

**AZ ANYAGELTÁVOZÁS FOLYAMATAINAK VIZSGÁLATA
AZ IMPULZUSLÉZERES VÉKONYRÉTEG ÉPÍTÉS
SZEMPONTJÁBÓL KÁROS MIKRON MÉRETŰ
RÉSZECSKÉK SZÁMÁNAK CSÖKKENTÉSE CÉLJÁBÓL**

PhD ÉRTEKEZÉS

Smausz Kolumbán Tamás

Témavezető: Dr. Hopp Béla tudományos főmunkatárs

Lézerfizikai Tanszéki Kutatócsoport, SZTE Optikai és
Kvantumelektronikai Tanszék

Szegedi Tudományegyetem
Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék

Szeged

2003

TARTALOMJEGYZÉK

BEVEZETÉS	3
TUDOMÁNYOS ELŐZMÉNYEK.....	5
1. Az impulzuslézeres vékonyréteg leválasztás.....	5
1.1. Rövid történeti áttekintés.....	7
1.2. Az impulzuslézeres vékonyréteg építés alapjelensége: az abláció.....	8
1.3. A vékonyréteg építés során megjelenő részecskék	11
1.3.1. A részecskék eredete	11
1.3.2. A részecskék kiküszöbölésére tett kísérletek	16
CÉLKITŰZÉS	22
KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK.....	23
2. Teflon ablációja során végbemenő anyageltávozás függése a céltárgy felületének minőségétől.....	23
2.1. Kísérleti elrendezések.....	27
2.2. Kísérleti eredmények.....	29
2.2.1. A részecskék számának és az általuk lefedett területnek energiasűrűség-függése	29
2.2.2. A részecskék számának és az általuk lefedett területnek függése a felületet ért impulzusok számától.....	30
2.2.3. A részecskék által lefedett terület függése a céltárgy felületének érdességétől....	32
2.2.4. A részecske-eltávozás folyamatának vizsgálata.....	34
2.3. Következtetések.....	36
3. Olvadt állapotú ón és bizmut ablációjának időfelbontásos vizsgálata.....	37
3.1. Kísérleti elrendezés	38
3.2. Kísérleti eredmények.....	38
3.2.1. Ón.....	38
3.2.2. Bizmut.....	41
3.3. Következtetések.....	44
4. Polietilén-glikol 1000 ablációjának vizsgálata	48
4.1. Az ablációs folyamat vizsgálata időfelbontásos fényképezéssel.....	49
4.1.1. Kísérleti elrendezés	49

4.1.2. Kísérleti eredmények	49
4.2. Az abláció során keletkező cseppek számának és méretének hőmérsékletfüggése ...	55
4.2.1. Kísérleti elrendezés	55
4.2.2. Kísérleti eredmények	56
4.3. Következtetések.....	58
5. Az abláció során keletkező anyagfelhő komponenseinek sebesség szerinti szétválasztása	61
5.1. Kísérleti elrendezés	61
5.2. Kísérleti eredmények.....	62
5.3. Következtetések.....	65
ÖSSZEFOGLALÁS	67
SUMMARY	71
HIVATKOZÁSOK.....	75
KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	80

BEVEZETÉS

A lézerek kedvező tulajdonságainak köszönhetően az utóbbi évtizedekben több lézeres anyagmegmunkálási módszert dolgoztak ki, melyek közül sokat már alkalmaznak az ipar és az orvostudomány számos területén. Az impulzuslézeres anyagmegmunkálás egyik jelentős, fejlődésben levő ága az impulzuslézeres vékonyréteg leválasztás (Pulsed Laser Deposition, PLD). Egy nagyteljesítményű impulzuslézer nyalábját egy céltárgyra fókuszálva, a besugárzás hatására a felületre merőlegesen plazmaállapotú anyagfelhő válik ki (abláció), amely felfogható egy, az útjában elhelyezett szubsztráton. A folyamat általában vákuumban megy végbe, de a módszer alkalmas vékonyréteg építésre reaktív gázok jelenlétében is. Ez sokoldalú felhasználási lehetőséget biztosít ennek a technológiának.

A módszer előnye, hogy megfelelő kísérleti paraméterek mellett az anyag átlagos sztöchiometriája a folyamat során megmarad, az anyagfelhő részecskéinek nagy kinetikus energiája következtében tömör vékonyréteg hozható létre, melynek vastagsága igen nagy finomsággal hangolható a lézerimpulzusok számának változtatásával. Hátránya viszont a kitáguló anyagfelhő kis szóródási szöge, melynek következtében csak kis felületű vékonyréteget lehet létrehozni, valamint a mikron méretű szilárd törmelékek és olvadékcseppek megjelenése a vékonyrétegen, melyek lerontják a keletkező rétegek minőségét, homogenitását, gátolva ezzel a módszer alkalmazhatóságát. A vékonyrétegek minőségének javítására számos, többé-kevésbé sikeres kísérletet tettek, azonban a mikron méretű részecskék teljes kiküszöbölése mindmáig megoldatlan probléma maradt, ebben az irányban további kutatásokra van szükség.

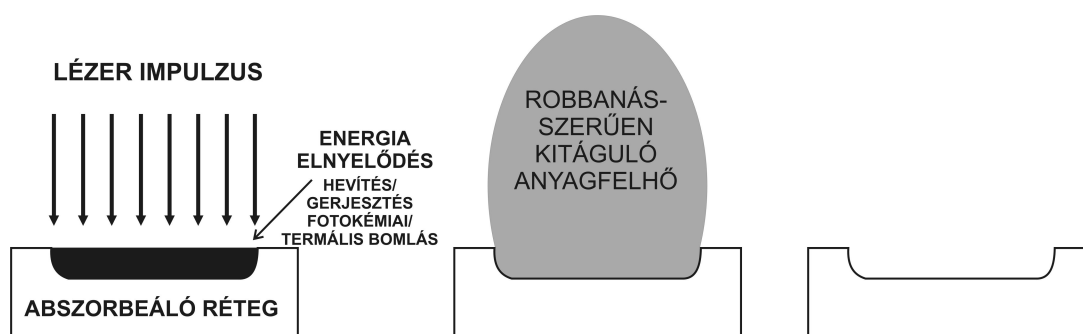
A PLD alapjelensége az abláció. Munkám során nem készítettem vékonyrétegeket, hanem különböző anyagok ablációs mechanizmusát tanulmányoztam, különös tekintettel az anyageltávozás folyamatára, valamint megpróbáltam módot keresni a részecskék kiküszöbölésére.

Dolgozatom első része tartalmaz egy rövid történeti áttekintőt az impulzuslézeres vékonyréteg építésről, bemutatja az abláció folyamatának fontosabb szakaszait és a mikrométeres méretű részecskék kiküszöbölésére tett fontosabb korábbi kísérleteket. A disszertáció második felében összefoglalom a Teflon, a fémolvadékok (ón és bizmut), valamint a polietilén-glikol 1000 ablációjával kapcsolatos kísérleteimet és ezek eredményeit. Az eredmények elsősorban kísérleti jellegűek, az abláció folyamatát a gyakorlati alkalmazás szempontjából (PLD) vizsgálom.

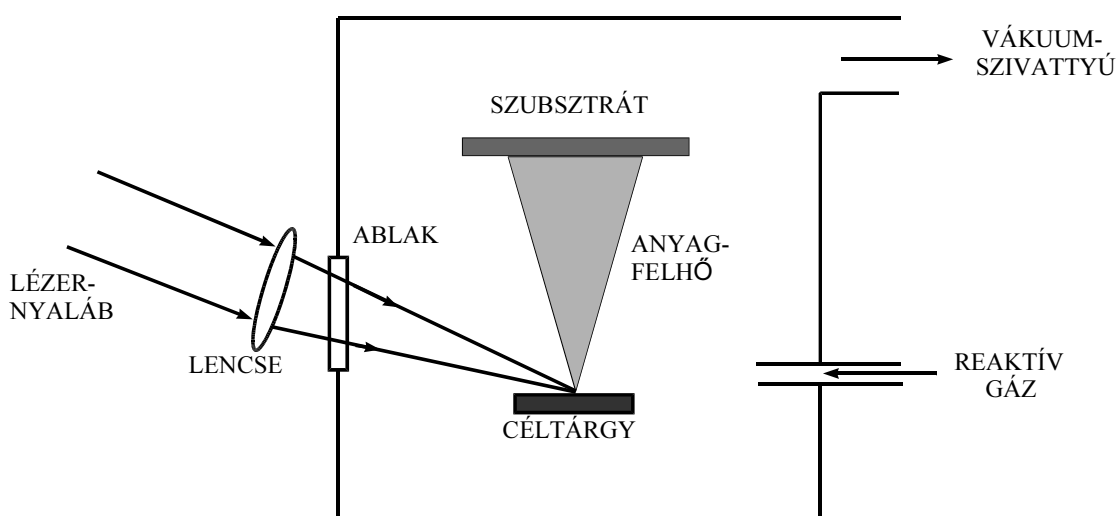
TUDOMÁNYOS ELŐZMÉNYEK

1. Az impulzslézeres vékonyréteg leválasztás

Egy nagyteljesítményű impulzslézer nyalábját a céltárgyra fókuszálva, a besugárzás hatására a felületre merőlegesen plazmaállapotú anyagfelhő lép ki (abláció) (1.1. ábra), amely felfogható egy, az útjába helyezett szubsztráton, ahol vékonyréteggént rakódik le. A vékonyréteg növesztésének ezt a viszonylag egyszerű módját impulzslézeres vékonyréteg leválasztásnak (Pulsed Laser Deposition, PLD) nevezik. Az ehhez szükséges kísérleti elrendezés elvi vázlatát az 1.2. ábra mutatja be. A berendezés egy vákuumkamrában elhelyezett céltárgyból és szubsztrátból áll. A folyamat általában vákuumban megy végbe, de a módszer alkalmas vékonyréteg építésre reaktív gázok jelenlétében is. Ez sokoldalú felhasználási lehetőséget biztosít a technológiának, mivel nincs szükség aktív elektromos alkatrészekre (pl. kisülési elektródák), ezért többféle reaktív gáz alkalmazható. Emellett az ablációs anyagfelhő gerjesztett atomjai könnyen reakcióba lépnek a gázkörnyezet molekuláival. A rendszer egyszerű felépítésével ellentétben a lézeres anyageltávolítás egy meglehetősen komplex folyamat, mely egyaránt függ az alkalmazott lézer paramétereitől (hullámhossz, energiasűrűség, impulzushossz) és a céltárgy optikai, termikus, morfológiai tulajdonságaitól. A lézersugárzás elnyelődik az anyagban, ennek során a fotonok energiája először elektronok gerjesztési energiájává, majd kémiai, termális és mechanikai energiává alakul, kiváltva az ablációt. Az ablációs anyagfelhő atomok, molekulák, ionok, mikron méretű szilárd törmelékek és olvadt cseppek egyvelege, mely a belsejében uralkodó magas nyomás következtében nagy sebességgel terjed ki, erős, a felületre merőleges irányítottságot mutatva.



1.1. ábra Az abláció folyamatának vázlata.



1.2. ábra Az impulzuslézeres vékonyréteg leválasztáshoz alkalmazott elrendezés elvi vázlata.

A módszer előnye, hogy, amennyiben ez a cél, megfelelő leválasztási paraméterek mellett az anyag átlagos sztöchiometriája a folyamat során megmarad, az anyagfelhő nagy kinetikus energiája következtében tömör vékonyréteg hozható létre, és az egy impulzussal épített réteg vékonysága miatt (az átlagos rétegvastagság kisebb is lehet, mint egy atomi réteg) jól meghatározott vastagságú film állítható elő. Előnyei mellett azonban hátrányai is vannak, mint például a mikron méretű szilárd törmelékek és cseppek megjelenése a vékonyrétegen és hogy a anyagfelhő kis szórási szöge miatt csak viszonylag kis felületű homogén vékonyréteget lehet létrehozni.

1.1. Rövid történeti áttekintés

Az első nagyteljesítményű rubin-lézerek megépítése után lehetőség nyílt kísérletileg és elméletileg is tanulmányozni az intenzív lézer nyaláb kölcsönhatását szilárd testekkel [1,2] és folyadékokkal [3]. Az első ablációs kísérletet Breech és Cross végezte 1962-ben, rubin lézert alkalmazva szilárd test párologtatására elem-analízis céljából [4]. Mivel bizonyos anyagok könnyen párologtak lézeres besugárzás hatására, felmerült annak lehetősége, hogy a nagy intenzitású lézeres besugárzás alkalmas lehet vékonyrétegek készítésére. A módszer alkalmazhatóságát néhány évvel később Smith és Turner bizonyította be [5] vékonyréteget növesztve félvezetőkre, dielektrikumokra és fémorganikus anyagok felületére. Kísérletükben a hagyományos gyorspárologtatás (flash evaporation) helyett lézer impulzusokkal hoztak létre gyors termális ciklusokat. Ezzel a módszerrel csökkent a rétegbe épülő szennyeződések mennyisége, viszont a kísérletek során alkalmazott lézer impulzus relatíve alacsony csúcsteljesítménye és a nagy impulzushossz miatt a módszer még nem versenyezhetett a hagyományos vékonyréteg építési eljárásokkal. A nagyobb ismétlési frekvenciájú és teljesítményű CO₂ és Nd:üveg lézerekkel már jobb eredményeket értek el [6-8]. Az első áttörést a 70-es évek közepén kifejlesztett rövid impulzushosszú (~10 ns) és nagy csúcsteljesítményű Q-kapcsolt lézerek hozták. A rövidebb hullámhosszakon működő lézerek kifejlesztésével a módszer olyan anyagok esetén is alkalmazható lett, amelyek átlátszóak voltak a látható és infravörös tartományon.

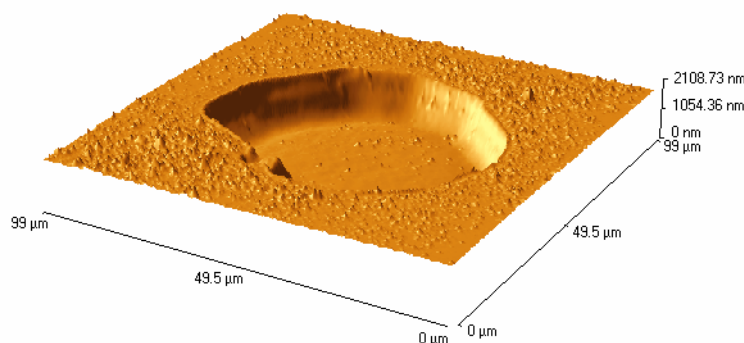
A reaktív gázkörnyezetben történő vékonyréteg építést először Gapanov valósította meg oxidok leválasztásával oxidatív környezetben [9], nem sokkal ezután Oesterreicher hidrid rétegeket növesztett hidrogén atmoszférában [10].

Mindezek ellenére a 80-as évek végéig kevés publikáció jelent meg a PLD-vel kapcsolatosan. Ekkor következett be a második, jelentősebb áttörés a magas kritikus hőmérsékletű szupravezetők PLD-vel történő előállításával [11,12]. Ezen sikerek után egyre több csoport kapcsolódott be PLD-vel kapcsolatos kutatásokba és a témával foglalkozó publikációk, száma is robbanásszerűen megnőtt. Egy 1991-ben készített összesítés 128 PLD-vel növesztett anyagról számol be [13]. 1994-re ezen anyagok száma már meghaladta 180-at [14] és azután is tovább növekedett. A leválasztott anyagok között vannak fémek, oxidok, nitridek, polimerek, biokompatibilis anyagok, kerámiák és magas kritikus hőmérsékletű szupravezetők.

1.2. Az impulzslézeres vékonyréteg építés alapjelensége: az abláció

Már röviddel a lézerek feltalálása után úgy találták, hogy a lézer-anyag kölcsönhatás egy meglehetősen komplex folyamat, és nagyon nehéz egy olyan modellt megalkotni, amely a lézeres abláció folyamatát teljes egészében leírja. A legegyszerűbb elmélet a termális effektuson alapult, és nagy pontossággal le tudta írni a lézer-szilárd test kölcsönhatást alacsony teljesítménysűrűség esetén. A modell feltételezte, hogy az elnyelt energia hővé alakul és hogy van egy időbeni késés a besugárzás kezdete és párolgás megindulása között [15], amit az határoz meg, hogy mennyi idő alatt éri el a besugárzott térfogat a forráspontot. Az anyag elpárologtatásához a lézer energiája meg kell, hogy haladjon egy küszöbértéket, amit a céltárgy termodinamikai paraméterei határoznak meg. Ezt a modellt elsődlegesen fémek lézeres besugárzásának tanulmányozásához használták. Azonban amikor a számításokban a teljesítménysűrűség értéke elérte a PLD során általában alkalmazott értéket ($>10^8 \text{ W/cm}^2$), a modell túlbecsülte a felület hőmérsékletét és nem adott magyarázatot az elektron és ion emisszióra [16,17]. A későbbiekben a folyamatot jobban leíró modellek születtek, amelyek az anyageltávozás dinamikájával is foglalkoztak, de továbbra is a termális effektusokon alapultak [18-21].

A szerves polimerek excimer lézeres maratását R. Srinivasan és V. Mayne-Banton fedezte fel 1982-ben [22]. Megfigyelték, hogy egy polimer mintát excimer lézerrel megvilágítva, a besugárzott terület egy bizonyos, általában néhány mikrométeres mélységig kirobban. Elektronmikroszkópos és atomi-erő mikroszkópos vizsgálatok során kimutatták, hogy az így kapott maratási gödör tiszta, pereme éles (1.3. ábra).



1.3. ábra Polimetilmetakrilátba excimer lézerrel maratott gödör atomi-erő mikroszkópos képe.

További kísérletek során megfigyelték, hogy más anyagokhoz hasonlóan a polimer ablációs folyamat is jellemezhető egy F_k küszöb-energiásűrűséggel, amely alatt az abláció nem megy végbe az első impulzusra. Ez a küszöb-energiásűrűség legfőképpen a mintának az alkalmazott lézer hullámhosszán mért abszorpciós együtthatójától (α) függ [23].

A viszonylag alacsony abszorpciós tényezővel rendelkező polimereknél egy speciális effektust figyeltek meg: az anyageltávozás a küszöb-energiásűrűség alatt is megindul egy jól meghatározott impulzusszám után. Ez a szám függ a minta anyagi jellemzőitől és az alkalmazott lézer impulzus paramétereitől. Ezt a jelenséget inkubációnak nevezik [24,25].

Különböző anyagok ablációjának energiásűrűség-függését vizsgálva azt találták, hogy az ablációs maratási sebesség (l =maratási mélység/impulzusok száma) a következő empirikus összefüggéssel adható meg:

$$l = \frac{1}{\alpha} \ln\left(\frac{F}{F_k}\right),$$

ahol F az alkalmazott energiásűrűség. Azonban további kísérletek során kiderült, hogy nagyobb energiásűrűségek (néhány J/cm^2) esetén a fenti összefüggés nem egyezik meg a kísérleti eredményekkel. Sok esetben a maratási sebesség energiásűrűség-függése lineárisává válik, azaz $l \propto (F - F_0)$, ahol F_0 egy jellemző érték, mely a legtöbb esetben különbözik F_k -tól. Néhány anyag esetén pedig elég magas energiásűrűség értékekre a maratási sebesség állandóvá válik [26].

A lézerfény abszorpciójának folyamata egyaránt függ az anyag tulajdonságaitól és a lézer paramétereitől. Fémekben túlnyomórészt a szabad elektronok abszorbeálnak, dielektrikumokban nincsenek szabad töltéshordozók, itt a vegyértéksáv elektronjai nyelik el a fotonokat. Félvezetőkben összetett az abszorpció, míg szerves polimereknél a kromofór csoportok abszorbeálnak.

A polimerek maratását több, néha egymásnak ellentmondó elmélettel magyarázták. Az első jelentősebb ezek közül a fotokémiai modell volt, mely szerint a beeső nagyenergiájú UV fotont a minta molekulái elnyelik, megnövelve a kötésekben résztvevő elektronok energiáját és/vagy az atomok (atomcsoportok) vibrációs energiáját. Amennyiben a foton energiája elég nagy, kémiai kötések szakadnak fel, a fennmaradó energia a már szétszakított molekula-töredékek mozgási energiáját növeli meg, ami a polimer gyors fotodekompozícióját okozza [24,26]. Ez a modell megmagyarázza a maratási gödör éles és tiszta morfológiáját, a küszöb-energiásűrűség létét és a maratási

sebesség – energiasűrűség viszonyra kapott logaritmikus összefüggést.

Azonban más vizsgálatok kimutatták, hogy a maratás megvalósítható látható és infravörös tartományban működő lézerekkel is [27], amire nem ad magyarázatot a fenti modell. Ezért Cain és munkatársai kidolgoztak egy újabb elméletet, a fototermális modellt [28]. Feltételezték, hogy különösen nagyobb hullámhosszak esetén, a foton abszorpciója nem eredményezi közvetlenül kémiai kötések felszakítását, hanem a besugárzott anyagmennyiség hirtelen felmelegedését okozza, melynek következtében az anyag robbanásszerűen elpárolog. A modell alapján kapott eredmény megegyezik a maratási sebességre kapott empirikus összefüggéssel, azzal a különbséggel, hogy – adott polimer és hullámhossz esetén – az F_k ebben az esetben nem egy állandó mennyiség, hanem fordítottan arányos α -val. A kis abszorpciós tényezővel rendelkező anyagok esetén a lézer impulzus termikusan kötések szakihat fel anélkül, hogy anyageltávozás menne végbe. Ennek következtében α megnövekedhet, ami a küszöb-energiasűrűség csökkenéséhez vezet. Több impulzus után az F_k az alkalmazott energiasűrűség értéke alá csökkenhet és az abláció végbemegy. Nagyobb hullámhosszak esetén a modell jó közelítéssel leírja az abláció folyamatát. Általánosabb és pontosabb leírást ad a fent említett két elmélet kombinációja, mivel a valóságban mindkét folyamat egyszerre játszhat szerepet az ablációban, anyagoktól, hullámhossztól és energiasűrűségtől függően különböző arányban. A vizsgálatok kimutatták, hogy a besugárzás során történő energia elnyelés következtében a minta hőmérséklete megemelkedik. A maximális hőmérsékletváltozás F_k alatt arányos az energiasűrűséggel, F_k felett lassabban nő [29].

Az ablációs modellek a teljes folyamatnak csak a kezdeti szakaszát írják le. A sugárzás elnyelése és hővé alakulása után indul meg az anyageltávozás. A kilövellési sebesség meghatározására több módszert is alkalmaztak: nagysebességű kamerával történő megfigyelést [30], a részecskék repülési irányának forgatható szubsztrát segítségével történő megváltoztatásán alapuló mérést [31], emissziós repülési idő mérést [32], lézeres gyorsfényképezést [33], stb. A vizsgálatok azt mutatták, hogy az atomi és molekuláris méretű részecskék eltávozási sebessége a céltárgy anyagától és az alkalmazott lézer energiasűrűségétől függően akár a 10^3 - 10^4 m/s-ot is elérheti. Az így eltávozó anyagmennyiség irány szerinti eloszlása erős, a felületre merőleges irányítottságot mutat. Az irány szerinti eloszlás, mely meghatározható a PLD-vel készített vékonyrétegek vastagságának mérésével, $\cos^n(\theta)$ függvényvel írható le, ahol θ a felület normálisával bezárt szög, n pedig az anyagfelhő gáz-dinamikai tulajdonságaitól függő paraméter [34]. A későbbiekben az előbbiektől 1-2 nagyságrenddel kisebb sebességgel távoznak a nagyobb

méretű cseppek, törmelékek. Amennyiben az abláció nem vákuumban megy végbe, a hirtelen kitáguló anyagfelhő lökéshullámot hoz létre [33,35]. Az eltávozó plazma árnyékoló és szóró hatása gyengítheti a felületre beeső lézerintenzitást, lerontva ezzel az abláció hatásfokát [36].

Az abláció a mintában akusztikus impulzust kelt, melynek intenzitása F_k felett drasztikusan megnő, erőssége pedig függ az alkalmazott hullámhossztól is: növelve a hullámhosszat az intenzitás csökken [37].

1.3. A vékonyréteg építés során megjelenő részecskék

Az abláció során kialakuló és a vékonyrétegekbe beépülő részecskék, attól függően, hogy milyen halmazállapotban hagyják el az ablált felszínt, három csoportba oszthatók. Lehetnek szilárd törmelékek, olvadékcseppek és túltelített gőzökből kicsapódott cseppek. Az utóbbiak mérete általában a nanométeres tartományba, míg a másik két típusa a szubmikronos és mikronos tartományban esik. Ezek, beépülve a vékonyrétegekbe, lerontják azok minőségét.

A különböző alkalmazási területek más-más felületi minőségű vékonyrétegek előállítását igénylik. Például többrétegű röntgen tükör vékonyrétegek felületi érdessége nem haladhatja meg a néhány nanométert, míg bizonyos elektronikai alkalmazások számára készített vékonyrétegek tartalmazhatnak mikron méretű szemcséket is, amennyiben a részecskesűrűség (adott felületen levő részecskék száma) nem halad meg egy bizonyos értéket.

Ebben a fejezetben bemutatom az olvadékcseppek és szilárd törmelékek kialakulásának lényegesebb folyamatait és az ezeket legjobban befolyásoló paramétereket, valamint a vékonyrétegek minőségének javítására végzett fontosabb kísérleteket.

1.3.1. A részecskék eredete

1.3.1.1. Olvadékcseppek kialakulása a felszín alatti réteg felforrása következtében

Ez a jelenség akkor következik be, amikor a lézer energiájának hővé alakulásához szükséges idő kisebb, mint egy *skin* mélység felének megfelelő vastagságú réteg elpárolgásához szükséges idő. Ilyen esetben a felület alatti réteg túlhevül még mielőtt a

felszíni réteg elpárologna, ami mikron méretű olvadékcseppek kifröccsenéséhez vezet. Ez általában alacsony olvadás- és forráspontú anyagoknál következik be, és a kifröccsenés mértéke nő a lézer energiájának növelésével. Schwartz és Tourtellotte megbecsült egy maximális intenzitást, amely alatt a folyamat szilárd céltárgy esetén nem játszódik le [7]:

$$I_{\max} = \alpha^{-1} \rho H_p / 2t_r,$$

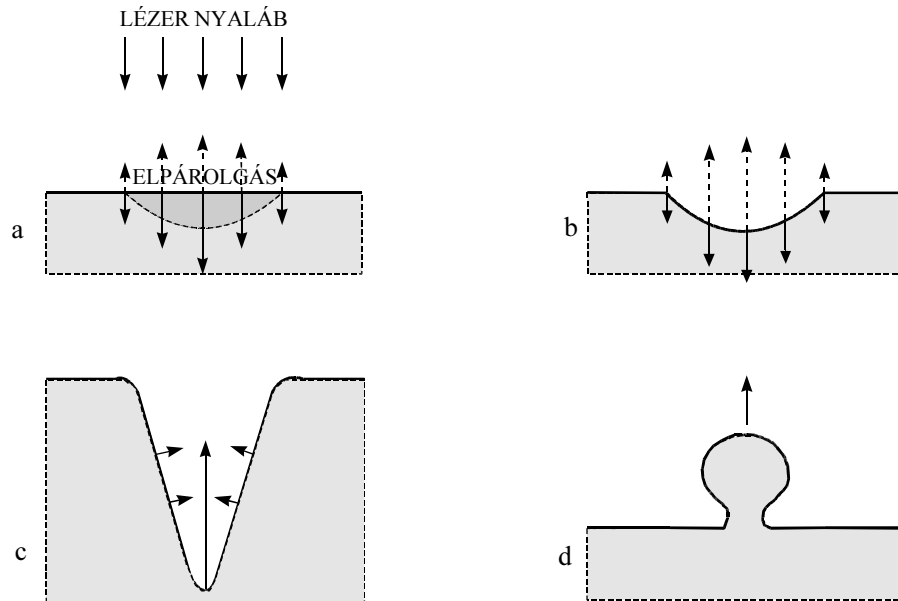
ahol α az abszorpciós együttható a lézer hullámhosszán, ρ a céltárgy sűrűsége, H_p a párolgáshő, t_r a felületi réteg forró elektronjainak relaxációs ideje. Fémek esetén ennek értéke néhányszor 10^8 W/cm^2 . Ez nanoszekundumos impulzushosszú lézer esetén néhány J/cm^2 energiasűrűségnek felel meg, mely a PLD során általában alkalmazott tartományba esik.

1.3.1.2. Részecskeképződés a felületi folyadékréteg mozgása következtében

Az elpárolgó anyagmennyiség visszahatása a folyékony halmazállapotú céltárgyak felszínére szintén mikron méretű cseppek kialakulásához vezet. Szilárd céltárgyaknál akkor következik be, ha a felületen ki tud alakulni egy megfelelő vastagságú folyékony halmazállapotú, olvadt réteg még mielőtt az intenzív elpárolgás megindul.

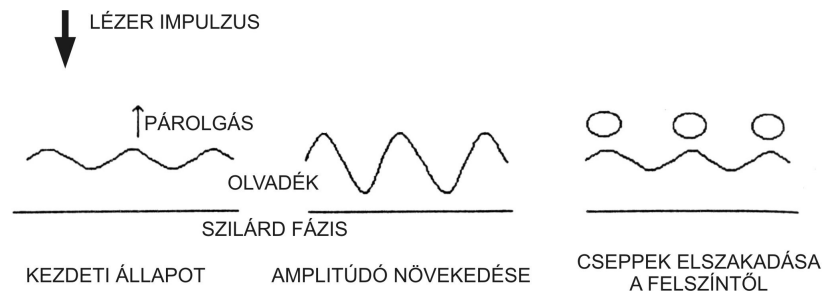
A cseppképződés ebben az esetben a legegyszerűbben a következőképpen magyarázható. Az elpárolgó anyag visszaható ereje (1.4.a,b ábra) deformálja a folyékony felszínt, egy krátterszerű képződményt létrehozva (1.4.c ábra), amely a felületi feszültség következtében létrejövő összeomlaskor cseppeket dob ki, hasonlóan, mint amikor vízbe kavicsot ejtünk (1.4.d ábra).

Természetesen ennél sokkal komplexebb folyamatok is hozzájárulhatnak részecskék kialakulásához. A folyadék-gőz határregegen fellépő instabilitások 20-30 μm periódusú felületi struktúrákat hozhatnak létre. Ezek szintén cseppek és szilárd törmelékek kialakulását okozhatják. Brailovsky és munkatársai felvázoltak három ilyen instabilitási folyamatot [38]. Az olvadék cseppek felülettől való elszakadására energia kritériumot alkalmaztak, mely szerint a cseppeket létrehozó anyagmennyiség mozgási energiájának nagyobbak kell lennie, mint a már kialakult cseppek felületi energiája. Az egyik ilyen mechanizmus a kapilláris hullám instabilitás. Egy sík folyadék párolgó felszínén fellépő instabilitások a felülethez közeli gőzrétegben a nyomás térbeli modulációját okozzák, melynek következtében felszíni egyenetlenségek alakulnak ki. A homorú felületen az elpárolgó anyag fókuszálása, míg a domború felületen a defókuszálása megy végbe, és az

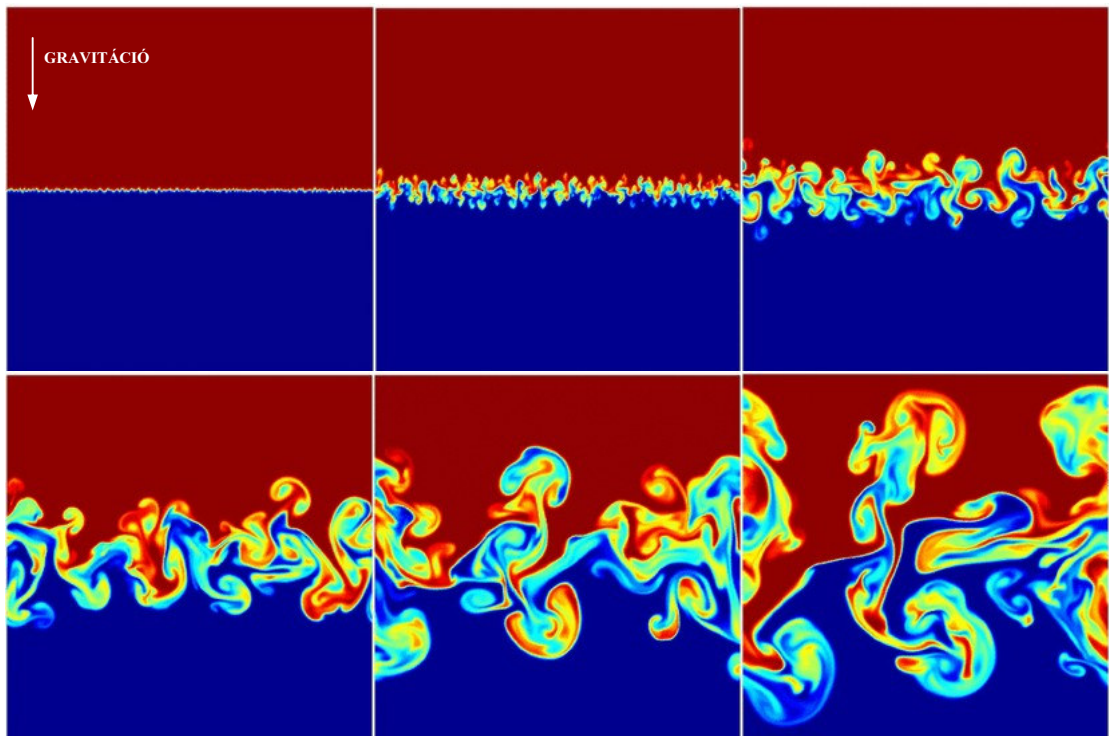


1.4. ábra Cseppek keletkezése az elpárolgó folyadék visszahatásának következtében.

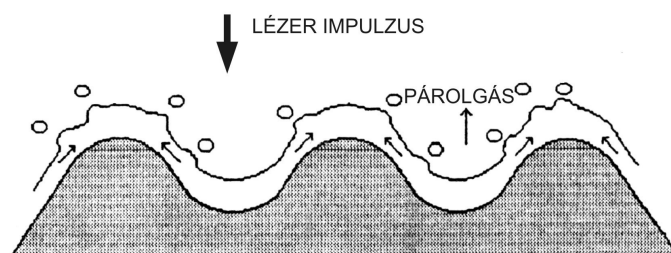
így létrejövő nyomáskülönbség miatt a mélyedésekből anyag áramlik a csúcsok felé. Ez egy öngerjesztő folyamat, amely növekvő amplitúdójú kapilláris hullámok kialakulásához vezet. Amennyiben a növekedés sebessége elég nagy, cseppek szakadnak ki a hullámok csúcsaiból (1.5. ábra). Ha a céltárgy szilárd halmazállapotú és a lézertimpulzus által megolvasztott réteg felületén a cseppek leszakadásának energia kritériuma nem teljesül, a felület megszilárdulhat a hullámok elsimulása előtt. A felületnek a besugárzások hatására bekövetkező többszöri megolvadása és az olvadéknak a kiemelkedések csúcsai felé történő áramlása felületi struktúrák növekedéséhez vezet. Amikor a megolvadt réteg a domború felületen áramlik, a ráható centrifugális erő Rayleigh-Taylor instabilitást (1.6. ábra) okozhat a folyadék-gőz határrétegen. Ez szintén cseppek keletkezését eredményezheti a felszín domború területein (1.7. ábra). Bizonyos esetekben az abláció során függőleges oszlopszerű képződmények alakulnak ki a besugárzott felületen. Az oszlopok fala mentén a gőz felfelé áramlási sebessége sokkal nagyobb, mint az olvadéké, emiatt Kelvin-Helmholtz instabilitás (1.8. ábra) jöhet létre a folyadék-gőz határrétegen, melynek következtében cseppek hagyhatják el a felszínt (1.9. ábra).



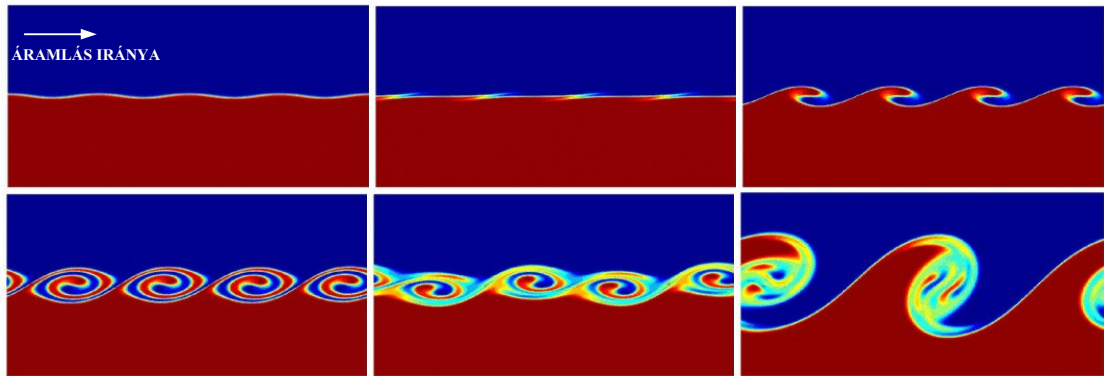
1.5. ábra Olvadékcseppek elszakadása a felszíntől a kapilláris instabilitás következtében.



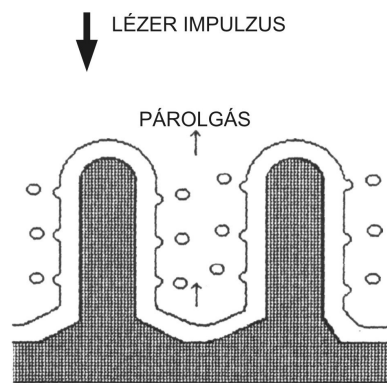
1.6. ábra Gravitációs térben eltérő sűrűségű álló közegek határán létrejövő Rayleigh-Taylor instabilitás [39]. A piros színnel jelzett közeg a nagyobb sűrűségű, az instabilitást ebben az esetben a gravitáció okozza.



1.7. ábra Cseppek kialakulása a felszín domború területein a Rayleigh-Taylor instabilitás következtében.



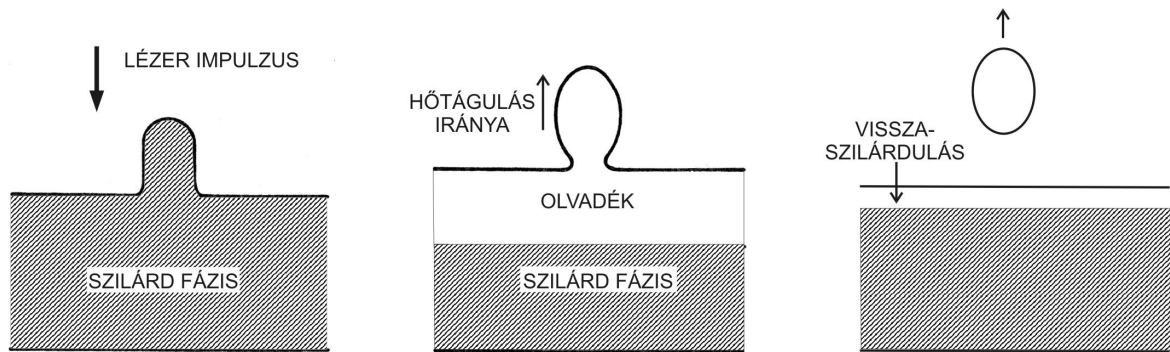
1.8. ábra *Egymáson elcsúszó közegek határfelületén bekövetkező Kelvin-Helmholtz instabilitás [39]. A kékkel jelzett közeg a nyíl irányában áramlik, míg a pirossal jelzett közeg állónak tekinthető.*



1.9. ábra *Cseppek kialakulása az oszlopszerű struktúrák oldal falán a Kelvin-Helmholtz instabilitás következtében*

Amennyiben az abláció során nem következik be intenzív elpárolgás, a fenti folyamatok nem mehetnek végbe. Azonban a hőtágulás még mindig hozzájárulhat cseppek kialakulásához, ha az alkalmazott energiasűrűség elég nagy a felszín megolvasztásához. Kelly és Rothenberg hőtágulási modelljében [40] feltételezte, hogy a szilárd céltárgy felszínén valamilyen módon struktúrák jönnek létre. A lézer impulzus hatására bekövetkező hőtágulás, valamint a halmazállapot változásból adódó térfogatnövekedés következtében (1.10. ábra) a cseppekké olvadt struktúrák távolodnak az olvadt felszíntől. Ehhez az szükséges, hogy a cseppek alatti olvadt réteg megközelítőleg egyenletes

vastagságú legyen (jó hővezető képesség), és így a cseppeknek a felülethez képest van egy járulékos hőtágulása. Mivel a visszaszilárdulás az olvadt réteg alján indul meg, ez szintén elősegíti a cseppek leszakadását. Az olvadás és a visszaszilárdulás olyan rövid idő alatt megy végbe, hogy a megolvadt struktúráknak nincs ideje belesimulni a felszínbe.



1.10. ábra Olvadékcseppek kialakulása az ablált felületen a hőtágulás következtében.

1.3.1.3. Részecskéképződés a felület repedezésének következtében

Az előzőekben leírt folyamatoktól eltérően ebben az esetben a felületről szilárd halmazállapotú és szabálytalan alakú részecskék szakadnak le. Ezeknek száma és mérete egyaránt függ a lézer paramétereitől és az ablált felület minőségétől. Az anyagok többségénél a lézeres besugárzás struktúrákat hoz létre. Ennek okai lehetnek például, hogy a felületen már létező egyenetlenségeket a lézer tovább mélyíti, vagy a felületen levő mikroszenneveződések, melyek ellenállóbbak a lézeres besugárzással szemben, árnyékolják a felszínt, amelyen a beeső lézernyaláb irányába mutató kúpszerű képződmények jönnek létre. Ezeket a lézer által indukált hősokk leszakíthatja a felszínről, a hirtelen kitáguló plazmafelhő pedig magával ragadhatja.

1.3.2. A részecskék kiküszöbölésére tett kísérletek

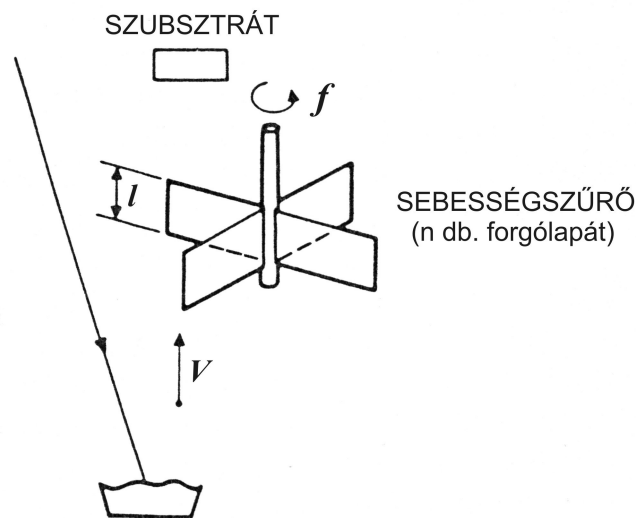
A vékonyrétegek minőségének javítása érdekében számos kísérletet tettek a mikron méretű cseppek és a szilárd törmelékek kiküszöbölésére. Ezek közül röviden bemutatom a legjelentősebbeket.

Egy egyszerű módszer lehet az abláló lézer energiasűrűségének olyan szintűre csökkentése, ahol az olvadt rétegből történő kifröccsenés már nem megy végbe. Blank és munkatársai a következő összefüggést figyelték meg az épülő réteg vastagsága (d), a besugárzott folt mérete (A) és az alkalmazott energiasűrűség (F) között: $d \propto A^2 F$ [41]. Mivel a rétegvastagság arányos a foltmérettel, amikor a lézer energiája – AF – állandó, a foltméret növelése lehet a legésszerűbb módja a cseppszám csökkentésének. Az energiasűrűség csökkenésével a céltárgy felületének durvulása is csökken, azonban az anyagfelhő részecskéinek a mozgási energiája is kisebb lesz, amivel a PLD egyik előnyös tulajdonsága veszik el. A foltméret növelésével a plazmafelhő széttartása is csökken, kisebb felületen képződik a réteg.

1.3.2.1. Mechanikus részecskeszűrők

A kifröccsenésből származó cseppek kiküszöbölésére tett első kísérlet egy mechanikus sebességszűrő volt, melyet nem a PLD során, hanem párologtatásos vékonyréteg növesztéskor alkalmaztak. Az volt a szerepe, hogy a magas hőmérsékletű párologtatóról, kibocsátott, részben olvadt szemcséket kiszűrjék [42]. Ez egy többágú, 3000 ford/perc fordulatszámú rotor volt, melyet az elpárolgó anyag útjába helyezve megakadályozta, hogy az 1000 cm/s-nál kisebb sebességű részecskék elérjék a szubsztrátot. Kihasználva, hogy PLD közben keletkező a mikron méretű részecskék sebessége legalább egy nagyságrenddel kisebb, mint a molekuláris és nanométeres méretű részecskéké, a sebességszűrő továbbfejlesztett változatát ezen eljárás során is alkalmazták [43-46]. Az elrendezés vázlata az 1.11. ábrán látható. A szűrő csak azokat a részecskéket engedi át, amelyeknek sebessége (V) nagyobb, mint a $V_c = nlf$ kritikus sebesség, ahol n a rotor ágainak száma, l a rotor magassága, f pedig a forgási frekvenciája. Az ennél kisebb sebességű részecskék fennakadnak a szűrőn, a nagyobb sebességűek is csak akkor jutnak át, ha a különbség a között az időpillanat között, amikor a rotor egyik ága áthalad a részecskék belépésének helyén és amikor a részecskék belépnek a szűrőbe, nem nagyobb, mint $(l/V_c - l/V)$ [43]. Ez alapján a V sebességű, a szűrőn átjutni képes részecskék aránya $1 - (V_c/V)$. Például egy 18 ágból álló sebességszűrőnek, melynek hossza 2 cm, fordulatszáma 3300 ford/perc, a kritikus sebessége $\approx 2 \times 10^3$ cm/s. Ezekkel a paraméterekkel a mikrométeres részecskék számát a vékonyrétegen egy nagyságrenddel tudták csökkenteni [45].

Lubben és munkatársai [47] egy elektromágneses kaput alkalmaztak, melyet a lézer impulzusához szinkronizáltak egy késleltető rendszeren keresztül. Változtatva a t késleltetést, ki lehetett szűrni szokat a részecskéket, melyeknek sebessége kisebb, mint d/t , ahol d a céltárgy és a kapu közötti távolság. A t csökkentésével az átlagos részecskesűrűség és a maximális részecskeméret jelentősen lecsökkent. $d=3$ cm és $t=0,2$ ms esetén a kritikus sebesség $\approx 1,5 \times 10^4$ cm/s volt, és a részecskesűrűség hatod részére, míg a maximális részecskeméret körülbelül ötöd részére csökkent.

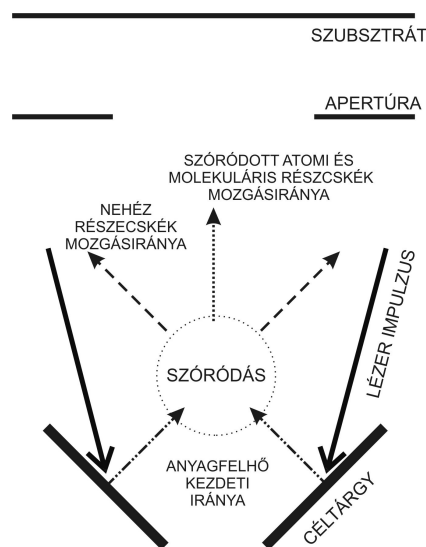


1.11. ábra Részecskék kiküszöbölésére alkalmazott rotoros sebességszűrő elvi vázlata.

1.3.2.2. Az anyagfelhő geometriájának megváltoztatásán alapuló módszerek

Több kísérletet tettek a vékonyrétegek minőségének javítására a besugárzás során keletkező anyagfelhő geometriájának a megváltoztatásán alapuló módszerekkel. Az első ilyen kísérlet két szinkronizált lézerimpulzus által, egymással szöget bezáró két céltárgyból keltett anyagfelhő keresztezésén alapult (1.12. ábra) [48]. Az ablációs anyagfelhő belsejében az atomi és molekuláris méretű részecskék nagy koncentrációja miatt az átlagos szabad úthossz kicsi, a közöttük létrejövő ütközések valószínűsége pedig nagy. Az összemérhető tömegük miatt az energia- és impulzus-megmaradás törvénye értelmében az ütköző részecskék egy új irányba szóródnak. Ennek következtében az atomi és molekuláris méretű komponensek nagy része megközelítőleg a kezdeti irányok közötti szögfelező

irányába haladnak tovább. A jóval kisebb részecskesűrűségnek köszönhetően a mikron méretű részecskék közötti ütközések valószínűsége elhanyagolható. A mikron méretű és az atomi méretű fragmentumok közötti ütközés valószínűsége nagy, de a nagy tömegkülönbség miatt ez nem változtatja meg a nehéz szemcsék mozgásirányát. A kicsi részecskék a szóródás után felfoghatók egy apertúra mögött elhelyezett szubsztráton. Ebben az irányban további kutatásokat nem folytattak, valószínűleg a szinkronizálás nehézsége miatt. Szintén Gaponov és munkatársai forró szitát helyeztek az anyagfelhő útjába, amelyről az atomok és molekulák az újrapárologtatás miatt visszaverődtek, míg a nagyobb darabok átjutottak a szitán [49]. Hátránya a módszernek, hogy a szita szennyeződéseket juttathat a rendszerbe.

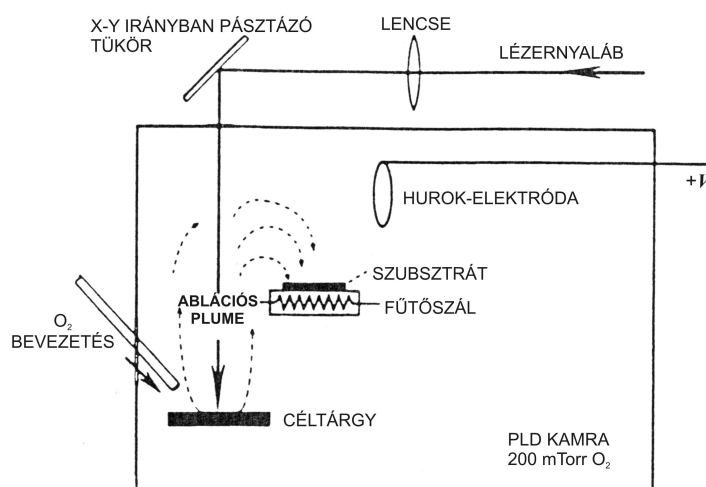


1.12. ábra Vékonyréteg minőségének javítása egymással szöget bezáró céltárgyakból kiinduló anyagfelhők keresztezésével.

Koren és munkatársai egy Nd:YAG lézer által keltett anyagfelhőt kereszteztek UV excimer lézer nyalábbal, hogy a részecskéket tovább aprítsák [50]. Az így készített vékonyrétegeken csökkent a szennyező szemcsék száma és mérete.

Cheung 1988-ban nagy szögsebességű, korong alakú céltárgyat alkalmazott, amelynek a külső részére fókuszálta a lézernyalábot [51]. A nagyobb méretű lassúbb részecskéket a centrifugális erő eltéríti normális pályájáról. Egy 100 Hz frekvenciával forgatott 25 mm átmérőjű korongot alkalmazva 50%-kal sikerült csökkenteni a mikron nagyságú részecskék számát.

Kennedy egy új geometriai felépítésű PLD kamrát készített részecskementes vékonyrétegek előállításához [52]. Az elrendezés vázlata az 1.13. ábrán látható. A szubsztrát ebben az esetben nem szemben helyezkedik el a céltárggyal, hanem 180 fokkal elfordítva és oldalirányban eltolva. Az anyagfelhő könnyű részecskéi (többnyire ionok) szóródnak az egymással és a gázkörnyezet molekuláival történő ütközések következtében, míg a nagyobb méretű szemcsék tovább haladnak az eredeti mozgásirányban. A pozitív elektróda körül létrejövő kisülés ionizálja a molekulákat, megnövelve a reakcióképességet az ablátum és a reaktív gázkörnyezet között. A szennyeződésmentes rétegek mellett a módszer egy másik előnye, hogy szabálytalan alakú szubsztrátra is növeszthető vékonyréteg. Hátrány viszont, hogy a rétegnövekedési sebesség a harmadára csökkent a hagyományos PLD elrendezéshez képest és csak reaktív vékonyréteg növesztés esetén biztosított a megfelelő környezeti nyomás az ionok megfelelő szóródásához és diffúziójához. Emellett a kezdetben nagy mozgási energiájú, hipertermális atomi és molekuláris fragmentumok a szubsztrátra rakódás előtt termalizálódnak.



1.13. ábra *Részecskék kiküszöbölése a céltárgytól elfordított szubsztrát alkalmazásával, kihasználva az atomi és molekuláris méretű részek szóródását a gázkörnyezetben.*

Lubben és munkatársai a szubsztrátot a céltárgyhoz képest -150 V potenciálon tartva jelentősen csökkenteni tudták a részecskesűrűséget Ge vékonyrétegek növesztésekor [47]. Az eredményeket azzal magyarázták, hogy a nagyobb méretű részecskék negatívan töltődtek, és a szubsztrát negatív töltöttsége eltaszítja őket.

Egy másik megoldás az anyagfelhőt alkotó részecskéknek a méreteiktől függő szögeloszlását használja fel [51]. A mikron méretű részecskék jelentős része

megközelítőleg a felületre merőlegesen, kis térszögben hagyja el a felületet, míg az atomi és molekuláris méretű részekből álló anyagfelhő a benne uralkodó nagy nyomás miatt nagyobb térszögben szóródik. A felületre merőleges iránytól elég nagy szögben már kevés a nagy részek száma, de itt az atomi és molekuláris méretű részecskék koncentrációja is lecsökken és az eloszlás nagyon irányfüggővé válik.

Murakami egy, a lézer impulzusához szinkronizált nagysebességű gázsugárral keresztezte az anyagfelhőt, hogy a mikron méretű részecskéket eltérítse pályájukról [53].

1.3.2.3. A céltárgy felületi minőségének javítása

A mikron méretű olvadék-cseppek és szilárd törmelékek mennyiségének minimalizálása érdekében sima, tömör felületű céltárgyra van szükség. Ez megoldható a céltárgy többszöri újrapolírozásával, ami kétségtelenül hatékony, de időigényes munka. Cheung és Sankur olvadt germániumot alkalmazott céltárgynak, hőmérsékletét kevéssel az olvadáspont felett tartva [51]. Olvadt céltárgy alkalmazásával állandóan sima a felszín, nem megy végbe olvadás és megszilárdulás, az instabilitások egy része kiküszöbölődik.

További kísérletek azonban kimutatták, hogy olvadt állapotú céltárgy alkalmazása sem vezet mindig részecskementes vékonyrétegek kialakulásához [54].

CÉLKITŰZÉS

Az eddigiekben láthattuk, hogy a vékonyrétegek minőségének javítására tett számos kísérlet ellenére a mikron méretű részecskék teljes kiküszöbölése mindmáig megoldatlan maradt. Az anyageltávozás folyamatainak részletesebb megismerése hozzájárulhat a jobb minőségű, részecskementes vékonyrétegek előállításához. Ezért célkitűzéseim a következő pontokban foglalhatók össze:

- Meg kívántam vizsgálni, hogy politetrafluoroetilén excimer lézeres ablációja során a céltárgy felületének érdekessége hogyan befolyásolja az eltávozó, mikronos mérettartományba eső részecskék számát és méretét.
- A céltárgyak megolvasztásával (amennyiben erre van lehetőség) a felület elsimul, viszont az olvadákcseppek kifröccsenése jelentőssé válik. Ezért tanulmányozni kívántam az abláció folyamatát két, nagy mértékben eltérő hőtani és mechanikai tulajdonságokkal rendelkező fém (ón és bizmut) olvadáskai esetén.
- Feltételezések szerint folyékony halmazállapotú céltárgyak esetén a folyadék mozgására gyakorolt hatása miatt a viszkozitás befolyásolja a cseppképződést. Célul tűztem ki annak a vizsgálatát, hogy a céltárgy viszkozitása hogyan és milyen mértékben befolyásolja az abláció során a cseppek keletkezését.
- A vékonyréteg építés szempontjából fontos atomi és molekuláris részecskék sebessége nagyobb, mint a szennyező mikrométeres részecské, ezért meg kívántam vizsgálni, hogy forgatható céltárgy alkalmazásával a kerületi sebesség függvényében milyen mértékben különíthetők el egymástól térben a különböző mérettartományba eső részecskék.

KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

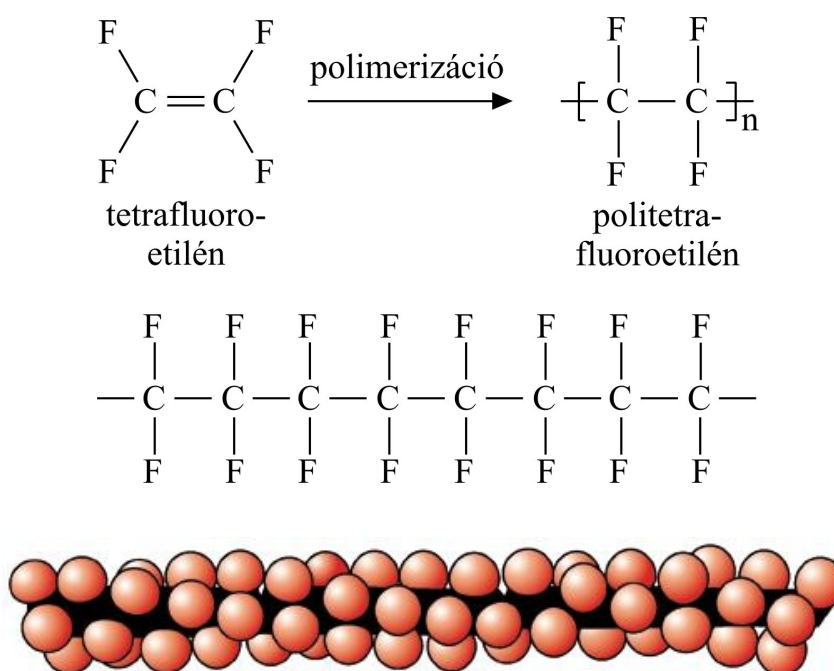
2. Teflon ablációja során végbemenő anyageltávozás függése a céltárgy felületének minőségétől

Meg kívántam vizsgálni, hogyan és milyen mértékben befolyásolja a céltárgy felületének morfológiája a Teflon fólia excimer lézeres ablációja során a részecskék keletkezését. Ehhez két kísérletsorozatot végeztem. Az elsőben a különböző felületi érdességű Teflon fóliák ablációja során eltávozó részecskéket felfogtam egy, a céltárgy felett elhelyezett kvarclapon és meghatároztam ezek számát és az általuk lefedett területet. A második kísérletben lézeres gyorsfényképezéssel vizsgáltam az anyageltávozás folyamatát.

A politetrafluoroetilén (Teflon, PTFE) számos olyan kiváló fizikai és kémiai tulajdonsággal rendelkezik – mint alacsony súrlódási együttható, kis dielektromos állandó, alacsony adhézió, kémiai és termális stabilitás – amelyek nélkülözhetlenné teszik sok, már jelenleg is elterjedt eljárásban, illetve lehetővé teszik alkalmazási lehetőségeinek jövőbeli bővítését. Egyik legfontosabb felhasználója az elektronikai ipar, mivel fajlagos ellenállása 150 °C-ig alig függ a hőmérséklettől, felületi ellenállása még 100% relatív nedvességtartalom mellett sem csökken 10^{12} Ohm alá, relatív dielektromos állandója 50-10¹⁰ Hz közötti tartományban közel állandó és 250 °C-ig a hőmérséklettől is csak igen kis mértékben függ. A PTFE a legmagasabb jósági osztályba sorolható mind a kúszóáram, mind pedig az ívfényállóság szempontjából.

Sokféle kémiai alkalmazását nagyfokú vegyszerállósága teszi lehetővé. A Teflon ellenáll az agresszív anyagok, mint például a sósav, folyosav, füstölgő kénsav és salétromsav, forró nátriumhidroxid oldatok, klórgáz, hidrazin vagy nátriumoxid behatásainak, mint ahogy nem reagál az alkoholok, észterek, ketonok vagy sav-kloridok

hatásaira sem. Mindeztáig nem találtak olyan anyagot, amely a PTFE-t 300 °C alatt oldja. Ezen tulajdonságokért a szén-fluor kötés erőssége és a sz  nl  ncnak a fluor atomok által történő fedése a felelős. A polimer lánc relatíve hosszú és lineáris. Ellentétben a lineáris hidrok  rbonok síkbeli cikk-cakk szerkezetével, ebben az esetben a relatíve nagy fluor atomok spirálisan helyezkednek el, ezzel téve a makromolekulát t  m  rr   és merevvé (2.1.   bra). Ennek következtében ezek a molekulák könnyen képesek kristályosodni. A gyenge molekulák közötti erők meghatározzák a PTFE mechanikai tulajdonságait. Viszonylag erős anyag, ny  l  si szilárdsága a 7-28 MPa tartományba esik a gyártási módszertől függően.



2.1.   bra A PTFE lánc kémiai szerkezte és térbeli modellje.

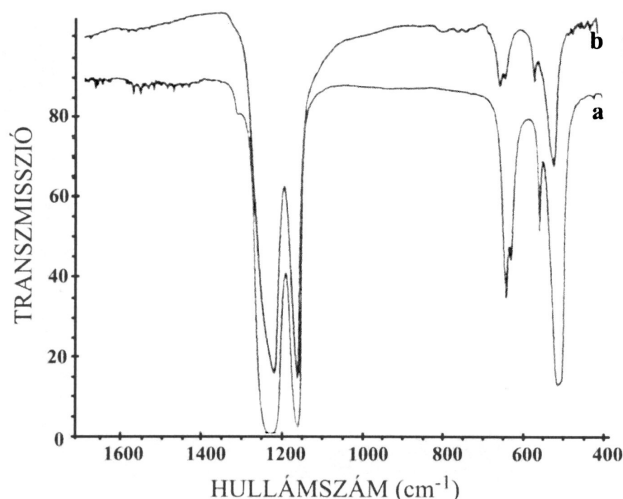
Az orvostudományban is számos t  r  leten alkalmaznak politetrafluoroetil  nt, főként implant  t  mok készítésére, mivel egészségügyileg teljesen veszélytelen. Nem okoz bőrgyulladást, az állatokkal végzett etetési kísérletek során hónapokon keresztül sem mutatott semmiféle k  ros hatást. Teflon protézisek az   l   szervezetbe beültetve (ez már a sebészetben rutin feladat) nem okoznak panaszt.

Néhány technikai alkalmazás a Teflon alacsony súrlódási tényezőjét (0,04   c  lon) használja ki. A napelem technológiában magas termális stabilitása és nagyfokú id  j  r  s  ll  s  ga miatt kedvelt anyag.

A Teflon legközismertebb tulajdonsága az adhéziónak a viselkedése. Mivel igen alacsony felületi energiával rendelkezik, ezért nem nedvesíthető szinte semmilyen folyadékkal (kivéve néhány perfluorozott hidrokarbont) és nem is ragasztható. Mindez azt jelenti, hogy a PTFE hidrofób és oleofób egyszerre. A széleskörű alkalmazás ellenére ezek a tulajdonságok komoly problémát is jelentenek a felületkezelés és rögzítés (galvanizálás, ragasztás) során. Ezek a problémák kiküszöbölhetők a felület kémiai és morfológiai szerkezetének megváltoztatásával. Az adhézió megnövelhető egy reakcióközegben lejátszódó lézerindukált fotokémiai módosítással [55-57]. A felület morfológiája és ennek következtében tapadása megváltoztatható nagyobb energiasűrűségű (ablációs küszöb feletti) excimer lézeres besugárzással, ablációval [58-61].

A hagyományos módon előállított Teflon alkalmazása az elektronikai iparban korlátozott nagy kristályossági foka és alacsony adhéziónja miatt. Amorf szerkezetű PTFE vékonyréteg előállítására több módszer is ismeretes, mint például a vákuum-párolgatatás, nagyfrekvenciás porlasztás vagy fluorokarbon monomer gázok plazma-polimerizációja, azonban kimutatták, hogy az ezen módszerekkel készült PTFE filmek fluor-hiányosak, könnyebben oxidálódnak, kémiaiilag nem tökéletesek [62].

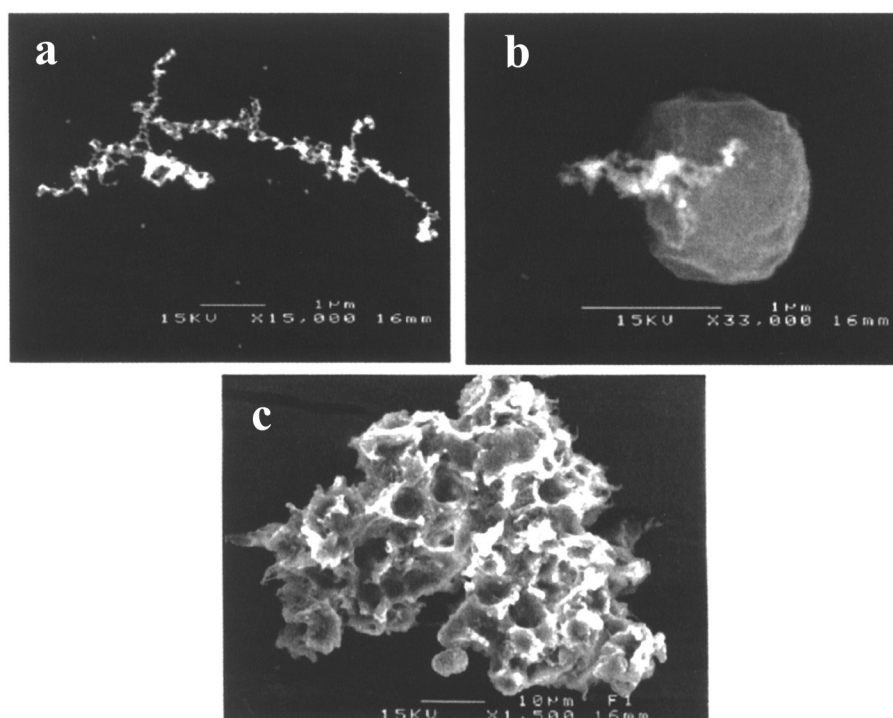
Az évek folyamán számos kísérlet irányult Teflon vékonyrétegek impulzuslézeres vékonyréteg építéssel történő előállítására ultraibolya lézerek alkalmazásával [63-65]. UV abszorpció hatására a szerves molekulák magasabb elektrongerjesztési állapotba kerülnek, ami vagy közvetlen kötésfelszakadást okoz, vagy az elektronok gerjesztési energiája rövid idő alatt átalakul vibrációs energiává, ami együtt jár a céltárgy nagymértékű felmelegedésével, és kellő intenzitás esetén az abszorbeáló molekulák termális disszociációjával. A depolimerizáció során monomerek keletkeznek, melyek robbanásszerűen kilökődnek a céltárgy felszínéről, és a szubsztrátra lerakódva megfelelő kísérleti körülmények esetén újrapolimerizálódnak [63,66]. Mivel nagyenergiájú lézernyaláb hatására a molekulaszervezet meglehetősen ellenőrizhetetlen módon bomlik fel, a szerves anyagok UV fotoablációja általában alkalmasabb anyageltávolításra, mint vékonyréteg építésre. Mindazonáltal megfelelő paraméterek, kísérleti körülmények között az UV lézeres abláció is alkalmas eszköz lehet jól kontrollálható, a kívánalmaknak megfelelő minőségű szerves vékonyrétegek leválasztására. Spektroszkópiai vizsgálatok is bebizonyították, hogy az ily módon, PLD technológiával készített Teflon vékonyréteg sztöchiometrikus [63,66] (2.2. ábra).



2.2. ábra Politetrafluoroetilén tömb (a) és PLD-vel készített Teflon vékonyréteg (b) infravörös transzmissziós spektruma.

Kimutatták, hogy a leválasztott PTFE film szerkezete az eljárás során alkalmazott szubsztrát-hőmérséklettől is függ [64]: 200 °C alatt a leválasztott film amorf, magasabb hőmérsékletek esetén mind amorf, mind kristályos összetevőket tartalmaz. A transzmissziós IR spektrum vizsgálata alapján az amorf és a fél-kristályos változatok kémiaiailag azonosnak bizonyultak.

A PLD fő hátránya a szubsztráton, azaz a leválasztott vékonyrétegen megjelenő részecskékből származik, sok alkalmazásban van viszont szükség nano- és mikrométeres méretű részecskék előállítására is, például mikroelektronikai bevonatok részére. A korábbi kísérletek azt mutatták, hogy az impulzuslézeres abláció során kibocsátott részecskék lehetnek megszilárdult olvadékcseppek – melyek származhatnak gázok lecsapódásából és/vagy kifröccsenésekből –, a céltárgy felületén a hirtelen felmelegedés hatására fellépő mechanikai feszültségek következtében letöredező szilárd szemcsék és nagy molekulásúlyú fragmentumok. A részecskék többsége nem semleges, hanem elektromos töltéssel rendelkezik, ami hatással van ezek összekapcsolódására és ezáltal a vékonyréteg képződésre is. 6-9 μm átmérőjű szemcsékből préselt és hőkezelt Teflon céltárgy 1 atm nyomáson történő ablációja során a részecskék négy típusát különböztették meg: (1) nagyon kicsi (10-200 nm) részecskék, (2) 0,5-10 μm méretű elágazó szerkezetű láncok – melyek mikrométernél kisebb méretű részecskékből tapadnak össze, ezek töltése ismeretlen –, (3) körülbelül 1 μm átmérőjű kompakt szerkezetű és viszonylag szimmetrikus részecskék, valamint (4) 4-10 μm méretű szemcsék, melyek töltése többnyire negatív. Az átmásolt anyag főleg (3) és (4) típusú szemcsékből áll [67] (2.3. ábra).



2.3. ábra Abláció során keletkezett, Si hordozóra lerakódott PTFE szemcsék pásztázó elektronmikroszkópos képei [67]. Az a ábrán láthatóak (1) típusú, 10-80 nm méretű részecskék, ill. egy, a belőlük képződött (2) típusú elágazó lánc. A b ábrán egy (3) típusú részecske figyelhető meg, melyhez egy (2) típusú kapcsolódik. A c ábrán egy (4) típusú részecske látható.

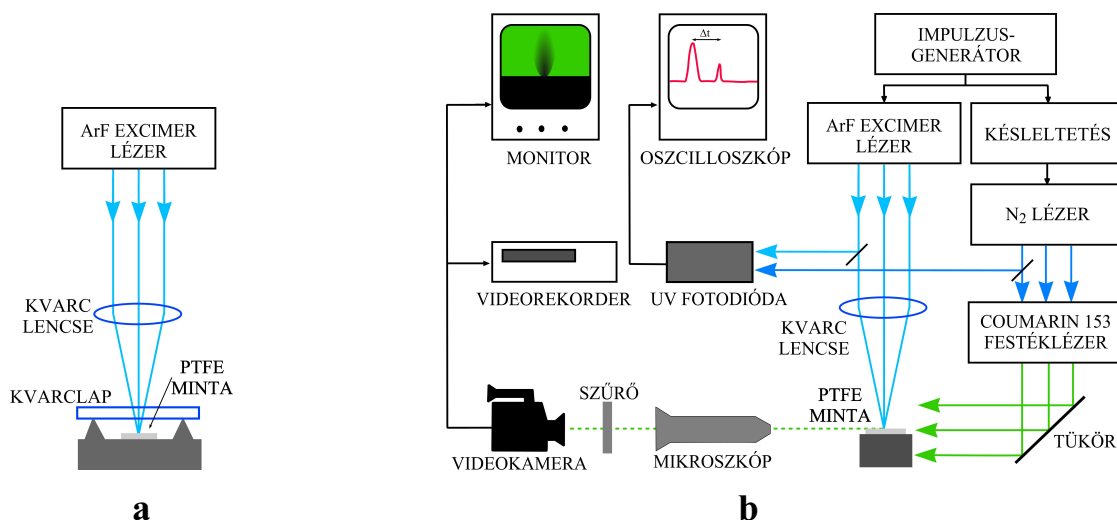
2.1. Kísérleti elrendezések

Az anyageltávozás *céltárgy morfológiájától való függésének* vizsgálatához egy Lambda Physik EMG 201 típusú ArF excimer lézert ($\lambda=193$ nm, FWHM=20 ns) alkalmaztam a minta besugárzására. A lézer kimenő energiájának adott átlagértékre való beállításakor az egyes impulzusok energiájának szórása körülbelül 12%-os volt. A nyalábot egy kvarclencsével ($f=20$ cm) fókuszáltam a Teflon fóliára (Goodfellow, vastagság: 0,05 mm), a besugárzott felület nagysága $0,31 \text{ mm}^2$ volt. Az eltávozó anyagot egy, a minta felett 1 mm-rel, azzal párhuzamosan elhelyezett kvarclapon fogtam fel (2.4.a ábra), melyet minden lézerimpulzus után kicseréltem. A lerakódott részecskékről egy mikroszkóp-videokamera rendszerrel felvételeket készítettem, a képeket számítógéppel digitalizáltam. A vizsgált terület $0,14 \text{ mm}^2$ volt a szemcsék által borított rész közepén. A megfigyelő rendszer térbeli feloldóképessége $1 \mu\text{m}$ körüli volt, amit a videokamera CCD chipjének felbontása határozott meg. A lerakódott részecskék számát és méretét a Scion Image nevű számítógépes program segítségével határoztam meg. A felvételeken a lerakódott

részecskék sötét foltként jelentek meg. A szürkeárnyalatú képeket fekete-fehér bittérképekké alakítottam egy bizonyos szürkességi küszöbérték megadásával. Mivel a küszöbérték meghatározása elkerülhetetlenül kissé szubjektív volt, a mérésekben ez bizonyos hibát okozott. Tapasztalataim szerint ez a hiba 5% körüli volt a részecskeszám és körülbelül 10% a befedett terület meghatározásánál. A program minden fekete foltot egy különálló részecskének tekintett, függetlenül annak méretétől és alakjától. Meg kell jegyezni, hogy a program által kapott részecskeszám nem egyezik meg teljesen a valódi értékekkel, mert a program nem tudta elhatárolni egymástól az összeérő, összetapadó szemcséket. A céltárgy felületének morfológiáját egy TopoMetrix 2000 atomi-erő mikroszkóppal és egy Hitachi 82400 pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltam.

A besugárzás hatására lezajló folyamatok *időbeli megfigyeléséhez* összeállított elrendezés a 2.4.b ábrán látható. Az excimer lézer által ablált felület nagysága ebben az esetben $1,26 \text{ mm}^2$, az alkalmazott energiasűrűség pedig $2,1 \pm 0,25 \text{ J/cm}^2$ volt. A minta megvilágítását Coumarin 153 festéklézer biztosította, mely 453 nm hullámhosszúságú zöld fényt bocsát ki és az impulzushossza közel 1 ns. A festéklézer pumpálására egy MPN: 1000 típusú N_2 lézert alkalmaztam, melynek az impulzushossza 1 ns, maximális energiája 1,2 mJ és 337,1 nm-en sugároz. Ahhoz, hogy a folyamatokat különböző időpillanatban tudjam megfigyelni, a N_2 lézer impulzusát időben késleltettem az excimer lézer impulzusához képest. Késésen a két lézer impulzusának maximuma közötti időt értem. Ezt úgy valósítottam meg, hogy az excimer lézert indító impulzusgenerátor után egy újabb, szabályozható késleltetésű impulzusgenerátort kapcsoltam, amely a N_2 lézert indította. Az excimer és a festéklézer nyalábjainak egy részét egy-egy kvarclemezzel kicsatoltam és egy oszcilloszkóphoz kapcsolt fotodiódára irányítottam, Az oszcilloszkópról leolvasható volt a két impulzus közötti késleltetés, melyet 0 ns - 10 ms tartományon tudtam változtatni. A késleltetés meghatározásánál figyelembe vettem a két nyaláb által megtett különböző optikai utat.

A céltárgy felületének mikroszkóppal kinagyított kontúrját videokamerával figyeltem meg, melyhez monitort és videomagnót kapcsoltam. A plazma saját fényének kiszűréséhez és a festéklézer fényének gyengítéséhez a mikroszkóp elé szűrőt helyeztem. A megfigyelőrendszer térbeli feloldóképessége $2 \mu\text{m}$ volt.



2.4. ábra Az abláció során lerakódó szemcsék vizsgálatához (a) és az abláció folyamatának időbeli feltérképezéséhez alkalmazott gyorsfényképező rendszer (b) vázlatja.

2.2. Kísérleti eredmények

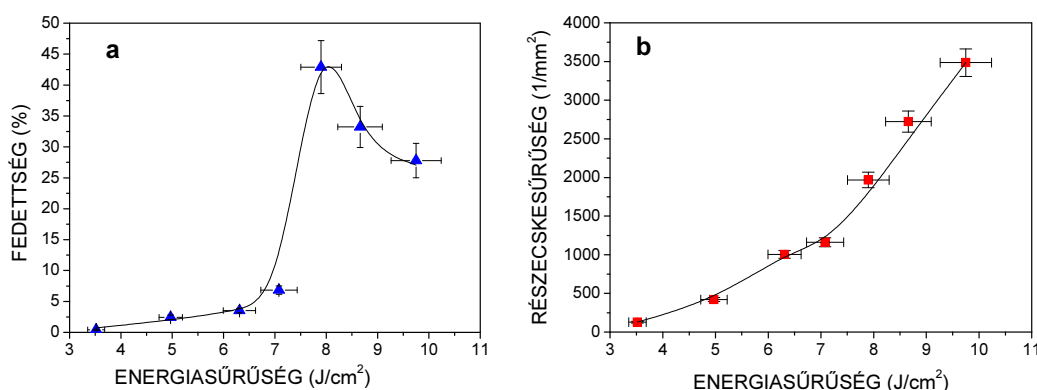
2.2.1. A részecskék számának és az általuk lefedett területnek energiasűrűség-függése

Első kísérletemben tanulmányoztam, hogyan függ az alkalmazott energiasűrűségtől a Teflon érintetlen felszínéről egy excimer impulzus hatására a kvarclapra átmásolódott részecskék száma és az általuk lefedett terület. Ennek megállapítása azért fontos, mert az excimer lézer energiájának szórása körülbelül 12% és lehetnek olyan jelenségek, melyeknek lefolyására már ekkora energiasűrűség ingadozás is nagy hatással van.

A vizsgált energiasűrűség-tartomány $3,5-9,75 \text{ J/cm}^2$ volt, a lézer energiáját minden impulzus esetén külön mértem. A vizsgálatok során azt tapasztaltam, hogy az energiasűrűség növelésével a részecskék által lefedett terület növekszik, $\sim 7,5 \text{ J/cm}^2$ értéknél eléri maximumát, majd lecsökken (2.5.a ábra). A grafikonokon a fedettség a szemcsék által borított területnek és a teljes vizsgált területnek százalékban kifejezett arányát jelenti. Mivel azonban az energiasűrűség növekedésével a részecskék száma az egész vizsgált energiasűrűség-tartományon nő (2.5.b ábra), feltételezhető hogy a $\sim 7,5 \text{ J/cm}^2$ -nél nagyobb energiasűrűségű besugárzás roncsoló hatására mind kisebb méretű szemcsék töredeznék le a felszínről, s jelentős lehet azoknak a részecskéknek is a száma,

amelyeknek mérete a megfigyelőrendszer feloldóképessége alá esik. A megfigyelt részecskék mérete 1 és 25 μm közötti, az átlagos méretük pedig 5 μm volt.

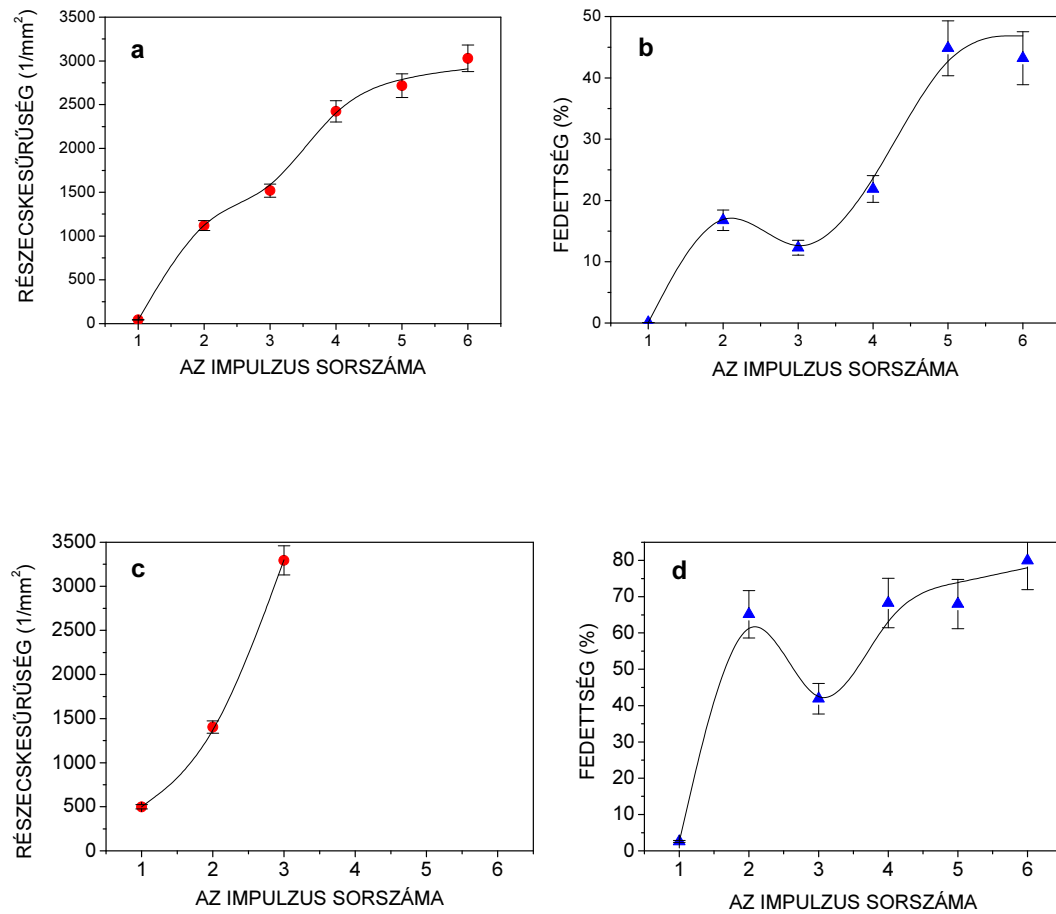
Látható, hogy a $6,5 \text{ J/cm}^2$ energiasűrűség érték alatt mért mennyiségek energiasűrűség-függése még nem túl nagy, ezért a további kísérleteimet ezen a tartományon végeztem.



2.5. ábra A vizsgált terület fedettségének (a) és a részecskesűrűségnek (b) energiasűrűség-függése.

2.2.2. A részecskék számának és az általuk lefedett területnek függése a felületet ért impulzusok számától

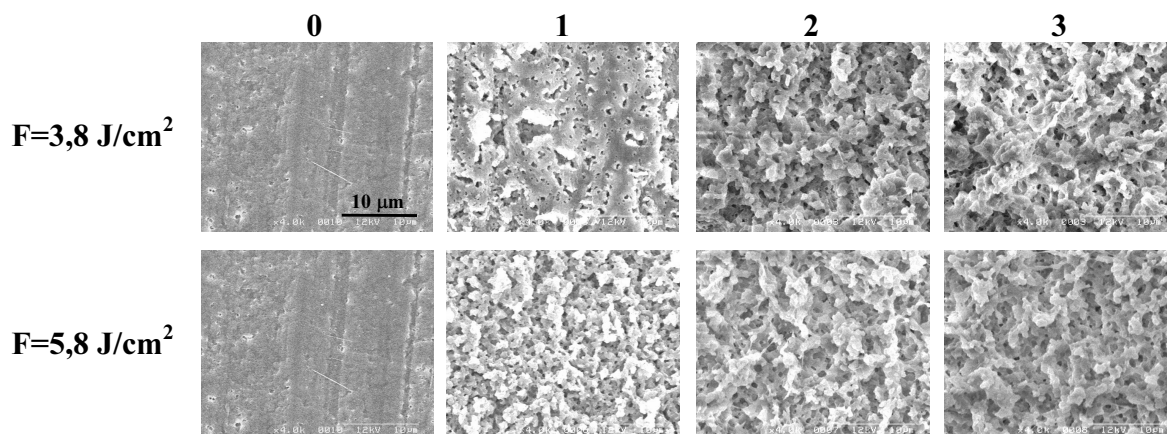
A következő kísérletsorozatban a Teflon minta ugyanazon felületét abláltam több egymást követő impulzussal úgy, hogy az első impulzus érintetlen felületre essen. Minden impulzus után a kvarclapot kicseréltem. A méréseket két energiasűrűség-érték ($3,8 \pm 0,40$ és $5,8 \pm 0,75 \text{ J/cm}^2$) esetén végeztem el. A 2.6. ábrákon látható, hogy az első impulzus hatására eltávozó részecskék száma és az általuk lefedett terület sokkal kisebb, mint a következő impulzusok esetén. Alacsony energiasűrűség esetén a kvarclap vizsgált területén a részecskesűrűség (részecskék száma/vizsgált terület) szigorúan monoton növekszik az impulzusok sorszáma növekedésével (2.6.a ábra). Magasabb energiasűrűség esetén a részecskesűrűséget csak az első három impulzus esetén ábrázoltam (2.6.c ábra), mivel a lerakódott részecskék száma olyan mértékben megnőtt, hogy a szemcsék elég nagy hányada összeért, illetve fedte át részben egymást és ezeket a számítógépes program képtelen volt elkülöníteni egymástól, ami megtévesztő eredményre vezetett volna.



2.6. ábra A részecskesűrűség (a, c) és a fedettség (b, d) függése az impulzus sorszámtól $3,8 \text{ J/cm}^2$ (a, b) és $5,8 \text{ J/cm}^2$ (c, d) energiasűrűségek esetén.

A fedettségre kapott eredmények érdekessége, hogy mindkét energiasűrűség esetén a harmadik impulzusra egy lokális minimumot kaptam, amire még nem találtam magyarázatot. Az ablált felületeket pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltam meg. A 2.7. ábrán látható, hogy az abláló impulzusok számának növekedésével a felület egyre érdekesebb, szivacszerű struktúráltságú lesz, hasonlóan a 248 nm hullámhosszúságú excimer lézeres kezelésnél korábban megfigyeltekhez [58]. A képek nem mutatnak olvadásra utaló jeleket, eszerint $5,8 \text{ J/cm}^2$ energiasűrűség alatt a mikron méretű részecskék szilárd halmazállapotban hagyják el a felszínt. A megfigyelt, lerakódott részecskék eltávozását a gyengén kötött PTFE szemcsék kiszakadása okozza, ez eredményezi a szivacszerű struktúráltságot. Ezen struktúrák letöredezhetnek a besugárzás okozta hőszokk és a nagy sebességgel kitáguló plazmafelhő hatásának következtében. Mivel az olvadt

Teflonnak viszonylag nagy a viszkozitása, ezért számottevő áramlás feltehetően nagy energiasűrűségek esetén sem mehet végbe, így az elpárolgó anyagmennyiség olvadt felületre való visszahatása nem játszhat jelentős szerepet a részecskék eltávozásában.



2.7. ábra Excimer lézerrel ablált Teflon felszínének elektronmikroszkópos képe. Baloldalon az abláló energiasűrűség van feltüntetve, a képek felett pedig az abláló impulzusok száma.

A PTFE abszorpciós tényezője 193 nm-en transzmissziós méréseim alapján $143,5 \text{ cm}^{-1}$ (alacsony energiájú spektrometriás mérés). Elhanyagolva a hővezetést (a Teflon jó hőszigetelő és nagy a lézerfény behatolási mélysége) és figyelembe véve az olvadáshőt (82 kJ/Kg [68]), számításaim szerint legalább 6 J/cm^2 energiasűrűség szükséges a felület megolvadásához. Olvadáskor a Teflon térfogat-növekedése 29%-os, ezért ez a nagymértékű és hirtelen kitágulás okozhatja a felületi réteg roncsolódását. Ez megmagyarázhatja az anyageltávozás energiasűrűség-függését: $\sim 7,5 \text{ J/cm}^2$ -nél a gyors térfogat növekedés elérhet egy kritikus értéket, amikor is a minta felületén levő struktúrák könnyedén leszakadhatnak. A jelenség rövid leírása megtalálható az 1.3.1.2. fejezetben.

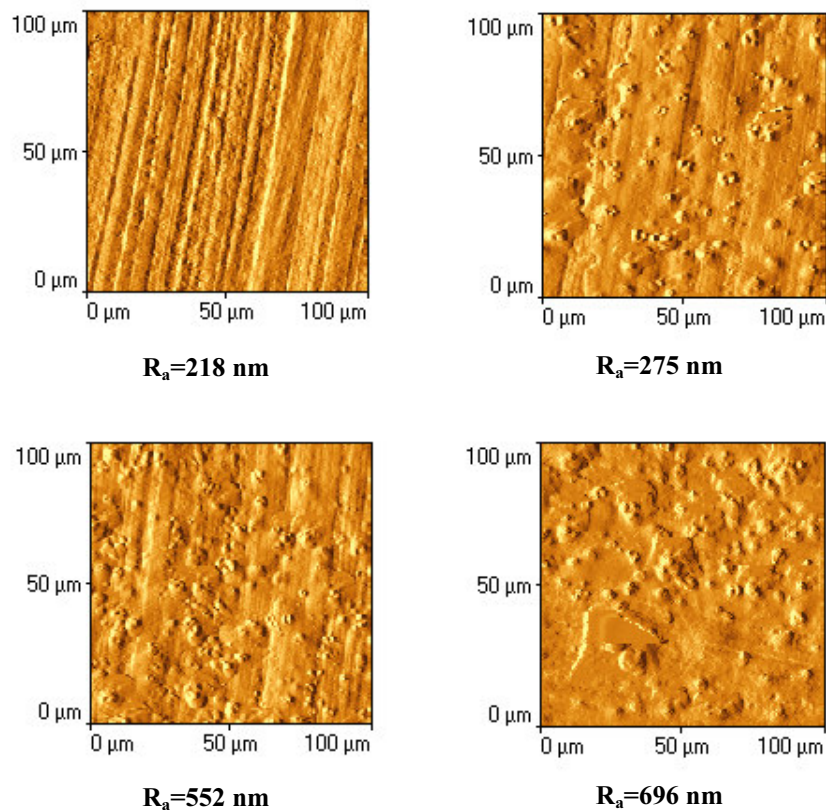
2.2.3. A részecskék által lefedett terület függése a céltárgy felületének érdességétől

Megvizsgáltam, milyen mértékben befolyásolja a részecskék keletkezését a céltárgy felületének érdessége. Az ablációhoz alkalmazott energiasűrűség $4,91 \pm 0,59 \text{ J/cm}^2$ volt és ebben az esetben is egyimpulzusos kísérleteket végeztem. A mérések előtt a Teflon felületét kis energiasűrűségű ($< 1 \text{ J/cm}^2$) excimer lézer impulzusokkal a megfelelő

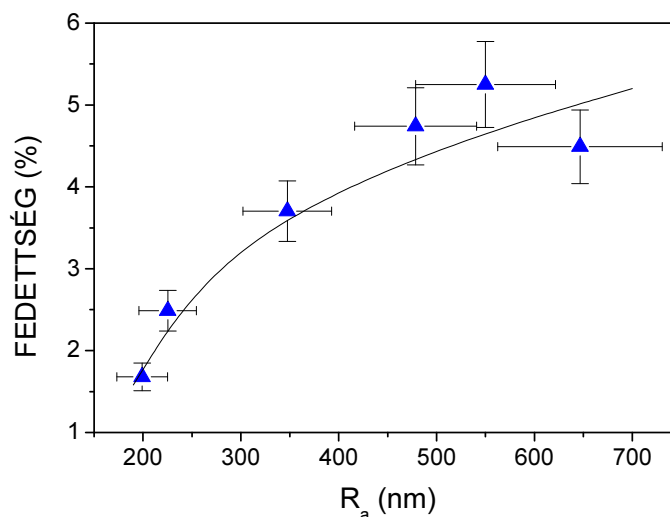
mértékben megérdesítettem és az így kezelt felületeket atomi-erő mikroszkóppal letapogattam (2.8. ábra). A felület érdességének kvantitatív leírására az R_a úgynevezett érdességi paramétert használtam, amely a leképezett felület átlagos és helyi vertikális eltéréseire jellemző érték:

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |f(x)| dx,$$

ahol L az ún. érdességi görbe hossza és $f(x)$ az érdességi görbe és a felület középvonalának viszonyát jelző függvény [69]. Adott minta érdességét több helyen megmérve az eredmények szórása körülbelül 13%-os volt. Mivel a kezeletlen Teflon fólia érdességi paraméterének értéke 200 nm volt és 700 nm feletti értékkel rendelkező felületet az atomi-erő mikroszkóppal már nem tudtunk szkennelni, a tanulmányozott R_a tartomány körülbelül 200-700 nm volt. A 2.9. ábrán látható, hogy az érdesség növekedésével a részecskék által lefedett terület is nő.



2.8. ábra *Különböző érdességű Teflon felszínek atomi-erő mikroszkópos képei.*

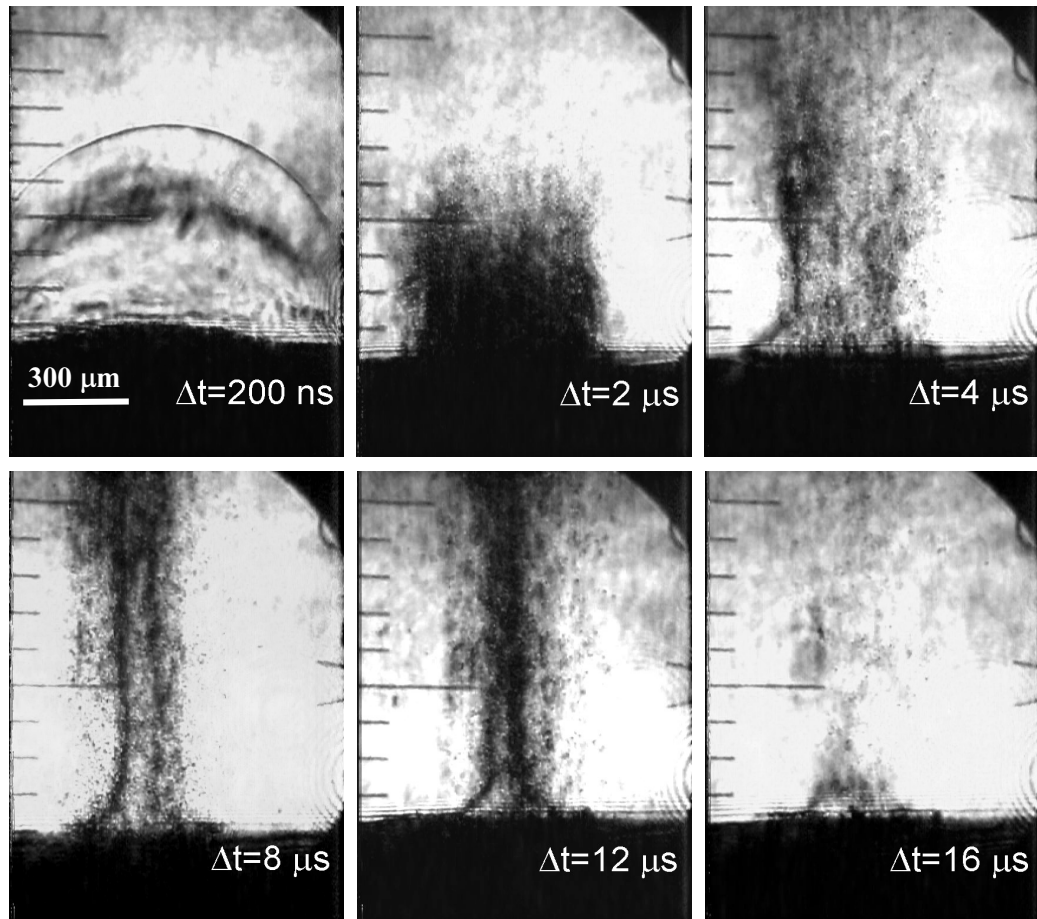


2.9. ábra A szemcsék által lefedett terület függése a Teflon fólia érdességi paraméterétől.

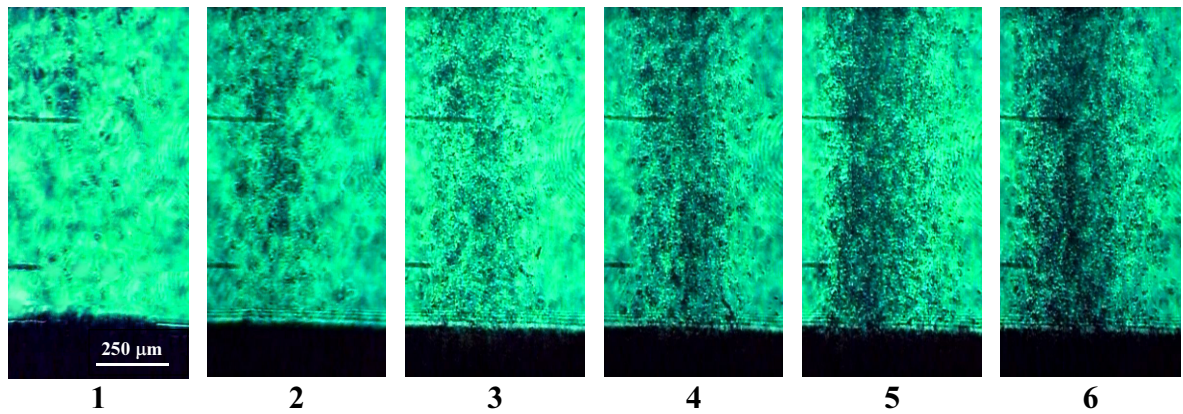
2.2.4. A részecske-eltávozás folyamatának vizsgálata

Az anyageltávozás folyamatát gyorsfényképező elrendezéssel tanulmányoztam. Változtatva a festéklézer nyalábjának késleltetését az abláló impulzushoz képest, az abláció folyamatának különböző időpillanatokbeli állapotait figyelhettem meg. A 2.10. ábra első képkockáján, 200 ns késleltetésnél megfigyelhető a táguló plazma és az általa létrehozott lökéshullám. Látható volt, hogy a mikrométeres méretű részecskék kilövellése 0,5 μ s körül kezdődik egy sűrű anyagfelhő formájában, mely a felületet merőlegesen hagyja el, és nagyjából 15 μ s-ig tart. Hasonló formájú anyageltávozást figyeltek meg Huber és munkatársai, amikor 25 ns-os impulzushosszú KrF excimer lézerrel abláltak porból préselt Teflont [70].

Második lépésként a késleltetést állandó 10 μ s értéken tartva több impulzussal abláltam a Teflon felszínét. A 2.11. ábrán látható az anyageltávozás hat egymást követő lézer impulzus után. Jól látszik, hogy az anyagfelhő részecsketartalmának minimuma van a harmadik impulzus esetén, ami megerősíti a 2.6.b,d ábrákon látható, a részecskék által lefedett területre kapott eredményeket.



2.10. ábra Teflon fólia excimer lézeres ablációjának folyamata.



2.11. ábra Ugyanazon Teflon felület többszöri ablációja során eltávozó anyagfelhő az impulzusok sorszámának függvényében. A késleltetés minden kép esetén 10 μs.

2.3. Következtetések

Kísérleteimben kimutattam, hogy a mikrométeres méretű részecskék eltávozása nagy mértékben függ a céltárgy felületének morfológiájától. Minél érdesebb a felület, a hősokk annál nagyobb valószínűséggel szakíthat le struktúrákat a felületről, ami nagyobb részecskeszámot eredményez. Ugyanazon felület többszöri ablálása következtében a Teflon céltárgy felülete egyre érdesebb lesz, és szivacszerű struktúrák alakulnak ki, melyek könnyedén letöredezhetnek a felszínről. Teflon ablációja során a leginkább meghatározó szerepe a felület mikroszkopikus érdességének van (néhány mikrométer méretű struktúrák), ellentétben a Jacquot és munkatársai által bizmut ablációjakor megfigyelttel [71], mely szerint a szemcsék kialakulásában a fő szerepe a makroszkopikus érdességnek van (néhányszor tíz mikronos méretű vagy annál nagyobb felületi struktúrák). Azonban ők is megjegyezték, hogy a bizmut ablációjának folyamata nagymértékben eltérhet a legtöbb anyagétól.

Kísérleteim arra mutatnak, hogy abláció során a vékonyréteg építés szempontjából káros, nem kívánt mikron méretű részecskék kialakulása nagymértékben csökkenthető sima felületű céltárgyak alkalmazásával. Eredményeim újabb adatokat szolgáltatnak a szilárd részecskék kialakulásáról, melyek problémát jelentenek a PLD alkalmazhatósága szempontjából.

3. Olvadt állapotú ón és bizmut ablációjának időfelbontásos vizsgálata

Szilárd halmazállapotú helyett olvadt céltárgyak alkalmazásával jelentősen csökkenthető a PLD során a vékonyrétegekbe épülő szennyező részecskék mennyisége. Ezért az alábbiakban célul tűztem ki fémek olvadáskor esetén a vákuumban történő abláció folyamatának feltérképezését késleltetett lézeres fénypézési eljárás segítségével.

Kedvező tulajdonságaik miatt az ón különböző vegyületeiből és a bizmutból készített jó minőségű vékonyrétegek előállítása fontos az elektronikai ipar számára. A lítium vékonyréteg mikro-akkumulátorok anódanyagára egyik alternatíva lehet az SnO_2 és SnN_x . Az indium-ón-oxidot átlátszósága és kis elektromos ellenállása miatt alkalmazzák különböző típusú folyadékkristályos kijelzőkben (pl. TFT LCD monitorok) elektromos vezetőként. Az ón korrózióálló, azonban az erős savaknak nem tud ellenállni. Sói szintén átlátszóak és jó elektromos vezetők.

A bizmut a nehézfémek közül a legnehezebb, az egyetlen nem mérgező, s az összes elem közül a második (a higany után) legkisebb hővezetéssel rendelkezik. Rendkívüli elektromos tulajdonságai vannak, melyekért a Fermi szint erős anizotrópiája (romboéderes kristályszerkezet), az alacsony töltéshordozó-koncentráció és a töltéshordozók kis effektív tömege a felelős. Az alacsony töltéshordozó-koncentráció miatt nagy az elektromos ellenállása, a töltéshordozók kis effektív tömege és a nagy szabad úthossz következtében a fémek között a bizmut esetén a legerősebb a Hall effektus és nagy a mágneses ellenállása. Emiatt a bizmut vékonyréteg formájában alkalmas lehet mágneses tér érzékelésére, azonban ehhez jó minőségű egykristályos rétegeket kell előállítani. Elektron-nyalábos leválasztással már sikerült ilyen vékonyrétegeket készíteni [72]. Amennyiben sikerülhet kiküszöbölni a PLD során a rétegre rakódó mikron méretű részecskéket, ez a módszer is egy alternatíva lehet mágneses teret érzékelő vékonyrétegek előállítására.

3.1. Kísérleti elrendezés

A kísérleteimhez a mintát (ón (Sn), olvadáspontja 239,1 °C, forráspontja 2270 °C; bizmut (Bi), olvadáspontja 271,3 °C, forráspontja 1560 °C) fűthető állványra helyeztem, amelybe egy termoelem volt beépítve. A megfelelő hőmérsékletet egy automata hőmérsékletszabályozó biztosította, a leolvasás pontossága ± 1 °C volt. A mintatartó állvány vákuumkamrában volt elhelyezve. A nyomás 10^{-6} mbar volt, amit egymással sorba kötött rotációs és diffúziós szivattyú biztosított.

Az abláláshoz most is a már korábban említett ArF excimer lézert alkalmaztam. A nyaláb fókuszálására egy $f=22$ cm fókusztávolságú kvarc lencsét használtam, egy kvarc ablakon keresztül vezettem a vákuumkamrába és egy tükör segítségével a mintára (céltárgy) irányítottam. A besugárzás hatására kialakuló folyamatok időbeli megfigyeléséhez az előző fejezetben már ismertetett gyorsfényképező elrendezést alkalmaztam.

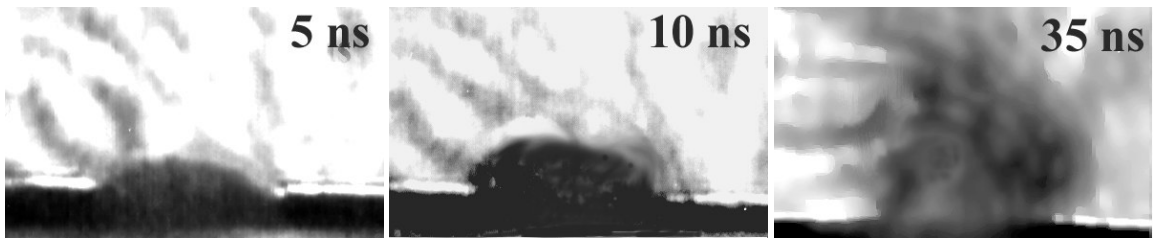
3.2. Kísérleti eredmények

3.2.1. Ón

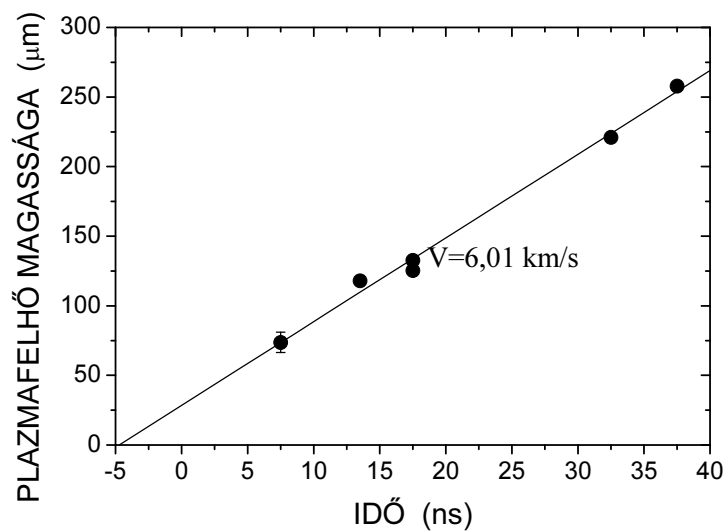
A megolvasztott (300 °C) ónt $5,5 \text{ J/cm}^2$ energiasűrűségű lézerimpulzusokkal abláltam. A nyaláb alakja a minta felszínén megközelítőleg téglalap alakú volt, területe $1,6 \times 0,5 \text{ mm}^2$.

Az időfelbontásos felvételek alapján az anyageltávozás folyamatát időben két részre oszthatjuk: ns-os időtartományban a plazma megjelenése, μs -os tartományban pedig a felületi hullámok kialakulása és a cseppek megjelenése volt megfigyelhető.

A nanoszekundumos időtartományban a jelenségekről készült felvételeket a 3.1. ábra mutatja be. A lézerimpulzus maximuma után körülbelül 5 ns-mal már jól megfigyelhető a minta felületén megjelenő plazma. A plazma magasságának változását, kiterjedését az idő függvényében a 3.2. ábra mutatja be, melynek alapján a plazma expanziós sebességének maximális értéke 6 km/s (feltételezve, hogy a kezdeti szakaszban a plazma állandó sebességgel terjed). A grafikon alapján az illesztett egyenes az időtengelyt $-4,5 \text{ ns}$ értéknél metszi, ami arra enged következtetni, hogy a plazma kialakulása már az excimer lézer impulzusának maximuma előtt bekövetkezik. 20-25 ns-ig a plazma jól kivehető, majd a kontúr elmosódik. 50 ns késleltetésnél a plazma sűrűsége annyira lecsökken, hogy a felvételeken már nem észlelhető.

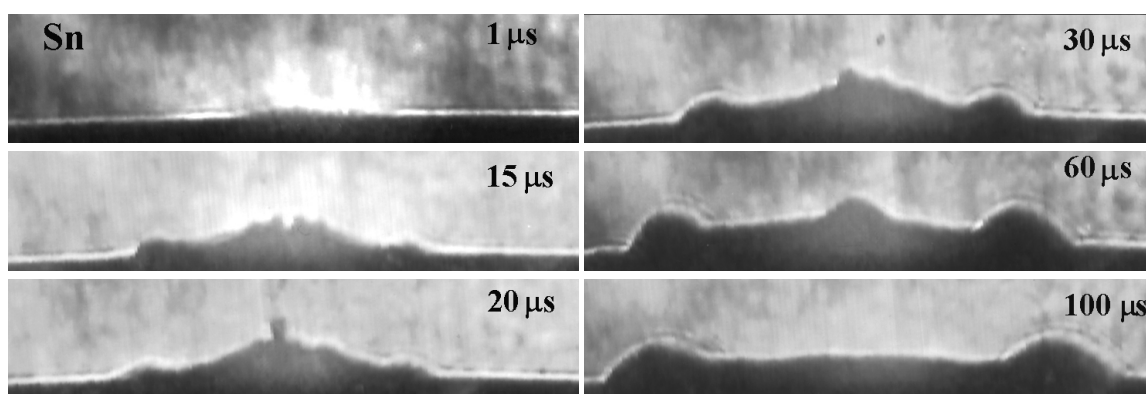


3.1. ábra Impulzuslézeres besugárzást követően olvadt ón felületéről, ns-os késleltetésekkel készített felvételek. A képek szélessége 0,55 mm-nek felel meg.

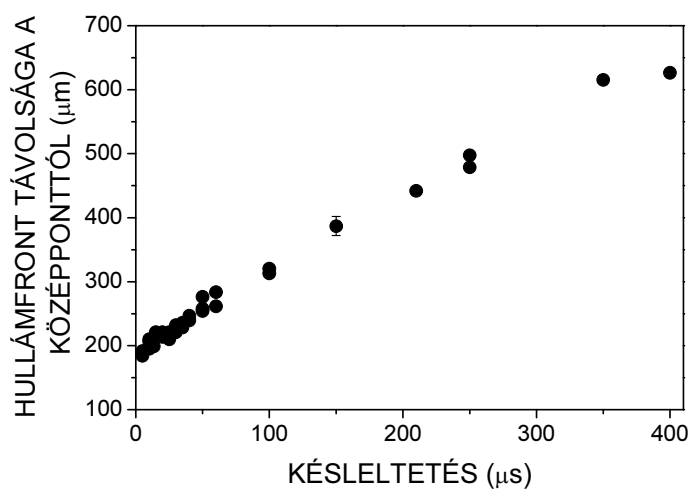


3.2. ábra A plazma magasságának változása az idő függvényében olvadt ón ablációja esetén. A hibahatár a képekről történő mérés pontatlanságából adódott.

A mikroszekundumos időtartományban készült felvételeket a 3.3. ábra mutatja be. A plazma szétesését követően a céltárgy felszíne 1 μ s-ig nyugodt marad, majd az ablált terület közepén (középpont) egy kiemelkedés jelenik meg. A kiemelkedés magassága időben nő, maximális értékét ($\sim 70 \mu$ m) 30-40 μ s után éri el, majd visszasimul a felszínbe. A központi kiemelkedés felületén hullámok figyelhetők meg, melyeknek térbeli periódusa $\sim 20 \mu$ m. Ezen hullámok valószínűleg a középpont felé terjednek és interferenciájukból magasabb csúcsok alakulnak ki. Ezekből a csúcsokból olykor 10-30 μ m átmérőjű cseppek szakadnak ki. Az ablált terület széléből egy, a középponttól távolodó, felületi hullám indul ki. A hullámfront középponttól mért távolságának időbeni függését a 3.4. ábra mutatja. A grafikon alapján a hullám terjedési sebességére kapott érték 1,6 m/s.

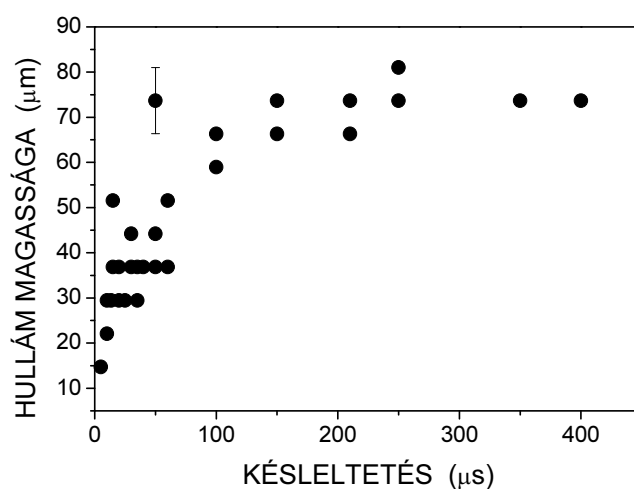


3.3. ábra Impulzlézeres besugárzást követően olvadt ón felületéről, μs -os késleltetésekkel készített felvételek. A képek szélessége 0,77 mm-nek felel meg.



3.4. ábra Ón felületén impulzlézeres besugárzás hatására megjelenő hullám helyzetének változása az idő függvényében.

A hullámfront amplitúdójának időbeni változása a 3.5. ábrán látható. Maximális értéke 75-80 μm , melyet körülbelül 200 μs -os késleltetés környékén ér el.



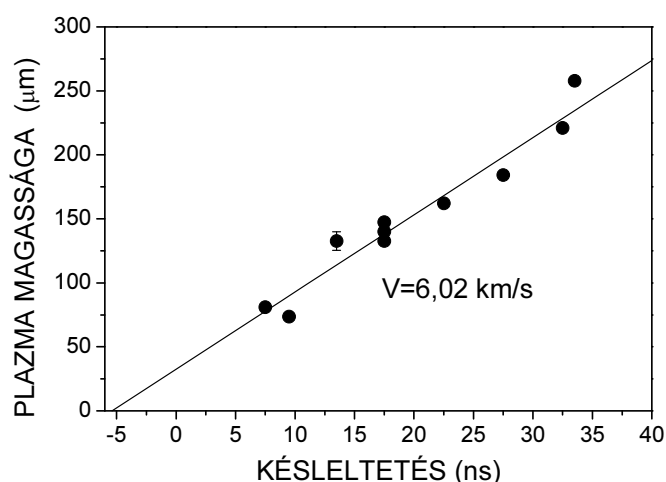
3.5. ábra A hullám amplitúdójának időbeni változása.

3.2.2. Bizmut

Olvadt bizmutot (300 °C) használva céltárgynak, a korábbi energiasűrűsénél (5,5 J/cm²) a plazmakeltés az előbbi esethez hasonlóan megy végbe. A 3.6. ábrán látható, hogy a plazma alakja kicsit különbözik, de a sebességére kapott érték (6 km/s) ugyanaz, mint ön esetén (3.7. ábra). A grafikon szerint a plazmaképződés ~5,5 ns-mal az excimer lézer impulzusának maximuma előtt megkezdődik.



3.6. ábra Impulzslézeres besugárzást követően olvadt bizmut felületéről, ns-os késleltetésekkel készített felvételek. A képek szélessége 0,55 mm-nek felel meg.

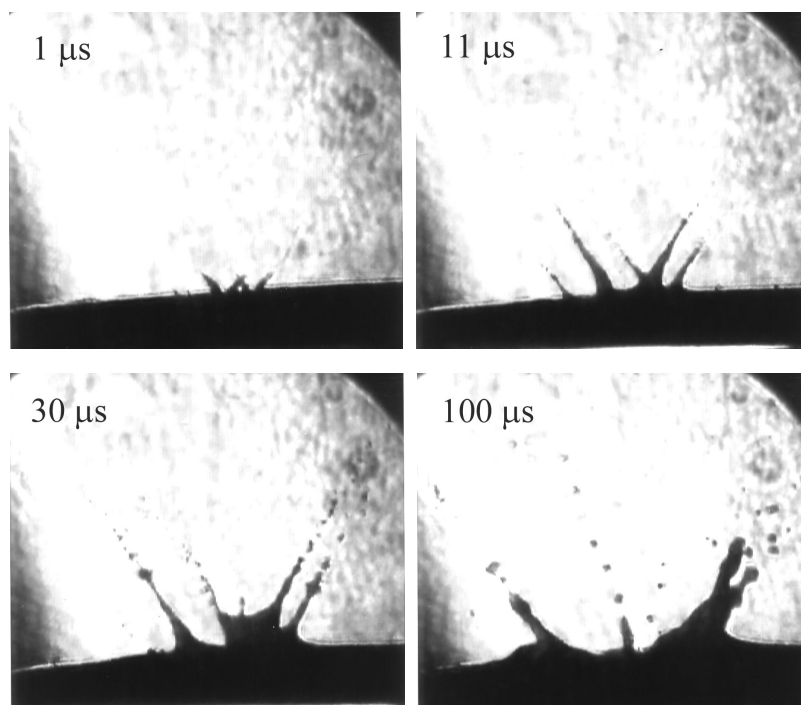


3.7. ábra *A plazma magasságának időbeni változása bizmut esetében.*

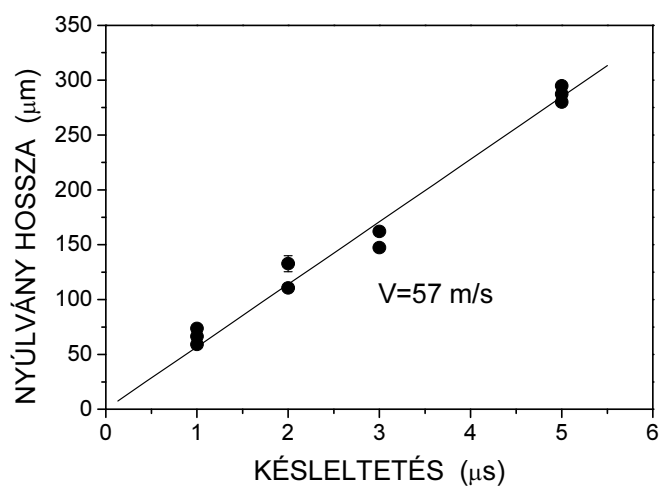
A felület ebben az esetben is sima maradt körülbelül 0,8 μs-ig. A mikroszekundumos időtartományban készült felvételek a 3.8. ábrán láthatók. Az ablált felületről a vízszinteshez viszonyítva ~55-65°-os szögben folyadéknyúlványok emelkednek ki, melyek hosszának változása az idő függvényében a 3.9. ábrán látható. A nyúlványok száma általában 4-5, melyeknek maximális sebessége 57 m/s. 10 μs környékén a nyúlványok 10-70 μm átmérőjű cseppekre bomlanak, melyek száma minden esetben 20 és 70 között változott.

A továbbiakban az abláció mechanizmusának energiasűrűség-függését vizsgáltam kétféleképpen változtatva az energiasűrűséget: a) az excimer lézer energiáját csökkentettem szűrőkkel; b) a fókuszáló lencse távolságát változtattam a minta felszínéhez képest, növelve ezáltal a lézernyaláb által megvilágított területet. Mindkét módszer megközelítőleg ugyanazt az eredményt adta. Az energiasűrűséget 4,1 J/cm²-re csökkentve a nyúlványok kiemelkedésének sebessége ~15 m/s-ra csökkent. 2,5 J/cm² energiasűrűség alatt a nyúlványok nem tudtak cseppekre bomlani, hanem felületi hullámokká alakultak át. Ez természetesen nem azt jelenti, hogy megszűnt a cseppképződés. A lejátszódó felületi jelenségek, beleértve a cseppképződést is, bizmutnál 2,3 J/cm² energiasűrűség mellett gyakorlatilag ugyanolyanok voltak, mint ön esetén 5,5 J/cm² energiasűrűségnél.

Megvizsgáltam az anyageltávozás hőmérséklettől való függését is. A hőmérséklet csökkentésével az olvadék kifröccsenése kis mértékben csökkent, de teljesen csak a céltárgy megszilárdulásakor szűnt meg.



3.8. ábra Olvadt bizmut felületéről készült felvételek az impulzuslézeres besugárzást követő mikroszekundumos időtartományban. A képek szélessége 0,8 mm-nek felel meg.



3.9. ábra A bizmut felületéből $5,5 \text{ J/cm}^2$ energiasűrűségű impulzuslézeres besugárzás hatására kiemelkedő nyúlványok hosszának időbeni változása.

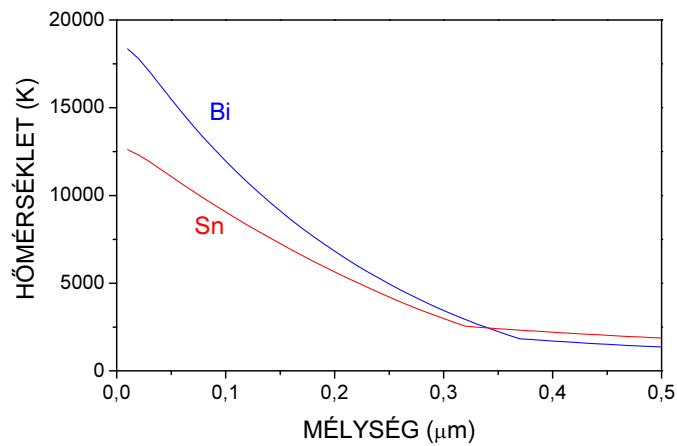
3.3. Következtetések

Mivel a felvételek transzmissziós elrendezéssel készültek, térbeli információt csak korlátozott mennyiségben tartalmaznak, ezt a kiértékeléskor figyelembe kellett venni.

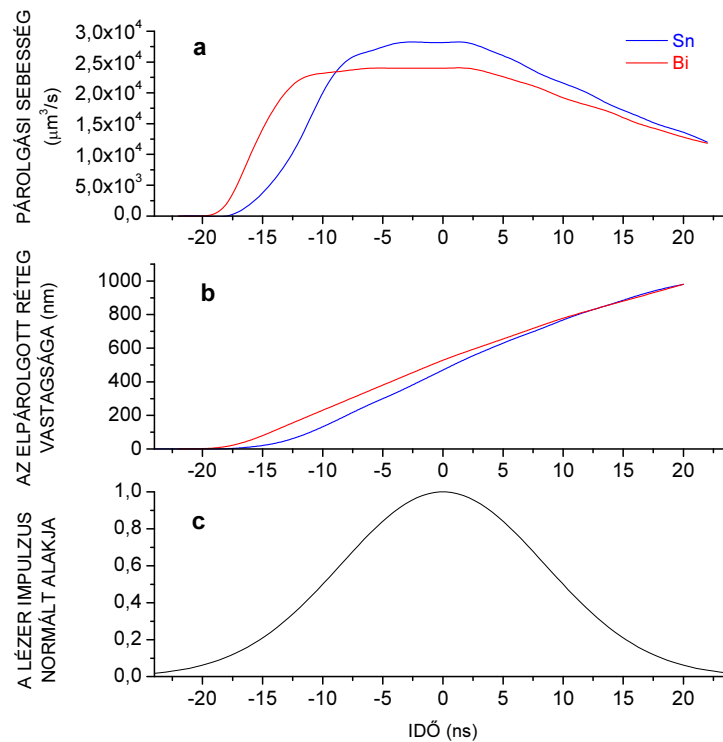
A plazmaképződés tárgyalásához hőmérsékleti számításokat végeztem numerikusan a véges differenciák módszerével, figyelembe véve a felhasznált fizikai mennyiségek ismert hőmérsékletfüggését. A hőmérséklet-eloszlás kiszámításához elég volt az egydimenziós hővezetés egyenletét felírni, mivel a felhevített anyagréteg kiterjedése több, mint két nagyságrenddel nagyobb volt, mint a vastagsága ($500\text{ }\mu\text{m}$ és $\sim 2\text{ }\mu\text{m}$).

A számítások alapján intenzív anyagelpárolgás megy végbe, de a kapott érték csak becslés, mivel a fémgőzökre vonatkozó adatok hiányában a fizikai mennyiségeknek az olvadt állapotra megadott értékeivel számoltam, valamint a párolgáshő és a forráspont értékei 1 atm nyomásra érvényesek. Egy másik tényező, amit nem tudtam figyelembe venni a számítások elvégzésénél az, hogy a kialakuló plazma árnyékolja a beeső lézernyalábot, illetve a plazma sűrűségének csökkenése miatt csökken a hővezető képessége, így a felületnek történő hőátadás is, valamint nagy lesz a sugárzó hőveszteség. A számítások túlbecsülik a minták hőmérsékletét, azonban a két anyag ablációs folyamatának összehasonlítására megfelelőek, és az eltávozó anyagmennyiség is megbecsülhető segítségükkel.

A számításokat elvégeztem mind ón, mind pedig bizmut esetére $5,5\text{ J/cm}^2$ energiasűrűséggel számolva. A kísérleti eredmények szerint a plazma megjelenése ón és bizmut esetén $\sim 4,5\text{ (Sn)}$ illetve $\sim 5,5\text{ ns}$ -mal (Bi) a lézer impulzusának maximuma előttre tehető. A számítások ezekre az időpillanatokra $0,32\text{ (Sn)}$ illetve $0,37\text{ }\mu\text{m}$ (Bi) vastagságú réteg elpárolgását jósolják (3.10. ábra). A 3.11. ábrán látható a kapott párolgási sebesség, az elpárolgott réteg vastagsága, valamint a lézer normált intenzitása az idő függvényében. A grafikonok szerint a bizmut esetében hamarabb indul meg a párolgás, azonban a párolgási sebesség ón esetén éri el a nagyobb értéket, mintegy ellensúlyozva azt. A modell a lézer impulzus lecsengése után is jelentős párolgást jósol, amely az elforrt anyag hővezetéséből adódik, mivel a modell nem veszi figyelembe, hogy az elpárolgott anyagmennyiség nanoszekundumos időskálán elhagyja a felszínt. A lézer impulzus után az elpárolgott össztömeg $1,6 \times 0,5\text{ mm}^2$ besugárzott felület esetén $5,5 \times 10^{-9}\text{ kg}$ (Sn) és $7,5 \times 10^{-9}\text{ kg}$ (Bi) (mindkét anyag esetén körülbelül $1\text{ }\mu\text{m}$ vastag réteg elpárolgását adják a számítások). A kísérleti eredmények alapján számolt sebességnek megfelelően ($v_{\text{max}}=6\text{ km/s}$, ezért átlagsebességnek 3 km/s -ot vettem) az elpárolgott anyagmennyiség



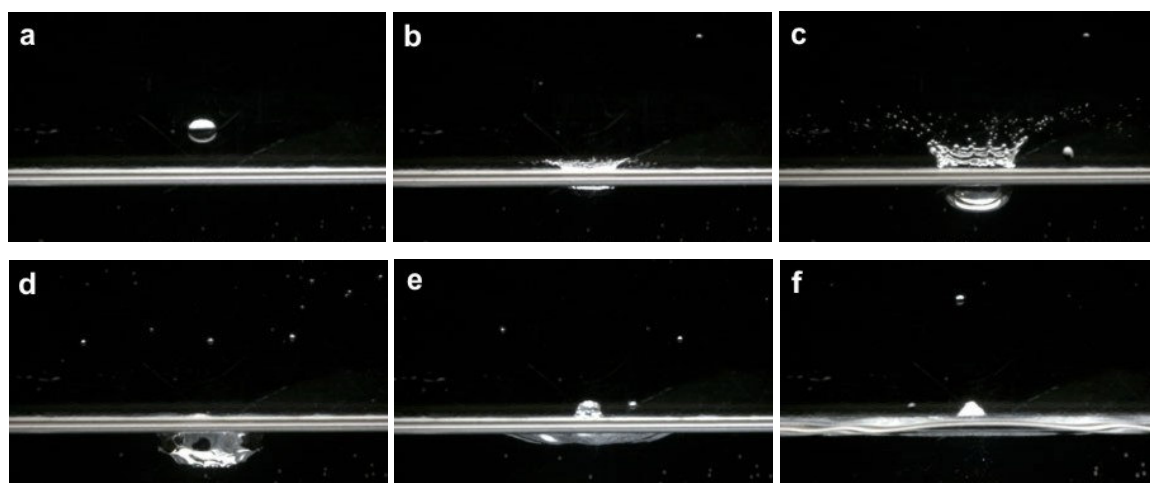
3.10. ábra A számított hőmérséklet-eloszlás abban az időpillanatban, amikor a felvételek szerint megindul az intenzív elpárolgás $5,5 \text{ J/cm}^2$ energiasűrűség esetén. A görbéken a töréspont a folyadék-gőz határrejteget mutatja.



3.11. ábra A párolgási sebesség (a) és az elpárolgott réteg vastagsága (b) az idő függvényében. A c grafikon a lézerimpulzus alakját mutatja. A 0 időpillanat a lézerimpulzus maximumának felel meg.

által szállított impulzus $\sim 1,65 \times 10^{-5}$ (Sn) és $\sim 2,25 \times 10^{-5}$ kgm/s (Bi). Az elpárolgás után a felszínen kialakult mélyedést az eltávozó anyag visszahatása tovább mélyíti. Mivel az elpárolgó anyag a bizmut esetén nagyobb impulzussal rendelkezik, az erősebb visszahatás intenzívebb anyagkilövelléshez vezet. Ezt igazolták a kísérletek során készített felvételek.

A 3.12. ábrán egy folyadékba csapódó csepp által okozott kifröccsenésről készített képsorozat látható [73]. Ezt összehasonlítva az ón és bizmut esetében megfigyelttel, segítséget nyújthat a két fém esetén lejátszódott folyamatok értelmezésében.



3.12. ábra Folyadékba csapódott csepp által okozott kifröccsenésről készített képsorozat [73].

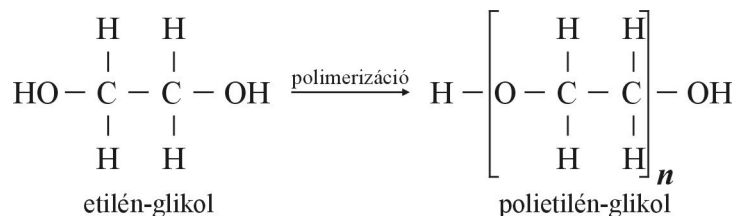
A 3.12.a,b ábrákon látható kifröccsenés, amely annak a hatására jön létre, hogy a felületbe csapódó csepp vízszintes irányban is nyomást gyakorol a folyadékra, igen hasonlít a bizmut ablációjakor $5,5 \text{ J/cm}^2$ esetén megfigyeltre (3.8. ábra). Ebből arra következtethetünk, hogy bizmut esetén nem a kialakult kráterszerű képződmény összeomlásakor indul meg a cseppkibocsátás, hanem a kifröccsenés és a kráter kialakulása egyidőben megy végbe. Ón esetében viszont az elpárolgott anyagmennyiség visszahatása a felszínre nem olyan erős, hogy előbbihez hasonló kifröccsenést okozzon. Összehasonlítva a 3.12.e,f ábrákat az ón ablációjáról készült 3.3. képsorozattal, arra következtethetünk, hogy ebben az esetben valószínűleg a kráter feltöltődésekor a felfele mozgó folyadék tehetetlensége következtében cseppek dobódnak ki a folyadékból és kialakulnak a felületi hullámok.

Kísérleteim célja a cseppek eredetének meghatározása volt. A felvételeken két, időben jól elhatárolható jelenséget figyelhettem meg. Plazmaképződéskor (nanométeres időskálán) nagyobb cseppeket nem tapasztaltam, azonban a megfigyelő berendezés

korlátozott feloldóképessége ($2\text{ }\mu\text{m}$) miatt nem jelenthetem ki teljes bizonyossággal, hogy mikron-szubmikron méretű cseppek kialakulása és transzportja nem megy végbe. Mikroszekundumos időtartományban nagyobb méretű cseppek keletkezését figyeltem meg. Ezek mérete és száma az alkalmazott energiasűrűségnek és a minta tulajdonságainak a függvénye. A kísérletek kimutatták, hogy az ón ablációja $5,5\text{ J/cm}^2$ energiasűrűségnél megközelítőleg ugyanúgy játszódik le, mint a bizmut ablációja $2,3\text{ J/cm}^2$ -nél. Ezért feltételezhetjük, hogy nagyobb energiasűrűség mellett, ón mintát alkalmazva, reprodukálni lehet ugyanazt, amit bizmut esetén figyelhettem meg $5,5\text{ J/cm}^2$ energiasűrűségnél. Ez azt jelenti, hogy a bizmut sokkal érzékenyebben reagál, mint az ón, amit az alábbiaknak tulajdoníthatunk: a) mivel megközelítőleg ugyanolyan vastagságú réteg forr el mindkét anyag esetén és a bizmutnak nagyobb a sűrűsége, mint az ónnak (Bi: $\sim 10450\text{ kg/m}^3$, Sn: $\sim 6940\text{ kg/m}^3$ $300\text{ }^\circ\text{C}$ -on), a bizmut plazma nagyobb impulzust szállít, mint az óné; b) az olvadt bizmutnak alacsonyabb a viszkozitása, mint az ónnak (Bi: $1,47\text{ mPa}\cdot\text{s}$, Sn: $1,58\text{ mPa}\cdot\text{s}$ $300\text{ }^\circ\text{C}$ -on); valamint c) különböző a két anyag felületi feszültsége (Bi: 378 mN/m , Sn: 560 mN/m kevéssel az olvadáspont felett).

4. Polietilén-glikol 1000 ablációjának vizsgálata

Az előző fejezetben bemutatott eredmények alapján feltételezni lehetett, hogy az abláció folyamatát a céltárgy viszkozitása is befolyásolja. Ennek részletes vizsgálatára a további kísérleteim tárgyául olyan anyagot választottam, melynek a viszkozitása lehetőleg kis hőmérséklettartományon nagymértékben változik. Ilyen anyag a polietilén-glikol 1000 (PEG 1000) (4.1. ábra), melynek átlagos molekulatömege 950 és 1050 között van, olvadáspontja megközelítőleg 37 °C és olvadáspont felett a viszkozitása erősen hőmérsékletfüggő. Pontos olvadáspontról nem beszélhetünk, mivel a szilárd halmazállapotból folyékonyba történő átmenet fokozatos és nem ugrásszerű ennél a polimernél.



4.1. ábra A polietilén-glikol molekula szerkezete.

A polietilén-glikolnak jelentős orvosbiológiai alkalmazási lehetőségei vannak, mint például sejtszövet tervezés (tissue engineering) [74], gyógyszerhordozó bevonat készítés [75,76], melyek során szükség van egyenletes, jól tapadó PEG vékonyrétegek előállítására. Élő szervezetbe beültetendő szilícium alapú mikrokészülékek PEG vékonyréteggel bevonva biokompatibilissá tehetők [77]. Bizonyos esetekben megfelelnek a kémiaiilag módosított PEG rétegek [78,79], azonban a gyógyszerhordozó bevonat készítéshez és *in vivo* alkalmazásokhoz szükséges, hogy a vékonyrétegek kémiaiilag ne különbözzenek a PEG tömbtől. Rezonáns, infravörös PLD-vel, melynek során az abláló lézerfény

frekvenciája rezonált a céltárgy valamelyik kémiai kötésének rezgési módusával, sikerült sztöchiometrikus PEG vékonyréteget előállítani [80].

Meg kívántam vizsgálni, hogyan függ az abláció folyamata a minta hőmérsékletétől, ezen keresztül halmazállapotától és viszkozitásától. Két kísérletsorozatot végeztem el: az elsőben a lejátszódó folyamatokat figyeltem meg időfelbontásos fényképezéssel, a másodikban a keletkező cseppeket egy kvarclapon felfogva, ezek számának és méretének hőmérsékletfüggését vizsgáltam.

4.1. Az ablációs folyamat vizsgálata időfelbontásos fényképezéssel

4.1.1. Kísérleti elrendezés

A kísérleti elrendezés ugyanaz volt, mint a 2.1 fejezetben leírt gyorsfényképező rendszer. A lézerrel besugárzott felület nagysága $0,6 \times 1,2 \text{ mm}^2$, az energiasűrűség pedig $1,95 \text{ J/cm}^2$ volt. A normál atmoszférán levő minta hőmérsékletét 21 és $80 \text{ }^\circ\text{C}$ között változtatva az anyageltávozást megfigyelhettem szilárd és olvadt állapotú céltárgy esetén is. A hőmérséklet leolvasásának pontossága $\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ volt.

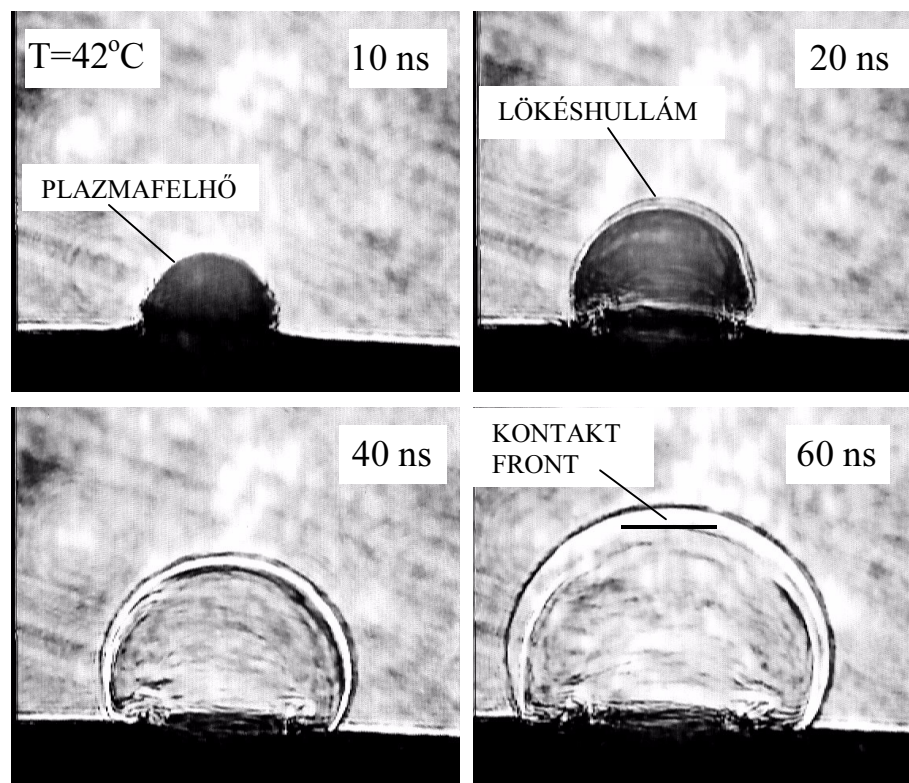
4.1.2. Kísérleti eredmények

A minta felszíne felett már a besugárzás ideje alatt plazma jelent meg, mely lökeshullámot hozott létre. Az anyagfelhő kezdeti tágulási sebessége körülbelül $8,7 \text{ km/s}$ volt, amely hozzávetőleg másfélszerese az ón és bizmut esetében mért értékeknek (lásd 3.2. fejezet), annak ellenére, hogy ebben az esetben atmoszférikus nyomáson végeztem a kísérletet. A légellenállás következtében a plazmafelhő lemarad a lökeshullámtól, létrehozva az ún. kontakt frontot (4.2. ábra). Különböző hőmérsékleteken összehasonlítva a hullámfront helyzetét (a minta felszíne és a lökeshullám teteje közötti távolság), úgy találtam, hogy ezek nem függnek a minta hőmérsékletétől a vizsgált $21\text{-}80 \text{ }^\circ\text{C}$ hőmérséklettartományon (4.3. ábra). A mérési pontokra illesztett exponenciális görbe alapján a hullámfront helyzete arányos a késleltetés 0,5-ik hatványával. A kitevő jelzi, hogy a hullámfront típusa szférikus ($2/5$) és síkhullám ($2/3$) között van [81]. A 4.4. ábrán látható a lökeshullám (folytonos

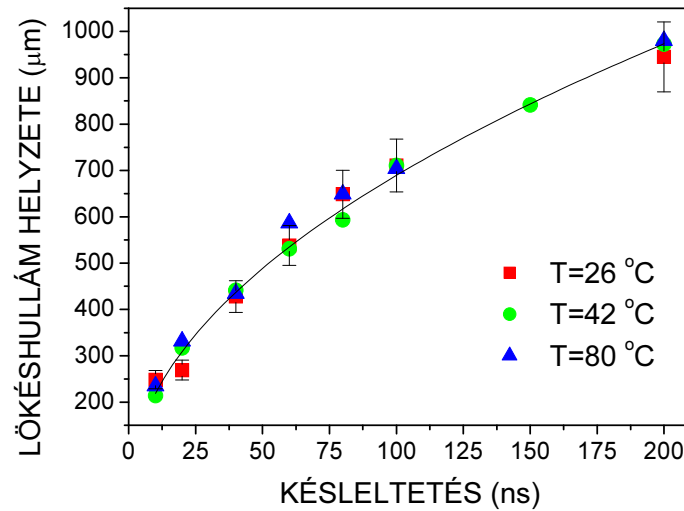
vonal) és a kontakt front (szaggatott vonal) mérésekből számított sebessége a késleltetés függvényében. A pontozott vonal az ún. kiáramlási modell alapján számolt kontakt front sebességet mutatja. Ez a modell a lézeres besugárzás hatására létrejövő plazma kitágulását úgy tekinti, mint egy zárt, nagy nyomású gázzal teli tartály oldalfalának eltávolításakor fellépő gyors kiáramlást [82]. A kiáramlási modell normál nyomású környezet esetén a kontakt front sebességét a következő összefüggéssel adja meg:

$$u_{kf} = \frac{2u_{lh}}{\gamma + 1} \left[1 - \left(\frac{a}{u_{lh}} \right)^2 \right],$$

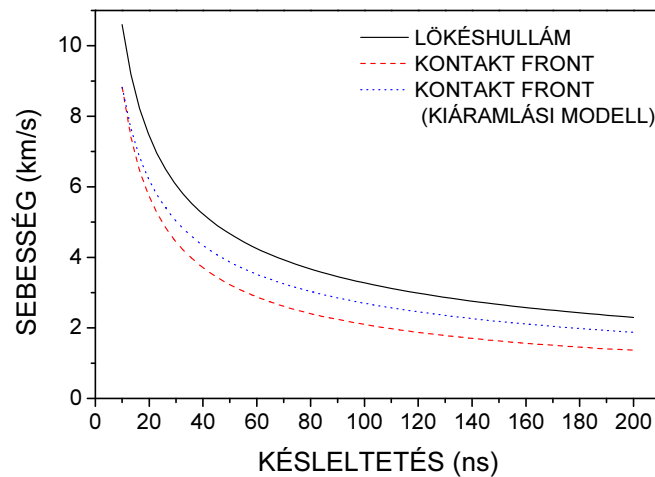
ahol u_{kf} a kontakt front, u_{lh} a lökéshullám, a a hang sebessége, γ pedig az állandó nyomáson és állandó térfogaton vett fajhők hányadosa (c_p/c_v) levegőre.



4.2. ábra A plazma és a lökéshullám terjedése a 42 °C-os ablált PEG 1000 felszíne felett különböző késleltetéseknél. Az utolsó képen a folytonos vonal a kontakt front helyzetét jelöli. A képek szélessége 1 mm-nek felel meg.



4.3. ábra A lökéshullám helyzete a késleltetés függvényében különböző minta hőmérsékleteken.



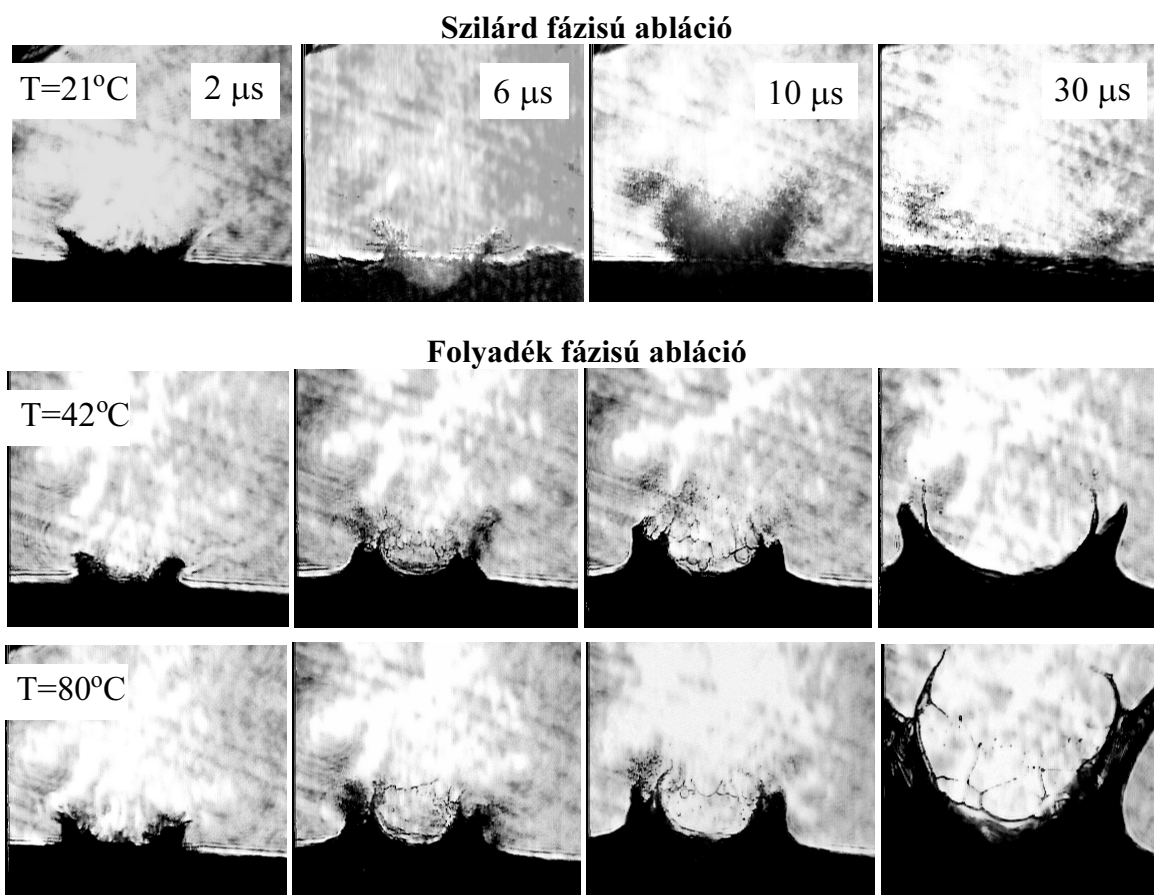
4.4. ábra A lökéshullám és a kontakt front mérések alapján meghatározott sebessége, valamint a kiáramlási modell alapján számolt kontakt front sebesség.

Látható, hogy a mérések alapján meghatározott kontakt front sebesség némileg kisebb, mint a kiáramlási modell alapján számított érték. Ennek oka az, hogy a felületet elhagyó anyagmennyiség viszonylag nagy térszögben szóródik és így a sűrűsége hamar lecsökken, míg a kiáramlási modell kvázi egydimenziós anyagtranszporttal számol.

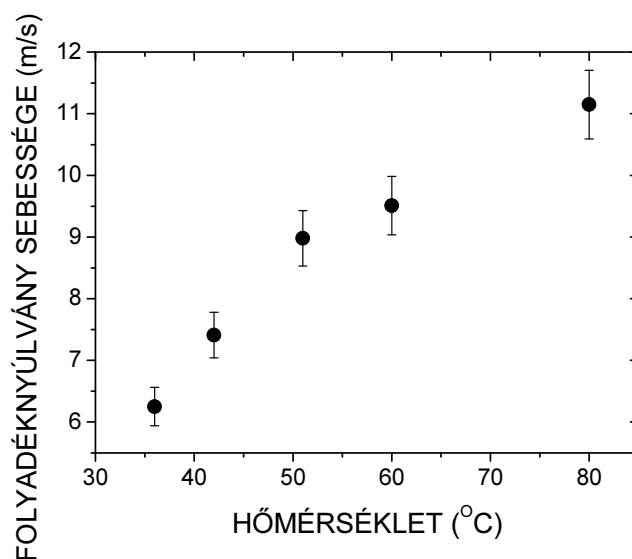
200 ns felett a késleltetést növelve 1 μ s-ig, a felületen nem történt észrevehető változás. 1 μ s után a minta halmazállapotától függetlenül kiemelkedés jelenik meg a

besugárzás helyén. 21 és 26 °C-os minta esetén (szilárd PEG) a kiemelkedés sűrű anyagfelhővé fejlődik, melyet 30 μ s-ig tudtam nyomon követni (4.5. ábra). 35 °C felett (amikor a minta már teljesen olvadt állapotban volt) a kiemelkedések széleiből folyadéknyúlványok indultak ki, melyek csúcsaiból anyagkilövellés volt megfigyelhető. Néhány száz mikroszekundum után a folyadéknyúlványok cseppekre bomlottak. A folyadék felszínén keltett zavar néhány tíz milliszekundum után elsimult.

A folyamatról készített felvételek alapján megállapítható, hogy szilárd PEG esetén az anyageltávozás gőzszerű és mikron méretű részecskékből álló anyagfelhő formájában megy végbe. A leggyorsabb részecskék megközelítőleg 30 m/s sebességgel hagyják el a felszínt. Olvadt PEG esetén az anyageltávozás összetettebb: egyrészt a folyadéknyúlványok végeiből 0-10 μ m átmérőjű cseppek indulnak ki, majd később a nyúlványok 10-100 μ m átmérőjű cseppekre bomlanak. A felvételek azt mutatták, hogy a cseppek mérete és száma nagymértékben hőmérsékletfüggő. Ismerve a nyúlványok hosszának időfüggését, kiszámítottam az anyagkilövellés sebességét különböző hőmérsékleteken (4.6. ábra).

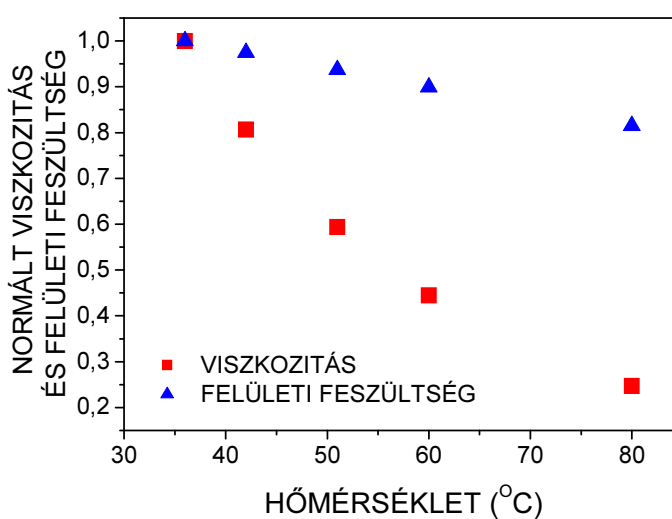


4.5. ábra Az anyagkilövellés folyamata különböző hőmérsékleteknél és késleltetéseknél. A képek szélessége 1 mm-nek felel meg.



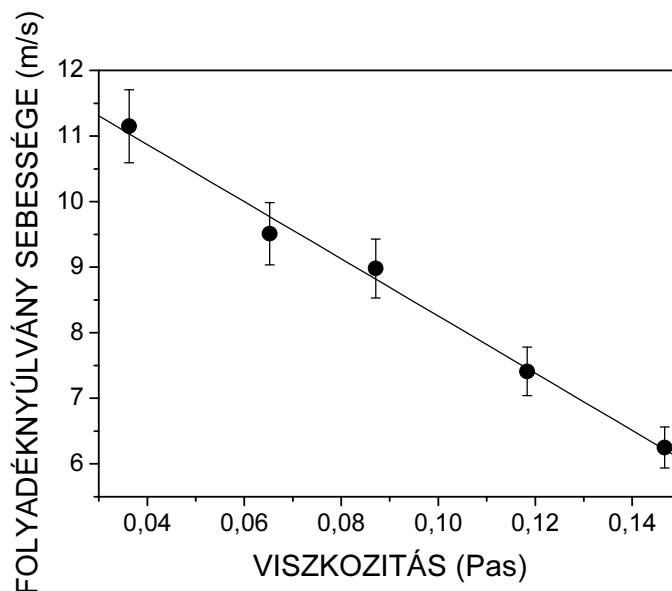
4.6. ábra *A folyadéknyúlványok kilövellési sebessége a hőmérséklet függvényében.*

A folyadéknyúlványok mozgását leginkább a viszkozitás és a felületi feszültség befolyásolhatja. PEG 1000 esetén a felületi feszültség változása kevésbé számottevő az általunk vizsgált 35-80 °C tartományon, mint a viszkozitás változása, ami már jelentős (4.7. ábra). Ugyanezen a hőmérséklet tartományon a hőtágulásból adódó sűrűségváltozás is csak mintegy 3,5 %, ami nem lehet jelentős hatással a lejátszódó folyamatokra.



4.7. ábra *A 37 °C hőmérsékleten mért értékekre (0,146 Pa·s, 0,044 Nm) normált viszkozitás és felületi feszültség hőmérsékletfüggése.*

Az abláció folyamatában a változás esetében főként a viszkozitás változásának tulajdonítható, ezért ábrázoltam a nyúlványok sebességét a PEG viszkozitásának függvényében (4.8. ábra). Jól látható, hogy a viszkozitás növekedésével a nyúlványok sebessége lineárisan csökken.



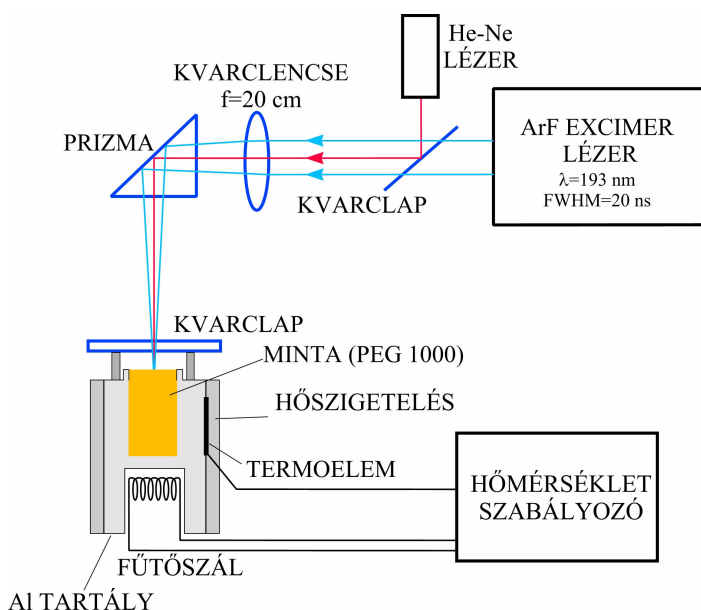
4.8. ábra A folyadéknyúlványok kilövellési sebessége a viszkozitás függvényében.

Megfigyelhető volt, hogy a 80 °C hőmérsékletű PEG 1000 1,95 J/cm² energiasűrűségű ablációja során a kifröccsenés hasonlóan játszódik le, mint a 300 °C-os bizmutnál 5,5 J/cm² esetén, míg 2,5 J/cm² alatt a bizmutnál nem figyelhető meg az oldalirányú kifröccsenés (lásd 3.2. fejezet). Ez azt jelenti, hogy a fent említett hőmérsékleteken adott energiasűrűségű lézerimpulzusra a PEG érzékenyebben reagál, mint a bizmut, annak ellenére, hogy a PEG viszkozitása körülbelül 30-szorosa a bizmut viszkozitásának. Ezért nyilvánvaló, hogy a különböző anyagok ablációs viselkedését nem lehet összehasonlítani pusztán a viszkozitásuk alapján, még ha a viszkozitásnak oly nagy is a hatása a folyamatra.

4.2. Az abláció során keletkező cseppek számának és méretének hőmérsékletfüggése

4.2.1. Kísérleti elrendezés

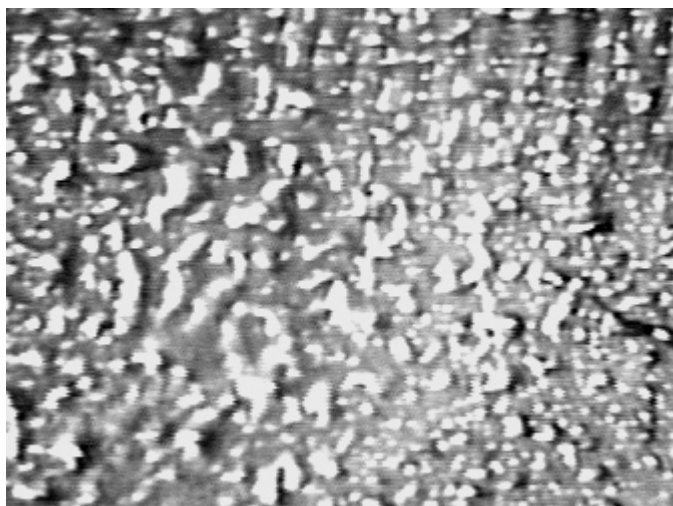
A kísérlethez a 4.9. ábrán látható elrendezést állítottam össze. A PEG 1000 mintát fűthető tartályba helyeztem. 2 mm-rel a minta fölé egy kvarclemezt helyeztem, mely átengedi az excimer lézer nyalábját és felfogja az abláció folyamán keletkező cseppeket. Az abláláshoz ismét egy ArF excimer lézert alkalmaztam, melynek nyalábját a PEG felszínére fókuszáltam. A besugárzott felület ellipszis alakú, területe $0,15 \text{ mm}^2$, az energiasűrűség pedig $2,3 \text{ J/cm}^2$ volt. A minta hőmérsékletét 23 és $80 \text{ }^\circ\text{C}$ között változtattam. Egy HeNe lézert alkalmaztam célzólézerként, hogy a mindig a kvarclap megfelelő részét tudjam az ablálendő terület fölé helyezni, így nem volt szükség a kvarclap cseréjére minden impulzus után, hanem elég volt oldalirányban eltolni. A kvarclapra rakódott részecskékről egy mikroszkóp-kamera rendszerrel felvételeket készítettem, melyeket digitalizáltam és kinyomtattam. A képalkotó rendszer térbeli feloldóképessége $3 \text{ }\mu\text{m}$ volt. A cseppek számának és méretének meghatározását manuálisan végeztem, a térfogat meghatározásához félgömb alakú cseppformát feltételeztem. A kvarclapon a részecskék minden esetben egy körülbelül 4 mm átmérőjű körön belül voltak és a mérések során az összes látható részecskét megszámláltam.



4.9. ábra Az abláció során lerakódó részecskék vizsgálatához használt kísérleti elrendezés.

4.2.2. Kísérleti eredmények

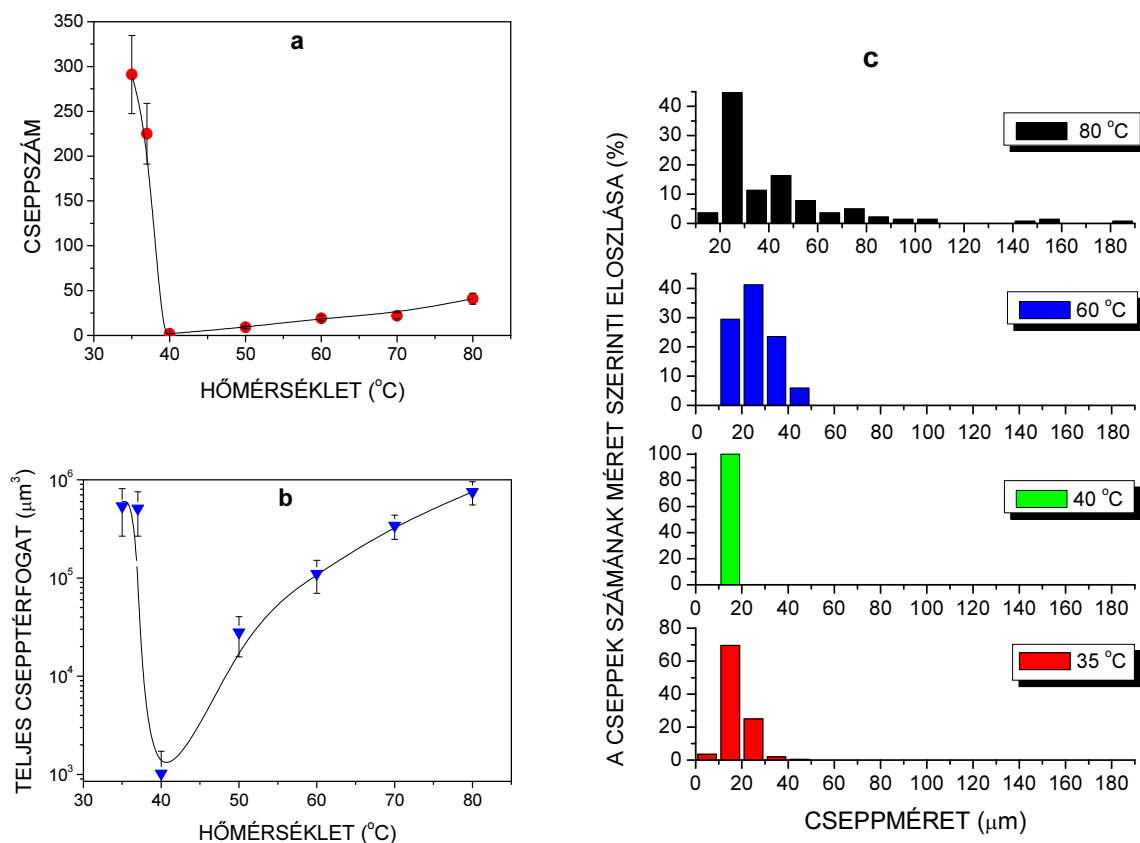
A keletkező cseppek számát először szilárd PEG esetén vizsgáltam. Amint a 4.10. ábrán látható, 23 °C hőmérsékleten a kvarclapot sűrűn borították be néhányszor tíz mikrométer átmérőjű olvadékcseppek és szilárd törmelékek, melyek egymást is átfedték, ezért ezek számát és méretét nem lehetett meghatározni.



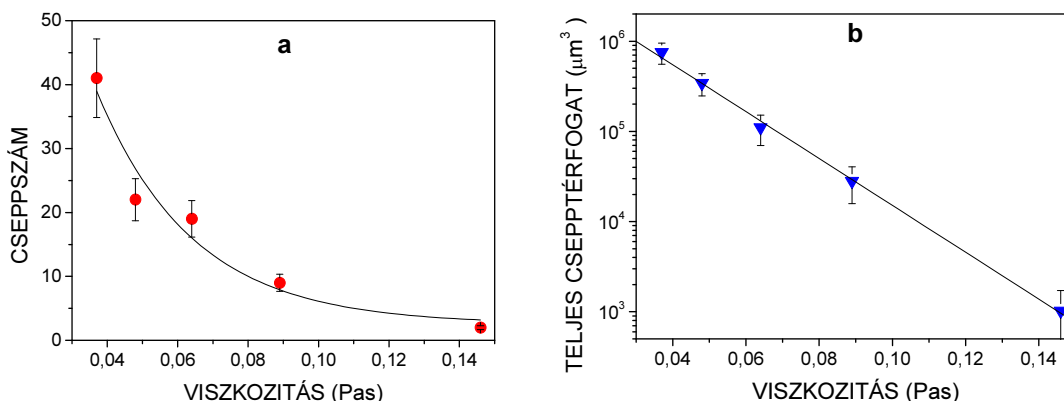
4.10. ábra 23 °C hőmérsékletű szilárd PEG ablációjakor a kvarclapra rakódott cseppek és szilárd törmelékek mikroszkópos képe. A kép szélessége 1 mm-nek felel meg.

Amint a 4.11.a ábrán látható, a hőmérsékletet növelve, kevéssel az olvadáspont felett a cseppek száma jelentősen lecsökkent, 40 °C-nál elérve a minimumértékét (2 csepp). Tovább növelve a hőmérsékletet 80 °C-ig, a cseppek száma elérte a 45-öt, de jóval alatta maradt a 35 °C-on számolt 300-as értéknek. Ennek ellenére a cseppek összterfogata 80 °C-os PEG esetén kevéssel meghaladta a 35 °C-on mért értéket (4.11.b ábra). Figyelemre méltó eredmény, hogy a hőmérsékletnek 40 °C-ról 80 °C-ra történő emelésével a cseppek formájában a kvarclapra rakódó anyagmennyiség megközelítőleg három nagyságrenddel nőtt. A 4.11.c. ábrán a cseppek számának méret szerinti százalékos eloszlása látható különböző hőmérsékleteken. 35 °C-os mintahőmérsékletnél a részecskék mérete 40 µm alatt volt, az eloszlás maximuma 10 és 20 µm közé esett. 40 °C esetén a cseppek a 10-20 µm mérettartományba estek. A céltárgy hőmérsékletének további emelésével nagyobb méretű cseppek is megjelentek a kvarclapon, 80 °C-on 185 µm átmérőjűt is megfigyeltem.

A hőmérséklet értékeket megfelelően az olvadt PEG 1000 viszkozitásának, a cseppek számát és teljes térfogatát ábrázoltam a viszkozitás függvényében (4.12.a,b ábra). Jól látható, hogy a viszkozitás növekedése ezek jelentős csökkenéséhez vezet.



4.11. ábra Az abláció során keletkező cseppek és szilárd törmelékek száma (a) teljes térfogata (b) és átlagos mérete (c) a minta hőmérsékletének függvényében. A hiba a cseppek méretmeghatározásának pontatlanságából adódott.



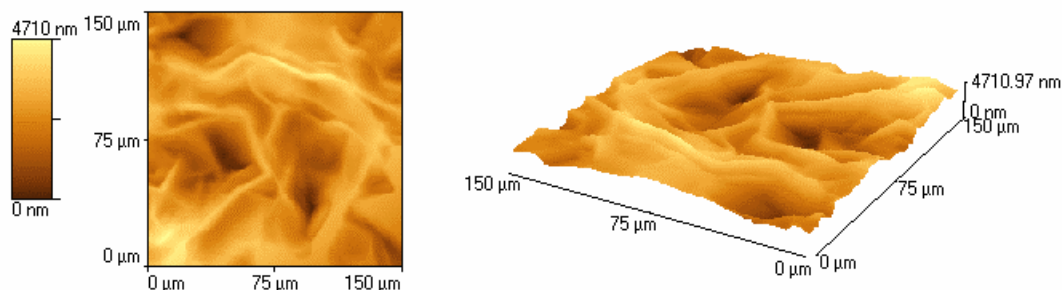
4.12. ábra Az abláció során keletkező cseppek száma (a) és teljes térfogata (b) a minta viszkozitásának függvényében.

4.3. Következtetések

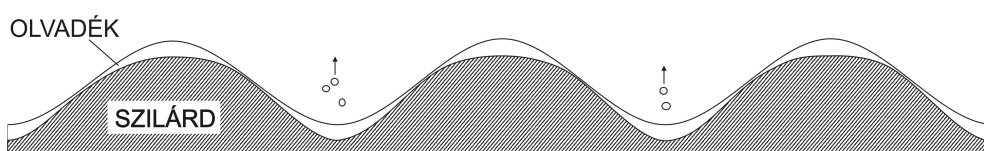
A kísérleteim kimutatták, hogy abláció során az anyageltávozás két különböző időtartományban történik: 0-50 ns között a plazma kialakulása és eltávozása (elsődleges anyageltávozás) következik be; a másodlagos anyageltávozás 1 és 100 μs között megy végbe. Kimutattam, hogy a plazmafelhő és a lökéshullám kialakulása független a PEG 1000 hőmérsékletétől és halmazállapotától. Ez a következőképpen magyarázható. A besugárzás következtében fellépő maximális hőmérsékletváltozás: $\Delta T = \alpha F / \rho c \approx 2400 \text{ K}$, ahol α a PEG 1000 abszorpciós tényezője 193 nm-en (saját, alacsony energiájú spektrométeres mérés alapján 5000 1/cm), ρ a sűrűsége (1200 kg/m³), c a fajhője (3346 J/molK) és F az alkalmazott energiasűrűség. Ehhez képest a 21 és 80 °C közötti hőmérsékletkülönbség elhanyagolható. A minta halmazállapota nem befolyásolta a plazmaképződést és a lökéshullám terjedését, mivel ez rövidebb idő alatt játszódik le, mint ahogy a céltárgy felszíne (legyen ez szilárd, vagy olvadt) reagálni tudna a hatására.

Amint a 4.13. ábrán látható atomi-erő mikroszkópos kép mutatja, a szilárd minta felszínét szabálytalan alakú struktúrák borítják. A nagyintenzitású lézeres besugárzás következtében kialakuló hősokk leszakíthatja ezen struktúrák kevésbé kötött részeit. A keletkező olvadt cseppek jelentős része az elpárolgó anyagnak a megolvadt felszínre való visszahatása következtében jön létre. A felület szabálytalansága következtében a lokális energiasűrűség helyről helyre változik, így az elpárolgás után visszamaradt olvadt réteg vastagsága is helyfüggő (4.14. ábra). Figyelembe véve, hogy a felületi struktúrák magassága összemérhető a megolvadt réteg vastagságával (az $1/\alpha$ behatolási mélység

2 μm), a felületet mikron méretű, olvadt anyaggal telt medencék boríthatják, melyek külön-külön cseppforrásként viselkedhetnek.



4.13. ábra Szilárd PEG 1000 felületének atomi-erő mikroszkópos képe.



4.14. ábra A felület szabálytalansága miatt a megolvadt réteg vastagsága helyről helyre változik, olvadék-medencéket létrehozva, melyek különálló cseppforrásként viselkedhetnek.

A minta teljes megolvasztása következtében a felület elsimul, következésképpen az energiasűrűség gyakorlatilag állandóvá válik a teljes besugárzott felületen. Mint már korábban leírtam, a cseppképződést az elpárolgó anyag felületre való visszahatása is okozhatja. Mivel a folyadék viszkozitása akadályozza a kráter kialakulását, majd az összeomlását, a nagyobb viszkozitás gátolja a folyadéknyúlványok kialakulását és ezen keresztül a cseppképződést. A PEG 1000 esetében a vizsgált hőmérséklettartományon a viszkozitás hőmérsékletfüggő, ami megmagyarázza a másodlagos anyageltávozás hőmérsékletfüggését is.

Kísérleteim célja volt megvizsgálni, hogy milyen módon befolyásolja a hőmérséklet, és ezen keresztül a viszkozitás változása a anyageltávozást az 1000-es tömegszámú polietilén-glikol ablációja során. Kimutattam, hogy az olvadt PEG viszkozitásának 0,04 Pa·s-ról 0,14 Pa·s-ra való növelésével a felszínről kifröccsenő cseppek száma körülbelül a tized részére, a cseppek össztérfogata pedig majdnem három nagyságrendet csökkent. A vizsgált tartományon a cseppek száma és össztérfogata is exponenciális csökkenést mutatott. Megállapítottam, hogy a cseppek keletkezése a

legkevésbé számottevő az olvadáspont közelében volt, ott, ahol a viszkozitás jelentősen gátolta a folyadék mozgását, és ezen keresztül a cseppek kialakulását.

Habár a polietilén-glikol 1000 számunkra egy modellanyag volt, a viszkozitás valószínűleg hasonló mértékben befolyásolja más folyékony halmazállapotú anyagok ablációs viselkedését is. Az eredmények fontosak az impulzuslézeres vékonyréteg építés szempontjából: az eljárás során folyékony halmazállapotú (olvadék) céltárgyat alkalmazva, viszkozitását a lehető legnagyobb értéken tartva (kevésbé az olvadáspont felett) nagymértékben csökkenthető a vékonyrétegeket szennyező olvadékcseppek száma.

A módszer természetesen nem minden esetben alkalmazható. Viszonylag alacsony olvadáspontú fémek esetén könnyen megoldható a megolvasztás, viszont magas olvadáspontú fémek és különösen a kerámiák esetén már technikailag nehezen kivitelezhető. Bizonyos esetekben a reaktív atmoszférák jelenléte szintén bonyolíthatja a helyzetet: néhány mbar nyomású oxigén környezetben bizonyos fémek olvadékai (például bizmut) gyorsan oxidálódnak hártyszerű felületi réteget képezve.

5. Az abláció során keletkező anyagfelhő komponenseinek sebesség szerinti szétválasztása

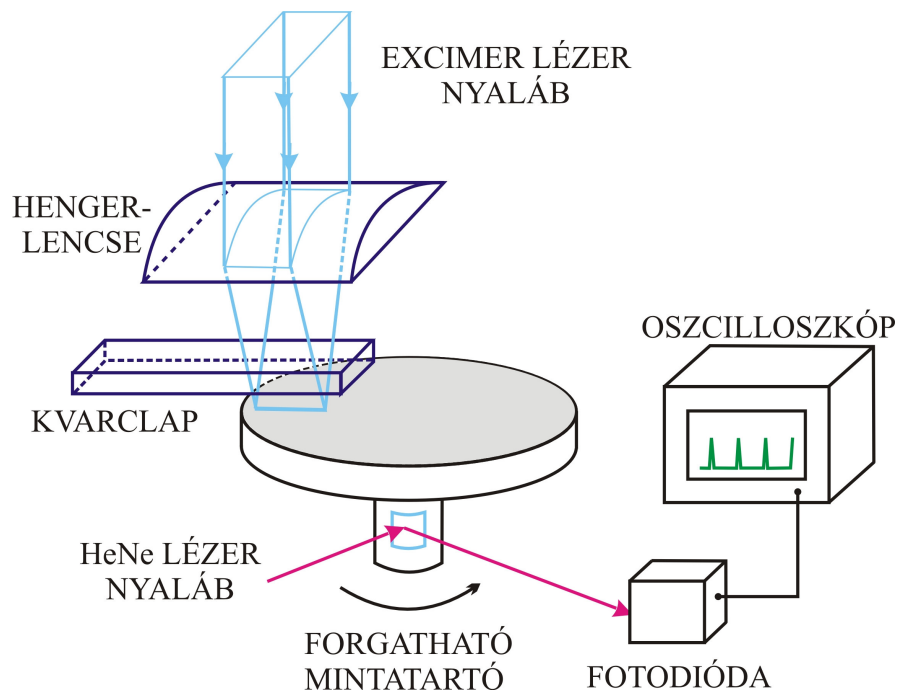
Az abláció során eltávozó anyag különböző méretű komponenseinek az előző fejezetben meghatározott nagy sebességkülönbsége (8700 – 30 m/s, lásd 4.1. fejezet) következtében lehetővé válik a mikrométernél nagyobb méretű (lassúbb) részecskék térbeli elkülönítése a szubmikrométeres méretű (gyors) részecskéktől, amennyiben olyan forgatható céltárgyat alkalmazunk, amelynek kerületi sebessége az abláció helyén összemérhető a nagyobb részecskék sebességével. Amikor a céltárgyat abláció közben forgatjuk, a kilövellő anyagnak a céltárgy síkjával párhuzamos sebességkomponense is lesz, amely a nagysebességű, a vékonyréteg építésben kiemelt fontosságú részecskéknél csak kis irányváltoztatást okoz az eredeti mozgásirányhoz képest, azonban a lassúbb, szennyező részecskéknél a forgás irányában való eltérülés jelentőssé válik.

Meg kívántam vizsgálni, hogy polietilén-glikol 1000 ablációja során, forgatható céltárgy alkalmazásával a kerületi sebesség függvényében milyen mértékben különíthetők el egymástól a különböző mérettartományba eső részecskék.

5.1. Kísérleti elrendezés

A kísérleti elrendezés vázlata az 5.1. ábrán látható. Az excimer lézer nyalábját egy kvarc hengerlencse segítségével vonallá fókuszáltam a szilárd (szobahőmérsékletű) PEG 1000 céltárgy felszínén. A mintát egy 5 cm átmérőjű forgatható állványra rögzítettem, melynek fordulatszáma folytonosan változtatható volt. Az állvány tengelyére a tengellyel párhuzamosan egy tükröt helyeztem, amely minden fordulaton egyszer egy HeNe lézer fényét egy fotodiódára tükrözte, így a kísérlet időtartama alatt folyamatosan meghatározhattam a fordulatszámot.

Az ablációhoz alkalmazott energiasűrűség $0,44 \text{ J/cm}^2$ volt. Az eltávozó anyagot egy, a minta felett 1 mm-rel, azzal párhuzamosan elhelyezett kvarclapon fogtam fel. A lerakódott cseppekről egy mikroszkóp-videokamera rendszerrel felvételeket készítettem, a képeket számítógéppel digitalizáltam. A megfigyelő rendszer térbeli feloldóképessége $3 \mu\text{m}$ körüli volt, amit a videokamera CCD chipjének felbontása határozott meg. A lerakódott részecskék számát és méretét a Scion Image nevű számítógépes program segítségével határoztam meg a 2.1. fejezetben leírt módszerrel.



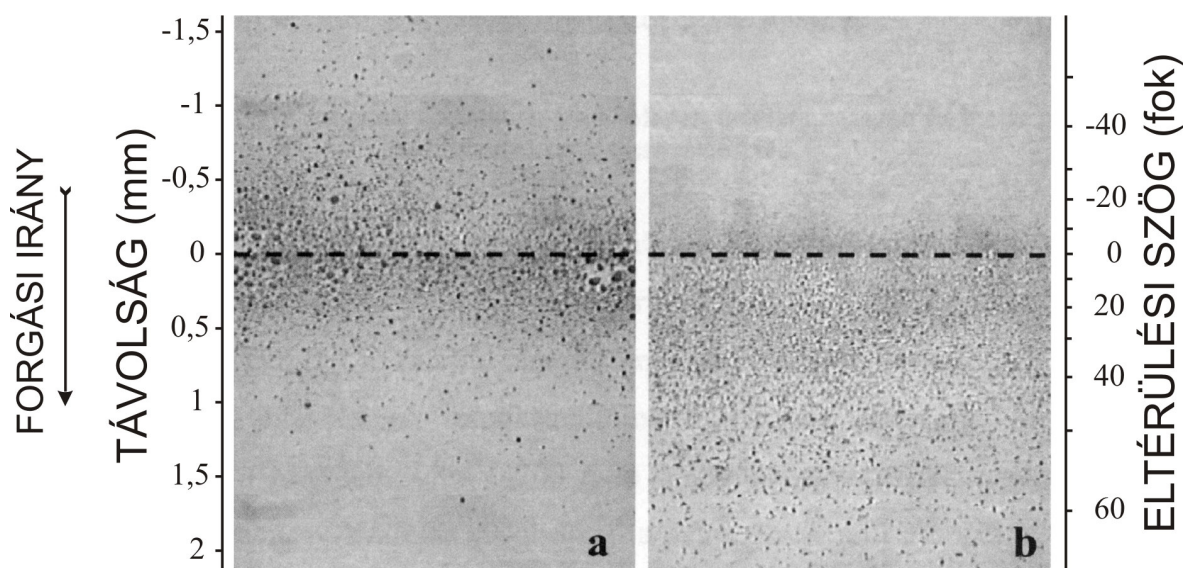
5.1. ábra Az abláció során eltávozó részecskék sebesség szerinti szétválasztását megvalósító elrendezés.

5.2. Kísérleti eredmények

A 5.2. ábrán láthatóak a kvarclapról készült képek 0 és $36,4 \text{ m/s}$ kerületi sebesség esetén. A szaggatott vonal megfelel a fókuszált lézer nyaláb helyzetének, ezt választottam vonatkoztatási tengelynek. Az eltérülés szöge értelemszerűen a vonatkoztatási tengelyhez viszonyított eltérülést jellemzi:

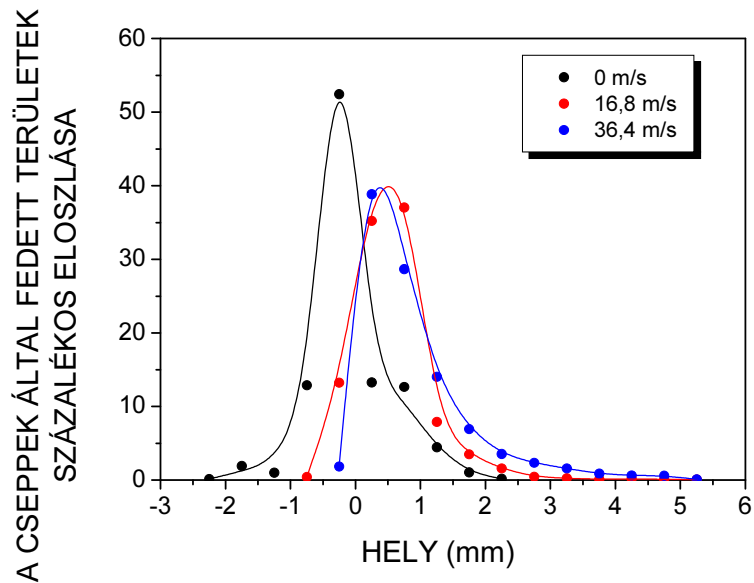
$$\text{eltérülés szöge} = \arctg \left(\frac{\text{vonatkoztatási tengelyhez viszonyított eltérés}}{\text{szubsztrát – céltárgy távolság}} \right)$$

Álló céltárgy esetében a lerakódott részecskék zömmel a $\pm 0,5$ - $0,6$ mm-es tartományban rakódtak le, ami megközelítőleg $\pm 30^\circ$ -os eltérülési szögnek felel meg, a legnagyobb részecske sűrűség 0 mm-nél volt. Bizonyos számú nagyobb méretű részecske található volt még az ablált tartománytól ± 2 mm-re ($\sim \pm 65^\circ$ eltérülési szög). Az 5.2.b ábrán látható, hogy 36,4 m/s kerületi sebességnél a cseppek és törmelékek gyakorlatilag csak az egyik térfélen találhatók, részecskék nem láthatók fentebb, mint -0,2 mm ($\sim -10^\circ$ eltérülési szög). A részecskementes felületen egy vékony áttetsző polimer réteg rakódott le, amely a képen nem látható.



5.2. ábra Kvarclapra rakódott részecskék 0 (a) és 36,4 m/s (b) kerületi sebességgel forgatott céltárgyak esetén.

A teljes mért felületet egyenlő nagyságú (0,5 mm széles) zónákra osztottam a vonatkoztatási tengellyel párhuzamosan és zónánként megszámláltam a lerakódott részecskéket. A cseppek által borított teljes felületet 100%-nak tekintve kiszámoltam, hogy a cseppek által borított felület mekkora része esik minden egyes zónára. Az eredmények az 5.3. ábrán vannak feltüntetve. A grafikon vízszintes tengelye a zónák középvonalának megfelelő helyzetet jelöli. Jól látható, hogy a negatív eltérülési iránynak megfelelő területek fokozatosan kiürülnek és a részecskékkel beborított terület egyre inkább a forgatási irányba tolódik el.



5.3. ábra A kvarclapra rakódott részecskék által lefedett területek százalékos eloszlása a vonatkoztatási tengelytől viszonyított távolság függvényében.

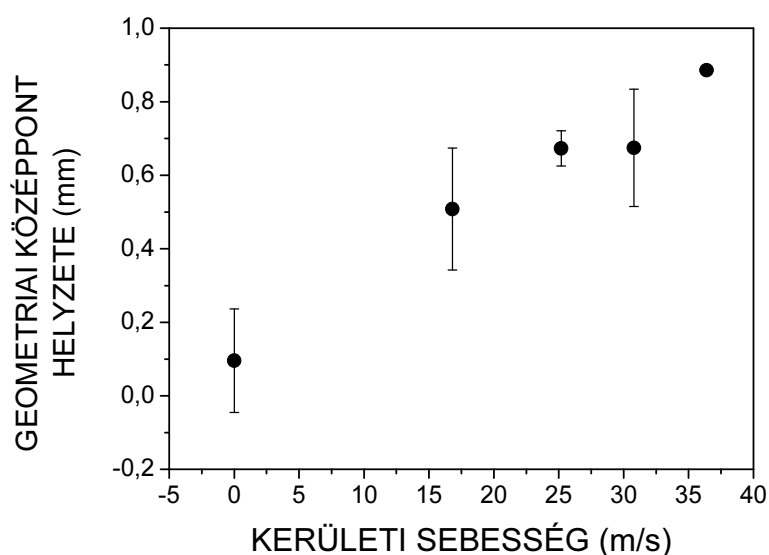
Ahhoz, hogy a részecskék eltérülését valamilyen számadattal jellemezni tudjam, kiszámoltam a lefedett terület geometriai középpontját a következő formulával:

$$x = \frac{\sum_i T_i x_i}{\sum_i T_i},$$

ahol x_i a részecskék középpontjának helyzete a vonatkoztatási tengelyhez viszonyítva és T_i a részecskék területe. Amíg nyugalomban levő céltárgy esetén a mértani 0-hoz közel van, addig a kerületi sebesség növelésével ez fokozatosan eltolódik a forgatás irányába (5.4. ábra).

Feltételezve, hogy a mintatartó nyugalmi állapotában a részecskék mozgásiránya merőleges a céltárgy felszínére és a mintatartót az általam alkalmazott legnagyobb szögsebességgel forgatjuk (36 m/s), a nagyobb méretű és lassúbb részecskék (30 m/s) az eredeti mozgásirányhoz képest megközelítőleg 50 fokos eltérést kellene, hogy szenvedjenek, míg a nagysebességű (8700 m/s) szubmikrométeres részecskék csak 0,24 fokosot. 1 mm-es céltárgy-kvarclap távolságnál a nagyobb méretű cseppek és törmelékek lerakódásának központi része 1,2 mm-rel kell, hogy eltolódjon, ha a mintatartót a maximális sebességgel forgatjuk. Ez valamelyest túlbecsüli a részecskék által lefedett terület mértani középpontjának eltolódására kapott értéket. Ennek több oka is lehet. A különbség egyrészt adódhat a részecskesebesség meghatározásának pontatlanságából,

másrészt pedig a céltárgy-kvarclap távolságnak 0,1 mm eltérése, melyet okozhatják a céltárgy felületének egyenetlenségei, már 10%-os hibát jelent. Mivel a kísérletet normál atmoszférán végeztem, az abláció helyén a forgó céltárggyal érintkező levegőréteg sebessége megegyezik a céltárgy kerületi sebességgel, a szubsztráttal érintkezőé pedig nulla. A kis céltárgy-szubsztrát távolság miatt, az esetleges turbulenciáktól eltekintve, közöttük lineáris sebességprofil feltételezhetünk. Ezért forgó céltárgy esetén, miközben az eltávozó részecskék közelednek a szubsztráthoz, a légellenállásnak a forgással ellentétes irányú komponense megnövekedik, ami a részecskék eltérítésének hatásfokát rontja. Ennek ellenőrzésére számításokat végeztem, mely szerint 36 m/s kerületi sebesség, a céltárgy felületére merőlegesen 30 m/s sebességgel történő eltávozás és 20 μm -es cseppátmérő esetén az eltérülés mértéke a szubsztrát magasságában (1mm) csak $\sim 6 \mu\text{m}$ -rel kevesebb, mintha a folyamat vákuumban menne végbe. Ez azt jelenti, hogy esetemben a légellenállás hatása elhanyagolható.



5.4. ábra A lefedett terület geometriai középpontjának távolsága a lézerfolt közepétől. A grafikon pontjai több mérés átlagolásából adódnak.

5.3. Következtetések

Annak ellenére, hogy a kísérleteimben csak egy anyagot tanulmányoztam, a leírt módszer feltehetően alkalmazható más anyagokból készített vékonyrétegek esetén is. Megfelelő kerületi sebességű céltárgyat alkalmazva a szennyező, nagy méretű részecskék

elkülöníthetők az anyagfelhő többi részétől, lehetővé téve homogénebb vékonyrétegek létrehozását. Ahhoz, hogy a céltárgy ugyanazon helyének hosszú ideig tartó ablálását elkerüljék, a legegyszerűbb esetben kis kerületi sebességgel forgatható céltárgyat alkalmaznak. Amennyiben megfelelő értékre növelik a sebességet, a forgó céltárgy kettős szerepet tölthet be.

A módszerrel nagyobb hatékonyságot lehet elérni abban az esetben, amikor az anyageltávozás a felület normálisához képest kis térszögben történik. Az én esetemben az anyageltávozás a merőlegeshez képest elég nagy szögben ment végbe, ez okozta a részecskék szétválasztásának alacsonyabb hatásfokát, vagyis az épülő vékonyréteg felületének gyakorlatilag csak a forgatással ellentétes irányba eső fele volt részecskementes. Ilyen esetekben az egyik megoldás árnyékolólemez alkalmazása lehet, mely kiszűrné a már eltérített részecskéket, ami sajnos az épülő vékonyréteg területének csökkenéséhez vezet. A terület viszont megnövelhető a már gyakorlatban is alkalmazott pásztázó szubsztráttartó alkalmazásával, mely a hordozót az abláció helyéhez képest oldalirányban eltolva nagyobb méretű és egyenletesebb vastagságú rétegeket hoz létre. Nagyobb kerületi sebességek alkalmazásával természetesen nagyobb hatékonyságot lehet elérni, azonban a technikai megvalósítása nem triviális, a centrifugális erő rögzítési problémákat okozhat. Olvadékok esetében ez a módszer nem alkalmazható.

ÖSSZEFOGLALÁS

Impulzuslézeres vékonyréteg építés során a céltárgyból a lézeres besugárzás hatására kiváló anyagfelhő az atomok, ionok és molekulák mellett mikrométer méretű szilárd törmelékeket és olvadt cseppeket is tartalmaz, melyek beépülve a vékonyrétegbe, lerontják annak minőségét, homogenitását. Ezen szennyező részecskék kiküszöbölésére számos kísérletet tettek, igyekeztek javítani a vékonyrétegek minőségét, azonban a részecskéket mindmáig nem sikerült teljes mértékben kiküszöbölni. Ezért az anyagkibocsátás folyamatának további, részletes tanulmányozása még mindig szükséges, időszerű. Meg kell vizsgálni, hogy az abláció milyen paraméterei milyen mértékben befolyásolják a mikrométeres mérettartományba eső részecskék kialakulását, és milyen körülmények között lehet csökkenteni ezek számát.

Munkám során egységes kísérletsorozatot végeztem, melynek során különböző anyagok ablációjakor bekövetkező anyageltávozási folyamatokat vizsgáltam, szem előtt tartva a PLD-vel készülő vékonyrétegek minőségének javítását.

1. Teflon ablációja során végbemenő anyageltávozás függése a céltárgy felületének minőségétől

Megvizsgáltam, hogy a Teflon fólia excimer lézeres ablációja során hogyan és milyen mértékben befolyásolja a céltárgy felületének morfológiája a fentebb említett részecskék keletkezését. Ehhez két kísérletsorozatot végeztem: (1) különböző felületi érdességű Teflon minták ablációja során eltávozó részecskéket felfogtam egy, a céltárgy felett elhelyezett kvarclapon, meghatároztam ezek számát és az általuk lefedett területet; (2) lézeres gyorsfényképezéssel vizsgáltam az anyageltávozás folyamatát [a1].

- 1.a Bebizonyítottam, hogy ugyanazon felület több lézerimpulzussal történő ablálása következtében a Teflon céltárgy felülete egyre érdekesebb lesz, és szivacszerű struktúrák alakulnak ki, melyek könnyedén letöredeznek a felszínről.

- 1.b Kimutattam, hogy a mikrométeres méretű részecskék eltávovása nagymértékben függ a céltárgy felületének morfológiájától, az érdeesebb felület nagyobb részecskeszámot eredményez. Teflon ablációja során meghatározó szerepe leginkább a felület mikroszkopikus érdességének (néhány mikrométer méretű struktúrák) van. Mindez alátámasztotta azt a feltételezést, miszerint az abláció során a vékonyréteg építés szempontjából káros, nem kívánt mikron méretű részecskék kialakulása nagymértékben csökkenthető sima felületű céltárgyak alkalmazásával.

2. Olvadt állapotú ón és bizmut ablációjának időfelbontásos vizsgálata

Mivel folyékony halmazállapotú céltárgyak alkalmazásával jelentősen csökkenthető PLD során a vékonyrétegekbe épülő szennyező részecskék mennyisége, feltérképeztem a vákuumban történő abláció folyamatát két, nagy mértékben eltérő hőtani és mechanikai tulajdonságokkal rendelkező fém (ón és bizmut) olvadási esetében. A vizsgálatok során lézeres gyorsfényképezést alkalmaztam. Megvizsgáltam az excimer lézeres besugárzás hatására bekövetkező anyageltávovás és a cseppeképződés folyamatát, a cseppek méretét és az anyagkilövellés sebességét [a2].

- 2.a Időfelbontásos vizsgálataim során két, időben jól elhatárolható folyamatot mutattam ki. Plazmaképződéskor (nanoszekundumos időskálán) nagyobb ($>2\ \mu\text{m}$) cseppeket nem tapasztaltam, míg mikroszekundumos időtartományban a több mikrométeres méretű cseppek keletkezését figyeltem meg.
- 2.b Bebizonyítottam, hogy az abláció során keletkező cseppek mérete és száma az alkalmazott energiasűrűségnek és a minta tulajdonságainak a függvénye. A bizmut felülete sokkal érzékenyebben reagált a besugárzás hatásaira, mint az óné. Ezt annak tulajdonítottam, hogy adott energiasűrűség esetén a bizmut céltárgyból keltett plazma nagyobb impulzust szállít, mint ón esetén; és kevéssel az olvadáspont felett a bizmutnak alacsonyabb a viszkozitása és a felületi feszültsége, mint az ónnak.

3. Polietilén-glikol 1000 ablációjának vizsgálata

Az előző kísérletsorozat eredményei alapján megállapítottam, hogy az abláció folyamatát valószínűleg a céltárgy viszkozitása is befolyásolja. Ennek további vizsgálatára kísérleteim tárgyául a polietilén-glikol 1000-t választottam. Megvizsgáltam, hogyan függ az abláció folyamata a minta hőmérsékletétől, ezen keresztül halmazállapotától és

viszkozitásától. Két kísérletsorozatot végeztem el: (1) a lejátszódó folyamatokat időfelbontásos fényképezéssel figyeltem meg; (2) a keletkező cseppeket egy kvarclapon felfogva, ezek számának és méretének hőmérsékletfüggését vizsgáltam [a3,a4].

- 3.a Kísérleteim során megállapítottam, hogy az abláció során kialakuló plazma és a lökéshullám tulajdonságai nem függenek a céltárgy halmazállapotától.
- 3.b Kimutattam, hogy szilárd céltárgy ablációjakor jelentős a részecskéképződés, azonban a minta hőmérsékletét kevéssel az olvadáspont fölé emelve a részecskék száma közel két nagyságrenddel, míg maximális méretük körülbelül ötöd részére csökkent.
- 3.c Megállapítottam, hogy az olvadt PEG viszkozitásának 0,04 Pa·s-ról 0,14 Pa·s-ra való növelésével a felszínről kifröccsenő cseppek száma közel egy nagyságrenddel, a cseppek összterfogata pedig majdnem három nagyságrenddel csökkent. A vizsgált tartományban a cseppek száma és összterfogata egyaránt megközelítőleg exponenciális csökkenést mutatott. A cseppek keletkezése a legkevésbé számottevő az olvadáspont közelében volt.
- 3.d A polietilén-glikol 1000 ablációjának vizsgálata során bebizonyítottam, hogy impulzuslézeres vékonyréteg építés során folyékony halmazállapotú (olvadék) céltárgyat alkalmazva, viszkozitását a lehető legnagyobb értéken tartva (kevéssel az olvadáspont felett) nagymértékben csökkenthető a kibocsátott cseppek száma.

4. Az abláció során keletkező anyagfelhő komponenseinek sebesség szerinti szétválasztása

A polietilén-glikol 1000 ablációja során eltávozó anyag különböző méretű komponenseinek nagy sebességkülönbsége (8700 - 30 m/s) következtében lehetővé válik a mikrométernél nagyobb méretű (lassúbb) részecskék elkülönítése a szubmikrométeres méretű (gyors), a vékonyréteg építésben kiemelt fontosságú részecskéktől, amennyiben olyan forgatható céltárgytartót alkalmazunk, amelynek kerületi sebessége összemérhető a nagyobb, szennyező részecskék sebességével. Megvizsgáltam, hogy polietilén-glikol 1000 ablációja során, forgatható céltárgy alkalmazásával a kerületi sebesség függvényében milyen mértékben különíthetők el egymástól a különböző mérettartományba eső részecskék [a5].

- 4.a Kimutattam, hogy a forgásirányt pozitív iránynak tekintve, álló céltárgy esetén a mikrométeres részecskék mozgásiránya a felület normálisához képest $\pm 65^\circ$ közé

esett, majd a kerületi sebesség növelésével ez mindinkább pozitív irányba tolódott el. 36,4 m/s kerületi sebesség esetén már minden részecske mozgásirányának szöge nagyobb volt, mint -10° , ami azt jelenti, hogy PLD során a vékonyréteg területének majdnem a fele gyakorlatilag szennyező részecskéktől mentessé tehető.

- 4.b Bebizonyítottam, hogy megfelelő kerületi sebességű céltárgyat alkalmazva a szennyező, nagy méretű részecskék elkülöníthetők az anyagfelhő többi részétől lehetővé téve homogénebb vékonyrétegek létrehozását.

Kísérleteim során négy különböző anyag ablációjának folyamatát vizsgáltam. Az eltérő tulajdonságok ellenére mindegyik anyag esetén alapvetően ugyanazzal a viselkedéssel és problémával szembesültem. A lézerimpulzus után nanoszekundumos időskálán gyors plazmaképződést és ennek nagysebességű kitágulását figyelhettem meg. Amennyiben az abláció vákuum helyett normál atmoszférán ment végbe, a táguló plazma által létrehozott lökéshullámot is megfigyelhettem. A felszín roncsolódása (szilárd céltárgy esetén), vagy deformációja (olvadt céltárgy esetén), mely mikron méretű törmelékek és/vagy olvadékcseppek keletkezéséhez vezet, mindegyik anyag esetén megfigyelhető volt és mikroszekundumos időskálán játszódtott le. Az abláció paramétereinek megfelelő változtatásával sikerült csökkenteni a mikron méretű részecskék számát, de teljesen kiküszöbölni nem sikerült őket.

A kísérleteim eredményei újabb adatokat szolgáltatnak az abláció folyamatáról és hozzájárulhatnak ahhoz, hogy impulzuslézeres vékonyréteg leválasztással jobb minőségű, homogénebb vékonyrétegeket hozhassanak létre, növelve ennek a technológiának az alkalmazhatóságát.

SUMMARY

The quality and homogeneity of thin films grown by pulsed laser deposition (PLD) are reduced by the presence of ablated micrometer sized solid particulates and molten droplets. Up to now many attempts were made to improve the quality of the thin layers, however the micrometer sized particulates could not be completely eliminated. Therefore detailed investigations on the ablation process are still timely. The influence of the ablation parameters on the particulate generation and the possibilities to reduce their number have to be studied.

During my work a consistent series of experiments were made. The ablation process of different materials was studied, having in sight the improvement of the quality of the thin layers made by PLD.

1. Target morphology dependence of the material removal during excimer laser ablation of polytetrafluoroethylene

In these experiments the dependence of the particulate generation on the target surface morphology during excimer laser ablation of polytetrafluoroethylene foil was investigated. The particulates emitted from the ablated surface were deposited onto a quartz plate placed above the target surface. After each shot the number of the deposited grains and the area covered by them were determined. Dynamics of the particulate ejection was studied with a fast photographic arrangement [a1].

- 1.a It was shown that during the ablation of the same area with several pulses the treated surface became severely damaged and sponge-like structures were developed, which can be easily removed by further laser irradiation from the surface.
- 1.b It was demonstrated that the particulate generation strongly depends on the morphology of the target surface, the rougher surface results in higher number of ejected particulates. In the case of the ablated PTFE the particulate generation

was found to depend on the microscopic roughness (structures with the size of several micrometers) of the surface. The generation of the undesirable particulates during excimer laser ablation can be reduced by the use of targets having smooth surface.

2. Time-resolved investigation on the laser ablation of molten tin and bismuth

Since the particulate content of the thin films during PLD can be reduced by using of molten targets, the ablation of two molten metals (tin and bismuth) having different thermal and mechanical properties was studied with fast photographic method. The process of the plume expansion, the splashing velocity and the formation of the droplets were investigated [a2].

- 2.a The events could be followed in two characteristic time domains: emission of the ablated plume in nanosecond time domain, and emission of micrometer sized particulates and surface wave development microsecond range.
- 2.b It was proved that the number and the size of the droplets depended on the applied laser fluence and the properties of the targets. The surface of the bismuth was more sensible to the effect of the laser pulse than that of tin. This can be attributed to the followings: at given fluence the momentum of the plume is higher in the case of bismuth than in the case of tin and also bismuth has lower viscosity and surface tension.

3. Study on the ablation of polyethylene-glycol 1000

On the basis of my previous set of experiments I supposed that the viscosity of the molten target could influence the ablation process. The influence of the state of matter and the viscosity on the ablation was studied in the case of polyethylene-glycol 1000. Varying the temperature molten targets with different viscosity were obtained. The ablation process was studied with fast photographic method. The emitted particulates were collected on a quartz plate placed above the target and their number and size was determined. [a3,a4]

- 3.a It was demonstrated that the plasma development and the properties of the shock wave did not depend on the state of the target.
- 3.b My experiments showed that in the case of solid PEG 1000 intense particulate generation takes place. Increasing the temperature of the sample slightly above the melting point the number of the particulates decreased by two orders of magnitude and their maximum size by a factor of five.

- 3.c Increasing the viscosity of the molten PEG from 0.04 Pa·s to 0.14 Pa·s the droplet number decreased by a factor of 10, while the total volume of droplets decreased by approximately three orders of magnitude. The lowest particulate number was formed at target temperature close to the melting point.
- 3.d It was proved that, although the PEG 1000 was only a model material, the particulate generation can be lowered when using molten target and keeping its viscosity at the highest possible value (close to the melting point).

4. Spatial separation of fast and slow components of the ablation plume

The difference in ejection velocity of the fast components of the plume and the slower droplets (8700 and 30 m/s, respectively, in the case of PEG 1000) allows their spatial separation using a rotating target holder, which circumferential velocity is comparable to the velocity of droplets. The separation efficiency as the function of the circumferential velocity was studied in the case of PEG 1000 [a5].

- 4.a Regarding the rotational direction as positive, in the case of standing target the flow angle of the particulates compared to the normal of the surface was between $\pm 65^\circ$. Increasing the rotational velocity, the angular distribution of the droplets shifted toward positive values. At 36.4 m/s velocity the smallest value of the flow direction was about -10° , what means that during PLD practically one half of the deposition are is practically free of particulates.
- 4.b It was demonstrated that using rotational target holder with adequate circumferential velocity, the micrometer sized particulates can be separated from the smaller (approximately nanometer sized) constituents of the ablation plume, making possible the deposition of smoother thin layers.

During the experiments the ablation process of four different materials was studied. Despite of the different properties of the materials, basically the same behaviors and problems occurred. In nanosecond time domain after the incoming laser pulse the fast plasma development and expansion could be observed. If the ablation took place in atmosphere, the expanding plume gave rise to shock wave. The degradation (in case of solid target) or deformation (in the case of molten target) of the target surface that led to emission of micrometer sized grains and molten droplets took place in microsecond range. By varying the ablation parameters the number of the particulates could be reduced but they could not be completely avoided.

The results of the experiments provided additional data about the ablation process and can contribute to deposition more homogeneous and higher quality thin films, increasing the applicability of the method.

HIVATKOZÁSOK

1. J. F. Ready: Appl. Phys. Lett. **3**, 11 (1963)
2. R. M. White: J. Appl. Phys. **34**, 3559 (1963)
3. G. A. Askar'yan, A. M. Pokhorov, G. F. Chantutiya, G. P. Shipulo: Sov. Phys. JETP **17**, 6 (1963)
4. F. Breech, L. Cross: Appl. Spect. **16**, 59 (1962)
5. H. M. Smith, A. F. Turner: Appl. Opt. **4**, 147 (1965)
6. G. Hass, J. B. Ramsey: Appl. Opt. **8**(6), 1115 (1969)
7. H. Schwartz, H. A. Tourtellotte: J. Vac. Sci. Technol. **6**(3) 373 (1969)
8. C. Cali, A. Daneu, A. Orioli, S. Riva-Sanseverino: Appl. Opt. **15**(5), 1327 (1976)
9. S. V. Gaponov, A. A. Gudkov, V. I. Luskin, I. Salaschenko: Sov. Tech. Phys. Lett. **5**, 210 (1979)
10. H. Oesterreicher, H. H. Bittner, B. Kothari: J. Solid State Chem. **26**, 97 (1978)
11. D. Dijkkamp, T. Venkatesan, X. D. Wu, S. A. Shaheen, N. Jisrawi, Y. H. Min-Lee, W. L. McLean, M. Croft: Appl. Phys. Lett. **51**, 619 (1987)
12. J. T. Cheung, J. Madden: J. Vac. Sci. Tech **A1**(3), 1604 (1987)
13. F. Beech, I. W. Boyd in *Photochemical Processing of Electronic Materials* (Academic Press, New York), pp.387-429
14. K. L. Saenger: "Bibliography of films deposited by pulsed laser deposition" in *Pulsed Laser Deposition of Thin Films* (Wiley, New York 1994), pp. 581-613
15. H. Schwartz, A. J. Demaria: Nat. Electro. Conf. Proc., McCormick Place, Chicago, I11., XVII 351(1962)
16. J. F. Ready: Appl. Phys. Lett. **3**(1), 11 (1963)
17. R. Honig: Appl. Phys. Lett. **3**(1), 8 (1963)
18. J. F. Ready: J. Appl. Phys. **36**(2), 462 (1964)
19. M. Von Allmen: J. Appl. Phys.: **47**(12), 5460 (1976)
20. R. D. Onstad, E. R. Olander: J. Appl. Phys. **46**, 1499 (1975)

21. R. Kelly, J. J. Cuomo, P. A. Leary: Nucl. Instr. Methods Phys. Res. **B9**, 329 (1985)
22. R. Srinivasan, V. Mayne-Banton: Appl. Phys. Lett. **41**, 576 (1982)
23. R. Srinivasan, B. Braren, R. W. Deyfus: J. Appl. Phys. **61**, 372 (1987)
24. S. Küpper, M. Stuke: Appl. Phys. B **44**, 199 (1987)
25. P. Heszler, Zs. Bor, B. Hopp, E. Homolya: Spectrochimica Acta A **48**, 41 (1992)
26. G. Pettit, R. Sauerbrey: Appl. Phys. Lett. **58**, 793 (1991)
27. R. Srinivasan: Appl. Phys. A **56**, 417 (1993)
28. S. R. Cain, F. C. Burns, C. E. Otis, B. Braren: J. Appl. Phys. **72** (1992)
29. G. Gorodetsky, T. G. Kazyaka, R. L. Melcher, R. Srinivasan: Appl. Phys. Lett. **46**, (1985)
30. F. P. Gagliano, U. C. Paek: Appl. Opt. **13**, 274 (1974)
31. H. Dupendant, J. P. Gavian, D. Givord, A. Lienard, J. P. Rebouillat, Y. Souche: Appl. Surf. Sci. **43**, 369 (1989)
32. D. B. Geohegan: Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **285**, 27 (1993)
33. R. Kelly, A. Miotello, B. Braren, A. Gupta, K. Casey: Nucl. Instrum. Methods B **65**, 187 (1992)
34. T. Venkatesan, X. D. Wu, A. Inam, J. B. Wachtman: Appl. Phys. Lett. **52**, 1193 (1988)
35. R. Srinivasan, K. G. Casey, B. Braren, M. Yeh: J. Appl. Phys. Lett. **67** (1990)
36. P. Simon: Appl. Phys. B **48**, 253 (1989)
37. D. L. Singleton, G. Paraskevopoulos, G. S. Jolly, R. S. Irvin, D. J. McKenney, W. S. Nip, E. M. Farrel, L. A. Higginson: Appl. Phys. Lett. **48**, 878 (1986)
38. A. B. Brailovsky, S. V. Gaponov, V. I. Luchin: Appl. Phys. A **61**, 81 (1995)
39. http://fluid.stanford.edu/~fringer/movies/shear_convect/shear.html
40. R. Kelly, J. E. Rothenberg: Nucl. Instrum. Meth. **B7/8**, 755 (1985)
41. D. H. A. Blank, R. P. J. IJsselsteijn, P. G. Out, H. J. H. Kuiper, J. Floksura, H. Rogalla: Mater. Sci. Eng. **B13**, 67 (1992)
42. A. B. Beavitt: Thin Solid Films **1**, 69 (1967)
43. W. P. Barr: J. Phys. E: J. Sci. Instrum. **2**(2), 1112 (1969)
44. J. J. Dubowski: Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng. **668**, 97 (1986)
45. T. Venkatesan, X. D. Wu, R. Muenchausen, A. Pique: MRS Bull. **XVII**(2), 54 (1992)
46. T. Yoshitake, G. Shiraishi, K. Nagayama: Jpn. J. Appl. Phys **41**, 836 (2002)
47. D. Lubben, S. A. Barnett, K. Suzuki, S. Gorbatskin, J. E. Green: J. Vac. Sci. Technol. **B3**, 968 (1985)

48. S. V. Gaponov, A. Gudkov, A. A. Fraerman: Sov. Phys. Tech. Phys. **27**(9), 1130 (1982)
49. S. V. Gaponov, E. B. Klyuenkov, B. A. Nesterov, N. N. Salaschenko, M. I. Kheifets: Sov. Tech. Phys. Lett. **5**, 193 (1979)
50. G. Koren, R. J. Baseman, A. Gupta, M. I. Lutwyche, R. B. Laibovitz: Appl. Phys. Lett. **56**, 2144 (1990)
51. J. T. Cheung, H. Sankur: CRC Crit. Rev. Solid State Mater Sci. **15**, 63 (1988)
52. R. J. Kennedy: Thin Solid Films, **214**, 223 (1992)
53. K. Murakami in *Laser Ablation of Electronic Materials* (Elsevier, The Netherlands), pp. 125-140
54. Z. Kántor, Z. Geretovszky, T. Szörényi, Appl. Phys. A **69**, 617 (1999)
55. M. Okoshi, M. Murahara, K. Toyoda: J. Matter. Res. **7**, 1912 (1992)
56. H. Niino, A. Yabe: Appl. Phys. Lett. **63**, 3527 (1993)
57. K. Révész, B. Hopp, Zs. Bor: Langmuir **13**, 5593 (1997)
58. S. Küper, M. Stuke: Appl. Phys. Lett. **54**, 4 (1989)
59. K. Seki, H. Tanaka, T. Ohta, Y. Aoki, A. Imamura, H. Fujimoto, H. Yamamoto, H. Inokuchi: Phys. Scripta **41** (1990)
60. T. Nakata, F. Kannari. M. Obara: Optoelectronics 8, (1993)
61. S. Wada, H. Tashiro, K. Toyoda, H. Niino, A. Yabe: Appl. Phys. Lett. **62** (1993)
62. R. Schwödiauer, J. Heitz, E. Arenholz, S. Bauer-Gogonea. S. Bauer, W. Wirges: J. Pol. Sci. B **37**, 2115 (1999)
63. G.B. Blanchet, S. I. Shah: Appl. Phys. Lett. **62**, 1026 (1993)
64. M. G. Norton, W. Jiang, J. T. Dickinson, K.W. Hips: Appl. Surf. Sci. **96-98**, 617 (1996)
65. T. Fugii, S. Inuoe, F. Kannari: Appl. Surf Sci. **96-98**, 621 (1996)
66. G. B. Blanchet: Appl. Phys. Lett. **62**, 479 (1993)
67. J. Heitz, E. Arenholz, J. T. Dickinson: Appl. Phys. A **69**, S467 (1999)
68. J. Brandrup, E. H. Immergut: Polymer Handbook, Wiley, NY, 1989
69. TopoMetrix User's Manual, Version 3.04
70. N. Huber, G. Gruber, N. Arnold, J. Heitz, D. Bauerle: Europhys. Lett. **51**(6), 674 (2000)
71. A. Jacquot, B. Lenoir, M. O. Boffoué, A. Dauscher: Appl. Phys. A **69**, S195 (1999)
72. F. Y. Yang, K. Liu, K. Hong, D. H. Reich, P. C. Searson, C. L. Chien: Science **284**, 1335 (1999)

73. <http://courses.ncssm.edu/hsi/splashes/PAGES/dcsplash/4-29-01.htm>
74. L. J. Suggs, E. Y. Kao, L. L. Palombo, R. S. Krishnan, M. S. Widmer, A. G. Mikos in *Polymers for Tissue Engineering* (VSP, Utrecht, Netherlands, 1998), pp. 99-112
75. Y. Kaneko, K. Sakai, T. Okano in *Biorelated Polymers and Gels* (Academic Press, NY, 1998), pp. 29-69
76. C. M. Henry: Chem. Eng. News **78**, 49 (2000)
77. S. Sharma, R. W. Johnson, T. A. Desai: Appl. Surf. Sci **206**, 218 (2002)
78. M. N. Mar, B. D. Ratner, S. S. Yee: Sensors and Actuators B **54** 125 (1999)
79. P. Pavia, R. d'Agostino: Surface and Coatings Technology **98**, 1102 (1998)
80. D. M. Bubb, J. S. Horowitz, J. H. Callahan, R. A. McGill, E. J. Houser, D. B. Chirsey, M. R. Papantonakis, R. F. Haglund, Jr., M. C. Galicia, A. Vertes: J. Vac. Sci. Technol. A **19**(5), 2698 (2001)
81. Y. B. Zel'dovich, Y. P. Raizer: *Physics of shock waves and high temperature hydrodynamic phenomena* (Academic Press, New York and London, 1966)
82. R. Kelly, A. Miotello, B. Braren, A. Gupta, K. Casey: Nucl. Instrum. Methods B **65**, 187 (1992)

Az értekezés alapját a következő nemzetközi, referált szakfolyóiratokban megjelent publikációk képezik:

- a1. T. Smausz, N. Kresz, B. Hopp: *Target morphology dependence of the particulate generation during excimer laser ablation of polytetrafluoroethylene*, Appl. Surf. Sci. **177**, 66-72 (2001)
- a2. Zs. Tóth, B. Hopp, T. Smausz, Z. Kántor, F. Ignácz, T. Szörényi, Zs. Bor: *Excimer laser ablation of molten metals as followed by ultrafast photography*, Appl. Surf. Sci. **138-139**, 130-134 (1999)
- a3. B. Hopp, T. Smausz, E. Tombácz, T. Wittmann, F. Ignácz: *Solid state and liquid ablation of polyethylene-glycol 1000: temperature dependence*, Opt. Com. **181**, 337-343 (2000)

- a4. T. Smausz, B. Hopp, Cs. Vass, Z. Tóth: *Experimental study on droplet generation during excimer laser ablation of polyethylene glycol 1000*, Appl. Surf. Sci. **168**, 146-149 (2000)
- a5. B. Hopp, N. Kresz, Cs. Vass, Z. Tóth, T. Smausz, F. Ignác: *Spatial separation of fast and slow components of pulsed laser plumes*, Appl. Surf. Sci. **186**, 298-302 (2002)

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Ezúton szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Dr. Hopp Bélának, hogy időt és fáradságot nem kímélve tanított és ismertetett meg a kutatói munka szépségeivel, hasznos tanácsokkal látott el, buzdított, és valahányszor akadályba ütköztem, mindig voltak újabb ötletei.

Hálával tartozom Dr. Bor Zsolt akadémikusnak, az Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék vezetőjének, aki lehetővé tette, hogy már egyetemi hallgatóként bekapcsolódhassak a tanszéken folyó kutatásokba, és témavezetőmmel együtt megteremtette a lehetőséget arra, hogy doktoranduszként a Szegedi Tudományegyetemen folytassam tanulmányaimat.

Köszönet illeti Dr. Szörényi Tamást és Dr. Tóth Zsoltot az értekezés tartalmával kapcsolatos megjegyzésekért és javaslatokért.

Köszönettel tartozom Kresz Norbert és Vass Csaba hallgatótársaimnak a kísérletek elvégzésében és kiértékelésében nyújtott segítségért.

Köszönöm Ignác Ferencnek a kísérleteimhez szükséges technikai feltételek biztosítását.

Végül, de nem utolsó sorban köszönetemet fejezem ki az egyetem mindazon dolgozóinak, legyenek azok oktatók, irodai dolgozók, vagy szakmunkások, akik valamilyen módon segítették eddigi munkámat.