

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

**Márton Zsuzsanna**

Témavezető:

Dr. Heszler Péter

Pécsi Tudományegyetem

Általános Fizika és Lézerspektroszkópia Tanszék

Pécs, 2003.

# Tartalomjegyzék

<b>1</b>	<b>Bevezetés</b>	<b>4</b>
<b>2</b>	<b>Tudományos előzmények</b>	<b>7</b>
2.1	A szén módosulatai . . . . .	7
2.2	Az abláció jelensége, a grafit lézeres ablációja . . . . .	11
2.3	A lökéshullámokról . . . . .	17
<b>3</b>	<b>Célkitűzések</b>	<b>20</b>
<b>4</b>	<b>Eszközök és módszerek</b>	<b>22</b>
4.1	Az ablációs kísérleti elrendezés . . . . .	22
4.2	Gyorsfényképezés . . . . .	23
4.3	Atomi erő mikroszkóp . . . . .	26
4.4	Hőmérséklet számolás a véges differenciák módszerével . . . . .	28
4.5	A nanorészecskék méreteloszlásának mérése elektromos mobilitásuk alapján . . . . .	29
4.6	Módszerek a lökéshullámot keltő anyag mennyiségének meghatározására . . . . .	32
4.6.1	A lökéshullám és a deszorbeálódott anyag energiájának összehasonlítása . . . . .	32
4.6.2	Az energiamegmaradás elvének alkalmazása a lökéshullám egyenletben . . . . .	32
4.6.3	Az ablációval keltett nanorészecskék méreteloszlásának elemzése	34

<i>TARTALOMJEGYZÉK</i>	3
<b>5 Kísérleti eredmények</b>	<b>35</b>
5.1 A HOPG ablációs küszöbének és effektív abszorpciós együtthatójának meghatározása . . . . .	35
5.2 Az abláció során keletkező lökéshullámok gyorsfényképezése . . . . .	37
5.3 Az ablációs felhő gyorsfényképezése . . . . .	43
5.4 Hőmérséklet becslés . . . . .	43
5.5 A HOPG felület deformációjának gyorsfényképezése . . . . .	45
5.6 Az ablációval keltett nanorészecskék vizsgálata . . . . .	49
5.6.1 Méreteloszlás az abláló lézer energiasűrűségének függvényében	49
5.6.2 Méreteloszlás a lézer ismétlési frekvenciájának függvényében .	51
5.6.3 Méreteloszlás az ablált terület nagyságának függvényében . . .	54
5.6.4 A nanorészecskék analitikai vizsgálata . . . . .	55
<b>6 Diszkusszió</b>	<b>59</b>
6.1 A deszorbeálódott anyagmennyiség becslése . . . . .	59
6.2 A deszorpció mechanizmusa . . . . .	65
<b>7 Összefoglalás</b>	<b>68</b>
<b>8 Summary</b>	<b>72</b>

# 1. fejezet

## Bevezetés

Az anyagtudomány napjaink egyik kiemelkedően fontos interdiszciplináris tudományterülete. A tudományos kutatás mára lehetővé tette új, speciális tulajdonságokkal rendelkező anyagok szintézisét (pl. szupravezetők, kis sűrűdású, nagy keménységű bevonatok), ezek mikro- sőt nanoméreteken történő megmunkálását. Ez lehetőséget teremt arra, hogy az ipar egyre szélesebb funkcionális skálára egyre kisebb méretű elemekből álló speciális eszközöket állítson elő a nanométeres fényforrástól [1] a fényel forgatható mikrométeres rotorig [2]. Az ipari felhasználás során természetesen újabb és újabb igények lépnek fel a megmunkálási eljárásokkal szemben mind a felhasznált anyagok, mind a kialakítani kívánt struktúrák tekintetében.

A mikro- és nanoméreteken történő anyagmegmunkáláshoz kézenfekvő lézereket használni, mert a lézer energiája mikroszkopikus méretekre koncentrálható, a kis divergenciájú lézersugárzás különféle közegekben nagy távolságra is könnyen továbbítható. Lézerrel tisztán fizikai vagy, reaktív közegben, kémiai mikromegmunkálást is végezhetünk. Egy felületen anyagot választhatunk le, kémiai maratás vagy abláció útján el is távolíthatunk anyagot a felületről, de szerkezetmódosításra (fázisátalakítások, adalékolás, ötvözés, oxidáció, nitridáció) is lehetőség van. A lézeres abláció során az ablációs felhőben nanorészecskék kondenzálódhatnak [3, 4]. Ezt a flexibilis előállítási módszert viszonylag kis hozama ellenére igen széles körben alkalmazzák.

A nanométeres mérettartományba eső részecskék, az ún. nanorészecskék kutatása az utóbbi évek egyik legdinamikusabban fejlődő területe. A kozmetikai ipartól a szennyvíztisztításon, szenzorgyártáson keresztül az rák gyógyítását célzó orvosi

kísérletekig számtalan területen találkozhatunk a nanorészecskék közvetlen ipari felhasználásával is [5].

A nanorészecskék a megfelelő tömbanyagtól eltérő mágneses [6], mechanikai [7], elektromos [8], strukturális [9], katalitikus [10] tulajdonságokkal rendelkezhetnek, mely tulajdonságok függenek a részecskék átmérőjének nagyságától is. Ezért nagyon fontos cél a nanorészecske gyártásban, hogy ismerjük a méreteloszlást, és lehetőleg minél szűkebb mérettartományba eső, kívánt kémiai összetételű és szerkezetű nanorészecskéket tudjunk előállítani.

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

Első lépésként a 193 nm-es hullámhosszon történő grafit abláció legfontosabb jellemzőit vizsgáltam. Megmértem az egy lézer impulzus hatására távozó anyagmennyiséget, azaz az abláció sebességét, a grafit effektív abszorpciós együtthatóját, és detektáltam a folyamat első fázisában keletkező lökéshullámot. Majd kísérletet végeztem annak az alátámasztására, hogy a grafit megolvadhat elegendően nagy energiasűrűség alkalmazásakor, és ezt közelítő számításokkal is megerősítettem. Ezután a nitrogén atmoszférában az ablációs felhőben keletkező szén nanorészecskéket vizsgáltam méreteloszlás, szerkezet és anyagi összetétel szempontjából.

További munkámat az a megfigyelés inspirálta, hogy két, egymástól független kísérlet során olyan jelenségekre lettem figyelmes, melyek az abláció korai fázisával állnak kapcsolatban. Egyik ilyen a lökéshullám igen korai megjelenése, a másik pedig az ablációs felhőben keletkező nanorészecskék “két csúcú” méreteloszlása. Annak a feltételezésemnek az igazolására, hogy a grafit ablációja két jól elkülöníthet lépésben játszódik le megismételtem a lökéshullámokkal kapcsolatos méréseket, és az eredmények alapján megbecsültem az abláció korai fázisában eltávozó anyag mennyiségét. Ugyanezt a becslést az ablációval keltett nanorészecskék vizsgálatára alapozva is elvégeztem. A független eredmények összhangja alátámasztja feltételezésemet.

A dolgozatban igyekszem a szakkifejezéseket magyarul használni, de néhány eset-

ben a tömörség kedvéért az irodalomban közismert angol rövidítésekkel élek, miután közlöm ezek jelentését.

## 2. fejezet

# Tudományos előzmények

### 2.1 A szén módosulatai

A szén alapú anyagok több szempontból különleges tulajdonságokkal bírnak. Ebben a fejezetben röviden áttekintem a dolgozatom szempontjából fontosabb szénmódosulatókat M. S. Dresselhaus és munkatársainak összefoglaló műve alapján [11].

A szokásos légköri nyomás- és hőmérsékletviszonyok mellett, tömbanyag formában a szén grafit fázisa a stabil. Magas nyomás és hőmérséklet hatására bekövetkezik az átmenet a gyémánt fázisba. Ha ezután a nyomás és a hőmérséklet lecsökken a szokásos légköri értékekre, a gyémánt állapot továbbra is nagy mértékben stabil marad (metastabil állapot), de nagyon hosszú idő alatt bekövetkezik az átmenet a termodinamikailag stabil grafit formába. Ha viszont a gyémántot különböző perturbációknak tesszük ki, mint például sugárzás vagy hőhatás, akkor gyorsan visszakerül az egyensúlyi grafit fázisba.

A grafit szerkezete erősen anizotróp. Félfémes viselkedést mutat a kristálytani  $(ab)$  síkkal párhuzamos irányban, azaz a hatszögek síkjában, míg nagyon gyenge az elektromos vezetőképessége a  $c$  kristálytani tengely irányában. A gyémánt félvezetőként viselkedik. Mechanikai tulajdonságait tekintve a grafit a legrugalmatlanabb anyag a természetben (legnagyobb az  $(ab)$  síkbeli Young modulusa), míg a gyémánt a legkeményebb természetes anyag. A gyémánt és a grafit  $((ab)$  síkbeli) hővezetési együtthatója a legnagyobb, és ezek a legmagasabb olvadáspontú anyagok is.

A szén atomszáma 6, és alapállapotban az  $1s^22s^22p^2$  konfigurációban található

az elektronjai. A grafit szerkezetben egy kiszemelt szénatom és három legközelebbi szomszédja között erős síkbeli kötések jönnek létre a  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$  pályák részvételével. Ezt a kötési elrendezést  $sp^2$  hibridizációs állapotnak nevezik, az általa létrehozott kötések  $\sigma$  kötéseknek. Az  $sp$  hibridizált elektronpályák egyenértékűek. A fennmaradó  $p_z$  pálya elektronja csak gyenge, síkok közötti kötést hoz létre ( $\pi$  kötés), de ez a felelős a grafit ( $ab$ ) síkbeli félfémes viselkedéséért. A gyémánt szerkezetben az atomok tetraédes kötésben vesznek részt a négy legközelebbi szomszédjukkal. Ez a kötés a  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$  és a  $2p_z$  pályák lineáris kombinációjából áll elő, és  $sp^3$  konfigurációnak nevezik. E szerkezeti különbségek felelősek a grafit és gyémánt egykristályok különböző tulajdonságaiért. De a szén nemcsak e két formában fordulhat elő. Az alábbiakban bemutatunk néhány egyéb, fontos szén alapú anyagot.

A tudományos laboratóriumokban leggyakrabban használt, jó minőségű grafit anyag az úgynevezett “*jól orientált pirolitikus grafit*” “*Highly Oriented Pyrolytic Graphite*” (HOPG), amit szénhidrogének pirolízisével állítanak elő  $2000^\circ\text{C}$  feletti hőmérsékleten, majd további hőkezeléseknek vetik alá ennél is magasabb hőmérsékleteken [12]. Az így kapott HOPG elektromos, transzport, termális és mechanikai tulajdonságai nagyon jól megközelítik az egykristályos grafit jellemzőit. A HOPG oszlopos szerkezetű, a krisztallitok határa a felszínen is megfigyelhető. A grafit-síkok eléggé párhuzamosak és rendezettek ahhoz, hogy a HOPG-t röntgen- vagy neutron-monokromátorként lehessen használni. Az  $a$  kristálytani tengely irányában viszont nincs hosszútávú rendezettség. Az egymás melletti krisztallitok  $a$  tengelyei véletlenszerűen orientáltak. A gyártók aszerint minősítik a HOPG-t, hogy a krisztallitok  $c$  tengelyeinek iránya maximum mekkora szöggel tér el egymástól (mosaic spread angle). A ZYA típusnál  $0,4\pm 0,1^\circ$ , a ZYB típusnál  $0,8\pm 0,2^\circ$ , a ZYH típusnál  $3,5\pm 1,2^\circ$  [13].

A *szénszálak* (*carbon fibers*) a grafit-szerű anyagok ipari felhasználás szempontjából nagyon fontos csoportját alkotják. Gáz fázisból, katalizátorok segítségével állíthatók elő [14]. A szál keresztmetszetének morfológiája sokféle lehet, de az ( $ab$ ) grafit-síkok mindig úgy orientálódnak benne, hogy a szénszál tengelye ebbe a síkba esik. Ezen anyagok kiemelkedő mechanikai tulajdonságai szerkezetükkel magyarázhatók. Pl. a nagy rugalmassági moduluszért a szomszédos grafit-síkok  $c$  tenge-



lyeinek erős orientáltsága a felelős, míg a keménységet a szerkezeti hibák okozzák, melyek megakadályozzák a grafit-síkok egymáson való elcsúszását. A néhány mikron átmérőjű, és akár 30 cm hosszúságú szénszálak és a nanométeres átmérőjű szén nanocsövek szerkezete között szembetűnő az analógia.

R. E. Smalley, H. W. Kroto és munkatársaik 1985-ben fedezték fel az azóta *fulleréneknek* nevezett molekulák első képviselőjét, a  $C_{60}$  molekulát [15]. Grafit lézeres párologtatása során figyeltek fel a 60 szénatomból álló klaszter rendkívüli stabilitására, majd hamarosan bebizonyosodott, hogy ez valójában egy csonkolt ikosaéderes szimmetriával rendelkező molekula. A továbbiakban ennél nagyobb számú szénatomból álló, zárt szerkezetű, közel gömb alakú molekulák (pl.  $C_{70}$ ,  $C_{80}$ ,  $C_{260}$ ,  $C_{960}$ ) [11], sőt  $C_{60}$  molekulákból álló kristály [16,17] léte is igazolódott. A gömbszerű fullerének mellett hamarosan a szén *nanocsövek* felfedezéséről és nagy mennyiségben történő előállításáról szóló közlemények is megjelentek az irodalomban [18–20]. Ezek szerkezete úgy képzelhető el, hogy egy vagy több hatszöges grafit-síkot csővé csavarunk. A nanocsövek elektromos tulajdonságai attól függően változnak, hogy a hatszöges grafit sík milyen irányú egyenes mentén "tekeredett fel", azaz milyen kiralitású. Az egy- vagy többfalú csövek végét egy-egy félgömb-szerű fullerén fragmentum, kúpszerű vagy sík alakzat zárhatja le. A fullerének és nanocsövek előállítása lézeres párologtatás mellett pl. ívkiülés alkalmazásával vagy kémiai gőzfázisú leválasztással is lehetséges, és a hozam jelentősen megnövelhető, továbbá a szerkezet is befolyásolható katalizátorok használatával.

Az *üveg-szerű szén* (*glassy carbon*) egy olyan, kereskedelmi mennyiségben gyártott anyag, melyet bizonyos polimerek tipikusan 900-1000°C hőmérsékleten történő lassú, kontrollált degradációjával állítanak elő [21]. Grafit-szerű szalagok bonyolult szövvénye, struktúrája annak a polimernek a struktúrájára emlékeztet, amelyből előállították. Szemcsés szerkezetű, mérsékelten kemény, vízhatlan, biokompatibilis, magas hőmérsékleten is stabil szénfajta.

Szénhidrogének dehidrogenizációjával állítják elő az angolul *carbon black*-nek nevezett, apró, finoman eloszló, korom-szerű szénszemcséket [22]. Nyerhetünk ilyen anyagot pl. a földgáz tökéletlen égésekor, de laboratóriumi körülmények közt, a grafit lézeres ablációjával is [23]. Anyagszerkezeti vizsgálatokkal kimutatták, hogy a szén-

szemcsék apró, többnyire koncentrikusan elhelyezkedő hatszöges grafit lapocskákból állnak. Közel 3000 °C-on történő kifűtés hatására a 200-500 Å átmérőjű szemcsék belül üregekké válnak, a felszín közelében pedig kifejezettebbé válik az apró grafit lamellák rendezettsége.

*Amorf szénnek* (a-C) nevezik a szénatomok nagymértékben rendezetlen hálózatát, melyben az  $sp^2$  jellegű kötések dominálnak, a kötések közel 10%-a  $sp^3$  jellegű, és gyakorlatilag nincs jelen  $sp^1$  típusú kötés. Bár az amorf szénben hosszútávú rendezettség nem áll fenn, rövidtávú, mintegy 10 Å-re kiterjedő rendezettségről beszélhetünk. Az amorf szén vékonyrétegek előállítása történhet a szén valamely rendezettebb módosulatának neutron-, elektron-, vagy ionbesugárzásával [24] vagy impulzus-lézeres leválasztással (PLD) [25], kémiai gázfázisú leválasztással (chemical vapor deposition, CVD) [26] vagy katódporlasztással [27]. Az amorf szén kategóriába tartozik az úgynevezett turbosztratikus szerkezetű szén is [28]. Ebben az elektronállapotok a grafitbeli elektronállapotokhoz hasonlóak, a kötések  $sp^2$  jellegűek. A hatszöges grafit síkok jelen vannak ugyan, de a különböző síkok atomjainak helyzete közt nincs korreláció, és a kristálytani c tengely véletlenszerűen orientált.

Az utóbbi évek technológiai fejlődésnek jelentős eredménye, hogy fizikai (physical vapor deposition, PVD) és kémiai gázfázisú leválasztással extrém magas nyomás és hőmérséklet nélkül is előállíthatók gyémánt vékonyrétegek [29–31]. E módszerek közös tulajdonsága, hogy szénhidrogén gyökök ütköznek a szubsztrát meleg, közel 900°C-os) felszínébe atomi hidrogén jelenlétében. Az így előállított gyémánt filmek polikristályosak, néhány  $\mu\text{m}$ -es méretű kristallitokkal. Fizikai tulajdonságaik nagyon hasonlítanak az egykristályos gyémántéhoz. Kivétel ez alól a hővezetés, melynek értéke nagyban függ a kristályhibák, szemcsehatárok jelenlététől. Ily módon a hővezetési együttható értéke jól használható a CVD gyémánt filmek jellemzésére. A másik, széles körben használatos jellemző a Raman-spektrumban 1332  $1/\text{cm}$ -nél megjelenő, az  $sp^3$  kötéshez tartozó csúcs és az 1500  $1/\text{cm}$  körüli, az  $sp^2$  kötésekhez tartozó széles eloszlás integrált intenzitásának aránya.

A *gyémánt-szerű szén* (diamond-like carbon, DLC) vékonyrétegek fontosságukat annak köszönhetik, hogy kemény, kémiailag inert, szigetelő bevonatokat képeznek, melyek átlátszóak az infravörös tartományban és biológiailag kompatibilisek az em-

beri szövetekkel is. Felületük jóval kevésbé érdes, mint a CVD gyémánt filmeké, amorfak és magas koncentrációban tartalmazhatnak hidrogént [32, 33]. A hidrogénezett DLC jele gyakran a-C:H. A DLC arról kapta a nevét, hogy nagy benne az  $sp^3$  kötések előfordulási aránya. Az  $sp^2$  klasztereket véletlenszerűen orientált  $sp^3$  kötések kapcsolják egymáshoz vagy a hidrogén atomokhoz.

A DLC filmek előállítása történhet a CVD gyémánt rétegekhez hasonlóan, de itt nem fűtik a szubsztrátot, és kevesebb hidrogén katalizátort alkalmaznak. A PLD és a porlasztásos technika is alkalmas DLC filmek létrehozására [34–36].

A szén alapú anyagok fenti - korántsem teljes - felsorolása indokolja, hogy a szén különböző módosulatainak előállítása, megmunkálása miért tarthat számot jelentős tudományos és technológiai érdeklődésre.

## 2.2 Az abláció jelensége, a grafit lézeres ablációja

A rövid időtartamú és nagy intenzitású lézerpulzusok által okozott anyageltávolítást a kezelt minta felületéről impulzus-lézeres ablációnak (pulsed laser ablation, PLA), vagy röviden csak ablációnak nevezzük.

Az abláció hatékony eszköznek bizonyult kemény, rideg, hőre érzékeny anyagok mikromegmunkálásánál [37, 38] és adott sztöchiometriájú vékonyrétegek létrehozásánál. Az ablált anyag egy, a mintával szemben elhelyezett szubsztrátra rakódik le. Ezt az eljárást impulzus-lézeres leválasztásnak (pulsed-laser deposition, PLD) hívják. A PLD napjainkra egy nagyon megbízható, az anyagok széles körére alkalmazható, elterjedt technikává vált, mely néhány igen előnyös tulajdonsággal is bír [39]:

- Használatával metastabil, kompozit és nanokristályos anyagok, filmek is előállíthatók.
- Olyan alkotórészekből is készíthetők vékonyrétegek, melyek a lézeres abláció folyamán keletkeznek.
- Pontosan megtervezett sztöchiometriájú filmek hozhatók létre.

- Különleges, pl. magas olvadáspontú anyagokból álló filmek is előállíthatók a PLD technikával.

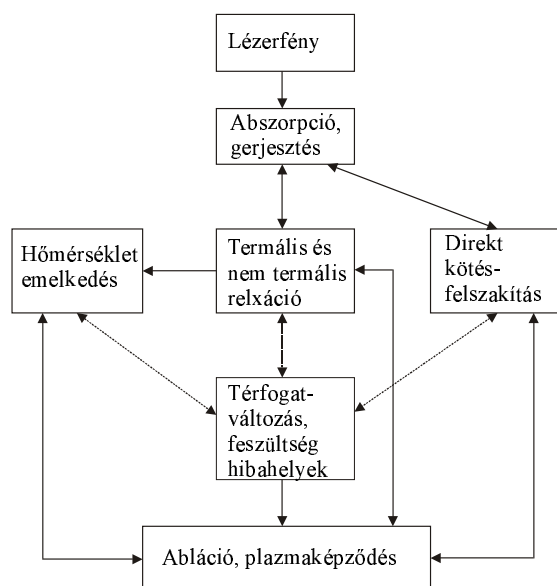
A fentiek magyarázatot adnak arra, hogy az abláció az 1980-as évektől mind a mai napig a tudományos érdeklődés fókuszában áll. Kísérleti vizsgálatának legfontosabb paraméterei: a céltárgy anyagi minősége, abszorpciós együtthatója, felületi morfológiája, a használt lézer energiája, impulzushossza, hullámhossza, valamint a felülettel érintkező közeg, ami általában gáz vagy vákuum, de lehet folyadék is.

Az abláció elméleti modellezésének nehézségei abból adódnak, hogy a lézer-anyag kölcsönhatás mechanizmusa a konkrét folyamat paramétereinek függvényében sokféle lehet. Jelentős különbség van például a femtoszekundumos és a nanoszekundumos lézerimpulzusok által kiváltott ablációs folyamatok közt: femtoszekundumos impulzushosszak esetén nincs idő a gerjesztett állapotok termikus relaxációjára, az elektron-rács csatolás elhanyagolható, a kötésfelszakítás tisztán fotokémiainak tekinthető, míg ns-os impulzushosszaknál már bekövetkezik a termalizálódás, az elektron- és rácshőmérsékletek kiegyenlítődnek, a hővezetés általában nem elhanyagolható [39, 40]. Nyilvánvaló tehát, hogy a pontos modellezéshez figyelembe kellene venni a lézeres gerjesztés összes lehetséges hatását, az ezek közti csatolást és az anyagi paraméterek hőmérsékletfüggését is, ami gyakorlatilag nem megvalósítható. Így tehát minden modell közelítéssel él, és emiatt az anyagok, lézerenergiák és hullámhosszak szűk tartományára vonatkozik csupán.

A 2.1 ábrán [39] nyomán összefoglaljuk a nanoszekundumos ablációban szerepet játszó folyamatokat.

Az abláció egyik fontos jellemzője az, hogy egy-egy impulzus hatására mennyi anyag távozik a felületről. Ezt a mennyiséget az abláció sebességének is szokták nevezni, bár a hozam kifejezés talán pontosabb lenne. Az abláció sebességét meghatározhatjuk az ablációs gödör mélységének mérésével, vagy mérhetjük az eltávozott anyag tömegét is ún. "microbalance" segítségével. Érdeemes megjegyezni, hogy e két módszer esetenként különböző eredményre vezethet a minta szerkezeti változásai miatt.

Az egy lézerimpulzus hatására a felületről távozó anyag mennyiségét (az ablációs gödör mélységét) az energiasűrűség függvényében leíró görbét ablációs görbének



2.1. ábra: Az abláció során szerepet játszó tényezők (Bäuerle nyomán)

szokás nevezni. Az ablációs görbe alakjára a különféle, többé-kevésbé heurisztikus modellek alapján következtethetünk. Érdekes, hogy az ablált mélység energiasűrűség függését eltérő modellek esetén is azonos alakú függvény írhatja le, bár a paraméterek jelentése különbözik az egyes esetekben. Ezért nagyon körültekintően kell eljárunk, ha a kísérletileg meghatározott ablációs görbe alakjából az ablációs folyamat jellegére akarunk következtetni.

A tisztán fotokémiai (nem termális) abláció modellezésénél feltételezzük, hogy akkor következik be az anyag eltávozása, mikor a felhasadt kötések száma elér egy kritikus értéket, és figyelembe vesszük a lézerfény elnyelésére vonatkozó Beer-Lambert törvényt. Így az ablációs görbe alakjára a  $\Phi \geq \Phi_0$  esetben a

$$d = \frac{1}{\alpha} \ln \left( \frac{\phi}{\phi_0} \right) \quad (2.1)$$

kifejezést kapjuk, ahol  $d$  az egy impulzusra vonatkozó átlagos gödörmélység,  $\alpha$  az anyag abszorpciós együtthatója,  $\phi$  a felületi lézer-energiasűrűség,  $\phi_0$  az ún. küszöb energiasűrűség [39–41].

Ha a távozó anyag abszorpciója nem elhanyagolható, akkor az ablációs felhő elnyelése csökkenti a felületre érkező lézer intenzitást. Erre az esetre a fotokémiai

modellből a

$$d = \frac{1}{\alpha_{eff}} \ln \left( 1 + \frac{\alpha_{eff} \phi - \phi_0}{\alpha \phi_p} \right) \quad (2.2)$$

összefüggés következik, ahol  $\phi_p$  anyagi minőségtől függő konstans,  $\alpha_{eff}$  az effektív abszorpciós együttható, amit a  $\alpha_{eff} = \alpha \sigma_v / \sigma_s$  összefüggés definiál, ahol  $\sigma_v$  és  $\sigma_s$  a gáz és a szilárd fázis abszorpciós hatáskeresztmetszete [39].

A fotokémiai ablációs modellhez képest a másik szélsőség a tisztán termális modell. Anisimov és Luk'yanchuk [41] a következő formulát javasolják az ablációs gödörmélység energiasűrűség függésének széles tartományon való leírására:

$$\phi = B \exp(\alpha_{eff} d) \ln^{-1} \frac{A}{d}, \quad (2.3)$$

ahol  $A$  és  $B$  konstansok,  $\alpha_{eff}$  a fent említett effektív abszorpciós együttható.  $d$  jelentése ugyanaz, mint az előbb. Az ablációs küszöbnél jóval kisebb energiasűrűségeknél (2.3) a

$$d = A \exp\left(-\frac{B}{\phi}\right), \quad (2.4)$$

Arrhenius-i formulába megy át, míg az ablációs küszöbnél jóval nagyobb energiasűrűségeknél, ahol a távozó anyag abszorpciója fontos szerepet játszik, logaritmikus függéshez jutunk:

$$d = \frac{1}{\alpha_{eff}} \ln \frac{\phi}{\phi_{th}}, \quad (2.5)$$

ahol  $\phi_{th} = B / \ln(\alpha_{eff} A)$ . Létezhet egy közbülső, lineáris szakasza is az ablációs görbének ott, ahol a lézer energiasűrűség csak kis mértékben haladja meg a küszöböt [39].

$$d = B(\phi - \phi_{th}), \quad (2.6)$$

ahol  $B$  és  $\phi_{th}$  az anyagi paraméterektől függő konstansok.

Mivel femtoszekundumos lézerimpulzusok esetén az impulzus ideje alatt a hővezetés szerepe nem jelentős, és nincs idő az ablációs felhő kialakulására sem, ilyenkor

a fotokémiai ablációs modell alkalmazható. Nanoszekundumos esetben jelentős szerepet játszanak a termális folyamatok, ezért a termális modell megfelelő formuláját kell használnunk, attól függően, hogy az energiasűrűség mely tartományába esnek a kísérleti paraméterek.

A következőkben röviden összefoglaljuk a grafit lézeres ablációját tárgyaló fontosabb közleményeket, melyek saját kísérleti munkánk előzményeinek tekinthetők. A korábbiakban szoltunk arról, hogy a grafit milyen különleges tulajdonságokkal rendelkezik. Lévén ez a legmagasabb olvadáspontú anyag, olvasztását úgy lehet megvalósítani, hogy a tömb grafit alkotja saját olvasztótégelyét. Egyik lehetséges módszer a grafit tranziens megolvasztására a nagy energiájú lézerimpulzusokkal történő kezelés. Az abláció szempontjából azért érdekes a grafit megolvadásának kérdése, mert kimutatták, hogy a folyékony szén feletti nagy telített gőznyomás és az erős szén-szén kötés miatt energetikailag kedvezőbb, ha az olvadt szén felszínéről különálló atomok helyett nagyobb szén klaszterek emittálódnak [11], tehát, ha olvadt fázisban zajlik le az abláció, akkor esetleg más lehet az ablációs felhő összetétele.

Az 1980-as évektől kezdődően különböző kutatócsoportok kísérletileg vizsgálták, és modellezték is a különféle hullámhosszú ns-os illetve fs-os lézerimpulzusok hatását a grafitfelszínre.

Venkatesan és munkatársai Rutherford visszaszórási spektroszkópiát végeztek rubin lézerrel besugárzott grafitfelszínen [42]. Csatornázási kísérletekkel kimutatták, hogy a besugárzás helyén rendezetlen réteg alakul ki, amit a grafit megolvadásának tulajdonítottak. E réteg vastagságából következtettek az olvasztáshoz szükséges küszöb-energisűrűsége (a rubin lézer 694,3 nm-es hullámhosszán  $0,62 \text{ J/cm}^2$ ). Ugyanez a kutatócsoport számításokkal is modellezte a grafit és a rubin-lézer impulzusok kölcsönhatását, és alátámasztotta a több mint 200 nm mélységű felszíni réteg megolvadásának tényét [43].

Reitze és munkatársai 960 nm-es 90 fs-os gerjesztést alkalmaztak, és a grafitfelszín reflexiójának megváltozásából következtettek arra, hogy a minta  $0,13 \text{ J/cm}^2$ -nél nagyobb energiasűrűségű impulzusok hatására megolvad [44].

A grafitfelszín morfológiáját a lézeres kezelés után pásztázó elektronmikroszkóp-

pal vizsgálták Bonelli, Speck, és munkatársaik. Különböző hullámhosszú lézerimpulzusok hatására (532 nm, 694,3 nm, 248 nm) olyan morfológiai és szerkezeti változásokat figyeltek meg, amelyeket a grafit hőtágulásával, olvadásával magyaráztak [45,46]. Bonelli szerint a 248 nm hullámhosszúságú KrF lézerrel, nagy energiasűrűségeket ( $>200 \text{ J/cm}^2$ ) alkalmazva elérhető az a hőmérséklet és nyomás tartomány, ahol létrejöhet a grafit-gyémánt fázisátmenet [45].

193 nm-es lézer hullámhosszon viszont nem találtam irodalmi adatot a grafit olvadására.

Agranat és csoportja pikoszekundumos Nd:YAG lézer impulzusokkal periodikus struktúrát és amorfizált réteget hoztak létre a mikrokristályos grafit felszínén [47].

Mechler és munkatársai 248 nm-es és 193 nm-es lézeres kezelés után Raman spektroszkópiával mutatták ki az úgynevezett D (disordered) csúcs megjelenését a HOPG felszíni rétegeiben [48].

Ugyanakkor fellépett az igény a szén különböző módosulataiból álló vékonyrétegek PLD technikával való létrehozására is, ami a lézeres besugárzás nyomán a felszínről eltávozó ablációs felhő összetételének vizsgálatát, a felhőben lejátszódó folyamatok megértését teszi szükségessé.

Puretzky, Yamagata és csoportjaik ArF és KrF excimer lézerrel keltett plazmafelhőket vizsgáltak emissziós spektroszkópia segítségével a gyémántszerű szén (DLC) filmek előállításánál alkalmazott kísérleti körülmények között [49,50].  $\text{C}^+$ ,  $\text{C}^{2+}$ ,  $\text{C}^{3+}$  ionok,  $\text{C}_2$  molekulák jelenlétét, nitrogén atmoszférában szén nitrid (CN) kialakulását figyelték meg a nyomás függvényében. A létrehozott DLC filmek minőségében fontos szerepet játszott a nagy energiájú ionok jelenléte, és az abláló lézer hullámhossza is. A 193 nm-es ArF lézerrel előállított filmeket nagyobb törésmutató, nagyobb transzmisszió, jobb elektromos szigetelőképeség és magasabb  $sp^3 : sp^2$  arány jellemzi.

Angleraud, Kokai, Palau és munkatársaik az ablációs felhő kiterjedését gyorsfényképezéssel tanulmányozták [51–53]. Megmérték, hogy a környező gáz nyomása hogyan befolyásolja a felhő kitágulásának sebességét. Kokai szerint a felhő atomjainak, ionjainak, molekuláinak a környező gáz molekuláival való ütközésekor bekövetkező energiavesztése, visszalökődése és egymással való ütközése vezet a szénklaszterek kialakulásához [52]. Ezt támasztja alá Puretzky és munkatársainak közleménye



is [20], akik áramló Ar atmoszférában 500 Torr nyomáson, 1000 °C-on kontrollált hosszúságú szén nanocsöveket állítottak elő nikkellel és kobalttal szennyezett grafit Nd:YAG lézeres ablációjával.

A fenti felsorolásból látható, hogy intenzív kutatómunka folyt és folyik a grafit lézeres ablációjával kapcsolatban. A kísérleti eredmények mégis nehezen hasonlíthatók össze a kísérleti körülmények (a lézer hullámhossza, a környező gáz anyagi minősége, nyomása, stb.) különbözősége miatt. A folyamat pontos részleteinek tisztázása és a technológiai követelményeknek megfelelő paraméterek optimális megválasztása továbbra is kihívást jelent a kutatók számára.

### 2.3 A lökéshullámokról

Vákuumban az ablációs felhő szabadon kitágul egy jó közelítéssel adiabatikusnak tekinthető folyamat során [39]. Ha viszont az abláció gáz (esetleg folyadék) környezetben történik, akkor más a helyzet. Ilyenkor a felszínről kilökődő részecskék gázz részecskékké ütköznek, összenyomják és ezáltal felmelegítik a környező gázt. Ily módon kialakul egy lökéshullám, mely az ablációs felhő előtt haladva távolodik a minta felszínétől. Az ablációs felhő felületét kontakt frontnak is szokás nevezni. Amikor az ablációs felhő részecskéi a környező gáz molekuláit gyorsítják, önmaguk természetesen lelassulnak, sőt vissza is szóródhatnak. Így állhat elő az, hogy a kontakt fronttól a minta felszíne felé is elindul egy lökéshullám [54]. Ebben a dolgozatban csak a felszíntől távolodó lökéshullámokkal fogok foglalkozni. Amikor a továbbiakban lökéshullámról beszélek, mindig ezt értem alatta.

A lökéshullámok az 1950-es és 60-as években Sedov, Zeldovich, Raizer, Landau és Lifsic által kidolgozott modell alapján írhatók le [55–57].

Egy gázáramlásban a fizikai mennyiségek (pl. nyomás, sebesség, hőmérséklet) nem szükségképpen folytonos függvényei a helynek. Az olyan térbeli felületeket, amelyek mentén a fizikai mennyiségek változása ugrásszerű, szakadási felületnek nevezzük. Nem stacionárius áramlásban a szakadási felület mozoghat. Meg kell jegyeznünk azonban, hogy a szakadási felület sebessége nem azonos a gáz valamely térfogatelemének sebességével, a gázz részecskék átmehetnek a szakadási felületen. Pontosan

azt a típusú szakadást nevezzük lökéshullámnak, amelyen keresztül a tömegáram nem nulla.

A pontszerű robbanás modellje azt feltételezi, hogy  $t = 0$  időben,  $\mathbf{r} = 0$  helyen  $E_0$  energiefel szabadulással járó, pillanatszerű folyamat ment végbe. A hidrodinamikai egyenletek hasonlósági megoldása homogén, ideális gázban, állandó  $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$  fajhőarány és gömbi szimmetria esetén a következő hely-idő és sebesség-idő függvényekre vezet:

$$r = \left( \frac{E}{\rho_1} \right)^{\frac{1}{5}} t^{\frac{2}{5}}, \quad (2.7)$$

$$v = \frac{2}{5} \left( \frac{E}{\rho_1} \right)^{\frac{1}{5}} t^{-\frac{3}{5}}, \quad (2.8)$$

ahol  $r$  a hullámfront távolsága a keletkezés helyétől,  $v$  a hullámfront sebessége,  $t$  a robbanás óta eltelt idő,  $\rho_1$  a lökéshullámfront előtti perturbálatlan gáz sűrűsége,  $E$  pedig a lökéshullámot keltő energiával kapcsolatban álló paraméter. Sedov megmutatta [55], hogy  $\gamma=1,4$  és gömbi szimmetria esetén

$$E = \frac{E_0}{0.851}, \quad (2.9)$$

félgömb szimmetria esetén

$$E = \frac{E_0}{0.4255}. \quad (2.10)$$

A fentiekkel megegyező feltételek és hengersizimmetria esetén

$$r = \left( \frac{E}{\rho_1} \right)^{\frac{1}{4}} t^{\frac{1}{2}}, \quad (2.11)$$

$$v = \frac{1}{2} \left( \frac{E}{\rho_1} \right)^{\frac{1}{4}} t^{-\frac{1}{2}}, \quad (2.12)$$

míg síkhullámra

$$r = \left( \frac{E}{\rho_1} \right)^{\frac{1}{3}} t^{\frac{2}{3}}, \quad (2.13)$$

$$v = \frac{2}{3} \left( \frac{E}{\rho_1} \right)^{\frac{1}{3}} t^{-\frac{1}{3}}, \quad (2.14)$$

formulák adódnak, ahol a változók jelentése ugyanaz, mint gömbszimmetrikus esetben.

## 3. fejezet

### Célkitűzések

A grafit ablációval kapcsolatos irodalmi adatok és megválaszolatlan kérdések ismeretében a következő célokat tűztem ki:

1. A HOPG ablációs görbájének 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-energisűrűség függvényében. A lökeshullám kialakulásához szükséges idő mérése. Az ablációs küszöb energiasűrűség alatti energiasűrűségű impulzus hatására keletkező lökeshullámok 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.

## 4. fejezet

# Eszközök és módszerek

### 4.1 Az ablációs kísérleti elrendezés

A grafit ablációjához két, Lambda Physik ArF excimer lézert használtam. A gyorsfényképezésnél a Szegedi Tudományegyetem Optikai és Kvantumelektronikai Tanszékén egy Lambda Physik EMG 201 modellszámú excimer lézer váltotta ki az ablációt, míg a nanorészecskék méretmeghatározását az Uppsalai Egyetem Ångström Laboratóriumában végeztem, ahol Lambda Physik LPX 200 modellszámú excimer lézer működött. Mindkét modellt 193 nm-es hullámhosszon használtam, az impulzushossz (FWHM) mindkét esetben 16 ns volt. A két lézer annyiban különbözött egymástól, hogy a Szegeden az egymást követő impulzusok energiájában nagy szórás mutatkozott (akár 50%), míg az uppsalai lézer jóval stabilabban működött (10%-os szórással). Ennek megfelelően a gyorsfényképezéses kísérletekben a nyaláb egy részét kicsatolva lövésről lövésre megmértem az impulzus energiáját, míg a nanorészecskék vizsgálatánál erre nem volt szükség.

Az irodalomban gyakran találkozhatunk olyan ablációs kísérletek leírásával, ahol a lézerfényt egyszerűen a minta felületére fókuszálják. A kezelt felületre jutó energiasűrűséget ezután úgy számolják ki, hogy a lézerimpulzus energiáját elosztják a fókuszfolt nagyságával. De ez az eljárás hibás!

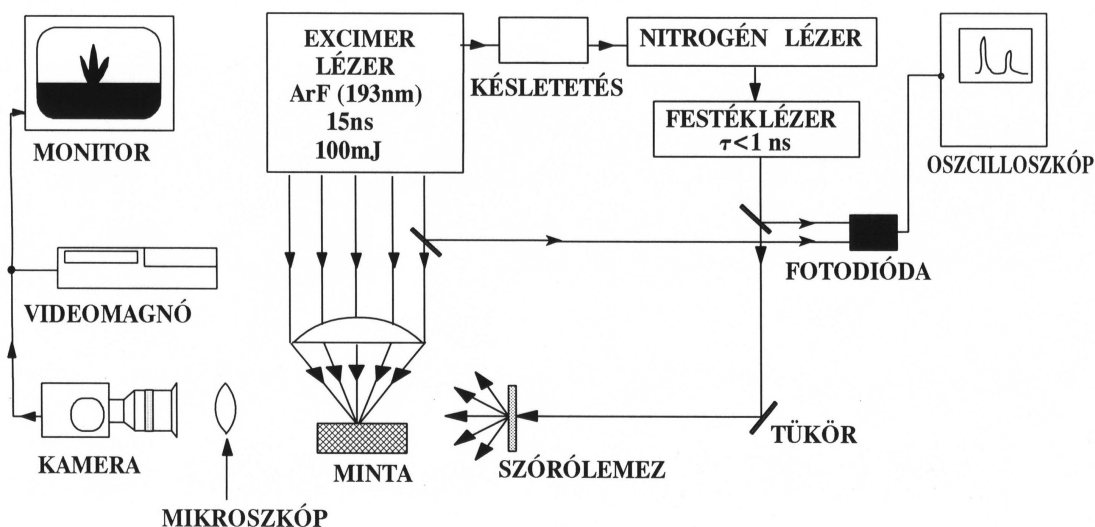
A hullámoptikából tudjuk, hogy a lencse a képoldali fókusz síkjában a tárgyoldali fókusz síkbeli amplitúdóeloszlás Fraunhofer diffrakciós képét (azaz Fourier transzformáltját) állítja elő [58]. Ebből következik, hogy ha egy nagyjából egyenletesen

kivilágított lencsével egyszerűen a minta felszínére fókuszáljuk a nyalábot, akkor a megmunkált területen nem lesz egyenletes az energia eloszlása. (Ez pl. atomi erő mikroszkóppal kísérletileg is kimutatható.) Bizonyos alkalmazásoknál ez a pontatlanság nem okoz jelentős hibát, de amikor magát az abláció mechanizmusát vizsgáljuk többek között éppen az energiasűrűség függvényében, akkor nem megengedhető.

Kísérleteimben a kezelt felszínre eső energia egyenletes eloszlását úgy biztosítottam, hogy egy diafragmával kivágtam a lézernyaláb egy jó közelítéssel homogén részét, és a diafragmát *leképeztem* a grafit felszínére. A megvilágított folt átmérője a nanorészecskék előállításakor  $\sim 500 \mu\text{m}$ , az ablációs görbe felvétele során  $\sim 90 \mu\text{m}$ , a lökéshullám vizsgálatoknál  $\sim 90 \mu\text{m}$  illetve  $\sim 500 \mu\text{m}$  volt. A leképezés pontosságáról annak felhasználásával tudtam meggyőződni, hogy a felszínre beeső impulzus ablációs gödröt mar a grafitba. Optikai mikroszkóppal és atomi erő mikroszkóppal is ellenőriztem, hogy a gödör széle jól definiált legyen, alakja megfeleljen a leképezett diafragma alakjának (pl. írisz blende esetén sokszögletű), és a gödör mélysége mindenütt ugyanannyi legyen. Ezek után a felületi energiasűrűség már kiszámolható úgy, hogy a lézerimpulzus energiáját elosztom a kezelt felület nagyságával.

## 4.2 Gyorsfényképezés

Az abláció nagy időfelbontású vizsgálatára széles körben alkalmazott módszer a gyorsfényképezés [52, 59]. Kísérleteimben ezt a módszert a grafit abláció korai szakaszában keletkezett lökéshullám megfigyelésére, és a felszínről távozó ablációs felhő kimutatására használtam. A minta felszínén keltett gyors folyamatot a megmunkáló excimer nyaláb irányára merőleges optikai tengelyű leképező rendszer segítségével figyeltem meg. A 4.1. ábrán az úgynevezett transzmissziós elrendezés látható. Az abláció folyamatát kiváltó excimer lézer impulzus-indító egységét (triggerét) egy elektronikus késleltető berendezésen keresztül összekapcsoltam egy nitrogén lézer indító egységével. A nitrogén lézer 1 ns hosszúságú ultraibolya impulzusai 1 ns-os festéklézer impulzusokat gerjesztenek meghatározott idővel az excimer impulzus indulása után. Ezeket a látható tartományba eső festéklézer impulzusokat (Coumarin 500 oldat,  $\lambda = 570 \text{ nm}$ ) használtam exponáló fényforrásokként. Amikor a képalkotás



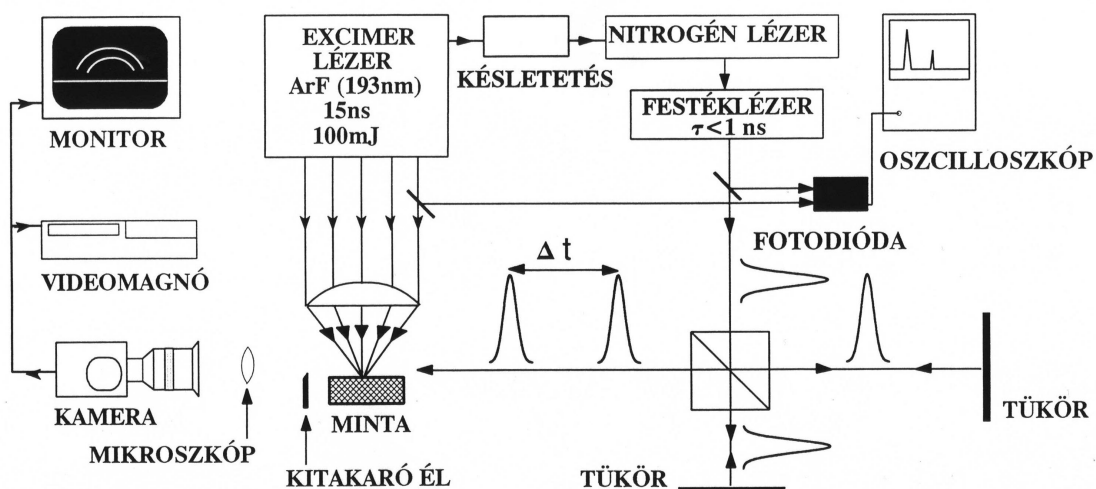
4.1. ábra: *Transzmissziós gyorsfényképező elrendezés nanoszekundumos expozícióval*

a mintáról lerepülő anyag fényelnyelésén alapul, célszerű a minta előtt egy szórólemezt helyezni a festéklézer nyaláb útjába, és ily módon megnövelni a kivilágított terület nagyságát. A leképező rendszer egy mikroszkóp objektívől és egy kereskedelmi forgalomban kapható videokamerából áll. Mivel a videokamera 24 képet vesz fel másodpercenként, egy képkocka elkészítéséhez  $1/24 = 0,042$  s áll rendelkezésre. Képet csak akkor kapunk, mikor világít az exponáló festéklézer, az expozíciós idő tehát csak 1 ns. Változtatva az oszcilloszkóppal mért késleltetést a folyamatot kiváltó excimer impulzus és az exponáló impulzus között, a vizsgált folyamat különböző fázisai lefényképezhetők.

Ha a számunkra fontos információ nem a minta felszínéről lerepülő anyag jelenléte vagy annak abszorpciója, akkor módosítani kell a fenti elrendezést. A 4.2 ábrán a gyorsfényképező elrendezés egy olyan változatát mutatom be, amellyel megmérhető az abláció során a levegőben keltett lökéshullámok sebessége.

Az exponáló impulzust egy nyalábosztó kockában kettéosztottam, és az egyik impulzus optikai úthosszát egy Michelson-interferométerben megnöveltem. Így a két exponáló festéklézer impulzus 9 ns-os időkülönbséggel ér a megfigyelni kívánt területre, majd a leképező rendszerbe. De az általuk létrehozott képek ugyanarra a filmkockára esnek.





4.2. ábra: Schlieren-szerű gyorsfényképező elrendezés nanoszekundumos expozícióval

Ahhoz, hogy a lökeshullámot láthatóvá tegyem azt használtam ki, hogy a hullámfront törésmutatója eltér a levegőtől, ezért szóródik rajta a festéklézer fénye. A minta és a mikroszkóp objektív között alkalmasan elhelyezett kitakaró tárggyal (pl. pengeél) megakadályoztam, hogy a minta felszínével párhuzamosan haladó nyaláb a leképező rendszerbe jusson. Így a képalkotásban csak a lökeshullám hullámfrontja által a leképező rendszerbe térített sugarak vesznek részt. Ez az úgynevezett Schlieren-elrendezés.

A két exponáló impulzusnak megfelelően egy filmkockán a hullámfront két, 9 ns-os időkülönbséggel felvett képe két fényes vonalként jelenik meg (lásd a 5.3 ábrát). A vonalak távolságából, figyelembe véve a leképező rendszer nagyítását a hullámfrontnak a késleltetés 9 ns-os időtartamára vett átlagsebessége kiszámítható.

A 5.5. fejezetben reflexiós mérésekről számolok be, melyek során a festéklézer impulzust a minta felületére irányítottam, és a leképező rendszerrel az onnan visszavert nyalábot figyeltem meg.

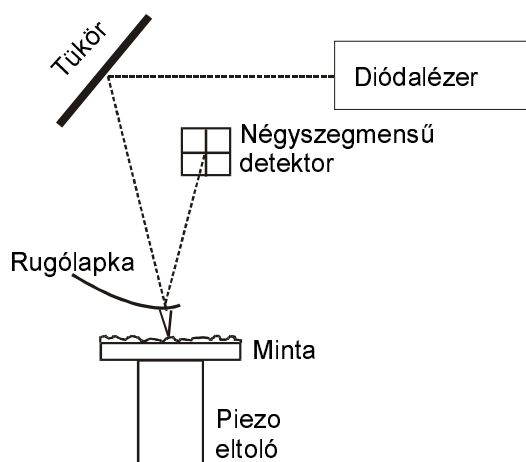
Megemlítem még, hogy a leképező rendszer helyébe spektrográfot téve az abláció időben bontott spektroszkópai vizsgálata is elvégezhető [49, 53].

### 4.3 Atomi erő mikroszkóp

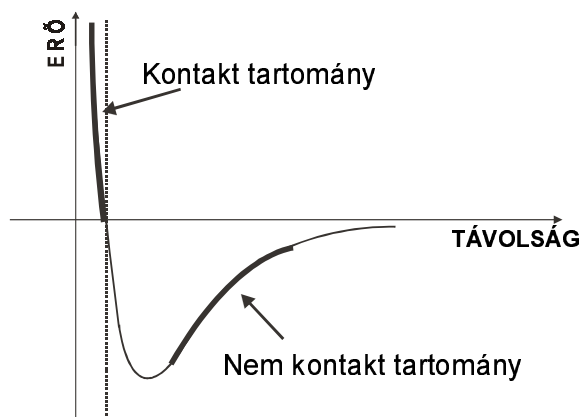
Atomi erő mikroszkóppal (atomic force microscope, AFM) mértem a HOPG-n létrehozott ablációs gödrök mélységét. Az AFM működési elve a 4.3 ábra alapján egyszerűen megérthető [60]. Egy 100-200  $\mu\text{m}$  hosszúságú, 0,6  $\mu\text{m}$  vastagságú rugalmas lemezke végére egy néhányszor 100 Å-ös görbületi sugarú tűt integrálnak. A rugalmas lapka hátulsó felének reflexióját fém bevonattal megnövelik, így az jól visszaveri a ráirányított lézerfényt a négyszegmensű fotodiódára.

Amint a tű hegye néhány Å-nyire megközelíti a vizsgálandó minta felületét a tű és a felszín között ható erő következtében a rugólapka meghajlik, a hátoldaláról visszavert lézernyaláb helyzete a detektoron megváltozik. A differenciális üzemmódban működő detektor és a mintát tartó piezokristály közti negatív visszacsatolás biztosítja, hogy a tű konstans deformációval pásztázza végig a mintát. A piezokristályra a vízszintes  $x$  és  $y$  irányokban adott feszültség vezérli a pásztázást, a pontról pontra változó  $z$  irányú feszültséget használjuk fel a topografikus kép megalkotásához. Ha a kölcsönhatási erő – távolság görbe a minta felületén független az  $x$  és  $y$  koordinátáktól, akkor a piezokristály  $z$  irányú elmozdulása arányos a felszín  $z$  koordinátájának nagyságával. Bizonyos AFM típusokban a minta helyett a tűt helyezik piezokristályra. A négyszegmensű detektor lehetővé teszi, hogy ne csak a felszín  $z$  irányú erőterképét állítsuk elő, hanem a tű oldalirányú elcsavarodásából következtessünk a rá ható laterális erőkre is.

A tű és a felszín közt ható erő távolságfüggését a 4.4. ábra mutatja. Látható, hogy az erő vonzó és taszító jellegű is lehet. Az AFM taszító erőtartományban való működését kontakt módnak (contact mode), a vonzó erőtartományban való működését nem-kontakt módnak (non-contact mode) nevezzük. Nem-kontakt módban további lehetőség az úgynevezett rezgetett üzemmódok használata. A vonzó erőtartományban rezgésbe hozzuk a rugólapkát, és a rá ható erők megváltozására a lapka sajátfrekvenciájának megváltozásából következtetünk. Kis amplitúdójú rezgések esetén a minta és a tű közti erő mindvégig a vonzó tartományban marad. Nagyobb amplitúdóknál előállhat az az eset, hogy a tű minden rezgési periódusban egyszer annyira megközelíti a mintát, hogy köztük taszítás lép fel.



4.3. ábra: Az atomi erő mikroszkóp működési elve



4.4. ábra: Az AFM tű és a minta felszíne között fellépő erő távolságfüggése

Ezt az üzemmódot kopogtató módnak (tapping mode) szokták nevezni.

A használni kívánt üzemmódot mindig a minta jellegének megfelelően kell kiválasztani. Kemény és síma felületű minták topográfiai leképezését kontakt módban, porózus minták vizsgálatát nem kontakt módban érdemes elvégezni.

Az ablált grafitfelszín vizsgálatához, az ablációs gödör mélységének méréséhez TopoMetrix Explorer típusú atomi erő mikroszkópot használtam. Az adatgyűjtést és a kiértékelés egy részét a TopoSPM 3.06.06 szoftverrel végeztem. Az általam választott 150  $\mu\text{m}$ -es pásztázási tartományban az AFM vertikális felbontása 0,7 nm,

laterális felbontása 300 nm. A mélységmérés szórása  $\pm 20\%$ . A reprodukálhatóságot a grafitfelszín nem tökéletes símasága, az AFM piezo szkennereinek hőre és páratartalomra való érzékenysége, továbbá hiszterézise korlátozza.

## 4.4 Hőmérséklet számolás a véges differenciák módszerével

A HOPG abláció mechanizmusának részletes megértéséhez fontos információ az, hogy milyen hőmérsékletre melegszik fel a minta a lézeres besugárzás hatására, szilárd vagy olvadt fázisból történik az anyageltávozás. A felszíni hőmérséklet ismeretében lehet választ adni arra a kérdésre, hogy az ablációs küszöb alatti energiasűrűségnél megfigyelt deszorpció lehet-e termális jellegű.

A HOPG minta felmelegedésének modellezéséhez az egydimenziós hővezetési egyenletet (4.1) a véges differenciák módszerével megoldó számítógépes programot használtam.

$$\rho C_p(T) \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( \kappa_c(T) \frac{\partial T}{\partial z} \right) + (1 - R)\alpha I e^{-\alpha z}, \quad (4.1)$$

ahol  $C_p$  a grafit állandó nyomáson vett fajhője,  $T$  a hőmérséklet,  $\kappa$  a hővezetési együttható a kristálytani  $c$  tengely irányában,  $R$  a felület reflektivitása,  $\alpha$  és  $\rho$  a grafit abszorpciós együtthatója és sűrűsége,  $z$  a  $c$  tengely irányában vett koordináta,  $t$  az excimer impulzus maximumának felületre érkezésétől eltelt idő. A grafit paramétereinek számértékét a Kísérleti eredmények című fejezetben ismertetem (4.1. táblázat). A megoldási módszer azon alapul, hogy a  $z$  és a  $t$  változókat nem folytonosnak, hanem kis lépésként változónak tekintjük, és ennek megfelelően a differenciálhányadosokat differencia hányadosokkal közelítjük.

Az egydimenziós közelítést az indokolja, hogy esetünkben a lézerral besugárzott terület átmérője (minimum 90  $\mu\text{m}$ ) többszöröse a grafit szobahőmérsékleten vett paramétereivel számolt laterális hődiffúziós hosszának, mely a

$$d = \sqrt{(\kappa_a / \rho C_p) t} \quad (4.2)$$

képlet alapján  $1 \mu\text{s}$ -ra  $30 \mu\text{m}$ -nek adódik. ( $\kappa_a$  a hővezetési együttható az  $a$  kristálytani tengely irányában.)

Továbbá a (4.1) egyenlet felírásakor eltekintettünk a hőszugárzásból adódó veszteségtől is, mely a Stefan-Boltzmann törvény alapján még akkor is elhanyagolhatóan kicsi, ha a felület hőmérséklete  $5000 \text{ K}$ .

Hasonló hőmérsékletbecslést az irodalomban a rubin lézer  $694,3 \text{ nm}$ -es hullámhosszára találunk [43].

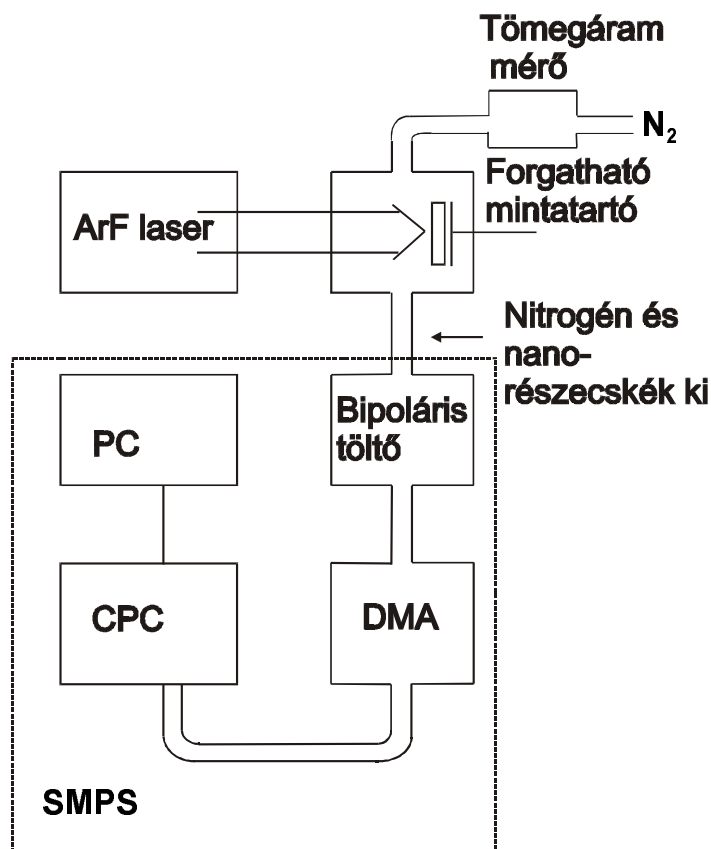
E hőmérséklet becslési módszer pontosságát korlátozza az a tény, hogy a (4.1) egyenlet nem veszi figyelembe az ablációs felhő abszorpcióját. Az irodalomban a momentumok módszere néven ismert az az eljárás [61], ami ezt is számításba veszi. Esetünkben azonban, mivel az ablációs felhőt alkotó, nagy energiájú szén klaszterek igen hamar elégnék a levegőben, és ezáltal jelentősen, de nem ismert módon megváltozik a felhő abszorpciója, ettől a jóval bonyolultabb módszertől sem várhatunk sokkal pontosabb eredményt.

## 4.5 A nanorészecskék méreteloszlásának mérése elektromos mobilitásuk alapján

A grafit ablációjával keltett nanorészecskék méretének meghatározására szolgáló kísérleti elrendezés sematikus rajzát mutatja a 4.5. ábra.

A grafit (HOPG ZYH) mintát Lambda Physik LPX 200 típusú ArF excimer lézerrel ( $\lambda=193 \text{ nm}$ ,  $\tau=16 \text{ ns}$ ) abláltuk az ablációs kamrán keresztül  $1 \text{ l/perc}$  sebességgel áramló nitrogén gázban,  $1 \text{ atm}$  nyomáson. A kamra két, egymást merőlegesen keresztező  $5 \text{ cm}$  átmérőjű hengerből állt. Az egyik ág két szemben fekvő végén a minta illetve a lézerfény belépő ablaka helyezkedik el, erre merőleges irányban áramlik a nitrogén, ami az ablált anyagot magával sodorva lép ki a mintából. A lézer ismétlési frekvenciáját  $1 - 50 \text{ Hz}$ , az energiasűrűséget  $0,1 - 3,9 \text{ J/cm}^2$ , az ablált folt átmérőjét  $50 - 500 \mu\text{m}$  között változtattam a kísérletek során. A nyaláb egy diafragmával kiválasztott homogén részét leképeztem a minta felszínére. A mintát a mintatartóval forgattam a kísérlet során, így a lézerfény egy kör alakú mélyedést vájt

bele. A nanorészecskék a grafitfelszín fölötti ablációs felhőben kondenzálódtak és az áramló nitrogéngázban tovasodródtak a “részecskeméret-meghatározó rendszerbe” (scanning mobility particle sizer, SMPS).



4.5. ábra: Ablációs elrendezés a szén nanorészecskék előállítására, és a részecskék méreteloszlását az elektromos mobilitásuk alapján meghatározó SMPS eszköz vázlatja

Kísérleteinkben a TSI cég SMPS 3936 számú berendezését használtuk a hozzá tartozó TSI szoftverrel [62]. Az eszköz bemenetén elhelyezkedő úgynevezett inerciális impaktor biztosítja, hogy csak a  $\sim 350$  nm alatti átmérőjű részecskék juthassanak be a további egységekbe. Ezek közül az első egy  $\beta$ -bomló Kr-85 izotópot tartalmazó kamra, melyben a részecskék a pozitív és negatív ionokkal való ütközés következtében maguk is feltöltődnek. A különböző méretű töltött részecskéket tartalmazó gázáram ezután belép a differenciális mobilitásmérőbe (differential mobility analyser, DMA). Ebben az eszközben az 1 l/s áramlási sebességgel belépő nanorészecskéket

egy 4 l/s áramlási sebességű készüléken belüli lamináris nitrogénáramlás, az úgynevezett köpenyáramlás sodorja magával két koncentrikus fémhenger közötti térbe. A hengerek közti egyenfeszültség hatására a pozitív töltésű nanorészecskék a negatív töltésű belső henger, a kollektor felé mozognak. Térbeli pályájukat (azonos anyagú részecskéket feltételezve) az elektromos mozgékonyaságuk ( $Z_p$ ) határozza meg, amit a következőképpen definiálunk:

$$Z_p = \frac{v}{E} = \frac{qC}{6\pi\eta r}, \quad (4.3)$$

ahol  $v$  a részecske végsebessége, amit az  $E$  nagyságú elektromos térerősség hatására ér el,  $q$  a részecske össztöltése,  $\eta$  a gáz viszkozitása,  $r$  a részecske sugara,  $C$  a Cunningham-féle korrekciós faktor [63]. Csak egy szűk mobilitás/méret tartományba eső részecskék haladnak olyan pályán, hogy a kollektor henger alján elhelyezkedő keskeny résen kiléphessenek. A DMA-ból kilépő, most már csak azonos méretű részecskéket tartalmazó gázáram a kondenzációs részecskeszámlálóba (condensation particle counter, CPC) jut, ahol telített butanolgőz csapódik le a nanorészecskéken, és így cseppek képződnek, melyeket a CPC fényszórásuk mérésével számlál meg. A többszörösen töltött részecskékre vonatkozó korrekciót és a részecskeszámlálás határfokát a kiértékelő TSI-szoftver figyelembe veszi. A kamrák és csövek falain történő nanorészecske adszorpció mérések szerint csak 1-2 % veszteséget jelent, ezért elhanyagoltuk. A méretmeghatározás relatív hibáját a részecskeáram és a köpenyáram sebességének hányadosa adja meg, tehát esetünkben 25 %-os pontossággal határozható meg a mobilitási átmérő.

Kísérleteim során a 7-133 nm-es mérettartományban tudtam meghatározni a nanorészecskék méreteloszlását. A mérési tartományt a DMA feszültsége határozza meg, és ennek a feszültségnek felső korlátja a DMA-n keresztülráamló gáz átütési feszültsége. Ez az oka annak is, hogy nitrogénben végeztem a kísérleteket. Az argon vagy a hélium előnyösebb lett volna olyan szempontból, hogy nem lépnek reakcióba a szénnel, de alacsony átütési feszültségük miatt még kisebb lett volna a vizsgálható mérettartomány. Mivel egy eloszlásgörbe felvétele három percig tart, miközben az ArF lézer 2 Hz-es frekvenciával működik, a mérést "soklövéses ablációs kísérletnek" nevezhetjük. (Itt visszautalok arra, hogy [64] szerint a HOPG felszínéről több anyag

távozik az első abláló impulzus hatására, mint a további lövések következtében.) Az adatok rögzítését akkor végeztem, mikor az abláció hozama már stabilizálódott, tehát az azonos körülmények közt egymás után felvett eloszlások már nem különböztek egymástól. A sok egymást követő lövés miatt az eredetileg HOPG minta felszíne már nem tekinthető “nagy mértékben rendezett”-nek.

## 4.6 Módszerek a lökeshullámot keltő anyag mennyiségének meghatározására

Az ablációs folyamat első megfigyelt fázisa a lökeshullám keltés a környező atmoszférában. Amint azt alább igazolom, a lökeshullám létrejötte feltételezi bizonyos mennyiségű anyag deszorbeálódását a felszínről. Ennek az anyagmennyiségnek a meghatározására különböző módszereket dolgoztam ki.

### 4.6.1 A lökeshullám és a deszorbeálódott anyag energiájának összehasonlítása

A lökeshullám energiájának kísérleti meghatározásához a gyorsfényképezéssel nyert hely-idő összefüggést használjuk fel. A félgömb alakú lökeshullámokra nyert elméleti (2.7) függvényt a mérési adatokra illesztve, (2.10) felhasználásával megkapjuk az  $E_0$  paramétert, mely a lökeshullámot keltő energiával egyenlő. Itt és a következőkben feltételezzük, hogy ez az energia megegyezik a lökeshullám kialakulásának ideje alatt deszorbeálódott részecskék összes kinetikus energiájával. Az irodalomból ismert kinetikus energia adatok ismeretében megbecsülhető a deszorbeálódott részecskék száma és az ehhez tartozó rétegvastagság.

### 4.6.2 Az energiamegmaradás elvének alkalmazása a lökeshullám egyenletben

A lökeshullám kialakulását megelőzően deszorbeálódott réteg összes energiája megbecsülhető az irodalomban elterjedten használt Beer-Lambert törvény segítségével.



vel [39]. Figyelembe véve, hogy az abszorbeált energia egyrészt a párolgáshőt, másrészt a deszorbeált részcskék kinetikus energiáját fedezi, az energia megmaradása így írható fel:

$$E_0 = (1 - R)\alpha d E_{laser} - E_{evap}, \quad (4.4)$$

ahol  $R$  a reflektivitás,  $\alpha$  az abszorpciókoefficiens,  $d$  a deszorbeálódott réteg vastagsága,  $E_{laser}$  a felszínre érkező lézer energia,  $E_{evap}$  a  $d$  vastagságú réteg párolgásához szükséges hőmennyiség.

$$E_{laser} = \Phi \cdot A, \quad (4.5)$$

ahol  $\Phi$  az energiasűrűség,  $A$  a megvilágított terület nagysága.

A (4.4) egyenletben elhanyagoltuk a hődiffúziót az anyag belseje felé. Ennek oka az, hogy a lökéshullám kialakulásának ideje a gyorfényképezéses mérések alapján 10 ns-nál kisebb, és a hővezetési egyenlet numerikus megoldásával valóban arra az eredményre jutottam, hogy ilyen rövid idő alatt a  $c$  kristálytani tengely irányában a HOPG belseje felé elvezetett hőmennyiség jelentéktelen. A párolgáshoz szükséges hő a következőképpen számolható ki:

$$E_{evap} = d A \rho H M^{-1}, \quad (4.6)$$

ahol  $H$  a  $C^+$  ionos állapothoz tartozó moláris képződéshő,  $M$  a grafit moláris tömege.  $H$ -t a

$$H = H_f + N_A E_i \quad (4.7)$$

összefüggés segítségével írjuk fel, ahol  $H_f$  a C atomi állapothoz tartozó moláris képződéshő,  $N_A$  az Avogadro szám,  $E_i$  a szén első ionizációs energiája. (Itt emlékeztetek arra, hogy 193 nm-es lézer hullámhossznál az ablációs felhő főként  $C^+$  ionokat tartalmaz [65].) (2.7), (4.4) és (4.6) alapján

$$d = \frac{r^5 0.4255 \rho_{air}}{[(1 - R) \alpha E_{laser} - A \rho H] t^2}. \quad (4.8)$$

E képlet segítségével különböző lézer energiasűrűségekre meghatározható a  $d$  rétegvastagság, ha megmérjük a lökéshullám  $r$  sugarát egy adott  $t$  időpontban, és figyelembe vesszük az anyagi paramétereket. A deszorbeált anyag abszorpcióját itt elhanyagoljuk, tekintve, hogy igen kis anyagmennyiségről van szó.

### 4.6.3 Az ablációval keltett nanorészecskék méreteloszlásának elemzése

A kísérleti tapasztalatok szerint az abláció során keletkező nanorészecskék méreteloszlásában elkülöníthető egy, a deszorpció fázishoz rendelhető tartomány. Az ebbe eső részecskék összömege alapján megbecsülhető a deszorbeálódott anyagmennyiség.

A könnyebb érthetőség kedvéért e módszer részleteit a kísérleti eredmények ismertetése után, az 6. fejezetben tárgyaljuk.

## 5. fejezet

# Kísérleti eredmények

### 5.1 A HOPG ablációs küszöbének és effektív abszorpciós együtthatójának meghatározása

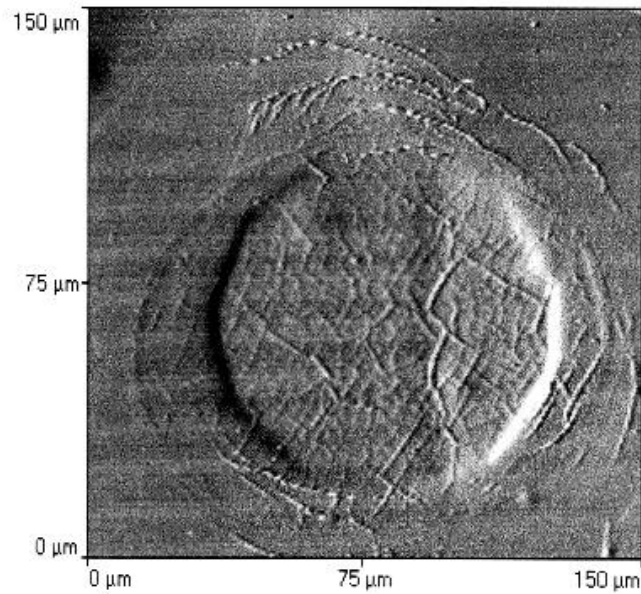
Az Eszközök és módszerek című fejezetben leírt módon, egy 4 mm átmérőjű diafragma leképezésével 90  $\mu\text{m}$  átmérőjű ablációs gödröket hoztam létre. A mintát a lövések közt eltoltam, minden gödör egyetlen lézerimpulzus eredményként jött létre. A lézer energiasűrűségét 1 és 25  $\text{J}/\text{cm}^2$  között változtattam.

Az ablációs gödrök mélységét AFM-mel mértem meg. Egy tipikus ablációs gödör képét mutatom be a 5.1. ábrán. A gödör körül vonalakba rendeződve a felületre visszahullott anyag (debris) látható. Ezzel az anyaggal nem foglalkozom ebben a dolgozatban.

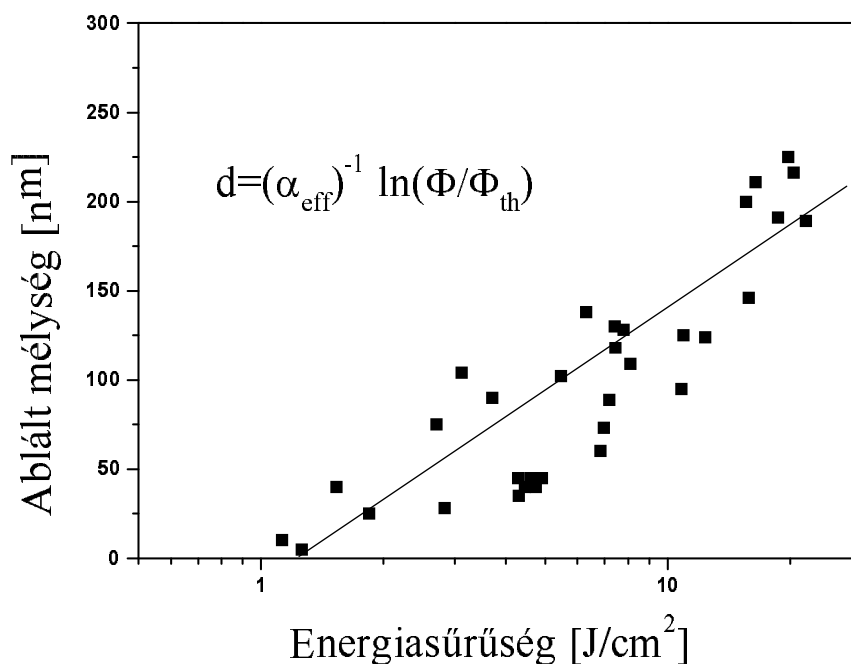
A 5.2. ábrán a gödörmélységet ábrázoltam az energiasűrűség függvényében. Az adatok szórása nagy, mivel a lézer energiájának ingadozása miatt nem lehet több, azonos energiasűrűségnél mért adatot átlagolni, továbbá a HOPG felszín egyenetlenségei nagy relatív hibát okoznak az AFM-es mélységmérés során.

Mivel mérési pontjaink zöme a küszöbhez képest nagy energiasűrűségek tartományába esik, a (2.5) összefüggés alapján illesztettem görbét a mérési pontokra. Ennek alapján a HOPG 193 nm-es hullámhosszra vonatkozó küszöb energiasűrűsége  $\phi_{th} = 1,2 \pm 0,2 \text{ J}/\text{cm}^2$ , effektív abszorpciós koefficiense  $\alpha_{eff} = (1,5 \pm 0,3) \cdot 10^5 \text{ 1}/\text{cm}$ .

$\alpha_{eff}$  illesztés alapján kapott értéke a várakozásoknak megfelelően kisebb mint a grafit abszorpciós koefficiense ( $6,82 \cdot 10^5$  1/cm, 5.1. táblázat). Ez igazolja a termális ablációra vonatkozó (2.5) összefüggés használatát. Ha fotolitikus lenne az abláció, akkor a 2.1 összefüggés értelmében  $\alpha_{eff} = \alpha$  állna fenn.



5.1. ábra: Egy tipikus ablációs gödör atomi erő mikroszkópos képe  $\Phi = 2,4$  J/cm<sup>2</sup>

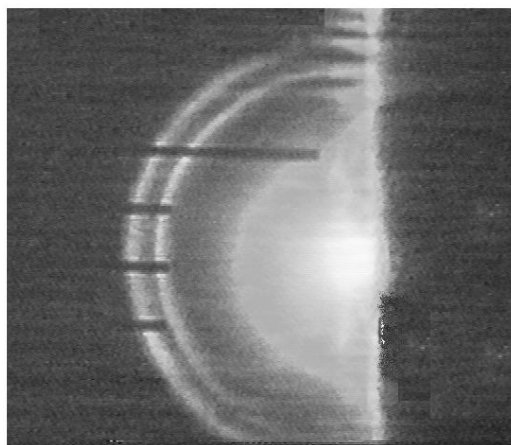


5.2. ábra: Az ablációs gödör mélysége a lézer energiasűrűség függvényében. Az egyenest a termális ablációt leíró képlet alapján illesztettem a mérési pontokra.

## 5.2 Az abláció során keletkező lökeshullámok gyorsfényképezése

Stroboszkopikus, Schlieren-szerű gyorsfényképező elrendezéssel (4.2. ábra), levegőben, 1 atmoszféra nyomáson mértem a HOPG ablációja során a minta felett keletkező lökeshullám sebességét egyrészt az excimer impulzus maximuma és az exponáló impulzus közti késleltetés, másrészt az energiasűrűség függvényében.

A 5.3. ábrán a lökeshullámról készült stroboszkopikus képet láthatjuk. Az energiasűrűség  $11,3 \text{ J/cm}^2$ , a két exponáló impulzus közti időbeli késleltetés  $9,5 \text{ ns}$ , az első impulzus  $24 \text{ ns}$ -mal késik az abláló impulzus maximumához képest. A leképező rendszer mikroszkópjának skálája fekete vonalakként jelenik meg a képen. Két osztás közt  $38,5 \mu\text{m}$  a távolság. Közvetlenül a minta felszíne fölött erősen fénylő folt látható, ez a világító plazmafelhő.



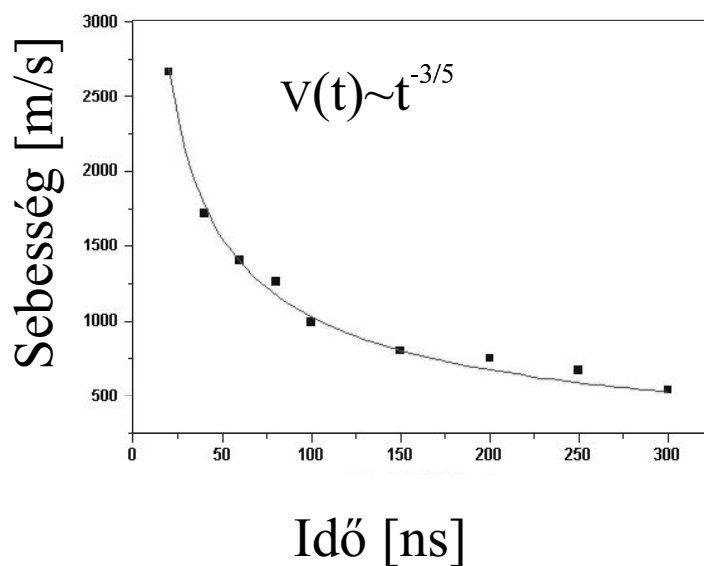
5.3. ábra: A HOPG ablációja során keletkezett lökeshullám stroboskopikus képe

A 5.3. ábrához hasonló felvételeken megmérve a lökeshullám két helyzete közti távolságot, és ezt az ismert időkülönbséggel elosztva megkapjuk a lökeshullám átlagsebességét egy igen rövid, 9,5 ns-os időtartamra. A 5.4 és a 5.5 ábrán a sebességet az idő és az energiasűrűség függvényében tüntettem fel.

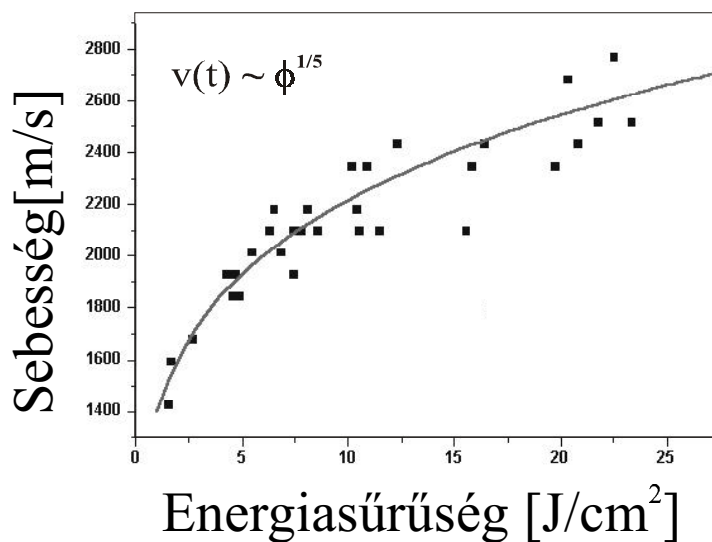
A 5.4. görbét azonos energiasűrűségek ( $16 \pm 3 \text{ J/cm}^2$ ), a 5.5. görbét azonos késleltetési idők ( $24 \pm 8 \text{ ns}$ ) mellett mértem. A 5.4. ábrán feltüntetett pontok nyolc mért érték átlagai, míg a 5.5. ábra pontjai egyes mérések eredményét jelentik. A sebesség-idő grafikon mérési pontjaira a félgömb alakú lökeshullámra vonatkozó (2.8) függvényt illesztettem, a sebesség-energisűrűség grafikonra pedig szintén a (2.8) összefüggés alapján a

$$v = konst \Phi^{\frac{1}{5}}, \quad (5.1)$$

alakú görbét, ahol  $\Phi$  a felületi lézer-energisűrűség, ami arányos a felületre beeső összes lézere energiával.



5.4. ábra: A lökeshullám sebessége az idő függvényében. A folytonos vonalat az ábrán látható összefüggés alapján illesztettem a mérési pontokra.



5.5. ábra: A lökeshullám sebessége az energiasűrűség függvényében. A folytonos vonalat az ábrán látható összefüggés alapján illesztettem a mérési pontokra.

A 5.4 és a 5.5 ábrák igazolják, hogy a lefényképezett jelenség valóban lökeshullám, melynek energiája egyenesen arányos az alkalmazott lézer energiasűrűséggel. Ez más

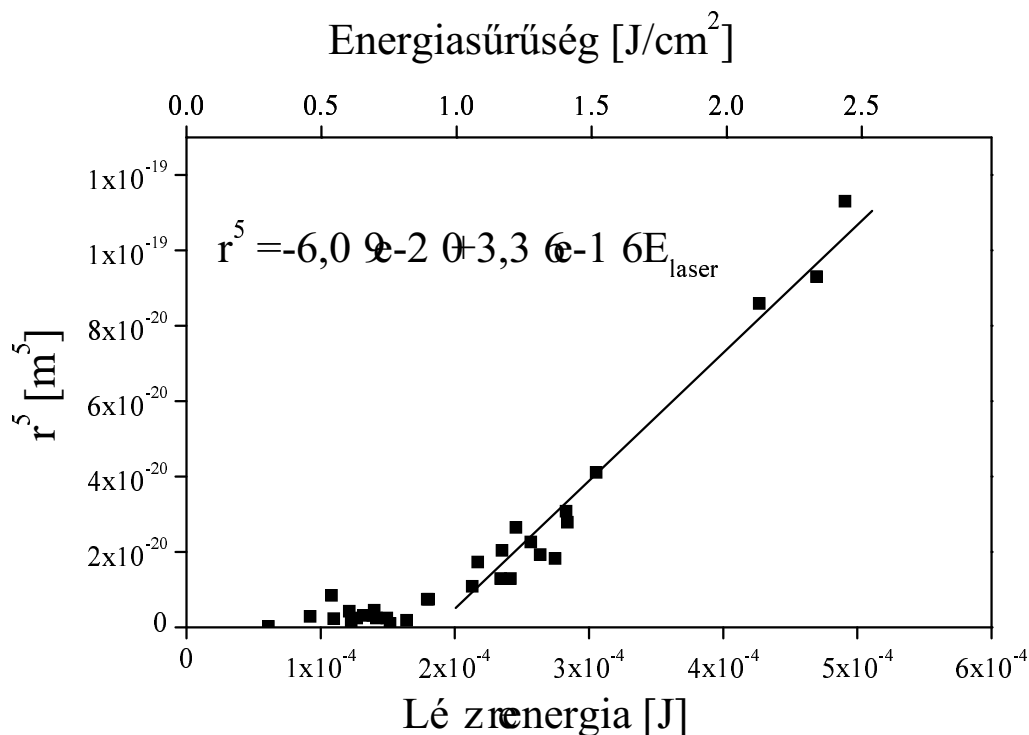
szóval azt jelenti, hogy a lökeshullám keltés hatásfoka, azaz a létrehozott lökeshullám energiájának és a felületre érkező lézere energiájának a hányadosa állandó.

Mivel egyes, később említendő kísérleti eredmények arra engednek következtetni, hogy az ablációs küszöb alatt is távozik anyag a grafit felületéről, felmerült az a kérdés, hogy keletkezik-e lökeshullám ilyen kis energiasűrűségeknél. Ennek eldöntése érdekében újabb gyorsfényképezéses kísérletet végeztem.

Ezúttal egy exponáló impulzusos Schlieren-szerű elrendezést használtam, a 4.2. ábrán bemutatott elrendezés nyalábosztó kocka nélküli változatát. A lökeshullám helyét mértem az energiasűrűség függvényében az ablációs küszöb alatt és kevéssel fölötte. Azért, hogy az eredmény összehasonlítható legyen az SPMS berendezéssel végzett mérés eredményével, itt is "több lövéses" kísérletet végeztem, azaz a felvételek készítése előtt legalább 50 impulzust engedtem a mintára.

A (2.7) összefüggés és a lökeshullám keltés hatásfokának állandósága alapján azt várjuk, hogy a lökeshullám sugarának ötödik hatványa egyenesen arányos a felületre beeső energiával és az energiasűrűséggel. A 5.6. ábrán ezért a lökeshullám sugarának ötödik hatványát ábrázolom az energia (alsó x tengely) és az energiasűrűség (felső x tengely) függvényében.



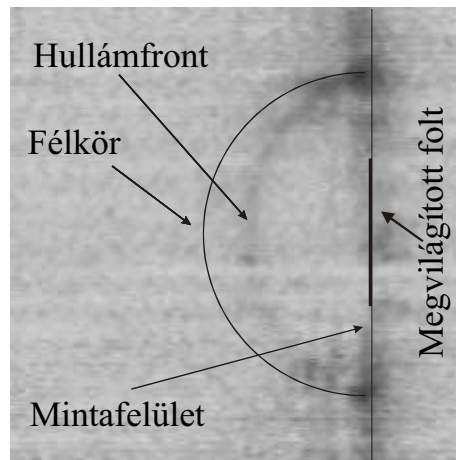


5.6. ábra: A lökeshullám sugarának ötödik hatványa az energiasűrűség függvényében

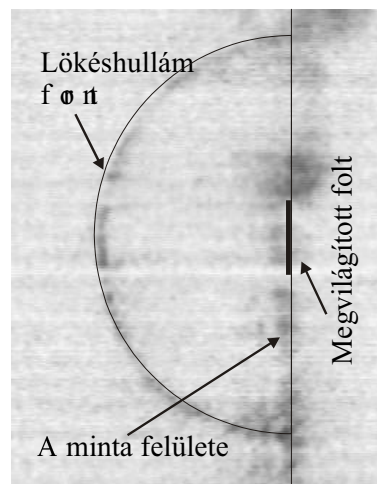
Látható, hogy a várt lineáris összefüggés csak egy bizonyos energiaérték fölött érvényes. Ennek okát abban látom, hogy kis energiáknál a lökeshullám lassabban halad, a fényképezés időpontjában még olyan közel van a felülethez, hogy sugara összemérhető a mintán megvilágított folt átmérőjével, így alakja még közelítőleg sem tekinthető félgömbnek. Ekkor természetesen (2.7) sem érvényes. Ezt az állítást a 5.7. és a 5.8. ábrával támasztom alá, melyeken két lökeshullám fényképét mutatom be a láthatóság kedvéért invertálva. Mindkét esetben 50 ns volt a késleltetés az excimer és az exponáló impulzus között, a 5.7. ábrához  $0,6 \text{ J}/\text{cm}^2$ , a 5.8. ábrához  $1,1 \text{ J}/\text{cm}^2$  lézer energiasűrűség tartozik. Látható, hogy azonos időpontokban fényképezve a kisebb lézer energiasűrűséggel keltett lökeshullám alakja még jelentősen eltér a félgömbtől, míg nagyobb energiasűrűségnél a nagyobb elért távolság miatt már félgömb alakúnak tekinthető a lökeshullám.

A későbbiek szempontjából fontos eredmény, hogy jóval az ablációs küszöb alatt, és már az excimer impulzus maximumának a felületre érkezése utáni első 10 ns során

lehet lökeshullámot detektálni.



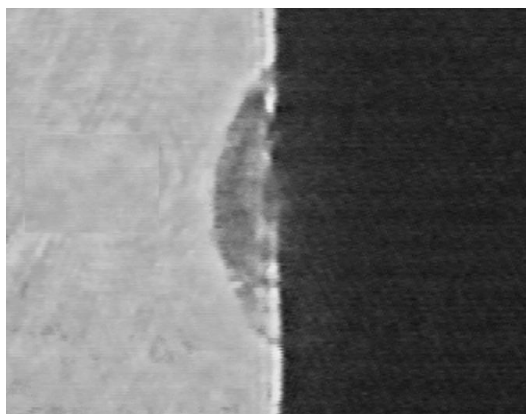
5.7. ábra: Nem félgömb alakú lökeshullám ( $\Phi = 0,6 \text{ J/cm}^2$ ,  $A = 2,01 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$ )



5.8. ábra: Félgömb alakú lökeshullám ( $\Phi = 1,1 \text{ J/cm}^2$ ,  $A = 2,01 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$ )

### 5.3 Az ablációs felhő gyorsfényképezése

Mivel a gyorsfényképező rendszerrel a lökéshullám már az excimer impulzus maximumának a felületre érkezése után 10 ns-mal is megfigyelhető, arra kell következtetnünk, hogy már ez alatt a rövid idő alatt is távozik anyag a HOPG felületéről. Ennek a távozó anyagnak a közvetlen kimutatására transzmissziós elrendezésben készítettem képeket. Nagy energiasűrűségeknél valóban látható az eltávozó anyag 10 ns-nál kisebb késleltetésnél. A 5.9. ábra 7 ns-os késleltetéssel,  $40,4 \text{ J/cm}^2$  energiasűrűséggel készült. Az ablációs felhő későbbi kitágulása, mozgása ezekben a kísérletekben nem követhető nyomon, mert egyrészt a tágulás miatt hamar lecsökken a sűrűsége, másrészt a felhőt alkotó nagy energiájú részecskék az atmoszférikus levegőben elégnak, és az égéstermék nem abszorbeál a festéklézer hullámhosszán.



5.9. ábra: A HOPG felszínéről távozó anyag transzmissziós gyorsfényképező elrendezéssel felvett képe

### 5.4 Hőmérséklet becslés

Az 5.1. táblázatban tüntetem fel a HOPG hőmérsékletének becsléséhez, valamint a későbbi számolásokhoz használt anyagi paramétereket.

Amint azt a módszerek leírása során már említettük, a hőmérséklet számolás pontosságát korlátozza egyrészt az, hogy a távozó anyagfelhő abszorpcióját nem vesszük figyelembe, másrészt a grafit anyagi paramétereinek bizonytalansága, ami

magas hőmérsékleten jelentős. Azonban az így becsült hőmérsékletek jó közelítésnek tekinthetők az ablációs küszöb alatti energiasűrűségeknel, ahol nem jelentős a deszorbeált anyagmennyiség, és a kapott hőmérséklet értékek nem érik el a grafit olvadáspontját, ami felett megbízhatatlanok az anyagi paraméterek.

Jelölés	Megnevezés	Mértékegység	Érték	Forrás
$\rho_1$	A levegő sűrűsége	[kg/m <sup>3</sup> ]	1.29	[66]
$\rho$	A grafit sűrűsége	[kg/m <sup>3</sup> ]	$2.27 \times 10^3$	[66]
$\rho_{atom}$	A grafitbeli atomsűrűség	[atom/cm <sup>3</sup> ]	$1.14 \times 10^{23}$	[11]
$M$	A grafit móltömege	[g/mol]	12	[66]
$H_f$	A grafit moláris képződéshője	[eV/mol]	$44.4 \times 10^{23}$	[66]
$E_i$	A szén első ionizációs energiája	[eV/atom]	11.29	[66]
$\alpha$	A HOPG abszorpció koefficiense (193 nm)	[1/cm]	$6.82 \cdot 10^5$	[67]
$R$	A grafit reflektivitása (193 nm)		0.3	[68]
$E_s$	A grafit felületi energiája	[J/cm <sup>2</sup> ]	5	[69]
$C_p$	A grafit egy atomra számított hőkapacitása	[J/atom K]	$4.5 \cdot 10^{-23}$	[66]
$\kappa_c$	Hővezetési együttható $c$ irányban, $T$ hőmérsékleten	[J/cm s K]	$9,449T^{-0,259} - 1.035$	[70]
$\kappa_a$	Hővezetési együttható $a$ irányban, 1000 K-en	[J/cm s K]	5,34	[66]

5.1. táblázat: *A számolásokhoz használt anyagi paraméterek*

Számításaim szerint a HOPG felszíni hőmérséklete 0,5 J/cm<sup>2</sup> excimer energiasűrűségnél  $\sim 2570$  K, 1 J/cm<sup>2</sup>-nél pedig a hőmérséklet már eléri az olvadáspontot.

E számolással tehát alátámasztottam azt a feltételezést, hogy 1 J/cm<sup>2</sup> fölötti energiasűrűségű, 193 nm-es impulzusok hatására a HOPG felszíne megolvadhat. A 0,5 J/cm<sup>2</sup>-es impulzushoz tartozó felszíni hőmérsékletet a grafitfelületről történő termális deszorpció sebességének becsléséhez fogom felhasználni.

## 5.5 A HOPG felület deformációjának gyorsfényképezése

Az ablált HOPG felszínen lejátszódó folyamatok nyomonkövetéséhez a 4.1. ábrán bemutatotthoz hasonló gyorsfényképező elrendezést használtam, de ebben az esetben a próba festéklézer nyaláb ( $\lambda=648$  nm, FWHM=1 ns)  $60^\circ$ -os szögben esett a felületre, és onnan visszaverődve lépett a leképező rendszerbe.

A leképező rendszer most is egy mikroszkópból és egy videokamerából állt. A mikroszkóp hátsó fókusz síkjában egy kis sötét folttal kitakartam a geometriai optika szabálya szerint a sík felszínről visszavert nyalábot, így csak a felület egyenetlenségein szóródó fény jutott a kamerába. Az abláló excimer nyaláb most is merőlegesen esett a felületre, az ablált folt átmérője  $150 \mu\text{m}$  volt.

Az így kapott képeken egy fényes ív látható az ablált terület kerületének megfelelő helyen. A kitakaró folt helyzetének precíz változtatásával befolyásolni tudtam, hogy a kerület mely íve váljon láthatóvá a képeken. Egy ilyen felvételt mutat a 5.10. ábra.



5.10. ábra: Az ablált HOPG felszín reflektált festéklézer impulzussal létrehozott képe. A késleltetés az abláló és a próba impulzus közt  $100$  ns, az excimer impulzus energiasűrűsége  $4,8 \text{ J/cm}^2$

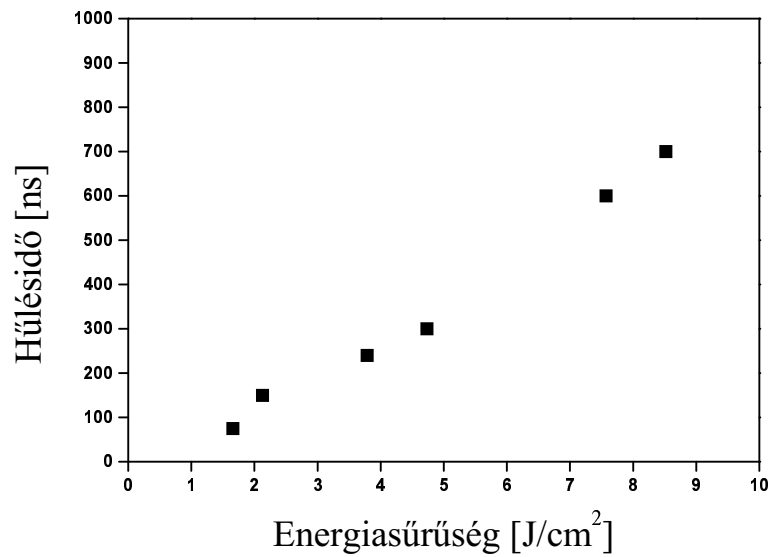
A festék és az excimer impulzus közti késleltetést  $\sim 10$  ns pontossággal változtattam, és így arra a következtetésre jutottam, hogy az excimer impulzus beérkezése

után 10 ns-mal már megjelenik a fényes ív a képeken, és az abláló energiasűrűségtől függően néhányszor tíz – néhányszor száz nanoszekundum múlva eltűnik. Érdekes eredmény, hogy  $12 \text{ J/cm}^2$  energiasűrűség fölött gyakorlatilag végtelen nagy késleltetéseknel is látható marad a fényes ív.

A fent leírt jelenséget a grafit hőtágulásának tulajdoníthatjuk. A lézer impulzus hatására felmelegszik a grafit a megvilágított területen. A hőtágulás a kis behatolási mélység és az ehhez képest igen nagy megvilágított terület miatt a grafit síkokkal párhuzamos irányban okozna nagyobb méret változást, ám a megvilágítatlan felszín ezt megakadályozza. Ha az anyagban így létrejövő feszültség eléri a maximumát, akkor a felszín a rá merőleges irányban deformálódik. Ezt az úgynevezett termomechanikai effektust Speck és munkatársai vizsgálták a grafit felszínén [46]. A deformáció létrejöttéhez szükséges  $\Delta T$  hőmérséklet növekedést a

$$\Delta T = [(1 - \nu) / E\alpha_h]Y, \quad (5.2)$$

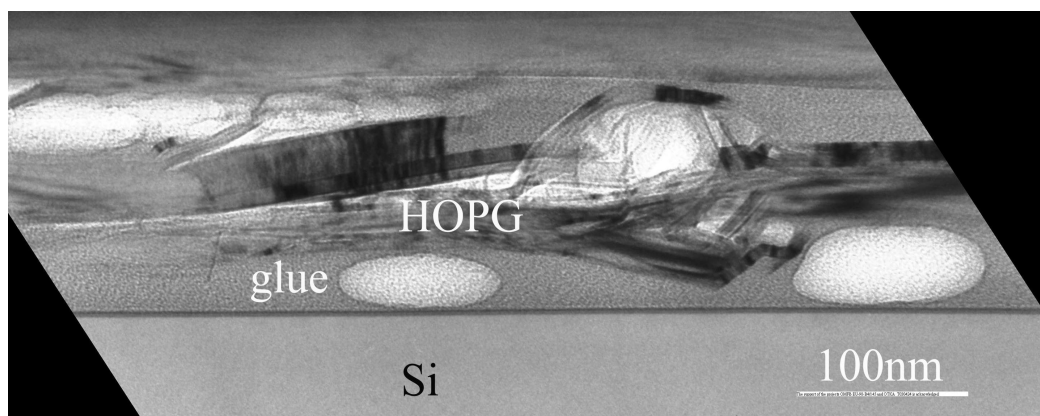
egyenlettel számolták ki, ahol  $E$  a Young modulus,  $\nu$  a Poisson arány,  $\alpha_h$  a lineáris hőtágulási együttható,  $Y$  a grafit síkokra merőleges irányban fellépő mechanikai feszültség. Mivel  $Y$  maximális értéke 2 GPA [71], (5.2) szerint a HOPG felület hőtágulás hatására bekövetkező deformációjának hőmérsékletküszöbe  $\sim 1000 \text{ K}$ . Az excimer impulzus hatására a HOPG megvilágított felszíne fölmelegszik és kidomborodik. A kerület mentén az új felszín alakja jelentősen eltér az eredeti síktól, ezért itt szóródik a festéklézer fénye. A képeken a megfigyelés irányától függően a megvilágított folt kerületének egy-egy szegmensét látjuk. Mindezek alapján a fényes ív eltűnése a HOPG felszín deformációjának eltűnését, azaz a felszíni hőmérséklet  $1000 \text{ K}$  alá csökkenését jelenti. Az ehhez tartozó késleltetési időt a 5.11. ábrán hűlésidőnek nevezem, és az excimer lézer energiasűrűségének függvényében ábrázolom.



5.11. ábra: A HOPG felszín 1000 K-re való lehűlésének mért ideje

Az, hogy a felület deformációja  $12 \text{ J/cm}^2$  excimer energiasűrűség felett megmarad, véleményem szerint arra enged következtetni, hogy a HOPG megolvad, és az olvadt anyag vagy a hőtágulás vagy kifröccsenés miatt a peremre jut, és ott szilárdul meg.

Az AFM-es mérések is mutattak kiröccsent anyagot az ablációs gödör körül [48]  $248 \text{ nm}$ -es ablációnál. A kifröccsenés ott már  $6 \text{ J/cm}^2$  energiasűrűségnél detektálható volt.



5.12. ábra: Az  $ArF$  lézerrel kezelt grafit felszín transzmissziós elektronmikroszkópos képe

A HOPG  $1 \text{ J/cm}^2$  feletti energiasűrűséggel való besugárzásának hatására bekövetkező megolvadására vonatkozó feltételezés alátámasztására a grafit síkokra merőleges metszetekről transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) képeket készítettünk egy Philips CM20 típusú elektronmikroszkóppal a KFKI Részecske- és Magfizikai Kutatóintézet (RMKI) laboratóriumában.

A lézerrel a  $c$  tengely irányából besugárzott grafit minta felületére szilícium lapkát ragasztva készült a  $c$  tengellyel párhuzamos síkú metszet, tehát a 5.12. ábrán a megvilágítás iránya alulról fölfelé mutat, a megvilágított felület a ragasztó fölött látható. Az elektronok az  $(ab)$  grafit síkkal párhuzamos irányból érkeztek a mintára.

A kezeletlen HOPG mintákon a grafit rácssíkjai egyenes vonalakként jelennek meg. A síkok szoros illeszkedésűek, a felszín síma, eltekintve a tisztítás során keletkezett lépcsőktől.

A lézerrel kezelt felületre egy impulzus esett, a 5.12. ábrán látható esetben az energiasűrűség  $2,75 \text{ J/cm}^2$  volt. E terület TEM képén töredezett és elmozdult grafit síkokat láthatunk, ami a minta belseje felé terjedő lökéshullámnak tulajdonítható. A roncsolt réteg vastagsága néhány száz grafitsík távolságának felel meg. A lézerrel kezelt területen polikristályos régiókat és amorf zárványokat is láthatunk. A polikristályos területek valószínűleg a grafit olvadásának és újraszilárdulásának következtében jöttek létre. Az amorf zárványok jelenléte magyarázható úgy is, hogy a

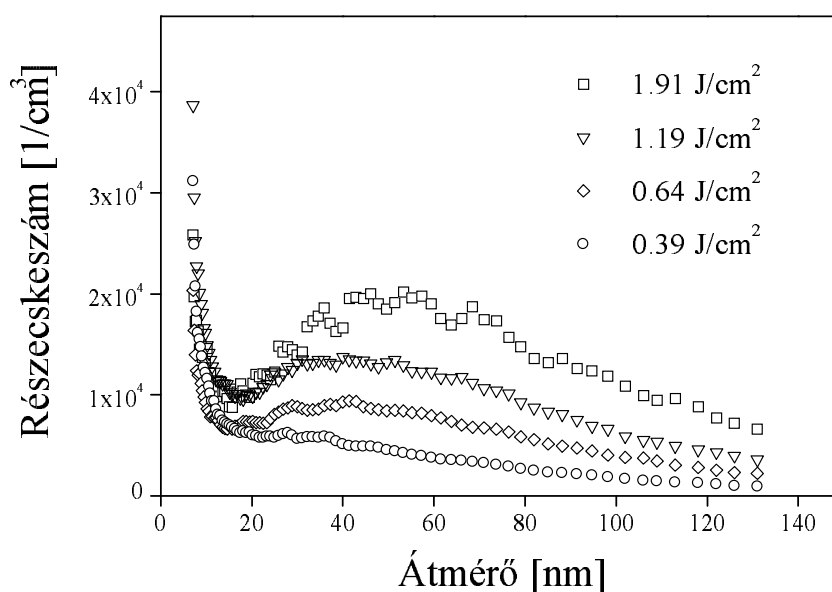


lézer amorfizálta a grafitot ezeken a területeken, de ennél valószínűbbnek tűnik az, hogy a grafit és a szilícium hordozó között a mintaelőkészítés során használt amorf ragasztóanyag jutott be a grafit lamellák közti térbe [72, 73].

## 5.6 Az ablációval keltett nanorészecskék vizsgálata

### 5.6.1 Méreteloszlás az abláló lézer energiasűrűségének függvényében

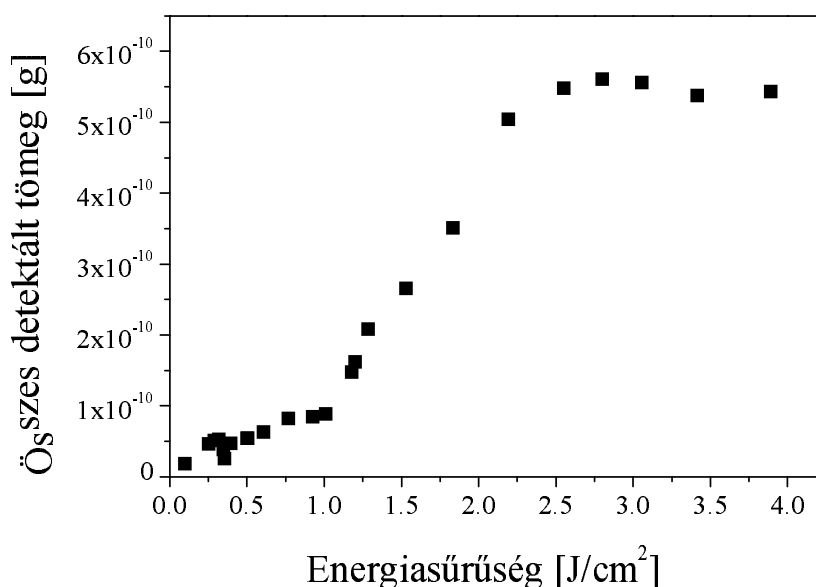
Az ablációs felhőben kondenzálódó, nanométeres mérettartományba eső szénklaszterek méreteloszlását elektromos mobilitásuk alapján határoztam meg a DMA-hoz csatlakozó kondenzációs részecskeszámláló segítségével, a TSI SMPS 3936 berendezéssel. Néhány különböző excimer energiasűrűség esetén felvett méreteloszlást mutat a 5.13. ábra.



5.13. ábra: A szén nanorészecskék koncentrációja a mobilitási átmérő függvényében, különböző excimer energiasűrűségeknél

Az első szembeötlő jelenség ezeken a görbéken az, hogy a 7–133 nm-es megfigyelési tartomány két helyén mértem magas koncentrációt. 10 nm alatt a koncentráció-

görbe meredeken emelkedik. A maximum helye valószínűleg 7 nm alatt van, tehát kívül esik az általam megfigyelt mérettartományon. A görbe meredeksége és a koncentrációk értéke 10 nm alatt nagymértékben független az abláló lézer energiasűrűségétől. Ezzel szemben a nagyobb részecskeméreteknél (40-60 nm) jelentkező széles maximum intenzitása erősen függ az energiasűrűségtől, és növekvő energiasűrűségnél e maximum helye a nagyobb részecskeméretek felé tolódik el.  $\sim 1 \text{ J/cm}^2$  alatt ez a maximum gyakorlatilag eltűnik, míg a görbe 10 nm alatti szakasza nem változik jelentősen még jóval a HOPG ablációs küszöbe alatt sem.



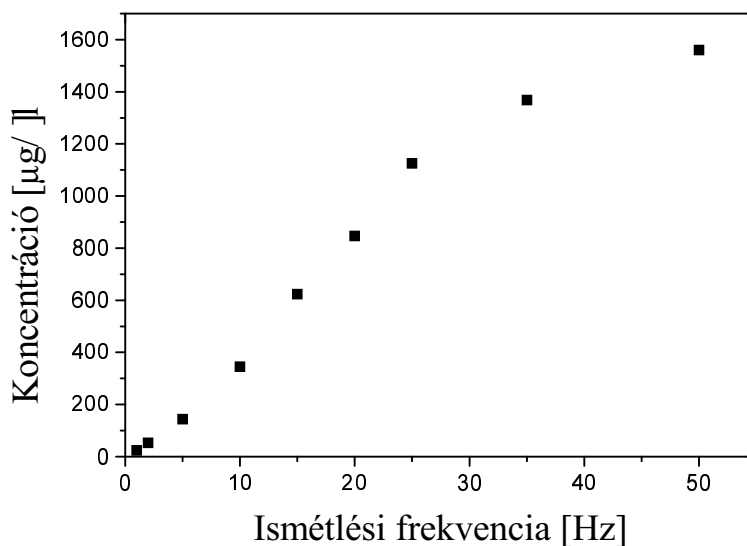
5.14. ábra: Az egy impulzus által keltett nanorészecskék össztömege az energiasűrűség függvényében

Az egy impulzus által keltett 7–133 nm-es detektálási tartományba eső részecskék össztömeget az energia-sűrűség függvényében a 5.14. ábrán tüntettem fel. Ezen látható, hogy a  $\sim 1 \text{ J/cm}^2$ -nél kisebb energiasűrűséggel keltett nanorészecskék össztömege csak kis mértékben növekszik az energiasűrűséggel, míg  $\sim 1 \text{ J/cm}^2$  fölött a görbe jóval meredekebben növekszik, majd  $2 \text{ J/cm}^2$  fölött telítődést mutat. A görbe meredekségének ugrásszerű, közel kétszeresére való emelkedése közelítőleg a termális abláció fellépéséhez rendelhető küszöb energiasűrűségnél következik be. A telítődés

két effektus együttes hatásának tulajdonítható: egyrészt nagy energiasűrűségeknél sok az ablált anyag, így jelentőssé válhat ennek abszorpciója, másrészt, amint a 5.13. ábrán láthattuk, az energiasűrűség növekedésével a méreteloszlás második csúcsa a nagyobb átmérők felé tolódik el, így a keletkezett nanorészecskék jelentős része kívül eshet a megfigyelési tartományon.

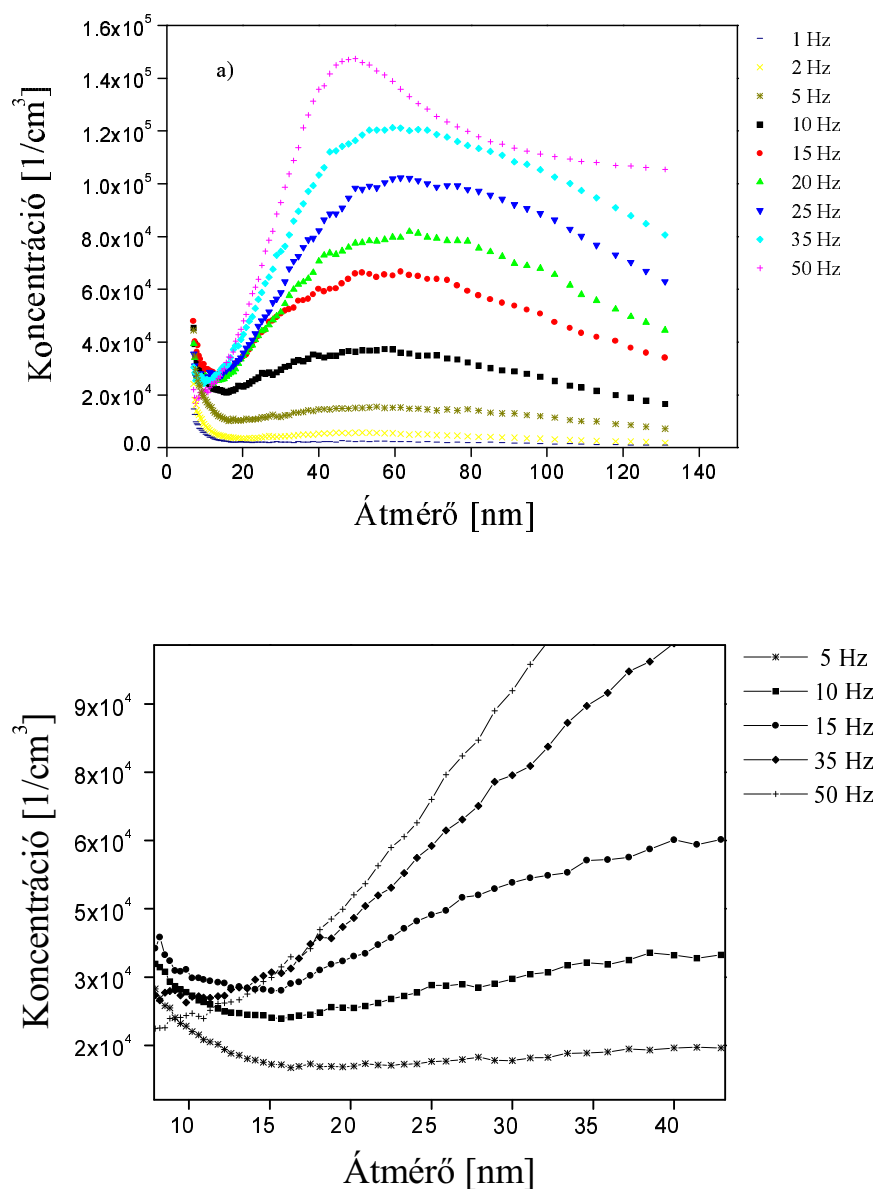
### 5.6.2 Méreteloszlás a lézer ismétlési frekvenciájának függvényében

A nanorészecskék méreteloszlásának a lézer ismétlési frekvenciájától való függését állandó energiasűrűség ( $1,9 \text{ J/cm}^2$ ) és állandó ablált foltátmérő ( $370 \text{ }\mu\text{m}$ ) mellett vizsgáltam. Az ismétlési frekvenciát az 1–50 Hz-es tartományon változtattam. Ha nincs kölcsönhatás az egymást követő ablációs események között, akkor ennek a görbének lineáris függést kell mutatnia.



5.15. ábra: A detektált szén nanorészecskék koncentrációja a lézer ismétlési frekvenciájának függvényében

A 5.15. ábrán a teljes mérettartományon detektált nanorészecskék tömeg koncentrációját tüntettem fel. A görbe meredeksége határozottan lecsökken  $\sim 25$  Hz fölött. Ennek magyarázatához érdemes egyenként megvizsgálni a különböző ismétlési frekvenciáknál felvett méreteloszlás függvényeket.



5.16. ábra: A detektált szén nanorészecskék méreteloszlása különböző ismétlési frekvenciáknál. A b) ábrán jól látható, hogy 35 Hz-es frekvencián a 15 nm alatti átmérőjű nanorészecskék száma kevesebb, mint a kisebb frekvenciáknál, és 50 Hz-nél még tovább csökken

Ahogy a 5.16. ábrán látható, bizonyos ismétlési frekvencia fölött nemcsak a detektált nanorészecskék mennyisége, hanem a méreteloszlás-görbék jellegzetes alakja is megváltozik. Ezt a változást az okozza, hogy megfelelően nagy ismétlési frekvenciáknál a lézerimpulzus kölcsönhat az előző impulzus által keltett nanorészecskékkel.

A kölcsönhatáshoz szükséges ismétési frekvencia becsléséhez figyelembe kell vennünk, hogy a nitrogén 1 l/perc sebességgel áramlik a  $\sim 5 \text{ cm}^2$  keresztmetszetű kamrában. Ez azt jelenti, hogy az ablációs felhő tágulással járó mozgásához hozzáadódik egy, a minta felszínével párhuzamos,  $\sim 0,84 \text{ cm/s}$ -os sebességű sodródás. Gyorsfényképezéses kísérletek tanúsága szerint az ablációs felhő mintafelszínrel párhuzamos mérete 500 Torr nyomású Ar gázban 100 ms alatt elérheti az 1 cm-t [20]. Kokai és munkatársai szintén Ar gázban, 560 Torr nyomáson figyelték az ablációs felhő változását ArF lézeres abláció során. Az általuk közölt képek azt bizonyítják, hogy  $12 \text{ J/cm}^2$  energiasűrűségnél már  $10 \mu\text{s}$  alatt közel 1 mm-re tágul a felhő laterális irányban, de ez a méret  $100 \mu\text{s}$ -ig nem nő jelentősen [52]. 20 Hz-es lézer ismétlési frekvencia esetén az egymást követő impulzusok közt eltelt idő 0,05 s, ezalatt a felhő  $\sim 0,4 \text{ mm}$ -t sodródik, így egy része még akkor is kölcsönhat a következő impulzussal, ha 1 mm-nél nem lesz nagyobb a laterális kiterjedése.

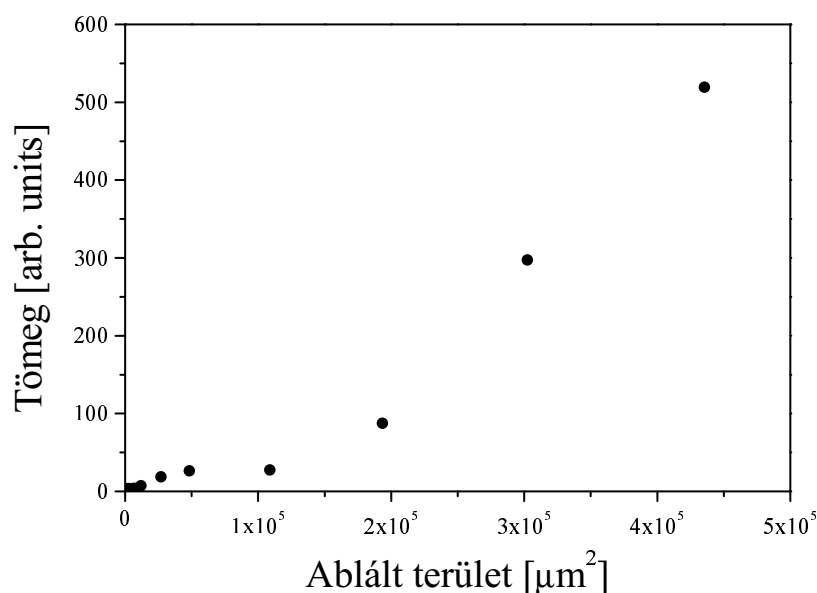
A lézer impulzus és az ablációs felhő kölcsönhatása két fontos effektusban nyilvánul meg. Egyrészt csökken a felületre jutó intenzitás a felhő abszorpciója és fényszórása miatt, ami lecsökkenti az ablációs hozamot, másrészt az abszorbeált energia felmelegíti a nanorészecskéket, erős párolgást okoz a felületükön, és így lecsökkenti a kezdeti méretüket.

Heszler Péter a nanorészecskék párolgására vonatkozó Klotz-féle modell alapján meghatározta a grafit nanorészecskék párolgási sebességét, és kimutatta, hogy az alkalmazott  $2 \text{ J/cm}^2$  energiasűrűségű impulzussal való kölcsönhatás következtében jelentősen lecsökken a nanorészecskék mérete, a kis részecskék átmérője a megfigyelt mérettartomány alsó küszöbe alá is eshet [74]. Ez indokolja a méreteloszlásban általam megfigyelt változásokat.

### 5.6.3 Méreteloszlás az ablált terület nagyságának függvényében

A felszínre leképezett diafragma átmérőjének változtatásával változtattam az ablált folt átmérőjét, miközben a lézer energiasűrűség és az ismétlési frekvencia állandó maradt ( $1,9 \text{ J/cm}^2$ ,  $2 \text{ Hz}$ ). A méreteloszlás görbék jellege nem különbözött az eltérő átmérők esetén, csak a detektált nanorészecskék mennyisége nőtt a növekvő foltmérettel.

A 5.17. ábra mutatja a teljes mérési tartományon detektált nanorészecskék tömegkoncentrációjának függését az ablált folt méretétől. A kézenfekvőnek tűnő várakozással ellentétben ez a görbe a kis foltméretek tartományában eltér a lineáristól. Ennek magyarázatát abban látom, hogy amint azt saját gyorsfényképezéses megfigyeléseim és irodalmi adatok is alátámasztják [75] kis foltátmérők esetén az ablált anyag nagyobb térszögben oszlik el, és így lecsökken az ablációs felhő túltelítettsége. Mindez a  $7 \text{ nm}$  fölötti átmérőjű részecskék számának csökkenéséhez, és valószínűleg a detektálási tartományunkon kívül eső kis nanorészecskék számának növekedéséhez vezet.

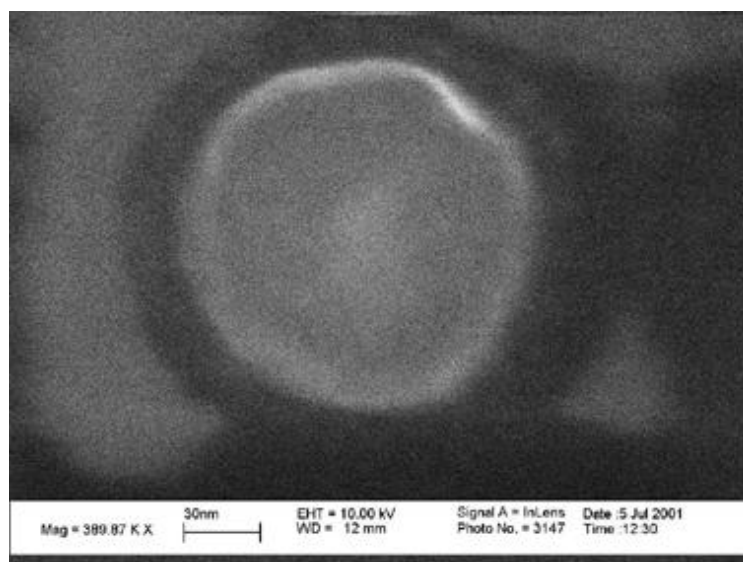


5.17. ábra: A detektált szén nanorészecskék tömegkoncentrációja az ablált terület átmérőjének függvényében

### 5.6.4 A nanorészecskék analitikai vizsgálata

Az analitikai vizsgálatokhoz a nanorészecskéket a gázáramból egy fúvókán keresztül egy szilícium lapkára továbbítjuk. Így a DMA előtt polidiszperz, a DMA után monodiszperz mintát tudunk venni a nanorészecskékből.

A pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) felvételek tanúsága alapján gömb alakú részecskék keletkeznek. Néhány perces mintavételi idővel különálló nanorészecskéket kapunk, míg néhány órás mintavételezés esetén agglomerálódnak a részecskék. Egy 80 nm átmérőjű részecskét mutat a 5.18. ábra.



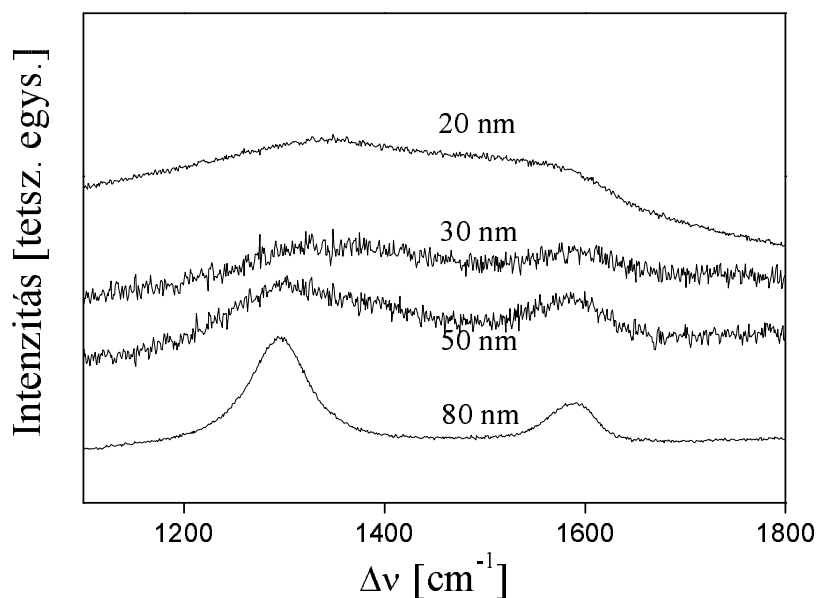
5.18. ábra: 80 nm átmérőjű szén nanorészecske pásztázó elektronmikroszkópos képe

A 20–80 nm-es monodiszperz minták Raman spektrumát Reinshaw Raman Imaging Microscope Wire V1.2 típusú készüléssel vettem fel. A részecskék méretének relatív szórása a középérték körül a nanorészecskéket tartalmazó nitrogén gáz (aerosol flow) és a DMA készüléken belüli nitrogénáram (sheath flow) áramlási sebességének arányából (1:4) 25 % [76]. Azt találtam, hogy a spektrumokban mindig megjelenik az 1330 1/cm körüli, úgynevezett D csúcs, ami a minta hosszútávú rendezetlenségére (disordered) utal és az 1580 1/cm körüli,  $sp^2$  grafit kötésekkel kapcsolatos G csúcs is, és az előbbi valamivel nagyobb intenzitású (5.19. ábra).

Az agglomerálódott 80 nm-es részecskékből álló minta Raman spektruma a nanostrukturált szénre jellemző tulajdonságokat mutat. A  $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$ -re kiszélesedett

D és az  $\sim 50 \text{ cm}^{-1}$ -re kiszélesedett G csúcs és a csúcsok közti nagy intenzitású háttér arra utal, hogy a nanokristallitok turbosztraktikus jellegűek [77]. A D és G csúcs intenzitás maximumának arányából kiszámolható, hogy a kristallitok karakterisztikus mérete  $\sim 20 \text{ \AA}$  [78]. Ez a kis méret, valamint az a tény, hogy a polidiszperz minta Röntgen diffrakciós képe elmosódott, nem mutat határozott maximumokat, a nanorészecskék amorfnak<sup>1</sup> jellegére utal.

Ha a minta részecskeméretét csökkentjük, akkor a csúcsok egyre nagyobb mértékben kiszélesednek. Ennek lehetséges oka egyrészt az, hogy a különböző méretű nanorészecskék különböző lehülési sebessége befolyásolhatja a kristályosodást, másrészt esetleg más lehet a nitrogén relatív mennyisége a 20 nm-es és ennél kisebb részecskékben, mint a nagyobbakban. A Raman spektroszkópiában jól ismert méret effektus valószínűleg csak kis mértékben járul hozzá a csúcsok kiszélesedéséhez, hiszen a  $\sim 20 \text{ \AA}$ -ös kristallitmérethez képest nincs nagy különbség a 20 és a 80 nm-es részecske átmérő között [74].

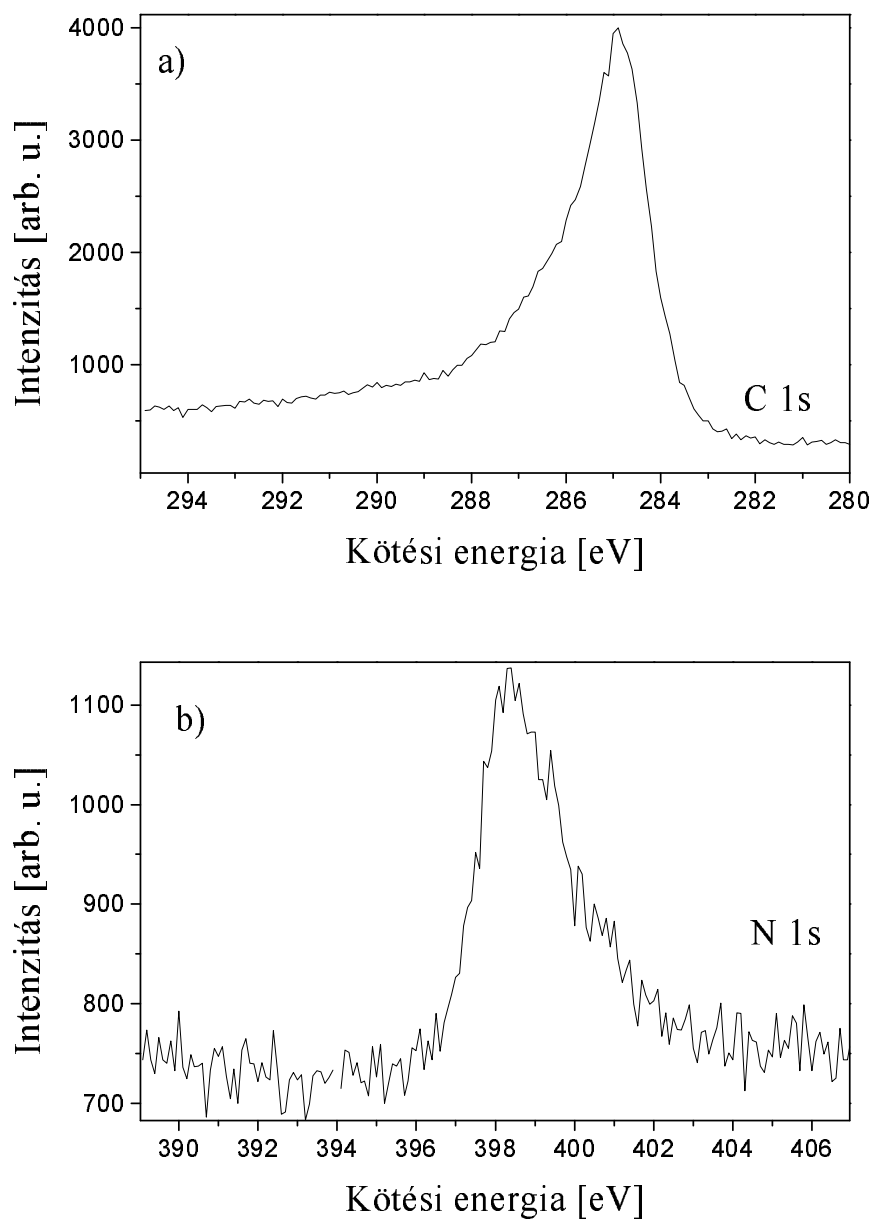


5.19. ábra: Különböző átmérőjű szén nanorészecskékből álló monodiszperz minták Raman spektruma. Az átmérők relatív szórása a mintában 25%

<sup>1</sup>Az irodalomban gyakran nevezik amorfnak a nanokristályos anyagokat



A nanorészecskék Röntgen fotoelektron spektroszkópiai vizsgálatához polidiszperz mintát állítottam elő, úgy, hogy az impaktor után a DMA kihagyásával vezettem a szilícium lapkára a nanorészecskéket tartalmazó gázáramot. A C 1s és a N 1s kötésekhöz tartozó csúcsok relatív intenzitásából az átlagos elemösszetétel  $CN_{0,08}$ -nak adódott, tehát a kondenzálódó nanorészecskék részben kémiai reakcióba lépnek a környező nitrogéngázzal. A spektrum C 1s területén (5.20. a) ábra), 284,8 eV-nál található csúcs a szén-szén kötésekhez tartozik. Az ezen a csúcson a nagyobb kötési energiák felé látható "váll" a nitrogénhez és a felületi oxigénhez kötött szén jelenlétére utal. A spektrumban az N 1s (5.20. b) ábra) területen  $\sim 398,3$  eV-nál látható csúcsot általában az  $sp^3$  hibridizációs állapotban lévő szénhez kötődő nitrogénnek tulajdonítják. Az ezen látható,  $\sim 400,3$  eV-os "váll" valószínűleg az  $sp^2$  hibridizált szénhez kötött nitrogénre utal, azaz olyan nitrogén atomokra, amelyek a grafit síkban egy szén atomot helyettesítenek. Az intenzitásarányokból megállapítható, hogy a nitrogén elsősorban az  $sp^3$  hibridizált állapotú kötésekben foglal helyet.



5.20. ábra: Polidiszperz nanorészcsek XPS spektrumának a) C 1s, b) N 1s területe

## 6. fejezet

# Diszkusszió

### 6.1 A deszorbeálódott anyagmennyiség becslése

A következőkben közelítő számolásokkal igazolom, hogy a lökéshullámot keltő anyagmennyiség nagyságrendileg megegyezik az ablációs küszöb alatt főként kis átmérőjű nanorészecskék formájában detektált anyagmennyiséggel.

Először a lökéshullám energiájának és a deszorbeált részecskék mozgási energiájának összehasonlítása alapján becsülöm meg az anyagmennyiséget. Ehhez először megmutatom, hogy jogos az a feltételezés, mely szerint ez a kinetikus energia adja a lökéshullám energiáját.

A 5.2 fejezetben megmutattam, hogy azon a tartományon, ahol a lökéshullám félgömb alakúnak tekinthető, a sugár ötödik hatványa egyenesen arányos a lézere energiával.

$$r^5 \simeq 3.36 \cdot 10^{16} E_{laser} \quad (6.1)$$

Másrészt ezen a tartományon a (2.7) és (2.10) egyenletek szerint határozható meg a lökéshullámot keltő energia,  $E_0$ . A besugárzott grafit felszín nyeli el a lézer energiáját, ennek egy része,  $E_0$  átadódik a levegőnek. A következőkben arra keresek a választ, hogy milyen folyamatok útján történhet ez meg.

Mivel az energiamérleget is felhasználom számolásaimban, megbecsültem a grafit által hősugárzás után kibocsátott hőt. Meg kell jegyezni, hogy a levegő nagyon

kevessé abszorbeálja a hőmérsékleti sugárzást, tehát ez semmiképpen sem okozhatja a lökéshullám keltést. A Stefan-Boltzmann törvény szerint az egységnyi felületről egységnyi idő alatt kisugárzott energia a hőmérséklet negyedik hatványával arányos. A lökéshullám sugarának mért értékéből és a (2.7), (2.10) egyenletekből kiszámolhatjuk, hogy  $2,4 \text{ J/cm}^2$  lézer energiasűrűségénél a lökéshullám energiája  $25 \mu\text{J}$ . A lézerrel megvilágított grafitfelszín által kibocsátott hőt ( $Q_r$ ) az

$$Q_r = \sigma T^4 A \tau \quad (6.2)$$

képlet alapján (föül-)becsülöm, ahol  $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ J/sm}^2\text{K}^4$  az abszolút fekete test Stefan-Boltzmann együtthatója,  $A = 2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$  a megvilágított terület nagysága,  $\tau = 10^{-8} \text{ s}$ . A felület hőmérsékletét  $10 \text{ ns}$ -ig  $4300 \text{ K}$ -nek véve felső korlátot kapunk  $Q_r$ -re.  $Q_{r,4300\text{K}} = 2 \cdot 10^{16} \text{ J}$ . Ez az érték elhanyagolható mind a beérkező lézere energiához, mind a lökéshullám néhányszor  $10 \mu\text{J}$ -os energiájához képest.

Egy másik szóbagyöhető mechanizmus az, hogy a lézerimpulzus által felmelegített grafit felszínbe ütköző levegő részecskéknek hőátadás útján adódik át a szóban forgó energia. Normál állapotú levegőben a gázmolekulák két ütközése közt eltelt idő  $\sim 0,2 \text{ ns}$ , tehát  $10 \text{ ns}$  alatt  $50$ -szer ütközik egy molekula, ezért feltehetjük, hogy ennyi idő alatt termalizálódik az átvett energia. A hődiffúziós hosszt a levegőben az  $l = 2\sqrt{D\tau} \simeq 1 \mu\text{m}$  képlet alapján becsülöm, ahol  $\tau = 10 \text{ ns}$ ,  $D = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$  a levegő hődiffúziós együtthatója  $300 \text{ K}$ -en [79]. Az  $1 \mu\text{m}$  vastagságú levegőréteg hőmérséklete az  $E_0 = \frac{5}{2}NkT$  képlet alapján kiszámolható  $E_0$  különböző értékeire (néhányszor  $10 \mu\text{J}$ ), és  $10^6 \text{ K}$  nagyságrendűnek adódik, ami nem reális.

A nagy energiájú szén részecskék oxidálódhatnak a levegőben, ami egy exoterm reakció. A felszabaduló hő szintén hozzájárulhat a lökéshullám energiájához. A grafit égéshője  $393 \text{ kJ/mol}$  [66]. Emlékeztetek arra, hogy az ablációs küszöb AFM-es mérésekből  $\sim 1,2 \text{ J/cm}^2$ -nek adódott.  $1 \text{ J/cm}^2$  lézer energiasűrűség alatt a  $10 \text{ nm}$ -es pontosságú mélységméréssel már nem lehet detektálni az ablációs gödröt. Ebből az következik, hogy ha az  $1 \text{ J/cm}^2$  alatti gödörmélységet  $10 \text{ nm}$ -nek véve számolom ki az égés során felszabadult hőt, akkor felső korlátot adok ennek nagyságára. Felhasználva a grafit atomsűrűségét (5.1. táblázat) és az ablált folt méretét ( $2,01 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$ )  $1,45 \mu\text{J}$ -t kaptam az égés során felszabaduló hőmennyiségre. Ez kevesebb, mint

6%-a a lökéshullám kísérleti eredményekből számolt energiájának, tehát önmagában ez a folyamat sem tehető felelőssé a korai lökéshullám keltésért.

A fentiek alapján kézenfekvő tehát azt feltételezni, hogy a lökéshullámot keltő energia a felületről távozó szén klaszterek/ionok mozgási energiájából származik.

Tömegspektroszkópiai mérések [80] arra az eredményre vezettek, hogy az ablált részecskék kinetikus energiája egyenesen arányos az abláló impulzus energiájával, azaz

$$E_0 = cE_{laser}, \quad (6.3)$$

ahol  $c$  konstans. Az (6.1) és (2.7) egyenletek összehasonlításából  $c = 0,074$ , ami azt jelenti, hogy a lökéshullám keltés határfoka  $\eta = E_0/E_{laser} = 7,4\%$  a lézerimpulzus energiasűrűségétől függetlenül.

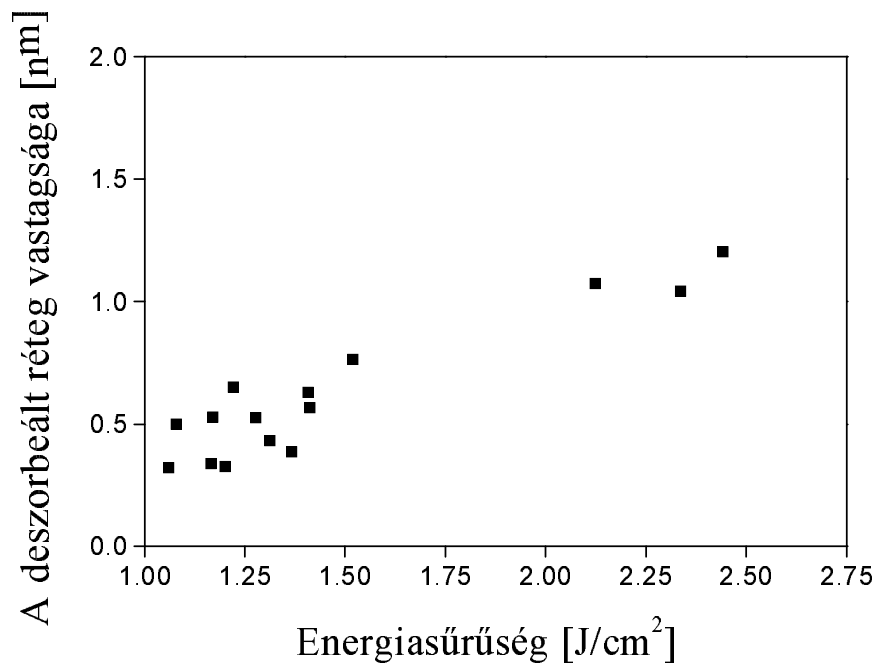
Palau és munkatársai  $3 \text{ J/cm}^2$  körüli energiasűrűségeknél  $4,5 \cdot 10^4 \text{ m/s}$  sebességű, azaz  $\sim 126 \text{ eV}$  kintikai energiájú  $\text{C}^+$  ionokról számolnak be [53]. Az energiasűrűségből és a foltméretből meghatároztam a lézer impulzus energiáját, majd (6.3) alapján a lökéshullám energiáját. Ha ezt elosztjuk a részecskék kinetikus energiájával, akkor megkapjuk a részecskeszámot. Ebből a deszorbeált réteg vastagsága  $\sim 1 \text{ nm}$ -nek adódik. Mivel a lökéshullám keltés határfoka a fentiek szerint konstans, és a deszorbeált részecskék kinetikus energiája egyenesen arányos a lézer energiasűrűséggel, arra az érdekes eredményre jutunk, hogy a deszorbeált rétegvastagság független a lézer energiasűrűségétől. Mivel a fenti számolásokban feltételeztem, hogy a deszorbeált részecskék összes kinetikus energiájukat átadják a környező gáznak, melyben a lökéshullám keletkezik, a deszorbeált réteg vastagságát így alulbecsültem.

Ezután a 4.1. táblázatban feltüntetett anyagi paraméterek felhasználásával a (4.8) egyenlet alapján becsülöm meg a lökéshullám keletkezésének ideje alatt deszorbeált anyagmennyiséget és a minimális energiasűrűséget, mely a deszorpcióhoz szükséges.

A (4.8) egyenletnek nincs fizikai jelentése, ha a nevezője negatív. Jelöljük  $E_{th}$ -val azt a küszöb energiát, amelynél a  $d_0$  vastagságú rétegben elnyelt energia éppen meg egyezik e réteg elpárologtatásához szükséges energiával.  $E_{laser} = E_{th}$  esetén a (4.8) egyenletben szereplő nevező éppen 0.  $E_{th} = 57 \mu\text{J}$ -nak, a megfelelő energiasűrűség

0,3 J/cm<sup>2</sup>-nek adódott.

Az 6.1. ábrán tüntetem fel a (4.8) egyenlet és a 5.6. ábra mérési adatai alapján a lökéshullám energiájából számolt rétegvastagságokat.  $d$ -nek az idő és távolságmérés 10-10 %-os hibájából számolt hibája 54%. Látható, hogy  $d$  keveset változik az energiasűrűséggel az 1-2,5 J/cm<sup>2</sup> intervallumban, értéke 0,3-1,2 nm közötti. 1 J/cm<sup>2</sup> alatt ez a számolási módszer nem alkalmazható, mivel ott a lökéshullám még nem éri el a félgömb alakot a mérés időpontjában, és ezért a (4.8) egyenlet nem érvényes.



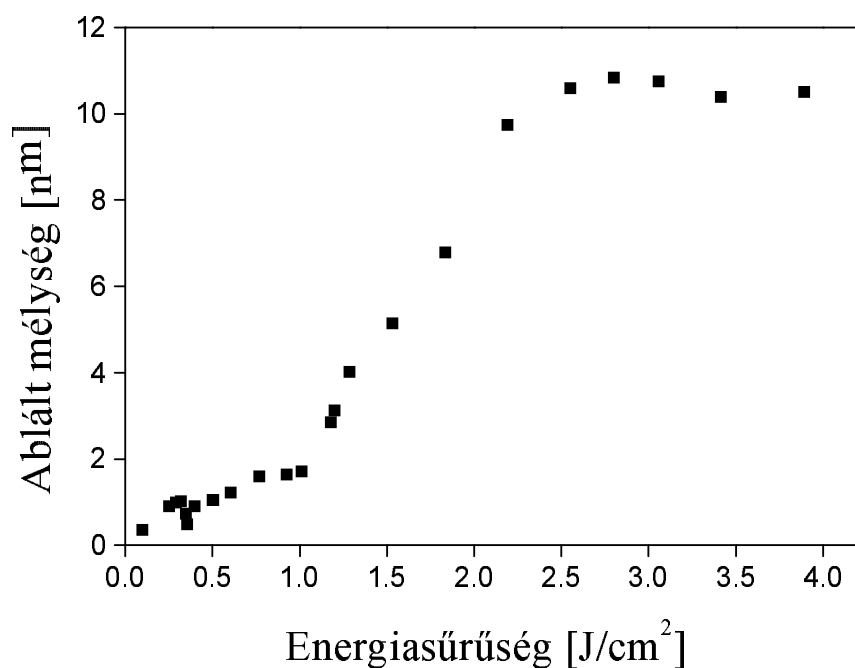
6.1. ábra: Az energiamegmaradás elve alapján becsült, egy impulzusra jutó deszorbeált rétegvastagság az energiasűrűség függvényében

Ezután a nanorészecskék méreteloszlásának elemzésével is meghatározom a deszorbeálódott anyagmennyiséget.

A 5.6. fejezetben megmutattam, hogy a HOPG ablációval N<sub>2</sub> atmoszférában keltett nanorészecskék méreteloszlása az általunk vizsgált 7-133 nm-es tartományon két jellegzetes maximumot mutat. A 15 nm alatti átmérőjű nanorészecskék koncentrációja nem függ jelentősen a lézer energiasűrűségétől, míg az 50 nm körüli széles

csúcs intenzitása erősen energiasűrűség függő, és  $\sim 1 \text{ J/cm}^2$  alatt gyakorlatilag belesimul a háttérbe (5.13. ábra). Ennek megfelelően a mérési tartományon integrált összes detektált tömeg is gyenge energiasűrűség függést mutat  $1 \text{ J/cm}^2$  alatt.  $1\text{-}2,5 \text{ J/cm}^2$  között erős az energiasűrűség-függés, majd telítődik a tömeg-energiásűrűség görbe (5.14. ábra). E görbe töréspontja közel esik az AFM-mel mért ablációs küszöb energiasűrűséghez ( $1,2 \text{ J/cm}^2$  5.2). Ennek alapján a második, széles csúcs megjelenését az abláció fellépésének tulajdonítom. Emlékeztetek itt arra, hogy a termikus ablációs modell szerint a (2.5) egyenletben szereplő  $\Phi_{th}$  küszöb energiasűrűség alatt is van bizonyos mértékű anyageltávozás a felületről.

Feletételezve, hogy az összes anyag, ami a felületről távozik nanorészecskékké alakul, a detektált nanorészecskék összes tömegéből kiszámoltam az ablációs gödör mélységét. A kapott értékeket a 6.2 ábrán tüntetem fel.



6.2. ábra: A detektált nanorészecskék össztömegéből becsült ablált rétegvastagság

Az 6.2 ábrán bemutatott ablációs mélységeket összehasonlíthatjuk az AFM-es mélységmérés eredményével az  $1$  és  $4 \text{ J/cm}^2$  közti tartományon. Az ábrákról leolvashatjuk, hogy  $2 \text{ J/cm}^2$ -nél a nanorészecskék tömege alapján  $\sim 8 \text{ nm}$ , az AFM-mel

mérve  $\sim 25$  nm az ablációs gödör mélysége. A két érték nagyságrendi egyezést mutat, a köztük lévő különbséget az okozza, hogy a detektálási tartományon kívül eső nanorészecskéket nem tudtam figyelembe venni a gödörmélység tömeg alapján történő kiszámolásánál. Az integrált tömeg nagy energiasűrűségeknel fellépő telítődését szintén azzal magyarázom, hogy ott növekszik azoknak a nagy átmérőjű részecskének az aránya, amelyek kívül esnek a megfigyelhető tartományon.

A nanométeres mérettartományban a részecskék ütközése agglomerációhoz vezet, egyhez közeli valószínűséggel [81]. Ez azt jelenti, hogy ha a szén nanorészecskék ütköznek egymással, akkor ez a mobilitási átmérő növekedésével jár, és elegendő számú ütközés a kezdeti méreteloszlás spektrumában a kis átmérőjű részecskék koncentrációjának csökkenéséhez, a nagy átmérőjű részecskék koncentrációjának növekedéséhez vezet [82].

Az általam detektált méreteloszlás spektrumokra az jellemző, hogy az 50 nm körüli széles csúcs megjelenése nem jár együtt a kis átmérőjű részecskék koncentrációjának csökkenésével. Ebből arra következtetek, hogy a "kis" és a "nagy" nanorészecskék közt nem történik jelentős számú ütközés. Ezt a megállapítást alátámasztja egy kísérleti közlemény is. Geoheagen és munkatársai kimutatták, hogy az ablációs felhő és a környező gáz közti sűrűlódás jellegű kölcsönhatás miatt az ablált anyag örvénylő mozgást végez, gyűrű szerű alakzatokba rendeződik, és hosszú ideig korlátozott kis térfogaton belül marad [20]. Ez az effektus lehet az oka a kis és a nagy mérettartományba eső nanorészecskék szeparációjának, feltéve, hogy ezek nem egyidőben keletkeznek. Palau és munkatársai [53] gyorsfényképezéssel vizsgálták a grafit ArF lézeres besugárzása során keletkező ablációs felhőt, és arra az eredményre jutottak, hogy ez két, különböző sebességgel mozgó részre különül el.

Megállapítottam tehát, hogy i) az 50 nm körüli széles csúcs a méreteloszlás spektrumában a termikus abláció fellépésének tulajdonítható, ii) a  $\sim 15$  nm alatti átmérőjű nanorészecskék térben és időben elszeparálódnak a széles csúcshoz tartozó részecskéktől, iii) a lökeshullám mérések tanúsága szerint léteznie kell egy gyors deszorpciós folyamatnak (melynek időtartama nem hosszabb 10 ns-nál) még a termikus abláció föllépése előtt (ami 100 ns-os időskálán játszódik le [53]). Mindezek alapján arra következtetünk, hogy a kis méretű nanorészecskék a gyors deszorpciós folyamatból



származnak, és ezért különülnek el időben és térben az ablált anyag nagyobb részét kitevő nagyobb átmérőjű nanorészecskéktől. Ezt alátámasztja az is, hogy az  $1 \text{ J/cm}^2$  alatti energiasűrűségekhez tartozó nanorészecskék össztömegéből számolt  $d$  értékek  $0,5$  és  $2 \text{ nm}$  közé esnek, jó egyezést mutatva a 6.1. és a 6.1. fejezetekben számolt értékekkel.

Meg kell jegyezni, hogy az 6.2. ábrán látható mélység értékeket alulbecsültem ott, ahol jelentős mennyiségű nagy átmérőjű részecske keletkezik, hiszen a vizsgált mérettartományon kívül eső részecskéket nem tudtam figyelembe venni a számolásnál. A mérési ablakból “alulról kilógó” nanorészecskék kis tömegüknél fogva jóval kisebb hibát okoznak. Ugyanez az effektus magyarázza meg az integrált tömeg telítődését.

## 6.2 A deszorpció mechanizmusa

A következőkben arra keresek választ, hogy milyen mechanizmus okozhatja a gyors deszorpciót, amelynek létezésére az előző fejezetekben következtettem.

Megállapítottam, hogy az a tény, hogy a lökéshullám már az excimer impulzus intenzitásmaximumának a felületre való beérkezése után  $10 \text{ ns}$ -mal megfigyelhető, arra utal, hogy a deszorpció nanoszekundumos vagy annál is rövidebb időskálán játszódik le. Továbbá azt is kiszámoltam, hogy a deszorbeálódott réteg vastagsága néhány tized nanométertől néhány nanométerig terjedhet. Amint azt az alábbiakban megmutatom, ez a gyors deszorpciós folyamat nem lehet termális jellegű.

A termálisan aktivált felületi deszorpció sebességét a (6.4) egyenlet írja le [39]. Ez az ún. nulladrendű deszorpcióra vonatkozó Wigner-Polányi egyenlet.

$$-\frac{d\theta}{dt} = \nu \exp\left(-\frac{E_{des}}{kT}\right), \quad (6.4)$$

ahol  $\theta$  a felület borítottsága, azaz a felületen abszorbeált atomok és a felületi atomok számának hányadosa. Esetünkben feltételezhető, hogy a felületi atomok és az “abszorbeált” atomok egyaránt szén atomok, mert soklövéses kísérleteket végeztünk, tehát a megelőző lézimpulzusok már megtisztították a felszínt, másrészt pedig a levegő és nitrogén atmoszférában előforduló legfontosabb szennyezőanyag a víz, ami

nem lép reakcióba a hidrofób grafit felülettel.  $E_{des}$  a deszorpció aktivációs energiája,  $k$  a Boltzmann állandó,  $T$  a deszorbeálódó réteg hőmérséklete,  $\nu$  az atomok felületre merőleges rezgésének frekvenciája.

A hővezetési egyenlet numerikus megoldása alapján  $0,5 \text{ J/cm}^2$  lézer energiasűrűség mellett a felület maximális hőmérséklete  $\sim 2570 \text{ K}$ -nek adódik. Tehát ha az (6.4) egyenletben a hőmérsékletet konstansnak tekintjük ( $T = 2570 \text{ K}$ ) a lökéshullám keletkezésének ideje alatt, akkor fölülbecsüljük a deszorpció sebességét.  $\nu$ -t a grafit kristály optikai fononjának frekvenciájával közelítem, aminek az értéke a Raman spektroszkópiai mérések szerint  $\nu = 4.74 \times 10^{13} \text{ 1/s}$ . Ez az úgynevezett G-csúcs a Raman spektrumban, ami a szén-szén kötések nyújtásához/összehúzódnásához tartozó síkbeli rezgési módus [78]. A grafitsíkból kifelé irányuló rezgési módus ennél valamivel kisebb frekvenciájú ( $2,6 \cdot 10^{13} \text{ 1/s}$  [83]). Az aktivációs energiát az

$$E_{des} = H_f - E_s - \int_{0K}^{2570K} C_p(T) dT \quad (6.5)$$

egyenlet adja meg, ahol  $H_f$ ,  $E_s$ ,  $C_p$  rendre a grafit egy atomra jutó képződéshője, felületi energiája, hőkapacitása.

Ezekből az adatokból kiszámoltam a felületi borítottság csökkenését  $10 \text{ ns}$  alatt, majd – ismerve a grafit atomjainak felületi, illetve térfogati sűrűségét (4.1. táblázat) – meghatároztam a  $10 \text{ ns}$  alatt eltávolított grafit réteg vastagságát, mely  $\sim 10^{-7} \text{ nm}$ -nek adódott. Ez az érték értelmetlenül kicsi, szemben a több módszerrel is nm-es nagyságrendűnek becsült deszorbeált rétegvastagsággal, amiből az következik, hogy a deszorpciót nem termikus folyamat okozza.

Az irodalomban fotofizikai ablációnak nevezett folyamathoz szükség van egy olyan, a termikus relaxációs időnél jóval hosszabb élettartamú gerjesztett állapotra, ahonnan termális deszorpció  $\sim 1 \text{ eV}$  energiával aktiválható, ami jóval kisebb, mint az alapállapotú termális deszorpcióhoz tartozó aktivációs energia ( $3\text{--}6 \text{ eV}$ ) [41].

A grafit sávszerkezetéből az következik, hogy a gerjesztett állapotok közül csak a  $\pi^*$  nemkötő állapotok felelnek meg az aktivációs energiára vonatkozó kritériumnak [84]. Viszont e gerjesztett állapotok élettartama [85] éppen összemérhető a termikus relaxációs idővel [78, 86], ezért a fotofizikai abláció nem játszhat jelentős szerepet a grafit ablációja során. Érdeemes megjegyezni, hogy a  $\pi - \pi^*$ ,  $\pi - \sigma^*$ ,  $\sigma - \pi^*$

megengedett átmenetek egy 193 nm-es fotonnal elérhetőek, míg a  $\sigma - \sigma^*$  átmenethez legalább két foton szükséges.

Az a tény, hogy a gyors deszorpciós folyamat sebességét nem lehet termális modellel leírni azt mutatja, hogy a gerjesztett állapotok energiája nem particionálódik teljesen az elérhető szabadsági fokokon mielőtt atomok/klaszterek hagyják el a felszínt. Azaz a gyors deszorpcióhoz vezető folyamat nem ergodikus.

Ami az abláció második fázisát illeti, ismert, hogy az anyageltávozás az excimer impulzus maximumának beérkezése után néhány száz nanoszekundummal éri el a maximumát [53], és TOF tömegspektroszkópiai mérések szerint az ablátum Maxwell-Boltzmann típusú energiaeloszlást mutat [87]. Ebből és az ablációs görbe alakjából arra lehet következtetni, hogy a második fázis termikus jellegű.

Tehát a grafit ArF lézeres ablációja egy legalább két lépésből álló folyamat, annak ellenére, hogy az első, nem termális lépés során lényegesen kevesebb anyag deszorbeálódik, mint a második, termális lépésben.

Következtéseim alátámasztására megemlítem, hogy eredményeim alapján Lars Landström újabb kísérleteket végzett, melyek során wolfram ablációval keltett nanorészecskéket az enyémhez hasonló kísérleti körülmények között, nitrogén atmoszférában [88]. A wolfram ablációs küszöbe 193 nm-en  $\sim 6$  J/cm<sup>2</sup>. Ez kísérlet is bizonyította, hogy a küszöb alatti lézer energiasűrűségeknél ( $\sim 1,2$  J/cm<sup>2</sup>-ig) is jelentős számú nanorészecske keletkezik a 20 nm alatti átmérő tartományban. Nikita Arnold momentumok módszerével végzett közelítő hőmérsékletszámolásából és az ablációs gödör mélységének termális modell alapján történő becsléséből [88] erre az esetre is az következik, hogy a küszöb alatti anyageltávozásért egy nem termális folyamat felelős.

## 7. fejezet

# Összefoglalás

Dolgozatomban a grafit ArF lézeres ablációjának mechanizmusát vizsgáltam. Legfontosabb kísérleti módszereim a lökéshullámok gyorsfényképezése és az ablációs felhőben kondenzálódó nanorészecskék méreteloszlásának mobilitásmérésen alapuló meghatározása voltak. Célul tűztem ki a 193 nm-en történő grafit abláció legfontosabb jellemzőinek meghatározását, a folyamat során keletkező lökéshullám vizsgálatát, továbbá a grafit ablációval nitrogén atmoszférában keltett nanorészecskék elemzését méreteloszlás, kémiai összetétel és szerkezet szempontjából, és azt, hogy igazoljam azt a feltevést, hogy a lézer-anyag kölcsönhatás kezdeti szakaszában léteznie kell egy gyors, nem termikus deszorpciós részfolyamatnak. Vizsgálataim eredményét az alábbi pontokban foglalom össze. Minden pontnál hivatkozom arra a közleményre, amelyben az adott eredményt közöltük szerzőtársaimmal.

1. Atomi erő mikroszkóppal megmértem a HOPG mintán különböző lézer-energiasűrűséggel 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 így módon elsőként meghatároztam a HOPG ablációs küszöbét és effektív abszorpciós koefficiensét 193 nm-re. Az ablációs küszöb energiasűrűség  $\Phi_{th} = (1, 2 \pm 0, 2) \text{ J/cm}^2$ -nek, az effektív abszorpciós koefficiens  $\alpha_{eff} = (1, 5 \pm 0, 3) \cdot 10^5 \text{ 1/cm}$ -nek adódott. [67]
2. Gyorsfényképezéssel eljárásal megmértem HOPG ablációja során a minta fölötti levegőben keletkező lökéshullám 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  $\Phi=0,3 \text{ J/cm}^2$  értéknél, azaz jóval az ablációs küszöb alatt is keletkezik lökeshullám.

Megfigyeltem, hogy  $1 \text{ J/cm}^2$  alatti energiasűrűséggel keltett lökeshullámok alakja a megfigyelés időpontjában (50 ns) még nem félgömb. [67, 89]

3. Elsőként igazoltam, hogy a grafit felszín megolvad a néhány  $\text{J/cm}^2$  energiasűrűségű ArF lézerimpulzusok hatására. (i) A hővezetési egyenletet a véges differenciák módszerével megoldó programmal végzett közelítő számolás azt mutatja, hogy  $1 \text{ J/cm}^2$  lézer-energiásűrűségnél már eléri az olvadáspontot a grafit felszíni hőmérséklete. (ii) Gyorsfényképezéssel kimutattam, hogy  $12 \text{ J/cm}^2$  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 ( $2,75 \text{ J/cm}^2$ ) az olvadt grafit újrakristályosodásával magyaráztam. [73]
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 energiasűrűségeknél 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 spektrumában, 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 össztömegének függése a foltmérettől eltér a lineáristól. [89, 90]

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. [89, 90]
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. [89]

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. [89,90]

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 összömege ugyanilyen energiasűrűségnél. [89]

A fenti tézispontok alapján kimondható, hogy – mivel az ablációs küszöb feletti, az irodalomban általánosan ablációnak nevezett anyageltávozás  $100 \text{ ns}$ -os időskálán játszódik le és termális jellegű, a gyors deszorpció pedig legfeljebb  $10 \text{ ns}$ -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.

## 8. fejezet

### Summary

The mechanism of the ArF laser ablation of graphite was investigated in this study. Fast photography of shockwaves and size distribution measurement of nanoparticles condensing in the ablation plume were my main experimental methods. My aims were to measure the most important parameters of the graphite ablation at 193 nm, investigation of the emerging shockwave, measurement of the size distribution of nanoparticles generated by ArF laser ablation in nitrogen atmosphere, and characterisation of the phase and chemical composition of the nanoparticles, furthermore to prove the existence of a fast, non-ergodic desorption process in the beginning of the laser-matter interaction. My results are summarised in the following theses. The articles in which the given results were published are cited at each point.

1. Measuring the depth of the ablation holes produced at different fluences, the ablation curve of HOPG was taken. A logarithmic function describing thermal ablation above the threshold fluence, where the absorption of the plume is not negligible, was fitted to the measured data, and thus the threshold fluence and the effective absorption coefficient of HOPG at 193 nm was determined. The ablation threshold was found to be  $\Phi_{th} = (1.2 \pm 0.2) \text{ J/cm}^2$ , while the effective absorption coefficient is  $\alpha_{eff} = (1.5 \pm 0.3) \cdot 10^5 \text{ 1/cm}$ . [67]
2. The velocity of the shockwave emerging in the air above the ablated surface was measured as a function of time and fluence by fast photography. It was claimed that, at 10 ns after the incidence of the laser pulse maximum, the



shockwave is already detectable. It was concluded that if the laser fluence is above the ablation threshold, then a theoretical function describing hemispherical shockwaves can be fitted to the measured data, assuming that the energy generating the shockwave is proportional to the laser energy.

Shockwaves could be detected even at  $\Phi = 0.3 \text{ J/cm}^2$ , that is well below the ablation threshold.

At laser fluences smaller than  $1 \text{ J/cm}^2$ , it was found that the shape of the shockwave front is far from hemispherical at the moment of the radius measurement (50 ns). [67, 89]

3. I was the first to certify that the HOPG surface melts due to the irradiation by ArF laser pulses of several  $\text{J/cm}^2$  fluence. (i) A computer program solving the heat conduction equation was used to approximate the temperature of the irradiated region. This resulted in surface temperature reaching the melting point already at  $1 \text{ J/cm}^2$  fluence. (ii) By means of fast photography it was shown that the deformation of the irradiated graphite surface at the rim of the ablation hole is permanent above  $12 \text{ J/cm}^2$  fluence. This was contributed to the squirting of the molten material. (iii) The existence of polycrystal regions in graphite irradiated at  $2.75 \text{ J/cm}^2$  fluence, revealed by transmission electron microscopy was explained by resolidification of the molten phase. [73]
4. The size distribution of nanoparticles generated by ArF laser ablation of graphite was investigated as a function of laser fluence, repetition rate and the size of the irradiated spot. The followings were concluded:

At laser fluences above the ablation threshold, size distributions show two maxima on the investigated 7-133 nm range. The broad distribution with maximum at  $\sim 50 \text{ nm}$  diameter is to be contributed to thermal ablation. The other highly populated region expands from 7 to  $\sim 15 \text{ nm}$ . The nanoparticle concentration in this region is not very sensitive to the fluence. Moreover, small-sized nanoparticles are also generated under threshold fluence.

Above  $\sim 20 \text{ Hz}$  laser repetition rate the ablating pulse interacts with the nano-

particles generated by the previous pulse, evaporating them partially or totally, thus decreasing the concentration of the particles in the 7–15 nm size range, and shifting the second maximum towards small sizes.

Under  $\sim 2 \cdot 10^5 \mu\text{m}^2$  spot size the divergence of the plume becomes high, while the oversaturation decreases, thus the integrated mass of the nanoparticles does not depend linearly on the spot size for spots smaller than the above mentioned size. [89,90]

5. Nanoparticles were characterised by different analytical methods. Scanning electron microscopy revealed spherical particles which could agglomerate during deposition on a silicon target. Röntgen diffraction of polydisperse nanoparticles as well as Raman spectra of monodisperse samples show amorphous structure. The average chemical composition of the nanoparticles is  $\text{CN}_{0.08}$ , and the nitrogen atoms are located in  $sp^3$  bonding, according to the XPS spectra. [89,90]
6. Calculation of the energy that generates the shockwave lead to the conclusion that there has to be a fast desorption process taking place in a maximum 10 ns time scale.

Some ejecta was even detected by fast photography above the sample surface at 7 ns after the incidence of the laser pulse maximum at  $40.4 \text{ J/cm}^2$  fluence.

The amount of the material that is desorbed in the first 10 ns, and generates the observed shockwave was approximated first by a method based on comparison of the shockwave energy and the energy of the desorbed species. This resulted in a  $\sim 1$  nm thick desorbed layer at  $\sim 3 \text{ J/cm}^2$  laser fluence.

The second estimation method is usage of the energy balance in the equation describing the shockwave propagation. This can be applied over  $1 \text{ J/cm}^2$  and gives 0.3-1.2 nm for the thickness of the layer desorbed in the 1-2.5  $\text{J/cm}^2$  fluence range. Considering that these approximations are based on simple models, the order-of-magnitude correspondence of their results is sufficient. [89]

7. Size distribution spectra of nanoparticles condensing above the laser irradiated graphite surface show that there exists some material removal even at fluences under the ablation threshold. The desorbed layer thickness calculated from the integrated mass of the detected nanoparticles varies between 0.5 and 1.8 nm for the 0.1-1 J/cm<sup>2</sup> fluence range. From the coincidence of the order of magnitude of the desorbed layer thickness needed for the small-size nanoparticle production and for shockwave generation at fluences under ablation threshold, it was concluded that the same quick desorption process is responsible for both of these phenomena.

From the two distinct maxima of the size distribution curves it was concluded that small nanoparticles are separated from large ones in time and/or space. [89, 90]

8. It was shown that the fast desorption process can not be a thermal, i. e. ergodic one, since the estimation of the mass of evaporated material based on the thermal Wigner-Polányi model resulted in mass order of magnitudes less than the total mass of nanoparticles detected at 0.5 J/cm<sup>2</sup>. [89]

Based on the above statements it can be claimed, that – since material removal above threshold, generally referred to as ablation, takes place on a 100 ns time scale and shows thermal character, while fast desorption takes place on a time scale not longer than 10 ns and is non-thermal – the ArF laser ablation of graphite is an at least two-step process, the first non-ergodic step of which results in much less material removal than the second, thermal step.

# Köszönetnyilvánítás

Köszönetet mondok Dr. Heszler Péternek a témaválasztásban nyújtott segítségével, munkám nyomon követéséért és a folyamatos együtt gondolkodásért. Köszönöm azt is, hogy lehetővé tette, hogy az Uppsalai Egyetem Angström Laboratóriumában tölthessek két eredményes hónapot, és hálás vagyok a bátorításért, amit szükség esetén megkaphattam tőle.

Köszönöm Dr. Bor Zsoltnak, hogy az általa vezetett Optikai és Kvantumelektronikai Tanszéken dolgozhattam PhD ösztöndíjasként, és Dr. Sánta Imrének, hogy munkámat a Pécsi Tudományegyetem Általános Fizika és Lézerspektroszkópia Tanszékén folytathattam.

Dr. Hopp Bélától tanultam meg a kísérleti munka fortélyait. Neki leginkább a türelmét, és állandó segítőkészségét köszönöm. Dr. Kántor Zoltán, Dr. Geretovszky Zsolt, Dr. Mechler Ádám mindig segítségemre voltak szakmai tapasztalatukkal. Köszönet illeti Dr. Radnóczy Györgyöt és kollégáit a transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálathoz nyújtott segítségükért, Lars Landströmöt az uppsalai együttműködésért.

A szegedi optika tanszék összes dolgozójának köszönöm azt a kellemes, barátságos, segítőkész légkört, amelyben nap mint nap nagyon sokat tanultam, és otthon érezhettem magam.

Köszönöm Panninak, hogy egy kisgyerek összes lehetséges eszközével támogat és segít a munkámban, és köszönöm azt az időt is, amit munka nélkül, boldogan együtt tölthetek vele.

# Irodalom

- [1] J. A. Misewich, R. Martel, P. Avouris, J. C. Tsang, S. Heinze, and J. Tersoff, *Science* **300**, 783 (2003).
- [2] P. Galajda and P. Ormos, *APPLIED PHYSICS LETTERS* **78**, 249 (2001).
- [3] Y. Nakata, J. Muramoto, T. Okada, and M. Maeda, *J. Appl. Phys.* **91**, 1640 (2002).
- [4] Y. Suda, T. Ono, M. Akazawa, Y. Sakai, J. Tsujino, and N. Homma, *Thin Solid Films* **415**, 15 (2002).
- [5] <http://www.buscom.com/letters/fptnpromo/fptnpromo.html>, 2003.
- [6] R. H. Kodama, *J. Magn. Mater.* **200**, 359 (1999).
- [7] H. Gleiter, *Acta Mater.* **48**, 1 (2000).
- [8] T. Trindade, P. O'Brien, and N. L. Pickett, *Chem. Mater.* **13**, 3843 (2001).
- [9] M. J. Yacamam, J. A. Ascencio, H. B. Liu, and Gardea-Torresday, *J. Vac. Sci. Technol.* **19**, 1091 (2001).
- [10] A. S. Edelstein, J. S. Murday, and B. B. Rath, *Progress in Materials Science* **42**, 5 (1997).
- [11] *Science of fullerenes and carbon nanotubes* (Academic Press, London, 1996).
- [12] *Chemistry and Physics of Carbon*, edited by M. A. W., W. P. L., T. Jr., and T. P. A. (Marcel Dekker Inc., New York, 1973).
- [13] [www.2spi.com](http://www.2spi.com).

- [14] M. Endo, *Chemtech.* **18**, 568 (1988).
- [15] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, *Nature* **318**, 162 (1985).
- [16] M. A. Verheijen and vanEnckevort W. J. P., *Journal of Crystal Growth* **172**, 136 (1997).
- [17] H. Tanaka, K. Marumoto, S. Kuroda, T. Ishii, R. Kanehama, N. Aizawa, H. Matsuzaka, K. Sugiura, H. Miyasaka, T. Kodama, K. Kikuchi, I. Ikemoto, and M. Yamashita, *Journal of Physics–Condensed Matter* **14**, 3993 (2002).
- [18] P. M. Ajayan and S. Iijima, *Nature* **358**, 23 (1992).
- [19] T. W. Ebessen and P. M. Ajayan, *Nature* **358**, 220 (1992).
- [20] A. A. Puzos, D. B. Geohegan, X. Fan, and S. J. Pennycook, *Appl. Phys. A* **70**, 153 (2000).
- [21] G. M. Jenkins and K. Kawamura, in *Polimeric Carbons-Carbon Fibre, Glass and Char.* (Cambridge University Press, Cambridge, 1976).
- [22] J. Lahaye and G. Prado, in *Chemistry and Physics of Carbon* (Marcel Dekker, New York, 1978), Vol. 16, p. 167.
- [23] J. A. Howe, *J. Chem. Phys* **39**, 1362 (1963).
- [24] M. S. Dresselhaus and R. Kalish, *Ion implantation in Diamond, Graphite and Related Materials* (Springer-Verlag, Berlin, 1992), Vol. 22.
- [25] G. Kovach, H. Csorbai, G. Radnoczi, G. Vida, Z. Paszti, G. Peto, and A. Karacs, *Materials Science* **4**, 127 (2003).
- [26] M. Lindstam, M. Boman, and K. Piglmayer, *Thin Solid Films* **394**, 115 (2001).
- [27] S. Zhang, D. Sun, Y. Q. Fu, and H. J. Du, *Surface Coatings and Technology* **2-3**, 113 (2003).

- [28] B. Oral, M. Ece, T. Rogelet, and Z. M. Yu, *Diamond and Relat. Mat.* **2**, 225 (1993).
- [29] J. Angus and C. C. Hayman, *Science* **241**, 877 (1988).
- [30] J. C. Angus and C. C. Hayman, *Science* **241**, 913 (1988).
- [31] Z. Tóth, A. Mechler, and P. Heszler, *Appl. Surf. Sci.* **168**, 5 (2000).
- [32] D. R. McKenzie, R. C. McPhedram, N. Savvides, and D. Cockayne, *Thin Solid Films* **108**, 247 (1983).
- [33] J. Robertson and E. P. O'Rielly, *Phys. Rev. B* **35**, 2946 (1987).
- [34] C. W. Ong, X. A. Zhao, J. T. Cheung, S. K. Lam, Y. Liu, C. L. Choy, and P. W. Chan, *Thin Solid Films* **258**, 34 (1995).
- [35] Z. Geretovszky, T. Haraszti, T. Szorenyi, F. Antoni, and E. Fogarassy, *Applied Surface Science* **208**, 566 (2003).
- [36] V. Amornkitbamrung and N. Suttisiri, *Surface and Coatings Technology* **47**, 533 (1991).
- [37] in *Laser Ablation*, edited by J. Horwitz, H. U. Krebs, K. Murakami, and M. Stuke (Springer, Berlin, 1999).
- [38] R. Srinivasan and V. Mayne-Bantona, *Appl. Phys. Lett.* **41**, 576 (1982).
- [39] D. Bäuerle, *Laser Processing and Chemistry*, 3 ed. (Springer, Berlin, 2000).
- [40] B. N. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F. Alvsleben, and A. Tünnermann, *Appl. Phys. A* **63**, 109 (1996).
- [41] S. I. Anisimov and B. S. Luk'yanchuk, *Physics-Uspekhi* **45**, 293 (2002).
- [42] T. Venkatesan, D. C. Jacobson, J. M. Gibson, B. S. Elman, G. Braunstein, M. S. Dresselhaus, and G. Dresselhaus, *Phys. Rev. Letters* **53**, 360 (1984).
- [43] J. Steinbeck, G. Braunstein, M. S. Dresselhaus, T. Venkatesan, and D. C. Jacobson, *J. Appl. Phys.* **11**, 4374 (1985).

- [44] D. H. Reitze, X. Wang, H. Ahn, and M. C. Downer, *Phys. Rev. B* **40**, 11986 (1989).
- [45] M. Bonelli, A. Miotello, P. M. Ossi, A. Pessi, and S. Gialanella, *Phys. Rev. B* **59**, 13513 (1999).
- [46] J. S. Speck, J. Steinbeck, and M. S. Dresselhaus, *J. Mater. Res.* **5**, 980 (1990).
- [47] M. B. Agranat, S. I. Ashikov, A. V. Kirillin, A. V. Kostanovskii, V. E. Fortov, S. I. Anisimov, and P. S. Kondratenko, *Pis'ma Zh. Éksp. Teor. Fiz.* **66**, 661 (1997).
- [48] Á. Mechler, P. Heszler, Z. Márton, M. Kovács, T. Szörényi, and Z. Bor, *Appl. Surf. Sci.* **154-155**, 22 (2000).
- [49] A. Puertzky, D. B. Geohagean, G. E. Jellison, and M. M. McGibbon, *Appl. Surf. Sci.* **69-98**, 859 (1996).
- [50] Y. Yamagata, A. Sharma, J. Narayan, R. M. Mya, J. Newman, and K. Ebihara, *J. Appl. Phys.* **86**, 4154 (1999).
- [51] B. Angleraud, J. Auberton, and A. Chaterinot, *Eur. Phys. J. AP* **5**, 303 (1999).
- [52] F. Kokai, K. Takahashi, K. Shimizu, M. Yudasaka, and S. Iijima, *Appl. Phys. A* **69**, S223 (1999).
- [53] J. Palau, P. Serra, R. Aguiar, M. C. Polo, J. Cifre, J. Esteve, M. Varela, and J. L. Morenza, *Diamond and Relat. Mat.* **4**, 337 (1995).
- [54] N. Arnold, J. Gruber, and N. Bityurin, *Appl. Phys. A* **69**, S87 (1999).
- [55] L. Sedov, *Similarity and Dimensional Methods in Mechanics* (Academic Press, New York, 1959).
- [56] Y. B. Zel'dovich and Y. P. Raizer, *Physics of shockwaves and high temperature hydrodynamic phenomena* (Academic Press, New York, 1966).
- [57] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Elméleti fizika VI.* (Tankönyvkiadó, Budapest, 1980).



- [58] R. Guenther, *Modern Optics* (Wiley, New York, 1990).
- [59] B. Hopp, M. Csete, G. Szabó, and Z. Bor, *Appl. Phys. A* **61**, 339 (1995).
- [60] *Encyclopedia of materials characterisation* (Butterworth-Heinemann, Boston, 1992).
- [61] N. Arnold, B. Luk'yanchuk, and N. Bityurin, *Appl. Surf. Sci.* **127-129**, 184 (1998).
- [62] [www.tsi.com](http://www.tsi.com).
- [63] D. J. Alofs and P. Balakumar, *J. Aerosol Sci.* **13**, 513 (1982).
- [64] Á. Mechler, P. Heszler, Z. Kántor, and Z. Szörényi, T.and Bor, *Appl. Phys. A* **66**, 659 (1998).
- [65] A. A. Voevodin and M. S. Donley, *Surface and Coatings Technology* **82**, 199 (1996).
- [66] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, edited by D. R. Lide (CRC Press, London, 2002).
- [67] Z. Márton, P. Heszler, Á. Mechler, B. Hopp, Z. Kántor, and Z. Bor, *Appl. Phys. A* **69**, S133 (1999).
- [68] E. A. Taft and H. R. Philipp, *Phys. Rev. A* **138**, 197 (1965).
- [69] J. Abrahamson, *Carbon* **11**, 337 (1973).
- [70] *Tablici fizicheskikh velichin*, edited by I. K. Kikoiha (Atomizdat, Moscow, 1976).
- [71] G. G. Tibbets and C. P. Beetz, *J. Phys. D* **20**, 292 (1987).
- [72] G. Radnóczy, (szóbeli közlés, ., .).
- [73] Z. Márton, B. Hopp, Z. Kántor, G. Sáfrán, G. Radnóczy, O. Geszti, and P. Heszler, *Appl. Surf. Sci.* **168**, 154 (2000).

- [74] L. Landström, Z. Márton, M. Boman, and P. Heszler, Applied Physics A (2003), submitted.
- [75] T. Muller, B. K. Sinha, and K. P. Rohr, PHYS. REV. E **67**, 026415 (2003).
- [76] E. O. Knutson and K. T. Whitby, J. Aerosol science **6**, 443 (1975).
- [77] P. Heszler, J. O. Carlsson, and J. Lu, Applied Surface Science **109-110**, 457 (1997).
- [78] D. S. Knight and W. B. White, J. Mater. Res. **4**, 385 (1988).
- [79] <http://users.wpi.edu/~ierardi/FireTools/>.
- [80] H. Köster and K. Mann, Appl. Surf. Sci. **109-110**, 428 (1997).
- [81] H. W. p. c. Marlow.
- [82] L. D. Swift and S. K. Riedlander, Journal of Colloid Science **19**, 621 (1964).
- [83] R. A. Jishi and M. S. Dresselhaus, Phys. Rev. B **45**, 11305 (1992).
- [84] R. Ahuja, S. Auluck, J. M. Wills, Alouani, B. Johanson, and O. Erikson, Phys. Rev. B **55**, 4999 (1997).
- [85] S. Xu, J. Cao, C. C. Miller, D. A. Mantell, M. R. J. D., and Y. Gao, Phys. Rev. Lett. **76**, 483 (1996).
- [86] Y. Miyamoto, M. L. Cohen, and S. G. Louie, Phys. Rev. B **52**, 14971 (1995).
- [87] P. T. Murray and D. Thebert-Peeler, Appl. Surf. Sci **69**, 225 (1993).
- [88] L. Landström, Z. Márton, N. Arnold, H. Högberg, M. Boman, and P. Heszler, Appl. Phys. A **accepted**, (2003).
- [89] Z. Márton, L. Landström, and P. Heszler, Appl. Phys. A **submitted**, (2003).
- [90] Z. Márton, L. Landström, M. Boman, and P. Heszler, Mat. Sci. Eng. C **23**, 225 (2003).