

FEMTOSZEKUNDUMOS LÉZERES FÉMFEKETÍTÉS ÉS A KEZELT FELÜLETEK KARAKTERIZÁLÁSA

SZTE-TTIK Fizika Intézet, Optikai és Kvantumelektronikai
Tanszék

Témavezető: Prof. Dr. Hopp Béla és Dr. Gera Tamás

FEMTOSZEKUNDUMOS LÉZERES FÉMFEKETÍTÉS ÉS A KEZELT FELÜLETEK KARAKTERIZÁLÁSA

- Témavezetők:
 - Prof. Dr. Hopp Béla: intézetvezető és egyetemi tanár
 - Dr. Gera Tamás

- Szerző:

Sámi Márton: másodéves anyagmérnök BSC hallgató

Tartalom

Ábrák és táblázatok	3
Összefoglaló	4
Irodalmi áttekintés	5
Elméleti összefoglaló	5
Célkitűzés.....	7
Kísérletek, eredmények.....	8
Besugárzás (pásztázás)	8
Kialakult felületi struktúrák vizsgálata	9
Reflexió.....	9
Morfológiai és kémiai összetételének vizsgálata	12
Nedvesítési szög vizsgálata	18
Savakkal szembeni ellenállás.....	19
Mechanikai ellenállás	21
Hőhatással szembeni ellenállás.....	25
Eredmények összegzése	26
Köszönetnyilvánítása	27
Hivatkozások.....	27

Ábrák és táblázatok

1. ábra Lézeres pásztázás	8
2. ábra Nanogömbök méretei	13
3. ábra ION sugár, 1000nm vastag Pt lerakásának helye	13
4. ábra A réz visszaszórt elektron képr a réteg keresztmetszetéről 1000nm-es Pt védőréteggel.	13
5. ábra A dúralumíniumon kialakult felület mikroszerkezete	15
6. ábra A dúralumíniumon kialakult felület nanoszerkezete	15
7. ábra A dúralumíniumon kialakult mikrodombok tetejének a keresztmetszete	15
8. ábra Kezelt réz felületre cseppentett 3pH-s sav	19
9. ábra A réz karcolása	21
10. ábra A dúralumínium koptatása	22
11. ábra A réz indentálásának nyomai	23
12. ábra A dúralumínium kezelt felületeinek reflexiója különböző hőterhelések után	25
13. ábra A réz kezelt felületeinek reflexiója különböző hőterhelések után	25
1. táblázat A lézer és a léptetési beállítások a készített mintáknál	8
2. táblázat A reflexiós vizsgálatok grafikonjai	9
3. táblázat A kezelt réz felületeinek elektron mikroszkóppal készült képei vízszintes helyzetben	12
4. táblázat A kezelt dúralumínium felületeinek elektronmikroszkóppal készült képei vízszintes helyzetben	14
5. táblázat A réz kezelt felületeinek kémiai összetételének változása (Az értékek tömegszázalékot mutatnak)	16
6. táblázat A dúralumínium kezelt felületeinek kémiai összetételének változása (Az értékek tömegszázalékot mutatnak)	16
7. táblázat Az oxigéntartalom változása	17
8. táblázat A kezelt dúralumínium nedvesítési szögének változása	18
9. táblázat A kezelt réz nedvesítési szögének változása	18
10. táblázat A réz savakkal szembeni ellenállása	19
11. táblázat A dúralumínium savakkal szembeni ellenállása	20
12. táblázat A réz karcolásakor készült mérési eredmények	21
13. táblázat A dúralumínium felületi rétegének keménysége a behatolási mélység függvényében	22
14. táblázat A dúralumínium felületi rétegének Young modulusa a behatolási mélység függvényében	23
15. táblázat A réz felületi rétegének keménysége a behatolási mélység függvényében	23
16. táblázat A réz felületi rétegének Young modulus a behatolási mélység függvényében ...	23
17. táblázat A réznél és a dúralumíniumnál mintáknál hőterhelés hatására bekövetkező változások	25

Összefoglaló

Kutatómunkám során fémfelületen kialakuló nanoszerkezetek tulajdonságait vizsgáltam femtoszekundumos lézerfény hatására réz (Cu) és duralumínium (DALu) mintákon. A felületek kezeléséhez femtoszekundumos Ti - zafír lézert használtam, melynek ismétlési frekvenciája $\nu_{ism} = 1$ kHz és impulzus időtartama $\tau = 100$ fs. A lézeres besugárzás hatására bekövetkező változás szemmel látható volt, a kezelt felületek reflexiója jelentős mértékben csökkent. Fő célunk az volt, hogy megtaláljuk azt az optimális energiasűrűséget és átfedést a lézerimpulzusok között, ahol az elérhető reflexió minimális és a kezelés ideje is optimális. A reflexióváltozás mellett a felület fizikai és kémiai ellenállóságát is vizsgáltam. Ezen vizsgálatok célja, hogy a kezelt felületek környezeti hatásokkal szembeni ellenállóságát felmérjük esetleges ipari, katonai felhasználás érdekében. A besugárzott felületekben bekövetkező kémiai változást EDX-szal vizsgáltam. Mivel nem inert közegben végeztük a pásztázást, ezért oxidok kialakulása lehetséges. Ezek mellett a nedvesítési tulajdonságait, mechanikai erőhatások, illetve hőmérséklettel és savakkal szembeni ellenállóságát is megvizsgáltam.

Irodalmi áttekintés

Sok kutatás foglalkozott már femtoszekundumos lézer hatására az ipari jelentőségű fémeken (d- és p-mező fémei és félfémei) kialakuló felületi mikro- és nanostruktúrák optikai tulajdonságaival. Azt is kimutatták korábban, hogy a femtoszekundumos lézer alkalmas nagy pontosságú mikro megmunkálásra úgy, hogy a környező területre gyakorolt hőterhelése elhanyagolható, még a jó hővezető képességekkel rendelkező fémek esetében is [3-7].

A kutatások kimutatták, hogy a lézeres abláció során kialakuló rendezett vagy rendezetlen struktúrák képesek nagymértékben változtatni a felület fényelnyelő tulajdonságait az UV, látható és infravörös tartományokban [3,4].

Ennek a technológiának nagy előnye, hogy nem szükséges a tömbanyagtól eltérő bevonat felvitele, így elkerüljük ennek a bevonat rögzítésének bonyolult eljárását. Ezen eljárás sok helyen alkalmazható, ahol szükséges a hullámhossztól független fény visszaverődés gátlása, mint például: lézerfény szóródásának elkerülése, vagy ahol fokozott hullámhossz független sugárzás elnyelésére van szükség: napelemek, fénymérők, lézeres műtétek [1,3]

Több cikk foglalkozott már ezen struktúrák fokozott abszorpciós képességének elméleti magyarázatával. Elsődlegesen a besugárzott területeken kialakuló, a fény hullámhosszához kisebb fém nanoszerkezetek felelősek az alacsony fény reflexióért [1,3,4,8-10]. Az előbb említett szerkezeten kívül, a mikrostruktúrák és mikro lyukak is felelős a fotonok befogásáért, azaz a felület sötétedéséért [4,11].

Korábban kimutatták, hogy a femtoszekundumos lézerfény hatására kialakuló mikro lyukak és a bennük kialakuló nanoszálak közül, a nanoszálak felelősek a fokozott abszorpcióért [1].

Már korábban foglalkoztak fém nanogömbök abszorpciós tulajdonságainak vizsgálatával. Ahol összefüggést találtak az elnyelt hullámhossz és a nanogömbök mérete és elhelyezkedési felületi sűrűsége között [2]. Ezen kívül számos elmélet is született ezen nanogömbök fényelnyelésének magyarázatára [12-13].

Elméleti összefoglaló

Korábbi tanulmányok foglalkoznak ennek a nagy reflexiócsökkenés magyarázatával. Ezek mind visszanyúlnak a Mie-elmülethez és azon túl a Maxwell-egyenletekhez és a ScatLab Mie-elmélet csomagja segítségével állapították meg a várható szórás és abszorpció keresztmetszetét a következő egyenletek segítségével [1,2]:

$$Q_{abs}(\lambda) = \pi R^2 4 \left(\frac{2\pi n_m a}{\lambda} \right) \text{Im} \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_n}{\varepsilon + 2\varepsilon_n} \right)$$

1. egyenlet Abszorpció keresztmetszet. [1]

$$Q_{sca} = \pi a^2 \left(\frac{2\pi n_m a}{\lambda} \right)^2 \left| \frac{\varepsilon - \varepsilon_n}{\varepsilon + 2\varepsilon_n} \right|^2$$

2. egyenlet Szórási keresztmetszet.[1]

Ahol „ λ ” a beeső fény hullámhossza, „ a ” a szórási együttható, „ R ” a részecske sugara, „ n_m ” egységnyi térfogatban lévő molekulák száma normálállapoton. Ezekből az következik, hogy az abszorpciós keresztmetszet lesz a nagyobb, amíg a részecskeméret kisebb a beeső fény hullámhosszánál, ami a számítások szerint az alumínium esetében 110nm. [1]

Célkitűzés

A munkám során az alábbi célokat tűztem ki:

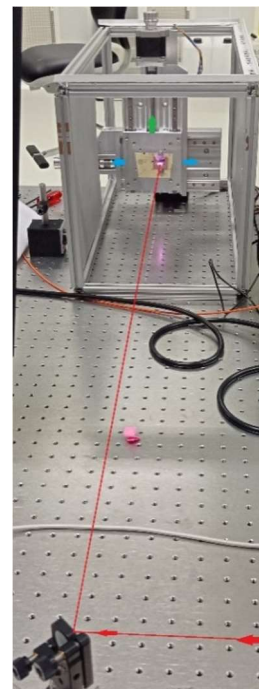
1. Minták készítése és az optimális beállítások kiválasztása
2. Az felületi szerkezetek karakterizálása
 - reflexiós,
 - nedvesítési szög,
 - morfológiai,
 - összetétel vizsgálatok.
3. roncsolási vizsgálatok
 - savakkal szembeni ellenállás
 - kénsav
 - sósav
 - salétromsav
 - mechanikai hatásokkal szembeni ellenállás
 - keménység
 - kopásállóság
 - hőterheléses vizsgálatok

Kísérletek, eredmények

Besugárzás (pásztázás)

A felületek kezeléséhez femtoszekundumos Ti - zafír lézert használtam, melynek ismétlési frekvenciája $\nu_{ism} = 1$ kHz és impulzus időtartama $\tau = 100$ fs. A lézernyalábot lefókuszáltuk egy nagyjából 800 μm átmérőjű foltra, és a minta fémlapokat mozgattuk vízszintes (x) és függőleges (z) irányban két léptetőmotorral. Az x irányban minden esetben $v_x = 3 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$ -os sebességgel haladtunk, ellenben z irányban változtattuk a pásztázás sorai közötti átfedést ami azt jelenti, hogy z irányban $d_z = [30; 80; 200; 400; 600; 800]$ μm értékkel léptettük a munkadarabot. Az energiasűrűséget is változtattuk $F = [99; 199; 398; 597; 696]$ $\frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$ között.

A mellékelt képen a d_z irányát a zöld, a v_x irányát a kék nyilak jelzik. A piros vonal a lézernyaláb haladási útvonalát és irányát mutatja.



1. ábra Lézeres pásztázás

A következő táblázat rögzíti, milyen mintákat készítettem.

1. táblázat A lézer és a léptetési beállítások a készített mintáknál

$F[\frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}]$	d_z	30 μm	80 μm	200 μm	400 μm	600 μm	800 μm
99		Cu és DAlu					
199		Cu és DAlu					
398		Cu és DAlu	Cu és DAlu	DAlu	Cu és DAlu	DAlu	Cu és DAlu
597		Cu és DAlu					
696					Cu és DAlu		

A lézeres pásztázással párhuzamosan végeztünk reflexiós méréseket is és az innen kapott mérési eredmények segítségével változtattam a Z irányú léptetést, hogy minél optimálisabb legyen az elkészítés ideje és a reflexió is minimális legyen. Ezt a vizsgálatot a következő fejezetben részletezem.

Kialakult felületi struktúrák vizsgálata

Legelső lépésben az volt a célunk, hogy megtaláljuk az optimális beállításokat, ahol a reflexió a legalacsonyabb. A kezelt felületek reflexióját 250-800nm hullámhossz tartományban vizsgáltam.

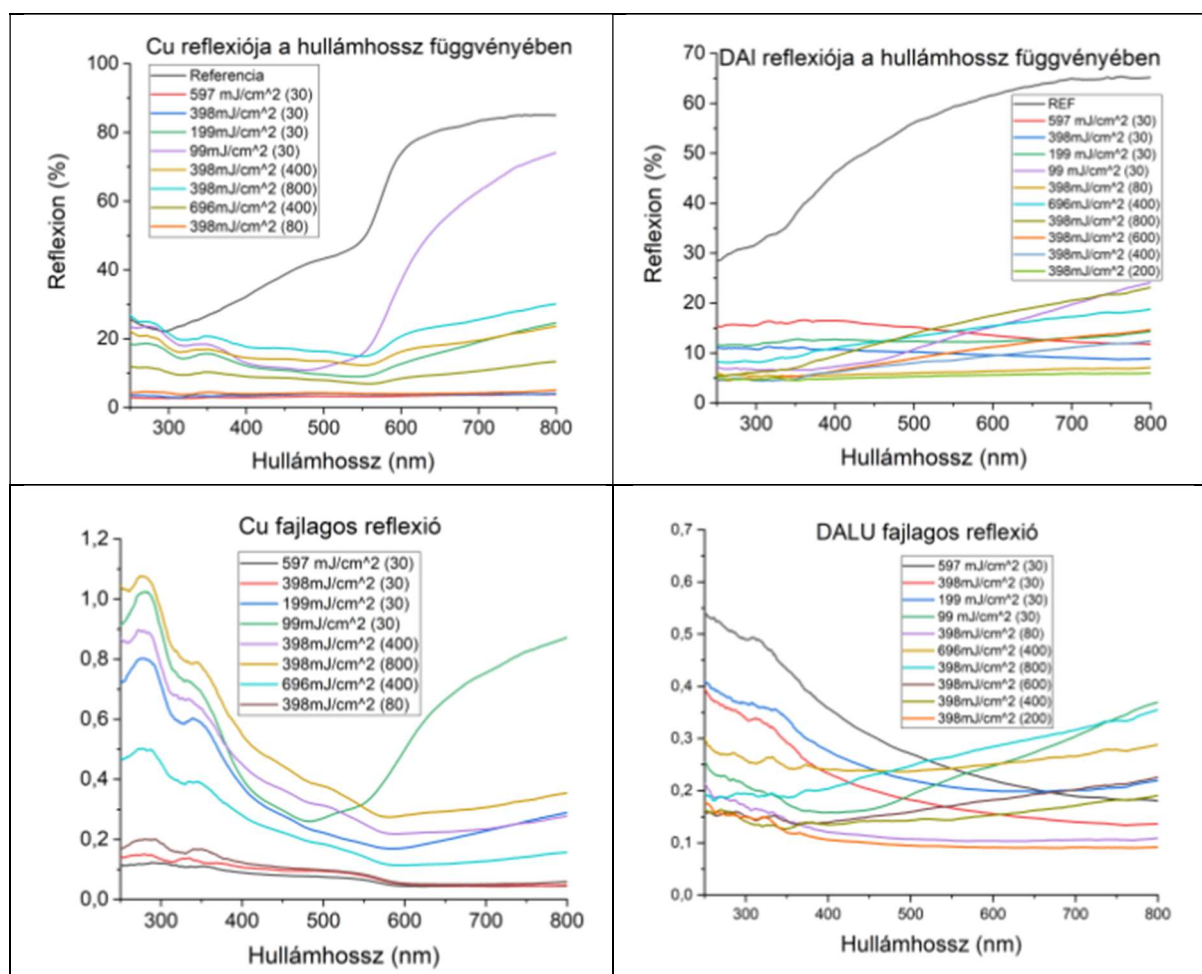
Reflexió

A reflexió méréséhez Shimadzu UV-2101PC spektrofotométert használtam.

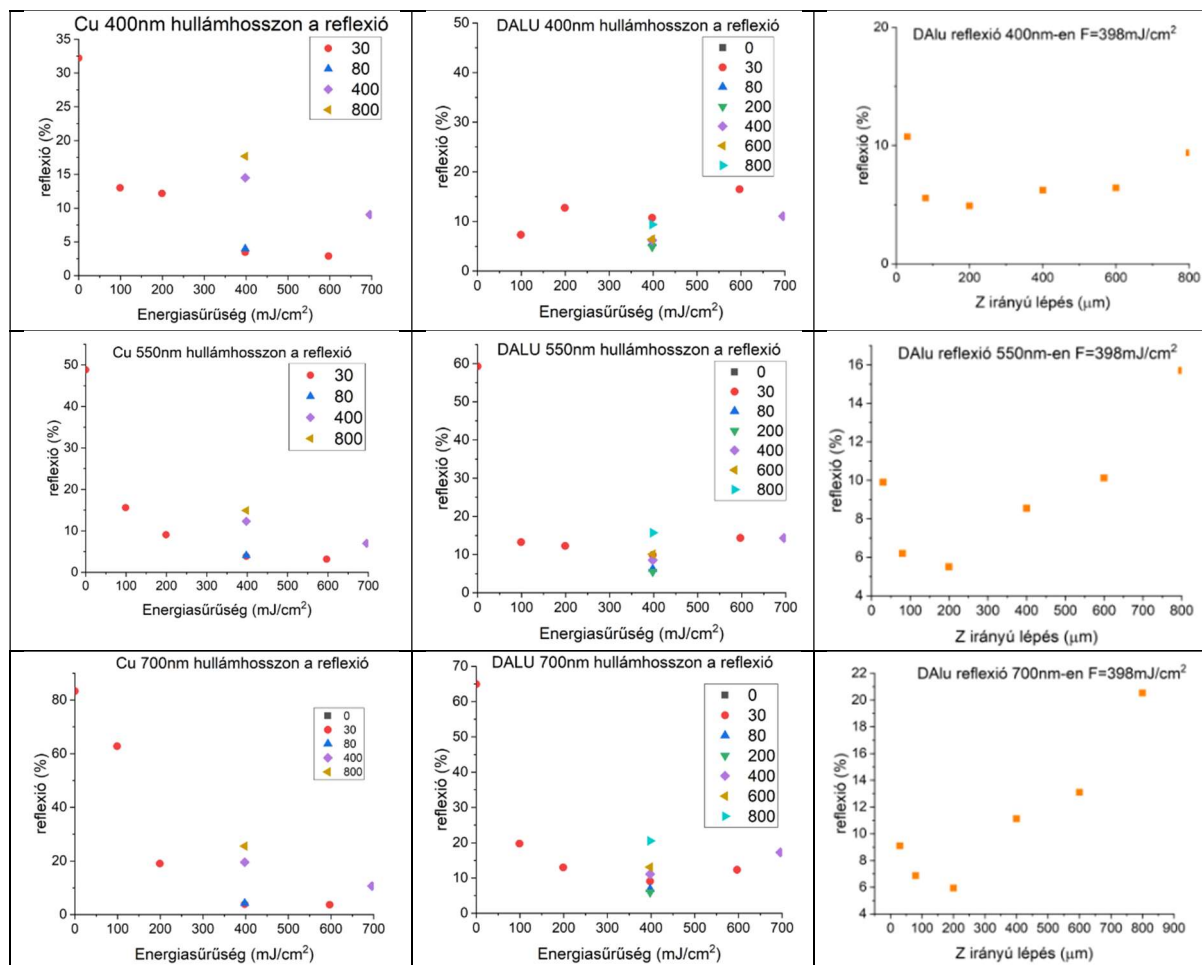
Réznel és duralumíniumnál is felvettem egy referenciát (ref) a kezeletlen felületen, a második sorban ehhez viszonyítva ábrázoltam a fajlagos reflexiót. Ami azt mutatja meg, hogy adott hullámhosszon, adott beállítások mellett, hanyad részét veri vissza a fénynek a kezelt felület a kezeletlenhez képest.

A könnyebb kiértékelés elősegítéséért 400, 550, 700nm-es hullámhosszokon vettem a reflexiót és ábrázoltam (az utolsó három sora a 2. táblázatnak) a reflexiót az energiasűrűség függvényében, az azonos színű alakzatok azonos pásztázási léptetést mutatnak z irányban, a jelmagyarázatban feltüntetett értékek a zárójelekben μm -ben értendők.

2. táblázat A reflexió vizsgálatok grafikonjai



FEMTOSZEKUNDUMOS LÉZERES FÉMFEKETÍTÉS ÉS A KEZELT FELÜLETEK KARAKTERIZÁLÁSA



- **Réz:**

- Megfigyelhető, hogy a reflexió az energiasűrűség növelésével és a z irányú lépések csökkentésével (a pásztázás sorai között az átfedés nő) monoton csökken.
- Lényegi különbség nem figyelhető meg a $F=398 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$ $d_z=30; 80 \mu\text{m}$ és az $F=597 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$ $d_z=30 \mu\text{m}$ esetek között. Egyértelműen leolvasható a grafikonokról, hogy ezeknél a legkisebb a reflexió.

- **Dúralumínium:**

- A rézzel ellentétben, ennél nem figyelhetünk meg egyértelmű monoton csökkenést az energiasűrűség és az átfedések növelésével. Egy minimum figyelhető meg a reflexió - z irányú átfedés függvényen (a 2. táblázat utolsó három sorának utolsó két oszlopa).
- Megfigyelhető, hogy az optimális energiasűrűség egyértelműen $F = 398 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$ körül van (ezért ezen az értéken vizsgáltunk részletesebben)
- A táblázat harmadik oszlopában láthatjuk az optimális energiasűrűségen a reflexiót a z irányú lépések függvényében. Ezekről az ábrákról leolvasható, hogy a reflexió a legkisebb értéket $d_z = 200 \mu\text{m}$ érték körül éri el, de a $d_z=80 \mu\text{m}$ -nél

lévő reflexió eléggé közel van hozzá. Ez a gyártási időnél sokat számít, ami azt jelenti, hogy a $d_z = 200 \mu\text{m}$ lépéssel készített felület 2,5-szer gyorsabban készen van, mint $d_z = 80 \mu\text{m}$ -es lépéssel készült ugyanakkora felület. És hasonlóképpen a $d_z = 80 \mu\text{m}$ lépéssel készített felület $\frac{8}{3}$ -szor gyorsabban készen van, mint $d_z = 30 \mu\text{m}$ -es lépéssel készült ugyanakkora felület.

Kiválasztottam ezek alapján azokat a beállításokat, amelyekkel a többi vizsgálatot végeztem, a gyártási időt is figyelembe véve. A választás a réznél és a duralumíniumnál is az $F = 398 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$ és a $d_z = 80 \mu\text{m}$ -es beállításra esett, mert így az azonos paraméterekkel kialakított felületekre is végezhetek megfigyelést különböző anyagok esetén.

Morfológiai és kémiai összetételének vizsgálata

A kialakult felület szerkezetét és összetételét pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) vizsgáltuk. Az összetételhez EDX érzékelőt használtunk.

- EDX: a RAITH e-LINE Plus elektronmikroszkópos és elektronlitográfiai rendszert (EBL) használtam.
- SEM képek készítése: Scios 2 HiVac elektronmikroszkóp és fókuszált ionnyalábos eszköz (FIB) használtam.

Morfológia

Pásztázó elektronmikroszkóppal készítettünk képeket a felületről vízszintes és döntött állapotban a több információ érdekében. A döntött állapotban az ionsugárral gödröt ástunk a felületbe, hogy jobban megvizsgálhassuk a módosított réteg keresztmetszetét.

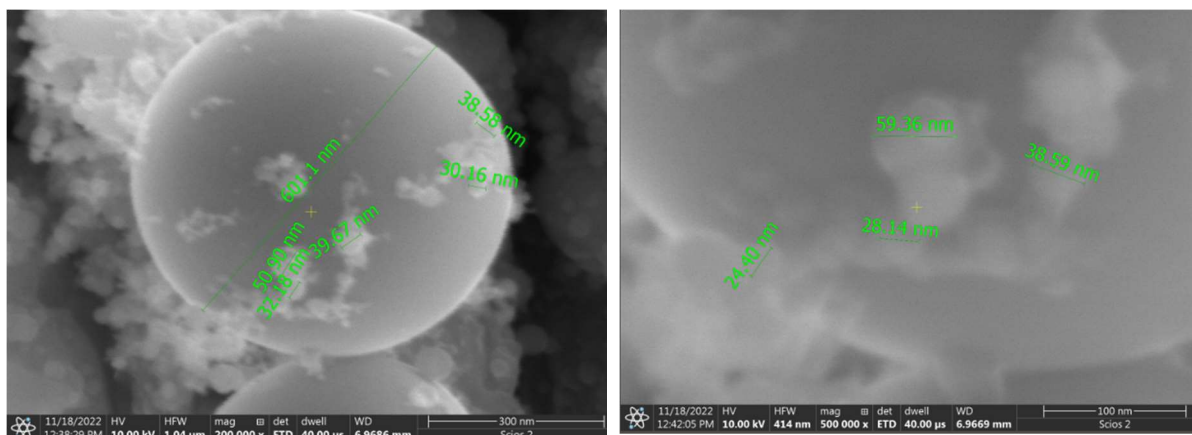
- **Réz**

3. táblázat A kezelt réz felületeinek elektron mikroszkóppal készült képei vízszintes helyzetben.

nagyítás	1000x	10000x	50000x	100000x
$99 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$ 30 μm				
$199 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$ 30 μm				
$398 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$ 30 μm				
$398 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$ 80 μm				
$597 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$ 30 μm				

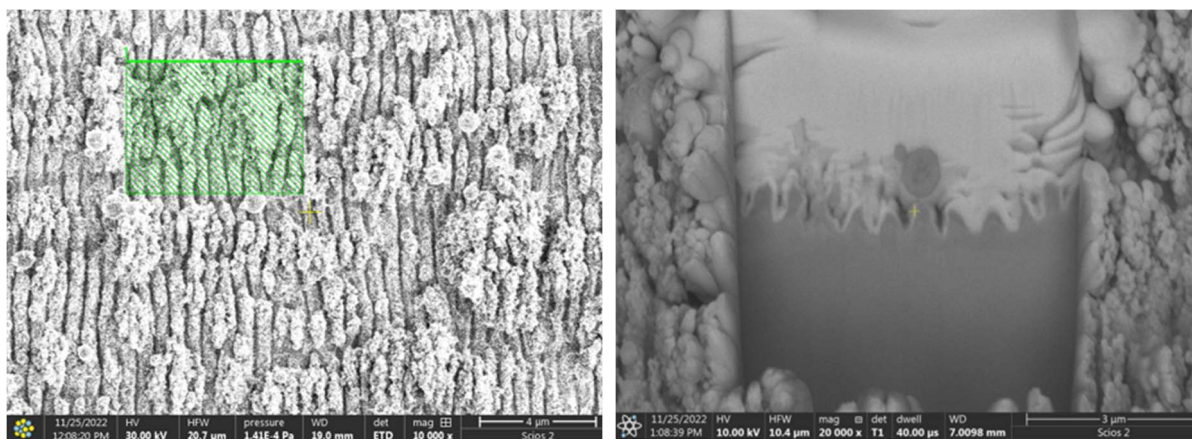
A 3. táblázatban láthatjuk, hogy kialakul egy periodikus mikrométeres struktúra is, és kialakul egy nanométeres szerkezet, ami néhány tíz nm-es átmérőtől pár száz nm-es átmérőjű

gömbökből áll össze amint a 2. ábrán látható. Megfigyelhető, hogy minél nagyobb az energiasűrűség, annál kifejtettebb lesz az említett mikro- és nanoszerkezet, így csökkentve a reflexiót.



2. ábra Nanogömbök méretei.

Ezután megdöntöttük a mintát 52° -kal azért, hogy az ionágyú merőleges legyen a felületre, így ásva árkot a módosított rétegbe, hogy a réteg keresztmetszetét meg tudjuk vizsgálni a SEM-mel. Az árokásás előtt leraktunk a 3. ábrán látható zöld téglalap helyére egy 1000nm vastag platina réteget. De mivel a vizsgálni kívánt felületünk nem sima, hanem mikro dombok alkotják, ezért a Pt kitölti a dombok közti völgyeket. Így két réteget különíthetünk el a keresztmetszeti képen (4.ábra), ami a T1 detektorral készült, ezen a tömbi fázisok megkülönböztethetők:



3. ábra ION sugár, 1000nm vastag Pt lerakásának helye.

4. ábra A réz visszaszórt elektron képr a réteg keresztmetszetéről 1000nm-es Pt védőréteggel.

1. A felső fehér réteg változó vastagságú kb. $3\text{-}4\mu\text{m}$ vastag, amelyben a mikro dombok platínával vannak beborítva. Ennek a rétegnek a tetején húzódik egy $2\text{-}300\text{nm}$ vastag tiszta Pt réteg, ami már teljesen a dombok felett van. Tehát az általunk kialakított réteg $3\text{-}3,5\mu\text{m}$ vastag, vagyis a kialakuló mikro dombok ebben a magasság tartományban vannak.
2. Az alsó szürke réteg a tömbi rezet mutatja, melynek teteje hullámos. Ezen hullámnak a periodicitása megegyezik a kialakuló mikro dombok periodicitásával. Ez egyszerűen

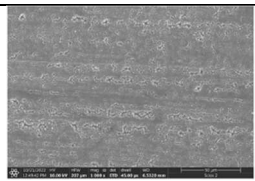
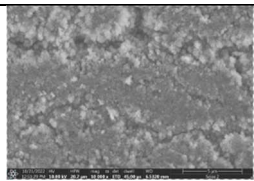
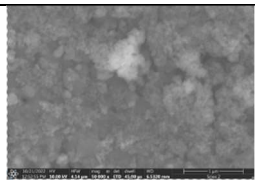
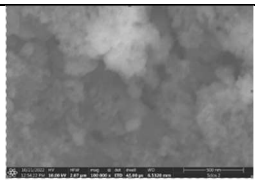
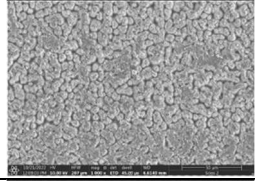
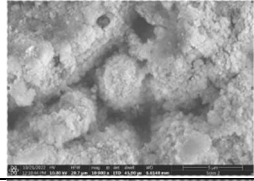
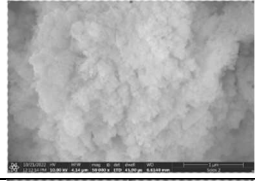
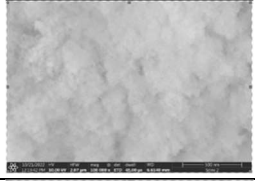
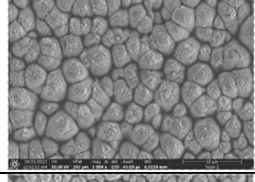
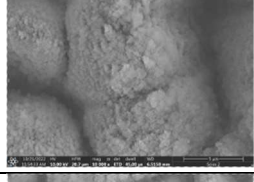
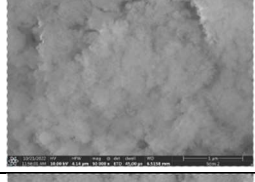
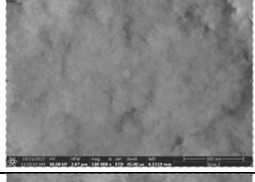
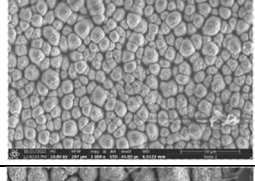
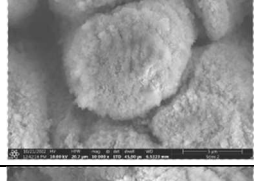
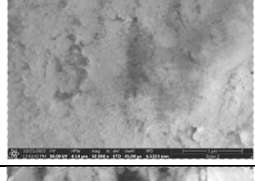
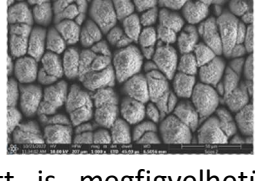
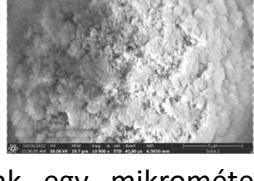
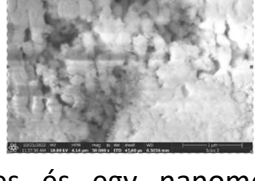
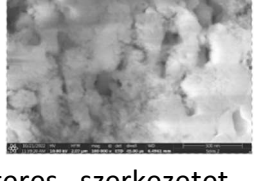
FEMTOSZEKUNDUMOS LÉZERES FÉMFEKETÍTÉS ÉS A KEZELT FELÜLETEK KARAKTERIZÁLÁSA

megfigyelhető, ha összevetjük a 3. ábrán zöld csíkos téglalapot és a 4. ábrán látható keresztmetszetet, mivel ez a keresztmetszet a zöld téglalap alsó 1 μm -ében készült.

Az itt végzett megfigyeléseink fognak segíteni az *Indentálás* mérési eredményeinek a kiértékelésében.

- Dúralumínium**

4. táblázat A kezelt dúralumínium felületeinek elektronmikroszkóppal készült képei vízszintes helyzetben.

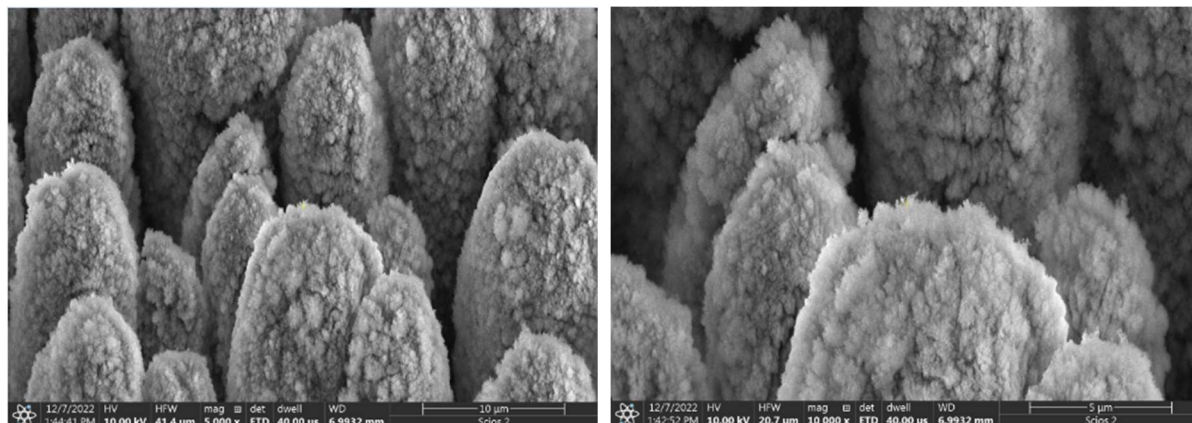
nagyítás	1000x	10000x	50000x	100000x
$99 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$ 30 μm				
$199 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$ 30 μm				
$398 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$ 30 μm				
$398 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$ 80 μm				
$597 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$ 30 μm				

Itt is megfigyelhetünk egy mikrométeres és egy nanométeres szerkezetet. A mikrométeres szerkezetet 5-15 μm -es dombok sokasága alkotja, míg a nanoszerkezet ezen dombok felszínén habszerű formában van jelen. Ezt a habos szerkezetet nanométeres szálak alkotják. Látható a 4. táblázatban, hogy a nagyobb nagyítású képeknél mintha kisimulna a felszíne ezeknek a mikro domboknak. Ennek az az oka, hogy az alumíniumoxid elektromosan feltöltődik és így becsapja detektort (a kialakult réteg kémiai összetételéről a következő részben írok: *Összetétel*)

Ezután itt is megdöntöttük a mintát 52°-kal a réznél említett okok miatt. De itt a rézzel ellentétben a vágás előtt nem tettünk le platina réteget, mivel nagyon nagyok a dombok és a nanoszerkezetet nem védte volna meg.

Ebben a döntött állapotban még részletesebb betekintést nyertünk a dombok felszínén kialakult nanoszálakról, természetesen a korábban említett okból nagyon kicsi árammal és hosszú idő alatt készítettük a képeket.

Az 5. ábrán a mikrodombok méretei figyelhetőek meg. Azaz láthatjuk, hogy ezek a dombok akár 20-30 μm -nél is magasabbak.



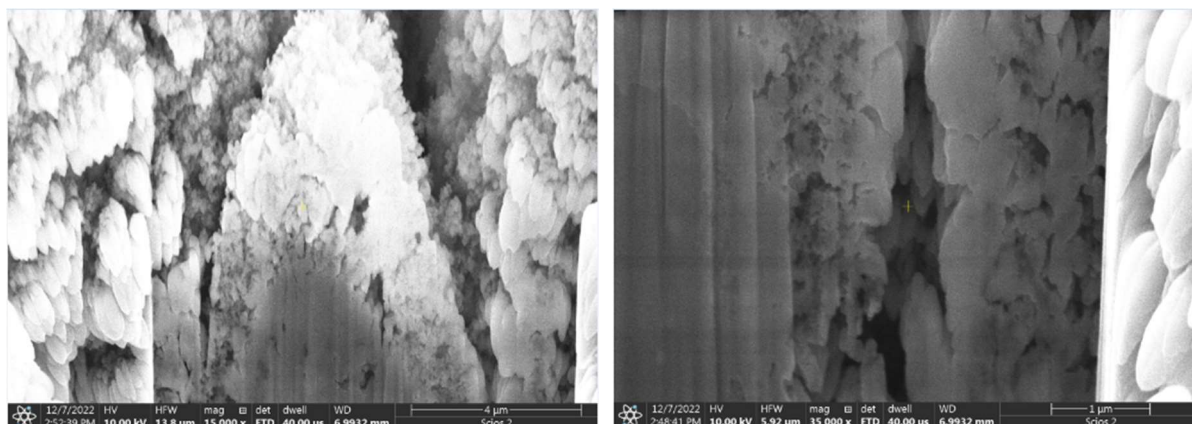
5. ábra A duralumíniumon kialakult felület mikroszerkezete.



6. ábra A duralumíniumon kialakult felület nanoszerkezete.

A 6. ábrán megfigyelhető, hogy a nanoszálak vastagsága kisebb, mint 30nm és korallhálós szerkezetben hálózza be a dombok felszínét, és amint az elméleti összefoglalóban említettem ezek lehetnek felelősek a megnövekedett abszorpcióért.

A következő lépésben kettévágtunk két dombot az ion ágyúval, hogy megvizsgálhassuk a dombok belső szerkezetét, ez látható a 7. ábrán.



7. ábra A duralumíniumon kialakult mikrodombok tetejének a keresztmetszete.

Láthatjuk, hogy ezeknek a mikro dombok a belseje nem tömör. Van egy közel tömör magja és egy habos felső réteg, amire ráépülnek a korallszerkezetű nanoszálak. A 7. ábra jobb oldalán láthatjuk, hogy a mélyebb rétegekben a domboldalak tetején nincs jelen a korallós szálszerkezet, ezzel szemben a durva habos felszíne megmarad ezzel is hozzájárulva a fény abszorpciójához.

Összetétel

Mivel nem inert közegben végeztem a pásztázást, ezért azt vártam, hogy a kialakult felületbe a levegő alkotóelemeiből beépül valami, várhatóan oxigén. Váramozásom szerint a duralumíniumnál nagyobb mértékben kerül a felületbe oxigén, ami a vegyi és a hőhatásokkal szembeni ellenállóságát növelheti. A következő táblázatban összefoglalom a mérési eredményeket.

- Réz**

5. táblázat A réz kezelt felületeinek kémiai összetételének változása (Az értékek tömegszázalékot mutatnak.)

minta neve (F;d _z)	összetevők	Szén (C%)	Oxigén (O%)	Réz (Cu%)
ref		7,16	0	92,84
99 $\frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$; 30 μm		6,46	2,06	91,45
199 $\frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$; 30 μm		5,52	2,88	91,6
398 $\frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$; 30 μm		5,56	6,71	87,73
398 $\frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$; 80 μm		6,57	5,62	87,81
597 $\frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$; 30 μm		6,15	8,36	85,49

- Duralumínium**

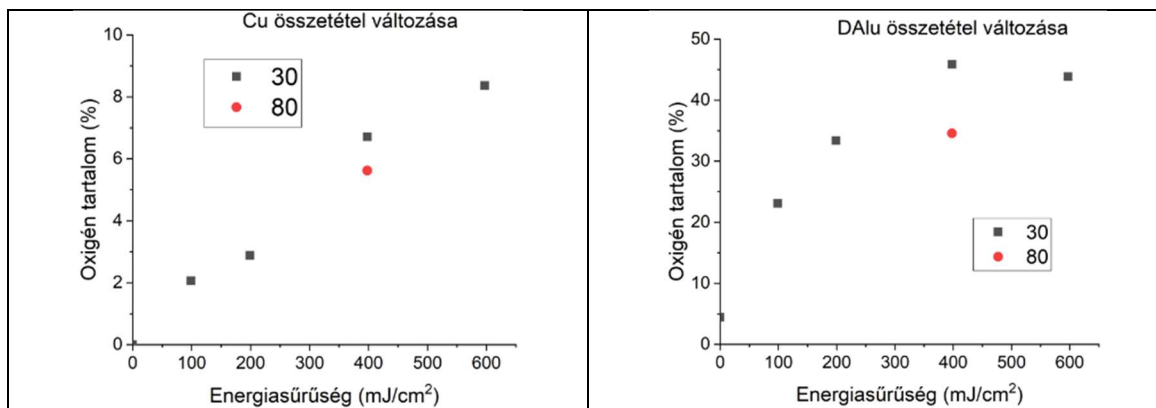
6. táblázat A duralumínium kezelt felületeinek kémiai összetételének változása (Az értékek tömegszázalékot mutatnak.)

minta neve (F;d _z)	összete vők	Szén (C%)	Oxigén (O%)	Magnézium m (Mg%)	Alumínium m (Al%)	Szilícium (Si%)	Mangán (Mn%)
ref		10,85	4,43	1,35	82,8	0,4	0,17
99 $\frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$; 30 μm		8,41	23,1	1,27	66,62	0,4	0,19
199 $\frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$; 30 μm		7,24	33,37	0,95	57,88	0,36	0,2
398 $\frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$; 30 μm		7,01	45,84	0,92	45,75	0,32	0,16
398 $\frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$; 80 μm		7,16	34,57	0,9	56,9	0,28	0,2
597 $\frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$; 30 μm		6,48	43,85	0,77	48,37	0,34	0,2

A 5. és 6. táblázatból megfigyelhető, hogy lényegesen csak az oxigéntartalom változik, ezért ennek változását a 7. táblázatban ábrázolom. Megfigyelhető, hogy mind a réz, mind a duralumínium kezelt felületében nő a beépülő oxigén mennyisége az energiasűrűség

növekedésével. A szénttartalommal nem foglalkozunk, mivel azt a környezetből odakerülő szennyeződésnek tudjuk be. Engem főleg az oxigéntartalom érdekel, a kialakuló oxidok miatt.

7. táblázat Az oxigéntartalom változása.



Réz:

- Megfigyelhető $F = 398 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$ –nél az oxigéntartalomban egy z irányú átfedés függés, vagyis a nagyobb átfedésnél több oxigén épül be a szerkezetbe. Ennek az lehet a magyarázata, hogy egy adott felület több impulzust kapott, így több idő volt a reakcióra, ezért több oxigéntartalom tudott reagálni a rézzel.

• Dúralumínium:

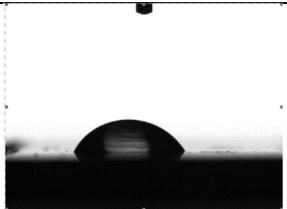
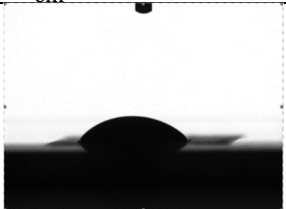
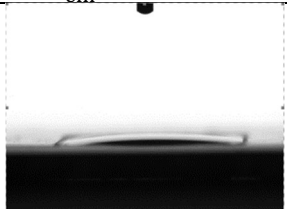
- Láthatjuk, hogy a Mg, Si és Mn mennyisége elhanyagolható az Al-hoz képest, ezért eltekintek ezek oxidképződés vizsgálatától.
- Itt is ugyanazt a tendenciát figyelhetjük meg mint a réz esetében a Z irányú átfedés és a beépülő oxigéntartalom között.
- Itt a védő oxidréteg kialakulása miatt jobb ellenállóságot várok a savakkal szemben.

Nedvesítési szög vizsgálata

Ez a felszín, ha kikerül a környezetbe, elképzelhető, hogy folyadékokkal fog érintkezni. Ezért célszerű megvizsgálni, hogy különböző folyadékok hogyan viselkednek a felületen. Ebből a megfontolásból megnéztem a víz nedvesítési szögét a kezelt felületen.

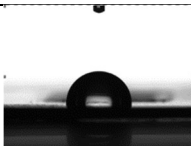
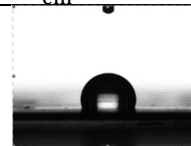
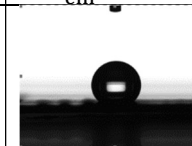
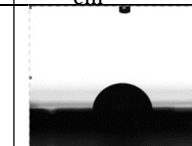
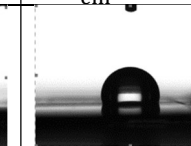
A nedvesítési tulajdonságok változásának vizsgálatához azonos méretű vízcseppet teszünk óvatosan a kezelt felületekre és figyeljük a csepp viselkedését. Ennek a savval szembeni ellenállásánál is lesz jelentősége.

8. táblázat A kezelt duralumínium nedvesítési szögének változása.

DAlu	referencia	$99 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$	$\geq 199 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$
kép			
nedvesítési szög	63°	50°	0°

Megfigyeltem, hogy azok a felületek, amelyek $199 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$ energiasűrűség felett lettek besugározva, a Z irányú átfedéstől függetlenül, mind tökéletesen nedvesítővé (hidrofillé) váltak.

9. táblázat A kezelt réz nedvesítési szögének változása.

Cu	referencia	$99 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2} (30\mu\text{m})$	$398 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2} (30\mu\text{m})$	$398 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2} (80\mu\text{m})$	$696 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2} (400\mu\text{m})$
kép					
szög	96°	110°	135°	82°	108°

A réz esetében a kezelt felület nedvesítési tulajdonsága a hidrofóbhoz közelít, de ez nem volt minden esetben egyértelmű. Ezt a későbbi kémiai vizsgálat során is megfigyeltük.

Savakkal szembeni ellenállás

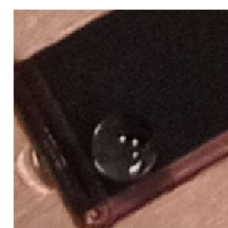
Ezzel a vizsgálattal az a célunk, hogy megvizsgáljuk a kezelt felületünket savas környezetben. Olyan savakkal vizsgáltuk, amikkel a mindennapokban is találkozhatunk. A fő célom az, hogy megjósoljam, hogy hogyan viselkednek az adott felületek esetlegesen egy alacsonyabb pH-s savas környezetben.

A kiválasztott savak a következők: kénsav (H_2SO_4), sósav (HCl), salétromsav (HNO_3). Ezekből a savakból csináltunk nagyjából 0,1,2,3pH-s oldatokat. Egy-egy cseppet ejtettünk a kezelt felületekre és 48 órára magára hagytuk őket. Az idő lejártá után ioncserélt vízzel 4-szer leöblítettem a felületeket és szabad levegőn száradni hagytam őket. Majd ezután újra megvizsgálom a felület reflexióját és összetételét.

A összetétel változásokat a HITACHI S-4700 pásztázó elektron mikroszkópjának EDX érzékelőjével vizsgáltam.

Savazás

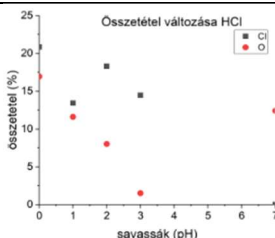
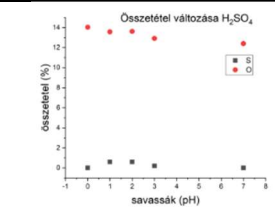
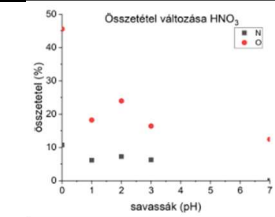
Az alacsony pH-n azt figyeltük meg, hogy a réz felülete hidrofóbként viselkedett, csak többszöri próbálkozásra sikerült megállítani a cseppet rajta, de így is szinte tökéletes gömb alakban állt meg rajta, és a legapróbb rezgésre legurult a kezelt felület szélére.



8. ábra Kezelt réz felületre cseppentett 3pH-s sav

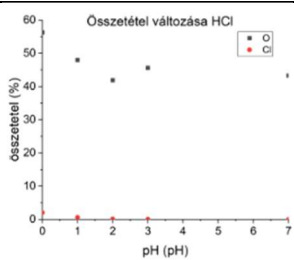
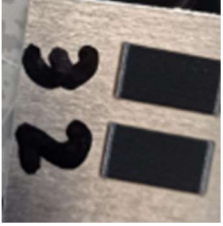
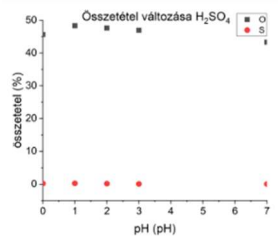
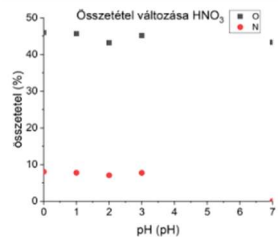
A következő táblázatban összefoglalom az savazás eredményeit.

10. táblázat A réz savakkal szembeni ellenállása.

Cu	0-1pH	2-3pH	összetétel változása	Észrevétel
HCl			 Összetétel változása HCl	A felületünk a sósav mennyiségétől függően változott a reflexióját. A sárgásbarna réteg, és az EDX-es mérés réz(II)-klorid kialakulására utal.
H_2SO_4			 Összetétel változása H_2SO_4	Itt is elveszti a felület a abszorpciós képességét a kénsav hatására. De itt nem figyelhetjük meg egyértelműen a kén beépülését.
HNO_3			 Összetétel változása HNO_3	Itt is elveszti a felület a abszorpciós képességét a salétromsav hatására. A nitrogén itt sem épül be a felületbe, inkább kék réz(II)-nitrát kristályok figyelhetők meg.

FEMTOSZEKUNDUMOS LÉZERES FÉMFEKETÍTÉS ÉS A KEZELT FELÜLETEK KARAKTERIZÁLÁSA

11. táblázat A duralumínium savakkal szembeni ellenállása.

DAlu	0-1pH	2-3pH	összetétel változása	Észrevétel
HCl			 Összetétel változása HCl	Csak a nagyon savas pH-n történik változás, de nem figyelhető meg lényegi klór beépülés.
H ₂ SO ₄ 4			 Összetétel változása H₂SO₄	Itt is csak alacsony pH-történt ennyi idő alatt változás, de nem figyelhető meg a kén beépülése.
HNO ₃			 Összetétel változása HNO₃	Nagyon minimális nitrogént észleltünk az EDX-es mérés során, de ez nem befolyásolta a reflexiót.

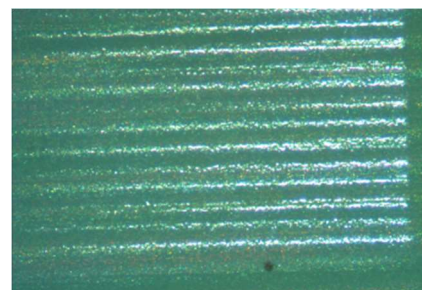
Mechanikai ellenállás

Scratch

Ezzel a vizsgálattal az a célom, hogy megbecsüljem, hogy mekkora nyomás hatására válik le a kialakított felületi réteg a tömbanyagról.

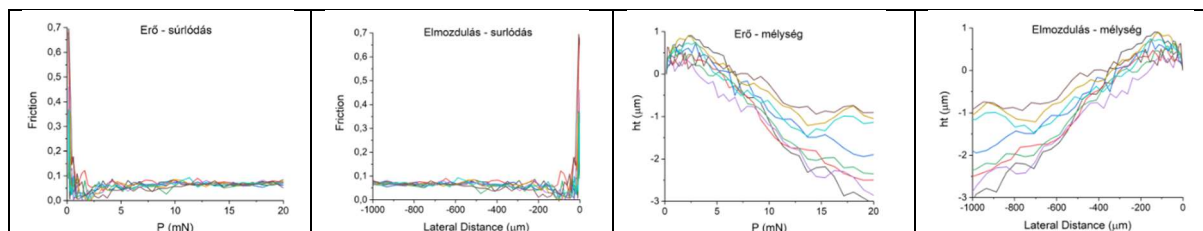
- Réz karcolás**

A módszer nem bonyolult, egy gömbbitűt, melynek sugara $r = 200 \mu\text{m}$, nyomunk egyenletesen növekvő függőleges erővel a felületbe, miközben egyirányba megtesz $1000 \mu\text{m}$ -t és mérjük a súrlódás változását, illetve hogy a tű milyen mélységben van éppen.



9. ábra A réz karcolása

12. táblázat A réz karcolásakor készült mérési eredmények



A grafikonokról leolvasható, hogy 5mN-ig ($250 \mu\text{m}$ -ig) még biztosan nem szakítja át a felületet (követi annak domborzatát), míg 8mN-tól ($400 \mu\text{m}$ -tól) már biztosan átszakítja. Megmértem, hogy a karcolásom szélessége $10 \mu\text{m}$, így azt feltételeztem, hogy a tű és a felület egy $0,01\text{mm}$ átmérőjű körön érintkeztek. Így meg tudom becsülni alulról, hogy mekkora palástnyomást bír ki: 64 Mpa.

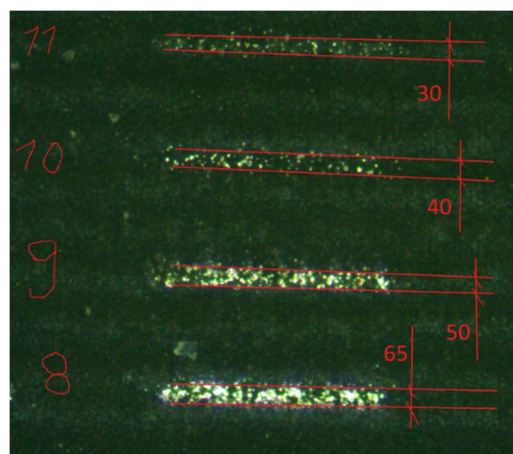
- Dúralumínium koptatás**

Az a módszer nem vezetett eredményre, amit a réznél alkalmaztunk. Ezért itt ugyanazzal a gömbbitűvel állandó függőleges irányú erővel karcoljuk a felületet sokszor egymás után, és figyeljük, hogy milyen változások jelentkeznek a súrlódásban, a felület domborzatában (milyen mélyre megy le a tű a rétegben) és a haladás irányában, az erőben.

Négy mérést végeztünk, azonos hosszúságú szakaszokon, egymással párhuzamosan. Adott erővel nyomtuk a tűt folyamatosan és húztuk, koptattuk a felületet oda-vissza. Lépésenként mindig feleztük az erőt, és dupláztuk a karcolások számát.

FEMTOSZEKUNDUMOS LÉZERES FÉMFEKETÍTÉS ÉS A KEZELT FELÜLETEK KARAKTERIZÁLÁSA

- 8: nyomóerő 400mN x 20 koptatás
 - nyomszélesség: 65 μm
- 9: nyomóerő 200mN x 40 koptatás
 - nyomszélesség: 50 μm
- 10: nyomóerő 100mN x 80 koptatás
 - nyomszélesség: 40 μm
- 11: nyomóerő 50mN x 80 koptatás
 - nyomszélesség: 30 μm



10. ábra A duralumínium koptatása

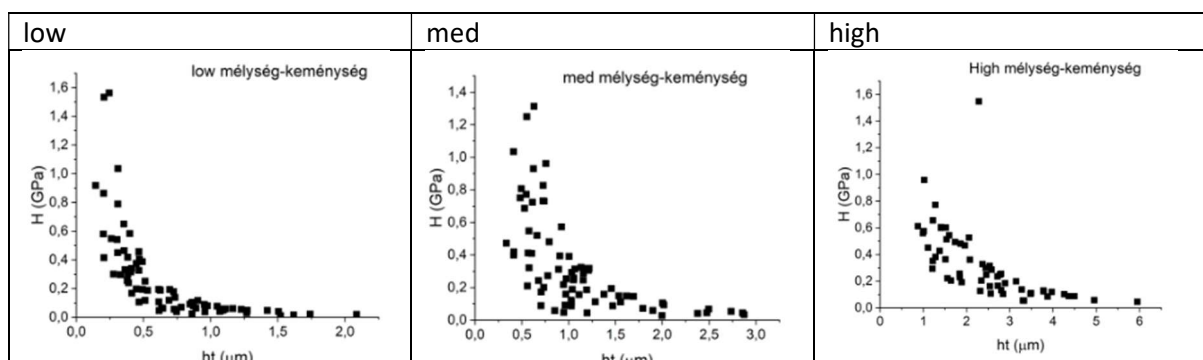
Indentálás

Ennél a mérésnél a keménységet és a Young-modulust határozzuk meg. A módszer a következő: egy Berkovich tűt nyomunk különböző mélységekben a felületbe és határozzuk meg az adott réteg keménységét.

- **Duralumínium**
 - Keménység

Az alumínium Vickers-keménysége: 0,167 GPa

13. táblázat A duralumínium felületi rétegének keménysége a behatolási mélység függvényében

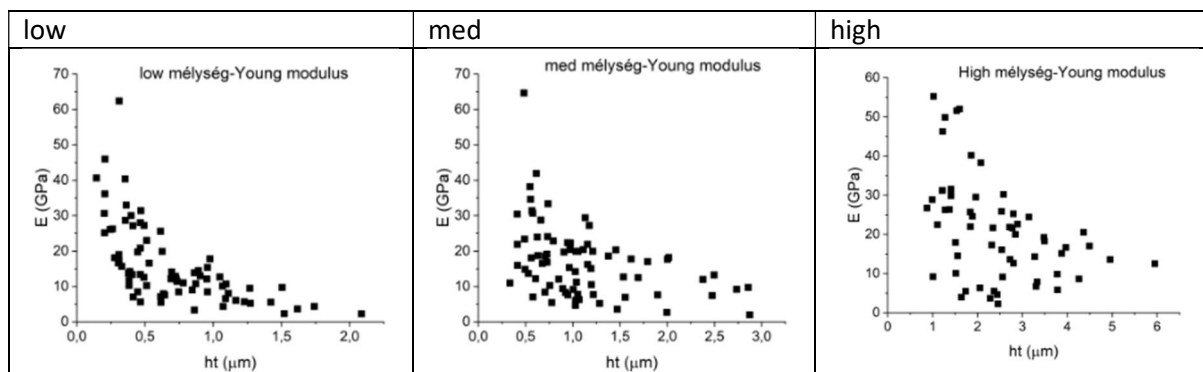


Az ábrákról leolvashatjuk, hogy kialakult felületünk keményebb, mint a tömbi alumínium. A mérés nagy szórása abból adódik, hogy a felületünk nem sima és a tű hegye kisebb, mint a felület mikroszerkezetében a völgyek mérete, így nem mindegy, hogy a tű éppen egy dombot ér el vagy egy völgyet. Megállapíthatjuk, hogy a rétegünk keménysége körülbelül 0,3 GPa körül van 0,5-2,5 μm -es mélységben.

- Young modulus:
 - Az alumínium Young modulusa: 70 GPa

FEMTOSZEKUNDUMOS LÉZERES FÉMFEKETÍTÉS ÉS A KEZELT FELÜLETEK KARAKTERIZÁLÁSA

14. táblázat A duralumínium felületi rétegének Young modulusa a behatolási mélység függvényében.



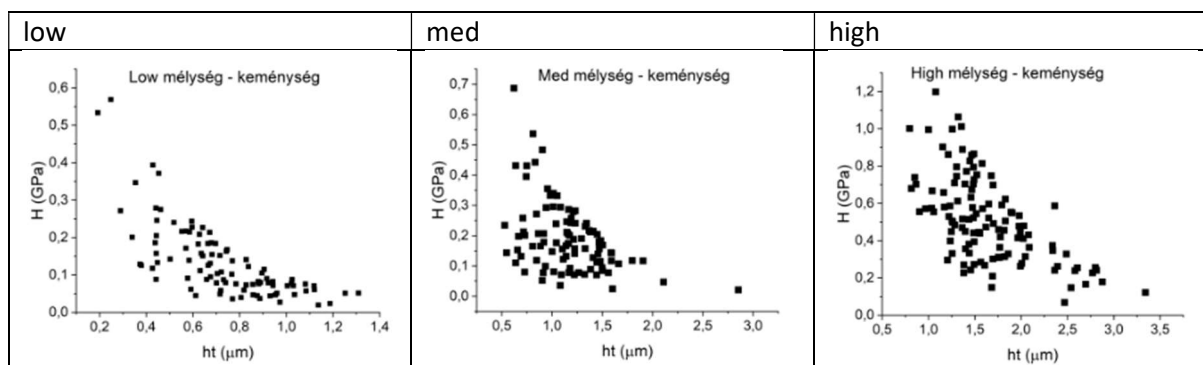
Itt is az előbb említett okból nagy a mérés szórása. Ami biztosan leolvasható, hogy a felület rugalmassági modulusa kisebb, mint az alumíniumé.

- Réz

- Keménység:

- A réz Vickers-keménysége: 0,369GPa

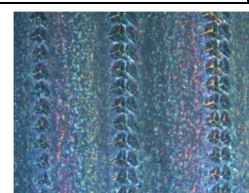
15. táblázat A réz felületi rétegének keménysége a behatolási mélység függvényében.



Itt azt figyeltük meg, hogy a felsőbb rétegek puhábbak, és ezek mérésénél jelentős a szórás. A mélyebb rétegben (1,5-1,75 μm) a keménység nő és 0,5-0,7GPa értéket vesz fel.

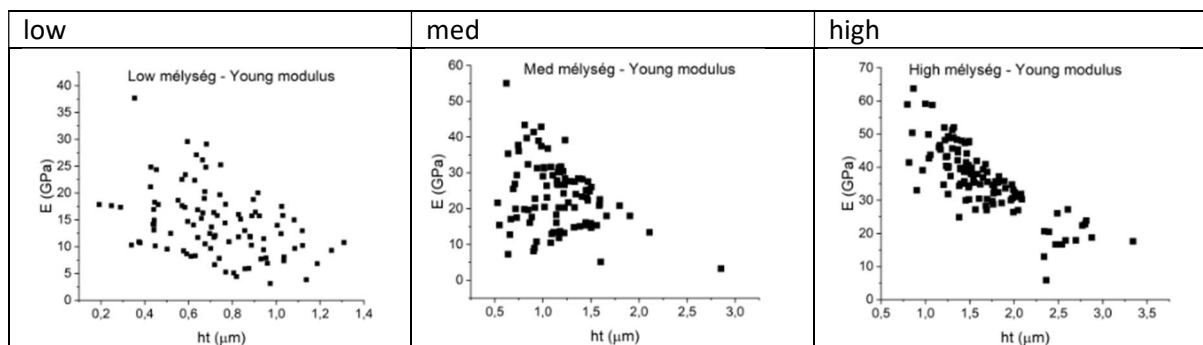
- Young modulus

- A réz Young modulusa: 130GPa



11. ábra A réz indentálásának nyomai.

16. táblázat A réz felületi rétegének Young modulusa a behatolási mélység függvényében



FEMTOSZEKUNDUMOS LÉZERES FÉMFEKETÍTÉS ÉS A KEZELT FELÜLETEK KARAKTERIZÁLÁSA

Itt is megfigyelhető, hogy csökken a rugalmassági modulus. Az előbb is említett 1,5-1,75 μm mélységben megállapítást tehetünk arról, hogy a Young modulus 35GPa körüli értéket vesz fel.

Hőhatással szembeni ellenállás

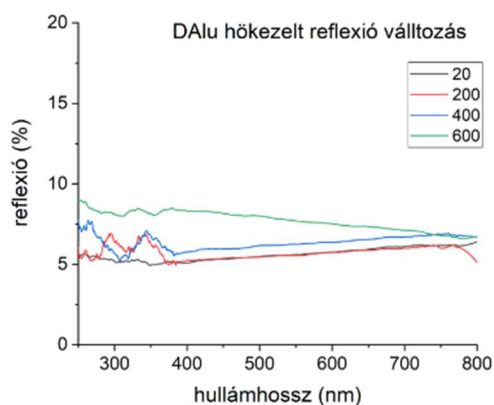
Ebben a kísérletsorozatban arra vagyunk kíváncsiak, hogy a kialakult felületeink hogyan viselkednek $T = [200, 400, 600]^{\circ}\text{C}$ hőterhelés hatására.

A következő táblázatban összefoglaltam a hőterhelés után a lézeres kezelés helyeinek mikroszkopikus képeit.

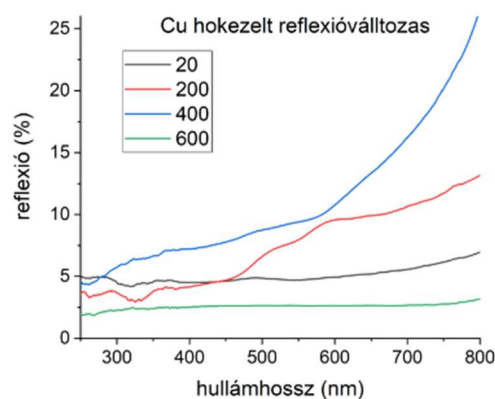
17. táblázat A réznél és a duralumíniumnál mintáknál hőterhelés hatására bekövetkező változások.

T °C	20	200	400	600	
Cu					
DAlu					

A fenti táblázatban láthatjuk, hogy a kezelés hatására a duralumínium esetében nem történik sem makro- sem mikroszkopikus változás egyik vizsgált hőmérsékleten sem. Ellenben réz esetében már 200°C -nál a felületünk elveszti az antireflexiós képességét. 400°C -on már a felületen kialakult mikroszerkezet is megszűnik. Megfigyeltem, hogy ezen a 400°C -on újabb fekete foltok kezdenek kialakulni (ez a réz levegőn való oxidációjából adódhat, magasabb hőmérsékleten felgyorsul). 600°C -on ezek a fekete foltok összeállnak és egy egységes réteget hoznak létre a rézlemezen, és a legkisebb erőhatásra ennek a rétegnek egy része le is pattant a tömbanyagról.



12. ábra A duralumínium kezelt felületeinek reflexiója különböző hőterhelések után.



13. ábra A réz kezelt felületeinek reflexiója különböző hőterhelések után.

Eredmények összegzése

Mind a rézen, mind a duralumíniumon sikerült a femtoszekundumos lézerfény segítségével alacsony reflexiójú felületet létrehozni, és megtaláltuk az optimális beállításokat: réznél a $F=398 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$ $d_z=80 \mu\text{m}$, duralumíniumnál a $F=398 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$ $d_z=200 \mu\text{m}$ (mi a további vizsgálatokat $d_z=80 \mu\text{m}$ -es beállítással készített felülettel végeztük). Megállapítottuk, hogy a abszorbens felület kialakulása közben a levegőből minden esetben épül be oxigén, melynek mértéke attól függ, hogy egy adott felület mennyi ideig volt besugározva.

Megfigyeltem, hogy a besugárzáskor a rézen széles mérettartományban nanogömbökből álló szigetek periodikusan ismétlődnek, ellenben a duralumíniumon apró szigetek habos, szálas struktúrájú felszínnel fogják biztosítani az alacsony fényreflexiót. Ezek mellett a kialakult felületeknek megvizsgáltuk a keresztmetszetét a FIB rendszer segítségével, és megállapítottuk, hogy a réznél egy 3-3,5 μm vastagságú réteg jön létre, elleneben a duralumíniumon kialakult réteg 20 μm -nél vastagabb. Ezen belül a réznél kialakuló mikrodombot tömörek, az duralumíniumnál pedig üregesek lesznek, ami tovább növelheti az abszorpciót.

Azt figyeltük meg, hogy a kezelt duralumínium tökéletesen nedvesítővé vált, míg a réz felülete hidrofób tulajdonságú lett.

Egyértelműen megállapítottam, hogy a kezelt duralumínium sokkal ellenállóbb a savakkal szemben, mint a besugárzott réz. Sőt 2-3pH környékén egyik sav esetében sem tapasztaltam változást.

A mechanikai vizsgálatokból kiderült, hogy mind a réznél és mind a duralumíniumnál a kialakuló réteg keményebb lesz a tömbanyagnál, és a rugalmassági modulusuk csökken. A rezen kialakult felület vastagságára ezekből a mérésekből is következtettünk és ugyan azt kaptuk mit a FIB ill. a SEM rendszerekkel láttunk.

A hőterheléssel szemben is az duralumíniumon kialakult felület volt ellenálló, a réz esetében teljesen megszűnt a lézer által előállított antireflexiós felület.

Köszönetnyilvánítása

- ELI-ALPS
 - A felületek besugárzásában segített Dr. Bohus János, az elektronmikroszkópos képek készítésében, és az EDX-es mérések elvégzésében Dr. Budai Judit és Kopniczky Judit
- SZTE-TTIK kémia intézet
 - A kezelt felületek savazásában segített Dr. Jakusch Tamás
 - És itt történt a nedvesítési szög mérése is
- Semilab
 - A mechanikai hatásokkal szembeni ellenállás vizsgálatában segített Gulyás Gábor
- A réz mintákkal kapcsolatos kísérletek finanszírozásához hozzájárult a TKP2021-NVA-19 pályázat.

Hivatkozások

1. Abdul Salam Mahmood, Krishnan Venkatakrishnan, Bo Tan; Mahmood et al. Nanoscale Research Letters 2013, 8:477 <http://www.nanoscalereslett.com/content/8/1/477>
2. A. Slistan-Grijalva et al. / Physica E 27 (2005) 104–112
3. Béla Hopp, Tomi Smausz, Tamás Csizmadia, Csaba Vass, Csaba Tápai, Bálint Kiss, Martin Ehrhardt, Pierre Lorenz, Klaus Zimmer; Appl Phys A (2013) 113:291–296
4. Béla Hopp, Tomi Smausz, Márton Lentner, Judit Kopniczky, Csaba Tápai, Tamás Gera, Tamás Csizmadia, Martin Ehrhardt, Pierre Lorenz, Klaus Zimmer; Appl. Phys. A (2017) 123:598
5. S. Preuss, A. Demchuk, M. Stuke, Appl. Phys. A 61, 33 (1995)
6. C. Momma, S. Nolte, B.N. Chichkov, F.V. Alvensleben, A. Tünnermann, Appl. Surf. Sci. 109–110, 15 (1997)
7. J. Békési, J.-H. Klein-Wiele, P. Simon, Appl. Phys. A 76, 355 (2003)
8. S.V. Starikov, V.V. Pisarev, J. Appl. Phys. 117(13), 135901 (2015)
9. R.A. Nome, J.M. Guffey, F.N. Scherer, K.S. Gray, J. Phys. Chem. A 113(16), 4408–4415 (2009)
10. I.H.H. Zabel, D. Stroud, Phys. Rev. B 46(13), 8132–8138 (1992)
11. T. Csizmadia, M. Erdélyi, T. Smausz, T. Novák, B. Hopp, JLMN J. Laser Micro/Nanoeng. 10(2), 210–215 (2015)

12. G. Mie, Ann. Phys. 25 (1908) 377.
13. P. Mulvaney, Langmuir 12 (1996) 788.