

25.

**POLIMERBE ÁGYAZOTT PLAZMONIKUS NANORÉSZECSEKÉK HATÁSA A
FEMTOSZEKUNDUMOS LÉZERIMPULZUS ÁLTAL KIVÁLTOTT
KRÁTERKÉPZŐDÉSRE**

Nagyné Szokol Ágnes^{1,2}, Holomb Roman¹, Kámán Judit¹, Rigó István¹, Aladi Márk¹, Kedves Miklós¹, Ráczkevi Béla¹, Rácz Péter¹, Archana Kumari¹, Bonyár Attila³, Borók Alexandra³, Szalóki Melinda⁴, Biró Tamás Sándor^{1,5}, Kroó Norbert^{1,6}, Veres Miklós¹

¹*HUN-REN Wigner Fizikai Kutatóközpont, Budapest*

²*Pécsi Tudományegyetem, Pécs*

³*Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Villamosmérnöki és Informatikai Kar, Elektronikai Technológia Tanszék, Budapest*

⁴*Debreceni Egyetem, Bioanyagtan és Fogpótlástani Tanszék, Fogorvostudományi Kar, Debrecen*

⁵*Complexity Science Hub, Vienna, Ausztria*

⁶*Magyar Tudományos Akadémia, Budapest*

A polimerek és az ultragyors lézerfény kölcsönhatása széles körben tanulmányozott a tudomány és a technológia világában, hiszen az alkalmazott fény és a felhasznált polimer tulajdonságainak tudatos megválasztásával és változtatásával kontrollálható az anyag optikai, termikus, elektromos, morfológiai és egyéb jellemzőinek alakulása. Így mára a lézerfényrel manipulált polimerek alkalmazása igen sokszínű, úgymint a felületi és polimer kristályon belüli struktúrák irányított kialakítása [1, 2], ultragyors lézeres mikromegmunkálások [3], továbbá repüléstechnikai [4], mikroelektronikai és orvostechikai fölhasználások. Ezek során a műanyagok céltárgyként, vagy egyszerre hordozó közegként és üzemanyagként is szolgálhatnak [5]. A megfelelő hullámhosszú fény elektromágneses tere és az arany nanorészecskék között rezonáns kölcsönhatás alakul ki, azaz létrejön az arany szabad elektronjainak kollektív oszcillációja, amely felerősítheti a jól ismert Raman-szórás (SERS) [6], fluoerszcenciát (SEF) [7] vagy infravörös abszorpciót (SEIRA) [8]. Ezt a hatást nevezzük plazmonikus erősítésnek. A plazmonikus erősítés akár 3-4 nagyságrendű térerősítést [9] is biztosíthat a nanorészecskék közelében [10]. Az így kialakuló ultraerős lézertér a megfelelő közelségben lévő protonokat olyan mértékben is gyorsíthatja, amely már elegendő lehet a magfúzió elindításához [11]. Ha a plazmonikus nanorészecskét polimerbe ágyazva a megfelelő rezonáns femtoszekundumos lézerimpulzussal világítjuk meg – így biztosítva a plazmonikus erősítést, – akkor a lézer-anyag kölcsönhatásnak makroszkópiusan is meg kell nyilvánulnia. Például összehasonlítva egy arany nanorudakat tartalmazó, illetve nem tartalmazó mintán végzett belövés során ablálódó plazmát, valamint a kialakuló két krátert, különbségeknek kell jelentkezniük. A jelen munka célja annak vizsgálata, hogy milyen hatással vannak a polimerbe ágyazott plazmonikus arany nanorudak a különböző energiájú, illetve intenzitású lézerimpulzus által kialakuló kráterek morfológiájára.

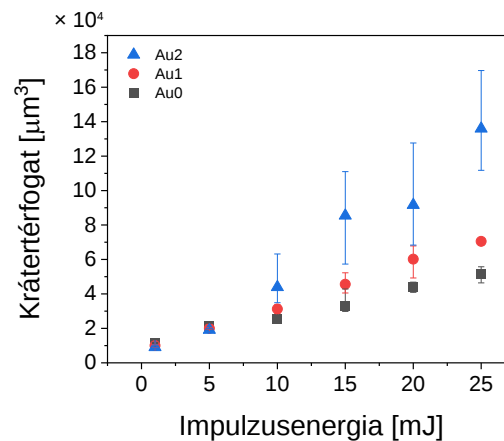
A kísérletekben felhasznált három minta mindegyike azonos fotopolimer mátrixon alapult [12]. Két minta tartalmazott arany nanorudat – az Au1 jelű 0,06184 m/m%-ban, az Au2 jelű minta pedig ennek kétszeresét, azaz 0,1236 m/m%-ban –, míg az Au0 jelet kapó harmadik minta referencia mintaként szolgált, és így nem tartalmazott nanorudakat. Az arany nanorudak paramétereit (25 nm x 85 nm) úgy választották meg, hogy plazmonikus abszorpciójuk rezonanciában legyen a későbbiekben alkalmazott femtoszekundumos lézer (795 nm) hullámhosszával [11, 13, 14]. A polimer mátrix előállításához uretán-dimetakrilátot (UDMA) és trietilén-glikol-dimetakrilátot (TEGDMA) keverték 3:1 tömegarányban. A plazmonikus nanorészecskéket hozzáadva homogén elegyet képeztek, majd ezt követte a fotopolimerizáció hagyományos fogászati UV-lámpával.

A polimer célminták lézeres besugárzására 10^{-6} Pa nagyságrendű vákuumban került sor. A 795 nm középhullámhosszú és 42 fs impulzushosszú lézerimpulzusokat egy Coherent Hidra lézerrendszer biztosította. Az első kísérletnél a belövések mind a három mintán hat különböző impulzusenergiával történtek (1 mJ, 5 mJ, 10 mJ, 15 mJ, 20 mJ és 25 mJ). A lézerimpulzus közel merőlegesen érte a

minta felszínét. Mindegyik energia mellett az 1 impulzusból álló belövés ötször került megismétlésre. A második kísérlet alkalmával az Au2 jelű és a referenciaminta két különböző energiájú (10 mJ és 25 mJ / az Au0 esetén 27,7 mJ) lézerimpulzus lett alkalmazva. A beeső lézernyaláb 45° -os szögben érte el a céltárgy felületét. Az intenzitás változtatása a mintatartó lézernyaláb mentén történő mozgatásával lett elérve. Minden kráter ezúttal is egyetlen lézerimpulzussal lett létrehozva.

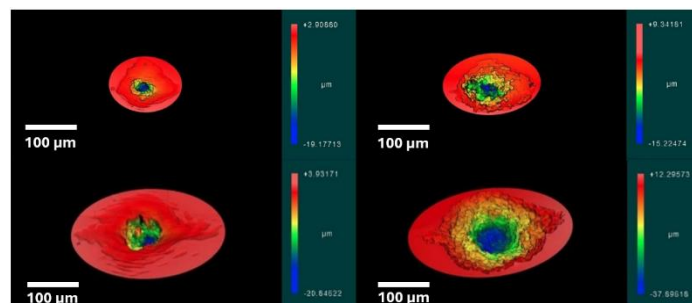
A polimer mintákban kialakult kráterek morfológiai vizsgálatait egy fehér fényű interferométerrel (Zygo NewView 7100) végeztem. A berendezés 0,1 nm-es függőleges és 0,52 μm -es vízszintes felbontást biztosít. A mérésekhez egy 0,19 mm $\times$ 0,14 mm látómezejű, 50 $\times$ -es nagyítású Mirau objektívet használtam. A teljes kráterterület feltérképezéséhez ún. „stitching” technikát alkalmaztam. A rögzített felszínek méreteit és egyéb jellemzőit a Zygo készülék beépített szoftverfunkcióival határoztam meg [15].

Az 1. kísérlet eredményei azt mutatják, hogy az impulzusenergia növelésével minden minta esetében növekszik a kráter térfogata (1. ábra). 10 mJ alatti impulzusenergiáknál a krátertérfogatok jellemzően nem különböznek, de 10 mJ-tól kezdve az aranyat tartalmazó mintákban keletkezett kráterek térfogata nagyobb, mint az aranyat nem tartalmazó mintában. Az Au2-es mintában keletkezett kráterek térfogata lényegesen nagyobb, mint az Au1-es mintában keletkezetteké.



1. ábra: Krátertérfogat az impulzusenergia függvényében.

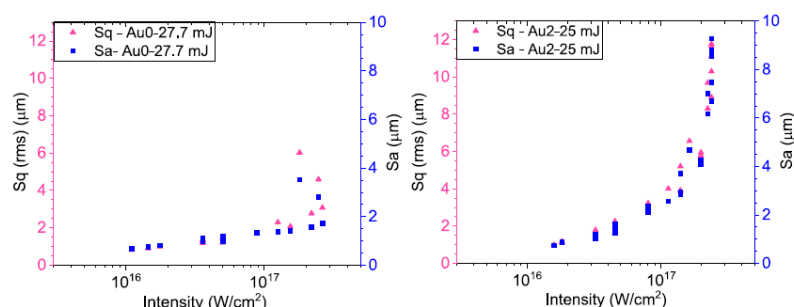
A második kísérlet során az intenzitásfüggést vizsgálva azt tapasztaltam, hogy a keletkező kráter átmérője a fókuszhoz közeledve lecsökken, majd a másik irányba távolodva újra megnő mindegyik mintánál és vizsgált energiánál. Fókuszpozícióban az energia növelésével, illetve az arany nanorudak adalékolásával nőtt a kráter átmérője és mélysége.



2. ábra: Kráterek, ha belövéskor a minta felszíne a fókuszszikkal egybeesett. Bal oldalon aranyat nem tartalmazó mintában 10 mJ (fent) és 27,7 mJ (lent), jobb oldalon arany nanorudakat tartalmazó mintában 10 mJ (fent) és 25 mJ (lent) impulzusenergia mellett.

Megállapítható, hogy amíg az Au0 mintánál simának tekinthető enyhe bemélyedés övezi a kráter központi, éles peremmel beszakadó részét, addig az Au2-es mintákban keletkezett kráterek teljes felszíne sokkal struktúráltabb, már kis energiánál összeolvadó mikrokráterek jellemzik, az Au0-nál

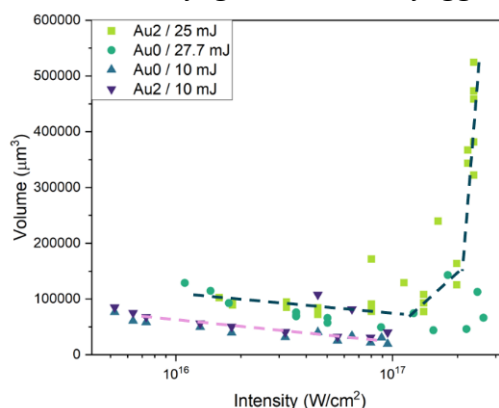
tapasztalt központi kráter éles pereme szét roncsolódott. A nagyobb energiájú lézerimpulzusok intenzitását növelve az Au2-es minta kráterein mért érdességi paraméterek értékei megduplázódnak az Au0-ás mintához viszonyítva (3. ábra).



3. ábra: Érdességi paraméterek az Au0 (balra) és Au2 (jobbra) minták kráterein. [16]

Az arany nanorészecskék erőteljes hatását tükrözi a krátertérfogatok összehasonlítása (4. ábra). Míg a térfogatértékek $1,5 \times 10^{17} \text{ W/cm}^2$ -ig enyhén csökkennek mindkét mintánál, addig afölött 1,7-szeres intenzitásnövekedés mellett a krátertérfogat 6,8-szorosára nő az arany nanorudak jelenlétében.

4. ábra: Krátertérfogatok intenzitásfüggése.



Felhasznált irodalom

- [1] E. Rebollar, M. Castillejo and T. A. Ezquerro, European Polymer Journal, vol. 73, pp. 162-174, 2015.
- [2] G.-L. Roth, S. Kefer, S. Hessler, C. Esen, R. Hellmann, Laser & Photonics Reviews 2021, 15, 2100215.
- [3] I. Antanavičiūtė, L. Šimatonis, O. Ulčinas, A. Gadeikytė, B. Abakevičienė, S. Tamulevičius, V. Mikalayeva, V.A. Skeberdis, E. Stankevičius and T. Tamulevičius, J Tissue Eng Regen Med., vol. 12, no. 2, pp. e760-e773, 2018.
- [4] M. Lu, M. Zhang, K. Zhang, Q. Meng and X. Zhang, Materials (Basel), vol. 15, no. 19, pp. 6771, 29 Sep. 2022.
- [5] N. Kroó, M. Aladi, M. Kedves, B. Ráczkevi, A. Kumari, P. Rácz, M. Veres, G. Galbács, L. P. Csernai and T. S. Biró, Sci Rep, vol. 14, pp. 18288, 2024.
- [6] L. Mikac, I. Rigó, M. Škrabić, M. Ivanda and M. Veres, Molecules, vol. 27, no. 18, pp. 5767, 6 Sep 2022.
- [7] A. Sultangaziyev and R. Bukasov, Sensing and Bio-Sensing Research, vol. 30, pp. 100382, 2020.
- [8] J. Kozuch, K. Ataka and J. Heberle, Nat Rev Methods Primers, vol. 3, p. 70 (2023).
- [9] P. L. Stiles, J. A. Dieringer, N. C. Shah and R. P. Van Duyne, Annu. Rev. Anal. Chem., vol. 1, no. 1, pp. 601–626, Jul. 2008.
- [10] M.P. Mcoyi, K.T. Mpofo, M. Sekhwama, P. and Mthunzi-Kufa, Plasmonics, 2024.

- [11] I. Papp, L. Bravina, M. Csete, A. Kumari, I. N. Mishustin, A. Motornenko, P. Rácz, L. M. Satarov, H. Stöcker, D. D. Strottman, A. Szenes, D. Vass, Á. N. Szokol, J. Kámán, A. Bonyár, T. S. Bíró, L. P. Csernai and N. Kroó, *Frontiers in Physics*, vol. 11, 2023.
- [12] A. Bonyár, M. Szalóki, A. Borók, I. Rigó, J. Kámán, S. Zangana, M. Veres, P. Rácz, M. Aladi, M. Kedves, Á. Szokol, P. Petrik, Z. Fogarassy, K. Molnár, M. Csete, A. Szenes, E. Tóth, D. Vas, I. Papp, G. Galbács, L. P. Csernai, T. S. Bíró and N. Kroó, *International Journal of Molecular Sciences* 23: 21 Paper: 13575, 16 p. (2022).
- [13] M. Csete, A. Szenes, E. Tóth, D. Vass, O. Fekete, B. Bánhelyi, I. Papp, T. Bíró, L. P. Csernai and N. Kroó, *Plasmonics*, vol. 17, pp. 775–787, 2022.
- [14] L. P. Csernai, M. Csete, I. N. Mishustin, A. Motornenko, I. Papp, L. M. Satarov, H. Stöcker and N. Kroó, *Physics of Wave Phenomena* vol. 28, no. 3, pp. 187-199, 2020.
- [15] Á. N. Szokol, talk at 11th Int. Conf. on New Frontiers in Physics 2022, Kolymbari, Crete, Greece, 7th Sept. 2022.
- [16] Á. N. Szokol, J. Kámán, R. Holomb, I. Rigó, M. Aladi, M. Kedves, B. Ráczkevi, P. Rácz, A. Bonyár, A. Borók, S. Zangana, M. Szalóki, I. Papp, G. Galbács, T. S. Bíró, L. P. Csernai, N. Kroó and M. Veres, *Eur. Phys. J. Spec. Top.* (2025)

Köszönetnyilvánítás

Ez a kutatás a Magyar Kutatási Hálózat Lézerfúziós Kutatólaboratóriumának támogatásával valósult meg az NKFIH-874-2/2020, NKFIH-468-3/2021, valamint a 2022-2.1.1-NL-2022-00002 számú projektek keretében. A munkálatokat a HUN-REN Wigner Fizikai Kutatóközpontban végeztük. Köszönetünket fejezzük ki a NAPLIFE projekt valamennyi kutatójának értékes hozzájárulásáért, különösen Galbács G., Palásti D., Béltéki Á., Csete M., Vass D., Szenes A. és Tóth E. (Szegedi Tudományegyetem), továbbá Csernai L., Papp I., Abdulameer N. J., Inger Á., Zangana S. és Zhukovsky K. felé.