

**Vékonyrétegek építése nitrogén és argon háttérgázban
molibdén, volfrám, szén és bór-karbid céltárgyak
impulzuszéres ablációjával**

Doktori (PhD) értekezés

Bereznai Miklós

SZTE Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék
Fizika Doktori Iskola

Témavezető: Dr. Tóth Zsolt

Tudományos főmunkatárs,
SZTE Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék

Szeged

2011

Rebekának

„Nihil est quod tam deceat quam in omni re gerenda consilioque caspiendo servare constantium.”

„Nincs illendőbb dolog annál, mint minden elvégzendő munkánkban megőrizni az állhatatosságot.”

– Marcus Tullius Cicero –

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	4
2. Irodalmi áttekintés	9
2.1. Impulzuslézeres vékonyréteg-építés (PLD)	9
2.1.1. A PLD kísérleti alapelrendezése	10
2.1.2. A PLD módszer története	11
2.1.3. Az impulzus lézeres abláció (PLA)	14
2.1.4. Plazmaterjedés	16
2.1.5. Rétegépülés	18
2.1.6. Törmelék és cseppképződés	20
2.1.7. A PLD előnyei és hátrányai, összefoglalás	21
2.2. Nanorészecskék előállítása impulzuslézeres ablációval	23
2.2.1. A klaszterméret jelentősége	23
2.2.2. Nanorészecske kondenzáció lézerplazmából	24
2.2.3. A nanorészecskék méreteloszlásáról	26
2.2.4. Szén és vofrám impulzuslézeres ablációja atmoszferikus nyomáson	27
3. Célkitűzés	29
4. Vizsgálati és elméleti módszerek	31
4.1. Részecskeméret meghatározás elektromos mobilitás mérés alapján	31
4.2. Röntgen-fotoelektron spektroszkópia	34
4.3. Rutherford-visszaszórásos spektrometria	36
4.4. Röntgendiffrakció	37
4.5. Raman-spektroszkópia	38
4.6. Mikroszkópiai módszerek	40
4.6.1. Felületi morfológia vizsgálat pásztázó elektronmikroszkóppal	40
4.6.2. Felületi topográfia vizsgálat atomi-erő mikroszkóppal	42
4.7. Spektroszkópiai ellipszometria	44
4.8. Elektromos vezetőképesség meghatározása négytűs módszerrel	47
4.9. Mikrokeménység mérése dinamikus benyomódásvizsgálattal	48
4.10. Numerikus hőmérsékletmodellezés	49
5. Eredmények	51
5.1. Impulzuslézeres W_N és Mo_N rétegépítés nitrogén háttérgázban	51
5.1.1. W és Mo céltárgyakkal végzett PLD kísérletek bemutatása	51
5.1.1.1. Az impulzuslézeres rétegépítéshez használt mérési elrendezés	51
5.1.1.2. A PLD kísérletek során használt anyagok	53
5.1.1.3. Szisztematikus méréssorozatok ismertetése	53
5.1.2. W_N és Mo_N rétegeken végzett vizsgálatok, kísérleti eredmények	55
5.1.2.1. Mikroszkópiai vizsgálatok eredményei	55
5.1.2.2. Röntgendiffrakciós vizsgálatok eredményei	58
5.1.2.3. Rutherford visszaszórásos spektrometria eredményei	61
5.1.2.4. A rétegek fajlagos elektromos vezetőképessége	62
5.1.2.5. Dinamikus mikrokeménységmérés eredményei	63
5.1.3. Numerikus hőmérsékletmodellezés eredményei	64
5.1.4. Eredmények diszkussziója	65
5.1.4.1. Általános megjegyzések	65
5.1.4.2. A rétegnövekedés sebességének függése a céltárgy anyagától	66
5.1.4.3. A nitrogén háttérnyomás szerepe	66
5.1.4.4. A szubsztrát hőmérsékletének szerepe	69
5.1.5. Összegzés	70

5.2.	Nanoporózus vékonyrétegek impulzuslézeres előállítására argon háttérgázban volfrám és szén céltárgyak alkalmazásával	71
5.2.1.	Volfrám és szén céltárgyakkal végzett PLD kísérletek bemutatása	71
5.2.1.1.	A PLD kísérletek során használt anyagok	71
5.2.1.2.	Az impulzuslézeres rétegépítéshez használt mérési elrendezés	72
5.2.1.3.	Szisztematikus méréssorozatok ismertetése	73
5.2.2.	Volfrám és szén PLD rétegeken végzett vizsgálatok, kísérleti eredmények ..	74
5.2.2.1.	Nagyfelbontású pásztázó elektronmikroszkópiai vizsgálatok	74
5.2.2.2.	Atomi-erő mikroszkópiai vizsgálatok	77
5.2.2.3.	Spektroszkópiai ellipszometriai vizsgálatok és eredmények	83
5.2.2.4.	Raman-spektroszkópiával végzett mérések eredményei	91
5.2.3.	Eredmények diszkussziója	92
5.2.3.1.	Volfrám PLD rétegek előállítása Ar háttérgázban	92
5.2.3.2.	Szén alapú PLD rétegek előállítása Ar háttérgázban	93
5.3.	Bór-karbid és volfrám céltárgyak impulzuslézeres ablációjával keltett nano- részecskék vizsgálata	95
5.3.1.	Ablációs kísérletek bemutatása	95
5.3.1.1.	Nanorészecskék vizsgálatára kialakított mérési elrendezések	95
5.3.1.2.	Az ablációs kísérletek során felhasznált anyagok	97
5.3.1.3.	Szisztematikus méréssorozatok ismertetése	97
5.3.2.	Impulzuslézeres ablációból származó nanorészecskéken végzett vizsgálatok kísérleti eredményei	98
5.3.2.1.	Nanorészecskék in-situ méreteloszlásvizsgálata, kísérleti eredmények	98
5.3.2.2.	Röntgen-fotoelektron spektroszkópiai vizsgálatok eredményei	104
5.3.3.	Eredmények diszkussziója	106
6.	Tézisek	108
7.	Theses	110
8.	Saját publikációk listája	112
8.1.	Tézispontokhoz kapcsolódó nemzetközi folyóirat cikkek listája	112
8.2.	További nemzetközi folyóiratokban megjelent publikációk	112
9.	Köszönetnyilvánítás	113
10.	Irodalomjegyzék	114
	Függelék	120
F1.	Egydimenziós hővezetési egyenlet numerikus megoldása hőmérsékletfüggő anyagállandók és időfüggő forrástag esetén	120
F2.	Néhány fontosabb magas olvadáspontú fém termális és optikai jellemzői	124

1. Bevezetés

Dolgozatom címében szereplő „vékonyréteg” kifejezés több tudományterületen, illetve iparban elterjedt technológia esetében is széles körben használatos. Meghatározására, az egyes kutatási területek és különböző vékonyréteg-alkalmazások szakemberei – saját tapasztalataikra támaszkodva – különböző definíciókat alkottak. A réteg tekintetében egyesek annak előállításának módját [1], mások a réteg abszolút [2], vagy relatív vastagságát [3], esetleg a réteggel azonos kémiai összetételű tömbi anyagtól való eltérő tulajdonságaikat emelik ki a fogalomalkotáskor. Egységes az álláspont viszont a réteget hordozó tömbi anyag nélkülözhetetlen szerepét illetően, máskülönben fóliákról beszélhetünk. Figyelembe véve a sokrétű definíciót, a munkásságom során előállított mintákat vékonyrétegeknek tekintem, mivel azok egy tömbi hordozóból (tipikusan Si lapka), és ennek felületén megfigyelhető anyagrétegből állnak, amelyek vastagsága ~4–6 nagyságrenddel kisebb az oldalirányú kiterjedésükhöz képest. Fontos továbbá megjegyezni, hogy a vékonyréteg mintáimon az anyagrétegek jellemzően atomok, ionok, és kisebb atomklaszterek (nanorészecskék) véletlenszerű nukleációjával jönnek létre, ami jól megkülönbözteti ezeket a mintákat a „vastagrétegek”-től, melyeket nagyobb anyagszemcsék hordozóra vitelével hoznak létre (pl. plazma-, vagy festék-szórás). Ebből következően az is látható például, hogy a fenti definíciónak elegettevő vékonyréteg szélsőséges esetben akár nagyobb fizikai rétegvastagsággal is bírhat, mint egy közönséges vastagréteg, habár ez messze nem tipikus.

A vékonyrétegek kutatási eredményeit és ipari felhasználási lehetőségeit bemutató szakirodalom zömében angol nyelven érhető el, így több szakkifejezés magyar megfelelője csak lassan válik széles körben elfogadottá. Ezért az elterjedt vékonyréteg (*thin-film*) kifejezéssel ellentétben néhány esetben az angol terminológiát valamilyen formában átvéve bővült a hazai szakzsargon. Így használják sokan a réteghordozó helyett a szubsztrát (*substrate*), vagy a rétegépítés helyett a réteg-leválasztás kifejezéseket, mely utóbbi az angol *layer deposition* elterjedt – habár kissé félreértelmezhető – tükörfordítása.

Vékonyrétegeket már régóta elő tudunk állítani, és így az adott kor anyagtudományi módszereit felhasználva tanulmányozásuk elvégezhető. A mai modern vékonyrétegekhez hasonló fémbevonatokat először a 19. században galvanizálással és vákuumpárologtatással sikerült létrehozni. A 20. században a vákuum- és méréstechnika, illetve az elektronikai eszközök fejlődésével párhuzamosan számtalan rétegépítési eljárás jelent meg (lásd 2.1 fejezet). Dolgozatom szempontjából releváns és nagy jelentőségű esemény volt a lézerek megjelenése a 20. század közepén. A lézeres vékonyrétegépítéssel elért első eredményeket a 60-as években publikálták [4, 5, 6]. Az ezt követő évtizedekben gyorsuló ütemben haladt a lézerek, és ennek a leválasztási technikának a fejlesztése, valamint az így elérhető kutatási eredmények bemutatása. A 21. századra a lézeres rétegépítési technikák közül az impulzuszézeres leválasztás (*Pulsed Laser Deposition, PLD*) vált meghatározóvá, elsősorban a nagyintenzitású, Q-kapcsolt, és az ultrarövid impulzushosszúságú lézerek megjelenésével és megbízhatóvá válásával. A PLD rétegépítési módszer a mai napig a legrugalmasabb laboratóriumi vékonyréteg előállítási lehetőségek egyike. Előnyei mellett azonban hátrányai is vannak (lásd 2.1.7. fejezet), ami gazdaságos alkalmazhatóságát egyenlőre nem teszi lehetővé a tömeggyártást célzó profitorientált iparban.

A vékonyrétegek alkalmazásukat tekintve szintén nagy múlttal rendelkeznek. Az első vékonyréteg bevonatokat előszeretettel használták dekorációs célokra olyan hétköznapi használati tárgyakon, mint pl. a szemüvegkeret, játékok, textíliák, ékszerek, stb. Erre a célra kiválóan megfelelt az aransárga színű TiN anyag, ami keménységével még bizonyos mértékű kopásállóságot is biztosított. Ezt követően a funkcionális bevonatok is elterjedtek, melyek célzottan, egy bizonyos felületi tulajdonságuk révén előnyösen befolyásolják a hordozó eszköz használhatóságát. Ezeket a funkcionális rétegeket tulajdonságaik és rendeltetésük alapján kategorizálni lehet. A vékonyrétegépítéssel foglalkozó szakirodalom ezt részletesen megteszi, itt azonban csak érzékeltetni tudom a felhasználási lehetőségek sokrétűségét.

Az optikai bevonatok [7] olyan dielektrikum vékonyrétegek – vagy több rétegből álló rétegstruktúrák –, melyeket optikai elemekre (lencse, prizma, üveglemez, stb.) leválasztva módosítható azok spektrális transzmissziós és reflexiós tulajdonsága. A rétegrendszer határfelületein reflexiót és refrakciót szenvedő fénynyalábok interferenciája határozza meg a bevonat optikai viselkedését. Ezeknek a bevonatoknak a tervezése a sokszoros reflexiók fázishelyes összegzése [8] miatt igen bonyolult és számolásigényes eljárás, amit manapság korszerű számítógépes tervezőszoftverek segítenek [9, 10, 11]. Ilyen céllal pl. a látható spektrális tartományon nem abszorbeáló dielektrikum (pl. TiO_2 , SiO_2) rétegeket felhasználva antireflektív bevonat készíthető fényképezőgépek, kamerák, vagy éppen szemüvegek lencséire. Ugyanebbe a csoportba tartoznak a kereskedelmi forgalomban kapható interferenciás szín- és sáv-szűrők is.

Mechanikai felületi bevonatokkal lehet javítani a gépgyártásban, fémmegmunkálásban használatos CNC szerszámok élettartamát az úgynevezett kopásálló vagy másnéven nagy keménységű bevonatokkal [12]. Erre a célra kerámiákat (pl. SiC , SiN), kemény átmeneti-fémek karbidjait, nitridjeit (TiN , TiC , WN), esetleg bizonyos oxidokat (ZrO_2 , Al_2O_3) használnak. Dolgozatom 5.1-es fejezetében két ilyen nagy keménységű vékonyréteg (MoN_x és WN_x) impulzuslézeres előállítását és jellemzését mutatom be. A mechanikai bevonatok egy másik csoportja a száraz csúszást elősegítő bevonatok. Ilyen pl. a MoS_2 és a WS_2 bevonatok, melyek csapágyak, vagy más egyéb mozgó alkatrészek felületén csökkentik a súrlódási együttható értékét [13, 14].

Napjainkban már a legtöbb mikroelektronikai szilárdtest eszköz olyan szilícium alapú anyagstruktúrákra épül, melyeket részben vagy egészében valamilyen vékonyréteg leválasztási technikával készítenek [15, 16]. A múlt század folyamán sikerült hatékony és gazdaságos technológiákat kidolgozni, így széles körben elterjedhettek az ipari sorba integrálható vékonyréteg leválasztó rendszerek. Az elektromérnökök részéről folyamatosan egyre jobb minőségű és egyre bonyolultabb szerkezetű vékonyrétegek építését lehetővé tevő eszközökre mutatkozik igény, ami megkívánja a leválasztási technikák gyors, folyamatos fejlődését, és a létrehozott anyagok széleskörű vizsgálatát. Már a nagy múltú CMOS és MOSFET mikroelektronikai alkalmazások területén is széles skáláról beszélhetünk a felhasznált anyagok vonatkozásában. A fémes vezetők (pl. Al , Cu) és szigetelő dielektrikumok (pl. SiO_x) közé előszeretettel választanak le pl. átmeneti fémek nitridjeit, amik jó diffúziógátló tulajdonságúak és hangolható vezetőképességűek (WN_x , TiN_x , MoN_x). Dolgozatom 5.1-es alfejezete részletesen bemutatja ezek közül két anyag (WN_x , MoN_x) nitrogénkoncentrációja és elektromos szigetelő tulajdonsága közötti kapcsolatot. A szilícium különböző formái

(kristályos, amorf, oxid, nitrid) szintén megtalálhatók bizonyos elektronikai szendvicsszerkezetekben. A nanoporózus szilíciumot vagy szilícium-oxidot, pl. alacsony dielektromos állandója miatt ($\epsilon_r \leq 3$) a nagysebességű, és ultra-integrált (ULSI) mikroelektronikai eszközökben (CPU, DSP, stb.) alkalmazzák, ahol a fémes kontaktust körülvevő szigetelő miatt kialakuló RC késleltetés limitálja az eszköz órajelfrekvenciáját [17]. Ilyenkor az eszköz órajelének növelését – egy adott méretű miniatürizálás mellett – a vezető ellenállásának, vagy a szigetelő réteg dielektromos állandójának a csökkentésével lehet elérni.

Az elektronika egyik korszerű és ígéretes ága a fotovoltaikus elemek (napelem cellák) vékonyrétegek leválasztásán alapuló előállítás [18, 19]. Ezekben az alkalmazásokban szerepet kap az amorf-, vagy mikrokristályos szilícium, valamint a speciálisabb CdTe és $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{Se}_2$ (röviden CIGS) vékonyrétegek, mely utóbbi esetében a fotovoltaikus konverzió hatásfoka ~19.5% [20]. Ez ugyan elmarad a kristályos szilícium hatásfokától (24.6% [21]), de az anyag- és előállítási költségek szempontjából a CIGS vékonyrétegek versenyképesebb megoldásnak tűnnek.

Elektronikai alkalmazásokban használják az úgynevezett vékonyréteg szenzorokat, amik olyan anyagokból alakíthatók ki, melyek szelektíven reagálnak valamilyen mérhető tulajdonságukkal a környezeti változásokra [22]. A környezeti változások lehetnek fizikai, kémiai, vagy biológiai jellegűek. Ennek megfelelően, pl. a környező gázkoncentráció megváltozásának adszorpciós szelektív érzékelése esetén kémiai szenzorról beszélhetünk. A vékonyrétegben bekövetkező mérhető változás megnyilvánulhat a réteg vezetőképességében, optikai tulajdonságaiban, hőmérsékletében (reakcióhő). A gépjárműipar és a környezetvédelem a fő felhasználója a vékonyréteg alapú kémiai gázszenzoroknak, amiket égési folyamatok monitorozására és károsanyag kibocsátás mérésére használnak fel. Gázszenzor vékonyréteg pl. WO_3 , SnO_2 vagy TiO_2 vékonyrétegből is előállítható. A vékonyréteg porózus, nanostruktúrált szerkezete növeli a detektálásban szerepet játszó effektív felületet, így a szenzor érzékenysége javul [23-26]. Dolgozatom 5.2-es fejezetében a PLD technikával létrehozható porózus rétegalkotás lehetőségét vizsgálom meg volfrám és szén alapú vékonyrétegek esetében. Amint látható, az így szerzett ismeretek hasznosak lehetnek a kémiai gáz szenzorok fejlesztése szempontjából is.

Egy másik intenzíven kutatott terület az orvosi alkalmazások szempontjából érdekes biokompatibilitást elősegítő kalcium-foszfát vegyület (pl. hidroxiapatit $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) vékonyréteg [27]. Ez a jó bioaktivitással rendelkező, a kemény vagy lágy élőszövetbe könnyen beépülő csontszerű alapanyag nem rendelkezik a megfelelő mechanikai szilárdsággal ahhoz, hogy hordozó nélkül alkalmazható legyen implantátumok anyagaként. Ilyen megfontolásból bevonatolási technikákkal fém (pl. Ti) hordozó felületére leválasztva elkészíthető egy mind mechanikai, mind összeintegrációs szempontból kedvező tulajdonságú sebészeti implantátum [28, 29, 30]. Ismeretes továbbá, hogy az implantátum felszíni mikrostruktúrája [31], valamint a szubmikronos topográfiája [32, 33] is hatással van a biointegrációs tulajdonságokra. Az SZTE Fogorvosi Klinikájával való együttműködésünk során a titán felület lézeres mikrostruktúrálása mellett a felületen létrejövő – összeintegráció szempontjából fontos – titán oxid vékonyréteget elemeztük [34]. Röntgen-fotoelektron spektroszkópia segítségével megállapítottuk, hogy az ArF excimer lézeres felületkezelés hatására a felületi oxidréteg vastagsága legalább kétszeresére nőtt, miközben az eredeti kristálystruktúra nem változott. Az

implantátum felszínére épített bevonat felületi struktúrája fontos szerephez jut a környező szövetekkel történő kölcsönhatás miatt, így pl. nanostruktúrált gyémántszerű szén (*Diamond-Like Carbon, DLC*) vékonyréteg vizsgálata is folyik napjainkban ilyen felhasználási céllal [35].

A szén több allotróp módosulata miatt a szénből épített vékonyrétegek nagyon változatos formában jelennek meg az anyagtudományban [36]. A leginkább vonzó tulajdonságokkal a nanoszemcsés DLC rétegek bírnak, melyek nagy keménységükkel, sima felületükkel és alacsony surlódási együtthatójukkal kiemelkedő teljesítményt nyújtanak pl. a mikroelektromechanikai (MEMS) eszközökben, vagy a mágneses adattároló eszközök (HDD) kopásálló bevonataként. A DLC vékonyrétegekben a szén atomok jellemzően erős sp^3 hibrid kötéseit találhatók, melyek létrejöttéhez a leválasztásban résztvevő részecskének nagy kinetikus energiákra van szükségük. Éppen ezért a nagy intenzitású lézereket használó PLD technika kiemelkedő potenciállal rendelkezik a DLC rétegek előállításához. Dolgozatom 5.2-es fejezetében üvegszerű szénből PLD-vel előállított vékonyrétegek előállítását és vizsgálatát mutatom be, pl. a rétegeket alkotó szénatomok kötéstípusainak és ezek következményeképpen makroszkopikusan megjelenő optikai viselkedésük tekintetében. Ugyanebben a fejezetben hangsúlyt fektetek a szén alapú vékonyrétegek morfológiai, topográfiai és porozitás vizsgálatára is, mivel a PLD eljárás paramétereinek hangolásával bizonyos keretek között lehetőség nyílik a réteget építő (nano)részecskék méretének megváltoztatására.

Az előzőekben több vékonyréteg alkalmazás esetében is említésre kerültek a vékonyrétegek nanostruktúrájával kapcsolatos előnyök és lehetőségek. Azt lehet mondani, hogy míg bizonyos alkalmazások megkövetelik a kis alkotórészecskékből (atomok, ionok) történő tömör, homogén rétegpépülést, addig más esetekben kimondottan előnyös a nagyobb nanoszemcsékből felépülő, akár porózus szerkezet. Az egyes nanorészecskék, pusztán méretbeli különbségük miatt, jelentősen eltérő tulajdonságokat mutatnak az azonos kémiai összetételű tömbi anyagokhoz képest [37]. Erre jó példa a ~10 nm-nél kisebb átmérőjű arany nanorészecske, ami az átmérőjével csökkenő olvadáspontot mutat [38]. Könnyen belátható tehát, hogy a makroszkópikus kiterjedésű, környezetünkben ismert anyagoktól eltérő tulajdonságú nanoporózus anyagok új, és szabályozható tulajdonságainak megismerése, majd alkalmazása igen nagy jelentőséggel bír. Történetileg a nanorészecske-rendszerek tanulmányozása a 19. századig nyúlik vissza. Lord Rayleigh már 1871-ben tanulmányozta kolloid rendszerek (nanorészecske-oldatok) fényszórását [39]. Azóta a technikai fejlődés a 20. század végére megeremtetette azt az eszközparkot, ami lehetővé tette a nanotechnológia [40] megjelenését. A nanotechnológia a 21. századra így már egyre inkább rendelkezik azzal a lehetőséggel és tudással, ami nélkül a nanoméretű objektumok manipulálása, mérése és igényeinkhez alakítása nem volna elérhető.

A PLD eljárással felépíthető vékonyrétegeket a tágabb értelemben vett nanotechnológia alulról építkező (*bottom-up*) termékeinek is tekinthetjük, főleg mert a vastagságuk tipikusan a szub-mikrométeres tartományba esik, így térfogati tulajdonságaik helyett az ettől sokszor eltérő felületi jellemzőik dominálnak. A nanoporózus vékonyrétegek esetében ezen túlmenően már a rétegpépítés folyamatai és a szükséges vizsgálati technikák is a nanotechnológia tudományos apparátusába sorolhatók. Az impulzuslézerekkel elpárologtatott céltárgyból elegendően magas háttérnyomáson nanorészecskéket kondenzálhatunk, melyeket igény szerint

hordozóra választhatunk le, vagy éppen egyéb vizsgálat céljából gázáramba keverve aeroszolt hozhatunk létre. Az aeroszol szilárd vagy cseppfolyós részecskék gázbeli szuszpenziója. Ilyen aeroszoknak tekinthető a füst is, melyben korom részecskék keverednek a környező levegővel. Az aeroszokkal foglalkozó tudományterület egyrészt hidrodinamikai módszerekkel foglalkozik a szuszpenzió áramlásának jellemzésével, valamint számol a részecskék kialakulásával (nukleáció), ütközéseikkel (koaguláció), és kondenzáció útján bekövetkező méretnövekedésükkel [41]. Az előbbi folyamatok együttesen határozzák meg az aeroszolt alkotó részecskék méreteloszlását, ami visszahathat a teljes szuszpenzió hidrodinamikai viselkedésére. Dolgozatomnak nem témája az aeroszlok tudományában történő elméleti elmélyülés. Azonban látható módon az impulzuszéres technikával előállítható nanoporozus rétegek kialakulása során az ablációs anyagfelhőben kikondenzálódó nanorészecskék keletkezése elvezet erre a területre. A nanotechnológia aeroszlokkal foglalkozó ága ilyen módon tehát segítséget nyújt a nanoporozus PLD rétegek keletkezésének értelmezéséhez. Az 5.3-as fejezetben ilyen irányú kutatásaimról számolok be. Ezek során elsősorban azt vizsgáltam, hogy az ablációt kiváltó lézerimpulzusok főbb paraméterei milyen kapcsolatba hozhatók a kialakuló nanorészecskék méreteloszlásával.

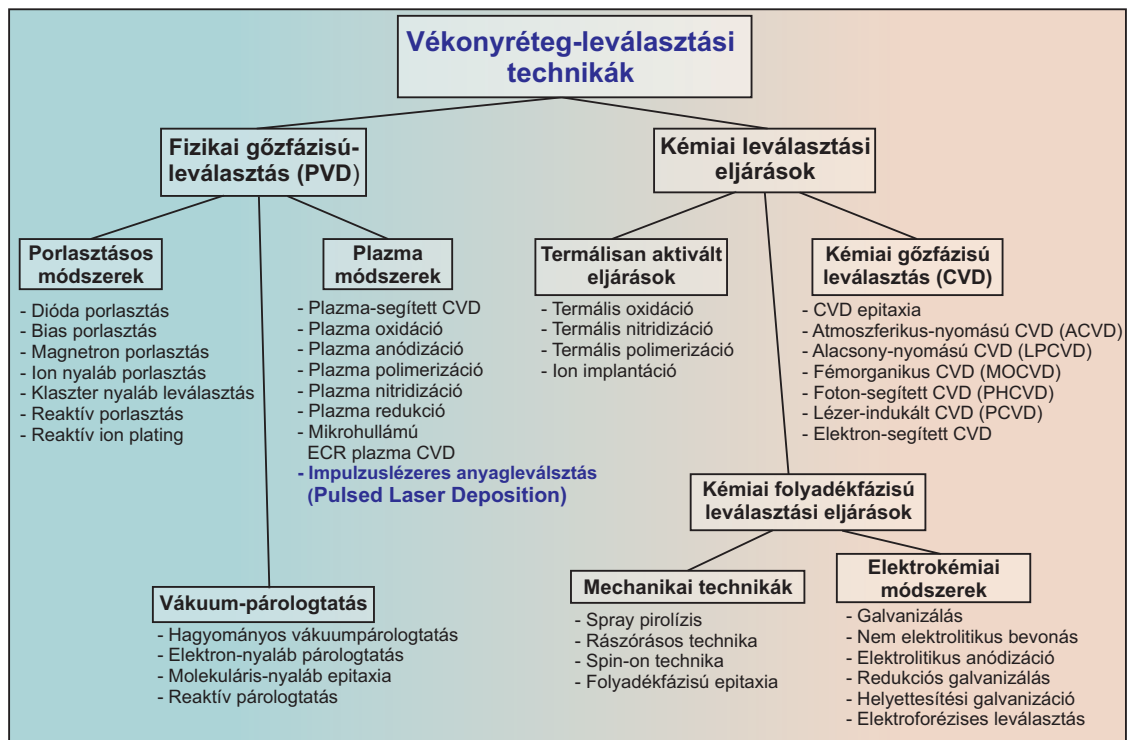
2. Irodalmi áttekintés

A bevezetésből látható módon a vékonyrétegek előállítása, jellemzése és alkalmazása rengeteg tudományterületet érint. Éppen ezért az irodalmi áttekintés szándékával csak a leginkább releváns, a dolgozatomban bemutatásra kerülő munkákhoz és eredményekhez csak legszorosabban kapcsolódó irodalmi háttér áttekintésére van lehetőség. Ezt szem előtt tartva a 2.1-es fejezetben az impulzuslézeres rétegépítést mutatom be, majd a 2.2-es fejezetben a lézeres abláción alapuló nanorészecske előállításról írok.

2.1. Impulzuslézeres vékonyréteg-építés (PLD)

Az elmúlt közel fél évszázad alatt nagyszámú vékonyréteg előállítási módszer került kidolgozásra [1, 2, 3, 12, 42]. A legelterjedtebb leválasztási technikákat alapvetően két nagy csoportba sorolhatjuk az adott eljárás során fellelhető domináns jelenségek szerint (**1. ábra**). Az ábra bal oldalán – a kék területen – a fizikai módszerek találhatók, mint pl. a vákuumpárolgatás, vagy a porlasztásos eljárások. Ezeket gyűjtőnéven fizikai gőzfázisú leválasztásnak (*Physical Vapour Deposition, PVD*) nevezi a szakirodalom. A jobb oldalon a kémiai módszerek láthatóak, amelyeknek a kémiai gőzfázisú leválasztások (*Chemical Vapour Deposition, CVD*) egy igen tekintélyes részét teszik ki. A két terület között nincs éles határvonal. Vannak olyan módszerek, melyek során mind fizikai, mind pedig kémiai folyamatok egyaránt fontos szerephez jutnak. Ilyenek jellemzően a különböző reaktív PVD technikák, vagy a termálisan aktivált kémiai eljárások.

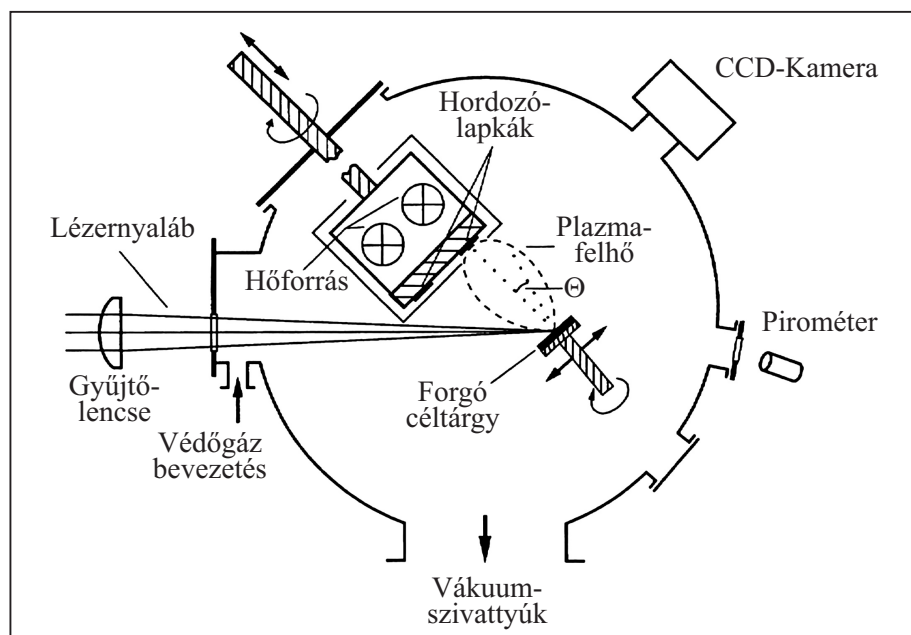
Az impulzuslézeres anyagleválasztás (*Pulsed Laser Deposition, PLD*) a fizikai, azon belül pedig a plazma technikák közé tartozik. Reaktív atmoszféra alkalmazása esetében viszont a fizikai-kémiai folyamatok határmezsgyéjére kerül.



1. ábra: A legelterjedtebb vékonyréteg-építési technikák csoportosítása. Az ábra bal oldalán a fizikai módszerek (PVD), jobb oldalán a kémiai eljárások láthatóak. A két terület között nincs éles határvonal.

2.1.1. A PLD kísérleti alapelrendezése

A PLD technikához általánosan használt egyszerű kísérleti elrendezés három fő blokkra épül: a lézerforrás, a vákuumkamra (2. ábra), valamint a vákuumkamra elszívását szolgáló szivattyúrendszer. A lézerforrásból kiinduló impulzusok energiasűrűségét a nyalábméret csökkentésével (fókuszálásával) egy gyűjtőlencse növeli meg, majd egy megfelelő ablakon keresztül azok a vákuumkamra belsejébe jutnak. Az alkalmazható lézerek rendkívül nagy változatosságot mutatnak paramétereik tekintetében. Ezeknek a tárgyalása meghaladja a dolgozat kereteit. A vákuumkamra alacsony nyomásának biztosítására napjainkban leginkább rotációs elven működő elő-, és magas fordulatszámú turbomolekuláris szivattyúkat (*TurboMolecular Pump, TMP*) alkalmaznak, de más típus is előfordul (olaj-diffúziós, ion-getter, stb.).



2. ábra: Az impulzuslézeres rétegépítési (PLD) technika során alkalmazott kísérleti elrendezés egyszerűsített ábrája ([43] alapján).

A vákuumkamrában helyezik el azt a – legtöbbször szilárd halmazállapotú – anyagmintát, mely felületét elérve, a fókuszált, nagy energiasűrűségű ($\sim \text{J}/\text{cm}^2$) lézerimpulzusok anyageltávolítást hoznak létre. Ezt a párologtatott mintadarabot nevezzük céltárgynak (a target szó is használatos), a párologtatási folyamatnak ezt a módját pedig impulzuslézeres ablációnak (*Pulsed Laser Ablation, PLA*). Az PLD kezdeti fázisában az ablációt tehát az anyagban abszorbeálódó lézerimpulzus energiájának termalizációja indítja el. Amennyiben a lézerimpulzus energiasűrűsége eléri azt a küszöbértéket (Φ_k), amely már olyan mértékű hőmérsékletnövekedést (termális abláció), vagy kötésfelszakítást (fotokémiai abláció) okoz, ami lehetővé teszi a céltárgy felszíni atomjainak (molekuláinak) kiszakítását, akkor beszélhetünk anyagelpárologtatásról, vagyis ablációról. Ez a folyamat tipikusan nagyon gyorsan megy végbe ($< \text{ns}$) így a céltárgyról hirtelen leváló anyag a benne uralkodó nagy hőmérséklet és nyomás hatására a vákuumtérben gyorsan kitágul, és a céltárgy felületére közel merőleges irányban távolodó, anyagfelhőt formál. Ezt a termálisan gerjesztett – ezért

legtöbbször fényt is emittáló – anyagfelhőt plazma-nyalábnak nevezzük. A plazmanyaláiban megtalálható részecskék nagy változatosságát figyelték meg. A céltárgyból származó ablációs felhőben atomok, egyszeres vagy többszörösen töltött ionok, elektronok, molekulák vagy molekulatöredékek, atomkaszterek, nanorészecskék és ezek aggregátjai, szilárd szemcsék (törmelékek), valamint olvadt állapotban kifröccsent cseppecskék egyaránt megtalálhatók. Amennyiben reaktív PLD megvalósítását tűzzük ki célul, a vákuumkamrába valamilyen nem inert gázt (pl. O_2 , N_2 , H_2 , CH_4 , C_2H_2 , NH_3) vezethetünk be. Ilyenkor a plazmanyaláb részecskéi kölcsönhatnak ezekkel a reaktív molekulákkal, és kémiai reakciók révén vegyületképződés játszódhat le. A plazmanyaláb részecskéinek kondenzálódását figyelhetjük meg a céltárggyal szemközt, attól bizonyos távolságra (tipikusan ~ 50 mm-re) elhelyezett hordozó lemez (szubsztrát) felületén. Az egy-egy lézerimpulzus hatására keletkező plazmanyalábok csak kevéssel járulnak hozzá ($< \text{\AA}$) a szubsztráton kondenzálódó anyagréteg vastagságához, de több ezer impulzus alkalmazásával előállítható a kívánt vastagságú vékonyréteg. Ezt a felületi nukleációs és véletlenszerű növekedési folyamatot nevezik vékonyrétegpítésnek.

Érdemes megemlíteni a **2. ábrán** is megfigyelhető két további eszközt: i) a forgatható céltárgy tartót, és ii) a fűthető szubsztrát tartót. Az előbbi a céltárgy felületén a sorozatos abláció miatt kialakuló felületi feldurvulás megjelenését késlelteti, ezzel javítható a rétegpítés minősége, ugyanis így kevesebb szilárd törmelék kerül a plazmafelhőbe [43]. A szubsztrát fűtése pedig sürgőssé teszi a szobahőmérsékleten leválasztott vékonyréteg-minták kristályosítás, vagy oxidálás céljából alkalmazott utólagos hőkezelését. A lámpákkal, vagy rezisztív fűtéssel megemelt hőmérsékletű szubsztráton ezek a folyamatok in-situ is elérhetők. Ennek a módszernek a hatékonyságát az 5.1-es fejezetben bemutatott eredményeim is alátámasztják.

2.1.2. A PLD módszer története

A PLD történetét tekintve az első lézeres plazmakeltésekig nyúlik vissza a múlt század közepéig. Ezekben a kísérletekben rubinlézer fényét szilárdtestek felületére fókuszálva erős fényű plazma keletkezését figyelték meg [44]. Az 1960-as évek közepén sikerült először PLD-vel vékonyrétegeket építeni [5], melyek minőségüket tekintve elmaradtak az akkori kor más, fejlettebb módszereivel (MBE, CVD) előállítható rétegekéhez képest. Ebből következően hosszú évekig nem fordítottak jelentős erőforrásokat a PLD fejlesztésére és tanulmányozására, habár a lézerek ettől függetlenül komoly fejlődésnek indultak. A hatvanas évek végén megjelentek a látható fényű rubinlézer ($\lambda = 694.3$ nm) hullámhosszánál hosszabb, infravörös tartományban sugárzó lézerforrások (CO_2 , Nd:YAG). Ezekkel az eszközökkel több, a látható tartományban gyengén abszorbeáló (vagyis átlátszó-) anyagot hatékonyabban lehetett párologtatni [4, 6].

A hetvenes években terjedtek el az úgynevezett Q-kapcsolt lézerek [45, 46]. Ezekkel a fényforrásokkal sokkal rövidebb impulzushosszakokat, és nagyobb energiasűrűségű fény-anyag kölcsönhatást lehetett megvalósítani, ami tovább növelte az ilyen módon párologtatható anyagok körét. A második és magasabb rendű felharmonikus-keltés [46] elterjedése szintén hozzájárult a PLD kibontakozásához. Az így elérhetővé váló alacsonyabb hullámhosszakkal ugyanis jobb minőségű rétegek előállítását lehetett megvalósítani. Emellett felismerték a PLD

egyik megkülönböztető előnyös tulajdonságát, az egyszerű és változatos reaktív atmoszféra alkalmazását illetően. A hetvenes évek végén oxigén [47] és hidrogén [48] reaktív gázokkal kezdték meg a reaktív PLD tanulmányozását. A rétegnövesztés közben lejátszódó kémiai folyamatok (oxidálás, hidridálás) szempontjából igen kedvező a PLD rétegeépítésben résztvevő plazmarészecskék szupertermális kinetikus energiája (1–20 eV, [49]) és az ebből következő megnövekedett reakciós hatáskeresztmetszete. A sztöchiometria-tartó (kongruens) anyag-párologtatást és rétegeépítést ezekben az években sikerült először megvalósítani összetett szupravezető anyag esetében [50]. A magas kritikus-hőmérsékletű szupravezetők komplex sztöchiometriájának megtartása egyébként más vékonyréteg-építési eljárásnak is nagy kihívást jelentett. Ez volt az a pont, amikor és amiben a PLD már versenyelőnyre tudott szert tenni.

A nyolcvanas évekre a korábbi tudományos sikerektől és lézertechnológiai fejlesztésektől hajtva kereskedelmi forgalomba kerültek olyan lézerberendezések, melyek szélesebb kutatói réteghez eljuthattak. A PLD eljárás ezekben az években lassan felzárkózott a korábbi klasszikus, jó minőségű vékonyréteg-építést lehetővé tevő technikákhoz. Mitöbb, bizonyos speciális anyagok esetében meg is haladta azok lehetőségeit. Ebben az évtizedben a PLD-vel foglalkozó kutatócsoportok megvalósították pl. a II-VI (pl. ZnS, CdTe) [51], ill. III-V félvezető rétegek (pl. GaAs, InP, GaN, stb) epitaxiális leválasztását. Nagy jelentőséggel bírt az intenzíven kutatott YBCO ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$) magas kritikus-hőmérsékletű szupravezető vékonyrétegek PLD-s egyedülálló minőségű előállításának demonstrálása [52]. Fontos lépést jelentettek továbbá a DLC vékonyrétegek impulzuslézeres rétegeépítése terén, az évtized végére elért eredmények is [53, 54].

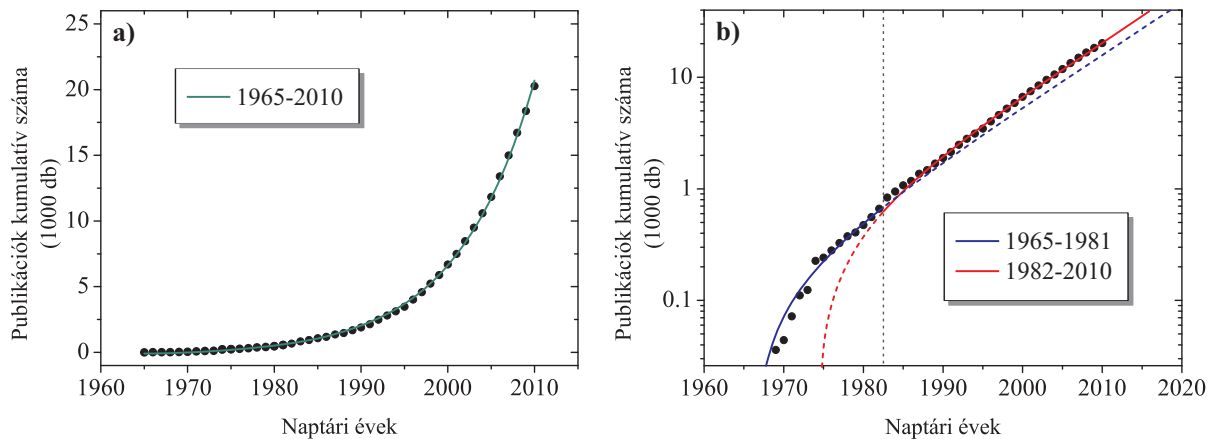
A múlt század utolsó évtizedében a PLD technika az előző évtized lendületével haladt tovább a fejlődés útján. A kilencvenes évek elejére tehető a heteroepitaxiális félvezető oxid-rétegek növesztése [55, 56], vagy a magas kritikus hőmérsékletű szupravezető anyagok szerkezetével rokonságot mutató ferroelektromos perovszkit oxid vékonyrétegek PLD-vel történő építése [57]. A reaktív PLD terén is voltak új ötletek, kutatási témák. A kezdeti próbálkozások nitrid-vegyület vékonyrétegek létrehozására azonban kevesebb sikert hoztak a vártnál. A vékonyrétegbe történő elégtelen nitrogénbeépülés jellemzően szubsztöchiometrikus nitridvegyületek leválasztására vezettek [58, 59, 60]. Ezt a jelenséget leginkább a nitrogénatomok kis reaktivitásával magyarázták [36], de az akkoriban a kis kutatólaborok szintjén elterjedt vákuumtechnikával elérhető vákuum-tisztaság (maradékgázok jelenléte) is korlátozhatta a hatékony nitridálást. Az évtized végére ezekre a „gyermekbetegségekre” is találtak megoldásokat (pl. az olajmentes elővákuumszivattyúk), ami eredményeképpen sztöchiometrikus nitrid vegyület vékonyrétegeket sikerült PLD-vel előállítani [61, 62]. A szén céltárgy impulzuslézeres párologtatásával foglalkozó csoportok egyrészt egyre nagyobb változatosságban állítottak elő szén alapú vékonyrétegeket [63–66] másrészt a C_{60} -as fullerén előállítása PLD-vel [67] már a nanotechnológia irányába mutat. Ebben az évtizedben intenzív kutatásokba kezdtek szerves- és biokompatibilis szervesetlen vékonyrétegek előállításának célkitűzésével. A PLD technika sokoldolúsága ezt is lehetővé tette, így állítottak elő implantológiai alkalmazásra hidroxipatit vékonyréteget [27], és demonstrációs céllal DNS-vékonyréteget [68]. Szintén fontos jelenség – ami a PLD kísérleti technika éretté válására utal – a 90-es években azon publikációk megjelenése, melyek a PLD ipari alkalmazásainak lehetőségét vizsgálják. Ilyen vizsgálatok és kutatások folytak például a folyamat-

stabilitással [69] és a méret-felskálázással kapcsolatban [70, 71]. A rétegminőséget célzó technikai újítások terén is sok lehetőség került megvizsgálásra (pl. off-axis geometriák [72]). A dolgozatomban bemutatásra kerülő kísérletekben is alkalmazott excimer lézer berendezések elterjedése, és a PLD szempontjából előnyös tulajdonságok – UV tartományba eső hullámhossz: (pl. 193 nm, 248 nm), nagy energia (~100 mJ/impulzus), és rövid impulzushossz (~10 ns) – miatt azok széleskörű alkalmazása volt megfigyelhető.

A 21. század első évtizedében a PLD témakörében végzett kutatások méginkább szerteágazóvá válása volt megfigyelhető [73]. Lassan már felsorolni is nehéz azokat a vékonyréteg típusokat, melyeket PLD technikával sikerült előállítani. Ez a tény világosan rámutat ennek a módszernek a rendkívüli rugalmasságára. A teljesség igénye nélkül felsorolok néhány korszerűnek nevezhető PLD vékonyréteg kutatási területet:

- polimer és biológiai vékonyrétegek előállítása rezonáns infravörös PLD-vel
- PLD ultrarövid lézerimpulzusokkal, nagy ismétlési frekvenciával, szabadelektronlézerrel
- porok bevonása lokálisan ható gyógyszerkészítés céljából
- termoelektromos, piezoelektromos, elektrokémiai aktív vékonyrétegek
- kvázikristályok PLD előállítása

A PLD jövőjét illetően érdemes egy pillantást vetni a 2010. év végéig fellelhető impulzuslézeres párologtatás vagy anyagleválasztás témakörében megjelent publikációk számára. A tudománymetria módszertanából ismeretes, hogy egy adott tudományterület életútját az ott megjelent publikációk számával lehet jellemezni. Az évenként elért kumulatív publikációs számot ábrázolva az idő függvényében, a kapott görbét exponenciális- vagy lineáris növekedési, valamint telítődési szakaszokra lehet bontani. Az adott tudományterület megjelenésekor egyre inkább gyorsuló ütemben (exponenciálisan) nő az adott területen megjelent publikációk száma. A terület éretté válása után ennek a növekedésnek az üteme lelassul, majd egy telítődési szakasz következik, ami jelzi, hogy az adott tudományterület kutatása csökkenő érdeklődést mutat. Felmerül a kérdés, hogy a PLD technika hol áll ezen a tudománymetriai görbén napjainkban? Ennek a kérdésnek a megválaszolásához a ScienceDirect adatbázist [74] és a hozzá kapcsolódó keresőszolgáltatást vettem igénybe. Éves bontásban, 1965-től 2010-ig lekérdeztem azon megjelent publikációk (referált folyóiratok, szakkönyvek, konferenciakiadványok) számát, amelyeknek a címében, összefoglalójában, vagy kulcsszávaiban megtalálható a „*Pulsed Laser Evaporation*” vagy a „*Pulsed Laser Deposition*” kifejezések legalább egyike. A kapott adatsorból kiszámolt kumulatív publikációs szám időbeli változását a **3. ábra** mutatja. A **3.a.** ábra durván azt mutatja, hogy a PLD kutatási területe az elmúlt 45 évben exponenciális növekedést mutat. A **3.b.** ábrán logaritmikus ábrázolásban azonban két időszakasz különül el egymástól. Az 1981-ig folytatott PLD kutatások exponenciális növekedési üteme (kék folytonos vonal) a 80-as évek első felében felgyorsult, amit az ezután következő időszakra illesztett exponenciális görbe (piros folytonos vonal) mutat. Ez azt jelenti, hogy a PLD-vel foglalkozó kutatócsoportok által évről-évre felhalmozott tudásmennyiség még mindig intenzív növekedést mutat. Emiatt feltételezhető, hogy a PLD még sok éven keresztül egy meghatározó vékonyréteg-kutatási technika és tudományterület marad, mielőtt megindul a tématerületen megjelenő publikációk csökkenése, és ezzel a kumulatív görbe ellaposodása, majd telítődése.



3. ábra: Az impulzuslézeres párologtatás, illetve rétegépítés témakörében megjelent publikációk kumulatív száma az elmúlt 45 évben. **a)** Lineáris ábrázolás, a folytonos vonal egy exponenciális illesztést mutat a teljes vizsgált időtartamra. **b)** Az 1965-1981, és az 1982-2010 időszakokra külön-külön exponenciális görbét illesztve látható a PLD technika 80-as évek elején bekövetkezett népszerűsödése. Itt a függőleges tengely logaritmikus skálázású. (forrás: [74])

2.1.3. Az impulzuslézeres abláció (PLA)

Az impulzuslézeres vékonyrétegépítés kezdeti folyamata a lézerimpulzusok céltárgy felületére érkezésével elinduló anyagpárologtatás. Ennek a folyamatnak az egységesen elfogadott elnevezése az impulzuslézeres abláció (*Pulsed Laser Ablation, PLA*). A céltárgyat elérő lézerimpulzus energiájának egy részét a céltárgy anyagától és felületi tulajdonságaitól (pl. érdesség, oxidáltság) függően reflektálja. Az ablációt a lézerfény nem reflektálódó hányadának elnyelődése okozza a céltárgy legfelső vékony rétegében (~10–50 nm). A céltárgy azon térfogata, melyben a lézerimpulzus energiájának nagy része elnyelődik, és ott ez hőmérsékletemelkedést hoz létre meghatározó szerepű az abláció szempontjából. Ez a térfogat egy A keresztmetszetű és l magasságú elliptikus hengerrel közelíthető. A henger A keresztmetszetét a lézernyaláb céltárgy felszíni vetülete adja, ami legtöbbször ellipszisszerű, vagy azzal közelíthető alakzat. Az érintett térfogat magasságát, azaz a céltárgy felületétől számított l mélységet a következő egyenletek adják:

$$l = \max(l_\alpha, l_T), \quad (1)$$

$$\text{ahol } l_\alpha = \frac{1}{\alpha} \text{ az optikai abszorpciós behatolási mélység,} \quad (2)$$

$$l_T \approx 2 \cdot \sqrt{D_T \cdot \tau_l} \text{ a hődiffúziós hossz, és } D_T = \frac{\kappa}{\rho \cdot c_p} \text{ a hődiffuzivitás.} \quad (3, 4)$$

Itt α az abszorpciós együttható a lézer hullámhosszán, τ_l a lézerimpulzus időbeli hossza, κ a céltárgy hővezetési együtthatója, ρ a céltárgy sűrűsége és c_p a céltárgy izobár fajhője.

Fémek és félfémek tipikus ns-os impulzushosszúságú excimer lézeres ablációja esetén az (1)-es egyenletről számolva a hőmérsékletváltozást szenvedő térfogat mélysége (l) a hődiffúziós hossz által meghatározott. A **1. táblázatban** a dolgozatban bemutatásra kerülő anyagokra adom meg az abszorpciós és a hődiffúziós hosszakat. Az olyan rövid idejű lézerimpulzusoknál, ahol a hődiffúziós hossz kisebb az optikai behatolási mélységnél, ott az utóbbi adja a felfűtött térfogat mélységét.

	Mo	W	B ₄ C	Üvegszerű szén
l_α (248 nm)	4.2 nm	5.4 nm	32.9 nm	11.6 nm
l_α (193 nm)	6.5 nm	5.1 nm	17.1 nm	15.2 nm
l_T (30 ns)	2.5 μ m	3.0 μ m	$\sim 1.7\text{--}2$ μ m	$\sim 0.7\text{--}2$ μ m

1. táblázat: A volfrám, a molibdén, bór-karbid és az üvegszerű-szén (Sigradur) abszorpciós behatolási mélysége a KrF excimer lézer (248 nm) és az ArF excimer lézer (193 nm) hullámhosszán, valamint a hődiffúziós hosszak 30 ns-os félértékisélességű impulzusokat tekintve. (Az optikai adatok a W és Mo esetén a [75]-ből, a B₄C és az üvegszerű szén esetén saját ellipszométeres mérésekből származnak)

Az abláció szempontjából meghatározó paraméter a lézerimpulzusok energiasűrűsége (Φ).

$$\Phi = \frac{E}{A} = \frac{P \cdot \tau_l}{A}, \quad (5)$$

ahol E energiájú egy lézerimpulzus, mely A felületen homogén módon világítja meg a céltárgy felületét. A lézerimpulzus átlagos teljesítményét P jelöli.

Számottevő mennyiségű ablációról akkor beszélhetünk, ha a Φ értéke meghalad egy bizonyos Φ_k küszöbértéket, amikor a felmelegített $A \times l$ térfogat fázisátalakulásokon mehet keresztül, így részben elpárolog. Ezt az energiasűrűség tartományt termális ablációs tartománynak nevezzük. A PLD eljárás előnyeként számontartott sztöchiometrikus abláció és rétegépítés feltétele a kongruens abláció, azaz amikor a magasabb energiasűrűségek esetén a céltárgy alkotói között szegregáció nem tud fellépni a hődiffuzivitásnál több nagyságrenddel kisebb atomi diffuzivitás miatt. A Φ növelésével lineárisan nő az elpárologtatott anyagmennyiség, mindaddig, amíg a céltárgy felszínéről távozó anyagfelhő árnyékoló hatása jelentőssé nem válik. Ekkor az abláció hatékonysága a lézerimpulzus energiasűrűségének növelésével már nem növelhető tovább, így egy telítődési jelleget figyelhetünk meg.

A $\Phi < \Phi_k$ tartományban anyagtól függően beszélhetünk fotokémiai ablációról, amikor a gerjesztő fotonok kémiai kötések tudnak felszakítani a céltárgy felületén, ami a vákuumtérbe kilökődő anyagpárologással jár. A felszakított kötések száma arányos a céltárgyat érő fotonok számával, vagyis a lézerimpulzus intenzitásával.

A lézerrel ablált target felszíne tipikusan nem teljesen sima. Egy vékony folyadék fázisú réteg alakul ki az elpárologott és a szilárd mintafelszín között, ami visszafagyásakor felületi érdesedés, illetve struktúrák kialakulásához vezethet [34]. Történhet mindez a nagy nyomás-gradiensekhez kapcsolódó hidrodinamikai jelenségek miatt, vagy a magas hőmérséklet következtében a felületi feszültség értékében bekövetkező változások miatt. A PLD-hez használt céltárgyakon bizonyos körülmények között a beeső lézernyaláb irányába növekvő, oszlopos szerkezetű felületi struktúrák figyelhetők meg. Ezek a struktúrák okoznak eltérést a plazmanyaláb kezdetben felületre merőleges irányultságában, és így ez a jelenség felelős az abláció és a leválasztási sebesség időbeli változásáért. Az ehhez hasonló, sok lézerimpulzus hatására kialakuló struktúrafejlődés lassítható, a céltárgy pásztázásával, pl. lassú megforgatásával [43], illetve a felület átoltasztásával [76].

2.1.4. Plazmaterjedés

A céltárgy párolgása a lézerimpulzus hosszánál lényegesen hamarabb, a ns törtrésze alatt elkezdődik. Ezért a lézerfényt részben már az elpárolgott anyag abszorbálja, ami így ionizálódik (plazmanyaláb képződés), és tovább növekszik az abszorpció az inverz fékezési sugárzás (bremsstrahlung) effektus miatt [77]. Az ablált anyagfelhő ionizáltsági foka függ az alkalmazott lézerimpulzusok energiasűrűségétől és hullámhosszától. Az első nanoszekundumokban a plazma nem tágu ki jelentősen, ilyenkor még a céltárgy felszínéhez közel található. A lézerimpulzus lecsengésével kialakul egy forró gázfelhő, amely laterális méreteit tekintve megegyezik a lézerfolt méretével, vastagsága pedig több tíz, akár száz mikrométer is lehet. Ez a kezdeti plazmafelhő.

Ezt követően a magas nyomás-gradienstől hajtva a kezdeti plazmanyaláb tágulni kezd. A tágulás irányultságát a plazmafelhő laterális kiterjedtsége (lézerfolt mérete) befolyásolja. Minél nagyobb a kezdeti plazmafelhő oldalirányú kiterjedtsége, annál kisebb a plazmatágulásnak az a komponense, amely a target felszínére merőleges iránytól eltér. Döntően tehát egy hosszanti irányban elnyúló, vákuumban kb. 10 mm laterális- és néhányszor 10 mm hosszanti méretű, fénylő felhő formálódik. Reaktív atmoszféra jelenlétében a plazmatágulás bonyolultabb folyamat, a lezajló ütközések és kémiai reakciók miatt. Ha a target több komponensű, akkor ez is tovább bonyolítja a jelenséget, mert a plazmában jelenlévő egyes komponensek részecskéinek különbözőek a fizikai, kémiai tulajdonságai (pl.: tömeg, sebesség, méret, gerjesztési energia, reakcióentalpia). Háttérgáz jelenlétében ebben a szakaszban a plazmatágulást befolyásoló fontos jelenségek a különböző részecskék ütközése a háttérgázzal, magasabb háttérnyomásokon lökéshullám keletkezése, esetleges kémiai reakciók, molekulák keletkezése és disszociációja. Említést érdemel még a sugárzási emisszió és reabszorpció jelensége is.

Az abláció során létrejövő táguló plazmanyaláb vizsgálatára különböző kísérleti technikákat dolgoztak ki. A nagy sebességű fényképezési eljárások és a streak-fotográfia ma már lehetővé teszi a plazmanyaláb időbeli fejlődésének vizsgálatát [78, 79]. A gerjesztett részecskéket időfeloldásos emissziós és abszorpciós spektroszkópiával követhetjük nyomon [36]. További plazmavizsgálatra alkalmas technikák a tömegspektroszkópia, a fluxus érzékeny ion-próba mérőberendezések, valamint az időintegrált fotográfia [36].

A plazmanyaláb fényessége erősen növekszik a környező gáz növekvő nyomásával. Ennek oka az ütközések növekvő száma, reaktív atmoszféra esetén a kémiai reakció erősödése. A plazmanyaláb részecskéinek egy kisebb része nem fénylő, nagyobb molekulák, klaszterek. Ezek létrejöhetnek, de akár szét is eshetnek a plazmatágulás ideje alatt. Jelenlétükre következtetni tömegspektroszkópiai mérésekkel, vagy pl. HeNe-lézer nyalábjának szórásából lehet.

A különböző részecskék sebessége függ a tömegüktől, a targettól mért távolságuktól, a lézer energiasűrűségétől, a lézerimpulzus hosszától, és a háttérgáz nyomásától. Különböző mérési eljárásokkal megállapították, hogy a fénylő részecskéknek van a legnagyobb sebességük: a target közelében ez meghaladhatja a 10^4 m/s-ot [78, 79]. Az egyatomos ionok tipikusan gyorsabbak az egyatomos semleges részecskéknél. Nagyobb klaszterek esetében a jellemző sebesség legalább két nagyságrenddel kisebb: kb. 10-100 m/s. A részecskék sebességének tömegfüggése sokkal gyengébb, mint $1/\sqrt{m}$ -es, amit azonos kinetikus

energiákból várnánk. Valójában, az ütközéses tágulás során a különböző részecskék egy hasonló áramlási sebességet vesznek fel. A plazmanyaláb részecskéinek kinetikus energiái egyatomos ionok esetén, a több eV-tól a több mint 200 eV-ig tartó tartományba eshetnek. Ez az energiatartomány számottevően magasabb, mint termális párolgás esetén, ahol néhányszor 0.1 eV-os kinetikus energiájú részecskéket figyeltek meg. A jó minőségű, tömör, adhezív PLD rétegépítés szempontjából ez fontos előny a hagyományos PVD eljárásokkal szemben.

A fénylő részecskék térbeli eloszlásának időfejlődését gyorsfényképezési eljárással lehet követni. Vákuumban a gyengén emittáló részecskék szabadon haladnak előre, miközben elliptikus felhőt képeznek. Háttérgáz jelenléte esetén a gyors komponens fokozatosan elveszti kinetikus energiáját. A lassú komponens egy jól meghatározott felületet képez, ami erősen növekvő luminozitással jellemezhető. Több μs -on belül a nyaláb lelassul az éles front mögött, amíg eléri a kb. 10^2 m/s-os sebességtartományt. Ekkor már több 10 mm-rel elhagyta a target felszínét. Az anyag ezután nagyon lassan terjed tovább a szubsztrát felé, mialatt gyengén fényt emittál ~ 100 μs -al a lézerimpulzus után. Ez a jelenség az utófénylés (*afterglow*). A szubsztrátról kevés anyag vissza is verődik, és kölcsönhat a beérkező anyaggal. Magasabb nyomásokon hidrodinamikai instabilitások figyelhetők meg a plazmanyaláb kontúrján [80].

A plazmanyaláb tágulásának modellezésére már több különböző megközelítés született. Az első lépést, amikor az elpárolgott anyag és a lézerenergia egy része is a plazmanyalábot táplálja, izotermális expanzióval írták le. Ugyanezt leírja a Knudsen-réteg modell is [43]. Ez azt feltételezi, hogy néhány ütközés alatt egy target feletti vékony rétegben termikus egyensúly jön létre. Ennek eredményeképpen a Knudsen-réteg külső szélén a sebességeloszlás a következőképpen alakul:

$$f_K(v) \sim \exp\left(-\frac{m \cdot [v_x^2 + v_y^2 + (v_z - u_k)^2]}{2 \cdot k_B \cdot T_K}\right), \quad (6)$$

ahol a plazmanyaláb pozitív irányba tágul a z tengely mentén, m a részecskék tömege, u_k az áramlási sebesség, T_K pedig a hőmérséklet a Knudsen réteg külső felületén, ami kisebb, mint a target felületi hőmérséklete. Abban az esetben, amikor $u_k = 0$, akkor $f_K(v)$ a közönséges Maxwell-Boltzmann eloszlást adja vissza.

A második szakasz, amikor már nincs energiabecsatolás a plazmanyaládba. Ezt az expanziós szakaszt sokszor adiabatikus tágulásként írják le. Ekkor hidrodinamikai és termodinamikai egyenleteket alkalmaznak, és a plazmanyalábot ideális gáznak tekintik. Részben az inert háttérgáz hatását is figyelembe lehet venni úgy, hogy a plazmatágulás befejeződését feltételezzük akkor, amikor az anyagfelhő belső nyomása egyenlővé válik a háttérnyomással.

Magasabb nyomásokon a lökéshullám modellt használják – ami leírja egy hirtelen energia felszabadulás (E_0) miatt létrejövő lökéshullám terjedését valamilyen háttérgázban – a plazmanyaláb expanziójával egyidőben [81, 82]. A nyalábot egy szuperszonikus sebességgel mozgó dugattyúnak tekintik, ami összenyomja és hajtja a háttérgázt, lökésfrontot létrehozva így megelőzve a kontaktfelszínt. A lökéshullám távolsága a targettől a következő formulával közelíthető:

$$r(t) \sim \left(\frac{E_0}{\rho_g} \right)^{\frac{1}{n}} \cdot t^{\frac{2}{n}}. \quad (7)$$

Itt ρ_g a zavartalan háttérgáz sűrűsége, $n = 5$ gömb alakú lökeshullámokra, $n = 3$ síkhullámok esetén. Ez a modell jól egyezik a kísérleti megfigyelésekkel $t > 4 \mu s$ esetében.

Az ennél korábbi időpillanatokban a plazmanyaláb expanzióját jobban leírja a drag-modell [82], amely szerint az ablációs termékek egyszerre lökődnek ki a környező gázba v_0 sebességgel. Ebben a közegben egy viszkózus erő hat, ami arányos a sebességgel (vagy általánosabban annak n . hatványával). A részecskék targetfelszíntől mért távolsága az idő függvényében a következőképpen adható meg, ha a drag-erő arányos a sebességgel ($F_d = \beta v$):

$$r(t) = \frac{v_0}{\beta} \cdot (1 - e^{-\beta t}). \quad (8)$$

A modell a plazma lefékeződését jósolja $r_{max} = v_0/\beta$ távolságban.

A fenti modellekben feltételezték, hogy a háttérgázban a szóródás nem jár együtt kémiai reakcióval. Ha az atmoszféra reaktív, akkor ott gázfázisú kémiai reakciók is lejátszódhatnak, mely során a plazma és gázatomok molekulákká kapcsolódhatnak össze. A reakció során elnyelt vagy felszabadult energia még összetettebbé teszi a gázdinamikai folyamatokat.

2.1.5. Rétegépülés

Termodinamikai nézőpontból a PLD során a szubsztrát felületén épülő vékonyréteg kialakulása kondenzációnak tekinthető. Ez azt jelenti, hogy a gázfázisban a parciális nyomásnak nagyobbnak kell lennie, mint a kondenzált anyag gőznyomása (túltelítettnak). A szubsztrátra érkező részecskék adszorbálódhatnak a felszínen, de vissza is verődhetnek onnan. Az adszorpció valószínűsége nő, ha kisebb a beérkező részecskék kinetikus energiája, és ha nagyobb a beérkező részecskék és a rácsatomok tömegaránya (m/m_{racs}). A felületi diffúzió és deszorpció hőmérséklet-aktivált folyamatok. Így az a tipikus hossz (l_D), amit a részecskék diffúzió útján megtesznek, amíg deszorbeálódnak:

$$l_D \sim \sqrt{D_s \cdot \tau_{des}}, \quad (9)$$

$$D_s \sim \exp\left(-\frac{E_d}{k_B \cdot T_s}\right), \quad \tau_{des} \sim \exp\left(\frac{E_{des}}{k_B \cdot T_s}\right), \quad (10, 11)$$

ahol D_s a felületi diffúzitás, τ_{des} az átlagos tartózkodási idő, T_s a szubsztráthőmérséklet, E_d és E_{des} a diffúzió és a deszorpció aktivációs energiája. Ahhoz, hogy permanens leválasztást valósítsunk meg, az adszorbált részecskéknek klaszterekbe kell rendeződniük, és egy kritikus méret fölé nőni, hogy így stabil magokat alkossanak. Ha egy ilyen mag l_D -nél kisebb környezetébe további atomok érkeznek be, akkor azok ott csapdázódnak, és a mag úgynevezett szigetté növekszik. Folytonos film fejlődik, ha az ilyen szigetek egybeolvadnak.

A PLD-során a háttérgáz nyomásának és a lézerimpulzusok energiasűrűségének is meghatározó szerepe van a szubsztrátba ütköző részecskék kinetikus energiáját illetően. Ezek a paraméterek így indirekt úton a felületi diffúzióra is hatást gyakorolnak. Ráadásul, ha

többféle részecske ütközik a felszínhez, akkor azok tapadási együtthatója, felületi mobilitása, és a deszorpciós valószínűsége is különböző.

Epitaxiális filmnövesztés esetén olyan egykristály szubsztrátot kell alkalmazni, ami egy adott kristálytani sík mentén van elvágva és felpolírozva. A szubsztrát anyaga és az adszorbált részecskék mobilitása együttesen határozzák meg a filmnövekedés módját. Kétféle tipikus filmnövekedésről beszélhetünk: szubsztrátra merőleges (a -tengely menti) és azzal párhuzamos (c -tengely menti). Az a -tengely menti növekedés gyorsabb, ezért kinetikailag ez az előnyösebb növekedési irány. Ilyen növekedés valósul meg nagy leválasztási sebességek és kis felületi mobilitások (pl. alacsony szubsztráthőmérséklet) esetén. A c -tengely menti növekedéshez alacsony leválasztási sebesség, és nagy felületi mobilitás szükséges. Ezek alapján legalább háromféle növekedés valósulhat meg különböző szubsztrátok és leválasztási paraméterek esetén: háromdimenziós sziget-növekedés (Volmer-Weber), szigetnövekedés követte rétegről-rétegre növekedés (Stranski-Krastanov), és lépcsőfokonkénti (*step-flow*) rétegnövekedés [83]. Ez utóbbi akkor jön létre, ha a szubsztrát felszíne nem pontosan párhuzamos egy kristálysíkkal, és a felületi diffúziós hossz összevethető vagy nagyobb, mint az így kialakult teraszok szélessége.

A PLD technikában nem csak az ablációs folyamatok, hanem a leválasztási folyamatok is messze vannak az egyensúlytól. Az elpárolgott anyag nem folyamatosan érkezik a szubsztrát felszínére, hanem egy olyan időintervallumban, ami a lézerpulzus után néhány μ s-al kezdődik, és ~ 1 ms-al utána van vége. A különböző részecskék sebességeloszlása is különböző, ami miatt különböző időpontokban ütköznek a szubsztrát felszínébe, különböző kinetikus energiával. A nagy energiájú részecskék elősegíthetik a filmnövekedést a megnövekedett felületi mobilitás miatt, de ugyanakkor el is ronthatják a film-minőséget hibahelyek keltésével. A nagy energiával érkező részecskék összetömrítik az épülő rácsot, ezzel energiát veszítenek, majd a réteg belsőbb részeiben állnak meg. Ha kisebb a beérkező részecskék kinetikus energiája, akkor a felületen csapdázódnak. Szobahőmérsékleten a kialakult amorf szerkezet nehezen relaxálódik. A szubsztrát hőmérsékletét emelve felgyorsítható a rétegszerkezet relaxációja. Ezen folyamat során a réteget alkotó atomok energetikailag kedvezőbb szerkezetet alakítanak ki, ami nano-, vagy mikrokristályos szerkezetben nyilvánul meg, de bizonyos esetekben ilyen módon elérhető akár az epitaxiális vékonyréteg növesztés is.

A plazmanyaláb expanziójának összetett jellemzői miatt a leválasztott film nem egyenletes sem a vastagságát, sem pedig kémiai összetételét illetőleg. Kis Θ -ra (ahol Θ a plazmanyaláb szimmetriatengelyétől mért szög) a kísérletileg megfigyelt filmvastagság-profil közelítőleg:

$$d_F \sim \cos^n \Theta. \quad (12)$$

Az exponens tipikusan 1-nél jóval nagyobb, de 260-nál nem nagyobb értékű. A filmvastagság eloszlását ezen felül befolyásolja a lézerfolt alakja, ami meghatározza a kezdeti plazmanyaláb méretét, és ezzel hatással van a tágulási folyamatra. Mindezek miatt csak egy viszonylag kis térszögben, és az ehhez tartozó néhány cm^2 területen választható le homogénnek tekinthető vékonyréteg a szubsztráton. Növelve a target-szubsztrát távolságot, és speciális szubsztrát szkennelési technikákat alkalmazva ez a terület kb. néhány 100–200 mm átmérőig növelhető.

Az esetleg jelenlévő reaktív gáz nemcsak a plazmatágulási dinamikát befolyásolhatja, hanem szerepet kap a rétegnövekedésben is. Az impulzusok közötti időtartományban ugyanis az ilyen gáztér reagál a mintafelszínnel (oxid-, és nitrid-képződés). A szubsztrát hőmérséklet emelésével nő a reakciósebesség:

$$v \cong \exp\left(-\frac{E_{akt}}{k_B T_{sub}}\right), \quad (13)$$

ahol E_{akt} a reakcióra jellemző aktivációs energia, k_B a Boltzman állandó, T_{sub} pedig a szubsztrát hőmérséklet.

2.1.6. Törmelék és cseppképződés

A PLD eljárás során előállított vékonyrétegek felületén megfigyelhetők a tized-mikrométertől a több mikrométerig terjedő átmérőjű, gömb alakú, vagy szabálytalan részecskék, vagy szemcsék, melyek mérete a 10 μm -t is meghaladhatja. Ezeket a film minőséget rontó részecskéket nevezi a szakirodalom törmelékeknek. A szemcsék eredetüket tekintve származhatnak a target felszínéről, vagy létrejöhetnek a plazmanyaláiban helyi kondenzáció révén. A nagyobb, szabálytalan alakú törmelékek általában olyan szilárd szemcsék, melyek a lézeres abláció robbanásszerű lezajlásakor szakadnak ki a céltárgy felszínéről. Gyorsfényképezéssel eljárással megállapították, hogy a plazmanyaláiban ezeknek a részecskéknek a sebessége kb. 10 m/s-os nagyságrendbe esik [78, 79], ami több nagyságrenddel kisebb a plazmanyaláiban található ionok, és semleges atomokénál. A kisebb gömb alakú szemcsék a céltárgy olvadt felületéről válnak le az abláció során, amit a nagy nyomás-gradiensek miatt fellépő hidrodinamikai instabilitások (Rayleigh-Taylor, Kelvin-Helmholtz) okozhatnak. A nagyobb részecskék a sorozatos lézerimpulzusok hatására feldurvult, oszlopos felületi struktúrájú céltárgyról válhatnak le. A legnagyobb szemcsék a céltárgyból a felület alatti túlfűtés hatására robbannak ki. Ez a jelenség akkor jön létre, ha nagy az abszorpciós behatolási mélység, és a párolgás miatt hűlő felület alatt magasabb hőmérsékletű tartomány alakul ki. A leválasztott filmfelület minőségét tovább rontó jelenségek a vékonyréteg növekedése közben bekövetkező hibák. Ilyenek lehetnek a tüskeszerű kinövések, vagy a kicsapódások is.

A részecskeszám sűrűség csökkentésére különböző technikákat lehet alkalmazni. Alapvetően kétféle részecskeszám csökkentő eljárásról beszélhetünk. Az egyikbe tartoznak azok, melyek a szemcsék kialakulását gátolják, míg a másik csoportba azok a technikák tartoznak, amelyekkel a már kialakult szemcsék szubsztrátra kerülésének valószínűségét csökkentik. Az első csoportba tartozik például az a fajta PLD eljárás, ahol a targetanyagot folyadék fázisból ablálják [76, 84]. Ennek a módszernek a legnagyobb hátránya, hogy inkongruensen olvadó komponensek esetében nem alkalmazható. Ugyanakkor egykomponensű olvadékok ablációja során a lézer-energiásűrűség megfelelő beállításával jelentősen csökkenteni lehet a törmelék-képződést, mivel nem szakadnak le, vagy robbannak ki a targetfelszínről nagyobb méretű szilárd klaszterek. Egy bizonyos lézer-energiásűrűség felett azonban ugrásszerűen megnő a folyadékból kilökődő cseppek száma, ezért figyelni kell, hogy ne lépjük túl ezt a küszöbértéket.

A legegyszerűbb – és ezért legelterjedtebben használt – hatásos módszer a lézerfolt pásztázása a céltárgy felületén, ezzel megelőzve a nagyszámú lézerimpulzus hatására kialakuló felületi feldurvulást. A pásztázás történhet egy kör mentén, a céltárgy kis fordulatszámú megforgatásával, vagy bonyolultabb esetekben ehhez még további mozgások is hozzáadhatóak (pl. a leképező lencse periodikus lineáris elmozgatásával), nagyobb területet végigpásztázva ezzel.

A már kialakult nemkívánatos szemcsék szubsztrátba csapódásának valószínűségét lehet csökkenteni kis nyomású háttérgázt alkalmazó off-axis elrendezéssel. Ebben az esetben a nagyméretű klaszterek egyenes vonalú mozgást végeznek a plazma hossza mentén. Az oldalra döntött szubsztráttartóra nagyobb valószínűséggel választódnak le a háttérgázon szóródó, kis, rendezetlen mozgást is végző részecskék. Ilyen pl. az Inverz-geometriájú PLD is [85]. Az úgynevezett napfogyatkozás-elrendezés [86] reaktív atmoszférán, vagy magasabb nyomásokon alkalmazható. Ekkor ugyanis a háttérgázzal való ütközés miatt a kisebb részecskék képesek a szubsztrát elé helyezett árnyékoló maszk mögé kerülni, és a szubsztráton kondenzálódni. Ezekkel a technikákkal ugyan jelentősen csökkenthető a cseppek számának sűrűsége, de ezzel egyidejűleg a leválasztási sebesség jelentősen csökken.

A nagyobb részecskék a plazmanyalámban kisebb sebességgel haladnak. Ezt a több nagyságrendnyi eltérést használják ki a különböző sebességszelekciós módszerekben. Történhet ez egy lézerimpulzushoz szinkronizált gyors mechanikai zárral, vagy pedig egy a target és a szubsztrát közé helyezett forgó eltérítő lapáttal. Szintén ígéretes megoldásnak tűnik a nagy sebességgel forgó target alkalmazása, amely esetben a targetet kisebb sebességgel elhagyó nehezebb részecskék elkerülnek a szubsztrátot a tangenciális sebességkomponens miatt [87].

A leválasztási paraméterek megfelelő megválasztásával alacsony szemcsesűrűség érhető el. A lézer hullámhossza, energiasűrűsége és az impulzushossza meghatározza az ablációs folyamatot, ezáltal pedig a részecskekilökődést és a film sztöchiometriáját. Ezen szempontok alapján az excimer lézerek alkalmasak jó minőségű PLD rétegek előállítására.

2.1.7. PLD előnyei és hátrányai, összefoglalás

A PLD technika napjainkra széles körben elterjedt az alap kutatásban, vagy vékonyrétegek prototípusainak legyártásában. Mindez köszönhető a viszonylag egyszerű és nem túl drága berendezésnek, amihez nem szükséges nagy bonyolultságú folyamatirányítás. Nagy előnye a technikának a kutatásban kiaknázható rugalmassága. Más rétegépítési technikákkal ellentétben itt sok leválasztási paraméter egymástól függetlenül beállítható, hangolható. Különböző gázokban történhet a leválasztás, melyek nyomása széles határokon belül mozoghat a nagyvákuumtól a több kPa-os nagyságrendig. Multiréteges vékonyrétegeket is könnyen lehet előállítani, pusztán a targetanyagok váltogatásával. A PLD eljárás legfontosabb előnyei:

- Bármilyen anyagot le lehet választani (kellő körülménnyel még bizonyos organikus, bonyolult molekulákból álló szerves anyagokat is).
- A leválasztási folyamat nem egyensúlyi körülmények között zajlik, ezért olyan stabil ötvözetek is előállíthatóak a PLD technikával, amelyek az egyensúlyi fázisdiagramjuk szerint nem volnának stabilak.

- A szubsztráthőmérséklet emelésével, és megfelelő szubsztrátanyag megválasztásával növelhető a leválasztott vékonyréteg mikrostruktúrájának rendezettsége, kristályosságának foka. Leválasztási körülményektől függően az amorf szerkezetű vékonyrétegektől akár az epitaxiálisan növesztett egykristályig választható meg a kívánt kristályszerkezet.
- Egyetlen többkomponensű céltárgy alkalmazása esetében, kongruens ablációval megvalósítható a teljes mértékben sztöchiometria-tartó rétegnövesztés. Köszönhető mindez a gyors, lokális felfűtésnek, ami meggátolja a különböző komponensek szegregációját a targetanyagban.
- A plazmanyalábot alkotó nagyenergiájú részecskék mélyen beépülnek a növekvő filmbe, így tömör, a szubsztráthoz jól tapadó vékonyréteget kaphatunk.
- A növesztett vékonyréteg vastagságkontrollja nagy pontossággal és egyszerűen megvalósítható. Ismerve a leválasztási sebességet, az alkalmazott lézerimpulzusok számával állítható elő a kívánt vastagságú vékonyréteg.
- Napjaink modern lézerberendezéseivel megfelelően nagy leválasztási sebességek érhetők el.
- A reaktív gázok alkalmazásával kémiai folyamatok integrálhatók a PLD eljárásba, így a céltárgy nitrid-, vagy oxid-vegyületeit is előállíthatjuk. A reaktív gázok mennyiségének szabályozásával bizonyos kereteken belül a vékonyréteg elemösszetételét is meghatározhatjuk (sztöchiometrikus, és szub-sztöchiometrikus oxidok, nitridek).

A fenti előnyök mellett azonban a PLD technikának van néhány kedvezőtlen tulajdonsága, amelyek miatt egyelőre az ipari sorba integrálhatósága, és tömeggyártásban a széles körben való elterjedése még várat magára. Ezért világszerte sok kutató próbál megoldásokat találni a PLD-technika következő kedvezőtlen tulajdonságaira:

- A konvencionális PLD-vel csak viszonylag kis felületet lehet vékonyréteggel ellátni. A legújabb fejlesztések ezen a téren lehetővé teszik a nagyobb, akár 100–200 cm átmérőjű területen elfogadhatóan homogén leválasztást, vagy akár a bonyolultabb, háromdimenziós tárgyak felületére történő leválasztást. Ez legtöbbször a rétegépítési sebesség csökkenésének árán érhető el. Az ennél is nagyobb felületeken PLD bevonat készítése még nem megoldott.
- A plazmanyaláb bonyolult dinamikája és térbeli eloszlása miatt a leválasztott réteg vastagsága nem homogén [88]. Az egyenletesebb filmvastagság eléréséhez növelni kell a plazmafelhő térszögét (ezzel n értéke csökken a $d_F \sim \cos^n \theta$ összefüggésben), ami maga után vonja a leválasztási sebesség csökkenését és a plazmafelhő rétegépítésre fel nem használt részének növekedését.
- Végül problémát jelent a csepp és törmelékképződés. A legtöbb mikroelektronikai és multiréteg alkalmazást ez a jelenség gátolja. Több lehetséges megoldás kidolgozás alatt van a törmelékképződés csökkentésének érdekében.

2.2. Nanorészecskék előállítása impulzuszézeres ablációval

A nanorészecske-kutatás és a nanotechnológia fontos része az anyagtudományoknak, ami elvezet új, egyedi tulajdonságokat mutató, nanorészecskékből felépülő makroszkópikus anyagok előállításához és alkalmazásához. Az anyagtudomány számára ismert az anyagok nano-mérettartományban tapasztalható egyedi – vagy legalábbis a makroszkópikus méretű tömbi anyagtól különböző – tulajdonságainak megjelenése. Ennek alapvető oka a nano-objektumok felület/térfogat hányadosának relatív növekedése, és a felületi jelenségek megjelenése.

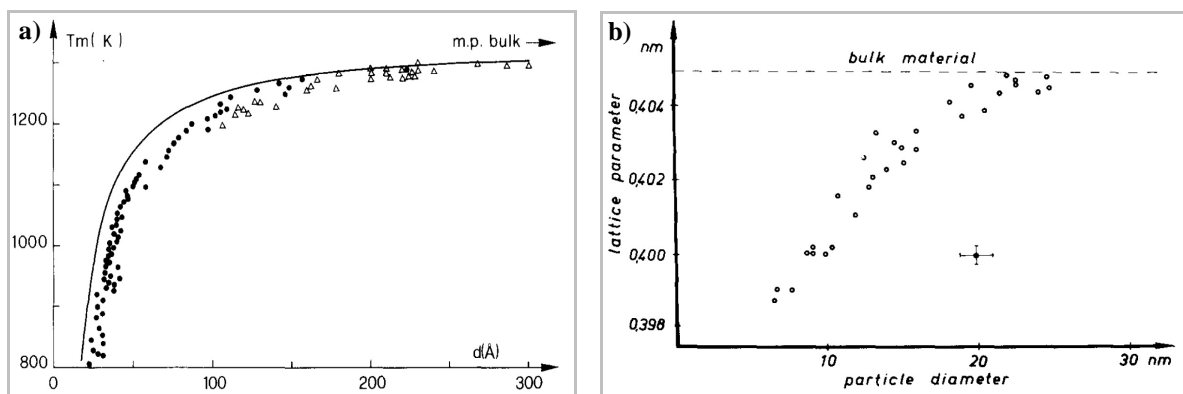
2.2.1. A klaszterméret jelentősége

A folyadékcsepp modellt használva az N db atomból álló klaszter esetében megadható a felületi atomok aránya az összes atomhoz viszonyítva ($F=N_f/N$) [89, 90]:

$$F = \frac{4}{\sqrt[3]{N}}. \quad (14)$$

A (14)-es egyenletből következően egy kis méretű klaszter (pl. 10^3 atom) esetében a felületi atomok aránya nagy ($F = 40\%$), míg a nagyobb klasztereknél ez az arány gyorsan csökken (pl. 10^6 atom esetében $F = 4\%$). A kis klaszterek esetében a nagy F hányados különböző módosult elektron- és rezgési állapotokat eredményez a felületen [89], ami jelentősen befolyásolhatja az anyag fizikai és kémiai tulajdonságait.

Az egyik fontos jelenség, amit a megnövekedett F eredményez, a fázisátalakulási hőmérsékletek (pl. olvadáspont) megváltozása. Tanulmányok igazolják, hogy a ~ 10 nm-nél kisebb klaszterek a méretük csökkenésével egyre alacsonyabb olvadáspontot mutatnak. Jó példa erre az arany nanorészecske, amely esetében egy 2 nm-es klaszter közel feleakkora olvadásponttal rendelkezik, mint a 10 nm-es átmérőjű [91] (**4.a. ábra**). Az alacsonyabb olvadáspont annak a következménye, hogy a nagy F miatt jelentőssé váló felületi szabadenergia járuléka csökkenti az Au klaszter atomjainak átlagos kötési energiáját. A kis méretű klaszter olvadása a felszín felől indul el, melynek termodinamikai elméletét Couchman és Jesser dolgozták ki [92]. Hasonló, általánosan megfigyelt méretfüggő jelenség a kis méretű kristályos nanorészecskéknél megfigyelt rácsállandók csökkenése. A [93]-as referencia szerint Al esetében a 25 nm-nél kisebb klaszterek rácsállandója szignifikánsan csökken (**4.b. ábra**), amit a felületi mechanikai feszültség vált ki.



4. ábra: a) Arany nanorészecskék olvadáspontjának függése a klasztermérettől [91]. (A szimbólumok a mérések, a folytonos vonal az elméleti számolások eredményeit mutatják). b) Alumínium nanorészecskék rácsállandójának változása a klaszterméret függvényében [93].

2.2.2. Nanorészecske kondenzáció lézerplazmából

A nanorészecskék előállítására számos módszer létezik. Ezeket az eljárásokat jellegüket tekintve két nagy csoportba lehet sorolni [94]. Az úgynevezett felülről-lefelé haladó (*top-down*) technológiák közé tartozik pl. a litográfia, szinterelés, vagy az őrlés. Ezekben az eljárásokban a nagy méretű objektumokból hozzák létre a nanoméretű végterméket. Ezzel szemben az alulról építkező nanotechnológiák (*bottom-up*) az atomi méretű építőkövekből állítják össze a nanoszkópikus objektumokat. Erre példa nemcsak a PLA vagy a tágabb értelemben vett párologtatási eljárások, hanem a hagyományos szol-gél módszerek is.

A dolgozatomban szempontjából releváns lézeres abláció, mint hatékony párologtatási eljárás, bizonyos körülmények között nanorészecskék előállítását teszi lehetővé. Ez a jelenség megmutatkozhat a PLD vékonyrétegek építése esetén a rétegstruktúrában (ezt mutatja be az 5.2-es fejezet), valamint rétegépítés helyett in-situ nanorészecske mérés is végezhető például differenciális mobilitás méréssel [95] (erre az 5.3-as fejezet mutat példát).

Az impulzuslézeres ablációval (PLA) előállítható részecskék fajtái nagy változatosságot mutatnak. Számos jelenség felelős a PLA folyamat során a részecskék megjelenéséért (lásd 2.1.6. fejezet.) A legtöbb ilyen effektus több mikrométeres átmérőjű szemcséket (törmelékeket, cseppeket) hoz létre. Ezzel szemben a magasabb nyomásokon a túltelített plazmafelhőből kikondenzálódó szemcsék mérete tipikusan a néhány nanométertől a néhány száz nanométerig terjedő skálán található. Ez ad lehetőséget arra, hogy a PLA technikát nanorészecskék előállítására használjuk pusztán a környező gáznyomás növelésével.

A 80-as évek elején R. Smalley végzett úttörő munkát a lézeres párologtatással keltett nanorészecskék területén [96]. Sikeresen demonstrálta, hogy nagy intenzitású lézerimpulzusokkal a már ismertett ablációs mechanizmus (lásd 2.1.3. fejezet) révén a céltárgyból közel 10^{14} – 10^{15} atom kerül a gáztérbe (0.01 cm^2 felületre és 10 ns-os lézerimpulzus hosszát feltételezve). Az abláció kezdetétől számolva mikroszekundumokon belül a kialakuló anyagfelhő lokális sűrűsége eléri a $\sim 10^{18} \text{ atom/cm}^3$ -t, ami $\sim 10 \text{ kPa}$ nyomással ekvivalens [90].

A gáztérben alkalmazott inert puffergáznak kulcsszerepe van. Ez teszi lehetővé a céltárgy atomjaiból álló anyagfelhőben a klaszterképződést. A puffergáz atomjaival történő gyakori ütközések ugyanis csökkentik az átlagos szabad úthosszat és ezzel az anyagfelhő diffúzióját, ami limitálja gőzfázis expanzióját. Az ütközések ugyanakkor termalizálják is az ablációból származó atomokat. Ha az expanzió során nem áll rendelkezésre kellő nyomású puffergáz, és emiatt az anyagfelhő expanziója nem eléggé korlátozott, akkor így az anyagfelhőben kisebb gőznyomás alakul ki (P_v), ami nem kedvez a klaszterképződésnek. Ennek az oka, hogy a plazmafelhőből, mint gőzfázisú anyagalmazból, akkor indulhat el a nanorészecskék homogén nukleációja, ha elérjük a túltelített állapotot ($S > 1$), és annál hatékonyabb ez a folyamat, minél nagyobb a túltelítettség. A telítődés mértéke (*saturation*, S) a következőképpen definiálható:

$$S = \frac{P_v}{P_e}, \quad (15)$$

ahol P_v a gőznyomás, a P_e pedig a gőz-folyadék fázisok egyensúlyi nyomása. Megjegyzem, hogy az inert puffergáz mellett (vagy helyett) reaktív gázt is lehet alkalmazni, ami molekuláris (pl. oxid-, vagy nitrid-) nanorészecskék képződéséhez vezethet. Ezt az 5.3-as fejezetben

demonstrálom. Szintén fontos szerepe van a buffergáz atomtömegének. Fémplazma esetén a nehezebb atomtömegű gázrészecskék jobban csökkentik az átlagos szabad úthosszat, ami hatással van a kialakuló nanorészecskék méreteloszlására [97].

A klasszikus nukleációs elméletek (*Classical Nucleation Theory, CNT*) szemszögéből nézve a magas háttérnyomású PLA alatt előállított nanorészecskék gőz-folyadék fázisú homogén nukleáció eredményének tekinthetők. A homogén jelző arra utal, hogy a túltelített gőz minden térfogatelemében azonos valószínűségű a nukleáció megjelenése. Ellenkező esetben heterogén nukleációról beszélhetnénk. Energetikai megfontolások miatt [98] azok a részecskék, melyek mérete nem ér el egy kritikus átmérőt, elpárolognak, és nem tudnak tovább növekedni kondenzáció révén. Az az E energiatöbblet (szabadenergia) a rendszerben, amit egy N atomból álló klaszter képvisel, a következőképpen írható [90]:

$$E(N) = 4\pi\alpha\left(\frac{3}{4\pi}NV_e\right)^{\frac{2}{3}} - NkT \ln S, \quad (16)$$

ahol α a felületi feszültség, V_e a nanorészecskét felépítő atomok térfogata, k a Boltzman állandó, T az egyensúlyi hőmérséklet, S pedig a gőzfázis telítődöttsége. Az N atomot tartalmazó klaszter szabadenergiájának felületi járulékát a pozitív tag, míg térfogati komponensét a negatív tagja írja le. A két komponens eredője egy $E(N_k)$ nagyságú potenciál-gát, ami meghatározza azt a kritikus klaszterméretet (r_k rádiusz és N_k atomszám), ami felett a kialakult klaszter tovább növekedhet és stabil nanorészecskét alkothat. Ezeket a mennyiségeket a (16)-os egyenletből szélsőérték kereséssel kaphatjuk meg ($dE/dN = 0$).

$$r_k = \frac{2\alpha V_e}{kT \ln S} \quad (17)$$

$$N_k = \frac{32\pi\alpha^3 V_e^2}{3(kT \ln S)^3} \quad (18)$$

$$E(N_k) = \frac{16\pi\alpha^3 V_e^2}{3(kT \ln S)^2} \quad (19)$$

Ezekből a formulából az látszik, hogy a gőzfázis telítődését (S) növelve csökken az $E(N)$ függvény által leírt szabadenergia-küszöb. Az S növelését elérhetjük a hőmérséklet csökkentésével is, ami a (15)-ös formulában látható P_e egyensúlyi nyomás csökkenését okozza, mivel

$$P_e \sim \exp\left(-\frac{1}{T}\right). \quad (20)$$

A nagyobb telítődés esetén egy adott nanorészecske-populációt tekintve megnő azon atomklaszterek száma, amik átmérője meghaladja az r_k küszöbértéket, és ennél fogva stabil nanorészecskéket alkotnak. A tipikus kísérleti körülmények között a (17)-es egyenlettel becsült r_k értéke ~ 1 nm körüli, vagy kisebb. A kísérletileg megfigyelt jellemző részecskeméretetek ennél nagyobbak, ami további kondenzáció, vagy koagulációs ütközések miatt bekövetkező klaszternövekedésre utal.

A homogén nukleáció sebessége (J) az a mérőszám, ami megadja az egységnyi idő (s) alatt egységnyi térfogatban (cm^3) kialakuló klaszterek számát. Ez a következő formulával adható meg:

$$J = K \exp\left[-\frac{E(N_k)}{kT}\right], \quad (21)$$

ahol a K konstans függ az r_k sugarú magok és gőzmolekulák effektív ütközési gyakoriságától, valamint az kezdeti klaszterek méreteloszlásától [99].

A homogén nukleáció jellemzésére szokás definiálni az ún. kritikus túltelítődöttséget S_c (*critical supersaturation*). S_c definíció szerint egyenlő a gőzfázis azon S telítődési szintjével, ahol a homogén nukleációs sebesség $J = 1 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$.

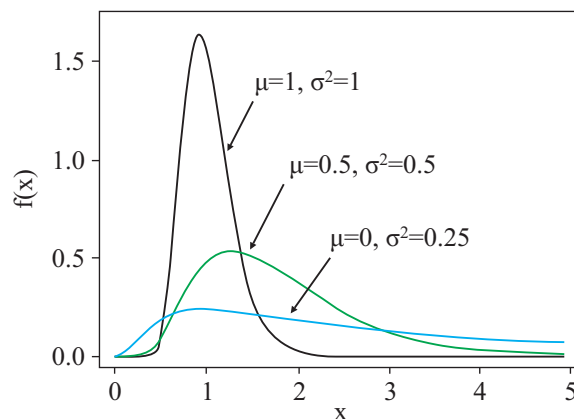
2.2.3. Nanorészecskék méreteloszlásáról

A nanorészecske előállításra használt technológiák versenyképességét növeli, ha az adott eljárás alkalmas a létrehozott nanorészecskék méreteloszlásának, és ezen keresztül azok fizikai-, kémiai tulajdonságaiak rugalmas hangolására. Ezért szükséges a különböző eljárásokkal, különböző anyagokból előállított nanorészecskék méreteloszlásának vizsgálata, akár az előállítással egy időben, vagy ex-situ módszerekkel.

Általános érvényű megfigyelés, hogy amennyiben a klaszterek kondenzálódása állandó telítettségű ($dS/dt = 0$) gőz-fázisból történik, akkor a kialakuló klaszterek méreteloszlása a log-normális eloszlást követi [100]. Log-normális- vagy Galton-eloszlásúnak nevezünk egy x valószínűségi változót, amennyiben ennek a természetes alapú logaritmusa ($y = \ln x$) normál eloszlást mutat. A log-normális eloszlás valószínűsűgssűrűség függvényét (5. ábra) a következőképpen lehet felírni [101]:

$$f(x) = \frac{1}{x\sqrt{2\pi\sigma}} \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{\ln(x)-\mu}{\sigma}\right)^2\right), \text{ ahol } x > 0 \quad (22)$$

ahol μ a középpérték, σ pedig a szórás-paraméter.



5. ábra: Lognormális (Galton) eloszlás valószínűsűgssűrűség függvénye különböző μ és σ^2 paraméterek esetén.

Az RTA (*Residence Time of Approach*) modell szerint [102, 103] ha a gőz-fázis koncentrációja állandónak tekinthető, akkor egy kezdeti nukleációból származó monodiszperz (r_k) méreteloszlás áttanszformálódik log-normális méreteloszlásba az atomi adszorpciós (kondenzációs) növekedés révén. A transzformáció oka, hogy ilyenkor a klaszter felület nagysága diktálja a növekedés ütemét. Emellett az irodalomból ismert [104], hogy ha a klaszterek koagulációja egy zárt rendszerben történik a Smoluchowski-féle koagulációs modell [105] szerint, akkor a kezdeti méreteloszlás kellő számú ütközés után önhasznós marad, jellege nem változik meg. A log-normális méreteloszlás kialakulását ezek szerint nem az ütközések és a klaszterek összeolvadása okozza, hanem a gőz-fázisból származó atomi kondenzáció.

A CNT elmélet eredményeit alkalmazni a PLA kísérletekre azonban csak körültekintéssel szabad. A klasztermérettől függő felhasznált anyagi állandók (sűrűség, felületi feszültség) problémája még kisebb korrekciókkal kezelhető [90]. Az viszont durva közelítést jelent mind a CNT és az RTA modellben, hogy a PLA folyamat során a plazma gyors expanziója messze nem tekinthető egyensúlyi folyamatnak, így a telítődés mértéke (S), és a gőz-fázis koncentrációja is gyors időbeli csökkenést mutat a klaszterképződés során. Emiatt legfeljebb csak log-normálishoz hasonló méreteloszlást eredményező klaszterképződés várható.

Alacsony nyomásokon a túltelítődés (S) időbeli lecsengése olyan gyors lehet, hogy ilyenkor nincs lehetőség a kondenzációs folyamatokból származó további klaszternövekedésre. Ekkor a kezdeti nukleációs fázisból származó, kisméretű, keskeny méreteloszlású klaszterek bőségét tapasztalhatjuk. Idővel ez a méreteloszlás megváltozhat, ha a szétterjedt plazmafelhőben ezen klaszterek sűrűsége lehetővé teszi a gyakori ütközéseket és az ebből eredő koagulációk miatt bekövetkező részecskeméret növekedést.

2.2.4. Szén és volfrám impulzuslézeres ablációja atmoszferikus nyomáson

A dolgozatomban bemutatásra kerülő nanorészecskék előállítását és méreteloszlás-vizsgálatát célzó kísérleteket megelőzően Dr. Heszler Péter és munkatársai szén és volfrám céltárgyakkal már vizsgálatokat végeztek az elmúlt években [106 – 110]. Emellett más kutatócsoportok is foglalkoztak a témával, habár részben különböző apparátust és módszereket alkalmazva [111, 112]. A megfigyelések szerint az ablációs folyamat két domináns fázisra bontható fel, melyek időben, és jellegükben is jól elkülönülnek egymástól [106, 107]. A ~10 ns-nál is rövidebb idő alatt a céltárgyból ~1 nm anyagréteg távozik, ami a környező gáztérben lökéshullámot vált ki. Ez a jelenség jóval az ablációs küszöbenergia alatt is megfigyelhető. Ilyenkor 20 nm-nél kisebb átmérőjű nanorészecskék kondenzálódnak. Ez a komponens nagyobb térszögben terjed, és így kisebb ismétlési frekvencia esetén is létrejöhet a lézerimpulzus és a nanorészecskék ezen komponense között kölcsönhatás. Kísérleti eredmények és elméleti számolások összevetésével igazolták [109], hogy ez az ablációs komponens nem lehet termális eredetű. Ugyanakkor, az ablációs küszöbenergia felett megjelenik egy termális mechanizmus hajtotta ablációs folyamat is, ami hosszabb időskálán jön létre (~100 ns). Megfigyelések szerint szén céltárgy alkalmazása esetén ekkor nagyobb (~60 nm) nanorészecskék kondenzálódnak. Ez a komponens kisebb térszögben lép ki a targetből [36, 113], így az alkalmazott geometria miatt nagy ismétlési frekvencia kell a lézipulzusokkal való kölcsönhatáshoz.

Az ablációs küszöb-energiasűrűség felett mindkét ablációs mechanizmusból származó nanorészecske sokaság mérhető, melyek együttesen a várt lognormálisra hasonlító méreteloszlás helyett egy két összetevőből álló, úgynevezett bimodális méreteloszlást mutatnak. A szén céltárggyal végzett kísérletekben kimutatták, hogy az eredő méreteloszlásgörbéken magas energiasűrűségeken és nagy ismétlési frekvenciákon egy lokális maximum jelenik meg ~60 nm körül [106, 107]. A volfrám céltárggyal végzett mérések esetében azonban a vizsgált energiasűrűség ($\Phi = 1.4 - 8.3 \text{ J/cm}^2$) és ismétlési frekvencia (1–25 Hz) tartományban ez a lokális maximum nem alakult ki [109]. Dolgozatomban bemutatom ennek a maximumhelynek a megjelenését, amit a lézerparaméterek szélesebb tartományban történt variálása tett lehetővé. Dolgozatomban ezen túl egy kemény kerámia anyagot (bór-karbid, B_4C) is megvizsgálók ugyanilyen módszerekkel.

A múltbéli kutatások érzékeny mérésekkel megállapították a W töblövésees ablációs küszöbét [109]. A 6 J/cm^2 -es értéket az irodalomban máshol fellelhető értékekkel összhangban találták [36, 43]. Hasonlóan, szén (grafit) céltárgyra ez az érték 1 J/cm^2 -nek adódott [107, 114, 115]. A B_4C céltárgyra az irodalomban a kísérletek végzésekor még nem volt megtalálható ugyanilyen paraméter.

3. Célkitűzések

A dolgozat alapját képző kutatások megkezdésekor (2001-ben) a fellelhető irodalom szerint a molibdén és a volfrám fémek nitrid vékonyrétegeit korábban tipikusan CVD vagy porlasztásos eljárásokkal állították elő. Ugyanakkor, a reaktív PLD technika a 21. század elejére már sok anyag esetében bizonyította alkalmazhatóságát és rugalmasságát. Az excimer lézerek nagy energiájú és rövid impulzusaik miatt a legígéretesebb PLD lézerforrásnak bizonyultak. Ezért érdemesnek találtam reaktív PLD során UV excimer lézerrel is előállítani és tanulmányozni molibdén- és volfrám-nitrid vékonyrétegeket.

- Célul tűztem ki megfelelő parciális nitrogénnyomás és szubsztrát-hőmérséklet keresését, amely paraméterek mellett jó minőségű volfrám-nitrid és molibdén-nitrid vékonyréteget lehet előállítani. Kérdéses volt, hogy sztöchiometrikus molibdén- és volfrám-nitrid réteg milyen paraméterek mellett állítható elő.
- A hordozó in-situ fűtésével szándékomban állt egyrészt megvizsgálni mikrokristályos rétegek előállításának lehetőségét, másrészt a molibdén- és volfrám-nitrid vékonyrétegek relaxációjával elősegíteni azt, hogy a rétegek mentesek legyenek az irodalomból ismert utólagos hőkezelésnél megjelenő repedezésektől és delaminálódástól.
- Az átmeneti fém-nitrid vékonyrétegek alkalmazási területei szempontjából fontos a rétegek keménysége (gépészeti alkalmazások), valamint az elektromos fajlagos ellenállásuk (mikroelektronika). Ezt figyelembe véve célul tűztem ki PLD-vel előállított molibdén- és volfrám-nitrid vékonyrétegek keménységének mérését, illetve annak a vizsgálatát, hogy milyen széles tartományban hangolható ezeknek a rétegeknek a fajlagos elektromos ellenállása a PLD paraméterek változtatásával.
- A rétegek előállításán túl, különböző anyagvizsgálati módszerekkel fel kívántam térképezni a leválasztott érdekes anyagok tulajdonságait, és ezek alapján összefüggéseket keresni a reaktív PLD eljárás során lejátszódó folyamatok és az előállított vékonyrétegek jellemzői között. Ehhez a munkához anyagtudományi vizsgálati módszerek mellett numerikus hőmérsékletszámolást is terveztem végezni, mivel célom volt a molibdén és volfrám céltárgyak lézeres párologtatásának kísérleti és elméleti összehasonlítása.

Napjainkban a nanotechnológia alkalmazásainak, eszköztárának és filozófiájának egyre nagyobb térnyerésével figyelem irányul a PLD technika egy korszerű aspektusára, a nanoporozus rétegépítés lehetőségére. Kezdeti vizsgálatokat végeztem volfrám céltárgy alkalmazásával, amelyből az épített rétegek mikroszkópiai vizsgálata jó kiindulási adatokat szolgáltatott az alkalmazandó nyomástartományok és szubsztrát-target távolság megválasztásához. Ezután az üvegszerű szén céltárgy alkalmazását helyeztem előtérbe, mivel a szén nem formál oxidot a vékonyrétegben, így a nem reaktív PLD kevésbé komplex folyamatával, és a vékonyréteg egyszerűbb kémiai összetételével lehetett számolni.

- A nanoporozus szén-alapú rétegszerkezet létrehozására nagyobb háttérnyomásos tartományban tűztem ki célul PLD kísérletek elvégzését. A nagyobb háttérnyomások miatt az ablált anyagfelhő rövidebb távolságon termalizálódik, ezért a szokásos ~50 mm-es szubsztát-céltárgy távolság jelentős csökkentését vettem tervbe. Két különböző excimer lézerrel (KrF: $\lambda = 248$ nm, és ArF: $\lambda = 193$ nm) megvalósított PLD kísérletsorozat elvégzésével szándékomban állt megállapítani azt az inert Ar nyomástartományt, ahol porozus szén rétegeket lehet előállítani.

- A leválasztott vékonyrétegek felületi morfológiájának, topográfiájának, érdeességének tanulmányozásával kívántam a belső struktúrájukra következtetni. A rétegek porozitásának modellezésére spektroszkópiai ellipszométeres méréseken alapuló effektív-közeg közelítéssel összeállítását és használatát tűztem ki célul.
- A szén-alapú vékonyrétegek rendkívül változatos kötősszerkezeteket tudnak mutatni. Ennek ismeretében célul tűztem ki a különböző excimer lézerekkel (KrF és ArF) és különböző Ar nyomásokon előállított minták grafitos-, illetve gyémántszerű karakterének meghatározását. Ehhez elsősorban spektroszkópiai ellipszometriai méréseket és ezek kiértékelését, továbbá Raman-spektrumok felvételét és vizsgálatát vettem tervbe.

A nanoporozus rétegek impulzuslézeres építésének alapmechanizmusa az ablációval elpárologtatott anyagfelhőben bekövetkező nukleáció és kondenzáció, ami a klaszterképződés, majd a nanorészecskék ütközése révén meghatározza a hordozóra épített vékonyréteg jellemző porozitását és szemcseméretét. Atmoszférikus nyomáson szén céltárgy alkalmazásával már részletesen tanulmányozták a keletkező nanorészecskék méreteloszlásának függését a főbb lézerparaméterektől (energiasűrűség, ablált folt területe, ismétlési frekvencia). Volfrámra, és egyéb összetettebb kompozit céltárgyakra azonban kevesebb információ állt a rendelkezésre ebben a témakörben.

- Ezért célul tűztem ki volfrám és bór-karbid céltárgyak felhasználásával nanorészecskék impulzuslézeres ablációval történő előállítását és méreteloszlásuk in-situ vizsgálatát. Az excimer (ArF) lézerimpulzusok energiasűrűségének és ismétlési frekvenciájának szisztematikus változtatásával szándékomban állt megvizsgálni a nanorészecske-méreteloszlások alakjának jellegzetességeit. Különös figyelmet kívántam fordítani azoknak a paramétereknek a meghatározására, ahol a méreteloszlások bimodálissá válhatnak. A volfrámra vonatkozó korábbi eredmények reprodukálása után a paraméterek kiterjesztésével eddig nem vizsgált tartományokban is meg kívántam vizsgálni a méreteloszlásokat.
- A méreteloszlásgörbékből számolt integrális térfogat-mennyiségeket arányosnak feltételezve az ablált anyagmennyiséggel célul tűztem ki a bór-karbid kerámia soklövéses ablációs küszöbének meghatározását az alkalmazott ArF ($\lambda = 193$ nm) lézerimpulzusokra vonatkozóan. Mivel ez az érték volfrám céltárgyra már ismert volt az irodalomból, így ennek az értéknek csupán az ellenőrzését tűzhettem ki célul.
- A volfrámból, valamint bór-karbidból nitrogén, illetve argon atmoszférában PLA-val előállított polidiszperz méreteloszlású nanorészecskékből elektrosztatikus precipitátorral szilícium hordozóra leválasztott vékonyrétegek XPS vizsgálatával célul tűztem ki a céltárgy anyagának nitridjéből létrehozott nanorészecskék előállításának demonstrálását.

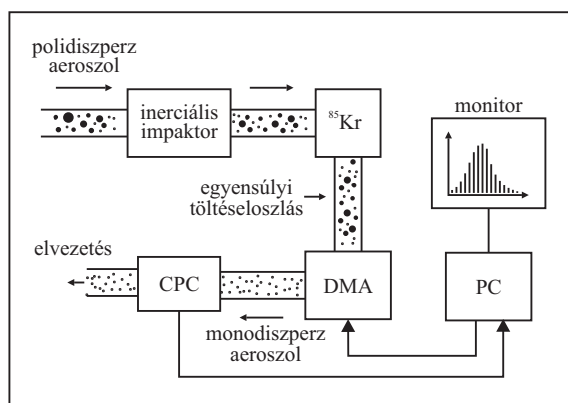
4. Vizsgálati és elméleti módszerek

Ez a fejezet a dolgozatban megjelenő vizsgálati módszerek releváns üzemmódjait hivatott röviden bemutatni. Jellemzően ex-situ mintavizsgálati módszereket használtam, de a 5.3-as fejezetben megjelenik egy in-situ vizsgálati módszer is a lézeres ablációval keltett nanorészecskék méreteloszlásának vizsgálatára. Először ezt – a többitől jelentősen eltérő jellegű – mérési módszert mutatom be, majd rátérek az ex-situ vizsgálati eljárások ismertetésére. Ezek a módszerek fontos információkat nyújtanak az elkészített mintákról, ami alapján összehasonlíthatóvá válnak azok, valamint lehetőség nyílik a rétegek keletkezésének megismerésére. A leválasztott anyagrétegek elemösszetételéről, szerkezetéről, felületi morfológiájáról, és egyéb fizikai tulajdonságairól számotadó módszereket alkalmaztam. Az alkalmazott vizsgálati technikák bemutatásának sorrendje is ezeket a szempontokat követi az előbbi sorrendben.

A vizsgálati módszerek ismertetésén túl, a fejezet végén röviden bemutatásra kerül egy elméleti módszer, mely segítségével megbecsülhető a lézeres abláció során kialakuló hőmérsékleteloszlás és a céltárgy felületéről elpárologatott anyag vastagsága.

4.1. Részecskeméret meghatározás elektromos mobilitás mérés alapján

A lézeres ablációval előállított nanorészecskéket külső gázárammal „kisöpörve” az ablációs kamrából úgynevezett aeroszol hozható létre. Aeroszolnak nevezzük a kisméretű szilárd részecskék vagy folyadékcseppek valamilyen gázbeli szuszpenzióját. Az aeroszolokban található részecskék méreteloszlásának vizsgálatára számos kereskedelmi forgalomban beszerezhető eszköz létezik, melyek közül a TSI vállalat SMPS-3936 (*Scanning Mobility Particle Sizer*) rendszerével dolgoztam, ezért ennek a bemutatására kerül sor ebben az alfejezetben. A részecskeméret meghatározó rendszer sematikus felépítését a **6. ábra** mutatja.

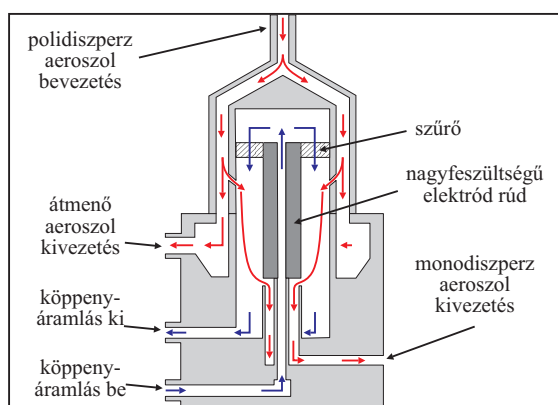


6. ábra: Az SMPS részecskeszámláló rendszer sematikus felépítése.

Az SMPS rendszer bevezető nyílásához állandó tömegáramú gáz sodorja a különböző méretű (polidiszperz) nanorészecskéket. A belépő nanorészecskék először egy inerciális impaktorba jutnak, ahol a tehetetlenségüknek fogva a ~350 nm-nél nagyobb átmérőjű részecskék az impaktor falának ütköznek, így azok nem képesek átjutni az impaktoron. Ezzel biztosítható a mobilitás egyértelműsége, azaz a többszörösen töltött nagy részecskéktől származó mérési hiba minimalizálható. A többi, kisebb méretű nanorészecske ezután áthalad

a ^{85}Kr izotópos bipoláris töltő egységen, ami a β -sugárzása segítségével Fuchs-féle bipoláris egyensúlyi töltéeloszlást [116] hoz létre a nanorészecskék között.

Ezek a polidiszperz nanorészecskék ezután a differenciális mobilitásmérő berendezésbe (*Differential Mobility Analyzer, DMA*) sodródnak tovább. A DMA belső felépítésének vázlatát a **7. ábra** mutatja. A felső beömlőnyíláson érkező aeroszol tipikus áramlási sebessége 1 slpm (standard liter per minute). A DMA két koncentrikusan elhelyezkedő fémhengerből áll, aminek a közepén egy nagyfeszültségre kapcsolt rudat találunk. A külső gyűrűbe érkezik az aeroszol, aminek egy része belép a belső gyűrűbe, a másik része pedig a bypass-ágon távozik a rendszerből. A belső gyűrűben HEPA szűrővel megtisztított, tömegáram szabályzóval 4 slpm áramlási sebességre beállított lamináris, ún. köpenyáramlás viszi magával a belépő nanorészecskéket. A belső gyűrű közepén található nagyfeszültségű (0–10 kV), negatív potenciálú elektród (kollektor) elektromos teret hoz létre, amiben a negatívan töltött részecskék a külső fal felé, a pozitívan töltött nanorészecskék pedig a hengeres felépítmény tengelye felé térülnek el. Ekkor egy nanorészecske függőleges irányú sebességkomponensét a konstans köpenyáram adja, míg a radiális gyorsulása a DMA belső elektródjára kapcsolt feszültség nagyságától függ.



7. ábra: A differenciális mobilitásmérő (DMA) keresztmetszeti ábrája. Kék nyilak jelölik az állandó tömegáramú köpenyáramlást, a piros nyilak pedig az aeroszol áramlását.

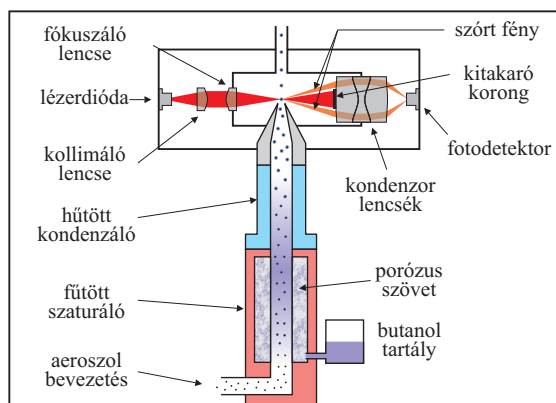
Egy adott elektródfeszültség esetén a különböző méretű nanorészecskék más-más pályát írnak le attól függően, hogy mekkora a méretük és töltésük. Azt a mennyiséget, ami egy E elektromos térben egyértelműen meghatározza a d átmérőjű és q elektromos töltésű nanorészecskének a mozgásállapotát, elektromos mozgékonyásnak nevezzük (μ), és a következő formulával számolhatjuk ki:

$$\mu = \frac{q C}{3\pi\eta} \cdot \frac{1}{d}, \quad (23)$$

ahol C a Cunningham korrekció [117], az η pedig köpenyáramot létrehozó gáz viszkozitása. Látható tehát, hogy a részecskék mozgékonyága fordítottan arányos a méretükkel. A **7. ábra** a nagyfeszültségű elektród alatt mutatja azt a kis méretű kilépőnyílást, amin keresztül elhagyják a rendszert azok a pozitív töltésű nanorészecskék, melyeknek a méretük – és ezen keresztül az elektromos mobilitásuk – abba a szűk tartományba esik, ami eredményeképpen a

röppályájuk ennél a nyílásnál végződik. Ekkor a DMA kilépőnyílásán csak közel azonos méretű nanorészecskéket tartalmazó (monodiszperz) aeroszol hagyja el a rendszert.

A monodiszperz aeroszolt az SMPS rendszer következő elemébe, a kondenzációs részecskeszámlálóba (*Condensation Particle Counter, CPC*) vezetjük, amely műszer vázlatos felépítését a **8. ábra** mutatja be. A CPC egységbe belépő nanorészecskék keresztülhaladnak egy fűtött szaturátoron, ahol az elpárologtatott butanol elkeveredik a bevezetett aeroszol mintával. Ezután, egy hűtött kondenzációs térrészben a butanol gőz túltelítetté válik, és így a nanorészecskéken, mint kondenzációs magvakon elkezdődik a butanol lecsapódása. Rövid időn belül a nanorészecskék eredeti méretük sokszorosát elérő butanol cseppek alakulnak ki, amiket egy optikai érzékelőrendszer számlál meg. A lézerdíóda fényét minden egyes áthaladó butanolcsepp szórja, így a fotodetektor elektromos jelében található impulzusok megszámlálásával és a rendszeren átmenő gázáram pontos ismeretével kiszámolható az aeroszol mintában található nanorészecskék térfogati koncentrációja.



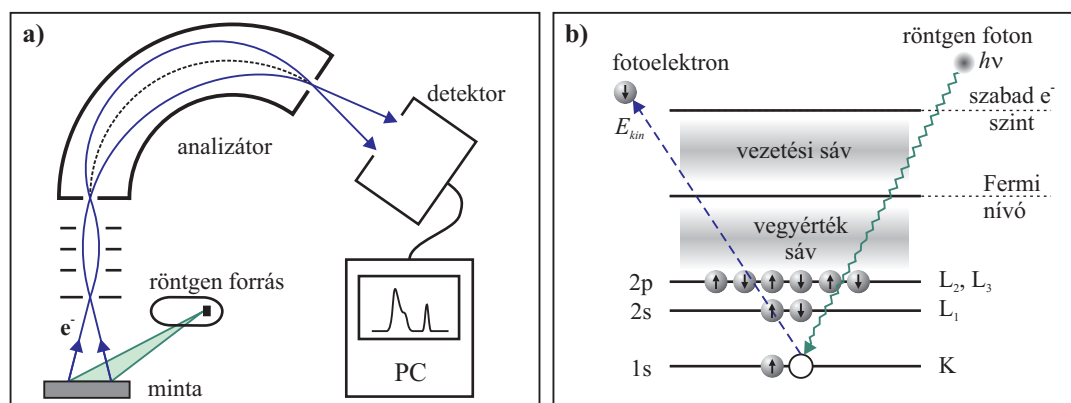
8. ábra: A kondenzációs részecskeszámláló (CPC) elvi felépítése.

Az aeroszol mintában található nanorészecskék méreteloszlásának feltérképezését egy személyi számítógép (**6. ábra**) vezérli. A PC kapcsolatban áll a DMA és a CPC egységekkel, így vezérli a DMA negatív elektródjára kapcsolt nagyfeszültséget, valamint rögzíti a CPC által mért részecskekoncentrációkat. Az SMPS mérőrendszer által mérhető méreteloszlás tartományt alulról korlátozza a CPC egység, mivel az úgynevezett Kelvin-átmérőnél [90] kisebb nanorészecskékre kondenzálódó butanol elpárolog, így ezek nem vesznek részt a részecskeszámlálásban. Az SMPS-3936-os részecskeszámláló rendszerben használt CPC egység felépítéséből fakadóan a Kelvin-átmérő 7 nm. A méreteloszlás tartományát felülről pedig a DMA korlátozza, ezen belül is egyrészt az eltérítő elektród hossza, másrészt pedig az elektródra kapcsolható nagyfeszültség, ami nem haladhatja meg az alkalmazott gáz átütési feszültségét az adott rendszerben. A TSI vállalat által kifejlesztett nano-DMA egységet nitrogén gázzal használva az elérhető legnagyobb részecskeméret 133 nm. A vezérlőszámítógépen futó TSI program a méréseket korrigálja részecskeszámlálás méretfüggő határfokával, valamint a többszörösen töltött nanorészecskékre vonatkozó korrekcióval. A mérések eredményeit a számítógép megjeleníti, illetve digitális adatfájlokban eltárolja.

4.2. Röntgen-fotoelektron spektroszkópia

A röntgen-fotoelektron spektroszkópia (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*, *XPS*) számos előnyös tulajdonsága miatt közkedvelt felületvizsgálati módszer. Egyszerre ad kvantitatív információt a minta elemi összetételéről, valamint a mintát alkotó atomok kémiai kötéséről. Nagy érzékenysége révén már ~0.1% elemkoncentráció is könnyen kimutatható. Felületérzékenységét kihasználva, Ar^+ ionokkal megvalósított marás révén mélységfüggő elemanalízist is végezhetünk.

Az XPS műszer sematikus felépítése a **9.a. ábrán** figyelhető meg. A vizsgált mintadarab felületére röntgensugárból – esetleg szinkrotronsugárzásból – származó monokromatikus röntgensugárzás jut. A legelterjedtebb az alumínium, illetve a magnézium röntgenanód bevonatok $2p \rightarrow 1s$ átmeneteiből származó Al K_α , és Mg K_α karakterisztikus sugárzás alkalmazása (1486.6 eV, ill. 1253.6 eV). Régebbi típusú műszereknél a megvilágító folt átmérője ~0.5–1 mm, de korszerű röntgenfókuszáló elemekkel ez ~50 μm alatti érték is lehet. A röntgenfotonok kölcsönhatnak a mintát alkotó atomok legbelső héján elhelyezkedő elektronokkal (**9.b. ábra**).



9. ábra: a) az XPS vizsgálati módszer elvi vázlata, és b) röntgen-foton hatására kilépő fotoelektron.

A foton-elektron kölcsönhatás eredményeként a belső héj ionizálódik, a távozó elektron a mintából a környező vákuumtérbe lép ki. A viszonylag kis röntgen foton-energiák miatt elhanyagolhatjuk a fotonok elektronokon történő rugalmatlan szóródását (Compton-effektus), valamint adiabatikus közelítésben nem számolunk a pozitív ionok visszalökődési energiájával sem. Ekkor a kölcsönhatás energiamérlege a következő alakban írható fel:

$$h\nu = E_{kin} + E_B + \Phi, \quad (24)$$

ahol h a Planck állandó, ν a gerjesztő röntgensugárzás frekvenciája, E_{kin} a kilépő fotoelektron kinetikus energiája, Φ a spektroszkópban érvényes kilépési munka, E_B pedig az a kötési energia, amivel a kölcsönhatás előtt a fotoelektron állapota az atomban jellemezhető volt. Mivel a monokromatikus röntgensugárzás energiája ($h\nu$), valamint a műszerre jellemző Φ érték ismert, így a mintában található karakterisztikus E_B kötési energiák a fotoelektronok kinetikus energiájának mérésével feltérképezhetők. Ezt a mérést két koncentrikus félgömb elektródákból álló analizátor, és a hozzá csatlakozó detekáló-, adatgyűjtő-rendszer végzi. Az elektródák között beállított potenciálkülönbség megszabja azt a szűk mozgási energia-

tartományt, amely energiával mozgó elektronok elektródák között leírt pályája végül a detektorba vezet. Nagyszámú fotoelektron detektálásával, és ezek kinetikus energia szerinti osztályozásával tehát felrajzolható a minta XPS spektruma, amely intenzitás maximumokat mutat a mintát alkotó atomokra jellemző kötési energiáknál. Fontos mérés technikai szempont, hogy a mérést csak ultranagy vákuumban ($<10^{-8}$ Pa) lehet megfelelő pontossággal elvégezni, ilyenkor ugyanis nem jelentkezik a gázközeg zavaró hatása a fotoelektronok kinetikus energiáját illetően. A vákuumtérben továbbá a mintafelület atmoszférából származó szennyeződésével vagy oxidálódásával sem kell számolni.

Az atomi elektronállapotok kötési energiái kismértékben (kb. 0.1–0.5 eV) módosulnak a kémiai kötött állapotokban. Az ún. kémiai eltolódás (*chemical shift*) mértéke függ a kötésiállapottól, azaz a kémiai környezettől. Ezeknek a kis mértékű kémiai eltolódásoknak a rögzítése nagy felbontású XPS spektrumokkal lehetséges, ami az XPS technikát kiemeli az anyagtudományi vizsgálatok közül.

Az XPS analízis egy másik fontos, és igen hasznos tulajdonsága a rendkívül jó felületérzékenysége. A gerjesztő röntgenfotonok behatolási mélysége a Lambert–Beer-törvényből kiszámolható módon a μm -es tartományba esik. A fotoelektronok tehát ebben a maximum néhány μm mélységű térfogatban keletkeznek, de ezzel szemben a mintában az átlagos szabad úthosszuk kb. 1 nm. Ennek megfelelően a fotoelektronok a felület legfelső kb. 1 nm vastag rétegéből távozhatnak energiavesztés nélkül.

Az XPS spektrumokon megfigyelhető karakterisztikus csúcsok egy folytonos háttér-intenzitásra rakódnak, melynek eredete egyrészt köthető a fotoelektronok szilárd testen belüli szóródása miatt fellépő energiavesztésekhez, másrészt pedig a röntgenforrás kis intenzitású, ám folytonos spektrumú fékezési sugárzásából származó komponenshez.

A mintából kilépő fotoelektron helyét rövid időn belül egy magasabb energiájú pályáról érkező elektron tölti be. A relaxáció során a két elektronállapot közötti energiakülönbség karakterisztikus röntgenfluoreszcencia, vagy Auger-elektron emisszójával távozik a rendszerből. Az Auger-elektronok – hasonlóan a fotoelektronokhoz – belépnek az analizátorba, ahol kinetikus energiájuktól függően az XPS spektrumban csúcsokat hoznak létre.

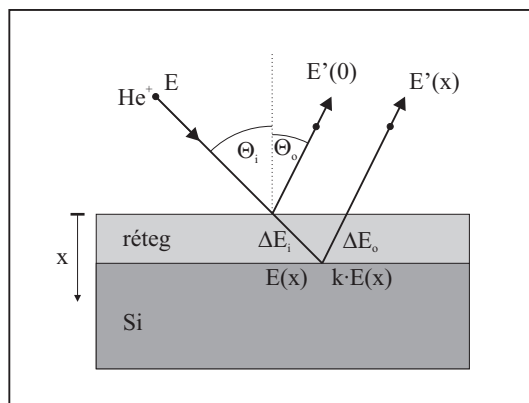
Az áttekintő XPS spektrumon megfigyelhető csúcsok helyzetéből meghatározható a minta elemösszetétele. Mennyiségi elemanalízishez a csúcsok intenzitásviszonyainak vizsgálatára van szükség. Az egyes csúcsok nagyfelbontású ($\Delta E_{\text{kin}} \sim 0.1$ eV) vizsgálatával és azok dekompozíciójával az adott elemek kémiai környezetéről kapunk információt, ami a kötési energiák eltolódásával korrelál. A mért csúcsok félértékszélességét több összetevő befolyásolja. A természetes vonalszélességet a fotoelektron emissziója után létrejövő ion élettartama határozza meg a Heisenberg-féle határozatlansági reláción keresztül. A természetes vonalkiszélesedésen felül a gerjesztő sugárzás félértékszélessége, valamint a minta és a spektrométer járuléka tovább növeli a spektrumban megfigyelhető csúcsok kiszélesedését.

Amennyiben a vizsgált minta elektromos szempontból szigetelő tulajdonságú, akkor a távozó fotoelektronok pótlása a spektrométerből nem lehetséges, vagyis a mérés során kiépül egy statikus elektromos tér. Ilyenkor a minta pozitív töltése miatt a kilépő fotoelektronok kisebb kinetikus energiával érkeznek az analizátorba. Ennek megfelelően az egyes csúcsok mért kötési energiája a valóságosnál nagyobbak mutatkozik. Ez a szisztematikus hiba egy

konstans eltolást jelent a kötési energiában, amit a mérés kiértékelés során le kell vonni. Egy általánosan elterjedt eljárás a szükséges korrekció mértékének megállapítására a szennyeződésként minden felületen jelenlévő szén 1s pályájának mért és ismert kötési energiájának összevetése. A C 1s kötési energiáját 285.1 eV-nak tekintjük [118]. A mért spektrumban az ettől való eltérés a minta töltődéséből adódik, így ezzel a teljes spektrumot korrigálni kell.

4.3. Rutherford-visszaszórásos spektrometria

A Rutherford szórási vizsgálat (*Rutherford Backscattering Spectrometry, RBS*) elve a **10. ábrán** látható. Nagyfeszültségű generátorral monoenergetikus (pl. $E = 2.2$ MeV-os) mozgási energiával rendelkező $^4\text{He}^+$ ionokból álló nyalábot állítanak elő. Ezt a nyalábot Θ_i beesési szöggel a mintára irányítják. A minta felszínéről és mélyebb régióiból egyaránt visszaszóródó He^+ ionokat egy Θ_o irányban elhelyezett félvezető detektor érzékeli, és méri azok $E'(x)$ kinetikus energiáit.



10. ábra: Az RBS vizsgálati módszer során alkalmazott He^+ ionok kinetikus energiájának változása a mintával történő kölcsönhatás során. A felületre eső He^+ ionok egy része $E'(0)$ energiával már a felületről visszaszóródik. Az x mélységbe bejutó ion ΔE_i energiavesztést szenved el, ekkor az energiája $E(x)$, majd szóródás után $kE(x)$. A felületre jutásig az újabb energiavesztés ΔE_o , a kirepülő, x mélységben szóródott ion energiája pedig $E'(x)$.

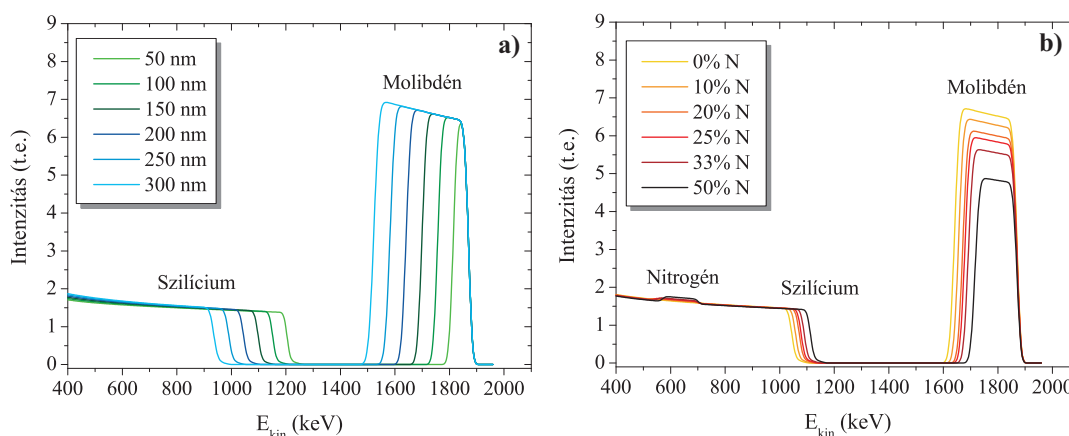
Sok He^+ ion detektálásával felrajzolható a visszaszórás spektrum. Az ábrán is látható k érték az ütközési kinematikus faktor, ami a beérkező és a visszaszóró He^+ ion kinetikus energiájának a hányadosa, ha a He^+ ion az eredeti mozgási irányához képest φ szöggel eltérül:

$$k = \frac{E'}{E} = \left[\frac{m_1 \cdot \cos \varphi + \sqrt{m_2^2 - m_1^2 \cdot \sin^2 \varphi}}{m_1 + m_2} \right]^2, \quad (25)$$

ahol m_1 a He^+ ion tömege, m_2 pedig azé az atomé, amivel ütközik. A minta mélyebb részeiből a detektorba kerülő He^+ ionok nem csak az ütközés miatt veszítenek energiát. A mintába x mélységig hatolva fékeződnek az anyag atomjainak potenciálterén, és már csak $E(x)$ energiájú He^+ ionokként szóródnak, amik az ütközés után $k \cdot E(x)$ kinetikus energiával indulnak kifelé a mintából. Amíg eléri a mintafelszínt, addig újra az x vastagságú anyagrétegen

keresztülhaladva újabb ΔE_o -val csökken energiájuk. A fentiekből látható, hogy egy adott geometria esetén a detektált He^+ ionok energiája függ egyrészt a szóró atomok tömegszámától, másrészt a visszaszóródás mélységétől.

A **11.a. ábrán** a SIMNRA szimulációs programmal [119] készített szimuláció-sorozatot mutatok be. Szubsztrátnak egy 5 μm vastag Si réteget állítottam be, és feltételeztem, hogy azon különböző vastagságú molibdén rétegek vannak. Az egyre vastagabb Mo rétegekhez egyre nagyobb szélességű csúcs tartozik, ugyanakkor a szilíciumon szóródó ionoknak vastagabb Mo rétegen kell keresztül hatolni, ezért ezek energiája egyre kisebb lesz, a Si-hoz tartozó jel ennek megfelelően kisebb energiák felé tolódik. A **11.b. ábrán** egy másik, szimuláció-sorozat látható, amelyen szintén 5 μm vastag Si szubsztráton lévő 200 nm vastagságú molibdén nitrid rétegek spektrumai láthatók különböző nitrogénkoncentrációk esetén. Ebben az esetben a Mo-on szóródó He^+ ionok száma kevesebb, a Mo csúcs magassága és szélessége csökken. A Mo anyagmennyiségének csökkenése miatt csökken a fémcsúcs alatti terület. Mindezek mellett kb. 600–700 keV energia között megjelenik a nitrogénről visszaszóródó He^+ ionok keltette kiemelkedés. Erről az ábráról jól látszik, hogy N csúcs még 50%-os koncentrációnál sem emelkedik ki jól illeszthetően a hasonló tömegszámú Si jeléből.



11. ábra: RBS modellszámítások a rétegvastagság **a)** és a nitrogénkoncentráció **b)** spektrumra gyakorolt hatásának szemléltetésére.

A mért visszaszórási spektrumokra számítógépes szimulációs szoftver segítségével (RUMP, VRBS/SAM, SIMNRA, stb.) készített görbéket illeszthetünk, így meghatározva a mért rétegben található nitrogén koncentrációját, és a réteg anyagmennyiségét. Feltételezéssel élve a réteg anyagának sűrűségére, megbecsülhetők a rétegvastagságok is.

4.4. Röntgendiffrakció

Röntgendiffrakcióval (*X-Ray Diffraction, XRD*) tanulmányozható a filmek belső kristályos szerkezete. Az XRD vizsgálatok során az alkalmazott röntgensugárzás hullámhossza nagyságrendileg hasonló a vizsgált mintát alkotó atomok egymás közötti távolságaival, így a mintát megvilágító röntgensugarak a mintában található atomokon elhajlást szenvednek. Az eltérített röntgensugarak fázisállapotai ennél fogva a minta atomjainak pozíciójáról hordoz információt. Megfelelő kísérleti elrendezéssel megmérhető az elhajlást szenvedett röntgensugarak interferenciaképe. Az interferenciakép intenzitásviszonyaiból egy ismert röntgenforrás esetén visszaszámolható a minta atomjainak egymáshoz viszonyított pozíciói.

Megmutatható, hogy az atomokon szóródó röntgenfény interferenciaképével ekvivalens eredményre vezet, ha a diffrakciós jelenséget a különböző Miller-indexekkel $(h\ k\ l)$ jellemzett kristálysíkokon történő reflexióval írjuk le [120]. Ebben a képben a röntgensugarak olyan irányokban mutatnak konstruktív interferenciát, melyekre teljesül a Bragg-feltétel:

$$2 \cdot d \cdot \sin \Theta = n \cdot \lambda, \quad (26)$$

ahol d a kristálysíkok közötti távolság, Θ a beeső röntgensugár és reflektáló sík által bezárt szög, λ a röntgensugárzás hullámhossza, n pedig itt egy egész szám, az interferencia rendje.

A vizsgált vékonyrétegek közül soknak a vastagsága csupán néhány száz nanométer. Az ilyen vékony rétegek XRD vizsgálatához olyan geometriai elrendezés szükséges, aminél a mintát megvilágító röntgenfény kis szög alatt esik be a mintára, növelve ezzel a rétegből származó diffrakciós csúcsok intenzitását, azaz a mérési módszer felület-érzékenységét.

A felvett XRD spektrumokban megfigyelhető csúcsok kiszélesedése információt nyújt a mintában található krisztallit szemcsék méretéről [120]. Egy reális egykristály mérési hibáktól mentes XRD spektruma vonalszerűen elkeskenyedő interferenciacsúcsokból áll. Ezzel szemben, polikristályos mintánál (amit különböző irányokba véletlenszerűen orientálódó krisztallitszemcsék alkotnak) az interferenciacsúcsok kiszélesedése annál inkább megfigyelhető, minél kisebb a krisztallitok átlagos mérete. A Scherrer-formula (27) bizonyos megkötésekkel kvantitatív kapcsolatot teremt az átlagos krisztallitméret (τ) és a diffrakciós képen látható csúcsok kiszélesedése között.

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \Theta} \quad (27)$$

Itt K a krisztallitok alakfaktora, λ a röntgensugárzás hullámhossza, β az interferenciacsúcs félértékszélessége radiánban kifejezve, Θ pedig a Bragg-szög. A K alakfaktor egy dimenzió nélküli mennyiség, amelynek tipikusan 0.9-re választják az értékét, amennyiben ismeretlen a krisztallitok alakja.

A Scherrer-egyenlet abban az esetben ad jó becslést, ha az átlagos szemcseméret nem haladja meg a kb. 100 nm-t. Fontos megjegyezni továbbá, hogy a Scherrer-formula egy alsó becslést ad az átlagos krisztallitméretre, mivel a diffrakciós csúcs kiszélesedését a krisztallitméret csökkenése mellett más egyéb összetevők is okozhatják. Ilyen például a mintában fellépő belső feszültség, vagy a mérőműszerből eredő mérési hibák hatása. Amennyiben ezek a járulékok a csúcskiszélesedésben nem tekinthetők elhanyagolhatónak, akkor a Scherrer-formulából számolt átlagos szemcseméret egy alsó becslésként kezelendő.

4.5. Raman-spektroszkópia

A Raman-spektroszkópia az egyik legelterjedtebb módszer a szén alapú vékonyrétegek vizsgálatára. A módszerben felhasznált alapjelenség a fotonok közegen történő rugalmatlan szórása, amit Raman-szórásnak nevezünk. Ellentétben a rugalmas (Rayleigh-) szóródással, ilyenkor a beeső fotonok eredeti frekvenciájánál kisebb, vagy akár nagyobb frekvenciájú szórt fotonokat figyelhetünk meg. Az előbbieket az ún. Stokes-, utóbbiak pedig az anti-Stokes-átmenetektől származnak. Fontos megjegyezni, hogy míg a fluoreszcencia sugárzás esetében a fotonemisszió valódi (nem virtuális) állapot relaxálódásával történik, addig egy

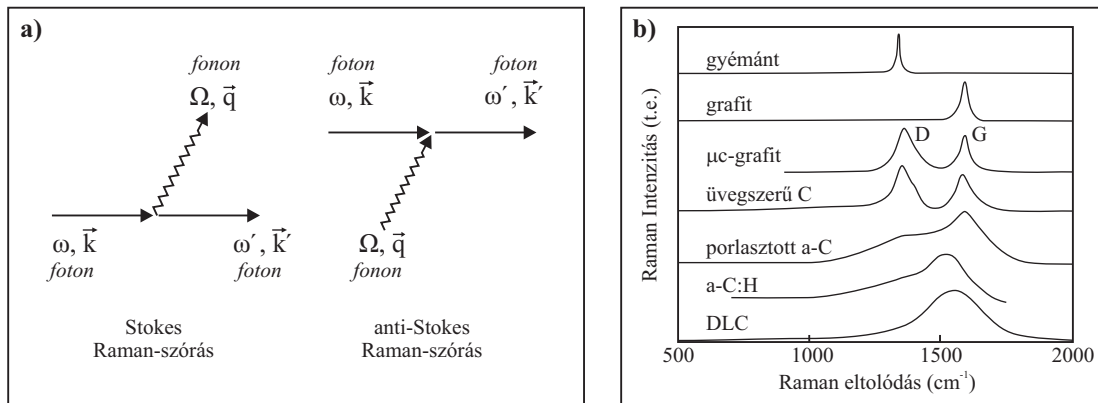
szilárdtestben a fényszórás folyamata során a gerjesztett állapot egy virtuális energianívón jön létre. Ezen a virtuális nívón található elektron a kristályrács fononjaival kölcsönhatva (azon szóródva) energia és impulzus cserén keresztül megváltoztatja állapotát, majd energiáját relaxáció után foton formájában kisugározza (**12.a. ábra**). A Raman-szórásra egyaránt teljesül az energia- (28) és az impulzusmegmaradás (29) törvénye.

$$\hbar\omega = \hbar\omega' \pm \hbar\Omega \quad (28)$$

$$\hbar\vec{k} = \hbar\vec{k}' + \hbar\vec{q} \quad (29)$$

Az ω , ω' és Ω a szóródó és a szórt foton, valamint a fonon körfrekvenciája. A k , k' , és a q a szóródó és a szórt foton, valamint a fonon hullámszáma. ($\hbar = h/2\pi$, ahol h a Planck-állandó)

Mivel az átmenetek valószínűsége függ a gerjesztési szintek betöltöttségétől, alacsony hőmérsékleteken az anti-Stokes-folyamat valószínűsége jóval kisebb, mint a Stokes-folyamaté [121]. A fonon-elektron kölcsönhatás révén a Raman-szórás vizsgálatával feltérképezhetők a kristályos anyagok Raman-aktív rácsrezgései. Amorf anyagok esetében pedig a kondenzált rendszer alapvető szerkezeti egységeinek lokalizált rezgései vizsgálhatók, melyek információt nyújtanak a kémiai kötések szerkezetéről.



12. ábra: a) Stokes-i és anti-Stokes-i Raman-szórás szilárdtestekben [122]. b) Néhány jellegzetes szén módosulat Raman-spektruma [123].

A Raman-spektroszkópia kísérleti megvalósítása során a vizsgált mintát monokromatikus fénnel – tipikusan lézerrel – gerjesztik. A szórt fény monokromátorral komponenseire bontható, majd megfelelő detektorral a komponensek intenzitása mérhető. A mérés eredményeképpen kapott Raman spektrum nem más, mint az emittált fény intenzitása a gerjesztő fényhez viszonyított hullámhosszeltolódás függvényében. A Raman vagy infravörös spektroszkópiában azonban nem a hullámhosszeltolódást, hanem a hullámszám eltolódást cm^{-1} egységben kifejezve szokás megadni. Ennek az egyik előnye az, hogy a Raman eltolódás így az energiával egyenesen arányos mértékű.

A dolgozatban bemutatásra kerülő Raman-spektrumok értelmezéséhez érdemes áttekinteni a legfontosabb kristályos és amorf szén módosulatok jellemző Raman-szórási képeit (**12.b. ábra**). A gyémánt Raman-spektrumában egyetlen nagyon keskeny csúcsot találunk 1332 cm^{-1} -nél. A grafitos módosulat Raman-szórási képe egy csúcsot mutat, mely 1582 cm^{-1} -nél található és G-vel jelölünk (Graphitic, grafitos). A G sáv a szén atomok között létrejött sp^2 hibridizációjú kötések nyújtási rezgéseiből származik. A grafit G vonalának intenzitása

ugyanolyan körülmények között kb. 50-szer nagyobb, mint a gyémánt 1332 cm^{-1} -es csúcsaé [124].

A különböző nem kristályos szénrétegek Raman-spektrumát két sáv alkotja. A G sáv mellett megjelenik egy szélesebb sáv 1350 cm^{-1} -nél, melyet amorf szénréteg esetében a szemcsehatárokon elhelyezkedő sp^2 hibridizált szénatomok által alkotott hatszöges gyűrűk lélegző rezgése eredményez [125]. Ez utóbbi csúcs D jelölést kapott (Disordered, rendezetlen). A D és G sávok sok minta esetében átfedésbe kerülnek, ilyenkor Gauss-görbék segítségével lehet szétbontani a mért spektrumot D és G sávokra. Az átfedés a D és G sávok kiszélesedésével magyarázható, ami úgy válik egyre hangsúlyosabbá, ahogy csökken az amorf anyagban a lokális rendezettséget jellemző korrelációs hossz. A G és D sáv helyzetét, kiszélesedését, maximális intenzitását az sp^2/sp^3 hibridizált szénatom arány, valamint az sp^2 hibridizált szénatomok klaszteresedése határozza meg. A D és G sáv helye változik a gerjesztő fotonenergia függvényében. Erről a diszperziós tulajdonságról általánosságban – de nem törvényszerűen – elmondható, hogy a gerjesztő fény hullámhosszának növelésével a sávok a kisebb hullámszámok felé tolódnak el, miközben intenzitásarányuk is változik.

Általában két paraméterrel jól jellemezhető az amorf szénrétegek szerkezete, ez pedig a G sáv helye, valamint a két sáv intenzitásának hányadosa (I_D/I_G). A sok sp^3 hibridizációjú szénatomot tartalmazó DLC rétegek esetén az I_D/I_G hányados értéke nagyon kicsi és a G sáv az $1560\text{--}1580\text{ cm}^{-1}$ hullámszámnál található [126]. Az sp^2 hibridizációjú szénatomok számával nő az I_D/I_G hányados és a G sáv eltolódik a kisebb hullámszámok felé.

Bizonyos amorf szén vékonyrétegek esetében a mért Raman-spektrumok kielégítő dekompozíciója három vagy több Gauss-görbe használatát igényli, ami újabb sávok feltételezését teszi szükségessé. Ilyen módon a szerkezet sajátosságaira következtethetünk, amit okozhat például amorf sp^3 -, gyémántszerű-, vagy nanokristályos gyémánt-fázis jelenléte.

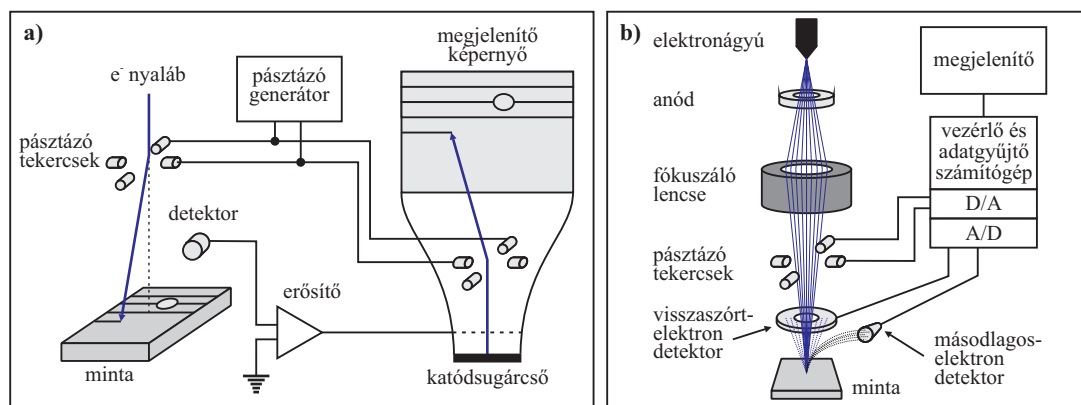
4.6. Mikroszkópiai módszerek

4.6.1. Felületi morfológia vizsgálat pásztázó elektronmikroszkóppal

A vékonyrétegek felszínének elterjedt mikroszkópiai vizsgálati módszere a pásztázó elektronmikroszkópia (*Scanning Electron Microscopy, SEM*) [127]. A fókuszált elektronsugár pásztázásán alapuló képalkotási technika ma már ultranagy nagyításokat és nanométeres feloldást tesz lehetővé, ami kifejezetten alkamassá teszi akár az $\sim 5\text{ nm}$ -es struktúrák megfigyelésére. Az elektronmikroszkópia számos üzemmódot kínál a képalkotásra, vagy akár az elemanalízisre is. A témakör szerteágazósága miatt ebben az alfejezetben csak a másodlagos elektronok detektálásával megvalósítható képalkotást (*Secondary Electron Imaging, SEI*) ismertetem. A dolgozatban bemutatásra kerülő elektronmikroszkópos felvételek is ebben az üzemmódban kerültek rögzítésre.

A pásztázó elektronnaláb mintával történő kölcsönhatása során szóródik a mintát alkotó atomok potenciálterén, valamint kötött elektronokat távolít el, amelyeket másodlagos elektronoknak nevezünk. A visszaszóródó elektronok a minta felső néhány száz nanométer vastagságú rétegéből származnak. A másodlagos elektronok ennél vékonyabb felületi rétegből lépnek ki, így a SEI üzemmódban felvett képek a minta felületéről hordoznak információt. A SEI képen az egyes képpontok intenzitása arányos a minta megfelelő pontjából kilépő másodlagos elektronok detektált áramával. A SEI üzemmódban működő pásztázó

elektronmikroszkóp feloldási határát elvileg az elektronnyalábhoz rendelhető de Broglie hullámhossz (gyorsítófeszültségtől függően $\lambda \sim 0.1\text{--}0.01\text{ nm}$) limitálná, de mivel a felületre eső nyalábméternél nagyobb térfogatban jön létre az elektronszórás és a másodlagos elektronok kilökődése, így a gyakorlatban a laterális feloldást a gerjesztett térfogat oldalirányú kiterjedése szabja meg. A gyakorlati feloldási határt azonban jelentősen rontja az SEM érzékenysége a mechanikai vibrációkkal és elektromágneses zavarokkal szemben.



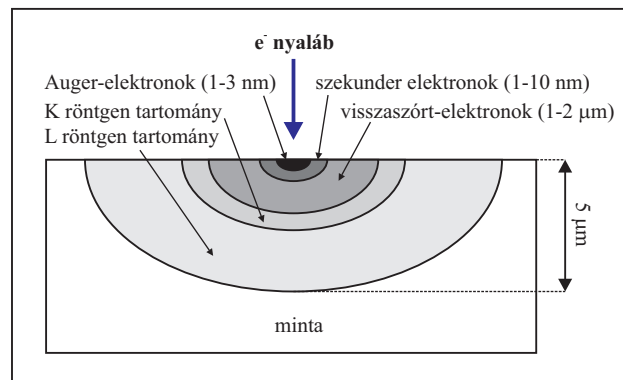
13. ábra: **a)** A pásztázó elektronmikroszkóp működési elve, és **b)** a pásztázónyaláb kialakításának főbb elemei. A régebbi berendezések katódsugárcsöves megjelenítését **a)** ma már A/D-D/A konverterekkel felszerelt megjelenítő számítógép **b)** váltja ki.

A pásztázó elektronmikroszkóp sematikus működési elvét a **13.a. ábra** mutatja. A fókuszált elektronnyalábot a nyalábeltérítő tekercsek pásztázzák a mintafelszín síkjában. A pásztázó generátor vezérli a mintára eső elektronsugár, és a megjelenítő katódsugárcső elektronnyalábjának pásztázását. Mindeközben a detektor folyamatosan méri az elektronnyaláb-minta kölcsönhatás során keletkező másodlagos elektronok áramát, amit felerősítés után a megjelenítés felhasznál a képpontok világosságértékeinek modulálására.

A SEM műszer felépítését tekintve a következő fontosabb egységekből áll (**13.b. ábra**): elektronforrás, anód, elektromágneses objektív lencse, pásztázó tekercsek, mintatartó, detektorok. Az elektronok forrásául szolgáló katód típusától függően különféle SEM típusokat különböztethetünk meg. A régebbi típusú az izzókatódos elektronforrás, ahol egy meghajlított volfrám szál elektromos felfűtésével termikusan készítetik az elektronokat kilépésre a környező vákuumtérbe ($\sim 10^{-5}\text{ Pa}$). Ezzel szemben az újabb elektronforrásokban például téremissziós (*Field Emission, FE*) hidegkatódot használnak, melyek jellemzően volfrámból készült csúcsok, ahol az elektron kilépési helyén igen kicsi a görbületi sugaruk. Ilyenkor nem a hevítés, hanem a katódra kapcsolt nagyfeszültség (téremissziós feszültség) és a csúcshatás miatt fellépő erős elektrosztatikus tér segíti ki az elektronokat a katódból. Ennél a megoldásnál a katód környezetében ultranagy vákuumra (10^{-8} Pa) van szükség. A katódot elhagyó elektronokat az anód felé gyorsítja az elektromos tér (gyorsító feszültség). A gyorsításra használt tipikus nagyfeszültség a néhány kV-tól a néhány 10 kV-ig terjed. Az elektronokat elektromágneses lencsék a Lorentz-erőhatás segítségével fókuszálják, amit a mágneseken áthaladó árammal lehet szabályozni. Az objektív lencse felel a nyaláb felszínre történő fókuszálásáért. Az egyik tipikus elektronnyaláb aberráció az objektívlencse asztigmatikus hibájából ered, ami a felolóképesség romlásához vezet. Ennek az asztigmatikus hibának a

kompenzálására korrekciós elektromágneseket építenek be a lencsébe, ezeket nevezik stigmátornak.

A pásztázó elektronmikroszkóp nagyítását a megjelenített kép és az elektronnyaláb által bejárt mintarészlet méreteinek aránya adja. Technikailag nem jelent gondot a több százezerszeresre nagyított felvétel készítése sem. A gyakorlatban ilyen nagyításokon azonban könnyen üres nagyítást kaphatunk amennyiben nem áll rendelkezésünkre kellően a szükséges feloldóképesség. A korszerű FE-SEM elektronmikroszkópokban a minimális nyalábméret 1 nm alatti is lehet, de ezzel szemben a teljes kölcsönhatási térfogat ennél jelentősen nagyobb (~ μm) (14. ábra).



14. ábra: Elektron-minta kölcsönhatás a kialakuló zónák mérete és a kölcsönhatások jellege szerint. (A zónák félgömböses alakja nagy rendszámú elemekre igaz. Kisebb rendszámú mintáknál alulról kiszélesedő, körte alakzat gerjesztődik.)

A kölcsönhatási térfogatot több zónára oszthatjuk annak megfelelően, hogy azokban milyen típusú folyamat a domináns. Ez azt is jelenti, hogy a különböző kölcsönhatási „melléktermékekre” érzékeny detektorok alkalmazása esetén más-más feloldóképessége lesz a rendszernek. A szekunder elektronok kölcsönhatási térfogata a gyorsító feszültségtől és a minta anyagától függően kb. 1-10 nm-re tehető, mert ezek a külső héjakról kilökött elektronok kis energiával rendelkeznek. A visszaszórt elektronok ennél sokkal nagyobb tartományból származnak. Ebből is látható, hogy a vékonyrétegek finom nanostruktúráinak tanulmányozására a pásztázó elektronmikroszkópiában a SEI üzemmód a legalkalmasabb, mégpedig lehetőleg alacsony (néhány kV-os) gyorsítófeszültséggel, ami elegendő elektronáramot, ugyanakkor kis kölcsönhatási térfogatot eredményez.

Fontos különbség a másodlagos- és a visszaszórt elektronok képe között, hogy a visszaszórt elektronok intenzitása erősen függ a szóró atomok rendszámától. A SEI üzemmód viszont nem érzékeny a felület kémiai összetételére, ezért is alkalmasabb a felületmorfológiai vizsgálatokra.

4.6.2. Felületi topográfia vizsgálat atomi-erő mikroszkóppal

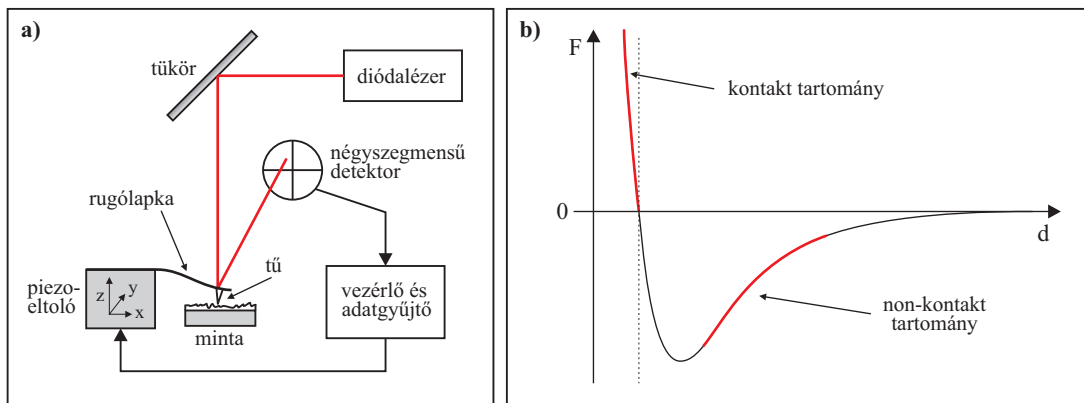
Atomi-erő mikroszkópia (*Atomic Force Microscopy, AFM*) alkalmazásával a mintafelület topográfiáját lehet pásztázó üzemmódban, nagy nagyítással és feloldással rögzíteni. A topográfiai adatok analízisével fontos információt kapunk a felület érdességéről. A felület

érdeesség ilyenkor kvantitatív módon jellemezhető az úgynevezett Ra mérőszámmal (*Roughness*). Ez az érték a felszín pontjainak átlagos eltérését adja egy referencia szinthez képest. Ha a felület topográfiáját egy $M \times N$ pontból álló $z_{i,j}$ mátrix reprezentálja, akkor az ehhez tartozó Ra értéket a következőképpen számolhatjuk ki:

$$Ra = \frac{1}{M \cdot N} \sum_{i,j=1}^{M,N} |z_{i,j} - \bar{z}|, \quad (30)$$

ahol
$$\bar{z} = \frac{1}{M \cdot N} \sum_{i,j=1}^{M,N} z_{i,j}. \quad (31)$$

Az AFM mikroszkóp sematikus felépítését a **15.a. ábra** mutatja. Egy lézergyűjtővel előállított fénynyalábot a „cantilever”-nek is nevezett kis méretű rugólap hátoldalára irányítunk. Ezt a felületet fémes bevonattal szokták ellátni a reflexió növelése céljából, így a négyszegmensű detektorra jutó fény érzékelése jó jel-zaj viszonytalal megvalósítható. A rugólap végehez kis görbületi sugarú (~ 10 nm) tűt rögzítenek, mely jellemzően valamilyen kemény, kopásálló anyagból (pl. SiN_4 , SiC) készül. A rugólap háromirányú x - y - z finom mozgatása egy több piezokristályból álló piezoeltolóval van megoldva. A piezoeltoló x - y síkban történő mozgatásával a tű végigpásztázza a minta felületét. Eközben a négyszegmensű detektor jelét és a piezo z -irányú vezérlőfeszültségét (U_z) felhasználva egy olyan negatív visszacsatolást alakítunk ki, ami a tű hegyére ható erőt (és így a rugólapka elhajlását) állandó értéken tartja. A piezo U_z vezérlőfeszültségét egy adott (x,y) pontban arányosnak tekintjük a mintafelszín ezen a helyen mért z magasságkoordinátájával. Feltételezve, hogy ez az arányosság a pásztázás során pontról pontra nem változik, az $U_z(x,y)$ adatsor egy előzetes x,y,z hossz-kalibráció után átszámolható a mintafelszín topográfiáját megfelelően közelítő adathalmazzá.



15. ábra: a) Atomi erő mikroszkóp mérési elvének sematikus ábrája, és b) a tű-mintafelület kölcsönhatását leíró függvény. A tű mintafelszínétől mért távolságát a d , a tűre ható erőt pedig az F szimbólum jelöli.

A mintafelszín alkotó atomok eredő potenciálterében a tűre a **15.b. ábrán** látható erő hat a felszíntől mért távolság függvényében. Az ábráról leolvasható, hogy a mintafelszín távolról megközelítő tűre először egy vonzó irányú erő kezd el hatni. Ha ezen a tartományon valósítjuk meg a negatív visszacsatolást a piezovezérlésben, akkor „non-kontakt” (érintésmentes) üzemmódról beszélünk. Ezzel szemben ha a tűt egy bizonyos távolságon belülré visszük a

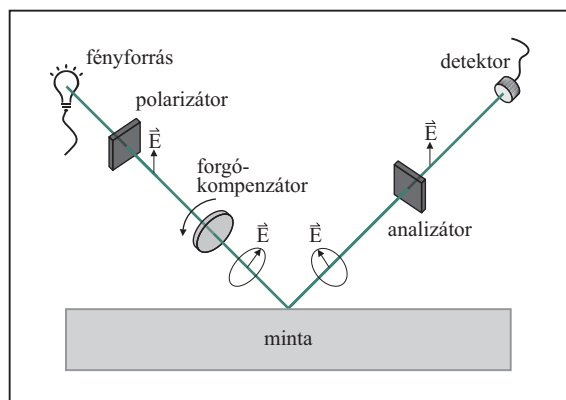
mintafelszínhez, akkor a türe ható erő előjelet vált. Ilyenkor a taszító tartományban is megvalósítható a visszacsatolás, ezt az üzemmódot nevezzük „kontakt”-módnak. A megfelelő üzemmód megválasztása a vizsgálni kívánt minták tulajdonságainak ismeretében lehetséges. A nagyon sima és kemény mintafelszín letapogatására a kontakt üzemmód a legalkalmasabb. Puha, porózus, vagy laza szerkezetű mintákat viszont a non-kontakt üzemmódban célszerű vizsgálni, még a valamivel kisebb feloldás ellenére is.

Az alap kontakt és non-kontakt üzemmódokon kívül több különleges üzemmódja létezik az AFM mikroszkópiának. Ilyen például a non-kontakt tartományban kivitelezhető rezgetett üzemmód, vagy a „kopogtató” (*tapping*) üzemmód. Mivel azonban ezeket a lehetőségeket nem használtuk ki a minták tanulmányozására, így ezek bemutatása nem releváns a dolgozat szempontjából.

4.7. Spektroszkópiai ellipszometria

Az ellipszometria segítségével roncsolásmentesen, bonyolult mintaelőkészítés nélkül, gyorsan meghatározhatók sík felülettel rendelkező tömbi anyagok vagy rétegrendszerek optikai jellemzői, rétegek esetében azok vastagsága. A módszer a mintáról visszaverődő fénnyel polarizációs állapotában bekövetkező változás mérésén alapul. Ezt a változást két szöggel (Ψ és Δ) szokás megadni. A Ψ szög a reflektált fény beesési síkba eső, és az arra merőleges elektromos térerősségvektor komponensek amplitúdóiban, a Δ szög pedig a fázisaikban végbemenő változást reprezentálja.

Az ellipszimetriai szögek mérésének megvalósítása az adott ellipszométer típusától függ. Az esetemben használt Woollam 2000F spektroszkópiai ellipszométer az úgynevezett forgó kompenzátoros modellek közé tartozik (16. ábra). A polarizátoron áthaladó nyaláb útjába helyezett kompenzátor forgatásával előállított, időben változó polarizációjú fénnel történik a minta megvilágítása. A mérés jel-zaj viszonyának növelése érdekében a kompenzátor fordulatszáma növelhető. Ennek megfelelően az analizátoron áthaladó nyaláb a detektorban egy időben függő elektromos jelet hoz létre, melyből Fourier-transzformációval megkaphatók a keresett Ψ és Δ mennyiségek [128].



16. ábra: Forgókompenzátoros ellipszométerrel végzett mintavizsgálat sematikus rajza.

A spektroszkópiai ellipszometriában a Ψ és Δ értékeket egy tartományon belül számos hullámhosszra, különböző beesési szögek esetén megmérjük. A megmért ellipszometriai

szögekből előállított komplex mennyiség ($\text{tg} \Psi \cdot e^{i\Delta}$) és a vizsgáló nyaláb p , valamint s polarizációjú komponensének komplex reflexiójával (\tilde{r}_p , \tilde{r}_s) felírható az ellipszometria alapegyenlete [129]:

$$\text{tg} \Psi \cdot e^{i\Delta} = \frac{\tilde{r}_p}{\tilde{r}_s} \quad (32)$$

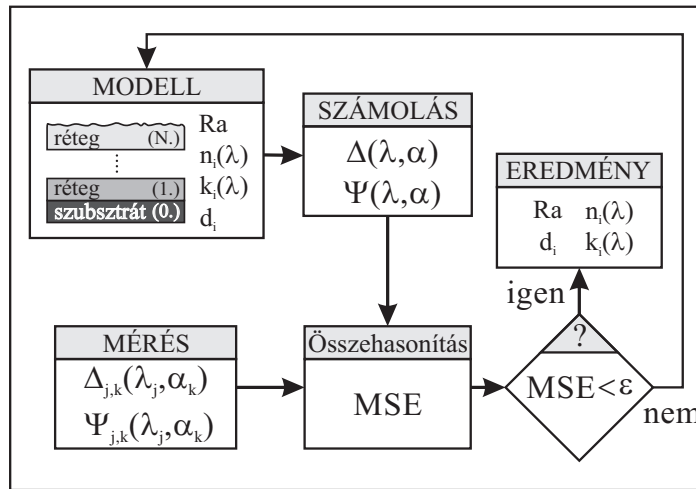
Az \tilde{r}_p és \tilde{r}_s mennyiségeket viszont az adott tömbi minta anyagi minősége, vagy rétegrendszer esetén a rétegrendszer felépítése határozza meg.

Tömbi anyagok optikai tulajdonságait leíró komplex törésmutató (\tilde{n}_1) keresése esetén az ellipszometria alapegyenlete a Fresnel-formulák felhasználásával egy viszonylag egyszerű összefüggésre vezet [128, 129], mely a kísérletileg meghatározott Ψ és Δ szögeken kívül csak a környező gáz ismert komplex törésmutatóját (\tilde{n}_2), valamint a mintára beeső fény beesési (Θ_i) és a megtört fénynyaláb törési szögét (Θ_t) tartalmazza.

$$\text{tg} \Psi \cdot e^{i\Delta} = \frac{\tilde{r}_p}{\tilde{r}_s} = \frac{\left(\frac{\tilde{n}_2 \cdot \cos \Theta_i - \tilde{n}_1 \cdot \cos \Theta_t}{\tilde{n}_2 \cdot \cos \Theta_i + \tilde{n}_1 \cdot \cos \Theta_t} \right)}{\left(\frac{\tilde{n}_1 \cdot \cos \Theta_i - \tilde{n}_2 \cdot \cos \Theta_t}{\tilde{n}_1 \cdot \cos \Theta_i + \tilde{n}_2 \cdot \cos \Theta_t} \right)} \quad (33)$$

Különböző λ_i hullámhosszakra elvégezve a számítást ebből meghatározható a tömbi anyag optikai jellemzésére használható diszkrét komplex-törésmutató függvény (\tilde{n}_1). Szokásos még ehelyett az ebből kiszámolható komplex dielektromos függvényt használni ($\tilde{\epsilon}_1$). Ha az anyag mágneses permeabilitása $\mu = 1$, akkor $\tilde{n}_1 = \sqrt{\tilde{\epsilon}_1}$.

Rétegrendszerek vizsgálata esetén a fenti egyenletrendszer jóval bonyolultabbá válik annál az oknál fogva, hogy minden egyes réteghatáron fellépő reflexió interferencia-járulékát figyelembe kell venni, amik erősen függenek a rétegek vastagságától és azok anyagi minőségétől. Ezek a számítások mátrix alakban megfogalmazva ma már korszerű asztali számítógépekkel hatékonyan elvégezhetők. Célravezetőbb tehát a mért Ψ és Δ spektrumok ismeretében illesztési eljárással meghatározni a keresett fizikai mennyiségeket, mintsem a rendkívül összetett egyenletrendszerek megoldásait keresni. Az illesztési eljárás sematikus vázlatát a **17. ábra** mutatja.



17. ábra: A spektroszkópiai ellipszometriában alkalmazott mérési és modellezési eljárás folyamatábrája (az indexek jelentése: i – réteg, j – hullámhossz, k – beesési szög).

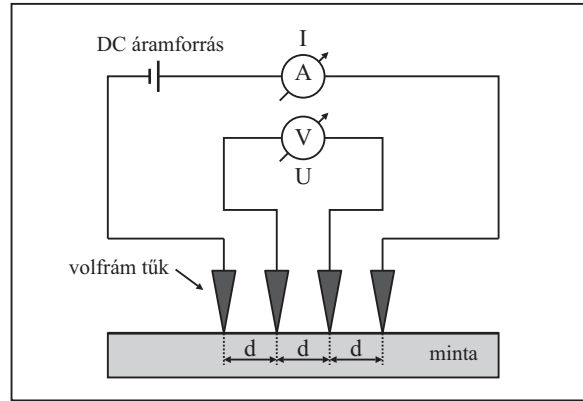
A mérést követő illesztési folyamat minden esetben egy modell felállításával kezdődik, ami kezdeti feltételezésként tartalmazza a vizsgált minta rétegstrukturáját, az egyes rétegek vastagságát, valamint azok optikai diszperziós függvényeit. A munka ezen fázisában nagy segítség, ha meglévő anyagkönyvtárakból, vagy előzetes mérési eredményekből válogathatjuk össze a modellbe illesztett anyagok optikai tulajdonságait (n , k függvények), vagy ha más módszeren alapuló független mérésekből ismert pl. az egyes rétegek vastagsága, esetleg felületi érdessége (pl. AFM).

Ezután kiszámolhatók azok a Ψ és Δ spektrumok, melyeket a felállított modellel pontosan leírható mintán lehetne mérni. Az eltérést a valódi mintán mért, és a modelleből számolt Ψ és Δ spektrumok között számszerűen az átlagos négyzetes eltéréssel (*Mean Squared Error, MSE*) [128] jellemezhetjük. A következő lépésben egy iteratív optimalizálási folyamat következik, amelyben a kezdeti modell szabadon változtatható paraméterei által kifeszített térben keressük azt a vektort (szabad paraméter értékeket), amelyhez kiszámolva az MSE-t, az minimumot ad. Elegendően kis MSE érték esetén a hangolt modell paramétereit tekintjük a valódi mintát leíró fizikai mennyiségek jó közelítésének. A korszerű személyi számítógépek hatékony algoritmusokkal keresik meg a minimális MSE értékeket. Ennek ellenére a sokdimenziós paraméterterek esetében további vizsgálatok szükségesek mind az illesztéssel meghatározott fizikai mennyiségek valóságát, mind a talált minimum egyértelműségét illetően.

Sok valódi ellipszometriai mérés esetében – ilyenek a dolgozatban bemutatásra kerülő mintákon végzett mérések is – a vizsgált anyag diszperziós függvényei nem ismertek. Ilyenkor a modell felállítása magába foglalja valamilyen paraméteres diszperziós modell felhasználását. A megfelelő diszperziós modell kiválasztása a minta anyagától függ. Pl.: Fémek esetén a Drude- vagy a Lorentz-oszcillátor modell írja le az anyag dielektromos viselkedését. A látható tartományban átlátszó dielektrikumokra az egyszerű Cauchy-modell igen jó közelítéssel alkalmazható. A magasabb fotonenergiákon abszorpciót mutató dielektrikumok (pl. TiO_2 , ZrO_2) extinkciós koefficiensét az exponenciális Urbach-nyúlvánnyal kiegészített Cauchy-modell általában szépen modellelzi. Amorf dielektrikumokra és félvezetőkre pedig jól használható a Tauc–Lorentz-modell [130], és végül egy speciálisan félvezetőkre kifejlesztett diszperziós modell pl. az Adachi-modell [129].

4.8. Elektromos vezetőképesség meghatározása négytűs módszerrel

Tömbi anyagok, félvezető lapkák, és vékonyrétegek fajlagos elektromos vezetőképességének, vagy ennek reciprokmennyiségének, a fajlagos ellenállásának (ρ) megállapítására célszerű a négytűs felületi ellenállásmérési módszert használni. A mérés során az adott minta felületéhez négy egymástól egyenlő távolságra (d) elhelyezett fémtűt (tipikusan volfrám) érint egy berendezés (18. ábra). A két szélső tűn keresztül áramot kapcsolunk a mintára (I), majd a középső két tű között fellépő potenciálkülönbséget megmérjük (U). A mechanikus érintkezést egy precíziós készülék reprodukálható erővel hozza létre.



18. ábra: Elektromos vezetőképesség meghatározása négytűs mérési módszerrel.

A 18. ábrán látható d tűtávolság tipikusan mm nagyságrendű. Amennyiben a vizsgált mintadarab h vastagsága ezt jelentősen meghaladja, akkor tömbi anyag méréséről beszélhetünk. Ilyenkor a két szélső tűn keresztül mintába juttatott elektromos áram a tömbi anyagba félgömbszerűen hatol be. A vastag minta fajlagos ellenállása (ρ) ennél fogva a (34)-es formulával számolható, amiből látható, hogy tartalmazza a volfrámtűk egymástól mért távolságát (d).

$$\rho = 2\pi d \left(\frac{U}{I} \right). \quad (34)$$

Vékonyrétegek esetében az elektromos áram nem tud félgömbszerű térbeli eloszlást felvenni. Ehelyett áramgyűrűk jönnek létre a vékonyrétegben. Ha most a vékonyréteg vastagságát jelöljük h -val, akkor a mért feszültség (U) és áram (I) ismeretében meghatározható a leválasztott vékonyréteg anyagi minőségére jellemző fajlagos elektromos ellenállás (ρ) [131]:

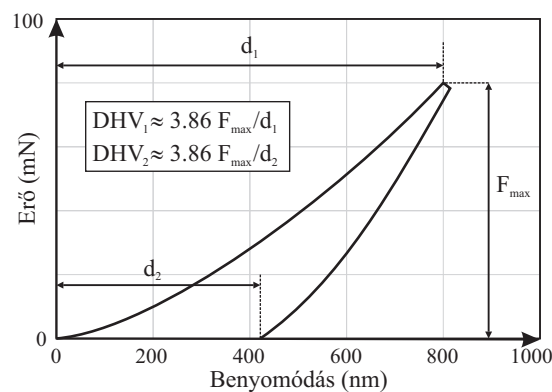
$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot h \cdot \left(\frac{U}{I} \right). \quad (35)$$

A fenti formulák származtatása a minták véges laterális kiterjedését nem veszi figyelembe, ami kis szisztematikus hibát jelent a számolt ρ értékekben. Ezt a hibát elhanyagolhatónak tekintem a dolgozatban bemutatásra kerülő minták esetében. A rétegek fajlagos ellenállásai több nagyságrendet átívelő tartományba estek, így ez relatív összehasonlítást tett lehetővé.

4.9. Mikrokeménységmérés dinamikus benyomódásvizsgálattal

Az átmeneti fémek és nitridjeik egyik legfontosabb, és legelőnyösebb tulajdonsága a keménységük, így fontos az ilyen irányú mérések elvégzése. A mikrokeménység korszerű meghatározása dinamikus mikrokeménységmérő berendezéssel történhet. Ez a berendezés egy gyémántból készült kis piramist közelít a felszínhez, majd amikor eléri, akkor egy folyamatosan növekvő F erővel elkezd a felszínbe nyomni azt.

Az erő értéke egészen addig nő, amíg egy előre beállított maximumot el nem ér. Amikor ez megtörténik, akkor a nyomóerőt csökkenteni kezdi a berendezés, ezzel a gyémántpiramis a minta rugalmassága miatt kiemelkedik a felszínből. Mindeközben a mérőeszköz mintavételezi és regisztrálja a piramiscsúcs d – felszínhez viszonyított – helyzetét, így végül egy kezdetben növekvő, majd csökkenő erőértékhez tartozó mélységérték adatsort kapunk (**19. ábra**).



19. ábra: Vickers féle keménység számolása a dinamikus benyomódásgörbe felfutó és lefutó ágán.

A **19. ábrán** látható grafikon meredekségeiből kiszámítható a Vickers-féle dinamikus keménység (DHV_1 , DHV_2). Mivel ez a berendezés a mikron körüli bemélyedések regisztrálására van felkészítve, így az eljárást mikrokeménység mérésnek nevezik. Ez az eljárás nem pusztán a vékonyréteg keménységére vonatkozólag ad információt, hanem a szilíciumszubsztrát-film rendszer együttes keménységét vizsgálja. Ennek az az oka, hogy a felület benyomódási mélységénél legalább tízszeres vastagságúnak kellene lennie a vékonyrétegnek, hogy a felületi deformációra a szubsztrát ne legyen hatással. Az ilyen mérések vékonyrétegek esetében ($d < 1 \mu m$) csak a jóval mikron alatti, nanométeres skálájú benyomódási vizsgálatokkal, az úgynevezett nanokeménység mérésekkel valósíthatóak meg. Sajnos ilyen vizsgálati lehetőség nem állt rendelkezésünkre akkor, amikor a mérések történtek.

Konvenció szerint az F/d értékeket ábrázolva d függvényében homogén anyagra egyenest kapunk. Egy réteg + hordozó esetén viszont két különböző meredekségű egyenessel írható le a grafikon, melyek találkozásánál éles törés helyett sima átmenet van.

4.10. Numerikus hőmérsékletmodellezés

Az abláció folyamatai rendkívül összetettek, amelynek széleskörű elméleti leírása külön értekezés témájául szolgálhat (lásd 2.1. fejezet). A folyamatok értelmezéséhez az alapvető lézer-anyag kölcsönhatás: a lézeres fűtés modellezésével foglalkoztam, amelynek eredményei sokat segítettek a céltárgyak ablációjának összehasonlításában.

A hőmérsékleteloszlás számításokat A. K. Jain és munkatársai ötlete alapján végeztem el [132]. A fizikai modell, melyre a számítások épülnek, a klasszikus hővezetési egyenletből indul ki:

$$\frac{\kappa(T)}{D(T)} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla[\kappa(T) \cdot \nabla T] + Q, \quad (36)$$

ahol T : hőmérséklet,
 t : idő,
 Q : forrástag (itt: lézerimpulzusból származó),
 $\kappa(T)$: hővezetési együttható,
 $D(T)$: hődiffúziós együttható.

Mivel a (36)-os egyenletnek analitikus megoldása csak bizonyos speciális esetekre, hőmérsékletfüggetlen (konstans) κ és D anyagi állandókra létezik, ezért a kezdeti-, és peremfeltételeket is kielégítő hőmérsékleteloszlásokat numerikusan kell megkeresni. A probléma az egyenlet egydimenziósra egyszerűsítésével és korszerű személyi számítógépek alkalmazásával viszonylag egyszerűen megoldható a véges differenciák módszerével. A megoldás során elemi rétegekre bontom a hőhatás által érintett térfogatot. Ezután az egyes elemi rétegekben elegendően kis időintervallumot tekintve kiszámítom a hőforrásként (Q) jelentkező abszorbeált energiát, és a különböző hőmérsékletű rétegek között létrejövő hődiffúziót, majd ennek eredményeképpen az időintervallum végén kialakuló hőmérsékleteloszlást. A hőmérséklet időbeli fejlődését a számítás újabb időintervallumokra vonatkozó megismétlésével lehet modellezni.

A (36)-os differenciálegyenlet numerikus megoldásának menetét az F1. függelékben részletesen ismertetem.

5. Eredmények

A dolgozatban szereplő kutatási tevékenységemet és az ebből levont következtetéseket három alfejezetben mutatom be. Az elsőben (5.1.) ismertetem a reaktív PLD témakörében végzett kísérleteket és eredményeket. A második alfejezet (5.2.) a szokványosnál magasabb háttérnyomás hatására nanoporozussá váló réteg létrehozásáról szól. Végül a harmadik alfejezet (5.3.) mutatja be a lézeres ablációval előállított nanorészecskék egy lehetséges vizsgálatát és az ezzel kapcsolatos eredményeimet. Mivel a három kísérletsorozat más-más helyszínen és infrastruktúrával történt, ezért az adott eredmények ismertetése előtt az ezekhez tartozó kísérletek részletes bemutatására alfejezetenként külön-külön kerül sor.

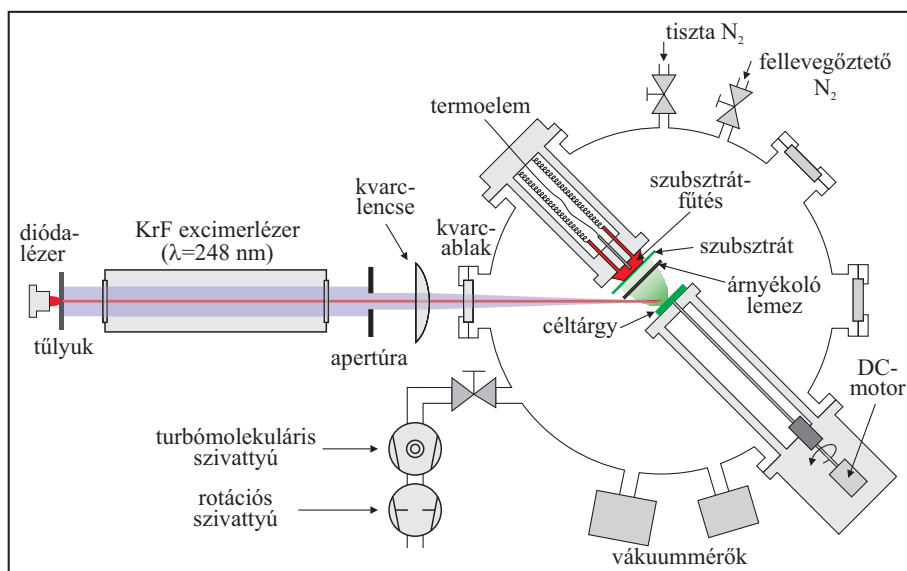
5.1. Impulzulézeres WN_x és MoN_x rétegépítés nitrogén háttérgázban

5.1.1. W és Mo céltárgyakkal végzett PLD kísérletek bemutatása

A magas olvadáspontú fém céltárgyakkal, nitrogén atmoszférában végzett impulzulézeres leválasztásokat Olaszországban, a Leccei Egyetem Fizika Tanszékén található Sugárzási Fizika Laboratóriumában végeztem el 2001 nyarán. Az itt található PLD rendszer mind méreteit, mind felszereltségét illetően világszínvonalúnak nevezhető. Ez tette lehetővé a hatékony és minőségi rétegépítést viszonylag rövid idő alatt.

5.1.1.1. Az impulzulézeres rétegépítéshez használt mérési elrendezés

A Leccében használt PLD-rendszer sematikus vázlata a **20. ábrán** látható. A rendszer két fő részből áll. Az egyik a Lambda Physics LPX-300 típusú excimer lézer és a hozzá kapcsolódó kiszolgáló-berendezések, a másik pedig az ábra jobb oldalán látható vákuumrendszer.

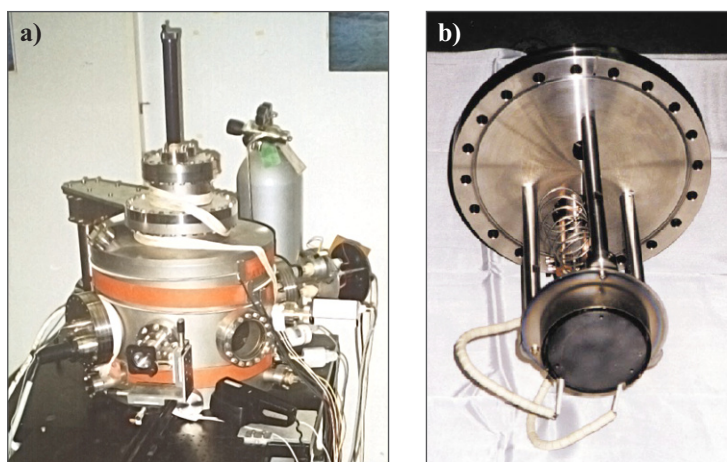


20. ábra: A PLD kísérleti rendszer vázlatos rajza.

Az LPX-300-as excimer lézert KrF töltőgázzal használtam, így a működési hullámhossza 248 nm volt. A lézerimpulzus félértékszélességét egy gyors fotodiódával, és szélessávú digitális oszcilloszkóppal megmérve az 38.8 ns-nak adódott. A lézerfejre kapcsolt feszültséget 20 kV-ra állítottam be. A lézerimpulzusok energiáját egy kézi energiamérővel határoztam meg

5-6 impulzus átlagát tekintve. A kézi műszer kis méretének köszönhetően lehetőség nyílt a vákuumkamrán belül is meghatározni a lézerimpulzusok átlagos energiáját, azaz az optikai elemeken (pl. lencse, kvarc ablak) fellépő veszteségeket is figyelembe vettem a mérés során. Az excimer lézer kilépő nyílásához egy apertúrát ($5.62 \text{ mm} \times 5.29 \text{ mm}$) helyeztem el, amivel egyrészt az excimer lézerből kilépő impulzus homogénnek tekinthető részét vágtam ki, másrészt pedig ezt a nyílást képeztem le a céltárgy felszínére. Erre a leképezésre szolgált ettől az apertúrától 2.8 méterre elhelyezett, 50 mm átmérőjű kvarclencse, melynek fókusztávolsága 500 mm volt. A kvarclencse egy x - y - z eltolóra volt rögzítve, ezáltal a leképezés pontos pozicionálását végezhettem el. A vákuumtérbe kvarcablakon keresztül léptek be a lézerimpulzusok. A kvarclencse és a tiszta belépőablak együttes transzmissziója a lézer hullámhosszán 78.3 % volt. A leválasztás során ez az érték csökkent, a belépőablak belső oldalára lerakódó anyagréteg miatt. Amikor a transzmisszió értékében 10 %-nál nagyobb csökkenést mértem, akkor a kvarcablakot eltávolítva a rendszerből, polírozó pasztával megtisztítottam azt, visszanyerve ezzel az eredeti transzmissziós értéket.

A vákuumkamra elrendezését tekintve egy $\sim 500 \text{ mm}$ átmérőjű, $\sim 350 \text{ mm}$ magas, rozsdamentes acélhenger (21.a. ábra). Számos csatlakozási peremmel ellátott nyílás található a henger palástján. A két fő nyílás a kamra középmagasságánál, egymással szemközt van kialakítva a céltárgy-, és a szubsztrát-tartó számára. E kettő között található a belépőablak, valamint egy nagy és két kisebb megfigyelőablak, melyeken keresztül a plazmanyalábot oldalról szemlélhetjük meg leválasztás közben. A kamra alsó kerületén több kisebb peremmel ellátott nyílás található. Ezekhez kapcsolódik két kapacitív (Leybold Inficon CR-090 és Leybold Vacuum CM-1000), és egy ionizációs (Leybold Vacuum ITR-100) vákuummérő, a hátsó 95%-os tisztaságú N_2 palack (fellevegőztetéshez), valamint a nagy tisztaságú nitrogéngáz (99.9999%) bevezetése. A vákuumrendszert ultranagy vákuum körülményekhez tervezték, ami elvileg lehetővé teszi a 10^{-7} Pa háttérnyomás elérését. A kamra aljához kapcsolódik az olajmentes elszívó rendszer. A mágneses csapágyazású, 400 l/s szívósebességű turbomolekuláris szivattyú (TMP, Leybold Vacuum, TURBOVAC-340M) egy zsilippel választható le a kamráról. A TMP 1 Pa-os elővákuumát egy távolabb elhelyezett, $38 \text{ m}^3/\text{h}$ szívósebességű rotációs szivattyú (Leybold Vacuum, ECODRY-L) biztosította.



21. ábra: a) PLD vákuumkamra, b) fűthető szubsztrát-tartó, termoelemes hőmérővel.

A kamra tetején látható fekete hengerből egy kitakarási lemezt lehetett leereszteni a céltárgy és a szubsztrát közé. Ezt a rétegépítések előtt használtam, a céltárgy felületének tisztítására szolgáló ablációs fázisban. A **21.b. ábrán** a 800 °C-ig fűthető szubsztrát tartó látható. Ennek az elemnek a hosszúsága állítható, így a szubsztrát-céltárgy távolság könnyen változtatható. A szubsztrát közelében elhelyezett termoelem jelét megfigyelve megállapítható volt, hogy a hőmérséklet a leválasztások során csak néhány fokot ingadozott. A céltárgyat külső motor forgatta egy mágneses mechanikai vákuumátmenet segítségével. A forgást a vákuumtérben fogaskerekes áttétel lassította le kb. 12 fordulat/min sebességre.

5.1.1.2. A PLD kísérletek során használt anyagok

Céltárgy anyagául nagy tisztaságú Mo és W fémlapokat használtam, melyek vastagsága ~0.25 mm volt. A felületükön található natív oxidréteget, és egyéb szerves szennyeződést a leválasztás megkezdése előtt 1000 lézimpulzussal távolítottam el, miközben az árnyékoló lemez kitakarta a szubsztrát felé haladó szennyezett plazmanyalábot. Négy-öt minta elkészítése után cseréltem a céltárgyakat, egyrészt a felületük feldurvulása miatt, másrészt a fémlapok ablált területén bekövetkező elvékonyodása miatt.

Egy (100) sík mentén szeletelt, 80 mm átmérőjű, 460 µm vastagságú szilícium lapkából vágtam ki négyszög alakú szubsztrátokat, melyek területe egyenként ~2.5 cm² volt. A Si szeletek bórral adalékolt p-típusúak voltak, fajlagos vezetőképességük: $\rho = 20 \text{ } \Omega\text{cm}$. A Si szubsztrátnak azért is megfelelő anyag, mert magas hőmérsékleteken sem deformálódik, hőtágulási együtthatója ($2.62 \times 10^{-6} \text{ 1/K}$) közel áll a Mo és W-éhoz (lásd függelék F2/T1. táblázat). A Si szeleteket a vákuumkamrába helyezés előtt megtisztítottam, mivel a szennyezett felületre leválasztott vékonyrétegek adhéziója jelentősen csökken. A tisztítást négy lépésben végeztem el. Ultrahangos mosóberendezésben 10-10 percre szobahőmérsékleten mostam a szubsztrátokat először triklóretilénben, majd acetonban, végül pedig izopropil alkoholban. Miután a szubsztrátot egy 16 mm belső átmérőjű, gyűrű alakú maszkkal felerősítettem a fűthető szubsztrát-tartóra, a kamra lezárása előtt a szubsztrát felületére került apró porszemcséket sűrített levegővel távolítottam el.

A megemelt szubsztráthőmérséklet elősegíti a felületi reakciókat és a kristályosodást. Ideális esetben a hőmérsékleteloszlás térben egyenletes, időben stacionárius. A használt rendszerben a szubsztráthőmérséklet ingadozása mindössze 1–2°C volt, ami nem befolyásolhatta számottevően a film mélységi egyenletességét, vastagságprofilját és összetételét.

5.1.1.3. Szisztematikus mérésorozatok ismertetése

Két különböző céltárgy-anyaggal (Mo és W) egy-egy szisztematikus mérésorozatot készítettem. A Si (100) szubsztrátokat mindig ugyanúgy készítettem elő (5.1.1.2. fejezet). A vákuumkamra lezárása és végvákuum elérése után a szubsztrátokat 30 percre 200°C-on fűtöttem ki a felületen abszorbeálódott oldószerek és vízmolekulák eltávolítása érdekében.

A **2. táblázat** mutatja azokat a kísérleti paramétereket, melyek minden méréssorozatban megegyeztek. Ezek a mennyiségek gyakorlatilag konstansoknak tekinthetők a méréssorozatok szempontjából.

Lézerimpulzusok			Lézer-erősítő nagyfeszültség	Céltárgy fordulatszám	Foltméret a céltárgyon
Hullám- hossz	Impulzus- hossz	Ismétlési frekvencia			
248 nm	39 ns	25 Hz	20 kV	12 min ⁻¹	3.12 (mm ²)

2. táblázat: A PLD kísérletek során állandónak tekinthető kísérleti paraméterek.

Minden méréssorozat esetében két leválasztási paraméter szisztematikus kombinációjával 9 különböző kísérleti körülményt valósítottam meg. Az alkalmazott szubsztrát hőmérsékletek és nitrogén nyomások kombinációit a **3. táblázat** tartalmazza.

Szubsztrát- hőmérséklet	Névleges N ₂ nyomásértékek		
	1 Pa	10 Pa	100 Pa
25 °C	☒	☒	☒
250 °C	☒	☒	☒
500 °C	☒	☒	☒

3. táblázat: A szisztematikus szubsztrát-hőmérséklet és nitrogén-nyomás változtatás kilenc mintából álló mintasorozatokat eredményez.

Bizonyos leválasztási paraméterek a mérési sorozatok folyamán nem voltak állandóak, de a szisztematikus méréssorozatok változtatott paraméterei közé sem tartoznak. Változásukat azonban az eredmények kiértékelésekor figyelembe kell venni. Ezek közé tartozik a $5 \cdot 10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-4}$ Pa között változó háttérnyomás. Ennek oka, hogy 10^{-4} Pa alatti nyomást biztosítani a vákuumrendszerben több órába, jellemzően egy teljes éjszakába telt. Erre minden egyes leválasztáskor nem volt idő. Mindemellett, a magasabb hőmérsékleteken történő leválasztások esetén a szubsztrát felfűtése miatt megnőtt a háttérnyomás értéke.

A volfrámmal készített méréssorozat után a néhány lepattogzó, túl vastagra sikerült réteg miatt a Mo rétegeknél csökkentettem az impulzusszámot, és növeltem a céltárgy-szubsztrát távolságot. Az adatokat a **4. táblázat** tartalmazza. Az egy anyagon belüli változás az impulzusok energiasűrűségében elsősorban a lézer töltőgázának öregedése miatt lép fel. Ez a jelenség arányos a leválasztásonként felhasznált lézerimpulzusok számával.

Céltárgy	Szubsztrát- céltárgy távolság (mm)	Lézerimpulzus szám (db)	Energiasűrűség (J/cm ²)
W	30	50000	5.6 - 7.2
Mo	40	25000	6.1 - 7.4

4. táblázat: Különböző leválasztási paraméterek a volfrám és molibdén céltárgyakkal végzett PLD méréssorozatokban.

5.1.2. WN_x és MoN_x rétegeken végzett vizsgálatok, kísérleti eredmények

A leválasztott vékonyrétegeket különböző vizsgálati módszereknek vetettük alá, amelyek segítségével információt szereztünk a vékonyrétegek, vagy a vékonyréteg-szubsztrát rendszer valamilyen jellemzőjéről. A leválasztást követően egyszerű szemrevételezéssel már benyomást kapunk a leválasztott film homogenitásáról, az interferenciaszínek segítségével a vastagságáról, belső feszültségek jelenlétéről. A szín alapján a fémes (reflektáló), illetve a nem fémes (matt felületű) jelleg is megítélhető, ami a film nitrogéntartalmára utal.

A filmfelszín minőségét, és a rajta található részecskék jelenlétét pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) felvételek készítésével állapítottam meg. Atomi-erő mikroszkópia (AFM) alkalmazásával a felület finomsztruktúráját, és érdességét vizsgáltam. A leválasztott vékonyrétegek belső szerkezetéről adtak információt a röntgendiffrakciós spektrumok (XRD). A rétegek vastagságának megállapításához Rutherford visszaszórási vizsgálatokat (RBS) végeztek az Anconai Egyetem (Olaszország) Anyagtudományi Intézetben. A mérések egy részét magam is kiértékeltem a VRBS program felhasználásával. Az RBS mérések a vékonyrétegek kémiai összetételére, a fém-nitrogén-oxigén arányra is használható becsléssel szolgáltak. A fémek nitrogéntartalma összefüggésbe hozható a vezetőképességükkel, ezért négytűs ellenállásmérést végeztem a mintákon. Felhasználási lehetőségeiket tekintve a magas olvadáspontú fém-nitridek keménységüknek köszönhetően ígéretes anyagoknak bizonyulnak, ezért több mintának megmértük a dinamikus mikrokeménységét.

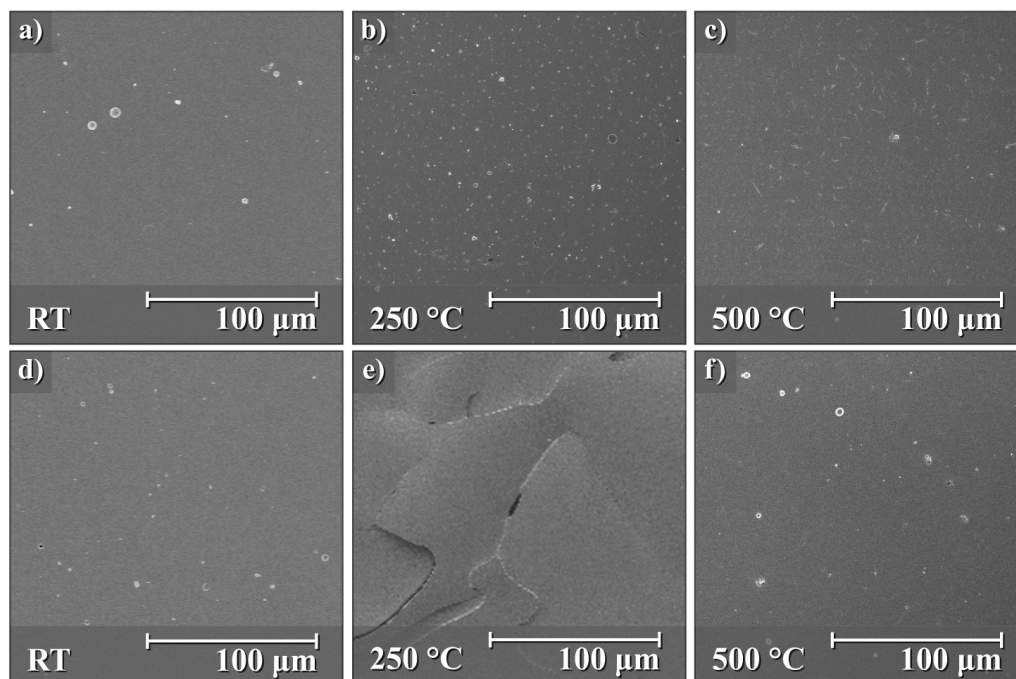
5.1.2.1. Mikroszkópai vizsgálatok eredményei

a) Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)

Az elektronmikroszkópos vizsgálatok egy részét az SZTE Növényteni Tanszékén található HITACHI S-2400 típusú pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) végeztem el. Néhány vékonyréteget pedig az SZTE TTK elektronmikroszkóp laboratóriumában üzemelő HITACHI S-4700 nagyfelbontású pásztázó elektronmikroszkóppal (HR-SEM) vizsgáltam meg. Mindkét mikroszkópot SEI üzemmódban használtam (lásd 4.6. fejezet).

A **22.a.** és **22.d. ábrán** látható SEM felvételek ugyanolyan, 10 Pa nitrogén nyomás és szobahőmérsékletű szubsztra volfrámból, illetve molibdénből épített vékonyrétegekről készültek. Ezeken a képeken nagyobb területeken megfigyelhető a tipikus cseppsűrűség, ami a két anyag esetében kicsit különbözik, de hasonlóan mondható. Nagyobb nagyításban a kisebb cseppek is láthatóvá váltak. A felületen található kisebb-nagyobb cseppek leginkább gömb alakban fordulnak elő. Szilárd klaszterek formájában felületre került törmelék alig figyelhető meg. A cseppek átmérője a néhány száz nanométertől a néhány mikronig terjed. A **22.b.** és **22.e. ábra** SEM felvételeket mutat be 10 Pa nyomáson, és 250 °C hőmérsékletű szubsztrátra leválasztott MoN_x és WN_x vékonyrétegekről. Az ilyen körülmények között előállított MoN_x réteget (**22.b. ábra**) kissé megnövekedett törmelékképződésre utaló, egybefüggő felületűnek találtam. Számos SEM képet átnézve különböző nagyításokban (50 – 50 000×) repedéseket, réteg-leválásokat nem találtam. Ezzel szemben a 10 Pa nyomáson és 250 °C hőmérsékleten előállított minta felszínéről delaminálódott a WN_x réteg. A teljes bevont területnek csupán egy kicsiny része maradt meg a Si szubsztrát felszínén, amin sikerült SEM felvételeket rögzíteni (**22.e. ábra**). A **22.c.** és **22.f. ábrák** felvételei a legmagasabb (500 °C) hőmérsékletű hordozóra leválasztott MoN_x és WN_x rétegeket mutatják. Ezeknek a rétegeknek a felszíni morfológiája

ilyen kis nagyításokban nem tér el az alacsonyabb hőmérsékleteken leválasztott rétegeknél tapasztaltaktól. A töredezettséget nem mutató, egybefüggő rétegek felszínén ugyanúgy megjelenik a leválasztás során keletkezett anyagtörmelék és a gömb alakú cseppek.



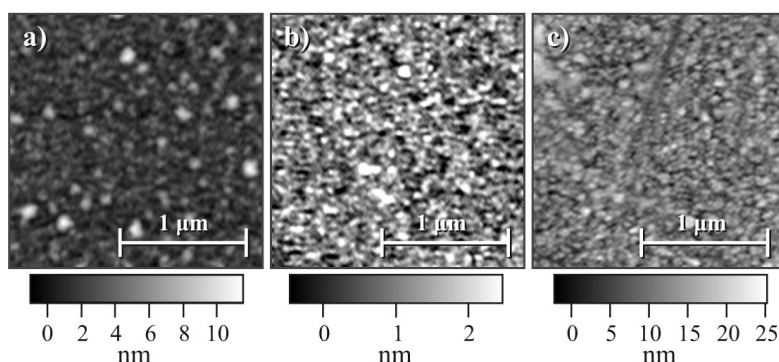
22. ábra: Pásztázó elektronmikroszkóppal készített felvételek a 10 Pa nitrogén-nyomáson **a)-c)** molibdénből és **d)-f)** volfrámból leválasztott vékonyrétegek felszínéről. A szilícium hordozólapocskák hőmérséklete **a),d)** szobahőmérsékletű, **b),e)** 250 °C-os, valamint **c),f)** 500 °C-os volt a rétegépítések során. Az **e)** kép töredezett, delaminálódó réteget mutat.

b) Atomi-erő mikroszkópia (AFM)

Atomi-erő mikroszkópia (AFM) alkalmazásával a felület finomsztruktúráját, és érdekességét vizsgáltam. A méréseket az MTA Szegedi Biológiai Kutatóközpontjának Biofizikai Intézetében végeztük el egy Asylum MFP3D típusú atomi erő mikroszkópon. A méréseket amplitúdó-modulált non-kontakt üzemmódban vittük véghez. A mérések során használt szonda rugólemezeének névleges rugóállandója 5.5 N/m, a névleges rezonanciafrekvenciája pedig 170 kHz volt.

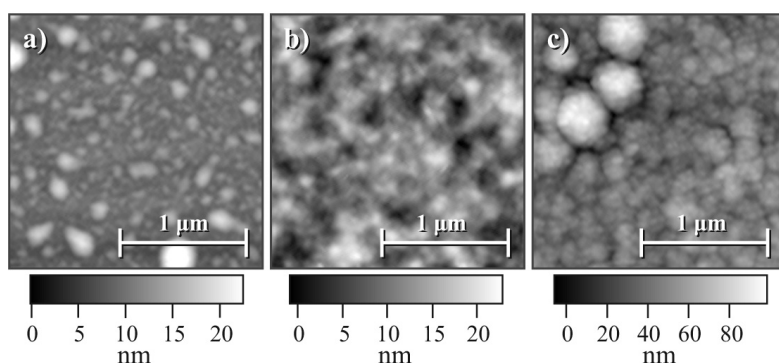
Az R_a érték anyagtól, leválasztási paraméterektől, pásztázott mérettartománytól erősen függ. A mért területeket olyan mintafelület-részekről vettem, ahol igyekeztem kikerülni a nagyobb cseppeket, mivel a közvetlen filmfelszín érdekességét kívántam meghatározni.

Az AFM felvételeket a minták $2 \times 2 \mu\text{m}$ -es területeiről készítettünk. A jellegzetes felületi struktúrákat a **23-as és 24-es ábrákon** mutatom be. Ezek a felvételek $T = 500 \text{ °C}$ szubsztráthőmérsékleten, és 1, 10, 100 Pa nitrogénnyomáson leválasztott minták felületéről készültek volfrám, illetve molibdén céltárgy ablálásával. A felületi érdekesség meghatározását az Igor Pro v4.09 adatfeldolgozó szoftver segítségével végeztem el. A **23. ábrán** látható, hogy a leválasztott rétegek felületeit nanoszemcsék alkotják. A nanoszemcsék átlagos mérete függ a céltárgy anyagától és a leválasztás során alkalmazott nitrogénnyomástól.



23. ábra: Molibdén-nitrid minták felszínéről készített AFM topográfia képek. A minták 500 °C-on és **a)** 1 Pa, **b)** 10 Pa, valamint **c)** 100 Pa nitrogén-nyomáson készültek.

Az 1 Pa nyomáson Mo-ból leválasztott vékonyréteg felszínén egymástól elkülönülő, tipikusan 20–100 nm közé eső átmérőjű nanoszemcsék figyelhetők meg. Ekkor a felületi érdesség (R_a) 1 nm. A 10 Pa-on Mo céltárgyból leválasztott vékonyréteg felületét alkotó nanoszemcsék mérete szintén a kb. 20–100 nm tartományba esik, viszont a szemcsék nem szeparálódnak el egymástól, hanem szorosan egymáshoz tömörödnek. Ennek eredményeképpen egy meglehetősen sima felszín ($R_a = 0.5$ nm) jön létre. Tovább növelve a nitrogénnyomást 100 Pa-ra, a vékonyréteg felszínén hasonló felületi struktúra figyelhető meg. A nanoszemcsék mérete ekkor sem haladja meg a 100 nm-t, bár a felületi érdesség számottevően nagyobb ($R_a = 2.7$ nm).



24. ábra: Volfrám-nitrid minták felszínéről készített AFM topográfia képek. A minták 500 °C-on és **a)** 1 Pa, **b)** 10 Pa, valamint **c)** 100 Pa nitrogén-nyomáson készültek.

A volfrám céltárgy alkalmazása esetén a felületi érdesség a nitrogénnyomás emelésével monoton növekedést mutatott ($R_a = 1.7, 3$, és 10 nm). Az 1 Pa nitrogénnyomás esetében a W-ból leválasztott minta felületén elkülönülő nanoszemcsék találhatók, hasonlóképpen, mint a Mo céltárgy esetében (**23.a. ábra**). Ezzel szemben a 100 Pa nyomáson a W-ablálásával előállított vékonyréteg felszíne karfiolszerű struktúrát mutat, mely struktúrát kb. 10 – 20 nm átmérőjű, gömbszerű alakzatok alkotják.

5.1.2.2. Röntgendiffrakciós vizsgálatok eredményei

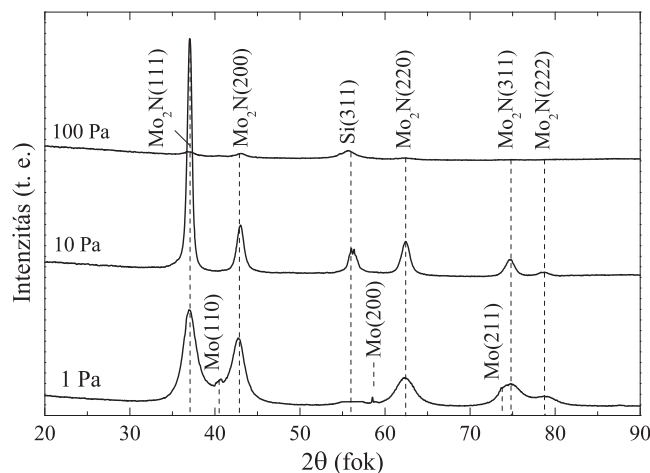
A filmek belső struktúrája röntgen diffraktometriával tanulmányozható. Az XRD méréseket Anconában végezték el, egy Bruker D8ADVANCE típusú diffraktométeren, amihez CuK_α röntgenforrást használtak ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). A spektrumok 0.023° lépésközzel, $2\theta = 0^\circ$ -tól $2\theta = 90^\circ$ -ig lettek felvéve, de a 20° alatti tartomány geometriai okok miatt mérési hibákkal terhelt, ezért csak az efölötti tartomány szerepel a kiértékelésekben. A vizsgált rétegek vastagsága nem haladja meg az 1 – 2 mikrométert, ezért az XRD vizsgálatához olyan geometriai elrendezést volt célszerű választani, aminél a mintát megvilágító röntgenfény kis szög alatt esett be a mintára, és ezáltal több kristálysíkon volt képes áthaladni, reflektálódni, növelve ezzel a rétegből származó diffrakciós csúcsok intenzitását. A mintáinkon végzett XRD mérések során a röntgennyaláb mintákkal bezárt szöge sűrűlő, 2° -os volt.

A mérések kiértékelését már magam végeztem el. Kalibrációhoz a Si szubsztrát (311) röntgen diffrakciós csúcsát ($2\theta = 56.123^\circ$) vettem alapul. A minták belső struktúráját számszerűen jellemző szemcseméreteket a Mo_2N (111) és a W_2N (111) diffrakciós csúcsokra alkalmazott Scherrer módszerrel (lásd 4.4. fejezet) becsültem meg.

A különböző körülmények között leválasztott vékonyrétegekről elkészítve a röntgen diffrakciós spektrumokat, relatív összehasonlítást végeztem, melyek a következő bekezdésekben részletesen bemutatásra kerülnek.

a) Molibdén-nitrid rétegek vizsgálata

A **25. ábrán** látható röntgen diffrakciós spektrumok különböző nitrogén nyomásokon, de azonos hőmérsékleten (250°C) leválasztott nitrogén tartalmú molibdén vékonyrétegekről készültek. Az ábrán látható spektrumban köbös szerkezetű $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ csúcsokat azonosítottam, $a = 0.4163 \text{ nm}$ rácsparaméterrel (ICCD card no. 25-1366).



25. ábra: Különböző nitrogén nyomáson leválasztott molibdén MoN_x röntgendiffrakciós spektrumai. A szubsztrát-hőmérséklet mindhárom esetben 250°C volt.

A **25. ábráról** leolvasható, hogy alacsony nitrogénnyomás esetén (1 Pa) olyan 2θ szögeknél is mértünk röntgenelhajlást, amelyek fém molibdén kristálysíkjaihoz tartozó intenzitás maximumokat jelölnek. Ilyen például a 40.5° -nál található Mo (110) nyereg és a 73.7° -nál található Mo (211) váll. Ezek mellett, nagyobb intenzitással $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$

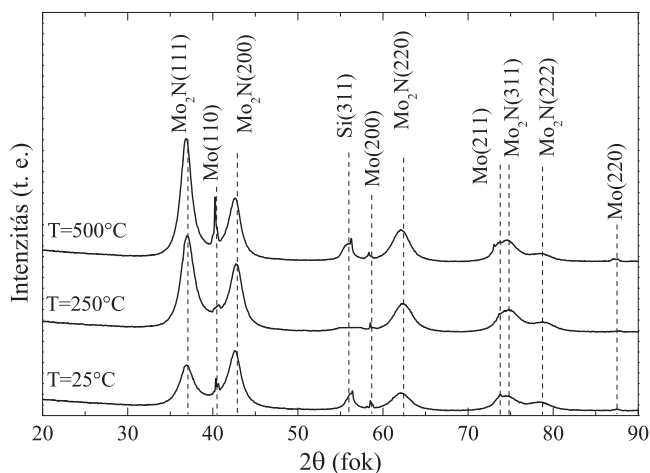
kristálysíkjaihoz tartozó csúcsok is megfigyelhetők a spektrumon. 1 Pa parciális nitrogénnyomáson és 250 °C-on ezek a Mo₂N csúcsok viszonylag szélesek, melyekből számolt belső szemcseméret kb. 6,5 nm-nek adódik. Ezen a nyomáson a szubsztrátból származó Si (311) (56.2°) csak igen laposan jelenik meg.

10 Pa nitrogénnyomás esetén a leválasztott anyagréteg XRD spektrumában 56.2°-nál tisztán megjelenik a szubsztrátból származó Si (311) csúcs, ami kisebb rétegvastagságra utal az 1 Pa-on leválasztott réteghez viszonyítva. Ez a nitrogénnyomás már elegendő a tiszta, sztöchiometrikus Mo₂N film leválasztásához, fém molibdénből származó jel már nincs a spektrumban. A keskenyebb csúcsok jelzik hogy a réteg kristályosodása magasabb fokú, polikristályos, a krisztallitok átlagos mérete kb. 15 nm.

A legmagasabb nitrogénnyomáson (100 Pa) a Si szubsztrátból származó jel a domináns. A Mo₂N csúcsok igen gyengék és szélesek, ami arra utal, hogy a leválasztott réteg ezen a nitrogén nyomáson a legvékonyabb, és a legkevésbé kristályosodott.

A **25. ábra** alapján elmondható, hogy a legmagasabb kristályossági fokot a 250 °C-os szubsztrátra 10 Pa parciális nitrogénnyomás mellett leválasztott minták érték el.

A szubsztráthőmérséklet nem gyakorolt jelentős hatást a mért XRD spektrumokra egy adott nyomást tekintve (**26. ábra**). A mintákról készült spektrumok molibdén oxid jelenlétére utaló csúcsokat semelyik leválasztási paraméter esetében sem mutattak.

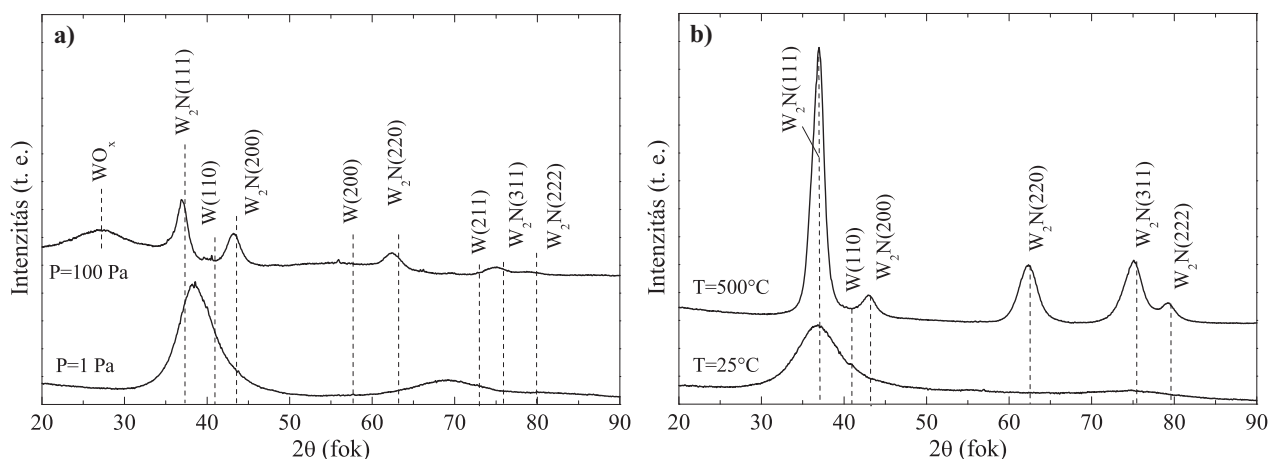


26. ábra: Különböző szubsztráthőmérsékleteken leválasztott MoNx vékonyrétegek röntgendiffrakciós spektrumai. A nitrogén nyomás mindhárom esetben 1 Pa volt.

b) Volfrám-nitrid rétegek vizsgálata

A W-ból leválasztott vékonyrétegek röntgendiffrakciós mérései alapvetően hasonló trendeket mutattak a Mo céltárgy alkalmazásával előállított minták vizsgálata során tapasztaltakhoz. Az 1 Pa-os minta széles csúcsai nem azonosíthatók egyértelműen a fémes W, vagy β-W₂N fázisokkal (**27.a. ábra**). Ez a fázisok keveredéséből, szub-sztöchiometrikus állapotból, és amorf mikrostruktúrából adódhat. A csúcsok eltolódása részben származhat a filmek belső mechanikai feszültségéből is, ami összhangban van azzal a megfigyeléssel, hogy a 10 Pa-on, 250 °C-on leválasztott réteg megrepedezett, majd lepattogott, így nem sikerült róla XRD felvételt készíteni. Magasabb nyomásokon (a 100 Pa-os esetet a **27.a. ábra** mutatja) a csúcsok köbös szerkezetű β-W₂N (ICCD card no. 25-1257) jelenlétére utalnak. A 100 Pa

nyomáson leválasztott filmek XRD spektrumaiban található csúcsok kisebb intenzitásúak, mint a 10 Pa nyomáson leválasztott filmek esetében mért csúcsintenzitások. A Mo céltárggyal végrehajtott kísérletsorozathoz hasonlóan ez a jelenség most is a 100 Pa-on leválasztott rétegek vastagságának csökkenésére utal a 10 Pa-on leválasztottakhoz képest.



27. ábra: **a)** Különböző nitrogén nyomásokon leválasztott WN_x rétegekről készített röntgendiffrakciós spektrumok. A leválasztások 250 °C szubsztráthőmérsékleten történtek. **b)** Szobahőmérsékleten és 500 °C-on leválasztott WN_x rétegekről készített röntgendiffrakciós spektrumok. A leválasztások 10 Pa nitrogénnyomáson történtek.

Nem sztöchiometrikus volfrám-oxid szennyeződés jelenlétére utal a magasabb nyomáson (100 Pa) leválasztott minták XRD spektruma, amely esetben a $2\theta = 27^\circ$ -nál alacsony intenzitású, igen széles csúcsot találtunk.

A molibdénből leválasztott nitrogéntartalmú vékonyrétegek XRD vizsgálata során nem mutatkozott számottevő különbség a különböző hőmérsékletű szubsztrátokra leválasztott minták spektrumaiban. Ezzel ellentétben a W-ból leválasztott mintasorozat esetében a szubsztráthőmérséklet hatása az XRD spektrumokra számottevőnek bizonyult. A **27.b. ábrán** látható röntgen diffrakciós spektrumok azonos nitrogénnyomásokon (10 Pa), és különböző szubsztráthőmérséklet (25 és 500 °C) mellett leválasztott nitrogénezett volfrám vékonyrétegekről készültek.

A szobahőmérsékleten leválasztott film esetében a röntgen diffrakciós görbén nem láthatóak éles csúcsok. Egy nagyobb, szélesebb kiemelkedés figyelhető meg $2\theta = 35.9^\circ$ -nál, ami a W_2N (111), W_2N (200), és a fém W (110) egymással átfedő, széles röntgensúcsainak összege lehet. Ez a széles csúcs a szobahőmérsékleten leválasztott film mikroszerkezete szempontjából igen gyenge kristályosodási fokra, valamint kevert, fémes volfrám és volfrám-nitrid fázisok jelenlétére utal. Ezzel szemben a magas hőmérsékleten ($T_{\text{sub}} = 500^\circ\text{C}$) leválasztott vékonyrétegben a kristályosodás jelentősebb, amit az élesen elkülönülő β - W_2N csúcsok bizonyítanak. A fémes volfrám csúcsok hiánya jelentékeny nitridképződést jelent. Ekkor a W_2N (111) csúcs félértékszélességéből meghatározott átlagos szemcseméret 6 nm-nek adódik.

Érdemes megjegyezni, hogy ebben a mérésorozatban semelyik XRD spektrumban nem volt megtalálható a Si szubsztráthoz tartozó csúcs. Ennek oka a nagyobb rétegvastagság, ami pedig a rétegekben a belső mechanikai feszültségek növekedését okozhatja.

5.1.2.3. Rutherford visszaszórásos spektrometria eredményei

Rutherford-szórás (Rutherford Backscattering Spectrometry, RBS) vizsgálatok készültek a PLD-minták többségéről. Ezeket a méréseket a Leccében kutató társszerzők készítették el Anconában, és a mérések kiértékelését is tőlük kaptam. Ezeket az eredményeket összevettem egyéb mérési adatokkal, illetve felhasználtam a diszkusszióhoz.

Az RBS méréseknek az elsődleges célja a leválasztott anyagmennyiség meghatározása volt, másrészt ezzel a spektroszkópiai módszerrel lehetőség nyílt a könnyebb elemek (O, N) jelenlétének kimutatására is. A rétegvastagságok meghatározása a rétegek sűrűségének pontos ismerete nélkül csak becsülhető. Ez azt jelenti, hogy tömbi anyagok sűrűségértékével számolva a számolt rétegvastagságok alsó becslésnek tekinthetők.

A dolgozatban bemutatásra kerülő RBS eredmények IBM geometriának megfelelő elrendezésű mérésekből származnak. Ez azt jelenti, hogy a nyaláb $\Theta_i = 0^\circ$ beesési szögben érkezett a vizsgált mintára, a visszaszóródó He^+ ionok detektálása pedig $\Theta_o = 20^\circ$ szög alatt történt. A mintára eső ionáram 50–100 nA, az integrált töltésmennyiség 20–30 μC , a He^+ ionok kinetikus energiája pedig 2.2 MeV volt.

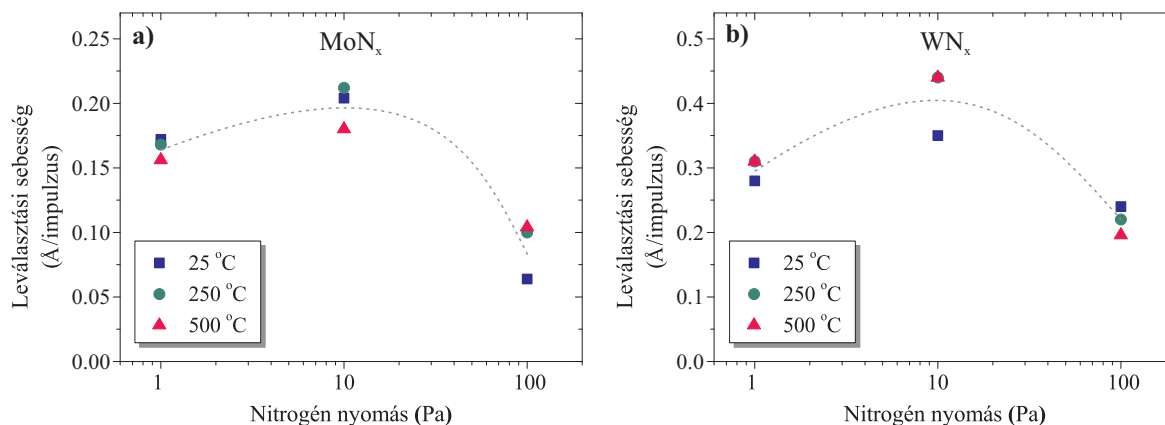
A rétegek átlagos vastagságát, és becsült kémiai anyagösszetételét a **5. táblázat** mutatja be az alkalmazott nitrogén-nyomás és a szubsztráthőmérséklet függvényében.

MoN _x rétegek				WN _x rétegek			
P (Pa)	T (°C)	Vastagság (nm)	Összetétel	P (Pa)	T (°C)	Vastagság (nm)	Összetétel
1	25	430	Mo ₅ N	1	25	1400	W ₄ N
	250	420	Mo ₅ N		250	1550	W ₄ N
	500	390	Mo ₅ N		500	1550	W ₄ N
10	25	510	Mo ₂ N	10	25	1750	W ₂ N
	250	530	Mo ₂ N		250	~2200	W ₂ N
	500	450	Mo ₂ N		500	~2200	W ₂ N
100	25	160	Mo ₆ N ₃ O	100	25	1200	W ₂ N
	250	250	Mo ₆ N ₃ O ₂		250	1100	W ₂ N
	500	260	Mo ₆ N ₃ O ₂		500	980	W ₂ N

5. táblázat: Az RBS mérések illesztéseinek eredményeit összefoglaló táblázat. A MoN_x rétegek 25000 lézerimpulzussal, míg a WN_x minták 50000 impulzussal készültek. (A ~ jel a nagyon nagy rétegvastagság miatt fellépő bizonytalan illesztési eredményt jelöli)

Az RBS mérések alapján becsült rétegvastagságokból, és a kísérletek során alkalmazott impulzusszámokból kiszámolható a leválasztási sebesség. A **28. ábra** alapján elmondható, hogy a WN_x minták megközelítőleg kétszer akkora leválasztási sebességeket mutatnak, mint a MoN_x rétegek. Ennek egyik oka a más-más céltárgy-szubsztrát távolság. Másrészt a céltárgyanyagok különböző termális anyagi és optikai paraméterei miatt várhatóan különböző anyagmennyiség párolog el egy-egy lézerimpulzus hatására (lásd 5.1.3. fejezet). Általános tendencia figyelhető meg a leválasztási sebességek nyomásfüggésében: 1 Pa-ról 10 Pa-ra növelve a nyomást a leválasztási sebesség nő, majd 100 Pa nyomáson jelentősen visszaesik.

Az 1 Pa nyomáson előállított anyagok szub-sztöchiometrikusak, vagyis a fém/nitrogén arány a 2:1-nél nagyobb. Az RBS spektrumok illesztésével becsült kémiai összetételek ezen a nyomáson: Mo₅N és W₄N. A 10 Pa nyomáson leválasztott rétegek kémiai összetétel szempontjából mindig sztöchiometrikusak, a várákozásnak megfelelően a Mo₂N és W₂N fémnitrideket sikerült előállítani. A 100 Pa nyomáson leválasztott molibdén-nitrid rétegek viszont oxigén jelenlétét mutatták.



28. ábra: a) MoN_x, illetve b) WN_x rétegek előállítása során elért leválasztási sebességek az alkalmazott nitrogén nyomás függvényében. A mérési pontok az RBS mérésekből modellezett vastagságokból lettek kiszámolva. A szaggatott vonal a változások jellegét mutatják.

5.1.2.4. A rétegek fajlagos elektromos vezetőképessége

A fém molibdén fajlagos elektromos ellenállása $5.4 \mu\Omega\text{cm}$, a volfrámé $5.3 \mu\Omega\text{cm}$ [133]. Ezen fémek nitridjeinek irodalomban fellelhető fajlagos ellenállásértéke nagyon változó. A fajlagos ellenállások értékei a nitrogéntartalomtól lényegesen függenek. Általánosságban igaz, hogy minél több a nitrogén a vékonyrétegben, annál nagyobb a fajlagos ellenállás értéke [134 – 139].

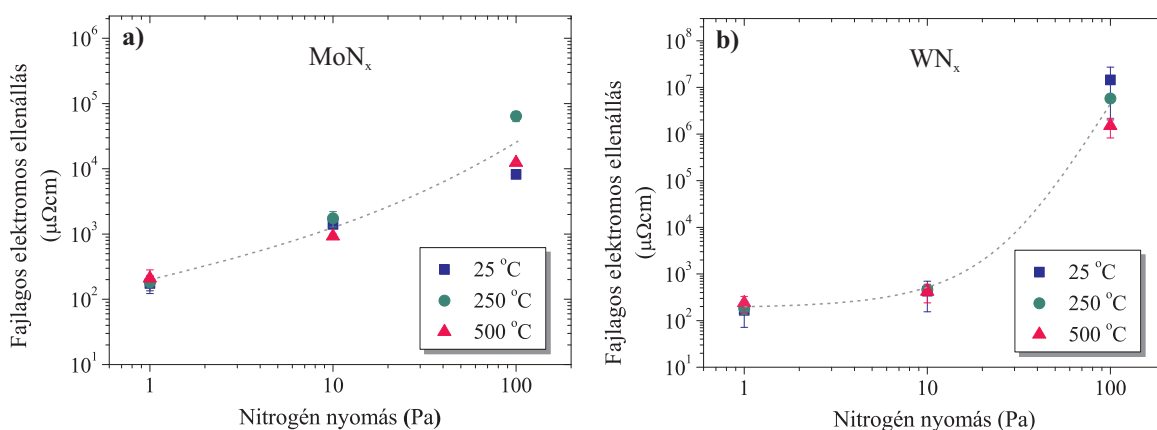
A Leccében leválasztott minták elektromos vezetőképesség mérését négytűs módszerrel végeztem el szobahőmérsékleten. A méréseket több áramértékkel megismételtem, ami eredményeképpen a minták ellenállását Ohmikusnak találtam. Igaz volt ez az áramirány megfordítása esetén is. Az ellenállásméréseket minden minta esetében elvégeztem a leválasztott anyagfolt közepén, és a folt két szélén is. Egy-egy minta esetében a különböző helyeken mért ellenállásértékek nagyságrendi szórását nem mutattak. Jellemzően ez a szórás 20–50% volt, amit bizonyára a vékonyrétegek kémiai összetételének és vastagságának oldalirányú inhomogenitása okozott.

A fajlagos elektromos ellenállásértékek gyenge függést mutattak a szubsztrát-hőmérséklettől, viszont a nitrogén háttérgáz nyomása jelentős hatással volt rájuk (**29. ábra**). Az ábrák tanulsága szerint ez kb. 2 nagyságrendnyi elektromos ellenállásnövekedést jelentett a MoN_x rétegek esetében a vizsgált N₂ nyomástartományon. A WN_x rétegek esetében a fajlagos ellenállás növekedése még ennél is jelentősebb: meghaladja a 4 nagyságrendet is. A legalacsonyabb ellenállásértékeket szobahőmérsékletű, és 1 Pa háttérnyomású rétegépítés eredményeképpen előállított mintákon mértem, melyek $175 \mu\Omega\text{cm}$, ill. $165 \mu\Omega\text{cm}$ volt MoN_x, illetve WN_x minták esetében.

A mérések relatív hibái a rétegek inhomogenitásából, valamint az RBS szimulációk pontatlanságából adódnak össze. A **29. ábrán** feltüntetett hibasávok csak az egy-egy minta több pontján mért ellenállásértékek szórását mutatják.

Összehasonlításként érdemes megjegyezni, hogy rádiófrekvenciás 0.1 Pa-os, reaktív atmoszférájú magnetron-szórással előállított MoN_x rétegek [140] ennél közel 30-szor nagyobb fajlagos elektromos ellenállást mutattak. A plazmával segített kémiai gőzfázisú eljárással leválasztott WN_x rétegek [136] viszont az általunk mért értékekhez nagyon közelálló

ellenállásértékeket mutattak. Soto [140] RPLD eljárással üveg hordozóra leválasztott WN_x vékonyrétegeken mért fajlagos ellenállásértékei hasonló trendet mutattak a háttérnyomás függvényében. A legalacsonyabb értéket kb. 1 Pa-on mérték ($42 \mu\Omega\text{cm}$), valamint 7 Pa-os N_2 nyomás alatt leválasztott réteg $6000 \mu\Omega\text{cm}$ -es ellenállást mutatott. Ez a növekedés az általunk tapasztaltnál meredekebb, feltehetően annak a következménye, hogy a Soto által előállított rétegek a miénknél jelentősen vékonyabbak voltak (kb. 20 nm). A MoN_x és WN_x rétegek esetében mért elektromos ellenállásértékek meghaladják a fémes Mo és W értékeit, így ez a jelenség a rétegek hatékony nitridálására utal.



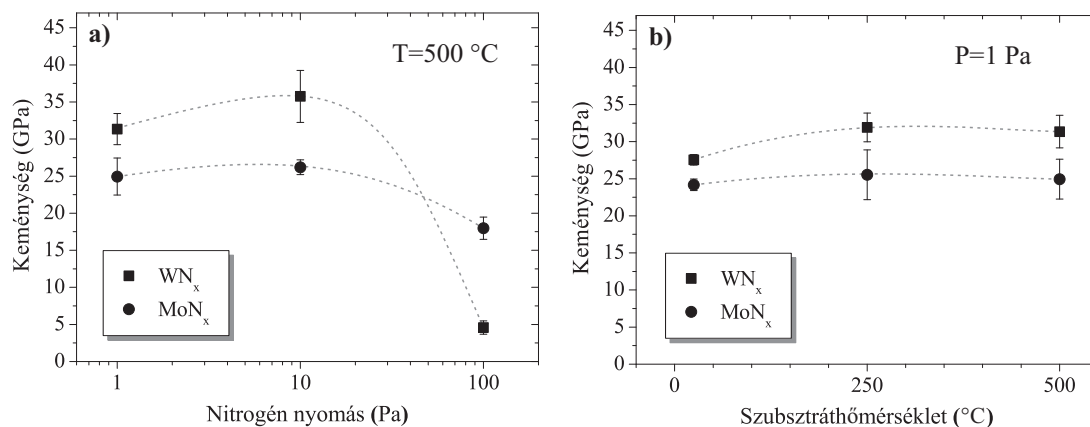
29. ábra: a) MoN_x , illetve b) WN_x rétegek fajlagos elektromos ellenállása a leválasztás során alkalmazott nitrogén nyomás függvényében kétszer logaritmikus skálán ábrázolva. A mérési pontok az RBS mérésekből modellezett vastagságokból, és a négytűs ellenállásmérés eredményeiből lettek kiszámolva. A szaggatott vonal a változások jellegét mutatják.

5.1.2.5. Dinamikus mikrokeménységmérés eredményei

A fémnitrid vékonyrétegek többségén dinamikus mikrokeménység vizsgálatokat végeztünk az ELTE Általános Fizika Tanszékén található Shimadzu gyártmányú DUH-202 (Dynamic Ultra Micro Hardness Tester) dinamikus mikrokeménységmérő berendezéssel. A méréseket Dr. Juhász András és Dr. Nagy Piroska végezték el, majd a kiértékeléseket az útmutatásaiknak megfelelően magam készítettem el.

A MoN_x rétegek néhány 100 nm-es vastagsága kisebb volt, mint a Vickers piramis maximális benyomódása ($\sim 1 \mu\text{m}$), ezért ezek a mérések nem kizárólag a réteg tulajdonságait minősítik, hanem a hordozó és a réteg együttes mechanikai tulajdonságairól adnak számot. A WN_x rétegek tipikusan vastagabbak voltak $1 \mu\text{m}$ -nél, így ezekben az esetekben a mikrokeménységmérések már inkább a réteg tulajdonságaira vonatkozó eredményeket adtak.

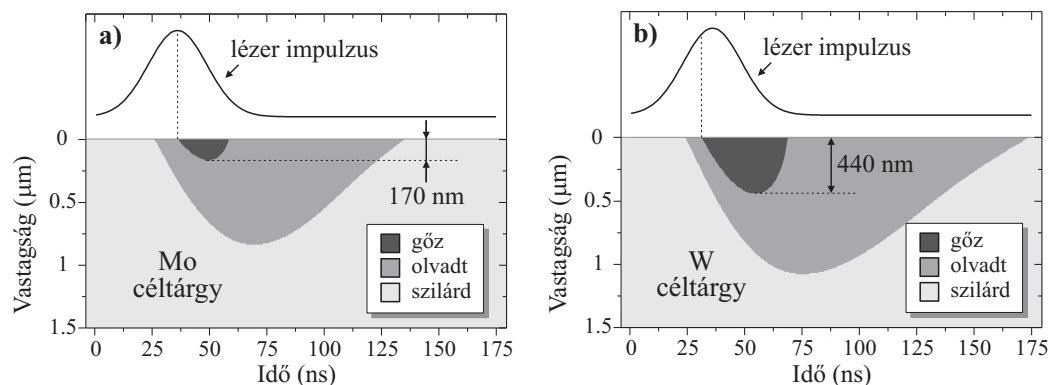
A mért keménységek a két anyagtípus esetében hasonló trendeket mutattak a N_2 nyomás függvényében (**30.a. ábra**), habár a WN_x minták keménysége a MoN_x mintákon mért értékeknél szélesebb skálán mozgott. Ez utóbbi jelenséget magyarázhatja a rétegek jelentős vastagságkülönbsége, és az ezzel kapcsolatos szubsztrát hatása a mért keménységértékekre. Az 500 °C-on előállított minták közül a 10 Pa-on készült rétegek mikrokeménysége kicsit magasabb az 1 Pa-on készült rétegekénél. A 100 Pa-on leválasztott rétegek mikrokeménysége drasztikus csökkenést mutatnak a kisebb nyomásokon készütekhez képest. A **30.b. ábrán** látható, hogy a 1 Pa-on a leválasztási hőmérséklet kis hatást gyakorolt a minták keménységére. Az itt nem ábrázolt 100 Pa-os MoN_x rétegeken a hordozó fűtése nélkül viszont $\sim 25\%$ -al magasabbak voltak a mért keménységértékek, mint 250 °C, vagy 500 °C -on.



30. ábra: a) 500 °C-on leválasztott MoN_x és WN_x rétegeken mért dinamikus mikrokeménységek a nitrogén nyomás függvényében. b) 1 Pa nyomáson leválasztott MoN_x és WN_x rétegeken mért dinamikus mikrokeménységek a szubsztráthőmérséklet függvényében. A szaggatott vonalak a változások menetét szemléltetik. A hibásávok az egy-egy minta több pontjáról történt mérések szórásait mutatják.

5.1.3. Numerikus hőmérsékletmodellezés eredményei

A nanoszekundumos lézerimpulzusok okozta abláció elsősorban termális úton jön létre. Ennélfogva a térbeli és időbeli hőmérsékleteloszlások becslése fontos lehet az eredmények megértését illetően. Az excimer lézer impulzusainak hatására kialakult hőmérsékletprofilok közelítő számítására numerikus módszert alkalmaztam. A korábban (4.10. fejezet) ismertetett numerikus hőmérsékletmodellezési módszert molibdén és volfrám céltárgyakra egyaránt használtam. A számolásokat egységesen $\Phi = 6.5\text{ J/cm}^2$ energiasűrűségű, $\lambda = 248\text{ nm}$ -es hullámhosszú és 30 ns félérték szélességű Gauss-harang alakú lézerimpulzusra végeztem el. A számolások eredményeit a **31. ábra** foglalja össze.



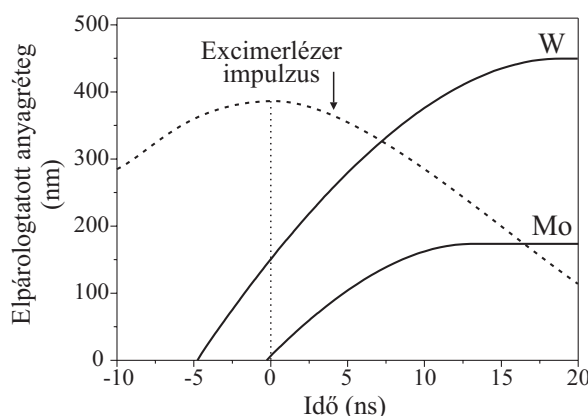
31. ábra: Numerikus hőmérsékletszámolások eredményei a) Mo és b) W céltárgyra. Az időben Gauss görbét (FWHM = 30 ns) követő lézerimpulzusok az ábrák felső részén láthatók, míg az alsó részen nyomonkövethetők a besugárzás hatására létrejövő fázisátalakulások határai. A visszakondenzálódás a modellből hiányzó anyageltávozás következménye, ami miatt ezt a tartományt durva közelítésnek lehet csak tekinteni.

Fontos szem előtt tartani, hogy a céltárgy forráspontján túl a számítások csak durva becslésnek tekinthetők a kialakuló plazma árnyékoló hatása és az anyagtranszport folyamatok miatt, amiket nem vesz figyelembe a hőmérsékletszámításra használt modell.

Volfrám céltárgy esetében a lézerimpulzus intenzitás maximuma előtt kb. 5 ns-al megindul az anyag elpárolgása, míg molibdén esetében az abláció kezdete a lézerimpulzus

maximumának megérkezésére tehető. A gőzfázisba került felső réteg maximális vastagságát megfigyelve elmondható, hogy ugyanolyan lézerimpulzus hatására a két különböző céltárgy felszínén „elforrt” anyagréteg vastagsága figyelemreméltóan különbözik, mégpedig a volfram céltárgy javára néhányszor nagyobb ez az anyagmennyiség. Az egyszerűség kedvéért feltételeztem, hogy a **31. ábrán** látható gőzfázisú réteg elhagyja a céltárgy felszínét, így az egy impulzus hatására elpárolgó anyagvastagság időfüggését az **32. ábrán** látható görbék szemléltetik.

Amennyiben a PLD geometriát és a plazmaterjedést közel azonosnak tekinthetjük a két céltárggyal végzett kísérletben, akkor az egy impulzus által ablált anyagrétegek aránya meg kell egyezzen a rétegépítések leválasztási sebességeinek arányával. Ez a számolások szerint $v_W/v_{Mo} \approx 2.5$ érték körül kell legyen.



32. ábra: Modellszámolás a céltárgy felületéről egy lézerimpulzus hatására eltávozó anyagréteg vastagságára. Az időskála nullpontja a lézerimpulzus intenzitásmaximumához van igazítva.

5.1.4. Eredmények diszkussziója

5.1.4.1. Általános megjegyzések

A kísérleti eredmények megfelelő értelmezéséhez érdemes számbavenni a reaktív PLD során lezajló folyamatokat és azok szerepét. A PLD eljárás során a nitrid vegyületek több lépésben alakulhatnak ki, pl. a) megkezdődik már a céltárgy ablációjánál, b) végbemegy a plazmában illetve gáz fázisban, majd végül c) még a leválasztott réteg felületén is folytatódhat [134].

a) Az ablációs folyamatban a lézerimpulzus energiája becsatolásra kerül a céltárgyba, ami jelentős lokális hőmérsékletemelkedést hoz ott létre. A céltárgy forró felszíne reakcióba léphet a termálisan aktivált nitrogén atomokkal. A soronkövetkező lézerimpulzus így már egy részben nitridált céltárgy felszínét ablál [142]. Az abláció során létrejövő plazmаныaláb magával viszi a nitrogén atomokat ill. ionokat, amik nagy mozgási energiával részt vesznek a rétegépítésben.

b) Fém-nitrid molekulák alakulhatnak ki a plazma tágulása során is. Miközben a céltárgy felszínéről elpárologtatott fém atomok és klaszterek nagy kinetikus energiával a szubsztrát felé repülnek a gáztérben tartózkodó N_2 molekulákkal ütköznek. A háttérgázban végbemenő

lézeres abláció lökéshullámot indukál a kilökődő anyagfelhő előtt, ami felfűti, és ezzel aktiválja a gáztér nitrogén molekuláit [143]. Az említett gáztérbeli ütközések során jelentős mennyiségű nitrogénatom kelthető. A N_2 molekula kötési energiája 945.33 kJ/mol. Ez az energiamennyiség megegyezik egy 4.4 ill. 3.2 km/s sebességű molibdén ill. volfrám atom mozgási energiájával. Ezek a sebességek kisebbek, mint a plazma feltételezett kezdeti tágulási sebessége, ami akár 10 km/s sebességig is terjedhet [78]. Végeredményképpen elmondható, hogy ebben a szakaszban a legesélyesebb a N_2 molekulák aktiválása és a nitrid vegyületek kialakulása.

c) A lézerimpulzusok ismétlési frekvenciájától függően az egymást követő lézerimpulzusok közötti időszakban további hőmérséklet-aktivált nitridálási reakció játszódhat le a növekvő réteg felszínén. Minél nagyobb az ismétlési frekvencia, annál kevesebb ideje van lehűlni az épülő rétegnek, így a felgyülemelő hő felgyorsítja a fém-nitrid kialakulás folyamatát.

A megvizsgált fő leválasztási paraméterek (cél tárgy anyaga, a nitrogén gáz háttérnyomása, illetve a szubsztrát hőmérséklete) más-más hatással vannak a fenti folyamatokra. A cél tárgy optikai és termális tulajdonságai meghatározzák az ablációs sebességet az a) lépésben, valamint a kémiai reakciókat mindhárom folyamatban. A háttérnyomás leginkább a gáztérbeli b) folyamatra van hatással, de a nitridálási sebességeket is módosítja az a) és a c) folyamatban. A szubsztrát hőmérséklete alapvetően a c) folyamatot befolyásolja. Ezek az összefüggések megjelennek a kísérleti eredményekben, amelyeket az alábbiakban részletezem.

5.1.4.2. A rétegnövekedés sebességének függése a cél tárgy anyagától

Összevethetjük a hőmérsékletszámításokból becsült eltávozott anyagvastagságokat az RBS analízisből kapott rétegvastagságokkal. Az RBS mérések tanúsága szerint a WN_x rétegek kb. négyszer vastagabbak az ugyanolyan körülmények között készített MoN_x rétegek vastagságánál, azzal, hogy a WN_x rétegek esetében kétszer akkora impulzusszámot alkalmaztam. Kiszámolva 1, 10, és 100 Pa nyomásokon az átlagos leválasztási sebességeket az **5. táblázat** alapján rendre $v_W/v_{Mo} \approx 1.8, 2.1, \text{ ill. } 2.4$ -et kapunk. A hőmérsékletszámolás alapján becsült leválasztási sebesség arány elfogadható egyezést mutat az RBS-el meghatározott arányokkal. Ennek megfelelően a leválasztási sebesség különbséget a W és Mo cél tárgyak között ezen fémek különböző optikai és termális fizikai jellemzőinek is tulajdoníthatjuk.

5.1.4.3. A nitrogén háttérnyomás szerepe

Általánosságban elmondható, hogy a N_2 háttérnyomás nagysága drasztikusan befolyásolta az előállított vékonyrétegek vastagságát, összetételét és morfológiáját. A gázmolekulák, atomok, és ionok átlagos szabad úthossza alapvető paraméter, mert ez meghatározza a nitrogén molekulákkal történő ütközés gyakoriságát, ezen keresztül pedig a szubsztrát felületére érkező rétegepítésben részt vevő részecskék számát, sebességét és kinetikus energiáját. Az átlagos szabad úthosszat (l) jó közelítéssel az alábbi formulával kaphatjuk meg:

$$l = \frac{kT}{\sqrt{2\pi} d_0^2 p} \quad (37)$$

ahol a k a Boltzman állandó, a T az abszolút skálán mért hőmérséklet, p a nyomás, d_0 pedig az ütközésben résztvevő részecskék átlagos átmérője. Számolási eredményeket mutat a **6. táblázat**.

Részecske	Céltárgy-szubsztrát távolság (mm)	Átlagos szabad úthossz (mm)			Átlagos ütközések száma a céltárgy-szubsztrát távolságon		
		1 Pa	10 Pa	100 Pa	1 Pa	10 Pa	100 Pa
Mo atom	40	14	1.4	0.14	2.9	28.6	285.7
Mo ⁴⁺ ion	40	19.1	1.91	0.19	2.1	20.9	209.4
W atom	30	13.9	1.39	0.14	2.2	21.6	215.8
W ⁴⁺ ion	30	19.1	1.91	0.19	1.6	15.7	157.1

6. táblázat: Néhány részecskére becsült átlagos szabad úthossz nitrogénben és ütközési szám a PLD kísérletekben alkalmazott nyomások esetén.

A (37)-es formulával számolva Maxwell sebességeloszlást és ideális gázt feltételezünk egy állandó hőmérsékletű térrészben. Egy táguló plazmanylámban ennél jóval összetettebb körülmények alakulnak ki a térben és időben változó nyomás és hőmérséklet hatására. Ezért a számolt értékeket csak az l nagyságrendjének durva becslésére használjuk.

Az alkalmazott legalacsonyabb nyomáson (1 Pa) az ütközések gyakorisága kisebb, mint 10 vagy 100 Pa nyomáson. Ez csökkenti a gázfázisban zajló nitrid vegyületképződés valószínűségét. Ilyen esetben a rétegbe épülő nitrogén főleg felületi reakciók révén kerülhet be a leválasztott anyagba. 10 Pa nyomáson a plazmát alkotó részecskék nitrogénnel való ütközésének gyakorisága még mindig kicsi, így nem csökken jelentősen a plazma kinetikus energiája a gáztérben. Azaz, még elég sok részecske eléri a szubsztrát felszínét, de már a gázfázisú reakciók megjelennek, hatásuk mérhetővé válik. A gáztérben kialakuló nitrid vegyületek beépülnek a leválasztott rétegbe. A beépült nitrogénatomok növelik a leválasztott rétegvastagságot, és ezzel a leválasztási sebességet. Ha a N₂ háttér-gáz nyomását 10 Pa-ról tovább növeljük 100 Pa-ra, akkor az átlagos szabad úthosszak egy újabb nagyságrenddel csökkennek a gáztérben. Összevetve ezeket a becsült átlagos szabad úthosszakat a céltárgy-szubsztrát távolsággal, a plazmarészecskék termalizációja feltételezhető már a szubsztrát elérése előtt. Következésképpen, a réteget építő részecskék jelentősen lecsökkent kinetikus energiájuk miatt csak egy lazább szerkezetű, kevésbé tömör réteget tudnak létrehozni. Ezt támasztják alá mind a morfológiai, mind pedig a mikrokeménység vizsgálatok.

A bemutatott mintasorozatok esetében a N₂ gáz nyomásnövelésének fő hatása a leválasztási sebességek – és így a rétegvastagságok – visszaesésében jelentkezett (**5. táblázat**). Ezzel a rétegvastagság csökkenéssel magyarázható pl. az XRD csúcsok intenzitás-csökkenése (**25. ábra**). Ezt bizonyítja továbbá a 10 és 100 Pa nyomáson készített MoN_x minták XRD spektrumában megjelenő, szubsztrátból származó Si (311) csúcs is. Ez a csúcs nem lelhető fel a WN_x mintákról készült XRD spektrumokban, mivel a vastagabb rétegek leárnyékolják a röntgensugarak elől a Si szubsztrátot.

A rétegek felületi struktúrájának morfológiájáról az AFM felvételek tanulmányozásával kaptam információt. 100 Pa nyomáson egy feldurvult, gyakran karfiolszerű felületi struktúrát láthatunk, ami különböző méretű szemcsékből áll. Ezt mások is megfigyelték hasonló kísérletsorozatokban [141, 144]. Általánosságban azt találtam, hogy a növekvő háttérnyomással nő a rétegek felületi érdessége. Ezt a jelenséget reaktív PLD-vel előállított nitrid vékonyrétegekre más anyagokra is megfigyelték [145].

Vékonyrétegek nitrogén tartalmát Soto és munkatársai vizsgálták különböző N_2 nyomás alkalmazása esetén [141]. XPS analízissel megmutatták, hogy a 0–13 Pa nyomástartományban a rétegek monoton növekvő nitrogéntartalommal rendelkeztek. Az XPS eredmények és az ugyanazon a mintasorozaton elvégzett elektromos vezetőképesség mérési eredmények között korrelációt találtak. A vezetőképesség csökkenését annak tulajdonították, hogy a volfrámba beépülő nitrogénatomok elektron-akceptorként működnek, azaz a volfrám szabad-elektornjainak egy részét lokalizálva csökkentik a vezetésben részt vevő elektronok számát.

A saját kísérleteimben a N_2 háttérnyomás 1 Pa-ról 100 Pa-ra növelésével a minták fajlagos elektromos ellenállásai ~ 2 , illetve ~ 4 nagyságrendet nőnek MoN_x ill. WN_x rétegek esetén. A monoton növekedés oka egyrészt a növekvő nitrogéntartalom. Másrészt viszont a bemutatott struktúrális változások által okozott belső szerkezeti hibák is csökkentik a réteg elektromos vezetőképességét [146]. Az 1-ről 10 Pa-ra növekvő N_2 nyomás esetén a jelentősebb hatást a nitrogén beépülése okozza, míg 10-ről 100 Pa-ra növelve a nyomást az AFM felvételek tanulsága szerint a struktúrális változások ebben a tartományban jelentősen hozzájárulnak a fajlagos ellenállás növekedéséhez. Az RBS mérések szerint 1 Pa nyomáson a rétegek szub-sztöchiometrikusak, azaz nitrogénben szegények (Mo_5N , W_4N), míg 10 Pa nyomáson sztöchiometrikus arány jelenik meg a vegyületösszetételben (Mo_2N , W_2N). Ezt az alacsony nyomáson (1 Pa) becsült kis ütközésszám magyarázza, azaz a céltárgyból eltávozó részecskéknél nincs elég lehetőségük a gázfázisú kémiai reakcióra a gáztérben található nitrogén atomokkal. Továbbá az alacsony nitrogénkoncentráció csökkenti a felületi reakciók hatásfokát is, ami jelentős mennyiségű fématom rétegbe épülését eredményezi anélkül, hogy ezek nitrid vegyületet képeznének. Ezek az eredmények az XRD mérések konklúzióival is jó egyezésben vannak.

Az 1 Pa nyomáson, Mo céltárgyból leválasztott mintán készített XRD spektrum a fém molibdénhez tartozó csúcsokat is mutatja. Ez egyértelmű jele nitridképződés hiányának a kevés N_2 molekula jelenléte miatt. 10 Pa-ra emelve a N_2 nyomást ezek a fém Mo csúcsok eltűnnek, jelezve a nitridképződést. Ugyanakkor, a Mo_2N csúcsok vékonyabbak, ami a kristályszemcsék kialakulására utal. A MoN_x filmekkel ellentétben a WN_x filmek esetében nem találtunk jól elkülönülő volframnitriddel kapcsolható csúcsokat az XRD spektrumban az 1 Pa-on előállított minták esetében. Ezeken a spektrumokon $2\theta \approx 37^\circ$ -nál egy nagyon széles kis intenzitású csúcs jelenik meg, ami rendezetlen, kevert fémes volfrám és volfrám-nitrid fázisok jelenlétére utal. Nagyobb nyomásokon ez a széles csúcs eltűnik, és helyette a W_2N fázishoz köthető, vékonyabb csúcsok jelennek meg, ami jelentékeny nitridképződést igazol.

A WN_x és a MoN_x mintákon mért mikrokeménységeket egyaránt meghatározza egyrészt a minták nitrogéntartalma, másrészt a rétegek belső mikroszerkezete. Az RBS, XRD és a fajlagos elektromos ellenállás mérések egybehangzóan mutatják, hogy a nitridképződés 10 Pa-os háttérnyomáson sokkal hatékonyabban megtörtént, mint 1 Pa-on (**5. táblázat**). Ezzel a következtetéssel egyezést mutatnak a mért keménységértékek, melyek 10 Pa-on kicsit magasabbak, mint 1 Pa-on (**30. ábra**). A legmagasabb keménységértékeket 10 Pa-os nyomásnál mértük (a Mo_2N mintán 26 GPa-t, W_2N mintán 36 GPa-t), amikor a szubsztráthőmérséklet 500 °C volt. A mért értékeket összevetettem Lévy [134] eredményeivel, aki rádiófrekvenciás magnetron-porlasztásos eljárással állított elő köbös MoN és W_2N rétegeket. Az előbbinek a mikrokeménységét 18 GPa-nak, az utóbbit pedig 32 GPa-nak

találta. A PLD-vel előállított rétegek nagyobb keménysége bizonyára az energikusabb plazmának köszönhető. Figyelemreméltó a 100 Pa-os minták mikrokeménységében mutatkozó jelentős csökkenés mind a 10, mind az 1 Pa-os mintákhoz képest. Ez a jelentős változás a rétegek kevésbé tömör szerkezetéből fakad, hasonlóan, mint a fajlagos ellenállás ugrásszerű növekedése ebben a tartományban.

5.1.4.4. A szubsztrát hőmérsékletének szerepe

Általánosságban elmondható, hogy a szubsztráthőmérséklet a leválasztott réteg kristályosodására, illetve a gáz-film határrétegen lejátszódó felületkémiai folyamatokra van döntő hatással. A dolgozatban szereplő minták esetében ez a hatás megfigyelhető mind a minták mikrokristályosodásában, mind pedig a rétegekbe történő jelentősebb nitrogén-beépülésben amit a szubsztrát hőmérsékletének több száz fokok megemeléseével értem el.

A MoN_x és a WN_x filmek kissé különböző tulajdonságot mutatnak a leválasztási hőmérséklet tekintetében. A MoN_x minták esetében a szubsztráthőmérséklet megemelése nem okozott tendenciózus változást a leválasztási sebességben. A kismértékű változások gyakorlatilag az RBS vastagságmeghatározási pontosságán belül mozognak. Ezzel szemben a WN_x rétegeknél, melyeket magasabb hőmérsékleten választottunk le (250 és 500 °C), a rétegnövekedés sebessége akár ~30%-al is megnőtt a szobahőmérsékleten tapasztalthoz képest (**28. ábra**). Ezt a jelenséget bizonyára a felületi reakciósebesség növekedése, és az ezzel kapcsolatos extra nitrogénmennyiség beépülése magyarázza.

Az XRD mérések rámutattak, hogy a MoN_x minták vizsgálatakor a Mo_2N csúcsok már a szobahőmérsékletű leválasztáskor is jelen vannak. Ezek a röntgendiffrakciós spektrumok nem mutatnak minőségi változást a szubsztráthőmérséklet függvényében. Ezzel szemben a WN_x mintákon a szubsztráthőmérséklet hatására az XRD spektrumokon kiemelkednek és a W_2N fázishoz tartozó csúcsok szélessége csökken, rámutatva ezzel, hogy ezeknek a rétegeknek a mikrokristályosodásához magasabb hőmérséklet szükséges a MoN_x mintákhoz képest.

A 10 Pa nyomáson készített W_2N és Mo_2N minták közül csak egy esetben találtunk töredezett, delaminálódott réteget (**22.e. ábra**). A rétegleválás egyik lehetséges magyarázata az elégtelen film-hordozó adhézió lehet, ami felléphet akár rosszul végzett szubsztrát-tisztítás miatt is. Az irodalom szerint a rétegek töredezetté válása, és az ezzel járó delaminálódás egy jellemző folyamat az ex-situ hőkezelések esetén [147]. Ekkor a réteg mikrokristályosodása során kialakuló belső feszültségek vezetnek a repedések kialakulásához, ami a nitrogén koncentráció növekedésével egyre inkább előrordul [147, 148]. Ez magyarázatot adhat a 250 °C-on 10 Pa nitrogén nyomáson előállított WN_x réteg delaminálódására. Ugyanakkor, az is ismeretes, hogy a kis mennyiségű (~10 at. %) oxigén csökkenti a WN_x rétegben kialakuló belső mechanikai feszültséget [148]. Ez a 500 °C-os 10 Pa-os minta esetében magyarázhatja, hogy miért nem vált le a réteg, ugyanis az XRD mérések is jeleztek ennél a mintánál kis mértékű volfrám-oxid jelenlétét (**27.a. ábra**). Igaz, hogy az RBS mérések ezeknél a mintáknál W_2N elemarányt becsültek, de megjegyzendő, hogy a nagyon vastag (~2.2 μm) rétegek miatt az RBS könnyű-elem érzékenysége jelentősen csökkent. Az is általános megfigyelés, hogy a vastag (>1 μm) rétegek alapvetően hajlamosabbak delaminálódni.

A mikrokeménység értékek az 1 Pa nyomáson készített MoN_x mintákon nem változnak jelentősen a szubsztráthőmérséklet hatására (**30. ábra**). WN_x mintákon kicsit nagyobb ez a

változás, de az sem mondható jelentősnek. A fajlagos elektromos ellenállás szintén kevésbé érzékeny a minták leválasztási hőmérsékletére. Az RBS mérésekből arra következtettem, hogy a WN_x mintáknál a nitrogén tartalom nem változik a szubsztráthőmérséklettel.

5.1.5. Összegzés

Nitrogén atmoszférában végzett reaktív-PLD eljárással magas olvadáspontú átmeneti fémnitrid vékonyrétegeket állítottam elő. Megmutattam, hogy a rétegek számos tulajdonsága függ az alkalmazott N_2 háttérgáz nyomásától. A nyomás növelésével a rétegbe beépülő nitrogénatomok mennyisége növelhető, ami a vizsgált nyomástartományban monoton növekedést okoz a minta fajlagos elektromos ellenállásában. A leválasztási sebességek visszaesést mutatnak magas háttérnyomás alkalmazásakor (100 Pa). Ilyenkor a mikrokeménység értékek is drasztikusan kisebbek a 10 és az 1 Pa-os mintákhoz képest. A leválasztott rétegek kristályszemcsemérete növelhető a szubsztrát in-situ felfűtésével. Mindezek figyelembevételével a Mo_2N és W_2N rétegek előállítására alkalmas leválasztási paramétereknek a $T = 250\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$ szubsztráthőmérséklet és a $P = 10\text{ Pa}$ nitrogén nyomás bizonyult. Ilyen körülmények között a rétegek összetétele sztöchiometrikus, belső struktúrájuk mikrokristályos. A mikrokeménység mérések igazolták, hogy ezeknek a rétegeknek a keménysége meghaladja a porlasztással előállított hasonló rétegekéét. További előnyös tulajdonság, hogy a bemutatott fémnitrid rétegek fajlagos elektromos ellenállása széles tartományban hangolható.

5.2. Nanoporózus vékonyrétegek impulzuslézeres előállítása argon háttér-gázban volfrám és szén céltárgyak alkalmazásával

5.2.1. Volfrám és szén céltárgyakkal végzett PLD kísérletek bemutatása

A szokásosnál magasabb háttérnyomáson végzett PLD kísérletekkel nanoporózus vékonyrétegek előállítását valósítottam meg. A nanorészecskék a magasabb háttérnyomás hatására jönnek létre a lézerimpulzus keltette plazmából. Az így keletkezett nanorészecskéket és agglomerátumaikat a plazma útjába helyezett szubsztráttal fogtam föl további vizsgálatok céljából. A nanoporózus rétegek előállítását célzó kísérleteket a Szegedi Tudomány Egyetem Optikai és Kvantumelektronikai Tanszékének Ablációs ILézerlaboratóriumában végeztem. A kísérleteket és ezek eredményeit ebben a fejezetben részletesen ismertetem.

5.2.1.1. A PLD kísérletek során használt anyagok

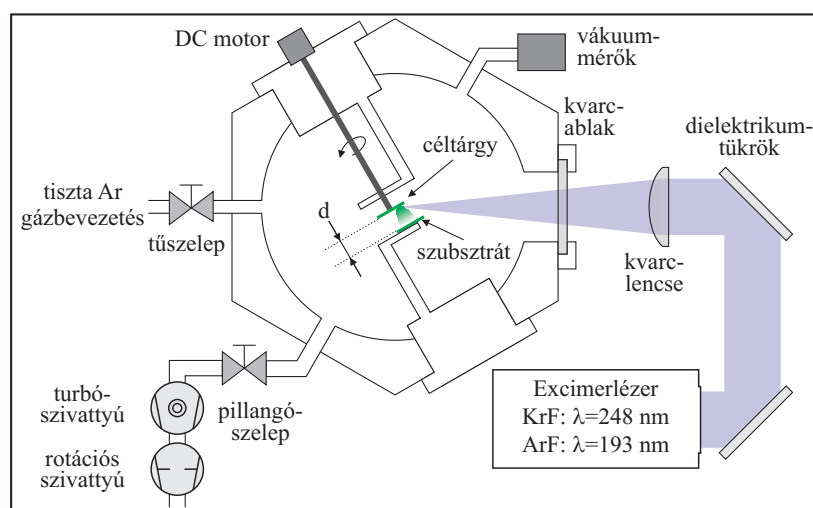
A háttérgáz megválasztása során egyik fontos szempont volt a nemesgáz használata. Ebben az esetben a nanorészecskék és a leválasztott rétegek nem reaktív közegben fejlődnek ki. Ezért vegyületképződéssel, vagy számottevő mennyiségű gázcseppképződéssel nem kell számolnunk. Miután elértem a rendszerrel egy ésszerű időn belül elérhető végvákuumhoz közeli nyomást, nagy tisztaságú (5.0) argon gázt vezettem át a kamrába. A fent említetteknek megfelelően, a kísérleti tapasztalatok és eredmények értelmezését az Ar nemesgáz használata nagyban egyszerűsítette.

Kísérleteket volfrám (W) és szén (C) céltárgyakkal is végeztem. Az anyagválasztásnál az egyik szempont az volt, hogy a céltárgy anyagának atomtömege az egyik esetben kisebb a másik esetben nagyobb legyen az Ar atomtömegénél, hiszen a plazma részecskék szóródása, fékeződése eltérő lehet ezekben az esetekben. Az 1 mm vastag nagy tisztaságú volfrám céltárggyal (forrás: Aldrich) végzett kísérletek célja elsősorban a leválasztott rétegben kialakuló struktúrák vizsgálata volt. Ebben az esetben a háttérnyomás rétegstruktúrára gyakorolt hatása volt a fő kérdés. További kísérletsorozatokban szenet (üvegszerű szén korong, forrás: SIGRADUR®) használtam céltárgynak. A szén alapú vékonyrétegek változatos fizikai tulajdonságokat mutatnak szerkezetük függvényében, amely erősen függ a rétegépítési folyamat energetikai viszonyaitól. Így várható volt, hogy a különböző nyomástartományban előállított rétegeken végzett vizsgálatok érdekes effektusokra mutatnak majd rá. Ehhez elsődleges eszközként a szén rétegek két modern és roncsolásmentes vizsgálati módszerét, a spektroszkópiai ellipszometriát, valamint Raman-spektroszkópiát használtam.

A szubsztrátok ezekben a kísérletekben mikroelektronikai alapanyagként használt Si (100) lapkából vágott szeletek voltak. A szilícium lapkákat használat előtt előbb acetonnal, majd etanolban ultrahangos mosó segítségével 10–10 percig tisztítottam. Ezután a lapkákat tiszta nitrogén gázáramban szárítottam.

5.2.1.2. Az impulzuslézeres rétegépítéshez használt mérési elrendezés

A **33. ábrán** látható klasszikus PLD elrendezést használtam mind a volfrámmal, mind pedig a szénnel végzett kísérletek során. A lézerfény forrása egy kétrezonátoros excimer lézer (LLG Twinamp) volt. Az egyik rezonátort ArF, a másik rezonátort KrF excimer gázkeverékkel üzemeltettem. Ennek megfelelően az ArF rezonátorban 193 nm-es, a KrF rezonátorban 248 nm-es hullámhosszúságú lézerimpulzusok jöttek létre. A lézerimpulzusok időbeli hossza megközelítőleg ~30 ns volt, ismétlési frekvenciájuk 10 Hz. A lézerfényt dielektrikum tükörrel irányítottam a kamra irányába. A **33. ábrán** látható módon, egy 250 mm-es fókusz távolságú kvarclencsével a lézerimpulzusokat az adott céltárgy felületére fókuszáltam a vákuumkamra kvarcüvegéből készült ablakán keresztül. Egy mechanikus vákuumátmeneten keresztül egy villanymotor a hozzá kapcsolódó fogaskerekes lassító áttétellel kb. 10 fordulat/perc sebességgel forgatta a céltárgyat. A céltárgy forgatása a törmelékkepződési folyamatot lassítja (lásd 2.1.6. fejezet), ami jobb minőségű rétegépítésre ad lehetőséget.



33. ábra: A PLD rétegépítésre használt kísérleti elrendezés sematikus rajza.

A rozsdamentes acélból kialakított vákuumkamrától az elszívó szivattyúkat egy pillangószeleppel lehetett elválasztani. A vákuumot egy rotációs (Kurt J. Lesker 0.6 kW) és egy turbomolekuláris (Pfeiffer TMU-071P, 60 l/s) szivattyú állította elő. A vákuumkamra viton tömítőgyűrűkkel volt felszerelve, fűtőövek nem tartoztak hozzá. A megfelelő vákuumszint (kb. 10^{-3} Pa) néhány óra elteltével elérhető volt. Ezután a pillangószeleppel szűkítettem a kamra elszívóágát, és bevezettem a szükséges mennyiségű argon gázt. Az Ar háttérgáz egy túszelepen keresztül jutott a vákuumtérbe, így finoman tudtam szabályozni a kamrában kialakult nyomást. A pillangószelep csaknem zárt állapotban volt, de még lehetővé tette az Ar gáz lassú átáramlását a kamrán. A kamrára két különböző nyomásmérőt csatlakoztatva széles tartományban tudtam mérni a nyomást. Az alacsonyabb tartományon egy hidegkatódos vákuummérővel (Pfeiffer PKR 251), míg nagyobb nyomásokon egy kapacitív vákuummérővel (Pfeiffer CMR 262) dolgoztam.

5.2.1.3. Szisztematikus méréssorozatok ismertetése

A volfrám és a szén esetében is 2–2 méréssorozatot végeztem el. A különböző kísérletek során a főbb kísérleti körülmények azonosak voltak, de bizonyos leválasztási paraméterek eltérően voltak beállítva. A kísérletek közötti különbségeket a **7. táblázat** mutatja.

Leválasztási paraméterek	Volfrám céltárgyal végzett kísérletek		Üvegszerű szén céltárgyal végzett kísérletek	
Lézer típus	ArF (193 nm)	ArF (193 nm)	KrF (248 nm)	ArF (193 nm)
Névleges energiasűrűség (J/cm ²)	10	13	6.5	10
Ismétlési frekvencia (Hz)	10	10	10	10
Ablált foltméret (mm ²)	0.27	0.21	0.69	0.45
Céltárgy-szubsztrát távolság (mm)	10	20	20	20
Impulzusok száma	9000	6000 – 18000	1000 – 5000	1000 – 5000
Argon nyomástartomány (Pa)	10 ⁻³ – 10k	10 – 500	1 – 100	1 – 20
Alapvákuum (Pa)	3×10 ⁻³	3×10 ⁻³	3×10 ⁻³	3×10 ⁻³

7. táblázat: Volfrám és szén céltárgyakkal végzett PLD kísérletsorozatok főbb leválasztási paraméterei.

Az első kísérletsorozatot volfrám céltárggyal először széles nyomástartományon végeztem. A 10⁻³ – 10 kPa nyomástartományon durva lépésekben vizsgáltam meg, hogy mikor milyen jellegű a rétegépítés. Ehhez P_{Ar} = 10⁻³, 10, 100, 1k és 10k Pa nyomásértékeken választottam le rétegeket. A második méréssorozatban már egy kiválasztott nyomástartományon belül, 10 és 500 Pa között finomabb lépésekben vizsgáltam a háttérnyomás rétegstruktúrára gyakorolt hatását. Ekkor P_{Ar} = 10, 25, 50, 100, 250 és 500 Pa nyomásokon választottam le rétegeket. Az alkalmazott impulzusszámok az első méréssorozatban végig állandó 9000-re voltak beállítva. Ezzel szemben a második méréssorozatban már változtattam az alkalmazott impulzusszámot. Kisebb értékről (6000) indulva a nyomás növekedésével emeltem azt 18000-ig. Így biztosítottam azt, hogy magasabb nyomásokon is leválasztásra kerüljön a vizsgálatokhoz szükséges anyagmennyiség, de az alacsony nyomásokon ne legyen a réteg túl vastag, mert ilyenkor a megnövekvő belső mechanikai feszültségek miatt hajlamos a réteg lepattogzani (lásd 5.1. fejezet). Az első sorozatnál a céltárgy-szubsztrát távolság 10 mm volt, de a második kísérletsorozatnál ezt 20 mm-re növeltem a beállítás könnyebb kezelhetősége miatt.

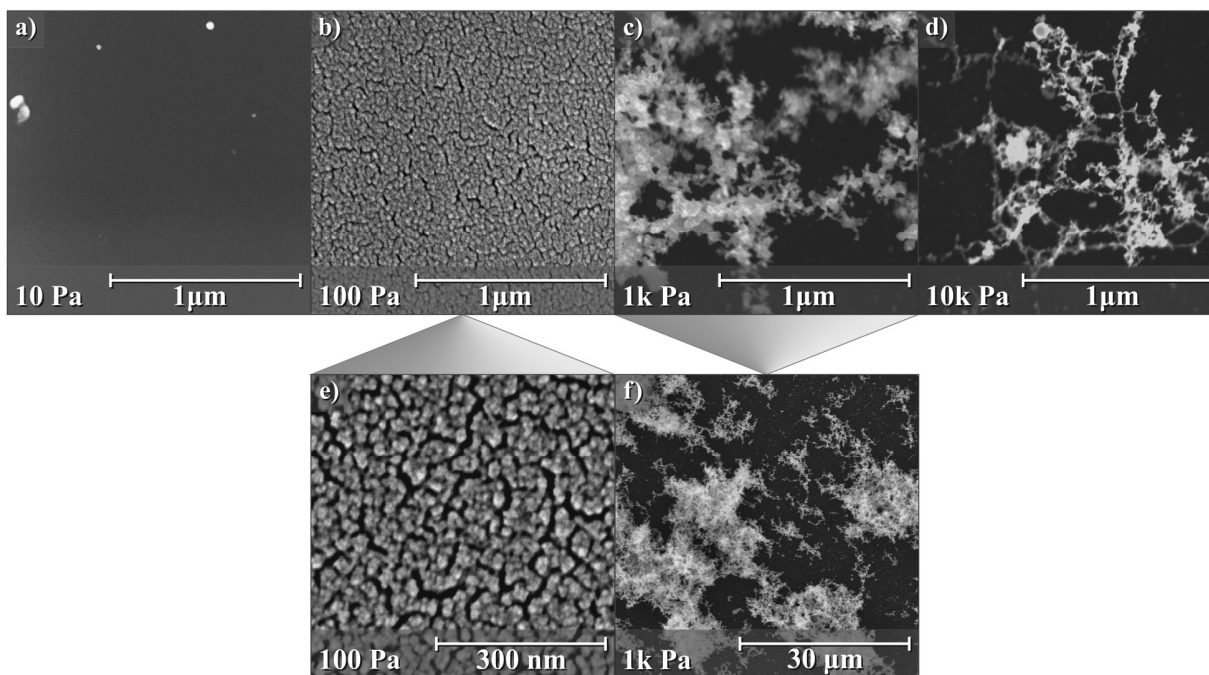
Az üvegszerű szén céltárggyal két kísérletsorozatot hajtottam végre az említett két különböző hullámhosszúságú excimer lézerrel. Ezekben a kísérletsorozatokban szisztematikusan változtattam az Ar nyomást az 1–100 Pa tartományon, habár vizsgálható (ellipszometria) mennyiségű anyagot az ArF lézeres kísérletekben 20 Pa nyomás felett nem sikerült a szubsztráttal felfogni. A mintára eső lézerimpulzusok számát, területét, és a felületi energiasűrűséget a **7. táblázat** mutatja. Az alkalmazott impulzusszámokat itt is úgy választottam meg, hogy a különböző nyomásokon leválasztott rétegek vastagsága optimális legyen a későbbi ellipszométeres mérések elvégzéséhez és kiértékeléséhez (~30–300 nm).

5.2.2. Volfrám és szén PLD rétegeken végzett vizsgálatok, kísérleti eredmények

5.2.2.1. Nagyfelbontású pásztázó elektronmikroszkópai vizsgálatok

a) Volfrám céltárgyból párologtatott rétegek HR-SEM vizsgálata

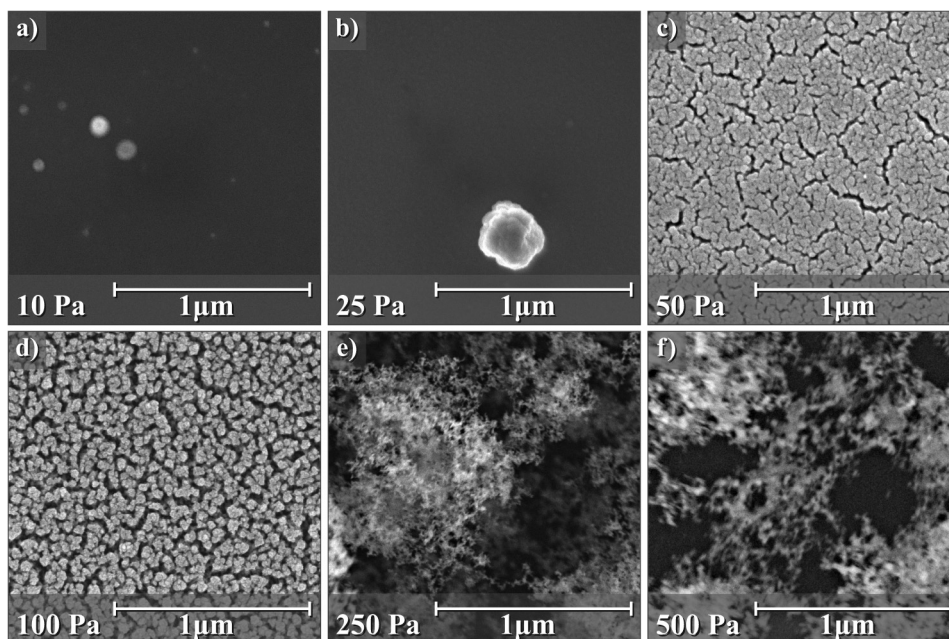
A leválasztott rétegek felületi morfológiája bizonyos információt ad azok belső struktúráis jellegéről is, mivel a rétegépülés időben sok egymást követő impulzus révén történik meg, viszonylag stacionárius körülmények között. Így a réteg bármely belső pontja egy korábbi felületnek tekinthető, amelyet a későbbi impulzusok által keltett ablált anyagfelhő betemetett. A téremissziós katóddal felszerelt nagyfelbontású pásztázó elektronmikroszkóppal (HR-SEM) készített felvételek lehetővé tették a rétegek ~5–10 nm-nél nagyobb felületi morfológiájának tanulmányozását. Ezeket a méréseket egy Hitachi4700-S elektronmikroszkóppal végeztem el, másodlagos elektronkép (SEI) üzemmódban. A korszerű elektronmikroszkópia alkalmazásával kiváló minőségű képeket sikerült készíteni a különböző nyomástartományban előállított rétegek felületéről és egyéb képződményekről (**34. ábra**).



34. ábra: Volfrám céltárgyból leválasztott mintákról készített HR-SEM felvételek. Az alkalmazott Ar nyomások: **a)** 10, **b)** 100, **c)** 1k és **d)** 10k Pa voltak. Az alsó két felvétel **e)** nagyobb, illetve **f)** kisebb nagyítással készült.

Az alacsony nyomásokon készített vékonyrétegek megfelelnek a klasszikus (vákuumban végzett) PLD során készített rétegeknek. A felszín sima, és megfigyelhetők a szokásos kifröccsent cseppecskék, amelyek ebben az esetben a mikrométeres és szub-mikrométeres mérettartományba esnek. A háttérnyomást 100 Pa-ra növelve a rétegek erős struktúrálságot mutatnak, amely nagyon hasonló a nitrogén háttérgázban előállított rétegekéhez (5.1-es fejezet **24.c. ábra**). A réteget itt is apró részecskék alkotják (**34.e. ábra**), melyek összeállva repedezett, vagy karfiolvirág-szerű felszínt alkotnak. További egy-két nagyságrenddel

megnövelve a háttérgáz nyomását már nem kapunk egybefüggő réteget, hanem hópihe-szerű, láncokba rendeződött nanorészecskék szövevénye jelenik meg az HRSEM képen. Az elektronmikroszkópban azt is megfigyeltem, hogy a töltődés miatt ezek az alakzatok elkezdnek lebegni, ami azt mutatja, hogy a részecskék között gyenge kapcsolat (Van der Waals vonzóerő) van. Ezért ezek az alakzatok rendkívül sérülékenyek, ami magyarázza a szubsztrátra leválasztott „réteg” gyenge adhézióját. Ezt a mechanikai érzékenységet a mintakezeléskor tapasztaltam, ugyanis könnyen karcosítható, letörölhető az ilyen anyagréteg.



35. ábra: Volfrám céltárgyból leválasztott mintákról készített HR-SEM felvételek. Az alkalmazott Ar nyomások sorrendben **a)-f)**: 10 Pa, 25 Pa, 50 Pa, 100 Pa, 250 Pa és 500 Pa voltak.

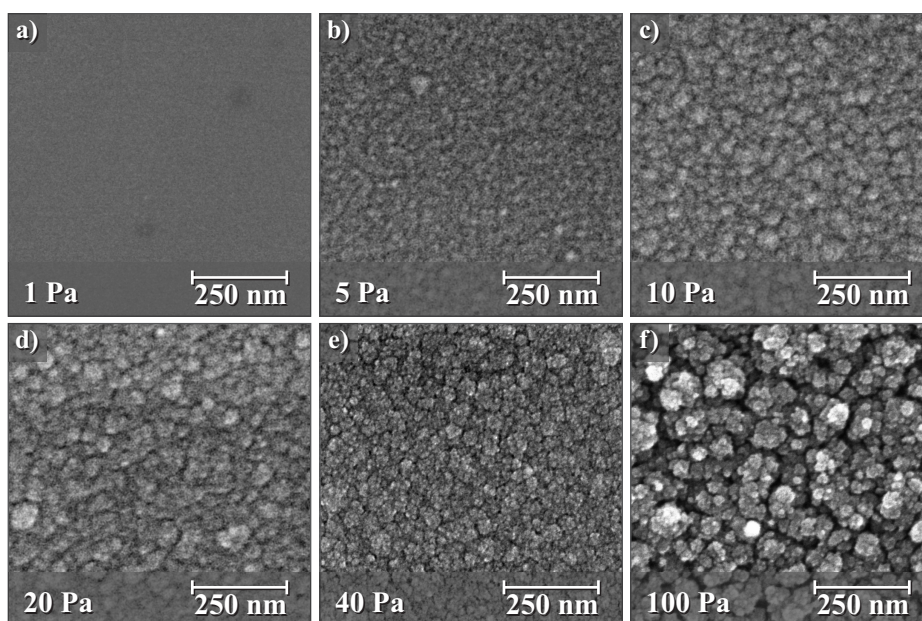
A második kísérletsorozatban a szűkebb nyomástartományban készített rétegek segítségével jobban nyomon követhetjük a fent leírt struktúrális változásokat. A **35. ábrán** látható sorozat segítségével az a nyomás, ahol a felületi repedezettség megjelenik pontosítható, vagyis az a 25–50 Pa közé tehető. Az 50 és a 100 Pa-os mintafelszín nagyon hasonló jellegű képet mutat, azonban a 100 Pa-os képen kevésbé szorosan helyezkednek el a felszínt alkotó nanorészecskék. A 100 Pa háttérnyomás mellett leválasztott rétegek között különbség mutatkozik (**34.b. és 35.d. ábra**), az első mérésorozatban készült réteg tömörebb, zártabb struktúrát mutat. Ennek valószínűleg az az oka, hogy a második mintasorozat kétszeres céltárgy-szubsztrát távolsággal készült (lásd **7. táblázat**). A 250 és 500 Pa nyomáson készült minták HR-SEM felvételei jellegükben hasonlóak, összefüggő réteg nem alakul ki, csak a nyomás növelésével egyre lazább szerkezetű struktúrák.

Összegzésképpen elmondható, hogy a háttérgáz nyomása erősen befolyásolja a kialakuló rétegek vagy struktúrák szerkezetét, amire kisebb mértékben hatással van még a céltárgy szubsztrát távolság is.

b) Üvegszerű szén céltárgyból párologtatott rétegek HR-SEM vizsgálata

Az **36. ábra** jellemző felvételeket mutat be a KrF lézerimpulzusokkal különböző nyomásokon előállított szén vékonyrétegekről. Habár a másodlagos elektronok alkotta képek (SEI üzemmód) nem adják vissza pontosan a felület topográfiáját, mégis a kontrasztviszonyok egy nyomással növekvő felületi érdességnövekedést tükröznek.

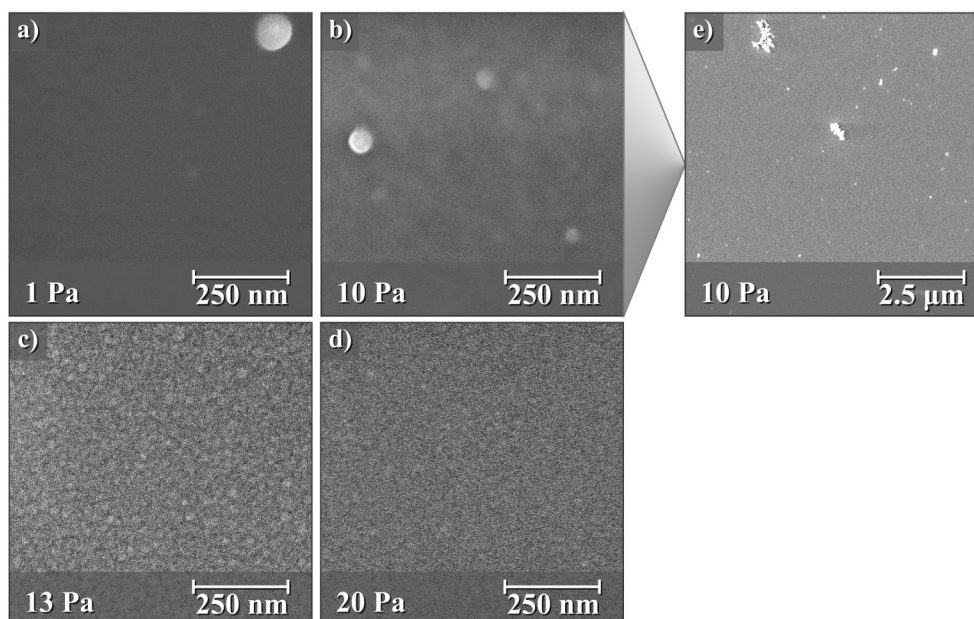
Az alacsony nyomáson (1 Pa) leválasztott rétegek felülete meglehetősen sima, így az elektronmikroszkóp feloldóképesége nem tette lehetővé struktúrák megfigyelését. Az 5 Pa nyomáson leválasztott réteg felülete már finom nanostruktúráltságot kezd mutatni. A közepes nyomástartományban (10–40 Pa) a rétegeken határozott nanorészecskék rajzolódnak ki. Amikor még nagyobb Ar nyomáson (100 Pa) készített réteg felületét vizsgáltam, ott további laterális növekedés volt megfigyelhető a nanorészecskék méretében.



36. ábra: KrF-PLD-vel létrehozott szén rétegek felszínéről készített HR-SEM felvételek. Argon nyomások: 1, 5, 10, 20, 40, 100 Pa.

Az előbb bemutatott tendenciával ellentétben az ArF-PLD-vel előállított szén rétegek esetében szembetűnő volt, hogy ezekről a mintákról (**37. ábra**) nem lehetett olyan jó kontrasztos képeket készíteni, mint a KrF-PLD mintákról. Ezt elsősorban a simább mintafelszín hatásának tulajdonítottuk, ami miatt a felületi struktúrák mérete nem, vagy csak alig haladta meg az elektronmikroszkóp feloldási határának számító ~5 nm-t. Másrészt, az alacsony kontraszt és a zajosabb (szemcsésebb kép) arra is utal, hogy ezekben a mintákban az elektron elvezetés kevésbé történik meg, azaz a minták inkább szigetelő jellegűek voltak. Eredményképpen az élesség beállítása is nehezebb volt ilyen körülmények között, ami miatt ezek a HR-SEM felvételek kevesebb információval szolgáltak a vártnál.

A **37. ábrán** az 1 és 10 Pa nyomáson, ArF-PLD-vel előállított szén rétegek felszínéről látható HR-SEM felvétel. Ezek a képek a feloldási határt (~5nm) meghaladó méretű, egybefüggő felszíni struktúrák jelenlétét nem mutatják, viszont a felületen több-kevesebb, az ablációs folyamatból származó anyagtörmelék (lásd 2.1.6. fejezet) találtam.



37. ábra: ArF-PLD-vel létrehozott szén rétegek felszínéről készített HR-SEM felvételek. Argon nyomások: **a)** 1, **b)** 10, **c)** 13 és **d)** 20 Pa. A kevésbé kontrasztos felvételek sima felszínű, rossz elektromosan vezető réteg jelenlétére utalnak. Az **e)** ábra kb. 10× kisebb nagyítású.

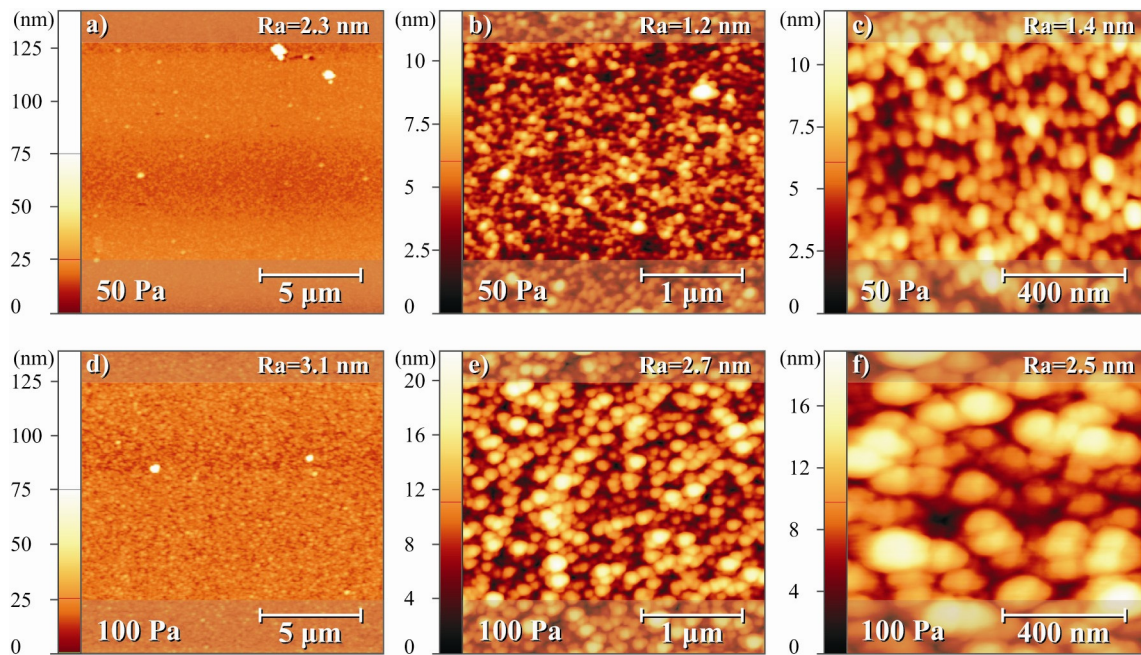
A PLD során kialakuló felszíni törmelékek szisztematikus tanulmányozása régóta intenzíven kutatott terület. Jelen dolgozatban a rétegek ilyen irányú részletes vizsgálatát nem tűztem ki célul, de érdemes megjegyezni, hogy a többi mintához képest a 10 Pa-os minta esetében tapasztaltam nagy számú szemcsét a mintafelszínen (lásd kisebb nagyítású kép: **37.e. ábra**). Ezek segítségemre voltak a felszínre történő fókuszálásban. A 13 Pa-os minta felszínéről finom, feloldási határ közeli nanostruktúrátságot mutat a **37.c. ábra**. Ezen a kissé zajos képen a nehezen kivehető mintázat hasonlít a KrF-PLD kísérletben 5 Pa-on megfigyelt réteg felszínéhez (**37.b. ábra**). A 20 Pa-os minta felszíne a róla készített HR-SEM felvétel alapján alig tűnik strukturáltabbnak, mint az alacsony nyomáson (<10 Pa) készült minták. A kép nagyon zajos, így még durva képfeldolgozási műveletekkel („Gauss-blur”, nemlineáris szűrkeskála transzformáció) sem lehet határozott nanoszemcsézettséget láthatóvá tenni.

5.2.2.2. Atomi-erő mikroszkópiai vizsgálatok

a) Volfrám céltárgyból párologtatott rétegek AFM vizsgálata

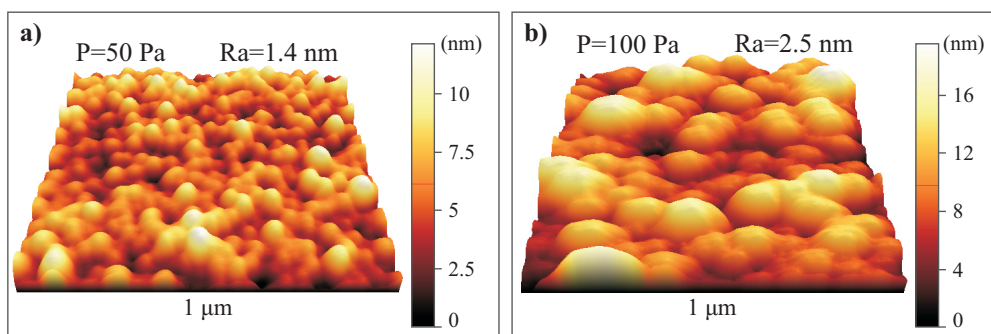
Néhány, volfrám céltárgyból párologtatott réteg felületéről topográfiai információt atomi erő mikroszkópia (AFM) alkalmazásával rögzítettem. Ezeket a méréseket egy PSIA XE100 AFM készülékkel végeztem el a Szegedi Tudományegyetem Optikai és Kvantumelektronikai Tanszékén. Tekintettel a minták várhatóan porózus jellegére „non-contact” üzemmódot választottam (lásd 4.6. fejezet). Általános tapasztalat volt, hogy a nanoporózus rétegek vizsgálata még ebben az üzemmódban is rendkívül körülményes a rétegek sérülékenysége miatt. Különösen igaz ez a nagy nyomásokon kialakult nanostruktúrák AFM vizsgálatára. Az alacsonyabb nyomásokon előállított rétegek esetében a felületet alkotó finom nanoszemcsézetség pedig nagyon jó feloldást biztosító, kiváló minőségű AFM-tű használatát

teszi szükségessé, máskülönben a túhibákat a kicsiny nanoszemcsék leképezik a pásztázott képre. Ez praktikus azt jelentette, hogy a túl sima (alacsony nyomáson készített) rétegekről csak nehezen, a túl porózus (>100 Pa nyomástartomány) rétegekről pedig egyáltalán nem sikerült kielégítő minőségű felvételeket készíteni. Az 50 és 100 Pa nyomásokon leválasztott W alapú rétegek viszont többnyire könnyen vizsgálhatónak mutatkoztak. Ezekről a képekről különböző mérettartományon készítettem AFM felvételeket (0.5, 1, 3, 5, 10, 15, 20 μm élhosszúságú négyzetekről). Néhány tipikusnak mondható AFM képet a **38. ábra** mutat be.



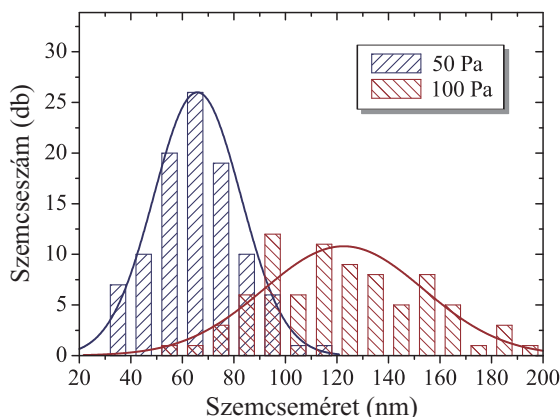
38. ábra: AFM felvételek a volfrám céltárgyból párologtatott rétegek felszínéről. A felső sorban 50 Pa nyomáson készült rétegeket láthatunk különböző nagyításban (**a**, **b**, **c**). Az alsó sorban ugyanilyen nagyításokban egy 100 Pa nyomáson készült minta tipikus AFM képei láthatók (**d**, **e**, **f**).

A szemléletesség kedvéért a **39. ábra** két $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ területű topográfiaképéről itt térbeli felületeket mutatok be perspektivikus ábrázolásban. Ezzel jól szemléltethető az 50 és 100 Pa nyomáson előállított rétegek felületének érdekességében tapasztalt különbség. Ezeken a képeken a z -skálák az x,y -skálákhoz viszonyítva tízszeres nagyítást kaptak, ami révén hangsúlyozhatók a felületi egyenetlenségek.



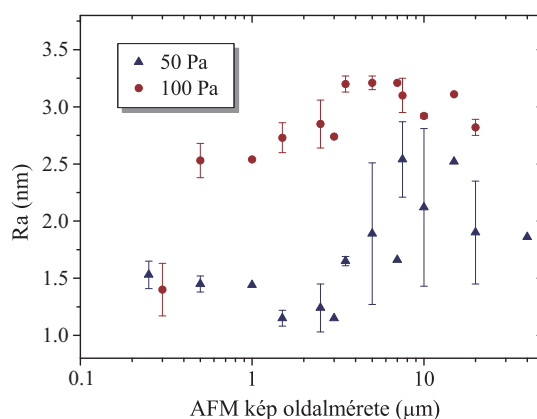
39. ábra: **a)** 50 Pa és **b)** 100 Pa háttérnyomáson, volfrám céltárgyból leválasztott rétegek $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ felületéről készült AFM felvételek. A z -skála 10×-es nagyítású az x,y skálához viszonyítva.

A **38.a-c.** ábraszorozat az 50 Pa-os, a **38.d-f.** ábrák pedig a 100 Pa-os minta felszíni topográfiáját mutatja be három különböző nagyításban. A $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ -es területek (**38.a. és 38.d. ábrák**) viszonylag sima felszínt mutatnak. Itt jelen van néhány szilárd csepp (törmelék), melyek magassága ($> 50 \text{ nm}$) sokszorosa az alap topográfia magasságváltozásainak. A kisebb, $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ területeket végigpásztázva, már láthatóvá válnak a topográfia mikrométernél kisebb laterális méretű szemcsézettségei (**38.b. és 38.e. ábrák**). Még nagyobb nagyításban (**38.c. és 38.f. ábrák**, $1 \times 1 \mu\text{m}^2$) már szépen kirajzolódnak a szemcsék, így az AFM mérőszoftvere [149] segítségével közelítő méretstatisztikát lehetett róluk készíteni (**40. ábra**). A jellemző szemcse-méret az 50 Pa-os mintán $\sim 65 \text{ nm}$, a 100 Pa-os mintán pedig $\sim 120 \text{ nm}$.



40. ábra: Volfram céltárgyból 50 Pa és 100 Pa nyomáson leválasztott vékonyrétegek $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ -es területén készített szemcseméret statisztikák. A folytonos vonalak az eloszlásokra illesztett Gauss-görbék.

A topográfia adatok kiértékelésével [149] összehasonlítottam az 50 és 100 Pa nyomáson készített minták felületi R_a érdességét (4.6. fejezet). A **41. ábrán** látható grafikon a kiértékelte AFM képek laterális méretének függvényében mutatja az R_a felületi érdességet. Jól látható, hogy a legkisebb mérettartománytól eltekintve, a 100 Pa-os minta érdessége minden vizsgált mérettartományon felülmúlta az 50 Pa-os minta érdességét.



41. ábra: Volfram céltárgyból 50 Pa és 100 Pa nyomáson leválasztott vékonyrétegek felületéről készített, különböző nagyítású AFM képekből meghatározott felületi érdességek (R_a).

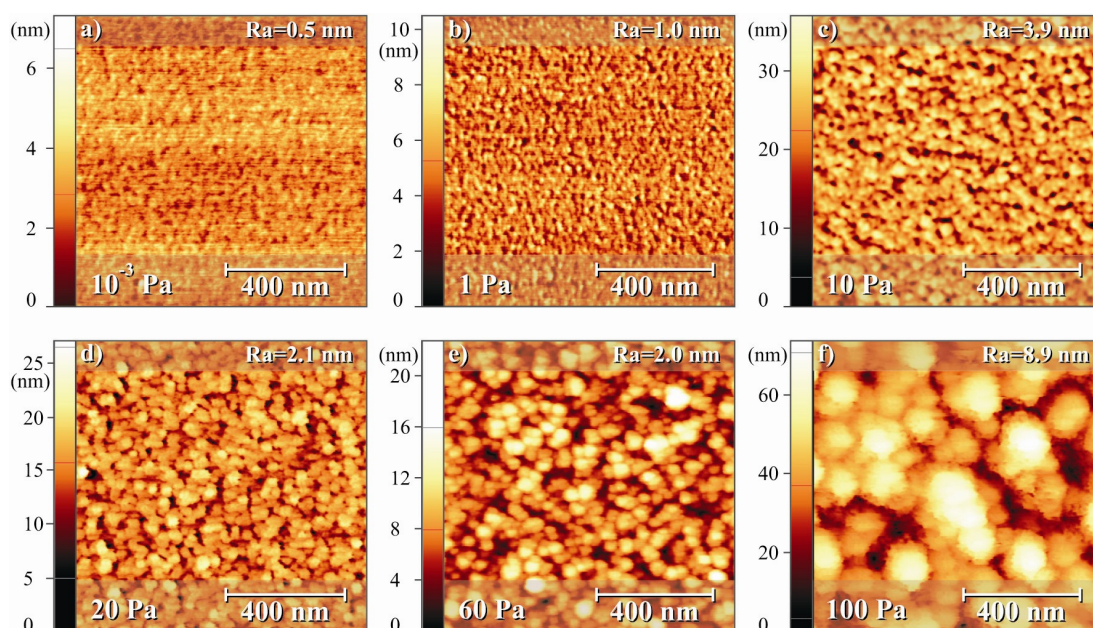
Az R_a értékek a pásztázott terület növelésével növekvő tendenciát mutatnak. Ez részben abból ered, hogy a kis területről készített képeket igyekeztem cseppmentes területről felvenni, elkerülve ezen képződmények mérésre gyakorolt zavaró hatását (pl. rátapadhatnak a tűre, ami rontja vagy ellehetetleníti a jó minőségű kép további felvételét). Az egyre nagyobb területek rögzítésénél ezt a szempontot egyre kevésbé lehetett figyelembe venni, így ezeken több ilyen cseppecske megjelenik, melyek magassága sokszorosa a réteg tiszta felszíni érdességének. A nagyobb területek R_a értékének meghatározására ilyenkor több kép átlagos érdességét mutatja az ábra, hibásávon feltüntetve a statisztikai szórást.

A kisebb nagyítású képeken általában megjelennek nagyobb léptékű egyenetlenségek, amik növelik a számolt R_a értékeket. Ez egyrészt a topográfia kis térfrekvenciás komponenséből, másrészt a z-piezo lassú ingadozásából eredő mérési hibából tevődik össze. Ez utóbbira példa a **38.a. ábrán** látható topográfia, ahol a pásztázás x tengelyével párhuzamosan enyhén hullámos felszín látható.

b) Üvegszerű szén céltárgyból párologtatott rétegek AFM vizsgálata

A szén céltárgyból leválasztott rétegek AFM vizsgálatában Dr. Kopniczky Judit volt segítségemre, aki szintén az SZTE Optikai és Kvantumelektronikai Tanszékén található PSIA XE100 AFM készülékkel készített topográfia felvételeket a minták többségéről. A méréseket a volfrámból párologtatott rétegekhez hasonlóan non-kontakt üzemmódban készítettük el. A rétegek többségén igen finom nanostruktúrákat, valamint néhol jelentős mennyiségű szilárd cseppecskéket találtunk, ami elengedhetetlenné tette az AFM használatában gyakorlott szakember bevonását és a jó minőségű szondázótű használatát.

A **42.a-f. ábraszorozat** a KrF-PLD technikával előállított szén rétegekről mutat $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ területű topográfia képeket. A sorozatban egymást követő képek egyre magasabb nyomásokon leválasztott mintákról készültek.

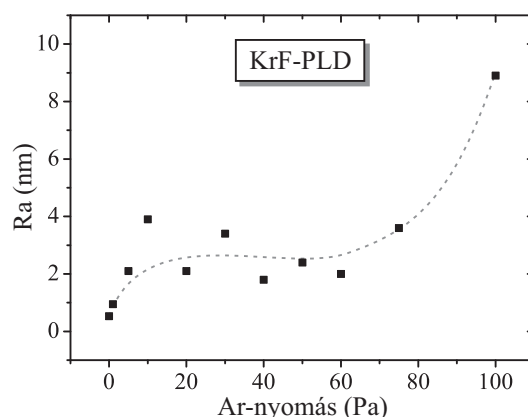


42. ábra: AFM felvételek az üvegszerű szén céltárgyból KrF-PLD-vel párologtatott rétegek felszínéről. Az **a)-f)** képsorozat azonos területekről ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) mutat topográfia képeket, rendre növekvő háttérnyomások (10^{-3} , 1, 10, 20, 60, 100 Pa) esetén. A képeken az egyes topográfiákhoz tartozó R_a felületi érdességeket is feltüntettem.

A **42.a. ábrán** a 10^{-3} Pa nyomáson készült minta felülete látható. Itt nem volt Ar háttérgáz jelen a leválasztás során. Ennek a mintának a legkisebb a felületi érdessége ($R_a = 0.5$ nm) ebben a sorozatban. A következő **42.b. ábra** az 1 Pa Ar-nyomáson készített minta felszínét mutatja. Itt a megjelenő finom struktúrák durvább felszínt eredményeznek, az R_a eléri az 1 nm-t. A **42.c. ábra** a 10 Pa-os minta topográfiáját mutatja. A felszín érdessége megközelíti a 4 nm-t, a szemcsézettség laterális mérete láthatóan nőtt az 1 Pa-os mintához viszonyítva.

A **42.d. ábra** a 20 Pa argon-nyomáson leválasztott mintáról készült. Ennek a topográfiának a felületi érdessége ugyan kevesebb ($R_a = 2.1$ nm), mint a 10 Pa-os mintán tapasztalt érték, azonban a szemcsék oldalirányú mérete kismértékű növekedést mutat. Ugyanez a megállapítás igaz a **42.e. ábrán** látható 60 Pa-os minta felszínére. Ebben a mintasorozatban a legmagasabb nyomáson (100 Pa) előállított réteg AFM-es topográfiáját az **42.f. ábra** mutatja. Felületi érdesség szempontjából ezen a mintán tapasztaltam a legnagyobb értéket ($R_a = 8.9$ nm). Láthatóan a szemcseméret is itt a legnagyobb. Ennél a felvételnél megjegyzendő, hogy a használt túlságosan megkophatott, amit a néhány hasonló formájú felületi alakzat valószínűsít. Ennek megfelelően az ezen a felületen található valóságos oldalirányú szemcseméret a mértéknél valamivel kisebb lehet. Hasonlóan, a használat közben megnövekedő görbületi sugarú szondázótű a topográfia magasságértékeit (azaz az R_a felületi durvaságot) simítja, így a valós érdessége ennek a felszínnek valamivel nagyobb lehet a mért értéknél.

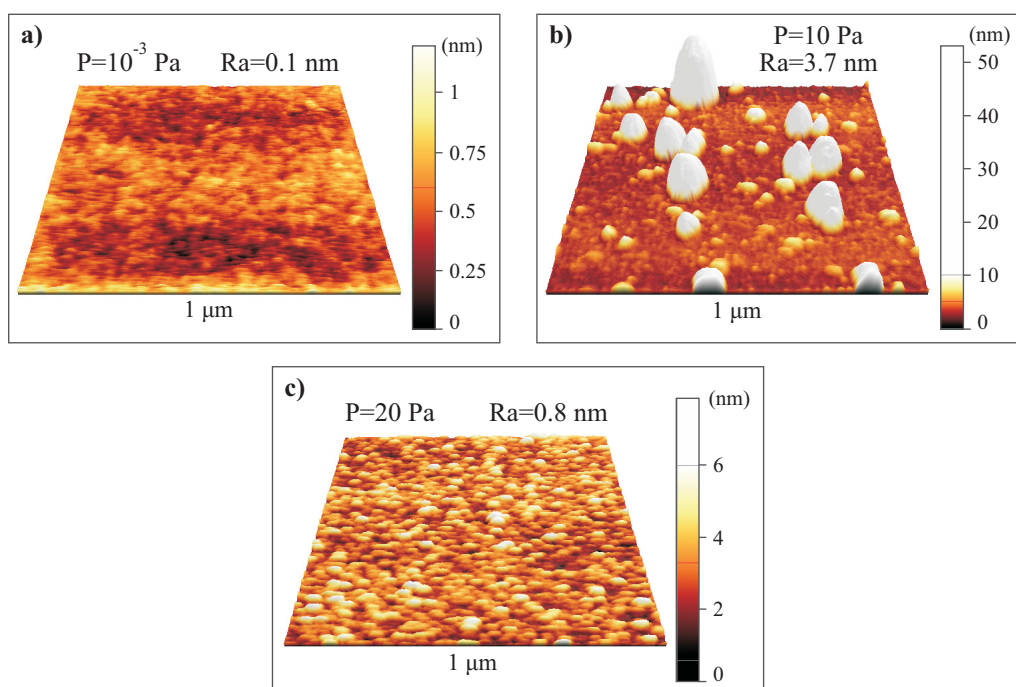
A KrF-PLD-vel előállított mintasorozatról készített AFM képek kiértékelésével meghatároztam a felületi érdességek nyomásfüggését, amit a **43. ábra** szemléltet. Alapvetően három érdességtartományt jelöl ki a grafikon: i) az 1 Pa-t meg nem haladó argon-nyomásokon leválasztott minták R_a értéke nem nagyobb 1 nm-nél, ii) az 1–80 Pa nyomástartományon pár nanométeres (1–4 nm) felületi durvaság tapasztalható. Itt az egyes minták R_a értékei szórást mutatnak, vagyis monoton változást ezen a szakaszon nem azonosítottam. Végül iii), a 100 Pa-os minta felületi érdessége megközelíti a ~10 nm-t, ami másfélszeres nagyságrendnyi érdességváltozást eredményez a teljes vizsgált nyomástartományban.



43. ábra: Üvegszerű szén céltárgyból 10^{-3} –100 Pa nyomástartományon leválasztott vékonyrétegek felületéről készített AFM képekből meghatározott felületi érdességek (R_a). A szaggatott vonal csupán a tapasztalt változás jellegét szemlélteti.

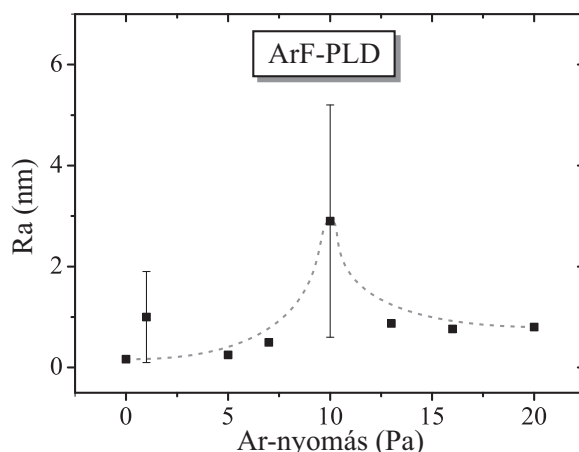
Az ArF-PLD-vel előállított szén rétegek többségéről is készítettünk AFM felvételeket. A tapasztalataink szerint a néhány Pa alatti nyomástartományon előállított rétegek felszíne nagyon simának mutatkoztak (**44.a. ábra**). Az ArF excimer lézerrel végzett kísérletsorozatban

közepes nyomástartománynak számító 10 Pa-os minta felszínén viszont szembevető volt a kiemelkedően nagy számú felszíni törmelék és szilárd cseppecske. Tipikus AFM felvételt mutat erről a jelenségről a **44.b. ábra**. A 10 Pa-nál magasabb nyomásokon a nagyobb méretű felszíni kiemelkedések hasonló sűrű jelenlétét nem figyeltük meg. Így ezekről a mintákról ismét könnyedén lehetett olyan AFM felvételeket készíteni, ahol a leválasztott réteg topológiájába nem ékelődnek be a felszíni érdesség többszörösét meghaladó magasságú felszíni alakzatok. Ezek a rétegek viszont nanoszemcsézettséget mutatnak, hasonló formában, mint azt már a KrF-PLD kísérletsorozatban leválasztott szén rétegek esetében is tapasztaltuk az ilyen nyomástartományokon (lásd **42.c-e. ábrák**). A térben ábrázolt topográfia képeken a z -skála nagyítása 4-szerese a laterális (x,y) skálák nagyításának. A színskálát mutató skálát a **44.b. ábrán** úgy állítottam be, hogy a színátmenetek jól mutassák az egybefüggő réteg saját egyenetlenségeit, míg a nagyobb törmelékek kevésbé hangsúlyozandó magasságtartományjaiban ($z > 10$ nm) nem használtam színezést. A színskálák maximuma viszont mindhárom ábrán (**44.a-c. ábrák**) a topográfia legmagasabb pontját jelölik.



44. ábra: AFM felvételek néhány jellegzetes, üvegszerű szén céltárgyból ArF-PLD-vel párologtatott réteg felszínéről. Az **a)**, **b)**, **c)** ábrák növekvő háttérnyomások (10⁻³, 10, 20 Pa) esetén mutatnak jellemző topográfiákat. Az ábrákon az egyes topográfiákhoz tartozó R_a felületi érdességeket is feltüntettem. A z -skálák itt 4×-es nagyításúak az x,y skálákhoz viszonyítva.

Az ArF-PLD-vel előállított mintasorozat esetében nem tapasztaltam olyan jelentős különbségeket az AFM topográfiák felületi érdességében, mint a KrF-PLD-vel leválasztott szénrétegek esetében. Az R_a értékek nyomásfüggését az **45. ábra** szemlélteti. Az átlagos érdességértékek alapvetően a nanométer körüli tartományban maradnak, amittől csak a 10 Pa-os minta esetében tapasztaltam szignifikáns eltérést a nagyobb R_a értékek irányában (~3 nm). Ezt a növekedést és a több felvétel között tapasztalt jelentős szórást az itt megjelenő törmelékek és szilárd nagyméretű szemcsék okozzák. Megjegyzem ugyanerre a megállapításra jutottam a HR-SEM képeken látható morfológiák megfigyelésével (lásd **37.a-d. ábraszorozat**).



45. ábra: Üvegszerű szén céltárgyból 10^{-3} –20 Pa nyomás-tartományon leválasztott vékonyrétegek felületéről készített AFM képekből meghatározott felületi érdességek (R_a). A szaggatott vonal csupán a tapasztalt változás jellegét szemlélteti.

5.2.2.3. Spektroszkópiai ellipszometriai vizsgálatok és eredmények

A szén alapú vékonyrétegeken spektroszkópiai ellipszometriai méréseket a Szegedi Tudományegyetem Optikai és Kvantumelektronikai Tanszékén Dr. Budai Judit segítségével végeztünk. Erre a célra egy Woollam M2000F forgó kompenzátoros, változtatható beesési szögű ellipszométert használtunk. A berendezés 476 hullámhosszon rögzít ellipszometriai méréseket az 1.24–5 eV fotonenergia tartományban. A méréseket több beesési szög mellett megismételtük, ezzel is növelve az ellipszométeres modellezés számára rendelkezésre álló adatmennyiséget. A szilícium lapkák, mint szubsztrátok az anyagválasztás szempontjából ideálisnak bizonyultak az ellipszométeres modellezések során. Nagy kémiai tisztaságú és jól definiált szilárdtesteknek tekinthetők, így a modellező szoftver anyagkönyvtárából felhasználhatók az irodalmi diszperziós függvények, ami szükségtelenné teszi a szubsztrát modellezését. Fontos, hogy ezzel csökkenthető a modell szabad, mérésekre illesztendő paramétereinek száma. A leválasztott rétegek vastagságát, porozitását, és optikai tulajdonságait a mért Ψ és Δ spektrumok különböző modellek alapján történő illesztéseivel határoztam meg.

a) Tauc-Lorentz/Sellmeier modell eredményei

A leválasztott rétegek optikai tulajdonságait először egy négy tagból álló rétegstruktúrával modelleztem. Ebben a modellrendszerben a Si szubsztráton (1) található egy szénréteg (2), amit a környező levegő atmoszférától (4) egy felületi érdességet „szimuláló” átmeneti réteg (3) választ el. A szilícium szubsztrát optikai leírására a WVASE modellező program [150]

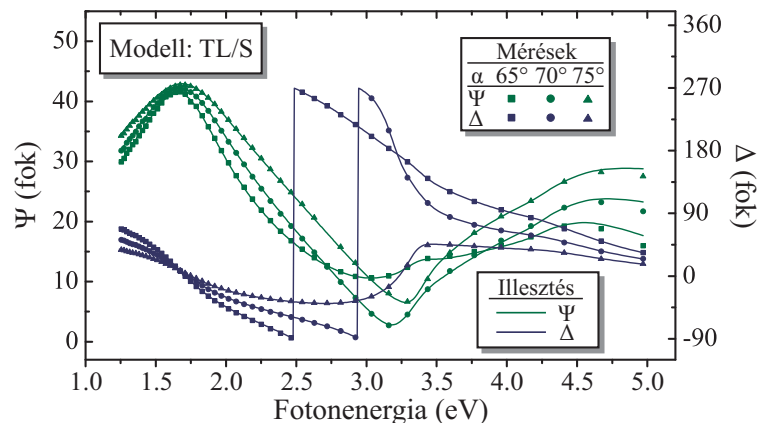
anyagkönyvtárában található adatokat vettem alapul. A szénréteg optikai viselkedésének leírására egy Sellmeier-formulával kiegészített Tauc–Lorentz-oszcillátor modellt találtam megfelelőnek. Ezt a modellt a továbbiakban röviden TL/S-el jelölöm.

Az irodalom szerint [123, 151] a szén vékonyrétegek dielektromos viselkedését ~ 16 eV fotonenergia alatt két különböző típusú elektronátmenet – a $\pi \rightarrow \pi^*$ és a $\sigma \rightarrow \sigma^*$ átmenetek – határozzák meg. Ennélfogva, az 1.24–5 eV tartományban végzett ellipszometriai mérések értelmezése során elegendő ezeket az elektronátmeneteket figyelembe venni. A szén rétegek 5 eV alatti abszorpcióját a $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronátmenetek hozzák létre. Ezt az abszorpciót a Tauc–Lorentz-oszcillátor tag valósítja meg a TL/S modellben. Ez a tag összesen négy szabad paraméterrel írható le: az oszcillátor helye a fotonenergia tengelyen, az amplitúdója, a kiszélesedése, és az optikai tilos sáv szélessége. A $\sigma \rightarrow \sigma^*$ átmenetekhez tartozó tilos sáv szélessége kb. 5 eV, a maximális energia pedig kb. 10–13 eV, így ezek az átmenetek pusztán a dielektromos függvény valós részére vannak hatással. Ebből következően ez a hatás modellezhető a Sellmeier-formulával, ami egy nulla szélességű Lorentz-oszcillátornak tekinthető, melynek helye rögzített a 11 eV fotonenergiánál. Összességében tehát a TL/S modell egy ötödik szabad paramétert tartalmaz, amely a nulla szélességű, rögzített pozíciójú oszcillátor amplitúdója.

A szénrétegek felületi érdességét effektív-közeg közelítéssel (*Effective medium approximation, EMA*) modelleztem 50%-os szénréteg-levegő keveréket feltételezve. A szénréteg tetején modellezett EMA réteg vastagságát tekintettem felületi érdességnek. Fontos megjegyezni, hogy a rögzített 50%-os aránnyal a modell akkor ad a valóságot jól közelítő felületi érdesség értékeket (rétegvastagságokat), amennyiben a felületi topográfiát a magas frekvenciájú komponensek határozzák meg. Praktikusan ezt teljesíti a felület ha az azon található struktúrák laterális mérete a ~ 20 nm mérettartományt nem haladják meg [152]. A HR-SEM felvételek alapján ez igaznak mondható az ArF-PLD-vel előállított rétegek, valamint az alacsony nyomásokon KrF-PLD-vel leválasztott mintákra. A nagyobb méretű felületi struktúrák megjelenésével a magasabb nyomástartományon KrF-PLD-vel leválasztott rétegek esetében már óvatosabb becslésnek kell tekinteni a modellből számolt felületi érdesség értékeket.

Végeredményképpen a TL/S oszcillátorok segítségével az alkalmazott négy rétegből álló modellrendszerből meghatározhatók a szénrétegek optikai diszperziós függvényei ($n, k, \epsilon_1, \epsilon_2$), tilos sáv szélességei (E_{gap}), a rétegek vastagsága és felületi érdessége (Ra). A vastagság értékekből az alkalmazott lézerimpulzusok számát figyelembe véve kiszámolhatók a leválasztási sebességek. A teljes modellben hét szabad paraméter található, ebből öt TL/S oszcillátor paraméter, további egy-egy pedig a szén réteg, illetve a felületi EMA réteg vastagsága.

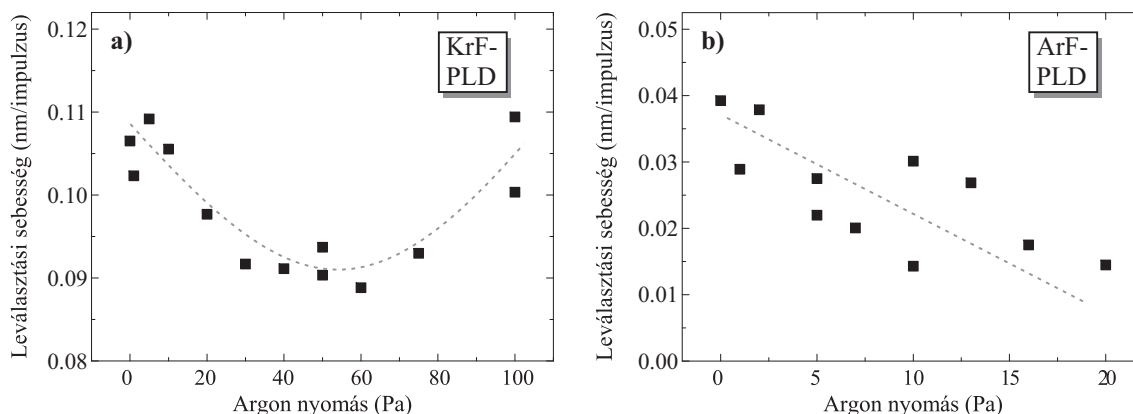
A TL/S modellel a mért Ψ és Δ spektrumokat meglehetősen kis MSE értékekkel meg lehetett illeszteni. Az átlagos MSE értékek ~ 34 , ill. 27 voltak a KrF- és az ArF-PLD minták esetében. Jelentősebb eltérések a mért és a modellből számolt Ψ, Δ értékek között csak az UV tartományban (4.5–5 eV) mutatkoztak (**46. ábra**). Az illesztések eredményei alapján a rétegek vastagsága a KrF-PLD minták esetében a 70–115 nm tartományba, míg az ArF-PLD minták esetében a 100–330 nm tartományba estek. Ezeket a vastagságértékeket elosztva az alkalmazott lézerimpulzusok számával megkaptam a leválasztási sebességeket.



46. ábra: Tipikus mért Ψ, Δ spektrumok (szimbólumok) és az ezekre illeszkedő TL/S modellből számolt adatsorok (folytonos vonalak). A mérési pontok közül csak minden tizedik van feltüntetve. Minta: ArF-PLD, 13 Pa Ar nyomás, MSE = 10.

A KrF-PLD minták esetében alacsony nyomáson a leválasztási sebesség 0.1 nm/impulzus-ról indul (**47.a. ábra**). A középső tartományra növelve az Ar háttérgáz nyomását (~50 Pa) a leválasztási sebesség ~ 15%-ot esik vissza. Az Ar nyomás további növelésével (~100 Pa) azonban visszaáll a leválasztási sebesség az eredeti 0.1 nm/impulzus értékre. Ennél magasabb nyomásokon a vastagság nem definiálható, mert a leválasztott szén nem alkot összefüggő réteget a szubsztráton.

A vizsgált nyomástartományon a leválasztási sebességek az ArF-PLD minták esetében monoton csökkenést mutatnak az argon háttérgáz mennyiségének növelésével (**47.b. ábra**). A legkisebb nyomáson előállított réteg 0.04 nm/impulzus sebességgel, míg a 20 Pa nyomáson előállított réteg csak 0.015 nm/impulzus leválasztási sebességgel rakódott le a szubsztrátra.

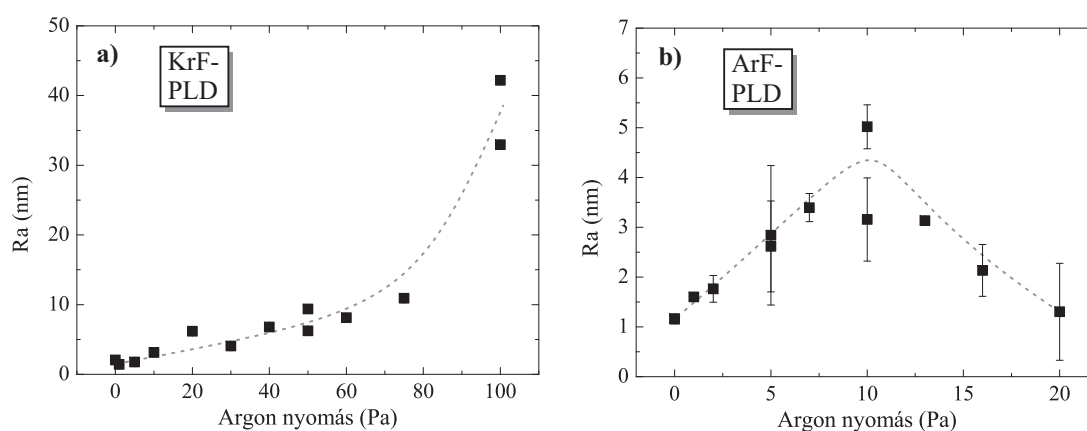


47. ábra: TL/S modellből származtatott leválasztási sebességek **a)** ArF-PLD-vel és **b)** KrF-PLD-vel előállított szénrétegek esetében. A szaggatott vonalak a háttérnyomás függvényében tapasztalt tendenciákat szemléltetik.

A KrF-PLD minták esetében a felületi érdesség ~0 nm-ről ~40 nm-re monoton növekvő változást mutat, ahogy az argon háttérnyomást növeljük (**48.a. ábra**). Ez a viselkedés összhangban van a HR-SEM képeken megfigyelt felületi nanostruktúrákkal, vagyis azzal, hogy az alacsony nyomáson készült rétegeket sima felszínű, tömör rétegeknek találtam, míg a magas nyomáson készültek esetén határozott nanoporozusságot figyeltem meg. A porozusság

jelenlétét tovább valószínűsíti a magasabb nyomástartományon megfigyelhető leválasztási sebesség növekedés, ami úgy magyarázható, hogy a rétegbe beépülő szén mennyisége nem nő, viszont a rétegben megjelenő pórusok térfogata igen.

Az ArF-PLD minták esetében a TL/S modellből meghatározott felületi érdesség eredmények is összhangban vannak a HR-SEM felvételekből levont megállapításokkal. Ezeken a mintákon ugyanis nagyon kicsi (1–5 nm) felületi érdességet állapít meg a modellezés (**48.b. ábra**). Ha feltételezzük, hogy ez a rétegvastagság egyben a felületi struktúrák laterális mérettartományát is kijelöli, akkor látható, hogy ez a HR-SEM mikroszkópia alsó feloldási határát alig éri el, ami magyarázatot ad az ArF-PLD mintákról készített kevés struktúrát és kis kontrasztot mutató HR-SEM képekre. A felületi érdesség változásának tendenciája is eltér a KrF lézerrel készített rétegektől: a 10 Pa Ar nyomás környezetében maximumot mutatnak a mérési adatok.

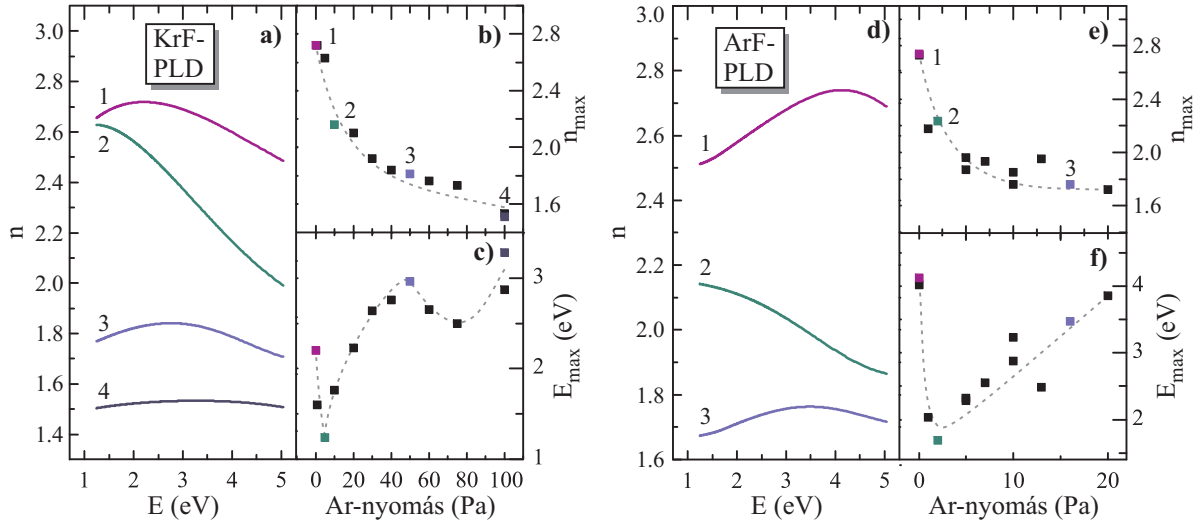


48. ábra: A spektroszkópiai ellipszometriai mérésekből effektív-közeg közelítéssel meghatározott felületi érdességek a nyomás függvényében **a)** KrF- és **b)** ArF-PLD-vel előállított szén rétegek esetében. A szaggatott vonalak a háttérnyomás függvényében tapasztalt tendenciákat szemléltetik.

A leválasztott szénrétegek optikai tulajdonságainak tekintetében összességében elmondható, hogy az Ar háttérgáz nyomásának szisztematikus növelése összetett, de trendszerű viselkedést eredményezett. A **49. ábrán** megfigyelhető a törésmutató (n) monoton csökkenése a teljes vizsgált fotonenergia tartományban, mely az egyre növekvő Ar nyomással mutatkozik meg. Az n diszperziós függvények mindkét mintasorozat esetében az 1.5–2.7 tartományban találhatók. A törésmutató megfigyelt változásait egyszerűbb vizsgálni, ha az egyes n diszperziós görbék maximumait (n_{max}) ábrázoljuk az adott minta esetében alkalmazott Ar gáz nyomásának függvényében (**49. ábra**). Így már sokkal egyértelműbben kirajzolódik az n_{max} monoton csökkenése az egyre magasabb Ar nyomásokon. Ezt a megállapítást érvényesnek találtam mind a KrF-, mind pedig az ArF-PLD-vel előállított minták esetében. Az n_{max} monoton csökkenése származhat a rétegek porozitásának növekedéséből, és az ezzel járó sűrűség csökkenésből.

Az irodalom szerint [153] a szén rétegek optikai diszperziós tulajdonságainak értelmezéséhez nem csak a törésmutatók maximumát (n_{max}) érdemes meghatározni, hanem az ehhez tartozó fotonenergia értékeket (E_{max}) is. Az E_{max} foton energia értéknek fontos jelentése van, mert ennél az energiánál osztható két részre a diszperziós spektrum, mely

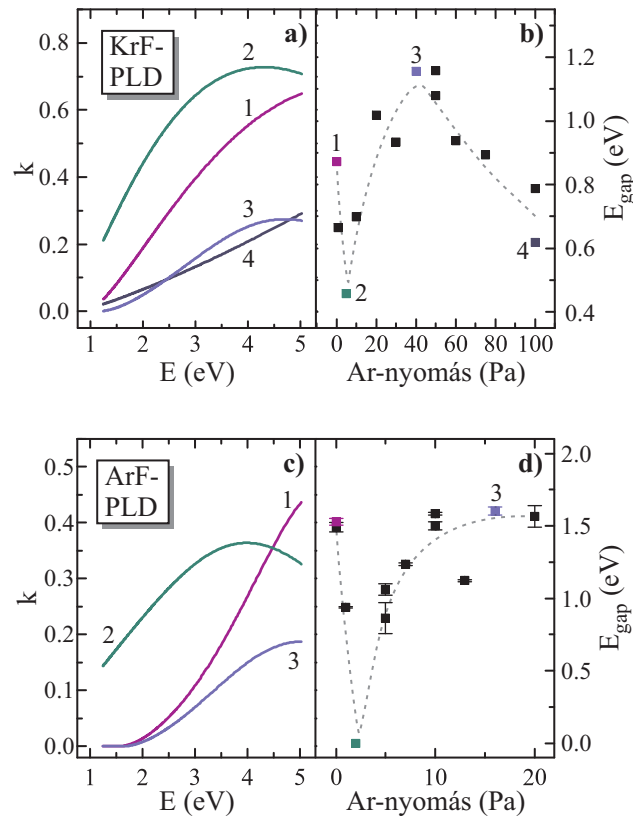
tartományokban a réteg normális-, vagy anomális diszperziót mutat. Ennélfogva az n_{max} és az E_{max} mennyiség előnyösen használható a diszperziós görbék tömör jellemzésére, valamint modellfüggetlenségük alkalmassá teszi őket a különböző modellrendszerekből származó eredmények összevetésére.



49. ábra: TL/S modellből kapott eredmények a törésmutató valós részének (n) diszperziójára vonatkozólag. Néhány jellegzetes diszperziós görbét mutat az **a)** ábra a KrF-PLD minták közül, míg a **d)** ábrán hasonló diszperziós görbék figyelhetők meg az ArF-PLD kísérletből. A **b)** és az **e)** grafikonok a diszperziós görbék maximumait tüntetik fel a nyomás függvényében. A **c)** és az **f)** ábrákon a diszperziós görbék maximumhelyéhez tartozó fotonenergiák láthatók a nyomás függvényében. A szaggatott vonalak a tapasztalt tendenciákat szemléltetik.

A **49.a.** és **49.d.** ábrákon bemutatott diszperziós görbékből látható, hogy a nyomás változtatásával azoknak nem csak az n skálán való eltolódásáról van szó, hanem jelentős mértékben változik a diszperziós görbék alakja is. Ez azt jelenti, hogy mintáról mintára más fotonenergia értékeknél van a normális- és az anomális diszperzió határa. A két különböző diszperzió határát jelentő fotonenergia értéket (E_{max}) mutatja a **49.c.** és **49.f.** ábra az alkalmazott Ar háttérnyomás függvényében. Az alacsony E_{max} értékek anomális diszperziót jelentenek, amiből sp^2 kötésekben eredő abszorpció jelenlétére következtethetünk a vizsgált fotonenergia tartományában. Ezzel ellentétben a nagy E_{max} értékek az sp^3 kötésekhez köthető normális diszperziót jelentik, amely esetben nem jelenik meg abszorpció az 1.24–5 eV fotonenergia tartományon. A törésmutató diszperziója összetett változást mutat (lásd **49.a.** és **49.d.** ábrák), ami bizonyára a rétegépítés folyamata során fellépő effektusok sokrétűségéből fakad. Lézertípustól függetlenül nagyon hasonló trendeket figyelhetünk meg az E_{max} nyomásfüggésében 20 Pa Ar nyomásig, habár az ArF-PLD-vel készített mintákat összehasonlítva a KrF-PLD-vel készítettekkel, az előbbieket esetében kissé magasabb E_{max} értékeket eredményez a TL/S modell.

A leválasztott rétegek abszorpciós tulajdonságait illetően szintén érdekes trendeket figyelhetünk meg a rétegépítés során alkalmazott különböző Ar nyomás függvényében. Az elkészített szén vékonyrétegek extinkciós koefficienseit (k) a fotonenergia függvényében, valamint a TL/S modellel kapott tilos sáv szélességeket (E_{gap}) az **50. ábra** mutatja.

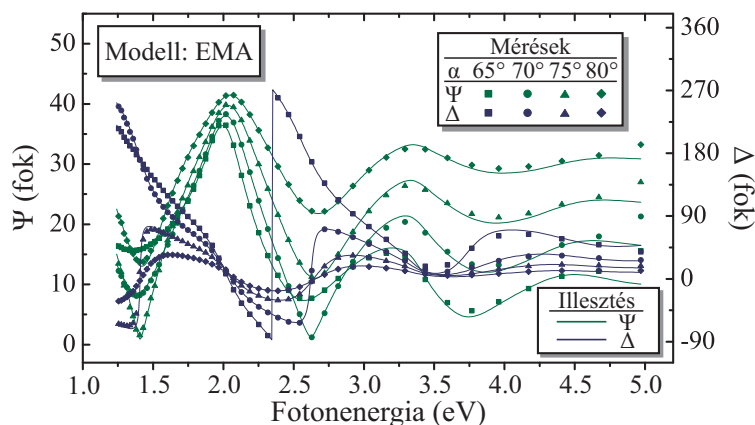


50. ábra: A TL/S modellből kapott eredmények a törésmutató képzetes részének (k) diszperziójára vonatkozólag. Néhány jellegzetes extinkciós görbét mutat az **a)** ábra a KrF-PLD minták közül, míg a **c)** ábrán hasonló extinkciós görbék figyelhetők meg az ArF-PLD kísérletből. A **b)** és a **d)** grafikonok az alkalmazott nyomás függvényében mutatják a két kísérletsorozatban készített szén rétegek tilos sáv szélességeit (E_{gap}). A szaggatott vonalak a tapasztalt tendenciákat szemléltetik.

Az extinkciós együttható összességében a középső nyomástartományon mutatott magasabb értékeket. Az optikai tilos sáv szélesség (E_{gap}) szempontjából a teljes vizsgált nyomástartomány három jól elkülöníthető részre tagolható. A legalacsonyabb nyomásokon a tilos sáv szélessége csökken, amint az Ar nyomás 10^{-3} Pa-ról elkezd növekedni. Ennek a jelenségnek a magyarázata a következő: amint az Ar nyomása meghaladja az 1 Pa-t, a lézeres ablációval keltett részecskék átlagos szabad úthossza olyan mértékben lecsökken, hogy jelentős számú ütközést valósítanak meg az Ar háttérgáz atomjaival. Az ütközések során a plazmát alkotó részecskék kinetikus energiája lecsökken, ami az épülő rétegben a grafitos jellegű, sp^2 hibridizált szén-szén kötések megjelenéséhez vezet. Magasabb nyomásokon a HR-SEM képek és a törésmutató diszperziójának elemzése porózus rétegépülésre mutattak rá, amely jelenség a plazmában formálódó nanorészecskék megjelenésével magyarázható. Ebben a tartományban az E_{gap} növekedése a nanoporozusság miatt megjelenő pórusokhoz (*void*) köthető. A legmagasabb nyomáson az E_{gap} újra csökkenést mutat. Egy lehetséges magyarázata ennek a jelenségnek a növekvő klaszterméret lehet (lásd **36. ábra**). A nanokrisztallitok méretének növekedésével ugyanis a tilos sáv szélessége lecsökken, mivel a π elektronok delokalizációja nagyobb térfogatra terjed ki [154]. A nanoszemcsézettség méretének növekedését a 100 Pa-os minták esetében nem csak a HR-SEM képek, hanem a TL/S modellből származtatott felületi érdességek is alátámasztják (lásd **48. ábra**).

b) Az effektív-közeg közelítés modell eredményei

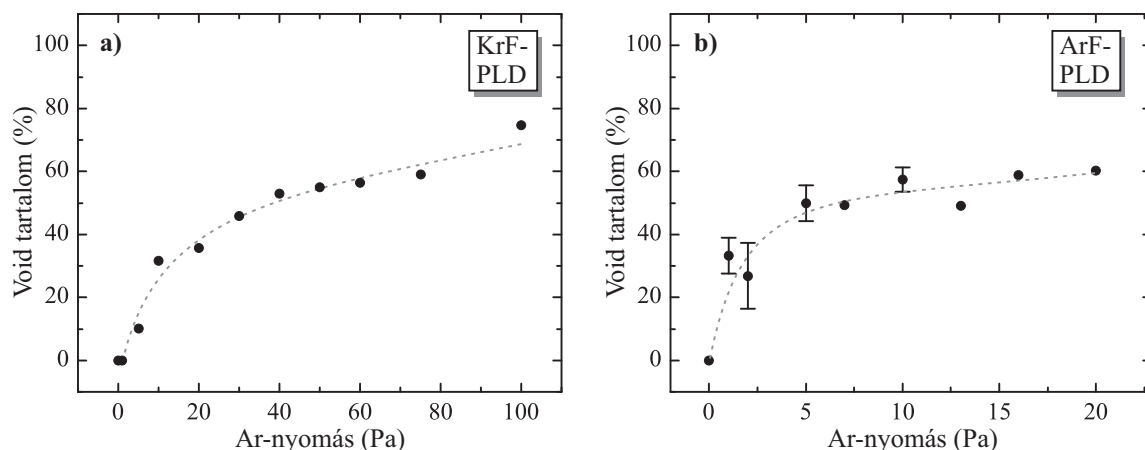
Az előző fejezetben bemutatott TL/S modell mellett egy másik megközelítésből is érdemesnek találtam értelmezni a vékonyrétegeken mért ellipszometriai adatokat. Ehhez egy három rétegből álló modellrendszert állítottam fel, amiben a szilícium hordozó (1) és környező levegő (3) között a szén réteget (2) egy három komponensből kikevert Maxwell-Garnett effektív közeg közelítéssel (EMA) modelleztem. Az irodalomban hasonlótl találhatunk a [155] közleményben. Az EMA réteg három komponense a következők voltak: i) a gyémánt (D) komponens az sp^3 típusú szén-szén kötések optikai járulékat modellezi, ii) a nagy sp^2 tartalmú amorf grafitos szén (*Graphit Like Carbon, GLC*) komponens adja a grafitos jelleget, és végül iii) a levegővel kitöltött pórusokkal (*void*) a réteg porozitását vettem figyelembe. A gyémánt optikai adatait a WVASE ellipszometriai program anyagkönyvtárából olvastam ki [156], a GLC réteg adatait pedig a [157]-os hivatkozásból vettem át. A modellrendszerben a szén réteg vastagsága, a D-, és a GLC-komponens térfogati aránya összesen három független szabad paramétert jelentenek. Az EMA modellből számolt, a kísérleti adatokra legjobban illeszkedő eredmények viszonylag nagy MSE értékeket mutattak. A KrF-, ill. az ArF-PLD mintasorozat esetében az átlagos MSE értéke 160, illetve 74 volt. Habár ezek az értékek jelentősen nagyobbak a TL/S modell eredményeiből származó MSE értékeknél, a mért Ψ , Δ görbék alakjai kielégítően leírható ezzel az EMA modellel is. Különösen igaz ez a 4 eV-nál kisebb fotonenergiákra (**51. ábra**).



51. ábra: Tipikus mért Ψ, Δ spektrumok (szimbólumokkal jelölve) és az ezekre illeszkedő EMA modellből számolt adatsorok (folytonos vonalak). A mérési pontok közül csak minden tizedik van feltüntetve. Minta: KrF-PLD, 40 Pa Ar nyomás, MSE = 66.

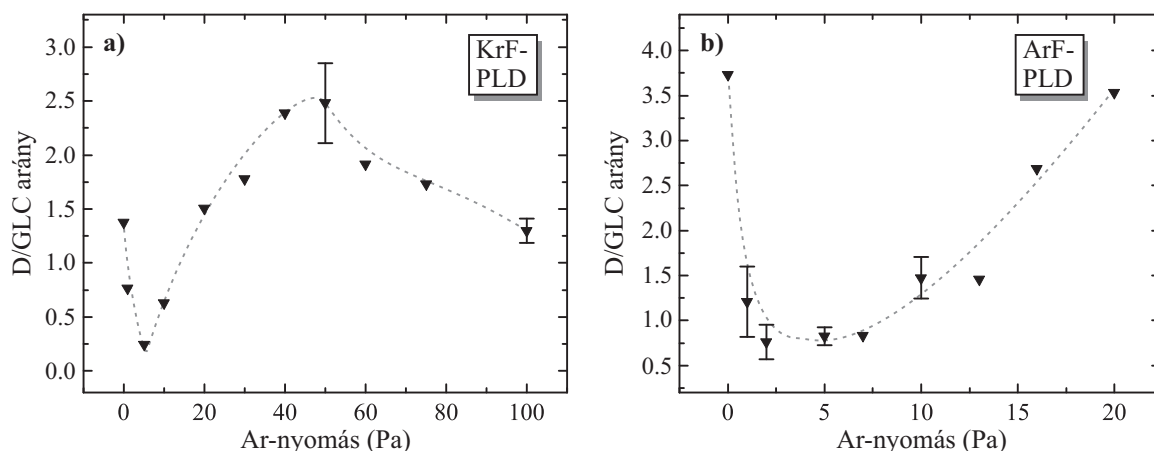
Az EMA modellből számolt eredmények alapján elmondható, hogy a levegővel kitöltött pórusok térfogati aránya az alkalmazott Ar háttérgáz nyomásának növelésével monoton növekedést mutat mind a KrF-, mind pedig az ArF-PLD minták esetében (**52. ábra**). Nem meglepő módon, a legkisebb nyomástartományon a pórusok nincsenek jelen, azaz térfogati arányuk 0-hoz közeli kis értéket mutat. Ezzel ellentétben a pórusok térfogati hányada 100 Pa-on a legnagyobb (~75%), amit a KrF-PLD kísérletsorozatban tapasztaltam. Az ArF-PLD minták esetében a leginkább porózusnak a 20 Pa-on készített minta mutatkozott kb. 60% térfogati póruskoncentrációval. Érdekes megfigyelni az **52. ábrán**, hogy ugyanezen a 20 Pa nyomáson a KrF-PLD minták esetében a porozitás mindössze ~36% volt. Az EMA modellből

számított eredmények szépen mutatják a porozitás és az alkalmazott háttérgáz nyomása közötti összefüggést. Általánosságban megállapítható, hogy a korlátozott leválasztási sebességek miatt az ArF-PLD-vel kevésbé porózus réteget lehetett előállítani mint a KrF-PLD-vel. Ugyanakkor, egy adott nyomáson az ArF-PLD-vel porózusabb réteget lehet előállítani, mint a KrF-PLD-vel.



52. ábra: Az EMA modellből származtatott porozitások az argon nyomás függvényében **a)** a KrF-PLD és **b)** az ArF-PLD kísérletsorozatban. A szaggatott vonalak a tapasztalt tendenciákat szemléltetik.

Az EMA modellből számolt D és GLC komponensek aránya szisztematikus változást mutat az Ar háttérgáz nyomásának változásával (**53. ábra**). Csakúgy, mint a TL/S modell dielektromos eredményeinél, a D/GLC hányados is hasonlóan három jellemző részre bontja a vizsgált nyomástartományt, és hasonló összetett viselkedést figyelhetünk meg az argon nyomás függvényében. A KrF-PLD mintáinál az alacsony nyomástartományban ($10^{-3} - 5$ Pa) a nyomás növekedésével a D komponens csökkenést, míg a GLC komponens növekedést mutat. Tovább növelve a nyomást a D komponens jelentős növekedésnek indul, majd 50 Pa nyomást elérve a D fázis válik uralkodóvá. A nyomás további növelése során a D/GLC arány lecsökken egészen 1-re, amely értéket 100 Pa-on ér el. A D/GLC görbe lefutása jól követi a TL/S modellből meghatározott tilos sáv szélességek nyomásfüggésének menetét (**50. ábra**).



53. ábra: Az EMA modellből származtatott gyémánt- és grafit-szerű szénmódosulatok arányai (D/GLC) **a)** a KrF-PLD és **b)** az ArF-PLD kísérletsorozatban. A grafikonok a D/GLC arányokat az alkalmazott argon nyomások függvényében mutatják. A szaggatott vonalak a tapasztalt tendenciákat szemléltetik.

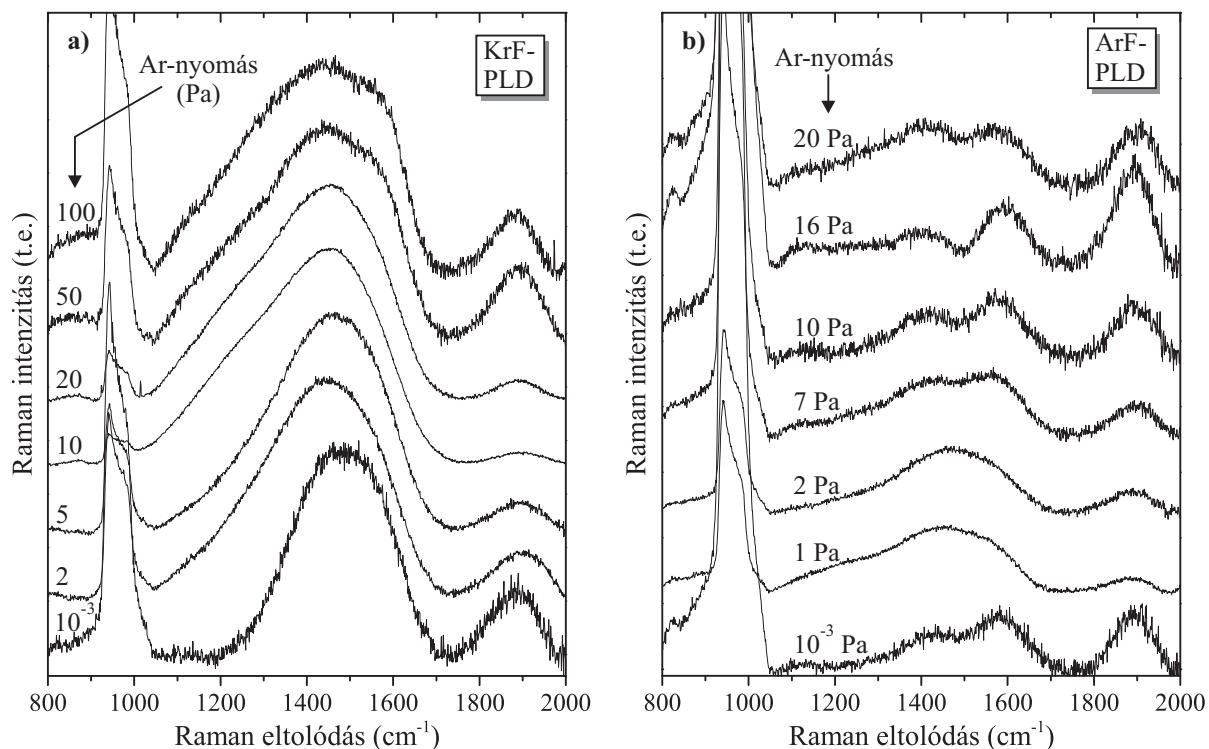
Az ArF-PLD minták esetében a D/GLC arány maximumát a legalacsonyabb nyomásértéknél azonosítottam, ami alapján magas koncentrációjú D típusú szén módosulatot feltételeztem. Amint növeljük a nyomást, a D/GLC arány csökkenni kezd. A középső nyomástartományban a D/GLC arány valamivel 1.0 alatt marad, majd további nyomásnövekedés után újra 1.0 feletti D/GLC arányokat tapasztaltam. A D komponens aránya ugyanúgy jóval meghaladja a GLC komponens arányát a magas nyomásokon, mint ahogyan azt az alacsony nyomásokon megfigyelhetjük. Hasonlóan a KrF-PLD kísérlet eredményeihez, az ArF-PLD mintáinál is szembevetendő a hasonlatosság az EMA modellből származtatott D/GLC és a TL/S modellből kapott E_{gap} nyomásfüggése között (lásd **50. ábra**). Ezt a hasonlatosságot a D komponensben található sp^3 , ill. a GLC komponensben jelenlévő sp^2 kötéstípusok jelentősen különböző tilos sáv szélességei hozzák létre.

5.2.2.4. Raman-spektroszkópiával végzett mérések eredményei

A szén rétegekben található kötési struktúrákról a Raman-spektroszkópiai vizsgálatok adtak információt. A bemutatásra kerülő Raman-spektrumokat az MTA Szilárdtestfizikai és Optikai Kutatóintézetében található „Renishaw 1000 micro-Raman” spektrométerével rögzítette Dr. Veres Miklós, aki Dr. Koós Margittal együtt az eredmények értelmezésében is segítségemre volt. A gerjesztőfényt a minta felszínén kb. 1 μm -es foltra lehetett fókuszálni a minta károsodása nélkül. A gerjesztő félvezető lézer teljesítménye 27 mW, hullámhossza $\lambda = 785$ nm volt, ami 1.58 eV fotonenergiának felel meg. A közeli infravörös hullámhossz rezonáns gerjesztést tett lehetővé, ami előnyös a nanoszemcsés szénrétegek sp^2 hibrid kötéseinek vizsgálatánál.

Az ellipszometriai vizsgálatok alapján feltételezhető a szénatomok kötéseinek különbözősége a vákuumban, illetve az alacsony nyomáson leválasztott minták között. Ezeken a mintákon az optikai tulajdonságok tekintetében (n, E_{gap}) a változás a gyémántszerű viselkedéstől a grafitosig volt megfigyelhető, amint ezt a tilos sáv szélesség csökkenése és a D/GLC arány csökkenése is mutatta.

A mért Raman-spektrumok a KrF- és az ArF-PLD kísérletsorozatokban különbözőnek bizonyultak (**54.a-b. ábra**). KrF-PLD mintáknál alacsonyabb nyomásokon készült rétegek a DLC-re jellemző Raman spektrumot mutattak, ahol egy szélesebb csúcs látható 1200–1600 cm^{-1} Raman-eltolódás között [125]. A nyomás növelésével (10–100 Pa) ez a csúcs kiszélesedik, az ~ 1300 cm^{-1} körül található komponensének intenzitása jelentősen megnövekszik. Ez a sáv infravörös gerjesztés esetén amorf szénrétegeknél a szemcsehatárokon elhelyezkedő sp^2 hibridizált szénatomok által alkotott hatszöges gyűrűk lélegző rezgéséből származik [125]. Így intenzitásának növekedése mutatja, hogy a grafitra jellemző hibridizációjú szénatomok mennyisége megnő a rétegekben. A legalacsonyabb argon nyomáson készített ArF-PLD minták kis sp^2 klaszterek Raman-szórását mutatták. Fontos megjegyezni, hogy nagyon gyenge a mért jel intenzitása, amire utal az **54.b. ábrán** a legalsó spektrumon megjelenő nagy zaj. A 10^{-3} Pa nyomáson előállított mintától eltekintve az alacsony nyomástartományon DLC szerkezetre utaló jellegzetességet mutatnak a Raman-spektrumok, hasonlóan a kisnyomású KrF-PLD mintákhoz. A nyomás növelésével az ArF-PLD mintákban az sp^2 gyűrűk mennyisége növekedést mutat.



54. ábra: Raman spektrumok a különböző nyomásokon leválasztott szén rétegekről **a)** KrF-PLD és **b)** ArF-PLD esetén.

5.2.3. Eredmények diszkussziója

5.2.3.1. Volfrám PLD rétegek előállítása Ar háttérgázban

A volfrám céltárgyból leválasztott rétegeket megvizsgálva HR-SEM és AFM mikroszkópiával elkülönítettem három jelentősen különböző nyomástartományt. Mindkét mikroszkópiai módszer megerősítette az alacsony nyomástartományon (<25 Pa) keletkező sima felszínű rétegeket, és az egybefüggő nanostruktúrált rétegek kialakulását a középső (50–100 Pa) tartományban. Az ennél magasabb nyomásokon – habár alacsony leválasztási sebességgel – felfogható ugyan a szubsztráton kis mennyiségű, és laza szerkezetű anyag, de itt már nem beszélhetünk az egybefüggő rétegek kialakításáról. Még a szokásos több cm-es target-szubsztrát távolság jelentős csökkentésével sem sikerült a többszáz Pa-os nyomástartományban vékonyréteget kialakítani. A 10 mm-es és 20 mm-es szubsztrát-target távolságokat használva azonban a köztes nyomástartományon (~50–100 Pa) olyan rétegépítést valósítottam meg, ahol a nyomás függvényében változik a réteget építő szubmikrométeres struktúrák jellemző mérete (lásd AFM felvételek, **38. ábra**).

A kialakult nanorészecskék megfigyelhetőek a leválasztott rétegben. Ez a háttérgáz jelenlétéből adódik, és annak nyomásától erősen függ (lásd 2.2.2. fejezet). A lézer által keltett ablációs felhő részecskéi kölcsönhatnak a gáztér atomjaival. A gyors W ionok vagy atomok a gáztér Ar atomjain szóródnak és azokat gyorsítják. A W atomtömege (~184) jóval meghaladja az Ar atomtömegét (~40), így minden egyes ütközés során a volfrám részecskék veszítenek átlagos kinetikus energiájukból, ami termalizálódásukhoz vezet.

A rétegstruktúra és a főbb leválasztási paraméterek között fennálló összefüggések mélyebb felderítésére további szisztematikus vizsgálatokat elvégzését tervezzük.

5.2.3.2. Szén alapú PLD rétegek előállítása Ar háttérgázban

A PLD technikával, üvegszerű szén céltárgy felhasználásával előállított szén vékonyrétegek vizsgálatai során változatos optikai és struktúrális tulajdonságokat tapasztaltam. A KrF lézerrel végzett PLD kísérletek esetében a nyomástartomány felső határa – ami felett nem alakult ki vékonyréteg – kb. 100 Pa-ra tehető. Ilyen körülmények közt a szén rétegek hasonló morfológiai és topográfiai tulajdonságokat mutattak a volfrám céltárgyból előállított rétegekével, vagyis a leválasztás során a vákuumkamrában beállított Ar háttérnyomás emelkedésével a nanostruktúrák mérete monoton nőtt. Ennek megfelelően a felületi érdességben is monoton növekedést tapasztaltunk. Ezt a következtetést a felhasznált mérési technikák (HR-SEM, AFM, Ellipszometria) egyaránt megerősítik, habár mindhárom alkalmazott vizsgálati módszernek megvan a maga gyengesége a felületi érdesség vizsgálata szempontjából. Az AFM esetében a pásztázó-tű kezdeti, vagy használat során tovább növekvő görbületi sugara okoz mérési hibát, ami miatt a számolt felületi érdesség eltérhet a valós értéktől. Az eltérés mértéke a minta topográfiájának függvénye. Amennyiben a vizsgált mintafelszín inkább szűk réseket, keskeny bemélyedéseket tartalmaz, akkor felület és a tű konvolúciója egy kisebb érdességű felületet ad. A HR-SEM képek alapján inkább ehhez állnak közelebb a vizsgált felszínek. Ellenkező esetben, ha kicsiny, túszerű kiemelkedések alkotnák a felszínt, a mért felület érdesség meg is haladhatná a valós értéket. A HR-SEM felvételek készítésével a felületi érdességekről csak durva benyomást szerezhethetünk. A 4.6. fejezetben leírtaknak megfelelően a SEI képek alkalmasak ugyan a felület morfológiájának megfelelő kontrasztviszonyokat megjeleníteni, de a képek szűrkeskálája ilyen összetett felszín esetén nem feleltethető meg magasságinformációknak. Az ellipszometriai modellezések során használt egyszerű felületi EMA modell pedig az irodalomban fellelhető korlátokkal bír [152]. Esetünkben ez praktikusán azt jelenti, hogy a nagyobb struktúrák által okozott felületi érdesség modellezésekor a valóságosnál nagyobb felületi érdességet adhat az egyszerű felületi EMA közelítés.

Az AFM topográfiák felvetik a réteg mélyebb tartományaival kapcsolatban azt a kérdést, hogy a növekvő szemcseméret pusztán a réteg felső tartományában okoz-e érdességnövekedést, vagy a belső szerkezet kitöltöttségében is megfigyelhetők-e ezek a változások. Ennek a kérdésnek a megválaszolásához az ellipszometriai mérések modellezésével (50 %-os felületi EMA modell) kerültem közelebb. Az EMA modellből kapott porozitás adatok megerősítették azt a feltételezést, miszerint a növekvő nyomással a rétegek egyre porózusabb belső felépítést mutatnak.

Az ArF-PLD-vel végzett kísérletsorozatban kisebb leválasztási sebességeket tapasztaltam. Így az egybefüggő rétegek építése már alacsonyabb nyomástartományon nehézkessé vált. Ennek megfelelően könnyen vizsgálható szénréteget ésszerű időn belül ≤ 20 Pa argonnyomáson sikerült készíteni. Az AFM-el meghatározott felületi érdességeket (**45. ábra**) összevetve az ellipszometriával meghatározott érdességekkel (**48.b. ábra**) ismét hasonlóságot találtam. Ebben az esetben meglátásom szerint inkább a szilárd szemcsék és törmelékek okoztak jelentékeny felületi érdességváltozást a 10 Pa-os nyomáson készített réteg esetében. A HR-SEM képek is ezt a meglátást erősítik (**37.b. ábra**). Az ellipszometriával modellezett belső porozitás ebben a kísérletsorozatban is figyelemreméltó mértékű a 20 Pa-hoz közelítő nyomások esetében (~60% póruskoncentráció). Az irodalom szerint [158, 159] nagyobb Ar⁺

ion koncentráció kialakulása a gáztérben elősegíti a simább felület kialakulását. Az Ar háttérgáz atomjai kölcsönhatva a 193 nm-es hullámhosszú ArF lézerimpulzusok által létrehozott, nagyobb energiájú [160] plazmával nagyobb valószínűséggel gerjesztenek Ar^+ ionokat, így azok koncentrációja nagyobb lehet, mint a KrF lézerrel végzett kísérletekben.

Az ArF lézerrel végzett PLD vonatkozásában érdemes megjegyezni, hogy meglepő módon a nagyobb energiájú plazma a 20 Pa háttérnyomás mellett nagy porozitású, de sima rétegeket épít.

A KrF-PLD kísérletsorozatban leválasztott rétegek felületét az elektronmikroszkópos felvételek kevésbé mutatják simának. Ekkor a szénatomokat, -ionokat és nanorészecskéket tartalmazó plazma kisebb energiával hat kölcsön [160, 161] a környező Ar atomokkal, így a keletkező Ar^+ ionok koncentrációja is kisebb lesz, ami durvább filmfelszín kialakulásához vezet.

Az ellipszometriai mérések két különböző modellel történő illesztése egymással összhangban álló konklúziókhoz vezetett. A TL/S modellből számolt tilos sáv szélességek nyomásfüggései jellegében ugyanolyan változásokat mutattak, mint a három komponensű EMA modell eredményeiből származtatott D/GLC hányadosok nyomásfüggései. A szembevetendő hasonlóság magyarázatát az sp^3 kötéstípussal jellemezhető D komponens, és az sp^2 kötéstípussal jellemezhető GLC komponens jelentősen különböző tilos sáv szélességei adják. Ezen felül a magasabb nyomástartományokban – ahol számottevően porózus rétegépítésről adtak számot az EMA modell illesztési eredményei – a réteg pórusai is hozzájárulnak a réteg tilos sáv szélességének növekedéséhez. A legnagyobb vizsgált nyomásokon a tilos sáv szélesség csökkenését az ezen a tartományban megfigyelt (HR-SEM, AFM) klaszterméret növekedésének tulajdonítom a fellelhető irodalom alapján [154]. A Raman-spektroszkópia mindkét mintasorozat esetében megerősíti a szén-szén kötéstípusok változását a nyomás függvényében. Az argon háttérnyomás kezdeti növelésével az sp^2 hibrid kötésű széngyűrűk aránya növekszik, ami a grafitos jelleget erősíti a gyémántos jelleg rovására. A gyémántos jelleg háttérbe kerülését ebben a szakaszban a plazmanyaláb részecskéi és a háttérgáz Ar-atomjainak kölcsönhatása miatt keletkező kinetikus energiavesztéssel értelmeztem, összhangban az irodalommal [162].

A szénatomok tömege (~12) kisebb, mint a háttérgáz (Ar: ~40) tömege. Ez lényeges különbség a háttérgázon történő szórási folyamatokban a volfrámmal végzett kísérletekhez képest. A szén részecskék gyorsabban termalizálódnak, ami tágabb lehetőséget biztosít a kondenzálódó klaszterek ütközésekkel és összeolvadással bekövetkező méretnövekedésre, koagulációjára. A rétegeket már nem a nagy energiájú ionok és atomok építik, hanem változatos formájú és kötésszerkezetű nanorészecskék. Ez a rendkívül leegyszerűsített kép azonban nem magyarázza például azt a jelenséget, hogy az ArF PLD rétegeknél a 10 Pa nyomáson miért növekszik meg a felület érdessége, illetve a felületet alkotó szemcsék nagysága. A jelenség ellenőrzésére és értelmezésére további kísérletek elvégzését tervezzük.

A kísérletsorozatokban előállított szénrétegekről az elvégzett anyagvizsgálatok tükrében összességében elmondható, hogy i) a különböző hullámhosszúságú excimer lézerforrások használata különböző jellegű szén rétegek kialakulását eredményezik, illetve ii) az Ar háttérgáz alkalmazása nyomástól függően befolyásolja a leválasztott vékonyréteg gyémántszerűségét és nanoszerkezetét.

5.3. Bór-karbid és volfrám céltárgyak impulzuslézeres ablációjával keltett nanorészecskék vizsgálata

Az impulzuslézeres ablációval előállított nanorészecskék témakörében végzett kutatásaimat Uppsalában (Svédország) végeztem az Uppsalai Egyetem Ångström Laboratóriumában. Ezek a kísérletek elsősorban a PLA-val létrehozott nanorészecskék tulajdonságai és az alkalmazott lézer főbb paraméterei között fennálló összefüggések keresésére irányultak. Emellett két különböző anyag (W, B₄C) felhasználásával összehasonlító elemzéseket végeztem a keltett nanorészecskék méreteloszlását és anyagi összetételét illetően. Az in-situ méreteloszlás vizsgálatokat és kiértékelésüket magam végeztem az Ångström intézet lézerlaboratóriumában. Az elemösszetétel vizsgálatokat pedig az intézeti infrastruktúrához tartozó röntgen fotoelektron spektroszkóppal (XPS) készítette el Ola Wilmhelsson, aki a mérések kiértékelésében is segítséget nyújtott.

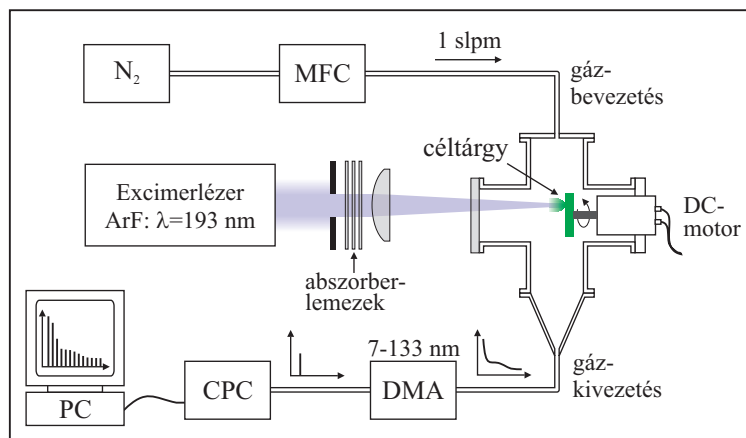
5.3.1. Ablációs kísérletek bemutatása

A nanorészecskék vizsgálatához két egymáshoz hasonló mérési elrendezést építettem össze. Az első elrendezés a lézeres ablációval létrehozott nanorészecskék méreteloszlás-vizsgálatára volt alkalmas. Ennek módosításával pedig lehetőség nyílt a nanorészecskék hordozóra történő leválasztására, későbbi ex-situ vizsgálatok céljából. A következő alfejezet részletesen bemutatja mindkét kísérleti elrendezést.

5.3.1.1. Nanorészecskék vizsgálatára kialakított mérési elrendezések

a) Nanorészecskék méreteloszlás vizsgálata

A nanorészecskék méreteloszlásának vizsgálatához az **55. ábrán** látható mérési elrendezést állítottam össze. A céltárgyat egy DC motorral meghajtott forgó tartóra rögzítettem, ami egy rozsdamentes kamrába került. A céltárgy forgási sebessége ~0.21 1/s volt. A céltárggyal szemben a kamra falán egy kvarcüveggel fedett ablak kapott helyet. Ezen az ablakon keresztül kis veszteséggel léphettek be a kamrába a lézerimpulzusok. A kamrán egy gázbevezető és egy gázkivezető nyílás is található a céltárgy normálisára merőleges irányban. A lézerimpulzusok forrása egy ArF excimer lézer volt (Lambda Physics LPX 200).



55. ábra: A nanorészecskék impulzuslézeres létrehozására és azok méreteloszlásának vizsgálatára használt kísérleti elrendezés.

A lézerimpulzusok központi hullámhossza az ArF lézertöltetnek megfelelően 193 nm, az egyes impulzusok időbeli névleges hossza ~15 ns, kilépési energiája pedig max. 140 mJ volt. A lézererősítőből kilépő impulzusok középső, térben homogén intenzitású részét egy apertúrával választottam ki. Ezeket a lézerimpulzusokat egy kvarclencse ($\lambda = 193$ nm-en $f = 140$ mm) fókuszálta a céltárgy felszínére. A lézerimpulzusok ismétlési frekvenciáját 1 és 50 Hz között szisztematikusan változtattam. A céltárgyra fókuszált impulzusok energiáját a nyalábútba helyezett kvarclapok (abszorber) segítségével csökkenteni tudtam, amivel a céltárgyon a $0.5 - 15$ J/cm² közötti tartományban volt megválasztható a felületre eső energiasűrűség. Az excimer lézerekre jellemző impulzusról impulzusra történő energiaingadozásból, valamint a sok impulzus hatására lassan elszennyeződő kvarcablak abszorpcióváltozásából eredő energiaingadozás egy adott mérésorozatban 10 % alatt volt.

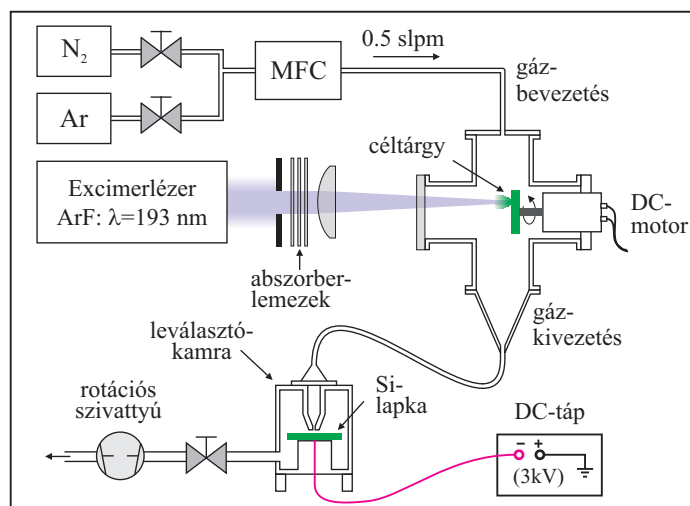
Az irodalomból ismeretes, hogy az abláció hatékonysága és így a kondenzálódó nanorészecskék összterfoglata nem csak a lézerimpulzusok felületi energiasűrűségétől függenek, hanem a céltárgy felületére fókuszált folt területétől is [109, 110]. Ennek megfelelően az ablált foltméretet igyekeztem lehetőség szerint állandó értéken tartani, ami a kísérleteimben 8×10^{-4} cm² volt. Ezt fotopapírral és optikai mikroszkóppal a kísérletsorozatok megkezdésekor ellenőrizni tudtam. Az ablációs területek mikroszkópos vizsgálata során a besugárzott terület elmosódott peremének meghatározása szisztematikus mérési hibát jelent, amelynek relatív mértéke (~20 %) továbbterjed a kiszámolt energiasűrűségekre is.

A lézeres ablációval keltett nanorészecskék méreteloszlását az ablációs kamra gázkivezetésére csatlakoztatott részecskeszámláló rendszerrel (TSI Inc. SMPS 3936) in-situ rögzítettem. A részecskeszámláló rendszer egy számítógép (PC) vezérelte differenciális részecske-mobilitás mérőből (nano-DMA, TSI Inc.) és egy ehhez csatlakoztatott kondenzációs részecskeszámlálóból (CPC, TSI Inc.) állt (lásd 4.1. fejezet). Ez a rendszer a 7–133 nm-es részecskeátmérő tartományban volt képes azonosítani és számlálni a gázáramban sodródó nanorészecskéket. Az ablációs kamrán átáramló nitrogén gáz atmoszférikus nyomáson és 1 slpm áramlási sebességgel sodorta a nanorészecskéket a DMA-ba. Ezt a gázáram mennyiséget egy tömegáram szabályzóval (*mass flow controller, MFC*) állandó értéken tartottam. A részecskeszелеkció során a belső (köpeny-) gázáram beállított értéke 4 slpm volt. Mivel egy méreteloszlás görbe felvételéhez szükséges idő (~200 s) alatt a céltárgy felszínére sok lézerimpulzus kerül, így a mérést soklövéses ablációs kísérletnek tekinthetjük.

b) Nanorészecskék leválasztása szubsztrátra

Az előzőekben ismertetett mérési elrendezés kismértékű átalakításával polidiszperz nanorészecskék leválasztását valósítottam meg szilícium hordozóra. Az **56. ábrán** megfigyelhető a módosított kísérleti elrendezés, amelyből elhagytam a részecskeszелеkciót végző DMA, és a részecskeszámlálást végző CPC egységeket. Az ablációs kamra kivezetésén kilépő nanorészecskéket átvezettem egy elektrosztatikus leválasztó kamrába, ahol a nyomást egy rotációs szivattyúval 1 kPa-ra csökkentettem. A nanorészecskék a leválasztó kamrába egy 0.5 mm lyukátmérőjű fúvókán keresztül érkeztek, ami alá 5 mm-re helyeztem el a szobahőmérsékletű szilícium lapocskát. Ezt a lapocskát 3 kV-os negatív potenciálra helyeztem, ami lehetővé tette a pozitívan töltött nanorészecskék összegyűjtését a szubsztrát felületén. Ezekben a kísérletsorozatokban a rendszeren átáramló gáz áramlási sebességét

0.5 slpm-re állítottam be, illetve a nagytisztaságú nitrogén gáz mellett argonnal is elvégeztem a kísérleteket. Az argon használatával kontroll-minták készítését céloztam meg, melyek összehasonlítási alapul szolgáltak a nitrogénben előállított mintákhoz. Megjegyzem, ezzel a rendszerrel alacsony leválasztási sebességek voltak elérhetők, ezért viszonylag magas ismétlési frekvenciák és energiasűrűségek, valamint hosszabb leválasztási időkre volt szükség.



56. ábra: A nanorészecskék impulzuslézeres létrehozására és hordozóra történő leválasztásra használt kísérleti elrendezés.

5.3.1.2. Az ablációs kísérletek során felhasznált anyagok

Az ablációs kísérletekhez két különböző céltárgyat használtam. Az egyik egy nagy tisztaságú (~99.9 %), polikristályos volfrámból készült fémlap volt (kb. 20 mm × 20 mm × 1 mm), a másik pedig egy meleg sajtolással előállított bór-karbid kerámialap (B_4C , kb. 25 mm × 25 mm × 2 mm). Mindkét target felületét a kísérletsorozatok megkezdése előtt felpolíroztam, ezzel eltávolítva a régebbi kísérletekben kialakult ablációs sávokat. Szubsztrátnak szilícium egykristály lapkából vágtam kb. 1.5–2 cm² méretű darabokat. A lapka orientációja (100) volt. A mérések előtt a Si szubsztrátdarabokat acetonban, majd etilalkoholban megtisztítottam ultrahangos mosóberendezés segítségével (10–10 perc). Az alkalmazott nagytisztaságú N_2 és Ar háttérgázok kiépített csővezetésekről voltak elérhetők az Ångström kutatóintézet laboratóriumaiban.

5.3.1.3. Szisztematikus méréssorozatok ismertetése

Az első kísérletsorozatban a nanorészecskék in-situ méreteloszlásvizsgálata volt a cél különböző lézerparaméterek esetében. A lézernyaláb energiáját kvarc lemezekkel csökkentettem, így különböző energiasűrűségeken (**8. táblázat**) végeztem méréseket. A W, ill. B_4C céltárgy esetében az energiasűrűség értékek kicsit különböztek. Ennek egyik oka, hogy a kísérletek során a lézertöltet elhasználódása miatt a nyalábergiában lassú változás volt megfigyelhető. Másrészt, a két céltárgy vastagságkülönbségének kompenzálására meg kellett változtatni a fókuszáló lencse pozícióját, ami az ablált felület méretében kicsiny változást okozott. A lézerimpulzusok ismétlési frekvenciáját minden feltüntetett energiasűrűségértéken szisztematikusan változtattam 1–50 Hz között a **8. táblázatban** látható értékek beállításával.

Energiasűrűségek (J/cm ²)		Ismétlési frekvenciák (Hz)
B ₄ C	W	
0.58	0.57	1
1.01	1.00	2
1.38	-	5
2.04	2.02	10
2.54	3.03	20
3.49	4.18	50
4.24	5.17	
5.23	5.64	
6.35	6.28	
7.16	7.08	
8.72	8.04	
10.59	10.46	
12.46	12.31	
14.30	14.12	

8. táblázat: A méreteloszlásvizsgálatok során szisztematikusan változtatott paraméterek.

A második kísérletsorozatban, amelyben nanorészecskék szubsztrátra történő leválasztását és vizsgálatát tűztem ki célul, a nitrogén háttérgázzal végzett kísérleteket megismételtem inert argon gázban is. Ezekben a kísérletekben egy-egy energiasűrűség értéket kiválasztottam céltárgyanként (**9. táblázat**). Az ismétlési frekvenciát rögzítettem $f = 20$ Hz-en. Ezeknek a paramétereknek a kiválasztása során fontos szempont volt, hogy a leválasztási sebesség lehetővé tegye a minták elkészítését ésszerű időn belül. A Si szubsztrátokon szemmel látható mennyiségű anyaglerakódás volt megfigyelhető 10–20 perces leválasztási idők után. Ezek az anyagsűrűségek elegendőnek bizonyultak a kiértékelhető XPS spektrumok felvételére.

Gáz	Energiasűrűségek (J/cm ²)		Ismétlési frekvencia (Hz)	Leválasztási idő (min)	
	B ₄ C	W		B ₄ C	W
Ar	3.40	11.4	20	20	10
N ₂					

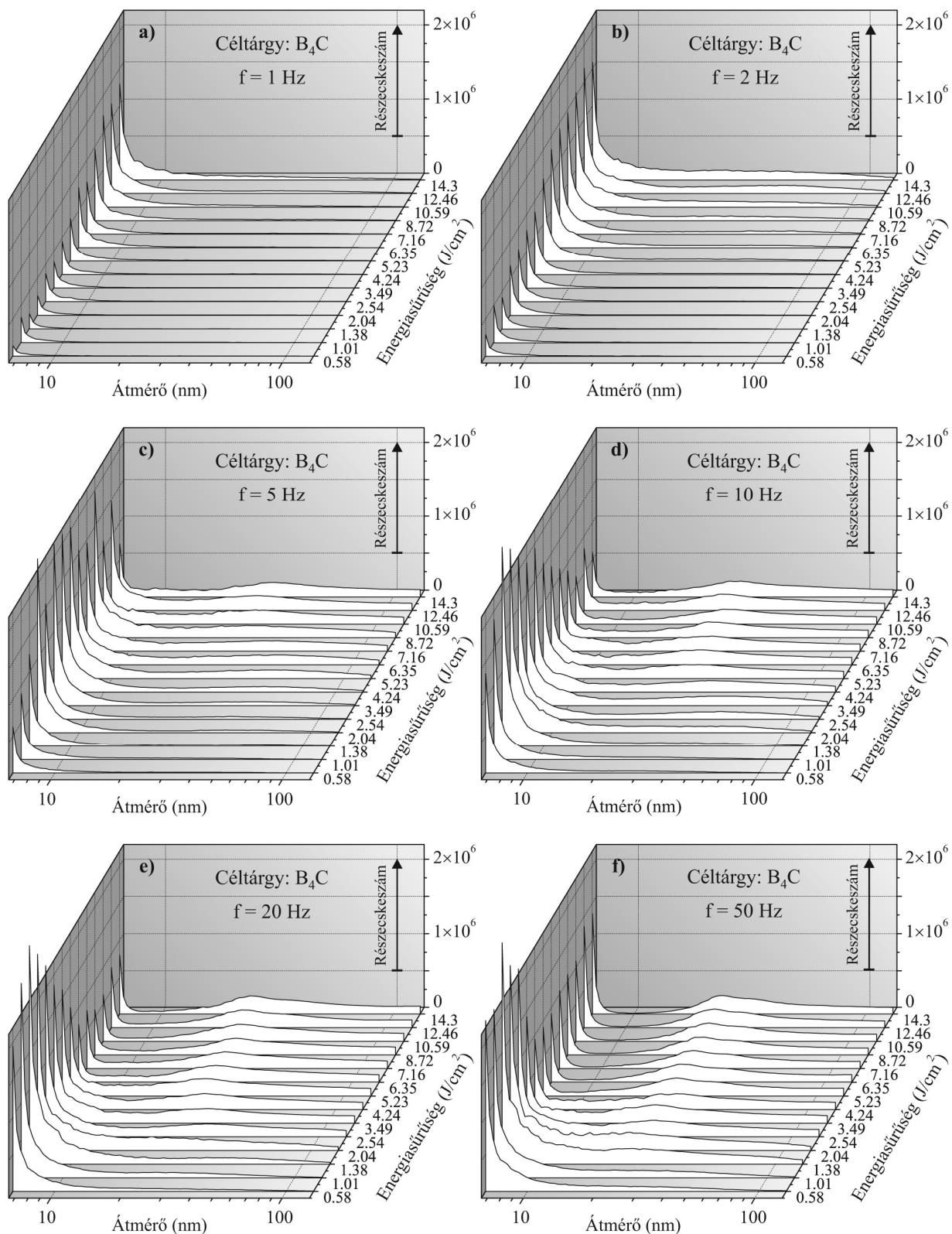
9. táblázat: A nanorészecskék leválasztása során alkalmazott főbb kísérleti paraméterek. A megadott beállításokkal mindkét céltárggyal (B₄C, W) kísérleteket hajtottam végre argon és nitrogén háttérgázban egyaránt.

5.3.2. Impulzuszéres ablációból származó nanorészecskéken végzett vizsgálatok kísérleti eredményei

5.3.2.1. Nanorészecskék in-situ méreteloszlásvizsgálata, kísérleti eredmények

a) Bór-karbid céltárgy ablációjával keltett nanorészecskék méreteloszlás vizsgálata

A B₄C céltárgyat 1–50 Hz ismétlési frekvenciákkal és különböző energiasűrűségekkel (Φ) ablálva a **57.a–f. ábrákon** látható méreteloszlás görbéket mértem. Az ábrák vízszintes tengelyén a detektált nanorészecske átmérője van feltüntetve logaritmusos lépésközzel. A függőleges tengelyeken a nanorészecskék koncentrációját láthatjuk. Ezek a számértékek azt mutatják, hogy az ablációs kamrából kivezetett N₂ gáz 1 cm³-ében mennyi nanorészecskét számolt a részecskeszámláló berendezés. Az ugyanolyan ismétlési frekvenciával, de növekvő energiasűrűségeken megvalósított ablációs kísérletekben mért méreteloszlás görbéket Φ szerint növekvő sorrendben egymás mögé helyeztem az ábrákon. A Φ értékek a harmadik tengelyről, az ábrák jobb oldalán olvashatók le.



57. ábra: B_4C céltárgy N_2 atmoszférában történő impulzuslézeres ablációjával létrehozott nanorészecskék méreteloszlásai a vizsgált átmérőtartományban (7–133 nm). Az **a)-f)** ábraszorozat az egyre növekvő ismétlési frekvenciákon (1–50 Hz) megismételt mérősorozatok eredményeit mutatja be. Egy-egy ábra a nanorészecskék méreteloszlását ábrázolja egy adott ismétlési frekvencián az ablációt létrehozó lézerpulzusok energiasűrűségének függvényében. A függőleges tengelyeken a részecskeszámláló berendezésen (CPC) átáramló nitrogén gáz 1 cm^3 térfogatára vonatkoztatott, detektált részecskeszám látható.

Alacsony energiasűrűségeken a méreteloszlásgörbék főleg kis (max. ~20 nm) átmérőjű részecskék jelenlétére utalnak. Ezt a monoton csökkenő méreteloszlást a legkisebb energiasűrűségek esetében (lásd a **57.a-f. ábrák**, ahol $\Phi < 1 \text{ J/cm}^2$) minden vizsgált ismétlési frekvenciánál megtaláljuk. Az energiasűrűség növelésével azonban további lényeges jelenségeket figyelhetünk meg.

Az **57.a-b. ábrák**at tekintve látható, hogy az 1 és 2 Hz ismétlési frekvenciánál mért eloszlásgörbék azonos jellegűek. Itt az egyre növekvő energiasűrűségek hatására fokozatosan növekvő mennyiségű, de hasonló méreteloszlású nanorészecskék jönnek létre. Ugyanakkor az is látszik, hogy a nagyobb ismétlési frekvencián az ugyanakkora energiasűrűségekhez nagyobb részecskekoncentrációk tartoznak.

Az $f = 5 \text{ Hz}$ -es méréssorozatban (**57.c. ábra**) megfigyelhető egy Φ_b energiasűrűség küszöb, ami fölött már nem csak a részecskekoncentráció növekedéséről beszélhetünk a detektált tartományban mindenhol, hanem ezen túlmenően a méreteloszlásgörbék jellege is megváltozik. Ilyenkor ($\Phi > \Phi_b$) a görbék lefutása tovább már nem monoton csökkenő, hanem a nagy koncentrációjú kis méretű nanorészecskék mellett a nagyobb mérettartományban létrejön egy lokális maximum kb. 25–30 nm átmérőnél. Azaz az eloszlás bimodálisba megy át, erre utal a Φ_b jelölés. Az 5 Hz-es méréssorozatban ez az energiaérték – ahol megváltozik a méreteloszlás alakja – kb. 6 J/cm^2 -re tehető, de a 10 J/cm^2 -nél magasabb energiasűrűségeknél válik csak igazán kifejezetté.

Tovább növelve az ismétlési frekvenciát $f = 10 \text{ Hz}$ -re a különböző alakú eloszlásgörbéket elválasztó Φ_b energiasűrűség a kisebb értékek felé tolódik el. Itt már a $\Phi \approx 4 \text{ J/cm}^2$ energiasűrűség elegendőnek bizonyult a méreteloszlás jellegének megváltoztatására és $5\text{--}6 \text{ J/cm}^2$ -től felfelé már igen meggyőző ez a jelenség (**57.d. ábra**). Érdemes ugyanekkor megfigyelni, hogy a 20 nm-nél kisebb átmérőjű nanorészecskék populációja lecsökken, amikor megjelenik a nagyobb átmérőjű ($d > 20 \text{ nm}$) komponens.

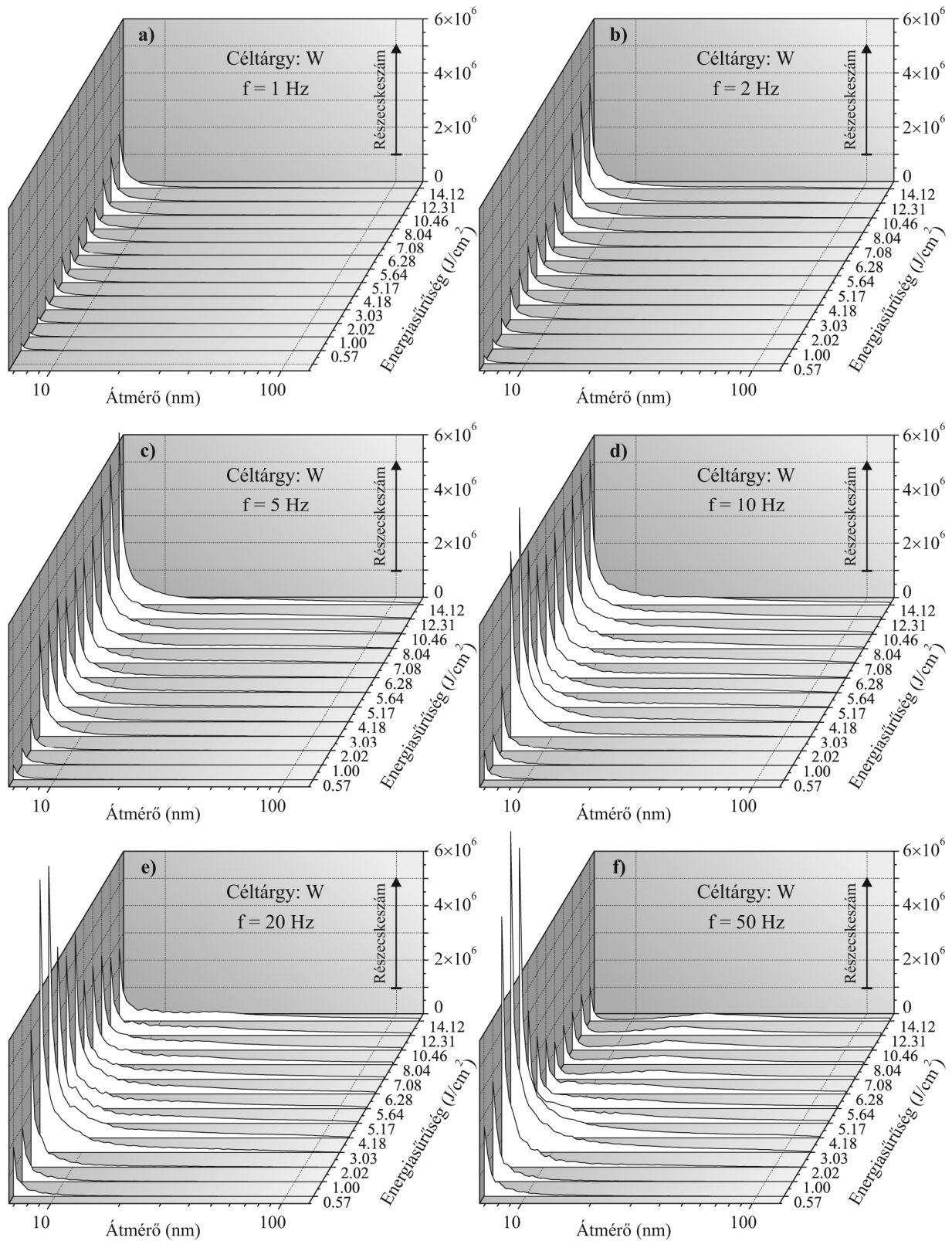
A 20 Hz-es kísérletsorozatban a Φ_b küszöbenergia már alig több mint $\sim 2 \text{ J/cm}^2$ (**57.e. ábra**), és a $d \approx 10 \text{ nm}$ átmérő környezetében további koncentrációcsökkenés figyelhető meg.

Az 50 Hz-es méréseknél pedig a Φ_b küszöbenergia már valamivel 2 J/cm^2 alá esik. Ekkor a legnagyobb Φ értékeknél szinte teljesen szétválik az eloszlásgörbék két komponense (**57.f. ábra**).

b) Volfrám céltárgy ablációjával keltett nanorészecskék méreteloszlás vizsgálata

A volfrám céltárgy ablációja esetén a bór-karbiddal végzett kísérletekhez nagyon hasonló jelenségeket tapasztaltam. Az **58.a-f. ábra** mutatja a nanorészecskék méreteloszlását a lézerimpulzus szisztematikusan változtatott ismétlési frekvenciája és energiasűrűsége függvényében. Az $f = 1, 2$ és 5 Hz –es méréssorozatok (**58.a-c. ábra**) azonos jelleget mutatnak a bór-karbid céltárgyval végzett $f = 1$ és 2 Hz -es kísérletekkel (lásd **57.a-b. ábra**).

A volfrám céltárgy esetében jelentős különbség azonban, hogy az 5 Hz-es méréssorozatban még nem jelenik meg a méreteloszlásgörbe lokális maximuma 20 nm felett. Ez a második komponens csak az 50 Hz-es mérésekben volt egyértelműen azonosítható (**58.f. ábra**), vagyis az eloszlásgörbék bimodálissá csak ilyen magas ismétlési frekvenciákon válnak.



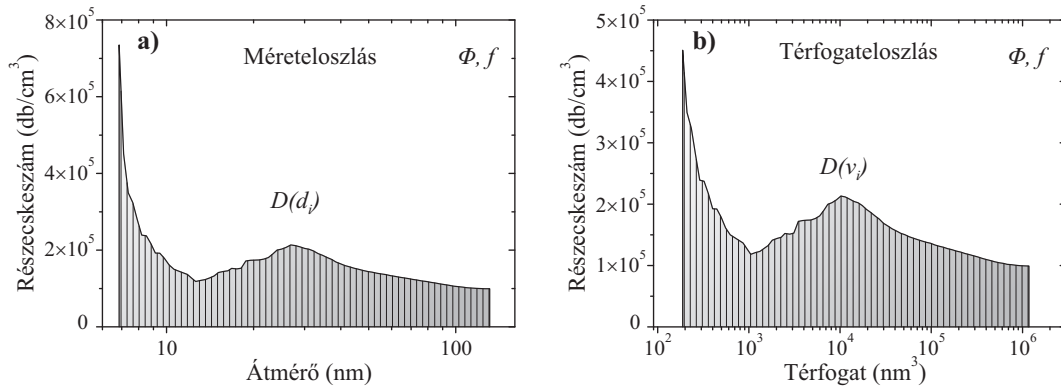
58. ábra: Volfrám céltárgy N₂ atmoszférában történő impulzuslézeres ablációjával létrehozott nanorészecskék méreteloszlásai a vizsgált átmérőtartományban (7–133 nm). Az a)-f) ábraszorozat az egyre növekvő ismétlési frekvenciákon (1–50 Hz) megismételt mérésorozatok eredményeit mutatja be. Egy-egy ábra a nanorészecskék méreteloszlását ábrázolja egy adott ismétlési frekvencián az ablációt létrehozó lézerimpulzusok energiasűrűségének függvényében. A függőleges tengelyeken a részecskeszámláló berendezésen (CPC) átáramló nitrogén gáz 1 cm³ térfogatára vonatkoztatott, detektált részecskeszám látható.

Ugyanekkor figyelemreméltó, ahogyan az egyre növekvő f ismétlési frekvenciákhoz tartozó méréssorozatokban a méreteloszlásgörbék alsó tartománya egy ideig monoton koncentráció növekedést mutat a Φ emelkedésével ($f = 1, 2, 5$ Hz), azonban már $f = 10$ Hz-en ez nem igaz. Ekkor ugyanis $\Phi > 3 \text{ J/cm}^2$ esetén a méreteloszlások nem skálázódnak tovább egyértelműen az energiasűrűség növelésével, hanem inkább telítődési jelleget mutatnak. Hasonló jelenség figyelhető meg a 20 Hz-es méréssorozat esetében is.

Az 50 Hz-es méréssorozat megegyező hasonlóságot mutat a bór-karbid céltárgy ablációjánál megfigyelt jelenségekkel. Itt azonban a méreteloszlásgörbe két komponensűvé csak valahol a $\Phi_b \sim 7 \text{ J/cm}^2$ körül válik, ami kb. 3–4-szer nagyobb a bór-karbid céltárgynál ugyanezen az ismétlési frekvencián tapasztalt küszöbértéknél. Fontos megjegyezni, hogy a lokális maximum helye $\sim 20 \text{ nm}$ -es átmérőre tehető.

c) Integrális mennyiségek származtatása és vizsgálata

A detektált nanorészecskék egy köbcentiméter térfogategységre vonatkozó össztérfogatát érdemes meghatározni, mert ez a mennyiség informatív az abláció hatásfokát illetően. Természetesen ez akkor igaz, ha a keletkező részecskék nagy hányada a detektálási tartományba esik. Először a nanorészecskék koncentrációjának átmérő szerinti eloszlását átszámoltam térfogateloszlásra (lásd **59. ábra**, és (38)-as egyenlet), majd a detektálási határok között ($d = 7\text{--}133 \text{ nm}$) numerikusan összegeztem a különböző térfogatok járulékait a (39)-es egyenlet szerint az i futóindex mentén.



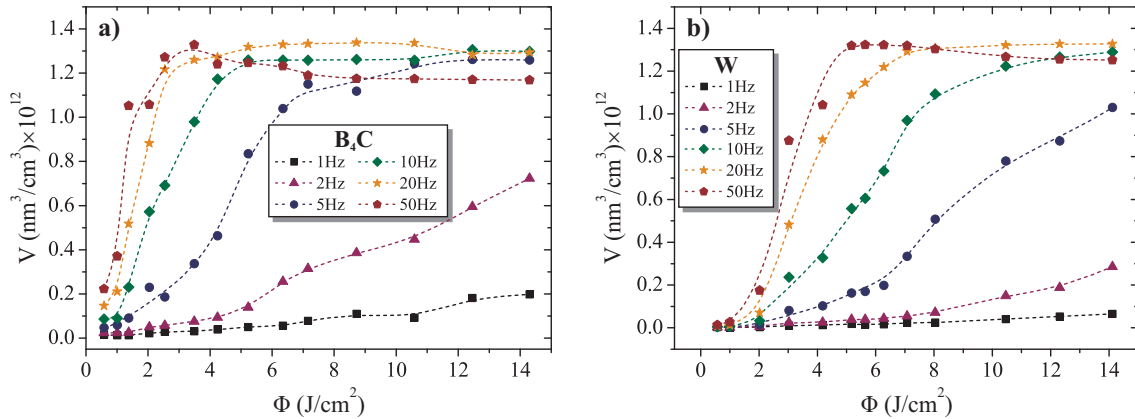
59. ábra: a) Nanorészecskék méreteloszlás szerinti koncentrációja egy adott Φ energiasűrűség és f ismétlési frekvencia esetében. b) Ugyanennek az eloszlásgrafikonnak a térfogat szerinti transzformáltja.

$$D(d_i) \mapsto D(v_i): \quad v_i = \frac{\pi}{6} d_i^3 \quad (38)$$

$$V|_{\Phi, f} = \sum_i D(v_i) \cdot v_i \quad (39)$$

A V mennyiség dimenziója $[\text{nm}^3/\text{cm}^3]$, ami azt mutatja meg, hogy egy köbcentiméter gázban hány köbnanométer térfogatot tölt ki a megfigyelt nanorészecskék összessége. A kísérletsorozatban szereplő minden energiasűrűségen (Φ) és minden ismétlési frekvencián (f) felvett eloszlásgörbére elvégezve a számolásokat felrajzolhatók a **60. ábrán** látható grafikonok. Az itt látható görbék különböző ismétlési frekvenciáknál az energiasűrűség

függvényében mutatják köbcentiméterenként detektált összterfogatokat. A két, különböző céltárggyal végzett kísérletsorozat hasonló jellegzetességeket mutat. Kis ismétlési frekvenciákon az energiasűrűség növelésével monoton nő a nanorészecskék összterfogata. Nagyobb ismétlési frekvenciákon viszont telítődési effektus figyelhető meg a magasabb energiasűrűségeknél, ami a gáztérben jelenlévő nanorészecskék és a későbbi lézerpulzusok kölcsönhatásának eredménye [107, 109].



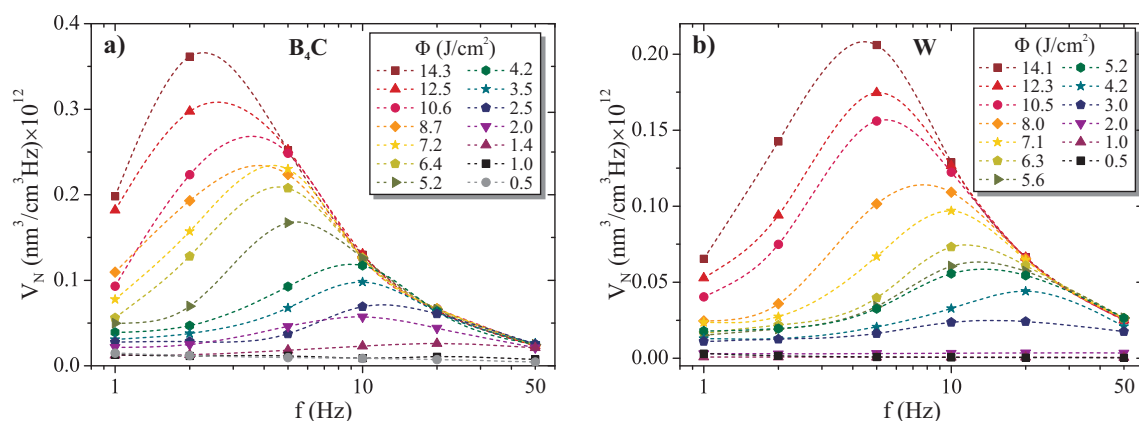
60. ábra: Egy cm^3 -re összegzett nanorészecske-térfogatok energiasűrűség (Φ) függése különböző impulzusfrekvenciák (1-50 Hz) esetében. Az **a)** ábra a bór-karbid céltárggyal végzett kísérleteket mutatja, míg a volfrám céltárggyal végzett mérések eredményei a **b)** ábrán láthatók. A szaggatott vonalak a változások jellegét mutatják.

Az $f = 2$ Hz-es görbéket tekintve elmondható, hogy mindkét céltárgynál számottevő, jól mérhető anyageltávozással járó ablációt tapasztaltam a vizsgált energiasűrűség tartományon. Ugyanakkor ezen az ismétlési frekvencián még nem tapasztalható az egymásután érkező lézerpulzusok hatására megjelenő telítődési jelenség. Figyelembe véve ezeket a jellegzetességeket, ezek a mérési pontok alkalmasak a többlövéses termális ablációs küszöb (Φ_k) meghatározására. A Φ_k értékek meghatározásához tehát az $f = 2$ Hz-es mérésekhez számolt összterfogatokra illesztett egyenesek tengelymetszetét olvastam le. Az illesztés során a mérési pontok közül csak azokat vettem figyelembe, ahol számottevő abláció volt, és már lineárishoz közeli kapcsolat mutatkozott az energiasűrűség és a számolt teljes terfogatok között. Volfrám esetén az illesztésből származó eredmény jó egyezést mutatott az irodalomból ismert $\Phi_k \approx 6 \text{ J/cm}^2$ -es többlövéses termális ablációs küszöbértékkel [36, 43, 109]. A bór-karbid céltárgy esetében $\Phi_k \approx 1.9 \text{ J/cm}^2$ eredményt kaptam. Ez utóbbi értékre a kísérletek elvégzésekor az irodalomban nem találtam referenciát.

Az összterfogatok mellett az ismétlési frekvenciára normált összterfogat mennyiségeket is érdemes volt kiszámolni, ami a stacionárius abláció során az egy lézerpulzus hatására átlagosan eltávozó anyagmennyiségről ad információt. A frekvenciára normált terfogatot V_N -el jelölöm.

$$V_N|_{\Phi,f} = \frac{1}{f} V|_{\Phi,f} \quad (40)$$

A kísérletsorozatokban előforduló energiasűrűségek (Φ) és ismétlési frekvenciák (f) minden értékéhez kiszámolhatók a V_N értékek, amiket az **61.a-b. ábrák** grafikonjai mutatnak be. Ezek a görbék különböző energiasűrűségeken az ismétlési frekvenciák függvényében mutatják a frekvencia-normált összterfogatokat. A korábban megállapított Φ_k ablációs küszöbértékek alatt ($\sim 1.9 \text{ J/cm}^2$ B_4C esetén, ill. $\sim 6 \text{ J/cm}^2$ W céltárgy esetén) az abláció nagyon alacsony hatásfokú.



61. ábra: A lézerimpulzusok ismétlési frekvenciájával (f) normált, egy cm^3 -re összegzett nanorészecske-térfogatok ismétlési frekvencia (f) függése különböző energiasűrűségek (Φ) esetében. Az **a)** ábra a bór-karbid céltárggyal végzett kísérletek eredményeit mutatja, míg a volfrám céltárggyal végzett mérések eredményei **b)** ábrán láthatók. A szaggatott vonalak a változások jellegét mutatják.

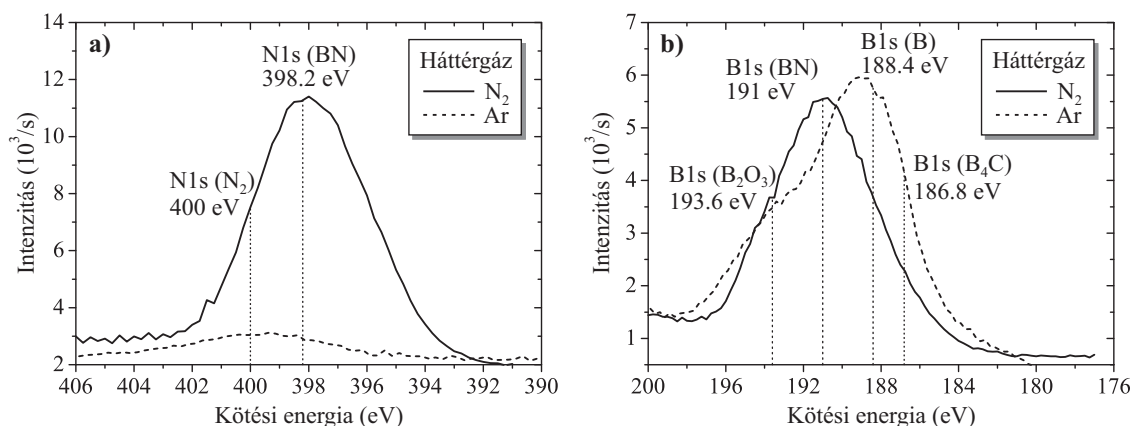
Amint a **61.a-b. ábrákról** megfigyelhető, az ablációs küszöb feletti energiasűrűség értékeken a görbék maximum helyével rendelkeznek. Ez azt jelenti, hogy a 7–133 nm-es tartományban eső nanorészecske keltés hatékonysága szempontjából van egy bizonyos optimális ismétlési frekvencia érték, ami alatt vagy felett már kisebb az egy impulzus hatására eltávozó nanorészecskék mennyisége a megfigyelt mérettartományban. Az optimális ismétlési frekvencia függ az alkalmazott energiasűrűségtől és a céltárgy anyagától.

5.3.2.2. Röntgen-fotoelektron spektroszkópiai vizsgálatok, kísérleti eredmények

A volfrámból fekete, míg a bór-karbid céltárgyból világos szürke színű, 2–3 mm átmérőjű rétegeket sikerült szilícium szubsztrátra leválasztani az **56. ábrán** látható kísérleti elrendezéssel. A polidiszperz nanorészecskékből leválasztott minták anyagösszetételét röntgen fotoelektron spektroszkópiával vizsgáltuk meg. A mintát gerjesztő röntgenfény $\text{Al K}\alpha$ elsődleges sugárzás volt. A mért kötési energiákat a C 1s csúcs ismert helyével korrigáltam (lásd 4.2. fejezet). A mintákat először rövid ideig (10 s) argon ionokkal (Ar^+) bombáztuk, ezzel megtisztítva a mintafelületeket a szerves szennyeződésektől, melyek akkor adszorbeálódnak a minták felszínére amikor a minták a kikerülnek leválasztókamrából levegő atmoszférára. Nagyfelbontású spektrumokat vettünk fel a B 1s, C 1s, N 1s, és a W 4f kötésekről. A kötési energiák irodalmi értékeit a NIST XPS adatbázisból vettem [118].

A **62.a-b. ábrákon** nagyfelbontású XPS spektrumok láthatók, amelyeket a B_4C céltárgyból leválasztott mintáról készítettünk. A **62.a. ábrán** a nitrogénatomok 1s pályáihoz tartozó csúcs látható. Megfigyelhető, hogy az Ar gázban ablált B_4C céltárgy esetében az N 1s csúcs

intenzitása kicsi, maximumhelye pedig a nitrogén molekulában található kötési energiához esik közel (400 eV). Ehhez képest a nitrogén gázban ablált B₄C céltárggyal készített minta XPS spektrumában ugyanennek az N 1s csúcsnak az intenzitása sokkal nagyobb, kötési energiája pedig a B-N kötésnek megfelelő kémiai eltolódást mutat (398.2 eV-ra). Mindez a nitrid-vegyület képződésnek az egyértelmű jele, amit nitrogén háttérgáz alkalmazásával sikerült elérni.



62. ábra: Bór-karbid céltárgy alkalmazásával előállított rétegek XPS vizsgálatával meghatározott nagyfelbontású energiaspektrumok az **a)** N 1s és a **b)** B 1s kötésekről. A folytonos vonalak a N₂ gázban, míg a szaggatott vonalak az Ar-ban készített mintáról rögzített spektrumokat mutatják.

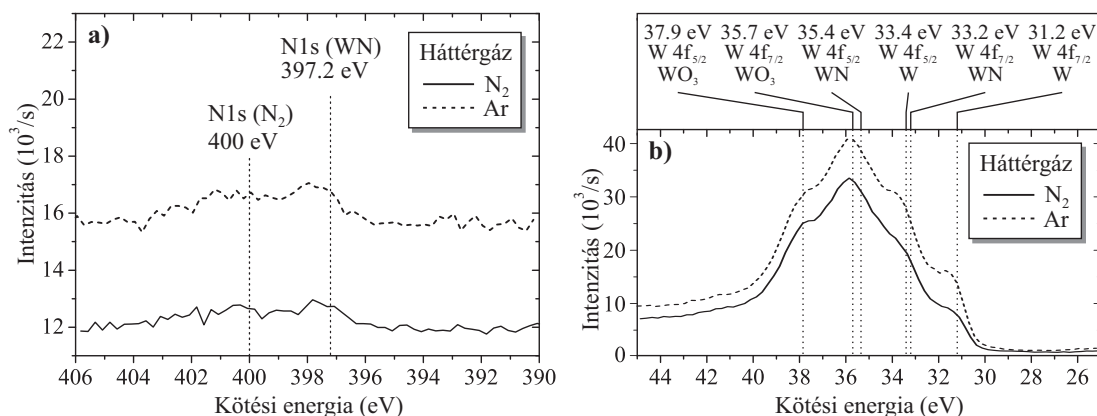
A B 1s XPS csúcs (**62.b. ábra**) konzisztens tulajdonságokat mutat az N 1s csúcs jellemzőivel. Az argon háttérgázban kialakuló nanorészecskék XPS spektrumában a fő csúcs a bór B 1s kötési energiájához (188.4 eV) van közel. Ezzel szemben a nitrogén gázban kialakuló nanorészecskék XPS spektrumának fő csúcsa a B-N kötésnek megfelelő kémiai eltolódást mutat a B 1s pályán (191 eV-ra). Az XPS mérőberendezés adatgyűjtő és kiértékelő szoftverével elvégezve a spektrumok kiértékelését, megkaptuk a bór, szén, és a nitrogén elemek arányát a mintákban. Ezeket az értékeket közelítésnek tekintjük, mert a spektrumkiértékelések során nem vettük figyelembe azt, hogy az Ar⁺ bombázás a nanorészecskének csak az egyik oldalát érinti, tehát a minták nanostruktúrája miatt a vegyületösszetétel nem homogén módon változik. Ennek ellenére az **10. táblázat** meggyőző nitrogénbeépülésről ad számot: a N₂ gázban létrejövő nanorészecskékben kb. 10-szer annyi N atomot találtunk, mint az Ar gázban készített kontroll mintákban. Ez utóbbi esetben az elenyésző ~3 %-nyi nitrogén jelenléte származhat a PLA kamra gázterének maradékgáz molekuláitól, de akár a minta atmoszférával való találkozása is eredményezhetett kismértékű nitridálódást.

Kémiai elem	Elemösszetétel	
	Ar háttér	N ₂ háttér
B	84 %	60 %
C	13 %	10 %
N	3 %	30 %

10. táblázat: Bór-karbid céltárgy ablációja során argon, ill. nitrogén háttérgázban létrehozott nanorészecskékből álló rétegek kémiai elemösszetétele. XPS vizsgálatok eredményei.

Érdeemes megfigyelni a kontrollminta esetében az XPS spektrum torzulását a 193.6 eV kötési energia érték környezetében. Ez a váll a B 1s spektrum egy másik, B-O kötésből származó komponensének jelenlétére utal. Ugyanakkor, a nitrogén atmoszférában előállított minta esetében nincs kimutatható bór-oxid vegyület.

A volfrám céltárgyból előállított nanorészecskék XPS vizsgálata során nem tapasztaltunk jelentős nitrogénbeépülést a leválasztott rétegekbe. A **63.a. ábrán** látható, hogy az N 1s pályák kötési energia értékénél nincs kiemelkedő csúcs egyik vizsgált minta esetében sem.



63. ábra: Bór-karbid céltárgy alkalmazásával előállított rétegek XPS vizsgálatával meghatározott nagyfelbontású energiaspektrumok az **a)** N1s és a **b)** W4f kötésekről. A folytonos vonalak a N₂ gázban, míg a szaggatott vonalak az Ar-ban készített mintáról rögzített spektrumokat mutatják.

A W 4f állapotokhoz tartozó XPS csúcsot a **63.b. ábra** mutatja. Ezek a csúcsok többszörösen összetettek. Egyrészt az 4f_{5/2} és 4f_{7/2} spin-felhasadás miatt, másrészt pedig a volfrám oxidban (WO₃) megjelenő W 4f kémiai eltolódások miatt. Általánosságban megállapítható, hogy az Ar gázban előállított kontroll-minta XPS spektruma jellegében megegyezik a nitrogénben előállított mintáéval. Mindkét esetben fémes volfrám fázisra (33.4 eV, 31.2 eV) és WO₃ dielektrikumra jellemző (35.7 eV, 37.85 eV) kötési energiákat találtunk. Ez összességében szubsztöchiometrikus volfrám oxid jelenlétére utal. A nitrogén beépülésének elenyésző mértékét a W-N kötésre jellemző kémiai eltolódások (33.4 eV-ről 35.4 eV-ra, és 31.2 eV-ről 33.2 eV-ra) hiánya is megerősíti. Mindezek mellett az XPS mérések nem elhanyagolható szén szennyeződést mutattak ki (~15 %) a volfrám nanorészecskékből leválasztott minta esetében. Ez valószínűleg a PLA rendszer szennyeződéseiből került a vizsgált rétegbe.

5.3.3. Eredmények diszkussziója

A [109] publikációval összhangban azok a méreteloszlások, melyeket a magas energiasűrűség tartományokban mértem ($>\Phi_b$) bimodális alakúak. Ez az eloszlás két komponens jelenlétére utal. A ~20 nm-nél kisebb nanorészecskék nem lognormális járulékot adnak az ennél nagyobbak lognormálisához közeli eloszlásához. A nem lognormális komponens olyan nanorészecskék jelenlétéből származhat, melyek jelenléte már az alacsony energiasűrűségű ($<\Phi_k$), kis hozamú abláció [106, 109] korai szakaszában is jelen vannak. Magasabb energiasűrűségeken ebből az ablációs komponensből származó kisméretű

nanorészecskék mellett a „valódi”, vagyis termális ablációból származó nagyobb nanorészecskék is megjelentek az eloszlásgörbéken (lásd **57-58. ábrák**).

Alacsony ismétlési frekvenciákon két egymást követő lézerimpulzus között az ablációs kamrán átáramló nitrogén kisöpri a nanorészecskéket a lézerfény útjából, így azok nincsenek elegendő ideig a sugárzási térfogatban ahhoz, hogy számottevő fény-anyag kölcsönhatás alakulhasson ki. Az ismétlési frekvencia emelésével a nanorészecske keltési hatékonyság növekszik, ami megfigyelhető a **61.a-b. ábrákon**. Az általam meghatározott egy impulzusra jutó össznanorészecske térfogat nem csak az abláció hatékonyságától függ, hanem a kondenzáció sebességétől is. Állandó gázáram mellett a nagyobb ismétlési frekvenciák esetén nagyobb mennyiségű elpárologtatott anyag jelenik meg egy egységnyi térfogatban adott helyen. A koncentráció megnövekedése segíti a kondenzációt (a gőz telítettsége nő, 2.2.2. fejezet) ez nagyobb nanorészecskék kialakulását teszi lehetővé, és több részecske kerül be a detektált mérettartományba.

Ha az ismétlési frekvencia meghaladja az optimumot (**61. ábra**), az egy impulzusra jutó detektált nanorészecske össztérfogat csökkenését tapasztaltam. Ez a jelenség három fő okból eredhet: i) a céltárgyra jutó lézerimpulzus energiasűrűsége csökken, mivel a plazmafelhő és a nanorészecskék a soronkövetkező lézerimpulzus útjába kerülnek, ami abszorbeálja és szórja a lézer UV fotonjainak egy részét. Másodszorban, ii) a kondenzálódó nanorészecskék abszorpciója a részecskék párolgását idézi elő [107, 162], ami miatt megnő a detektálási küszöb alatti (< 7 nm) méretű populáció. Ugyanakkor, iii) a felső detektálási küszöbátmérőt (133 nm) meghaladó méretű nanorészecskék számának jelentős növekedése várható, amennyiben a magas energiasűrűségű és nagy ismétlési frekvenciájú lézerimpulzusok hatására nagyon magas lesz a részecskekoncentráció ($\sim 10^6$ részecske/cm³). Ekkor a nanorészecskék átlagos ütközési frekvenciája megnő, ami azok aggregálódásának valószínűségét növeli.

A [109]-es referenciában 8 J/cm² energiasűrűséggel és 2 Hz impulzusfrekvenciával a volfram céltárgyból leválasztott nanorészecskék XPS vizsgálata WN_{0.3} vegyületképződést igazolt. Ezzel szemben az itt bemutatott hasonló rétegek közel sem mutattak ekkora nitrogénkoncentrációt. Erre a magyarázatot valószínűleg az ismétlési frekvencia különbözősége adhatja meg. A kísérleteimben alkalmazott 20 Hz-es ismétlési frekvencia az előzőekben bemutatottaknak megfelelően a kondenzálódó nanorészecskék kölcsönhatnak a következő lézerimpulzusokkal. Feltételezésem szerint a nitrogénkoncentráció csökkenése ennek – a nanorészecskék többszörös felfűtésével járó – kölcsönhatásnak a következménye. Az irodalomból ismert ugyanis a volfrám-nitrid magas hőmérsékleten ($T > 900$ °C) bekövetkező disszociációja [135, 163]. Ennek a jelenségnek a kimutatására nem végeztem kísérleteket, bár az ismétlési frekvencia szisztematikus változtatásával előállított rétegsorozat XPS vizsgálatával ez megoldható volna. Váramozásom szerint az impulzusok ismétlési frekvenciájának növelésével csökkenne a minták ninitrogénkoncentrációja. Ezekre a kísérletekre azért nem került sor, mert a Marie Curie ösztöndíj időtartamába ezek a mérések már nem fértek bele.

6. Tézisek

Tézis 1.

Megmutattam, hogy KrF excimer lézert használva ($\lambda = 248$ nm, FWHM: 30 ns) a PLD módszer N_2 reaktív atmoszféra esetén sikeresen alkalmazható MoN_x és WN_x rétegek előállítására, melyek fajlagos elektromos ellenállása (ρ) monoton növekedést mutat a N_2 gáz nyomásával az 1–100 Pa tartományban. Megmutattam, hogy a ρ értéke több nagyságrenden keresztül, a MoN_x rétegek esetében $2 \times 10^2 - 4 \times 10^4 \mu\Omega\text{cm}$ között, a WN_x rétegek esetében pedig $2 \times 10^2 - 10^7 \mu\Omega\text{cm}$ között változott. Megállapítottam, hogy a rétegek növekvő nitrogén tartalma mellett a nagyobb nyomások hatására kialakuló lazább szerkezetű, szemcsés nanostruktúra megjelenése is meghatározó szerepű a fajlagos ellenállás növekedésében. [S1]

Tézis 2.

Meghatároztam azokat a KrF-PLD rétegépítési feltételeket, melyekkel előnyös tulajdonságú Mo_2N és W_2N vékonyrétegeket lehet előállítani. Megmutattam RBS mérésekkel, hogy a hordozó hőmérsékletét in-situ $T = 250$ és 500 °C-ra fűtve, $P = 10$ Pa N_2 nyomáson a rétegek sztöchiometrikusak, illetve XRD mérésekkel demonstráltam, hogy ezek a rétegek mikrokristályosak. A porlasztásos eljárásokkal előállítható rétegekhez képest a dolgozatban bemutatott KrF-PLD-vel jobb kristályossági fokot mutató Mo_2N és W_2N vékonyrétegek voltak előállíthatók. AFM és HR-SEM mikroszkópiával megmutattam, hogy az 500 °C hőmérsékletű hordozóra épített rétegek nem mutatnak olyan belső mechanikai feszültségből eredő repedéseket, melyek a porlasztásos WN_x rétegépítés után sokszor megfigyelhetők az utólagos hőkezelés során. [S1]

Tézis 3.

Numerikus számításokkal meghatároztam a W és Mo céltárgyak ablációja során kialakuló hőmérsékletprofilokat, amelyekből kiszámoltam, hogy a várható párolgási sebesség arány: $v_W/v_{Mo} = 2.5$. Ez az érték jó egyezést mutatott az RBS-el meghatározott leválasztási sebességek átlagos arányával, melyek 1, 10, és 100 Pa nyomásokon rendre $v_W/v_{Mo} = 1.8, 2.1$, és 2.4. Megmutattam, hogy a 10 Pa N_2 nyomáson és 500 °C-os hordozóra leválasztott Mo_2N és W_2N keménysége (26 és 36 GPa) kismértékben meghaladja az irodalomban fellelhető porlasztással előállított rétegek keménységét. 100 Pa nyomáson az alacsonyabb leválasztási sebességgel épülő Mo_2N és W_2N rétegeket AFM-mel vizsgálva nagyobb méretű szemcséket és emiatt kevésbé tömör mintafelszínt azonosítottam. Ezeknek a strukturális változásoknak tulajdonítottam a 100 Pa-os minták kisebb keménységét. [S1]

Tézis 4.

Különböző excimer lézerekkel szén-alapú vékonyrétegeket hoztam létre üvegszerű szén céltárgyból az attól 20 mm-re elhelyezett Si hordozókon. HR-SEM képek elemzésével megállapítottam, hogy a KrF-PLD-vel 10–100 Pa nyomáson készített rétegek nanoporózusak. Ugyanakkor, az ArF-PLD-vel épített szén rétegek kevésbé szemcsés tulajdonságúak a teljes vizsgált 10^{-3} –20 Pa nyomástartományon. Ellipszometriai eredmények alapján megmutattam, hogy a felületi érdesség a KrF-PLD mintáknál monoton nő az alkalmazott argongáz nyomásával 1.5 nm-től 40 nm-ig, az ArF-PLD minták felületi érdessége azonban jelentősen kisebb tartományban változott (1.1–5 nm). Ellipszometriai effektív-közeg közelítést

alkalmazva megmutattam, hogy az argon háttér nyomásának emelésével az épített szénrétegek void- (üreg-) tartalma növekszik. A teljes térfogathoz viszonyított össz-üregtérfogat (porozitás) KrF-PLD-nél 70 %-ig, ArF-PLD-nél 60 %-ig növelhető. [S2]

Tézis 5.

A szénrétegek grafitos-, ill. gyémántszerű jellegét ellipszometriai vizsgálatok révén a törésmutató diszperziójával és az optikai tilos sáv szélességgel (E_{gap}) jellemeztem. Megmutattam, hogy a KrF-, és az ArF-PLD minták esetében az E_{gap} nem monoton függvénye az alkalmazott Ar nyomásnak. Három különböző nyomástartományt azonosítottam. A legkisebb nyomástartományon gyémántszerűből grafitossá változik a szén réteg jellege. Ezt az E_{gap} értékek csökkenése világosan jelzi, ami KrF-PLD-nél 0.9 eV-ról 0.46-ra, ArF-PLD minták esetében 1.5 eV-ról 0.004 eV-ra csökkenést jelent. Közepes nyomásokon az E_{gap} növekedése következik be, KrF-PLD mintáknál 1.1 eV-ig, ArF-PLD mintáknál pedig 1.5 eV-ig. Ezt a jelenséget a gyémántszerű klaszterek növekedésének tulajdonítottam. A legmagasabb nyomástartományban az E_{gap} 0.7 eV-ra csökken (KrF-PLD), illetve 1.5 eV-on marad (ArF-PLD). Az alacsony, közepes és magas nyomástartományok határait a KrF-PLD kísérletekben rendre a 10^{-3} –5–50–100 Pa, az ArF-PLD kísérletek esetében pedig a 10^{-3} –2–10–20 Pa nyomásértékek jelölik. A nagy szemcseméretű, porózus réteg kialakulását a törésmutató maximum értékeinek (n_{max}) monoton csökkenése is mutatja. KrF-PLD esetében az n_{max} 2.7 és 1.5 között, ArF-PLD esetében pedig 2.7–1.7 között változik. [S2]

Tézis 6.

XPS analízissel megmutattam, hogy az atmoszferikus nyomású N_2 környezetben B_4C céltárgyat ArF excimer lézerrel ($\lambda = 193$ nm) ablálva ($f = 20$ Hz, $\Phi = 3.4$ J/cm²) a keletkező polidiszperz nanorészecskékbe sikeresen beépül a nitrogén. Ennek következtében a leválasztott anyag kémiai elemösszetétele: 60 % bór, 10 % szén és 30 % nitrogén. Ugyanakkor, a volfrám céltárgyat N_2 -ben ablálva ($f = 20$ Hz, $\Phi = 11.4$ J/cm²) az előállított, és hordozóra leválasztott nanorészecskék XPS vizsgálata nitrogén beépülés hiányára mutatott rá. A keletkező nanorészecskék méreteloszlásaiból számolt integrális térfogatmennyiségek energiasűrűség függéséből meghatároztam a B_4C kerámia többlövéses ablációs küszöbértékét (Φ_{th}). Ezt az értéket ArF excimer lézerimpulzusokra $\Phi_{th} = 1.9$ J/cm²-nek találtam. Emellett, ugyanezzel a lézerrel megmértem a volfrám céltárgy többlövéses ablációs küszöbértékét is, amit az irodalomból ismert $\Phi_{th} = 6$ J/cm²-rel megegyezőnek találtam. [S3]

Tézis 7.

Bór-karbid (B_4C) céltárgy N_2 háttérgázban megvalósított ablációjával vizsgáltam plazmafelhőből kondenzálódó klaszterek méreteloszlását ArF excimer lézerimpulzusok teljesítménysűrűségének (Φ) és ismétlési frekvenciájának (f) függvényében. Megmutattam, hogy a méreteloszlás jellege $f = 5, 10, 20$, és 50 Hz frekvenciák esetén – a vizsgált 7–133 nm átmérő tartományban – bimodálisra változik, amikor a Φ meghalad egy küszöbértéket, ami rendre 6, 4, 2, és 1.4 J/cm². Azt is megmutattam, hogy a bimodális méreteloszlások lokális maximuma ekkor 25–30 nm átmérő közé esik. Magasabb Φ és f lézerparaméterek alkalmazása lehetővé tette, hogy volfrám céltárgy esetében is megmutassam a méreteloszlásgörbén megjelenő hasonló lokális maximumot, ami ennél az anyagnál 20 nm körül jelentkezett, amennyiben $f = 50$ Hz és $\Phi > 7$ J/cm² lézerparamétereket használtam. [S3]

7. Theses

Thesis 1.

It was found that PLD process using KrF excimer pulses ($\lambda = 248$ nm, FWHM: 30 ns) and N_2 ambient can be successfully applied to prepare MoN_x and WN_x thin films. The electrical resistivity of the films increase monotonously when increasing the N_2 pressure in the 1–100 Pa range. It was pointed out, that electrical resistivities of the deposited films varies over several orders of magnitudes. Wide range of electrical resistivities were recorded between $2 \times 10^2 - 4 \times 10^4 \mu\Omega\text{cm}$ and $2 \times 10^2 - 10^7 \mu\Omega\text{cm}$ for MoN_x and WN_x , respectively. Increasing nitridation level, as well as the less dense grainy microstructure were also found as important contributions to the elevated electrical resistivities. [S1]

Thesis 2.

Optimal deposition conditions for Mo_2N and W_2N KrF-PLD thin films having beneficial film characteristics were established. RBS investigations indicated stoichiometric Mo_2N and W_2N compositions when N_2 pressure was set to $P = 10$ Pa and substrates were in-situ heated to $T = 250$ and 500 °C. XRD measurements revealed microcrystalline structure of the films. Crystallinity of those as-coated films were superior to that of Mo_2N and W_2N as-coated films deposited by other sputtering techniques. Using AFM and HR-SEM microscopy it was concluded that film surfaces, grown at 500 °C did not show the traces of mechanical stress induced cracks occurring commonly due to ex-situ post annealing of sputtered WN_x films. [S1]

Thesis 3.

The ratio of the evaporation rate of W and Mo was found by numerical calculation of the temperature profiles to be $v_W/v_{Mo} = 2.5$. This was in good agreement with the average ratios of the deposition rates obtained from RBS data ($v_W/v_{Mo} = 1.8, 2.1$, and 2.4 , at 1 Pa, 10 Pa and 100 Pa nitrogen pressure, respectively). It was demonstrated by microhardness measurements that Mo_2N and W_2N films deposited at 10 Pa N_2 pressure onto substrates heated to $T = 500$ °C temperature were slightly harder (26 and 36 GPa, respectively) than the sputtered films known from available literature. It was also pointed out that hardness values measured both on MoN_x and WN_x films deposited at 100 Pa were significantly lower than that of the samples prepared at 1 and 10 Pa. Using AFM it was shown that surface topographies of the 100 Pa films consist of larger clusters leading to less dense films. Those structural changes were found to be responsible for descended hardness values. [S1]

Thesis 4.

Using different excimer laser sources and glassy carbon target material, placed 20 mm from Si substrates, allowed PLD of carbon-based thin films. Analyzing HR-SEM images it was concluded that KrF-PLD samples show nanostructured deposits when argon pressures of 10–100 Pa were applied. Surfaces of ArF-PLD samples were found exhibiting rather different, less grainy morphologies in the whole examined 10^{-3} –20 Pa pressure range. According to ellipsometric results it was also presented that surface roughness (Ra) is increasing from 1.5 nm to 40 nm with increasing argon pressure for KrF-PLD samples, while ArF-PLD sample surfaces show significantly smaller Ra values (1.1–5 nm). Furthermore, an effective medium approximation ellipsometric model was established and used to demonstrate an increasing

void content in the films (porosity) as the pressure of background argon was increased. Void to total volume ratios of carbon films increases from 0 to 70 and 60 % when increasing the argon pressure for KrF- and ArF-PLD, respectively. [S2]

Thesis 5.

Performing ellipsometric investigations the diamond-like or graphitic character of amorphous carbon films were characterised by the optical bandgap (E_{gap}) and the features of the dispersion of refractive index. It was pointed out that either for KrF- or ArF-PLD samples the variations of E_{gap} as a function of argon pressure show non-monotonous courses. Three different regimes were identified, as follows. At the lowest pressure range E_{gap} decreases from 0.9 to 0.46 eV and from 1.5 to 4×10^{-3} eV in case of KrF- and ArF-PLD samples, respectively, indicating a change from diamond-like to graphitic character. At moderate argon pressures, an increase in E_{gap} up to 1.1 and 1.5 eV occurs for KrF- and ArF-PLD, respectively. This was attributed to growing cluster sizes with diamond-like behaviour. At the highest examined pressure levels for KrF- and ArF-PLD E_{gap} drops to 0.7 eV and stays around 1.5 eV, respectively. The pressure values belonging to low-, medium-, and high-pressure ranges were identified as 10^{-3} –5–50–100 Pa and 10^{-3} –2–10–20 Pa for KrF- and ArF-PLD, respectively. Appearance of grainy and porous structure was also indicated by the decrease in maximum values of refractive index (n_{max}), which changed between 2.7–1.5 and 2.7–1.7 measured on KrF- and ArF-PLD samples, respectively. [S2]

Thesis 6.

It was shown by XPS analysis of the polydisperse NPs formed during B₄C ablation by ArF excimer pulses ($\lambda = 193$ nm, $f = 20$ Hz, $\Phi = 3.4$ J/cm²) in atmospheric pressure N₂ gas, that successful nitridation of the ablated material took place. As a result, chemical composition of the deposited nanoparticles were B: 60 %, C: 10 %, and N: 30 %. Besides, lack of nitrid formation was shown by XPS, when ablating tungsten target in N₂ atmosphere ($f = 20$ Hz, $\Phi = 11.4$ J/cm²). Calculating integrated volumes from the size distributions of the produced nanoparticles as a function of the laser fluence, allowed to determine the multishot ablation threshold fluence (Φ_{th}) of B₄C. This was found to be ~ 1.9 J/cm² for ArF excimer laser pulses. In addition, the multishot ablation threshold fluence of polycrystalline tungsten was found to be 6 J/cm² for the same laser, which is in excellent accordance with literature data. [S3]

Thesis 7.

Varying the laser fluence (Φ) and repetition rate (f) of the ArF laser, which ablated B₄C target material in N₂ background, size distributions of condensed nanoparticles were investigated. It was shown, that the characters of the distributions – in the monitored 7-133 nm diameter window – change to bimodal when Φ exceeds a repetition rate-dependent threshold value which is 6, 4, 2, and 1.4 J/cm² in case of $f = 5, 10, 20$, and 50 Hz, respectively. It was also pointed out that bimodal size distributions show local maxima at 25–30 nm of nanoparticle diameters. Application of higher Φ and f laser parameters allowed to measure bimodal distributions of nanoparticles condensated from tungsten vapour showing local maxima at ~ 20 nm when f was increased to 50 Hz and Φ was higher than 7 J/cm². [S3]

8. Saját publikációk listája

8.1. Tézispontokhoz kapcsolódó nemzetközi folyóirat cikkek listája

- [S1]: „*Reactive pulsed laser deposition of thin molybdenum- and tungsten-nitride films*”
M. Bereznai, Z. Tóth, A.P. Caricato, M. Fernández, A. Luches, G. Majni, P. Mengucci,
P.M. Nagy, A. Juhász, L. Nánai
Thin Solid Films 473(1) 2005 16-23
- [S2]: „*Ellipsometric study of nanostructured carbon films deposited by pulsed laser deposition*”
M. Bereznai, J. Budai, I. Hanyecz, J. Kopniczky, M. Veres, M. Koós, Z. Tóth
Thin Solid Films 519(9) 2011 2989-2993
- [S3]: „*Measurements of nanoparticle size distribution produced by laser ablation of tungsten and boron-carbide in N₂ ambient*”
M. Bereznai, P. Hesler, Z. Tóth, O. Wilhelmsson, M. Boman
Applied Surface Science 252 2006 4368-4372

8.2. További nemzetközi folyóiratokban megjelent publikációk

- [S4]: „*Surface modifications induced by ns and sub-ps excimer laser pulses on titanium implant material*”
M.Bereznai, I. Pelsöczy, Z. Tóth, K. Turzó, M. Radnai, Z. Bor, A. Fazekas
Biomaterials 24(23) 2003 4197-4203
- [S5]: „*Laser-induced etching of tungsten and fused silica in WF₆*”
Z. Tóth, M.Bereznai, K. Piglmayer
Applied Surface Science 208-209 2003 205-209
- [S6]: „*Processing of transparent materials using visible nanosecond laser pulses*”
B. Hopp, T. Smausz, M. Bereznai
Applied Physics A 87(1) 2007 77-79
- [S7]: „*Preparation of hydrogenated amorphous carbon films from polymers by nano- and femtosecond pulsed laser deposition*”
J. Budai, M. Bereznai, G. Szakács, E. Szilagyi, Zs. Tóth
Applied Surface Science 253(19) 2007 8235-8241
- [S8]: „*Three-dimensional focus manipulation by means of a birefringent plate*”
M. Erdélyi, M. Bereznai, G. Gajdáty, Z. Bor
Optics Communications 281(19) 2008 4807-4811

9. Köszönetnyilvánítás

Mindenek előtt szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Dr. Tóth Zsoltnak. Köszönöm, hogy hallgató koromban felkarolt és bevezetett a természettudományos kutatások világába. Köszönöm az azóta eltelt, hosszú évek alatt nyújtott rengeteg szakmai segítségét, biztatását, és türelmét. Az empátikus attitűd, az optimista szemléletmód, valamint a családközpontúság klasszikus értékeit közvetítő közegben életreszóló élményt jelentett a közös munkával töltött idő. A Szegedi Tudományegyetem Optikai és Kvantumelektronikai Tanszékén nagyszerű volt egy csapatban dolgozni Dr. Budai Judittal és Hanyecz Istvánnal, akiknek a PLD kísérletekben nyújtott segítségükért és fáradságos munkájukért vagyok hálás. Dr. Budai Juditnak emellett köszönöm az ellipszometriai mérésekben és kiértékelésekben nyújtott létfontosságú segítségét, valamint a dolgozatom megírásához adott hasznos tanácsokat. Köszönöm Dr. Kopniczky Juditnak a nanoporózus mintáimon végzett AFM méréseket. Köszönöm továbbá Dr. Hopp Bélának és Dr. Smausz Tominak, hogy lehetővé tették és segítettek a Szegedi Tudományegyetemen működő MTA Lézerfizikai Kutatócsoport ablációs laboratóriumában végzett PLD kísérleteinket, illetve Dr. Bor Zsolt és Dr. Rác Béla professzor uraknak, hogy a tanszéki infrastruktúra rendelkezésemre bocsátásával támogatták PhD tanulmányaimat és kutatásaimat. A nanoporózus szén rétegek Raman-spektroszkópiai méréseit Dr. Koós Margit és Dr. Veres Miklós végezték el Budapesten (SZFKI), akiknek ezért és a mérésiértékelésekkel kapcsolatos tanácsaiért ezúton is hálámat fejezem ki.

Dr. Nánai Lászlónak hálásan köszönöm széleskörű pártfogását, amivel megteremtette számomra a Leccében végzett PLD kutatásokba történő bekapcsolódás lehetőségét is. Ez idő alatt sokat tanultam Manuel Fernandez (PhD), és Anna Paola Caricato (PhD) kollégáimtól. A barátságos fogadtatásért, az intézeti infrastruktúra biztosításáért, valamint az olaszországi RBS és XRD mérések megszervezéséért prof. Armando Luches-nek tartozok köszönettel. A Leccében előállított mintáimon végzett mikrokeménység méréseket Dr. Juhász András és Dr. Nagy Piroska Mária végezték el az ELTE Anyagfizikai Tanszékén, akiknek ezúton is szeretnék köszönetet mondani.

Dr. Hesler Péternek külön köszönöm, hogy ismerhettem, emlékét mély tisztelettel őrzöm. Köszönöm neki mindazt a segítséget, amivel lehetővé tette számomra az Uppsalai Egyetem Ångström Laboratóriumában folyó nanorészecskekutatásokba történő bekapcsolódást. Hálás vagyok prof. Mats Boman-nak, aki befogadott a kutatócsoportjába. Uppsalában Ola Wilhelmsson-tól (PhD) nélkülözhetetlen segítséget kaptam XPS mérések elvégzése formájában.

Örömmel gondolok továbbá azokra a tanáiraikra és kutatókra akiket PhD hallgató koromban Szegeden megismerhettem, és akik intellektusukkal mindenkori követendő példával szolgáltak számomra. Dr. Dombi József tanár úr, Dr. Hevesi Imre, Dr. Szatmári Sándor és Dr. Szabó Gábor professzor urak, Dr. Papp György, Dr. Horváth Zoltán, Dr. Erdélyi Miklós, Dr. Farkas Zsuzsa, Dr. Vinkó József, Dr. Gingl Zoltán és Dr. Vass Csaba különösen nagy hatással voltak szakmai és személyes fejlődésekre.

Jelenlegi munkahelyem, a Guardian Orosháza Kft. korábbi és jelenlegi vezetőségének (Erdősi Zsolt, Finta Ferenc, Sági Lajos) köszönöm, hogy támogatták PhD tanulmányaimat és kutatásaimat. Egy további oldal is kevés volna felsorolni azt a rengeteg segítséget, amit a magnetron porlasztásos bevonósr vezetőjétől – közvetlen főnökömtől – Berencsi Istvántól kaptam. Köszönet mindezt, különösen a dolgozat átolvasásáért és annak korrektúrázásáért. Kedvelt kollégáim, Cseh Zsolt, Károlyi József, és Dr. Viktor György jelentős mértékben járultak hozzá a dolgozatom megírására fordítható idő előteremtéséhez, még ha ez többletmunkát is jelentett számukra. Köszönöm fiúk!

Végül köszönöm szűkebb és tágabb családom végtelen türelmét és bizalmát, valamint kislányomnak Rebekának azt a megszámlálhatatlan mosolyt és vidám percet, melyekből mindig erőt és motivációt meríthettem a dolgozatírás nehéz időszakai alatt.

10. Irodalomjegyzék

- [1] D.L. Smith, Thin-Film Deposition: Principles and Practice, McGraw-Hill Professional (1995)
- [2] D.M. Mattox, Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing, Second Edition, Noyes Publications (1998)
- [3] L.B. Freud, S. Suresh, Thin Film Materials: Stress, Defect Formation and Surface Evolution, Cambridge University Press, New-York (2003)
- [4] H. Schwartz, H.A. Tourtellotte, J. Vac. Sci. and Technol. 6(3) (1969) 373
- [5] H.M. Smith, A.F. Turner, Appl. Opt. 4 (1965) 147
- [6] G. Hass, J.B. Ramsey, Appl. Opt. 8(6) (1969) 1115
- [7] P.W. Baumeister, Optical Coating Technology, SPIE Press, Washington (2004)
- [8] Ed. R.R. Willey, Practical Design and Production of Optical Thin Films, Marcel Dekker (2002)
- [9] OptiLayer thin film software, A. V. Tikhonravov, M. K. Trubetskov, OptiLayer Ltd., <http://www.optilayer.com/>
- [10] Film Wizard, Scientific Computing International, 6355 Corte Del Abeto, Suite C-105, Carlsbad, CA 92011, <http://www.sci-soft.com/Software.htm>
- [11] TFCalc, Software Spectra Inc., 14025 N.W. Harvest Lane, Portland, OR 97229-3645, USA, <http://www.sspectra.com/>
- [12] R.F. Bunshah, Handbook of Hard Coatings: Deposition Technologies, Properties and Applications, New York, Noyes Publications (2001)
- [13] K. Holmberg, A. Matthews, Coatings Tribology, Volume 56, Second Edition: Properties, Mechanisms, Techniques and Applications in Surface Engineering (Tribology and Interface Engineering), Elsevier (2009)
- [14] M.S. Donley, N.T. McDevitt, T.W. Haas, P.T. Murray, J.T. Grant, Thin Solid Films, 168 (1989) 335
- [15] T.K. Gupta, Handbook of Thick- and Thin-Film Hybrid Microelectronics, New Jersey, John Wiley & Sons (2003)
- [16] Ed. S.B. Ogale, Thin Films and Heterostructures for Oxide Electronics, Springer (2010)
- [17] D. Shamiryan, T. Abell, F. Iacopi, K. Maex, Materials Today, 7(1) (2004) 34
- [18] J. Nelson, The Physics of Solar Cells, London, Imperial College Press (2003)
- [19] Ed. J. Poortmans, V. Arkhipov, Thin Film Solar Cells: Fabrication, Characterization and Applications, John Wiley & Sons (2006)
- [20] I. Repins, M. Contreras, M. Romero, Y. Yan, W. Metzger, J. Li, S. Johnston, B. Egaas, C. DeHart, J. Scharf, B.E. McCandless, R. Noufi, Characterization of 19.9%-efficient CIGS absorbers, Photovoltaic Specialists Conference, 2008. PVSC 2008. 33rd IEEE
- [21] M.A. Green, Z. Jianhua, A. Wang, S.R. Wenham, IEEE Transactions on Electron Devices 46 (1999) 1940
- [22] Ed. A. Zribi, J. Fortin, Functional Thin Films and Nanostructures for Sensors: Synthesis, Physics and Applications, Springer (2010)
- [23] L.F. Reyes, A. Hoel, S. Saukko, P. Heszler, V. Lantto, C.G. Granqvist, Sensors and Actuators B: Chemical, 117(1) (2006) 128
- [24] G. Korotcenkov, S.D. Han, B.K. Cho, V. Brinzari, Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences 34(1-2) (2009) 1

- [25] K.J. Lethy, D. Beena, R. Vinod Kumar, V.P. Mahadevan Pillai, V. Ganesan, V. Sathe, D.M. Phase, *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 91(4) (2008) 637-649
- [26] R. Dolbec, M.A. El Khakani, A.M. Serventi, R. G. Saint-Jacques, *Sensors and Actuators B: Chemical* 93(1-3) (2003) 566
- [27] B. León, J.A. Jansen, *Thin Calcium Phosphate Coatings for Medical Implants*, Springer (2010)
- [28] C.M. Cotell, D.B. Chrisey, K.S. Grabowski, J.A. Sprague, C.R. Gossett, *J. Appl. Biomater.* 3 (1992) 87
- [29] D.B. Chrisey, A. Pique, R.A. McGill, J.S. Horowitz, B.R. Ringeisen, *Chem. Rev.* 103 (2003) 553
- [30] B. Hopp, T. Smausz, G. Kecskeméti, A. Klini, Zs. Bor, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 7806
- [31] J.E. Ellingsen, S.P. Lyngstadaas, *Bio-Implant Interface: Improving Biomaterials and Tissue Reactions*, CRC Press (2003)
- [32] U. Pieves, T. Bühler, B von Rechenberg, K. Voelter, D. Snetivy, F. Schlottig, *European Cells and Materials* 14(3) (2007) 95
- [33] R. Z. Valiev, I. P. Semenova, V. V. Latysh, H. Rack, T. C. Lowe, J. Petruzalka, L. Dluhos, D. Hrusak, J. Sochova, *Adv. Eng. Mater.* 10 (2009) 15
- [34] M. Bereznai, I. Pelsöczy, Z. Tóth, K. Turzó, M. Radnai, Z. Bor, A. Fazekas, *Biomaterials*, 24(23) (2003) 4197
- [35] M. Prodan, I. Stanescu, V. Ciupina, D. Gheorghiu, C. Stanca, V. eugeniu, G. Prodan, *Biotechnological Letters* 15(3) (2010) 109
- [36] Ed. D. B. Chrisey, G. K. Huble, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, New York, John Wiley & Sons (1994)
- [37] Ed. B. Bhushan, *Springer Handbook of Nanotechnology*, Springer (2010)
- [38] P. Buffat, J. P. Borel, *Phys. Rev. A* 13 (1976) 2287
- [39] J.W.S. Rayleigh, *Philos. Mag.* 41 (1871) 107
- [40] G.L. Hornyak, H.F. Tibbals, J. Dutta, J.J. Moore, *Introduction to Nanoscience and Nanotechnology*, CRC Press (2008)
- [41] Ed. I. Agranovski, *Aerosols: Science and Technology*, Wiley-VCH (2010)
- [42] Ed. K.K. Schuegraf, *Handbook of thin-film deposition processes and techniques*, Westwood, New Jersey, Noyes publications (1988)
- [43] D. Bäuerle, *Laser Processing and Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo (2000)
- [44] F. Breech, L. Cross, *Applied Spectroscopy* 16 (1962) 59
- [45] F.J. McClung, R.W. Hellwarth, *J. App. Phys.* 33(3) (1962) 828
- [46] Eds. C.B. Hitz, J.J. Ewing, J. Hecht, *Introduction to Laser Technology*, Wiley-IEEE Press (2001)
- [47] S.V. Gaponov, E.B. Klyuenkov, B.A. Nesterov, N.N. Salashchenko, M.I. Kheifets, *Sov. Tech. Phys. Lett.* 5 (1979) 193
- [48] H. Oesterreicher, H.H. Bittner, B. Kothari, *J Solid State Chem.* 26(1) (1978) 97
- [49] J.F. Friichtenicht, *Rev. Sci. Instrum.* 45(1) (1974) 51
- [50] J. Desserre, J.F. Eloy, *Thin Solid Films* 29(1) (1975) 29
- [51] J.J. Dubowski, W.F. Williams, P.B. Sewell, P. Norman, *Appl. Phys. Lett.* 46(11) (1985) 1081

- [52] D. Dijkkamp, T. Venkatesan, X. Wu, S. Shaheen, N. Jisrawi, Y. Minlee, W. Mclean, M. Croft, Appl. Phys. Lett. 51(8) (1987) 619
- [53] S.S. Wagal, E.M. Juengerman, C.B. Collins, Appl. Phys. Lett. 53 (1988) 187
- [54] C.B. Collins, F. Davanloo, E.M. Juengerman, W.R. Osborn, D.R. Jander, Appl. Phys. Lett. 54 (1989) 216
- [55] D.K. Fork, D. Fenner, G. Connell, J. Phillips, T. Geballe, Appl. Phys. Lett. 57(11) (1990) 1137
- [56] D.K. Fork, K. Nashimoto, T.H. Geballe, Appl. Phys. Lett. 60(13) (1992) 1621
- [57] R. Ramesh, K. Luther, B. Wilkens, D. Hart, E. Wang, J. Tarascon, A. Inam, X. Wu, T. Venkatesan, Appl. Phys. Lett. 57(15) (1990) 1505
- [58] J. Narayan, P. Tiwari, X. Chen, J. Singh, R. Chowdhurt, T. Zheleva, Appl. Phys. Lett. 61 (1992) 1290
- [59] G.M. Norton, P.G. Kotula, C.B. Carter, J. Appl. Phys. 70(5) (1991) 2871
- [60] T.A. Friedmann, K.F. McCarty, E.J. Klaus, D. Boehme, W.M. Clift, H.A. Johnsen, M.J. Mills, D.K. Ottesen, Appl. Phys. Lett. 61 (1992) 2406
- [61] V. Craciun, D. Craciun, C. Ghica, L. Trupina, C. Flueraru, N. Nastase, Appl. Surf. Sci. 138-139 (1999) 593
- [62] Z.N. Dai, A. Miyashita, S. Yamamoto, K. Narumi, H. Naramoto, Thin Solid Films, 347(1-2) (1999) 117
- [63] J.J. Cuomo, D.L. Pappas, J. Bruley, J.P. Doyle, K.L. Saenger, J. Appl. Phys. 70(3) (1991) 1706
- [64] A. A. Voevodin, M. S. Donley, Surf. Coat. Technol. 82 (1996) 199
- [65] A.A. Voevodin, S.J.P. Laube, S.D. Walck, J.S. Solomon, M.S. Donley, J.S. Zabinski, J. Appl. Phys. 78(6) (1995) 4123
- [66] S. Nishio, H. Sato, T. Yamabe, Appl. Phys. A 69 (1999) 711
- [67] R.F. Curl, R.E. Smalley, Sci. Am. October (1991) 54
- [68] R. W. Nelson, R. M. Thomas, P. Williams: Rapid Commun. Mass. Spectrom. 4 (1990) 348
- [69] J.T. Cheung, I.M. Gergis, J. James, R.E. DeWames, Appl. Phys. Lett. 60(25) (1992) 3180
- [70] J.A. Greer, H.J. Van Hook, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 191 (1990) 171
- [71] S. Acquaviva, M. Fernández, G. Leggieri, A. Luches, M. Martino, A. Perrone, Appl. Phys. A 69[Suppl.] (1999) S471
- [72] M. Siegert, W. Zander, J. Lisoni, J. Schubert, Ch. Buchal, Appl. Phys. A, 69 (1999) S779
- [73] Ed. R. Eason, Pulsed Laser Deposition of Thin Films: Applications-Led Growth of Functional Materials, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2007
- [74] <http://www.sciencedirect.com/>
- [75] WinElli 2.2.0.8. szoftver adatbázis, Sopralab (2010)
- [76] T. Szörényi, Z. Kántor, Z. Tóth, P. Heszler: Appl. Surf. Sci. 275 (1999) 138
- [77] Martin von Allmen: Laser-beam interactions with materials, Springer-Verlag (1987)
- [78] Z. Tóth, B. Hopp, T. Smausz, Z. Kántor, F. Ignácz, T. Szörényi, Z. Bor, Appl. Surf. Sci. 138-139 (1999) 130
- [79] B. Hopp, T. Smausz, T. Wittmann, F. Ignácz: Applied Physics A 71(3) (2000) 315
- [80] K. Scott, J. M. Huntley, W. A. Phillips, J. Clarke, J. E. Field, Appl. Phys. Lett. 57(9) (1990) 992
- [81] P. E. Dyer, A. Issa, P. H. Key, Appl. Phys. Lett. 57(2) (1990) 186

- [82] D. B. Geohegan, Thin Solid Films 220 138 (1992)
- [83] D. P. Norton, D. H. Lowndes, X.-Y. Zheng, S. Zhu, R. J. Wamlack, Phys. Rev. B 44(17) (1991) 9760
- [84] T. Smausz, B. Hopp, Cs. Vass, Z. Tóth, Appl. Surf. Sci. 168 (2000) 146
- [85] L. Égerházi, Zs. Geretovszky, T. Szörényi, Appl. Phys. A 93 (2008) 789
- [86] E. Morita, K. Yamamuro, M. Tachiki, T. Kobayashi, Nuclear Inst. and Methods in Phys. Res. B 121 (1-4) (1997) 412
- [87] B. Hopp, N. Kresz, Cs. Vass, Z. Tóth, T. Smausz, F. Ignácz, Appl. Surf. Sci. 186 (2002) 298
- [88] Z. Kántor, T. Szörényi, Z. Tóth, A. Simon, L. Gombos, Appl. Surf. Sci. 138-139 (1999) 599
- [89] J. Jortner, Z. Phys. D 24 (1992) 247
- [90] Ed. A.S. Edelstein, R.C. Cammarata, Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications, Istitute of Physics Publishing, Bristol, Philadelphia (1998)
- [91] J.P. Borel, Surface Science 106(1-3) (1981) 1
- [92] P.R. Couchman, W.A. Jesser, Nature 269 (1977) 481
- [93] J. Woltersdorf, A.S Nepijko, E. Pippel, Surface Science 106(1-3) (1981) 64
- [94] Ed. W.A. Goddard, D.W. Brenner, S.E. Lyshevski, G.J. Iafrate, Handbook of Nanoscience, Engineering, and Technology, CRC Press (2007)
- [95] M. Ullmann, S.K. Friedlander, A. Schmidt-Ott, J. Nanopart. Res. 4(6) (2002) 499
- [96] T. Dietz, M. Duncan, M. Liverman, R. Smalley, J. Chem. Phys. 73 (1980) 4816
- [97] C.G. Granqvist, R.A. Buhrman, J. Appl. Phys. 47 (1976) 2200
- [98] Ed. J.W.P. Schmelzer, Nucleation Theory and Applications, Wiley-VCH Verlag (2005)
- [99] D. Wright, R. Caldwell, C. Moxley, M.S. El-Shall, J. Chem. Phys. 98 (1993) 3356
- [100] E. Limpert, W. Stahel, M. Abbt, BioScience 51(5) (2001) 341
- [101] P.R. Nelson, K.A.F Copeland, M. Coffin, Introductory Statistics for Engineering Experimentation, Academic Press (2003)
- [102] J. Söderlund, L.B. Kiss, G.A. Niklasson, C.G. Granqvist, Phys. Rev. Lett. 80 (1998) 2386
- [103] L.B. Kiss, J. Söderlund, G.A. Niklasson, C.G. Granqvist, Nanotechnology 10 (1999) 25
- [104] F.S. Lai, S.K. Friedlander, J. Pich, G.M. Hidy, J. Colloid Interface Sci. 39 (1972) 395
- [105] M.V. Smoluchowski, Z. Phys. Chem. 92 (1917) 129
- [106] Zs. Márton, L. Landström, P. Heszler, Appl. Phys. A. 79(3) (2004) 579
- [107] Zs. Márton, L. Landström, M. Boman, P. Heszler, Appl. Phys. A. 79(3) (2004) 537
- [108] P. Heszler, Appl. Surf. Sci. 186 (2002) 538
- [109] L. Landström, Z. Marton, N. Arnold, H. Högberg, M. Boman, P. Heszler, J. Appl. Phys. 94 (3) (2003) 2011-2017.
- [110] Zs. Márton, L. Landström, M. Boman, Mat. Sci. Eng. C-Bio. S. 23(1-2) (2003) 225
- [111] Y. Kawakami, T. Seto, E. Ozawa, Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process. 69 (1999) 249
- [112] G.X. Chen, M.H. Hong, Q. He, W.Z. Chen, H.I. Elim, W. Ji, T.C. Chong, Appl. Phys. A, 79(4-6) (2004) 1079
- [113] D.H. Lowndes, D.B. Geohegan, A.A. Puretzky, D.P. Norton, C.M. Rouleau, Science 273 (1996) 898

- [114] Á. Mechler, P. Heszlér, Zs. Márton, M. Kovacs, T. Szörényi, Z. Bor, Appl. Surf. Sci. 22 (2000) 154
- [115] R. Windholz, P.A. Molian, J. Mater. Sci. 32 (1997) 4295
- [116] N.A. Fuchs, Geofis. Pura Appl. 56 (1963) 185
- [117] D.J. Alofs, P. Balakumar, J. Aerosol Sci. 13 (1982) 513
- [118] NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, <http://srdata.nist.gov/xps/>
- [119] SIMNRA v6.06, Max-Planck-Institute für Plasmaphysik, <http://home.rzg.mpg.de/~mam/>
- [120] C. Kittel: Bevezetés a Szilárdtestfizikába, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1981
- [121] A.I. Kulak, A.V. Kondratyuk, T.I. Kulak, M.P. Samtsov, D. Meissner, Chem. Phys. Lett. 378 (2003) 95
- [122] J.R. Ferraro, K. Nakamoto, C.W. Brown, Introductory Raman Spectroscopy, Second Edition, Academic Press (2002)
- [123] J. Robertson, Mater. Sci. Eng. R. 37 (2002) 129
- [124] J. Wagner, M. Ramsteiner, Ch. Wild and P. Koidl, Phys. Rev. B 40 (1989) 1817
- [125] M. Koós, M. Veres, S. Tóth, M. Füle, Carbon, The Future Material for Advanced Technology Applications, Top. Appl. Phys. 100 447 Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, (2006)
- [126] C. Casiraghi, A. C. Ferrari, J. Robertson, Phys. Rev. B 72 (2005) 085401
- [127] Pozsgai Imre, A pásztázó elektronmikroszkópia és az elektronsugaras mikroanalízis alapjai, ELTE Eötvös Kiadó, Budapest (1995)
- [128] WVASE User's Manual, J.A. Woolam, Co., Inc.
- [129] Ed. H.G. Topmkins, E.A. Irene, Handbook of Ellipsometry, Springer, Heidelberg (2005)
- [130] G.E. Jellison Jr., F.A. Modine, App. Phys. Lett. 69 (1996) 371
- [131] Mihajlovics Lehel: Harmadéves laboratóriumi gyakorlatok, JATE Press, Szeged (1992)
- [132] A.K. Jain, V.N. Kulkarni, D.K. Sood, Appl. Phys. 25 (1981) 127
- [133] Ed. D.R. Lide, Handbook of Chemistry and Physics, 77th Ed. CRC Press (1996)
- [134] F. Lévy, P. Hones, P.E. Schmid, R. Sanjinés, M. Diserens, C. Wiemer, Surf. Coat. Technol. 120-121 (1999) 284
- [135] L. Boukhris, J.-M. Poitevin, Thin Solid Films, 310 (1997) 222
- [136] J. Lin, A. Tsukune, T. Suzuki, M. Yamada, J. Vac. Sci. Technol. A, 17(3) (1999) 936
- [137] Y.G. Shen, Y.W. Mai, D.R. McKenzie, Q.C. Zhang, W.D. McFall, W.E. McBride, J. App. Phys. 88(3) (2000) 1380
- [138] K.K. Lai, A.W. Mak, T.P.H.F. Wendling, P. Jian, B. Hathcock, Thin Solid Films, 332 (1998) 329
- [139] R. Sanjinés, P. Hones, F. Lévy:, Thin Solid Film, 332 (1998) 225
- [140] V.P. Anitha, S. Major, D. Chandrashekharam, M. Bhatnagar, Surf. Coat. Technol. 79 (1996) 50
- [141] G. Soto, W. de la Cruz, F.F. Castellón, J.A. Díaz, R. Machorro, M.H. Farías, Appl. Surf. Sci. 214 (2003) 58
- [142] I.N. Mihailescu, N. Chitica, L.C. Nistor, M. Popescu, V.S. Teodorescu, I. Ursu, A. Andrei, A. Barborica, A. Luches, M.L. De Giorgi, B. Dubreuil, J. Hermann, J. Appl. Phys. 74 (1993) 5781
- [143] Y. B. Zeldovich, Y. P. Razier, Ed. W.D. Hayes, Ed. R.F. Probstein, Physics of shock waves and high-temperature hydrodynamic phenomena, Academic Press, New York, London (1966)

- [144] O. Fruchart, S. Jaren, J. Rothman, Appl. Surf. Sci. 135 (1998) 218
- [145] T. Szörényi, F. Antoni, E. Fogarassy, I. Bertóti, Appl. Surf. Sci. 168 (2000) 248
- [146] Z. Zhonghua, W. Yan, Q. Zhen, Z. Wenhua, J. Qin, J. Frenzel, J. Phys. Chem. C 113(29) (2009) 12629
- [147] Y.G. Shen, Y.W. Mai, J. Mat. Sci. Lett. 19 (2000) 1941
- [148] Y.G. Shen, Y.W. Mai, Mat. Sci. Eng. B76 (2000) 107
- [149] PSIA XEI v1.5. <http://210.34.15.15/PSIAINC/psiainc/XEI.asp.htm>
- [150] WVASE32 v3.682, J.A. Woollam Co., Lincoln, NE, USA. 1991-2008. Material file of silicon referred to Jellison 3-1-91.
- [151] D. Franta, D. Necas, L. Zajickova, V. Bursikova, C. Cobet, Diamond & Related Materials 19 (2010) 114
- [152] D. Franta, I. Ohlidal, Optics Comm. 248 (2005) 459
- [153] J. Budai, Z. Tóth, physica status solidi (c) 5 (2008) 1223
- [154] A.C. Ferrari, J. Robertson, Phys. Rev. B 64 (2001) 75414
- [155] J.C. Lee, R.W. Collins, V.S. Veerasamy, J. Robertson, Diam. Rel. Mat. 7 (1998) 999
- [156] Ed. E.D. Palik, Handbook of Optical Constants of Solids, Academic Press, Orlando FL, (1985)
- [157] N. Savvides, J. Appl. Phys. 59 (1986) 4133
- [158] A.M. Wu, J. Sun, X.K. Shen, N. Xu, Z.F. Ying, Z.B. Dong, J.D. Wu, Diamond & Related Mat. 15 (2006) 1235
- [159] Z.S. Gong, J. Sun, N. Xu, Z.F. Ying, Y.F. Lu, D. Yu, J.D. Wu, Diamond & Related Materials 16 (2007) 124
- [160] A.A. Puretzky, D.B. Geohegan, G.E. Jellison Jr., M.M. McGibbon, Appl. Surf. Sci. 96-98 (1996) 859
- [161] J. Budai, Ph.D. Thesis, University of Szeged, Hungary (2008)
- [162] J. Budai, Z. Tóth, A. Juhász, G. Szakács, E. Szilágyi, M. Veres, M. Koós, J. App. Phys. 100 (2006) 043501
- [163] T.A. Schoolcraft, G.S. Constable, L.V. Zhigilei, B.J. Garrison, Anal. Chem. 72 (2000) 5143

Függelék

F1. Egydimenziós hővezetési egyenlet numerikus megoldása hőmérséklet-függő anyagállandók és időfüggő forrástag esetén

Ha a lézerrel kezelt felület, illetve a kialakított struktúrák laterális méretei nagyságrendekkel nagyobbak a hődiffúziós hosszánál, akkor a (36)-os hővezetési egyenlet (lásd 4.10. fejezet) egydimenzióssá redukálható (f1). Az így számított hőmérsékleteloszlás a megvilágított terület középpontjában tér el legkevésbé a valódi hőmérsékleteloszlástól. A megvilágított folt szélein az oldalirányú hődiffúzió miatt valójában kisebb hőmérsékletek alakulnak ki, kevesebb anyagmennyiség olvad meg, párolog el. Az egydimenziós hővezetési egyenletet

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{\rho(T) \cdot c(T)} \cdot \frac{\partial}{\partial z} \left[\kappa(T) \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \right] + \frac{Q}{\rho(T) \cdot c(T)} \quad (\text{f1})$$

alakban írhatjuk fel, mivel

$$\frac{\kappa(T)}{D(T)} = \rho(T) \cdot c(T), \quad (\text{f2})$$

ahol $\rho(T)$ a sűrűség és $c(T)$ a fajhő.

A hősugárzási veszteséget a Stefan-Boltzman törvény alapján becsültem meg. A legmagasabb alkalmazott energiasűrűségek esetében a kialakuló maximális hőmérséklet a plazmában kb. 9000 K. Ekkor az egy négyzetcentiméteren egységnyi idő alatt kisugárzott energiát a Stefan-Boltzman törvény szolgáltatja:

$$P_{\text{sug.}} = \sigma \cdot T^4, \quad (\text{f3})$$

ahol $\sigma = 5.673 \times 10^{-12} \text{ J/(s} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{K}^4)$ a Stefan-Boltzman állandó. Behelyettesítve (f3)-ba az előforduló legmagasabb hőmérsékletet, felső becslést kapunk a kisugárzott teljesítménysűrűségre:

$$P_{\text{sug}} = 5.673 \times 10^{-12} \frac{\text{J}}{\text{s} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{K}^4} \cdot (9 \times 10^3 \text{ K})^4 = 3.72 \times 10^4 \frac{\text{J}}{\text{s} \cdot \text{cm}^2}. \quad (\text{f4})$$

Ugyanekkor a lézernyalábból egy impulzus ideje alatt a minta egy négyzetcentiméterére eső teljesítmény:

$$P_{\text{lézer}} = \frac{6.5 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}}{3 \times 10^{-8} \text{ s}} = 2.17 \times 10^8 \frac{\text{J}}{\text{s} \cdot \text{cm}^2} \quad (\text{f5})$$

Az előbbi számítások alapján látható, hogy a bevitt energiamennyiséghez képest a sugárzási veszteség legalább négy nagyságrenddel kisebb, így azt elhanyagolhatónak tekintem. Mindezekon felül a modellben nem vettem figyelembe a felületi oxidáció hatására fellépő reflexióváltozást, illetve a céltárgy és levegő közti hőátadást sem, mivel a levegő hővezetési tényezője (0.0257 W/mK) három-négy nagyságrenddel kisebb a céltárgyénál (lásd függelék F2/T1).

A véges differenciák módszerével az (f1) differenciálegyenlet számítógéppel viszonylag egyszerűen megoldható, és az anyagi paraméterek hőmérsékletfüggésének figyelembevétele is lehetséges. A konkrét megoldást A.K. Jain és munkatársai ötlete alapján végeztem el [132]. Az (f1) egyenletben szereplő forrástag:

$$Q = \alpha \cdot I(z, t), \quad (f6)$$

ahol α az abszorpciós együttható, $I(z, t)$ pedig a z mélységben lévő fényintenzitás a t időpillanatban. Az intenzitás térbeli eloszlása az anyag belsejében a Lambert-Beer törvénnyel adható meg:

$$I(z, t) = I_0(t) \cdot (1 - R) \cdot e^{-\alpha z}, \quad (f7)$$

Itt R az adott hullámhosszon fellépő reflexió, $I_0(t)$ pedig a lézernyaláb időbeli intenzitása, amit Gauss-görbe alakúnak tekinthetünk:

$$I_0(t) = I_0^{\max} \cdot e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^2}. \quad (f8)$$

Itt I_0^{\max} az intenzitás maximális értéke, τ pedig az az idő, amely alatt az intenzitás a maximális értékről az e -ed részére csökken. Ez az idő kifejezhető az impulzus félértékszélességével ($FWHM$):

$$\tau = \frac{FWHM}{2 \cdot \sqrt{\ln 2}}. \quad (f9)$$

A mintára eső energiasűrűséget az $I_0(t)$ teljesítménysűrűség idő szerinti integrálja adja meg:

$$\Phi = \int_{-\infty}^{\infty} I_0(t) dt = 2 \cdot \int_0^{\infty} I_0^{\max} \cdot e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^2} dt = I_0^{\max} \cdot \tau \cdot \sqrt{\pi}. \quad (f10)$$

A céltárgyat elemi rétegekre osztjuk, és a megvilágítás irányából sorszámozzuk (i). Adott t időpillanatban minden egyes elemi rétegben egy definit $T_i(t)$ hőmérsékletet, és ennek megfelelő anyagi paramétereket tételezünk fel. Az (f7)-es formula alapján az i -edik, Δz_i vastagságú, q felületű elemi rétegben kis Δt idő alatt elnyelődött ΔQ_i^{abs} hőmennyiség megadható:

$$\Delta Q_i^{abs} = (I_i - I_{i+1}) \cdot \Delta t \cdot q. \quad (f11)$$

Amennyiben Δt -t megfelelően kicsire választjuk, az elemi rétegekben és környezetükben az állapot kvázistacionáriusnak tekinthető. Az i -edik réteg és a vele szomszédos rétegek közötti hőcsere leírása céljából effektív hővezetési állandókat definiálunk:

$$\kappa_i^{\pm} = \frac{\kappa_i \cdot \kappa_{i\pm 1} \cdot (\Delta z_i + \Delta z_{i\pm 1})}{\kappa_i \cdot \Delta z_{i\pm 1} + \kappa_{i\pm 1} \cdot \Delta z_i}. \quad (f12)$$

Az i -edik elemi rétegbe Δt idő alatt a környező rétegekből q felületen keresztül

$$\Delta Q_i^{diff} = \left[\kappa_i^- \cdot \frac{(T_{i-1}(t) - T_i(t))}{\Delta z_i^-} - \kappa_i^+ \cdot \frac{(T_{i+1}(t) - T_i(t))}{\Delta z_i^+} \right] \cdot \Delta t \cdot q \quad (f13)$$

nagyságú hő diffundál, ahol

$$\Delta z_i^{\pm} = \frac{\Delta z_i + \Delta z_{i\pm 1}}{2}. \quad (f14)$$

Mivel feltevésem szerint a céltárgy levegővel érintkező felületén a hőátadás elhanyagolható, a $\kappa_{i=0}$ értéke nullának választandó. Abban az esetben, ha nincs fázisátalakulás, a $t+\Delta t$ időpontban az i -edik réteg hőmérséklete:

$$T_i(t+\Delta t) = T_i(t) + \frac{\Delta Q_i^{abs} + \Delta Q_i^{diff}}{c_i \cdot \rho_i \cdot \Delta z_i \cdot q}. \quad (f15)$$

Fázisátalakulás esetén, vagyis ha a következő (f16-18) egyenlőtlenségek közül valamelyik is teljesül, akkor a hőmérsékletszámítás korrekcióra szorul.

$$T_i(t) \leq T^m < T_i(t+\Delta t) \quad (\text{olvadás}) \quad (f16)$$

$$T_i(t+\Delta t) < T^m \leq T_i(t) \quad (\text{fagyás}) \quad (f17)$$

$$T^m < T_i(t) < T^v < T_i(t+\Delta t) \quad (\text{párolgás}) \quad (f18)$$

Itt T^m jelöli a céltárgy olvadás-, T^v pedig a forráspontját. Olvadás vagy fagyás esetén a ΔQ^* hő, amely az olvadáspont elérése után fűti, illetve hűti az adott elemi réteget:

$$\Delta Q^* = \Delta Q_i^{abs} + \Delta Q_i^{diff} - c_i \cdot \rho_i \cdot \Delta z_i \cdot (T^m - T_i(t)). \quad (f19)$$

Amennyiben $\Delta Q^* > 0$ olvadás, ellenkező esetben fagyás következik be. Az elemi rétegek olvadási frakcióját (hányadát) a

$$f_i(t+\Delta t) = f_i(t) + \frac{\Delta Q^*}{\rho_i \cdot \Delta z_i \cdot q \cdot L^m} \quad (f20)$$

kifejezés szolgáltatja, ahol L^m az olvadáshő. Mindezek után a hőmérsékletkorrekció a következőképpen számítható:

$$1. \text{ részleges olvadás esetén } (0 \leq f_i \leq 1): T_i(t+\Delta t) = T^m, \quad (f21)$$

$$2. \text{ teljes olvadás esetén } (f_i > 1): T_i(t+\Delta t) = T^m + \frac{(f_i - 1) \cdot \rho_i \cdot L^m}{c^m \cdot \rho^m}, \quad (f22)$$

$$3. \text{ teljes fagyás esetén } (f_i < 0): T_i(t+\Delta t) = T^m + \frac{f_i \cdot \rho_i \cdot L^m}{c^m \cdot \rho^m}, \quad (f23)$$

ahol, c^m , és ρ^m a céltárgy fajhője és sűrűsége az olvadásponton. Teljes olvadás esetén a hőmérsékletkorrekció után az olvadási frakciót 1-re ($f=1$), teljes fagyáskor pedig 0-ra ($f=0$) kell állítani. Ha az (f18) feltétel teljesül, és így az anyag párolgásával kell számolnunk, akkor definiáljuk a következőképpen ΔQ^{**} -ot:

$$\Delta Q^{**} = \Delta Q_i^{abs} + \Delta Q_i^{diff} - c_i \cdot \rho_i \cdot \Delta z_i \cdot (T^v - T_i(t)) \quad (f24)$$

Hasonlóképpen az f olvadási frakcióhoz vezessük be a ϕ párolgási hányadot:

$$\phi_i = \frac{\Delta Q^{**}}{L^v \cdot \rho_i \cdot q \cdot \Delta z_i}. \quad (f25)$$

A hőmérsékletkorrekciók az előzőekhez teljesen hasonló módon számíthatók:

$$1. \text{ részleges párolgás esetén } (\phi_i < 1): T_i(t+\Delta t) = T^v, \quad (f26)$$

$$\text{és az elemi réteg vastagsága korrekcióra szorul: } \Delta z_i \rightarrow \Delta z_i \cdot (1 - \phi_i). \quad (f27)$$

$$2. \text{ teljes elpárolgás esetén } (\varphi_i \geq 1): \quad T_i(t + \Delta t) = T^v + (\varphi_i - 1) \cdot \frac{L^v \cdot \rho_i}{c^v \cdot \rho^v}, \quad (\text{f28})$$

$$\text{és az elemi réteg elpárolgott:} \quad \Delta z_i = 0. \quad (\text{f29})$$

A különböző numerikus számítások esetén – így a jelen esetben alkalmazott véges differenciák módszere esetében is – lényegessé válik a konvergencia és stabilitás kérdése. A tér és időlépéseket megfelelően választva az eljárás mindig konvergens, és stabilis eredményt szolgáltat. A konvergencia feltételére az alábbi egyszerű fizikai megfontolással becslés adható:

Egy κ hővezetési együtthatóval rendelkező, ρ sűrűségű, c fajhőjű, q keresztmetszetű rúdban legyen adott egy $\Delta T / \Delta z$ hőmérsékleti gradiens. Ekkor a rúd q keresztmetszetén Δt idő alatt átáramló hőmennyiség:

$$\Delta Q = \kappa \cdot \frac{\Delta T}{\Delta z} \cdot q \cdot \Delta t. \quad (\text{f30})$$

Ugyanekkor ez a hőmennyiség a q keresztmetszetű, Δz vastagságú elemi rész belső energiáját növeli, mely ΔT^* hőmérsékletváltozást eredményez.

$$\Delta Q = c \cdot m \cdot \Delta T^* \quad (\text{f31})$$

Ha most m -et kifejezzük az elemi térfogattal, és az anyag sűrűségével, majd (f30)-at egyenlővé tesszük (f31)-el, a következőképp rendezhetjük a kapott egyenletet:

$$\Delta T^* = \frac{\kappa \cdot \Delta t}{c \cdot \rho \cdot (\Delta z)^2} \cdot \Delta T \quad (\text{f32})$$

Mindezek mellett a termodinamika II. főtétele alapján egydimenziós hővezetés esetében a következő feltételnek teljesülnie kell:

$$\Delta T^* \leq \frac{1}{2} \cdot \Delta T \quad (\text{f33})$$

Összevetve (f32)-t (f33)-al egy olyan egyenlőtlenséget kapunk, mely alapján a következő összefüggésnek kell eleget tennünk az elemi rétegvastagság, és az időosztás megválasztásánál:

$$\Delta t \leq \frac{1}{2 \cdot D} \cdot (\Delta z)^2 \quad (\text{f34})$$

Ez röviden azt jelenti, hogy nagy térbeli felbontás esetén az időbeli felbontást is kénytelenek vagyunk növelni. A nagy térbeli felbontásért cserébe rengeteg számítási idővel kell fizetnünk, így nagyon fontos a fenti paraméterek célszerű, és az alkalmazott számítógép teljesítményével arányos megválasztása.

F2. Néhány fontosabb magas olvadáspontú fém anyagi paramétereit

	Mo	W	V	Ti	Ta	
Sűrűség*	10200	19350	5960	4500	16600	[kg/m ³]
Sűrűség (olvadásponton)	9100	17600	5300	4100	15000	[kg/m ³]
Olvadáspont	2893	3683	2163	1941	3269	[K]
Forráspont	4885	5933	3653	3560	5698	[K]
Olvadáshő	271960	192464	334720	401664	171544	[J/kg]
Párolgáshő	6153	4009	8975	8942.8	4165	[kJ/kg]
Fajhő*	246.9	133.9	460.25	523	138.1	[J/kgK]
Hővezetési együttható*	133.9	196.65	30.8	21.9	71.1	[W/mK]
Hődiffúziivitás*	5.32E-05	7.59E-05	1.12E-05	9.31E-06	3.10E-05	[m ² /s]
Lineáris hőtágulási együttható*	4.8E-06	4.5E-06	8.4E-06	8.6E-06	6.3E-06	[1/K]

T1. táblázat: Magas olvadáspontú átmeneti fémek (molibdén, volfrám, vanádium, titán és tantál) termikus anyagi állandója. (*: szobahőmérsékleten)

	Mo	W	V	Ti	Ta	
ArF, $\lambda = 193$ nm						
Törésmutató (n)	0.789	1.31	1.12	1.08	1.37	[-]
Extinkciós koefficiens (k)	2.36	3.04	1.62	1.14	2.33	[-]
Abszorpciós koefficiens (α)	1.537E+08	1.979E+08	1.055E+08	7.422E+07	1.517E+08	[1/m]
Behatolási mélység	6.508	5.052	9.481	13.473	6.592	[nm]
Reflexió	0.64	0.641	0.371	0.232	0.504	[-]
KrF, $\lambda = 248$ nm						
Törésmutató (n)	1.46	3.4	1.23	1.24	2.58	[-]
Extinkciós koefficiens (k)	3.62	2.85	2.19	1.21	2.2	[-]
Abszorpciós koefficiens (α)	2.357E+08	1.856E+08	1.426E+08	7.878E+07	1.432E+08	[1/m]
Behatolási mélység	4.243	5.389	7.013	12.693	6.981	[nm]
Reflexió	0.695	0.505	0.496	0.235	0.416	[-]
Nd:YAG, $\lambda = 1.06$ mm						
Törésmutató (n)	2.44	3.02	3.1	3.39	0.96	[-]
Extinkciós koefficiens (k)	4.22	3.83	3.6	3.33	5.25	[-]
Abszorpciós koefficiens (α)	5.003E+06	4.540E+06	4.268E+06	3.948E+06	6.224E+06	[1/m]
Behatolási mélység	199.892	220.247	234.318	253.317	160.675	[nm]
Reflexió	0.671	0.608	0.583	0.553	0.878	[-]
CO ₂ , $\lambda = 10.6$ mm						
Törésmutató (n)	14.098	10.61	9.875	4.34	14.62	[-]
Extinkciós koefficiens (k)	59.589	47.02	39.77	20.76	55.22	[-]
Abszorpciós koefficiens (α)	7.064E+07	5.574E+07	4.715E+07	2.461E+07	6.546E+07	[1/m]
Behatolási mélység	14.156	17.940	21.211	40.633	15.276	[nm]
Reflexió	0.985	0.982	0.977	0.962	0.982	[-]

T2. táblázat: Magas olvadáspontú átmeneti fémek (molibdén, volfrám, vanádium, titán és tantál) főbb optikai állandói különböző lézertípusokra jellemző hullámhosszakon.