

**NANOSZERKEZETŰ RÉTEGEK ÉS INDIVIDUÁLIS
NANORÉSZECSKÉK ELŐÁLLÍTÁSA ULTRARÖVID LÉZER
IMPULZUSOKKAL VÉGZETT ABLÁCIÓVAL**

Ph.D. értekezés

CSÁKÓ TAMÁS

Fizika Doktori Iskola
Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék
Szegedi Tudományegyetem Természettudományi és Informatikai Kar

Témavezető:

DR. SZÖRÉNYI TAMÁS egyetemi tanár
Dunaújvárosi Főiskola, Természettudományi és Környezetvédelmi Tanszék

Szeged

2011

TARTALOMJEGYZÉK

I. BEVEZETÉS.....	5
II. BÓR-KARBID RÉTEGEK ELŐÁLLÍTÁSA IMPULZUS LÉZERES VÉKONYRÉTEG-ÉPÍTÉSSEL	7
1. A munka előzményei: irodalmi áttekintés.....	7
2. Célkitűzés.....	12
3. Kísérleti módszerek.....	13
3.1 Vékonyréteg-építés.....	13
3.2 A vékonyrétegek jellemzése.....	14
3.2.1 Atomi erő mikroszkópia.....	14
3.2.2 Profilometria.....	16
3.2.3 Rutherford visszaszórási spektroszkópia	17
3.2.4 Spektroszkópiai ellipszometria	18
4. Új tudományos eredmények.....	20
4.1 Ultrarövid impulzusokkal épített bór-karbid filmek felületi morfológiája	20
4.1.1 Az eredmények tézispontszerű megfogalmazása.....	21
4.2 A rétegépülés jellemzői: a növekedési sebesség és az épült térfogat függése a lézer paraméterektől.....	22
4.2.1 A rétegépülési sebességek függése az abláló lézerfolt méretétől.....	22
4.2.2 A vastagságeloszlás függése az abláló lézerfolt méretétől.....	25
4.2.3 Az eredmények tézispontszerű megfogalmazása.....	27
4.2.4 A rétegépülési sebesség energiasűrűség-függése.....	28
4.2.5 Az eredmények tézispontszerű megfogalmazása.....	34
4.2.6 Az időbeli kontraszt hatása, szerepe	35
4.2.7 Az eredmények tézispontszerű megfogalmazása.....	42
4.3 A bór-karbid filmek kémiai összetétele	43
4.3.1 Az eredmények tézispontszerű megfogalmazása.....	46
4.4 A bór-karbid filmek optikai tulajdonságai	47
4.4.1 Az eredmények tézispontszerű megfogalmazása.....	49
4.5 Konklúzió.....	50

III. NANOSZERKEZETŰ RÉTEGEK ÉS INDIVIDUÁLIS NANORÉSZECSKÉK ELŐÁLLÍTÁSA IMPULZUS LÉZERES VÉKONYRÉTEG-ÉPÍTÉSEL.....	52
1. Előzmények: irodalmi áttekintés	52
2. Célkitűzés	57
3. Kísérleti módszerek	58
3.1 A kísérleti elrendezés	58
3.2 A vékonyrétegek és a nanorészecskék minősítése	58
3.2.1 Transzmissziós elektronmikroszkópia	59
3.2.2 Fourier-Transzformációs Infravörös Spektroszkópia.....	59
3.2.3 Pásztázó elektronmikroszkópia	60
4. Új tudományos eredmények.....	62
4.1 Nanoszerkezetű rétegek előállítása folyadék ultrarövid lézer impulzusokkal végzett ablációjával.....	62
4.1.1 Optikai mikroszkópia	62
4.1.2 FESEM	63
4.1.3 Digitális impulzus erő módú atomi erő mikroszkópia	64
4.1.4 Infravörös spektroszkópia	65
4.1.5 Az eredmények tézispontszerű megfogalmazása	67
4.2 Individuális nanorészecskék előállítása folyadék ultrarövid lézer impulzusokkal végzett ablációjával	68
4.2.1 A nanorészecskék alakja és méreteloszlása	68
4.2.2 A nanorészecskék kristályszerkezete	71
4.2.3 Az eredmények tézispontszerű megfogalmazása	72
4.3 Kitekintés	74
IV. ÖSSZEFOGLALÁS.....	75
V. SUMMARY.....	81
VI. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS.....	87
VII. IRODALOMJEGYZÉK.....	88

I. BEVEZETÉS

A dolgozat mondanivalója három kulcsszó köré épül. Ezek: a vékonyréteg/film, a nano- és a lézer.

A vékonyrétegek, amelyeket – némileg önkényesen – úgy definiálok, mint olyan 2D szerkezeteket, amelyek harmadik, a 2D-re merőleges mérete, tehát vastagsága az atomi méretektől mikrométerekig terjed. Ezek a funkcionális anyagok mintapéldányai. Mindenütt találkozunk velük [1]. Szerepük, alkalmazásuk a mindennapi életben is annyira megszokott, hogy észre sem vesszük jelenlétüket. A teljesség igénye nélkül: A fémbevonatú tükrök több ezer éves múltra tekintenek vissza. A számos mechanikai alkalmazás közül említünk csak a kopásállóság javítása, vagy a súrlódás csökkentése érdekében használt bevonatokat. A műanyag szemüveglencsék is karcállóságuk növelése érdekében kapnak bevonatokat. Az optikában számtalan helyen találkozunk hideg-, meleg tükrökkel, antireflexiós- vagy éppen reflexiót növelő rétegekkel. Mindennapjaink megszokott alkalmazásai a hővédő, fényre sötétedő, újabban vízlepergető, öntisztuló üvegek. Valószínűleg sokunkban nem tudatosul, hogy számítógépeink, a kijelzők (LCD, TV-k) működése elképzelhetetlen vékonyrétegek nélkül. Legjelentősebb megújuló energiaforrásunk, a napenergia hasznosítására szolgáló napelemek is vékonyréteg-szerkezetek. És a sor végtelenül folytatható lenne.

Bár nanorészecskéket már évezredekkel ezelőtt is alkalmaztak művészi hatás előidézésére, és a kolloid oldatok is több mint száz éve képezik tudományos vizsgálatok tárgyát [2], a nanoszerkezetű anyagok előállítás, vizsgálata és használata az utóbbi néhány évtizedben vált az anyagtudomány és –technológia egyik kiemelt érdeklődést kiváltó területévé. A nanotudomány és –technológia alapjainak összefoglalására immár hazánkban is megfogalmazódott igényt a Csanády Andrásné, Kálmán Erika és Konczos Géza szerkesztésében „Bevezetés a nanoszerkezetű anyagok világába” címmel 2009-ben megjelent könyv elégítette ki [3]. Ennek és általában a nanotechnológiával foglalkozó összefoglalóknak közös vezérgondolata annak felismertetése és bizonyítása, hogy a nanoméretű építőkövekből, szemcsékből felépülő anyagok tulajdonságai eltérnek az egyébként azonos összetételű, nagyobb szemcsékből álló anyagokétól. A vékonyrétegek tömbi anyagokkal szembeni különbözősége a példa arra, hogy ez az elv már az egyik dimenzió, a vastagságbeli méretcsökkenés esetén is érvényes. Ha ehhez még az egyes – nanoméretű – építőkövek tulajdonságainak tervezhetősége, alakíthatósága és variálhatósága is társul, az anyagszabászat szinte végtelen lehetősége tárul fel. Érthető, hogy a nanoszerkezetű vékonyrétegek vizsgálata

mind az alapkutatás mind a gyakorlati alkalmazás szempontjából izgalmas kérdések megválaszolására ad lehetőséget.

Dolgozatom arra mutat egy példát, hogyan vezet egy a (potenciális) alkalmazások szempontjából érdekes anyag adott feladatoknak megfelelő minőségű vékonyrétegek formájában történő előállítására irányuló törekvés a nanoszerkezetű vékonyrétegek és nanorészecskék lézeres technikákkal történő előállítására irányuló kutatómunkához.

Nanoszerkezetek előállítására kémiai és fizikai módszerek széles tárháza áll rendelkezésre [2]. Mivel kutatómunkámat az SZTE Optikai és Kvantumelektronikai Tanszékén végeztem, nem kell magyaráznom, miért egy a lézerek felhasználásán alapuló közelítést alkalmaztam vékonyrétegeim és nanorészecskéim készítésére.

Az impulzus lézeres vékonyréteg-építés, a „Pulsed Laser Deposition” betűszavaként a tématerületen elfogadott rövidítéssel PLD, az egyik legrugalmasabb vékonyréteg-építési technika. Mint a bevezetett, ipari méretekben is használt technikákkal egyáltalán, vagy a megkívánt minőségben nem előállítható, új, anyagok, anyag-prototípusok előállítását lehetővé tevő eljárás, a PLD tipikusan laboratóriumi módszer, az anyagtudomány kutatás-fejlesztési fázisának eszköze. A „genius loci” mellett ez a magyarázata használatának.

A dolgozatomban bemutatott munka vezérfonala annak nyomonkövetése, hogyan változtathatók, optimalizálhatók a rétegek tulajdonságai ultrarövid impulzusú lézerek használatával, illetve milyen szerepe van a tulajdonságok meghatározásában a rétegépítés során használt lézerek impulzusidejének. Megmutatom, hogy ultrarövid lézerekkel történő ablációval individuális nanorészecskék állíthatók elő, illetve nanoszerkezetű vékonyrétegek építhetők.

Munkám során két különböző, egymásra épülő, történelmileg egymás után következő problémát vizsgáltam. Ennek megfelelően az értekezés első részében bór-karbid vékonyrétegek ultrarövid impulzusokat alkalmazó PLD-vel történő előállításáról és az épített rétegek vizsgálatára vonatkozó eredményeimről számolok be. A második részben megmutatom, hogy folyadékok femtoszekundumos impulzusokkal végzett ablációjával egy lépésben lehet előállítani nanorészecskéket és ezekből felépülő nanoszerkezetű rétegeket.

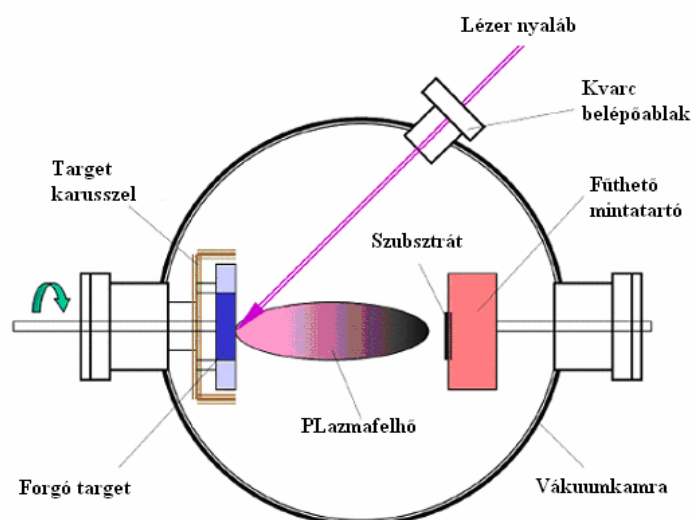
A dolgozatban a két problémát külön tárgyalom, ugyanakkor az egyes részek felépítése már hagyományos: az előzmények kritikai elemzését és az ebből adódó célkitűzést követően a munka során alkalmazott módszerek rövid ismertetése után részletezem eredményeimet.

II. BÓR-KARBID RÉTEGEK ELŐÁLLÍTÁSA IMPULZUS LÉZERES VÉKONYRÉTEG-ÉPÍTÉSSEL

1. A munka előzményei: irodalmi áttekintés

A bór-karbid, B_4C , szobahőmérsékleten, a gyémánt és a bór-nitrid (c-BN) után, a harmadik legkeményebb anyag. $1100^\circ C$ felett viszont a bór-karbid a listavezető: keménysége meghaladja mind a gyémántét, mind a köbös bór-nitridét [4]. Az extrém keménység mellett kis sűrűség, magas olvadáspont és jó kémiai ellenálló képesség is jellemzi ezt a sokoldalú félvezetőt, amely súrlódáscsökkentő és kopásálló réteggént ugyanolyan jól bevál, mint az EUV tartományban (12,5-15 nm) működő, több rétegű szűrők hőmérsékleti stabilitását növelő határréteg [5-9]. A bór-karbid – különösen magas hőmérsékleteken – kitűnő termoelektromos tulajdonságokat mutat: B_4C - B_9C vékonyréteg struktúrák képezik a termoelektromos hűtő/áramtermelő eszközök egyik legígéretesebb új verzióját [10,11]. A nukleáris alkalmazások a B_4C nagy neutronbefogási hatáskeresztmetszetén alapulnak [5]. A különleges tulajdonságok azonban önmagukban még nem elegendők. Számos konkrét alkalmazásnak előfeltétele az anyag vékonyréteg formában történő előállítása. Bór-karbid vékonyrétegek készítése azonban, éppen az említett tulajdonságok miatt, nem könnyű feladat.

A vékonyrétegek előállítására egy koncepciósan és kísérleti szempontból egyszerű, ugyanakkor igen hatásos módszer az impulzus lézerrel keltett plazmából történő rétegépítés, PLD. A technikát az 1. ábra mutatja be.



1. ábra: A PLD elvi vázlata

A lézer impulzusok az építendő réteg összetevőit tartalmazó céltárgy (target) vékony felszíni rétegét plazma állapotba hozzák. Az alkotóelemek (atomok, ionok, klaszterek, nanorészecskék, ...) egy gyorsan táguló plazmafelhő formájában hagyják el a céltárgyat. A bevonni kívánt hordozót (szubsztrátot) a plazmafelhő útjába helyezve, azon impulzusonként akár néhány tized nanométerrel növekvő vastagságú réteget állíthatunk elő. Mivel a rétegepítésre használt (leggyakrabban excimer) lézerek ismétlési frekvenciája néhány száz Hz is lehet, néhány perc elegendő akár mikrométer vastagságú filmek építésére. Az alkalmazott lézer hullámhosszának, a lézer impulzusok hosszának, energiájának, számának, a fókuszolt méretének, a céltárgy és a hordozó távolságának, valamint az atmoszférának a változtatásával az épülő réteg tulajdonságai széles tartományban, jól reprodukálhatóan hangolhatók, egy könnyen kézben tartható, flexibilis technikát eredményezve [12,13].

A PLD legnagyobb előnye a többi vékonyréteg előállítási technikával szemben az, hogy a nagy energiájú, ugyanakkor rövid impulzusok gyakorlatilag bármely anyagból képesek olyan plazmát képezni, amely az összes alkotót tartalmazza. Ez a tipikusan laboratóriumi, prototípus-készítési technika olyan új/különleges anyagok vékonyréteg formában történő előállításának az eszköze, amelyeket más technikákkal nem, vagy csak nagyon bonyolultan, nehezen reprodukálhatóan tudunk készíteni. A magas kritikus hőmérsékletű szupravezetők vékonyréteg formában történő előállításának pl. máig egyetlen praktikus módszere a PLD. Természetes gondolat tehát ennek az immár széles körben alkalmazott technikának [12-14] a kipróbálása bór-karbid vékonyrétegek előállítására.

Ahhoz képest, hogy az anyag maga mennyire fontos és a PLD mennyire sokoldalú, meglepően kevés olyan publikációt sikerült találnom, amely bór-karbid vékonyrétegek lézeres ablációval történő előállítására vonatkozik. Ráadásul a publikációkból kirajzolódó kép messze nem bizonyult konzisztensnek. Ami azonos, az a céltárgy volt: minden eredmény szinterelt, polikristályos B_4C ablációjára vonatkozik [15-18]. Kokai és munkatársai YAG lézer negyedik felharmonikusával ($\lambda = 266 \text{ nm}$, $\tau = 4-5 \text{ ns}$, 10 Hz) abláltak [15,16]. Az $1-3,2 \text{ Jcm}^{-2}$ energiasűrűség tartományban, 30-50 mm-es céltárgy-hordozó távolság mellett készített filmek kémiai összetételének röntgen fotoelektron spektroszkópiai (XPS) elemzésével azt állapították meg, hogy az energiasűrűség növelésével a B/C arány 1,8-tól 3,2-ig nőtt, azaz a 3,6-es nominális B/C aránnyal jellemzett céltárgyénál mindig kisebbnek adódott [15]. A közölt pásztázó elektronmikroszkóp felvételek azt mutatják, hogy az egymást követő impulzusok hatására a céltárgy felszíni morfológiája jelentősen megváltozott: az energiasűrűség növelésével egyre kifejezettebbek az olvadás nyomai. Míg a kisebb energiasűrűségeknél a felszín morfológiáját a megmunkáló lézer nyaláb irányába mutató kónikus struktúrák

jellemzik, a legnagyobb használt energiasűrűség ($3,2 \text{ Jcm}^{-2}$) esetén a felszín jóval simábbnak látszik [16]. Bár a szerzők megjegyzik, hogy a kónikus struktúrák minden valószínűség szerint a mikron méretű cseppek forrásaiként szerepelnek (ami elfogadott nézet), és a filmekről készült SEM felvételek valóban egyértelműen mutatják, hogy a kisebb energiasűrűségeknél sokszorososan több csepp borítja a film felszínét [15], a cseppek felületi sűrűségének változásából adódó lehetséges hatások elemzésével a szerzők adósak maradnak [15,16]. Bár ezt sem mondják ki, figyelemre méltó, hogy minél nagyobb az abláló impulzusok energiasűrűsége, azaz minél simábbra olvad a céltárgy felszíne, aminek következtében minél kisebb a cseppek keletkezésének valószínűsége, annál jobban közelíti az épített filmek összetétele a B_4C céltárgyét.

Egy másik japán csoport KrF excimer lézerrel ablált [17]. Bár a két hullámhossz meglehetősen közel van egymáshoz, és a $2\text{-}5 \text{ Jcm}^{-2}$ energiasűrűség tartomány is részben átfed, a két csoport eredményeiben csak annyi a hasonlóság, hogy Ebiharának is 4 alatti B/C arányt mértek. Pan és munkatársai Nd:YAG lézer második felharmonikusával dolgoztak [18]. Az 5 Jcm^{-2} -es impulzusokkal készült rétegeken végzett XPS elemzés eredménye: 68 at.% B, 23 at.% C és 9 at.% O, azaz közelítőleg B_3C .

A négy cikk elemzéséből levont konklúzió: 1) a rétegek felszínén megjelenő nagyszámú csepp elrontja a réteg morfológiáját, és 2) a filmek kémiai összetétele nem követi pontosan a céltárgy összetételét. 3) Nincs válasz arra, hogy mi okozza a sztöchiometriától való eltérést.

Dietsch és munkatársai ezzel szemben arról számoltak be, hogy sikeresen növesztettek olyan $\text{Ni/B}_4\text{C}$ és $\text{Mo/B}_4\text{C}$ multiréteg-rendszereket, amelyekben az egyes rétegek vastagságai 3,74, ill. 3,5 nm voltak [19]. Az eredmény értékét némileg halványítja, hogy a rétegeket alkotó anyagok fizikai, kémiai tulajdonságairól nem adnak adatokat. Így az sem derül ki, hogy a nominálisan B_4C rétegek valóban sztöchiometrikusak voltak-e.

Szörényi és munkatársai KrF lézer 2 és $14,3 \text{ Jcm}^{-2}$ között változó energiasűrűségű impulzusaival, $1\text{-}2 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ dinamikus vákuumban ablált, 99,5%-os tisztaságú B_4C céltárgyból építettek vékonyrétegeket. Az addigi eredményekkel ellentétben, a filmekben a Rutherford visszaszórással (RBS) meghatározott B/C atomarány a nominális 4-nél nagyobbának bizonyult. A céltárgy ablált és érintetlen területeinek kémiai összetételét elektron mikroanalízissel (EDS) megmérve azt találták, hogy az egymást követő lézerimpulzusok hatására megolvadó céltárgy-felület bórban jelentősen feldúsul. A pásztázó elektron mikroszkóp (SEM) felvételek azt bizonyították, hogy a filmek felületén megjelenő cseppek száma és nagysága erősebben függ a céltárgy felszínét érő impulzusok számától, mint azok energiasűrűségétől. Nem

optimalizált körülmények között a filmek felszínének 25-35%-át is boríthatják cseppek [20,21]. A cikk konklúziójaként a szerzők azt a hipotézist állították fel, hogy a filmek épüléséhez egyrészt a plazmával a hordozóra jutó atomok, molekulák, klaszterek, másrészt a céltárgy felszínéről induló cseppek adnak járulékot, amelyek összetétele különböző. A filmek mért kémiai összetételét a két járulék aránya szabja meg.

Zemsky és munkatársai izraeli-USA kooperációban készült cikkének fő mondanivalója az on-axis és off-axis elrendezésben készült bór-karbid filmek morfológiájának és mikroszerkezetének összehasonlítása. Az én elemzésem szempontjából releváns információt a cikk 2. ábrája tartalmazza. Az 532 nm-en sugárzó Nd:YAG lézer 9000, 3 Jcm⁻² energiasűrűségű impulzusával, szobahőmérsékleten, a céltárgyhoz szokatlanul közel épített film felszínét teljesen beborítják a cseppek. A szerzők XRD méréseik alapján azt állítják, hogy több mikrométer vastag filmjeiket B₄C, H₃BO₃ és grafit szemcsék építik fel, amiből nem tudok a sztöchiometriára kijelentést tenni [22].

Ezek után meglepő, hogy egyetlen szerző sem próbált kapcsolatot keresni a morfológia és a kémiai összetétel között. Első feladatomból, még hallgatóként, azt kaptam, hogy annak felderítésével, hogy milyen összefüggés van a cseppek megjelenése, száma és a filmek kémiai összetétele között, döntsem el, helyes-e a [20,21]-ben megfogalmazott hipotézis.

A kérdés megválaszolása érdekében meghatároztam a 248 nm-en működő, 25 ns-os impulzusokat szolgáltató, tradicionális KrF excimer lézerrel épített bór-karbid rétegekben a cseppek átmérő szerinti eloszlásfüggvényét, a különböző átmérő-osztályokba tartozó cseppek térfogatát és a cseppek összterfogatát. Majd ezen adatok felhasználásával kiszámoltam a cseppek és a plazmaalkotókból épült film-komponensek térfogatarányát. Röntgen fotoelektron-spektroszkópiával megmérve a filmek felületi összetételét, becslést adtam a plazmaalkotókból épült film-komponens kémiai összetételére. Feltételezve, hogy a cseppek összetétele megegyezik a céltárgy felszínén mérttel, azaz B₈C, a két komponens térfogatarányának és kémiai összetételének ismeretében becslést adtam a ns-os PLD-vel épített bór-karbid filmek eredő kémiai összetételére. Az így számolt összetétel adatokat összehasonlítottam a filmek térfogati összetételét megadó RBS adatokkal. Megállapítottam, hogy az irodalomban közölt B/C<4 érték reális, ha a mérés a filmek felszíni összetételére vonatkozik. A teljes térfogatra vonatkozó, eredő összetétel viszont a bórban dús cseppek hozzájárulása miatt ennél nagyobb, a cseppek térfogatarányának függvényében, akár B/C>4 is lehet. Összefoglalva: amellett, hogy megtanultam, mennyire fontos tisztában lenni azzal, pontosan mire is vonatkozik az egyes módszerek által adott információ (XPS vs. RBS),

bebizonyítottam, hogy mivel a bór-karbid filmek épüléséhez egyrészt a plazmaalkotók, másrészt a céltárgy felszínéről induló cseppek adnak járulékot, a filmek eredő kémiai összetételét a két járulék aránya szabja meg [23].

Ez a megállapítás is kiemeli a cseppek szerepét: megjelenésük nemcsak a filmek morfológiáját rontja el, hanem a kémiai összetételre is jelentős hatással van. Bár kézenfekvő, hogy az impulzushossz rövidítésével és ezzel együtt járóan az egy impulzusban szállított energia csökkentésével nőhet az esély mind a sztöchiometrikus transzferre, mind a partikulák, cseppek keletkezésének visszaszorítására [24,25], doktori munkám megkezdésének idején nem találtam nyomát az irodalomban annak, hogy bárki is megpróbálkozott volna cseppmentes bór-karbid filmek készítésével nanoszekundumnál rövidebb impulzusidejű lézerek alkalmazásával.

Pedig az elmúlt évtizedben az ultrarövid impulzusú lézerek a nagy precizitású anyagmegmunkálás nélkülözhetetlen eszközeivé értek. Ezeknek a nanoszekundumos impulzus idő tartományban működő, tradicionális lézerekkel szembeni lényeges előnye az energia 4-6 nagyságrenddel rövidebb idő alatti bepumpálása a megmunkálandó felületbe. Az elektron-rács kölcsönhatásnál rövidebb idő alatt érkező energiát az elektron-gáz nyeli el egy néhány - néhány tíz nanométer vastag felszíni rétegben (skin depth), miközben az abszorbeált energiának a rácshoz való továbbítása hosszabb időt, pikoszekundumokat vesz igénybe. Az eredmény: egy kicsi, jól definiált anyagtérfogat ablációja a környezet hőterhelése nélkül [24].

Logikus, hogy az alkalmazások motiválta kutató-fejlesztő munka kezdetben a felületmintázás, ezen belül is a lokális anyageltávolítás optimalizálására irányult, kevésbé törődve azzal, mi, milyen formában távozik a megmunkált anyag felületéről. Ezért érthető, hogy annak felismerése és alkalmazása, hogy ultrarövid impulzusokkal ablálva, a plazmában a mikron méretű részecskék és cseppek száma elhanyagolható, ami cseppmentes rétegek építését teszi lehetővé, későbbi keletű [25]. 2006-ban, doktori témám kitűzésének idején az ultrarövid impulzusokkal keltett plazmából történő rétegepítés éppen induló, izgalmas, új területnek számított.

2. Célkitűzés

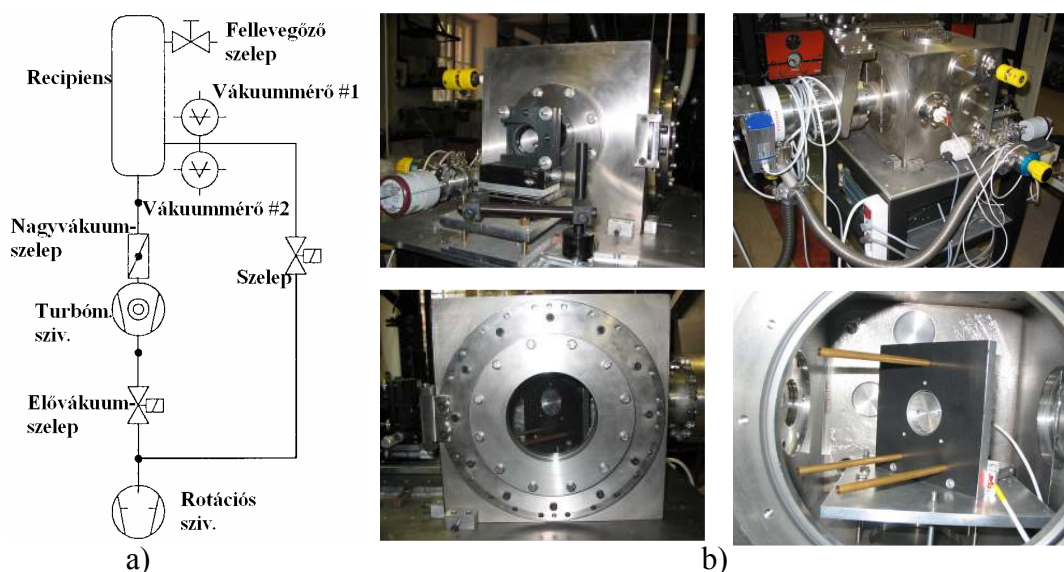
Mivel a cseppek jelenléte az impulzus lézeres vékonyréteg-építés egyik legnagyobb problémája, logikus volt megpróbálni, vajon a bór-karbid rétegek építése során is eliminálhatóak-e a cseppek az impulzushossz rövidítésével. Ez indított arra, hogy ugyanazt a céltárgyat, ugyanabban a kamrában, ugyanolyan elrendezésben, ugyanolyan nyomáson ultrarövid impulzusokkal ablálva építsek bór-karbid vékonyrétegeket. Bár a nagyságrendekkel különböző teljesítménysűrűségek miatt egy ilyen összehasonlítás nem végezhető el teljesen azonos kísérleti feltételek mellett, a Szegeden, az SZTE Kísérleti Fizikai Tanszéke Nagyintenzitású Lézerlaboratóriumában működő szub-ps-os festék/excimer lézerrendszer lehetőséget biztosított arra, hogy az egyetlen összehasonlítható lézer paramétert, a hullámhosszat a nanoszekundumos kísérletek során használttal azonosnak tarthassam.

Az alapvető célkitűzés teljesítését, a cseppmentes rétegek előállítását követően, a munka természetes folytatását jelentette a rétegépítési folyamat alaposabb felderítése és a filmek tulajdonságainak részletes feltárása. Ennek lépései – nagyjából időbeli sorrendben – a következők voltak: a rétegépülési sebesség és a film térfogatok lézer paraméterektől való függésének leírása, valamint a rétegek kémiai összetételének és optikai tulajdonságainak meghatározása.

3. Kísérleti módszerek

3.1 Vékonyréteg-építés

A filmek építése során ugyanazt a kamrát használtam, mint amiben a KrF excimer lézeres ablációval készültek a bór-karbid rétegek. A rendszer vákuumtechnikai felépítését, illetve a kamrát a 2. ábra mutatja. A mintacserét követően a kamrát a jobb oldali ágon szívтам le elővákuumra. A turbo-pumpa – a szívási időtől függően -10^{-3} és 10^{-4} Pa közötti végvákuumot biztosított a $300 \times 300 \times 300$ mm³-es kamrában. Dinamikus vákuumban dolgoztam.



2. ábra: A vákuumrendszer

A maximum 2 Hz-es ismétlési frekvencián működő, 700 femtoszekundumos, maximum 20 mJ energiájú impulzusokat 248 nm-en emittáló festék/excimer lézerrendszer [26,27] nyalábjának fókuszálását a belépő ablak előtt a nyaláb irányában és arra merőlegesen mozgatható, 250 mm-es fókusztávolságú lencse biztosította (2b. ábra bal felső kép). A 40,2 mm átmérőjű, 99.5%-os tisztaságú B₄C céltárgy és a Si(100) hordozó az abláló lézernyalábbal 45°-os szöget bezáró, függőleges síkban helyezkedett el (2b. jobb alsó kép). A céltárgyat – amellyel szemben, három ponton rögzítve helyezkedett el a síneken csúsztatható hordozótartó – speciális, vákuumbeli működésre tervezett léptető-motor forgatta 1/perc-es fordulatszámmal. A 20 és 150 mm között változtatható céltárgy-hordozó távolságot a kísérleteim során 40 mm-re állítottam be. A kényelmes mintacserét a 2b. ábra bal alsó képen bemutatott, nagy átmérőjű ajtó biztosította. Az UHV záró szelep közbeiktatásával a kamrához

kapcsolódó turbo-pumpát, a szelepeket és vákuummérőket, azaz a vákuumtechnikai megoldások a 2b. ábra jobb felső sarkában láthatók.

Az impulzusok időbeli kontrasztja kritikus paraméter [28]. Mind a teljes energiát, $E_t = E_{fs} + E_{ASE}$, mind a pedestal impulzus, E_{ASE} , energiáját külön mértem minden építési és ablációs kísérlet előtt és után is. Mivel normál módban az ASE aktuális aránya a teljes impulzus energiájában csökken, a mért E_{ASE} és az E_{fs} értékek kissé túl-, illetve alábecsültek. A hiba azonban kevesebb, mint 10%. A továbbiakban az impulzus energiát az E_{fs} -nek a céltárgy felszínére jutó hányadaként definiálom. Az energiaértékek megadásának hibája max. ~20%.

3.2 A vékonyrétegek jellemzése

A kitűzött célok elérése az épített rétegek morfológiájának részletes és pontos feltérképezését, kémiai összetételük, optikai tulajdonságaik, valamint a mintákat alkotó építőkövek méretének, alakjának meghatározását tette szükségessé. A következőkben azokat az analitikai technikákat ismertetem, amelyeket eredményeim elérése érdekében alkalmaztam.

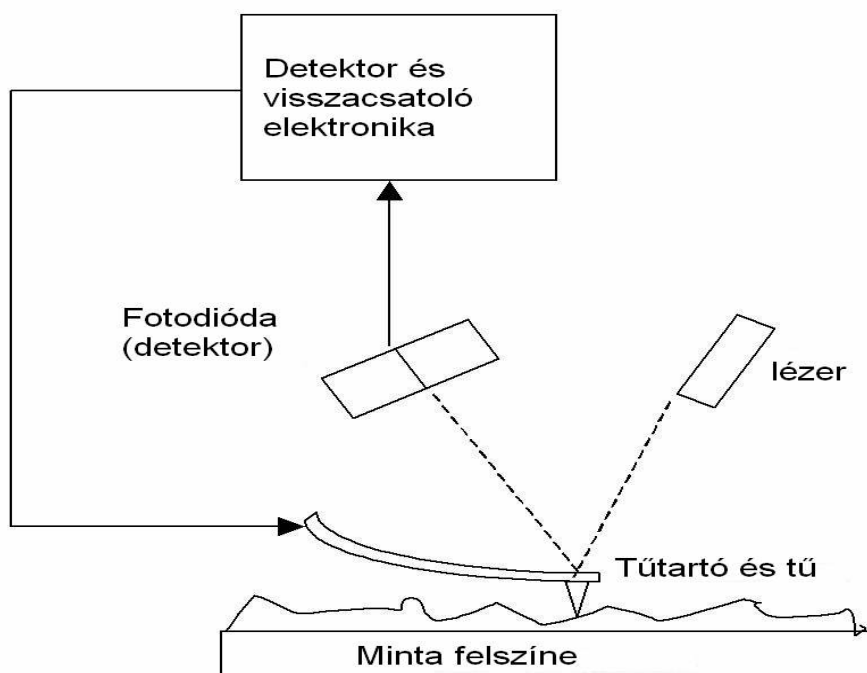
3.2.1 Atomi erő mikroszkópia

A rétegek domborzatának feltérképezésére atomi erő mikroszkópiát (AFM) használtam. Az atomi erő mikroszkóp tized nanométer axiális felbontást lehetővé tevő pásztázó szonda mikroszkóp. Az első AFM-et a pásztázó alagútmikroszkópot is (H. Rohrerrel) megalkotó és ezért 1986-ban fizikai Nobel-díjat kapó G. Binnig, C. F. Quate-vel és Ch. Gerberrel együtt készítette [29]. Az AFM mintáim topográfiájának olyan pontos mérését tette lehetővé, amelyre más módszerek egyáltalán nem, vagy csak részben képesek. A technika által nyújtott lehetőségek minél teljesebb kihasználása és a lehetséges hibák elkerülése persze sok időt és odafigyelést igényelt. Így pl. minden mérési sorozat előtt precízen be kellett állítanom a műszert az adott körülmények (páratartalom, zajok, minta) figyelembe vételével, és nagy körültekintést igényelt a mért eredmények kiértékelése is.

Az AFM-ben egy mikrométerű, szilíciumból vagy szilícium-nitridből készült tűtartó (cantilever) és az azon lévő, néhány tíz nanométer görbületi sugarú tű alkotja a szondát, amelynek pontos és precíz mozgását piezoelektromos elemek biztosítják.

Amikor a tű a felszín közelébe kerül, a tű és a minta közötti erőhatás következtében a tűtartó elhajlik a Hooke-törvénynek megfelelően. Ez az erő származhat mechanikai kontaktusból, van der Waals kölcsönhatásból, kémiai kötésből, elektrosztatikus-, vagy akár mágneses kölcsönhatásból is. A tű és a minta közötti távolság/erő állandó értéken tartásáról

visszacsatoló rendszer gondoskodik. Az elhajlást a tűtartóról egy négyszegmensű fotodiódára verődő lézerfény segítségével mérik.



3. ábra: Az AFM működési elve

Az adott alkalmazástól függően az AFM több működési módját használják. Ezek: a sztatikus vagy kontakt-mód, valamint a dinamikus, nem-kontakt, illetve tapping-mód.

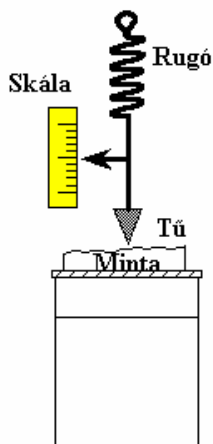
Méréseim során a tapping-módot alkalmaztam, amely esetén a tű a felszínhez igen közel, a rezonancia frekvenciáján oszcillál. Az oszcilláció amplitúdója több mint 10 nm, tipikusan 100-tól 200 nm-ig terjed. Mivel a tű igen közel kerül a minta felszínéhez, a felszín és a tű közötti kölcsönhatás következtében az oszcilláció amplitúdója csökken. Annak az érdekében, hogy kontrollálják a tű magasságát a minta felett, a piezoelektromos rendszer vezérléséhez egy elektronikus szervót használnak. Ez állítja be és tartja fent a távolságot a pásztázás során. Egy tapping-módú topográfiai felvétel a tűt a mérendő felszín felett állandó magasságban tartó z piezo feszültségével arányos jel helyfüggését ábrázolja.

A disszertációban bemutatott és analizált nagy felbontású domborzati térképeket egy PSIA XE-100 típusú készülékkel tapping módban, míg a kisebb felbontású képeket egy TopoMetrix 2000 típusú AFM-mel kontakt-módban készítettem.

3.2.2 Profilometria

A néhány száz nanométer maximális vastagságú rétegek vastagságprofilját, maszkolást követően, a hordozó és a mintázat szintkülönbségének rögzítése után, profilométerrel határoztam meg. A lépcsőmagasságok mérését AFM-mel is elvégezhettem volna, de mivel az AFM mérési területe limitált (az általam használt PSIA XE-100-é $40 \times 40 \mu\text{m}^2$), egy néhány cm^2 összterületű, mm^2 -es mintázatú réteg vastagságprofiljának megadása több száz mérést tett volna szükségessé. És ekkor még nem beszéltem arról, hogy a lépcsőmagasságok mérése során, ekkora területen, milyen pontatlan tud lenni a szintezés. AFM-mel egyébként lehetetlen lett volna elvégezni a tízed négyzetmilliméteres ablációs gödrök térfogatának meghatározását is. A profilométer axiális felbontása ugyan kisebb az AFM-énél, a nm-es tartományba esik, ugyanakkor több nagyságrenddel nagyobb terület mérésére alkalmas (természetesen az AFM-nél kisebb laterális felbontással). További előny, hogy a profilométeres mérés mind a beállítás, mind a mérés idejét tekintve jóval gyorsabb.

Alapesetben a *kontakt profilométer* egy egyenes mentén pásztázza végig a mintát meghatározott kontakterővel, miközben nm-től mm-ig terjedő felbontással méri egy gyémánt tű vertikális irányú elmozdulását. A mérés során a gyémánt tű pozíciója egy analóg jelet generál, amelyet digitális jellé alakítást követően a szoftver tárol, analizál és vonalprofilként jelenít meg. A tű sugara 20 nm-től 25 mikronig, nyomóereje 10^{-2} -től 0,50 N-ig változhat, a vízszintes irányú felbontás a pásztázási sebesség és a mért hossz függvénye.



4. ábra: A profilométer elvi felépítése

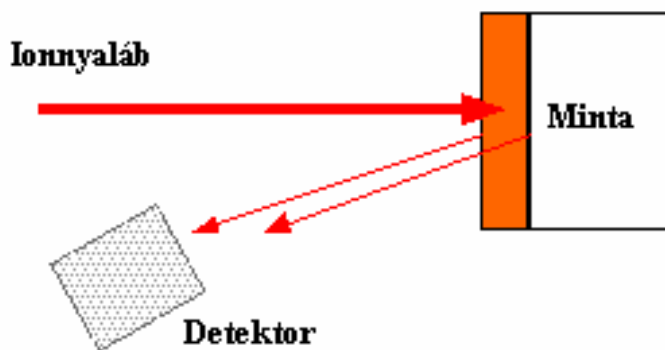
A kontakt profilométerek használata kényelmes, ugyanakkor nagyon megbízható, mert (1) a szigorúan szabványosított adatok miatt a mért magasság értékek pontosak. (2) Mivel a tű kontaktusban van a felszínnel, ez a módszer nem érzékeny a felszínről visszaverődő fényekre (nem-kontakt profilométerek). (3) A felszínnel való érintkezés gyakran előnyt jelent szennyezett minták esetén, ahol a nem-kontakt módban van esély a szennyeződést mérni a

valós felszín helyett. (4) A tű sugara 20 nm-es is lehet, ami egy fehér fényű optikai profilométerrel elérhetőnél jelentősen jobb felbontást tesz lehetővé. (5) Direkt technika: nem kell modellezni.

Én a Dektak 8 készüléket néhány μm -es laterális felbontásúként használtam. A nyomóerő értékét – a tű épségének megóvása érdekében – igen alacsonyra, 2×10^{-2} N-ra állítottam be. A vastagságprofilok meghatározására leggyakrabban a "line scan" üzemmódot használtam. A kis laterális méretű mintázatok térfogatát a „map” funkció segítségével mértem és számítottam. Az adatok reprezentációja és kiértékelése során igyekeztem maximálisan kihasználni a készülék szoftvere (Vision) adta lehetőségeket.

3.2.3 Rutherford visszaszórási spektroszkópia

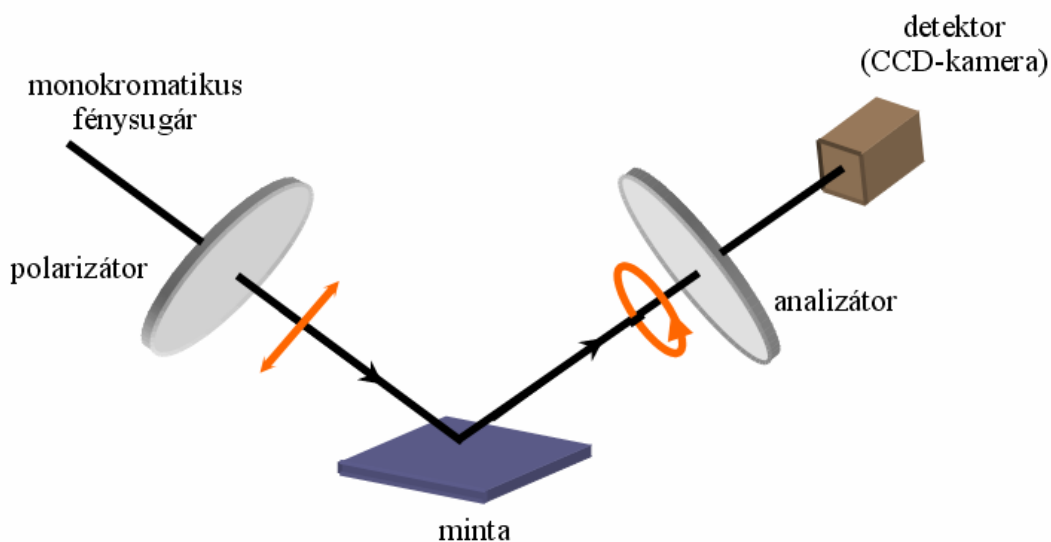
Annak a kérdésnek a megválaszolására, változik-e a rétegek anyag-összetétele a hely függvényében, μRBS -t használtunk. A Rutherford visszaszórási spektroszkópia, amelyet nagy energiájú ionszórási spektroszkópiának is neveznek, a vizsgált minta összetételét az alkotó atomok felületegységre vonatkoztatott darabszámával adja meg. Ez az információ esetünkben különösen értékesnek bizonyult, mert a kémiai összetétel helyfüggése mellett – az ellipszometriai mérések kiértékeléséből kapott vastagság értékek felhasználásával – a minták sűrűségének helyfüggését is ki tudtam számítani. A méréseket és azok kiértékelését Dr. Simon Alíz végezte a debreceni ATOMKI μRBS -ével a minták két tengelyén, 2 mm-es lépésközzel, 100×100 mikronos területekről gyűjtve információt, fókuszált, 2,5 MeV-os He^+ ion sugarakat használva [32,33]. Az én hozzájárulásom – az értékelésben való részvétel mellett – az eredmények feldolgozása, értelmezése és a többi eredménnyel való összevetése volt. További technikai részletek az eredményeket bemutató közös cikkben található [34].



5. ábra: RBS mérés

3.2.4 Spektroszkópiai ellipszometria

Annak érdekében, hogy azok a filmjeim, amelyeken további vizsgálatokat is terveztem, ezekre alkalmasak maradjanak, vastagság-eloszlásuk meghatározására ellipszometriát használtam. Ez természetesen lehetőséget adott optikai tulajdonságaik helyfüggésének meghatározására is. Az ellipszometria a film (több rétegű film esetén az egyes rétegek) vastagságáról, komplex törésmutatójáról és a rétegek morfológiájáról (a felület simaságáról, illetve a film kompaktságáról, porozitásáról) szolgáltat információt [30, 31]. Ha adott beesési szög alatt lineárisan poláros fényt bocsátunk egy felületre, a visszavert sugár elliptikusan poláros lesz. Az ellipszis helyzete és alakja a beesési szögnek, a beeső nyaláb polarizációjának és a felület reflexióképességének a függvénye.



6. ábra: Az ellipszométer vázlatos felépítése

Az ellipszométer polarizátor segítségével állít elő lineárisan poláros fénysugarat, amelyet visszaverődés után egy analizátoron bocsát keresztül. Az átjutott fény intenzitását CCD-kamera méri (6. ábra). A mérés pontossága növelhető, ha több hullámhosszon mérünk (spektroszkópiai ellipszometria, SE), és ha módunkban áll változtatni a beesési szöget, azaz az optikai úthosszat is (VASE, Variable Angle Spectroscopic Ellipsometry).

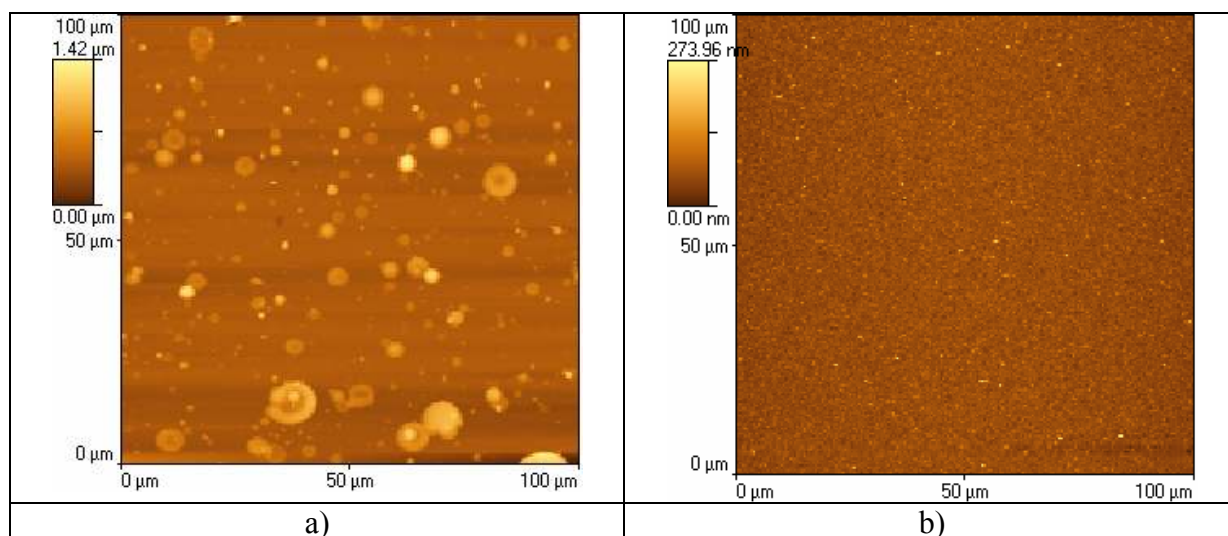
A méréseket egy WOOLLAM M-2000F típusú VASE készülékkel Dr. Budai Judit végezte. A psi és delta értékeket a minta két tengelyén, 2 mm-enként határoztuk meg. Az ellipszometria kritikus pontja a mérési adatok kiértékelése. A vizsgált filmet jellemző tulajdonságok, a vastagság, a törésmutató, a morfológia a mért adatokból ugyanis közvetlenül nem számolhatók ki. Ki kell dolgozni a vékonyrétegrendszer optikai modelljét, és meg kell vizsgálni, hogy a paraméterek mely értékeinél kapjuk vissza a mérési eredményeket. A

keresett paraméter értékek azok lesznek, amelyekkel a mért amplitúdó- és fázisváltozás a legjobban illeszthető. Mi egy 5 fázisú modellt használtunk. A bór-karbid rétegek optikai tulajdonságait Gauss oszcillátorral írtuk le. A felület érdességét egy 50-50% levegő – bór-karbid réteg feltételezésével vettük figyelembe. A Si hordozó és a film közötti átmeneti réteget – Bruggeman-féle effektív közeg közelítést használva – a film és a hordozó optikai tulajdonságainak keverékeként modelleztük. Az illesztés jóságát a <5-ös MSE érték bizonyította. A számított rétegvastagságokat pásztázó elektronmikroszkópos mérésekkel is ellenőriztük.

4. Új tudományos eredmények

4.1 Ultrarövid impulzusokkal épített bór-karbid filmek felületi morfológiája

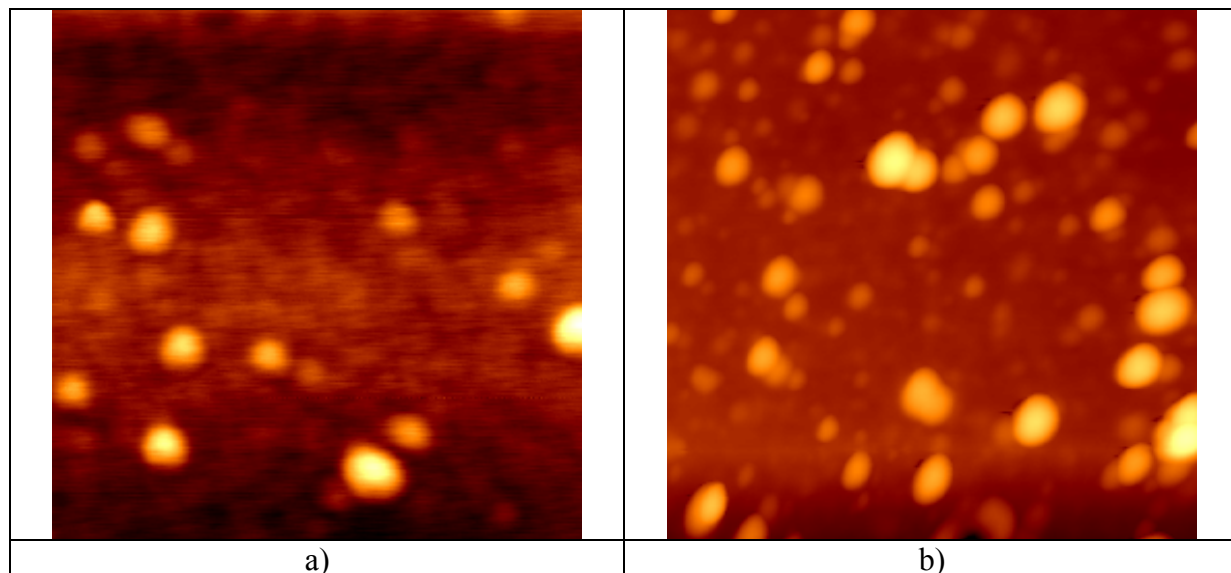
Annak eldöntésére, hogy az impulzushossz rövidítésével valóban elkerülhető-e a mikron méretű cseppek keletkezése, összehasonlítottam két 248 nm-en működő, különböző impulzusidejű lézerrel épített bór-karbid rétegek felületi morfológiáját. Az eredmények korrekt összehasonlíthatósága érdekében ugyanazt a céltárgyat abláltam. Mind a hosszabb, mind a rövidebb impulzusidejű lézerrel készített filmekről több AFM felvételt készítettem a minták különböző helyeiről, hogy minél megbízhatóbb képet kapjak a rétegek „domborzati viszonyairól”. A 7. ábrán bemutatott felvételek a különböző lézerrel készült filmek teljes felületére jellemzőnek tekinthetők. A kontakt módban készült topográfiai képek meggyőzően bizonyítják, hogy az impulzushossz rövidítésével sikerült elérnem, hogy a rétegek ne tartalmazzanak 1 μm -nél nagyobb átmérőjű cseppeket. Amíg a ns-os impulzusokkal történő abláció néhányszor 10^4 mm^{-2} -es cseppsűrűséget eredményezett [21], a szub-ps-os lézer használata esetén egyetlen felvételen sem tudtam cseppet azonosítani (7. ábra). Ez utóbbi rétegek RMS érdessége 5 és 20 nm közöttinek adódott [35,36].



7. ábra: 25 ns-os KrF excimer lézerrel a), illetve 700 fs-os impulzusokat szolgáltató hibrid festék/excimer lézerrendszerrel b) épített rétegekről készült AFM felvételek

5 év távlatából önkritikusan kell megítélnem azt, hogy anno nem helyeztem kellő hangsúlyt nagy felbontású, tapping módú AFM méréseim eredményeinek elemzésére, és ezek publikálására. Amint azt a 8. ábra jól dokumentálja, a rétegek az abláló lézer impulzushosszától függetlenül nanosszerkezetűek, több tíz nm laterális méretű, lapos, mindössze néhány nm magas építőkövekből, szemcsékből épülnek fel [35,36]. Mai fejlemmel

különösen érdekesnek ítélem ezt az eredményt, mert – mint ahogy azt a disszertáció második részében részletesen kifejttem – az utóbbi években konszenzus alakult ki arra vonatkozóan, hogy vákuumban az ultrarövid impulzusú lézerek a nanoszerkezetű filmek előállításának eszközei. A 8. ábra pedig világosan mutatja, hogy – legalábbis a bór-karbid esetében – ez egy tradicionális excimer lézerrel történő abláció esetén is lehetséges.



8. ábra: 25 ns-os KrF excimer lézerrel a), illetve 700 fs-os impulzusokat szolgáltatató hibrid festék/excimer lézerrendszerrel b) épített rétegekről készült nagy felbontású AFM képek
Mindkét felvétel 1x1 mikrométeres területről készült.

4.1.1 Az eredmények tézispontszerű megfogalmazása

1. Ugyanazon a hullámhosszon 25 ns-os, illetve 700 fs-os impulzusokat emittáló két lézerrel azonos körülmények között, azonos céltárgyat ablálva épített bór-karbid filmek kontakt-módú atomi erő mikroszkóppal végzett összehasonlító vizsgálata alapján bebizonyítottam, hogy az impulzushossz rövidítésével a mikronnál nagyobb méretű cseppek képződése elkerülhető, és így jelentősen jobb felületi morfológiájú rétegek építhetők [36]. Nagy felbontású, tapping módú AFM mérések alapján kimutattam, hogy a rétegek az abláló lézer impulzushosszától függetlenül nanoszerkezetűek, több tíz nm laterális méretű, lapos, mindössze néhány nm magas építőkövekből, szemcsékből épülnek fel [36].

4.2 A rétegépülés jellemzői: a növekedési sebesség és az épült térfogat függése a lézer paraméterektől

4.2.1 A rétegépülési sebességek függése az abláló lézerfolt méretétől

A rétegépülési (növekedési) sebesség az általánosan elfogadott definíció szerint a rétegvastagság és az impulzusok számának hányadosa. Ha a céltárgyon lévő lézerfolt (a forrás) és a hordozó egymáshoz viszonyított helyzete rögzített, az épülő film vastagságeloszlása nem lesz homogén, a maximális vastagságot a foltban a céltárgyra állított merőleges és a hordozó metszéspontja jelöli ki. Emiatt a PLD esetén az általános definíciót azzal kell kiegészítenünk, hogy „rétegvastagság”on alapesetben a maximális vastagságot érti a szakmai közösség.

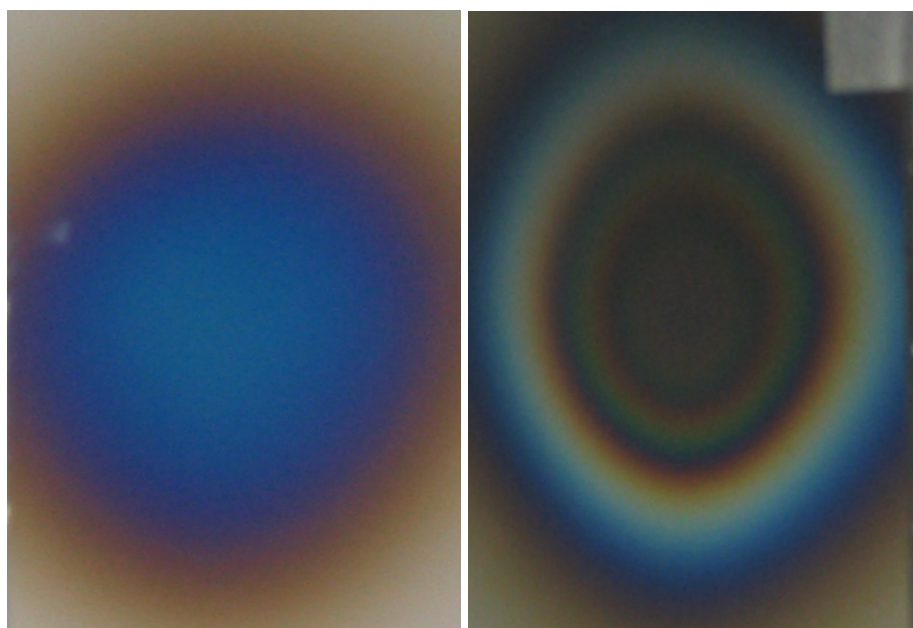
Annak érdekében, hogy meghatározzam a bór-karbid rétegek épülési sebességének energiasűrűség-függését, egy mintasorozatot készítettem az abláló impulzusok céltárgyon mért energiáját 1,3 és 4,3 mJ között változtatva. A növekedési sebességet az energiasűrűség függvényében ábrázolva azt az első pillanatban meglepő eredményt kaptam, hogy a pontok sem a nanoszekundumos impulzushossz tartományban érvényes, $d=(1/\alpha_{\text{eff}})\ln(\Phi/\Phi_{\text{th}})$ összefüggéssel [13], sem bármely fizikailag értelmes függvénnyel nem voltak illeszthetők [35]. A jegyzőkönyvek ismételt ellenőrzése során kiderült, hogy az abláló nyaláb foltméretét a kísérletsorozat során – igyekezetünk ellenére – nem sikerült szigorúan állandónak tartanunk. Ez a hiba egy tudatosan a foltméret hatásának felderítését célzó, új kísérletsorozat elindításához vezetett, amely – mint azt az alábbiakban látni fogjuk – egy komoly újdonságértékű megállapítást eredményezett.

Az új minta pár elkészítése során tudatosan nagyságrenddel eltérő foltméretet állítottam be. A #040917 és #041006 sz. minta építésének paramétereit a 1. táblázatban adom meg. A tizedik sorban – az irodalomban megszokott módon – a maximális vastagság és az impulzusszám hányadosával definiált növekedési sebességeket tüntetem fel. Látható, hogy a nagyobb foltmérethez – majdnem egy nagyságrenddel kisebb energiasűrűség mellett (!) – nagyobb rétegépülési sebesség tartozik, bizonyítva, hogy az impulzus energia és a foltméret (és nem a kettő hányadosával definiált energiasűrűség) határozza meg a növekedési sebességet. Ez a felismerés megmagyarázza a korábbi eredmények kiértékelésekor tapasztalt anomáliát.

A minta jele	#040917	#041006
E(célt.) (mJ)	1,815±0,25	4,1±1
Φ (Jcm ⁻²)	2,0±0,3	0,25±0,05
Impulzusszám	7000	7000
Ism. fr (Hz)	1,1	1,0
Foltméret (mm ²)	0,09	1,64
Maximális réteg- vastagság (nm)	119	595
Növ. sebesség (nm/impulzus)	0,017	0,085

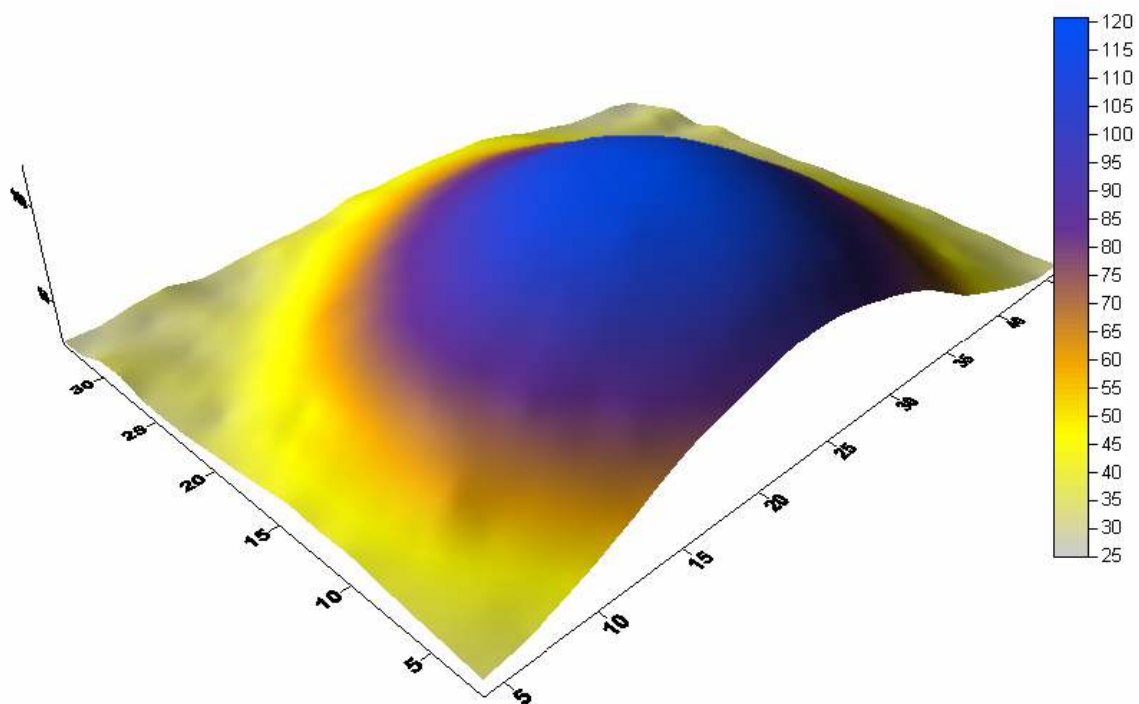
1. táblázat: a két épített réteg jellemzői

A két film interferencia színeinek mintázata (9. ábra) arra figyelmeztetett, hogy a foltméret nemcsak a maximális vastagságot, hanem a vastagságeloszlást is meghatározza. Ez a tény, amely egyébként jól ismert, azt is jelenti, hogy a maximális vastagságokból számolt növekedési sebességek összehasonlítása még nem ad teljes információt a rétegépülési sebesség foltméret függéséről. Annak érdekében, hogy kiszámolhassam az egyes rétegeket felépítő anyag térfogatát, spektroszkópiai ellipszometria alkalmazásával, a két mintán összesen több mint 700 ponton mérve, feltérképeztem mindkét minta vastagság-eloszlását.

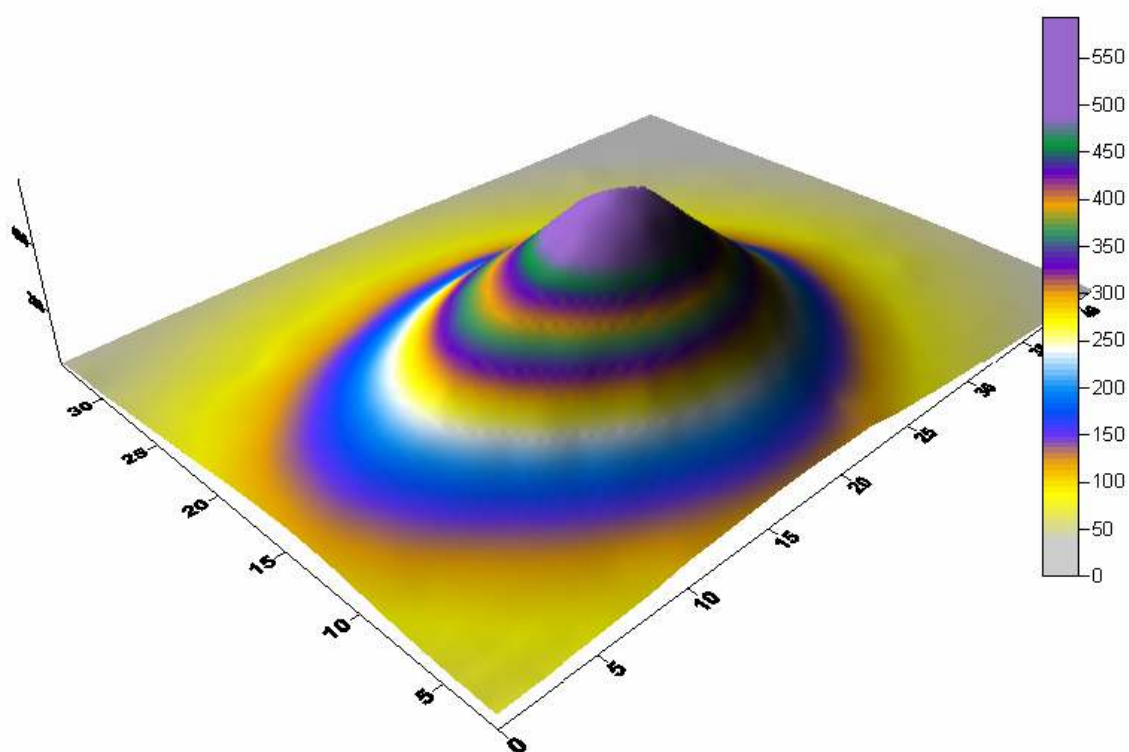


9. ábra: A #040917-es (bal oldal) és a #041006-es (jobb oldal) mintáról készült fényképek (A két ábrán a laterális méretek nem azonosak)

A 10. és 11. ábrán bemutatott, több mint 350 pontból felépülő függvények meggyőzően mutatják a két réteg vastagság-eloszlásában jelentkező jelentős különbséget. A kevésbé fókuszált lézernyalábbal épített réteg csúcsmagassága több mint négyszerese a jóval kisebb foltméret esetén épített, kevésbé meredeken változó vastagságú rétegének.



10. ábra: A #040917-es minta vastagságeloszlása



11. ábra: A #041006-os minta vastagságeloszlása

Az anyag-térfogatokat numerikus integrálással számoltam ki. Mivel a magasság mátrix lépésköze mindkét tengely irányában 2-2 mm volt, a térfogatot $2 \times 2 \text{ mm}^2$ alapterületű, az adott helyen mért magasságú négyzetes hasábokkal közelítettem. Az így számolt térfogatokat, amelyek elég jól közelítik a tényleges értékeket, a 2. táblázatban adom meg. Látható, hogy az ötszörös magasságkülönbség – a vastagság-eloszlások különbözősége miatt – csak kétszeres térfogatkülönbséget jelent. Megjegyzem, hogy a térfogatok aránya megegyezik az energiák arányával.

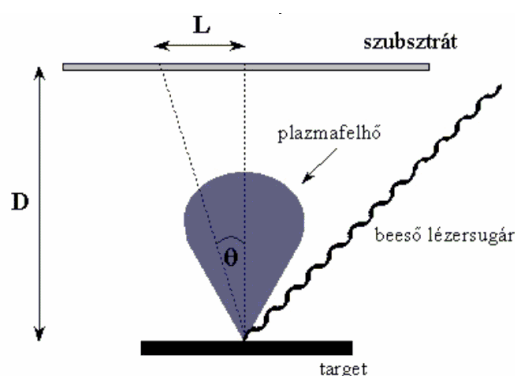
A minta száma	#040917	#041006
Számított térfogat [mm^3]	0,0938	0,1995

2. táblázat: a két épített réteg számított térfogatai

Figyelembe véve, hogy az ötször nagyobb maximális rétegvastagságú, kétszer akkora térfogatú #041006-os minta építésénél alkalmazott energiasűrűség csak $0,25 \text{ Jcm}^{-2}$, szemben a #040917-es $2,0 \text{ Jcm}^{-2}$ -es értékével, kijelenthető, hogy nem az energiasűrűség, hanem az impulzus energiája és az abláló nyaláb foltmérete határozza meg az épülési sebességet és az épült térfogatot ultrarövid impulzusú rétegepítés esetén.

4.2.2 A vastagságeloszlás függése az abláló lézervolt méretétől

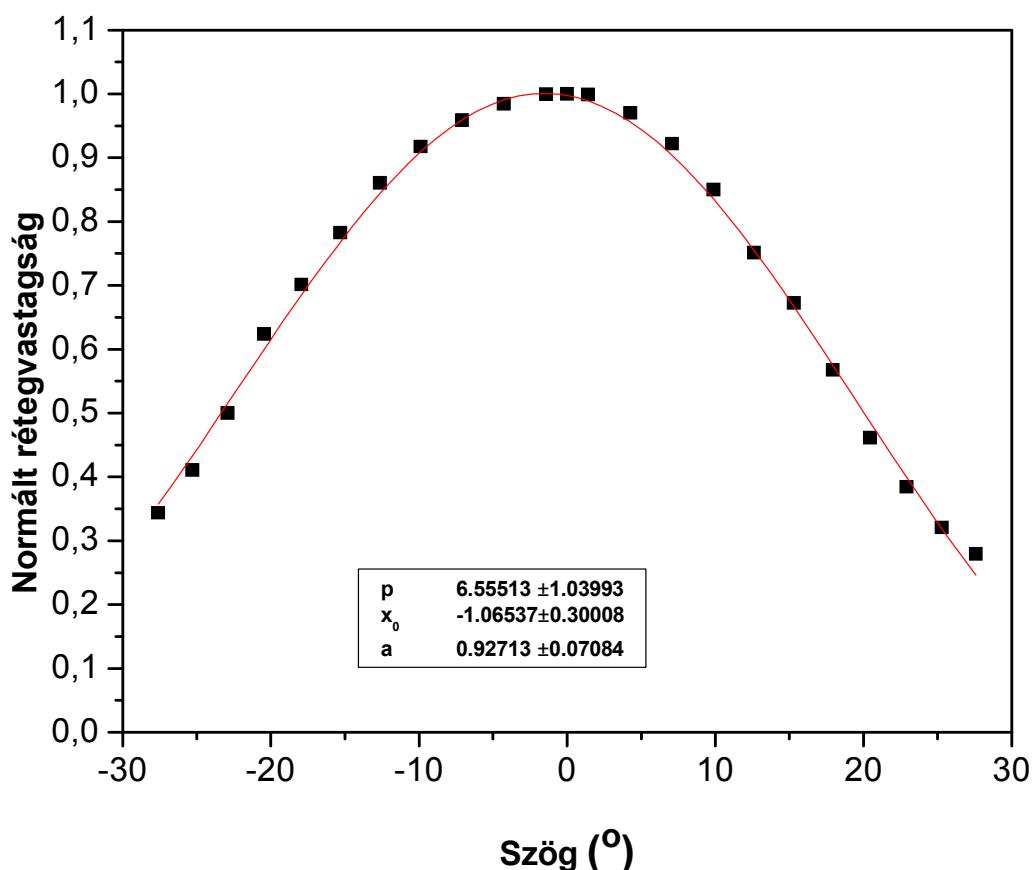
A vastagságeloszlások függőleges és vízszintes tengelymetszetei lehetőséget adtak az eloszlások szokásos, $D(\Theta) = a \cos^p(\Theta) + (1-a) \cos^4(\Theta)$ alakú függvényekkel történő illesztésére [37-39]. A Θ szögeket a 12. ábrának megfelelően, a D céltárgy-hordozó távolság és a szimmetriatengelytől mért L távolság képezte értékpárokból számoltam.



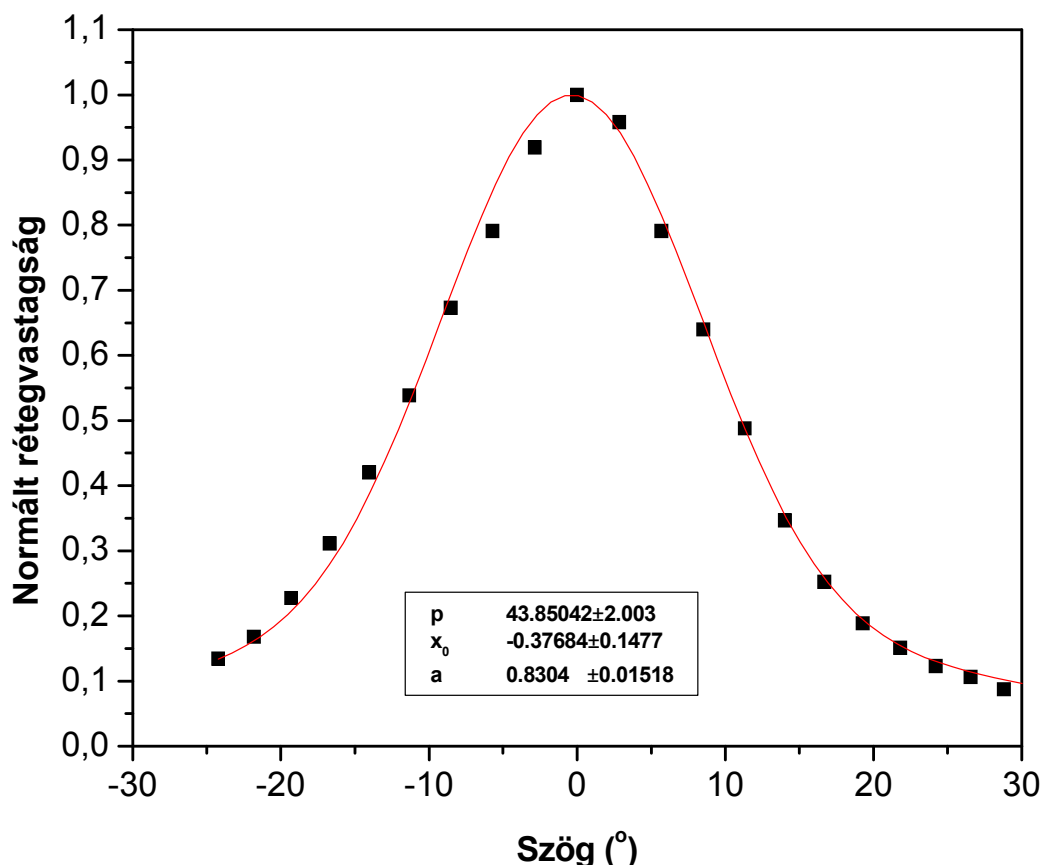
12. ábra: Paraméterek a szögeloszlás megadásához

A 13. és 14. ábrán a #040917 és #041006 minták (elliptikus) vastagság-eloszlásának nagytengelyei mentén mért szögeloszlásokat és az azokra illesztett függvényeket mutatom be. Azon kívül, hogy ez egy újabb ábrázolásmódja az eloszlás foltméret-függésének, az illesztés

lehetőséget ad a p kitevők meghatározására, illetve összevetésére. Minél nagyobb a p értéke, annál inkább a céltárgy síkjára merőleges irányban koncentrálódik (a szakirodalomban: „more forward peaked”) a plazmafelhő (12. ábra) mozgása. A plazma adiabatikus tágulási modelljének megfelelően [40] a szub-ps-os esetben is teljesül, hogy nagyobb foltméret erősebben kicsúcsosodó (a $D(\Theta) = a \cos^p(\Theta) + (1-a) \cos^4(\Theta)$ terminológiát használva, nagyobb p kitevővel jellemezhető) eloszlást eredményez, ami aszimmetrikus lézerfolt esetén abban realizálódik, hogy a nagyobb kitevővel jellemezhető eloszlás a lézerfolt hosszabb tengelye menti metszetet jellemzi. A nagyobb foltmérethez tartozó, jelentősen nagyobb p érték számszerűsíti azt, amit a képek (10. és 11. ábra) és az eloszlásfüggvények (13. és 14. ábra) szemmel láthatóan jeleznek: a nagy foltméret látványosan előre irányuló anyagáramlást eredményez. Amellett, hogy a növekedési sebesség (vastagság) abszolút értékének és szögeloszlásának a foltmérettől való függésére vonatkozó számszerű eredményeim újdonságértékűek, egy a potenciális felhasználó szempontjából fontos következmény pl. annak tudatosítása, hogy a foltméret növelésével koncentrált, célzott anyagleválasztás érhető el.



13. ábra: A rétegvastagság normált szögeloszlása a #040917 minta nagytengelye mentén



14. ábra: A rétegvastagság normált szögeloszlása a #041006 minta nagytengelye mentén

4.2.3 Az eredmények tézispontszerű megfogalmazása

2.a Két, tudatosan nagyságrendben eltérő abláló foltmérettel készült minta vastagságeloszlásának spektroszkópiai ellipszometriával végzett feltérképezése alapján megmutattam, hogy a nagyobb foltméret – közel egy nagyságrenddel kisebb energiasűrűség mellett (!) – több mint négyszer nagyobb csúcs-magasságot és – ami közvetlenül összehasonlítható – kétszer nagyobb anyagtérfogatot eredményezett. Az állítás fontos következménye, hogy ultrarövid impulzusokkal végzett abláció esetén (a téma terület művelői által erre általánosan elfogadott és használt) energiasűrűség, illetve teljesítménysűrűség nem határozza meg egyértelműen az épített film jellemzőit, a filmek tulajdonságainak a folyamatparaméterekhez történő egyértelmű hozzárendeléséhez a foltméret és az impulzus energia együttes megadása szükséges [35,36].

2.b Elméleti és gyakorlati jelentősége is van annak az eredménynek, mely szerint a szub-ps-os impulzusok – két nagyságrenddel kisebb energiasűrűség mellett – a nanoszekundumos impulzusokkal végzett ablációnál mértnél jelentősen nagyobb növekedési sebességeket eredményeznek [36].

4.2.4 A rétegépülési sebesség energiasűrűség-függése

A két, nagyságrendben különböző foltmérettel készített mintán kapott eredmények egyértelművé tették, hogy a vastagság, a térfogat, és ennek megfelelően a rétegépülési sebesség energiasűrűség-függése meghatározásának csak fix foltméret esetén van értelme. Ezért két újabb mintasorozatot készítettem, nagyságrendileg eltérő foltméreteket ($0,09$ és $1,02 \text{ mm}^2$) választva. Az egyes mintasorozatokban az abláló impulzusok energiáját változtattam, minden más paramétert fixáltam. A vastagságeloszlásokat a maszkolt minták (15. ábra) lépcsőmagasságainak mérésével, profilometriával határoztam meg.



15. ábra: Rácsosan maszkolt minta. A hordozó $32 \times 24 \text{ mm}^2$

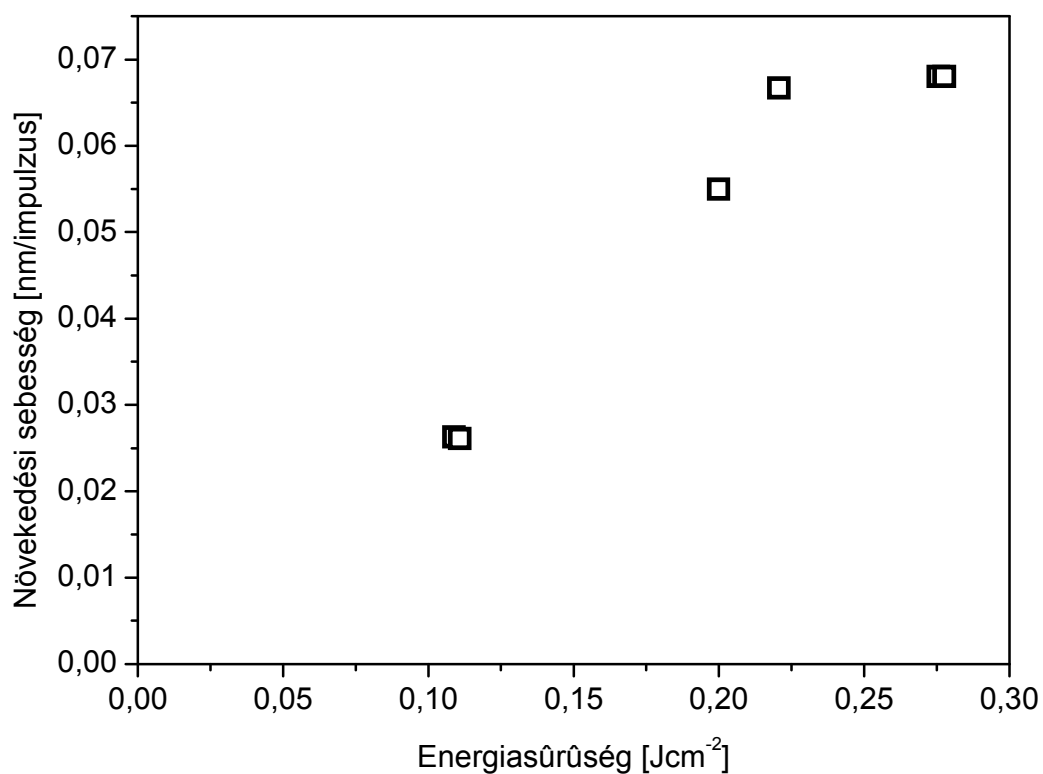
Az egyes minták rétegépülési sebességeit és az ezek kiszámításához használt paramétereket a 3. és 4. táblázatban foglalom össze, míg a maximális rétegvastagságok figyelembe vételével számolt sebességek energiasűrűség-függését a 16. és a 17. ábrán mutatom be. A rétegépülési sebesség energiasűrűség-függése – illesztést követően – az adott lézer - anyag kölcsönhatás jellemzésére rutinszerűen használt paraméter, az ablációs küszöb, és az abláció mechanizmusa meghatározásának eszköze [12-14]. Látható, hogy illesztésnek csak a 16. ábra esetében van létjogosultsága. $1,02 \text{ mm}^2$ -es foltmérettel ablálva, az adatokra egyenest illesztve, az ablációs küszöbre (Φ_{th}) $0,02 \text{ Jcm}^{-2}$ körüli érték adódik, ami ultrarövid impulzusokkal végzett abláció esetén reális érték [41-43]. A jobban fókuszált esetben (17. ábra) a függvényértékek szórása – az impulzusenergia és a vastagság mérésének hibáját figyelembe véve – érthetetlenül nagy. Mivel az energiasűrűségek nagyságrenddel a küszöb felett vannak, ezekre a pontokra nem lehet fizikailag értelmes függvényt illeszteni. Csak annyi állítható, hogy a Φ_{th} értéke $1,5 \text{ Jcm}^{-2}$ -nél, a bór-karbidra ns-os impulzusok alkalmazása esetén mért értéknél (1. ábra a [36]-ban és [20,21]) bizonyosan kisebb.

E (mJ)	2,83±0,39	2,04±0,16	2,81±0,67	2,25±0,6	1,13±0,3	1,11±0,25
ASE (mJ)	1,23±0,28	0,79±0,16	2,97±0,67	2,17±0,58	0,98±0,29	1,03±0,32
ASE/E	0,43	0,39	1,06	0,96	2,60	0,93
Imp. szám	5000	5000	5000	5000	4600	8000
Energiasűrűség (Jcm ⁻²)	0,2775	0,2	0,2755	0,2206	0,1108	0,1088
Max. réteg- vastagság (nm)	340	275±5	340±5	333±5	120±5	210±5
Növ. sebesség (nm/impulzus)	0,068	0,055	0,068	0,0667	0,0261	0,0263
Épült térfogat (nm ³)	6,39*10 ¹⁶	5,15*10 ¹⁶	6,39*10 ¹⁶	6,26*10 ¹⁶	2,26*10 ¹⁶	3,96*10 ¹⁶
Épült térfogat / imp. (nm ³)	1,28*10 ¹³	1,03*10 ¹³	1,28*10 ¹³	1,25*10 ¹³	4,91*10 ¹²	4,95*10 ¹²

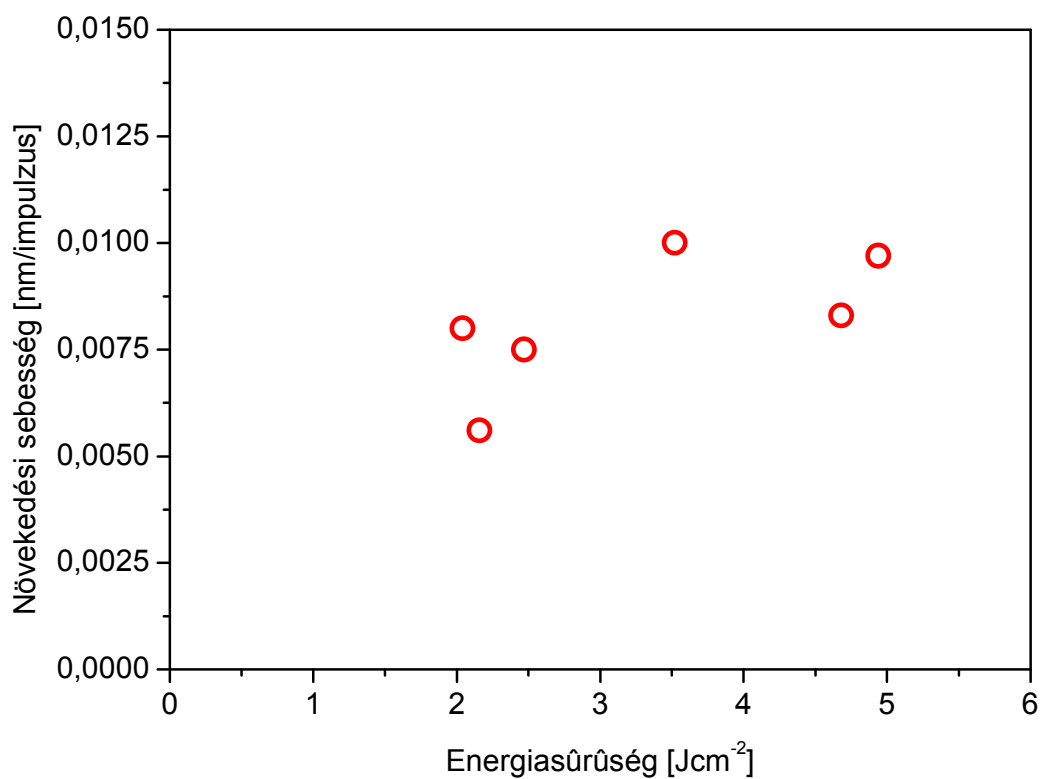
3. táblázat: Az 1,02 mm²-es foltmérettel készült rétegek jellemzői

E (mJ)	4,22±1,33	3,17±1,27	2,22±1,11	4,45±0,63	1,94±0,9	1,84±0,4
ASE (mJ)	0,79±0,32	0,63±0,16	0,37±0,11	1,79±0,75	0,81±0,24	2,53±0,6
ASE/E	0,19	0,20	0,17	0,40	0,42	1,375
Imp. szám	6000	6000	6000	6600	5000	10000
Energiasűrűség (Jcm ⁻²)	4,68	3,52	2,47	4,94	2,16	2,04
Max. réteg- vastagság (nm)	50±4	60±5	45±3	64±5	28±2	80±5
Növ. sebesség (nm/impulzus)	0,0083	0,01	0,0075	0,0097	0,0056	0,008
Épült térfogat (nm ³)	5,82*10 ¹⁶	6,98*10 ¹⁶	5,24*10 ¹⁶	7,45*10 ¹⁶	3,26*10 ¹⁶	9,31*10 ¹⁶
Épült térfogat / imp. (nm ³)	9,69*10 ¹²	1,16*10 ¹³	8,73*10 ¹²	1,13*10 ¹³	6,52*10 ¹²	9,31*10 ¹²

4. táblázat: A 0,09 mm²-es foltmérettel készült rétegek jellemzői

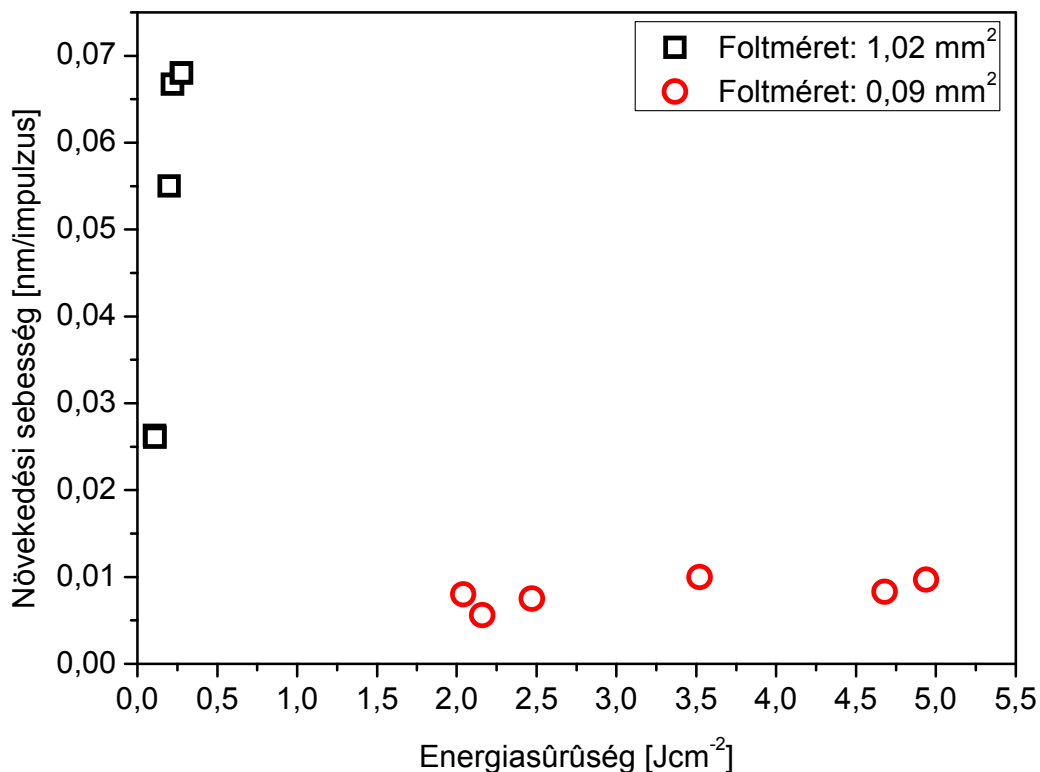


16. ábra: Az 1,02 mm²-es foltméret esetén mért növekedési sebesség – energiasűrűség függvény (ablációs görbe)



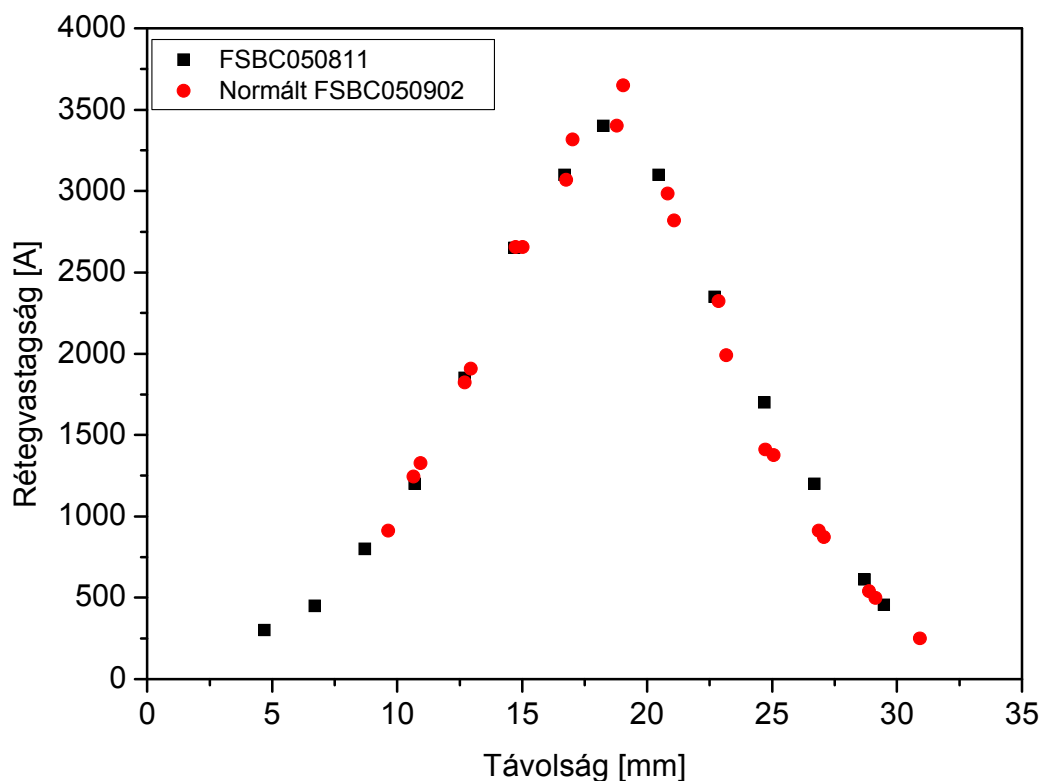
17. ábra: A 0,09 mm²-es foltméret esetén mért növekedési sebesség – energiasűrűség függvény (ablációs görbe)

A két függvényt egy grafikonon ábrázolva (18. ábra), jól tudom szemléltetni, hogy mennyire igaz az előző fejezetben megfogalmazott állítás, mely szerint a nagyobb foltméret esetén, körülbelül egy nagyságrenddel kisebb energiasűrűség nagyobb (maximális rétegvastagságból számolt) növekedési sebességeket eredményez.



18. ábra: A növekedési sebesség – energiasűrűség függvények a két foltméret esetén

Mivel a vastagság-eloszlások a két foltméret esetén különböznek (vö. 10. és 11. ábra), mindkét mintasorozatra meghatároztam a *térfogatok* energiasűrűség függését is. A rétegek térfogatának meghatározását azzal kezdtem, hogy elkészítettem mindkét sorozat egy-egy vastagabb rétegének a vastagságeloszlás-térképét. Bár feltételeztem, hogy egy mintasorozaton belül a vastagságeloszlások azonosak, az értékek csupán a függőleges tengely egy transzformációjában különböznek, minden mintán megmértem a kis- és nagy tengelyek menti eloszlásokat. Amint azt a példaként a 19. ábrán bemutatott, két különböző, de azonos foltmérettel készült film nagy tengelyei mentén mért, normált vastagságeloszlás egyezése meggyőzően demonstrálja feltételezésem jogosságát: az azonos foltmérettel készült minták eloszlása azonos. A 3. és 4. táblázatban megadott térfogatokat a maximális értékekből és a mintasorozatokra meghatározott eloszlás-függvényekből számoltam.

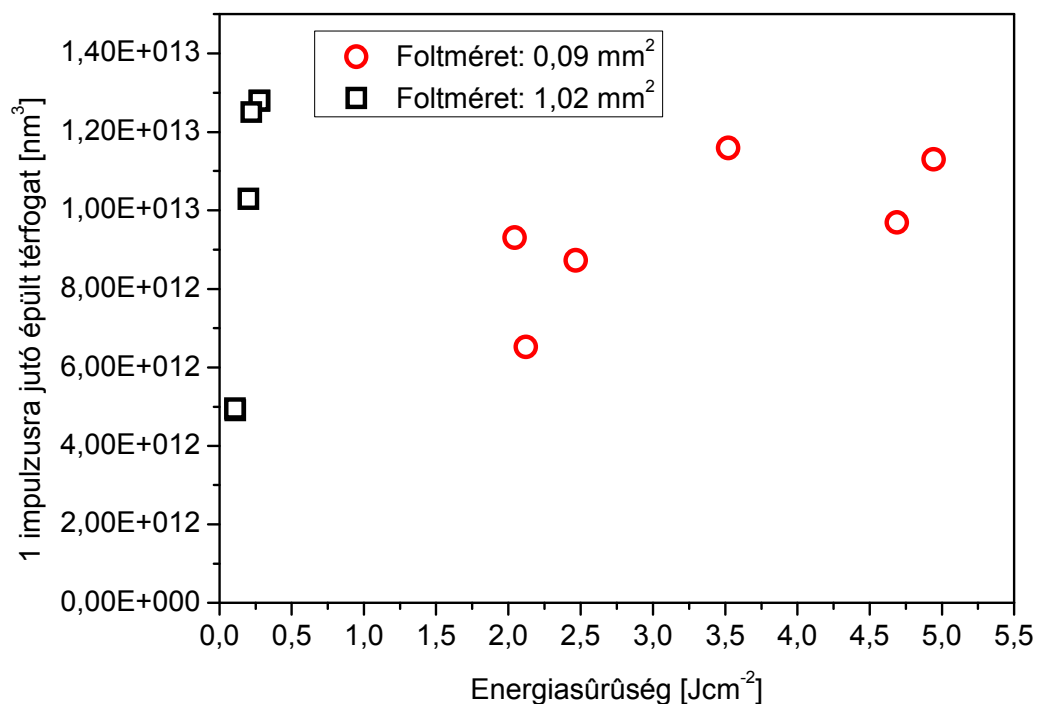


19. ábra: Az x tengely mentén mért vastagságeloszlások az 1,02 mm²-es foltméret esetén

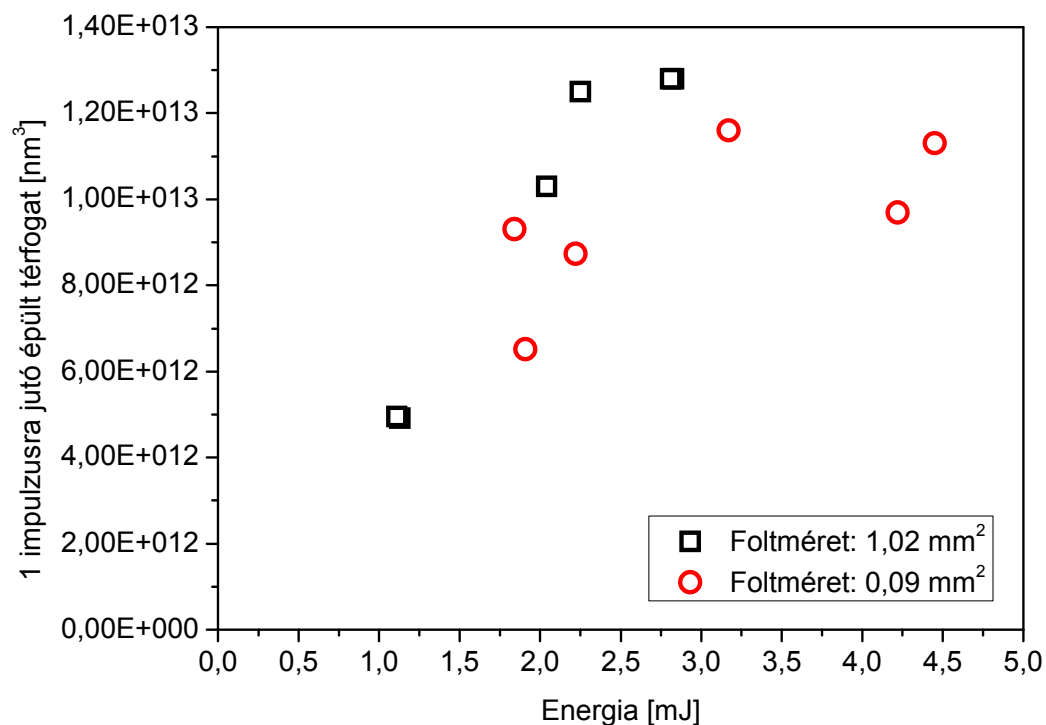
A 20. ábra azt bizonyítja, hogy az (egy impulzusra jutó) térfogatokra is igaz: nagyobb foltméret esetén nagyságrenddel kisebb energiasűrűség elegendő ugyanakkora térfogatú réteg építéséhez. Megegyezésben a 26. oldalon megfogalmazott konklúzióval, a különbség már nem olyan nagy, mint a maximális vastagságok energiasűrűség függése esetén (vö. 18. ábra).

Az energiasűrűség helyett az energia függvényében ábrázolva az impulzusonként épült térfogatókat, a két adatsor közötti nagyságrendi különbség eltűnik. Figyelembe véve, hogy a térfogatok meghatározásának hibája bizonyosan nagyobb 10 %-nál, arra kérdésre, hogy azonos energia esetén a filmek térfogata függ-e az abláló folt méretétől, a 21. ábra alapján nem tudok egyértelmű választ adni. Az a trend, hogy azonos energia értékekhez a nagyobb foltméret esetén konzekvensen nagyobb anyagtérfogatok tartoznak, valószínűsíti, hogy a foltméret növelése előnyös. Mindenesetre a 20. és 21. ábra összevetéséből ismét kiderül, hogy a rétegépülési sebességeknek az energiasűrűség függvényében történő megadása nem egyértelmű: ugyanahhoz az energiasűrűség értékhez több rétegépülési sebesség tartozik, a foltmérettől függően. Viszont ugyanaz az impulzus energia, a vizsgált tartományon, és mérési hibán belül közel ugyanazt az anyagmennyiséget szolgáltatja. Az ultrarövid impulzusokkal végzett rétegépítés esetén az energiasűrűség egyedül nem alkalmas a rétegépülési sebesség folyamatparaméterekhez történő egyértelmű hozzárendeléséhez, a növekedési sebességek energia függése viszont összehasonlítható eredményre vezet. Úgy tűnik, hogy az

energiasűrűség helyett az abláló energia a meghatározó paraméter, a foltméret megadása viszont mindenképpen szükséges.



20. ábra: A különböző foltmérettel készült filmek egy impulzusra jutó anyagtérfogatai az *energiasűrűség* függvényében



21. ábra: A különböző foltmérettel készült filmek egy impulzusra jutó anyagtérfogatai az *energia* függvényében

4.2.5 Az eredmények tézispontszerű megfogalmazása

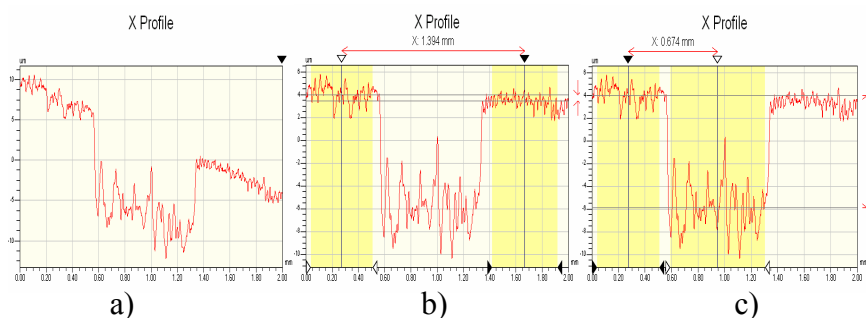
2.c Két, nagyságrendben eltérő (0,09 és 1,02 mm²) foltmérettel készült mintasorozatban, a maszkolt minták lépcsőmagasságainak mérésével, profilometriával meghatároztam, hogyan változnak a vastagságeloszlások az abláló impulzusok energiájának függvényében. Megmutattam, hogy a nagyobb foltméret esetén azonos energia értékekhez konzekvensen nagyobb anyagtérfogatok tartoznak, a foltméret növelése tehát előnyös. Mivel ugyanahhoz az energiasűrűség értékhez – a foltmérettől függően – több rétegépítési sebesség tartozik, újabb bizonyítékot szolgáltattam arra, hogy ultrarövid impulzusokkal végzett rétegépítés esetén az energiasűrűség egyedül nem alkalmas a rétegépítési sebesség folyamatparaméterekhez történő egyértelmű hozzárendeléséhez, a növekedési sebességek energia-függése viszont összehasonlítható eredményre vezet. Az abláló energia a meghatározó paraméter, a foltméret megadása viszont mindenképpen szükséges [36].

4.2.6 Az időbeli kontraszt hatása, szerepe

Az előző a fejezetben összefoglalt eredmények – miközben képet adtak arról, hogyan változik a rétegépülési sebesség az impulzus energiával, illetve energiasűrűséggel – egy újabb kérdést vetettek fel. Emlékeztetek arra, hogy míg a nagyobb foltméret esetén (16. ábra) a mérési adatok jó közelítéssel egy egyenesre estek, jobban fókuszált nyalábbal ablálva (17. ábra) az adatok szórása érthetetlenül nagy volt. A probléma megértésének és megoldásának igénye egy újabb, szisztematikus méréssorozatot indított el, amelynek eredményéről az alábbiakban számolok be.

Annak felderítésére, mi okozhatta a rétegépülési sebességek meghatározása során tapasztalt anomáliát, sorra vettem a lehetséges hibaforrásokat. Mivel az impulzus energiák abszolút értékének mérési hibája maximum 20%, és – ami ebben az esetben releváns – a relatív mérési hiba nem több néhány százaléknál, az energia meghatározásának esetleges hibája semmiképpen nem lehet magyarázat. Ugyanígy, a vastagságmérés hibája sem okozhat ekkora szórást. Egy effektus hatását nem vettem figyelembe. A (femtosekundumos) mag impulzusban és a (mindig jelen lévő) nanosekundumos pedestalban (ASE) foglalt energiát ugyan minden sorozatban mértem, de arányukat (a lézer un. időbeli kontrasztját) nem kontrolláltam. Amire nem figyeltem, az az, hogy a lézer működése során mind az ASE abszolút értéke, mind a fő (femtosekundumos) impulzus energiájához viszonyított aránya folyamatosan változik, attól függően, hogy a KrF erősítőben lévő gáz mennyire használt. Ez pedig, amint ezt a 3. és 4. táblázatban összegyűjtött adatok bizonyítják, az egymást követő kísérletek során jelentősen különböző volt.

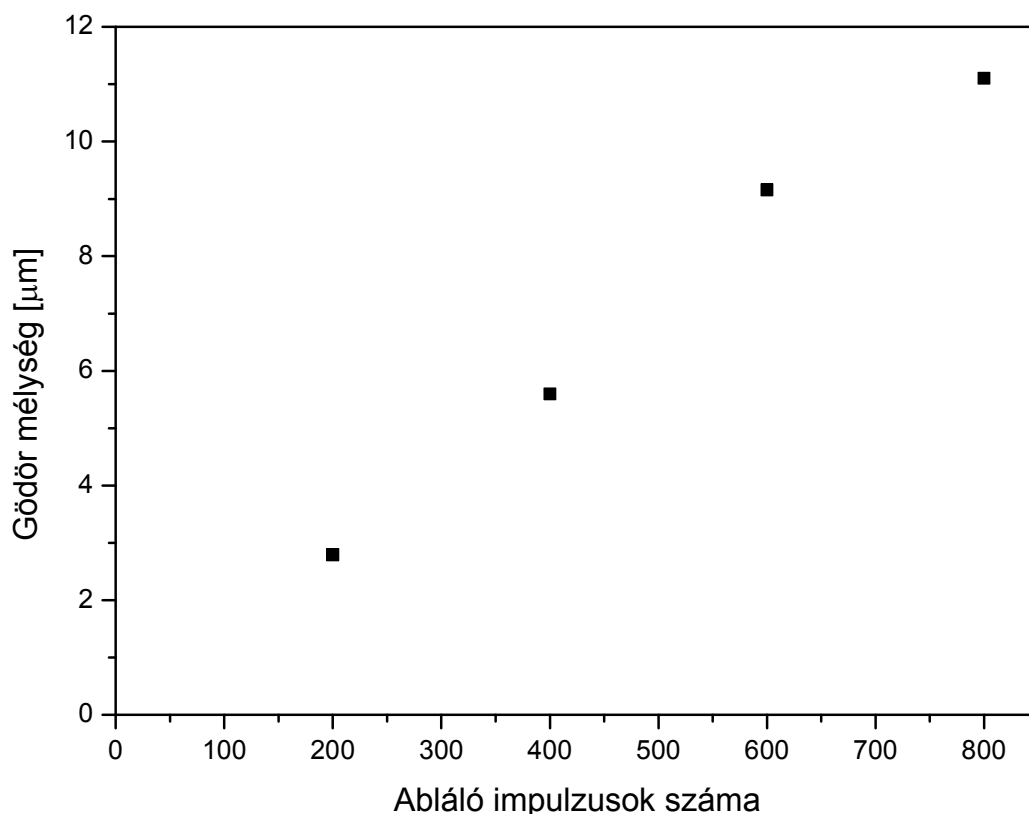
Szerencsére a lézer felépítése lehetővé tette, hogy a kontrasztot szándékosan változtassam [28]. Ennek hatását egy újabb mérés-sorozatban vizsgáltam meg, amelynek során az abláció hatásfokának energia-függését mértem a filmek építése során használt impulzus energia tartományban, az előző fejezetben definiált két foltméret esetén, különböző E_{fs}/E_{ASE} hányadosok beállításával.



22. ábra: A relatíve nagy átmérőjű ablációs gödrök mélységének meghatározása: a) mért adatsor; b) szintezett adatsor; c) gödörmélység meghatározás

Mivel a nyalábban az energiaeloszlás jó közelítéssel homogén, azt vártam, hogy az $1,02 \text{ mm}^2$ -es foltméret esetén az ablációs gödrök alja a felszínnel párhuzamos lesz. Amint az a 22. ábrán látható, ez jó közelítéssel teljesült is, ezért az ablált térfogatot a gödrök mélységének és a foltméretnek a szorzataként számoltam. A mélységeket profilométerrel határoztam meg. A mért adatsort (22. a) ábra) először kiszinteztem (22. b) ábra), majd a szintezett adatsoron a program szoftverének segítségével meghatároztam a felszín és a gödör átlagértékeinek különbségét (22. c) ábra). Minden gödör esetén minimum 7 profilt vettem fel. Az így mért mélységek néhány százalékon belül azonosnak bizonyultak.

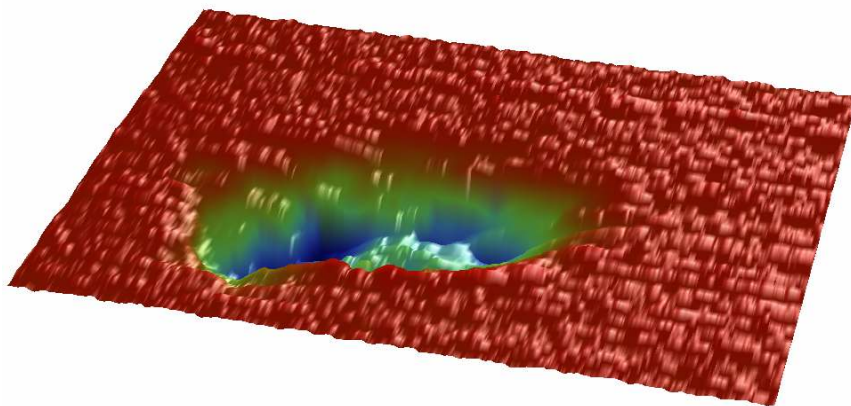
A mérési sorozatokon belül az impulzusok teljes energiája az idővel folyamatosan csökkent (miközben a kontraszt praktikusán állandó maradt); 4-5000 lövés után csökkent 90% alá. Ezért csak néhány esetben tudtam gödör mélység vs. impulzus szám függvényeket (23. ábra) felvenni, és ezek meredekségéből számolni az adott energiához tartozó ablációs sebességet. Az esetek többségében arra kényszerültem, hogy az ablációs sebességeket egy vagy két gödör mélységének mérése alapján adjam meg.



23. ábra: $1,02 \text{ mm}^2$ -re fókuszált $4,76 \text{ mJ}$ energiájú impulzusokkal ablált gödrök mélysége az abláló impulzusok számának függvényében

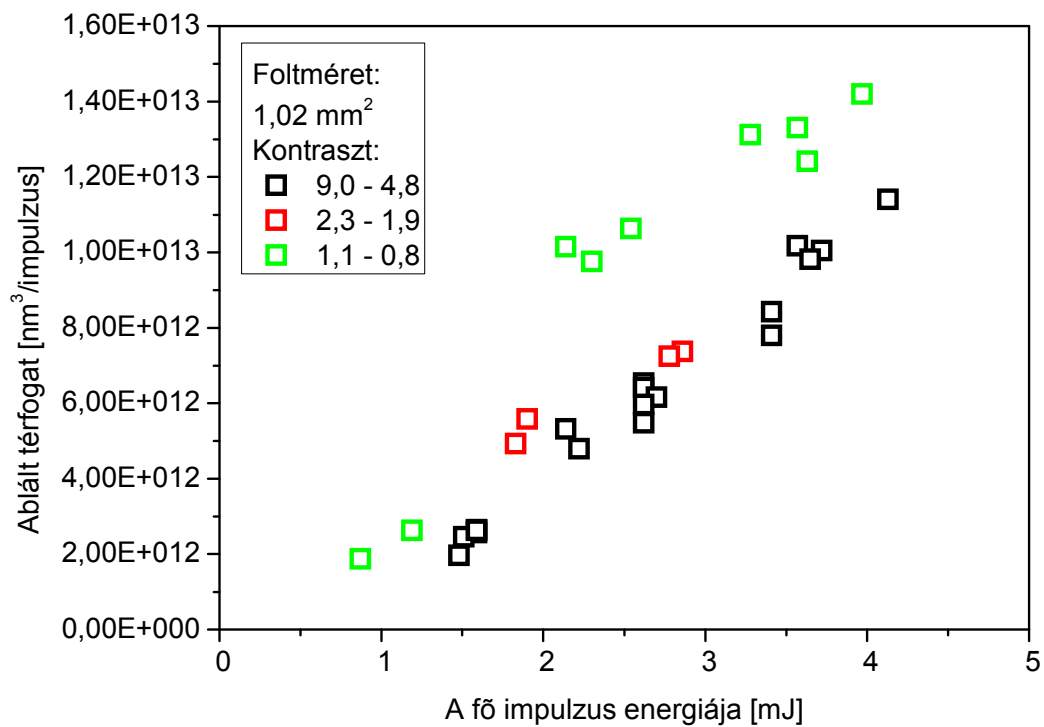
Nem volt ilyen egyszerű a dolgom a $0,09 \text{ mm}^2$ -es foltméret esetén. A gödrök aljának egyenetlensége (24. ábra) lehetetlenné tette a mélységek egyetlen adattal történő megadását.

Ezért ebben az esetben „map scan”-eket készítettem a gödrökről, majd a kiszínezett 3D-s képből a profilométer szoftverének segítségével határoztam meg az ablált térfogatokat.

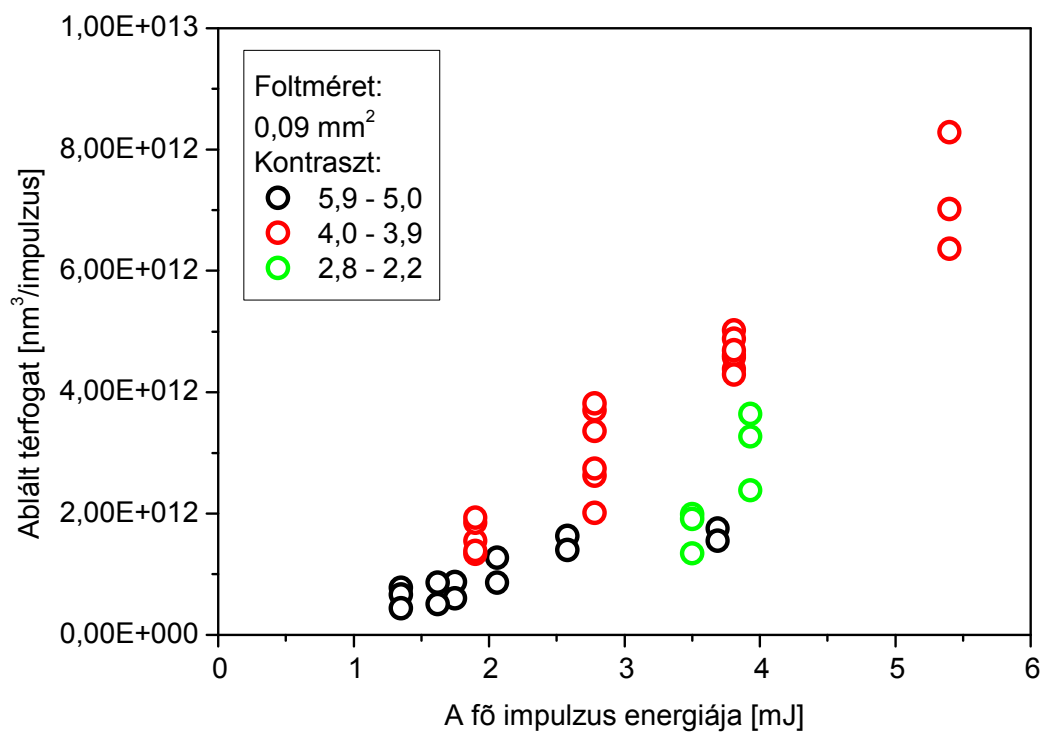


24. ábra: $0,09 \text{ mm}^2$ -re fókuszált, 400, 2,62 mJ energiájú impulzussal ablált gödrőről készített „Map scan”

Mint ahogy azt a 25. és 26. ábra mutatja, a fő impulzus energiájának növelése mindkét foltméret esetén az abláció hatásfokának (lineáris) növekedését eredményezi. Míg a nagyobb foltméret esetén az E_{fs}/E_{ASE} -vel definiált kontraszt csökkenésével szignifikánsan és monoton növekszik az ablációs hatásfok, a kisebb foltméret esetén ez a függés bonyolultabb. Lássuk a számokat! $1,02 \text{ mm}^2$ -re fókuszált nyalábbal ablálva, az adott lézerrel elérhető legtisztább impulzusok ASE tartalma 10 és 17% közötti. Ezek az impulzusok ablálnak a legkisebb hatásfokkal. Az energia kontraszt 2,3 és 1,9 közé csökkenése, ami 30 és 35% közötti ASE tartalmat jelent, láthatóan megnöveli az egy impulzussal eltávolított anyag mennyiségét. Az 1,0 körüli energia kontraszt, amikor is a mag- és a pedestal impulzus is a teljes energia felét tartalmazza, már látványos hatásfok növekedést eredményez: a legtisztább impulzusokhoz viszonyítva a növekedés a fő impulzus energiájától függően 30 és 100% között változik. Erősen fókuszált nyaláb esetén ($0,09 \text{ mm}^2$) a kontraszt hatását kisebb tartományban tudtuk vizsgálni. A legtisztább impulzusok ebben az esetben 14 és 17% közötti ASE tartalommal rendelkeztek. Az ASE tartalom 20%-ra növelése (4,0-3,9 vs. 5,9-5,0-es energia kontraszt) ebben az esetben megduplázza az ablációs hozamot. Az első pillantásra meghökkentő eredmény az, hogy az ASE tartalom további (26-31%-ra) növekedése viszont a hatásfok csökkenését eredményezi.



25. ábra: Egy impulzusra jutó ablált térfogatok a fő impulzus energiájának függvényében, 3 különböző kontraszt értékre



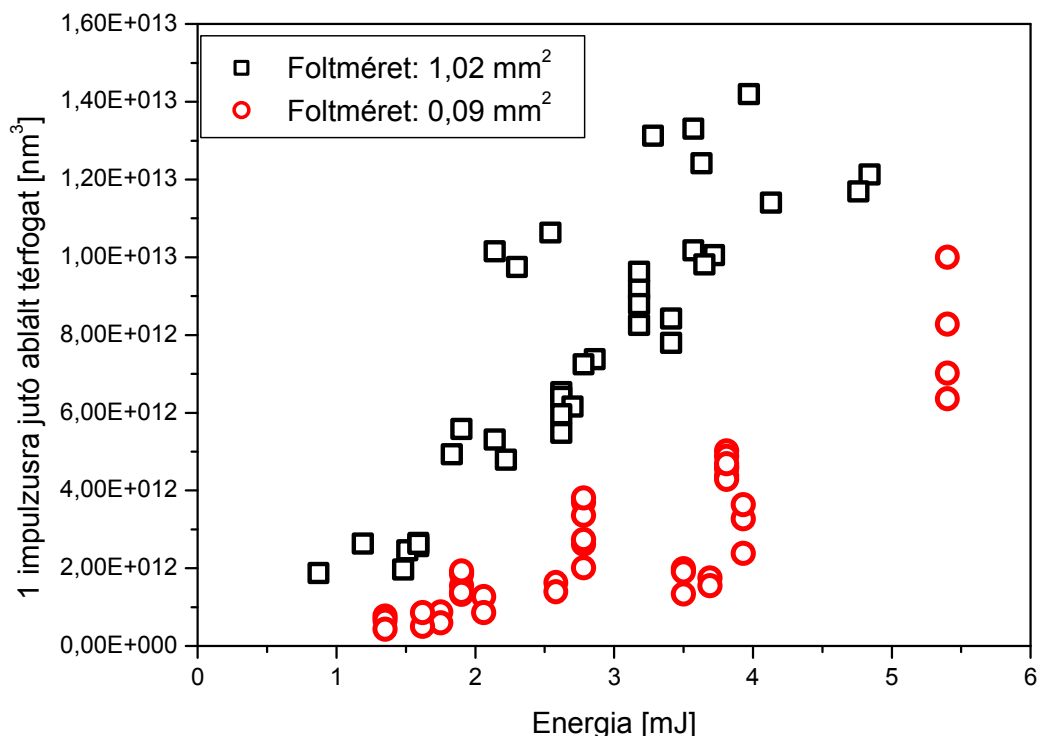
26. ábra: Egy impulzusra jutó ablált térfogatok a fő impulzus energiájának függvényében, 3 különböző kontraszt értékre

Az ASE abszolút értékeinek vizsgálata segít a különbségek megértésében, és rámutat a foltméret szerepére az események meghatározásában. Az $1,02 \text{ mm}^2$ -es esetben a fő impulzus maximális energiája, $E_{fs} = 4,2 \text{ mJ}$, és így a legalacsonyabb kontraszt, 0,8 esetén a maximális pedestal impulzus energia $5,25 \text{ mJ}$. Figyelembe véve, hogy a fő impulzus a pedestal közepén ül, az ASE fele hat elő-impulzusként, ami $0,26 \text{ Jcm}^{-2}$ -es energiasűrűséget jelent. Nanoszekundumos impulzusokra a bór-karbid ablációs küszöbe $\sim 1,5 \text{ Jcm}^{-2}$ [20,21]. Az elő-impulzus tehát még a legnagyobb ASE tartalom esetében sem képes ablációra, csupán a felszín lokális (elő)melegítésére, megnövelve ezáltal a fő impulzus hatékonyságát. A magyarázat – amelyet kísérletileg is ellenőriztünk – kisebb impulzus energiák esetén még inkább helytálló. Ellenőrző kísérletként tiszta ASE impulzusokat lőttünk a céltárgyra. Bebizonyosodott, hogy még 5000 impulzus sem okoz mérhető anyageltávolítást ebben az energiatartományban.

Mi változik meg, ha a nyalábot $0,09 \text{ mm}^2$ -re fókuszáljuk? A legnagyobb kontraszt (5,9) az E_{fs} 1,3 és $5,4 \text{ mJ}$ közötti változása esetén $0,22$ és $0,92 \text{ mJ}$ között növekvő ASE tartalmat jelent. Ez (figyelembe véve, hogy az elő-impulzus fele hatékony) energiasűrűségben $0,12$ és $0,51 \text{ Jcm}^{-2}$ közötti értékeket ad, amely ismét csak előmelegít, nem ablál. Az energia kontraszt $4,0$ - $3,9$ -re csökkenése $0,32$, illetve $1,35 \text{ mJ}$ közötti ASE értékeket eredményez. Az energiasűrűség ebben az esetben $0,18$ és $0,75 \text{ Jcm}^{-2}$ közötti. A $0,75 \text{ Jcm}^{-2}$ -es érték lényegesen nagyobb a nagyobb foltméret esetén számolt maximumnál. Ezek az impulzusok tehát még mindig csak előmelegítenek, de hatásuk jóval nagyobb, mint a nagy foltméret esetén. A mért legkisebb energia kontraszt ($2,8$ - $2,2$) esetén az elő-impulzusként ható ASE energiasűrűsége $0,33$ és $1,36 \text{ Jcm}^{-2}$ között változik. Ez utóbbi érték már nagyon közel van az ablációs küszöbhez. A mérési hibát (is) figyelembe véve, a nagyobb energiájú elő-impulzusok már képesek lehetnek plazma keltésére. Ha az elő-impulzus energiasűrűsége eléri vagy meghaladja a nanoszekundumos ablációs küszöböt, a keletkező plazmafelhő árnyékoló hatása csökkentheti a fő impulzus hatását, ami az abláció hatékonyságának csökkenését eredményezi. Ez az effektus magyarázhatja a kis foltméret esetén tapasztalt látszólagos furcsaságot, a hatásfoknak a kontraszt csökkenésével bekövetkező csökkenését. A fenti megfontolások mindenesetre jelzik, mennyire összetett hatása lehet a foltméret és a kontraszt változásának.

A kontraszt hatását megvilágító eredmények analízise után térjünk vissza arra, hogyan függ az ablált térfogat a foltmérettől. A két foltmérettel készített ablációs gödrök egy impulzusra jutó térfogatait egy grafikonon – az energia függvényében – ábrázolva (27. ábra) látható, hogy azonos energia esetén a nagyobb foltmérethez tartozó térfogatok a nagyobbak.

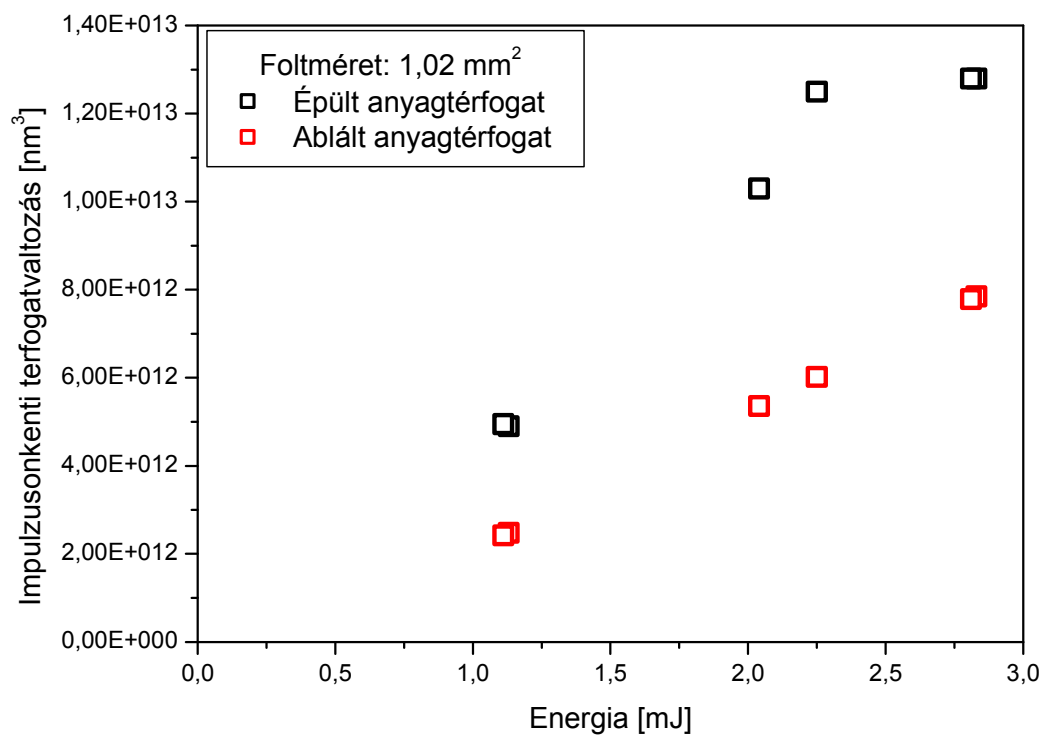
Így kijelenthető, hogy nagyobb foltméret esetén, azonos energia mellett több anyag ablálható, ami összhangban van azzal, hogy nagyobb az épített filmek térfogata.



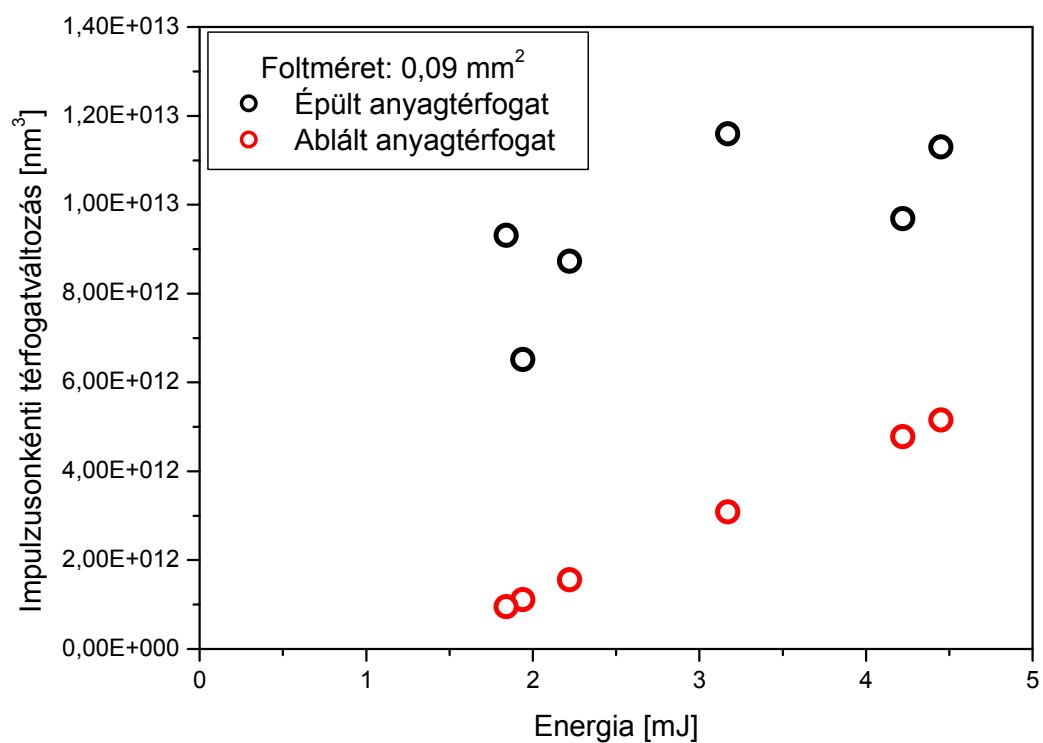
27. ábra: Egy impulzusra normált ablált térfogatok az energia függvényében

Miután meghatároztam, hogyan függ az ablált térfogat a foltmérettől és a fő impulzus energiájától, lehetőségem nyílt az (azonos körülmények között) épített és ablált térfogatok összehasonlítására. A 28. és 29. ábrán a filmek építésekor használt energia tartományban hasonlítom össze az épült, illetve ablált térfogatok energia-függését. Megjegyzem, hogy a filmek térfogatának meghatározása során nem vettem figyelembe az ASE hatását. Az ablált térfogatokra vonatkozó értékek viszont már az időbeli kontraszt tudatos változtatásának eredményeként születtek.

Bár mind az épült, mind az ablált térfogatok meghatározásának hibája bizonyosan több mint 10 százalék, egyértelmű, hogy az épült filmek térfogatai mindkét foltméret esetén konzisztensen nagyobbak az ablált térfogatoknál. A látszólagos ellentmondás magyarázata az lehet, hogy a B₄C mikrokristályokból felépülő (szinterelt) céltárgy és a készített bór-karbid filmek kémiai- és mikroszerkezete különböző. Ennek a feltételezésnek az ellenőrzése motiválta filmjeim kémiai összetételének meghatározását.



28. ábra: Épült és ablált anyagterfogatok



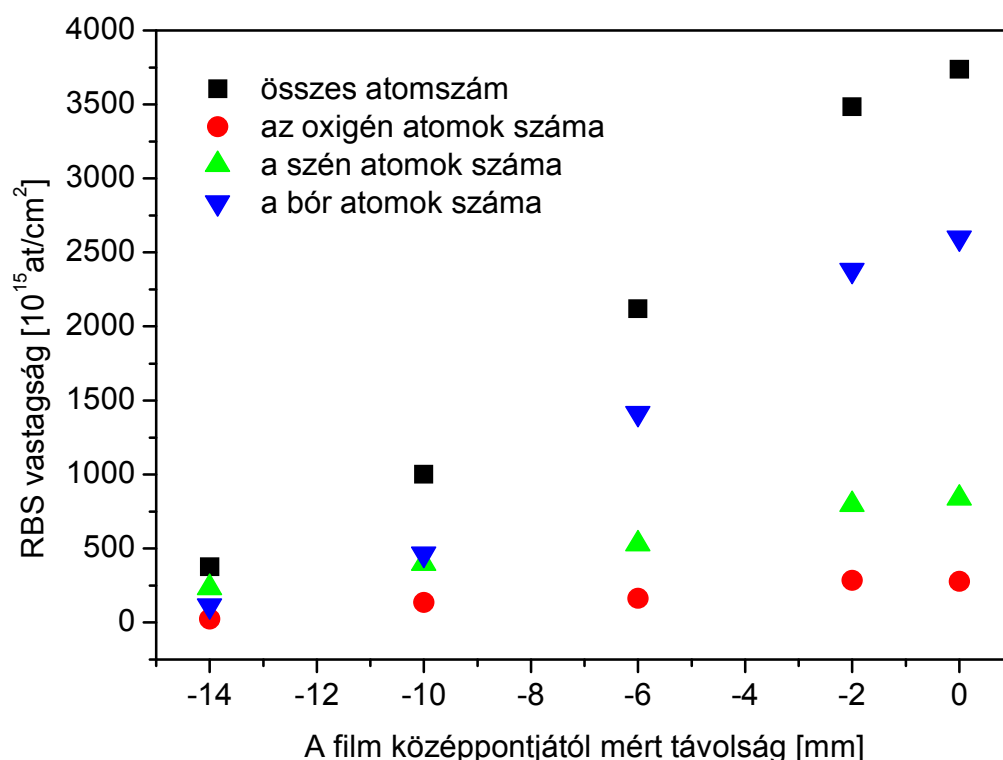
29. ábra: Épült és ablált anyagterfogatok

4.2.7 Az eredmények tézispontszerű megfogalmazása

3. Megmutattam, hogy az ASE hatását feltétlenül figyelembe kell venni a femtoszekundumos lézerrendszerekkel végzett anyagmegmunkálás esetén. Az időbeli kontraszt mérése előfeltétele az eredmények korrekt kiértékelésének. A fő- és az ASE impulzushosszának öt nagyságrendnyi különbsége miatt az intenzitás kontraszt nem mérhető, az anyagtudományi alkalmazások szempontjából informatív paraméter az energia kontraszt. Bebizonyítottam, hogy adott kontraszt hatása a foltmérettől is függ [28].

4.3 A bór-karbid filmek kémiai összetétele

A filmek laterális anyageloszlásának feltérképezésére a μ RBS ideális technika. Ahhoz viszont, hogy ezzel a módszerrel megbízható eredményeket kapjunk, minimálisan néhány száz nanométeres rétegvastagság a kívánatos. Ezért a μ RBSsel történő kémiai összetétel meghatározást a #041006 mintán végeztük el. A két tengely mentén, 2 milliméterenként, 100x100 mikronos területeket mértünk. Az alábbiakban az eredményeket a főtengely mentén mért adatokkal illusztrálom.

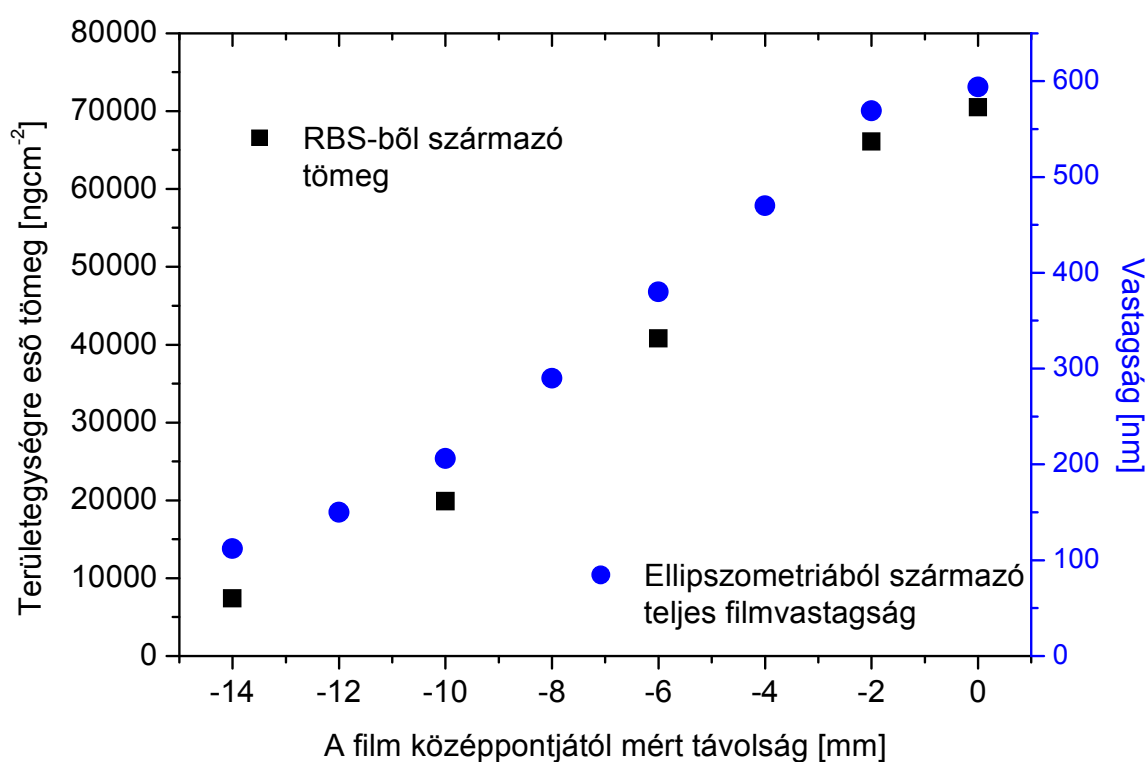


30. ábra. Az egy négyzetcentiméterre jutó atomok számának változása a 7000, $0,25 \pm 0,05 \text{ Jcm}^{-2}$ energiasűrűségű impulzussal épített film fél főtengelye mentén

A 30. ábra a szén-, a bór- és oxigén profilokat mutatja atom/cm² egységben. Az elemi összetétel fokozatosan változik, a szénben gazdag (B/C <1) szélről a bórban gazdag (B/C ~ 3) középpontig. Pronko és munkatársai 1999-ben arról számoltak be, hogy 780 nm-es, 150-200 fs-os lézerrel bór-nitrid céltárgyat ablálva, a keletkező plazmában a hely függvényében változik a bór izotópok $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ relatív gyakorisága [46]. Ennek lenyomataként az épített filmek közepén feldúsul a könnyebb bór izotóp. Figyelemfelkeltő [47] cikkük hatására, annak ellenőrzésére, hogy az ultrarövid impulzusokkal ablált bór-karbid plazmafelhőjében is megjelenik-e az izotóp-arány megváltozása, a filmet alkotó elemek eloszlásának feltérképezésével párhuzamosan meghatároztuk a $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ hányados helyfüggését is. Az

eredmények azt mutatták, hogy az izotóp-feldúsulás-effektus esetünkben is létezik, sőt, a változás jóval szembetűnőbb: a természetes 0,23-as $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ arány helyett a bór izotópok relatív gyakorisága – a tengelyek mentén – a széleken mért $\sim 0,2$ -től a minta közepén $\sim 1,1$ -es lokális maximumig változott [34].

Egy széleskörű nemzetközi kooperáció lehetőséget adott a filmek anyageloszlására vonatkozó, μRBS -ből kapott információknak egy független módszerrel, az (n,α) reakció nagy hatáskeresztmetszetét kihasználó neutron radiográfiával kapottakkal való kiegészítésére. Bár az eredmények nem hasonlíthatók össze közvetlenül, a ^{10}B izotóp laterális eloszlását megadó térképek megerősítették a μRBS sel kapott eredményeket: a ^{10}B izotóp koncentrációja a szélektől a középpont felé haladva mintegy háromszorosára nőtt [48].

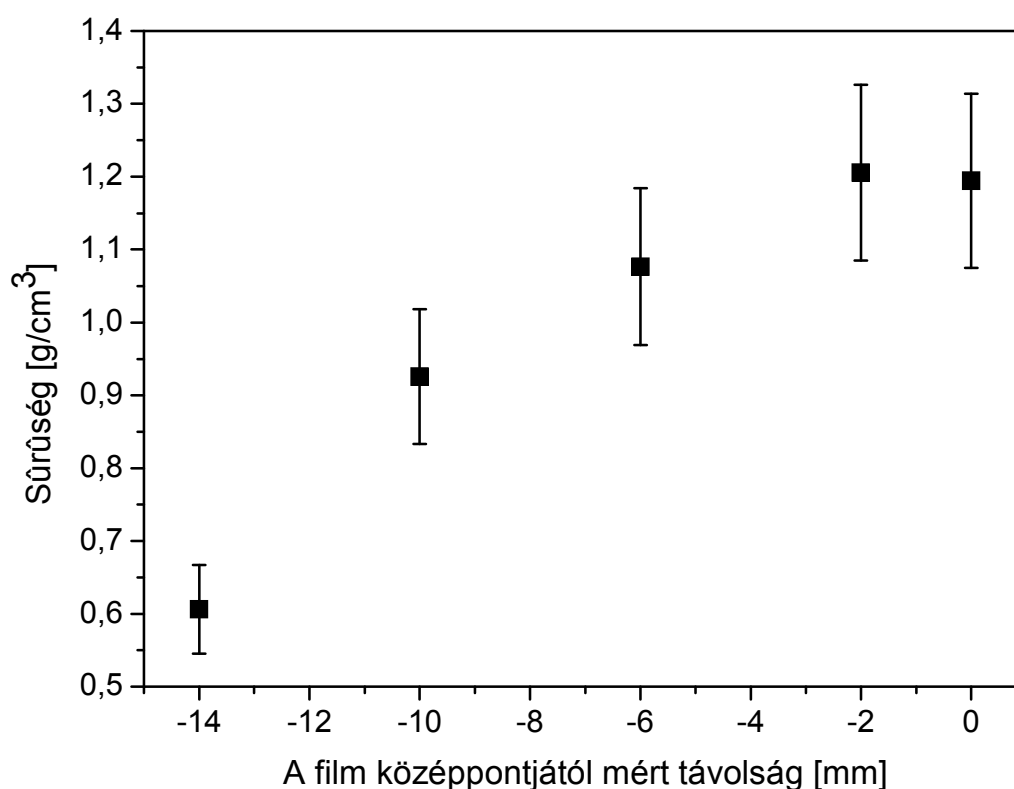


31. ábra: A területegységre eső tömeg és a filmvastagság eloszlása a film fél főtengelye mentén

Az atom/cm^2 egységben megadott atomszámokat a megfelelő atomtömegekkel megszorozva kiszámoltam a filmet alkotó elemek egységnyi felületre jutó tömegét. A ng/cm^2 -ben megadott tömegeloszlást a 31. ábrán mutatom be. A tömegeloszlás – bár önmagában fontos és érdekes adat – nem tartalmaz információt a film mikroszerkezetéről. Arról, hogy a filmet alkotó atomok térbeli eloszlása milyen, a sűrűség helyfüggése ad információt. Annak érdekében, hogy a sűrűség helyfüggését megadhasam, a film vastagság-eloszlásának

független mérésére volt szükség. A spektroszkópiai ellipszometriával kapott eredményekből számolt vastagság-eloszlást ugyancsak bemutatom a 31. ábrán.

A két profil összehasonlításából látszik, hogy a minta széle felé haladva a tömeg/vastagság arány folyamatosan csökken. Ez azt jelzi, hogy nemcsak a film kémiai összetétele változik folyamatosan a tengely mentén, hanem annak mikrostruktúrája is. Annak érdekében, hogy megadhassam e változás mértékét, a filmet alkotó elemek RBS mérésből kapott, egységnyi felületre jutó tömegét az ellipszometria alkalmazásával nyert, megfelelő vastagság adatokkal osztva, kiszámítottam a sűrűség laterális eloszlását. Az eredményt a 32. ábrán mutatom be. Az RBS és VASE mérés lehetséges pontatlanságát gyaníthatóan alábecsülve, a hibavonalak $\pm 10\%$ -ot jelölnek.



32. ábra: A sűrűség helyfüggése a $7000, 0,25 \pm 0,05 \text{ Jcm}^{-2}$ energiasűrűségű impulzussal épített film fél főtengele mentén

A sűrűség 100%-os növekedése meggyőzően bizonyítja, hogy a film mikroszerkezete folyamatosan változik a szélektől a minta szimmetria tengelyének közepéig haladva. A legkompaktabb az anyag a minta közepén, bár a számított $1,2 \text{ gcm}^{-3}$ -es érték jóval kisebb, mint a tömbi B_4C sűrűsége [49]. A szélek felé haladva még ez az érték is folyamatosan csökken, jelezve, hogy a film egyre lazábbá, porózusabbá válik. A fizikai és kémiai

információk összevetése azt mutatja, hogy a bórban gazdag anyag lényegesen sűrűbb, mint a szénben gazdag.

4.3.1 Az eredmények tézispontszerű megfogalmazása

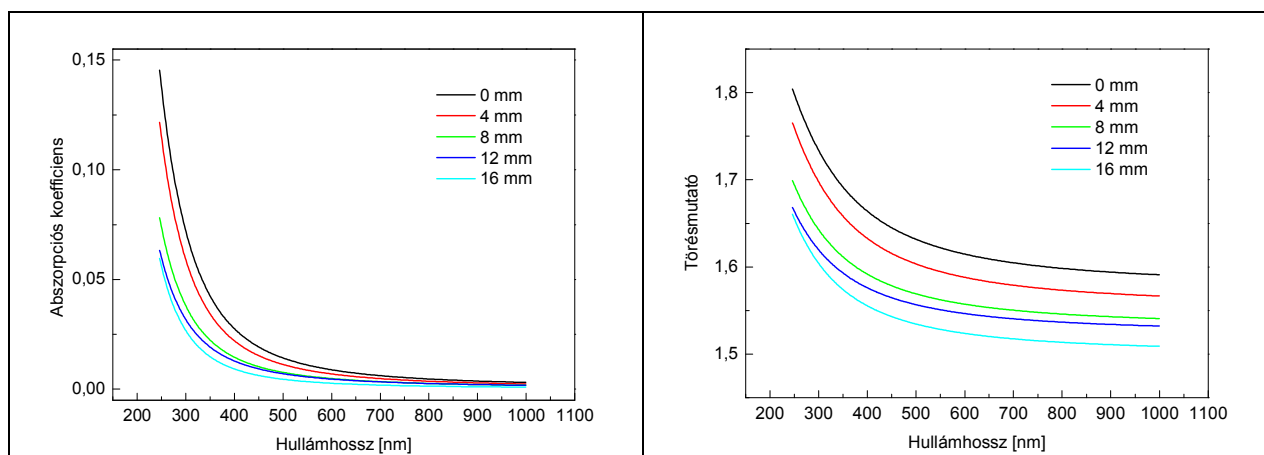
4. μ RBS alkalmazásával kimutattam, hogy az elemi összetétel folyamatosan változik a rétegek szimmetriatengelyei mentén: a szél szénben, míg a közép bórban gazdagabb [34]. A természetes 0,23-as $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ arány helyett a bór izotópok relatív gyakorisága a széleken mért $\sim 0,2$ -től a minta közepén $\sim 1,1$ -es lokális maximumig változik [34], miközben a ^{10}B izotóp koncentrációja a szélektől a középpont felé haladva mintegy háromszorosára nő [48].

Az ellipszometriával meghatározott vastagságeloszlás és a megfelelő lokális összetétel összevetéséből meghatároztam a rétegek sűrűségének változását a szimmetriatengelyek mentén. Megmutattam, hogy a sűrűség a szélek felől a közép felé haladva folyamatosan nő, de még itt is jelentősen kisebb a tömbi B_4C sűrűségénél [50].

4.4 A bór-karbid filmek optikai tulajdonságai

Az ellipszometriai mérések eredményeiből az eddigiekben csupán a filmek vastagságeloszlására vonatkozókat használtam fel. Amellett, hogy az optikai tulajdonságok, a törésmutató és az abszorpciós koeficiens helyfüggése természetesen tovább finomította a filmekről alkotott képet, az ellipszometria hozzájárult a mikroszerkezetre vonatkozó információk teljesebbé tételéhez is.

Amint az abszorpciós koeficiens és a törésmutató hullámhossztól való függését megadó 33. ábrán látható, az optikai tulajdonságok jelentősen változnak a film szimmetria-tengelye mentén mért laterális pozíció függvényében.



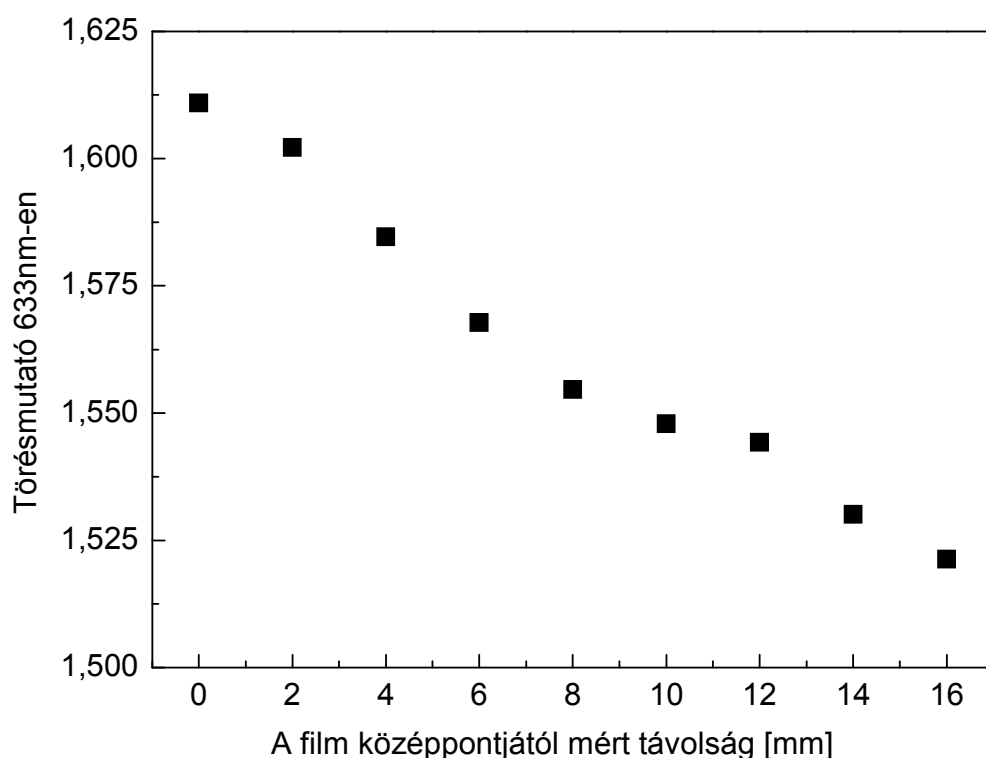
33. ábra: Az abszorpciós koeficiens (bal oldal) és a törésmutató (jobb oldal) hullámhossz függése a $7000, 2,0 \pm 0,4 \text{ Jcm}^{-2}$ energiasűrűségű impulzussal épített bór-karbid film fél főtengelye mentén

A filmek mindkét tengelye mentén hasonló a függés: a középponttól távolodva mind a $k(\lambda)$ mind az $n(\lambda)$ görbék a kisebb értékek felé tolódnak. Az eltolódás mértéke a hullámhossz növelésével folyamatosan csökken. A hatás különösen szembetűnő az abszorpciós koeficiensek hullámhossz függése esetében: a $k(\lambda)$ függvények közötti különbség 900nm felett eltűnik. A különösen az UV tartományban növekvő átlátszóság és a vele járó csökkenés a törésmutatóban összhangban van a μRBS konklúziójával: a változás oka az, hogy a minta közepétől a szélek felé haladva a kémiai összetétel B_3C -től $\text{B}_{0,6}\text{C}$ -ig változik, azaz a széleken az anyag inkább amorf szén jellegű, szemben a közép bór-karbid összetételével.

Az E_{04} optikai sáv szélesség, amely azzal a foton energiával van definiálva, amelynél az abszorpciós koeficiens értéke 10^4 cm^{-1} , és amely esetünkben 3,2 és 4 eV között változik, szintén függ az aktuális laterális pozíciótól: minimális értékét a minta közepén éri el, és

növekszik a szélek felé. Jóllehet a különböző definíciók és anyag-összetételek miatt irodalmi adatokkal való közvetlen összehasonlításra nincs lehetőség, megnyugtató, hogy ezek az értékek nem esnek messze egy ködfény kisülésben (glow-discharge) előállított $a\text{-B}_{0.52}\text{C}_{0.48}\text{:H}$ film $E_g \approx 3.8$ eV-os [51], illetve egy PLD-vel készült amorf $\approx\text{B}_3\text{C}$ film $E_g \approx 3.78$ eV-os [52] értékeitől.

A 34. ábrán a 633 nm-en mért törésmutatót ábrázoltam a minta nagytengelye mentén változó laterális pozíció függvényében. A törésmutató második tizedes jegyének változása és profilja szignifikáns és folyamatos változást mutat az anyag tulajdonságaiban. A csökkenő törésmutató növekvő porozitást, azaz lazább szerkezetet jelent. A törésmutató változásának elemzése csak akkor ad lehetőséget a mikrostruktúra változására vonatkozó direkt következtetések levonására, ha az összetétel állandó. Esetünkben ez nem teljesül, de mivel tudjuk, hogy a sűrűség jelentősen csökken a filmek széle felé haladva, nyugodtan állíthatjuk, hogy a diszperziós görbe helyfüggésére vonatkozó eredmények tökéletes összhangban vannak a filmek sűrűségének helyfüggésére kapottakkal.



34. ábra: A 633 nm-en mért törésmutató függése a $7000, 2,0 \pm 0,4 \text{ Jcm}^{-2}$ energiasűrűségű impulzussal épített bór-karbid film fél főtengelye mentén

4.4.1 Az eredmények tézispontszerű megfogalmazása

5. *A filmek optikai tulajdonságai is erősen helyfüggőek. A középponttól távolodva mind a $k(\lambda)$ mind az $n(\lambda)$ görbék a kisebb értékek felé tolódnak. Az E_{04} optikai sávszélesség is függ az aktuális laterális pozíciótól: 3,2 eV-os minimális értékét a minta közepén éri el, és a széleken 4,0 eV-ra növekszik. A 633 nm-en mért törésmutató értéke a középpontban $\sim 1,61$, ami a minta szélei felé monoton csökken; a középponttól 16 milliméterre már csak $\sim 1,52$, ami arra mutat, hogy a film porozitása jelentősen megnő, szerkezete egyre lazább lesz. Az ellipszometria eredményei konzisztensek az előző fejezetben kapottakkal: azzal, hogy a minta közepétől a szélek felé haladva az összetétel B_3C -ről $B_{0.6}C$ -ig változik, miközben a sűrűség $\sim 1,2$ -ről $\sim 0,6 \text{ gcm}^{-3}$ -re csökken [50].*

4.5 Konklúzió

A PLD inherens tulajdonsága, hogy amennyiben az abláló lézerfolt (a forrás) és a hordozó egymáshoz viszonyított helyzete rögzített, laterálisan inhomogén réteg épül. Amint azt dolgozatomban eléggé meggyőzően bizonyítja, ez az inhomogenitás nemcsak a vastagság eloszlásban, hanem a kémiai összetételben, a mikroszerkezetben, praktikusán minden tulajdonságban jelentkezik. Amennyiben – mint az alkalmazások döntő többségénél – a cél jól definiált tulajdonságokkal rendelkező, homogén, nagy felületű filmek előállítására, ez a tulajdonság természetesen nem szimpatikus. Az anyagtechnológus feladata ezekben az esetekben az inhomogenitás lehető legteljesebb kiküszöbölése a forrás és a növekvő réteg relatív helyzetének folyamatos változtatásával, a hordozó és a lézerfolt bonyolult, programozott mozgatásával. A laboratóriumi kísérletek szintjén az effektus a magunk javára fordítható, hiszen lehetőséget ad arra, hogy egyetlen mintán térképezzük fel a tulajdonságok széles tartományát. Munkám során ezt a kombinatorikus közelítést használtam.

A bór-karbid rétegek tulajdonságaira vonatkozó konkrét adatok megadása mellett – filozófiai síkon – munkám fontos eredményének tartom annak bemutatását, hogy milyen széles tartományban változhatnak egyetlen mintán belül is az anyagi tulajdonságok a hely függvényében. Véleményem szerint ugyanis ez a magyarázata az irodalmi adatok első pillanatra érthetetlen változatosságának. Látható, hogy nagyon nem mindegy, hol, mekkora területen végzett analízisből von le valaki következtetéseket. És akkor még nem is beszéltem a lézer paramétereiktől való függésről, amelyek közül a foltméret – mindeztideig nagyvonalúan elhanyagolt – hatását emelném ki.

Az irodalomban mind a mai napig meglévő inkonzisztencia másik oka – véleményem szerint – a klasszikus, nanoszekundumos lézerekkel végzett abláció következményeként a filmekre ülő, a filmekbe beépülő, és relatíve nagy méretük miatt az összértéket jelentős részét kitevő cseppek jelenléte. Meggyőződésem, hogy a cseppek eliminálása előfeltétele az összehasonlítható eredmények elérésének. Ezért tartom nagy lépésnek a femtoszekundumos impulzusokkal végzett rétegépítést. Közelítésem igazolásának tekintem, hogy tovább nő a nanoszekundumos lézerek használatával kapott eredmények változatossága. H. A. Castillo és munkatársai 2011-ben megjelent cikkükben pl. B_1C_1 sztöchiometriájú rétegek építéséről számolnak be [53]. UHV körülmények között, szobahőmérséklettől 650°C-ig változó hordozó hőmérsékleteken készítették rétegeiket, ráadásul az XPS és AES analízist *in-situ* végezték, tehát olyan környezetet hoztak létre, amelyben jól reprodukálható eredmények születhetnek.

Ilyen körülmények között nem meglepő, hogy oxigén mentes filmeket sikerült építeniük. Ugyanakkor, bár hivatkoznak a mi munkánkra [36], továbbra is KrF excimer lézerrel dolgoztak.

Az ultrarövid impulzusú lézerekkel való munkának persze vannak kritikus pontjai. Fontos eredménynek tartom, hogy sikerült egy ilyet felismernem, és a Nagyintenzitású Lézerlaboratórium munkatársai biztosította szakmai háttérre támaszkodva a kontraszt hatását leírnom, értelmeznem. Megjegyzem, hogy az impulzusok időbeli intenzitás profiljának tudatos formálása olyan lehetőségeket nyit meg az alkalmazások előtt, amelyekre eddig nem is gondoltunk, ugyanakkor a komplikált és drága impulzus formálási technikák [44,45] helyettesítésével sokkal egyszerűbb és gazdaságosabb alternatívát biztosíthat.

III. NANOSZERKEZETŰ RÉTEGEK ÉS INDIVIDUÁLIS NANORÉSZECSEKÉK ELŐÁLLÍTÁSA IMPULZUS LÉZERES VÉKONYRÉTEG-ÉPÍTÉSSEL

1. Előzmények: irodalmi áttekintés

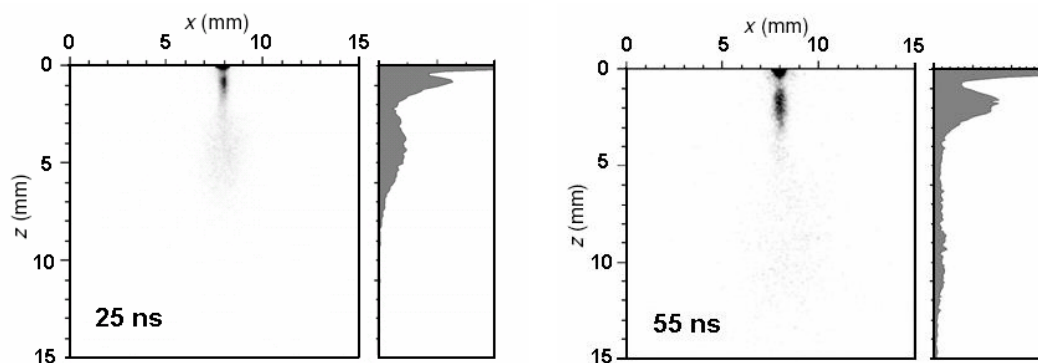
Amint azt a bór-karbid vékonyrétegek előállítására irányuló munkám előzményeinek összefoglalása során már megjegyeztem, mivel az ultrarövid impulzusú lézerek alkalmazásaira irányuló kutató-fejlesztő munka kezdetben a felületmintázás, ezen belül is a lokális anyageltávolítás optimalizálására irányult, kevés figyelem jutott arra, hogy milyen formában távozik az ablált anyag a megmunkált felületről. Ez az oka annak, hogy az a felismerés, mely szerint a femtoszekundumos impulzusokkal végzett abláció a nanorészecskék és nanoszerkezetű rétegek előállításának egy lehetséges útja, sokáig rejtve maradt.

A 2000-es évek közepén Amoruso csoportja a plazma spektroszkópiája és a plazma hordozón felfogott komponenseinek AFM vizsgálata alapján szolgáltatott meggyőző bizonyítékokat arra, hogy *bármilyen szilárd* céltárgy 10^{11} - 10^{13} Wcm⁻² teljesítménysűrűségű, ultrarövid impulzusokkal történő ablációja az anyagot közvetlenül nanorészecskék formájában távolítja el [54-63]. Ezt az állítást egyébként saját, az előző fejezetben bemutatott eredményeim is alátámasztják.

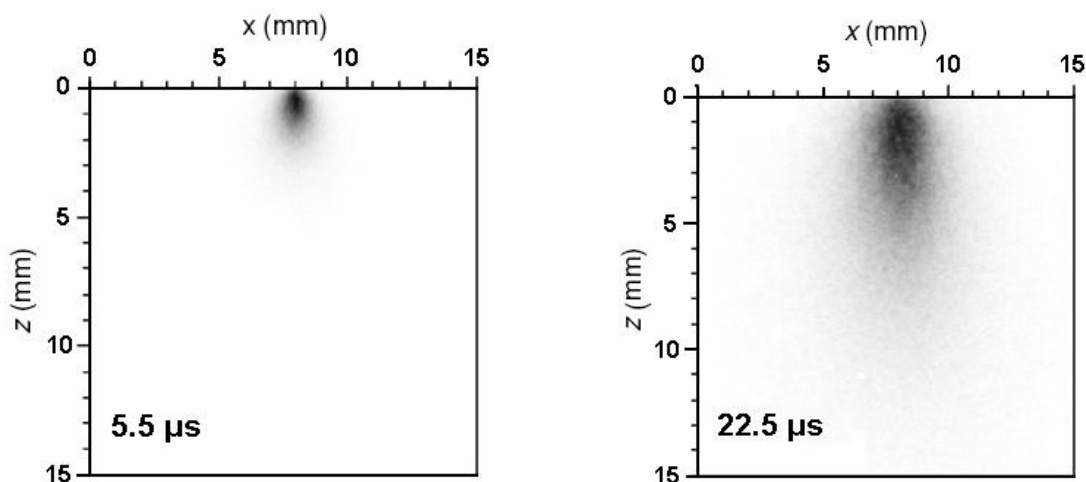
Amint az a 35. és 36. ábrán bemutatott pillanatfelvételeken látható, a táguló plazmát három populáció alkotja [54-56]. A két gyors komponens sebessége az első néhány tíz nanoszekundum alatt megtett út ismeretében megbecsülhető (35. ábra). A harmadik, jóval lassúbb populáció ezen az időskálán még olyan közel marad a céltárgy felületéhez, hogy tágulási sebességére még becslést sem lehet adni. Ennek meghatározásához mikroszekundumos késleltetésre van szükség (36. ábra). A pillanatfelvételek kiértékeléséből a három populációra $\sim 10^7$, $\sim 10^6$, illetve $\sim 5 \times 10^4$ cms⁻¹-os sebesség adódik.

Mik alkotják az egyes populációkat? A választ a plazma spektroszkópiája adja meg. A plazmafelhő leggyorsabban táguló részét ionok alkotják. Ezeket semleges részecskék és ionok követik. A legérdekesebb, és a tárgyalás szempontjából is legfontosabb a harmadik, lassú komponens viselkedése, amelyet arany ablációjával előálló plazma emissziója időbeli fejlődésének bemutatásával illusztrálok (37. ábra). 0,5 μ s-nál kisebb késleltetések esetén a spektrumokban atomi átmenetekhez tartozó vonalak dominálnak. Ezek az idő előrehaladtával eltűnnek, helyüket folytonos, széles, feketetest sugárzásnak megfelelő spektrumok foglalják

el. Magyarázat: forró nanorészecskék spektrumait látjuk. A különböző időpillanatokban felvett spektrumokból megadható a nanorészecskék (átlagos) hőmérsékletének időfüggése: a keletkezéskori néhány ezer fokos hőmérsékletek a repülés során – sugárzás útján – folyamatosan csökkennek. [55,57,58]

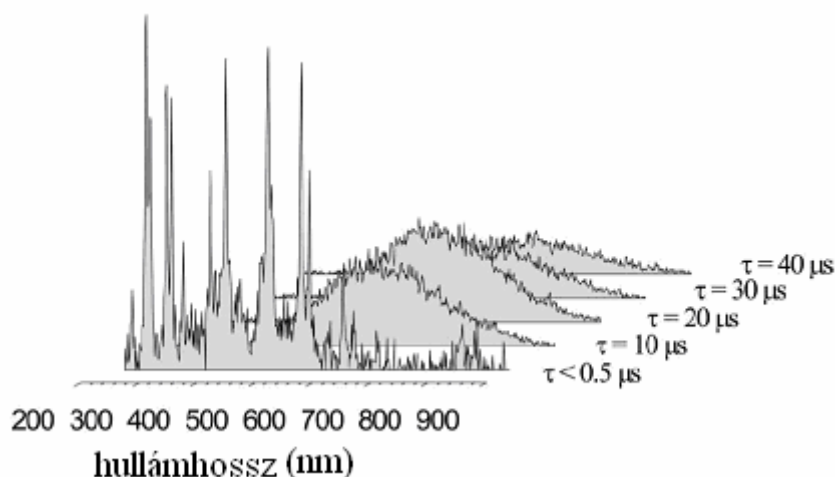


35. ábra: $8,4 \times 10^{11} \text{ Wcm}^{-2}$ teljesítménysűrűségű, 0,9 ps @1055 nm impulzusokkal ablált szilícium felszínéről induló plazmafelhő kiterjedése a felületre merőleges irányban, vákuumban. A kapuzás ideje: 10 ns [54].



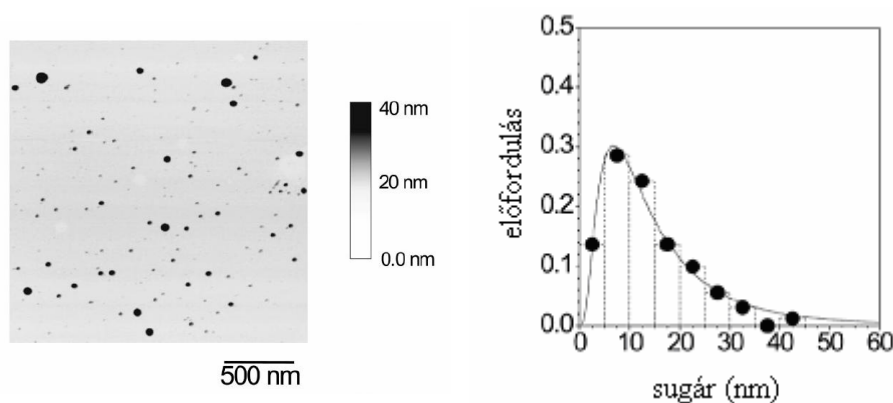
36. ábra: $8,4 \times 10^{11} \text{ Wcm}^{-2}$ teljesítménysűrűségű, 0,9 ps @1055 nm impulzusokkal ablált szilícium felszínéről induló plazmafelhő lassú komponensének kiterjedése a felületre merőleges irányban, vákuumban. A kapuzás ideje: 1 μs az 5,5 μs-os, illetve 5 μs a 22,5 μs-os késleltetés esetén [54].

A bemutatott eredmények nemcsak az adott anyag-lézer kombinációkra érvényesek. Szilícium, nikkell, vas, arany, ezüst, titán és titán-karbid 80-900 femtoszekundumos, a 10^{11} - $2 \times 10^{13} \text{ Wcm}^{-2}$ energiasűrűség-tartományba eső impulzusokkal ablálva ugyanilyen spektrális viselkedést produkál, ami azt jelenti, hogy a bemutatott eredmények – legalábbis a megadott paraméter-tartományban – általánosan jellemzik az ultrarövid lézer impulzusokkal végzett ablációt [54-59].



37. ábra: Arany plazma emissziós spektrumának időbeli változása. A spektrumok a céltárgy felszínétől 1 mm-re lévő térrészből származnak. Abláció: Ti:zafír lézer $5 \times 10^{12} \text{ Wcm}^{-2}$ teljesítménysűrűségű, 120 fs @780 impulzusaival, vákuumban [55].

Azt, hogy minden anyag válasza hasonló, nemcsak a plazma spektrumok, hanem a keletkezett nanorészecskék méreteloszlásának hasonlósága is bizonyítja. A monorétegnél kisebb fedettségű Ag, Au, Ni, Si és Fe nanorészecske-rétegekről készített AFM képek kiértékelése alapján kapott hisztogramok (illusztrációként egy ezüstre vonatkozó eredmény a 38. ábrán) a nanorészecskék sugarára – 5 és 20 nm közötti szórással – 8 és 25 nm közötti várható értékeket adtak.



38. ábra: Ezüst céltárgy $5,0 \times 10^{12} \text{ Wcm}^{-2}$ teljesítménysűrűségű, 120 fs-os impulzusokkal, vákuumban végzett ablációjának eredményeként keletkezett, csillámon felfogott nanorészecskék AFM képe (a bal oldalon) és ezek méreteloszlása (a jobb oldalon) [55].

A méreteloszlás függ a lézer paramétereiktől. A teljesítménysűrűség hatása a vizsgált 10^{12} - 10^{13} Wcm^{-2} tartományban viszonylag csekély: a teljesítménysűrűség növelése az átmérők kis növekedéséhez vezet [55]. Míg a láthatóban emittáló lézerek viszonylag széles méreteloszlást produkálnak, ez UV lézerekkel csökkenthető [60].

Bár a rendelkezésre álló adatok még nem elegendőek általános érvényű következtetések levonására, úgy tűnik (és logikus), hogy az impulzushossz az ablált anyagra jellemző elektron-fonon relaxáció τ_{e-ph} idejéig növelhető anélkül, hogy az eredmény jelentősen változna. Egy példa: nagyon kis különbség mutatható csak ki a 200 femto-, illetve 10 pikoszekundumos impulzusokkal ablált céltárgyakból vákuumban épített Ag ($\tau_{e-ph} \sim 20$ ps) és Ni ($\tau_{e-ph} \sim 7$ ps) filmek morfológiája között [61]. Mindegyik film 50-300 nm átmérőjű, gömbszerű nanorészecskékből épül fel, legfeljebb az összetapadás mértéke tűnik nagyobbnak a 10 ps-os impulzusok alkalmazása esetén.

A lehetséges alkalmazások szempontjából fontos megállapítás, hogy nanokristályok is előállíthatók ezzel a technikával. Egy példa: nanoszerkezetű Ni és Fe filmek röntgen diffrakciós vizsgálata azt mutatta, hogy ezek néhány tíz nanométer méretű kristályokból épülnek fel. Ugyanezen filmek AFM képein pontosan ugyanilyen méretű nanorészecskék jelentek meg, ami azt bizonyította, hogy a nanorészecskék egykristályoknak tekinthetők, és hogy a film véletlenszerűen orientált nanokristályok halmaza [62]. A Ni filmek mágneses viselkedésének vizsgálata során kiderült, hogy a filmek különálló, mágneses részecskék rendszereként viselkednek, amelyben az egyes, 40 ± 19 nm méretű nanokristályok jó közelítéssel egy-egy doménnek tekinthetők [63].

Összefoglalva: A különböző anyagok nem sokkal küszöb feletti intenzitású, femtoszekundumos impulzusokkal végzett ablációjának eredménye azonos: a plazma túlnyomórészt egy metastabil folyadék fázisból közvetlenül, annak a kialakuló extrém nagy nyomás hatására létrejövő fragmentációja révén keletkező nanorészecskékből áll. A folyamat széles nyomástartományban, UHV körülmények között is működik. A kulcsparaméterek az abláló impulzus hossza és teljesítménysűrűsége. Mindez összhangban van az elméleti eredményekkel, amelyek a nanorészecskék előállítása szempontjából a 10^{12} – 10^{13} Wcm⁻² teljesítménysűrűség-tartományt ítélik a legkedvezőbbnek. Bár nyilvánvalóan további szisztematikus vizsgálatok szükségesek annak eldöntésére, mennyire általános érvényű ez a megállapítás, az eddigi kísérleti eredmények alátámasztják ezt. Mindezek alapján a plazma komponensek hordozón való begyűjtése a legkülönbözőbb anyagú nanofilmek készítésének általános és praktikus útja lehet [pl. 55,64-68].

Miután áttekintettük, milyen lehetőségeket nyújt a femtoszekundumos impulzusokkal végzett abláció nanorészecskék, illetve nanoszerkezetű rétegek előállítására, irányítsuk a figyelmünket a lehetséges céltárgyakra. A (nanoszekundumos) PLD egyik kellemetlen kísérőjelensége, amely sok esetben a módszer alkalmazhatóságát is kétségessé teszi, az, hogy

a szilárd céltárgyak eróziója következtében a réteget alkotó építőelemeknél jóval nagyobb, durvább, a mikrométeres mérettartományba eső törmelékek, olvadékcseppek távoznak onnan. Mivel ez folyadék céltárgyak esetén a felszín ön-gyógyító hatása miatt kiküszöbölhető, a folyadék felszín ablációja – az impulzushossztól függetlenül – vissza-visszatérően napirendre kerül(t) a PLD történetében [69-72]. Mivel önmagában érdekes kérdésként fogalmazódott meg, hogy vajon a fentiekben a *szilárd* céltárgyak esetére megfogalmazott állítások igazak maradnak-e egy *folyadék* ablációjakor is, megpróbálkoztam egy folyadék céltárgy ultrarövid impulzusokkal végzett ablációjával. Izgalmas kísérletnek ígérkezett annak felderítése, lehet-e folyadékból, ablációval, egy lépésben (szilárd) nanorészecskéket előállítani.

A megfelelő céltárgy kiválasztása nem volt egyszerű. Olyan folyadékot kellett találnom, amelynek gőznyomása (szobahőmérsékleten) nagyságrendekkel kisebb, mint a kísérletek során alkalmazott nyomás. Mivel vákuumrendszerekkel dolgozunk, adódott az ötlet, abláljunk vákuum olajat, természetesen UHV alkalmazásokra gyártottat. Annak eldöntése, hogy ásványolajat vagy szilikon-, észter-, fluorozott- származékot válasszunk, már alaposabb megfontolást igényelt. Melyik esetben mi lehet a termék? A szén, oxigént és hidrogént tartalmazó ásványolajok ablációjának eredménye $C:H,O$, illetve DLC lehet. A gyémántszerű szén (még mindig) izgalmas anyag, nagy keménységgel, alacsony súrlódási együtthatóval és nagy kopási ellenállással. Még szélesebb körű használatát alacsony adhéziója és a rétegek előállítása során kialakuló nagy belső feszültség limitálja. Si-, SiO_x - és SiN_x - „szennyezéssel” növelhető az adhézió, javíthatók a rétegek súrlódási és nedvesítési tulajdonságai, biokompatibilitása, hő és oxidációs stabilitása, miközben csökken a belső feszültség, növelvén ezzel a lehetséges alkalmazások területét [pl. 73-75]. Ezek alapján anyagtudományi szempontból érdekesebbnek ítéltük a szilikon olajokat, mint céltárgyat. A kísérletek megkezdése előtt meggyőződtem arról, hogy szilikon olaj néhány száz fs-os impulzusokkal történő ablációja abszolút újdonság. Ilyen módon senki nem állított elő (C:Si) nanorészecskéket, illetve nanoszerkezetű filmeket. Választásom az egyik legelterjedtebb típusra, a Dow Corning cég DC-705-ös szilikon olajára esett, amely – a családon belül – magas forrásponttal (250°C 67 Pa-on) és kis gőznyomással (25°C-on 4×10^{-8} Pa) rendelkezik [76]. A munkát filmek építésével kezdtem.

2. Célkitűzés

A tématerület művelői között konszenzus van abban, hogy *szilárd* céltárgyak femtoszekundumos impulzusokkal végzett ablációjával, egy lépésben, nanorészecskék állíthatók elő. Kísérleteim motivációja annak a kérdésnek a megválaszolása volt, vajon a *szilárd* céltárgyak esetére megfogalmazott állítások igazak maradnak-e egy *folyadék* ablációjakor is, lehetséges-e folyadékból, ablációval, egy lépésben nanorészecskéket előállítani, illetve belőlük nanoszerkezetű rétegeket építeni. További kérdésként fogalmazódott meg, milyen tulajdonságokkal rendelkeznek ezek a részecskék, mennyiben hasonlítanak, illetve különböznek a céltárgytól.

3. Kísérleti módszerek

3.1 A kísérleti elrendezés

A filmeket nagy vákuumban ($\approx 10^{-3}$ Pa), a korábban is használt hibrid festék/excimer lézerrendszer max. 50 mJ@248 nm energiájú, gyengén fókuszált és *rendkívül tiszta* 700 fs-os impulzusaival, 1 Hz-es ismétlési frekvenciával készítettem. Az előzőekből tanulva, kiemelt figyelmet fordítottam az impulzusok időbeli tisztaságának beállítására [28]. A kísérletek során természetesen külön mértem mind a teljes impulzus, $E_t = E_{fs} + E_{ASE}$, mind a ns-os pedestal (E_{ASE}) energiáját. Az E_{ASE}/E_{fs} hányadossal definiált energia kontraszt mindig kisebb volt, mint 0,1. Az előző fejezethez hasonlóan, ebben a részben is minden energia- és teljesítménysűrűség értéket a fs-os komponensre vonatkozóan adok meg.

Folyadék ablációja esetén logikus és technikailag is legegyszerűbb a céltárgy vízszintes elhelyezése. Ezért a kísérletek megkezdése előtt a bór-karbid filmek építése során használt vákuumkamrát át kellett építenem. Céltárgyként egy a feszített tükrű medencék mintája alapján, a kamra alján kialakított teflon tartóban lévő, 1 cm³-nyi olaj szolgált. A kamra bemeneti ablakát úgy alakítottam át, hogy a lézer nyaláb a vízszintes felületre 45 fokos szögben érkezzon.

3.2 A vékonyrétegek és a nanorészecskék minősítése

A kitűzött célok elérése a nanorészecskék méretének, alakjának, a belőlük épített rétegek topográfiájának részletes és pontos feltérképezését, a filmek nano- és kötősszerkezetének, illetve a nanorészecskék kristályszerkezetének meghatározását tette szükségessé.

A filmek kémiai szerkezetét és felszíni tulajdonságait – kihangsúlyozva a morfológiát mind mikro- mind nanoskálán – a hordozó hőmérsékletének függvényében vizsgáltam, optikai mikroszkópia, FTIR, FESEM és AFM segítségével. Első lépésben alacsony nagyítású reflexiós mikroszkóppal – Nikon LABOPHOT-2A – készítettem felvételeket a szilícium szeletre épített filmekről. A kötősszerkezetről Fourier-Transzformációs Infravörös Spektroszkópiával szereztem információt. A felszín nano- skálájú morfológiáját FESEM-mel és AFM-mel jellemeztem, míg a mikromechanikai tulajdonságok térképszerű megjelenítésére egy WITec GmbH DPFM AMF-et használtam digitális impulzus erő üzemmódban. A nanorészecskék méretének, illetve kristályszerkezetének meghatározására transzmissziós

elektronmikroszkópiát használtunk. A következőkben részletesen csak a bór-karbid rétegek minősítése során nem használt technikákat ismertetem.

3.2.1 Transzmissziós elektronmikroszkópia

A transzmissziós elektronmikroszkópokban (TEM) az elektronnyaláb az igen vékony mintán keresztülhaladva lép kölcsönhatásba azzal. Az áthaladó nyaláb képet alkot, amelyet kinagyítva és egy képkészítő eszközre fókuszálva megjelenítenek, lefényképeznek, vagy egy CCD kamera segítségével számítógépen tárolnak. Az első TEM készüléket Max Knoll és Ernst Ruska építette 1931-ben, az első kereskedelmi műszert 1939-ben hozták forgalomba.

Az elektronok de Broglie hullámhosszának következtében az elektronmikroszkópokkal jelentősen nagyobb felbontás érhető el, mint az optikai mikroszkópokkal. Így a képeken igen apró részletek, akár atomok is megjeleníthetők. Kisebb felbontások esetén a TEM-kép az elektronok abszorpciójának a kontrasztja, a minta vastagságának és atomjai elrendeződésének megfelelően. Nagy nagyításoknál összetett hullámkölcsönhatások modulálják a kép intenzitását. Ennek megfelelően az analízis nagy szakértelmet és gyakorlatot igényel. A nanorészecskék laterális méreteloszlását Dr. Radnóczy György PHILIPS CM20 típusú mikroszkóppal végzett mérései kiértékelésével adtam meg. Ezek az eredmények, az AFM mérések eredményeivel összevetve, közelítést adtak a nanorészecskék alakjára is. Az anyag nanoszerkezetéről ugyancsak Dr. Radnóczy György JEOL 3010 típusú HRTEM-mel végzett mérései kiértékelésével kaptam fontos információkat.

3.2.2 Fourier-Transzformációs Infravörös Spektroszkópia

Az elektromágneses spektrum infravörös tartománya három részre osztható, közeli, közép és távoli infravörös tartományra, nevüket a látható tartományhoz való távolságuk alapján kapták. A távoli infravörös tartomány kb. $400\text{--}10\text{ cm}^{-1}$ ($1000\text{--}30\text{ }\mu\text{m}$), amely határos a mikrohullámú tartománnyal, alacsony energiájú és rotációs spektroszkópiára használható. A közép tartomány kb. $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ ($30\text{--}1,4\text{ }\mu\text{m}$), amelyet a rezgési alapsávok ($\Delta v = 0 \rightarrow 1$) és rezgési-forgási átmenetek tanulmányozására használhatunk. A nagy energiájú közeli IR, amely kb. $14000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ ($1,4\text{--}0,8\text{ }\mu\text{m}$) tartományba esik, ahol a felhang és a kombinációs átmenetek jelennek meg, amelyek a magas koncentrációban jelenlévő komponensek mennyiségi követésére használhatók.

Az IR spektroszkópia kihasználja azt a tényt, hogy a molekulák jellemző frekvenciákkal rendelkeznek, az egyes rotációs vagy vibrációs szintjeik diszkrét energiaszintek (vibrációs módok). Ezek a rezonancia frekvenciák meghatározzák a molekula potenciális energiefelületének alakját, és kapcsolatban állnak a kötés erősségével és a

rezgésben résztvevő atomok tömegével. Ezért a vibráció frekvenciájából következtethetünk a mintában lévő kötési típusokra.

Az IR fény mintán történő áthaladása után összegyűjtve kapjuk a spektrumot. Az átmenő fény megvizsgálásával megkapjuk, hogy mennyi energia abszorbeálódott az egyes hullámhosszokon. Diszperziós berendezés esetén a hullámhosszat változtatjuk az idő múlásával, míg a Fourier-transzformációs készülékkel minden hullámhosszat egyszerre mérhetünk meg. Transzmissziós vagy abszorpciós spektrumot kapunk, amely megmutatja, hogy a minta mely hullámhosszakat abszorbeálta. Az abszorpciók analízisével részletek mutathatóak ki a minta molekuláris struktúrájáról.

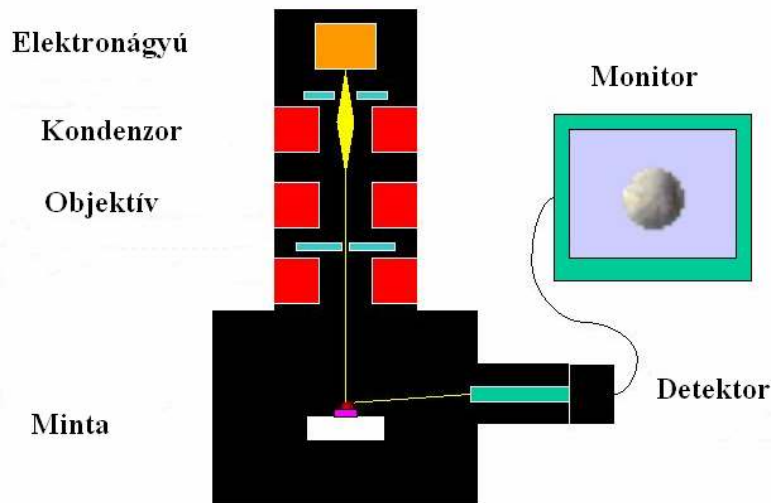
Ezt a technikát a modell anyag és a modell anyagból épített rétegek és nanorészecskék kötési szerkezetének meghatározására alkalmaztam (4.1.4 fejezet). A méréseket Dr. Berkesi Ottó segítségével végeztem az SZTE Kémiai Tanszékcsoport Rezgési Spektroszkópiai Laboratóriumában egy Bio-Rad Digilab Division FTS65A/896 típusú FT-IR spektrométeren.

3.2.3 Pásztázó elektronmikroszkópia

Bár elektronmikroszkópiát a bór-karbid rétegek felületi morfológiájának vizsgálatára is használtam, ez a technika a folyadékból készített nanoszerkezetű rétegek vizsgálatánál bizonyult igazán nélkülözhetetlennek. A mintákról aranyozás nélkül készítettem képeket, amelyek így további mérések elvégzésére is alkalmasak maradtak.

A pásztázó elektronmikroszkópokban (SEM) elektronnyaláb pásztázza végig a minta felszínét. A nyalábot, melynek energiája tipikusan néhány száz eV-tól 40 KeV-ig terjed, egy vagy két gyűjtőlencse segítségével fókuszálják kb. 0,4 – 5 nm átmérőjű nyalábbá. Az utolsó lencse végzi a pásztázást, X és Y irányban terelve a nyalábot.

Az elektronnyaláb a minta egy könnyecsepp alakú részébe hatol be, amit gerjesztett térfogatnak nevezünk. A behatolási mélység, az elektronok energiájától, a minta atomszámától és a minta sűrűségétől függően, néhány 100 nm-től 5 mikronig terjed. A képernyőn a pásztázott terület jel-intenzitásának változása jelenik meg. Az elektronok és a minta felszínén lévő atomok kölcsönhatása révén kapható jelek (szekunder elektron kép, visszaszórt elektron kép, karakterisztikus röntgen-sugárzás, katódlumineszcencia, a minta töltöttsége, ...) a minta felszínének topográfiájáról, összetételéről és töltésállapotáról adnak információt.



39. ábra: Egy pásztázó elektronmikroszkóp vázlatos felépítése

Az analizálandó minta méretének a készülék mintakamrája szab határt. A mintának, amelyet mereven rögzíteni kell a mintatartóra, elektromosan vezetőnek kell lennie, legalább a felszínén, és földelni kell, hogy megakadályozzuk a feltöltődését. A nem-vezető minták hajlamosak a töltődésre a pásztázás során, ami, különösen a szekunder elektron képnél pásztázási hibákat eredményezhet. Az ilyen mintákat néhány nm vastag, elektromosan vezető réteggel, leggyakrabban arannyal vonják be.

Méréseimet az SZTE HITACHI S4700 típusú FESEM-ével végeztem. A leggyakrabban alkalmazott képkészítési módot használva, szekunder elektron képeket készítettem. Ezek az elektronok a minta felszínének néhány nm-es térfogatában keletkeznek. Ha nyaláb merőlegesen érkezik a mintára, akkor az aktivált terület azonos a nyaláb tengelyével, és bizonyos számú elektron hagyja el a mintát. Ha a beeső nyaláb szöge növekszik, akkor az elhagyás távolsága a nyaláb egyik oldalán csökken, és több szekunder elektron emittálódik. Ezért a meredek felszínek és sarkok világosabbak, mint a sima felszínek, ami kvázi háromdimenziós hatást eredményez.

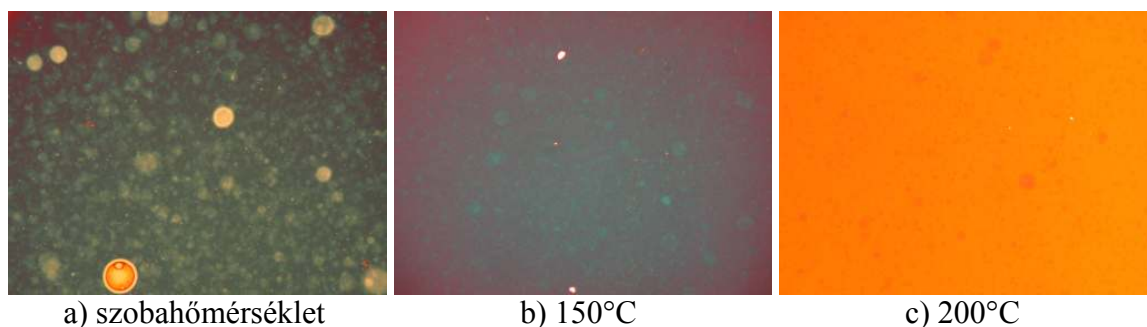
4. Új tudományos eredmények

4.1 Nanoszerkezetű rétegek előállítása folyadék ultrarövid lézer impulzusokkal végzett ablációjával

Azzal együtt, hogy a Dow Corning diffúziós pumpa olaj család DC-705-ös tagja a legmagasabb forrásponttal és a legkisebb gőznyomással rendelkezik, a forráspont alacsony abszolút értéke, valamint a szobahőmérséklet és 250°C között 9 nagyságrendben változó gőznyomás nagy kihívást jelentett. Mivel a $\sim 10^{-3}$ Pa-os munkanyomáson az olaj forráspontja $\sim 150^\circ\text{C}$, különös figyelmet kellett fordítanom arra, hogy az abláció során a céltárgy lokális hőmérséklete ne lépje túl ezt az értéket. Ezt a feltételt az impulzusok időbeli tisztaságának szigorú kontrolljával igyekeztem biztosítani [28]. Kísérleteim során a hordozók hőmérsékletét szobahőmérsékletre, 100, 150, 200 és 250°C-ra állítottam be, annak érdekében, hogy az esetlegesen mégiscsak keletkező olajgőz kondenzációját kontrollálni tudjam.

4.1.1 Optikai mikroszkópia

A filmek jellemzésére – első közelítésben – az optikai mikroszkópot hívtam segítségül. Már első ránézésre nyilvánvaló volt, hogy a mintatartó hőmérséklete meghatározó szerepet játszik a filmek tulajdonságainak kialakulásában. A szobahőmérsékleten épített filmek erős inhomogenitást mutattak: a homogén háttéren egymáshoz közeli, kör alakú, néhány 10 mikronos alakzatok voltak láthatók (40a. ábra). A hőmérséklet emelésével mind a „szigetek” átlagos mérete, mind az általuk lefedett terület folyamatosan csökkent, akárcsak a kontrasztjuk. Emiatt kézenfekvőnek tűnt, hogy a „szigetek” olaj maradványok. Ugyanakkor, várakozásunkkal ellentétben, az alakzatok a kritikus hordozó hőmérséklet, 150°C környékén sem tűntek el (40b. ábra). A filmek inhomogenitása megmaradt még 200°C (40c. ábra), sőt 250°C esetén is.

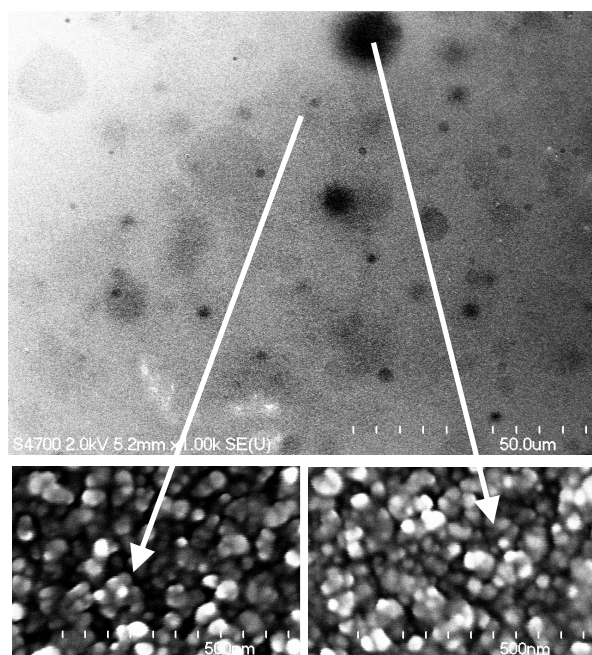


40. ábra: DC-705-ös olaj ablációjával épített filmek optikai mikroszkópos felvételei
Mindhárom kép 970x730 μm^2 -es területről készült.

Optikai mikroszkópos vizsgálataim konklúziója így az volt, hogy a filmek inhomogének, két, reflexióban jól elkülöníthető komponensből állnak, de ezek az eredmények nem válaszolták meg azt a kérdést, mi ez a két komponens.

4.1.2 FESEM

Hogy eldöntsem, mik ezek a komponensek, a rétegeimet elektronmikroszkóppal is megvizsgáltam. Az alacsony felbontású SEM képek alátámasztották az optikai mikroszkópos felvételeken látottakat: amint azt a 41. ábra felső részén bemutatom, a különböző kontrasztú területek ezeken is tisztán láthatók voltak.



41. ábra: FESEM felvételek 12,2 mJ energiájú, 4,1 mm²-es foltra fókuszált, (4×10^{11} Wcm⁻² teljesítménysűrűségű) 700 impulzussal szobahőmérsékleten épített filmekről. A kép felső részén látható felvétel kis nagyítású (1k), míg a két alsó kép – két, különböző kontrasztú helyről – nagy felbontással (100k) készült.

Belenagyítva két, különböző kontrasztú területbe, érdekes eredményhez jutottam. A nagy felbontású felvételek nem mutattak különbséget a két hely között (41. ábra, alsó képek)! Akárhány helyen készítettem nagy felbontású képet, ugyanazt a felszíni morfológiát láttam: a felszín 100 nm-nél kisebb, szilárd nanorészecskékből állt. A felszíni nanoszerkezetet illetően nem kaptam szignifikáns különbséget a különböző hőmérsékleten épített filmek esetén sem. A felvételek azt bizonyították, hogy ez a morfológia általánosan jellemző a filmekre.

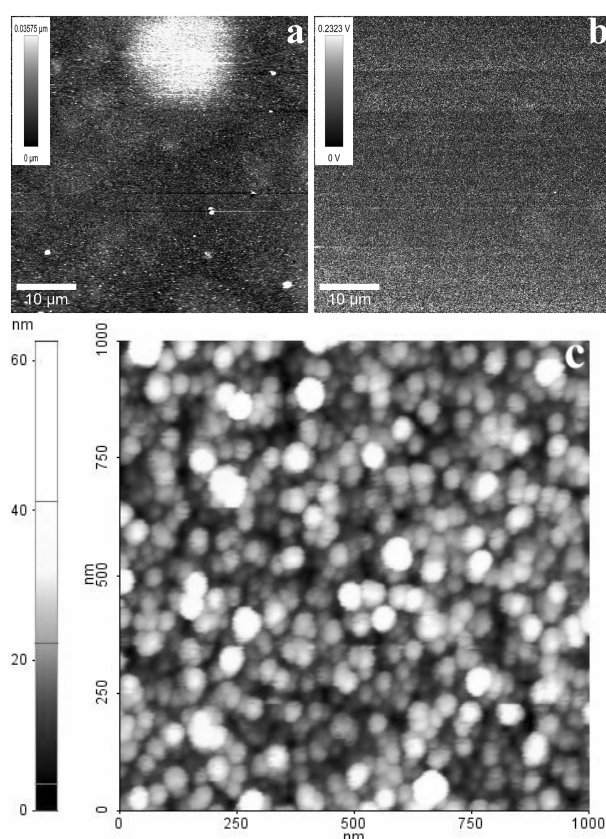
A FESEM tanulmány eredménye így az, hogy a filmek nanorészecskékből épülnek fel, és a nanométeres tartományban homogén, szilárd felszínnel rendelkeznek. Ami azt jelenti, hogy miközben fontos, új információt szolgáltatott, az elektronmikroszkópia sem válaszolta

meg azt a kérdést, hogy a kontraszt különbségek miből adódnak; a felszínen olaj foltok vannak, netán felszín alatti olaj szigetek okozzák a kontrasztbeli különbségeket?

Annak érdekében, hogy végre meg tudjam válaszolni, miből épülnek fel a filmjeim, és vannak-e olaj maradványok a felszínen vagy a filmek térfogatában, két újabb technikát vettem be, a digitális impulzus erő módú atomi erő mikroszkópiát és az infravörös spektroszkópiát.

4.1.3 Digitális impulzus erő módú atomi erő mikroszkópia

Létezik egy olyan pásztázó szonda mikroszkóp technika, amely meg tudja válaszolni azt a kérdést, vannak-e lokális változások a felszín tulajdonságaiban. Ez a Digitális Impulzus Erő Módú Mikroszkópia (Digital Pulsed Force Mode Microscopy).



42. ábra: 12,2 mJ energiájú, 4,1 mm²-es foltra fókuszált, (4×10^{11} Wcm⁻² teljesítménysűrűségű) 700 impulzussal, szobahőmérsékleten épített film felszínéről készített alacsony felbontású topográfias (a) és adhéziós (b) DPFM-AFM kép, illetve nagy felbontású topográfias kép (c).

A 42. ábra felső részében azonos helyről és mérésből származó, alacsony felbontású topográfias (42.a), illetve adhéziós (42.b) felvétel látható. Az AFM topográfia képe igen kicsi, de egyértelmű magasság változásokat mutat, amelyek megfelelnek az optikai mikroszkóppal és az elektronmikroszkóppal is látott kontraszt különbségnek. Ugyanakkor az adhéziós képen nem látható különbség, ami arra utal, hogy nincsenek helyi különbségek a filmek felszínének

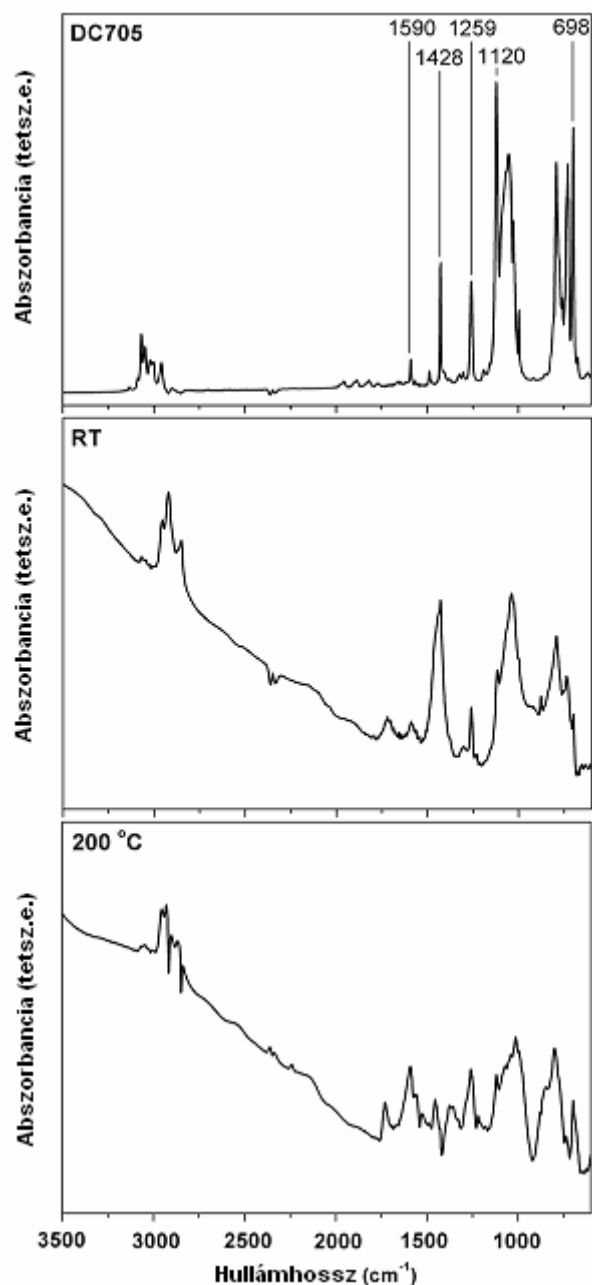
mikro-mechanikai tulajdonságaiban. A FESEM eredményekkel összhangban, a nagy felbontású AFM képek is azt mutatják, hogy a felszín szilárd nanorészecskékből áll, amelyek laterális mérete kisebb, mint 100 nm (42.c). Ezek az eredmények egyrészt azt valószínűsítik, hogy az alacsony felbontású optikai- és elektronmikroszkópos képeken látható kontrasztkülönbségek valójában néhány tíz nanométeres magasságkülönbségeket jeleznek, másrészt megerősítik a morfológiáról kialakult képet. Bár a nanorészecskék (később ismertetett) nagy felbontású TEM mérése során észlelt gyors és intenzív töltődés arra enged következtetni, hogy a filmek felszínén egy vékony monomolekuláris olaj réteg jelenléte nem kizárt, a több mikron laterális méretű olaj cseppek jelenléte a nanorészecskékből felépülő filmek felszínén nagy valószínűséggel kizárható.

4.1.4 Infravörös spektroszkópia

A FTIR mérésekből elsősorban arra vártam választ, miből, milyen kötésszerkezettel épülnek fel a filmjeim. Ugyanakkor reméltem, hogy a spektrumok elemzéséből kapott információk jelentősen hozzá tudnak járulni a „van, vagy nincs olaj a filmekben” kérdés megnyugtató eldöntéséhez is.

Első közelítésként összehasonlítottam a szobahőmérsékleten és a 200°C hőmérsékleten készült film infravörös spektrumát, referenciaként a céltárgy – pentafenil-trimetil-trisiloxán – spektrumát használva (43. ábra). A hőmérséklet emelésének hatására az aromás C-H nyújtási módok 2960 cm⁻¹ feletti, a szilícium-fenil nyújtási mód 1428 és 1120 cm⁻¹-nél jelentkező, a Si-CH₃ deformációs mód és nyújtási mód 1259, ill. 790 cm⁻¹ körüli, és az aromás gyűrű sík deformációs módok 728 és 698 cm⁻¹-nél megfigyelhető csökkenése mellett a kötések folyamatos szélesedése figyelhető meg. Bár a sávok relatív intenzitása a hordozó hőmérsékletének emelésével csökken, a filmek spektrumában felismerhetők maradnak a szilikon olajra jellemző csúcsok. Ugyanakkor a változások a filmek kémiai szerkezetének átrendeződését jelzik. Az, hogy az olajra jellemző kötések nem tűnnek el teljesen még 250°C-on sem, ahol az olaj cseppek „túlélési” esélyei a forró hordozón minimálisak, azt sugallják, hogy ezek a csúcsok nem az olaj jelenlétét jelzik, hanem azt, hogy a filmet felépítő nanorészecskék kötés-szerkezete „emlékszik” a céltárgy kémiai szerkezetére.

Alaposabb analízist tett lehetővé a különbségi spektrumok elemzése. A 44. ábrán a szobahőmérsékleten készített anyag (középső görbe) és a céltárgy spektruma (alsó görbe) különbségeként előálló felső görbe immár meggyőzően bizonyítja, hogy a nanorészecskékből felépülő film kémiai szerkezete különbözik a céltárgyétól.

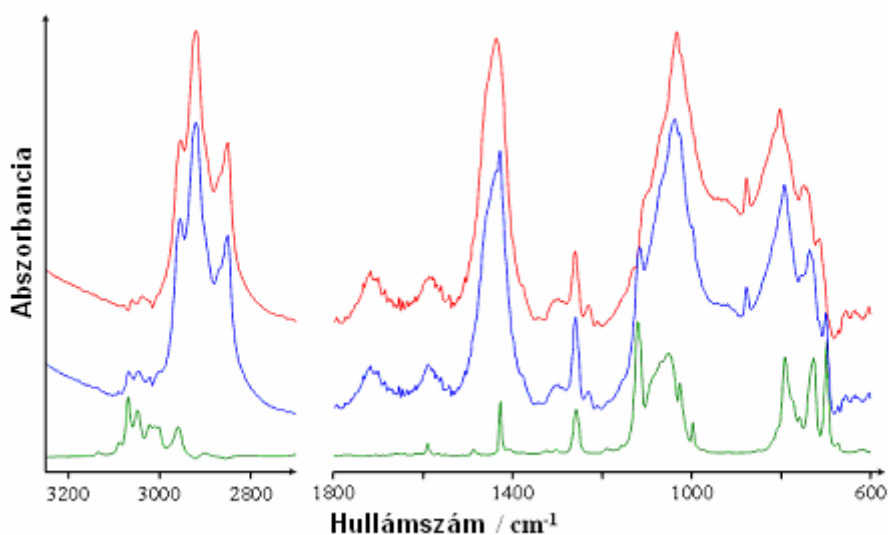


43. ábra: A pentafenil-trimetil-trisiloxán céltárgy és 10,2 illetve 5,3 mJ energiájú, 4,1 mm²-re fókuszált impulzusokkal, szobahőmérsékleten, illetve 200°C-on épített két film FTIR spektruma

A különbségi spektrum CH- nyújtási régiójában az aromás szénhidrátoknak csak nyomai láthatóak 3100 és 2950 cm⁻¹ között. A különbségi spektrumnak ezt a tartományát telített szénhidrátok CH₃- és CH₂- csoportjainak 3000 és 2800 cm⁻¹ között található nyújtási rezgési uralják: CH₃- nyújtási rezgések 2955 és 2869 cm⁻¹-nél, és CH₂- nyújtási rezgések 2920 és 2850 cm⁻¹-nél. A metil és metilén csoportok intenzitás hányadosából a láncok hosszára C₁₀-C₁₆-os becslés adható. A telített szénhidrogének jelenlétét az 1438 cm⁻¹-nél lévő erős, összetett csúcs is megerősíti, amely a CH₃- és CH₃- csoportok deformációs rezgéseiből

származik. Bár a telített szénhidrogének az 1000 cm^{-1} -nél jelentkező sávhoz is hozzájárulhatnak, a csúcs intenzitása és a csúcson belüli átrendeződés azt jelzi, hogy a SiO_2 és/vagy az SiC nyújtási rezgések is jelentősen hozzájárulnak az abszorpcióhoz. A részletes analízis eredménye tehát: a nanorészecskék kötősszerkezete lényegesen különbözik a céltárgyétól, annak aromás szénhidrogén tartalma telített szénhidrogén láncokká konvertálódott.

Az infravörös spektroszkópia két kérdésre is választ adott. Egyrészt bebizonyította, hogy a nanorészecskéket szén, hidrogén és szilícium építi fel, és valószínűsítette oxigén jelenlétét is. Ennek alapján, annak ismeretében, hogy $\approx 10^{-3}\text{ Pa}$ -on az oxigén beépülése gyakorlatilag elkerülhetetlen, filmjeim kémiai összetételét C:Si,H,O -ként adom meg. Ugyanakkor azt is megmutatta, hogy a filmeket alkotó nanorészecskék kötősszerkezete lényegesen különbözik a céltárgyétól, amivel – indirekte – azt erősítette meg, hogy a filmekben nem marad mérhető mennyiségű olaj.



44. ábra: A szobahőmérsékleten készült film (kék) és a céltárgy (zöld) különbségi spektruma (vörös)

4.1.5 Az eredmények tézispontszerű megfogalmazása

6.a Először mutattam meg, hogy egy folyadék ultrarövid impulzusokkal végzett ablációja egy lépésben nanorészecskéket eredményez. Szilikon olajat rendkívül tiszta, szubpikuszekundumos impulzusokkal nagy vákuumban ablálva nanoszerkezetű filmet állítottam elő, amely 100 nanométernél kisebb, viszonylag keskeny méreteloszlású C:Si,H,O nanorészecskékből, mint fő komponensből áll [77].

4.2 Individuális nanorészecskék előállítása folyadék ultrarövid lézer impulzusokkal végzett ablációjával

4.2.1 A nanorészecskék alakja és méreteloszlása

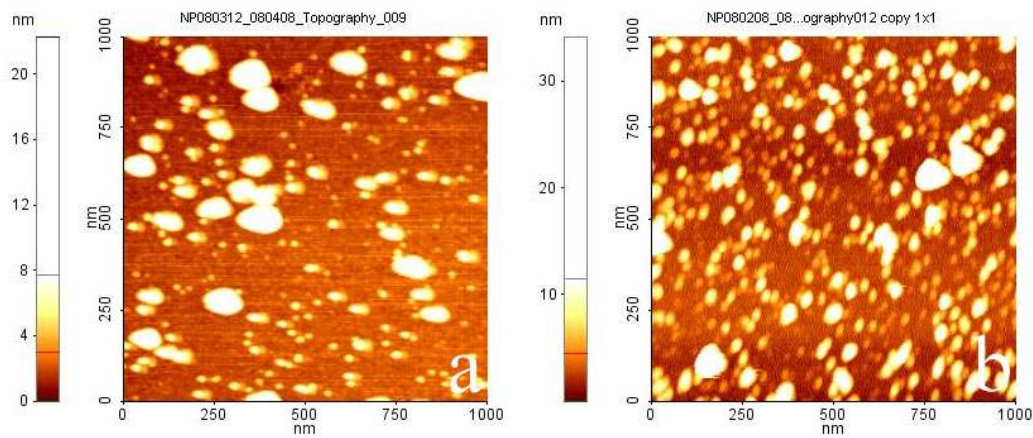
A monorétegnél kisebb fedettségű filmeket alkotó, különálló nanorészecskék mérete mindig jóval kisebb a(z ugyanabból az anyagból épített) nanoszerkezetű filmeket alkotókéknál [54-59]. Mivel az a kérdés, hogyan változik a nanorészecskék méreteloszlása a fedettség növekedésével, mind elméleti, mind technikai szempontból izgalmas, belekezdtem egy olyan vizsgálatsorozatba, amelynek végső célja a méreteloszlás változásának kvantitatív megadása az olajból épített filmek vastagságának függvényében.

A végpont – a nanoszerkezetű filmek esete – már adott volt. A kezdőpontot az egyedülálló (individuális) nanorészecskék méreteloszlásának meghatározása jelentette. Ez technikailag kevesebb, mint egy monoréteg vastagságú filmek előállítását és a filmeket alkotó nanorészecskék méreteloszlásának megadását kívánta meg.

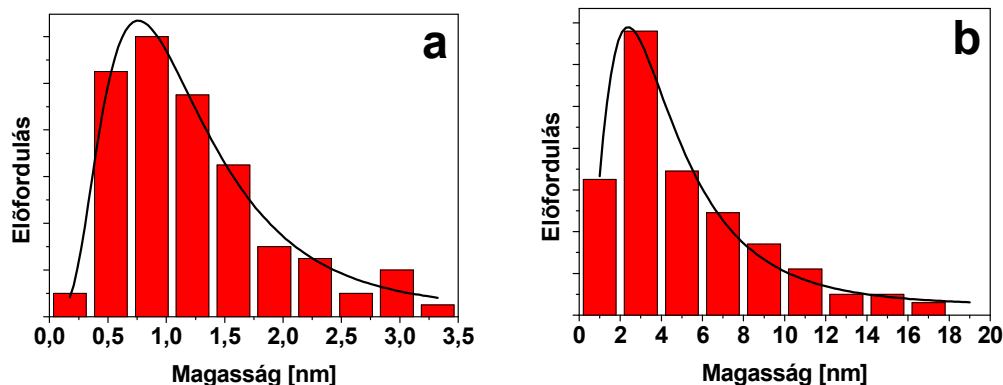
Egy, nyolc, illetve tizenkét impulzussal löve a szilikon olaj céltárgyat, csillám lemezek felületén fogtam fel a nanorészecskéket. A 45. ábra a) és b) részén is két populáció különböztethető meg. A méret analízist a maximum néhány tíz nm átmérőjű részecskékre végeztem el, a 100 nanométernél nagyobb átmérőjű „cseppeket” (amelyek képződési mechanizmusa más) nem vettem figyelembe a statisztikákban. Mivel a lézerből több napos, illetve hetes időskálán praktikusán lehetetlen néhány százalékon belül azonos energiájú és tisztaságú impulzus-sorozatokot előcsalogatni (pontosabban egy-egy érték reprodukálásához az ésszerűség határát túllépő idő, és ennek megfelelő energia- és gázfogyasztás lenne szükséges), az eddigi eredmények elemzéséből levont következtetések egyelőre trendek megadására alkalmasak. A különböző területekről készített AFM képeket összehasonlítva az mindenesetre egyértelmű volt, hogy (közel) azonos impulzus energia (és szigorúan azonos foltméret) mellett mind az azonos területre jutó nanorészecskék száma, mind ezek mérete növekszik az impulzusok számának növekedésével. A jelentősen kisebb energiájú 12 impulzussal készített nanorészecskék méreteloszlását az 1 és 8 impulzussal készítettekkel összehasonlítva azt is meg tudtam állapítani, hogy az abláló impulzusok energiájának csökkentése a részecskék számának csökkenését eredményezi, miközben méretük lényegesen nem változik.

Mivel az atomi erő mikroszkópia a tú görbületi sugarától függetlenül, megbízható axiális információt ad, a részecskék magasságeloszlásának meghatározásához ezt a technikát használtam. Az egyes mintákra vonatkozó hisztogramokat három és tíz közötti, 0,5x0,5 és

$1 \times 1 \mu\text{m}^2$ –es terület pásztázásával készített topográfiai kép analízise alapján határoztam meg. A 46. ábra az egy- és a nyolc lövéses minta esetén kapott magasságeloszlásokat mutatja.



45. ábra: Csillám hordozóra egy (a) illetve nyolc (b) lövéssel épített nanorészecskék nagy felbontású atomi erő mikroszkópos képei. Az egy lövéses minta esetén a teljesítménysűrűség $9,7 \times 10^{11} \text{ Wcm}^{-2}$, míg a nyolc lövéses minta esetén $1,02 \times 10^{12} \text{ Wcm}^{-2}$ volt.

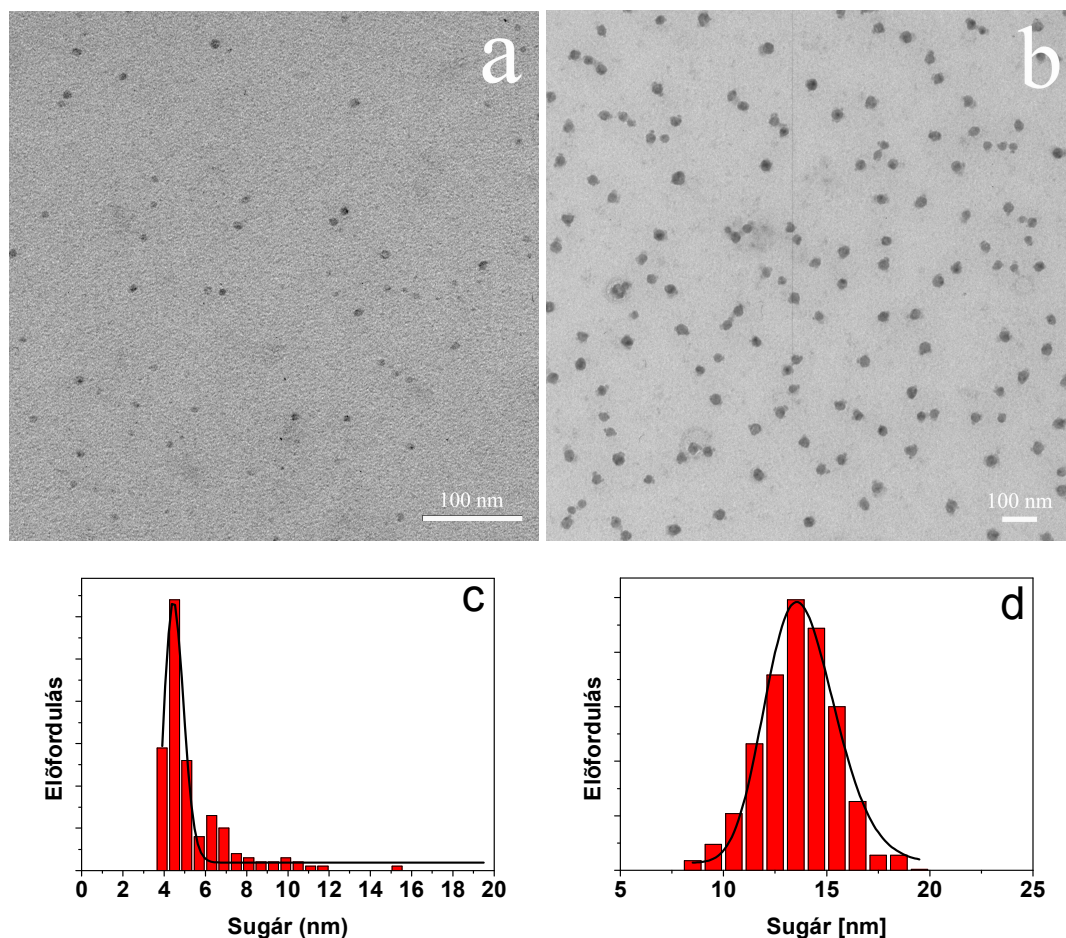


46. ábra: Az egy (a) és nyolc (b) lövéssel készített nanorészecskék atomi erő mikroszkópos képek analíziséből kapott magasságeloszlása

A részecskék mérete lognormális eloszlást követ. A normált középértékek 1,06 és 3,89 nm-nek adódtak. Ez azt mutatja, hogy a nanorészecskék magassága az abláló impulzusok számának növekedésével növekszik. Azon túl, hogy megbízható magasságértékeket szolgáltatott, a topográfiai képek analízise arra is felhívta a figyelmemet, hogy a részecskék bizonyosan nem gömbök, hanem laposak, gömbsüveg alakúak.

A nanorészecskék laterális méretét egy párhuzamosan futó transzmissziós elektron mikroszkópos vizsgálatsorozattal határoztuk meg. Az MTA Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Intézetében, Radnóczy György által végzett mérések eredményeiből a 47. ábrán mutatok be egy-egy felvételt. A szén hártán egy és nyolc lövés eredményeként felfogott nanorészecskékről készített 47a, illetve b kép azt bizonyítja, hogy a részecskék

magasságának változásával összhangban, a részecskék laterális mérete is nő az abláló impulzusok számának növelésével. A laterális méreteloszlások meglehetősen keskenyek. Az egy- és a nyolclövéses minta esetén a méreteloszlásokból a sugarakra kapott középértékek 4,5 illetve 13,5 nm (47c és 47d). Az axiális és laterális középértékekből meghatároztam a hosszabb (laterális) és a rövidebb (axiális) méretek arányát (aspect ratio) az egyes mintákra. Az értékek 8,4-nek illetve 6,9-nek adódtak, megerősítve az AFM-es mérések alapján már várt eredményt, hogy ti. a nanorészecskék valóban laposak.



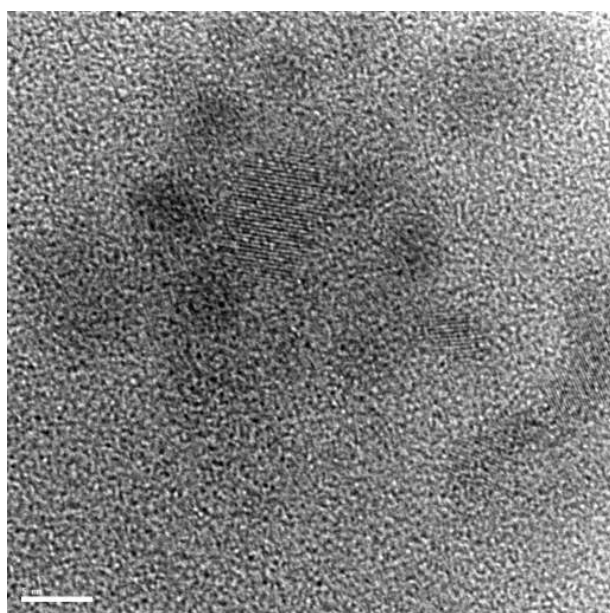
47. ábra: Egy (a) és nyolc lövéssel (b) készített nanorészecskék transzmissziós elektronmikroszkópos felvételei, és a megfelelő méreteloszlások (c és d)

Amint azt az előző fejezetben megmutattam, a több száz impulzussal építhető, néhány száz nanométer vastagságú filmeket alkotó nanorészecskék mérete jóval nagyobb. Ezekben a filmekben a nanorészecskék átlagos átmérőjére mind az AFM, mind a SEM körülbelül 50 nanométert ad [77]. Ezek a kezdeti eredmények – amelyekről két konferencia előadásban számoltam be – megerősítettek abban, hogy a probléma élő. Annak leírása, hogyan és miért változik a nanorészecskék mérete néhánytól néhány tíz nanométerig a fedettség növekedésével, érdekes és fontos.

Persze az igazán érdekes kérdés az, hogy mi a látottak mögött rejlő mechanizmus? Azzal együtt, hogy számos részletkérdés megoldatlan [64], a tudományos közösségben mára konszenzus látszik kialakulni abban, hogy a nanorészecskék fs-os abláció esetén közvetlenül, egy metastabil folyadék fázisból, annak a kialakuló extrém nagy nyomás hatására létrejövő fragmentációja révén keletkeznek [64,67,68].

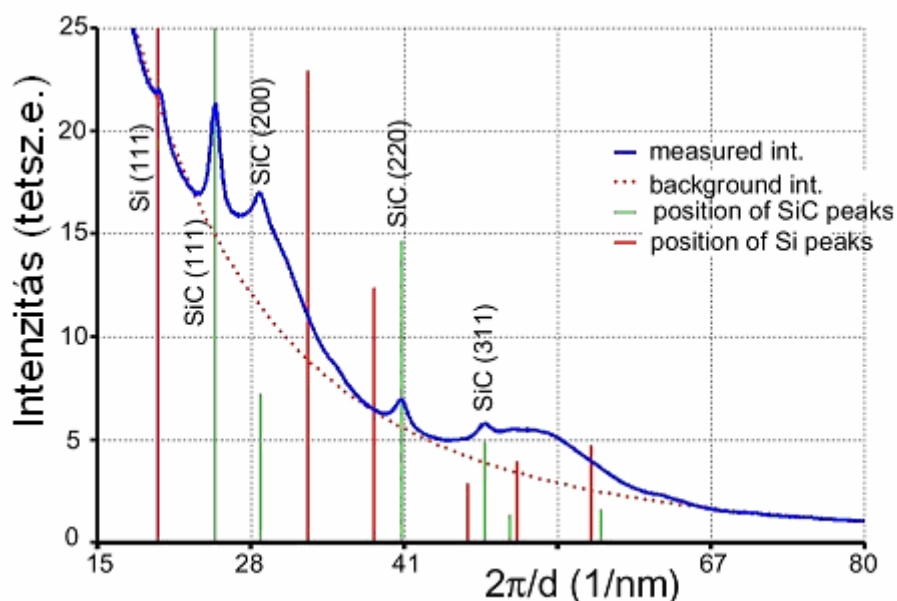
Ez a kép az impulzusok számának függvényében lineárisan növekvő részecskeszámot kellene eredményezzen. Esetünkben a nyolc lövésnek, az egyetlen lövéshez viszonyítva, nyolcszor több nanorészecskét kellene produkálnia. Bár a „mérési pontok” száma egyelőre messze nem elegendő megbízható konklúziók levonására, hiszen az $\text{egy} \Rightarrow \text{nyolc}$ túl nagy ugrás, eredményeim azt sugallják, hogy a részecskék száma nem növekszik lineárisan az abláló impulzusok számával. Ugyanakkor egy, a méreteloszlások alapján számolt, a nanorészecskék térfogatára vonatkozó egyszerű becslés azt adja, hogy (azonos sűrűséget feltételezve), a nyolc lövés mintát alkotó nanorészecskék össztérfogata kb. tízszerese az egy lövéssel létrehozottakénak. Azaz, a céltárgy felszínéről a lövések számával egyenesen arányos anyagmennyiség távozik, és ez az anyag döntően nanorészecskék formájában hagyja el a felszínt. Az az eredmény, mely szerint a nanorészecskék száma nem növekszik lineárisan az impulzusok számával, arra figyelmeztet, hogy a hordozón való összegyűjtés egyáltalán nem biztos, hogy reális képet ad az érkező nanorészecskék számáról, mert a felszínen végbemenő folyamatok (migráció, összeolvadás, egymásra épülés) jelentősen megváltoztat(hat)ják a statisztikát.

4.2.2 A nanorészecskék kristályszerkezete



48. ábra: $1,02 \times 10^{12} \text{ Wcm}^{-2}$ teljesítménysűrűséggel készített nanorészecské HRTEM felvétele

A transzmissziós elektronmikroszkópia a nanorészecskék laterális méretének precíz meghatározása mellett strukturális/fázis információkat is adott. A HRTEM képek azt mutatták, hogy a nanorészecskék részben rendezett amorf struktúrával rendelkeznek, amelyekben rácssíkok ismerhetők fel. (48. ábra.). A diffrakciós képek kiértékeléséből kapott, egy különálló nanorészecske esetére a 49. ábrán bemutatott intenzitás-eloszlás azt bizonyítja, hogy a nanorészecskék amorf szén mátrixba beágyazódott köbös SiC (JCPDS 74-2307, $a=0,4358$ nm) és Si (111) nanokristályokból épülnek fel.



49. ábra: A diffrakcióból számolt intenzitás-eloszlás egy $1,02 \times 10^{12} \text{ Wcm}^{-2}$ teljesítménysűrűségű impulzusokkal készített egyetlen nanorészecske esetén. Az ábrából köbös SiC és Si kristallitok jelenléte azonosítható.

Mivel a HRTEM mérések során a rostély amorf szénnel volt fedve, azt nem tudtuk közvetlenül bizonyítani, hogy a mátrix amorf szénszerű anyagból áll. Az előző fejezetben bemutatott FTIR eredmények azonban eléggé meggyőző bizonyítékát szolgáltatták annak, hogy nanorészecskéim anyagának nagyobb része (hidrogénezett, és oxigént is tartalmazó amorf) szén.

4.2.3 Az eredmények tézispontszerű megfogalmazása

6.b Monorétegnél kisebb fedettségű filmekről készített atomi erő- és elektronmikroszkópos felvételek elemzésével bebizonyítottam, hogy a vákuumban, 700 femtoszekundumos impulzusokkal készített C:Si,H,O nanorészecskék mérete az abláló impulzusok számának növelésével növekszik. Egy, illetve nyolc impulzussal ablálva a magasságok várható értéke 1,07-ről 3,89 nm-re, az átmérőké pedig 9-ről 27 nm-re növekedett. A nanorészecskék térfogata az impulzusok számával közel lineárisan nő, míg

számuk nem, ami valószínűsíthetően a hordozó felszínén végbemenő folyamatok (migráció, összeolvadás, egymásra épülés) következménye. A nanorészecskék részben rendezett amorf struktúrával rendelkeznek, amelyekben rácssíkok ismerhetők fel, köbös SiC és Si (111) nanokristályok jelenlétét jelezve [78].

4.3 Kitekintés

A vákuumolaj ideális céltárgynak bizonyult az alapkérdés megválaszolása szempontjából. Technikailag gondot okozott az alacsony termikus stabilitás. Annak ellenére, hogy a céltárgy hőterhelésének minimalizálása érdekében rendkívül tiszta és kis energiasűrűségű szub-pikoszekundumos impulzusokkal dolgoztam, a kísérletek során látható volt, hogy az abláció eredményeként némi olajgőz is keletkezett. Ez, az eddigi munkám során az eredmények értékelését megnehezítő hatás viszont unikális lehetőségeket is rejt. Mivel a felszíni hőmérséklet kontrollálja a növekvő filmbe beépülő olajgőz mennyiségét, a hordozó hőmérsékletének szabályozása lehetőséget ad olyan kompozit filmek növesztésére, amelyek szilárd C:Si,H,O nanorészecskékből, mint fő komponensből, illetve olaj maradványokból épülnek fel. Ha még azt is figyelembe vesszük, hogy az abláló lézer időbeli kontrasztjának hangolásával változtatható a céltárgy hőterhelése/hőmérséklete is, kezünkben egy különleges lehetőség a „lubricant” hozzájárulásának hangolására. És akkor még nem beszéltünk a kontrollált atmoszférák nyújtotta, a nanorészecskék kémiai összetételét befolyásoló hatásokról.

IV. ÖSSZEFOGLALÁS

Bevezetés

Az értekezés három kulcsszava a vékonyréteg/film, a nano- és a lézer. A vékonyrétegek a funkcionális anyagok mintapéldányai. A nanoszerkezetű anyagok előállítása, vizsgálata és használata az utóbbi néhány évtizedben vált az anyagtudomány és –technológia egyik kiemelt érdeklődést kiváltó területévé. A lézerek és anyagtudományi alkalmazásai egyidősek, az alkalmazások követik az újabb és újabb lézertípusok megjelenését. Az impulzus lézeres vékonyréteg-építés, a „Pulsed Laser Deposition” betűszavaként a tématerületen elfogadott rövidítéssel PLD, egy az új anyagok, anyagprototípusok előállítását lehetővé tevő, tipikusan laboratóriumi vékonyréteg-építési technika.

A bór-karbid, B_4C , szobahőmérsékleten, a gyémánt és a bór-nitrid (c-BN) után a harmadik legkeményebb anyag. $1100^\circ C$ felett viszont a bór-karbid a listavezető: keménysége meghaladja mind a gyémántét, mind a köbös bór-nitridét. A bór-karbid vékonyréteg formában történő előállítása azonban nem könnyű feladat. Logikus gondolat, hogy a PLD alkalmas kellene legyen tervezett tulajdonságú bór-karbid rétegek előállítására. Ez azonban mindeközéig nem igazolódott. A klasszikus, nanoszekundumos impulzusokat emittáló lézerekkel végzett kísérletek eredménye lehangoló: a rétegek felszínén megjelenő nagy számú csepp elrontja a morfológiát, és a filmek kémiai összetétele nem követi pontosan a céltárgyét. Bár van utalás arra, hogy a cseppek megjelenése nemcsak a filmek morfológiáját rontja el, hanem a kémiai összetételre is jelentős hatással van, az eddigi vizsgálatok nem adtak válasz arra, hogy mi okozza a sztöchiometriától való eltérést. Bár várható, hogy az impulzushossz rövidítésével, és ezzel együttjáróan az egy impulzusban szállított energia csökkenésével nő az esély mind a sztöchiometrikus transzferre, mind a cseppek keletkezésének visszaszorítására, nincs adat bór-karbid vékonyrétegek építésére ultrarövid impulzusokkal.

Az ultrarövid impulzusok nemcsak pontosabb és tisztább anyagmegmunkálást tesznek lehetővé, hanem nanorészecskék közvetlen előállítását is. A 2000-es évek közepén Amoruso csoportja a plazma spektroszkópiája és a plazma hordozón felfogott komponenseinek AFM vizsgálata alapján meggyőző bizonyítékokat szolgáltatott arra, hogy bármilyen szilárd céltárgy 10^{11} - 10^{13} Wcm^{-2} teljesítménysűrűségű, ultrarövid impulzusokkal történő ablációja az anyagot közvetlenül nanorészecskék formájában távolítja el. Kimutatták, hogy szilícium, nikkell, vas, arany, ezüst, titán és titán-karbid 80-900 femtoszekundumos impulzusokkal ablálva ugyanolyan spektrális viselkedést produkál, és a keletkezett nanorészecskék

méreteloszlása is meglehetősen hasonló. A különböző anyagok nem sokkal küszöb feletti intenzitású, femtoszekundumos impulzusokkal végzett ablációjának eredménye – legalábbis a megadott paraméter-tartományban – azonos: a plazma túlnyomórészt egy metastabil folyadék fázisból közvetlenül, annak a kialakuló extrém nagy nyomás hatására létrejövő fragmentációja révén keletkező nanorészecskékből áll. A folyamat széles nyomástartományban, UHV körülmények között is működik. A kulcsparaméterek az abláló impulzus hossza és teljesítménysűrűsége. Mindez összhangban van az elméleti eredményekkel, amelyek a nanorészecskék előállítása szempontjából a 10^{12} – 10^{13} Wcm⁻² teljesítménysűrűség-tartományt ítélik a legkedvezőbbnek. Mindezek alapján a plazma komponensek egy hordozón való begyűjtése a legkülönbözőbb anyagú nanofilmek készítésének általános és praktikus útja lehet.

Bár az már dokumentált, hogy folyadék fázisú céltárgyak alkalmazásával a (nanoszekundumos) PLD egyik kellemetlen kísérőjelensége, ti. a szilárd céltárgyak eróziója következtében a réteget alkotó építőelemeknél jóval nagyobb, durvább, a mikrométeres mérettartományba eső törmelékek, olvadékcseppek keletkezése a felszín ön-gyógyító hatását kihasználva kiküszöbölhető, arról nincs adat, hogy mi az eredménye egy folyadék céltárgy ultrarövid impulzusokkal végzett ablációjának.

Célkitűzések

Mivel a cseppek jelenléte az impulzus lézeres vékonyréteg építés egyik legnagyobb problémája, kiindulási célként annak a kérdésnek a megválaszolását tűztem ki, hogy lehetséges-e az impulzushossz rövidítésével cseppmentes bór-karbid rétegeket építenem. Bár a nagyságrendekkel különböző teljesítménysűrűségek miatt a nano- vs. femtoszekundumos lézerekkel végzett rétegépítés eredményeinek összehasonlítása nem végezhető el teljesen azonos kísérleti feltételek mellett, a Szegeden, az SZTE Kísérleti Fizikai Tanszéke Nagyintenzitású Lézerlaboratóriumában működő szub-pikoszekundumos festék/excimer lézerrendszer lehetőséget biztosított arra, hogy az egyetlen összehasonlítható lézer paramétert, a hullámhosszat a nanoszekundumos kísérletek során használttal azonosnak tarthassam.

Természetes követelményként fogalmazódott meg az ultrarövid impulzusokkal végzett ablációval iniciált rétegépülési folyamat alapos felderítése és a filmek tulajdonságainak részletes feltárása. Konkrétan – nagyjából időbeli sorrendben – a rétegépülési sebesség és a film térfogatok lézer paramétereiktől való függésének, valamint a rétegek kémiai összetételének és optikai tulajdonságainak meghatározása.

A tématerület művelői között konszenzus van abban, hogy szilárd céltárgyak femtoszekundumos impulzusokkal végzett ablációjával, egy lépésben, nanorészecskék állíthatók elő. Az értekezés második részében bemutatott kísérletek motivációja annak a kérdésnek a megválaszolása volt, vajon a szilárd céltárgyak esetére megfogalmazott állítások igazak maradnak-e egy folyadék ablációjakor is; közelebbről: lehetséges-e folyadékból, ablációval, egy lépésben nanorészecskéket előállítani, illetve nanoszerkezetű rétegeket építeni. További kérdésként fogalmazódott meg, milyen tulajdonságokkal rendelkeznek ezek a részecskék, mennyiben hasonlítanak, illetve különböznek a céltárgytól.

Alkalmazott módszerek

A rétegeket ultrarövid impulzusú lézerrel keltett plazmából építettem nagy vákuumban. A céltárgyakat egy 248 nm-es hullámhosszon maximum 2 Hz-es ismétlési frekvenciával működő festék/excimer lézerrendszer 700 femtoszekundumos, max. néhány tíz mJ energiájú impulzusaival abláltam. A bór-karbid rétegek előállítása során a 40,2 mm átmérőjű, 99,5%-os tisztaságú B₄C céltárgyra 45 fokos szögben érkezett a nyaláb. A Si(100) hordozók a céltárggyal párhuzamosan, attól 40 mm-re helyezkedtek el. A folyadékból épített nanorészecskéket és nanoszerkezetű rétegeket a kamra alján, egy a feszített tükrű medencék mintájára kialakított, vízszintes teflon tartóban lévő, 1 cm³-nyi, DC-705-ös szilikon olaj ablációjával készítettem. A kísérletek során mind az impulzusok teljes energiáját, $E_t = E_{fs} + E_{ASE}$, mind a pedestal impulzus, E_{ASE} , energiáját külön mértem minden építési és ablációs kísérlet előtt és után is.

A bór-karbid rétegek morfológiájának és a réteget alkotó építőkövek méretének feltérképezésére egy TopoMetrix 2000 és egy PSIA XE-100 típusú atomi erő mikroszkópot használtam. A néhány száz nanométer maximális vastagságú rétegek vastagságprofilját, maszkolást követően, Dektak 8 típusú profilométerrel határoztam meg. A rétegek anyagösszetételének, illetve a ¹⁰B izotóp mennyiségének helyfüggését az ATOMKI μ RBS-ével, illetve neutron radiográfiás mérésekkel térképeztük fel. A filmek optikai tulajdonságait és a filmek vastagságprofilját WOOLLAM M-2000F típusú ellipszométerrel mért adatokból határoztam meg.

A folyadékból épített filmek kémiai szerkezetét és morfológiáját mind mikro- mind nano skálán optikai mikroszkópia, FTIR, FESEM és AFM segítségével vizsgáltam. Az alacsony nagyítású felvételeket Nikon LABOPHOT-2A mikroszkóppal készítettem. A minták és az üres KCl hordozó referencia spektrumait Bio-Rad Digilab Division FTS-65A/896 típusú FTIR spektrométerrel rögzítettük. A felszín nanoskálájú morfológiáját HITACHI S4700

típusú FESEM-mel és PSIA XE-100 típusú AFM-mel mértem, míg a mikromechanikai tulajdonságok térképszerű megjelenítésére egy WITec GmbH DPFM AMF-et használtam digitális impulzus erő üzemmódban. A nanorészecskék méretének, illetve kristályszerkezetének meghatározására PHILIPS CM20, illetve JEOL 3010 transzmissziós elektronmikroszkópot használtunk.

Új tudományos eredmények

Bór-karbid rétegek előállítása impulzus lézeres vékonyréteg-építéssel

1. Ugyanazon a hullámhosszon 25 ns-os, illetve 700 fs-os impulzusokat emittáló két lézerrel azonos körülmények között, azonos céltárgyat ablálva épített bór-karbid filmek kontakt-módú atomi erő mikroszkóppal végzett összehasonlító vizsgálata alapján bebizonyítottam, hogy az impulzushossz rövidítésével a mikronnál nagyobb méretű cseppek képződése elkerülhető, és így jelentősen jobb felületi morfológiájú rétegek építhetők [36]. Nagy felbontású, tapping módú AFM mérések alapján kimutattam, hogy a rétegek az abláló lézer impulzushosszától függetlenül nanoszerkezetűek, több tíz nm laterális méretű, lapos, mindössze néhány nm magas építőkövekből, szemcsékből épülnek fel [36].

2.a Két, tudatosan nagyságrendben eltérő abláló foltmérettel készült minta vastagságeloszlásának spektroszkópiai ellipszometriával végzett feltérképezése alapján megmutattam, hogy a nagyobb foltméret – közel egy nagyságrenddel kisebb energiasűrűség mellett (!) – több mint négyszer nagyobb csúcs-magasságot és – ami közvetlenül összehasonlítható – kétszer nagyobb anyagtérfogatot eredményezett. Az állítás fontos következménye, hogy ultrarövid impulzusokkal végzett abláció esetén (a téma terület művelői által erre általánosan elfogadott és használt) energiasűrűség, illetve teljesítménysűrűség nem határozza meg egyértelműen az épített film jellemzőit, a filmek tulajdonságainak a folyamatparaméterekhez történő egyértelmű hozzárendeléséhez a foltméret és az impulzus energia együttes megadása szükséges [36].

2.b Elméleti és gyakorlati jelentősége is van annak az eredményemnek, mely szerint a szub-ps-os impulzusok – két nagyságrenddel kisebb energiasűrűség mellett – a nanoszekundumos impulzusokkal végzett ablációnál mérténél jelentősen nagyobb növekedési sebességeket eredményeznek [36].

2.c Két, nagyságrendben eltérő ($0,09$ és $1,02 \text{ mm}^2$) foltmérettel készült mintasorozatban, a maszkolt minták lépcsőmagasságainak mérésével, profilometriával meghatároztam, hogyan változnak a vastagságeloszlások az abláló impulzusok energiájának függvényében. Megmutattam, hogy a nagyobb foltméret esetén azonos energia értékekhez

konzekvensen nagyobb anyagtérfogatok tartoznak, a foltméret növelése tehát előnyös. Mivel ugyanahhoz az energiasűrűség értékhez – a foltmérettől függően – több rétegépülési sebesség tartozik, újabb bizonyítékot szolgáltatott arra, hogy ultrarövid impulzusokkal végzett rétegépítés esetén az energiasűrűség egyedül nem alkalmas a rétegépülési sebesség folyamatparaméterekhez történő egyértelmű hozzárendeléséhez, a növekedési sebességek energia-függése viszont összehasonlítható eredményre vezet. Az abláló energia a meghatározó paraméter, a foltméret megadása viszont mindenképpen szükséges [36].

3. Megmutattam, hogy az ASE hatását feltétlenül figyelembe kell venni a femtoszekundumos lézerrendszerekkel végzett anyagmegmunkálás esetén. Az időbeli kontraszt mérése előfeltétele az eredmények korrekt kiértékelésének. A fő- és az ASE impulzushosszának öt nagyságrendnyi különbsége miatt az intenzitás kontraszt nem mérhető, az anyagtudományi alkalmazások szempontjából informatív paraméter az energia kontraszt. Bebizonyítottam, hogy adott kontraszt hatása a foltmérettől is függ [28].

4. μ RBS alkalmazásával kimutattam, hogy az elemi összetétel folyamatosan változik a rétegek szimmetriatengelyei mentén: a szél szénben, míg a közép bórban gazdagabb [34]. A természetes 0,23-as $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ arány helyett a bór izotópok relatív gyakorisága a széleken mért $\sim 0,2$ -től a minta közepén $\sim 1,1$ -es lokális maximumig változik [34], miközben a ^{10}B izotóp koncentrációja a szélektől a középpont felé haladva mintegy háromszorosára nő [48]. Az ellipszometriával meghatározott vastagságeloszlás és a megfelelő lokális összetétel összevetéséből meghatároztam a rétegek sűrűségének változását a szimmetriatengelyek mentén. Megmutattam, hogy a sűrűség a szélek felől a közép felé haladva folyamatosan nő, de még itt is jelentősen kisebb a tömbi B_4C sűrűségénél [50].

5. A filmek optikai tulajdonságai is erősen helyfüggőek. A középponttól távolodva mind a $k(\lambda)$ mind az $n(\lambda)$ görbék a kisebb értékek felé tolódnak. Az E_{04} optikai sávszélesség is függ az aktuális laterális pozíciótól: 3,2 eV-os minimális értékét a minta közepén éri el, és a széleken 4,0 eV-ra növekszik. A 633 nm-en mért törésmutató értéke a középpontban $\sim 1,61$, ami a minta szélei felé monoton csökken; a középponttól 16 milliméterre már csak $\sim 1,52$, ami arra mutat, hogy a film porozitása jelentősen megnő, szerkezete egyre lazább lesz. Az ellipszometria eredményei konzisztensek az előző fejezetben kapottakkal: azzal, hogy a minta közepétől a szélek felé haladva az összetétel B_3C -ről $\text{B}_{0,6}\text{C}$ -ig változik, miközben a sűrűség $\sim 1,2$ -ről $\sim 0,6 \text{ gcm}^{-3}$ -re csökken [50].

Nanoszerkezetű rétegek és individuális nanorészecskék előállítása impulzus lézeres vékonyréteg-építéssel

6.a Először mutattam meg, hogy egy folyadék ultrarövid impulzusokkal végzett ablációja egy lépésben nanorészecskéket eredményez. Szilikon olajat rendkívül tiszta, szubpikuszekundumos impulzusokkal nagy vákuumban ablálva nanoszerkezetű filmet állítottam elő, amely 100 nanométernél kisebb, viszonylag keskeny méreteloszlású C:Si,H,O nanorészecskékből, mint fő komponensből áll [77].

6.b Monorétegnél kisebb fedettségű filmekről készített atomi erő- és elektronmikroszkópos felvételek elemzésével bebizonyítottam, hogy a vákuumban, 700 femtoszekundumos impulzusokkal készített C:Si,H,O nanorészecskék mérete az abláló impulzusok számának növelésével növekszik. Egy, illetve nyolc impulzussal ablálva a magasságok várható értéke 1,07-ről 3,89 nm-re, az átmérőké pedig 9-ről 27 nm-re növekedett. A nanorészecskék térfogata az impulzusok számával közel lineárisan nő, míg számuk nem, ami valószínűsíthetően a hordozó felszínén végbemenő folyamatok (migráció, összeolvadás, egymásra épülés) következménye. A nanorészecskék részben rendezett amorf struktúrával rendelkeznek, amelyekben rácssíkok ismerhetők fel, köbös SiC és Si (111) nanokristályok jelenlétét jelezve [78].

V. SUMMARY

Introduction

The three keywords of the thesis are thin films, nano- and laser. Thin films represent an important class of functional materials. The production, characterization and application of nanomaterials attracted much interest during the last decades. The application of lasers in materials processing dates back to the birth of the laser and the discovery of new laser types has been regularly followed by novel applications. Pulsed Laser Deposition, PLD is an extremely versatile laboratory technique intended primarily for pilot production of thin films of materials hard to handle.

Boron carbide, B_4C is the third hardest material known behind diamond and cubic boron nitride. Above 1100°C, however, boron carbide becomes the hardest one. The fabrication of boron carbide in thin film form is still a challenge. It is logical to suppose that PLD should be an appropriate technique for production of boron carbide thin films of predetermined properties, nevertheless, the results reported up to now are far not encouraging. The droplets formed during ablation with nanosecond pulses destroy the morphology of the films and the chemical composition of the films produced deviates from that of the B_4C target used regularly. Though there are indications that the appearance of droplets is detrimental not only in respect of the morphology, but their presence influences the chemical composition of the films as well, the reports available in the literature do not answer the question: what is responsible for the deviation from the stoichiometry. Though it seems to be plausible that pulse shortening and the concomitant decrease in pulse energy might increase the chance of stoichiometric transfer, I could not find any report on boron carbide film growth using pulses of femtosecond duration.

By using ultrashort pulses not only precise and clean processing of materials can be achieved, but direct production of nanoparticles, as well. In a series of papers published in the last few years S. Amoruso and coworkers convincingly demonstrated that ablation of any solid target with ultrashort pulses of intensities within the 10^{11} - 10^{13} Wcm⁻² domain inevitably led to the generation of nanoparticles of the target material. The comparison of results obtained on ablating Si, Ni, Fe, Au, Ag, Ti and TiC with pulses of 80-900 fs duration suggests that the behaviour of the plasma represent a common, general feature of fs-ablation, and the size distribution of the nanoparticles produced is fairly similar.

The results suggest that ablation with ultrashort pulses of intensities not much higher than the plasma formation threshold, at least within the parameter window examined, is characterized by a number of general features, independently of the nature of the target material. In particular, the (nearly) adiabatic cooling drives the material into a metastable phase, and results in the production of a relatively large fraction of nanoparticles through phase decomposition processes. The process works in a broad range of pressures even in UHV. The two key parameters are the duration and the intensity of the pulses. The experimental findings are in line with the theoretical analyses which predict that the intensity window of 10^{12} - 10^{13} Wcm⁻² should be the best for nanoparticle production. Based on the above considerations collection of the plasma components on substrates could be a general and practical route to production of nanostructured films of different materials.

Though it has been documented that by ablating liquid targets one of the drawbacks of PLD, ie. the formation of particulates and droplets of micrometer dimension formed as a result of the erosion of the solid target can be avoided, no reports could be found on ablation of liquid targets with ultrashort pulses.

Objectives

Since the presence of droplets is one of the biggest problems hindering the more widespread application of PLD, my primary aim was to answer the question whether is it possible to grow droplet-free boron carbide films by pulse shortening or not. An inherent problem of the comparison of the results of experiments performed using nano- vs. femtosecond lasers is the orders of magnitude difference in the power densities. The sub-ps dye/excimer laser system available in the High Intensity Laser Laboratory of the Department of Experimental Physics, University of Szeged offered a unique possibility to perform comparable experiments by using pulses of the same wavelength but different duration.

The next step of the planned work was the description of the mechanism of the growth process and the properties of the films produced. In particular, the dependence of the growth rates on the laser parameters and the determination of the chemical composition and optical properties of the films. This order meant chronological order as well.

There exists a consensus within the laser community that ablation of solid targets with ultrashort pulses results in direct formation of nanoparticles. The motivation of the experiments the results of which are shown in the second part of the thesis was to find answer to the question whether the statements formulated for the case of ablation of solid targets do remain valid for the ablation of liquid targets or not. In other words: is it possible to produce

nanoparticles and nanostructured films by ablating a liquid target with femtosecond pulses? The description of the properties of the nanoparticles formed as compared to those of the target material posed a further problem.

Materials and methods

The films were grown by PLD using a high brightness hybrid dye/excimer laser system, delivering 700 fs pulses of several tens of mJ maximum energy at 248 nm and running at max. 2 Hz. The experiments were accomplished in high vacuum. Boron carbide films were produced by ablating a hot pressed 99.5% pure B₄C target, rotating at ~1 rpm, at room temperature. The Si(100) substrates were placed parallel to the target at a distance of 40 mm. The laser beam impinged on the target at 45°. The DC-705 silicone oil was kept in a PTFE holder placed horizontally at the bottom of the chamber. Both the total pulse energy $E_t = E_{fs} + E_{ASE}$ and the contribution of the ASE, E_{ASE} were individually measured before and after each deposition run.

The morphology and the dimensions of the grains of the boron carbide films were measured by a TopoMetrix 2000 and a PSIA XE-100 AFM. The thickness profile of the films of several hundreds of nanometer thickness was determined by a DEKTAK 8 profilometer along masked steps. Rutherford backscattering spectrometry with a focused He⁺ ion beam was applied for mapping the elemental film thickness profiles at ATOMKI in Debrecen. The lateral distribution of the ¹⁰B isotope was followed by neutron radiography. 2D mapping of both the optical properties and the thickness distribution of the films was accomplished by a WOOLLAM M-2000F variable angle spectroscopic ellipsometer.

Changes in the chemical structure and the surface properties of the films produced by ablating the silicone oil with emphasis on texture and morphology on micro- and nanoscale as a function of the substrate temperature were followed by optical microscopy, FTIR, FESEM and AFM. The low magnification pictures were taken by a Nikon LABOPHOT-2A microscope. IR spectra were recorded on a Bio-Rad Digilab Division FTS-65A/896 FTIR spectrometer with the bare KCl substrates in the beam path as references. The nanoscale surface morphology of the films was characterized by a HITACHI S-4700 FESEM and a PSIA XE-100 AFM in tapping mode, while mapping of the micromechanical properties of the films was performed using a WITec GmbH DPFM AFM operating in digital pulsed force mode. The lateral size distributions and the nanostructure of the nanoparticles were derived from the analysis of TEM pictures taken by a CM20 and a JEOL 3010 microscope, respectively.

New scientific results

Boron carbide thin films by pulsed laser deposition

1. As a result of a comparative atomic force microscopy study of boron carbide thin films grown by ablating the same target with two lasers emitting at the same wavelength and delivering pulses of 25 ns and 700 fs duration, respectively, while keeping all other experimental conditions constant, I have demonstrated that the formation of droplets larger than one micrometer in diameter can be eliminated by pulse shortening [36]. The net result is significant improvement in the surface morphology. Furthermore I have shown that, independently of the duration of the ablating pulses, the films are built up from flat nanoparticles of several tens of nanometer diameter and a few nanometer height, as determined by high resolution AFM [36].

2.a By 2D mapping of the thickness distributions of two films deposited using laser spots of order of magnitude difference in areas, performed by spectroscopic ellipsometry, I have shown that larger spot size – with approx. one order of magnitude smaller energy density – results in a more than fourfold increase in maximum thickness and – what is directly comparable – an increase in film volume by a factor of two. An important corollary of this result is that in the case of ablation with femtosecond pulses the energy- and power density, routinely used as relevant parameters within the laser community, do not define unequivocally the film properties. In order to ensure an unambiguous assignment simultaneous definition of both the pulse energy and spot size is necessary [36].

2.b The statement that ablation with sub-ps pulses results in much higher growth rates than those obtained when using pulses of nanosecond duration even for two orders of magnitude less energy densities is of both theoretical and practical importance [36].

2.c By mapping the thickness distributions in two series of boron carbide films deposited systematically changing the pulse energies focused onto 0.09 and 1.02 mm² spot areas, using profilometry along masked steps of the films, I have determined the dependence of the distributions as a function of the energy of the pulses. I have shown that larger spot sizes result in bigger film volumes, when keeping the pulse energies fixed, ie. ablation using larger spot sizes is beneficial. The result that with the same energy density – depending on the actual spot size – more than one growth rate can be produced, further proved the statement that in PLD performed with ultrashort pulses the energy density alone is not appropriate for the unambiguous assignment of the growth rate to the process parameters. In pulse energy representation, however, the growth rates become comparable. As a consequence: the pulse

energy is the principal parameter, nevertheless providing simultaneously the spot size is absolutely necessary [36].

3. I have pointed out that the effect of the ASE must inevitably be considered during experiments in materials processing performed by femtosecond laser systems. The measurement of the temporal contrast is a prerequisite to the correct evaluation and interpretation of the results. Due to the five orders of magnitude difference in pulse duration high intensity contrast does not mean necessarily high enough difference in the respective energies, the adequate parameter is the energy contrast. I have proven that the effect of a given contrast depends on the spot dimensions, as well [28].

4. Using μ RBS I have proven that the elemental composition of boron carbide films changes continuously along the symmetry axes from boron rich in the centre to carbon rich approaching the edges [34]. Instead of the natural $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ ratio of 0.23 the relative abundance of the boron isotopes varies between ~ 0.2 and ~ 1.1 with a local maximum near to the centre of the deposit [34], while the concentration of the ^{10}B isotope increases by a factor of three when moving from the edges to the centre [48]. By comparing the thickness distributions and the respective changes in chemical composition I have calculated the density values as a function of the lateral position along the symmetry axes. I have shown that the density monotonously increases from the edge to the centre, nevertheless it remains well below that of the bulk B_4C [50].

5. The optical properties of the films show similar behaviour. The $k(\lambda)$ and $n(\lambda)$ curves shift to lower values when moving outwards from the centre. The E_{04} optical bandgaps vary between ~ 3.2 and ~ 4 eV depending on the actual lateral position, reaching a minimum value in the centre of the film and increasing when moving toward the edges. The refractive index measured at 633 nm reaches a value of ~ 1.61 in the centre with a monotonous decrease down to ~ 1.52 when moving 16 mm away, indicating increasing porosity, ie. loosening in the structure. The results obtained by ellipsometry are in perfect agreement with those referring to the chemical composition: when moving outwards, the composition changes from B_3C to $\text{B}_{0.6}\text{C}$ with a concomitant decrease in mass density from ~ 1.2 to $\sim 0.6 \text{ g cm}^{-3}$ [50].

Nanostructured films and individual nanoparticles by Pulsed laser deposition

6.a I have demonstrated for the first time that ablation of a liquid target with ultrashort pulses results in direct formation of nanoparticles. By ablating a silicone oil with extremely clean sub-ps pulses in high vacuum I have deposited nanostructured films consisting of

C:Si,H,O nanoparticles of less than 100 nm diameter with relatively narrow size distribution, as the main component [77].

6.b By evaluating pictures taken on films of less than one monolayer thickness by atomic force- and transmission electron microscopy I have demonstrated that the dimensions of the C:Si,H,O nanoparticles produced by pulses of 700 fs duration in vacuum increases with increasing number of pulses. By ablating with one and eight pulses the mean size of the heights and the diameters increases from 1.07 to 3.89 nm and from 9 to 27 nm, respectively. The total volume of the nanoparticles increases linearly with the pulse number, while their number shows different dependence, which most probably points to the contribution of surface effects, eg. coalescence. The nanoparticles possess partially ordered amorphous structure with cubic SiC and Si(111) nanocrystals embedded into an amorphous hydrogenated carbon matrix [78].

VI. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Elsősorban *Dr. Szörényi Tamásnak*, témavezetőmnek tartozom köszönettel, aki időt és energiát nem sajnálva segítette munkámat, egyengette utamat az elmúlt évek alatt. Nemcsak szakmailag, de emberileg is sokat tanultam tőle.

Köszönetemet fejezem ki a Szegedi Tudományegyetem Optikai és Kvantumelektronikai Tanszéke vezetőinek, *Dr. Rácz Béla* professzor úrnak és *Dr. Bor Zsolt* professzor úrnak, akik mindvégig gondoskodtak a kutatásaimhoz szükséges erőforrásokról.

Köszönet illeti mindazon szakembereket és kollégákat, akik méréseikkel, tudásukkal és tanácsaikkal segítették munkámat, így *Dr. Budai Juditot*, *Dr. Simon Alízt*, *Dr. Szatmári Sándort*, *Dr. Bohus Jánost*, *Dr. Berkesi Ottót*, *Dr. Radnóczy Györgyöt*, *Dr. Kovács Imrét*, *Dr. Hopp Bélát*, *Dr. Kokavecz Jánost*, *Dr. Tóth Attilát*, *Dr. Geretovszky Zsoltot* és *Dr. Égerházi Lászlót*.

VII. IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Milton Ohring: Materials Science of Thin Films, Second Edition, Copyright © 2002 Elsevier Inc.
- [2] Michael Faraday: Philosophical Transactions of the Royal Society, London, 1857
- [3] Csanády Andrásné - Kálmán Erika - Konczos Géza (szerk.): Bevezetés a nanoszerkezetű anyagok világába, ELTE Eötvös Kiadó Kft. 2009
- [4] J. Sun, H. Ling, W.J. Pan, N. Xu, Z.F. Ying, W.D. Shen, J.D. Wu: Chemical Structure and Micro-Mechanical Properties of Ultra-Thin Films of Boron Carbide Prepared by Pulsed-Laser Deposition, Tribology Letters, 17 (1) 99, 2004
- [5] M.U. Guruz, V.P. Dravid, Y.W. Chung: Synthesis and characterization of single and multilayer boron nitride and boron carbide thin films grown by magnetron sputtering of boron carbide, Thin Solid Films, 414 (1) 129, 2002
- [6] T. Böttger, D. C. Meyer, P. Paufler, S. Braun, M. Moss, H. Mai, E. Beyer: Thermal stability of Mo/Si multilayers with boron carbide interlayers, Thin Solid Films, 444 (1-2) 165, 2003
- [7] A. Patelli, J. Ravagnan, V. Rigato, G. Salmaso, D. Silvestrini, E. Bontempi, L.E. Depero: Structure and interface properties of Mo/B₄C/Si multilayers deposited by rf-magnetron sputtering, Applied Surface Science, 238 (1-4) 262, 2004
- [8] D.C. Reigada, R. Prioli, L.G. Jacobsohn, F.L. Freire Jr.: Boron carbide films deposited by a magnetron sputter-ion plating process: film composition and tribological properties, Diamond and Related Materials, 9 (3-6) 489, 2000
- [9] H. Suematsu, K. Kitajima, I. Ruiz, K. Kobayashi, M. Takeda, D. Shimbo, T. Suzuki, W. Jiang, K. Yatsui: Thermoelectric properties of crystallized boron carbide thin films prepared by ion-beam evaporation, Thin Solid Films, 407 (1-2) 132, 2002
- [10] <http://www.osti.gov/fcvtdarpa2002/richman.pdf> (Ezt a linket időközben levették a DARPA honlapjáról)
- [11] Chen YF, Chung YW, Li SY, Boron carbide and boron carbonitride thin films as protective coatings in ultra-high density hard disk drives, Surface & Coating technology, 200 (12-13) 4072, 2006
- [12] D. B. Chrisey, G. K. Hubler: Pulsed laser deposition of thin films, John Wiley & Sons, Inc. New York, 1994
- [13] D. Bäuerle: Laser Processing and Chemistry, Third Edition, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2000
- [14] Robert Eason: Pulsed Laser Deposition of Thin Films: Applications-Led Growth of Functional Materials, Wiley-Interscience, 2006
- [15] F. Kokai, M. Taniwaki, K. Takahashi, A. Goto, M. Ishihara, K. Yamamoto, Y. Koga: Laser ablation of boron carbide: thin-film deposition and plume analysis, Diamond Related Materials, 10 (3-7) 1412, 2001
- [16] F. Kokai, M. Taniwaki, M. Ishihara, Y. Koga: Effect of laser fluence on the deposition and hardness of boron carbide thin films, Applied Physics A, 74 (4) 533, 2002

- [17] Shin-ichi Aoqui, H. Miyata, T. Ohshima, T. Ikegami, K. Ebihara: Preparation of boron carbide thin film by pulsed KrF excimer laser deposition process, *Thin Solid Films*, 407 (1-2) 126, 2002
- [18] W.J. Pan, J. Sun, H. Ling, N. Xu, Z.F. Ying, and J.D. Wu: Preparation of thin films of carbon-based compounds, *Applied Surface Science*, 218 (1-4) 298, 2003
- [19] R. Dietsch, T. Holz, D. Weissbach, R. Scholz: Large area PLD of nanometer-multilayers, *Applied Surface Science*, 197-198, 169, 2002
- [20] T. Szörényi, J-P. Stoquert, F. Antoni, E. Fogarassy: The combined effect of laser fluence and target deterioration in determining the chemical composition of pulsed laser deposited boron carbide films, *Surface and Coatings Technology*, 180-181, 127, 2004
- [21] T. Szörényi, R. Stuck, F. Antoni, E. Fogarassy: Number density and size distribution of droplets in KrF excimer laser deposited boron carbide films, *Applied Surface Science*, 247 (1-4) 45, 2005
- [22] Zemsky D, Shneck R, Dagdigian PJ, Bar I.: Structure and morphology of pulsed laser deposited boron carbide films: Influence of deposition geometry, *Journal of Applied Physics*, 102 (10) 104309, 2007
- [23] Csákó Tamás: Hogyan segít az atomi erőmikroszkópia annak felderítésében, milyen módon épül bór-karbid réteg lézerrel keltett plazmából?, *Tudományos Diákköri Konferencia*, 2004
- [24] N. M. Bulgakova, I. M. Burakov, Y. P. Meshcheryakov, R. Stoian, A. Rosenfeld, and I. V. Hertel: Theoretical Models and Qualitative Interpretations of fs Laser Material Processing, *JLMN-Journal of Laser Micro/Nanoengineering* 2(1) 76-86, 2007 és a cikk hivatkozásai
- [25] Proceedings of the Conferences on Laser Ablation, COLA, and the relevant symposia of the MRS, E-MRS, LPM conference series
- [26] S. Szatmári: High-brightness ultraviolet excimer lasers, *Applied Physics B* 58 (3) 211, 1994
- [27] S. Szatmári, G. Almási, M. Feuerhake, P. Simon: Production of intensities of $\sim 10^{19}$ W/cm² by a table-top KrF laser, *Applied Physics B* 63 (5) 463, 1996
- [28] J. Bohus, T. Csákó, T. Szörényi, S. Szatmári, Ablation with femtosecond pulses: The effect of temporal contrast, *Applied Surface Science*, 253 (19) 7779, 2007
- [29] G. Binnig, C. F. Quate, and Ch. Gerber: Atomic Force Microscope, *Physical Review Letters* 56, 930, 1986
- [30] J. D. Jackson: *Classical Electrodynamics*, John Wiley & Sons, pp. 269-284., 1975
- [31] Felhasználói kézikönyv a WOOLLAM M-2000F típusú spektroszkópai ellipszométerhez (VASE)
- [32] I. Rajta, I. Borbély Kiss, Gy. Móri, L. Bartha, E. Koltay, Á.Z. Kiss, The new ATOMKI scanning proton microprobe, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 109, 148, 1996
- [33] Zs. Kertész, I. Borbély-Kiss, I. Hunyadi, Study of aerosols collected in a speleotherapeutic cave situated below Budapest, Hungary, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 150 (1-4) 384, 1999

- [34] A. Simon, T. Csákó, C. Jeynes, T. Szörényi, High lateral resolution 2D mapping of the B/C ratio in a boron carbide film formed by femtosecond pulsed laser deposition, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 249 (1-2) 454, 2006
- [35] Csákó Tamás: Bór-karbid vékonyrétegek építése nano- és szub-pikoszekundum impulzusidejű lézerekkel keltett plazmából, Országos Tudományos Diákköri Konferencia, 2005
- [36] T. Csákó, J. Budai and T. Szörényi: Property improvement of Pulsed Laser Deposition boron carbide films by pulse shortening, *Applied Surface Science*, 252 (13) 4707, 2006
- [37] K.L. Saenger in Pulsed laser deposition of thin films, D. B. Chrisey, G. K. Hubler, Eds. John Wiley & Sons, Inc. New York, 1994, pp. 199-227
- [38] K.L. Saenger, *Proc. Advanced Materials*, 3 (1993) 1
- [39] K.L. Saenger: On the origin of spatial nonuniformities in the composition of pulsed - laser - deposited films, *Journal of Applied Physics* 70 (10)5629, 1991
- [40] A. Giardini Guidoni, R. Kelly, A. Mele, and A. Miotello: Heating effects and gas-dynamic expansion of the plasma plume produced by irradiating a solid with laser pulses, *Plasma Sources Sci. Technol*, 6 (3) 260, 1997
- [41] Jeppe Byskov-Nielsen, Juha-Matti Savolainen, Martin Snogdahl Christensen and Peter Balling: Ultra-short pulse laser ablation of metals: threshold fluence, incubation coefficient and ablation rates, *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 101 (1) 97, 2010
- [42] B.H. Christensen, K. Vestentoft and P. Balling: Short-pulse ablation rates and the two-temperature model, *Applied Surface Science*, 253 (15) 6347 2007
- [43] B. N. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F. von Alvensleben and A. Tünnermann, Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids, *Applied Physics A – Materials and Science & Processing* 63 (2) 109, 1996
- [44] Stoian R, Maclair C, Mermillod-Blondin A, Huot N, Audouard E, Bonse J, Rosenfeld A, Hertel IV : Size Corrections during Ultrafast Laser Induced Refractive Index Changes in Bulk Transparent Materials, *Journal of Laser Micro Nanoengineering*, 4 (1) 45, 2009
- [45] C. Ristoscu, G. Socol, C. Ghica, I.N. Mihailescu, D. Gray, A. Klini, A. Manousaki, D. Anglos, C. Fotakis: Femtosecond pulse shaping for phase and morphology control in PLD: Synthesis of cubic SiC, *Applied Surface Science* 252 (13) 4857, 2006
- [46] P. P. Pronko, P. A. VanRompay, Z. Zhang, and J. A. Nees: Isotope Enrichment in Laser-Ablation Plumes and Commensurately Deposited Thin Films, *Physical Review Letters*, 83 (13) 2596, 1999
- [47] P. D. Gupta and P. A. Naik: Comment on “Isotope Enrichment in Laser-Ablation Plumes and Commensurately Deposited Thin Films” *Physical Review Letters* 86 (7) 1386, 2001
- [48] L. Sajó-Bohus, A. Simon, T. Csákó, P. Nemeth, D. Palacios, G. Espinosa, E.D. Greaves, T. Szörényi, and H. Barros: ¹⁰Boron distribution measurement in laser ablated B₄C thin films using (n,α) reaction and LR-115 passive detector, *Radiation Measurements* 44 (9-10) 795, 2009
- [49] <http://www.goodfellow.com/E/Boron-Carbide'.html>

- [50] T. Csákó, J. Budai, A. Simon and T. Szörényi: Boron carbide films by ultrashort pulse PLD, *Applied Surface Science*, beküldve
- [51] A.S. Anan'ev, O.I. Kon'kov, V.M. Lebedev, A.N. Novokhatski, E.I. Terukov, I.N. Trapeznikova: Fabrication and Properties of Amorphous Hydrogenated Boron Carbide Films, *Semiconductors*, 36 (8) 941, 2002
- [52] Q. Yang, C.B. Wang, S. Zhang, D.M. Zhang, Q. Shen, L.M. Zhang: Effect of nitrogen pressure on structure and optical properties of pulsed laser deposited BCN thin films, *Surface and Coatings Technology*, 204 (11) 1863, 2010
- [53] Castillo HA, Restrepo-Parra E, Velez JM, de la Cruz W.: Substrate temperature influence on boron carbide coatings grown by the PLD technique, *Surface and Coatings Technology*, 205 (12) 3607, 2011
- [54] S. Amoruso, G. Ausanio, A. C. Barone, R. Bruzzese, L. Gagnaniello, M. Vitiello, and X. Wang: Ultrashort laser ablation of solid matter in vacuum: a comparison between the picosecond and femtosecond regimes, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 38 (20) 329, 2005
- [55] S. Amoruso, G. Ausanio, R. Bruzzese, M. Vitiello, and X. Wang: Femtosecond laser pulse irradiation of solid targets as a general route to nanoparticle formation in a vacuum, *Physical Review B* 71, 033406, 2005
- [56] S. Amoruso, G. Ausanio, R. Bruzzese, L. Gagnaniello, L. Lanotte, M. Vitiello, and X. Wang: Characterization of laser ablation of solid targets with near-infrared laser pulses of 100 fs and 1 ps duration, *Applied Surface Science* 252 (13) 4863, 2006
- [57] O. Albert, S. Roger, Y. Glinec, J.C. Loulergue, J. Etchepare, C. Boulmer-Leborgne, J. Perrière, E. Millon: Time-resolved spectroscopy measurements of a titanium plasma induced by nanosecond and femtosecond lasers, *Applied Physics A – Materials and Science & Processing* 76 (3) 319, 2003
- [58] D. Scuderi, R. Benzerger, O. Albert, B. Reynier, and J. Etchepare: Spectral and temporal characteristics of metallic nanoparticles produced by femtosecond laser pulses, *Applied Surface Science* 252 (13) 4360, 2006
- [59] R. Teghil, L. D'Alessio, A. De Bonis, A. Galasso, P. Villani, and A. Santagata: Femtosecond pulsed laser ablation and deposition of titanium carbide, *Thin Solid Films* 515 (4) 1411, 2006
- [60] S. Amoruso, R. Bruzzese, X. Wang, N. N. Nedialkov, and P. A. Atanasov: An analysis of the dependence on photon energy of the process of nanoparticle generation by femtosecond laser ablation in a vacuum, *Nanotechnology* 18, 145612, 2007
- [61] P. T. Mannion, S. Favre, D. S. Ivanov, G. M. O'Connor, and T. J. Glynn: Experimental investigation of micromachining on metals with pulse durations in the range of the electron-phonon relaxation time (pico to sub-picosecond), *Proceedings of the Third International WLT-Conference on Lasers in Manufacturing 2005*, Munich, 2005
- [62] S. Amoruso, G. Ausanio, R. Bruzzese, L. Lanotte, P. Scardi, M. Vitiello, and X. Wang: Synthesis of nanocrystal films via femtosecond laser ablation in vacuum, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18 (4) L49, 2006
- [63] S. Amoruso, G. Ausanio, C. de Lisio, V. Iannotti, M. Vitiello, X. Wang, and L. Lanotte: Synthesis of nickel nanoparticles and nanoparticles magnetic films by femtosecond laser ablation in vacuum, *Applied Surface Science* 247 (1-4) 71, 2005

- [64] C. Boulmer-Leborgne, R. Benzerga, J. Perriere: Nanoparticle Formation by Femtosecond Laser Ablation in Laser-Surface Interactions for New Materials Production, in: A. Miotello, P. M. Ossi (Eds.): Laser-Surface Interactions for New Materials Production, Springer Series in Materials Science 130, Heidelberg, Dordrecht, London, New York, p. 125., 2010
- [65] N. G. Semaltianos: Nanoparticles by Laser Ablation, Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 35 (2) 105, 2010
- [66] T. Szörényi and Zs. Geretovszky: Ultrashort pulse PLD: a technique for nanofilm fabrication in Functionalized Nanoscale Materials, Devices and Systems, NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics, Volume: ASI 982526, Springer, Dordrecht, The Netherlands, XIV, pp. 121-143, 2008
- [67] S. Eliezer, N. Eliaz, E. Grossman, D. Fisher, I. Gouzman, Z. Henis, S. Pecker, Y. Horovitz, M. Fraenkel, S. Maman, and Y. Lereah: Synthesis of nanoparticles with femtosecond laser pulses, Physical Review B 69, 144119, 2004 és a cikk hivatkozásai.
- [68] F. Vidal, T. W. Johnston, S. Laville, O. Barthélemy, M. Chaker, B. Le Droffoff, J. Margot, and M. Sabsabi: Critical-Point Phase Separation in Laser Ablation of Conductors, Physical Review Letters 86 (12) 2573, 2001 és a cikk hivatkozásai
- [69] F.-X. Rong: Liquid target pulsed laser deposition, Applied Physics Letters 67 (7) 1022, 1995
- [70] R.-F. Xiao: Growing diamond films from an organic liquid, Applied Physics Letters 67 (21) 3117, 1995
- [71] R.F. Xiao, H.B. Liao, N. Cue, X.W. Sun and H.S. Kwok: Growth of c-axis oriented gallium nitride thin films on an amorphous substrate by the liquid-target pulsed laser deposition technique, Journal of Applied Physics 80 (7), 4226, 1996
- [72] R.F. Xiao, X.W. Sun and H.S. Kwok: Liquid-target pulsed laser deposition of gallium nitride thin films, Applied Surface Science 127/129, 425, 1998
- [73] J.C. Damasceno, S.S. Camargo Jr., F.L. Freire Jr., and R. Carius: Deposition of Si-DLC films with high hardness, low stress and high deposition rates, Surface and Coatings Technology, 133, 247, 2000
- [74] L.-Y. Chen and F.C.-N. Hong: Surface tension studies of (Si, N)-containing diamond-like carbon films deposited by hexamethyldisilazane, Diamond and Related Materials, 12 (3-7) 968, 2003
- [75] T.I.T. Okpalugo, A.A. Ogwu, P.D. Maguire, and J.A.D. McLaughlin: Platelet adhesion on silicon modified hydrogenated amorphous carbon films, Biomaterials, 25 (2) 239, 2004
- [76] http://www.lesker.com/newweb/fluids/diffpumpoils_silicone_dowcorning.cfm?pgid=dc705
- [77] T. Csákó, O. Berkesi, I. Kovács, G. Radnóczy, T. Szörényi: Si-doped carbon nanostructured films by pulsed laser deposition from a liquid target, Solid State Sciences 11 (10) 1783, 2009
- [78] T. Csákó, G. Radnóczy and T. Szörényi: Evolution of the size distribution of Si-doped carbon nanoparticles produced by ultrashort pulse ablation of silicone oil, Applied Surface Science, beküldve