

Lézertükrök és plazmonikus nanostruktúrák
ultragyors roncsolási folyamatai

DOKTORI DISSZERTÁCIÓ TÉZISFÜZET

NAGY BENEDEK

Témavezető: DOMBI PÉTER
Wigner Fizikai Kutatóközpont

2021

Pécsi Tudományegyetem, Fizika Doktori Iskola
Lézerfizika, nemlineáris optika és spektroszkópia program



1. Bevezetés és célkitűzés

A világ élvonalába tartozó nagy intenzitású lézerrendszerek esetében a különböző optikai elemek roncsolási küszöbe egy kritikus paraméter. Ha egy lézererősítő láncban egy vagy több elem miatt kiesik, az jelentős veszteséget jelent nem csak a lézernyaláb teljesítményében és minőségében, hanem időben és anyagiakban is. A használható intenzitás végessége miatt az erősítőrendszerekben a nyalábok kitágítása szükséges, ami méteres nagyságrendű átmérővel rendelkező optikai elemeket tesz szükségessé. Ezeket az elemeket a megfelelő minőségben gyártani nehéz és drága feladat, ami egy ilyen nagy lézerrendszer tervezésekor jelentős költséggel bír. Mindezek miatt fontos ismerni a használt optikai elemek roncsolási küszöbét és elengedhetetlenné vált femtoszekundumos roncsolási küszöb mérések szisztematikus elvégzése, mely hozzájárul az intenzitásállóbb tükrök és más optikai elemek tervezéséhez.

Ezzel párhuzamosan akkor is nem várt problémába ütközünk, ha a lézer-anyag kölcsönhatási kísérleteink során használt, nagy gondossággal készített nanostrukturált minták nem bírják el a rájuk rótt intenzitásterhelést. A mai fény-anyag kölcsönhatások vizsgálatát célzó kísérletek nagy százaléka használnak valamilyen nanotechnológiai eljárással készült, rendkívül sérülékeny mintát, melynek előállítása nem pusztán időt és anyagi ráfordítást, hanem komoly szakértelmet is igényel. Emiatt különösen fontos, hogy tisztában legyünk a mintáink használatának felső korlátjaival, ne tegyük tönkre azokat idő előtt a kísérletek során. Ezek a kérdések különösen is fontosnak

bizonyultak nanoplazmonikus minták használata során, ahol a kialakuló közeltér a megvilágító lézerimpulzus elektromos terének akár százszorosa is lehet, és így igen könnyen optikai roncsolás indulhat be.

1.1. Lézertükrök roncsolási küszöbe

Fizikai roncsolás a nagy (>3 eV) tiltott sávú anyagok esetén és a pikoszekundumos impulzushossz tartományban az atomi rétegek ablációja, hagyományos olvadás, forrás, szín elváltozások és rácshibák formájában jelenik meg [1]. A femtoszekundumos tartományban Coulomb taszítás lép fel a különböző ionizációs folyamatok miatt, valamint plazma keletkezhet, és termoelasztikus törés is létrejöhet [2].

Egy esemény akkor nevezhető optikai roncsolásnak, ha nem visszafordítható változás jön létre. Ez a gyakorlatban azt jelenti, hogy modern, nagy felbontású képalkotó rendszerrel vagy egyéb megfelelő módon látható változás keletkezik az anyag felületén [1]. A roncsolási küszöb az a maximális teljesítménysűrűség, ami még nem okoz roncsolást a felszínen. Az ablációs paraméter egy kvantitatíven is mérhető paramétere a roncsolt felületnek, mint például az ablált kráter mélysége vagy átmérője. Az ablációs küszöb az a maximum teljesítménysűrűség, ami még nem okoz ablációt [1]. A roncsolási küszöb alatt úgynevezett inkubáció figyelhető meg, ami még visszafordítható és nem követi abláció [3].

Az elmúlt években jelentős előrelépés történt MHz-es ismétlési frekvenciájú, nagyteljesítményű femtoszekundumos lézerek fejlesztése terén. Többek között megjelentek például

a passzív módon módusszinkronizált itterbium vékony-réteg lézerek melyek aránylag magas impulzusenergiával rendelkeznek [4–6], valamint femtoszekundumos, optikai szállal ellátott erősítő rendszerek [7]. Saját eredményeim publikálásáig kevés megbízható adat állt rendelkezésre MHz-es ismétlési frekvencián mért roncsolási küszöbről. Nagyon erősen fókuszált nyalábbal mérték meg 100 MHz-en nagy reflexiójú tükrös roncsolási küszöbét [8], illetve egy ún. round-robin mérésről áll még rendelkezésre eredmény, azonban a sok különböző helyen végzett mérések között nagyon sok lényeges paraméterben különbség volt [9]. Angelov és munkatársai végeztek pikoszekundumos impulzusokkal kHz és MHz ismétlési frekvenciákon összehasonlító méréseket, azonban ismeretlen impulzusszámmal. Ők egy kétszeres faktor körüli különbséget mutattak ki a vizsgált anyag tiltott sávjának függvényében [10,11]. Az ismeretlen impulzusszám miatt azonban nem tekinthető a mérés precíz összehasonlításnak a két, nagyságrendileg eltérő ismétlési frekvencia által okozott roncsolási küszöbre nézve, mivel bizonyos impulzusszám alatt a roncsolási küszöb még erősen változik [12,13].

A fenti megfontolásoknak megfelelően kiemelten fontossá vált az általam célul kitűzött olyan mérések elvégzése melyek megfelelnek a következő három feltételnek: (i) femtoszekundumos roncsolási küszöböt vizsgál, (ii) kHz és MHz ismétlési frekvencián érkező impulzusvonalakat használ és (iii) minden más egyéb lényeges impulzus- és nyalábparamétert ellenőrzött módon azonos értéken tart mind a MHz-es mind a kHz-es esetben.

A fenti megfontolások alapján a disszertációban bemutatom azokat az eredményeimet, melyeket lézertükrök roncsolási küszöbének vizsgálata során értem el, először adva egzakt összehasonlítást kHz és MHz ismétlési frekvencián mért roncsolási küszöbre egy általam kidolgozott, számos előnnyel bíró eljárást használva. Mindezt egy általam kifejlesztett új mérési eljárással tettem meg, mely szintén bemutatásra kerül a disszertációban.

1.2. Plazmonikus nanorészecskék roncsolása

Fém nanorészecskék sok ultragyors plazmonikus folyamatban központi szerepet játszanak. A nemlineáris effektusok keltéséhez tipikusan femtoszekundumos lézerek által szolgáltatott nagy lézerintenzitás szükséges. Megfelelően tervezett nanorendszerrel nagy térnövekmény érhető el felületi plazmonok gerjesztésével. Erre a célra mind a lokalizált és haladó (propagáló) felületi plazmonok megfelelőek [14, 15]. A felületi plazmonok (pontos elnevezéssel felületi plazmon polaritonok - FPP, illetve lokalizált felületi plazmonok - LFP) olyan fémdielektrikum vagy fém-vákuum határfelületen létrejövő gerjesztések, mely valamilyen külső gerjesztő tér hatására keletkező periodikus töltésátrendeződés, töltéssűrűség oszcilláció hatására jönnek létre. Ez akkor történhet meg, amikor a külső tér egy olyan elektromágneses hullám, amelyre a nanorendszerben végbemenő töltéssűrűség-oszcilláció rezonánsan történik [16].

Számos alkalmazás esetében a térnövekmény és a femtoszekundumos impulzusok együttese által már kis megvilágító

intenzitásnál is kialakuló extrém nagy lokális elektromos tér a nanorészecskék gyors degradálódását okozhatja. Ezért ahhoz, hogy a plazmonikus nemlineáris effektusokat a maximális módon fel tudjuk erősíteni (pl. harmonikus jel, fotoelektron áram, stb... maximalizálása), a nanorészecskék lézer-indukált roncsolási mechanizmusainak a megértése szükséges. Szükséges ismernünk például a litográfiával készült felületi nanorészecskék roncsolási küszöbét. A roncsolási küszöb figyelembevételével elvégzett mérések megnövelik a minták élettartamát és fenntartják azok stabilitását a kísérletek során.

A tükrökön elvégzett tipikus roncsolási küszöb mérésekkel ellentétben [T1-T4] a plazmonikus roncsolás valós idejű megfigyelését hátráltatja az a tény, hogy a nanostruktúrák túl kicsik optikai módszerekkel történő közvetlen megfigyeléshez (mint pl. optikai mikroszkópia) és ezen felül sok alkalmazás vákuum környezetet igényel ami még tovább nehezíti a minták állapotának valós idejű monitorozását. A plazmonikus roncsolás problémájának jelentősége ellenére csak néhány szisztematikus tanulmány létezik nanorészecskék roncsolásáról. Eddig femtoszekundumos lézer által indukált roncsolást magas harmonikus keltés esetén figyeltek meg, ami után a használt nanorudak élei simábbak lettek és eltompultak [17] vagy a nanorészecskék deformáció és leválás útján roncsolást szenvedtek [18] vagy egyszerűen megolvadtak [19–21].

A szubsztrátról elmozdult nanorészecskék száma alapján kvantitatív módon is elemzésre került plazmonikus nanotég-lák roncsolása [22], ahol $1,2 \text{ mJ/cm}^2$ roncsolási küszöböt határoztak meg. Ezen túl mások hoztak létre nanolyukakat a

roncsolási küszöböt jelentősen meghaladó teljesítményen [23]. A nanorészecskék lézer indukálta alakformálása nem segít a roncsolási küszöbök megismerésében, mivel ezek a kísérletek olyan lézerintenzitásokon történnek, ahol a nanorészecskék már biztosan jelentős alakváltozáson esnek át [24–27].

Mindezek alapján azt tűztem ki célul, hogy meghatározzam azt a legnagyobb fókuszált lézerintenzitást, amely mellett az elektronsugaras litográfiával készült nanorészecskék még biztonságosan használhatók nemlineáris alkalmazásokhoz. Ezen munka során további érdekes jelenségeket is tapasztaltam, melyeket szintén alaposan megvizsgáltam.

2. Tézisek

2.1. Új eljárás lézertükrök roncsolási küszöbének meghatározására

Kidolgoztam egy új mérési eljárást lézer indukált roncsolási küszöb (LIDT) mérésére. Az ismert és gyakran használt eljárásokhoz képest (ISO 1-on-1, ISO S-on-1 és R-on-1) ez a módszer lényegesen kisebb mintafelületet igényel és jelentősen gyorsabban elvégezhető. Kimutattam, hogy az új eljárás alacsonyabb femtoszekundumos roncsolási küszöbértékeket eredményez az ISO szabványhoz hasonló mérésekhez képest, azonban mivel a mérési eljárás során a valós igénybevételhez hasonlónak van kitéve a tükrök, ezért reálisabban és biztonságosabban használható az általam meghatározott érték a gyakorlatban korszerű femtoszekundumos lézerrendszerek méretezése során. A mérési módszer további előnye,

hogy nagyon erősen fókuszált, néhány μm Rayleigh hosszal rendelkező nyalábok esetén is jól használható.

A tézisponthoz a következő első szerzős publikációimat használtam fel: T1,T2. A tézispontot alátámasztó, nem első szerzős, az új eljárást felhasználó publikációim: T3,T4.

2.2. Femtoszekundumos roncsolási küszöb MHz-es ismétlési frekvencia esetén

Kísérletileg igazoltam, hogy a MHz nagyságrendű ismétlési frekvenciával érkező lézerimpulzusok jelentősen csökkentik a LIDT értékét a kHz-es ismétlési frekvenciával érkezőkkel szemben. Felismertem, hogy MHz-es ismétlési frekvencia esetén nem következik be teljes termikus relaxáció a fókuszoltban, így a femtoszekundumos roncsoláshoz ennél az ismétlési frekvenciánál termikus hatások jelentősen hozzájárulnak. Mindez a roncsolási küszöb csökkenéséhez vezet. A kísérleti eredményeket numerikus módszerrel modellezett eredményekkel vettem össze és nagy fokú egyezést találtam.

A tézisponthoz a következő első szerzős publikációmat használtam fel: T1.

2.3. Plazmonikus nanorészecskék roncsolási küszöbének meghatározása

A tükrökkel kapcsolatos vizsgálataimat nanooptikai rendszerekre is kiterjesztettem. Kísérletileg meghatároztam elektronsugaras litográfiával készült plazmonikus nanorészecskék roncsolási küszöbét. A roncsolás megtörténtét elektronmik-

roszkóppal validáltam és a mikroszkópképek kiértékelésével, extrapolációs módszerrel határoztam meg az ilyen speciális, ám a nemlineáris optikában fontos szerepet betöltő minták roncsolási küszöbértékét. Abból kiindulva, hogy a kapott érték lényegesen alacsonyabb mint akár a fém, akár a szubsztrát anyagának roncsolási küszöbe, megmutattam, hogy a roncsolást az optikai közeltér indukálja.

A tézisponthoz a következő első szerzős publikációmát használtam fel: T5.

2.4. Intenzitásfüggő közeltér-indukált roncsolás és közeltér-térképezés

Részletesen megvizsgáltam felületre írt plazmonikus nanorészecskék morfológiai változásait a roncsolási folyamatok szempontjából kritikus intenzitástartományban. Ennek során új jelenségként észleltem a nanorészecskék közeltér-indukálta részleges elválását a felülettől, valamint a részecskék lokális átfordulását és sztochasztikus eltávolítását. Magasabb intenzitások használatával megmutattam, hogy létezik olyan intenzitás, amelynél úgy lehet a részecske alatti szubsztráton nanoablációt végezni, hogy az ablált mintázat pontosan térképezi a közeltér eloszlását.

A tézisponthoz a következő első szerzős publikációmát használtam fel: T5.

Tézispontokhoz használt saját publikációk

- T1 B.J. Nagy, L. Gallais, L. Vámos, D. Oszetzky, P. Rácz, P. Dombi, „Direct comparison of kilohertz- and megahertz-repetition- rate femtosecond damage threshold,” Optics Letters **40** (11), 2525-2528, (2015).
- T2 B.J. Nagy, L. Vámos, D. Oszetzky, P. Rácz, P. Dombi, „Femtosecond damage threshold at kHz and MHz pulse repetition rates,” Proc. SPIE **9237**, 923711, (2014).
- T3 V. Csajbók, L. Szikszai, B.J. Nagy, P. Dombi, „Femtosecond damage resistance of femtosecond multilayer and hybrid mirrors,” Optics Letters **41** (15), 3527-3530, (2016).
- T4 V. Csajbók, Z. Bedőházi, B.J. Nagy, P. Dombi, „Ultrafast multipulse damage threshold of femtosecond high reflectors,” Applied Optics **57** (2), 340-343, (2018).
- T5 B.J. Nagy, Zs. Pápa, L. Péter, C. Prietl, J. R. Krenn, P. Dombi, „Near-field-induced Femtosecond Breakdown of Plasmonic Nanoparticles,” Plasmonics **15** (2), 335-340, (2020).

3. További referált publikációk

- S6 M.Zs. Kiss, B.J. Nagy, P. Lakatos, Z. Göröcs, Sz. Tőkés, B. Wittner, L. Orzó, „Special multicolor illumination and numerical tilt correction in volumetric digital

- holographic microscopy,” *Optics Express* **22** (7), 7559-7573, (2014).
- S7 P. Rácz, B.J. Nagy, K. Ferencz, P. Dombi, „Intracavity Herriott-cell testbed for large-aperture femtosecond optics” *Laser Phys. Lett.* **11** (12), 125805, (2014).
- S8 J. Vogelsang, J. Robin, B.J. Nagy, P. Dombi, D. Rosenkranz, M. Schiek, P. Groß, C. Lienau, „Ultrafast electron emission from a sharp metal nanotaper driven by adiabatic nanofocusing of surface plasmons”, *Nano letters* **15** (7), 4685-4691, (2015).

Hivatkozások

- [1] B. C. Stuart, M. D. Feit, S. Herman, A. M. Rubenchik, B. W. Shore, and M. D. Perry, „Nanosecond-to-femtosecond laser-induced breakdown in dielectrics,” *Phys. Rev. B* **53**, 1749–1761 (1996).
- [2] A. von Conta, „Characterization of the laser induced damage threshold of mirrors in the ultra short pulse regime,” Bachelor’s thesis, Ludwig Maximilian Universität, München (2010).
- [3] B. Chimier, O. Utéza, N. Sanner, M. Sentis, T. Itina, P. Lassonde, F. Légaré, F. Vidal, and J. C. Kieffer, „Damage and ablation thresholds of fused-silica in femtosecond regime,” *Phys. Rev. B* **84**, 094104 (2011).
- [4] H. Fattahi, H. G. Barros, M. Gorjan, T. Nubbemeyer, B. Alsaif, C. Y. Teisset, M. Schultze, S. Prinz, M. Hafner, M. Ueffing, A. Alismail, L. Vámos, A. Schwarz, O. Pronin, J. Brons, X. T. Geng, G. Arisholm, M. Ciappina, V. S. Yakovlev, D.-E. Kim, A. M. Azzeer, N. Karpowicz, D. Sutter, Z. Major, T. Metzger, and F. Krausz, „Third-generation femtosecond technology,” *Optica* **1**, 45 (2014).
- [5] M. Delaigue, J. Pouysegur, S. Ricaud, C. Hönninger, and E. Mottay, „100-fs-level diode-pumped yb-doped laser amplifiers,” (*International Society for Optics and Photonics*, 2013), vol. 8611, p. 86110J.

- [6] S. V. Marchese, C. R. E. Baer, R. Peters, C. Kränkel, A. G. Engqvist, M. Golling, D. J. H. C. Maas, K. Petermann, T. Südmeyer, G. Huber, and U. Keller, „Efficient femtosecond high power yb:lu₂o₃ thin disk laser,” *Optics Express* **15**, 16966 (2007).
- [7] C. Jocher, T. Eidam, S. Hädrich, J. Limpert, and A. Tünnermann, „Sub 25 fs pulses from solid-core nonlinear compression stage at 250 w of average power,” *Optics Letters* **37**, 4407 (2012).
- [8] J. Jasapara, A. V. V. Nampoothiri, W. Rudolph, D. Ristau, and K. Starke, „Femtosecond laser pulse induced breakdown in dielectric thin films,” *Physical Review B* **63**, 045117 (2001).
- [9] J. Bonse, S. Baudach, J. Krueger, W. Kautek, K. Starke, T. Gross, D. Ristau, W. G. Rudolph, J. C. Jasapara, and E. Welsch, „Femtosecond laser damage in dielectric coatings,” (*International Society for Optics and Photonics*, 2001), vol. 4347, p. 24.
- [10] I. B. Angelov, M. von Pechmann, M. K. Trubetskov, F. Krausz, and V. Pervak, „Optical breakdown of multilayer thin-films induced by ultrashort pulses at mhz repetition rates.” *Optics express* **21**, 31453–61 (2013).
- [11] I. B. Angelov, M. K. Trubetskov, V. S. Yakovlev, O. Razskazovskaya, M. Gorjan, H. G. Barros, F. Krausz, and V. Pervak, „Ultrafast optical breakdown of multi-

- layer thin-films at khz and mhz repetition rates: a direct comparison,” **9237**, 92370H (2014).
- [12] M. Merő, M., D. Ristau, J. Krüger, S. Martin, K. Starke, B. Clapp, J. C. Jasapara, W. Kautek, and W. Rudolph, „On the damage behavior of dielectric films when illuminated with multiple femtosecond laser pulses,” *Optical Engineering* **44**, 051107 (2005).
- [13] A. Rosenfeld, M. Lorenz, R. Stoian, and D. Ashkenasi, „Ultrashort-laser-pulse damage threshold of transparent materials and the role of incubation,” *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **69**, S373–S376 (1999).
- [14] H. A. Atwater, „The promise of plasmonics,” *Scientific American* **296**, 56–62 (2007).
- [15] J. A. Schuller, E. S. Barnard, W. Cai, Y. C. Jun, J. S. White, and M. L. Brongersma, „Plasmonics for extreme light concentration and manipulation,” *Nature Materials* **9**, 193–204 (2010).
- [16] H. Raether, *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*, vol. 111 of *Springer Tracts in Modern Physics* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1988).
- [17] G. Vampa, B. G. Ghamsari, S. Siadat Mousavi, T. J. Hammond, A. Olivieri, E. Lisicka-Skrek, A. Y. Naumov, D. M. Villeneuve, A. Staudte, P. Berini, and P. B. Cor-

- kum, „Plasmon-enhanced high-harmonic generation from silicon,” *Nature Physics* **13**, 659–662 (2017).
- [18] H. Liu, C. Guo, G. Vampa, J. L. Zhang, T. Sarmiento, M. Xiao, P. H. Bucksbaum, J. Vučković, S. Fan, and D. A. Reis, „Enhanced high-harmonic generation from an all-dielectric metasurface,” *Nature Physics* **14**, 1006–1010 (2018).
- [19] N. Pfullmann, C. Waltermann, M. Kovačev, V. Knittel, R. Bratschitsch, D. Akemeier, A. Hütten, A. Leitenstorfer, and U. Morgner, „Nano-antenna-assisted harmonic generation,” *Applied Physics B* **113**, 75–79 (2013).
- [20] N. Pfullmann, M. Noack, J. Cardoso de Andrade, S. Rausch, T. Nagy, C. Reinhardt, V. Knittel, R. Bratschitsch, A. Leitenstorfer, D. Akemeier, A. Hütten, M. Kovacev, and U. Morgner, „Nano-antennae assisted emission of extreme ultraviolet radiation,” *Annalen der Physik* **526**, 119–134 (2014).
- [21] N. Pfullmann, C. Waltermann, M. Noack, S. Rausch, T. Nagy, C. Reinhardt, M. Kovačev, V. Knittel, R. Bratschitsch, D. Akemeier, A. Hütten, A. Leitenstorfer, and U. Morgner, „Bow-tie nano-antenna assisted generation of extreme ultraviolet radiation,” *New Journal of Physics* **15**, 093027 (2013).
- [22] R. K. Harrison and A. Ben-Yakar, „Role of near-field enhancement in plasmonic laser nanoablation using gold

- nanorods on a silicon substrate,” *Optics Express* **18**, 22556 (2010).
- [23] N. Nedyalkov, H. Takada, and M. Obara, „Nanostructuring of silicon surface by femtosecond laser pulse mediated with enhanced near-field of gold nanoparticles,” *Applied Physics A* **85**, 163–168 (2006).
- [24] D. A. Zuev, S. V. Makarov, I. S. Mukhin, V. A. Milichko, S. V. Starikov, I. A. Morozov, I. I. Shishkin, A. E. Krasnok, and P. A. Belov, „Fabrication of hybrid nanostructures via nanoscale laser-induced reshaping for advanced light manipulation,” *Advanced Materials* **28**, 3087–3093 (2016).
- [25] A. Plech, V. Kotaidis, M. Lorenc, and J. Boneberg, „Femtosecond laser near-field ablation from gold nanoparticles,” *Nature Physics* **2**, 44–47 (2006).
- [26] C. Boutopoulos, A. Dagallier, M. Sansone, A.-P. Blanchard-Dionne, Évelyne Lecavalier-Hurtubise, Étienne Boulais, and M. Meunier, „Photon-induced generation and spatial control of extreme pressure at the nanoscale with a gold bowtie nano-antenna platform,” *Nanoscale* **8**, 17196–17203 (2016).
- [27] R. Thomas, S. Sivaramapanicker, H. Joshi, S. Pedireddy, M. C. Stuparu, Y. Zhao, and S. C. Boon, „Optically induced structural instability in gold–silica nanostructures: A case study,” *The Journal of Physical Chemistry C* **120**, 11230–11236 (2016).