

PhD ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

**SZÉNSTRUKTÚRÁK ELŐÁLLÍTÁSA ÉS ATOMI ERŐ
MIKROSZKÓPOS TANULMÁNYOZÁSA**

írta:

MECHLER ÁDÁM ISTVÁN**SZTE****Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék****Szeged, 2000**

I. TUDOMÁNYOS ELŐZMÉNYEK

Napjaink gyorsuló ütemű technikai fejlődése egyre erősebb ösztönző tényező a tudomány felé. A vezető ipari ágazatok, így az elektronika és a járműipar egyre komplexebb technológiákat alkalmaznak, speciális tulajdonságú anyagok előállítását és megmunkálását követelik meg. A fejlődés jelenlegi ütemének fenntartása, valamint a technika révén elért életminőség megtartása érdekében a felhasznált anyagok és alkalmazott módszerek egyre alaposabb megismerésére van szükség. Az e téren felmerülő kérdésekre többek között a – számos, főként fizikai és kémiai kutatási részterületet összefoglaló – anyagtudomány ad választ.

Az anyagtudomány egyik jelentős területe a felületeken fellépő jelenségekkel foglalkozik. Különböző felületkezelési eljárásokkal az anyagok mechanikai, optikai, kémiai tulajdonságai széles tartományban hangolhatók. Az e területen végzett kutatások főként a felületkezelési/megmunkálási módszerek vagy a kezelt felületek tulajdonságainak vizsgálatára irányulnak. Előbbi egy jelentős ága a lézeres anyagmegmunkálás, utóbbira jellemző példa a napjainkban egyre szélesebb körben használatos pásztázó szonda mikroszkópia.

A lézeres anyagmegmunkálás az első, gazdaságosan üzemeltethető lézerek megjelenése óta alkalmazott és kutatott terület. Lézeres besugárzással nem csak a kezelt tárgy geometriája, hanem anyagi struktúrája is megváltoztatható. Habár eddig is óriási ismeretanyagot halmaztak fel e témában, az újabb, egyre nagyobb teljesítménysűrűségű lézerek ill. az optikai feloldási határt közelítő, sőt speciális esetekben meghaladó leképezési módszerek elterjedése, valamint a megmunkált anyagok közel atomos feloldású vizsgálatára alkalmas eljárások megjelenése számos újabb kérdést vet fel.

Mikro- és nanométeres méretekben lézerrel megmunkált felszínek vizsgálatára elterjedt módszer az atomi erő mikroszkópia (Atomic Force Microscopy, AFM). A kereskedelemben kapható készülékek képesek akár atomi feloldás elérésére és különböző anyagi jellemzők feltérképezésére. Az AFM ábrák értelmezése során azonban gyakran nehézséget okoz az egymást fedő effektusok megkülönböztetése, ami szükségessé teszi a készülék működésének, leképezési hibáinak vizsgálatát.

A különböző szénmódosulatok extrém fizikai és kémiai tulajdonságaik miatt régóta a tudományos figyelem homlokterében állnak. Előállításukra gyakran alkalmaznak lézerek felhasználásán alapuló módszereket. Így tanulmányozzák többek között a grafit lézeres megolvasztása során bekövetkező átalakulásokat illetve grafit céltárgy impulzuslézeres elpárologtatásával tetszőleges mintafelületre leválasztott amorf szén struktúrákat. Mindkét esetben vékonyréteg minták jönnek létre, melyek morfológiai jellemzésére alkalmazható egyik módszer az atomi erő mikroszkópia. Ugyanakkor a grafit, ismerve jól definiált rácsszerkezetét, az AFM leképezési tulajdonságainak nanométeres feloldású tartományokon való vizsgálatára ideális modellfelszínt szolgáltat.

Áttekintve a szénmódosulatok jellemzőit, előállításuk módjait és a jellemzésükre felhasznált módszereket, a következő, megválaszolandó problémákkal szembesültem:

- Különböző szén vékonyrétegek előállítása valósítható meg impulzuslézeres anyagleválasztással, melyhez gyakran alkalmaznak UV lézereket, céltárgyként HOPG - t. A létrejött filmek tulajdonságait, a leválasztási paraméterektől való függését széles körben vizsgálták, nem fordult azonban különösebb figyelem a besugárzott céltárgy változó tulajdonságaira. Ezért célul tűzöm ki HOPG felszín UV impulzuslézeres ablációjával létrehozott struktúrák morfológiai és szerkezeti vizsgálatát:
 - ♦ Az ablációs görbe felvétele és az ablációs mechanizmus megértése szempontjából különösen fontos morfológiai vizsgálatokat lézerrel kezelt HOPG felszínen valódi háromdimenziós topográfiát rögzítő mikroszkópiai módszerrel eddig még nem végeztek, a morfológiai méréseket atomi erő mikroszkóppal hajtom végre. A szén rétegek szerkezeti tulajdonságainak változásait az általánosan használatos mikro-Raman spektroszkópiával követem.
 - ♦ HOPG felszín lézeres kezelését széles körben vizsgálták látható és infravörös hullámhosszakon, kevés az adat azonban UV lézer alkalmazásáról ezen a területen. Ezért célul tűzöm ki ArF (193 nm) és KrF (248 nm) UV lézerekkel HOPG felszínen létrehozott struktúrák

különbségeinek összehasonlító analízisét.

- Az atomi erő mikroszkóp különféle üzemmódjainak nanométeres nagyságrendű leképezési tulajdonságai nincsenek kellőképpen tisztázva. A problémát megfelelő, ismert struktúrájú modellfelszín választásával lehet megoldani. Ezért célul tűzöm ki a különböző atomi erő mikroszkóp üzemmódok leképezési tulajdonságainak vizsgálatát HOPG felszínen oxidatív maratással létrehozott 0.336 nm mélységű, kör alakú gödrökhöz mint modellstruktúrán:

- ♦ A laterális erő AFM üzemmódban rögzített ábrákat gyakran értelmezik a vizsgált anyag súrlódási erőterképeként. Ez a konstans normális erő feltétel teljesülése esetén igaz. Ezért célul tűzöm ki a normális erő állandóságának vizsgálatát laterális erő AFM üzemmód esetén.
- ♦ Habár a topográfia-indukált laterális erő jelről (F_{pi}) léteznek irodalmi adatok, még senki sem vizsgálta meg a topográfiai struktúra normálisa és a tűpásztázási iránya által bezárt szög hatását F_{pi} -re. Ezért célul tűzöm ki a topográfia-indukált laterális erő jel szögfüggésének vizsgálatát monoréteges lépcső struktúrákon.
- ♦ Irodalmi adatok szerint grafit felszín atomos lépcsőin nem csak domborzati eredetű laterális erő növekmény figyelhető meg. E lépcsőkhöz geometriai megfontolásokon alapuló számítások az adhézió csökkenését jósolták, amit NaClO_4 oldatban végzett mérésekkel bizonyítottak. Nem történt mérés azonban maratási gödrök peremén, atmoszferikus körülmények között. Nincs adat továbbá az adhéziós erő és a súrlódási együttható hatásának szétválasztásáról. Ezért célul tűzöm ki a grafit felszín monoréteg magasságú lépcsőin jelentkező laterális erő növekményben a súrlódási együttható és az adhéziós erő megváltozásából származó hatás szétválasztását.

II. ALKALMAZOTT ESZKÖZÖK

Kísérleteim során ZYB és ZYH minőségű HOPG mintákat sugároztam be ArF (193 nm hullámhossz, ~15 ns impulzushossz) és KrF (248 nm hullámhossz, ~15 ns impulzushossz) excimer lézerek (Lambda Physik) 1 – 50 lövések

impulzussorozataival. Az alkalmazott lézer energiasűrűség értékek a $0.2 - 15 \text{ J/cm}^2$ tartományba estek. Az in-situ impulzusonkénti energiaméréshez LaserProbe Rm-3700 energiamérőt alkalmaztam RjP-637 mérőfejjel. Tájékozódó mérésekhez, beállításokhoz reflexiós optikai mikroszkópot használtam. A besugárzás hatására létrejövő struktúrák szerkezeti vizsgálatára mikro – Raman spektroszkópiai méréseket (Jobin Yvon T 64000, ill. Reinshaw Raman Imaging Microscope Wire™ V1.2, 514 nm Ar^+ lézer és 780 nm dióadalézer gerjesztő nyalábbal) használtam fel.

AFM méréseket egy TopoMetrix® Explorer™ típusú készülék rendelkezésre álló összes üzemmódjában végeztem. Kontakt állandó erő, laterális erő és lokális erő spektroszkópia üzemmódú mérésekhez TopoMetrix Standard tűket használtam. Ezek anyaga Si_3N_4 , tartórugója V-alakú, $200 \mu\text{m}$ hosszúságú, névleges elhajlási rugóállandója 0.032 nN/nm , effektív torziós rugóállandója $\sim 200 \text{ nN/mrad}$, a tű hegyének névleges görbületi sugara 50 nm . Rezgetett üzemmódokhoz: alacsony amplitúdó rezonancia (nem-kontakt) és magas amplitúdó-rezonancia (kopogtató) üzemmódokhoz magas rezonancia-frekvenciájú NanoProbe® tűket alkalmaztam, amelyek tartórugójának névleges rugóállandója $26 - 86 \text{ nN/nm}$, névleges sugara 10 nm . Az alkalmazott tűk $100 - 300 \text{ kHz}$ tartományban mutattak rezonanciát. A képek kiértékeléséhez a TopoSPM 3.06.06 programot használtam fel.

III. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

1. Az atomi erő mikroszkóp leképezési hibáit nagyorientáltóságú pirolitikus grafit felszínen oxidatív maratással létrehozott egy atomi réteg mélységű, kör alakú struktúrákon vizsgálva kimutattam, hogy a detektor beállításának gyári hibája (ferdesége) kontakt üzemmódú vizsgálatok során leképezési hibákhoz vezet, mivel a laterális erő hamis topográfiai jelet indukál. Bebizonyítottam, hogy a leképezési hibák csak elhanyagolható ($< 2.5 \%$) változást okoznak a rugólemez tűnyomásában a maratási gödrök vizsgálata során [1].
2. Súrlódási és adhéziós erőket atomi erő mikroszkóp laterális erő és lokális erő spektroszkópia üzemmódjaival vizsgálva a bázissíkhoz képest $\sim 100\%$ -al megnövekedett súrlódási erőt figyeltem meg a maratási gödrök peremén (merőleges be- és kilépéskor). Ezt az adhéziós erő $\sim 20\%$ -os, valamint a súrlódási együttható $\sim 80\%$ -os megnövekedése okozza. Nagy számú AFM tűvel elvégzett

vizsgálatok az adatok igen nagy, ám szignifikáns szórását mutatták, amit a tük sugarának a nominális értéktől való jelentős eltéréseivel és a szubstruktúrák különbözőségével magyaráztam [1].

3. Vizsgáltam a makroszkopikus esetben ismert topográfia-indukált laterális erő jelek megjelenését 0.336 nanométeres lépcső struktúrákon. Kimutattam e jelek koszinuszos függését a pásztázási irány és a lépcső normálisa által bezárt szögtől. Bebizonyítottam, hogy a topográfia indukált laterális erő jelek szögfüggése jól modellezhető a struktúra normálisával megegyező irányú kényszererő feltételezésével [1, 4].
4. Nem topográfiai eredetű karimákat figyeltem meg a maratási gödrök peremén alacsony amplitúdó rezonancia üzemmódú vizsgálat során. Bebizonyítottam, hogy a karimák a peremeken ébredő, megnövekedett vonzó erőnek tulajdoníthatók. Ez alapján az alacsony amplitúdó rezonancia üzemmódot (NCM) is a kémiai változásokra érzékeny AFM üzemmódok közé sorolom [4].
5. 193 nm hullámhosszúságú ArF excimer lézer impulzussorozatokkal végzett abláció után visszamaradt felszíni struktúrákat vizsgálva atomi erő mikroszkópiával meghatároztam a létrehozott struktúra mélységének lézer energiasűrűség függését. A soklövéses anyageltávolítási küszöböt 0.36 J/cm^2 értéknek állapítottam meg, mely alacsonyabb az egy lövéses ablációra meghatározott értéknél. Magasabb energiasűrűségek esetén egy gyűrűszerű képződményt figyeltem meg az anyageltávolítással létrejött gödör körül. Raman spektroszkópiás mérések szerint ennek a gyűrűnek az anyaga turbostratikus szén. A gödör alján – 0.6 J/cm^2 energiasűrűség felett – egy amorf réteg jön létre; vastagságát 2 J/cm^2 energiasűrűségnél öt impulzus után 300 nm-nek becsültem. A módosított réteg rögtön az első lövés után kialakul, és 650° C hőmérsékleten 30 percig kifutva epitaxiálisan visszaépül grafittá. Megbecsülve a módosított réteg sűrűségét, irodalmi források alapján az sp^3 hibridizált szénatomok koncentrációját ~50%-nak találtam, amiből arra következtettem, hogy anyaga gyémántszerű szén [2, 3].
6. Grafit felszín 193 nm és 248 nm hullámhosszúságú ArF és KrF excimer lézerek egyes impulzusaival végzett besugárzásának összehasonlító vizsgálatát végeztem el. Atomi erő mikroszkópiás mérésekkel KrF lézeres besugárzás esetén a gödör körül megjelenő gyűrű kialakulásának küszöb energiasűrűségét $\sim 6 \text{ J/cm}^2$ értéknél

állapítottam meg. E felett a gyűrű átmérője lineárisan függ a besugárzó energiasűrűségtől. Raman spektroszkópiás mérésekkel turbostratikus szén jelenlétét mutattam ki a struktúrák alján, melyek szerkezete függ mind a hullámhossztól, mind a besugárzó energiasűrűségtől. A KrF lézerrel létrehozott réteg krisztallit bázissík korrelációhossza kisebb, különösen alacsony energiasűrűségek esetén. A Raman spektrumok analizéséből származtatható tulajdonságok telítődést mutatnak $\sim 6 \text{ J/cm}^2$ energiasűrűség felett. A gyűrű spektruma szerint az a struktúra alján megfigyelt módosított réteg anyagához hasonlít, míg az egyenletes eloszlással visszahulló törmelék amorf szén. Hipotézist állítottam fel a gyűrű kialakulására, mely szerint az a lézerimpulzus hatására megolvadt szén kifröccsenéséből származik [5].

7. A gyűrű anyagának atomi erő mikroszkópiás vizsgálata alapján kimutattam az alacsony amplitúdó rezonancia üzemmód alkalmasságát porszerű, a felszínhez gyengén kötött anyag leképezésére, míg a kopogtató üzemmódot alkalmasnak találtam a kemény felszín leképezésére annak fizikai vagy kémiai módszerekkel való megtisztítása nélkül [6].

IV. A TÉZISEK ALAPJÁUL SZOLGÁLÓ KÖZLEMÉNYEK

1. Á. Mechler, P. Heszler, C.T. Reimann, K. Révész and Z. Bor: *Cantilever flexure, adhesive-attractive and frictive force measurements on highly oriented pyrolytic graphite by scanning force microscopy*, Vacuum **50** (3-4), 281 (1998)
2. Á. Mechler, P. Heszler, Z. Kántor, T. Szörényi and Zs. Bor: *Diamond-like carbon layer formation on graphite by excimer laser irradiation*, Appl. Phys. A **66**, 659 (1998)
3. Á. Mechler, P. Heszler, Z. Kántor, T. Szörényi, Zs. Bor: *Excimer laser irradiation induced formation of diamond-like carbon layer on graphite*, Appl. Surf. Sci. **138-139**, 174 (1999)
4. P. Heszler, K. Révész, C.T. Reimann, Á. Mechler and Z. Bor: *Enhanced frictive, adhesive and attractive forces imaged at etch pit edges on highly oriented pyrolytic graphite by scanning force microscopy*, Nanotechnology **11**, 37 (2000)
5. Á. Mechler, P. Heszler, Zs. Márton, M. Kovács, T. Szörényi, Z. Bor: *Raman*

spectroscopic and atomic force microscopic study of graphite ablation at 193 and 248 nm, Appl. Surf. Sci. **154-155**, 22 (2000)

6. Á. Mechler, J. Kokavecz, P. Heszler: *The observability of poorly bound powder-like material on hard surface by atomic force microscopy*, beküldve: Physica E

V. TOVÁBBI KÖZLEMÉNYEK

Folyóiratcikkek:

1. B. Hopp, Z. Tóth, K. Gál, Á. Mechler, Zs. Bor, S. D. Moustazis, S. Georgiou, C. Fotakis: *Time-resolved investigation of the transient surface reflection changes of subpicosecond excimer laser ablated liquids*, Appl. Phys. A **69**, S191 (1999)
2. Zs. Márton, P. Heszler, Á. Mechler, B. Hopp, Z. Kántor, Zs. Bor: *Time resolved shock wave photography above 193 nm excimer laser ablated graphite surface*, Appl. Phys. A **69**, S133 (1999)
3. Z. Tóth, B. Hopp, Á. Mechler, Zs. Bor, S. D. Moustazis, S. Georgiou, C. Kalpouzos and C. Fotakis: *Reflectivity transients on solid surfaces induced by 0.5 ps high power excimer laser irradiation*, Laser Phys. **10** (1), 241 (2000)
4. Z. Tóth, Á. Mechler, P. Heszler: *Local laser-assisted chemical vapor deposition of diamond*, közlésre elfogadva, Applied Surface Science

Konferenciák:

1. Z. Tóth, Á. Mechler, P. Heszler and Z. Bor: *Local IR Laser-Assisted Diamond Deposition on Tungsten Substrate*; Junior Euromat '96 Conference, Lausanne, Switzerland, 26-30 Aug, 1996
2. Á. Mechler, P. Heszler, C. T. Reimann, K. Révész and Z. Bor: *Cantilever Flexure, Adhesive-Attractive and Frictive Force Measurements on Highly Oriented Pyrolytic Graphite by Scanning Force Microscopy*; 7th Joint Vacuum Conference, Debrecen, Hungary, 26-29 May, 1997
3. Ádám Mechler, Péter Heszler, Zoltán Kántor, Tamás Szörényi, Zsolt Bor: *Excimer laser irradiation induced formation of diamond-like carbon layer on graphite*, E-MRS Spring Meeting, Strasbourg, 16-19 June, 1998

4. Ádám Mechler, Péter Heszler, Zoltán Kántor, Tamás Szörényi and Zsolt Bor: *Atomic force microscope study of excimer laser treated graphite surfaces* Optika '98 5-th Congress on Modern Optics 14-17 September 1998 Budapest Hungary, SPIE Proceedings 3573, 96-99 (1998)
5. Zsolt Tóth, Ádám Mechler, Péter Heszler: *Laser assisted chemical vapor deposition of diamond microstructures* Optika '98 5-th Congress on Modern Optics 14-17 September 1998 Budapest Hungary, SPIE Proceedings 3573, 138-141 (1998)
6. Á. Mechler, P. Heszler, Z. Kántor, T. Szörényi, Z. Bor: *Diamond-like carbon layer formation on highly oriented pyrolytic graphite by laser irradiation* Junior Euromat '98, in Lausanne, Switzerland, 7-11 September 1998
7. Á. Mechler, P. Heszler, Zs. Márton, M. Kovács, T. Szörényi and Z. Bor: *Raman spectroscopic and atomic force microscopic study of graphite ablation at 193 and 248 nm*, E-MRS Spring Meeting, Strasbourg, 1-4 June 1999
8. Á. Mechler, J. Kokavecz, P. Heszler: *The observability of poorly bound powder-like material on hard surface by atomic force microscopy*, E-MRS Spring Meeting, Strasbourg, France, 31. May-4. June 2000
9. Z. Tóth, Á. Mechler, P. Heszler: *Local laser-assisted chemical vapor deposition of diamond* E-MRS Spring Meeting, Strasbourg, France, 31. May-4. June 2000

Egyéb:

1. Gyémánt lokális lézer-aktivált kémiai gázfázisú leválasztása (OTDK 3.díj 1997. 03. 25. Nyiregyháza)
2. Tóth Zsolt, Mechler Ádám, Heszler Péter: *Gyémánt foltok lokális szelektív lézeres kémiai gázfázisú leválasztása*; Kvantumelektronika '97, P-72, Budapest, 1997. okt. 30.
3. Mechler Ádám, Heszler Péter, Kántor Zoltán, Bor Zsolt: *Gyémánszerű szén előállítása grafit felszínén excimer lézerrel*; Kvantumelektronika '97, P-71, Budapest, 1997. okt. 30.
4. Ádám Mechler, Péter Heszler, Zoltán Kántor, Tamás Szörényi and Zsolt Bor: *ArF excimer laser treatment of graphite at several J/cm² laser fluence* Tenth

Hungarian - Korean Seminar '98; in Precision Machining: Laser Beam Micromachining, Ed.: E. Czoboly, Budapest, Hungary, ISBN9630365642 (1998) pp. 99-107

5. Mechler Ádám, Heszlér Péter, Tóth Zsolt, Kántor Zoltán, Szörényi Tamás, Bor Zsolt: *Gyémánt és más szénmódosulatok előállítása lézer segítségével* Az Eötvös Loránd Fizikai Társulat Vándorgyűlése, Gödöllő, 1998. augusztus 25-28
6. Stájer A., Mechler Á., Fazekas A. és Bor Zsolt: *Egyéni szájhygiénés módszerek és professzionális eljárások hatása a titán implantátumok nyaki transzmukozális felszínére* Magyar Fogorvosok XV: Jubileumi "Árkövy" Kongresszusa '98, Budapest, 1998. augusztus 25-29

Társszerzői lemondó nyilatkozat

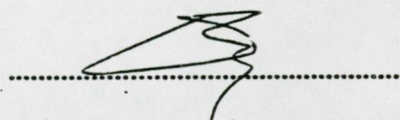
Alulírott nyilatkozom, hogy a Jelölt téziseit ismerem, a tézisekben foglalt tudományos eredményeket tudományos fokozat megszerzéséhez nem használtam fel, s tudomásul veszem, hogy azokat ilyen célból a jövőben sem használhatom fel.

Dátum ..Szeged, 2000. 07. 28.

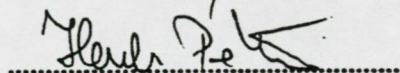
Dr. Bor Zsolt



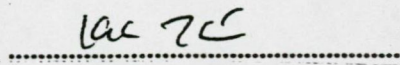
Dr. Szörényi Tamás



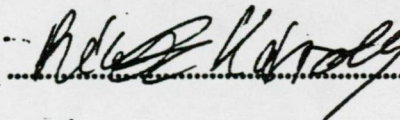
Dr. Heszler Péter



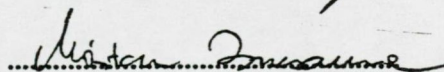
Dr. Kántor Zoltán



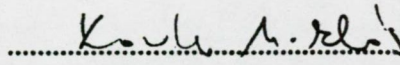
Dr. Révész Károly



Márton Zsuzsanna



Kovács Miklós



Kokavecz János

