INVERZ GEOMETRIÁJÚ IMPULZUSLÉZERES VÉKONYRÉTEG-ÉPÍTÉS

PhD-értekezés

ÉGERHÁZI LÁSZLÓ

Fizika Doktori Iskola Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék Szegedi Tudományegyetem Természettudományi és Informatikai Kar

Témavezetők:

DR. GERETOVSZKY ZSOLT egyetemi adjunktus Szegedi Tudományegyetem, Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék

DR. SZÖRÉNYI TAMÁS egyetemi tanár Dunaújvárosi Főiskola, Természettudományi és Környezetvédelmi Intézet

Szeged

2010

"Mert az értelem az anyagokat vizsgálja, de csupán a lélek látja az egész hajót."

(Antoine de Saint-Exupéry)

TARTALOMJEGYZÉK

RÖVIDÍTÉSEK ÉS BETŰJELÖLÉSEK JEGYZÉKE	5
I. TUDOMÁNYOS ELŐZMÉNYEK	6
1. BEVEZETÉS ÉS IRODALMI ÁTTEKINTÉS	6
1.1. A vékonyrétegek definíciója és előállításuk	7
1.2. Impulzuslézeres vékonyréteg-építés (PLD)	. 10
1.2.1. A PLD története	. 11
1.2.2. A PLD előnyös tulajdonságai	. 12
1.2.3. A PLD hátrányos tulajdonságai	. 17
1.3. A filmek felületi morfológiájának javítását célzó megoldások	. 20
1.4. Filmvastagság-homogenizáló megoldások	. 27
1.5. Az inverz geometriájú vékonyréteg-építés előzményei	. 35
1.6. Csoportunk első eredményei	. 38
2. CÉLKITŰZÉSEK	. 41
3. KÍSÉRLETI MÓDSZEREK	. 43
3.1. Vékonyréteg-építés	. 43
3.2. Filmvastagságmérés, a rétegépülési sebesség meghatározása	. 46
3.3. Ellipszometria	. 48
3.4. A vékonyrétegek morfológiai jellemzése	. 49
3.4.1. Optikai mikroszkópia	. 50
3.4.2. Atomierő-mikroszkópia	. 50
3.4.3. Pásztázó elektronmikroszkópia	. 51
II. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK	. 52
4. A STATIKUS IPLD-FILMEK VASTAGSÁGELOSZLÁSA	. 52
4.1. Szén-nitrid vékonyrétegek	. 54
4.2. Titán-oxid vékonyrétegek	. 58
4.3. Amorf szén és titán vékonyrétegek	. 59
4.4. A statikus IPLD-konfigurációban épült, különböző anyagú vékonyrétegek	
vastagságprofiljainak összehasonlítása	. 62
4.5. Az eredmények tézispontszerű megfogalmazása	. 65
5. EGYENLETES RÉTEGVASTAGSÁGÚ FILMEK ELŐÁLLÍTÁSA	
EGYÜTTFORGÓ IPLD-KONFIGURÁCIÓBAN	. 67
5.1. Egyenletes rétegvastagságú filmek előállítása együttforgó IPLD-konfigurációban	. 67
5.2. Együttforgó IPLD-konfigurációban épült szén-nitrid réteg ellipszométeres vizsgálata	. 70
5.3. Az együttforgó IPLD-hordozón kialakuló vékonyréteg épülésének modellezése	. 72
5.4. Az együttforgó IPLD-rétegek átlagos épülési sebességének és vastagsághomogenitásána	ık
nyomásfüggése	. 77
5.5. Az eredmények tézispontszerű megfogalmazása	. 82

6. AZ IPLD-FILMEK MORFOLÓGIAI ELEMZÉSE	
6.1 Optikai mikroszkópia	
6.2. Atomierő-mikroszkópia	
6.2.1 A szén-nitrid rétegek atomierő-mikroszkópos vizsgálata	86
6.2.2 A titán-oxid rétegek atomierő-mikroszkópos vizsgálata	
6.3. Elektronmikroszkópia	
6.4. Fraktálanalízis	
6.5. Az eredmények tézispontszerű összefoglalása	100
7. AZ IPLD-FILMEK ÉPÜLÉSI MECHANIZMUSA	101
7.1 A gravitáció szerepének vizsgálata	101
7.2 A háttérgázról történő visszaszóródás szerepe	102
7.3. A rétegépülési mechanizmus elemzése a fraktálanalízis eredménye fényében	104
7.4. IPLD-filmek laterális vastagságeloszlásának modellezése	107
7.5. A rétegépülés mechanizmusa	110
7.6. Az eredmények tézispontszerű összefoglalása	110
8. ÖSSZEFOGLALÁS	112
8.1. Bevezetés	112
8.2. Célkitűzések	113
8.3. Alkalmazott módszerek	113
8.4. Új tudományos eredmények	114
9. SUMMARY	117
9.1. Introduction	117
9.2. Objectives	118
9.3. Materials and methods	118
9.4. New scientific results	119
10. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	122
11. HIVATKOZÁSJEGYZÉK	123

RÖVIDÍTÉSEK ÉS BETŰJELÖLÉSEK JEGYZÉKE

AMF	_	atomic force microscopy	atomierő-mikroszkópia
CN _x	_	carbon nitride	(nem-sztöchiometrikus) szén-nitrid
CVD	_	chemical vapour deposition	kémiai gőzfázisú vékonyréteg-építés
DLC	_	diamond-like carbon	gyémántszerű szén
IPLD	_	inverse pulsed laser deposition	inverz geometriáiú impulzuslézeres vékonvréteg-építés
MBE	_	molecular beam enitaxy	molekulasugaras epitaxia
OM	_	ontical microscony	ontikaj mikroszkónja
PFT	_	nolvethylene terenhthalate	noli(etilén-tereftalát)
	_	nulsed laser ablation	impulzuslézeres abláció
		pulsed laser denosition	impulzuslézeres vékonyréteg énítés
	_	pulse repetition rate	lázarimpulzusok ismátlási frakvanciája
	_		fizitaci a fizitaci a fizitaci a fizitaci a fizitaci
	_	physical vapour deposition	(less dustiles le s' e (n (n (1 de lielle ment)) feliteti (ndess (
RMS	_	root mean square	(kvadratikus kozepertekkel jellemzett) feluleti erdesseg
KI	_	room temperature	szobanomerseklet
SEM	_	scanning electron microscopy	pásztázó elektronmikroszkóp
T ₁ O _x	_	titanium oxide	(nem sztöchiometrikus) titán-oxid
UHV	—	ultra high vacuum	ultranagy vákuum
YBCO	—	yttrium barium copper oxide	ittrium-bárium-réz-oxid
"	—	inch	
a, a_x, a_y	—	az exponenciális illesztéseknél haszná	lt preexponenciális együttható
A	—	ellipszis félnagytengelye	
b, b_x, b_y	—	az exponenciális illesztéseknél haszná	lt exponenciális együttható
В	_	ellipszis félkistengelye	
С	—	sebességarány	
D	—	hordozóátmérő	
\overline{d}	_	egy körülfordulási periódus alatt épülő	ó filmvastgság az együttforgó IPLD-hordozón
d(x,y)	_	rétegvastagság a PLD-/IPLD-film (x;y) laterális koordináták által meghatározott pontjában
d_{max}	_	maximális rétegyastagság	
d_{min}	_	minimális rétegyastagság	
$d_{névl}$	_	névleges rétegyastagság	
d_{o}	_	a PLD-réteg maximális vastagsága	
Dmax	_	maximális hordozóátmérő	
δ	_	relatív vastagságingadozás	
δ_{max}	_	maximális relatív vastagságingadozás	
f	_	fraktáldimenzió	
k	_	Boltzmann-állandó	
l	_	a céltárgy és az IPLD-filmalkotók fikt	ív forrásának távolsága
Ĺ	_	céltárgy–hordozó távolság	
λ	_	közepes szabad úthossz	
M	_	tömegarány (ablált részek/háttérgáz tö	mege)
	_	egy körülfordulási periódusra vonatko	ztatott lézerimpulzusok száma
n		háttárgáznyomás	ztatott tezerimpulzusok szama
p n	_	naticigazityonias	l maatatt kär sugara: a lázarfalttál márt radiális kaardináta
r^2	_	az együttlörgö hördöző egy politja alta	in meglett kor sugara, a rezerioritor mert raulans koorumata
r	_	az ablégiés berézde sugere	Ja
ρ_{T}	_	az ablacios balazua sugara	
	_	a centargy korunordulasi periodusa	
1] T	_	az autan teszek kezden nomerseklete	
1 ₀	_	a nattergaz nomersektete	
τ_L	_	a rezerimpuizus nossza	
V 11	_	vastagsag-innomogenitasi index	\sim
x	_	laterália la andiráta a PLD-/IPLD-rete	g szimmetriatengelye menten (nagytengely)
<u>y</u>	_	iateralis koordinata a PLD-/IPLD-rete	g szimmetriatengelye menten (kistengely)
Z	—	ekvıvalens rétegépülési sebesség	
z(x,y)	—	retegépülési sebesség a PLD-/IPLD-fil	Im $(x;y)$ laterális koordináták által meghatározott pontjában
Z_o	_	a rétegépülési sebesség normálási fakt	ora

I. TUDOMÁNYOS ELŐZMÉNYEK

1. BEVEZETÉS ÉS IRODALMI ÁTTEKINTÉS

A vékonyréteg-technológia a szó tágabb értelmében igen távoli múltra tekint vissza, hiszen dekorációs célokból már az ókori egyiptomiak is használtak akár néhány tized–század mikrométer vastagságúra kalapált-hengerelt aranyfüstlemezeket, és a fémbevonatú üvegtükrök készítése is majd kétezer éves múlttal rendelkezik. A mai tudomány és technika természetesen más szemmel tekint a vékonyrétegekre. Szerepük egyrészt a miniatürizálás terén vált jelentőssé, másrészt felismerték, hogy az anyagok vékonyréteg formájában számos tulajdonságuk tekintetében eltérnek a tömbi anyagok viselkedésétől, ami innovatív műszaki alkalmazások kifejlesztését teszik lehetővé. A vékonyréteg-fizika és -kémia számos új kutatási irányvonalat alapozott meg azáltal, hogy összekötő kapcsot jelent az anyagtudomány, a modern analitikai módszerek, a vákuumtechnika és az alkalmazott fizikai–kémiai tudományok között.

A vékonyréteg-építési módszerek lépést tartottak a technikai fejlődéssel. A 19. század eleje óta ismert galvanizálást jó ötven évvel később kiegészítette a porlasztás és a vákuumpárologtatás, majd a 20. században a molekulasugaras epitaxia, valamint az elektronés lézersugarat alkalmazó módszerek. Az impulzuslézeres vékonyréteg-építés (PLD) sok szempontból az egyik legrugalmasabb vékonyréteg-építési technikának bizonyult, azonban mind a mai napig nem képes jelentős szerepet betölteni az iparban. Ennek elsődleges oka, hogy a PLD-rétegek kedvezőtlen felületi tulajdonságai általában drága és bonyolult megoldásokkal, illetve komoly kompromisszumok árán javíthatók.

Dolgozatomban a PLD egy olyan új, csoportunk által kifejlesztett válfaját mutatom be, melynek segítségével - amellett, hogy megőrizzük az eredeti eljárás vonzó tulajdonságait nemcsak simább felületű vékonyrétegeket lehet előállítani, hanem a PLD-rétegeknél ugyancsak problémát jelentő vastagság- és összetételbeli inhomogenitás is kiegyenlíthető. Tudományos eredményeim összefoglalása mellett lényegesnek tartottam, hogy a tématerület szakkönyvei, összegző cikkei és alapvető közleményei alapján íródott bevezetés önmagában is megállja a helyét. Ennek oka, hogy a releváns diplomamunkákon és disszertációkon kívül tudomásom szerint nem született magyar nyelvű összefoglaló munka az impulzuslézeres vékonyréteg-építés témakörében, miközben egyetemünkön rendszeresen kapcsolódnak be szakdolgozó, illetve tudományos diákköri kutatómunkát végző hallgatók a PLD-vel foglalkozó kutatócsoportok munkájába. Reményeim szerint dolgozatom első fejezete a témával először találkozók számára is hasznos olvasmányt jelent, melyben megtalálhatók a továbblépéshez szükséges szakirodalmi hivatkozások. Ugyancsak fontos szempontnak tartottam, hogy miközben a nemzetközi irodalomban való tájékozódás elősegítése érdekében megadom az alapvető fogalmak angol megnevezését, a PLD hazai szakértőivel konzultálva összeállítsam a tématerület konzekvens és használatra érdemes magyar terminológiáját is.

1.1. A vékonyrétegek definíciója és előállításuk

A vékonyrétegek egyik, széles szakmai körben elfogadott definícióját K. L. CHOPRA és munkatársai fogalmazták meg [1]. Ők azokat az anyagi rendszereket tekintik vékonyrétegeknek, amelyek egyedileg reagáló, illetve kondenzálódó atomos, ionos vagy molekuláris részek valamilyen hordozón végbemenő véletlenszerű nukleációján és növekedési folyamatain keresztül alakulnak ki. A vékonyrétegekre jellemző, hogy fizikai, kémiai és szerkezeti tulajdonságaikat - melyek vastagságfüggőek is lehetnek - erősen befolyásolják a létrehozásukhoz használt eljárások paraméterei, ezért – CHOPRA és munkatársai szerint - a vékonyrétegeket vastagságuk helyett célravezetőbb az előállítási folyamataik alapján definiálni. Mivel dolgozatom egyetlen vékonyréteg-építési eljárásra fókuszál, ez a meghatározás – bár tartalma nem kifogásolható – nem tűnik célszerűnek. Helyette a továbbiakban a vékonyrétegek következő, többféle nézőpontot ötvöző definíciójához tartom magam: vékonyrétegnek (thin film, thin layer) nevezem azokat az alulról felfelé építkező (bottom-up) technikával előállított anyagi rendszereket (tipikusan szilárd testeket), melyek kiterjedése a tér két dimenziójában makroszkopikus, míg a harmadik dimenzióban jóval kisebb, általában a nanométeres (esetleg néhány mikrométeres) mérettartományba esik. Emellett a vékonyrétegek alapvető jellemzőjének tekintem, hogy valamely anyagi tulajdonságuk (pl. szilárdság, elektromos vezetőképesség, fajlagos felület, reakcióképesség, adszorpció és abszorpció, fotovoltaikus képesség) tekintetében eltérnek az ugyanolyan anyagú, azonban mindhárom dimenziójában makroszkopikus méretekkel bíró tömbi (bulk) rendszertől. Ennek megfelelően adott anyagú vékonyrétegek esetén a küszöbvastagság értéke az egyes tulajdonságok szempontjából eltérő lehet [2].

A vékonyrétegek egyik legalapvetőbb családja a **felületek mechanikai tulajdonságait és ellenállóságát javító bevonatok** [3]. Tipikus példaként említhetők erre a keménységet, korrózióállóságot vagy kopásállóságot növelő keményfém, nitrid-, borid- és karbidrétegek [4]. A vékonyrétegek szerteágazó **optikai alkalmazásai** azon alapulnak, hogy egy felület reflexiós és transzmissziós viszonyai – interferenciajelenségeken keresztül és a Fresnel-féle reflexiós formulákkal összhangban – nagymértékben befolyásolhatók a felületre felvitt vékonyréteg(ek)kel. Ezen az elven csökkentett vagy növelt tükröződésű felületek készíthetők, melyeket széleskörűen alkalmaznak optikai komponensek bevonataként, valamint egyes optika elemek (pl. nyalábosztók, interferenciaszűrők és polarizátorok) funkcionális rétegei formájában [5]. Klasszikus felhasználója a vékonyrétegeknek a **mikroelektronika**, ahol manapság a hagyományos elektronikai komponensek helyett vékonyrétegekből kialakított félvezető elemeket és többrétegű áramköri struktúrákat használnak [6]. Az utóbbi időben komoly erőfeszítéseket tesznek a kadmium-telluridból (CdTe) vagy réz-indium-galliumdiszelenidből (CIGS) készült amorf **vékonyréteg napelemek** fejlesztésére is [7]. A vékonyrétegek alkalmazása egyre inkább teret nyer az **orvostudomány**ban is, például protézisek, implantátumok készítése során, valamint fogfelszínek aminofluoridos védelménél [8].

A vékonyréteg-építési technikák (*thin film deposition techniques*) a vékonyréteget kialakító folyamatok jellege alapján klasszikusan két fő csoportra oszthatók: a kémiai és a fizikai vékonyréteg-építési eljárásokra. Meg kell azonban jegyezni, hogy mára a technikák olyan összetetté és sokrétűvé váltak, hogy egyértelmű kategorizálásuk nehézséget okoz, teljes áttekintésük pedig túlmutat dolgozatom keretein. A továbbiakban ezért csak a legfontosabb ipari és laboratóriumi módszereket sorolom fel, kiemelve azok néhány jellegzetességét.

A kémiai vékonyréteg-építési technikák valamilyen kémiai átalakuláson alapuló vékonyréteg-építési eljárások [9]. Ezek közé sorolható a fémbevonás, a galvanizáció és a kémiai gőzfázisú, illetve oldatból történő vékonyréteg-építés. A fémbevonás (plating) során fémes vékonyréteget állítanak elő folyékony prekurzorból, mely gyakran a fém sójának vizes oldata. A bevonat kialakítása történhet az oldatban végbemenő kémiai reakcióval, ám leggyakrabban elektromos áram segítségével választják le az oldatból a fémionokat a bevonandó felületre. Ez utóbbi módszert galvanizációnak (electroplating) nevezik. A kémiai gőzfázisú vékonyréteg-építés (chemical vapour deposition, CVD) során a gőzfázisú prekurzorok (általában a létrehozandó vékonyréteg komponenseinek halidjai vagy hidridjei) kémiai reakcióba lépnek egyással a hordozón vagy annak közelében, s így hoznak létre szilárd vékonyréteget. Mivel a CVD során a vékonyréteg valamely gázfázisú vegyület termikus bontása, illetve más gázzal történő kémiai reakciója révén keletkezik, ezzel a technikával nem porlasztható, illetve párologtatható anyagok is előállíthatók, ráadásul igen jó hatásfokkal és akár ipari méretekben is. Ugyanakkor a reakció általában magas hőmérsékleten (600-1500 °C) zajlik le optimális sebességgel, ami a termikus CVD alkalmazhatóságát praktikusan néhány kémiai elem (pl. Si, Mo, Ta, Ti, Ni, W) vegyületeire korlátozza. Az eljárás további hátránya, hogy jellemzően toxikus, illetve robbanásveszélyes gázokkal dolgozik. A kémiai oldatból történő vékonyréteg-építés (chemical solution deposition) elve az előzőhöz hasonló, azonban ennél a módszernél folyékony prekurzorokat használnak.

A <u>fizikai vékonyréteg-építési technikák</u> mechanikai és termodinamikai kölcsönhatásokon keresztül teszik lehetővé a vékonyrétegek előállítását [9]. Mivel ezeknél az eljárásoknál legtöbbször gőzfázisból történik a vékonyréteg építése, legtöbbjükre átfogóan fizikai gőzfázisú vékonyréteg-építésként (*physical vapour deposition, PVD*) utalnak. A **vákuumpárologtatás** (*vacuum evaporation* vagy *thermal evaporation*) a legrégebben alkalmazott vékonyréteg-építési technikák egyike, mégis mind a mai napig széles körben használják fémekből, illetve fémötvözetekből készült rétegek előállítására laboratóriumokban és iparban egyaránt. Az eljárás során valamely kiindulási anyag elpárologtatásával vagy szublimáltatásával gőzt állítanak elő, a gőzt a forrástól a hordozó közelébe juttatják, végül a gőz szilárd film formájában kondenzálódik a hordozó felszínén. A minta párologtatása különböző módon (pl. ellenállásfűtéssel, elektronsugárral, nagyfrekvenciás indukcióval,

lézerrel vagy ívkisüléssel) történhet. A viszonylag egyszerű gyakorlati megvalósítás könnyen elérhetővé teszi ezt a rétegépítési technikát, azonban segítségével csak olyan anyagból állítható elő vékonyréteg, mely technikailag elérhető hőmérséklet- és nyomástartományban elpárologtatható, és emellett található hozzá kellően magas olvadáspontú, inert anyag, melyből a réteg kiindulási anyaga számára tárolóedény alakítható ki. Többkomponensű rétegek előállítása vákuumpárologtatás segítségével nehézkes, különösen a sztöchiometria megőrzésének igénye mellett.

A vákuumpárologtatás igen kifinomult formája a **molekulasugaras epitaxia** (*molecular beam epitaxy*, *MBE*), mellyel egykristály hordozókra akár epitaxiális (*epitaxial*) filmek is növeszthetők. Az MBE során az elemi vagy molekuláris filmösszetevőket elkülönítve, hűtött fedéllel ellátott, mély olvasztótégelyekbe helyezik és megfelelő hőmérsékleten tartják. Az olvadékból szelepek segítségével viszonylag kis átmérőjű atom- vagy molekulasugarakat állítanak elő, melyeket (vegyületrétegek vagy rétegrendszerek kialakításánál megfelelő ütemben) a fűtött hordozóra irányítanak. Az MBE gyakorlatilag tetszőleges anyagú, kiváló minőségű réteg előállítására alkalmas akár epitaxiális formában is, az épülő film rétegvastagsága és kémiai összetétele pedig szinte tetszőlegesen szabályozható. Az MBE elterjedését a kis rétegépülési sebesség mellett a berendezés magas ára korlátozza.

A (katód)porlasztás (sputtering) két elektróda között ritkított térben létrehozott önfenntartó plazmakisülésen alapul. Ebben a ritkított térben az elektronok felgyorsulnak és ütköznek a (többnyire nemesgáz) atomokkal, amelyeket ionizálnak. Az így keletkezett pozitív ionok az elektromos tér hatására a katódba csapódnak, és amennyiben energiájuk nagyobb a kötési energia nagyjából 3-4-szeresénél, atomokat löknek ki onnan, melyek az anódon lévő hordozóra válnak le. Egyenfeszültségű (DC) porlasztást fémek, rádiófrekvenciás (RF) porlasztást általában szigetelők porlasztásánál alkalmaznak. A porlasztásnak számos formája létezik, legfontosabbak az ionsugaras porlasztás (ion beam sputtering), ahol a céltárgyat ionnyaláb bombázza, a magnetronporlasztás (magnetron sputtering), melynél az ionkeltés hatásfokát mágneses térrel növelik, valamint a kémiai vékonyréteg-építési technikákkal rokon reaktív porlasztás (reactive sputtering), melynél a vékonyréteg anyaga a porlasztott céltárgy és a porlasztógázzal egyidejűleg bevezetett reaktív gáz közötti kémiai reakció eredményeként jön létre. Porlasztáskor a bombázó ionok a céltárgy/katód feletti gáztérből származnak, így a porlasztás viszonylag nagy nyomáson történik, és a kis szabad úthossz miatt a filmalkotók csak többszöri ütközés után érik el a hordozót. Ez a statisztikus jelleg, valamint a gyorsító tér inhomogenitása és a céltárgy eróziója a filmépülési folyamatban árnyékolási effektusokat és egyenetlen filmvastagság-eloszlást okoz [10].

1.2. Impulzuslézeres vékonyréteg-építés (PLD)

A következőkben az eddigieknél részletesebben mutatom be azt a vékonyréteg-építési technikát, mely a dolgozatomban ismertetendő eljárás alapjául szolgált. **Impulzuslézeres vékonyréteg-építés**nek (*pulsed laser deposition*, *PLD*) nevezzük az impulzuslézeres abláción alapuló vékonyréteg-építési technikákat. Impulzuslézeres abláció (*pulsed laser ablation*, PLA) alatt a rövid, nagyintenzitású lézerimpulzusok segítségével történő, jellemzően kongruens (lásd az **1.2.2. fejezet**ben) anyageltávolítást értjük. Szigorú értelemben a PLD a plazmakeltésen alapuló fizikai vékonyréteg-építési alapjául szolgáló ablációt nem kíséri plazma keletkezése. Az angol nyelvű szakirodalom gyakran hivatkozik a technikára *pulsed laser evaporation (PLE)*, *laser assisted deposition and annealing (LADA*) vagy *laser-sputter deposition (LSD*) megjelölésekkel is, azonban meg kell jegyeznünk, hogy 1989-ben a PLA-val foglalkozó kutatók az "impulzuslézeres vékonyréteg-építés" elnevezés mellett foglaltak állást [12].



A PLD vázlatos elrendezése. Forrás: Laser Processing and Chemistry. 3rd ed. Berlin, 2000, Edition Springer Verlag.

Az 1. ábra egy tipikus PLD-elrendezést mutat be, melynek fő elemei a nyomástartó edény vagy vákuumkamra (*vacuum chamber*), a benne elhelyezett céltárgy (*target*) és hordozó (*substrate*), valamint az – ábrán nem mutatott – impulzusüzemű lézerberendezés (*laser facility*). Vákuumszivattyú-rendszer segítségével a vákuumkamrában nagyvákuumot hoznak létre, illetve alacsony nyomású inert vagy reaktív gázatmoszférát tartanak fenn, és a kamra belépőablakán (*entrance window*) keresztül a céltárgyra irányítják a fókuszált lézernyalábot. A tipikusan 0,1–10 J/cm² energiasűrűségű lézerimpulzusok hatására a céltárgy vékony felületi rétegéből plazmafelhő (*plasma plume*) keletkezik. A plazmafelhő anyaga – a környező reaktív gázatmoszféra anyagával történő esetleges reakciót követően (**reaktív PLD**, *reactive PLD*), illetve inert környezetben kémiai reakció nélkül (**nem-reaktív PLD**, *non-reactive PLD*) – a szobahőmérsékletű vagy fűtött hordozó felületén kondenzálódik, majd belőle vékonyréteg

épül. A klasszikus PLD-elrendezésekben a hordozó vagy hordozók a céltárggyal szemközt, annak felszínével párhuzamosan, a céltárgytól 3–8 cm-re helyezkednek el. A céltárgyat – az egyenetlen felületi erózió megakadályozása érdekében – forgatják, mozgatják vagy a lézersugár pásztázza annak felszínét. A hordozók mozgatható tartószerkezete (*carousel*) a vákuumkamra felnyitása nélkül is lehetővé teszi a hordozók váltását, így egy munkafolyamatban több vékonyréteg is építhető. Egyenletes vastagságú vékonyrétegek építéséhez gyakran a hordozót is forgatják vagy mozgatják, ezeket a megoldásokat az **1.4. fejezet**ben részletesen ismertetem. A rétegépülés folyamata diagnosztikai eszközök széles skálájával követhető nyomon, az egyszerű termoelemektől kezdve a nagyméretű analitikai eszközökig [11].

1.2.1. A PLD története

A PLD története [12] szigorú értelemben véve csaknem az első lézerekig nyúlik vissza, hiszen 1965-ben, öt évvel azt követően, hogy T. H. MAIMAN megalkotta az első rubinlézert, H. M. SMITH és A. F. TURNER már arról számoltak be, hogy sikerült az új, intenzív fényforrás segítségével félvezető és dielektrikum (pl. Sb₂S₂, MoO₃, CdTe, ZnTe) vékonyrétegeket építeniük [13]. Ezt követően azonban majd két évtizedig nem történt komolyabb előrelépés a területen, ami egyrészt annak tudható be, hogy a lézerek még nem álltak olyan technikai színvonalon, mely biztosítani tudta volna a stabil plazmakeltéshez vagy a kevésbé abszorbeáló anyagok elpárologtatásához szükséges intenzitást. Másrészt az 1960-as évek elején már ipari méretekben is rutinszerűen használták a porlasztást, valamint előrehaladott állapotban volt az MBE kifejlesztése is, így a kutatások-fejlesztések jórészt ezekre a technikákra irányultak. Az 1960-as években – a PLD szempontjából is – fontos mérföldkövet jelentett a lézertechnika fejlődésében a szén-dioxid és Nd:üveg lézerek megjelenése, melyek nagyobb intenzitást és ismétlési frekvenciát (pulse repetition rate) tudtak biztosítani, mint a rubinlézer [14, 15]. Segítségükkel vastagabb filmeket építhettek, ráadásul az infravörös hullámhossztartományban sugárzó lézerekkel olyan anyagok is ablálhatóvá váltak, melyek látható hullámhosszakon gyengén abszorbeálnak. Ugyan a PLD az előállított filmek minősége tekintetében még mindig nem tudta felvenni a versenyt a többi vékonyréteg-építési technikával, ebben az időszakban derült fény arra a fontos jellemzőjére, hogy képes megőrizni, azaz az épített rétegbe átörökíteni a céltárgy sztöchiometriáját.

Az 1970-es években két fő lézertechnikai fejlesztés, a Q-kapcsolt lézerek elterjedése, valamint a nagy hatásfokú felharmonikus-keltés járult komolyan hozzá ahhoz, hogy egyre több anyagból tudtak vékonyréteget építeni, és az előállított vékonyrétegek minősége is javult. Az évtized közepére J. DESERRE és J. F. ELOY a sztöchiometria megőrzése mellett már igen komplex összetételű magas kritikus hőmérsékletű szupravezetőből, ReB₂₂-ből épített vékonyréteget PLD segítségével [16]. Ebben az időszakban fedezték fel, hogy a PLD reaktív jellegű vékonyréteg-építésre is használható [17].

Az 1980-as évekre a kereskedelmi forgalomban is széles körben elterjedtek a nagyintenzitású lézerek, így egyre több kutatócsoport kapcsolódott be a PLD vizsgálatába és fejlesztésébe. Ennek köszönhetően az évtized első felében már az MBE-vel összemérhető minőségű epitaxiális félvezető rétegeket, rétegrendszereket és szuperrácsokat sikerült előállítani PLD segítségével [18, 19]. Az igazi áttörés 1987-ben következett be, amikor J. DIJKKAMP és munkatársai S. V. ZEITSEV-ZOTOV módszerét tökéletesítve perovszkit-típusú szupravezetőből építettek vékonyréteget PLD segítségével [20], melyet más vékonyrétegépítési technikák addig nem tettek lehetővé. A PLD-t ezt követően számos speciális vékonyréteg-építési problémánál alkalmazták sikerrel. Ilyenek például a heteroepitaxiális oxidok kialakítása félvezetőkből és oxidokból készült hordozókon [21], perovszkitszerkezetű ferroelektromos filmek előállítása [22], valamint a gyémántszerű szén (diamond-like carbon, DLC) vékonyrétegek létrehozása grafit céltárgyból [23].

A dolgozatomban ismertetendő eljárás szempontjából fontos megjegyezni, hogy a PLD **1.2.3. fejezet**ben tárgyalandó hátrányos tulajdonságainak csökkentésére 1992-ben – egymástól függetlenül – R. J. KENNEDY, illetve B. HOLZAPFEL és munkatársai javasoltak először olyan PLD-elrendezéseket, melyek a céltárgy és a hordozó kölcsönös helyzetének módosításán alapultak, és a későbbi geometriai módosítások első példájának tekinthetők [24, 25].

1.2.2. A PLD előnyös tulajdonságai

Az ezredfordulóra a PLD az anyagtudományi kutatások sokoldalú eszközévé vált. A kutatások irányvonalainak akár csak érintőleges tárgyalása is meghaladja dolgozatom kereteit, azonban az **1. táblázat**ban felsorolt anyagcsaládok és példák megítélésem szerint segítenek érzékeltetni ezek szerteágazóságát, valamint áttekintni a PLD-ben rejlő lehetőségeket [11, 12]. A **2. táblázat** összehasonlítja az iparban és laboratóriumban leggyakrabban alkalmazott vékonyréteg-építési technikák és a PLD fontosabb jellemzőit [11, 26]. Az alábbiakban – az egyes eljárások rendszerező összevetésétől eltekintve – sorra veszem a PLD azon előnyeit és hátrányait, melyek egyedivé teszik ezt a technikát, meghatározzák alkalmazási körét, illetve korlátozzák használatát [11, 26].

A komplex vegyületfilmek előállítása szempontjából a PLD legmeghatározóbb előnyös tulajdonsága, hogy **képes átörökíteni a vékonyrétegbe a céltárgy sztöchiometriáját**. A rétegépítési paraméterek megfelelő megválasztásával ugyanis elérhető, hogy egy többkomponensű céltárgy összetevői a céltárgy összetételének megfelelő arányban kerüljenek a plazmába, majd onnan a vékonyrétegbe, függetlenül attól, hogy az egyes komponensek anyagi jellemzői (pl. olvadás- és forráspont, gőznyomás) egymástól igen eltérők lehetnek. Ennek a tulajdonságnak a hátterében a PLD mechanizmusának nem-egyensúlyi természete áll.

ANYAGCSALÁDOK	PÉLDÁK	POTENCIÁLIS ALKALMAZÁSOK
egyszerű oxidok	SnO ₂ , In ₂ O ₃ TiO ₂	szenzorika fotokatalitikus alkalmazások
	magas kritikus hõmérsékletü szupravezetők: YBa ₂ Cu ₃ O ₇ (YBCO), Bi ₂ Sr ₂ /Tl ₂ Ba ₂ /HgBa ₂]Ca _{x-1} Cu _n O _{2(x+2)}	nagyfrekvenciás és mikrohullámú kommunikációs technika elektromos komponensei, szupravezető bevonatú vezetők
összetett oxidok	ferromágneses anyagok: Ba ₂ Ca ₂ Fe ₁₂ O ₂₂ , La ₈ Sr _{1-x} MnO ₃	mágneses vékonyréteg-eszközök szupravezető tranzisztorok alkotóelemei
	ferroelektromos anyagok: BaTiO ₃ , KTa _{1-x} Nb _x O ₃ (KTN), PbTi _{1-x} Zr _x O ₃ (PZT), Pb _{1-y} La _y Ti _{1-x} Zr _x O ₃ (PLZT), Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ (BTO)	hangolható kapacitású kondenzátorok, ferroelektromos memóriák
szervetlen biokompatibilis anyagok	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂ (HA), Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ (FA)	implantátumbevonatok
széntartalmú anyagok	a-C:H, a-C DLC	elektronikai alkalmazások keménységet és kémiai ellenállóságot növelő bevonatok
fémek, ötvözetek	Ag, Ni, Fe, Cu, Co, Pt, Ti, Fe/Cu, Fe/Ag	fémbevonás
elemfélvezetők	Si, Si:H, Ge	félvezető-elektronika
vegyületfélvezetők	GaN, GaAs, Hg _{1-x} Cd _x Te, CdTe	félvezető-elektronika
vékonyréteg-rendszerek	CdTe/Cd _{1-x} Hg _x Te, CdTe/Cd _{1-x} Mn _x Te, ZnS/ZnSe, ZnO/Mg _{1-x} Zn _x O Ni/SrCu ₂ O ₂ /ZnO, AlN	hangolható sávszélességű anyagok UV-fotonika
nitridek, karbidok	BCN, BN, C _x N _y , Si ₃ N ₄ , WN _x	keménységet növelő bevonatok
szerves anyagok, polimerek	PTFE, PMMA, MeAcAc, PcMe	védőbevonatok
biológiai anyagok	fehérjék, biopolimerek	bioszenzorika, biokompatibilis bevonatok

1. táblázat A PLD kutatási irányvonalainak áttekintése.

	jell. növ. sebesség (nm/s)	vákuum- követelmény	epitaxiális filmek	vékonyréteg- rendszerek	nagy felületű filmépítés	reaktív filmépítés	jó filmadhézió	alacsony költség	jellemző problémák
CVD	2	nagyvákuum	-	-	+	+	-	+	magas hordozó-hőmérséklet
MBE	0,3	ultranagy vákuum	+	+	+	+	-	-	magas hordozó-hőmérséklet
porlasztás	1	nagyvákuum	-	-	+	-	+	-	szennyeződések
vákuumpárologtatás	2	nagyvákuum	-	-	+	-	-	+	szennyeződések
PLD	1-3 (10-100 Hz)	nagyvákuum	+	+	-	+	+	+	partikulák, olvadékcseppek

+ : jellemző tulajdonság

– : nem jellemző tulajdonság

2. táblázat

Az iparban és laboratóriumokban leggyakrabban alkalmazott vékonyréteg-építési technikák összehasonlítása.

A lézer–anyag kölcsönhatás termodinamikai viszonyai szempontjából az ablációs folyamatok két fő típusát különböztetjük meg [11]. Inkongruens abláció esetén a lézerfényt abszorbeáló (szilárd halmazállapotú) anyag felszíne (kvázi)egyensúlyi körülmények között olvad meg, majd párolog el, ennek következtében a többkomponensű anyagok összetevői nem a céltárgy összetételének megfelelő arányban jutnak a gázfázisba. Lézeres vákuumpárologtatás során jellemzően inkongruens abláció történik. A PLD esetén lejátszódó kongruens abláció ezzel szemben erősen nem-egyensúlyi lézeres anyageltávolítási folyamat, mely nagy lézerintenzitással és/vagy rövid impulzushosszal valósítható meg. Jelöljük α-val az anyagnak a lézer hullámhosszára vonatkozó optikai abszorpciós együtthatóját, D-vel az anyag hődiffúziós állandóját, és τ_L -lel a lézerimpulzus hosszát¹. Ekkor az ún. hőbehatolási mélység $l_{H} \approx 2\sqrt{D\tau_{L}}$, míg az optikai behatolás mélysége $l_{O} \equiv \alpha^{-1}$. Amennyiben az anyag impulzusonként eltávolított rétegvastagsága a

$$\Delta h = \max\left(l_H, l_O\right) \tag{1.1}$$

kritikus vastagsággal mérhető össze, a lézerimpulzus ablálta térfogatelemen kívül minimális energia nyelődik el az anyagban. Ilyen körülmények között kongruens abláció játszódik le, így elérhető, hogy a rétegépítés folyamán a céltárgy összetétele ne változzon, és ideális esetben a céltárgy sztöchiometriája a vékonyrétegbe is átöröklődjön.

A célzott összetételű vegyületfilmek előállítását nagymértékben segíti az a tény, hogy a PLD alkalmas ún. **reaktív vékonyréteg-építés**re, mely megfelelő gázatmoszféra választása esetén akár egykomponensű céltárgy felhasználásával is lehetővé teszi vegyületfilmek (pl. oxidok, nitridek, hidridek) előállítását [27]. Általános esetben a vegyületfilm kationját vagy kationjait a céltárgy, az anion(oka)t pedig a gázatmoszféra biztosítja, de a rétegépítési paraméterek megfelelő megválasztásával a háttérgáz anyaga szennyezett félvezetők adalékanyagaként (*dopant*) is szolgálhat. A reakció egyaránt történhet gázfázisban (a plazmafelhő és a környező gázatmoszféra határán), illetve a hordozó felületén, bár magasabb nyomások esetén a felületi reakciók gyakorlatilag elhanyagolhatók.

Ugyancsak vegyületfilmek vagy rétegrendszerek készítése során hasznos, hogy a PLDnél **több céltárgy is alkalmazható**, melyek szimultán módon, egymást követve vagy váltakozva ablálhatók [11]. Ez a módszer különösen akkor előnyös, ha az előállítandó vékonyréteg anyagából nem készíthető kongruens ablációt biztosító céltárgy. A több céltárgyas PLD speciális esete a szegmentált céltárgy használata, melynél a céltárgyat két vagy több, különböző anyagú rész egybeillesztésével alakítják ki [28]. Ez a megoldás nem igényel külön mechanizmust a céltárgyak cseréjéhez, ugyanakkor jóval kisebb hangolhatóságot tesz lehetővé. A több céltárgyas PLD céltárgyai készülhetnek a vékonyréteg(rendszer) elemi összetevőiből vagy azokat tartalmazó vegyületekből. Az

 $^{^{1}}$ τ_{L} csak legalább nanoszekundumos impulzushosszak esetén tekinthető az impulzushosszal egyenlőnek, rövidebb impulzushosszak esetén általában a lézer–anyag kölcsönhatás időtartamával szoktak számolni.

építendő film összetétele a lézernyaláb energiájának, illetve az egyes céltárgyak relatív ablációs ciklusidejeinek módosításával, szegmentált céltárgy esetén pedig a szegmensek relatív nagyságának megváltoztatásával hangolható.

A PLD nemcsak adott összetételű, komplex vegyületfilmek előállítására alkalmas, hanem segítségével – a rétegépítési paraméterek módosításán keresztül – finoman hangolható az előállított vékonyrétegek számos fizikai-kémiai tulajdonsága. Ennek köszönhetően a módszer kiválóan hasznosítható az anyagi jellemzők és a makroszkopikus vékonyréteg-tulajdonságok közötti kapcsolat vizsgálatánál, valamint adott elvárásoknak megfelelő anyagi rendszerek kifejlesztése során [29]. A vékonyréteg-építési körülmények hangolhatóságát igen rugalmassá teszi az a tény, hogy a vákuumrendszer és a lézerberendezés külön egységet képeznek, így paramétereik egymástól függetlenül változtathatók.

A fentiekben a háttérgáznak kizárólag a kémiai szerepét emeltem ki, azonban a gázatmoszféra mind a reaktív, mind a nem-reaktív PLD során fizikai kölcsönhatásba is lép a plazmafelhővel [27]. A plazmaalkotók szintjén ennek legfontosabb következménye, hogy a háttérgáz részecskéi egyrészt csökkentik a plazmaalkotók mozgási energiáját, és ez a lassító hatás befolyásolhatja az épített vékonyréteg kristálytani tulajdonságait (pl. amorf vagy egykristályos jelleg), rácshiba-koncentrációját, morfológiáját, porozitását és adhézióját, másrészt a gázalkotók szóródási effektusokat is kiválthatnak. A háttérgáz és a plazmafelhő fizikai kölcsönhatása kihatással lehet a plazmafelhő ionizációs fokára is. Makroszkopikus szempontból a háttérgáz nyomása a plazmaalkotók szabad úthosszának módosításán keresztül hatást gyakorol a plazmafelhő térbeli kiterjedésére és alakjára is, így befolyásolja a vékonyréteg épülési sebességét, valamint az épülő film laterális összetétel- és vastagságeloszlását is. Nem-reaktív PLD esetén inert gázt (pl. nemesgázt) vezetnek a vákuumkamrába, és ennek nyomásával szabályozhatók a fenti fizikai jellegű tulajdonságok, de gyakran reaktív PLD esetén is inert-reaktív gázkeveréket alkalmaznak, melynek parciális nyomásait, illetve össznyomását változtatva egyszerű módon, ugyanakkor sokrétűen hangolhatók a film jellemzői.

A PLD **igen széles nyomástartományban végezhető**: ultranagy vákuumtól kezdve (természetesen ilyenkor kizárólag nem-reaktív PLD-ről beszélhetünk) egészen néhány 100 Pa háttérnyomásig. Meg kell azonban jegyezni, hogy (a klasszikus geometriában készített) filmek rétegépülési sebessége drasztikusan lecsökken a háttérgáz nyomásának növelésével [30, 31]. A több nagyságrendet átfogó nyomástartomány nemcsak a filmtulajdonságok széles skálán történő változtatását biztosítja, hanem az *in situ* analitikai módszerek és kiegészítő eljárások széles tárházának használatát is lehetővé teszi.

A lézerparaméterek, így a lézerimpulzusok energiája, hossza és ismétlési frekvenciája, valamint az alkalmazott energiasűrűség, illetve a lézerfolt mérete szintén kihatással van az épülő vékonyréteg tulajdonságaira. A fenti jellemzők befolyásolják többek között a keletkező vékonyréteg épülési sebességét, kémiai összetételét és felületi morfológiáját. A lézerparaméterek hatásának részletes tárgyalása indokolatlanul messzire vezetne, ezért – a

partikulaképződésre gyakorolt hatásokat leszámítva – az abláció és a PLD releváns szakirodalmára hivatkozom [32–38].

Végezetül a PLD egyedi tulajdonságainak számbavételekor nem szabad figyelmen kívül hagyni azt a tényt sem, hogy a nem-egyensúlyi folyamatok révén az **anyagok metastabilis fázisai is előállíthatók** a segítségével, és ennek köszönhetően "egzotikus" anyagi rendszerek alakíthatók ki [39].

A PLD számos olyan előnyös jellemvonással is rendelkezik, melyek más vékonyrétegépítési eljárásokkal összehasonlítva szigorúan nem tekinthetők egyedülállóknak, azonban konkrét rétegépítési feladatoknál nagyban hozzájárulnak a technika rugalmas és sokoldalú használhatóságához. Ilyen tulajdonsága a PLD-nek, hogy **a céltárgy anyaga elvileg tetszőleges szilárd vagy folyékony anyag lehet**, hiszen az alkalmazott nagy intenzitássűrűségek nem szabnak felső határt a céltárgy olvadáspontjának. Ráadásul mivel a céltárgynak csupán egy kicsiny térfogateleme olvad meg (sőt, ideális esetben ez is inkább szublimál), a porlasztással szemben nem szükséges olyan olvadéktartó tégelyről gondoskodni, amely anyagának olvadáspontja a céltárgyénál magasabb és amely a céltárggyal magas hőmérsékleten sem lép reakcióba. Folyadék halmazállapotú céltárgyat elsősorban a film felületi morfológiájának javítása érdekében alkalmaznak [40]. Különösen összetett szerves minták ablációjánál előnyös a fagyott, ún. kriocéltárgyak használata², melyeknél alacsony olvadáspontú szilárd közegbe ágyazzák be például az igen érzékeny szerves vegyületeket vagy biológiai objektumokat, melyek az abláció során sértetlenül szabadulnak ki a lézer által elpárologtatott közeg (az ún. mátrix) szemcséi közül [41].

A PLD komoly előnye a **nagy rétegépülési sebesség** (*deposition rate*): ezzel a technikával 3–10-szer gyorsabban állíthatók elő adott vastagságú vékonyrétegek, mint MBE segítségével, miközben a két eljárással előállított filmek minősége egymással összemérhető [42, 43]. A rétegépülési sebesség ráadásul – az impulzusenergia fenntartása mellett – tovább növelhető a manapság egyre szélesebb körben elérhető nagy ismétlési frekvenciájú lézerek használatával: W. MCLEAN és munkatársai például 4,3 kHz-es ismétlési frekvenciájú, 50 ns impulzushosszúságú rézgőzlézer használatával, 50 J/cm² ablációs energiasűrűség mellett a rétegépülési sebesség akár százszoros növekedéséről számoltak be (~500 nm/s) a hagyományosan kis ismétlési frekvenciájú (~10 Hz) lézereket alkalmazó PLDhez képest [44].

Végezetül gyakorlati szempontból fontos megjegyezni, hogy a PLD gazdaságos eljárás, ugyanis a rendszer összköltségének nagy részét a lézer teszi ki, mely egyszerre több vákuumkamrát is ki tud szolgálni. További vonzó tulajdonsága a technikának, hogy a PLD-elrendezések többsége igen egyszerű, nem igényelnek összetett mozgató- és szabályozóegységeket. Elsősorban a CVD-vel való összehasonlítás szempontjából nem elhanyagolandó az a tény sem, hogy a PLD segítségével történő rétegépítés során általában elkerülhető az egészségre ártalmas, illetve korrodáló anyagok alkalmazása.

² A kriocéltárgyakat vagy más szilárd ágyazóanyagot alkalmazó PLD-módszerekre a szakirodalomban MAPLE-ként (*matrix assisted pulsed laser deposition*, mátrix alapú impulzuslézeres vékonyréteg-építés) hivatkoznak.

1.2.3. A PLD hátrányos tulajdonságai

A PLD előnyös tulajdonságai mellett említést kell tenni a technika azon negatív jellemzőiről is, amelyek nemkívánatos hatása csak nagy erőfeszítések árán csökkenthető. Az egyik legfontosabb probléma, hogy az abláció során a céltárgyról szilárd törmelék (*rock*) és olvadékcseppek (*droplet*) is eltávoznak, melyek a hordozóra vagy a film felszínéhez tapadva, illetve az épülő filmbe ágyazódva lerontják a vékonyréteg homogenitását, és ezen keresztül megváltoztatják a film alkalmazások szempontjából fontos anyagi tulajdonságait. A szakirodalomban elterjedt terminológiát követve a továbbiakban **partikulák**nak (*particulate*) fogom nevezni az abláció során létrejövő nanométeres–mikrométeres mérettartományba eső, szabályos vagy szabálytalan alakú szilárd törmeléket és olvadékcseppeket³ [11]. Mivel a dolgozatomban ismertetett technika célul tűzi ki a filmek partikulasűrűségének csökkentését, az alábbiakban röviden áttekintem a partikulák keletkezéséhez vezető mechanizmusokat. A partikulák keletkezésük helye és mechanizmusa alapján az alábbi csoportokba sorolhatók [11, 45].

1) A gázfázisban lejátszódó partikulaképződés jórészt a gyakori részecskeütközések eredménye, melyet fokoz a háttérgáz nyomásának növelése. Az így keletkező klaszterek mérete erősen függ az ablált céltárgy anyagi minőségtől és a kísérleti körülményektől, azonban átmérőjük általában nem haladja meg a 20 nm-t. A PLD során jellemzően alkalmazott, 10 Pa-nál kisebb nyomástartományban az így létrejövő klaszterek átmérője tipikusan néhány nanométeres, bár fűtött hordozó közelében a hőmérséklet-gradiens okozta termoforetikus erők elősegítik a nagyobb részecskék kialakulását is [46].

2) A rétegen kialakuló partikulák nagy része a céltárgy anyagából a hidrodinamikai instabilitások miatt kiszakadó olvadékcseppekből képződik. Ezekért az instabilitásokért a céltárgy olvadt rétegében, illetve az azt körülvevő, gáz halmazállapotú közegben kialakuló mozgások, valamint azok kölcsönhatásai tehetők felelőssé. S. CHANRASEKHAR két fő hidrodinamikai instabilitást különböztet meg, a RAYLEIGH–TAYLOR-típusút (RT) és a KELVIN–HELMHOLTZ-típusút (KH), melyeket lézeres abláció esetén a párolgási front (*evaporation front*) instabilitásai (EF) egészítenek ki [47]. Az RT-instabilitások külső (pl. gravitációs vagy centrifugális) erőtérben lévő, egymás fölé rétegzett, különböző sűrűségű folyadék- vagy gázrétegek alkotta rendszerekben alakulnak ki. A lézeres abláció során ilyen instabilitásokat leggyakrabban a plazmafelhő és az azt körülvevő közeg érintkezési frontján bekövetkező gyors gázkeveredés miatt jönnek létre. KH-típusú instabilitások akkor keletkeznek, ha folyadékfázisú rétegek egymáshoz képest tangenciális mozgást végeznek. Ilyen folyamat lehet az olvadékréteg mozgása, melyet az anyageltávozás miatt kialakuló visszaható nyomás okoz; valamint a felületi feszültség okozta folyamatok. A párolgási front

³ A szigorúbb értelmezések kizárólag a szabálytalan alakú, szilárd halmazállapotú anyagból keletkező törmelékre használják a *particulate* elnevezést, az olvadékcseppekre *droplet*, a gázfázisban aggregálódott részekre *cluster* néven hivatkoznak.

instabilitásai, melyeket a folyadék–gáz határfelület síkjára merőleges részecskeáramban bekövetkező zavarok keltenek, matematikailag a KH-típushoz hasonlóan írhatók le.

A KH- és EF-instabilitások elméletei szerint az oldalirányú plazmatágulás, illetve a párolgási front instabilitásainak hatására keletkező olvadékcseppek jellemző sugarára fókuszált lézernyaláb alkalmazása esetén az $r_{\rm KH} \approx r_{\rm EF} \approx 0,05 \,\mu\text{m}$ nagyságrendi becslés adható.⁴ Nagyobb lézerfoltméretek esetén ennél nagyobb méretű olvadékcseppek is keletkezhetnek. A visszaható nyomás, a hőtágulás, illetve a fázisok eltérő sűrűsége miatt kialakuló RTinstabilitásokból származó partikulák sugarai rendre a 300 μ m-es, 5 μ m-es és 2 μ m-es nagyságrendbe esnek.

3) Az olvadékfázisból **a túlhevülés következtében olvadékcseppek szabadulhatnak ki**, melyek a filmfelszínre folyékony halmazállapotban vagy megszilárdulva érkezve akár 10 μmnél is nagyobb átmérőjű partikulákat képezhetnek.

4) Abláció során a fentieken túl – a céltárgy anyagának függvényében – keletkezhetnek nagy molekulatömegű szerves **fragmentumok**, illetve a céltárgy szerkezetének és felületi morfológiájának megfelelő **törmelékek** is. Ez utóbbi mechanizmus nemcsak a céltárgy inherens szerkezetének lehet következménye (pl. préselt céltárgyak esetén), hanem a felület abláció miatti feldurvulása következtében is szerephez juthat.

Már az eddigiek alapján is nyilvánvaló, hogy a partikulaképződés természete, valamint a keletkezett partikulák mérete és száma erősen függ az alkalmazott anyagoktól, valamint a kísérleti paraméterektől. Erre vonatkozóan az **1.3. fejezet**ben be fogok mutatni néhány többé-kevésbé általános érvényű tendenciát is.

Ugyancsak jelentős probléma, hogy a PLD során keletkező plazmafelhő térbeli anyageloszlása erősen eltér a hengerszimmetrikus eloszlástól. Ennek következtében a PLD segítségével épített filmek általában **erős laterális vastagságbeli inhomogenitás**t mutatnak, és sok esetben az egyenetlen anyageloszlás a **kémiai tulajdonságok laterális változásá**ban is megmutatkozik. A kialakuló anyageloszlás hátterében az áll – ahogyan erre plazmadinamikai számítások [48] is rámutattak –, hogy a plazmafelhő tágulási sebességének egy adott irányú komponense fordítottan arányos az ablált térfogat ugyanezen irányú kiterjedésével. Mivel a PLD során alkalmazott lézerfoltméret jellemzően 10^{-2} mm²-nél nagyobb, míg az ablált térfogat mélysége az (1.1) egyenlet alapján a 10^{-5} mm-es mérettartományba esik, a plazmafelhő tágulási sebessége a céltárgy síkjára merőleges irányban jóval nagyobb, mint laterális irányokban, azaz a céltárgyra merőleges irányban erősen elnyúlt plazmafelhő keletkezik. Vákuumban végzett PLD esetén a pontszerűnek tekinthető ablációs foltból mint forrásból kilépő részek *f*(*v_i*) sebességeloszlása a következő sűrűségfüggvénnyel írható le:

⁴ Az alkalmazott közelítések, a számítások menete, valamint a becslésekhez használt anyagi paraméterek részletesen megtalálhatók D. BÄUERLE idézett művében [11].

$$f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = C \exp\left[-\left(\frac{v_x^2}{V_x^2} + \frac{v_y^2}{V_y^2} + \frac{v_z^2}{V_z^2}\right)\right] dv_x dv_y dv_z, \quad (1.2)$$

ahol *C* egy normálási faktor és V_i a plazmafront tágulási sebessége a három fő irányban⁵ [49]. Ha a plazmarészek és a hordozó között 100%-os tapadási valószínűséget feltételezünk, a plazma fő tágulási irányára merőlegesen elhelyezett, sík hordozófelszínen kialakuló réteg vastagságeloszlására a következő, ún. Lorentz-féle eloszlás adódik:

$$d(x, y) = \frac{d_o}{\left(\frac{x^2 V_z^2}{V_x^2 L^2} + \frac{y^2 V_z^2}{V_y^2 L^2} + 1\right)^{\frac{1}{2}}},$$
(1.3)

ahol D_o a réteg maximális (centrális) vastagsága, valamint L a céltárgy és a hordozó közötti távolság. 1–10 Pa háttérgáznyomás felett az (1.3) egyenlet nem ad kielégítő becslést az épült rétegek vastagságeloszlására, ilyenkor a szakirodalom a réteg szimmetriatengelyei mentén a következő empirikus közelítést alkalmazza:

$$D(x) = D_o \cos^n \Theta_x \text{ és } D(y) = D_o \cos^n \Theta_y, \qquad (1.4)$$

ahol $\Theta_x \equiv x/L$, $\Theta_y \equiv y/L$ (x és y a hordozón a megfelelő tengelyek mentén mért laterális koordináták), valamint *n* a kísérleti körülményektől függő exponens (melyre a szakirodalom 3 és 30 közötti értékeket említ [50]). A vizsgálatok rámutattak arra, hogy a filmvastagságeloszlást – a korábban tárgyalt plazmadinamikai törvényszerűségek következtében – (azonos energiasűrűség mellett is) nagymértékben befolyásolja a céltárgyra eső lézerfolt mérete és alakja: a lézerfolt területének növelése a fő tágulási irány mentén mindinkább elnyújtott plazmafelhőt eredményez, ami az (1.4) egyenletben egyre növekvő n kitevőben tükröződik, azaz a hordozón mind nagyobb vastagsággradiensek mérhetők. Pb és W rétegeken például A. D. AKHSAKHALYAN és munkatársai nagyjából 200 μ m-es átmérőjű lézerfolt esetén cos⁴ Θ val arányos vastagságeloszlást határoztak meg, míg kb. 2 mm átmérőnél ez az eloszlás Pb esetén $\cos^{10}\Theta$, W esetén $\cos^{26}\Theta$ alakú volt [51]. A fentiek értelmében az is nyilványaló, hogy ha nem körszimmetrikus lézerfolttal abláljuk a céltárgyat, akkor a lézerfolt kéttengelyű szimmetriája az épült vékonyréteg vastagságeloszlásának szimmetriájában is tükröződni fog. Például téglalap vagy ellipszis alakú lézerfolt használata elliptikus vastagságeloszlást eredményez, méghozzá a kis- és nagytengelyek felcserélődésével. A szakirodalom ezt a 90°os szimmetriaelfordulást "flip-over" jelenségként említi [52].

A szakirodalomban szórványosan találhatók a további lézerparaméterektől (hullámhossz, impulzushossz, energiasűrűség stb.) való függésre vonatkozó szisztematikus vizsgálatok is, azonban ezek az eltérő ablációs körülmények miatt ritkán hasonlíthatók össze [53, 54].

⁵ Két szimmetriatengellyel rendelkező (pl. ellipszis vagy téglalap keresztmetszetű) lézerfolt esetén az x és y tengelyeket a lézerfolt szimmetriatengelyei mentén vesszük fel.

Végezetül a **3. táblázat** segítségével összefoglalom a PLD előnyös és hátrányos tulajdonságait.

ELŐNYÖS TULAJDONSÁGOK	HÁTRÁNYOS TULAJDONSÁGOK
sztöchiometria megőrzése	partikulaképződés
elvileg bármilyen anyagtípushoz használható	laterálisan változó filmösszetétel és -vastagság
multirétegek és kompozitok előállítása	
>0,01 nm/impulzus épülési sebesség	
vékonyrétegek építése metastabil anyagokból	
reaktív vékonyréteg-építés lehetősége	
vákuumrendszer és lézer különálló	
gazdaságos eljárás	
veszélyes és korrodáló anyagok kerülhetők	

3. táblázat A PLD előnyös és hátrányos tulajdonságainak összefoglalása.

Dolgozatomban egy olyan PLD-elrendezést fogok bemutatni és jellemezni, mely egyidejűleg teszi lehetővé a filmfelszín felületi morfológiájának javítását, valamint az egyenletes laterális filmvastagság biztosítását. Ez indokolja, hogy a **1.3. és 1.4. fejezetek**ben részletesen áttekintsem a fenti két probléma megoldására született korábbi megoldásokat, különös hangsúlyt fektetve a céltárgy és a hordozó relatív elhelyezkedése, illetve mozgatása szempontjából módosított PLD-elrendezésekre.

1.3. A filmek felületi morfológiájának javítását célzó megoldások

Hamar felismerték, hogy a PLD technológiai paraméterei nagyfokú rugalmasságot biztosítanak az eljárás széleskörű felhasználásához, így nem meglepő, hogy az 1990-es évek elejére számos kutatócsoport kezdett el a PLD optimalizálásával foglalkozni [55]. A vizsgálatok sarkalatos pontja volt annak felderítése, hogyan befolyásolják a filmépítési körülmények az **1.2.3. fejezet**ben részletezett partikulaképződési folyamatokat. A plazmadinamikai kutatások eredményeivel kiegészülve ezek a megfigyelések alapozták meg a PLD-filmek felületi morfológiájának javítását célzó fejlesztéseket. A megoldások áttekintésekor érdemes E. AGNOSTINELLI négykategóriás csoportosítását követni [56], kiegészítve néhány további, P. K. SCHENCK által említett módszerrel [57]. Meg kell jegyezni, hogy az egyes megoldások teljesítőképessége az eltérő kísérleti paraméterek miatt a legritkább esetben hasonlítható össze egymással vagy a klasszikus PLD-elrendezéssel, ezért erre vonatkozó adatokat csak abban az esetben adok meg, ha azokat a szerzők külön említik.

1) A lézerparaméterek optimalizálása. A fókuszált impulzuslézer energiasűrűségének növelésével egyre nagyobb lökéshullámok és hőmérséklet-gradiensek képesek kialakulni a

céltárgyban. Az **1.2.3. fejezet**ből már kiderült, hogy az olvadékcseppek képződéséért nagymértékben felelőssé tehetők a túlhevülési, forrási és kavitációs folyamatok, így könnyen belátható, hogy az abláló lézer energiasűrűségének növelésével – egy adott küszöbérték felett – rohamosan nő a filmre kerülő partikulák sűrűsége [45, 58]. Következésképp a *optimális energiasűrűség* megválasztása tekintendő elsődleges lépésnek a partikulaképződés mérséklése érdekében. A PLD-filmek kedvező felületi morfológiája szempontjából az energiasűrűséget általában az ablációs küszöbértéknél alig magasabbra célszerű választani (amit általában a lézerenergia csökkentése helyett a foltméret növelésével érnek el). Nem szabad azonban elfelejteni, hogy az energiasűrűség csökkentése a jó minőségű filmszerkezet kialakulásához szükséges nagyenergiájú plazmaalkotók számát is csökkenti.

Másik meghatározó paraméter a *lézer hullámhossza* lehet. Általában igaz, hogy minél kisebb az abláló lézer hullámhossza, annál jobb felületi morfológiájú filmek nyerhetők. hat M. OZEGOWSKI és munkatársai különböző hullámhosszú lézerrel építettek $\{Al_2O_3|UHV|248-10600|RT\rightarrow Al_2O_3\}^6$ és {manganin|UHV|248-10600|RT \rightarrow manganin} vékonyrétegeket, és rámutattak, hogy a filmek partikulasűrűsége leginkább akkor befolyásolható a hullámhossz megfelelő megválasztásával, ha a céltárgy anyagának abszorpciója erős hullámhosszfüggést mutat [59]. Ennek oka, hogy minél kisebb a céltárgy anyagának abszorpciója, annál nagyobb anyaghányad maradhat folyékony halmazállapotban, amelyből könnyebben keletkeznek olvadékcseppek. Többek között a fenti hullámhosszfüggő viselkedés ad magyarázatot arra, hogy miért használnak leggyakrabban excimerlézereket a PLD-alkalmazásokhoz. (B. D. JACKSON és munkatársai azt is felismerték, hogy az excimerlézerek hullámhossztartományán belül is jelentős javulás érhető el a filmek felületi morfológiájának javítása terén a hullámhossz csökkentésével [60].)

CSÁKÓ T. és munkatársai arról számoltak be, hogy $\{B_4C|10^{-4}-10^{-5}|248|RT\rightarrow B_xC\}$ filmek esetén jelentősen javul a felületi morfológia a ns-os impulzushosszúságú lézerről fs-os lézerrendszerre való áttéréssel, azaz a lézerimpulzusok hosszának csökkentésével. Az impulzushossz csökkentésével ugyanis visszaszorulnak a termikus folyamatok, és a tisztább abláció kevesebb partikulát eredményez [35]. H. J. SCHEIBE és munkatársai pedig {Au, C|0,01 levegő|308|RT és 300 °C \rightarrow Au, C} vékonyrétegek kapcsán mutattak rá arra, hogy a homogénebb energiaeloszlású nyalábbal végrehajtott abláció (amit az idézett szerzők diafragma segítségével valósítottak meg) ugyancsak segít visszaszorítani а partikulaképződést. A szerzők ezt a forró pontok eltűnésével magyarázzák [61].

⁶ Az egyszerűbb lejegyzés érdekében a továbbiakban a PLD-vel készített vékonyrétegek alapvető előállítási paramétereit a következőképpen fogom rövidíteni:

[{]céltárgy anyaga|háttérgáz nyomása Pa-ban és anyaga|lézerhullámhossz nm-ben|hőmérséklet→vékonyréteg anyaga}. (Az UHV rövidítés a vákuumban végzett rétegépítésre utal, RT a szobahőmérsékletet jelenti.) Így például a {Si|10 O₂|248|RT→SiO₂} jelölés szilícium céltárgyból, 10 Pa nyomású oxigénatmoszférában, 248 nm hullámhosszú lézerrel, szobahőmérsékleten készült SiO₂ vékonyrétegre utal. Mintasorozatok esetén – ha nem okoz félreértést – a változó paramétert tartományként vagy felsorolás formájában adom meg.





2) A céltárgy felszíni tulajdonságainak optimalizálása. Ugyancsak az 1.2.3. fejezetben ismertettem, hogy a PLD-filmekre kerülő szilárd törmelék elsősorban a (nanoszekundumos) lézer okozta eróziós folyamatok miatt válik le a céltárgyról. A partikulasűrűség csökkentése érdekében tehát késleltetni kell a céltárgy elhasználódásának folyamatát a *céltárgy mozgatásával és/vagy forgatásával* [62], illetve *pásztázó lézernyaláb (beam-scanner, rastering)* alkalmazásával [63] (lásd a 2. ábrát). A céltárgyerőzió megelőzése szempontjából is fontos szerepet kap az 1.2.2. fejezetben említett lehetőség *folyékony halmazállapotú (folyadék- vagy olvadék-) céltárgyak használatára*. Ezek ugyanis az ablált anyag eltávozása után visszaállítják eredeti felszínüket (*self-healing* viselkedés), így a lézerimpulzusok mindig friss céltárgyfelületre érkeznek, ami ugyancsak jelentős mértékben képes mérsékelni a partikulaképződést [64, 65]. A módszer hátránya, hogy csak olyan céltárgyak esetén használható, amelyek gőznyomása alacsony.

3) Mechanikus és mágneses elven működő partikulaszűrés. Az 1980-as és 1990-es évek fordulóján számos kutatócsoport használt sebességszelektáló eszközöket a plazmaalkotók sebességének meghatározásához [66]. Kezdetben a lézerimpulzusokhoz szinkronizált forgó hordozón (**3. ábra**) felfogott részeket vizsgálaták [67], később pedig nagysebességű kamerát alkalmaztak [68]. A vizsgálatok azt mutatták, hogy a partikulák sebessége a legkülönfélébb anyagi rendszerek és lézertípusok esetén a $2 \times 10^3 - 5 \times 10^4$ cm/s tartományba esik, miközben a filmet alkotó atomos és ionos részek sebessége nagyjából $10^5 - 10^6$ cm/s [45]. Ez a legalább egy nagyságrendbeli sebességszelektor segítségével, mely átengedi a gyors atomi és molekuláris részeket, a lassabban mozgó partikulákat azonban kiszűri. T. VENKATESAN arról számolt be, hogy 3300 1/perc fordulatszámú sebességszelektorral, mely 18 db lapátot tartalmaz, a partikulasűrűség mintegy egy nagyságrenddel csökkenthető [69]. A forgólapátos

partikulaszűrés modernebb megvalósításánál a lézerimpulzusokhoz szinkronizált elektromágneses zárszerkezetet alkalmaznak [70].



3. ábra A sebességszelektorok működési elve. *Forrás:* Dupendant *et al., Applied Surface Science*, **43** (1989) 369–376.

C. D. FERNANDEZ és munkatársai alkalmazták először azt az elvet, hogy mágneses térrel az ionos plazmaalkotók megfelelő pályára térítve a hordozóra vezethetők, miközben a semleges partikulák irányváltoztatás nélkül elhaladnak a hordozó mellett (ezzel egyidejűleg a az ionos plazmaalkotóktól jelentősen eltérő fajlagos töltésű töltött partikulák is elvezethetők) [71]. G. RADHAKRISHNAN és munkatársai {TiC|UHV|248|RT \rightarrow TiC} vékonyrétegeket készítettek a **4. ábrán** látható elrendezésben, és arról számoltak be, hogy a 0,5 µm-es átmérőnél kisebb partikulák vastagságra normált felületi számsűrűsége az épített rétegeken nem haladja meg a 10 1/(cm²Å) értéket, és atomierő-mikroszkópos (*atomic force microscope*, AFM) mérések alapján a felületi érdességet 1,6 nm-es kvadratikus középértékkel (*RMS roughness*) jellemezték [72].



Partikulacsökkentés mágneses tér segítségével. *Forrás:* Radhakrishnan *et al., Applied Physics A*, **69** (1999) S33–S38.

Ezeket az impresszív eredményeket mindössze az a tény árnyékolja be, hogy mivel a mágneses térrel végrehajtott plazmaalkotó-eltérítés a filmépítésben egyébként részt vevő

(semleges) atomos és molekuláris részek fluxusát is csökkenti, jelentősen csökken a rétegépülési sebesség.

4) A céltárgy és a hordozó relatív helyzetének megváltoztatása. R. J. KENNEDY 1992-ben számolt be arról a jelenségről, hogy PLD-réteg építhető a hordozó azon beárnyékolt részein is, melyek nincsenek közvetlenül kitéve a plazmaalkotók fő áramának, ráadásul az így épült {YBCO|26,5 O₂|1064|700°C→YBCO} filmek a szokásosnál jóval simábbnak bizonyultak (±50 Å vastagságingadozás 0,2 mm-en) [25]. Ez a megfigyelés ösztönözte őt arra, hogy kidolgozzon egy új PLD-geometriát, mely a hagyományos elrendezéseknél jóval finomabb felületi morfológiát eredményez (5. ábra). Legsikeresebb elrendezésében horizontálisan kitolta a hordozót a plazmafelhő szimmetriatengelyének vonalából, és elfordította 180°-kal, hogy a hordozófelület a plazmafelhő fő tágulási irányába nézzen (azaz a céltárgy- és a hordozófelszín normálisa 0°-os szöget zárjon be). A szerző ezt az elrendezést ellenirányú rétegépítésnek (back-ablation) nevezte. Elmélete szerint ugyanis a kis és könnyű plazmaalkotók jelentős mértékben szóródnak a viszonylag nagy nyomású gázatmoszférán, és csak a 180°-ban visszaszóródó részek kerülnek a hordozóra, miközben a nehéz partikulák – szinte irányváltoztatás nélkül előrefelé mozogva - elhaladnak a hordozó mellett. Ebben a geometriában az árnyékoló maszk szerepét a fűtőtest tölti be. KENNEDY arról is beszámolt, hogy ebben a filmépítési geometriában a kedvező felszíni morfológia mellett a klasszikus PLD-elrendezéseknél megszokott rétegépülési sebességnek akár a harmada is elérhető.



5. ábra KENNEDY ellenirányú rétegépítési elrendezése. Forrás: R. J. Kennedy, Thin Solid Films, 214 (1992) 223–228.

KENNEDY publikációjával szinte egy időben közölték B. HOLZAPFEL és munkatársai cikküket az ún. *off-axis* elrendezésről, melynél a forgatott hordozót a klasszikus (*on-axis*) elrendezéshez képest 90°-kal forgatják el úgy, hogy a hordozó síkja a plazmafelhő tengelyébe essen (**6. ábra**). Ezzel az elrendezéssel a szerzők {YBCO|40 O₂|308|900°C \rightarrow YBCO} filmek esetén hasonló eredményt értek el, mint KENNEDY (a partikulasűrűség nem haladta meg a

 10^5 1/cm² értéket, miközben a rétegépülési sebesség csak a harmadára csökkent), és a filmépülés mechanizmusát is hasonlóképpen magyarázták) [24].



N. INOUE és munkatársai azt vizsgálták, miként függ a {Ta₂O₅|25–40 O₂|193|– \rightarrow Ta₂O₅} filmek morfológiája és épülési sebessége a céltárgy síkja és a hordozó síkja által bezárt szögtől (0° és 79° között) (7. ábra). A szerzők 30 mJ és 50 mJ lézerenergia esetén az on-axis helyzettől a legszélsőbb off-axis helyzet felé haladva a film épülési sebességében egy nagyságrendbeli, a partikulasűrűségben pedig másfél nagyságrendbeli csökkenést tapasztaltak [73]. A kísérletek során a szerzők a hordozó és a céltárgy távolságát tudták állandó értéken tartani, ennek megfelelően a plazmafelhő és a hordozó közötti távolság a hordozó elforgatásával folvamatosan nőtt, ami eltúlozhatja a különbségeket, mégis az eredmények a tendenciákat hűen tükrözik. {LiF|UHV|193|300°C \rightarrow LiF} rétegek tulajdonságait vizsgálva S. J. HENLEY és munkatársai a partikulasűrűséget illetően hasonló kvalitatív megfigyelésekről számoltak be [74]. Meg kell jegyeznem, hogy az "off-axis" terminológia használata terén megoszlik a szakirodalom. Néhány szerző kizárólag a 90°-kal elfordított hordozóelrendezésre használja ezt a megnevezést, azonban dolgozatomban off-axis elrendezésként fogok utalni mindazokra a geometriákra, amelyben a céltárgy és a hordozó felületének normálisai egymással 180°-tól különböző szöget zárnak be.

KENNEDY eredményei egy másik kutatási vonalat is elindítottak. K. KINOSHITA és munkatársai 1994-ben közölték cikküket arról, hogy az ún. *árnyékolt PLD (eclipse PLD, shadow PLD*) segítségével csökkenthető a partikulasűrűség YBCO és SrTiO₃ filmek felületén [75]. Elrendezésükhöz az on-axis geometriát annyiban módosították, hogy a céltárgy és a hordozó közé egy árnyékoló lemezt helyeztek, és a film e mögött épült (**8. ábra**). CH. CHEN és munkatársai később {TiN|6,7 N₂|355|900°C \rightarrow TiN} filmek példáján keresztül részletesen megvizsgálták az épülő filmek felszíni morfológiáját és épülési sebességét a

Substrates

céltárgy és az árnyékoló lemez közötti távolság függvényében. Azt tapasztalták, hogy árnyékoló lemez használatával a klasszikus elrendezéshez képest a partikulasűrűség mintegy négy nagyságrenddel csökkent, és az árnyékoló lemez céltárgytól mért távolságának növelésével a film felületi morfológiája tovább javult. Ezzel együtt azonban drasztikusan csökkent a rétegépülési sebesség, és az árnyékoló lemez 70 mm-es legtávolabbi helyzetében már nem haladta meg a 0,003 nm/impulzus értéket [76].



Árnyékolt PLD. Forrás: Ch. Chen et al., Thin Solid Films, **382** (2001) 275–279.

Az árnyékolt PLD módszerét számos kutatócsoport továbbfejlesztette. E. KAIDASHEV és munkatársai ötvözték az árnyékolt PLD-t a 90°-os off-axis elrendezéssel, így állításuk szerint partikulamentes {YBCO|13,3 O₂|1060|730°C \rightarrow YBCO} filmeket kaptak, melyek épülési sebessége harmada volt a klasszikus elrendezéseknél megszokottnak [77]. N. INOUE és munkatársai az árnyékolt PLD-elrendezést annyiban módosították, hogy árnyékoló lemez helyett a plazmafelhő szimmetriatengelyében átlyukasztott apertúralemezt alkalmaztak, és a hordozót on-axis vagy 90°-os off-axis pozícióban helyezték el. Ugyan a szerzők ebben az elrendezésben olvadékcseppmentes {Ta₂O₅|13,3–66,5 O₂|193|RT \rightarrow Ta₂O₅} filmeket nyertek, megjegyezték, hogy a filmek vastagságeloszlását igen kedvezőtlenül befolyásolta a filmépítési geometria efféle átalakítása [78, 79]. Végezetül T. KOBAYASHI és munkatársai állandó mágnessel keltett mágneses teret alkalmaztak az árnyékolt PLD-elrendezésnél, és ezt a megoldást auróra-módszernek (*aurora method*) nevezték el. Az eljárás segítségével szobahőmérsékleten tudtak epitaxiális (1 0 0) NiO és (0 1 1) MgO rétegeket, valamint kiváló felületi morfológiájú {SrTiO₃]1,3 O₂|193|RT \rightarrow SrTiO₃} filmeket előállítani [80].

5) Egyéb módszerek. A teljesség kedvéért meg kell még említeni néhány, a PLD-filmek felületi morfológiájának javítását célzó megoldást, melyek részletes leírása a hivatkozott közleményekben található. H. CHIBA és munkatársai egy második lézernyaláb segítségével fragmentálták a plazmában lévő partikulákat, így érték el a felületi morfológia javulását [81]. P. K. SCHENCK és munkatársai a szinkronizált, plazmafelhőbe irányított szuperszonikus gázimpulzusokkal távolították el a partikulákat a plazmafelhőből [57]. A. A. GORBUNOV és

munkatársai pedig arról számoltak be, hogy két egymást keresztező plazmafelhőből, kölcsönösen off-axis helyzetben ugyancsak építhető partikulamentes film [82].

A fejezetben tárgyalt, felületi filmmorfológia javítását célzó megoldásokat a **9. ábra** foglalja össze.





1.4. Filmvastagság-homogenizáló megoldások

Az **1.2.3. fejezet**ben részletesen tárgyaltam a PLD során keletkező plazmafelhő anyageloszlásának inhomogenitását. Annak megértéséhez, hogy miért nehéz PLD segítségével nagy hordozófelületen egyenletes vastagságú vékonyréteget kialakítani, elegendő azt szem előtt tartani, hogy a szokásos PLD-paraméterek mellett a plazmafelhő mérete (az anyageloszlás félértékszélessége) térszögben kifejezve közelítőleg ¹/₃ sr. Ez 30 mm-es céltárgy–hordozó távolság esetén 3 cm²-es filmterületnek felel meg, ami nagyjából az 1 cm² nagyságú centrális részen tekinthető egyenletes vastagságeloszlásúnak [83]. Ehhez képest az ipari alkalmazások többsége elvárja, hogy a vékonyréteg-előállítási megoldások 50 mm-nél nagyobb átmérőjű hordozókat legyenek képesek – mind a filmvastagság, mind pedig a filmösszetétel tekintetében – egyenletesen, az alkalmazás igényeitől függően 5–10%-nál kisebb relatív eltérés mellett bevonni [84].

A szakirodalom áttekintése, illetve később a saját eredmények bemutatása szempontjából egyaránt hasznos egy olyan mérőszám bevezetése, mely úgy képes összehasonlítani az egyes vastagsághomogenizálási módszereket, hogy a vastagságingadozás mértéke mellett a hordozóátmérőt is figyelembe veszi.

Ha a filmátmérőt, illetve relatív filmvastagság-ingadozást $D_{\text{max.}}$ -ban és $\delta_{\text{max.}}$ -ban maximalizáljuk, ilyen **vastagság-inhomogenitási indexet** (*VII*) definiálhatunk például a következő módon:

$$VII = \frac{\left(D_{\max} - D\right)\delta}{D_{\max}\delta_{\max}},\tag{1.5}$$

ahol *D* az a hordozóátmérő, melyet δ relatív vastagságingadozás mellett be lehet vonni az adott megoldás segítségével.⁷ A relatív vastagságingadozás számítása a következőképp történik⁸:

$$\delta \equiv \frac{d_{\text{max.}} - d_{\text{min.}}}{d_{\text{névl}}},\tag{1.6}$$

ahol $d_{\text{max.}}$, $d_{\text{min.}}$ és $d_{\text{névl.}}$ rendre a film maximális, minimális és névleges (esetleg átlagos) vastagsága.



A vastagság-inhomogenitási index (*VII*) hordozóátmérőtől és a relatív vastagságingadozástól való függésének szemléltetése ($D_{\text{max.}} = 155 \text{ mm}$ és $\delta_{\text{max.}} = 30\%$ paraméterek mellett).

Az így definiált *VII* olyan 0 és 1 közötti szám, mely egyaránt lineárisan csökkenő tendenciát mutat a hordozóátmérő növekedésével és a vastagságingadozás csökkenésével (lásd a **10. ábrát**). Ennek megfelelően két vastagsághomogenizáló megoldás közül az tekinthető jobbnak, amelyhez (ugyanazon D_{max} és $\delta_{\text{max.}}$ paraméterek mellett) kisebb *VII* érték tartozik. A vastagság-inhomogenitási index szemléletesen a hordozóátmérő D_{max} -tól számított relatív eltérése és a $\delta_{\text{max.}}$ -hoz viszonyított relatív vastagságingadozás szorzataként értelmezhető.

⁷ A *VII* definíciójában célszerűtlennek tűnhet a D_{max} és δ_{max} értékek önkényes kijelölése. A mérőszám ilyen megválasztásának oka, hogy biztosítani kívántam a hordozóátmérőtől és a relatív vastagságingadozástól való azonos, lineáris tendencia szerinti függést. Természetesen amennyiben eltekintünk az előbbi szempontoktól, az egységnyi átmérőre vonatkoztatott relatív vastagságingadozás (δ/D) mérőszámként történő alkalmazása is szóba jöhet.

⁸ Amikor lehetséges, közvetlenül a szerzők által megadott százalékos filmvastagság-ingadozást tüntettem fel, legfeljebb annyi változtatással, hogy a fenti definícióhoz igazodva a \pm % formában megadott értékek helyett azok kétszeresével számoltam.

A dolgozatomban megadott *VII* értékeket a $D_{\text{max.}} = 155$ mm és $\delta_{\text{max.}} = 30\%$ paraméterekkel számoltam, melyek az összes tárgyalt megoldás jellemzéséhez megfelelő felső határértékeket képviselnek. Ha figyelembe vesszük az ipari alkalmazásoknál elvárt, korábbiakban említett minimálisan 50 mm-es hordozóátmérőt és maximum 5–10%-os relatív vastagságingadozást, az előbbi maximális D_{max} és $\delta_{\text{max.}}$ értékekkel számolva a 0,15-ös irányadó *VII*-értéket lehet megjelölni, mely alatt az adott alkalmazás ipari érdeklődésre tarthat számot. Természetesen ha egy-egy célalkalmazás szempontjából kívánjuk összehasonlítani a potenciális rétegépítési módszereket, érdemes az adott alkalmazás követelményeinek megfelelő D_{max} és $\delta_{\text{max.}}$ értékekkel számolni.

Az egyenletes filmvastagságot lehetővé tevő PLD-elrendezések bemutatásakor J. A. GREER három típust különböztetett meg: a céltárgy lézernyalábbal történő pásztázását, a hordozó mozgatását, illetve forgatását, valamint az off-axis elrendezéseket. A következőkben – Greer csoportosítását lazán követve – négy fő kategóriába rendezem a szakirodalomban fellelhető megoldásokat [84]. Ezek gyakran több módszert ötvöznek, így besorolásukkor a legjellemzőbb vagy leginnovatívabb vonásukat tartottam szem előtt. A **4. táblázat** csökkenő *VII* szerint foglalja össze a szakirodalomban fellelhető megoldások rövid leírását, a szerzők által közölt kísérleti paramétereket, valamint az elért eredményeket is megadva.

1) A plazmafelhő megdöntése. A PLD segítségével bevonható hordozófelület mérete jelentősen megnövelhető, ha a vékonyréteg-építés során időben változtatható a plazmafelhő szimmetriatengelyének hordozófelszínhez viszonyított dőlésszöge, pl. a céltárgy megfelelő kialakításával és/vagy céltárgymozgató mechanizmussal (melyet esetenként lézeres pásztázás egészíthet ki). A céltárgy- és hordozómozgatás (valamint a pásztázás) megfelelő programozásával a filmvastagság-eloszlás is homogenizálható. R. DIETSCH és munkatársai a plazmafelhő döntését, illetve laterális mozgatását kezdetben félhengeres, majd később hengeres mozgatott céltárgyak pásztázásával valósították meg (11. ábra), melyet a hordozó transzlációs mozgatásával, esetenként több lézernyaláb alkalmazásával egészítettek ki. Módszerükkel sikerült kiváló vastagsághomogenitású (VII = 0,04) Ni/C röntgenoptikai vékonyrétegrendszereket kialakítaniuk 4" átmérőjű hordozókon [83, 85].

KUZANYAN és munkatársai – az elrendezés egyszerűsítése érdekében – megdöntött, sík felületű forgó céltárgy alkalmazását javasolták (**12. ábra**). Módszerüket homogén (VII = 0,08) vastagságeloszlású CuO filmek készítéséhez optimalizálták a céltárgy dőlési szögének, valamint a lézerfolt átmérőjének hangolásával [86]. M. FUKUTOMI és munkatársai ezt az elvet a céltárgy pásztázásával és laterális mozgatásával egészítették ki (VII = 0,17) [87].

Szerző	Publ.	Kísérleti paraméterek	Hordozóméret	Vasting.	Þ	Alkalmazott módszer
et al.	2001	{YBCO - 248 760°C→YBCO}	Ø76,2 mm	26,09%	0,44	offset elrendezésű hordozó forgatása
ng <i>et al.</i>	1997	{YBCO 39,9Pa O ₂ 248 750°C→YBCO}	Ø50,8 mm	14,00%	0,31	sík felületű céltárgy pásztázása
th <i>et al.</i>	1995	{Ni,C UHV 308–10600 RT–900°C→Ni/C}	60 mm×80 mm	11,00%	0,18	mozgatott hengeres céltárgy, hordozó mozgatása
ət al.	1999	{YBCO 26,6Pa O ₂ 248 750–785°C→YBCO}	10 mm×100 mm	7,00%	0,18	szalagbevonás mozgatott sík felületű céltárgy pásztázásával
omi <i>et al.</i>	2001	{YBCO - 248	Ø76,2 mm	10,00%	0,17	döntött és mozgatott sík felületű céltárgy, hordozó forgatása
n et al.	1991	{YBCO - 308 750°C→YBCO}	Ø50 mm	6,00%	0,14	offset elrendezésű hordozó forgatása
et al.	1998	{YBCO,CeO ₂ ,YSZ 0,002–60Pa O ₂ 248 700–720°C→YBCO,CeO ₂ ,YSZ}	Ø50,8 mm	5,00%	0,11	sík felületű céltárgy pásztázása off-axis elrendezésben
	1992	{YBCO 10–20Pa O2 248 750–790°C→YBCO}	Ø76,2 mm	5,00%	0,08	on-axis elrendezésű hordozó forgatása pásztázással
nyan <i>et al.</i>	2001	{CuO 26,6Pa 1064 − →CuO}	Ø100 mm	6,60%	0,08	sík felületű céltárgy megdöntése
nyan <i>et al.</i>	2001	{CuO 26,6Pa 1064 − →CuO}	Ø100 mm	6,60%	0,08	maszk alkalmazása
y et al.	1998	{YBCO 8–15Pa O₂ 308 730°C→YBCO}	70 mm×200 mm	15,03%	0,07	szalagbevonás hengeres céltárgy teljes alkotó menti ablálásával
ch <i>et al.</i>	1998	{Ni,C UHV 308−10600 RT-900°C→Ni/C}	Ø101,6 mm	3,06%	0,04	3D mozgatású hengeres céltárgyak pásztázása
naba <i>et al.</i>	2000	{Ta2O₅ 4Pa O2 248 400°C→Ta2O5}	Ø75 mm	1,40%	0,02	on-axis elrendezésű hordozó forgatása pásztázással
er <i>et al.</i>	2004	$\{Ti C_2H_2/N_2 1064 RT \rightarrow TiC_xN_{1\rightarrow 2}\}$	Ø150 mm	5,00%	0,01	sk felületű céltárgy ablálása 4 lézernyalábbal

4. táblázat

A szakirodalomban fellelhető filmvastagság-homogenizáló megoldások. (A szürke színnel jelölt adatokat a közleményekben megjelent eredményekből számoltam; a kísérleti paraméterek megadásához az 1.3 fejezetben bevezetett jelölésrendszert használtam.)





Fig. 1. Geometry of the tilting target method 1 – laser beam, 2 – target, 3 – substrate

11. ábra DIETSCH elrendezése a plazmafelhő mozgatásához. Forrás: R. Dietsch et al., Applied Surface Science 127–129 (1998) 451–456.



A fenti, sokszor igen impresszív eredmények ellenére nem szabad elfeledkezni arról, hogy a plazmafelhő anyageloszlása nagymértékben függ a céltárgy anyagától, valamint a rétegépítési paraméterektől. Ennek következtében a különböző alkalmazásoknál egyedi optimalizációra lehet szükség, különösen a pásztázás és mozgatás összehangolása tekintetében. Ráadásul komoly erőfeszítéseket kell tenni a céltárgyerózió megakadályozása érdekében, ugyanis az a plazmafelhő nemkívánatos megdőléséhez (*plume tilting*) vezet [50].

2) A céltárgy pásztázása. A plazmafelhő hordozófelszínhez viszonyított laterális irányú mozgatása legegyszerűbben a céltárgyat pásztázó lézernyalábbal valósítható meg. Ez az eljárás egyben a céltárgy felületének egyenletesebb kihasználását teszi lehetővé, ami csökkenti az eróziót és ezáltal javítja az épülő film felületi morfológiáját. A szakirodalomban ezért alig találni olyan nagyfelületű rétegépítésre alkalmas megoldást, mely álló lézernyalábbal dolgozna, hiszen a pásztázás önmagában is képes javítani a filmvastagság egyenletességét, ugyanakkor más módszerek rugalmas kiegészítéseként is szolgálhat. A céltárgy pásztázására alkalmas optikai elrendezésre a **13. ábra** mutat példát.

A pásztázás segítségével elért eredmények közül – a többi kategóriában említett hibrid megoldásokat leszámítva – J. A GREER [88], valamint S. BOUGHABA és munkatársai [89] munkásságát érdemes kiemelni. GREER úttörő szerepet töltött be a PLD-minták méretének növelése terén: 1992-ben számolt be arról, hogy kiváló minőségű YBCO filmeket sikerült építenie 2" és 3" átmérőjű hordozókra (*VII* = 0,08), ráadásul olyan hordozófelfogatási technikát alkalmazott, mely a kétoldali filmbevonást is lehetővé tette. A pásztázó nyalábbal történő vastagsághomogenizálás terén elért eredményeit később csak BOUGHABA tudta felülmúlni, aki ugyanilyen elrendezésben épített Ta₂O₅ filmeket (*VII* = 0,02). GREER és munkatársai már 1997-ben, a nagyméretű PLD-filmek építésének jövőjét tárgyaló

összefoglaló közleményükben részletesen elemezték a nagy hordozóméretnél adódó problémákat, különös tekintettel a lézeres pásztázást alkalmazó elrendezésekre [90]. Kifejtették, hogy nagyobb felületű hordozó befedéséhez nagyobb anyagmennyiség ablálására van szükség, ami – a céltárgyerózió elkerülése érdekében – még pásztázást alkalmazva is nagyobb méretű céltárgyak használatát teszi szükségessé. A növekvő pásztázási terület mellett azonban mind nagyobb figyelmet kell fordítani arra, hogy az optikai úthossz (ezáltal a lézerfolt mérete) a pásztázás során minimálisan változzon. Ráadásul a lézernyaláb mozgatása esetén a belépőablak degradálódása is nagyobb területre terjed ki, ami gyakoribb tisztítást vagy cserét tesz szükségessé, hiszen ilyenkor kisebb szabadságot kapunk az álló lézernyalábos elrendezéseknél megszokott módszer, azaz a belépőablak elforgatása tekintetében.



Fig. 1. Schematic of the PLD experimental setup (lower set of quartz lamps not shown).

13. ábra

Példa a nyalábpásztázó mechanizmus kialakítására, valamint a méretkétszerező hordozóforgatásra. Forrás: S. Boughabaa et al., Thin Solid Films 371 (2000) 119–125.

3) A hordozó forgatása és/vagy mozgatása. Nagyméretű PLD-filmek építésénél igen ritkán alkalmaznak álló hordozót. Ennek oka, hogy tetszőleges filmépítési technika esetén bevonható hozzávetőlegesen megkétszerezhető а hordozóátmérő а réteg vastagságingadozásának növekedése nélkül – pusztán azáltal, hogy a hordozót egyenletesen forgatják az alaptechnika által egyenletesen lefedhető hordozófelület valamelyik szélső pontján átmenő, a hordozóra merőleges forgástengely körül (13. ábra). A hordozó ily módon végrehajtott forgatása sok esetben a réteg vastagságeloszlásának homogenizálására is alkalmas. Ehhez általában olyan on-axis hordozóelrendezést használnak, ahol a hordozó forgástengelye és a plazmafelhő szimmetriatengelye párhuzamos, de nem esik egy egyenesbe (14. ábra). Az ilyen kialakítást sok szerző off-axis elrendezésnek nevezi, dolgozatomban azonban – a konzisztens terminológia kialakítása érdekében – R. C. Y. AUYEUNG szóhasználatát követve offset elrendezésként fogok utalni rá [91]. Ezt a geometriát alkalmazták 50 mm átmérőjű YBCO filmek építéséhez (VII = 0.14) S. R. FOLTYN és munkatársai, akikhez a szakirodalomban fellelhető első olvan közlemény köthető, mely a PLD-minták jellemző méretének növelését lehetővé tevő módszerrel foglalkozik [92]. N. J. IANNO és munkatársa

1992-ben modellszámításokkal is alátámasztották, hogy PLD-filmek építésénél az egyes lézerimpulzusok hatására épülő \cos^n -es eloszlású (lásd az (1.4) egyenletet), infinitezimális vastagságú rétegek a forgatott, 5 cm átmérőjű hordozón egymásra lapolódva – megfelelően választott offset-távolság esetén – akár 5% alatti vastagságingadozású filmet is eredményezhetnek (*VII* = 0,16) [93]. Ezt alapul véve M. LORENZ és munkatársainak 1999-ben publikált, "piacképesként" hirdetett offset elrendezése a filmvastagság homogenizálása szempontjából az addigi eredményekhez képest inkább visszalépésként értékelhető (*VII* = 0,44), bár a szerzők reprodukálhatóság és szupravezető tulajdonságok terén elért eredményei vitathatatlanok [94]. A **15. ábrán** M. SIEGERT és munkatársainak elrendezése látható, melynek különlegessége, hogy egyidejűleg alkalmaz off-axis geometriát és hordozóforgatást. Megoldásukkal kapcsolatban a szerzők leírták, hogy elrendezésük 2" átmérőjű hordozó befogadására alkalmas, az épülő filmek vastagsághomogenitásáról nem közöltek adatokat [95].

Meg kell említeni, hogy számos filmhomogenizáló elrendezésben a forgatás kiegészítéseként (vagy ahelyett) programozott transzlációs mozgást végez a hordozó (lásd a **11. ábrát**). Ezek a megoldások a filmhomogenizálás elve szempontjából nem különböznek azoktól, melyeknél a plazmafelhő és a hordozó relatív mozgatását a céltárgy lézernyalábbal történő pásztázása biztosítja.

Az itt felsorolt eljárásokra is igaz, hogy a különböző rétegépítési feladatoknál (a plazmafelhő eltérő anyageloszlása miatt) egyedi optimalizálásra lehet szükség. A hordozóforgatás módszerének széles körű használata mégis azt sejteti, hogy ez a technika egyszerűbben kivitelezhető és – különösen a hordozó transzlációs mozgatásával kiegészítve – kevésbé érzékeny a rétegépítési paraméterek megváltozására, mint a plazmafelhő megdöntésén alapuló módszerek.



Excimer laser beam focusing lens SiC-heater Jasma target Jasma target SiC-heater Vacuum pump

14. ábra Offset elrendezésű hordozóforgatás. Forrás: N. J. lanno et al., Review of Scientific Instruments, 63 (1992) 3525–3526. alapján



4) Szalag bevonása. A szalag kivitelű hordozók bevonása a jellemzően kicsi szélesség miatt kevésbé szigorú technológiai elvárásokat támaszt a PLD-vel szemben, mint a nagy átmérőjű hordozókra történő filmépítés. Talán ez az oka annak, hogy napjainkig ez az egyetlen terület, ahol a PLD az ipari termelésbe is be tudott kapcsolódni.⁹

A szalagbevonási módszerek közül B. SCHEY és munkatársainak eredményeit érdemes megemlíteni, akik 1998-ban egy szabadalmaztatott megoldást mutattak be, melynél vonal mentén lefókuszált lézernyalábbal abláltak egy hengeres céltárgyat (**16. ábra**). Ezzel a módszerrel 7×20 cm²-es szalagszerű hordozót tudtak kiváló vastagsághomogenitású (*VII* = 0,07) YBCO filmmel bevonni [96].



Szalagszerű hordozó bevonása Forrás: B. Schey et al., Applied Surface Science, 127–129 (1998) 540–543.

5) Egyéb módszerek. A. S. KUZANYAN és munkatársai 2001-es közleményükben a plazmafelhő szimmetriatengelyével egy vonalba eső tengely körül forgatott, szektorszerű vagy ívelt körcikk alakú nyílással rendelkező maszk alkalmazását javasolták a plazma radiálisan csökkenő anyagfluxusának kompenzálására. A szerzők a számításaik alapján optimalizált elrendezésükben VII = 0,08 vastagságinhomogenitású CuO filmeket építettek [86].



Lackner többnyalábos (*multi-beam*) vastagsághomogenizáló elrendezése. Forrás: J. M. Lackner et al., Surface and Coatings Technology, **188–189** (2004) 519–524.

⁹ Rugalmas fémszalagok szupravezető réteggel történő bevonására a Sumitomo Ltd. (Japán) alkalmazta sikerrel a PLD-t. Bővebb információ a cég weboldalán található: <u>http://global-sei.com/super/hts_e/generation.html</u>.

J. M. LACKNER és munkatársai 2004-ben közölték igen egyszerű, 4 álló lézernyalábot alkalmazó geometriájukat (**17. ábra**), mellyel kiemelkedően jó vastagsághomogenitású (*VII* = 0,01) TiC_xN_{1-x} rétegeket tudtak építeni 150 mm átmérőjű hordozóra [97].

Összefoglalásképpen a **18. ábra** kronológiai sorrendben tekinti át a dolgozatomban tárgyalt vastagsághomogenizálási megoldásokat. Érdemes megfigyelni, hogy miközben a PLD egyre nagyobb átmérőjű hordozók bevonását tette lehetővé (lásd a szaggatott vonalat), a vastagsághomogenitást is figyelembe véve a fejlődés korántsem töretlen, ami alól csak a FOLTYN–GREER–DIETSCH–BOUGHABA–LACKNER trend jelenhet kivételt (folytonos vonal). Véleményem szerint ez egyrészt annak tudható be, hogy nehéz olyan univerzális filmvastagság-homogenizáló megoldást találni, mely nagy hordozóméret mellett, tetszőleges anyagú vékonyrétegek előállításához használható. Másrészt a legtöbb kutatócsoport arról számolt be, hogy az egyes technikák kifejlesztése és optimalizálása több évet vett igénybe, ami a fejlesztések nagyfokú átfedését eredményezhette.



18. ábra A vastagsághomogenizáló megoldások fejlődése

1.5. Az inverz geometriájú vékonyréteg-építés előzményei

Az off-axis elrendezések filmmorfológiára gyakorolt kedvező hatása, valamint az a szakmai körökben közismert megfigyelés, miszerint PLD-filmek építése során a céltárgy felületén és közvetlen környezetében is anyaglerakodásra utaló elszíneződések keletkeznek (lásd a

19. ábrát), arra ösztönözték csoportunk tagjait, hogy megvizsgáljanak egy olyan PLDelrendezést, amelyben a hordozófelszín a céltárgy síkjában vagy valamivel afölött helyezkedik el, oly módon, hogy a hordozó a plazmafelhő fő tágulási irányába néz. Ezt a PLD-elrendezést neveztük inverz geometriájú vékonyréteg-építésnek (*inverse pulsed laser deposition*, IPLD).



19. ábra Anyaglerakódásra utaló elszíneződések a céltárgy felületén (a koncentrikus ablációs barázdák között), valamint a céltárgyváltó mechanizmus elemein.

Az IPLD szakmai előzményeként érdemes áttekinteni azokat a beszámolókat, amelyek említést tesznek a lézerrel ablált anyag visszakondenzálódásáról. KELLY és munkatársa poli(metil-metakrilát) és poliimid légköri nyomáson végzett ablációja során figyelte meg, hogy a céltárgyon jelentős mennyiségű anyag rakódik le a lézerfolt körül. A visszakondenzálódó anyag mintázata mindkét polimer esetén követte az abláló lézerfolt alakját, a poliimid esetén azonban ugyanolyan 90°-os elfordulást tapasztaltak, mint amilyet az 1.2.3. fejezetben ismertettem a PLD-t kísérő flip-over jelenség kapcsán. Ezt a szerzők azzal magyarázták, hogy ugyan mindkét anyag ablációja során keletkeznek kisebb és nagyobb molekulatömegű fragmentumok, a poliimid esetén az előbbiek vannak túlsúlyban. Mivel a plazmafelhő előrefelé irányuló tágulása mellett fellépő oldalirányú tágulást annak az erőnek tulajdonították, amelyet a kis molekulasúlyú fragmentumok fejtenek ki a nagyobb molekulasúlyúakra, érthetővé válik, hogy az oldalirányú tágulás a poliimid esetén lesz dominánsabb. Az oldalirányú tágulásra ugyancsak teljesül az a korábban említett reláció, hogy minél nagyobb az ablációs folt dimenziója valamely irányban, annál kisebb a plazmaalkotók adott irányú sebességkomponense. Ennek eredményeként a poliimid esetén nemcsak kiterjedtebb lesz az anyaglerakódás, hanem mintázata 90°-os elfordulást is mutat a
lézerfolt alakjához képest. KELLY és munkatársa állításaikat modellszámításokkal is alátámasztották. Kísérleteik és a számítások eredményét a **20. ábra** hasonlítja össze [98].





a) 8 µm vastagságú poliimid céltárgy légköri nyomáson végzett ablációja során visszakondenzálódott anyag (~50 impulzus, 248 nm). A középen lévő világos négyszögben a lézer átlyukasztotta a céltárgyat.

 b) Az anyagsűrűség számolt kontúrvonalai egy négyzetes képzeletbeli gáztartályból kiinduló, két dimenzióban táguló gáz esetén, a tágulási periódus 32%-ánál (ρ₀ a kezdeti sűrűséget jelöli). Forrás: R. Kelly et al., Nuclear Instruments and Methods in Physics B, 91 (1994) 682–691.

W. MARINE és I. A. MOVTCHAN 1995-ös közleménye 2–3 nm átmérőjű Si–SiO₂ nanoklaszterekből álló vékonyréteg reaktív on-axis PLD segítségével történő előállítását írja le. A rétegépítést 10–100 Pa nagyságrendű oxigénatmoszférában végezték ArF lézer használatával (193 nm). Beszámoltak arról, hogy a szilícium céltárgy felületén is jelentős mennyiségű anyaglerakódást tapasztaltak, melynek anyaga a fotolumineszcencia-spektrumok alapján megegyezik az on-axis geometriában épített rétegek anyagával [99]. Térben bontott repülésiidő-méréseik közepes háttérgáznyomás (30–50 Pa) és nagy céltárgy-hordozó távolság esetén két különálló klasztercsoport kialakulására utaltak, melyek közül az egyik az eredeti részecskeáramnak megfelelően távolodott a céltárgytól, a másik azonban közeledett ahhoz. A szerzők az utóbbi, visszafordult részecskéket tartalmazó plazmaárammal azonosították a céltárgyon kialakuló anyaglerakodás forrását [100]. A kutatócsoport 2000-es közleményeiben fogalmazza meg először az ellenirányú klaszterleválasztás (*cluster back deposition*) elvét, mely szerint a visszafelé irányuló plazmaáram nemcsak diagnosztikai célokat szolgálhat, hanem nanorészecskék előállítására is alkalmas [101, 102].

F. CLAEYSSENS és munkatársai 2002-ben ZnO nagyvákuumban végzett ablációja során azt tapasztalták, hogy a céltárgy felszíne cinkben feldúsult. Emissziós spektroszkópiai méréseik alapján ezt a sűrű plazmafelhőről történő anyag-visszaszóródásnak tulajdonítottak. Véleményük szerint ez a jelenség univerzális jellegű, és magyarázatot adhat a vákuumos ablációk esetén tapasztalt sztöchiometria-eltolódási jelenségekre [103]. A. MASUDA és munkatársai fényképfelvételeket közöltek vákuumban (~10⁻⁴ Pa), valamint 40 Pa nyomású oxigénatmoszférában ablált szilícium céltárgyakról, melyeken jól megfigyelhetők a szerzők

szerint visszaszóródásból (*backscattering*) származó anyaglerakódás vastagságeloszlását mutató gyűrűs interferenciamintázatok¹⁰ [104]. Végezetül meg kell említeni D. W. ZENG és munkatársai [105], valamint M. MENDES és R. VILAR [106] munkásságát, akik hivatkozott közleményeikben ugyancsak említést tesznek a lézerfolt körül megfigyelhető anyaglerakódásról.

1.6. Csoportunk első eredményei

Az előző fejezet rámutatott arra, hogy korábban több esetben beszámoltak már a céltárgy síkjában észlelt anyaglerakódásról. Csoportunk alkalmazta azonban először tudatosan ezt a jelenséget vékonyréteg-építésre. Témavezetőim, DR. SZÖRÉNYI TAMÁS és DR. GERETOVSZKY ZSOLT a 2000-es évek elején kezdték el tanulmányozni az inverz geometriában épülő szénnitrid vékonyrétegek alapvető sajátságait, melynek eredményeként 2004–2005-ben jelentek meg csoportunk első IPLD-vel foglalkozó közleményei [107–110].

A kezdeti kísérletek PLD- és IPLD-filmek egyidejű előállítására irányultak, grafit céltárgy ArF, illetve KrF excimerlézerrel történő ablációjával, 1-50 Pa nyomású nitrogénatmoszférában. A PLD-filmek hagyományos on-axis elrendezésben épültek (48 mm céltárgy-hordozó távolság mellett), míg az IPLD-filmek esetén a szilíciumhordozó a céltárgy síkjában helyezkedett el az elliptikus lézerfolt szimmetriatengelyei mentén vagy a forgó céltárgytartó külső pereméhez rögzítve (ekkor a forgó hordozó a lézerfolt középpontjától mért 8–22 mm-es tartományon belül mozgott)¹¹. Egy kísérletsorozatban a céltárgy síkjában elhelyezett 100×100 mm² területű, közepén átlyukasztott poli(etilán-tereftalát) (PET) lemez szolgált az IPLD film hordozójául. AFM-vizsgálatok rámutattak, hogy 10 Pa háttérgáznyomás alatt a különböző geometriában készült filmek hasonló morfológiai tulajdonságokkal rendelkeztek (~200 nm laterális átmérőjű szemcsékből épültek fel), míg 10-20 Pa gáznyomás fölött az inverz geometriában épült filmek rendre finomabb struktúrát mutattak, mint on-axis geometriában épült párjaik (21. a) ábra). Az eredmények arra is fényt derítettek, hogy míg a vizsgált nyomástartományban a PLD-filmek épülési sebessége közelítőleg állandó értékű maradt, addig az IPLD-filmek épülési sebessége a nyomás növelésével erőteljesen növekvő tendenciát mutatott (21. b) ábra).

¹⁰ Az **1.6 fejezet**ben ismertetendő saját eredményeink fényében fontos észrevétel lehet, hogy MASUDA és munkatársai fényképein nem mutatkozik a flip-over jelenség, és az anyaglerakódás laterális méretének nyomásfüggése is az általunk megfigyeltekkel ellentétes tendenciát mutat.

¹¹ Bár a [109] közlemény ez utóbbi elrendezés kapcsán a *"co-rotating target*" megnevezést használja, fontos hangsúlyozni, hogy ez a geometria nem azonos a később bevezetendő együttforgó (co-rotating) konfigurációval.



21. ábra

 a) Az on-axis PLD- (■) és az IPLD-filmek (▲) felületi érdességének nyomásfüggése.
 b) A PLD- (■) és IPLD-filmek (▲) épülési sebességének összehasonlítása különböző gáznyomásokon. (1 Jcm⁻² energiasűrűség esetén) Forrás: T. Szörényi, Zs. Geretovszky, Thin Solid Films, 453–454 (2004) 431–435.

A PET-hordozókra épített CN_x IPLD-filmek vastagságeloszlását a mintára ferdén eső fényben megjelenő interferenciamintázatokon keresztül lehetett tanulmányozni: a színes, közös szimmetriacentrumú görbék ugyanis a filmek azonos vastagságú pontjait kötik össze. Megfigyelhető volt, hogy az IPLD-filmek szimmetriatengelyei egybeestek a lézerfolt szimmetriatengelyeivel, azonban a flip-over effektusnak megfelelően a lézerfolt és a filmvastagság eloszlásainak kis- és nagytengelyei felcseréltek. A háttérgáznyomás növelésével az IPLD-filmek a hordozón egyre kisebb területre koncentrálódtak (*confinement*), és alakjuk elliptikusból fokozatosan körszimmetrikussá változott. (**22. ábra**) A lézerfolt szimmetriatengelyei mentén rögzített szilíciumhordozók kvantitatív tájékoztatást is adtak az IPLD-filmek laterális filmvastagság-eloszlásáról.





CN_x filmek PET hordozón – az IPLD-filmek vastagságeloszlásásának nyomásfüggése. A nyomásnövelést kísérő koncentrálódás azáltal is nyomon követhető, ha a piros téglalapban megfigyeljük a hordozót rögzítő csavar árnyékának kontrasztváltozását.

A profilométeres filmvastagságméréshez a hordozók maszkolására volt szükség, amiről a kísérleteknek ebben a fázisában rugalmas fémhuzallal leszorított mikroszkóptárgylemezek gondoskodtak. Az 5 Pa és 10 Pa háttérgáznyomáson készült mintákon végrehajtott vastagságmérés eredményei megerősítették az interferenciamintázat alapján vélt vastagságeloszlást, és a filmépülés koncentrálódását.

A fentiekben ismertetett bevezető kísérletek számos új, kutatásra váró irányvonalat vetítettek előre a kísérleti módszerek fejlesztése, a tapasztalt tendenciák megerősítése és értelmezése, valamint a gyakorlati alkalmazási lehetőségek felkutatása terén. Egyetemi hallgatóként a kutatás ezen fázisában kapcsolódtam be a csoport munkájába, és az inverz geometriájú vékonyréteg-építés vizsgálatát a PhD-képzés évei alatt is töretlenül tudtam folytatni.

2. CÉLKITŰZÉSEK

Az ezredfordulóra a PLD-eljárás precíz és gazdaságos laboratóriumi technikává vált, mely kiválóan használható az anyagprototípusok kifejlesztésének kísérleti fázisában. Sokoldalúságát jól illusztrálja az a szakmai körökben elfogadott vélemény, mely szerint a PLD az a vékonyréteg-építési eljárás, amellyel az anyagok legszélesebb köréből lehet filmet építeni. Ugyanakkor előnyei ellenére a PLD mind a mai napig nem képes jelentős szerepet betölteni az iparban, amiért elsősorban a nemkívánatos partikulaképződés tehető felelőssé. A felületi morfológiát lerontó partikulák száma és mérete ugyanis általában drága és bonyolult megoldásokkal, illetve komoly kompromisszumok árán csökkenthető.

Csoportunk első eredményei rámutattak arra, hogy az általunk bevezetett IPLD-módszer olyan alternatívát jelenthet a vékonyréteg-építési eljárások között, mely megőrzi a PLD egyszerűségét, rugalmasságát és sokoldalúságát, ugyanakkor költséges és összetett kiegészítők alkalmazása nélkül, a megszokott rétegépülési sebesség fenntartása mellett képes a hagyományos PLD-rétegekénél kedvezőbb felületi filmmorfológiát biztosítani. Ezek a sikerek motiválták a disszertációm alapjául szolgáló kutatási programot, mely négy, egymást kölcsönösen kiegészítő szálra bontható.

1) A bevezető IPLD-kísérletek [107–110] számos figyelemre méltó eredményt szolgáltattak, ugyanakkor az esetenként inkább kvalitatív, mint kvantitatív megfigyelések nem bizonyultak elegendőnek ahhoz, hogy ezek alapján – a PLD filmek esetén már ismert általános tendenciák mintájára – átfogó módon leírhassuk az IPLD-filmek alapvető rétegépülési jellemzőit. Kísérleteim megtervezésekor ezért elsődlegesnek feladatnak tartottam, hogy meghatározzam az IPLD-filmek vastagságeloszlását, rétegépülési sebességének laterális eloszlását, valamint ezeknek a mennyiségeknek a nyomásfüggését. A rétegépülési sebesség nyomásfüggésének vizsgálata azért bírt különleges jelentőséggel, mert korábban már fény derült az IPLD egyik vonzó tulajdonságára, mely szerint – a PLD-vel ellentétben – az átlagos rétegépülési sebesség növekszik a háttérgáz nyomásának emelésével.

Mivel csoportunk korábbi kutatásainak köszönhetően komoly tapasztalattal és ismeretanyaggal rendelkeztünk a CN_x anyagú PLD- és IPLD-filmek vastagságeloszlásával és anyagi jellemzőivel kapcsolatban, ésszerűnek tűnt, hogy első kísérletsorozatomban a szénnitridet használjam modellanyagként. Ugyanakkor fontosnak tartottam, hogy az inverz geometriájú vékonyréteg-épülést más anyagi rendszerek (fémek, fém-oxidok, nemfémes anyagok) esetén is tanulmányozzam.

2) Az IPLD során a hordozó a céltárgy síkjában fekszik, így a céltárgy forgatómechanizmusa egyben hordozóforgatásra is használható, ezáltal alkalmas lehet a statikus IPLD-rétegeknél megfigyelt erősen inhomogén vastagságeloszlás kiegyenlítésére. Ez a sikeresnek bizonyult ötlet szolgált kutatásaim második irányvonalának alapjául: a gyakorlati alkalmazások szempontjából fontos célul tűztem ki egy olyan IPLD-konfiguráció kifejlesztését és

tanulmányozását, mely az IPLD alapelrendezésének előnyeit megtartva képes a vastagságeloszlás és a kémiai összetétel szempontjából homogén filmek előállítására.

3) Kísérleteim fő célja a vékonyrétegek felületi tulajdonságainak javítása volt, ennek megfelelően a filmek morfológiai vizsgálata központi szerepet töltött be a PhD-programban. A vékonyrétegek felületén található partikulák méreteloszlásának és sűrűségének tanulmányozásához párhuzamosan használtam optikai mikroszkópos és atomierő-mikroszkópos módszereket, ezáltal egyaránt képet tudtam alkotni a mikrométeres és a nanométeres mérettartományba eső részekről.

Köztudott, hogy a vékonyrétegek felületi tulajdonságai nagymértékben függnek a rétegépítés kísérleti paramétereitől. Ennek megfelelően ha értékelni kívánjuk az IPLD előnyeit a PLD-hez képest, ez az összehasonlítás is csak akkor lehet releváns, ha a két különböző technikával készült rétegek azonos körülmények között készülnek. Ebből kiindulva két gyakorlati szempontból (pl. felületkeményítés, szenzorika) is fontos anyagból, a szén-nitridből és a titán-oxidból közös rendszerben építettem PLD- és IPLD-filmeket, melyek összevetése lehetőséget nyújtott a két vékonyréteg-építési módszer segítségével előállítható filmek felületi minőségének objektív összehasonlítására.

A filmek nanoszerkezetének vizsgálatához pásztázó elektronmikroszkópos és nagyfelbontású atomierő-mikroszkópos felvételeket használtam. Az elektronmikroszkópos felvételek egyben fraktálanalízis céljára is alkalmasnak bizonyultak.

4) Végezetül a rétegépülési sebesség hely- és nyomásfüggését leíró tendenciák a morfológiai vizsgálatok eredményeivel kiegészülve az IPLD-filmek rétegépülési modelljének alapjául is szolgálták.

3. KÍSÉRLETI MÓDSZEREK

3.1. Vékonyréteg-építés

Szén-nitrid, amorf szén, titán-oxid és titán vékonyrétegeket állítottam elő inverz geometriájú impulzuslézeres vékonyréteg-építéssel. Az inverz vékonyréteg-építési geometria (*inverse pulsed laser deposition*, IPLD) olyan céltárgy–hordozó elrendezés, amelynél a hordozófelszín a céltárgy síkjában – vagy (általában a hordozóvastagság erejéig) a céltárgy síkja felett – helyezkedik el, oly módon, hogy a hordozófelszín normálisa 0°-os szöget zár be a céltárgyfelszín normálisával [111]. Ebben a geometriában a hordozó felszíne a plazmafelhő fő tágulási irányába néz, vagyis a hordozón azokból a plazmaalkotókból épül film, amelyek rendelkeznek a céltárgy normálisával ellentétes irányú sebességkomponenssel – erre utal az "inverz" jelző.



23. ábra



Kísérleteim során két IPLD-konfigurációt különböztettem meg¹²: a statikus IPLDkonfigurációt (*static IPLD*) és az együttforgó IPLD-konfigurációt (*co-rotating IPLD*). Statikus IPLD-konfigurációban a hordozó áll a lézerfolthoz rögzített vonatkoztatási rendszerben (23. *a*) ábra), míg az együttforgó IPLD-konfigurációban a forgó céltárgyhoz rögzített hordozó együtt forog a céltárggyal (23. *b*) ábra) [112].

¹² Fontos hangsúlyozni, hogy csoportunk a fenti két IPLD-konfiguráción kívül számos más inverz geometriájú elrendezést is elképzelhetőnek tart. Ezekre vonatkozóan hivatkozott szabadalmunk tartalmaz irányadó információkat [111].



24. ábra Kísérleti elrendezés PLD- és IPLD-filmek egyidejű építéséhez: *a*) a PLD-feltét kialakítása; *b*) az IPLD-hordozók elrendezése.

A filmépítéshez olyan kísérleti elrendezést (24. ábra) alakítottam ki, mely lehetővé teszi a statikus és együttforgó IPLD-rétegek, valamint a PLD-filmek egyidejű építését. Az IPLDrétegek jellegzetességeinek vizsgálatára irányuló kísérletsorozatokat a szén-nitrid és a titánoxid anyagú filmek esetén egészítettem ki PLD-filmek építésével, az előbbiek esetén 55 mm, utóbbiak esetén 35 mm céltárgy-hordozó távolság mellett. PLD-hordozóként 50×50 mm² méretű, 0,5 mm vastag, (100) orientációjú, polírozott szilíciumlemezt alkalmaztam. Az IPLDfilmek építéséhez ugyancsak szilíciumhordozót használtam. Az IPLD bevezető kísérletei meggyőző bizonyítékot szolgáltattak arra, hogy elliptikus lézerfolt esetén az épülő (statikus) IPLD-rétegek ugyancsak kéttengelyű szimmetriát lézerfolt mutatnak, а szimmetriatengelyeivel egybeeső szimmetriatengelyekkel [110]. Ennek megfelelően elegendőnek tartottam a filmek vastagságeloszlását ezen két tengely mentén tanulmányozni. Ehhez kísérletenként két, egyenként 8×60 mm² méretű maszkolt szilíciumcsíkot rögzítettem az IPLD-hordozótartóra a lézerfolt szimmetriatengelyei mentén, nagyjából 5-8 mm távolságra a lézerfolttól.¹³ Amikor a statikus konfigurációban készült rétegekkel párhuzamosan együttforgó konfigurációban is építettem IPLD-filmet, egy további, kb. 10×10 mm² méretű, átlója mentén maszkolt szilíciumlapkát rögzítettem a céltárgy felületére, az optikai elrendezés alapján várható ablációs barázdán belülre. A hordozókat kétoldalú ragasztószalag-darabokkal erősítettem a hordozótartókhoz, illetve a céltárgy felületére, miután meggyőződtem arról, hogy a ragasztószalagból nagyvákuumban nem szabadulnak fel olyan illékony anyagok, amelyek lerontanák a rendszer végvákuumát. A hordozókról a kísérletek megkezdése előtt ultrahangos tisztítóberendezés segítségével, aceton-, majd etil-alkohol fürdőben távolítottam el a felületi szerves szennyeződéseket, illetve a nagyobb szilárd szemcséket.

A vékonyréteg-építéshez *Lambda Physik EMG 150 TMSC* típusú excimerlézert használtam, mely KrF gáztöltettel 248 nm-es hullámhosszú, kb. 22 ns félértékszélességű, nagyjából 100 mJ maximális energiájú lézerimpulzusokat bocsát ki. *Scientech SPHD50* típusú piroelektromos mérőfejjel rendelkező energiamérő (*Vector S310*) segítségével a rétegépítés alatt folyamatosan követtem a kicsatolt lézerimpulzusok energiáját (az 1000 impulzusra vonatkozó átlagenergiát alapul véve), és szükség esetén a lézer gerjesztőfeszültségét állítva tudtam állandó értéken tartani a céltárgyra jutó energiasűrűséget. A lézernyalábot egy 35 cm főkusztávolságú lencse segítségével, kvarc belépőablakon keresztül fókuszáltam a céltárgyra. A rétegépítésre szolgáló, 9×10^{-3} m³ térfogatú vákuumkamra evakuálását egy *Kurt J. Lesker 2010 SD* típusú forgólapátos, valamint egy *Pfeiffer TMU 260* típusú turbomolekuláris szivattyú összekapcsolásával kialakított szivattyúrendszer végezte. A kamrában uralkodó gáznyomást *Pfeiffer PKR 251* típusú nagy mérési tartományú (*full-range,* 5×10^{-7} – 10^5 Pa), *Pfeiffer TPR 261* típusú PIRANI- (5×10^{-2} – 10^5 Pa), valamint *MKS Baratron 626* típusú kapacitív (10– 10^5 Pa) vákuummérőkkel mértem.

¹³ Ügyelnem kellett arra, hogy a statikus konfigurációban elhelyezett hordozók ne akadályozzák a plazmafelhő tágulását. Ennek ellenőrzéseképp rétegépítés után mindig meggyőződtem arról, hogy a hordozók hátoldalán legfeljebb elhanyagolható mennyiségű anyaglerakódás legyen.

Rétegépítés előtt a vákuumkamrát minden esetben $10^{-5}-10^{-6}$ Pa alapnyomásra szivattyúztam, majd 15–20 percen keresztül a rétegépítés háttératmoszférájaként szolgáló gázzal öblítettem a vákuumrendszert és a gázvonalakat (~ 10^{-1} mbar· ℓ /s átfolyási sebesség mellett). Ezután beállítottam a rétegépítéshez szükséges munkanyomást a gázbeömlési sebesség lecsökkentésével, valamint a turbomolekuláris szivattyú torkolatánál lévő pillangószelep megfelelő mértékű elzárásával. A rétegépítés közben fenntartott egyidejű gázbeáramlás és -elszívás a háttérgáz tisztaságának megőrzését szolgálta, ugyanakkor a gázcsere kellően lassú volt ahhoz, hogy a háttérgáz áramlása ne zavarja meg a lézerplazma keletkezését és tágulását, valamint a réteg épülését. A vékonyréteg-építéshez felhasznált anyagokat, valamint az alapvető rétegépítési paramétereket az **5. táblázat** foglalja össze.

		$-m = n f = -i \pi (C)$	titán ovid (TiO) titán (Ti)			
vekonyreteg anyaga	szen-nitrid (CN_x) amori szen (C)		titan-oxid $(11O_x)$	titan (11)		
oáltáray anyogo	3 mm vastag grafitlap (99,99	7%, pirolitikus)	0,25 mm vastag titánlemez (99,6%)			
centargy anyaga	(Goodfellow Ltd	d.)	(Mateck GmbH)			
céltárgy forgatási	10 1/ (statilars)		(101/ (-t-til)		
	$\sim 10^{-10}$ /perc (statikus)	$\sim 10^{-1}/_{perc}$	$\sim 10^{1/\text{perc}}$	$\sim 10^{-10}$ / _{perc} (statikus) $\sim 5,5^{-1}$ / _{perc} (együttforgó)		
sebessège	~5,5 ¹ / _{perc} (együttforgó)	- pere	pere			
lézeres barázda átmérője	10–15 mm					
háttérgáz anyaga	N ₂ (99,999%)	Ar (99,996%)	O ₂ (99,998%)	Ar (99,996%)		
háttérgáz nyomása	0,5/1/5/10/25/50 Pa (statikus)	5/05 D (1/5/10/18/25/50 Pa	10 Pa		
	5 Pa (együttforgó)	5/25 Pa (statikus)	(stat. és együttforgó)	(stat. és együttforgó)		
hőmérséklet		szobahőr	nérséklet	I		
lézer hullámhossza		248 nm (KrF excimer)				
lézerfrekvencia	10 Hz					
energiasűrűség	~7 Jcm ⁻²		~10 Jcm ⁻²			
rétegépítési idő	75/40/10/10/6,67/10 perc;	10/6 67	25	25		
	10 perc	10/6,67 perc	25 perc	25 perc		
	io pere			1		

5. táblázat

Az inverz geometriájú vékonyréteg-építéshez felhasznált anyagok és az alapvető rétegépítési paraméterek.

3.2. Filmvastagságmérés, a rétegépülési sebesség meghatározása

A filmek vastagságmérése kapcsán több alternatíva merült fel, többek között az interferometrikus vastagságmérés, az ellipszometria és a profilometria. Az optikai módszerek vonzó tulajdonságai, hogy nem-destruktív eljárások, és a mérések egyszerűen, hatékonyan végezhetők. Ugyanakkor komoly hátrányuk, hogy egyenletes rétegvastagságot és -összetételt feltételeznek (ami PLD-rétegek esetén irreális), ezért általában 10 mm²-re vonatkozó átlagos értékeket képesek szolgáltatni, valamint a vastagságméréshez ismerni kell a réteg optikai tulajdonságait. Kézenfekvőnek tűnt az SZTE Optikai és Kvantumelektronikai Tanszékének tulajdonában lévő *WOOLLAM M-2000F* típusú, változtatható szögű spektroszkópiai ellipszométer használata, mely kb. 0.5×1.5 mm² nagyságú fényfolttal dolgozó mikrofoltoptikával is rendelkezik. Az ellipszometria korlátai, melyeket részletesen a következő,

3.3. fejezetben ismertetek, ugyanakkor nem tették lehetővé IPLD-filmjeink rutinszerű és konzekvens vastagságmérését.

A (kontakt üzemmódú) **profilométeres mérések** során a készülék 10–100 μN nyomóerővel egy ~1 μm görbületi sugarú, rugós felfüggesztésű tűt szorít hozzá a minta felszínéhez, és adott vonal mentén haladva regisztrálja a tű minta felszínére merőleges irányú elmozdulását. A modern készülékek adott felületet végigpásztázva háromdimenziós leképezésre is képesek. A profilometria alkalmazása mellett szólt, hogy a készülék nanométeres–mikrométeres nagyságrendbe eső vertikális mérési tartománya megfelelt a PLDrétegek szokásos vastagságának, és a jellemzően μm-es laterális felbontás is messzemenően eleget tett az elvárásaimak. A módszer legnagyobb előnye, hogy a mechanikus letapogatás elvén alapul, így az optikai módszerekkel szemben közvetlen információt szolgáltat a minta geometriai viszonyairól. Hátránya azonban, hogy a mérésekhez maszkolással kell "lépcsőket" kialakítani a mérendő vékonyréteg és a referenciaként szolgáló tiszta hordozófelszín között. A teljesség kedvéért meg kell említenem, hogy a filmvastagság a vékonyréteg–hordozó rendszer töretének **oldalnézetéről készült elektronmikroszkópos felvételek** segítségével is megbecsülhető, azonban az eljáráshoz szükséges mintapreparáció, valamint a módszer destruktív jellege és magas költsége miatt ezzel a lehetőséggel csak kivételes esetben éltem.

A fenti mérési módszerek összevetése alapján úgy ítéltem meg, hogy esetemben a profilometria képes olyan pontosságot és hitelességet nyújtani, melyet kísérleteim megkívánnak. A bevezető IPLD-kísérletek azonban rámutattak, hogy a rugalmas fémhuzallal leszorított mikroszkóptárgylemezek segítségével történő maszkolás nemcsak körülményesen alkalmazható, hanem nemkívánatos árnyékolási effektusok forrása is lehet [109]. Kiindulásképp így olyan **maszkolási módszer**t kellett keresnem, mely nem igényel a hordozó síkjából kiemelkedő rögzítést, ugyanakkor maradéktalanul képes betölteni funkcióját. Választásom a 3M cég által gyártott *Scotch Tape* műanyag ragasztószalagra esett, hiszen kellően vékony (~50 μm), valamint öntapadós, így nem szükséges leszorítószerkezetet alkalmazni. Első kísérleteim megerősítették, hogy a ragasztószalagból készült maszk eltávolítása után a hordozó felszíne és a vékonyréteg pereme között a profilometriai mérésekhez kielégítő strukturáltságú lépcső alakul ki, a ragasztószalagot biztonsággal lehetett nagyvákuumban használni, valamint a szalag eltávolításkor nem hagy nyomot maga után a hordozón, így a minták utólagos tisztítására nincs szükség.

Az első minták mérése az MTA Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Kutatóintézetében (MTA MFA) lévő *Talystep* profilométer segítségével történt. A mérések ezt követően Szegeden zajlottak az időközben üzembe helyezett *DEKTAK* 8 típusú profilométerrel. Ez utóbbi készülék főbb műszaki specifikációi a következők: 50 mm-es maximális pásztázási úthossz 200×200 mm²-es területen belül; 60 000 pontos mintavételezés; 260 µm-es vertikális elmozdulás; 10–150 µN nyomóerő. A mérést rezgésmentes asztal, videokamerás mintapozicionálás, programozható mintamozgatás és kiértékelőszoftver (*Veeco*) segíti. A maszkolás mentén jellemzően 0,5–2 mm lépésközzel végeztem

vastagságméréseket. Ez alól az együttforgó IPLD-konfigurációban épített kis átmérőjű CN_x és Ti anyagú minták jelentettek kivételt, ahol a mérési hibák csökkentése érdekében 0,03– 0,1 mm lépésközzel történt a vastagságmérés, és a kiértékeléseket a 0,5 mm-es intervallumokra vonatkozó átlagértékek alapján végeztem.

A minták összevethetősége érdekében a mérési pontokban meghatározott vastagságértékekből meghatároztam a réteg helyi épülési sebességét is. A filmek **rétegépülési sebesség**ét (*deposition rate, growth rate*) a szakma gyakorlatának megfelelően az adott pontbeli filmvastagság és a vékonyréteg építéséhez alkalmazott lézerimpulzusok számának hányadosaként definiáltam (mértékegysége nm/impulzus). Fontos megjegyezni, hogy ez a mennyiség a rétegek ún. látszólagos épülési sebessége, melyet – a filmet alkotó anyagmennyiség és az építéséhez alkalmazott impulzusszám hányadosaként előálló valódi épülési sebességgel szemben – a filmek szerkezete, így például porozitása is befolyásol [113].

3.3. Ellipszometria

Az ellipszométer a polarizátor segítségével előállított lineárisan poláros fénysugarat a mintáról való visszaverődés után egy analizátoron bocsátja keresztül, majd az átjutott fény intenzitását CCD-kamera méri. A műszer a beeső fény paramétereinek ismert megváltoztatása mellett mérni tudja a visszavert fénynyaláb intenzitásának és fázisának változását. A mért reflexiós értékeket az ellipszométer szoftvere a Ψ relatív amplitúdóváltozás és a ⊿ fázisváltozás formájában fejezi ki. Mivel az ellipszometria két mennyiség, a beeső, illetve reflektált fényintenzitások hányadosával dolgozik, a mérés igen pontos és jól reprodukálható. A mérés pontossága és az illeszthető paraméterek száma tovább növelhető, ha lehetőség van az analizáló fény hullámhosszának megváltoztatására (spektroszkópiai ellipszometria). További előrelépést jelent, ha módunkban áll változtatni a fénynyaláb beesési és ezzel együtt visszaverődési szögeit, ezzel ugyanis a mintában megtett optikai úthossz szabályozható. Ilyenkor változtatható szögű spektroszkópiai ellipszometriai mérésről (VASE, variable angle spectroscopic ellipsometry) beszélünk. Az ellipszometriai mérések kiértékelése során azonban nehézséget okoz, hogy általában nem reflexió jellegű mennyiségre vagyunk kíváncsiak, hanem vékonyrétegek esetén például a film vastagságára, törésmutatójára, morfológiai tulajdonságaira. Ezek közvetlenül nem számolhatók ki, ugyanis a visszaverő képesség a fenti paraméterektől igen komplex és nem kölcsönösen egyértelmű módon függ. Ezért megfelelő számú tesztparaméter (rétegvastagság, $n(\lambda)$ és $k(\lambda)$ törésmutató-függvények) segítségével ki kell alakítanunk rendszerünk optikai modelljét, majd a paraméterek változtatásával meg kell vizsgálnunk, hogy milyen értékeknél kapjuk vissza megfelelő pontossággal az ellipszometriai mérések eredményeit. A keresett paraméterek a tesztparaméterek azon értékei lesznek, amelyekkel a mért amplitúdó- és fázisfüggvények a lehető legjobban illeszthetők.

Az ellipszometriai méréseket alapjaiban megnehezítette, hogy a PLD segítségével előállítható vékonyrétegek anyaga sztöchiometria, porozitás és felületi morfológia

szempontjából igen változatos, és a standard ellipszometriai modellek között nem találhatók olyan rugalmas anyagi modellek, amelyek kielégítették volna szükségleteinket. Munkám során DR. PETRIK PÉTER, DR. LOHNER TIVADAR, DR. BUDAI JUDIT és FARKAS BALÁZS segítségével folyamatosan dolgoztunk azon, hogy az ellipszometria minél hangsúlyosabb szerepet kaphasson a vékonyrétegeimhez használt analitikai technikák között. Többnyire azonban az tűnt célszerűnek, hogy a más technikával mért vastagságértékeket illesztési paraméterekként használjuk, és ismeretükben egyéb anyagi tulajdonságokat (pl. törésmutató, összetétel) határozzunk meg az ellipszometria segítségével [114, 115]. A dolgozatban ismertetett ellipszometriai mérések során a fénynyaláb beesési szögét 65° és 75° között változtattuk, és a 250–1000 nm-es hullámhossztartományban dolgoztunk.

3.4. A vékonyrétegek morfológiai jellemzése

Az IPLD-geometria kidolgozásakor az elsődleges cél az volt, hogy olyan új, PLD-n alapuló vékonyréteg-építési technikát alkossunk meg, mely a szokásosnál jobb felületi morfológiájú vékonyrétegek előállítását teszi lehetővé. Már a bevezető kísérletek AFM-mérései rámutattak, hogy az IPLD-geometriában épült vékonyrétegek kedvezőbb felületi tulajdonságokkal rendelkeznek, mint az ugyanolyan körülmények között, on-axis PLD-geometriában épült filmek (lásd az **1.6. fejezet**et). Ennek megfelelően nagy hangsúlyt fektettem az IPLD segítségével előállítható vékonyrétegek felületi morfológiájának tanulmányozására.

A szakirodalmi áttekintésben (1.3. fejezet) rámutatottam arra, hogy a vékonyrétegek felületi tulajdonságait tárgyaló közlemények szerzői kevés esetben számszerűsítik eredményeiket: általában megelégednek összehasonlításra többé-kevésé alkalmas mikroszkópos felvételpárok bemutatásával, de nemegyszer ezeket is nélkülöznie kell az olvasónak. Ugyan a mikroszkópos felvételek véleményem szerint is legfontosabb elemei a filmek felületi tulajdonságait vizsgáló tanulmányoknak, a morfológiai vizsgálatok megtervezésekor fontosnak tartottam, hogy állításaimat megfelelő mérőszámokkal is alátámasszam. A vizsgálatokat mikro- és nanoméretű mérettartományban végeztem, optikai, atomierő- és pásztázó elektronmikroszkóp segítségével. Az optikai mikroszkópos (optical microscope, OM) felvételek lehetőséget adtak arra, hogy a szén-nitrid vékonyrétegek esetén meghatározzam a filmfelületen lévő, mikrométeres mérettartományba eső partikulák számát és méreteloszlásukat. A meglehetősen sima IPLD-rétegek felületi tulajdonságainak vizsgálatára az atomierő-mikroszkóp (atomic force microscope, AFM) bizonyult a legalkalmasabb eszköznek. A pásztázó elektronmikroszkópos (scanning electron microscope, SEM) felvételek különösen a porózus titán-oxid filmeknél voltak hasznosak, amikor AFM segítségével még kis nyomóerőt alkalmazva, tapping üzemmódban (lásd később) is nehezen lehetett felvételeket készíteni a minta szétporladása nélkül. A SEM-felvételek ezenkívül nagy segítséget nyújtottak a minta nanostruktúrájának felderítésében és jellemzésében is.

3.4.1. Optikai mikroszkópia

OM-felvételek elkészítéséhez Szegedi Tudományegyetem Az а Optikai és Kvantumelektronikai Tanszékén lévő Nikon Labophot-2 típusú, digitális kamerával felszerelt optikai mikroszkópot használtam. Az eszköz 100-1000×-es nagyítású, világos és sötét látóterű megfigyelést tesz lehetővé. A digitális mikroszkópos felvételeket a UTHSCSA ImageTool szoftver [116] segítségével dolgoztam fel. A dolgozatban bemutatott OMfelvételek 100×-os nagyítással készültek. Az OM-felvételek alapján készült partikulaméreteloszlások az 1 µm-nél nagyobb átmérőjű partikulákat foglalják magukban, melyek méretét már kellő biztonsággal tudtam meghatározni. A felületi partikulasűrűség (particulate number density), azaz az egységnyi filmfelületen lévő partikulák számának megállapítása során azonban az ennél valamivel kisebb méretű részeket is figyelembe vettem.

3.4.2. Atomierő-mikroszkópia

Az AFM a pásztázó szondás mikroszkópok (*scanning probe microscope*, SPM) családjába tartozik. A pásztázó szondás mikroszkópiai módszerek során a minta felszínét egy mechanikai, kvantummechanikai vagy optikai elven működő szondával pásztázzák végig, és az egyes pontokban nyert információkból számítógép állítja össze a képet. Az AFM esetén a minta felszínét egy, a mintához kis erővel hozzányomott (kontakt üzemmód), illetve a minta felszínétől állandó távolságban lévő, esetenként rezgetett vagy "kopogtató" mozgást végző (*tapping* üzemmód) tű pásztázza végig. A tű függőleges helyzetének folyamatos rögzítésével a minta topográfiai "térképe" készíthető el. A hasonló elven működő profilométerhez képest komoly különbséget jelent a sokkal jobb laterális feloldóképesség, mely a tű állapotától függően a 2–5 nm-t is elérheti, illetve a számos alkalmazható üzemmód, melyek különböző anyagi tulajdonságok megfigyelésére alkalmasak. Mivel a néhány nanométeres tartományban a makroszkopikus felszín fogalma már nem érvényes, az AFM segítségével rögzített domborzat valójában egy ekvipotenciális felület, amely egyaránt hordoz topográfiai és anyagi jellemzőket.

Az AFM-felvételeket a Szegedi Tudományegyetem Optikai és Kvantumelektronikai Tanszékén lévő *Topometrix 2000*, valamint *PSIA XE-100* típusú készülékek segítségével készítette CSÁKÓ TAMÁS. Munkánkat DR. KOKAVECZ JÁNOS segítette hasznos tanácsaival. A *PSIA XE-100* típusú AFM nagyfelbontású módban maximálisan 10 µm×10 µm méretű terület végigpásztázására képes <20 nm-es laterális és <1 nm-es vertikális felbontással. A rögzített információk 256×256 képpontos felbontással tárolhatók, így a mikroszkópos felvétel valós laterális felbontása a pásztázott kép méretétől függ. A vékonyrétegekről 10 µm×10 µm méretű áttekintő, valamint 4 µm×4 µm és 5 µm×5 µm méretű közepes felbontású felvételeket készíttettem, jórészt tapping üzemmódban. A filmek nanoszerkezetének tanulmányozásához 1 µm×1 µm méretű területekről is készültek nagyfelbontású felvételek. A kiértékeléshez az

eszköz saját képfeldolgozó szoftverét (*XEI*) használtam. A vékonyrétegek felületi érdességének jellemzéséhez a filmtopográfia (relatív) átlagmagasságának (*average height*, *AH*) kvadratikus középértékét (*RMS roughness, RMS*) használtam, melyet a képfeldolgozó szoftver számított. Ennek matematikai megfogalmazása a következő:

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{m} \sum_{i=1}^{n} (h(x_i) - AH)},$$
(3.1)

ahol *m* a mintavételezési pontok száma, $h(x_i)$ az x_i pontban mért relatív magasság, az átlagmagasság pedig

$$AH = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^{n} h(x_i) .$$
 (3.2)

3.4.3. Pásztázó elektronmikroszkópia

A pásztázó elektronmikroszkópok esetén a kép létrehozásához fókuszált elektronsugarat alkalmaznak, mely kölcsönhat a minta atomjaival. Ennek során az elektronok az atomok elektromos terén szóródhatnak, és másodlagos elektronokat üthetnek ki különböző elektronhéjakról. Az így megüresedett alacsonyabb energiaszintű belső héjra egy külső héjról elektron lép át, és a héjak közti energiakülönbség karakterisztikus röntgensugárzás formájában távozhat, vagy az energiakülönbözetet elektronok vihetik el (Auger-elektronok). Emellett az elektron–anyag kölcsönhatás során keletkezhet a röntgentartományba eső folytonos spektrumú fékezési sugárzás, látható fény (katódlumineszcencia) és hő is. A készülékek az elektronnyaláb–minta kölcsönhatás következtében a mintából kilépő elektronokat és sugárzást detektálják.

elektronmikroszkópos vizsgálatokat Az а Szegedi Tudományegyetem Természettudományi és Informatikai Karának Hitachi S4700 típusú elektronmikroszkópja segítségével végeztem. A műszer 20-200 000×-es nagyítást tesz lehetővé, maximális felbontása az alkalmazott gyorsítófeszültségtől és üzemmódtól függően 1,2-2,1 nm. A SEMfelvételeket CSÁKÓ TAMÁS készítette. A vékonyrétegek morfológiai vizsgálata során 5 Pa, 25 Pa és 50 Pa háttérgáznyomáson, együttforgó IPLD-konfigurációban épült TiO_x vékonyrétegekről készíttettem 5000-200000×-szeres nagyítású SEM-felvételeket, 15 kV gyorsítófeszültséget alkalmazva. A mérések előtt a mintákat Au-Pd réteggel vontuk be a felület vezetőképességének növelése érdekében. A felvételek lehetővé tették a vékonyrétegek morfológiájának fraktálszerkezet szempontjából történő jellemzését is. Ehhez a Fraclac [117] modullal kiegészített ImageJ képfeldolgozó szoftvert [118] használtam.

II. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

4. A STATIKUS IPLD-FILMEK VASTAGSÁGELOSZLÁSA

A PLD-rétegek épülésére vonatkozó, **1. fejezet**ben bemutatott ismeretek mára a tématerület tudásanyagának alapvető részévé váltak. Ugyanakkor már az első IPLD-kísérletek rámutattak, hogy bár az inverz geometria a klasszikus PLD-elrendezéstől mindössze a céltárgy és a hordozó relatív helyzetében különbözik (lásd a **24. ábrát**), az IPLD-rétegek vastagságeloszlása és annak nyomásfüggése erősen eltér a PLD-rétegeknél megszokottól. A vizsgálatok ugyanis rámutattak, hogy a (statikus) IPLD-filmek esetén a rétegépülési sebesség laterális változása erőteljesebb, mint a PLD-filmeknél, emellett az átlagos rétegépülési sebesség a gáznyomás növelésével növekszik, miközben a PLD-rétegeknél csökkenő tendencia tapasztalható.

A fenti megfigyelések vetették fel annak igényét, hogy a kutatási projekt első fázisában az IPLD-rétegek vastagságeloszlását, növekedési sebességét, valamint ezeknek a mennyiségeknek a nyomásfüggését tanulmányozzam, ezáltal bővítsem és rendszerbe foglaljam az IPLD-filmek épülésével kapcsolatos addigi tapasztalatainkat. A reaktív és nem-reaktív vékonyréteg-építésre egyaránt kiterjedő vizsgálataim három fő szakaszra bonthatók.

1) Az első kísérletsorozatban grafit céltárgyból, nitrogénatmoszférában állítottam elő CN_x IPLD-rétegeket. A választásom – a CN_x rétegek gyakorlati jelentősége mellett – azért esett erre az anyagi rendszerre, mert csoportunk korábbi kutatásainak köszönhetően komoly tapasztalattal és ismeretanyaggal rendelkeztünk a CN_x anyagú PLD- és IPLD-filmekkel kapcsolatban.

2) A reaktív IPLD tanulmányozásához titán céltárgyból, oxigénatmoszférában építettem TiO_x IPLD-filmeket, hiszen az oxidfilmek építése klasszikus példája a reaktív vékonyréteg-építésnek.

3) A nem-reaktív vékonyréteg-építés vizsgálatánál – a könnyebb összevethetőség érdekében – a korábbiakban alkalmazott céltárgyakat használtam, a háttérgázt inert argonatmoszférára cserélve le, így a grafit céltárgyból amorf szén, a titán céltárgyból pedig titán vékonyrétegeket építettem.



25. ábra

Statikus IPLD-konfigurációban épült CN_x filmek rétegépülési sebességének változása a filmek szimmetriatengelyei mentén. A folytonos görbék a mérési adatokra illesztett exponenciális függvényeket szemléltetik.

4.1. Szén-nitrid vékonyrétegek

Első kísérletsorozatomban 0,5 Pa, 1 Pa, 5 Pa, 10 Pa és 50 Pa nyomású N₂ atmoszférában, statikus IPLD-konfigurációban építettem CN_x IPLD-rétegeket, és a vastagságeloszlásukat, valamint a rétegépülési sebességük laterális változását tanulmányoztam. Az IPLD-rétegek vastagságprofiljait profilométeres mérések segítségével, az elliptikus lézerfolt két szimmetriatengelye mentén határoztam meg (a **3.1. fejezet**ben ismertetett hordozóelrendezést alkalmazva). A továbbiakban az egyes szimmetriatengelyek mentén mért adatsorokat a vékonyrétegek geometriája szempontjából fogom megkülönböztetni: a flip-over effektus¹⁴ értelmében a "kistengely menti vastagságprofil" alatt az elliptikus lézerfolt nagytengelye mentén elhelyezett hordozón mért vastagságprofilt fogom érteni, és fordítva.

A különböző gáznyomásokon épült CN_x filmek szimmetriatengely menti (axiális) vastagságprofiljaiból számolt rétegépülési sebességeket a **25. ábra** szemlélteti. A megfigyelt tendenciák alapján a következő megállapításokat tettem a 0,5–50 Pa gáznyomásokon, statikus IPLD-konfigurációban épült CN_x filmekre vonatkozóan:

a) A gáznyomástól függetlenül mindegyik rétegen megfigyelhető a flip-over effektus.

b) Adott gáznyomáson épült réteg esetén a szimmetriatengely mentén a lézerfolttól távolodva a rétegépülési sebesség csökken.

c) A film szimmetriatengelyei mentén (a mérési tartományon belül) meghatározott átlagos rétegépülési sebesség a gáznyomás emelésével növekszik. A 0,5–10 Pa nyomástartományban épült rétegek esetén az előbbi állítás a film szimmetriatengelyei mentén elhelyezkedő egyes pontokban mérhető helyi rétegépülési sebességekre is teljesül.

d) A rétegépülési sebesség laterális változásának gradiense i) adott nyomásértéken a lézerfolthoz közeledve növekszik; ii) a lézerfolttól mért adott távolságban pedig a gáznyomás emelésével növekszik. (Ez utóbbi állítás csak a 0,5–10 Pa nyomástartományban teljesül maradéktalanul.)

A rétegépülési sebesség helyfüggésének kvantitatív jellemzését, valamint a későbbi modellezési feladatokat elősegíti, ha empirikus matematikai formulákkal is le lehet írni a rétegépülési sebesség fenti viselkedését (egyelőre mellőzve a rétegépülés mechanizmusának elméleti vizsgálatát). Erre vonatkozóan megállapítottam a következőt:

e) A filmek z épülési sebességének helyfüggése mindkét szimmetriatengely mentén jól illeszthető a

$$z_{x}(x) = a_{x} e^{-b_{x}x} \text{ és } z_{y}(y) = a_{y} e^{-b_{y}y}$$
(4.1)

¹⁴ A flip-over effektus jelentkezéséről a szilíciumcsíkokat alkalmazó kísérletek esetén direkt módon is meg lehetett győződni, hiszen a kísérletek előtt gondosan megtisztított, sík felületű alumínium hordozótartón épülő film teljes ellipszisekké egészítette ki a szilíciumhordozókon megjelenő interferenciaíveket.

alakú exponenciális függvényekkel, ahol az a_x és a_y preexponenciális tényezők, valamint a b_x és b_y exponenciális tényezők adott nyomáson készült, adott anyagi minőségű rétegek esetén konstansok. A fenti függvényekben az x és y változók a lézerfolttól mért távolságot reprezentálják az egyes szimmetriatengelyek mentén¹⁵.

A 25. ábra folytonos görbéi a (4.1) egyenleteknek megfelelő illesztéseket szemléltetik. Az illesztés jóságát jellemző determinációs együttható mindegyik görbe esetén nagyobb, mint 0,74, jellemzően 0,94. A különböző nyomásértékeken épített filmekre vonatkozó illesztési paramétereket és a megfelelő determinációs együtthatókat a 6. táblázat tartalmazza.

	NAG	YTENGE	ELY	KISTENGELY				
	a_x	b_x	r^2	a_y	b_y	r^2	∆b [%]	a_x/a_y
0,5 Pa	0,0031	0,0251	0,97	0,0014	0,0225	0,92	10,48	2,30
1 Pa	0,0132	0,0422	0,95	0,0022	0,0200	0,74	52,61	5,90
5 Pa	0,0320	0,0437	0,99	0,0157	0,0355	0,93	18,76	2,04
10 Pa	0,0940	0,0539	0,99	0,0623	0,0635	1,00	17,81	1,51
50 Pa	0,3172	0,1083	0,99	0,1732	0,1008	0,99	6,93	1,83

6. táblázat

A statikus IPLD-konfigurációban épített CN_x vékonyrétegek épülési sebességének szimmetriatengely menti változását leíró exponenciális függvények illesztési paraméterei, valamint az illesztések determinációs együtthatói.

Látható, hogy a nyomás növekedésével a preexponenciális tényezők és az exponenciális tényezők egyaránt növekednek: ezek a jellegzetességek rendre a fenti c) pontot, valamint a d) pont ii) állítását számszerűsítik. Megfigyelhető, hogy a nagy- és kistengelyekre vonatkozó preexponenciális tényezők hányadosa a nyomás növekedésével csökken (lásd az a_y/a_y oszlopot): ez összhangban van azzal a korábbi megfigyeléssel, hogy a háttérgáz nyomásának növelésével az épülő IPLD-film alakja elliptikusból körszimmetrikussá válik. Érdemes ugyanakkor megfigyelni, hogy adott nyomásértékeken a b_x és b_y exponenciális tényezők kísérleti hibán belül megegyeznek (lásd a *b* paraméterek százalékos eltérését bemutató Δb [%] oszlopot). Az illesztett függvényekre vonatkozó fenti tendenciák alól az 1 Pa gáznyomáson épült réteg képez kivételt (lásd a szürke színű értékeket). Ez az eltérés feltehetően annak lehet a következménye, hogy a profilométer nagyobb hibával volt képes meghatározni az extrém vékony (<50 nm) réteg vastagságát (a 0,5 Pa nyomáson készült CN_x film a nagyobb impulzusszámnak köszönhetően - lásd az 5. táblázatot - vastagabb volt). Ezt a feltevést erősíti az a tény is, hogy az illesztés determinációs együtthatója a kérdéses réteg kistengelye mentén volt kiugróan alacsony.

¹⁵ Természetesen az exponenciális illesztések nem extrapolálhatók egészen a lézerfoltig (x = y = 0), hiszen egyrészt a kis- és nagytengely menti illesztett függvények nem metszik egymást a lézerfolt helyén, másrészt az exponenciális függvények monoton jellege nem képes kezelni azt a jelenséget, hogy a lézerfolthoz közel az épülő IPLD-réteg ablálódik is. A lézerfolthoz közeli filmtartomány vastagságeloszlásának exponenciálistól eltérő helyfüggését lehet például megfigyelni az 50 Pa nyomáson épült réteg kistengelye mentén, ahol az illesztett függvény a lézerfolttól mért 3,5-6 mm-es távolságban jelentősen eltér a mérési pontoktól.



A rétegépülési sebesség tengely menti változásának ismeretében koordináta-geometriai módszerek segítségével rekonstruálható a vékonyrétegek épülési sebességének teljes laterális eloszlása. Ehhez abból az empirikus feltételezésből indultam ki, hogy az IPLD-filmek elliptikus szimmetriával rendelkeznek. A térképalkotáshoz szükséges adatpontok előállítása során úgy jártam el, hogy a réteg nagy- és kistengelye mentén mért épülési sebesség azonos értékeihez tartozó pozíciópárokon keresztül a lézerfolt szimmetriatengelyeihez illesztett tengelyű ellipsziseket fektettem. Ezek az ellipszisek a rétegépülési sebesség "szintvonalait" reprezentálták. Az ellipsziseken megfelelő sűrűséggel mintapontokat jelöltem ki, és ezekhez az ellipszispontokhoz hozzárendeltem a rétegépülési sebesség adott ellipszisre vonatkozó értékét, így állítottam elő a térképalkotáshoz szükséges mintavételezési pontok rendszerét. A Surfer 8.0 (Golden Software Inc.) térképkészítő program az ún. krigelési algoritmus segítségével képes a fentiek segítségével meghatározott adathármasokból (két laterális koordináta és az adott pontra jellemző rétegépülési sebesség) folytonos, háromdimenziós domborzati struktúrát előállítani, mely esetemben a rétegek épülési sebességének a térképeit reprezentálta. Az épülési sebesség így generált laterális eloszlási térképeit a 26. ábra mutatja be. Jóllehet az egyes térképek horizontális és vertikális léptéke azonos, nem célszerű azonos színkódolást választani, hiszen a vizsgált nyomástartományban a rétegépülési sebesség több, mint 3 nagyságrendet változik. Különösen ha figyelembe vesszük, hogy jelen esetben nem a konkrét értékek összehasonlítása a cél, hanem a filmépülés laterális eloszlásának vizsgálata. Ezért minden nyomásértéken egyedileg megválasztott, egyenlő lépésközönként szintvonalakat jelöltem ki (a térképeken ezek barna színnel láthatók). A szintvonalak hasonló módon rétegépülési szemléltetik laterális а sebesség változását, mint ahogyan az interferenciamintázat utal a film vastagságeloszlására magukon a vékonyrétegeken. A választott lépésközt skála jelöli az egyes térképeken (a skála legfelső fehér sávja minden esetben az adott térkép központi, leggyorsabban épülő részének felel meg). Érdemes megfigyelni, hogy a térképek megjelenésükben mennyire hasonlítanak a 22. ábrán látható vékonyrétegekre.

A térképek egyrészt megerősítik, hogy a szimmetriatengelyek mentén meghatározott vastagságprofilok alapján megbízható módon rekonstruálható az IPLD-rétegek épülési sebességének teljes laterális eloszlása, másrészt az térképek alapján kiegészíthetők a CN_x IPLD-rétegek épülési sebességének laterális eloszlásával kapcsolatos eddigi megfigyelések:

f) A háttérgáz nyomásának növelésével az épülő filmek vastagságeloszlása egyre körszimmetrikusabbá válik, és a filmépülés mindinkább a lézerfolthoz közeli centrális régiókra korlátozódik.

g) Adott nyomáson épült filmen az egyenlő rétegépülési sebességű pontokat összekötő elliptikus szintvonalak alakja a lézerfolttól távolodva egyre körszimmetrikusabbá válik.

Az f) állítás megerősíti az épülő film alakjában korábban észlelt, nyomásfüggő változásokat [109], melyekre már a preexponenciális tényezők összehasonlítása is utalt. A g) állítás viszont olyan jellegzetességre mutat rá, mely az előzetes kísérletek vizuális megfigyelései alapján nem volt észlelhető. A fenti két megfigyelés számszerűsíthetővé válik, ha bevezetjük az azonos épülési sebességű pontokat összekötő elliptikus szintvonalak lapultságát jellemző *E* ellipticitást, mely a szintvonal kistengelyének és nagytengelyének százalékban kifejezett aránya. Ennek megfelelően minél kisebb az ellipticitás értéke, annál lapultabb az adott szintvonal, míg a kör E = 100% ellipticitással jellemzé. A **7. táblázat** az egyes nyomásértékeken készült CN_x rétegek épülési sebességének eloszlását jellemző szintvonalak ellipticitását mutatja az *A* félnagytengely hosszának függvényében. Látható, hogy az ellipticitás értéke a táblázatban – néhány kivételtől eltekintve – mind balról jobbra (növekvő nyomás), mind felülről lefelé (a lézerfolttól növekvő távolság) növekszik.

	0,5 Pa	1 Pa	5 Pa	10 Pa	50 Pa
<i>A</i> [mm]			Ε		
10	22%	21%	46%	52%	67%
20	37%	38%	65%	64%	82%
30	48%	53%	76%	70%	90%
40	57%	65%	82%	73%	93%
50	64%	76%	87%		

7. táblázat

A CN_x rétegek azonos épülési sebességű pontjait összekötő szintvonalak lapultságát jellemző ellipticitás (*E*) a félnagytengely hosszának (*A*) függvényében.

4.2. Titán-oxid vékonyrétegek

A reaktív IPLD tanulmányozásához TiO_x rétegeket építettem 1 Pa, 5 Pa, 10 Pa, 18 Pa és 25 Pa gáznyomásokon. A vékonyrétegek szimmetriatengely menti vastagságprofiljait, valamint a rétegépülési sebesség axiális változását a **27. ábra** kéttengelyű grafikonjai szemléltetik.¹⁶ A kísérletsorozat rámutatott arra, hogy a statikus IPLD-konfigurációban épült TiO_x filmek szimmetriatengely menti vastagságprofiljai, illetve a rétegépülési sebesség tengely menti változása számos tekintetben megegyezik a CN_x rétegeknél korábban megfigyeltekkel:

a) A TiO_x filmek laterális eloszlása ugyancsak elliptikus szimmetriát mutat, és a rétegeken megfigyelhető a flip-over effektus is.

¹⁶ A kísérletsorozat megtervezésekor külön figyelmet fordítottam arra, hogy a különböző rétegépülési időknél fellépő eltérő mértékű céltárgyerózió esetleges hatásait kiküszöböljem, ezért az egyes nyomásértékeken azonos számú lézerimpulzust használtam a rétegépítéshez (lásd az **5. táblázatot**). Ez az oka annak, hogy a legalacsonyabb nyomáson épült, igen vékony film esetén csak a lézerfolthoz közeli (< 15 mm) tartományban sikerült meghatározni a réteg vastagságát.

b) A filmvastagság – és ennek megfelelően a vékonyrétegek épülési sebessége – a rétegek szimmetriatengelyei mentén a lézerfolttól távolodva csökken.

c) A lézerfolttól mért adott távolságban a rétegek vastagsága, illetve épülési sebessége a gáznyomás emelésével növekszik.

d) A háttérgáz nyomásának emelésével itt is megfigyelhető, hogy a rétegépülés egyre inkább a lézerfolt környezetébe koncentrálódik.

A fenti hasonlóságok mellett számos eltérés is mutatkozott a statikus IPLDkonfigurációban épült CN_x és TiO_x rétegek között. A legszembetűnőbb különbség, hogy a lézerfolttól távolodva a TiO_x filmek szimmetriatengelyei mentén kevésbé markáns a rétegépülési sebesség csökkenésének üteme: az alacsonyabb nyomásokon készült filmek vastagságprofiljain konstans részek, platók is megfigyelhetők a lézerfolthoz közeli részeken. A 25 Pa gáznyomáson épült réteg vastagságprofiljai ugyan meredekebb lefutásúak, mint az alacsonyabb nyomásokon készülteké, azonban ezeket sem lehet kielégítő módon illeszteni a CN_x filmeknél bevezetett exponenciális függvénnyel.

4.3. Amorf szén és titán vékonyrétegek

A nem-reaktív rétegépítési kísérletek kapcsán azért esett a választásom az argon háttérgáz alkalmazására, mert ez olyan inert gáz, melynek moláris atomtömege közelítőleg megegyezik a korábbiakban használt molekuláris oxigén és nitrogén móltömegével, és főbb hőtani jellemzői (hővezetőképesség, fajhő) tekintetében is csak kismértékben különbözik az előbbi gázoktól (lásd a **8. táblázat**ot). Grafit céltárgyból így 5 Pa és 25 Pa gáznyomásokon amorf szén filmet, Ti céltárgyból pedig 10 Pa gáznyomáson Ti vékonyréteget építettem.

A rétegek épülési sebességének szimmetriatengely menti változását a **28. ábra** mutatja be. Látható, hogy a nem-reaktív IPLD-rétegek esetén is exponenciális függés mutatkozott a rétegépülési sebesség (és ezzel együtt a filmvastagság), valamint a lézerfolt középpontjától mért axiális távolság között. Az illesztett exponenciális függvényeket a **28. ábra** folytonos görbéi szemléltetik, az illesztési paramétereket, valamint a megfelelő determinációs együtthatókat pedig a **9. táblázat** foglalja össze. Látható, hogy a megfelelő preexponenciális tényezők aránya (a_x/a_y) a vizsgált nyomástartományban a rétegek anyagától függetlenül azonos (átlagosan 1,72), az exponenciális együtthatók százalékos eltérése (Δb) pedig nem haladja meg a 36%-ot (átlagosan 20%). Érdemes megfigyelni, hogy az illesztések determinációs együtthatói minden esetben elérték a 0,99-os értéket.



27. ábra Statikus IPLD-konfigurációban készült TiO_x filmek rétegépülési sebességének és vastagságának változása a filmek szimmetriatengelyei mentén.



Statikus IPLD-konfigurációban készült titán- és szénfilmek rétegépülési sebességének változása a filmek szimmetriatengelyei mentén. A folytonos görbék a profilokra illesztett exponenciális függvényeket szemléltetik.

	Ar	N_2	O_2
moláris tömeg [g·mol ⁻¹]	39,9481	28,0134	31,9988
fajhő (300 K-en) [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	20,786	29,124	29,378
hővezetési együttható (300 K-en) [W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]	17,72×10 ⁻³	25,83×10 ⁻³	26,58×10 ⁻³

8. táblázat A rétegépítési kísérletek során alkalmazott háttérgázok néhány fizikai tulajdonságának összehasonlítása.

	NAGYTENGELY			KISTENGELY			
	a_x	b_x	r^2	a_y	b_y	r^2	
5 Pa (C)	0,0952	0,0739	1,00	0,0549	0,0597	1,00	
25 Pa (C)	0,3314	0,1151	1,00	0,1926	0,1082	0,99	
10 Pa (Ti)	0,0219	0,0634	0,99	0,0129	0,0984	0,99	

∆b [%]	a_x/a_y
19,22	1,73
6,00	1,72
35,57	1,69

9. táblázat

A statikus IPLD-konfigurációban épített titán és szén vékonyrétegek épülési sebességének szimmetriatengely menti változását leíró exponenciális függvények illesztési paraméterei, valamint az illesztések determinációs együtthatói.

4.4. A statikus IPLD-konfigurációban épült, különböző anyagú vékonyrétegek vastagságprofiljainak összehasonlítása

A statikus konfigurációban épült IPLD-filmek szimmetriatengely menti vastagságprofiljainak lefutása közvetlenül összehasoníthatóvá válik, ha alkalmas módon normáljuk azokat. Esetemben a lézerfolt középpontjától számított 7 mm-es pozícióban mért rétegvastagságokra történő normálás tűnt célszerűnek, ugyanis ebben a távolságban mindegyik minta esetén rendelkezésemre állt mérési adat. A továbbiakban csak a nagytengely menti vastagságprofilok összehasonlítására szorítkozom, ugyanis a gáznyomás változását kísérő tendenciák - az elliptikus vastagságeloszlás és a filmek nyomásnövelést kísérő koncentrálódása miatt - ebben az irányban erősebben jelentkeznek. A 29. ábrán CN_x, titán- és szénrétegek nagytengely menti normált vastagprofiljait mutatom be. Az ábra a), b) és c) grafikonjai rendre a 25. ábra, a 27. ábra és a 28. ábra a) grafikonjainak normált változatai. A 29. ábra a) grafikonján a CN_x filmek görbesorozatát kiegészítettem egy 25 Pa gáznyomáson épült réteg normált vastagságprofiljával, valamint az 5 Pa nyomásra vonatkozó adatsort – a lábjegyzetben részletezett okok miatt – kicseréltem egy újonnan készített minta normált vastagságprofiljára¹⁷.

¹⁷ Az összehasonlíthatóság érdekében a 4.4. fejezetben tárgyalt minták készítése során külön figyelmet fordítottam a pontos nyomásmérésre. Mivel a PIRANI-típusú és az ionizációs vákuummérők által mutatott nyomásérték kismértékben függ a mérendő gáz anyagi minőségétől, a ezekhez a kísérletekhez *Baratron* típusú kapacitív vákuummérőt használtam, mellyel anyagfüggetlen módon, nagy pontossággal lehet meghatározni a háttérgáz nyomását.



29. ábra

Statikus IPLD-konfigurációban épült CN_x (*a*), TiO_x (*b*), valamint titán- és szénrétegek (*c*) normált vastagságeloszlásai a rétegek nagytengelyei mentén. Az *a*) és *c*) grafikonon a folytonos görbék az exponenciális függvényekkel történő illesztéseket szemléltetik, a *b*) grafikonon a folytonos görbe polinomiális illesztést mutat.

A **29. ábra** görbesorozatait összehasonlítva szembetűnő a különbség a TiO_x filmek, valamint a többi réteg normált vastagságeloszlásainak megjelenésében. A CN_x filmek esetén (**29. ábra**, *a*) grafikon) ebben a reprezentációban is megfigyelhető a profilok nyomásfüggésében megmutatkozó, korábban már részletesen elemzett markáns tendencia: a nyomás növekedésével a profilok – az exponenciális tényező növekedésének köszönhetően – egyre meredekebbé és (felülről nézve) egyre konkávabbá válnak. Ezt a trendet az 5 Pa és 25 Pa gáznyomásokon épített amorf szén rétegek normált profilalakjai is követik. A TiO_x rétegek esetén (**29. ábra**, *b*) grafikon) ehhez képest két szembetűnő eltérés tapasztalható. Egyrészt az 1 Pa gáznyomáson épült réteghez tartozó normált profil relatív helyzete nem követi a többi profilnál megfigyelhető tendenciát. A másik fontos eltérés, hogy az 1 Pa gáznyomás felett készült TiO_x rétegek profiljai konvex–konkáv alakúak, és az átmenethez tartozó inflexiós pont a háttérgáznyomás növelésével a lézerfolt felé tolódik.



A 10 Pa gáznyomáson épült TiO_x és Ti, valamint az 5 Pa és 25 Pa gáznyomásokon készült CN_x és C filmek normált axiális vastagságeloszlásaira illesztett függvények összehasonlítása.

A **30. ábra** a rokon anyagú, reaktív és nem-reaktív módon épített statikus IPLD-filmek nagytengely menti normált vastagságprofiljait hasonlítja össze. Az áttekinthetőség kedvéért ezen az ábrán csak a normált profilokra illesztett függvényeket tüntettem fel, hiszen az egyes mérési pontok megtalálhatók a **29. ábra** grafikonjain. Az azonos színű folytonos és szaggatott görbék rendre az azonos gáznyomáson épült reaktív és nem-reaktív rétegpárokat reprezentálják: az 5 Pa és 25 Pa nyomásokon épített CN_x és amorf szén, valamint a köztes 10 Pa nyomáson épült TiO_x és Ti filmek normált profiljait. A korábban részletezett eltérések ellenére a nem-reaktív és reaktív filmépítéssel készült Ti és TiO_x, illetve C és CN_x IPLD- rétegek profilpárjait összehasonlítva megfigyelhető egy közös vonás is: a tényleges profilalaktól függetlenül a nem-reaktív filmek normált profiljainak lefutása minden esetben meredekebb, mint a megfelelő reaktív filmeké.

A fenti eredmények azt sejtetik, hogy a statikus IPLD-konfigurációban épülő rétegek tengely menti vastagságprofiljának alakjára kihatással van a rétegépülés reaktív vagy nemreaktív jellege. A vizsgált anyagi rendszerek alapján az a következtetés vonható le, hogy a nem-reaktív módon épült statikus IPLD-filmek rétegépülési sebessége a filmek szimmetriatengelyei mentén a lézerfolttól távolodva exponenciális jellegű függvény szerint csökken, míg a reaktív módon épült rétegeknél ez az exponenciális függés (különösen a lézerfolthoz közeli tartományban) torzul. Látszólag ezen megállapítás ellen szól az a tény, hogy a CN_x rétegek esetén szintén exponenciális függést tapasztaltam, holott a **1.2.2. fejezet**ben említett definíció alapján a CN_x filmek előállítását is a reaktív vékonyréteg-építés kategóriájába kell sorolni. Vegyük azonban figyelembe, hogy a nitrogénből olyan kis mennyiség épül a filmbe (10–15%, lásd például a **33. ábrán** bemutatott, XPS-mérésekből származó eredményeket), hogy valódi kémiai reakció helyett inkább egy erőteljes adalékolásról beszélhetünk, mely során a nitrogén beépülése (a molekuláris nitrogén inert jellege miatt) inkább fizikai (ütközéses), mint kémiai folyamatoknak köszönhető.

A reaktív rétegépülés során megfigyelt profiltorzulás oka egyelőre nem tisztázott. Egy lehetséges magyarázatként szolgálhat az a feltevés (melyet a **33. ábrán** bemutatott eredmények is alátámasztanak), mely szerint a reaktív IPLD segítségével előállított vékonyrétegek kémiai összetétele nem egységes, hanem a lézerfolttól távolodva fokozatosan változik. A TiOx rétegek esetén plauzibilis feltételezésnek tűnik, hogy mivel a plazma kiszorítja a háttérgáz anyagát, a réteg a lézerfolthoz közeli régiókban oxigénben szegényebb, míg a lézerfolttól távolabb jelentősebb mértékű háttérgáz képes beépülni. Emiatt – abban az esetben is, ha feltételezzük, hogy a céltárgy ablációs sebességét és a plazmaalkotók térbeli eloszlását nem befolyásolja a háttérgáz reaktivitása – várható, hogy a lézerfolthoz közel épülő fémben gazdagabb, nagyobb sűrűségű film kisebb látszólagos (!) épülési sebességet mutat, mint a lézerfolttól távolabb épülő, oxidjellegű, kisebb sűrűségű réteg.

Ugyan a fenti négy anyagi rendszer összehasonlító vizsgálata alapján még nem szabad messzemenő következtetéseket levonni, eredményeim azt sejtetik, hogy az IPLD-filmek vastagságprofiljainak elemzése ígéretes módszer lehet az egyes vékonyréteg-épülési folyamatok reaktív jellegének meghatározására.

4.5. Az eredmények tézispontszerű megfogalmazása

1.a Igazoltam, hogy az inverz geometriájú vékonyréteg-építés (IPLD) alkalmas fém, fém-oxid és nemfémes vékonyrétegek építésére, vákuumban, illetve inert vagy reaktív háttérgáz jelenlétében egyaránt. [112, 119] 1.b Profilométeres vastagságmérésekkel megmutattam, hogy a céltárgy síkjában rögzített, a lézerfolthoz képest álló hordozón (azaz ún. statikus IPLD-konfigurációban) épülő rétegek épülési sebessége laterális irányban a lézerfolttól távolodva csökken. Ti és amorf szén rétegekre vonatkozó mérési eredményekkel igazoltam, hogy nem-reaktív körülmények között épített vékonyrétegek esetén az elliptikus lézerfolt szimmetriatengelyei mentén, a lézerfolt középpontjától mért 3,5–60 mm-es tartományban a rétegépülési sebesség csökkenése jó közelítéssel exponenciális függvényt követ. CN_x és TiO_x vékonyrétegek tanulmányozása során arra a következtetésre jutottam, hogy a fenti tendencia nem változik abban az esetben, ha a háttérgáz anyaga jórészt fizikai kölcsönhatásoknak köszönhetően épül be a vékonyrétegbe (a CN_x esete), ugyanakkor az erősen reaktív módon épült vékonyrétegek (pl. TiO_x) esetén a rétegépülési sebesség laterális változása – elsősorban a lézerfolthoz közeli területeken – eltér az exponenciális függéstől. [112, 119]

1.c A 0,5–50 Pa nyomástartományban, statikus IPLD-konfigurációban épülő fém (Ti), fémoxid (TiO_x) és nemfémes anyagú (amorf szén, CN_x) vékonyrétegek épülési sebességét a lézerfolt közepétől számított 3,5–60 mm-es tartományban 0,001–0,1 nm/impulzus nagyságrendbe esőnek találtam. Megállapítottam, hogy a statikus IPLD-konfigurációban épülő filmek átlagos rétegépülési sebessége (a lézerfolt közepétől számított 3,5–60 mm-es tartományra vonatkozóan) – a PLD-módszerrel ellentétben – a háttérgáz nyomásának növelésével növekszik, és néhány 10 Pa feletti gáznyomásokon meghaladja a velük együtt épített PLD rétegekre jellemző értékeket. [112, 119]

5. EGYENLETES RÉTEGVASTAGSÁGÚ FILMEK ELŐÁLLÍTÁSA EGYÜTTFORGÓ IPLD-KONFIGURÁCIÓBAN

5.1. Egyenletes rétegvastagságú filmek előállítása együttforgó IPLD-konfigurációban

Inverz vékonyréteg-építési geometriában a céltárgy síkjában elhelyezkedő hordozó a forgó céltárgy felszínére, az ablációs barázdán belül is rögzíthető: ezt az elrendezést neveztem el együttforgó IPLD-konfigurációnak.

A PLD-kísérletek során könnyen felismerhető, ám legtöbbször figyelmen kívül hagyott jelenség, hogy míg a céltárgytartó mechanizmus komponensein sűrűn követik egymást a filmvastagság változását tükröző színes interferenciarendek (példaként lásd a **19. ábrát**), addig a forgó céltárgy középső részén kialakuló réteg egyszínű, ami homogén filmvastagságra utal. Az előbb leírtakat szemlélteti a **31. ábrán** látható szilíciumlemez is, mely egy vákuumban végrehajtott ablációs kísérlet alkalmával egyidejűleg szolgált céltárgyként és IPLD-hordozóként. Az abláció során a szilíciumlemez a középpontja körül forgott, így a lemez ablációs barázdán belül lévő része az együttforgó IPLD-konfiguráció hordozójának felelt meg. Az interferenciaszínek változását figyelve itt is szembetűnő, hogy míg a filmvastagság a barázdán kívüli területen radiálisan kifelé haladva jelentős mértékben változik, az ablációs barázdán belül állandó. Ezek a megfigyelések ösztönöztek annak tanulmányozására, hogy az együttforgó IPLD-konfiguráció alkalmas lehet-e homogén vékonyrétegek előállítására.



31. ábra

Az együttforgó IPLD-konfiguráció esetén jelentkező vastagságkiegyenlítődés szemléltetése vákuumban ablált forgó szilíciumlemez segítségével.

A bevezető kísérletek során az **5. táblázat**ban részletezett körülmények között építettem CN_x és Ti rétegeket együttforgó IPLD-konfigurációban oly módon, hogy minden esetben

statikus IPLD-hordozókat is elhelyeztem a lézerfolt szimmetriatengelyei mentén. A további kísérleti paramétereket a **10. táblázat** tartalmazza.

a réteg anyaga	a hordozó átlója [mm]	lézerfolt–forgástengely távolság [mm]	rétegépítési idő [perc]	forgatási sebesség [¹ / _{perc}]
CN _x	9	10,5	25	~5,5
CN _x	CN _x 9 9,5		25	~5,5
Ti	10	10,5	25	~5,5

10. táblázat

Az együttforgó CN_x és Ti rétegek előállítása során alkalmazott speciális kísérleti paraméterek.



Az együttforgó minták profilométeres vastagságmérésekor kapott tipikus radiális vastagságprofil (5 Pa nyomáson épült CN_x réteg, 238 nm-es átlagvastagsággal), valamint az alkalmazottátlagolás bemutatása.

Az együttforgó minták profilométeres vastagságmérése során szembetűnő volt a mért értékek ±7,5 nm-en belüli szórása. Ez összhangban volt a készülék kezelési útmutatójában [120] bemutatott referenciamérések fluktuációjával, melyet feltehetően a profilok kismértékben eltérő szintezése okoz. Az efféle mérési hiba csökkentése érdekében a rétegek átlója mentén 0,04–0,1 mm lépésközzel mért vastagságadatokat 0,5 mm-es szakaszokra vonatkozóan átlagoltam. Egy ilyen átlagolást mutat be a **32. ábra** egy 5 Pa nyomáson, együttforgó IPLD-

A vízszintes hibasávok az átlagolási intervallumot, a függőleges hibasávok az adott intervallumokon belül mért minimális és maximális vastagságértékeket szemléltetik.

konfigurációban épült, 238 nm-es átlagvastagságú CN_x réteg vastagságprofilján keresztül. A vízszintes hibasávok az átlagolási intervallumot, a függőleges hibasávok az adott intervallumokon belül mért minimális és maximális vastagságértékeket szemléltetik.

A vastagság inhomogenitását jellemző paramétereket (*VII*, százalékos eltérés) a fentiekben említett módon előálló átlagértékekből számoltam. Ugyanakkor a **37. ábra** grafikonján hibasáv formájában szemléltetni fogom az egyes szegmenseken belül mért minimális és maximális vastagságértékeket is.

	PROFILOMÉTERES VASTAGSÁGMÉRÉS					
a réteg anyaga	átl. vastagság [nm]	relatív vastagságingadozás	VII	abszolút vastagságingadozás [nm]		
CN _x	224	3,2%	0,10	13		
CN _x	238	3,9%	0,12	13		
Ti	42	16,3%	0,51	11		

11. táblázat

Az együttforgó CN_x és Ti mintákon végrehajtott profilométeres vastagságmérések eredményeinek összefoglalása.

A vastagságmérések eredményeit a **11. táblázat** foglalja össze. A 9 mm atlójú CN_x rétegek (1.6) képlet alapján meghatározott relatív vastagságingadozása 4%-nál kisebbnek adódott¹⁸. A két film esetén – melyek építési paraméterei csak a lézerfolt és a forgásközéppont távolságában különböztek csekély mértékben – nagyjából 5%-os eltérés mutatkozott az átlagvastagságban, és a statikus IPLD-rétegek vastagságeloszlásával (lásd a **4. fejezet**et) összhangban az a réteg bizonyult vastagabbnak, amelyiknek a forgásközéppontja közelebb helyezkedett el a lézerfolthoz. A CN_x rétegek radiális vastagságprofiljain az r = 0-2,5 mm tartományban enyhe vastagságnövekedés figyelhető meg (lásd a későbbi **37. ábrát**), azonban a hibasávokat figyelembe véve ez nem ítélhető szignifikánsnak.

A 10 mm átlójú Ti rétegre vonatkozó relatív vastagságingadozás 16,3%-nak adódott, azonban ennél a mintánál nem szabad figyelmen kívül hagyni, hogy a film vastagsága alig ötöde volt az előző két réteg átlagos vastagságának, ami magától értetődő módon hozzájárul a relatív értékek növekedéséhez¹⁹. A jelentősebb mértékű relatív vastagságingadozás miatt ennél a filmnél a *VII* értéke is nagyobbnak adódott (0,51), mint a CN_x rétegek esetén.

¹⁸ Ez az érték akkor sem haladta meg a 12%-ot, ha a vastagságmérés eredményeit a fentiekben említett átlagolás nélkül vettem figyelembe.

¹⁹ Érdemes megfigyelni, hogy az összes adatpontra vonatkozó minimális és maximális vastagságértékek közötti abszolút eltérés mindhárom filmnél közel azonos mértékű (~12 nm), ami megerősíti azt a feltételezést, hogy a profilométeres mérés hibája elfedheti a rétegek tényleges vastagságingadozását.

5.2. Együttforgó IPLD-konfigurációban épült szén-nitrid réteg ellipszométeres vizsgálata

Az együttforgó IPLD-filmek előző fejezetben bemutatott egyenletes rétegvastagsága felveti azt a kérdést, hogy a homogenitás megmutatkozik-e a filmek egyéb fizikai és kémiai tulajdonságában, például összetételében is. Ez a kérdés egyrészt amiatt bír jelentőséggel, mert a PLD-geometriában épülő rétegek klasszikus problémája a laterálisan inhomogén kémiai összetétel. Másrészt fontossá válik annak fényében is, hogy az **1.6 fejezetben** ismertetett bevezető IPLD-kísérletek alkalmával DR. GERETOVSZKY ZSOLT és DR. SZÖRÉNYI TAMÁS röntgenfotoelekron-spektroszkópiai (XPS) mérések alapján azt tapasztalták, hogy a statikus IPLD-konfigurációban épült CN_x rétegek nagytengely menti összetétele korántsem homogén (**33. ábra**) [109].





A szén, nitrogén és oxigén atomszázalékos arányának változása 10 Pa háttérgáznyomáson, statikus (!) IPLD-konfigurációban épült CN_x réteg nagytengelye mentén (XPS-mérések alapján). Forrás: Zs. Geretovszky és T. Szörényi, *Thin Solid Films* 453–454 (2004) 172–176.

Az együttforgó IPLD-konfigurációban épült CN_x filmek összetételbeli homogenitásának ellenőrzéséhez kézenfekvő megoldásnak bizonyult a réteg optikai állandóinak és porozitásának ellipszometriai meghatározása. Az **5.1. fejezetben** ismertetett kísérletsorozat keretében, 5 Pa gáznyomáson előállított, 238 nm átlagos vastagságú CN_x minta átlója mentén 0,5 mm lépésközzel végeztem ellipszometriai méréseket. A készülék mikrofolt-optikát alkalmazó üzemmódja lehetővé tette, hogy az egyes mintavételezések során mindössze a minta kb. 0,75 mm²-es területéről származzon információ. A spektroszkópiai ellipszometriai vizsgálatok során a TAUC–LORENTZ-féle parametrikus dielektromosfüggvény-modellen alapuló illesztést használtam, melyet DR. PETRIK PÉTER és munkatársai dolgoztak ki [114]. A mérések rámutattak, hogy a minta 9 mm-es átlója mentén a 632 nm-re vonatkozó törésmutató valós részének relatív változása 1,04% ($n = 2,082 \pm_{0,009}^{0,012}$), míg a képzetes részé 5,25% ($k = 0,174 \pm_{0,006}^{0,003}$) (**34. ábra**).



34. ábra

A törésmutató valós és képzetes részének változása az 5 Pa nyomáson, együttforgó IPLD-konfigurációban épült, 238 nm átlagos vastagságú CN_x minta átlója mentén. A törésmutató meghatározása ellipszométerrel történt.



35. ábra

Az ellipszometriai mérésekkel meghatározott porozitás és a rétegvastagság radiális változása az 5 Pa nyomáson, együttforgó IPLD-konfigurációban épült, 238 nm átlagos vastagságú CN_x réteg esetén.

A BRUGGEMAN-féle effektívközeg-közelítés a filmek porozitására vonatkozó információkat is szolgáltatott: a mérések szerint a minták átlója mentén a porozitás 19% és 23% között változik (a relatív ingadozás 16,4%) (**35. ábra**). Az ellipszometriai mérések "melléktermékeként" filmvastagság-értékeket is kaptam (bár ezek a profilométeres mérések eredményeivel összevetve inkább az illesztés helyességének indikátoraiként tekinthetők, hiszen a filmvastagság a modell bemeneti paramétere volt). Az ellipszometriai mérések alapján a vizsgált réteg átlagosvastagsága 201,1 nm-nek adódott (ez a hitelesebbnek elfogadott profilométeres mérésekhez képest ~15%-os alulbecslés), míg a relatív vastagságingadozás 4,7%-nak bizonyult (ami jól egyezik a profilométerrel meghatározott 3,9%-kal) (**35. ábra**).

A fenti eredmények azt mutatják, hogy az együttforgó IPLD-konfigurációban épített CN_x filmek laterálisan homogén optikai tulajdonságokkal rendelkeznek, ami a porozitás kismértékű (<20%) laterális változását figyelembe véve azt a feltételezést is alátámasztja, hogy rétegépítés során a hordozó forgatása a vastagságbeli laterális eltérésekhez hasonlóan képes kiegyenlíteni a réteg kémiai összetételében jelentkező inhomogenitást is.

5.3. Az együttforgó IPLD-hordozón kialakuló vékonyréteg épülésének modellezése

Az 5. táblázatban megadott lézerfrekvencia, céltárgy- és hordozóforgatási sebességek, valamint barázdaátmérők alapján két lézerimpulzus között a céltárgy elmozdulása az ablációs barázda mentén nagyjából 0,3 mm. Az ablációs barázdán belül elhelyezett együttforgó hordozó egyes pontjaiban nyilvánvalóan ennél is kisebb elmozdulásokkal kell számolni. Mivel ezek a távolságok a rétegépítési tartomány méreteihez képest igen kicsik, a rétegépülési folyamat igen jó közelítéssel úgy tekinthető, mintha az együttforgó IPLD-hordozó egyes pontjaiban – miközben azok többször végighaladnak a forgásközéppont körüli körpályán – időben folytonos és periodikus függvény szerint változó sebességgel épülne a vékonyréteg. Abból kiindulva, hogy egy rétegépítési ciklus során az együttforgó IPLD-hordozó jellemzően néhány száz körülfordulást tesz meg, az eredő épülési sebesség kellő pontossággal megadható oly módon, hogy a fenti időben változó rétegépülési sebesség helyett minden egyes pontban az egy körülfordulási periódusra kiátlagolt rétegépülési sebességgel számolunk a rétegépülés teljes időtartamára vonatkozóan (36. ábra, a) grafikon). Ez az átlagos érték – adott anyagi rendszer és lézerparaméterek esetén - kizárólag a hordozó forgásközéppontjának és a lézerfoltnak a távolságtól függ. Ezen gondolatmenet alapján a rétegek radiális vastagságeloszlásait a forgásközépponttól számított különböző r sugarú körök mentén végzett numerikus integrálással állítottam elő. Az alábbi modell a C, CN_x és Ti rétegeknél tapasztalt exponenciális vastagságprofilokkal számol, azonban az eljárás kiterjeszthető más függvényalakot követő vastagságeloszlásokra is, s így modellezhetők például a TiOx rétegekre vonatkozó eredmények is.




a) A rétegépülési sebesség időbeli változása az együttforgó IPLD-hordozó egy tetszőleges pontjában, egy körülfordulási periódus (T) ideje alatt.

b) Az együttforgó IPLD-hordozón kialakuló vastagságeloszlás számításához használt paraméterek.

A numerikus integrálás koncepcióját, valamint a számításokban szereplő mennyiségeket a 36. ábra b) vázlata szemlélteti. A laterális koordináták origójaként a lézerfolt középpontját választottam, az χ és γ tengelyeket pedig rendre a statikus IPLD-film nagy- és kistengelyei mentén vettem fel. A számítás kiindulási paraméterei a következők voltak: a statikus szimmetriatengelyek menti távolságfüggvényeinek rétegépülési sebesség illesztési paraméterei (preexponenciális és exponenciális együtthatók a nagy-, illetve kistengely mentén: a_x és b_x , illetve a_y és b_y), valamint a lézerfolt és a céltárgy forgásközéppontja közötti távolság, azaz az ablációs barázda sugara (ρ). A számítás során a forgásközéppont körül $\rho/15$ lépésközzel $r = (0...\rho]$ sugarú köröket jelöltem ki, míg az y tengely mentén a $(0...2\rho]$ tartományban $2\rho/15$ lépésközzel vettem fel pontokat, melyek az azonos rétegépülési sebességű pontokat összekötő ellipszisek és az y tengely metszéspontjait, azaz a kiválasztott ellipszisek félkistengelyeit jelölték ki.

Az χ és y tengelyek mentén lévő pontokban a z_x és z_y rétegépülési sebességek a (4.1) egyenlet alapján a következőknek adódnak:

$$z_x(x) = a_x e^{-b_x x}$$
 és $z_y(y) = a_y e^{-b_y y}$. (5.1)

Amennyiben az (A; 0) és a (0; B) pontokban mérhető $z_x(A; 0)$ és $z_y(0; B)$ rétegépülési sebességek egyenlők, akkor a statikus IPLD-rétegek elliptikus szimmetriáját feltételezve ugyanez a rétegépülési sebesség mérhető az összes olyan (x; y) pontban, melyek koordinátái kielégítik az *A* félnagytengelyű és *B* félkistengelyű centrált ellipszis

$$\frac{x^2}{A^2} + \frac{y^2}{B^2} = 1$$
(5.2)

koordináta-geometriai egyenletét. Az (5.1) és (5.2) egyenletekből a preexponenciális és exponenciális együtthatók segítségével kifejezhető a B félkistengelyű ellipszis korábban bevezetett

$$E \equiv B / A \tag{5.3}$$

alakú ellipticitása:

$$E = \frac{b_x}{b_y + \frac{1}{B} \ln \frac{a_x}{a_y}},$$
(5.4)

melynek ismeretében kijelölhetők az ellipszisek. Az ellipsziseket ezután metsszük el az r sugarú, $(0; \rho)$ középpontú körökkel, melyek koordináta-geometriai egyenlete

$$x^{2} + (y - \rho)^{2} = r^{2}.$$
 (5.5)

A metszéspontok koordinátáit az (5.2), (5.3) és (5.4) egyenletek alapján az

$$x^{2}E^{2} + y^{2} = B^{2} x^{2} + (y - \rho)^{2} = r^{2}$$
(5.6)

egyenletrendszer megoldásai szolgáltatják.

A metszéspontok koordinátái:

$$y = \frac{-2E^2\rho \pm \sqrt{4E^4\rho^2 - 4(1-E^2)(E^2r^2 - E^2\rho^2 - B^2)}}{2(1-E^2)} \text{ és } x = \pm \sqrt{r^2 - (y-\rho)^2} . (5.7)$$

A körökön így kijelölt egyes pontokban a megfelelő ellipszisek mentén mérhető rétegépülési sebességgel lehet számolni. Ennek eredményeként a körök mentén (a kör sugarától függően) 6–30 pontban ismertté válik a *z* rétegépülési sebesség. A *T* időtartamú körülfordulási periódus alatt épülő \overline{d} filmvastagság az időben változó rétegépülési sebesség egy periódusra vonatkoztatott idő szerinti integráljából adódik, mely az állandó szögsebességű hordozóforgatás miatt kifejezhető úgy is, mint a hordozó kiválasztott pontja által a körpálya mentén megtett *s* út szerinti integrál:

$$\overline{d} = PRR\int_{0}^{T} zdt = \frac{T \cdot PRR}{2r\pi} \oint zds$$
(5.8)

ahol *PRR* a lézer ismétlési frekvenciája és r a körpálya sugara. Ennek értelmében az egy körülfordulásra vonatkoztatott \overline{z} ekvivalens integrált rétegépülési sebesség:

$$\overline{z} = \frac{\overline{d}}{\overline{n}} = \frac{\overline{d}}{T \cdot PRR} = \frac{1}{2r\pi} \oint zds$$
(5.9)

ahol n az egy körülfordulási periódusra vonatkoztatott lézerimpulzusok száma. A numerikus integrálás során az (5.9) egyenletben szereplő integrál helyett az alábbi közelítő összeget használtam:

$$\overline{z} = \frac{1}{2r\pi} \oint z ds \approx \sum_{i} z_{i} \left(\frac{\Delta s_{i}}{2} + \frac{\Delta s_{i-1}}{2} \right), \qquad (5.10)$$

ahol Δs_i a referenciakör mentén kijelölt *i*-edik és *i*+1-edik metszéspont közötti körív hossza. Mivel a teljes rétegépítési ciklus alatt épülő filmvastagság és az (egy impulzusra vonatkoztatott) átlagos rétegépülési sebesség csak az impulzusszámban mint szorzófaktorban különböznek egymástól, a fenti számítás módosítás nélkül alkalmazható az együttforgó IPLD-konfigurációban épülő filmek vastagságprofiljának meghatározására is, ha kiindulási paraméterként az adott idő alatt épült statikus IPLD-filmek tengely menti vastagságprofiljainak preexponenciális tényezőivel számolunk.

A fentiekben ismertetett modell két potenciális hibaforrással rendelkezik: egyrészt pontatlanságot eredményezhet, ha a mintavételezési pontok (azaz az egyes körök mentén előálló szomszédos metszéspontok) között túl nagy a rétegépülési sebesség változása, másrészt ha az integrált területnek túl nagy hányada fekszik olyan régióban, melyre vonatkozóan a vastagságmérésből származó adatok helyett csak az illesztésekből származó extrapolált értékek ismertek. Az épülési sebesség változási gradiense CN_x filmek esetén az 50 Pa háttérgáznyomáson épült réteg esetén bizonyult a legnagyobb mértékűnek, azonban a rétegépülési sebességnek az egyes mintavételezési pontok közötti relatív változása ekkor sem

haladta meg a 35%-ot, ami a numerikus integrálás szempontjából elhanyagolható mértékű hibát okoz. A számítások során az integrált területek tipikusan 9,5%-án (legfeljebb 20%-án) dolgoztam extrapolált értékekkel (**12. táblázat**), így esetemben ebből a szempontból is alkalmazható a modell.

a film anyaga	VASTAGSÁGMÉRÉS			extrapolált	MODELLEREDMÉNYEK			
	átl. vastagság [nm]	relatív vast ingadozás	VII	adatok hányada	átl. vastagság [nm]	relatív vast ingadozás	VII	rel. eltérés a mért átlag- vastagságtól
CN _x	224	3,2%	0,10	16,1%	200	0,9%	0,029	-10,8%
CN _x	238	3,9%	0,12	19,4%	212	1,0%	0,031	-11,1%
Ti	42	16,3%	0,51	1,4%	52	0,8%	0,026	+22,5%

12. táblázat

Az együttforgó CN_x és Ti mintákon végrehajtott profilométeres vastagságmérések eredményeinek összefoglalása, és összevetésük a modellből származó megfelelő jellemzőkkel.



37. ábra

Az együttforgó CN_x és Ti minták profilometriás mérésekből (folytonos vonalak) és modellből (szaggatott vonalak) származó radiális vastagságprofiljai

Mivel az együttforgó CN_x és Ti minták esetén a **3. fejezet**ben leírt szimultán hordozóelrendezésnek köszönhetően ismertek voltak a tengely menti statikus vastagságeloszlások, a fenti modell ellenőrizhetővé vált. A profilométeres mérésekből és a modellszámításokból származó vastagságértékeket, valamint vastagságingadozásokat a **12. táblázat** és a **37. ábra** grafikonja hasonlítja össze.

A **12. táblázatban** szereplő eredmények alapján látható, hogy a modell mindkét CN_x réteg esetén kb. 11%-kal becsülte alá az átlagvastagságot, a relatív vastagságingadozást pedig nagyjából 3-szor kisebbre jósolta (3–4% helyett ~1%-ra). A Ti rétegre vonatkozó modellből származó átlagvastagság 22,5%-kal tért el a mért átlagvastagságtól, elgondolkodtató azonban, hogy ebben az esetben a modell felülbecsülte a filmvastagságot. Ez az eltérés feltehetően a modellhez használt extrapolált értékek hányadában mutatkozó jelentős különbségből adódik (lásd a **12. táblázat**ot). A modell jósolta relatív vastagságingadozás (0,8%) a mért értéknél (16,3%) jóval kisebbnek adódott, azonban itt ismét figyelembe kell venni, hogy az átlagos rétegvastagság vélhetően csak néhányszorosa volt a profilométer mérési bizonytalanságának.

5.4. Az együttforgó IPLD-rétegek átlagos épülési sebességének és vastagsághomogenitásának nyomásfüggése

Az alkalmazások szempontjából fontos ismerni az együttforgó IPLD-konfigurációban épülő vékonyrétegek átlagos épülési sebességének, illetve vastagságprofiljainak nyomásfüggését is. Ezt a CN_x rétegek esetén a statikus IPLD-filmek rendelkezésre álló szimmetriatengely menti vastagságprofiljaiból, a fenti modell segítségével határoztam meg. A TiO_x filmeknél közölt adatok kísérleti eredményekből származnak, és ebben a kísérletsorozatban megvizsgáltam azt is, hogy meddig növelhető az együttforgó IPLD-hordozó mérete anélkül, hogy a réteg vastagsághomogenitása jelentősen leromlana.

A különböző háttérgáznyomásokon épült statikus CN_x IPLD-filmekre vonatkozó exponenciális illesztések preexponenciális és exponenciális együtthatói alapján 10 mm, 15 mm, 20 mm és 30 mm lézerfolt–forgásközéppont távolságra (ρ) vonatkozóan számítottam ki az együttforgó IPLD-rétegek épülési sebességének laterális ingadozását, illetve az (1.5) egyenlet segítségével definiált vastagság-inhomogenitási indexeket. A modellezés során csak olyan ρ értékekkel számoltam, melyek a teljes integrálási területen belül $E \le 1$ ellipticitású (azaz a flip-over effektusnak megfelelő állású) ellipsziseket eredményeztek. Ez az oka annak, hogy a $\rho = 30$ mm lézerfolt–forgástengely távolság esetén csak a 0,5 Pa háttérgáznyomásra vonatkozó számítást tüntettem fel a grafikonokon.



Együttforgó IPLD-konfigurációban, különböző háttérgáznyomásokon építhető filmek átlagos rétegépülési sebességei a statikus konfigurációban készült CN_x IPLD-filmek épülési paraméterein alapuló számítások alapján. A grafikon négy különböző lézerfolt–forgásközéppont távolságra (ρ) vonatkozó számítássorozatot szemléltet, a hibasávok a feltételezett 2ρ átmérőjű hordozóterületen kapott minimális és maximális épülési sebességet jelölik.



A 38. ábrán bemutatott eredményekből számítható vastagság-inhomogenitási indexek a háttérgáznyomás függvényében, az ábrán feltüntetett négy különböző ρ lézerfolt–forgásközéppont távolságra vonatkozóan.

A számítási eredmények alapján az alábbi következtetések vonhatók le a 0,5–50 Pa háttérgáznyomáson, együttforgó IPLD-konfigurációban épülő CN_x filmek számított épülési sebességére vonatkozóan (**38. ábra**):

a) Az átlagos rétegépülési sebesség a háttérgáznyomás emelésével 0,81–0,95 kitevőjű hatványfüggvény szerint növekszik (az illesztések r^2 determinációs együtthatói minden esetben nagyobbak voltak, mint 0,94).

b) A rétegvastagság inhomogenitása a háttérgáznyomás emelésével, valamint adott nyomáson az ablációs barázda sugarának növelésével növekszik.

c) A modelleredmények alapján a rétegépülési sebesség a rétegek átmérője mentén a forgásközéppontban a legkisebb, és sugárirányban kifelé haladva növekszik. Az egyes filmekre vonatkozóan a rétegépülési sebesség minimális és maximális értékének relatív különbsége az átlagos épülési sebességhez viszonyítva tipikusan 11%, és a vizsgált legnagyobb nyomás (50 Pa) és hordozóátmérő (40 mm) esetén sem haladja meg az 58%-ot).

Mivel a ρ távolság növelésével az alkalmazható hordozóátmérő is növekszik, a c) állítás a hordozóátmérőt is figyelembe véve objektívebb módon fogalmazható meg, ha a relatív vastagságingadozás helyett (amennyiben ez 30%-nál kisebb) az (1.5) egyenlet által definiált vastagság-inhomogenitási indexszel (*VII*) dolgozunk (**39. ábra**).

d) A 0,5–5 Pa nyomástartományban a *VII* nem haladja meg a 0,15-os értéket (az ábrán szürke színnel jelölve), és mind a nyomás emelésével, mind a ρ távolság növelésével csak kismértékben növekszik. 5 Pa feletti nyomásokon a *VII* értéke sokkal meredekebben nő akár a nyomás, akár a ρ távolság növekedésével.

A TiO_x filmek esetén a rétegépülési sebesség és a vastagságprofilok nyomásfüggését az **13. táblázat**ban részletezett kísérletsorozat keretében tanulmányoztam.

réteg anyaga	hordozóátló [mm]	ρ [mm]	háttérgáznyomás [Pa]	lézerfrekvencia [Hz]	rétegépítési idő [min]	ablációs energiasűrűség [J/cm ²]
TiO _x	~10	10	1, 5, 10, 18, 25	10	25	~10
TiO _x	20	21	5	9	40	~3,3
TiO _x	20	22	25	9	30	~3,3
TiO _x	68	64	5	9	50	~3,3

13. táblázat Az épített együttforgó TiO_x minták kísérleti paraméterei.



Különböző ρ lézerfolt–forgástengely távolság, illetve ϕ ablációs energiasűrűség mellett, együttforgó IPLDkonfigurációban épített TiO_x rétegek épülési sebessége a háttérgáznyomás függvényében.



5 Pa és 25 Pa háttérgáznyomáson, együttforgó IPLD-konfigurációban épült TiO_x rétegek épülési sebessége a filmek átlója mentén.

A vizsgálat első fázisában az 1–25 Pa nyomástartományban, $\rho = 10$ mm lézerfolt– forgástengely távolság mellett építettem ~10 mm átlójú TiO_x rétegeket együttforgó IPLDkonfigurációban, és a filmek centrális épülési sebességét vizsgáltam a háttérgáznyomás függvényében (**40. ábra**, narancssárga jelölőpontok). A kettős logaritmikus ábrázolásban kapott közel lineáris ($r^2 = 0,97$) függés azt mutatta, hogy a (filmek középpontjában mért) rétegépülési sebesség ebben az esetben is hatványfüggvény szerint növekszik a háttérgáznyomással. Összehasonlításképp a grafikonon fekete szaggatott vonallal feltüntettem azt a modellszámításokból származó tendenciát is, mely az ugyancsak $\rho = 10$ mm lézerfolt– forgástengely távolság mellett épült CN_x filmekre adódott.

A **40. ábra** grafikonján kék és fekete jelölőpontokkal feltüntettem a kísérletsorozat más célból készült mintáin mért centrális épülési sebességeket is. Látható, hogy a kisebb ablációs energiasűrűséggel készült minták rétegépülési sebessége kisebb. Ez azt sejteti, hogy az együttforgó mintákra is teljesül az a PLD-filmeknél megfigyelt tendencia, mely szerint a rétegépülési sebesség növekszik az ablációs energiasűrűség növelésével. Meglepő ugyanakkor, hogy az 5 Pa háttérgáznyomáson, $\rho = 21$ mm és 64 mm lézerfolt–forgástengely távolság mellett készült rétegek központi épülési sebessége alig különbözik, holott a modellszámítások a CN_x rétegek esetén erősebb függést jósoltak. Ez minden bizonnyal annak tudható be, hogy a lézerfolttól mért néhány 10 mm-es távolságban a statikus CN_x rétegek épülési sebessége radikálisabban változik, mint a TiO_x filmeké (lásd a **4.4. fejezet**et).

A kísérletsorozat második fázisában 5 Pa és 25 Pa háttérgáznyomáson építettem 20 mm átlójú TiO_x filmeket, és ezeken tanulmányoztam a rétegépülési sebesség radiális homogenitását, illetve ennek függését a gáznyomástól (**41. ábra**). A profilométeres vastagságmérések eredményei rámutattak, hogy a mintaátó mentén a teljes, ~20 mm-es mérési tartományra vonatkozó relatív vastagságingadozás az 5 Pa háttérgáznyomáson készült minta esetén 8,0%, míg a 25 Pa háttérgáznyomáson készült mintára vonatkozóan 22,3%, amelyek rendre 0,23 és 0,63 *VII*-értékeknek felelnek meg.

Az 5 Pa nyomáson készült TiO_x réteg igen kedvező vastagsághomogenitása arra ösztönzött, hogy megvizsgáljam, meddig növelhető a minta átmérője anélkül, hogy a vastagsághomogenitás jelentős mértékben leromlana. Ehhez 5 Pa háttérgáznyomáson, $\rho = 64$ mm lézerfolt–forgástengely távolság mellett építettem vékonyréteget egy 68 mm hosszúságú, középpontja körül forgatott, maszkolt szilíciumcsíkra. Ebben az elrendezésben a minta hossztengelye mentén mérhető vastagságprofil megegyezik azzal, amelyet egy ugyanekkora átmérőjű teljes hordozókorong átmérője mentén lehetne mérni, azonban a kísérlet anyagtakarékosabban hajtható végre. A **42. ábra** a rétegépülési sebesség így meghatározott radiális helyfüggését szemlélteti. A grafikonon feltüntettem a középponttól számított különböző sugarú mintarészekre vonatkozó relatív vastagságingadozást és a *VII*értékeket is. A grafikonról leolvasható, hogy 5 Pa háttérgáznyomáson, együttforgó konfigurációban épült TiO_x rétegek esetén a relatív vastagságingadozás kb. 25 mm hordozóátmérőig nem haladja meg a 10%-ot, a *VII* értéke pedig kb. 15 mm-es hordozóátmérőig nem lépi túl a korábbiakban megjelölt 0,15-os értéket. A fenti eredmények egyben arra is rámutatnak, hogy az együttforgó konfiguráció ennél az anyagi rendszernél is képes a rétegépülési sebesség laterális kiegyenlítésére.



5 Pa háttérgáznyomáson, együttforgó IPLD-konfigurációban épült TiO_x réteg épülési sebessége a film hossztengelye mentén. A grafikon feltünteti a középponttól számított különböző sugarú mintarészekre vonatkozóan a relatív vastagságingadozást, valamint a vastagság-inhomogenitási index (*VII*) értékét is.

5.5. Az eredmények tézispontszerű megfogalmazása

2.a Demonstráltam, hogy az általam együttforgó IPLD-konfigurációnak elnevezett elrendezés, amelyben a hordozó a forgó céltárgy felszínére rögzített, alkalmas a rétegek vastagságbeli inhomogenitásának kiegyenlítésére. 5 Pa nyomású N₂ atmoszférában 3,5% relatív vastagságingadozású CN_x réteget, 5 Pa nyomású Ar atmoszférában 16% relatív vastagságingadozású Ti réteget építettem ~10 mm átlójú hordozókra. 5 Pa nyomású O₂ atmoszférában 10%-nál kisebb relatív vastagságingadozású TiO_x vékonyréteget építettem 25 mm átlójú hordozóra. [111, 112, 115]

2.b Ellipszometriai mérésekkel meghatároztam, hogy együttforgó IPLD-konfigurációban, 5 Pa gáznyomáson épült, ~10 mm átlójú CN_x vékonyréteg porozitásának, valamint törésmutatója valós részének relatív ingadozása rendre 1% és 16%. Ezáltal megmutattam, hogy az együttforgó IPLD-konfiguráció a vékonyrétegek egyéb fizikai-kémiai tulajdonságának, így például kémiai összetételének szempontjából is alkalmas a vékonyrétegek homogenitásának javítására. [115] 2.c A statikus IPLD-filmek szimmetriatengely menti épülési sebességének ismeretében numerikusan meghatároztam az azonos körülmények között épülő együttforgó IPLD-filmek rétegépülési sebességének radiális változását. Modellem az 5 Pa nyomáson, együttforgó IPLD-konfigurációban épült CN_x rétegek átlagvastagságát 20%-os pontossággal, a rétegek relatív vastagságingadozását pedig 3%-nál kisebb abszolút hibával írta le. [115]

6. AZ IPLD-FILMEK MORFOLÓGIAI ELEMZÉSE

Miután a CN_x IPLD-filmeken végzett első AFM-mérések rámutattak arra, hogy az IPLDgeometriában épült vékonyrétegek kedvezőbb felületi morfológiával rendelkezhetnek, mint az ugyanolyan körülmények között épült PLD-filmek, felmerült az igény az IPLD-rétegek felületi tulajdonságainak átfogó tanulmányozására. A következőkben ismertetett morfológiai vizsgálatok optikai, atomierő- és pásztázó elektronmikroszkóp segítségével történtek. A három különböző módszer segítségével különböző aspektusokból tanulmányoztam a vékonyrétegek felületi tulajdonságait.

1) Az optikai mikroszkópos felvételek – az eszköz 0,5 µm-es nagyságrendbe eső elméleti feloldási határát figyelembe véve – arra adtak lehetőséget, hogy a CN_x vékonyrétegek felületen lévő 1 µm-nél nagyobb átmérőjű részecskék²⁰ számát és méreteloszlását meghatározzam.

2) Az IPLD-rétegek felületi tulajdonságainak jellemzésére az atomierő-mikroszkóp bizonyult a legalkalmasabb eszköznek. Az AFM-felvételek a 0,01–1 µm-es mérettartományba eső partikulák sűrűségéről és méretéről adtak tájékoztatást.²¹ Emellett a (3.1) egyenlet segítségével definiált felületi érdesség objektív mérőszámot kínált a felületi filmmorfológia jellemzésére is. A nagyfelbontású AFM-felvételek a partikulamentes területek struktúrájának tanulmányozását tették lehetővé.

3) A pásztázó elektronmikroszkópos felvételek – a nagyfelbontású AFM-felvételeket kiegészítve – segítséget nyújtottak a TiO_x rétegek nanostruktúrájának felderítéséhez és jellemzéséhez.

6.1 Optikai mikroszkópia

Ugyan a bevezető kísérletek során készült AFM-felvételek rámutattak arra, hogy a (statikus) IPLD-konfigurációban épült CN_x rétegek kedvezőbb felületi morfológiával rendelkeznek, mint az azonos körülmények között épített PLD-rétegek [107], a felvételek csak néhány μm^2 nagyságú területekről nyújtottak tájékoztatást, és jellemzően a mikrométer alatti mérettartományba eső partikulák szempontjából tették lehetővé a filmfelszín jellemzését. A nagyobb méretű részecskék vizsgálatához OM-felvételeket készítettem egy 5 Pa nyomású nitrogénatmoszférában, azonos körülmények között épített, CN_x anyagú PLD–IPLD rétegpár felszínéről.

²⁰ A fejezetben az OM-felvételeken látható, 1 μm-nél nagyobb átmérőjű partikulákra a "részecske" megnevezéssel utalok.

²¹ Törekedni kellett arra, hogy a vizsgált területen lévő részecskék mérete ne érje el a mintavételezett filmfelszín 20–30%-át, máskülönben a felvétel szintezése nem hajtható végre kielégítő módon. Emiatt az AFM-felvételek alapján meghatározott maximális partikulaméret alsó becslés, és a partikulasűrűség értékei is jórészt az 1 µm-nél kisebb átmérőjű partikulák számát tükrözik.



43. ábra

5 Pa háttérgáznyomáson, statikus IPLD-konfigurációban épült CN_x vékonyrétegről készült optikai mikroszkópos felvételek (*a-e*) összevetése az azonos körülmények között épített PLD-filmről készített felvétellel (*f*). Az (*a-e*) ábrák rendre a lézerfolttól mért 10 mm, 19 mm, 29 mm, 39 mm és 49 mm távolságokra vonatkoznak; az (*a*) felvételen feltüntetett lépték mindegyik felvételre érvényes.





a) Az 1 μm-nél nagyobb átmérőjű részecskék felületi számsűrűsége az 5 Pa nyomású N₂ háttérgázban, statikus IPLD-konfigurációban épült CN_x vékonyréteg felszínén. Az ábra az IPLD-rétegre vonatkozóan a lézerfolttól mért távolság függvényében ábrázolja a részecskesűrűséget.

b) A PLD-filmen, valamint az IPLD-film lézerfolthoz közeli részén lévő részecskék méreteloszlásának összehasonlítása.

A kis nagyítású áttekintő OM-felvételek az 1 µm-nél nagyobb átmérőjű részecskékre nézve is megerősítették, hogy az IPLD-filmek kedvezőbb felületi morfológiával rendelkeznek, hiszen az átlagos részecskesűrűség a PLD-filmen meghaladta az 5000 mm⁻²-es értéket, míg az IPLDrétegen ez az érték átlagosan 1550 mm⁻²-nek adódott.²² A részecskesűrűség a PLD-film különböző területein közelítőleg azonosnak bizonyult, ugyanakkor a statikus IPLD-rétegen erős laterális helyfüggés figyelhető meg: a **43. ábra** 100×-os nagyítású OM-felvételein látható, hogy a réteg nagytengelye mentén a lézerfolttól távolodva a részecskesűrűség csökken. Ezt a tendenciát a **44. ábra** *a*) grafikonja számszerűsített formában is bemutatja. Megfigyelhető, hogy az IPLD-filmen tapasztalt értéket, az IPLD-film lézerfolttól mért 30– 50 mm-es tartományában pedig egy nagyságrenddel kisebb a részecskesűrűség, mint a PLDrétegen.

A 44. ábra b) grafikonja a PLD-filmen, valamint az IPLD-film lézerfolthoz közeli (10 mm) tartományában lévő részecskék méreteloszlását hasonlítja össze.²³ A PLD-filmen lévő részecskék átmérőeloszlásának módusza 5 µm, és a filmfelszínen található 15 µm átmérőjű részecske is. Ezzel szemben az IPLD-film felületén lévő részecskék eloszlásának maximuma kisebb, mint 1,5 µm, és a legnagyobb részecskeátmérő nem haladja meg a 9 µm-t. Fontos megjegyezni, hogy a PLD- és IPLD-filmeken lévő részecskék nemcsak méretükben és sűrűségükben, hanem jellegükben is különböznek. A 31. ábra *f*) felvételén látható, hogy a PLD-film felületét jórészt kerek vagy ovális olvadékcseppek borítják, ugyanakkor az IPLDfilmen túlnyomórészt szabálytalan alakú szilárd törmelék található. Ezt erősíti meg az a tény is, hogy a PLD-rétegeken a részecskék jellemzően eltérő színűek, mint az alapréteg, azaz a cseppek anvaga feltehetően olvadékállapotban vékonyréteget alkotva szétterült a film felszínén. Az IPLD-filmek felületén lévő partikulák jellegéből az is következik, hogy az IPLD-réteg partikulasűrűségének optikai mikroszkópos meghatározása felső becslés, ugyanis a felvételeken nem különíthető el az előállítás során keletkezett és lerakódott törmelék az előállítást megelőzően vagy azt követően a minták felületére kerülő porszemektől (a mintakezelés során a tisztaszoba-körülmények nem voltak megvalósíthatók).

6.2. Atomierő-mikroszkópia

6.2.1 A szén-nitrid rétegek atomierő-mikroszkópos vizsgálata

5 Pa háttérgáznyomáson épített CN_x anyagú PLD-filmről, valamint azonos körülmények között készült statikus IPLD-film lézerfolthoz közeli területéről készült áttekintő AFM-felvételek (**45. ábra**, *a*) és *d*) felvételek) megerősítették az OM-felvételek alapján tett korábbi megfigyeléseimet, melyek szerint az IPLD-filmen kevesebb számú és kisebb átmérőjű partikulák találhatók, mint a PLD-rétegen.

²² A PLD-film esetén 35 μm²-es területen 357 db, az IPLD-filmek esetén 175 μm²-es összterületen 523 db részecskét regisztráltam.

²³ Nem körszimmetrikus részecskék esetén annak a körnek az átmérőjét tüntettem fel, amely ugyanakkora területet fed le, mint a szóban forgó részecske.



45. ábra

Jellemző AFM-felvételek 5 Pa háttérgáznyomáson, statikus IPLD-konfigurációban épült CN_x vékonyrétegről (*d–f*), valamint az azonos körülmények között épített PLD-filmről (*a–c*). Az egyes felvételhármasok különböző felbontású tagjai (balról jobbra 10 μm×10 μm, 4 μm×4 μm és 1 μm×1 μm) ugyanazokról a területekről származnak (a nagyításban soron következő felvétel helyét fekete keret mutatja). A magasságinformációt személtető színskálák a felvételek bal oldalán találhatók.





5 Pa háttérgáznyomáson, PLD- (a) és statikus IPLD-konfigurációban (b) épült CN_x vékonyrétegek szerkezetének összehasonlítása 1 μm×1 μm méretű AFM-felvételeken keresztül.
 (A vízszintes és a függőleges tengelyek skálázása 10:1 arányú, a színskálák csak a képek színezését tükrözik, és nincsenek kapcsolatban a függőleges tengely léptékével!)

Az AFM-felvételek is arról tanúskodnak, hogy a PLD-rétegen olvadékcsepp jellegű partikulák figyelhetők meg, melyek átmérője eléri az 1,5 µm-t, míg az IPLD-filmen lévő, 0,8 µm-nél kisebb átmérőjű partikulák nem lapultak, ami arra utal, hogy azok a rétegépülés során szilárd törmelék vagy megszilárdult olvadékcsepp formájában érkeztek a film felületére. Az AFM-felvételek alapján számolt partikulasűrűség az IPLD-film esetén 1,31×10⁶ mm⁻², a PLD-film esetén pedig 2,86×10⁶ mm⁻².²⁴ A 4 µm×4 µm méretű területekről készült közepes felbontású felvételek (**45. ábra**, *b*) és *e*) felvételek) megerősítik, hogy az IPLD-filmen a 10–100 nm-es mérettartományba eső partikulák sűrűsége is számottevően kisebb, mint a PLD-filmen. A **45. ábra** *c*) és *f*) nagyfelbontású felvételei, valamint az ezekből készült háromdimenziós rekonstrukciók (**46. ábra**) ugyanakkor rámutatnak, hogy (a partikulamentes területeken) a PLD- és IPLD-filmek szerkezete közel azonos: mindkét réteg átfedő módon egymás tetejére rétegződött, lapos, ovális szemcsékből épül fel, melyek átlagos laterális mérete a PLD-réteg esetén 160 nm×65 nm, az IPLD-réteg esetén pedig 155 nm×90 nm. (Vegyük figyelembe, hogy a **46. ábra** laterális és vertikális skálái 10:1 arányúak!)

A 0,5 Pa, 5 Pa és 50 Pa háttérgáznyomásokon épült statikus IPLD-filmekre egyaránt jellemző, hogy a rétegek kis- és nagytengelye mentén a felületi érdesség monoton csökken. Erre mutat példát az 5 Pa nyomáson épült réteg felületi érdességének laterális helyfüggését szemléltető **47. ábra**. Megfigyelhető, hogy a film felületi morfológiája adott lézerfolttól mért távolságban a film kistengelye mentén rendre kedvezőbb, mint a nagytengely mentén. Az ábra feltünteti az azonos körülmények között, együttforgó IPLD-konfigurációban épített vékonyréteg felületi érdességére jellemző átlagos RMS-értéket is. (Az együttforgó minta esetén a lézerfolt és a forgásközéppont távolsága 10,5 mm volt a film kistengelye mentén mérve). Az ábrán szürke szín jelöli azt a tartományt, amelyen belül a 9 mm átmérőjű minta a rétegépítés során forgott. Látható, hogy az együttforgó minta átlagos felületi érdessége még a forgatási tartományban mérhető minimális RMS-értéknél is kisebb, ami azt sugallja, hogy együttforgó IPLD-konfiguráció alkalmazásával tovább javítható a statikus konfigurációban elérhető kedvező felületi morfológia.

A **48. ábra** az egyes nyomásokon készült filmek nagytengelyei mentén mért átlagos felületi érdességet mutatja be, a hibasávok a tengelyek mentén mért maximális és minimális értékeket szemléltetik. (A felületi érdesség előzőekben említett monoton változása miatt a maximális felületi érdesség értelemszerűen a lézerfolthoz legközelebbi területen, a minimális érték pedig a lézerfolttól távoli régióban mérhető.)

A statikus IPLD-rétegek lézerfolttól mért legalább 30 mm-es távolságban lévő részein – azaz az egyes filmek legsimább tartományaiban – a felületi érdesség a rétegépítésnél alkalmazott gáznyomástól függetlenül közel azonos értékűnek bizonyult (átlagosan 3,2±0,8 nm). A 0,5 Pa, 5 Pa és 50 Pa nyomásokon épült filmek lézerfolthoz közeli területein rendre 43,8 nm-es, 7,2 nm-es és 18,6 nm-es maximális felületi érdességet mértem.

²⁴ Az IPLD- és a PLD-réteg partikulasűrűségének meghatározásához egy-egy jellemző AFM-felvétel 100 μm²-es területén számoltam össze 131 db, illetve 286 db partikulát.



47. ábra

A felületi érdesség változása az 5 Pa háttérgáznyomáson, statikus IPLD-konfigurációban épült CN_x vékonyréteg nagy- és kistengelye mentén. A grafikon feltünteti az azonos körülmények között épített együttforgó IPLD-film átlagos felületi érdességét is, a hibasávok a mérések szórásait szemléltetik.



48. ábra

A statikus IPLD-konfigurációban épült CN_x vékonyrétegek felületi érdességének nyomásfüggése (a hibasávok a mérések minimum- és maximumértékeit mutatják). A beágyazott grafikon az 5 Pa háttérgáznyomáson, azonos körülmények közöt épített PLD-, valamint statikus és együttforgó IPLD-rétegek átlagos felületi érdességét hasonlítja össze (a beágyazott grafikonon a hibasávok a szórásokat reprezentálják).



49. ábra

Jellemző AFM-felvételek az 1–25 Pa nyomástartományban, együttforgó IPLD-konfigurációban épült TiO_x vékonyrétegekről (jobb oldali képsorozat), valamint az azonos körülmények között épített PLD-filmekről (bal oldali képsorozat). A felvételpárok a minták középső részén lévő 5 μm×5 μm méretű területekről származnak; a magasságinformációkat szemléltető színskálák az egyes felvételpárok bal oldalán találhatók.

Megfigyelhető, hogy mind az átlagos felületi érdesség, mind annak axiális változása az 5 Pa nyomáson épített vékonyréteg esetén a legkisebb. Ez jó összhangban van csoportunk azon korábbi eredményével, mely szerint a 2–50 Pa nyomástartományban épült CN_x rétegek közül a 10 Pa nyomáson épült film felületi morfológiája bizonyult a legkedvezőbbnek [107].

A **48. ábrán** lévő beszúrt grafikon az 5 Pa háttérgáznyomáson, azonos körülmények között épített statikus és együttforgó IPLD-minták, valamint PLD-film felületi érdességét hasonlítja össze. A hibasávok ebben az esetben a felületi érdesség szórását szemléltetik. Látható, hogy az átlagos felületi érdesség az együttforgó IPLD-konfigurációban készült film esetén a legkisebb (3,3±0,8 nm), ehhez képest a statikus IPLD-konfigurációban épült réteg átlagos felületi érdessége mintegy 15%-kal nagyobb, a PLD-rétegen pedig több, mint fél nagyságrenddel nagyobb felületi érdesség mérhető.

6.2.2 A titán-oxid rétegek atomierő-mikroszkópos vizsgálata

Az 1–50 Pa nyomástartományban, azonos körülmények között épített TiO_x PLD- és együttforgó IPLD-filmek felületi morfológiáját AFM-felvételek segítségével hasonlítottam össze. A 49. ábra az 1-25 Pa nyomástartományban épült PLD- és IPLD-filmek középső tartományairól készült, 5 µm×5 µm méretű jellemző felvételpárokat mutat be. Megfigyelhető, hogy az 1 Pa nyomáson épült mintapár esetén az IPLD-film felületén található több partikula, azonban ezek mérete jelentősen kisebb, mint a PLD-filmen lévőké. Ezzel szemben az 5-10 Pa nyomástartományban épült IPLD-filmeken (a választott közös vertikális skálázás mellett mellett) nem figyelhetők meg partikulák, miközben a PLD-filmek felületét - különösen az 5 Pa nyomáson épített réteget – jelentős mennyiségű partikula borítja. A nyomás növekedésével a PLD- és az IPLD-filmek felszíne egyaránt feldurvul, így a 25 Pa és magasabb nyomású O₂ háttérgázban épült filmek esetén nem különíthetők el az esetleges partikulák a 100 nm-es vagy akár nagyobb átmérőjű szemcsékből felépülő filmfelszínen. A fenti kvalitatív megfigyeléseket alátámasztják az AFM-felvételek alapján meghatározott partikulasűrűség, valamint felületi érdesség értékei is. A felvételek korrekt kiértékelése érdekében a partikulasűrűség meghatározása előtt a felvételeket (beleértve az IPLD-filmről készült, partikulamentesnek látszó képeket is) átskáláztam, hogy a kisméretű partikulák is láthatók legyenek rajtuk. Egy ilyen átalakítást szemléltet az 50. ábra. Az 1 Pa, 5 Pa és 10 Pa nyomásokon épült rétegpárok esetén a partikulasűrűséget 25 µm² területű, iellemző AFMfelvételek alapján határoztam meg. Az 1 Pa nyomáson épült IPLD-film partikulasűrűsége nagyjából háromszor akkorának bizonyult, mint az azonos körülmények között épült PLDfilmé, a két magasabb nyomásértéken azonban ez az arány felcserélődik. A partikulák mérete ugyanakkor minden esetben az IPLD-filmeken kisebb: az egyes PLD-filmeken előforduló legnagyobb partikulák átmérője átlagosan 1,8-3,3-szor nagyobb, mint a megfelelő IPLDfilmeken található legnagyobb partikuláké (52. ábra).



50. ábra AFM-felvételek vertikális átskálázása partikulaszámláláshoz. A bemutatott példa egy 5 Pa gáznyomáson épült TiO_x IPLD-filmről készült.



Az 1 Pa, 5 Pa és 10 Pa háttérgáznyomásokon, együttforgó IPLD-konfigurációban épült TiO_x vékonyrétegek felületi partikulasűrűsége, összevetve a párhuzamosan épített PLD-filmek középső részén mérhető partikulasűrűséggel. A jelölőpontok a megfelelő rétegeken mért maximális partikulaátmérőt jelölik.



52. ábra PLD- és együttforgó IPLD-konfigurációban, párhuzamosan épített TiO_x vékonyrétegek felületi érdességének nyomásfüggése.

A felületi érdesség mind a PLD-, mind az IPLD-filmek esetén jó közelítéssel hatványfüggvény szerint növekszik a gáznyomással, és a PLD-filmek felszíne minden esetben durvábbnak bizonyult, mint az azonos körülmények között épült IPLD-filmeké. A PLD-filmek felületi érdessége átlagosan 58%-kal nagyobb, mint az IPLD-filmeken mérhető átlagos érték, a legnagyobb különbség (215%) a 18 Pa nyomáson épített rétegpár esetén tapasztalható (**52. ábra**). A fentiek alapján az a konklúzió vonható le, hogy a felületi érdesség és a partikulasűrűség szempontjából egyaránt kedvező TiO_x rétegek 5–20 Pa nyomású oxigénatmoszférában építhetők.

A 10 Pa nyomáson épített rétegpár partikulamentes területeiről készített nagyfelbontású AFM-felvételek háromdimenziós rekonstrukciói (**53. ábra**) rámutatnak arra, hogy ezen a nyomáson az azonos körülmények között épült PLD- és IPLD-filmek nanoszerkezete megegyezik: a rétegpár mindkét tagja átlagosan 40 nm átmérőjű szemcsékből épül fel, melyek karfiolszerű struktúrát mutatnak (az ábrán a vízszintes és függőleges tengelyek léptékének aránya 4:1).



53. ábra

10 Pa háttérgáznyomáson, PLD- (a) és együttforgó IPLD-konfigurációban (b) épült TiO_x vékonyrétegek nanoszerkezetének összehasonlítása 1 μm×1 μm területről készített AFM-felvételeken keresztül.
 (A vízszintes és a függőleges tengelyek skálázása 4:1 arányú a színskálák csak a képek színezését tükrözik, és nincsenek kapcsolatban a függőleges tengely léptékével!)

6.3. Elektronmikroszkópia

Az 5–50 Pa nyomáson, együttforgó IPLD-konfigurációban épített TiO_x filmek nanoszerkezetének összehasonlítása SEM-felvételek segítségével történt. Az egyes rétegekről 5000×-es, 15 000×-es, 25 000×-es, 50 000×-es és 200 000×-es nagyítású felvételek készültek, melyek közül az **54. ábra** mutat be jellemző példákat.

A SEM-vizsgálatok rámutattak arra, hogy a különböző nyomásokon épített TiO_x rétegek felületi nanostruktúrája affin jelleget mutat: a rétegek alapvető megjelenésükben nem különböznek, csak a filmmorfológia karakterisztikus méreteiben. Példaként érdemes összevetni az **54. ábra** jobb felső, középső és bal alsó felvételeit. Látható, hogy a különböző nyomáson készült filmek esetén találhatók olyan (különböző) nagyítások, melyeken a rétegek felületi morfológiája közel azonos megjelenésű.

A felülnézeti SEM-felvételek alapján meghatároztam az egyes TiO_x filmek felszínét alkotó nanoszemcsék átmérőinek méreteloszlását (**55. ábra**).²⁵ Az eloszlásfüggvények móduszai az 5 Pa, 25 Pa és 50 Pa nyomásokon épült rétegek esetén rendre 25 nm, 80 nm és 320 nm. Az egyes nanoszemcsék aggregátumokat képeznek, ez a strukturális egyberendeződés különösen jól megfigyelhető az 5 Pa nyomáson épített filmről készült 200 000×-es nagyítású felvételen (**54. ábra**). Ezeknek az aggregátumoknak a jellemző méretei a fenti nyomásokon készült rétegek esetén rendre 60 nm, 270 nm és 650 nm.

²⁵ Meg kell jegyezni, hogy – a rétegek önaffin jellegének megfelelően – nagyobb nagyításokon ezeknek a szemcséknek a további tagozódása is megfigyelhető.

 $50\ 000 \times$

200 000×

15 000×



25 Pa

5 Pa

54. ábra 5 Pa, 25 Pa és 50 Pa gáznyomáson, együttforgó IPLD-konfigurációban épült TiO_x filmekről készült, különböző nagyítású SEM-felvételek.

50 Pa



6.4. Fraktálanalízis

A fraktálok a különböző mérettartományokon belül jellemző megjelenésük alapján önaffin vagy önhasonló alakzatok, melyek jellemző mérőszáma az ún. fraktáldimenzió (fractal dimension). A fraktáldimenzió, mely az euklideszi dimenziókkal szemben tört értéket is felvehet, kétdimenziós objektumoknál a lineáris méretek és a felület, háromdimenziós lineáris és a térfogat közötti objektumoknál а méretek skálázási tényezővel azonosítható [121]. Míg euklideszi objektumoknál ezek értéke rendre 2 és 3, fraktálfelületek, illetve háromdimenziós fraktálobjektumok esetén rendre 1 és 2, illetve 2 és 3 közé esnek. Fraktálfelületek (fractal surface) kétféle módon állhatnak elő: olyan rendszerekben, melyekben a szerkezet kialakulása a harmadik dimenzió irányában gátolt vagy a másik két dimenzióhoz képest elhanyagolható mértékű, illetve háromdimenziós fraktálszerkezetek kétdimenziós vetületeként. Ez utóbbi esetben az f_{2D} vetületi fraktáldimenzió, valamint a háromdimenziós objektumra jellemző f3D fraktáldimenzió között az

$$f_{2D} = f_{3D} - 1 \tag{6.1}$$

összefüggés áll fenn. A fraktálfelületek fraktáldimenziójának fogalma a vékonyréteg-fizika szemszögéből a következő gondolatkísérlettel közelíthető meg. Képzeljük el, hogy egy vékonyréteg fajlagos felületét a BRUNAUER–EMMETT–TELLER-féle (ún. BET-) gázadszorpciós módszerrel határozzuk meg, melyhez különböző méretű molekulákból álló gázokat használunk [122]. Magától értetődő módon minél kisebbek a gázmolekulák, annál kisebb

pórusokba képesek behatolni a vékonyréteg felületén, ezáltal a réteg fajlagos felülete látszólag megnő (56. ábra). A megkötött molekulák számának logaritmusa fraktálfelületek esetén egyenesen arányos a molekulák (effektív) felületének logaritmusával, és az arányossági tényező adja a felület fraktáldimenzióját [121]. Ez a példa egyben arra is rávilágít, hogy a fraktálanalízis különösen fontos eszköz lehet a szenzorikai célokra alkalmazott vékonyrétegek esetén, ahol fontos szerepet tölt be a rétegek felületi strukturáltsága (a TiO₂ szenzorikai jellegű alkalmazásaira számos példa található a szakirodalomban [123, 124, 125]). A fentiekben említett, különböző mérettartományok között megfigyelhető morfológiai önismétlődés jól nyomon követhető például a 25 Pa nyomáson épült TiOx rétegről készült különböző nagyítású SEM-felvételeken (54. ábra). A filmek fraktálanalízisét digitálisan feldolgozott SEM-felvételeken, az ún. cellaszámláláson alapuló (box-counting) módszer segítségével végeztem. Az elemzéshez a SEM-felvételeket küszöbölés segítségével bináris képpé kellett alakítani, erre mutat példát az 57. ábra. A cellaszámlálás során egyre kisebb rácsállandójú hálózattal bontjuk fel cellákra a vizsgált területet, és meghatározzuk azt a faktort, amely szerint az egyes cellákba eső ívhosszak vagy területek logaritmusa skálázódik a rácsállandó logaritmusával (58. ábra). Az analízis alapján az 5 Pa, 25 Pa és 50 Pa nyomásokon épített TiO_x vékonyrétegek fraktáldimenziója közel azonosnak mutatkozott: a 25 000×-es nagyítású SEM-felvételek alapján adódó átlagos fraktáldimenzió 1,83±0,03 (59. ábra, a) grafikon). A fentiekben ismertetett eljárásnak két kritikus lépése van, melyek kihatással lehetnek a szoftveres úton meghatározott fraktáldimezióra: a küszöbérték (mely a szürkeskála tartományának megfelelően T = 0-tól T = 255-ig terjedhet), valamint a nagyítás megválasztása. Az 59. ábra b) és c) grafikonjai a 25 Pa gáznyomáson épült réteg példáján keresztül rámutatnak fraktáldimenzió 15 000×-50 000×-es arra. hogy a а nagyítástartományban jó közelítéssel független a nagyítástól, míg a küszöbölés T = 40 és T= 170 közötti változtatása szigmoidszerű görbe szerint, nagyjából 10%-kal változtatja meg a kapott fraktáldimenziót. A grafikonok alapján a 25 000×-es nagyítás, valamint a T = 100küszöbérték kézenfekvő választásnak tűnt a fraktáldimenzió meghatározásához. A kapott fraktáldimenzió értelmezésére a 7. fejezetben térek ki.



Forrás: John C. Russ: *Fractal surfaces*. New York, 1994, Plenum Press. p. 62 56. ábra

Fraktálfelületek fraktáldimenziójának értelmezése a BET-módszeren keresztül.



57. ábra

A 25 Pa nyomáson készült TiO_x réteg felszínéről készült 25 000×-es nagyítású SEM-felvétel (bal oldalon), valamint az abból küszöbölésel készített bináris kép (jobb oldalon). A példában alkalmazott küszöbérték T = 100.



For r'as: http://rsbweb.nih.gov/ij/plugins/fraclac/FLHelp/BoxCounting.htm

58. ábra A cellaszámláláson alapuló fraktáldimenzió-meghatározás elve.





- *a*) 5–50 Pa gáznyomásokon, együttforgó IPLD-konfigurációban épített TiO_x vékonyrétegek fraktáldimenziója.
 - (T = 100, 25 000×-es nagyítás)
- b) A nagyítás hatása a fraktáldimenzióra.
 - (25 Pa háttérgáznyomás, T = 100).
- c) A küszöbérték megválasztásának hatása a fraktáldimenzióra.
 (25 Pa háttérgáznyomás, 25 000×-es nagyítás)

6.5. Az eredmények tézispontszerű összefoglalása

3.a Optikai és atomierő-mikroszkópos felvételekkel bizonyítottam, hogy az IPLDkonfigurációban épült CN_x és TiO_x rétegek felületén jellemzően kevesebb számú és kisebb átmérőjű partikula található, mint az azonos körülmények között épült PLD-rétegekén, valamint igazoltam, hogy az IPLD-filmek felületi érdessége minden esetben kisebb, mint a megfelelő PLD-filmeké. [126]

3.b Megmutattam, hogy 7–10 Jcm⁻² ablációs energiasűrűség alkalmazása mellett a felületi morfológia (partikulaszám, partikulaméret és felületi érdesség), valamint a rétegépülési sebesség szempontjából egyaránt kedvező IPLD-rétegek CN_x esetén 5–10 Pa nyomású nitrogénatmoszférában, TiO_x esetén 5–20 Pa nyomású oxigénatmoszférában építhetők. [112, 126]

3.c A CN_x és TiO_x IPLD-filmekről készült nagyfelbontású atomierő-mikroszkópos felvételek alapján megmutattam, hogy (a partikulamentes területeken) az azonos körülmények között épült PLD- és IPLD-rétegek felépítése igen hasonló. Megállapítottam, hogy az 5 Pa nyomáson épült CN_x rétegek ~75 nm×150 nm×15 nm méretű, lapos, ovális szemcsékből épülnek fel, míg a 10 Pa nyomáson épült TiO_x rétegek ~40 nm átmérőjű, karfiolszerű struktúrákká rendeződő nanoszemcsékből állnak. IPLD-konfigurációban épült TiO_x rétegek elektronmikroszkópos vizsgálata alapján bizonyítottam azok fraktálszerkezetét. [126]

7. AZ IPLD-FILMEK ÉPÜLÉSI MECHANIZMUSA

Napjainkra a (nanoszekundumos) PLD során végbemenő plazmaképződés és -tágulás folyamatáról alkotott kép a következő letisztult alakot öltötte [32, 127, 128]. Az abszorpciós folyamatok (1) eredményeként a céltárgy felszíne közelében kellően nagy plazmasűrűség alakul ki ahhoz, hogy az ablált részek ütközzenek egymással. A plazmaalkotók egymás közötti ütközése következtében egy néhány közepes szabad úthossznyi tartományon, az ún. KNUDSEN-rétegen (Knudsen layer) belül mind a részek sebessége, mind a plazma ionizációs foka lecsökken (2). A gyakori ütközéseknek köszönhetően már a KNUDSEN-rétegben is előfordulnak olyan plazmaalkotók, amelyek rendelkeznek a céltárgy felszíne felé mutató sebességkomponenssel. A (2) fázisban kialakuló nyomás- és hőmérséklet-gradiens képezi az ún. egydimenziós plazmatágulás (one-dimensional expansion) (3) hajtóerejét. A (3) szakaszban a plazmafelhő erősen előrefelé irányulóvá válik. A plazmaalkotók egymással, illetve a háttérgáz részecskéivel történő ütközéseinek köszönhetően az egydimenziós plazmatágulás fokozatosan háromdimenziós tágulásba (three-dimensional expansion) megy át (4), mely addig tart, amíg a plazmaalkotók termikus sebességre fékeződnek. A (4) szakaszban a plazmaalkotók sorozatos ütközéseinek hatására ismét lehetőség nyílik arra, hogy a részecskék oldalirányban kiváljanak a plazma fő áramából, és akár a céltárgy felé szóródjanak vissza.

Ugyan a fenti szemlélet, valamint számos kísérleti megfigyelés [100–106] is alátámasztotta, hogy a plazmafelhőn belül a plazmaalkotók bizonyos hányada a céltárgy felé mozog (inverz plazmaáram), az inverz geometriájú rétegépítéssel kapcsolatos első eredményeink közzétételét követően a tématerület szakértőivel folytatott diszkussziók során a következő két kérdés maradt nyitott:

- i) Szerepet játszhat-e a gravitáció az inverz geometriájú filmépítésben?
- ii) Elképzelhető-e, hogy az inverz filmépülés kizárólag a háttérgáz részeiről történő,(4) szakaszban lejátszódó visszaszóródás eredménye?

7.1 A gravitáció szerepének vizsgálata

A gravitáció szerepének vizsgálatához 5 Pa nyomáson, statikus IPLD-konfigurációban építettem CN_x filmeket oly módon, hogy a céltárgy felületi normálisa 0°-os szöget zárt be a gravitációs gyorsulás irányával (azaz a céltárgy lefelé nézett). A rétegépülési sebesség axiális profiljait ezt követően összehasonlítottam a korábbi kísérletsorozatban nyert profilokkal, melyeknél a céltárgy (felületi) normálisa és a gravitációs erő 135°-os szöget zártak be.²⁶ Ettől a kontrollkísérlettől azt vártam, hogy ha a gravitációs erő szignifikáns szerepet játszik az inverz filmépülésben, a lefelé néző konfiguráció esetén kimutatható lesz az épülési sebesség csökkenése.

²⁶ A céltárgytartó konzol elforgatása a lézerfolt kistengelyével párhuzamos tengely körül történt, így a rétegek nagytengelyei mentén mérhető vastagságeloszlások hasonlíthatók össze.





A gravitációs gyorsulás irányával 0°-os szöget bezáró (lefelé néző) és 135°-os szöget bezáró (döntve felfelé néző) statikus IPLD-konfigurációban épült CN_x filmek épülési sebességeinek összevetése 5 Pa háttérgáznyomás esetén, a lézerfolt nagytengelye mentén. Az ábrák a viszonyítás kedvéért bemutatják a gravitációs erővel 135°-os szöget bezáró konfigurációban, 1 Pa és 10 Pa nyomásokon épült filmek illesztett axiális profiljait is. (A grafikon függőleges tengelye logaritmikus léptékű!)

A **60. ábra** két, a gravitációs erővel bezárt szög szempontjából eltérő orientációjú konfigurációban épült statikus IPLD-réteg épülési sebességeinek axiális profiljait hasonlítja össze. Az 5 Pa nyomáson, eltérő relatív irányú gravitációs térben épített rétegek nagytengelye mentén a rétegépülési sebesség profiljai kísérleti hibán belül megegyeztek. A tapasztalható különbségek mértékének megítéléséhez támpontként szolgálhat, ha figyelembe vesszük a 1 Pa és 10 Pa nyomásokon épült rétegek axiális profiljait. A két kísérletből származó profilok megfelelő pontjaiban mért épülési sebességek százalékban kifejezett hányadosainak (0°-os/135°-os) szórása nem haladja meg $\pm 19\%$ -ot (a különböző előjelek a görbék metszéspontjától balra, illetve jobbra eső tartományokra vonatkoznak), átlagértékük pedig +8,3%-nak adódott, azaz éppen a gravitáció ellenében épülő réteg növekedett valamivel nagyobb sebességgel. Kontrollkísérletem tehát az előzőek értelmében kizárja, hogy a gravitációs erő az alkalmazott módszerekkel kimutatható hatást gyakorolna a rétegépülési folyamatra.

7.2 A háttérgázról történő visszaszóródás szerepe

A vákuumban végrehajtott inverz filmépítési kísérletek (lásd pl. az **5.1. fejezetben** említett szilíciumablációt) egyértelműen cáfolják, hogy az IPLD-filmek épülését kizárólagosan a plazmarészek háttérgázról történő visszaszóródásának lehetne tulajdonítani. Ugyanakkor kétségtelen, hogy a háttérgáz nyomásának növekedésével az IPLD-filmek rétegépülési

sebessége jelentős mértékben (általában hatványfüggvény szerint) növekszik. Ennek megfelelően az inverz rétegépülés mechanizmusának felderítéséhez elengedhetetlen a háttérgázról való visszaszóródás filmépüléshez való hozzájárulásának tárgyalása. Ezt hangsúlyozzák URBASSEK és munkatársainak numerikus számításai is, melyekkel rámutattak, hogy a háttérgáz jelenlétének köszönhető visszaszóródás valószínűsége még abban az esetben is elérheti a 20%-ot (**61. ábra**), ha a modell csak a plazmaalkotók egymás közötti ütközése miatt visszaszóródó részeket veszi figyelembe, a háttérgázt pedig csupán áttételesen, a plazmarészek ütközési gyakoriságát növelő hatás formájában engedi hatni a rendszerre [129].



A plazmareszek visszaszorodásának valoszinűsége az utközési gyakoriságuk függvényeb (Urbassek *et al.* [129] számításai alapján)

A visszaszóródás szerepének megítélésekor hasznos eszközt jelent a statikus filmek laterális vastagságeloszlásának tanulmányozása. A statikus CN_x IPLD-filmek rétegépülési sebességének vizsgálata során (4.1. fejezet) megmutattam, hogy az épülési sebesség azonos értékeit összekötő szintvonalak alakja a lézerfolthoz közeli régiókban a flip-over effektusnak megfelelő állású ellipszis, mely а lézerfolttól távolodva fokozatosan körré alakul (7. táblázat). Alacsony nyomásokon a szintvonalak alakja még a lézerfolttól mért több 10 mm-es távolságban is igen lapult (e > 50%), míg magasabb nyomásokon már a lézerfolthoz jóval közelebb körszimmetrikussá válik.

Ez a megfigyelés azt sugallja, hogy a rétegépülésben legalább két kompetitív folyamat játszik szerepet. Az első alacsony nyomáson domináns, és esetében a plazmarészek feltehetően kevés számú ütközést követően érkeznek a hordozóra, így lehetőség van arra, hogy a plazmafelhő szimmetriaviszonyai erősen érvényesülhessenek az épülő film laterális

vastagságeloszlásában. A második folyamat magasabb nyomásokon jut érvényre, és esetében nagy valószínűséggel a plazmarészek háttérgázról történő visszaszóródása játssza a legfontosabb szerepet. Ekkor ugyanis a hordozóra történő visszajutásig kellően nagy számú ütközést szenvednek el a plazmarészek ahhoz, hogy "elfelejtsék" a plazmafelhő eredeti szimmetriaviszonyait, és így e folyamat aszimmetrikus lézerfolt esetén is körszimmetrikus eloszlású réteget alakít ki. Amennyiben párhuzamba kívánjuk állítani az említett két folyamatot a fejezet elején vázolt plazmatágulási sémával, az előbbi feltehetően a KNUDSENréteghez közeli régióban, az utóbbi pedig a háromdimenziós tágulás során lejátszódó kiszóródással analóg.

7.3. A rétegépülési mechanizmus elemzése a fraktálanalízis eredménye fényében

Ex-situ és in-situ vizsgálatok egyaránt rámutattak, hogy a vékonyrétegek épülése (az alkalmazott technikától, illetve a kísérleti körülményektől függően) három alapvető mechanizmus szerint történhet. A VOLMER-WEBER-féle vagy szigetszerű filmépülés (island film growth) során a filmalkotók legkisebb stabil klaszterei háromdimenziós szigeteket alkotnak a hordozó felszínén, és a vékonyréteg ezek összenövésével alakul ki. Ez a filmépülési mód azokra a rendszerekre jellemző, amelyeknél a réteget alkotó anyag részecskéi közötti kötések erősebbek, mint a hordozó és a filmalkotók között kialakuló kötések (pl. fém, vagy félvezető rétegek épülése oxidhordozókon). A FRANK-VAN DER MERVE-féle vagy réteges filmépülés (layer film growth) esetén a legkisebb stabil klaszterek először laterális irányban terjeszkednek, majd egy-egy sík kialakulása után a növekedés újabb és újabb réteg kiépülésével folytatódik. Ez a mechanizmus annak eredménye, hogy a hordozó és filmalkotók között erősebb kötések képesek kialakulni, mint az egyes filmalkotók között, így energetikailag a réteges épülés kedvezményezett a szigetszerű növekedéssel szemben. Az újabb monorétegek kialakulásával a hordozó egyre kevésbé képes módosítani az éppen épülő réteg energiaviszonyait, így a hordozótól távolodva a kötési energia fokozatosan közelít az adott egykristályra jellemző kötésienergia-értékhez. Ez a rétegépülési mechanizmus felel az epitaxiális filmek kialakulásáért. A SZTRANSZKI-KRASZTANOV-féle filmépülés (layer plus island film growth) átmenetet jelent a szigetszerű és a réteges filmépülési módok között. Ennél a mechanizmusnál az első néhány monoréteg kialakulása után a réteges filmépülés energetikailag kedvezőtlenné válik, és a filmépülés szigetszerűen folytatódik. A SZTRANSZKI-KRASZTANOV-féle filmépülési mód számos fém-fém (pl. Pb/Cu, Ag/Fe) fém-félvezető (pl. Pb/Si) és félvezető–félvezető (pl. Si/Ge) rendszernél megfigyelhető. [130]



Az alapvető rétegépülési mechanizmusok szemléltetése a keletkezett felületekre (illetve vetületükre) jellemző fraktáldimenzió feltüntetésével.

Az előbbiekben felsorolt épülési mechanizmusokat a **62. ábra** szemlélteti. A. RICHTER és R. SMITH [131], valamint V. FIORENTINI [132] és munkatársai rámutattak, hogy a réteges mechanizmussal épülő film felületének elméleti fraktáldimenziója 2 (amely megfelel az epitaxiális rétegek ideális felületének), míg a szigetszerű rétegépülés 1,2 fraktáldimenziójú felületet alakít ki. G. GUISBIERS és munkatársai ezt azzal egészítették ki, hogy a fenti két mechanizmus közötti átmenetként felfogható SZTRANSZKI–KRASZTANOV-féle filmépülés eredményeként kialakuló felületek fraktáldimenziója 1,2 és 2 közé esik [133]. Amennyiben a fentiek szerint elfogadjuk azt a nézetet, hogy a fraktáldimenzió és a rétegépülési mechanizmus kölcsönösen egyértelmű módon megfeleltethetők egymásnak, az együttforgó IPLDkonfigurációban épült TiO_x rétegekre jellemző 1,83±0,03 fraktáldimenzióból arra lehet következtetni, hogy ezeknek a filmeknek az épülése inkább réteges, mint szigetes jellegű SZTRANSZKI–KRASZTANOV-féle mechanizmust követ.

A fenti folyamatokon túl fontos még megemlíteni a diffúziólimitált aggregációt (*diffusion limited aggregation*, DLA). A diffúziólimitált aggregáció fraktáltermészetű növekedési folyamat, mely növekedési magokból indul ki. A növekedési magokhoz a tér véletlenszerű irányaiból érkeznek szabad diffúzióval részek, melyek a növekedési maghoz, majd egymáshoz tapadva aggregátumot (nanorészecskét) képeznek. Vékonyrétegek ilyen aggregátumoknak a hordozóra történő leválásával (vagy a hordozón történő keletkezésével) is előállhatnak. Számítások rámutattak, hogy a DLA vezérelte folyamatokban keletkező nanorészecskék kétdimenziós vetületének – így az aggregátumokból felépülő filmek felületének – a fraktáldimenziója 1,71 és 1,73 közötti (**62. ábra**) [134]. Mivel a TiO_x rétegeknél megfigyelt átlagos fraktáldimenzió csak kismértékben különbözik a DLA

mechanizmussal keletkező részecskék kétdimenziós vetületére jellemző értéktől, a fraktálanalízis alapján annak lehetősége is felmerül, hogy az IPLD rétegek kicsiny aggregátumokból épülnek fel. Erre utaló jeleket azonban egyedül az 50 Pa nyomáson épült minta esetén lehet felfedezni a SEM-felvételeken (**54. ábra**), melyet megerősít a minta nagyfokú porozitása is.



63. ábra 25 Pa gáznyomáson, együttforgó konfigurációban épült TiO_x film töretéről készült, 50 000×-es nagyítású oldalnézeti SEM-felvétel.



64. ábra MESSIER kónikus filmépülési modellje. Forrás: M. Ohring: *Material science of thin films*. 2nd ed. London, 2002, Academic Press. p. 518

A fenti, molekuladinamikai szemléletű tárgyalásmódtól eltérő megközelítés szükségességét sugallja a **63. ábra** látható SEM-felvétel, mely a 25 Pa nyomáson, együttforgó IPLDkonfigurációban épült TiO_x réteg keresztmetszeti képén illusztálja a film mélységi szerkezetét. Megfigyelhető, hogy a karfiolszerű (*cauliflower-like*) réteg szerkezete kónikus jelleget mutat, a filmfelszínt csúcsaikon álló kúpos egységek összezáródó alapjai képezik. Ez a morfológiai jellegzetesség összefüggésbe hozható MESSIER fraktál alapú filmnövekedési modelljével (**64. ábra**) [135].

MESSIER úgy tekintett a rétegépülésre, mint klaszterekből álló kúpszerű struktúrák szimultán, kompetitív növekedésére, melyet geometriai korlátok szabályoznak. Modelljében a növekvő kúpok maguk közé szorítják és "elölik" a kisebb kúpokat, és a filmvastagság növekedését szükségszerűen a filmfelszín feldurvulása kíséri. Szimulációi szerint mind a felületi érdesség, mind a kónikus részek alapjainak karakterisztikus mérete hatványfüggvény szerint növekszik a rétegvastagsággal. Ha összehasonlítjuk a TiO_x IPLD-filmek esetén a rétegépülési sebesség, a felületi érdesség, valamint a filmfelszínt alkotó morfológiai elemek átmérőjének nyomásfüggését (lásd a **40. ábrát**, az **52. ábrát** és az **55. ábrát**), esetemben is hatványfüggvény szerinti függés mutatkozik. Ezek fényében megfontolandó, hogy a gáznyomás esetleg csak áttételesen, a rétegépülési sebesség (és így a filmvastagság)

befolyásolásán keresztül tehető felelőssé a rétegek felületének feldurvulásáért. Meg kell ugyanakkor jegyeznem, hogy a statikus CN_x filmek esetén a felületi érdesség csak az alacsony (0,5 Pa) nyomáson épített rétegek esetén növekedett a vastagság hatványfüggvénye szerint, a nyomás növekedésével ez a tendencia mindinkább érvényét vesztette.

7.4. IPLD-filmek laterális vastagságeloszlásának modellezése

DR. ALEXEJ MOROZOVVAL való együttműködésünk eredményeként sikerült analitikus modellel is leírni a CN_x IPLD-filmek épülési sebességének laterális változását, valamint annak nyomásfüggését.

Modellünk pontszerű forrást feltételez, melyből kis intenzitású plazmaáram indul ki. A plazmarészek közötti ütközések, valamint a plazmafelhőnek az (egyatomosnak feltételezett) gázatmoszférára gyakorolt hatása elhanyagolható. Ebben az esetben az inverz filmalkotók úgy viselkednek, mintha egy, a céltárgytól ℓ távolságra lévő, fiktív pontszerű gömbi forrásból indultak volna ki. Általános esetben az ℓ távolságot az ablált részecskék tömege és sebessége határozza meg. Ha bevezetjük az $M = m_1/m_o$ tömegarányt, valamint a $C = c_1/c_o$ sebességarányt, ahol m_1 a plazmarészek, m_0 pedig a háttérgáz atomjainak tömege, valamint $c_i = \sqrt{2kT_i/m_i}$ (k a Boltzmann-állandó, T_1 az ablált részecskék kezdeti hőmérséklete, T_o pedig a háttérgáz hőmérséklete), megmutatható, hogy $1 \le M \le 20$ és $2 \le C \le 50$ tömeg- és sebességarányok esetén az ℓ távolság jól közelíthető az

$$\ell(M,C) \approx (1,55M - 0,8) \ln \frac{(C+1)(10M+3)}{10M-9} \lambda_o$$
(7.1)

kifejezéssel [136]. A (7.1) egyenletben $\lambda_o = (\sqrt{2}n_o\sigma)^{-1}$ a háttérgáz részecskéinek közepes szabad úthossza (n_o a részecskék számsűrűsége és σ az ütközési hatáskeresztmetszet). Megmutatható, hogy a fenti körülmények között a céltárgy síkjában épülő, a pontszerű forrás miatt szükségszerűen körszimmetrikus vékonyréteg rétegépülési sebességének z(r) radiális függését a

$$z(r) = \frac{z_o}{\left(\ell^2 + r^2\right)^{\frac{3}{2}}}$$
(7.2)

egyenlet írja le, ahol z_o egy normálási faktor.

A fenti modell kiterjeszthető intenzív abláció esetére is, amikor az ablációval keletkező részecskék háttérgázra kifejtett hatása már nem hanyagolható el (bár a modell az esetlegesen lezajló kémiai reakciókat nem képes kezelni). A probléma egyszerűbb megfogalmazása érdekében szétválasztható a plazmafelhő keletkezése, valamint annak háromdimenziós tágulási szakasza, mely során az inverz részecskeáramot kizárólag a plazmafelhő centruma és a céltárgyfelszín között kialakuló nyomásgradiens határozza meg. Ennek a nyomásgradiens okozta tágulásnak a leírása az előzőekhez hasonló módon, fiktív pontszerű gömbi forrásból

származó részecskeáram formájában történik, azonban ilyenkor az ℓ a céltárgyfelszín és a plazmafelhő középpontja közötti távolságot reprezentálja, mely a kísérleti adatok illesztése alapján határozható meg. Megmutatható, hogy ez esetben az ℓ távolság a nyomás köbgyökének reciprokával arányos [137], és az inverz rétegépülési sebesség laterális függése a (7.2) egyenlettel analóg formában adható meg.

A modell a rétegépülési sebesség z(r,p) nyomásfüggésének és radiális helyfüggésének leírására a következő összefüggést szolgáltatta:

$$z(r,p) = \frac{z_o}{\left(\ell_{ref}^2 \cdot \left(\frac{p_{ref}}{p}\right)^{\frac{3}{2}} + r^2\right)^{\frac{3}{2}}},$$
(7.3)

ahol z_o egy normálási faktor, r a lézerfolttól mért távolság, p a háttérgáznyomás, $\ell_{ref} = 3,92$ cm és $p_{ref} = 1$ Pa pedig konstansok. A **65. ábra** szemlélteti, hogy a rétegépülési sebesség számításokból származó axiális hely- és nyomásfüggése a 0,5–10 Pa nyomástartományban igen jó egyezést mutat a kísérleti eredményekkel (a determinációs együttható jellemzően 0,95, azonban minden esetben nagyobb, mint 0,88). Az 50 Pa gáznyomásra vonatkozó modelleredmények azonban csak a lézerfolttól mért 4,5–25 mm tartományban illeszkednek kielégítően a mérési pontokra ($r^2 = 0,98$).



0,5–50 Pa háttérgáznyomáson, statikus IPLD-konfigurációban épített CN_x filmek nagytengely mentén mért rétegépülési sebességeinek (jelölőpontok) összevetése a rétegépülési sebesség modellszámításból származó radiális függésével (folytonos vonalak).


66. ábra Az analitikus modellből származó illesztési függvények (7.3), valamint a korábbiakban alkalmazott exponenciális függvények relatív eltérésének szemléltetése.

A **66. ábra** a fenti modellből származó függvényeket veti össze a korábbiakban alkalmazott exponenciális illesztésekkel. Fontos ismét hangsúlyozni, hogy az exponenciális függvények alkalmazásának célja kizárólag a vastagságprofilok matematikai kezelésének megkönnyítése volt, és használatuk helyességét nem támasztották alá elméleti megfontolások. Látható, hogy a lézerfolt középpontjától mért 7–60 mm-es tartományban (melyben mérési adatok jellemzően rendelkezésre állnak) a kétféle illesztés relatív eltérése – az 50 Pa nyomásra vonatkozó görbepár kivételével – $\pm 25\%$ -nál kisebb. 50 Pa nyomáson a modellből származó illesztés a lézerfolthoz közeli, míg az exponenciális illesztés a lézerfolttól távoli tartományokban bizonyult pontosabbnak.

Fontos előnye a bemutatott modellnek, hogy a lézerfolthoz közeledve kevésbé markánsan növekedő rétegépülési sebességet jósol, mint az exponenciális illesztés, így ebben a tartományban várhatóan valósághűbb módon írja le a rétegépülést (ugyan ez mérési adatokkal csak a lézerfolt középpontjától számított 5–7 mm-es tartományon kívül támasztható alá). Nem szabad azonban elfeledkezni arról, hogy a modell mindvégig kör alakú, infinitezimális méretű részecskeforrással dolgozik, és nem képes kezelni a lézerfolt aszimmetriáját. Ugyancsak gyenge pontja modellünknek, hogy a TiO_x rétegeknél megfigyelt vastagságprofilokat csak 5–25 Pa gáznyomások esetén, a lézerfolttól mért 7–25 mm-es tartományban képes adekvát módon leírni (ez feltehetően a kémiai reakciók figyelmen kívül hagyásának tudható be).

7.5. A rétegépülés mechanizmusa

A fentiekben ismertetett eredmények alapján – jelenlegi ismereteim birtokában – az IPLDrétegek épülési mechanizmusát az alábbi módon foglalom össze. A lézeres energiaközlést (1) követően a plazmafelhő kialakulásának korai fázisában a plazmaalkotók erőteljesen ütköznek egymással a KNUDSEN-rétegben, ami a részecskék kiszóródását (2) eredményezi. A kiszóródott plazmaalkotók egy része – mely vagy eleve rendelkezik a plazmafelhő fő tágulási irányával ellentétes irányba mutató sebességkomponenssel, vagy az ütközések során tesz erre szert - jellemzően kevés ütközést követően megtapad a céltárgy síkjában elhelyezett hordozón. Az időközben lezajló egydimenziós plazmatágulási szakaszt (3) követő háromdimenziós plazmatágulási szakaszban (4) a plazmaalkotók már nemcsak egymással, hanem a háttérgáz részecskéivel is ütköznek, és egy részük visszaszóródhat a céltárgy irányába, ezáltal hozzájárulva az IPLD-filmek épüléséhez. A háttérgáz nyomása többféle módon is befolyásolja a filmépülésre. Egyrészt a növekvő gáznyomás hatására a plazmafelhő kevésbé tud eltávolodni a céltárgytól, ezáltal növekszik a rétegépülési sebesség az IPLDhordozókon. Ugyanakkor a gáznyomás a plazmafelhő laterális kiterjedését is korlátozza, ami maga után vonja, hogy a filmépülés egyre inkább a lézerfolt körüli területekre koncentrálódik. Másrészt magasabb gáznyomásokon - az ütközési gyakoriság növekedésének köszönhetően kiegyenlítődik a plazmaalkotók sebességvektoraiban mutatkozó esetleges irányítottság (pl. aszimmetrikus lézerfolt használatakor). A rendelkezésre álló információk alapján egyelőre nem tisztázott, hogy az IPLD-filmek – melyek egyes anyagi rendszerek esetén bizonyítottan fraktálstruktúrát mutatnak – közvetlenül a hordozón épülnek fel (5a), vagy a plazmaalkotók először aggregátumokat alkotnak a gáztérben, és ezek az aggregátumok válnak le a hordozóra (5b). Nem kizárt, hogy mind az (5a), mind az (5b) folyamat szerepet kaphat az IPLD-filmek épülésénél, és a rétegépítési körülmények határozzák meg, hogy adott esetben melyik folyamat válik dominánssá.

7.6. Az eredmények tézispontszerű összefoglalása

4.a Az IPLD-rétegek épülési mechanizmusát leíró kvalitatív modellem alapállítása, hogy az inverz geometriájú rétegépülésben legalább két kompetitív folyamat játszik szerepet. Az első folyamat alacsony nyomáson domináns, ahol a plazmarészek a KNUDSEN-rétegből kiszóródva kis számú ütközést követően érkeznek a hordozóra, s így a plazmafelhő szimmetriaviszonyai erőteljesen érvényesülhetnek az épülő film vastagságeloszlásában. A második folyamatért a plazmarészek háttérgázon történő szóródása felelős, mely magasabb nyomásokon jut érvényre, és a nagyszámú ütközés miatt aszimmetrikus lézerfolt esetén is körszimmetrikus eloszlású réteget alakít ki. [119, 138]

4.b Elméleti számításaim rámutattak, hogy a statikus IPLD-konfigurációban épült CN_x vékonyrétegek z(r,p) rétegépülési sebességének hely- és nyomásfüggése a következő összefüggéssel írható le:

$$z(r,p) = \frac{z_o}{\left(\ell_{ref}^2 \cdot \left(\frac{p_{ref}}{p}\right)^{\frac{1}{2}} + r^2\right)^{\frac{1}{2}}},$$

ahol z_o egy normálási faktor, r a lézerfolt középpontjától mért radiális távolság, p a háttérgáznyomás, $\ell_{ref} = 3,92$ cm és $p_{ref} = 1$ Pa pedig konstansok. [139]

8. ÖSSZEFOGLALÁS

8.1. Bevezetés

Az impulzuslézeres vékonyréteg-építés (*pulsed laser deposition*, PLD) első sikere az 1980-as évekre nyúlik vissza, amikor magas kritikus hőmérsékletű szupravezető anyagokból (pl. ittrium-bárium-réz-oxidból) ezzel a módszerrel sikerült először vékonyréteget előállítani. A PLD során nagyenergiájú lézerimpulzusokat bocsátanak egy forgó céltárgy felszínére, melynek anyaga az így közölt energia hatására plazmává alakul. A szokásos (*on-axis*) PLD-elrendezésben a vékonyréteg hordozóját a céltárggyal szemközt, azzal párhuzamosan helyezik el nagyvákuumban vagy alacsony nyomású gázatmoszférában, és a táguló plazmafelhő anyaga – a háttérgázzal lezajló esetleges reakció kíséretében – vékonyréteget alkotva kondenzálódik a hordozó felszínén.

A PLD sikerének titka, hogy a (vákuumban) keletkező vékonyréteg megőrzi a céltárgy sztöchiometriáját. A módszer további előnyei közé tartozik a rugalmasság és a sokoldalúság, a viszonylag egyszerű kivitel és a gazdaságosság. Kedvező tulajdonsága az eljárásnak, hogy a rétegépítési körülmények módosításával finoman hangolható az előállítandó vékonyréteg számos tulajdonsága. Az előzőeknek köszönhetően a PLD az ezredfordulóra széleskörűen alkalmazott laboratóriumi technikává vált, mely kiválóan használható az új anyagtípusok kifejlesztésének kísérleti fázisában. Az ipart azonban nem tudta meghódítani, ugyanis a céltárgy eróziója, illetve a forrási folyamatok miatt szilárd szemcsék, illetve olvadékcseppecskék (összefoglaló néven partikulák) szennyezik az előállított PLD-film felszínét. Ennek kiküszöbölésére számos javaslat született, a lézerparaméterek megfelelő megválasztásától kezdve a mágneses térrel vagy mechanikus módszerekkel végzett partikulaszűrésen keresztül egészen a céltárgy és a hordozó relatív helyzetének megváltoztatásáig. Az előbbi megoldások sok esetben nem biztosítanak kielégítő eredményt, vagy előnytelen kompromisszumot jelentenek a lecsökkenő rétegépülési sebesség révén. A legtöbb PLD-elrendezésnél további problémát jelent, hogy az épített film az inhomogén plazmaeloszlás miatt laterálisan változó vastagságú és kémiai összetételű réteget eredményez.

Az impulzuslézeres vékonyréteg-építés során a plazma fő tágulási irányával ellentétes oldalon lévő felületeken (pl. a céltárgy felszínén) is épül vékonyréteg. Annak felismerése, hogy ez a jelenség tudatosan alkalmazható filmépítésre, csoportunk eredménye. Az általunk inverz geometriájú impulzuslézeres vékonyréteg-építésnek (*inverse pulsed laser deposition*, IPLD) elnevezett elrendezésben a hordozó a céltárgy felületének síkjában vagy kicsivel afölött helyezkedik el, oly módon, hogy a hordozófelület normálisa a plazmafelhő fő tágulási irányába néz. Dolgozatom tárgya az inverz geometriájú impulzuslézeres vékonyréteg-építés átfogó tanulmányozása.

8.2. Célkitűzések

Csoportunk első eredményei rámutattak arra, hogy az IPLD-módszer olyan alternatívát jelenthet a vékonyréteg-építési eljárások között, mely megőrzi a PLD egyszerűségét, rugalmasságát és sokoldalúságát, ugyanakkor költséges és összetett kiegészítők alkalmazása nélkül, a megszokott rétegépülési sebesség fenntartása mellett képes a hagyományos PLD-rétegekénél kedvezőbb felületi filmmorfológiát eredményezni.

Kísérleteim megtervezésekor elsődleges célul tűztem ki, hogy az inverz geometriájú vékonyréteg-épülést fémek, fém-oxidok és nemfémes anyagok esetén egyaránt tanulmányozzam. Ennek keretében – a PLD filmek esetén már ismert általános tendenciák mintájára – meg kívántam határozni az IPLD-filmek vastagságeloszlását, rétegépülési sebességének laterális eloszlását, valamint ezeknek a mennyiségeknek a nyomásfüggését. Mivel kísérleteim fő célja a vékonyrétegek felületi tulajdonságainak javítása volt, a filmek morfológiai vizsgálata központi szerepet töltött be a kutatási programomban.

Az IPLD során a hordozó a céltárgy síkjában fekszik, így a céltárgy forgatómechanizmusa egyben a hordozó forgatására, ezáltal a vékonyréteg fizikai és kémiai tulajdonságainak homogenizálására is használható. Ez a sikeresnek bizonyult ötlet szolgált azon célkitűzés alapjául, hogy egy olyan IPLD-konfigurációt fejlesszek ki és tanulmányozzak, mely az IPLD alapelrendezésének előnyeit megtartva képes homogén rétegek előállítására.

Végezetül a rétegépülési sebesség hely- és nyomásfüggését leíró tendenciák ismeretében modellt alkottam az IPLD-rétegek épülési mechanizmusára.

8.3. Alkalmazott módszerek

A csoportunk által bevezetett inverz geometriájú impulzuslézeres vékonyréteg-építés segítségével 0,5–50 Pa nyomástartományban szén-nitrid, amorf szén, titán-oxid és titán vékonyrétegeket építettem szilíciumhordozóra. A rétegépítéshez olyan kísérleti elrendezést dolgoztam ki, mely lehetővé teszi a statikus és együttforgó IPLD-rétegek, valamint a PLD-filmek egyidejű építését. *Statikus IPLD-konfigurációban* a hordozó áll a lézerfolthoz rögzített vonatkoztatási rendszerben, míg *együttforgó IPLD-konfigurációban* a forgó céltárgyhoz rögzített hordozó együtt forog a céltárggyal. A vékonyréteg-építéshez KrF gáztöltetű, ~22 ns impulzushosszúságú, 248 nm hullámhosszú impulzusokat kibocsátó excimerlézert (*Lambda Physik EMG 150 TMSC*) használtam, 7–10 Jcm⁻² ablációs energiasűrűséget alkalmazva.

A vékonyréteg és a referenciaként szolgáló tiszta hordozófelszín között maszkolással lépcsőket alakítottam ki, és az ezek magasságaként definiált rétegvastagságot profilométer (*DEKTAK 8*) segítségével határoztam meg. A mért rétegvastagságból az építéshez alkalmazott lézerimpulzusok számának ismeretében meghatároztam a rétegépülési sebességet.

A vékonyrétegek morfológiai vizsgálatához optikai mikroszkópot (*Nikon Labophot-2*), atomierő-mikroszkópot (*PSIA XE-100*), valamint pásztázó elektronmikroszkópot (*Hitachi S4700*) használtam. Az optikai mikroszkópos és atomierő-mikroszkópos módszerek párhuzamos alkalmazásával alkottam képet a rétegek felületén lévő, 10 nm–100 µm mérettartományba eső partikulák számáról és méreteloszlásáról. Az előállított rétegek nanoszerkezetét elektronmikroszkópos és nagyfelbontású atomierő-mikroszkópos felvételek segítségével tanulmányoztam. Az elektronmikroszkópos felvételek egyben fraktálanalízis alapjául is szolgáltak. A szén-nitrid rétegek kémiai összetételének homogenitását a réteg törésmutatójának és porozitásának vizsgálatával, változtatható szögű spektroszkópiai ellipszométer (*WOOLLAM M-2000F*) segítségével tanulmányoztam.

8.4. Új tudományos eredmények

1.a Igazoltam, hogy az inverz geometriájú vékonyréteg-építés (IPLD) alkalmas fém, fém-oxid és nemfémes vékonyrétegek építésére, vákuumban, illetve inert vagy reaktív háttérgáz jelenlétében egyaránt. [112, 119]

1.b Profilométeres vastagságmérésekkel megmutattam, hogy a céltárgy síkjában rögzített, a lézerfolthoz képest álló hordozón (azaz ún. statikus IPLD-konfigurációban) épülő rétegek épülési sebessége laterális irányban a lézerfolttól távolodva csökken. Ti és amorf szén rétegekre vonatkozó mérési eredményekkel igazoltam, hogy nem-reaktív körülmények között épített vékonyrétegek esetén az elliptikus lézerfolt szimmetriatengelyei mentén, a lézerfolt középpontjától mért 3,5–60 mm-es tartományban a rétegépülési sebesség csökkenése jó közelítéssel exponenciális függvényt követ. CN_x és TiO_x vékonyrétegek tanulmányozása során arra a következtetésre jutottam, hogy a fenti tendencia nem változik abban az esetben, ha a háttérgáz anyaga jórészt fizikai kölcsönhatásoknak köszönhetően épül be a vékonyrétegbe (a CN_x esete), ugyanakkor az erősen reaktív módon épült vékonyrétegek (pl. TiO_x) esetén a rétegépülési sebesség laterális változása – elsősorban a lézerfolthoz közeli területeken – eltér az exponenciális függéstől. [112, 119]

1.c A 0,5–50 Pa nyomástartományban, statikus IPLD-konfigurációban épülő fém (Ti), fémoxid (TiO_x) és nemfémes anyagú (amorf szén, CN_x) vékonyrétegek épülési sebességét a lézerfolt közepétől számított 3,5–60 mm-es tartományban 0,001–0,1 nm/impulzus nagyságrendbe esőnek találtam. Megállapítottam, hogy a statikus IPLD-konfigurációban épülő filmek átlagos rétegépülési sebessége (a lézerfolt közepétől számított 3,5–60 mm-es tartományra vonatkozóan) – a PLD-módszerrel ellentétben – a háttérgáz nyomásának növelésével növekszik, és néhány 10 Pa feletti gáznyomásokon meghaladja a velük együtt épített PLD rétegekre jellemző értékeket. [112, 119] 2.a Demonstráltam, hogy az általam együttforgó IPLD-konfigurációnak elnevezett elrendezés, amelyben a hordozó a forgó céltárgy felszínére rögzített, alkalmas a rétegek vastagságbeli inhomogenitásának kiegyenlítésére. 5 Pa nyomású N₂ atmoszférában 3,5% relatív vastagságingadozású CN_x réteget, 5 Pa nyomású Ar atmoszférában 16% relatív vastagságingadozású Ti réteget építettem ~10 mm átlójú hordozókra. 5 Pa nyomású O₂ atmoszférában 10%-nál kisebb relatív vastagságingadozású TiO_x vékonyréteget építettem 25 mm átlójú hordozóra. [111, 112, 115]

2.b Ellipszometriai mérésekkel meghatároztam, hogy együttforgó IPLD-konfigurációban, 5 Pa gáznyomáson épült, ~10 mm átlójú CN_x vékonyréteg porozitásának, valamint törésmutatója valós részének relatív ingadozása rendre 1% és 16%. Ezáltal megmutattam, hogy az együttforgó IPLD-konfiguráció a vékonyrétegek egyéb fizikai-kémiai tulajdonságának, így például kémiai összetételének szempontjából is alkalmas a vékonyrétegek homogenitásának javítására. [115]

2.c Numerikusan modelleztem az együttforgó IPLD-filmek épülését. A modell az 5 Pa nyomáson, együttforgó IPLD-konfigurációban épült CN_x rétegek átlagvastagságát 20%-os pontossággal, a rétegek relatív vastagságingadozását pedig 3%-nál kisebb abszolút hibával írta le. [115]

3.a Optikai és atomierő-mikroszkópos felvételekkel bizonyítottam, hogy az IPLDkonfigurációban épült CN_x és TiO_x rétegek felületén jellemzően kevesebb számú és kisebb átmérőjű partikula található, mint az azonos körülmények között épült PLD-rétegekén, valamint igazoltam, hogy az IPLD-filmek felületi érdessége minden esetben kisebb, mint a megfelelő PLD-filmeké. [126]

3.b Megmutattam, hogy 7–10 Jcm⁻² ablációs energiasűrűség alkalmazása mellett a felületi morfológia (partikulaszám, partikulaméret és felületi érdesség), valamint a rétegépülési sebesség szempontjából egyaránt kedvező IPLD-rétegek CN_x esetén 5–10 Pa nyomású nitrogénatmoszférában, TiO_x esetén 5–20 Pa nyomású oxigénatmoszférában építhetők. [112, 126]

3.c A CN_x és TiO_x IPLD-filmekről készült nagyfelbontású atomierő-mikroszkópos felvételek alapján megmutattam, hogy (a partikulamentes területeken) az azonos körülmények között épült PLD- és IPLD-rétegek felépítése igen hasonló. Megállapítottam, hogy az 5 Pa nyomáson épült CN_x rétegek ~75 nm×150 nm×15 nm méretű, lapos, ovális szemcsékből épülnek fel, míg a 10 Pa nyomáson épült TiO_x rétegek ~40 nm átmérőjű, karfiolszerű struktúrákká rendeződő nanoszemcsékből állnak. IPLD-konfigurációban épült TiO_x rétegek elektronmikroszkópos vizsgálata alapján bizonyítottam azok fraktálszerkezetét. [126] 4.a Az IPLD-rétegek épülési mechanizmusát leíró kvalitatív modellem alapállítása, hogy az inverz geometriájú rétegépülésben legalább két kompetitív folyamat játszik szerepet. Az első folyamat alacsony nyomáson domináns, ahol a plazmarészek a KNUDSEN-rétegből kiszóródva kis számú ütközést követően érkeznek a hordozóra, s így a plazmafelhő szimmetriaviszonyai erőteljesen érvényesülhetnek az épülő film vastagságeloszlásában. A második folyamatért a plazmarészek háttérgázon történő szóródása felelős, mely magasabb nyomásokon jut érvényre, és a nagyszámú ütközés miatt aszimmetrikus lézerfolt esetén is körszimmetrikus eloszlású réteget alakít ki. [119, 138]

4.b Elméleti számításaim rámutattak, hogy a statikus IPLD-konfigurációban épült CN_x vékonyrétegek z(r,p) rétegépülési sebességének hely- és nyomásfüggése a következő összefüggéssel írható le:

$$z(r,p) = \frac{z_o}{\left(\ell_{ref}^2 \cdot \left(\frac{p_{ref}}{p}\right)^{\frac{2}{3}} + r^2\right)^{\frac{3}{2}}},$$

ahol z_o egy normálási faktor, r a lézerfolt középpontjától mért radiális távolság, p a háttérgáznyomás, $\ell_{ref} = 3,92$ cm és $p_{ref} = 1$ Pa pedig konstansok. [139]

9. SUMMARY

9.1. Introduction

The earliest success of *pulsed laser deposition (PLD)* dates back to the 1980's, when high critical temperature superconductors (e.g. yttrium barium copper oxide, YBCO) were deposited for the first time in thin film form using this technique. PLD employs high-energy laser pulses which are focused on the surface of a rotating target, and the transferred energy converts the topmost layer(s) of the irradiated target surface into plasma phase. In the common (*on-axis*) PLD arrangement, a substrate is placed parallel to the target, facing its ablated surface. During the expansion of the plasma plume, either in vacuum or a low-pressure gas atmosphere, the plasma species deposit on the surface of the substrate as a thin film. The plasma species may also interact with the background atmosphere, in this case the process is called reactive PLD.

The key element of the success of this method is that PLD films deposited in vacuum preserve the stoichiometry of the target material. Further advantages of this technique are its flexibility and versatility, the relatively inexpensive experimental apparatus and the decent running and maintenance costs. Another benefit worth mentioning is that several properties of the deposited films can easily and accurately be tuned via the process parameters.

By the turn of the millennium, these advantages made PLD a widely used laboratory technique, aiming especially the development of new materials. However, PLD could not yet emerge in industry, mostly due to the co-deposition of micrometer scaled solid and molten particles (called particulates) that locally degrade the properties of the PLD films. To overcome this drawback, several ideas were proposed: starting with as simple as using optimal laser parameters; filtering the particulates by mechanical shutters or electromagnetic fields; or the rearrangement of the target and the substrate positions. Unfortunately, these solutions were not satisfactory enough, or some of them decreased the deposition rate of the film itself drastically. Moreover, in most PLD arrangements, the inhomogeneous spatial material distribution within the plasma plume lead to unwanted effects, *e.g.* lateral variation in the thickness and the chemical composition of the films.

It is a well-known phenomenon that during PLD, material also deposits on surfaces facing the dominant direction of the plasma plume expansion (*e.g.* on the target surface). Despite being generally known, our research group was the first who deliberately used this process for growing thin film in a novel target-substrate arrangement. In this geometry, called *inverse pulsed laser deposition* (IPLD), the substrate lies in, or slightly above the plane of the target surface, and its normal points to the dominant direction of the plasma plume expansion. In the present dissertation this modified PLD arrangement is studied comprehensively.

9.2. Objectives

Preliminary results of our research group showed that the IPLD technique can represent an alternative to the traditional PLD technique by preserving its simplicity, flexibility, and versatility maintaining or even increasing the deposition rate of the film, while producing films of better surface morphology without expensive or complex instrumentation.

My main aim was to study how film growth proceeds in the IPLD arrangement. I grew films of different materials (*e.g.* metals, oxides, and non-metallic elements) in IPLD geometry. As a first step, I determined the lateral thickness distribution of IPLD films, the lateral variation of the deposition rate, and the pressure dependence of these features. Since the major goal of my project was to improve the surface characteristics of the grown films, morphological studies played a vital part of my research.

In the inverse geometry, the substrate is placed in the target plane, so the rotational mechanism of the target can also be used to rotate the substrate, and therefore to homogenize the properties of the growing films. This promising idea motivated me to develop and investigate an IPLD-configuration in which homogeneous thin films can be grown, while keeping the advantages of the original IPLD arrangement.

As a conclusion of my work, I propose a model for IPLD film growth based on the tendencies describing the lateral variation of the deposition rate and its pressure dependence.

9.3. Materials and methods

I deposited thin layers of carbon nitride, amorphous carbon, titanium, and titanium oxide on silicon substrates by IPLD in 0.5–50 Pa gas atmospheres. I developed and used a target-multisubstrate holder which allowed the simultaneous growth of PLD, as well as static and co-rotating IPLD films. In the *static IPLD configuration*, the substrate is stationary with respect to the ablated spot; while in the *co-rotating IPLD* configuration the substrate is fixed to the target surface and rotates simultaneously with the target. The target was ablated by 248-nm KrF excimer laser pulses of 7–10 Jcm⁻² fluences (*Lambda Physik EMG 150 TMSC*), with typical pulse length of ~22 ns.

Film thickness measurements were carried out by profilometry (*DEKTAK 8*) using step edges created between the film surface and the substrate by masking. The deposition rate of the films was derived by dividing the thickness values with the number of laser pulses used for the deposition.

The morphology of the deposited thin films was investigated by optical microscopy (*Nikon Labophot-2*), atomic force microscopy (*PSIA XE-100*), and scanning electron microscopy (*Hitachi S4700*). Optical and AFM micrographs allowed me to determine the number density and size distribution of particulates in the 10 nm–100 μ m size domain. I studied the nanostructure of the films by high-resolution AFM and scanning electron

microscopy. SEM images were also used for fractal analysis. The homogeneity of the chemical composition of the deposited CN_x thin films was deduced by measuring the refractive index and the porosity of the layers by variable angle spectroscopic ellipsometry (*WOOLLAM M-2000F*).

9.4. New scientific results

1.a I demonstrated that metal, metal oxide, and non-metallic thin films can be grown by inverse pulsed laser deposition (IPLD) in vacuum, as well as in inert or reactive gas atmosphere. [112, 119]

1.b I showed via profilometric thickness measurements that the deposition rate of IPLD films grown on substrates fixed in the target plane and stationary with respect to the ablation spot (*i.e.* in the static IPLD configuration), decreases with increasing lateral distances from the laser spot. Through the example of Ti and amorphous carbon layers, I demonstrated that along the symmetry axes of the elliptic laser spot, the deposition rate of static IPLD films grown by non-reactive processes decreases in an exponential fashion within the 3.5–60 mm range, as measured from the centre of the laser spot. My investigations on CN_x and TiO_x static IPLD films revealed that the above mentioned exponential tendency remains unaffected when the interaction between the plasma species and the gas molecules is of mostly physical in nature (like in the case of CN_x). However, the exponential dependence is distorted if plasma species interact chemically with the gaseous environment (like TiO_x). [112, 119]

1.c I showed that the deposition rate of metal (Ti), metal oxide (TiO_x) and non-metallic (amorphous carbon and CN_x) static IPLD films, grown in the 0.5–50 Pa pressure domain, varies in the 0.001–0.1 nm/pulse range at lateral distances between 3.5 mm and 60 mm with respect to the centre of the laser spot. Contrary to the decreasing trend of PLD, the average deposition rate of static IPLD films, referring to this 3.5–60 mm axial region, proved to increase with increasing ambient pressure. Moreover, it was demonstrated that the yield of the IPLD films grown at pressures of a few tens of Pa exceeds that of the simultaneously deposited PLD films. [112, 119]

2.a I developed a modified IPLD geometry, called co-rotating IPLD configuration, in which the substrate is fixed onto the surface of the rotating target. It was proven that the co-rotating IPLD configuration is capable of homogenizing the film thickness. At 5 Pa background pressure, I deposited CN_x and Ti thin films on 10-mm diameter substrates with a relative thickness variation of 3.5% and 16%, respectively. In an oxygen atmosphere of 5 Pa pressure, TiO_x layer with a lateral thickness variation of less than 10% was grown on a 25-mm diameter substrate. [111, 112, 115]

2.b I revealed by ellipsometry that the lateral variation of the refractive index and porosity of 10-mm diameter co-rotating CN_x IPLD-films (grown at 5 Pa) is 1% and 16%, respectively. Thereby I showed that the co-rotating IPLD configuration may also be used to homogenize other physical and chemical properties of the layers, for example their chemical composition. [115]

2.c Using the variation of deposition rate along the symmetry axes of static IPLD films as input, I derived numerically the radial variation of deposition rate on simultaneously grown co-rotating IPLD films. My model predicted the average film thickness of co-rotating CN_x IPLD layers grown at 5 Pa with 20% accuracy, while the absolute error between the measured and calculated lateral thickness variation was less than 3%. [115]

3.a On the basis of optical and atomic force microscopic investigations, I demonstrated that smaller and fewer particulates can be found on IPLD grown CN_x and TiO_x films than on PLD ones grown under identical conditions. I also proved that the surface roughness of IPLD films is always lower than that of the corresponding PLD ones. [126]

3.b I showed that when using 248-nm laser pulses of 7–10 Jcm⁻² fluences, CN_x and TiO_x IPLD films of optimum surface morphology can be grown with reasonable deposition rates at 5–10 Pa nitrogen, and 5–20 Pa oxygen pressures, respectively. [112, 126]

3.c By high-resolution atomic force microscopy I showed that the nanostructure of the particulate free regions of CN_x and TiO_x IPLD and PLD films, grown under identical conditions, is very similar. CN_x IPLD films grown in a nitrogen atmosphere of 5 Pa were found to build up of flat, elliptic grains having main dimensions of approx. 75 nm×150 nm×15 nm, while TiO_x IPLD films deposited in 10 Pa oxygen atmosphere, consisted of approx. 40-nm diameter nanograins, aggregated into a cauliflower-like structure. Evaluation of the SEM micrographs revealed that TiO_x IPLD films exhibited a fractal structure. [126]

4.a I devised an empirical model describing the growth mechanism of IPLD films. My observations support that at least two processes play competitive roles in the inverse thin film growth. The first process dominates at lower pressures, when plasma species are mainly scattered in the KNUDSEN layer and land on the substrate surface after a few collisions. Therefore, the thickness distribution of the growing film reflects the symmetry of the plasma plume. The second process, which prevails at higher pressures, mostly involves plasma species scattered on the ambient gas atmosphere, and due to the large number of collisions, thin films of circular symmetry is resulted even if the plasma species originate from an asymmetric plume. [119, 138]

4.b Model calculations showed that the lateral and pressure dependence of the deposition rate, z(r,p) of static CN_x IPLD films can be described as follows:

$$z(r,p) = \frac{z_o}{\left(\ell_{ref}^2 \cdot \left(\frac{p_{ref}}{p}\right)^{\frac{1}{3}} + r^2\right)^{\frac{3}{2}}},$$

where z_o is a normalization factor, r is the radial distance from the laser spot, p is the background pressure, and $\ell_{ref} = 3,92$ cm and $p_{ref} = 1$ Pa are constants. [139]

10. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Köszönöm DR. SzöRÉNYI TAMÁS évek óta tartó segítő támogatását, melyet mind szakmai, mind emberi téren volt szerencsém megtapasztalni. Hálás vagyok, amiért a közös munkánk többet jelenthet számomra, mint csupán tudományos élményt. Köszönettel tartozom DR. GERETOVSZKY ZSOLTNAK, hogy elültette bennem a gondolataink pontos megfogalmazásának igényét, és segített végső formába önteni dolgozatom. Köszönöm DR. HESZLER PÉTERNEK, hogy ismerhettem.

Ezúton szeretném kifejezni köszönetemet a Szegedi Tudományegyetem Optikai és Kvantumelektronikai Tanszéke vezetőinek, DR. RÁCZ BÉLA professzor úrnak és DR. BOR ZSOLT professzor úrnak, akik mindvégig gondoskodtak a kutatásaimhoz szükséges erőforrásokról. Hálás vagyok az Orvosi Fizikai és Biofizikai Intézet vezetőinek, DR. BARI FERENC professzor úrnak és DR. RINGLER ANDRÁS egyetemi docens úrnak, valamint az intézet dolgozóinak, amiért a disszertációírás idején befogadtak és támogattak.

Köszönet illeti azokat a szakembereket és kollégákat, akik méréseikkel, tudásukkal, tanácsaikkal segítették munkámat:

DR. LOHNER TIVADART ÉS DR. PETRIK PÉTERT (MTA MFA); DR. BUDAI JUDITOT, BUZÁS ANDRÁST, FARKAS BALÁZST, DR. KOKAVECZ JÁNOST, DR. KRESZ NORBERTET, DR. MERŐ MÁRKOT, DR. SMAUSZ KOLUMBÁN TOMIT, DR. TÓTH ZSOLTOT ÉS VASS CSABÁT.

Külön ki kell emelnem CSÁKÓ TAMÁST, aki mindvégig időt és energiát nem kímélő módon segített a mikroszkópos felvételek elkészítésében, valamint BÖRZSÖNYI ÁDÁMOT, aki nem egyszer támogatott ötleteivel, tanácsaival vagy türelmével.

Köszönöm szeretteimnek azt az örökséget, amellyel útnak indítottak, és amelyet folyamatosan bővíthetek a körükben. Végezetül köszönettel tartozom mindazoknak, akik közvetve vagy közvetlenül, szándékoltan vagy tudtukon kívül hozzájárultak ahhoz, hogy ez az értekezés megszülessen.

PhD-tanulmányaim alatt csoportunk munkáját a következő pályázati források támogatták:

OTKA TS040759; FKFP 0171/2001; OTKA TS49872; OTKA CNK78549; az MTA és az Orosz Tudományos Akadémia közötti csereprogram.

11. HIVATKOZÁSJEGYZÉK

- [1] K. Chopra, P. D. Paulson, V. Dutta: Thin-film solar cells: an overview. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, **12 (2004)** 69–92.
- [2] H. S. Nalwa ed.: *Encyclopedia of Nanoscience and nanotechnology*. Stevenson Ranch, California, 2004, American Scientific Publishers.
- [3] A. A. Tracton, D. Satas eds.: *Coatings Technology Handbook*. New York, 2001, Marcel Dekker, Inc.
- [4] R. F. Bunshah: Handbook of Hard Coatings: Deposition Technologies, Properties and Applications (Materials and Processing Technology). New York, 2001, Noyes Publications.
- [5] H. A. Macleod: *Thin Film Optical Filters*.3rd ed. London, 2001, Institute of Physics Publishing.
- [6] T. K. Gupta: *Handbook of Thick- and Thin-Film Hybrid Microelectronics*. New Jersey, 2003, John Wiley and Sons.
- J. Poortmans: Thin Film Solar Cells: Fabrication, Characterization and Applications (Wiley Series in Materials for Electronic & Optoelectronic Applications).
 New Jersey, 2006, John Wiley and Sons.
- [8] D. B. Chrisey, G. K. Hubler eds.: *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*. New Jersey, 2007, John Wiley and Sons. Chapter 18
- [9] K. K. Schuegraf ed.: *Handbook of thin-film deposition*. New Jersey, 2001, Noyes Publications.
- [10] Mojzes I. szerk.: *Mikroelektronika és elektronikai technológia*. Budapest, 1995, Műszaki Könyvkiadó.
- [11] D. Bäuerle: *Laser Processing and Chemistry*.3rd ed. Berlin, 2000, Edition Springer-Verlag. Chapter 22
- [12] D. B. Chrisey, G. K. Hubler eds.: *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*. New York, 1994, John Wiley and Sons. Chapter 1
- [13] H. M. Smith, A. F. Turner: Vacuum deposited thin films using a ruby laser. *Applied Optics*, **4** (1965) 147–148.
- [14] G. Hass, J. B. Ramsey: Vacuum deposition of dielectric and semiconductor films by a CO₂ laser. *Applied Optics*, **8**(6) (1969) 1115–1118.
- [15] H. Schwartz, H. A. Tourtellotte: Vacuum deposition by high-energy laser with emphasis on barium titanate films. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 6(3) (1962), 373–378.
- [16] J. Desserre, J. F. Eloy: Interaction d'un faisceau de lumière cohérente pulsée avec une cible complexe: Application à l'élaboration de composés en couches minces. *Thin Solid Films*, 29(1) (1975), 29–41.
- [17] H. Oesterreicher, H. Bittner, B. Kothari: Laser evaporation and condensation of Er in hydrogen and inert atmosphere. *Journal of. Solid State Chemistry*, 26(1) (1978), 97–99.
- [18] J. T. Cheung, T. Magee: Recent progress on LADA growth of HgCdTe and CdTe epitaxial layers. *Journal of Vacuum Science and Technology*, A1(3) (1983), 1604–1607.
- [19] J. J. Dubowski, W. F. Williams, P. B. Sewell, P. Norman: Epitaxial growth of (100)CdTe on (100)GaAs induced by pulsed laser evaporation. *Applied Physics Letters*, 46(11) (1985), 1081–1083.

- [20] D. Dijkkamp, T. Venkatesan, X. Wu, S. Shaheen, N. Jisrawi, Y. Minlee, W. Mclean, M. Croft: Preparation of Y-Ba-Cu oxide superconductor thin films using pulsed laser evaporation from high T_c bulk material. *Applied Physics Letters*, **51**(8) (1987) 619–621.
- [21] D. Fork, D. Fenner, G. Connell, J. Phillips, T. Geballe: Epitaxial yttria-stabilized zirconia on hydrogen-terminated Si by pulsed laser deposition. *Appl. Phys. Lett.*, 57(11) (1990) 1137–1139.
- [22] R. Ramesh, K. Luther, B. Wilkens, D. Hart, E. Wang, J. Tarascon, A. Inam, X. Wu, T. Venkatesan: Epitaxial growth of ferroelectric bismuth titanate thin films by pulsed laser deposition. *Appl. Phys. Lett.*, 57(15) (1990) 1505–1507.
- [23] A. Rengan, J. Narayan in E. Fogarassy, S. Lazare: *Laser Ablation of Electronic Materials*. North Holland, 1992, Elsevier.
- [24] B. Holzapfel, B. Roas, L. Schultz, P. Bauer, G. Saemannischenko: Off-axis laser deposition of YBa₂Cu₃O_{7-δ} thin films.
 Applied Physics Letters, 61(26) (1992) 3178–3180.
- [25] R. J. Kennedy: YBa₂Cu₃O_{7-x} and YBa₂Cu₃O_{7-x}/PrBa₂Cu₃O_{7-x} produced by laser ablation. *Thin Solid Films*, **214** (1992) 223–228.
- [26] D. B. Chrisey, G. K. Hubler eds.: *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*. New York, 1994, John Wiley and Sons. Chapter 13
- [27] D. B. Chrisey, G. K. Hubler eds.: *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*. New York, 1994, John Wiley and Sons. Chapter 10
- [28] S. Yilmaz, T. Venkatesan, R. Gerhardmulthaupt: Pulsed laser deposition of stoichiometric potassiumtantalate-niobate films from segmented evaporation targets. *Applied Physics Letters*, 58(22) (1991) 2479–2481.
- [29] A. E. Day, J. S. Zabinski: A parametric study of pulsed laser deposited niobium diselenide thin film growth. *Thin Solid Films*, 238(2) (1993) 207–212.
- [30] T. Scharf, H. U. Krebs: Influence of inert gas pressure on deposition rate during pulsed laser deposition. *Applied Physics A*, 75(5) (2002) 551–554.
- [31] A. Rahm, M. Lorenz, T. Nobis, G. Zimmermann, M. Grundmann, B. Fuhrmann, F. Syrowatka: Pulsed laser deposition and characterization of ZnO nanowires with regular lateral arrangement. *Applied Physics A*, 88(1) (2007) 31–34.
- [32] D. Bäuerle: *Laser Processing and Chemistry*. 3rd ed. Berlin, 2000, Edition Springer-Verlag. Chapters 11–15
- [33] W. Kautek, B. Roas, L. Schultz: Formation of y-ba-cu-oxide thin-films by pulsed laser deposition a comparative-study in the UV, visible and IR-range. *Thin Solid Films*, **191** (1990) 317–334.
- [34] R. Teghil, L. D'Alessio, A. Santagata, M. Zaccagnino, D. Ferro, D. Sordelet: Picosecond and femtosecond pulsed laser ablation and deposition of quasicristals. *Applied Surface Science*, 210 (2003) 307–317.
- [35] T. Csákó, J. Budai, T. Szörényi: Property improvement of pulsed laser deposited boron carbide films by pulse shortening. *Applied Surface Science*, 252 (2006) 4707–4711.
- [36] J. Arias, M. Mayor, J. Pou, B. Leon, M. Perez-Amor: Pulse repetition rate dependence of hydroxilapatite deposition by laser ablation. *Vacuum*, 67 (2002) 653–657.
- [37] J. Lappalainen, J. Frantti, V. Lantto: Effect of laser-ablation process parameters and post-anneling treatment on ferroelectric PZT thin films. *Applied Surface Science*, **142** (1999) 407–412.

- [38] I. Bertóti, T. Szörényi, F. Antoni, E. Fogarassy: The effect of process parameters on the chemical structure of pulsed laser deposited carbon nitride films. *Diamond and Related Materials*, **11** (2002) 1157–1160.
- [39] C. M. Niu, C. M. Lieber: Exploiting laser based methods for low-temperature solid-state synthesis growth of a series of metastable $(Sr_{1-x}M_x)_{1-\delta}$ -CuO₂ materials. Jornal of the American Chemical Society, **115**(1) (1993) 137–144.
- [40] F. X. Rong: Liquid target pulsed laser deposition. Applied Physics Letters, **67**(7) (1995) 1022–1024.
- [41] A. Piqué, R. McGill, D. Chrisey, D. Leonhardt, T. Mslna, B. Spargo, J. Callahan, R. Vachet, R. Chung, M. Bucaro: Growth of organic thin films by the matrix assisted pulsed laser evaporation (MAPLE) technique. *Thin Solid Films*, 355 (1999) 536–541.
- [42] M. Strikovski, J.H. Miller: Pulsed laser deposition of oxides: Why the optimum rate is about 1 angstrom per pulse. *Applied Physics Letters*, 73(12) (1998) 1733–1735.
- [43] X. Xiong, D. Winkler: Rapid deposition of biaxially-textured CeO2 buffer layers on polycrystalline nickel alloy for superconducting tapes by ion assisted pulsed laser deposition. *Physica C*, 336(1–2) (2000) 70–74.
- [44] W. McLean, E. Fehring, E. Dragon, B. Warner: High rate PLD of diamond-like-carbon utilizing copper vapor lasers. *Proceedings of ICALEO '94 Orlando*, Florida, October 17–20,1994.
- [45] D. B. Chrisey, G. K. Hubler eds.: *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*. New York, 1994, John Wiley and Sons. Chapter 6
- [46] D. B. Geohegan, A. Puretzky, D. Rader: Gas-phase nanoparticle formation and transport during PLD of Y₁Ba₂Cu₃O_{7-δ}. *Applied Physics Letters*, **74** (1999) 3788–3790.
- [47] S. Chandrasekhar: *Hydrodynamic and Hydromagnetic Stability*. Oxford, 1961, Clarendon Press.
- [48] A. Giardini Guidoni, R. Kelly, A. Mele, A. Miotello: Heating effects and gas-dynamic expansion of the plasma plume produced by irradiating a solid with laser pulses. *Plasma Sources Science and Technology*, 6 (1997) 260–269.
- [49] F. Antoni, C. Fuchs, E. Fogarassy: Analytical description of the film thickness distribution obtained by the pulsed laser ablation of a monoatomic target: application to silicon and germanium. *Applied Surface Science*, 96–98 (1996) 50–54.
- [50] D. B. Chrisey, G. K. Hubler eds.: *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*. New York, 1994, John Wiley and Sons. Chapter 7
- [51] A. D. Akhsakhalyan, S. V. Gaponov, V. I. Luchin, A. P. Chirimanov: Angular-distribution of scattering erosion laser plasma in vacuum. *Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki*, **33** (1988) 1885–1892.
- [52] S. I. Anisimov, B. S. Luk'yanchuk, A. Luches: An analytical model for three-dimensional laser plume expansion into vacuum in hydrodynamic regime. *Applied Surface Science*, 96–98 (1996) 24–32.
- [53] S. G. Hansen, T. E. Robitaille: Characterization of the pulsed laser evaporation process selenium thin-film formation. *Applied Physic Letters*, **50** (1987) 359–361.
- [54] S. Lazare, V. Granier: Ultraviolet-laser ablation of polymers yield and spatial-distribution of products deposition. *Chemical Physics Letters*, 168 (1990) 593–597.
- [55] M. G. Norton, C. B. Carter: On the optimization of the laser ablation process for the deposition of YBa₂Cu₃O₇-delta thin-films. *Physica C*, **172** (1990) 47–56.

- [56] E. Agnostinelli, S. Kaciulis, M. Vittori-Antisari: Freat reduction of particulates in pulsed laser deposition of Ag–Co films by using a shaded off-axis geometry. *Applied Surface Science*, 156 (2000) 143–148.
- [57] P. K. Schenck, M. D. Vaudin, D. W. Bonnell, J. W. Hastie, A. J. Paul: Particulate reduction in the pulsed laser deposition of barium titanate thin films. *Applied Surface Science*, 127–129 (1998) 655–661.
- [58] I. Weaver, C. L. S. Lewis: Aspects of particulate production from metals exposed to pulsed laser radiation. *Applied Surface Science*, 96–98 (1996) 663–667.
- [59] M. Ozegowski, K. Meteva, S. Metev, G. Sepold: Pulsed laser deposition of multicomponent metal and oxide films. *Applied Surface Science*, 138–139 (1999) 68–74.
- [60] B. D. Jackson, P. R. Herman: Vacuum–ultraviolet pulsed-laser deposition of silicon dioxide thin films. *Applied Surface Science*, **127–129** (1998) 595–600.
- [61] H.-J. Scheibe, A. A. Gorbunov, G. K. Baranova, N. V. Klassen, V. I. Konov, M. P. Kulakov, W. Pompe, A. M. Prokhorov, H.-J. Weiss: Thin film deposition by excimer laser evaporation. *Thin Solid Films*, 189 (1990) 283–291.
- [62] N. Arnold, D. Bäuerle: Uniform target ablation in pulsed-laser deposition. *Applied Physics A* **189** (1999) 283–291.
- [63] T. J. Jackson, N. J. Appleyard, M. J. Cooper, D. H. Richards, S. B. Palmer: Holder and laser-beam scanner for use in laser-ablation deposition of thin-films. *Measurement Science and Technology*, 6 (1995) 128–130.
- [64] J. T. Cheung, H. Sankur: Growth of thin-films by laser-induced evaporation. CRC Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, **15** (1988) 63–109.
- [65] T. Szörényi, Z. Kántor, Z. Tóth, P. Heszler: Pulsed laser deposition from solid and molten metals. Applied Surface Science, 138 (1999) 275–279.
- [66] J. J. Dubowski, P. K. Bhat, D. F. Williams, P. Becla: Ejection of neutral and charged-particles from CdTe and Cd_{0.96}Mn_{0.04}Te induced by pulsed laser irradiation.
 Journal of Vacuum Science and Technology A Vacuum Surfaces and Films, 4 (1986) 1879–1883.
- [67] H. Dupendant, J. P. Gavigan, D. Givord, A. Lienard, J. P. Rebouillat, Y. Souche: Velocity distribution of micron-size particles in thin-film laser ablation deposition (LAD) of metals and oxide superconductors. *Applied Surface Science*, 43 (1989) 369–376.
- [68] D. B. Geohegan: Fast intensified-CCD photography of YBa₂Cu₃O_{7-x} laser ablation in vacuum and ambient oxygen, *Applied Physics Letters*, **60** (1992) 2732–2734.
- [69] T. Venkatesan, X. D. Wu, R. Muenchausen, A. Pique: Pulsed laser deposition future-directions. MRS Bulletin, 17 (1992) 54–58.
- [70] D. Lubben, S. A. Barnett, K. Suzuki, S. Gorbatkin, J. E. Greene: Laser-induced plasmas for primary ion deposition of epitaxial Ge and Si films. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 3 (1985) 968–974.
- [71] C. D. Fernandez, J. L. Vassent, D. Givord: Thin film deposition by magnetic field-assisted pulsed laser assembly. *Applied Surface Science*, **138** (1999) 150–154.
- [72] G. Radhakrishnan, P. M. Adams: Pulsed-laser deposition of particulate-free TiC coatings for tribological applications. *Applied Physics A*, 69 (1999) S33–S38.
- [73] N. Inoue, T. Ozaki, T. Monnaka, S. Kashiwabara, R. Fujimoto: A new pulsed laser deposition method using an aperture plate. *Japanese Journal of Applied Physics*, 36(1997) 704–709.

- [74] S. J. Henley, M. N. R. Ashfold, S. R. J. Pearce: The structure and composition of lithium fluoride films grown by off-axis pulsed laser ablation. *Applied Surface Science*, 217 (2003) 68–77.
- [75] K. Kinoshita, H. Ishibashi, T. Kobayashi: Improved surface smoothness of YBa₂Cu₃O_y films and related multilayers by ArF excimer-laser deposition with shadow mask eclipse method. *Japanese Journal of Applied Physics Part 2 – Letters*, **33** (1994) L417–L420.
- [76] Ch. Chen, P. P. Ong, H. Wang: Fabrication of TiN thin film by shadow-masked pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*, **382** (2001) 275–279.
- [77] E. Kaidashev, V. Dneprovski, D. Breus, R. N. Sheftal: Shadowed off-axis pulsed laser deposition of YBa₂Cu₃O_{7_x} thin films.
 Journal of Superconductivity: Incorporating Novel Magnetism, 13 (2000) 407–410.
- [78] N. Inoue, T. Ninomiya, S. Kashiwabara, R. Fujimoto: Ta₂O₅ thin-films deposited by off-axis and onaxis pulsed laser deposition techniques. *Applied Physics A*, **69** (1999) S609–S612.
- [79] N. Inoue, T. Monnaka, S. Kashiwabara, R. Fujimoto: Thickness of Ta₂O₅ thin-films deposited by a new pulsed laser deposition technique. *Applied Surface Science* **127–129** (1998) 536–539.
- [80] T. Kobayashi, H. Akiyoshi, M. Tachiki: Development of prominent PLD (Aurora method) suitable for high-quality and low temperature film growth, *Applied Surface Science* 197–198 (2002) 294–303.
- [81] H. Chiba, K. Murakami, O. Eryu, K. Shihoyama, T. Mochizuki, K. Masuda: Laser excitation effects on laser ablated particles in fabrication of high-T_c superconducting thin-films. *Japanese Journal of Applied Physics Part 2 – Letters*, **30** (1991) L732–L734.
- [82] A. A. Gorbunov, W. Pompe, A. Sewing, S.V. Gaponov, A. D. Akhsakhalyan, L. G. Zabrodin, I. A. Kas'kov, E. B. Klyenkov, A. P. Morozov, N. N. Salaschenko, R. Dietsch, H. Mai, S. Viillmar: Ultrathin film deposition by pulsed laser ablation using crossed beams. *Applied Surface Science*, 96–98 (1996) 649–655.
- [83] R. Dietsch, Th. Holz, H. Mai, M. Panzner, S. Völlmar: Pulsed laser deposition (PLD) an advanced state for technical applications. *Optical and Quantum Electronics* 27 (1995) 1385–1396.
- [84] D. B. Chrisey, G. K. Hubler eds.: Pulsed Laser Deposition of Thin Films. New York, 1994, John Wiley and Sons. Chapter 11
- [85] R. Dietsch, Th. Holz, H. Mai, C.-F. Meyer, R. Scholz, B. Wehner: High precision large area PLD of X-ray optical multilayers. *Applied Surface Science* 127–129 (1998) 451–456.
- [86] A. S. Kuzanyan, G. R. Badalyan, V. R. Nikoghosyan, A. L. Gyulamiryan, A. M. Gulian: Three simple methods to obtain large area thin films by pulsed laser deposition. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, **11** (2001) 3852–3855.
- [87] M. Fukutomi, K. Komori, K. Kawagishi, K. Togano: A new laser plume scanning technique for uniform large YBa₂Cu₃O_{7-x} deposition. *Physica C* 357–360 (2001) 1342–1345.
- [88] J. A. Greer: High quality YBCO films grown over large areas by pulsed laser deposition. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, **10** (1992) 1821–1826.
- [89] S. Boughaba, U, M. Islam, J. P. McCaffrey, G. I. Sproule, M. J. Graham: Ultrathin Ta₂O₅ films produced by large-area pulsed laser deposition. *Thin Solid Films* **371** (2000) 119–125.
- [90] J. A. Greer, M. D. Tabat, C. Lu: Future trends for large-area pulsed laser deposition. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **121** (1997) 357–362.

- [91] R. C. Y. Auyeung, J. S. Horwitz, L. A. Knauss, D. B. Chrisey: In situ pulsed laser deposition of largearea ceramic and multilayer films for applications in industry. *Review of Scientific Instruments*, 68 (1997) 3872–3876.
- [92] S. R. Foltyn, R. E. Muenchausen, R. C. Dye, X. D. Wu, L. Luo, D. W. Cooke, Taber: Large-area, twosided superconducting YBa₂Cu₃O_{7-x} films deposited by pulsed laser deposition. *Applied Physics Letters* **59** (1991) 1374–1376.
- [93] N. J. Ianno, K. B. Erington: Thin films of uniform thickness by pulsed laser deposition. *Review of Scientific Instruments*, **63** (1992) 3525–3526.
- [94] M. Lorenz, H. Hochmuth, D. Natusch, K. Kreher: Highly reproducible large-area and double-sided pulsed laser deposition of HTSC YBCO:Ag thin films for microwave applications. *Applied Physics A*, 69 (1999) S905–S911.
- [95] M. Siegert, W. Zander, J. Lisoni, J. Schubert, Ch. Buchal: Off-axis pulsed laser deposition system for epitaxial oxide growth on substrates up to 2 inches in diameter. *Applied Physics A*, 69 (1999) S779–S781.
- [96] B. Schey, W. Biegel, M. Kuhn, R. Klarmann, B. Stritzker: Pulsed laser deposition of YBCO thin films on 7×20-cm² substrates. *Applied Surface Science*, 127–129 (1998) 540–543.
- [97] J. M. Lackner, W. Waldhauser, R. Ebner: Large-area high-rate pulsed laser deposition of smooth TiC_xN_{1-x} coatings at room temperature—mechanical and tribological properties. Surface and Coatings Technology, **188–189** (2004) 519–524.
- [98] R. Kelly, A. Miotello: Laser-pulse sputtering of atoms and molecules Part II. Recondensation effects. *Nuclear Instruments and Methods in Physics B*, **91** (1994) 682–691.
- [99] I. A. Movtchan, R. W. Dreyfus, W. Marine, M. Sentis, M. Autric, G. Le Lay, N. Merk: Luminescence from a Si–SiO₂ nanocluster-like structure prepared by laser ablation. *Thin Solid Films*, 255 (1995) 286–289.
- [100] I. A. Movtchan, W. Marine, R. W. Dreyfus, H. C. Le, M. Sentis, M. Autric: Optical spectroscopy of emission from Si–SiO₂ nanoclusters formed by laser ablation. *Applied Surface Science*, 96–98 (1996) 251–260.
- [101] L. Patrone, D. Nelson, V. I. Safarov, M. Sentis, W. Marine, S. Giorgo: Photoluminescence of silicone nanoclusters with reduced size dispersion produced by laser ablation. *Journal of Applied Physics*, 87 (2000) 3829–3837.
- [102] W. Marine, L. Patrone, B. Luk'yanchuk, M. Sentis: Strategy of nanocluster and nanostructure synthesis by conventional pulsed laser ablation. *Applied Surface Science*, 154–155 (2000) 345–352.
- [103] F. Claeyssens, A. Cheesman, S. J Henley, M. N. R. Ashfold: Studies of the plume accompanying pulsed laser ablation of zinc oxide. *Journal of Applied Physics*, 92 (2002) 6886–6894.
- [104] A. Mashuda, S. Usui, Y. Yamanaka, Y. Yonezawa, T. Minamikawa, M. Suzuki, A. Morimoto, M. Kumeda, T. Shimizu: Oxidation process in pulsed laser ablation of Si with various ambients. *Thin Solid Films*, **416** (2002) 106–113.
- [105] D. W. Zeng, K. C. Yung, C. S. Xie: UV Nd:YAG laser ablation of copper: chemical states in both crater and halo studied by XPS. *Applied Surface Science*, 217 (2003) 170–180.
- [106] M. Mendes, R. Vilar: Influence of the processing parameters on the formation and deposition of particles in UV pulsed laser ablation of Al₂O₃-TiC ceramics. *Applied Surface Science*, **217** (2003) 149–162.
- [107] T. Szörényi, B. Hopp, Zs. Geretovszky: A novel PLD configuration for deposition of films of improved quality: a case study of carbon nitride. *Applied Physics A*, **79** (2004) 1207–1209.

- [108] T. Szörényi, Zs. Geretovszky: Comparison of growth rate and surface structure of carbon nitride films, pulsed laser deposited in parallel, on axis planes. *Thin Solid Films*, 453–454 (2004) 431–435.
- [109] Zs. Geretovszky, T. Szörényi: Compositional and thickness distribution of carbon nitride films grown by PLD in the target plane. *Thin Solid Films*, **453–454** (2004) 172–176.
- [110] T. Szörényi, Zs. Geretovszky: Thin film growth by inverse pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*, **484** (2005) 165–169.
- [111] Szegedi Tudományegyetem (HU), Geretovszky Zs. (HU), Égerházi L. (HU), Szörényi T. (HU): Method and target-substrate arrangement for building a homogeneous coating of uniform thickness on the substrate from a plasma produced by a pulsed laser. *PCT szabadalmi bejelentés*, WO 2007/036753 C23C, 05.04.2007
- [112] <u>L. Égerházi</u>, Zs. Geretovszky, T. Szörényi: Inverse pulsed laser deposition. *Applied Physics A*, **93** (2008) 789–793.
- [113] T. Szörényi, E. Fogarassy: Pressure control of properties of pulsed laser deposited carbon and carbon nitride films. *Journal of Applied Physics*, 94 (2003) 2097–2101.
- [114] P. Petrik, T. Lohner, <u>L. Égerházi</u>, Zs. Geretovszky: Optical models for the ellipsometric characterization of carbon nitride layers prepared by inverse pulsed laser deposition. *Applied Surface Science*, 253 (2006) 173–176.
- [115] <u>L. Égerházi</u>, Zs. Geretovszky, T. Szörényi: Carbon nitride films of uniform thickness by inverse PLD. *Applied Surface Science*, **253** (2007) 8197–8200.
- [116] http://ddsdx.uthscsa.edu/Imagetool.asp.
- [117] http://rsb.info.nih.gov/ij/plugins/fraclac/fraclac.html.
- [118] M. D. Abramoff, P. J. Magelhaes, S. J. Ram: Image Processing with ImageJ. Biophotonics International 11 (2004) 36–42.
- [119] <u>L. Égerházi</u>, Zs. Geretovszky, and T. Szörényi: Thickness distribution of carbon nitride films grown by inverse pulsed laser deposition. *Applied Surface Science*, 247, 182-187 (2005)
- [120] http://164.67.193.121/machinefiles/pdf/Dektak.pdf p. 221–223.
- [121] John C. Russ: *Fractal surfaces*. New York, 1994, Plenum Press.
- [122] Szántó Ferenc: *A kolloidkémia alapjai*. Szeged, 1995, Jatepress.
- [123] M. Mabrook, P. Hawkins: A rapidly responsing sensor for benzene, methanol and ethanol vapours based on films of titanium-dioxide dispersed in a polymer operated at room temperature. *Sensors and Actuators B*, **75** (2001) 197–202.
- [124] E. György, G. Socol, E. Axente, I. N. Mihailescu, C. Ducu, S. Ciuca: Anatase phase TiO₂ thin films obtained by pulsed laser deposition for gas sensing applications. *Applied Surface Science*, 247 (2005) 429–433.
- [125] L. Yadava, N. Ch. Guptab, R. Dwivedic, R. S. Singha: Sensing behavior and mechanism of titanium dioxide-based MOS hydrogen sensor. *Microelectronics Journal*, 38 (2007) 1226–1232.
- [126] <u>L. Égerházi</u>, Zs. Geretovszky, T. Csákó, and T. Szörényi: Atomic force microscopic characterization of films grown by inverse pulsed laser deposition. *Applied Surface Science*, 253, 173-176 (2006)
- [127] P. R. Willmott, J. R. Huber: Pulsed laser vaporization and deposition. *Reviews of Modern Physics*, **72** (2000) 315–328

- [128] J. Schoe: Physical aspects of the pulsed laser deposition technique: The stoichiometric transfer of material from target to film. *Applied Surface Science*, 255 (2009) 5191–5198
- [129] D. Sibold, H. M. Urbassek: Effect of gas-phase collisions in pulsed-laser desorption: A threedimensional Monte Carlo simulation study. *Journal of Applied Physics*, 73 (1993) 8544–8551.
- [130] M. Ohring: *Material science of thin films*. 2nd ed. London, 2002, Academic Press.
- [131] A. Richter, R. Smith: Surface growth modes analysed with modern microscopic and computing techniques.
 European Journal of Physics, 17 (1996) 311–321
- [132] V. Fiorentini, D. Fois, S. Oppo: Inhibited Al diffusion and growth roughening of Ga-coated Al(100). *Physical Review Letters*, 77 (1996) 695–698
- [133] G. Guisbiers, O. Van Overschelde, M. Wautelet, Ph. Leclère, R. Lazzaroni: Fractal dimension, growth mode and residual stress of metal thin films. *Journal of Physics D*, 40 (2007) 1077–1099
- [134] T. Vicsek: *Fractal Growth Phenomena*. Singapore/New Jersey, 2002, World Scientific.
- [135] R. Messier: Toward quantification of thin film morphology. Journal of Vacuum Science and Technology A, 4 (1986) 490–495.
- [136] V. A. Eremeyev, E. A. Ivanova, N. F. Morozov, S. E. Strochkov: Natural vibrations in a system of nanotubes. *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics*, **49** (2008), 291–300.
- [137] N. Arnold, J. Gruber, J. Heitz: Spherical expansion of the vapor plume into ambient gas: an analytical model. *Applied Physics A – Materials Science & Processing*, **69** (1999) S87–S93.
- [138] <u>L. Égerházi</u>, Zs. Geretovszky, and T. Szörényi: On the orientation independence of inverse pulsed laser deposition. *Applied Surface Science*, **252**, 4656-4660 (2006)
- [139] A. A. Morozov, Zs. Geretovszky, <u>L. Égerházi</u>, and T. Szörényi: A point source analytical model of inverse pulsed laser deposition. *Applied Physics A – Materials Science and Processing*, **93(3)**, 691–696 (2008)