

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

Doktori (PhD) értekezés
tézisei

Bereznai Miklós

SZTE Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék
Fizika Doktori Iskola

Témavezető: Dr. Tóth Zsolt

Tudományos főmunkatárs,
SZTE Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék

Szeged
2011

Bevezetés, tudományos előzmények

A vékonyrétegek mind kutatásukat, előállításukat, és alkalmazásukat tekintve nagy múlttal rendelkeznek. Napjainkban széles körben elterjedtek azok a vékonyréteg-alkalmazások, melyek funkcionális bevonatként célzottan, egy bizonyos felületi tulajdonságuk révén előnyösen befolyásolják a hordozó eszköz használhatóságát. A 20. században a vákuum- és mérés technika, illetve az elektronikai eszközök fejlődésével párhuzamosan számtalan rétegépítési eljárás jelent meg. A múlt század közepétől a lézeres vékonyrétegépítés fejlődése, és az ezzel kapcsolatos kutatási eredmények gyorsuló ütemben kerültek publikálásra. A 21. századra a lézeres rétegépítési technikák közül az impulzuslézeres leválasztás (*Pulsed Laser Deposition, PLD*) vált meghatározóvá, mint a legrugalmasabb laboratóriumi vékonyréteg előállítási lehetőségek egyike. Ennek megfelelően, az elmúlt évtizedekben számtalan anyagot sikerült a PLD technikával előállítani, mely anyagok szerteágazó felhasználási területeken kerülnek alkalmazásra.

Dolgozatom szempontjából is relevánsak az úgynevezett kopásálló vagy másnéven nagy keménységű mechanikai bevonatok, amelyekkel pl. a gépgyártásban, fémmegmunkálásban használatos CNC szerszámok élettartamát lehet javítani. Erre a célra kerámiákat (pl. SiC, SiN), vagy kemény átmeneti fémek karbidjait, nitridjeit (TiN, TiC, WN) használnak. Dolgozatomban két ilyen nagy keménységű vékonyréteg (MoN_x és WN_x) impulzuslézeres előállítását és jellemzését mutatom be, demonstrálva ezzel, hogy a hagyományosnak mondható porlasztásos és CVD eljárás mellett a reaktív PLD technika milyen lehetőségeket és előnyöket jelent a fent említett anyagok vonatkozásában. Emellett, további fontos felhasználási területe az átmeneti fémek nitridjeinek a mikroelektronika, ahol a félvezető szendvicsstruktúrákban a fémes vezetők (pl. Al, Cu) és szigetelő dielektrikumok (pl. SiO_x) közé előszeretettel választanak le átmeneti fémek nitridjeit, amik jó diffúziógátló tulajdonságúak és hangolható vezetőképességűek (WN_x , TiN_x , MoN_x). Dolgozatomban bemutatom ezek közül két anyag (MoN_x , WN_x) nitrogénkoncentrációja és elektromos szigetelő tulajdonsága közötti kapcsolatot.

Szintén a mikroelektronika alkalmazza az úgynevezett vékonyréteg szenzorokat, amik olyan anyagokból alakíthatók ki, melyek szelektíven reagálnak valamilyen mérhető tulajdonságukkal a környezeti változásokra. A vékonyrétegben bekövetkező mérhető változás megnyilvánulhat a réteg vezetőképességében, optikai tulajdonságaiban, hőmérsékletében (reakcióhő). A gázszenzor vékonyréteg (ami kialakítható pl. WO_3 , SnO_2 vagy TiO_2 vékonyrétegből is) porózus, nanostruktúrált szerkezete növeli a detektálásban szerepet játszó effektív felületet, így a szenzor érzékenysége javul. Dolgozatomban a PLD technikával létrehozható porózus rétegalkotás lehetőségét is megvizsgálom volfrám és szén alapú vékonyrétegek esetében, mivel ezek az ismeretek hasznosak lehetnek a kémiai gázszenzorok fejlesztése szempontjából is.

A szén több allotróp módosulata miatt a szénből épített vékonyrétegek nagyon változatos formában jelennek meg az anyagtudományban. A leginkább vonzó tulajdonságokkal a nanoszemcsés DLC rétegek rendelkeznek, melyek nagy keménységükkel, sima felületükkel és alacsony surlódási együtthatójukkal kiemelkedő teljesítményt nyújtanak pl. a mikroelektromechanikai (MEMS) eszközökben, vagy a mágneses adattároló eszközök (HDD) kopásálló bevonataként. A DLC vékonyrétegekben a szén atomok jellemzően erős sp^3 hibrid

kötései találhatóak, melyek létrejöttéhez a leválasztásban résztvevő részecskéknek nagy kinetikus energiákra van szükségük. A nagy intenzitású lézerekkel történő abláció során nagy energiájú részecskéket tartalmazó plazma jön létre, ezért ezeket a lézereket használó PLD technika kiemelkedő potenciállal rendelkezik a DLC rétegek előállításához. Dolgozatomban üvegszerű szénből PLD-vel leválasztott vékonyrétegek előállítását és vizsgálatát is bemutatom, pl. a rétegeket alkotó szénatomok kötéstípusainak és ezek következményeképpen makroszkopikusan megjelenő optikai viselkedésük tekintetében. Ugyanebben a fejezetben hangsúlyt fektetek a szén alapú vékonyrétegek morfológiai, topográfiai és porozitás vizsgálatára is, mivel a PLD eljárás paramétereinek hangolásával bizonyos keretek között lehetőség nyílik a réteget építő (nano)részecskék méretének megváltoztatására.

Míg bizonyos alkalmazások megkövetelik a kis alkotórészecskékből (atomok, ionok) történő tömör, homogén rétegépítést, addig más esetekben kimondottan előnyös a nagyobb nanoszemcsékből felépülő, akár porózus szerkezet. Az egyes nanorészecskéket tekintve, pusztán méretbeli különbözőségük miatt, azok jelentősen eltérő tulajdonságokat mutatnak az azonos kémiai összetételű tömbi anyagokhoz képest. Könnyen belátható tehát, hogy a makroszkópikus kiterjedésű, környezetünkben ismert anyagoktól eltérő tulajdonságú nanoporozus anyagok új, és szabályozható tulajdonságainak megismerése, majd alkalmazása igen nagy jelentőséggel bír. Történetileg a nanorészecske-rendszerek tanulmányozása a 19. századig nyúlik vissza (Lord Rayleigh, 1871). Azóta a technikai fejlődés a 20. század végére megteremtette azt az eszközparkot, ami lehetővé tette a nanotechnológia megjelenését. A PLD eljárással felépíthető vékonyrétegeket a tágabb értelemben vett nanotechnológia alulról építkező (*bottom-up*) termékeinek is tekinthetjük, főleg mert a vastagságuk tipikusan a szubmikrométeres tartományba esik, így térfogati tulajdonságaik helyett az ettől sokszor eltérő felületi jellemzőik dominálnak. A nanoporozus vékonyrétegek esetében ezen túlmenően már a rétegépítés folyamatai és a szükséges vizsgálati technikák is a nanotechnológia tudományos apparátusába sorolhatók. Az impulzslézerekkel elpárologtatott céltárgyból elegendően magas háttérnyomáson nanorészecskéket kondenzálhatunk, melyeket igény szerint hordozóra választhatunk le. Látható módon az impulzslézeres technikával előállítható nanoporozus rétegek kialakulása során az ablációs anyagfelhőben nukleálódó nanorészecskék keletkezése elvezet a nanotechnológia területére.

Az irodalom szerint a volfrám és a grafit atmoszferikus ablációs folyamata két domináns fázisra bontható fel, melyek időben, és jellegükben is jól elkülönülnek egymástól. Az ablációs küszöbenergia alatt is megfigyelhető anyageltávozás során 20 nm-nél kisebb átmérőjű nanorészecskék keletkeznek. Az ablációs küszöbenergia felett megjelenik egy termális mechanizmusból eredő ablációs folyamat is, ami HOPG céltárgy alkalmazása esetén nagyobb (~60 nm) nanorészecskék kialakulásával jár, így ilyenkor a méreteloszlásokban két komponens látható (bimodális eloszlás). A volfrám céltárggyal végzett korábbi mérések esetében azonban a vizsgált energiasűrűség és ismétlési frekvencia tartományban ez a lokális maximum nem alakult ki. Dolgozatomban bemutatom ennek a maximumhelynek a megjelenését, amit a lézerparaméterek szélesebb tartományban történt állítása tett lehetővé. Dolgozatomban ezen túl egy kemény kerámia anyag (bór-karbid, B₄C) ugyanilyen módszerekkel történő vizsgálata is szerepel. Elsősorban azt vizsgáltam, hogy az ablációt kiváltó lézerimpulzusok főbb paraméterei milyen kapcsolatba hozhatók a kialakuló nanorészecskék méreteloszlásával.

Célkitűzések

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

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

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

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

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

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

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

Alkalmazott módszerek

Reaktív impulzuslézeres leválasztási technikával molibdén- és volfrám-nitrid vékonyrétegeket állítottam elő. A molibdén és volfrám céltárgyak ablációját alacsony nyomású (1, 10 and 100 Pa) nitrogén atmoszférában, KrF excimer lézerpulzusokkal valósítottam meg ($\lambda = 248$ nm, $\Phi = 6.5$ J/cm²). A rétegépítést szobahőmérsékletű, valamint $T = 250$ és 500 °C-ra fűtött szilícium egykristály lapka hordozókon vittem véghez. Ezzel mindkét vizsgált anyag esetében szisztematikusan változtattam a háttérnyomást és a szubsztráthőmérsékletet. A céltárgyak lézeres ablációja során kialakuló hőmérsékletprofilokat és eltávozó anyagrétegvastagságot a céltárgyak optikai és hőmérsékletfüggő termikus tulajdonságait is figyelembe vevő numerikus számításokkal határoztam meg. Ez lehetővé tette a számolt és a kísérletek során tapasztalt átlagos leválasztási sebességarányok összevetését. A leválasztott MoN_x és WN_x vékonyrétegek fajlagos elektromos ellenállását négytűs ellenállásméréssel mértem meg. Dinamikus mikro-Vickers keménységmérések eredményeivel is jellemztem az elkészített mintákat. A rétegek vastagságáról és elemösszetételéről Rutherford-visszaszórás spektrometriai vizsgálatok szolgáltatottak adatokat. A leválasztott rétegek krisályosságáról röntgen-diffrakciós (XRD) mérések segítségével tájékozódtam. A rétegfelszín kis nagyításban pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM), nagyobb nagyításban és feloldással atomi-erő mikroszkópiával (AFM) vizsgáltam. Az AFM mérésekkel meghatározott topográfia adatokból felületi érdességeket számoltam, amivel kvantitatív módon jellemeztem a rétegfelszín érdességét a leválasztás során alkalmazott nitrogénnyomás függvényében.

PLD technikával argon háttérgázban volfrám és üvegszerű szén céltárgyból vékonyrétegeket építettem széles nyomástartományban, amivel az ablációs anyagfelhő jellegét módosítottam. A magas nyomásokon megjelenő leválasztási sebesség csökkenés miatt a PLD kísérletekben jellemzően használatos céltárgy-hordozó távolságnál kisebbeket (10–20 mm) alkalmaztam. A volfrám céltárggyal készített mérésorozatot AFM és HR-SEM analízisnek vettem alá. Az üvegszerű szén céltárgyból változatos struktúrális és optikai tulajdonságokat mutató rétegeket építettem két különböző excimer lézertípussal is (KrF és ArF). Ezeket a mintákat AFM és HR-SEM anyagvizsgálati módszerekkel tanulmányoztam. Spektroszkópiai ellipszometria segítségével két megközelítésből is modelleztem a leválasztott szén rétegeket. A Tauc-Lorentz-Sellmeier modell illesztési paramétereivel meghatároztam a rétegek vastagságát, felületi érdességét, optikai törésmutatójának és extinkciós koefficiensének diszperzióját, tilos sávszélességét. Egy három komponensű (gyémánt, grafit, void) effektív-közeg közelítést alkalmazó modellel megvizsgáltam a rétegek porozitását, valamint szén-szén kötések jellegét. A szén kötéstípusok vizsgálatára Raman-spektroszkópiai méréseket is végeztünk.

Atmoszferikus nyomású N₂ háttérgázban bór-karbid és volfrám céltárgyak ArF excimer lézeres párologtatásával nanorészecskéket állítottam elő. Az ablációs felhőből kondenzálódó 7–133 nm átmérőjű klaszterek méreteloszlását in-situ vizsgáltam differenciális elektromos mobilitásmérő műszerrel. A lézer frekvenciáját $f = 1$ –50 Hz, teljesítménysűrűségét $\Phi = 0.5$ –15 J/cm² között szisztematikusan változtattam, majd a mért méreteloszlásokat, és az azokból származtatott integrális mennyiségeket a lézerparaméterek függvényében értelmeztem. Volfrám és B₄C céltárgyakból, reaktív N₂ és inert Ar atmoszférában előállított, polidiszperz nanorészecskéket elektrosztatikus precipitátorral hordozóra választottam le, amely minták elemösszetételét röntgen-fotoelektron spektroszkópia (XPS) segítségével tanulmányoztuk.

Tézisek

Tézis 1.

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

Tézis 2.

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

Tézis 3.

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

Tézis 4.

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

void- (üreg-) tartalma növekszik. A teljes térfogathoz viszonyított össz-üregtérfogat (porozitás) KrF-PLD-nél 70 %-ig, ArF-PLD-nél 60 %-ig növelhető. [S2]

Tézis 5.

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

Tézis 6.

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

Tézis 7.

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

Tézispontokhoz kapcsolódó nemzetközi folyóirat cikkek listája

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

További nemzetközi folyóiratokban megjelent publikációk

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