

B3924

PHD ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

**A grafit ArF lézeres ablációjának mechanizmusa  
atomi erő mikroszkópos, gyorsfényképezéses  
és részecske mobilitás méréses vizsgálatok tükrében**

**Márton Zsuzsanna**



TÉMAVEZETŐ: DR. HESZLER PÉTER

PÉCS, 2003.

## I. TUDOMÁNYOS ELŐZMÉNYEK, CÉLKITŰZÉSEK

A lézerimpulzusok által okozott anyageltávolítást a kezelt minta felületéről impulzus-lézeres ablációnak (pulsed laser ablation, PLA), vagy röviden csak ablációnak nevezzük. A lézerek felfedezése után hamarosan, még az 1960-as években felfedezték a lézeres ablációt is, de a tudományos érdeklődés homlokterébe később, az 1980-as években, a polimer abláció felfedezésével került. Napjainkra a szigetelő, fém és félvezető anyagok ablációjának szakirodalmi egyaránt kiterjedt. A jelenség leírására különböző, termális és nem termális modelleket alkalmaznak, melyek igyekeznek a lehető legnagyobb mértékben figyelembe venni az ablált anyag és a lézerimpulzus paramétereit, ezek lehetséges kölcsönhatásait. A gyakorlat szempontjából szintén nagyon fontossá vált a lézeres abláció. Erre épül például a lézeres kornea műtét módszere, az impulzus lézeres leválasztással történő vékonyréteg előállítás (PLD), és különböző összetételű nanorészecskéket is elő lehet állítani ily módon.

A nanométeres mérettartományba eső részecskék, az ún. nanorészecskék kutatása az utóbbi évek egyik legdinamikusabban fejlődő területe. A kozmetikai ipartól a szennyvíztisztításon, szenzorgyártáson keresztül a rák gyógyítását célzó orvosi kísérletekig számtalan területen találkozhatunk a nanorészecskék közvetlen ipari felhasználásával is. A nanorészecskék a megfelelő tömbanyagtól eltérő mágneses, mechanikai, elektromos, optikai, katalitikus és egyéb tulajdonságokkal rendelkezhetnek, mely tulajdonságok függenek a részecskék átmérőjének nagyságától is. Ezért nagyon fontos cél a nanorészecske gyártásban, hogy ismerjük a méreteloszlást, és minél szűkebb mérettartományba eső, kívánt kémiai összetételű és szerkezetű nanorészecskéket tudjunk előállítani.

Értekezésem témája a grafit ArF lézeres ablációja. A folyamat részleteinek megértése hozzásegíthet ahhoz, hogy a grafit abláción alapuló eljárásokat, mint pl. különféle fázisú szén vékonyrétegek, nanorészecskék előállítása, jól kontrollálhassuk a paraméterek megfelelő megválasztásával.

Doktori munkám során a következő célokat tűztem ki:

1. A HOPG ablációs görbéjének mérése, azaz annak meghatározása, hogy hogyan függ a grafitról egy lövés hatására eltávozó anyag mennyisége a lézerimpulzus energiasűrűségétől, majd a mérési adatokra illesztett görbe alapján a grafit küszöb energiasűrűségének és effektív abszorpciós együtthatójának megadása az ArF lézer 193 nm-es hullámhosszára.
2. A HOPG ablációja során a minta fölötti levegőben keletkező lökeshullámok vizsgálata gyorsfényképezéssel. A lökeshullám

sebességnek meghatározása az idő és a lézer-energiásűrűség függvényében. A lökéshullám kialakulásához szükséges idő mérése. Az ablációs küszöb energiasűrűség alatti energiasűrűségű impulzus hatására keletkező lökéshullámok megfigyelése. A minta felszínéről távozó anyag detektálása.

3. Közelítő hőmérséklet számolás, gyorsfényképezéses kísérlet és a besugárzott területről készült transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálata annak a kérdésnek az eldöntésére, hogy megolvad-e a grafit felszín az ArF lézer impulzusok hatására.
4. A grafit ablációval nitrogén atmoszférában keltett nanorészecskék méreteloszlásának vizsgálata az energiasűrűségnek, a lézer ismétlési frekvenciájának és az ablált folt méretének a függvényében. A nanorészecskék analitikai vizsgálata Röntgen diffrakcióval, Raman spektroszkópiával és Röntgen fotoelektron spektroszkópiával.
5. A lökéshullámot keltő mechanizmus mibenlétének meghatározása, a lökéshullám keletkezéséhez szükséges deszorbeált anyagmennyiség kiszámolása. Kapcsolat kimutatása a lökéshullámot létrehozó gyors deszorpció és az ablációs küszöb alatt detektált nanorészecskék keletkezése között, a deszorpció nem termikus jellegének igazolása.

## II. A VIZSGÁLATOK MÓDSZEREI

Kísérleteimben az Advanced Ceramics cég HOPG ZYH és ZYB minőségű pirolitikus grafit anyagát használtam az abláció céltárgyaként. A mintára megfelelően leképezett Lambda Physik ArF excimer lézer impulzusokkal váltottam ki az ablációt.

Gyorsfényképezést alkalmaztam a grafit abláció korai szakaszában keletkezett lökéshullám megfigyelésére, és a felszínről távozó ablációs felhő kimutatására. E módszer lényege, hogy  $\sim 1$  ns hosszúságú festéklézer-impulzusok szolgálnak exponáló impulzusként a mikroszkóp objektívől és videokamerából álló leképező rendszer képalkotásához.

Az ablációval előállított nanorészecskék méreteloszlását a TSI cég SMPS 3936 számú berendezésével és a hozzá tartozó TSI szoftverrel vettem fel. Ennek az eszköznek a fő része az úgynevezett differenciális mobilitásmérő, melyben a nanorészecskéket lamináris nitrogénáramlás sodorja magával két koncentrikus fémhenger közötti térbe. A hengerek közti egyenfeszültség miatt a töltött nanorészecskék közül csak egy meghatározott

szük elektromos mobilitási átmérő tartományba esők jutnak a kimenetre, majd egy kondenzációs részecskeszámlálóba.

A grafitfelszín lézerimpulzus hatására bekövetkező hőmérséklet emelkedését egy, a hővezetés differenciálegyenletét a véges differenciák módszerével megoldó program segítségével becsültem meg.

A besugárzott grafitfelszín transzmissziós elektronmikroszkóppal, a szilícium lapkán felfogott nanorészecskéket nagyfelbontású pásztázó elektronmikroszkóppal, Raman spektroszkópiával, Röntgen fotoelektron spektroszkópiával és Röntgen diffrakcióval vizsgáltam.

Az értekezésben összefoglalt eredményeimet a Szegedi Tudományegyetemen PhD ösztöndíjasként, majd a Pécsi Tudományegyetem Általános Fizika és Lézerspektroszkópia Tanszékének dolgozójaként értem el. A kísérleteket a Szegedi Tudományegyetem Optikai és Kvantumelektronikai Tanszékén és az Uppsalai Egyetem Ångström Laboratóriumában végeztem.

### III. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

1. Atomi erő mikroszkóppal megmértem a HOPG mintán különböző lézer-energiásűrűséggel létrehozott ablációs gödrök mélységét, azaz fölvettem a HOPG ablációs görbéjét. A mérési adatokra a termális ablációt leíró, a távozó anyag abszorpcióját is figyelembe vevő összefüggést illesztettem, és ily módon elsőként meghatároztam a HOPG ablációs küszöbét és effektív abszorpciós koefficiensét 193 nm-re. Az ablációs küszöb energiasűrűség  $\Phi_{th}=(1,2\pm 0,2)$  J/cm<sup>2</sup>-nek, az effektív abszorpciós koefficiens  $\alpha_{eff}=(1,5\pm 0,3)\cdot 10^5$  1/cm-nek adódott. [1]
2. Gyorsfényképezéses eljárással megmértem HOPG ablációja során a minta fölötti levegőben keletkező lökeshullám sebességét egyrészt az idő, másrészt a lézer-energiásűrűség függvényében. Megfigyeltem, hogy már 10 nanoszekundummal az excimer impulzus felületre érkezése után detektálható a korai lökeshullám, és munkám csak ennek a lökeshullámnak a vizsgálatára korlátozódott. Megállapítottam, hogy ha az energiasűrűség az ablációs küszöb fölött van, akkor a mért sebesség és sugár értékekre a félgömb alakú lökeshullámokra vonatkozó elméleti összefüggés illeszthető azzal a kézenfekvő feltételezéssel, hogy a lökeshullámot keltő energia egyenesen arányos a lézerenergiával. Kimutattam, hogy még  $\Phi=0,3$  J/cm<sup>2</sup> értéknél, azaz jóval az ablációs küszöb alatt is keletkezik lökeshullám. Megfigyeltem, hogy 1 J/cm<sup>2</sup> alatti energiasűrűséggel keltett lökeshullámok alakja a megfigyelés időpontjában (50 ns) még nem félgömb. [1,4]

3. Elsőként igazoltam, hogy a grafit felszín megolvad a néhány  $\text{J}/\text{cm}^2$  energiasűrűségű ArF lézerimpulzusok hatására. (i) A hővezetési egyenletet a véges differenciák módszerével megoldó programmal végzett közelítő számolás azt mutatja, hogy  $1 \text{ J}/\text{cm}^2$  lézer-energiasűrűségnél már eléri az olvadáspontot a grafit felszíni hőmérséklete. (ii) Gyorsfényképezéssel kimutattam, hogy  $12 \text{ J}/\text{cm}^2$  energiasűrűség fölött a grafitfelszín deformációja az ablációs gödör peremén maradandó, és ezt az olvadt grafit "kifröccsenésének" tulajdonítottam. (iii) A transzmissziós elektronmikroszkópos felvételeken látható polikristályos régiók keletkezését az ablációs küszöb fölötti lézer energiasűrűségnél ( $2,75 \text{ J}/\text{cm}^2$ ) az olvadt grafit újrakristályosodásával magyaráztam. [2]
  
4. A grafit abláció során nitrogén atmoszférában kondenzálódott nanorészecskék méreteloszlását az energiasűrűségnek, a lézer ismétlési frekvenciájának és az ablált folt méretének a függvényében vizsgáltam meg, és az alábbi megállapításokra jutottam:  
A méreteloszlás görbék az ablációs küszöb fölötti lézer energiasűrűségeknel a vizsgált 7-133 nm-es tartományon két maximumot mutatnak, melyek közül az 50 nm-es átmérő körüli széles csúcs a termális abláció fellépésével kapcsolatos. A 7-15 nm-es átmérőtartományban mért magas részecskekoncentráció értéke nem függ jelentősen a lézer energiasűrűségétől, és ilyen kis átmérőjű nanorészecskék az ablációs küszöb energiasűrűség alatt is keletkeznek.  
Körülbelül 20 Hz ismétlési frekvencia fölött az abláló impulzus kölcsönhat az előző impulzus által keltett nanorészecskékkel, azokat részben vagy egészen elpárologtatja. Így lecsökken a 15 nm-nél kisebb részecskék aránya a méreteloszlás spektrumban, a második, széles csúcs maximuma pedig a kisebb méretek irányába tolódik el.  
 $2 \cdot 10^5 \mu\text{m}^2$ -es ablált foltméret alatt az ablációs felhő térbeli divergenciája jelentőssé válik, ezért a kondenzálódó nanorészecskék összömegének függése a foltmérettől eltér a lineáristól. [3,4]
  
5. A nanorészecskéket analitikai vizsgálatnak vetettem alá. A pásztázó elektronmikroszkópos felvételek megmutatták, hogy gömb alakú részecskék keletkeznek, melyek a szilícium hordozóra való lerakódás során agglomerálódnak. A polidiszperz minta Röntgen diffrakciós képe és a monodiszperz minta Raman spektruma egyaránt amorf szerkezetet mutat. Az XPS spektrumok tanúsága szerint a nanorészecskék átlagos elemösszetétele  $\text{CN}_{0,08}$ , és a nitrogén  $sp^3$  hibridizációs állapotban kötődik a szénatomokhoz. [3,4]

6. A lökéshullám sugarának mért értékeiből meghatároztam a lökéshullámot keltő energiát, és ebből arra következtettem, hogy léteznie kell egy gyors deszorpciós folyamatnak is, amely az excimer impulzus maximumának a felületre érkezése utáni 10 ns alatt végbemegy.

Transzmissziós gyorsfényképező elrendezéssel az excimer impulzus beérkezése után 7 ns-mal  $40,4 \text{ J/cm}^2$  energiasűrűségnél detektálni is tudtam a minta felszínéről távozó anyagot.

A lökéshullámot keltő deszorbeálódott anyagmennyiséget először a lökéshullám energiájának és a deszorbeálódott atomok/ionok energiájának összehasonlításán alapuló módszerrel számoltam ki. Ez a közelítés  $\sim 3 \text{ J/cm}^2$  energiasűrűségnél  $\sim 1 \text{ nm}$  deszorbeált rétegvastagságot eredményez.

A második általam használt közelítés az energiamegmaradás elvét használja fel a lökéshullám terjedését leíró egyenletben. Ez az eljárás  $1 \text{ J/cm}^2$  energiasűrűség felett használható, és az  $1\text{--}2,5 \text{ J/cm}^2$ -es tartományon  $0,3\text{--}1,2 \text{ nm}$  közt változó deszorbeált rétegvastagságot ad. Figyelembe véve a felhasznált modellek egyszerűségét, a két közelítés eredményének nagyságrendi egyezése elegendően jó eredmény. [4]

7. A lézerrel besugárzott grafitfelszín fölötti térrészben keletkező nanorészecskék méreteloszlás spektrumának felvételével is igazoltam, hogy az ablációs küszöb alatt is távozik anyag a grafitfelszínről. A deszorbeált réteg vastagságát a detektált nanorészecskék integrált tömegéből kiszámolva azt kaptam, hogy az  $0,5\text{--}1,8 \text{ nm}$  között változik a  $0,1\text{--}1 \text{ J/cm}^2$  energiasűrűség tartományon. Az ablációs küszöb alatt megfigyelt nanorészecske tömeg létrehozásához szükséges deszorbeált rétegvastagság a számolási pontosságon belül jó egyezést mutat a lökéshullám keltéshez szükséges deszorbeált rétegvastagsággal. Ebből arra következtettem, hogy mindkét jelenségért ugyanaz a gyors deszorpciós folyamat felelős.

Az ablációs küszöb fölött mért méreteloszlás spektrumok két, különálló maximumából arra következtettem, hogy a kis és a nagy átmérőjű nanorészecskék egymástól térben és/vagy időben elszeparálódnak az ablációs felhőben. [3,4]

8. Megállapítottam, hogy a gyors deszorpció nem lehet termikus jellegű, azaz ergodikus, mert a termikus anyageltávozást leíró Wigner-Polányi egyenlettel számolt elpárolgó anyagtömeg  $0,5 \text{ J/cm}^2$  energiasűrűség esetén nagyságrendekkel kisebbnek adódott mint a detektált nanorészecskék össztömege ugyanilyen energiasűrűségnél. [4]

A fenti tézispontok alapján kimondható, hogy — mivel az ablációs küszöb feletti, az irodalomban általánosan ablációnak nevezett anyageltávolítás 100 ns-os időskálán játszódik le és termális jellegű, a gyors deszorpció pedig legfeljebb 10 ns-os skálán zajlik le és nem termális — a grafit ArF lézeres ablációja egy legalább két lépésből álló folyamat, amelynek az első, nem ergodikus lépésében jóval kevesebb anyag távozik, mint a második, termikus lépés során.

#### **IV. AZ ÉRTEKEZÉS ALAPJÁT KÉPEZŐ TUDOMÁNYOS KÖZLEMÉNYEK**

1. Zs. Márton, P. Heszler, Á. Mechler, B. Hopp, Z. Kántor, Zs. Bor: “Time resolved shock wave photography above 193 nm excimer laser ablated graphite surface”, Appl. Phys. A **69.**, S133-S136 (1999)
2. Zs. Márton, B. Hopp, Z. Kántor, G. Sáfrán, G. Radnóczy, O. Geszti, P. Heszler: “ Surface phenomena during ArF laser heating of graphite: model calculations, fast photographic and electron microscopic imaging”, Appl. Surf. Sci. **168** 154-157 (2000)
3. Zs. Márton, L. Landström, M. Boman, P. Heszler: „A comparative study of size distribution of nanoparticles generated by laser ablation of graphite and tungsten”, Mat. Sci. Eng. C **23** 225-228 (2003)
4. Zs. Márton, L. Landström, P. Heszler: „Early stage of the material removal during ArF laser ablation of graphite”, Appl. Phys. A *submitted* (2003)

#### **Egyéb folyóirat közlemények:**

1. Zs. Bor, B. Hopp, B. Rácz, G. Szabó, Zs. Márton, I. Ratkay, J. Mohay, I. Süveges, Á. Füst: "Physical problems of excimer laser cornea ablation" (Optical Engineering vol. 32, October, 1993)
2. Zs. Bor, B. Hopp, Zs. Márton, Z. Gogolák, F. Ignác: "Ultrafast photography of shock waves originating from an ablated surface" (SPIE Vol. 1983 (1993), 748)

3. Zs. Bor, B. Hopp, B. Rácz, G. Szabó, Zs. Márton, F. Vincze: "Study of the ArF excimer laser ablation of the cornea" (SPIE Vol. 1983 (1993), 902)
4. L. B. Kiss Z. Gingl, L., Zs. Márton, J. Kertész, G. Schmera, F. Moss, A. Bulsara: "1/f noise in systems showing stochastic resonance" J. Stat. Phys. **70** 451 (1993)
5. Á. Mechler, P. Heszler, Zs. Márton, M. Kovács, T. Szörényi, Zs. Bor: "Raman spectroscopic and atomic force microscopic study of graphite ablation at 193 and 248 nm", Appl. Surf. Sci. **154-155** 22-28 (2000)
6. B. Hopp, T. Smausz, N. Kresz, P. M. Nagy, A. Juhász, F. Ignác, Zs. Márton: "Production of biologically inert Teflon thin layers on the surface of allergenic metal objects by pulsed laser deposition technology", Appl. Phys. A. **75**, 1-5 (2002)
7. L. Landström, Zs. Márton, N. Arnold, H. Högberg, M. Boman, P. Heszler: „In situ monitoring of size-distributions and characterization of nanoparticles during W ablation in N<sub>2</sub> atmosphere" Appl. Phys. A *accepted* (2003)
8. L. Landström, Zs. Márton, P. Heszler: „Monitoring nanoparticle formation during laser ablation of graphite in atmospheric pressure ambient", Appl. Phys. A *submitted* (2003)

### **Szóbeli közlemények:**

1. Zs. Bor, G. Szabó, B. Hopp, Zs. Márton, T. Juhász: "Dynamics of laser ablation of biological tissues" (The Second International Conference on Laser Ablation, April 19-22, Knoxville, (1993) p. 483, invited lecture)
2. Márton Zs., Hopp B., Tóth Zs., Csete M., Ignác F., Bor Zs.: "Elmózdulás mérése nanoszekundumos feloldású stroboszkóppal"; Optikai módszerek a korszerű mérés technikában; 1998. 02. 19., Budapest
3. Márton Zs., Hopp B., Tóth Zs., Csete M., Ignác F., Bor Zs.: "Excimer lézeres abláció vizsgálata nanoszekundumos időfelbontással"; "Tavaszi



szél” a fiatal magyar tudományos kutatók és doktoranduszok II. Világtalálkozója 1998. 04. 3-5., Gödöllő

4. Zs. Márton, B. Hopp, Zs. Tóth, M. Csete, F. Ignác, Zs. Bor: “Velocity Measurements in the Nanosecond Range Realised by Variably Delayed Dye Laser exposition”; International Conference on Applied Optical Metrology, June 8-11., 1998., Balatonfüred, Hungary
5. B. Hopp, Zs. Márton, Zs. Tóth, M. Csete, F. Ignác, Zs. Bor: *Investigation of Changes in Optical properties of Excimer Laser Irradiated Materials*; 5<sup>th</sup> Congress on Modern Optics Sept. 14-17. 1998. Budapest, Hungary
6. Márton Zs., Hopp B., Mechler Á., Ignác F., Heszler P., Bor Zs.; Grafít excimer lézeres ablációjának időfelbontásos és atomi erő mikroszkópos vizsgálata, Trendek és eredmények az optikában a jövő évezred küszöbén-szimposium, Budapest, 1999. február 18.