynek hatására a folyadékban úgy nevezett kavitációs buborékok jöhetnek létre. A kavitációs buborékok kitágulnak és egy lökeshullám kíséretében összeomlanak.

A plazma és a folyadék között a hely és reagáló anyagok alapján négyféle kémiai reakció típus játszódik, játszódhat le a magas hőmérséklet és nyomás hatására, melyek sematikus illusztrálása a 10.c ábrán látható. Az első és második fajta kémiai reakció a lézer által keltett plazmában következik be. Az első kémiai reakcióban a céltárgyból levált részecskék reagálnak egymással magas hőmérsékleten. A második féle kémiai reakcióban az ablált részecskék és a folyadék molekulái reagálnak egymással, ez azért következhet be, mert a lézer által keltett plazma az érintkező folyadékréteget annyira felmelegíti, hogy az is plazma halmazállapotú lesz. Ez a két plazma gyorsan összekeveredik egymással. A harmadik kémiai reakció a plazmafelhő és a folyadék közötti határfelületen játszódik le az ablált anyag és a folyadék között a magas hőmérséklet hatására. Az utolsó kémiai reakció már a folyadék belsejében történik a keletkező részecskék és a folyadék atomjai, molekulái között [18].

A plazmafelhő lehűlése után keletkezett kavitációs buborék gyorsan kitágul, és amikor a benne uralkodó nyomás kisebb lesz, mint a folyadékban uralkodó nyomás, egy lökeshullám kíséretében összeomlik. Az összeomlás pillanatában a kavitációs buborékban levő nyomás és

hőmérséklet megközelíti a plazmafelhőben mérhető értékeket. Mindezek után a keletkező nanorészecskék lehűlnek, összeállnak és kolloid oldatot alakítanak ki (10.d ábra)

A folyadék alatti abláció nagyon népszerű felhasználási területe a nanorészecskék, vagy nanostruktúrák készítésének, mivel a mintából távozó részecskék könnyebben felfoghatóak, mint a vákuumban lejátszódó folyamat esetén. A PLAL során a mintából kilépő részecskék összetétele függhet a használt folyadék kémiai összetételétől is. A PLAL céltárgyként használt mintáinak anyaga elég széleskörű. Ezek lehetnek kerámiák, félvezetők, egyes fémek és ötvözetek, sőt még szerves anyagok is. A PLAL alkalmazásával készített nanorészecskék általában gömb alakúak, de lehet ennél bonyolultabb, összetettebb alakú részecskéket is előállítani pl.: üreges, kocka, cső és lapított gömb (disk, plate), stb. [19]. Ai Lin Chun és munkatársai lapított gömb alakú (plates) ezüst nanorészecskéket hoztak létre folyadék fázisú UV lézeres besugárzás alkalmazásával. A vizsgálataikból kiderült, hogy a keletkező részecskék alakja és mérete befolyásolja a keletkező kolloid oldat optikai tulajdonságait (11. ábra) [20].



11. ábra Ezüst nanorészecskéket tartalmazó kolloid oldatok [20]

Egy új eljárás során a PLAL-t úgy módosították Stephan Barcikowski és munkatársai, hogy a céltárgyként használt minta körül a folyadékot keringetik. Ennél az eljárásnál sikerült bebizonyítani, hogy rövid impulzusidejű (femto- és pikoszekundumos) lézerek esetén ezüst mintát használva, a keletkező nanorészecskék száma erősen megnövekedett ahhoz képest, mintha a céltárgy körüli folyadékot nem keringették volna a kísérlet során [21].

2. Célkitűzés

A TDK dolgozatom során a fő célkitűzés nanorészecskék előállítása nikkel, titán összetételű nitinol fémötvözetből folyadék alatti lézeres abláció módszerével. A kísérletek során vizsgálni fogjuk:

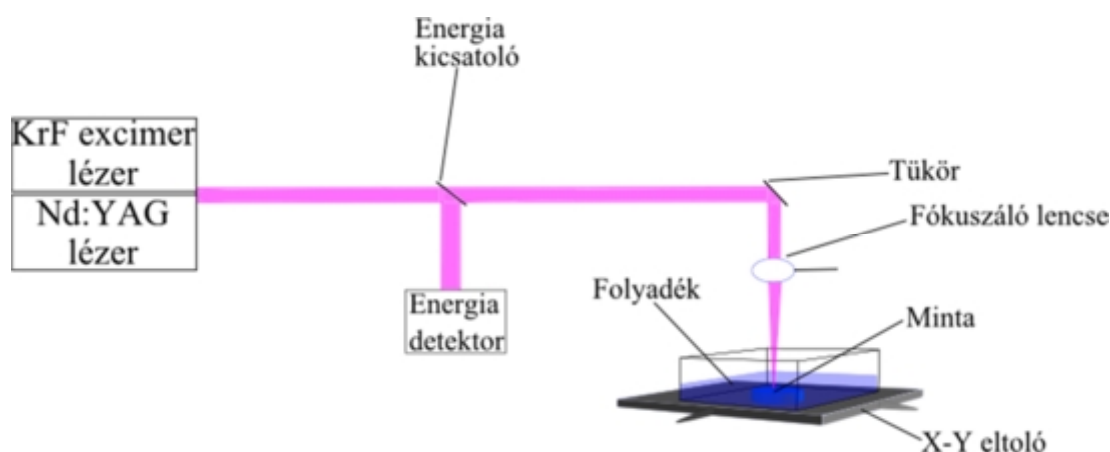
- (i) az ablált céltárgy felületén/felületében bekövetkező morfológiai, kémiai változásokat,
- (ii) a céltárgy felületén a nikkel és titán eloszlásának változását különböző folyadékok (etanol, desztillált víz) alkalmazása esetén,
- (iii) a keltett nanorészecskék nikkel és titán összetételét ill. eloszlását az alkalmazott folyadék (etanol és desztillált víz) függvényében.

Egy másik célkitűzés az volt, hogy megvizsgáljuk a keletkezett nitinol nanorészecskék alkalmazhatóságát a felület erősített Raman-spektroszkópiában.

3. Kísérletek leírása

3.1. Kísérleti elrendezés

Kísérletünk során egy Nd:YAG ($\lambda=1064$ nm, FWHM=8 ns, Q-kapcsolt) és egy KrF ($\lambda=248$ nm, FWHM=18 ns) excimer lézert használtunk. A kísérleti elrendezés sematikus vázlatát a 12. ábrán látható.



12. ábra A kísérleti elrendezés sematikus vázlatát

Mindkét lézer esetén a kísérleti elrendezésben található egy gyűjtőlencse, melynek a mintától való távolsága egy eltoló segítségével állítható, így a mintára eső lézernyaláb méretét, alakját tudtuk változtatni, ezáltal a mintára eső energiasűrűséget is. A Nd:YAG lézer esetén közvetlenül nem tudtuk elérni azokat a kis energiákat, amikre szükségünk volt, ezért a lencse és a tükör közé egy szűrő behelyezésével csökkentettük a mintára eső energiát. A kísérleti elrendezésben az excimer lézer esetén az energia kicsatoló és a tükör közé egy kör alakú

apertúrát helyeztünk el a lézerből kilépő nyaláb homogén intenzitás eloszlású részének kivágása céljából. A mintára eső energia beállítására ez esetben egy dielektrikum attenuátort használtunk. Mindkét kísérleti elrendezés esetén a mintát körülvevő folyadék (desztillált víz, etanol) 4 ml és a minta feletti folyadékszint 2 mm volt. A céltárgy egy főzőpohár alján volt rögzítve, azért hogy az abláció során keletkezett lökeshullám, akusztikus impulzus hatására ne mozduljon el. A rögzítéshez ragasztót nem használhattunk, mert az etanol jó oldószer, így a ragasztóanyag beszennyezte volna a készített mintákat. A céltárgyként használt nitinol rudakat egy erre a célra kialakított alumínium tartón rögzítettük le.

3.2. Energiahitelesítés

A lézeres anyagmegmunkálással kapcsolatos kísérletünket az energiahitelesítés folyamatával kezdtük, hisz így lehetett később megállapítani a mintára eső lézernyaláb energiasűrűségét. A hitelesítés energiaméréssel kezdődött: egy viszonyítási vagy referenciaenergia és egy tényleges energia megállapításával, amit a minta helyén mértünk.

A hitelesítés során a valós mintára eső energiát a referencia energia függvényében ábrázoltuk, az ekkor kapott hitelesítési görbe alapján mindig meg tudtuk határozni, hogy mekkora energia esik a mintára.

Általában nem a mintára eső energiával jellemezzük a maratási folyamatot, hanem az energiasűrűséggel, ami a besugárzó energia és a megvilágított terület hányadosa. A foltméretet úgy határoztuk meg, hogy a mintára egy erre szolgáló fényérzékeny papírlapot tettünk és arra néhány impulzust lőttünk. A folt alakját úgy próbáltuk beállítani, hogy az körhöz hasonló alakú legyen. A fotópapíron keletkező folt méretét egy mikroszkóp segítségével határoztuk meg.

Gyakorlatban az energiasűrűséget ábrázoljuk a viszonyítási energia függvényében és ezt használhatjuk a kísérletek során hitelesítési görbeként.

3.3. A kísérleti paraméterek

A lézerrel kezelt nitinol minta felszíni módosulásának vizsgálatok során két különböző folyadékot használtunk az abláláskor, desztillált vizet és etanolt. Mindkettő folyadék alatti ablációs kísérletben az energiasűrűség értékek, a lézer impulzusok száma és a lézerimpulzus ismétlési frekvenciája is megegyezett. A következő energiasűrűségeket használtuk a mintákon: 1, 2, 3, 5, 7 J/cm², az ismétlési frekvencia 5 Hz és az impulzusszám 500 volt.



13. ábra A Nd:YAG lézerrel besugárzott két minta

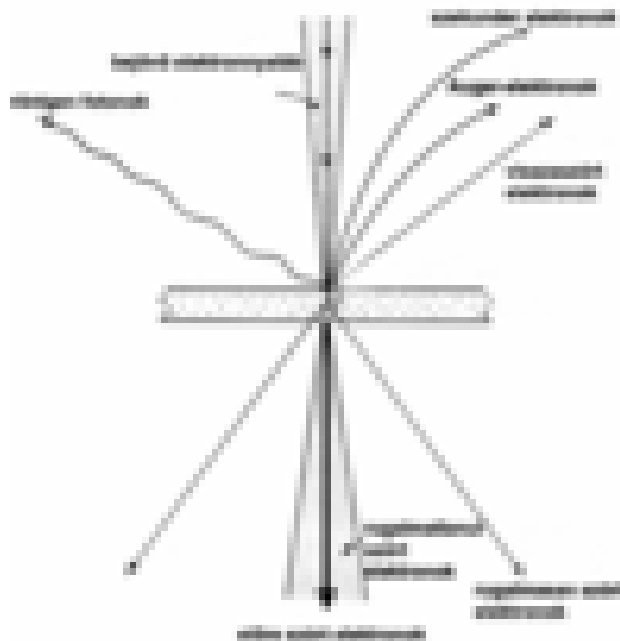
A kísérlet során négy céltárgyunk volt, kettő ezek közül a 13. ábrán látható, egy-egy titinól fémdarab a két különböző folyadékhoz. Mindkét mintát 5 különböző helyen sugároztuk be, a megfelelő energiasűrűségekkel. A céltárgyat a kísérlet során egy X-Y eltolóval mozgattuk. A megvilágított minták felszínének morfológiáját pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltuk meg.

A nanorészecskék keltése mindkét lézer esetén etanol és desztillált víz alatt is megtörtént. Ezeknél a vizsgálatoknál mindkét folyadék és lézer esetén a mintára eső energiasűrűség, az ismétlési frekvencia és az impulzus szám is megegyezett. Az ablációs energiasűrűségek 1, 2 és 5 J/cm², az ismétlési frekvencia 5 Hz és az impulzus szám 25000 volt, de a Nd:YAG lézer esetén víz jelenlétében ablált titinól céltárgy esetén elég volt 5000 impulzust használni, hogy a vizsgálatokhoz elegendő számú nanorészecske keletkezzen. A nanorészecskék készítése során a 7 J/cm² energiasűrűséget nem alkalmaztuk, mert próbálkozásunk során ezen értéknél az etanol vagy annak gőze rendszeresen belobbant.

3.4. Vizsgálati módszerek

A *pásztázó elektronmikroszkóp* (SEM – scanning electron microscope, Hitachi S4700) a vizsgált minta felszínéről, egy fókuszált elektronnyalábbal történő pásztázás során készít képet. Az elektronok energiája s így hullámhossza a gyorsító feszültség megválasztásával szabályozható ($\lambda = h / \sqrt{2meV}$). Az általunk alkalmazott 20 kV gyorsító feszültség esetén az elektronok hullámhossza $\lambda=0,008$ nm. Az elektronmikroszkóp feloldása azonban ennél lényegesen rosszabb 1-5 nm, elsősorban az elektromágneses lencsék okozta aberrációk miatt. Összehasonlításképp, az optikai mikroszkóppal elérhető felbontás a megvilágító fény hullámhosszának felére limitált ($d \sim 0,61 \cdot \lambda$), s tekintve, hogy szemünkkel 400 nm-nél rövidebb hullámhosszú fotonokat nem tudunk érzékelni, az optikai mikroszkóppal 200 nm-nél kisebb struktúrák nem láthatók. A minta atomjai és az elektronok közötti kölcsönhatás következtében

a mintára jellemző elektronok, röntgen fotonok keletkeznek (14. ábra). Ezek detektálásával a minta morfológiájáról, kémiai összetételéről nyerhetünk információt.



14. ábra Az elektron-anyag kölcsönhatás termékei [22]

A képképzés során a szekunder elektronokat detektálják. A szekunder elektronok a gyengén kötött külső elektronhéjról származnak, kis energiájúak (max 50 eV), ezért csak a vizsgált minta legfelső vékonyrétegéről (1-10nm) adnak információt, amit a morfológia vizsgálatokhoz használnak [22].

Az általunk használt SEM készülék EDX (Energy-dispersiv X-ray spectroscopy) mérőfejjel is rendelkezik, melynek segítségével a vizsgált anyag elemi összetételéről kaphatunk információt. Az EDX spektroszkópia során a mintába becsapódó nagy energiájú elektronok a mintát alkotó elemek belső elektronhéjain lévő elektronokat gerjesztik. A gerjesztett elektronok kilöködnek, és az így keletkező elektron-lyukat valamely külső héjon elhelyezkedő elektron tölti fel, míg az elektronhéjak közötti energiakülönbség röntgen-sugárzás formájában kerül kibocsátásra. Az így keletkező röntgen-sugárzás jellemző a minta alkotóelemeinek elektronszerkezetére és detektálása révén a minta elem analízise végezhető el.

A **Raman-spektroszkópia** a vizsgált minta kémiai összetételére jellemző rezgési-forgási átmeneteinek vizsgálatára szolgáló analitikai módszer. A Raman-spektroszkópiai mérés során a vizsgálni kívánt mintát lézerrel (erős, monokromatikus fénnel) világítjuk meg és a fény-anyag kölcsönhatás során a minta molekuláin rugalmatlanul szóródó fotonokat detektáljuk. A rugalmatlanul szórt (Raman) fotonok energiája a gerjesztő fotonok energiájától a molekulára jellemző rezgési-forgási állapotok energianívói közötti különbséggel tér el. Attól

függően, hogy az eltérés pozitív vagy negatív, beszélünk Stokes ill. anti-Stokes Raman eltolódásról. A Raman-szórás eredendően gyenge jelenség, kb. 10^6 - 10^8 gerjesztő fotonra esik egy Raman-szórt foton. Ezért fontos az egyéb visszaszórt ill. rugalmasan-szórt (Rayleigh) fotonok kiszűrése a Raman-spektrum felvétele során. A Raman-spektroszkópia érzékenységének növelése érdekében fejlesztették ki az úgynevezett felület erősített Raman-spektroszkópiát (SERS – surface-enhanced Raman spectroscopy). SERS mérés során a vizsgálandó anyag nanorészecskékkel ill. felszíni nanostruktúrákkal érintkezik, s ennek hatására a Raman-jel több nagyságrenddel is növekedhet. A bekövetkező intenzitásnövekedést két mechanizmussal magyarázzák: a térerősítéssel ill. a kémiai erősítéssel. A térerősítés során az alkalmazott fém (általában arany vagy ezüst) nanorészecskék ill. nanostruktúrák felszínén felületi plazmon rezonancia következik be és a létrejövő elektron oszcillációk erősítik a szórt Raman-jelét. A térerősítés mértéke erősen függ a használt fém elektron szerkezetétől, nanorészecskék alakjától és a nanostruktúrák morfológiájától. A kémiai erősítés a vizsgált molekulák és a fém nanorészecskék/nanostruktúrák közötti elektromos kölcsönhatás révén jön létre (pl.: töltésátadás) az egymással közvetlen érintkezésben lévő részekben.

3.5. Mintakészítés SEM és EDX vizsgálatokhoz

Az ablált nitinol felületrészeket közvetlenül az oldatból való kivétel és száradás után vizsgáltuk. Az abláció során keletkezett nanorészecskéket az oldat néhány cseppjének szilícium lapra cseppentése és beszárítása után vizsgáltuk. Különös figyelmet fordítottunk a kb. 1x1 cm-es szilícium lapok előzetes, alkoholos tisztítására, amit ultrahangos tisztító segítségével végeztünk. A tiszta és száraz szilícium lapokra egy steril, kis keresztmetszetű tűvel egy cseppet tettünk a vizsgálni kívánt nanorészecskéket tartalmazó kolloid oldatból. Ezeket a cseppeket tiszta, pormentes környezetben beszárítottuk, így a lapon csak a nanorészecskék maradtak vissza, amiket elektronmikroszkóppal vizsgáltunk.

4. Kísérleti eredmények

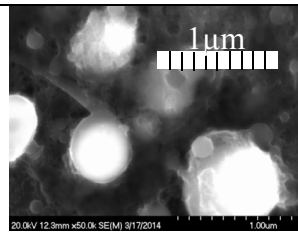
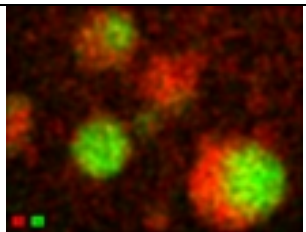
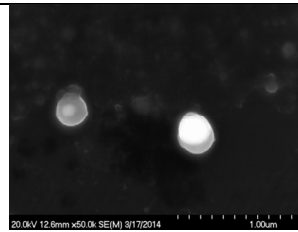
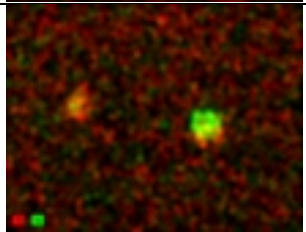
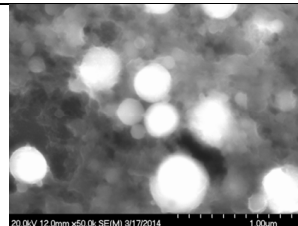
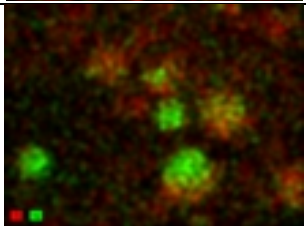
Az egyes ablációs kísérletsorozatokat követően megvizsgáltuk a céltárgy besugárzott területeinek és a keletkező nanorészecskéknek a morfológiáját és elemi összetételét pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM és EDX üzemmód).

4.1. Víz alatti ablációval előállított nanorészecskék

A kutatásunk során először azt vizsgáltuk meg, hogy milyen összetételű nanorészecskéket lehet előállítani nitinol mintából desztillált víz alatti lézeres ablációval.

4.1.1. Excimer lézerrel végzett kísérletek

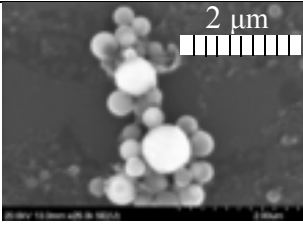
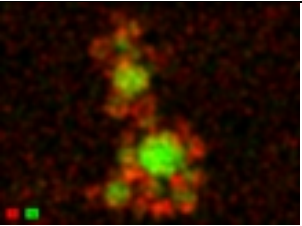
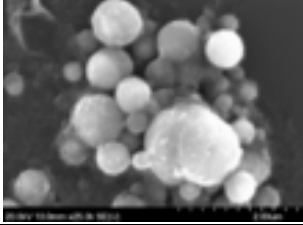
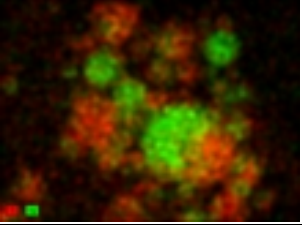
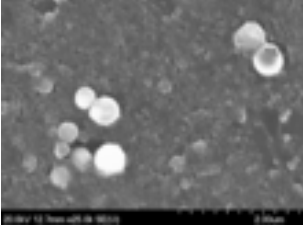
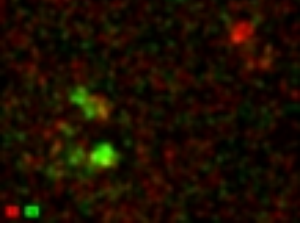
A nitinol minta excimer lézeres desztillált víz alatti ablációja során keletkezett nanorészecskék 50000-szeres nagyítású másodlagos elektron SEM képei és EDX elemtérképei a 2. táblázatban láthatóak. A nanorészecskék EDX képein megfigyelhető, hogy egyes részecskék kizárólag titánt míg mások szinte kizárólag nikkelt tartalmaznak. A keletkező nanorészecskék gömb alakúak, 80-900 nm átmérőjűek, az átlagos részecskeméret pedig 400 nm körüli.

	SEM	EDX
1J/cm ²		
2J/cm ²		
5J/cm ²		

2. táblázat Excimer lézeres ablációval desztillált víz alatt készült nanorészecskék SEM képei (bal oldali oszlop) és EDX elemtérképei (jobb oldali oszlop; Ti: piros, Ni: zöld)

4.1.2. Nd:YAG lézerrel végzett kísérletek

A Nd:YAG lézerrel készített nanorészecskék 25000–szeres nagyítású SEM és EDX képei a 3. táblázatban láthatóak. Az EDX képeken megfigyelhető, hogy a generált nanorészecskék itt sem homogén összetételűek. Itt is megjelennek csak nikkel vagy csak titán összetételű nanorészecskék. A SEM képeken megfigyelhető, hogy a kb. 50-600 nm-es, 200 nm átlag méretű, gömb alakú nanorészecskék gyakran 'fürtökbe' rendeződnek.

	SEM	EDX
1J/cm ²		
2J/cm ²		
5J/cm ²		

3. táblázat Nd:YAG lézerrel desztillált víz alatt készült nanorészecskék SEM és EDX képei

A fentiek alapján megállapítható, hogy a nitinol víz alatti lézeres ablációja során nem a kiindulási összetétellel megegyező összetételű nanorészecskék keletkeznek sem excimer sem pedig Nd:YAG lézer esetén. A tapasztalatok azt mutatják, hogy a KrF excimer lézer használata esetén átlagosan nagyobb nanorészecskéket sikerült elérni, mint a Nd:YAG lézerrel.

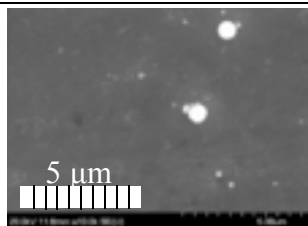
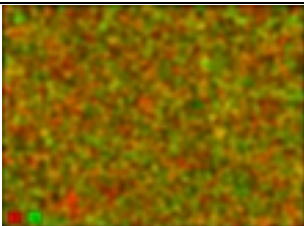
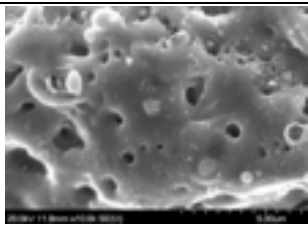
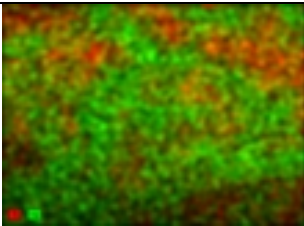
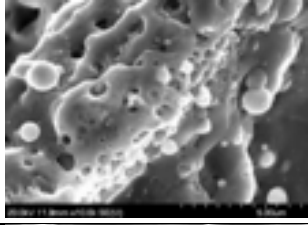
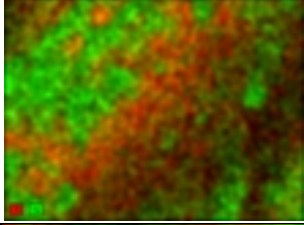
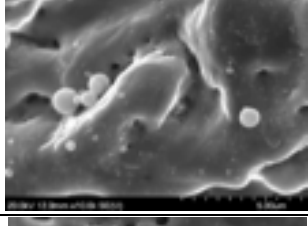
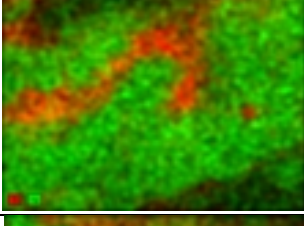
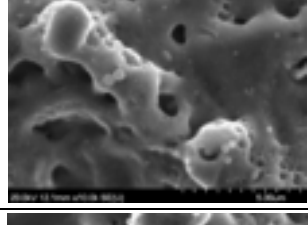
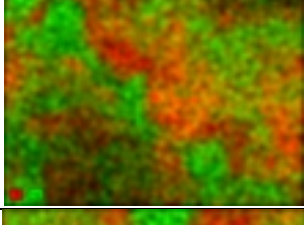
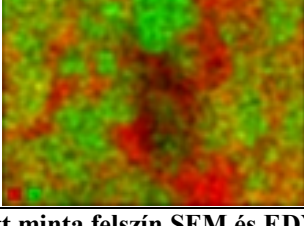
4.2. A céltárgyak felszínének vizsgálata

Megpróbáltuk kideríteni, hogy a céltárgyként használt ötvözetünk alkotóelemei, a nikkelt és titán, mely lépésben különülnek el egymástól, az abláció során keletkezett plazmában, a részecskeképződés során vagy a minta felszínén. Lézeres ablációt követően tanulmányoztuk a nitinol minta felszíni rétegének kémiai összetételében bekövetkező változását a különböző hullámhosszúságú lézerek és a két különböző folyadékközeg alkalmazása esetén. Referenciaként a teljesen érintetlen, lézeres hatástól mentes nitinol céltárgy felszínéről is készítettünk felvételeket (lásd 4., 5., 6. és 7. táblázat 1. sora).

4.2.1. Víz alatt történő lézeres abláció hatása

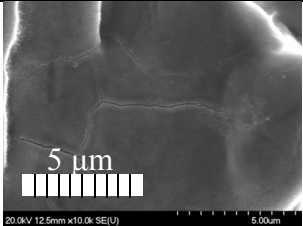
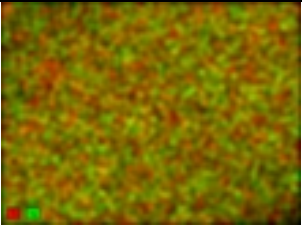
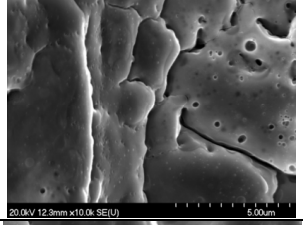
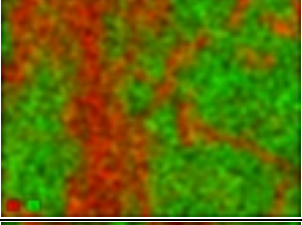
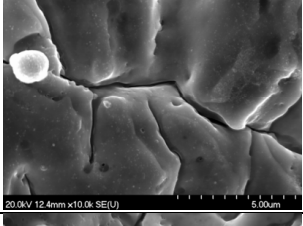
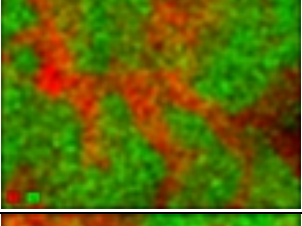
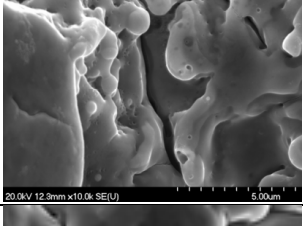
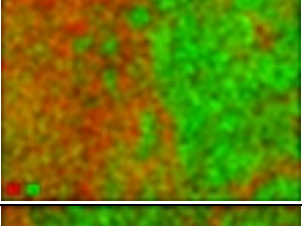
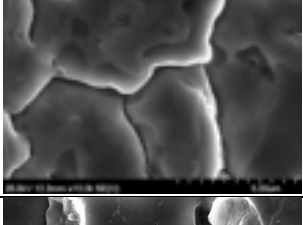
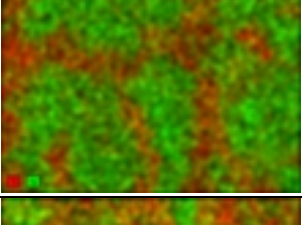
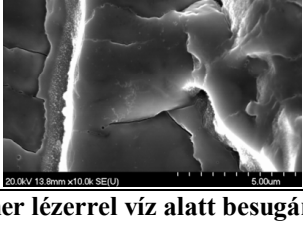
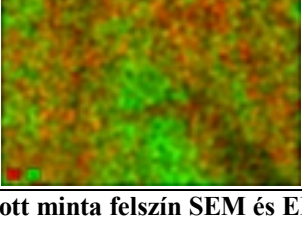
A Nd:YAG lézer által víz alatt ablált minta felszínéről készült 10000-szeres nagyítású SEM és EDX képek láthatóak a 4. táblázatban. Az EDX képeken megfigyelhető, hogy a minta felszínén a referencia felülethez képest a titánt és nikkelt tartalmazó részek elkülönülnek, és csak nikkelt vagy csak titánt tartalmazó lokális területek jönnek létre. Az ablált felszín

morfológiája is láthatóan erősen megváltozik a lézeres besugárzás következtében. Míg a referencia minta felszíne sima, az ablált felszín göröngyös, szivacsos szerkezetű.

	SEM	EDX
referencia		
1 J/cm ²		
2 J/cm ²		
3 J/cm ²		
5 J/cm ²		
7 J/cm ²		

4. táblázat Nd:YAG lézerral víz alatt besugárzott minta felszín SEM és EDX képei

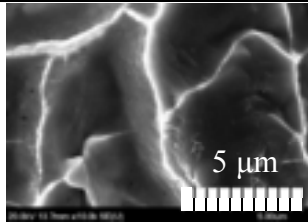
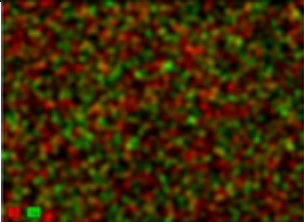
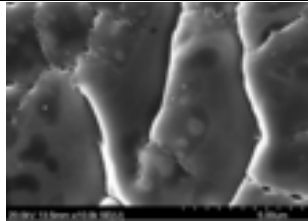
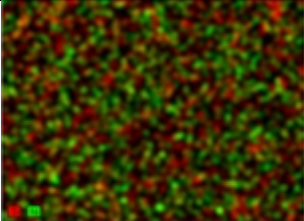
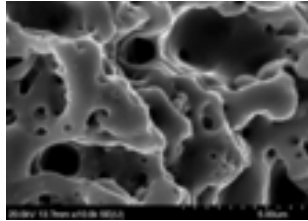
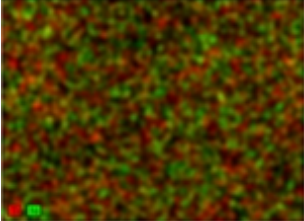
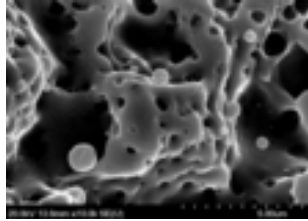
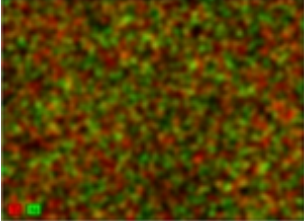
A KrF excimer lézerral besugárzott nitinol céltárgy felszínének 10000-szeres nagyítású SEM és EDX képei az 5. táblázatban láthatóak. Az EDX-es képeken itt is az figyelhető meg, hogy a minta felszínén elkülönült a nikkel és a titán, nem maradt meg az elemek a referencia mintán látható homogén eloszlása. Az ablált felszín morfológiája szintén eltér a kiindulási felszíntől, de a kialakult göröngyök kevésbé lyukacsosak.

	SEM	EDX
referencia		
1 J/cm ²		
2 J/cm ²		
3 J/cm ²		
5 J/cm ²		
7 J/cm ²		

5. táblázat KrF excimer lézerrel víz alatt besugárzott minta felszín SEM és EDX képei

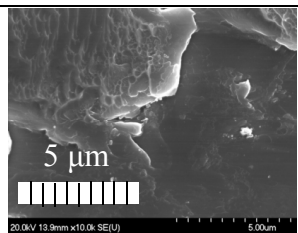
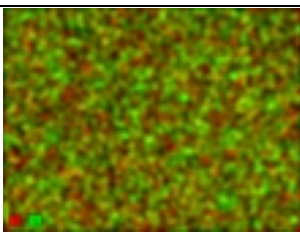
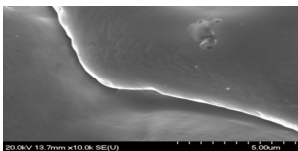
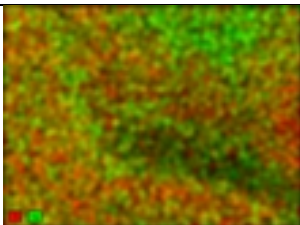
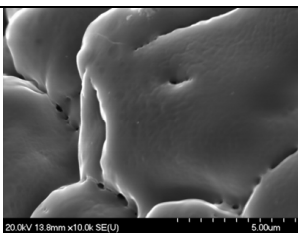
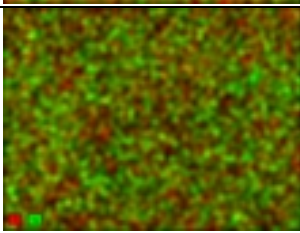
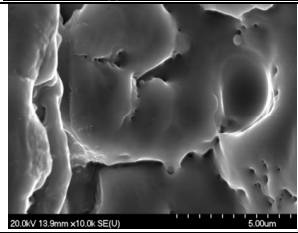
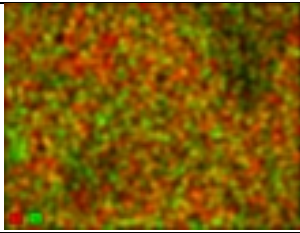
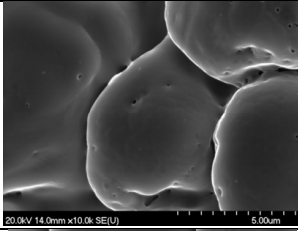
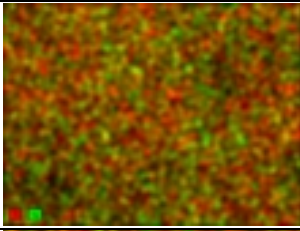
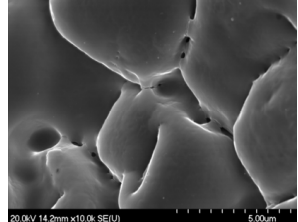
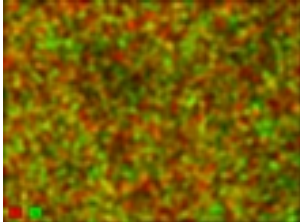
4.2.2. Etanol alatt történő lézeres besugárzás hatása

A 6. táblázatban a Nd:YAG lézerrel etanol alatt ablált minták felületének 10000-szeres nagyítású elektronmikroszkópos és EDX-es felvételei láthatóak. A SEM képeken hasonló felületi morfológia megjelenése figyelhető meg, mint amelyet víz alatt ablált minta esetében tapasztaltunk. Az EDX felvételeken jól látható azonban, hogy az ablált felszínen épp oly homogén a nikkel és titán eloszlása, mint a referencia felszínen. A 7 J/cm² energiasűrűség esetén az etanol a lézeres besugárzás hatására begyulladt, ezért nem vizsgáltuk a minta felszínét.

	SEM	EDX
referencia		
1 J/cm ²		
2 J/cm ²		
5 J/cm ²		

6. táblázat Etanol alatt Nd:YAG lézerrel besugárzott minta felszín SEM és EDX képei

A KrF excimer lézerrel etanol alatt ablált céltárgyak felszínének 10000-szeres nagyítású SEM és EDX képei a 7. táblázatban láthatók. Az EDX képeken megfigyelhető, hogy a minta összetételbeli homogenitása nem változott az abláció során. A felület morfológiája hasonló volt, mint amit a víz alatt ablált nitinol minták esetén láthattunk, sima felületű, nagy rögös.

	SEM	EDX
referencia		
1 J/cm ²		
2 J/cm ²		
3 J/cm ²		
5 J/cm ²		
7 J/cm ²		

7. táblázat Etanol alatt KrF excimer lézerrel besugárzott minta felszín SEM és EDX képei

4.3. Etanol alatti ablációval előállított nanorészecskék

Kísérleteink során kiderült, hogy etanol alatt az ablált minta felszínén nem különülnek el a nitinol nikkell és a titán alkotóelemei, így valószínű, hogy a keletkező nanorészecskék is a nitinol eredeti elemösszetételének megfelelő, homogén összetételűek lesznek. Ennek bizonyítására megvizsgáltuk a keletkező nanorészecskék elemösszetételét két különböző hullámhosszú lézerrel, etanolos közegben történő abláció során.

4.3.1. Nd:YAG lézerrel végzett kísérletek

A 8. táblázatban láthatóak az etanol közegben, Nd:YAG lézerrel keltett nitinol nanorészecskék 50000-szeres nagyítású SEM és EDX képei. Az EDX képek alapján a nanorészecskékben a nikkel és titán alkotóelemek eloszlása homogénebb, mint a víz alatt keltett részecskékben (lásd. 3. táblázat jobb oldali oszlopa). Az elektronmikroszkópos képek alapján a nanorészecskék mérete 100-800 nm közötti, az átlagos részecskeméret pedig 300 nm.

	SEM	EDX
1J/cm ²		
2J/cm ²		
5J/cm ²		

8. táblázat Nd:YAG lézerrel etanol alatt készített nanorészecskék SEM és EDX képei

4.3.2. Excimer lézerrel végzett kísérletek

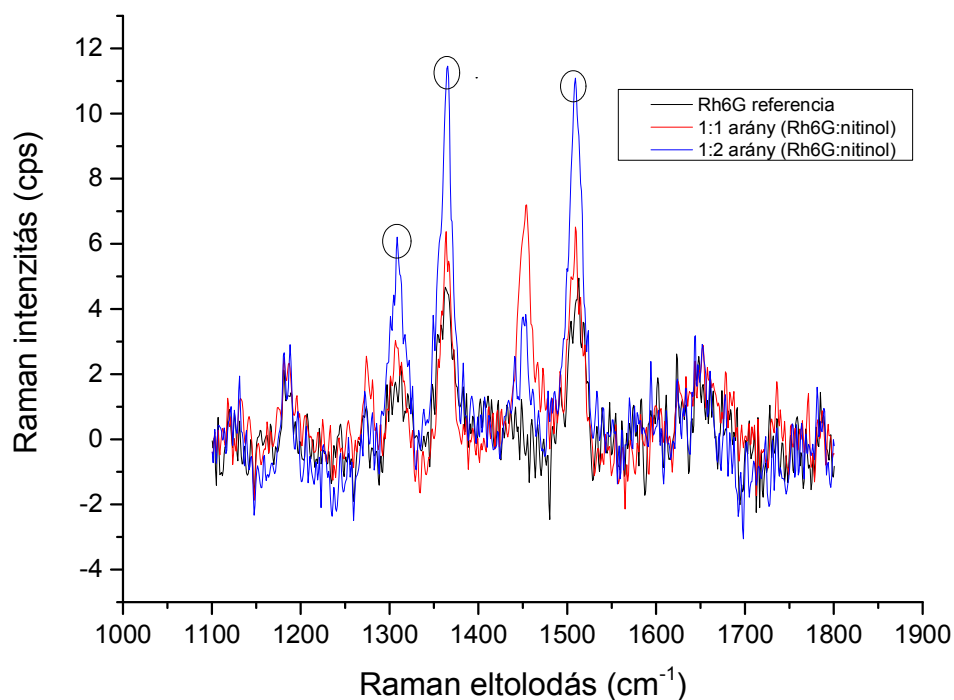
A KrF excimer lézerrel etanol alatt készített nanorészecskék SEM és EDX felvételei a 9. táblázatban láthatóak. Az EDX képeken észrevehető, hogy a nikkel és titán elemek itt is homogénebben fordulnak elő, mint a víz alatti ablációval készült részecskékben. A SEM képekből látszik, hogy nanorészecskék gömb alakúak, nagyságuk 140-900 nm közötti és az átlagos részecskeméret 440 nm.

	SEM	EDX
1J/cm ²		
2J/cm ²		
5J/cm ²		

9. táblázat KrF excimer lézerrel etanol alatt készített nanorészecskék SEM és EDX képei

4.4. Felület erősített Raman-spektroszkópiai mérések

A felület erősített Raman-spektroszkópiai vizsgálatok során a Nd:YAG és KrF excimer lézerrel 5 J/cm² energiasűrűséggel etanol fázisban készült nitinol nanorészecskék hatását tanulmányoztuk azzal a távlati céllal, hogy hőmérséklettel hangolható jelerősítést hozzunk létre. A SERS mérések során 10mM koncentrációjú Rhodamin 6G (Rh6G) oldat Raman-spektrumát vizsgáltuk úgy, hogy ahhoz nitinol nanorészecskéket tartalmazó kolloid oldatot adagoltunk. Az oldatelegy Raman-spektrumát egy szilícium lapra fölcseppentett csepről vettük fel, szobahőmérsékleten. A vizsgálatokat egy Thermo DXR típusú Raman mikroszkóppal végeztük, 780 nm hullámhosszú, 10 mW teljesítményű gerjesztő lézert alkalmazva.



15. ábra Nd:YAG lézerrel készített koloid oldat Raman-spektruma szobahőmérsékleten (a bekarikázott csúcsok a Rh6G-re jellemzőek)

A nitinol nanorészecskék koncentrációjának növelésével a Rh6G Raman-spektruma csekély intenzitásnövekedést mutatott (15. ábra). Megismételt kísérletek ill. a nanorészecskék koncentrációjának további növelése sem eredményezett számottevő Raman-jel erősítést. Így, SERS hatás hiányában szobahőmérsékleten, további vizsgálatokat már nem is végeztünk a nitinol nanorészecskék hőmérsékletfüggő SERS hatásáról.

5. Következtetések

Kísérleteinkkel megmutattuk, hogy a nitinol céltárgy víz alatti ablációja során a nikkell és titán összetevők elkülönülnek egymástól. Ez az elkülönülés megfigyelhető volt mind a keletkező nanorészecskék összetételében mind az ablált minta felszíni összetételét tekintve. Az etanol alatti abláció során keletkezett nanorészecskékben és a céltárgy ablált felületén a nikkell és titán összetevők hasonló homogenitást mutattak, mint amit a kiindulási nitinol céltárgy felszínén mértünk. A vizes ill. alkoholos közegű abláció során tapasztalt eltérések értelmezése érdekében, modell-számításokat végeztünk. A számítások alapján kiderült, hogy a céltárgy felületi rétegeinek hőmérséklete elérheti a 9000 K-t a besugárzás hatására. Ezen hőmérsékleten mind a céltárgy anyaga mind pedig az azt közvetlenül körülvevő folyadék plazma halmazállapotúvá válik. Vizes közegben a nikkell és titán elkülönülésének lehetséges oka az oxidáció. 2000 és 5000 K közötti hőmérsékleteken a víz bomlástermékei között nagy mennyiségű OH^- van jelen a molekuláris és atomos hidrogén és oxigén mellett [23]. Standard körülmények között a titán standard elektródpotenciálja negatívabb, mint a nikkellé, ezért hajlamosabb az oxidációra [24]. Amennyiben feltételezhetjük, hogy ez a plazma halmazállapotban is igaz, akkor a víz felbomlásakor keletkező OH^- ion elsősorban a titánt oxidálja. Egy korábbi tanulmányban kimutatták, hogy a tömbi nitinol magas hőmérsékletű oxidációja során a titán oxidjai a felületen halmozódnak fel, míg a nikkell az alsóbb rétegekben dúsul fel [25]. Megfigyeléseink alapján, mi is a nitinollal nem elegendő titán-oxidokkal magyarázzuk a nikkell és titán elkülönülését mind a céltárgy felületén mind pedig a kialakult nanorészecskékben. Az etanol termális bomlásakor az oxigén főleg szén atomokhoz kötődik, atomos oxigén a CO még magasabb hőmérsékletű (>6000K) bomlásakor keletkezik [26]. Mivel sem a CO sem pedig a CO_2 nem reagál a titánnal, az OH^- -nál kisebb oxidációs képességű oxigén is csak a kezdeti magas hőmérsékleti tartományban van jelen, megmarad a kiinduló nitinolra jellemző nikkell titán arány. Következtetésképp a nitinol minta etanol alatti lézeres ablációja megfelelő módszernek tűnik nitinol nanorészecskék keltéséhez.

A nitinol céltárgy felszínének morfológiája jelentős eltérést mutatott a két különböző hullámhosszúságú lézer használata esetén. Az ablált felszín SEM képei alapján, a Nd:YAG lézer alkalmazásakor egy szivacsos felszíni szerkezet alakult ki, míg a KrF excimer lézer esetén a céltárgy felületén lekerekített szélű struktúrák figyeltünk meg mindkét folyadék közegben. Modell-számításaink alapján, melyekben figyelembe vettük a két különböző lézerre vonatkozó eltérő abszorpciós koeficienseket, reflexió értékeket és impulzushosszakokat, azt kaptuk, hogy az olvadék fázis élettartama a KrF excimer lézer esetén hosszabb, mint a Nd:YAG lézer

alkalmazásakor. Ez eredményezhette, hogy a KrF excimer lézer esetén egy kisimult, olvadékos felszín alakult ki, míg Nd:YAG esetében erre már nem kerülhetett sor, ezért még forrásban lévő felszín hirtelen lefagyott struktúrája maradt meg.

További vizsgálatokat tervezünk arra vonatkozóan, hogy a keletkező nanorészecskék méretére és összetételére milyen hatása lehet más típusú, illetve különböző hullámhosszúságú (például látható tartománybeli) lézerek alkalmazása. A kísérletünk során kiderült, hogy még 25000-es impulzus szám esetén is aránylag kevés részecske keletkezett, ezért egy pontosabb részecskeméret eloszlás vizsgálathoz a későbbiekben szükséges lesz az abláció során alkalmazott impulzus szám további növelésére is.

A nitinol nanorészecskék alkalmazása felület erősített Raman-spektroszkópia területén nem volt sikeres. Kiderült, hogy a nitinol részecskék nem okoznak jelentős mértékű Raman intenzitás növekedést szobahőmérsékleten. Valószínű a nikkel-titán összetételű nanorészecskéken nem alakulnak ki a Raman-jel erősítéséhez szükséges felületi plazmonok. Későbbi kutatásainkban tervezzük a nanorészecskék SERS aktivitásának növelését, pl.: részecske méret csökkentés.

Tervezzük a nitinol nanorészecskék tulajdonságainak (pl. kristályszerkezet) részletesebb kutatását és lehetséges alkalmazásainak feltérképezését.

6. Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani Dr. Hopp Bélának, az SZTE TTIK Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék tanszékvezetőjének és témavezetőmnek, aki tudásával, kutatói hajlamával és tapasztalataival elősegítette TDK dolgozatom elkészülését. Köszönetet szeretnék mondani Dr. Kecskeméti Gabriellának, aki a kísérletek elvégzésében segítette munkámat, hasznos tanácsokkal látott el és segített a mérési eredményeim kiértékelésében. Köszönettel tartozok még Dr. Heszlerné Kopniczky Juditnak a SEM, EDX mérések során nyújtott segítségért. Végezetül, köszönetet szeretnék mondani a SZTE TTIK Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék Fény-anyag kölcsönhatási kutatócsoport összes munkatársának.

7. Irodalomjegyzék

- [1] <http://www.mrns.hu/fogalomtar/N/nanoreszecske>
- [2] F. E. Wang, W. J. Buehler, S. J. Pickart. 1965. *Crystal structure and a unique martensitic transition of TiNi*, Journal of Applied Physics, 36. szám, oldal 3232-3239
- [3] http://en.wikipedia.org/wiki/Nickel_titanium
- [4] http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/6/60/NiTi_structure_transformation.jpg
- [5] http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/1/1f/Nitinol_Transformation.jpg
- [6] Jaronie Mohd Jani, Martin Leary, Aleksandar Subic, Mark A. Gibson. 2014. *A review of shape memory alloy research, applications and opportunities*, Materials and Design, 56. szám, oldal 1078–1113
- [7] Allan W. Tulloch, M.D., Youngjae Chun, Ph.D., Daniel S. Levi, M.D., Kotekar P. Mohanchandra, Ph.D., Gregory P. Carman, Ph.D., Peter F. Lawrence, M.D., David A. Rigberg, M.D.; Tulloch, Allan W. M.D.. 2011. *Super Hydrophilic Thin Film Nitinol Demonstrates Reduced Platelet Adhesion Compared with Commercially Available Endograft Materials*, Journal of Surgical Research, 171. szám, oldal 317-322
- [8] http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/4/48/Stent4_fcm.jpg
- [9] Dr. Ráth Gábor. 2011. *Korszerű középfül-sebészeti rekonstrukciós eljárások*, Doktori (PhD) értekezés
- [10] Dr. Savaş Dilibal. 2008. *General Applications of NiTi Shape Memory Alloys (SMAs)*, Előadás
- [11] http://en.wikipedia.org/wiki/Microelectromechanical_systems
- [12] Dobránszy János, Magasdi Attila. 2001. *Az alakemlékező ötvözetek alkalmazása*, Jövőnk anyagai, 134. kötet, 11-12. szám, oldal 411-418
- [13] <http://www.nnoble.com/MedicalDevices/Dental/Images/DentalBraces.jpg>
- [14] <http://chemwiki.ucdavis.edu/@api/deki/files/16622/dc49f4b234c204dfd82598c4104d88c.c.jpg>
- [15] Zsoldos Ibolya. *Alakemlékező ötvözetek*
- [16] Csanády Andrásné. *Nanoszerkezetű anyagok előállítása mechanikai őrléssel*, Bay Zoltán Anyagtudományi és Technológiai Intézet, előadás
- [17] Kecskeméti Gabriella. 2009. *Szerves vékonyrétegek impulzuslézeres leválasztása*, Doktori (PhD) értekezés
- [18] G.W. Yang. 2007. *Laser ablation in liquids: Applications in the synthesis of nanocrystals*, Progress in Materials Science, 52. szám, oldal 648-698

- [19] Zijie Yan, Douglas B. Chrisey. 2012. *Pulsed laser ablation in liquid for micro-/nanosstructure generation*, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 13. szám, oldal 204– 223
- [20] Ai Lin Chun. 2009. *Silver plates: Sizing and shaping with light*, Nature Nanotechnology
- [21] Stephan Barcikowski, Ana Menéndez-Manjón, Boris Chichkov, Marijus Brikas and Gediminas Račiukaitis. 2007. *Generation of nanoparticle colloids by picosecond and femtosecond laser ablations in liquid flow*, Applied Physics Letters, 91. szám
- [22] <http://szft.elte.hu/oktat/www/Mscfizikalabor/meresleirasok/SEM3.pdf>
- [23] Shigehiro Shimbara and Takayuki Watanabe. 2003. *Water plasma generation under atmospheric pressure for waste treatment*, Proceedings of Regional Symposium on Chemical Engineering.
- [24] [http://en.wikipedia.org/wiki/Standard_electrode_potential_\(data_page\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Standard_electrode_potential_(data_page))
- [25] G.S. Firstov, R.G. Vitchev, H. Kumar, B. Blanpain, J. Van Humbeeck. 2002. *Surface oxidation of NiTi shape memory alloy*, Biomaterials, 23. szám, oldal 4863–4871
- [26] A. Li, S. Zhang, B. Reznik, S. Lichtenberg, G. Schoch, O. Deutschmann. 2011. *Chemistry and kinetics of chemical vapor deposition of pyrolytic carbon from ethanol*, Proceedings of the Combustion Institute, 33. szám, oldal 1843-1850