Impulzuszérezekkel módosított szén és szilícium felületek vizsgálata Raman-spektroszkópiával és ellipszometriai módszerekkel

Doktori (Ph.D.) értekezés

Szerző:

Csontos János

Témavezetők:

Dr. Tóth Zsolt

tudományos főmunkatárs

Dr. Budai Judit

tudományos munkatárs

Fizika Doktori Iskola

Fizika Intézet

SZTE-TTIK

Szeged

2018

Tartalomjegyzék:

1. Rövidítésjegyzék	5
2. Előszó	6
3. Irodalmi áttekintés	9
3.1. Tudományos előzmények	9
3.1.1. Szén módosulatok lézeres besugárzásának a kötésszerkezetre gyakorolt hatása	9
3.1.2. Szén céltárgyakon keltett periodikus struktúrák	10
3.1.3. Ultragyors folyamatok ellipszometriai vizsgálata	12
3.2. Alkalmazott vizsgálati módszerek	13
3.2.1. Pásztázó elektronmikroszkópia	13
3.2.2. Raman-spektroszkópia	15
3.2.3. Ellipszometria	20
3.2.3.1. Spektrális ellipszometria	22
3.2.3.2. Null-ellipszometria	23
3.2.4. Kéthőmérséklet modell	25
4. Célkitűzés	28
5. Módszerek	30
5.1. Mintakészítés	30
5.1.1. Üvegszerű szén céltárgyak nagy intenzitású lézerekkel történő megmunkálása	30
5.1.2. Üvegszerű szén felszínének kezelése eltérő impulzushosszú lézerimpulzusokkal	31
5.1.3. Szilícium felszín ultrarövid lézerimpulzusokkal való gerjesztésének in-situ vizsgálata	33
5.2. Mintakarakterizáció	34
5.2.1. Pásztázó elektronmikroszkópia és az elektronmikroszkópos képek kiértékelése	34
5.2.2. Raman-spektroszkópiai mérések	36
5.2.3. Ellipszometria	36

5.2.3.1. Forgó kompenzátoros ellipszométer formulái	38
6. Eredmények	40
6.1. Impulzlézerekkel módosított felületű üvegszerű szén céltárgyak Raman-spektrumának kiértékelése	40
6.1.1. A fejezethez tartozó tézisem	47
6.2. Impulzlézerekkel módosított üvegszerű szén ex-situ vizsgálata ellipszometriával és Raman-spektroszkópiával	48
6.2.1. Ellipszometriai eredmények	48
6.2.2. Raman-spektroszkópiai eredmények	55
6.2.4. A fejezethez tartozó tézisem	61
6.3. Üvegszerű szén felületeken impulzlézerekkel kialakított periodikus struktúrák vizsgálata	62
6.3.1. Ti:Zafír lézeres felületmódosítás eredményei	62
6.3.2. Festék-KrF lézeres felületmódosítás eredményei	69
6.3.3. Kötésszerkezet vizsgálata Raman-spektroszkópiával	72
6.3.4. A fejezethez tartozó tézisem	77
6.4. Pumpa-próba null-ellipszométer tervezése, megépítése és kalibrációja ultragyors folyamatok vizsgálatára	78
6.4.1. Mérőberendezés felépítése	78
6.4.2. A mérőberendezés és az optikai elemek kalibrációja	82
6.4.3. A fejezethez tartozó tézisem	86
6.5. Tranziens optikai adatok vizsgálata pumpa-próba null-ellipszometriával	87
6.5.1. Nyers adatok kiértékelése	87
6.5.2. Eredmények	90
6.5.3. A fejezethez tartozó tézisem	96
7. Magyar nyelvű összefoglaló	97
8. Angol nyelvű összefoglaló	102

TARTALOMJEGYZÉK

9. Saját publikációk.....	107
10. Köszönetnyilvánítás	108
11. Irodalomjegyzék	109

1. Rövidítésjegyzék

Jelölés	Angol név	Leírás
2TM	Two Temperature Model	Kéthőmérséklet modell
GC	Glassy Carbon	Üvegszerű szén
TE	Volumetric Energy Density	Térfogati Energiasűrűség
FFT	Fast Fourier Transformation	Gyors Fourier-transzformáció
LIPSS	Laser Induced Periodic Surface Structures	Lézer indukált periodikus felületi struktúra
HSFL	High Spatial Frequency Laser Induced Structures	Nagy térbeli frekvenciájú lézer indukált periodikus felületi struktúra
LSFL	Low Spatial Frequency Laser Induced Structures	Kis térbeli frekvenciájú lézer indukált periodikus felületi struktúra
CPA	Chirped Pulse Amplification	Csörpölt impulzusú erősítés
HOPG	Highly Oriented Pyrolytic Graphite	Nagy rendezettségű pirolitikus grafit
a-C	Amorphous Carbon	Amorf szén
ta-C	Tetrahedral Amorphous Carbon	Tetraéderes amorf szén
a-C:H	Amorphous Hydrogenated Carbon	Hidrogénezett amorf szén
μc-grafit	Microcrystalline Graphite	Mikrokristályos grafit
nc-grafit	Nanocrystalline Graphite	Nanokristályos grafit
MSE	Mean Square Error	Közepes négyzetes hiba
BBO	Beta Barium Borate	Béta-bárium-borát
Si	Silicon	Szilícium

2. Előszó

A lézer 1960-as felfedezését követően világszerte erőteljes kutatás indult meg a lézer-anyag kölcsönhatás vizsgálata céljából. Napjainkban ezen kutatások eredményét hasznosítja az ipar, ahol a lézereket elterjedten használják gravírozásra, fűrésra, vágásra, hegesztésre. Lézerekkel az anyag strukturális, szerkezeti változását is elő tudjuk idézni, így az alkalmazható a szilárdtest felületek kifűtésére, keményítésére, reflexiós tulajdonságainak megváltoztatására, újrakristályosítására. Noha ezen alkalmazási területek tudományos alapjait már régóta lefektették, a szilárdtestek szerkezetének átalakításával kapcsolatosan napjainkban is intenzív kutatás folyik. Ennek egyik oka, hogy a végbemenő folyamatokat a lézer paraméterei mellett a megmunkálni kívánt céltárgy anyaga is befolyásolja, ami miatt a kísérleti és az alkalmazási lehetőségek tárháza bőséges.

Impulzusüzemű lézerrel történő anyagmegmunkálás esetén az alkalmazott intenzitástól függően eltérő folyamatok valósulnak meg. Általánosságban elmondható, hogy kisebb intenzitások esetén a lézer által közölt energia az anyag felületének felmelegedését idézi elő. Nagyobb intenzitások esetén a minta nemcsak felmelegedik, de meg is olvadhat, valamint el is párologhat. Nagy ($>10^6$ W/cm²) teljesítménysűrűség esetén az elpárolgott anyag ionizációja is fellép, ami következtében plazmafelhő képződik a minta felszínén.

Az impulzusidő szempontjából két tartományra bonthatjuk a lézer-anyag kölcsönhatást. Abban az esetben, ha lézerimpulzus hossza jóval meghaladja az elektron-rács kölcsönhatási időt, az elektron alrendszer termalizálódik az impulzus ideje alatt, azaz a két alrendszer hőmérséklete kiegyenlítődik. Ebben az esetben játszódnak le a klasszikus felfűtési, olvadási és párolgási folyamatok. Ultrarövid impulzusok esetén az impulzus időbeli hossza kisebb, mint az elektron-rács kölcsönhatás karakterisztikus ideje. Ilyen esetben a céltárgyban az elektronok gerjesztése játszódik le először. Ez ahhoz a sajátos állapothoz vezet, hogy az elektron alrendszer hőmérséklete lényegesen nagyobb lesz a rácshőmérsékletnél. Ezt a jelenséget a kéthőmérséklet modell írja le. A kötésekől kiszakított nagy kinetikus energiájú elektronok szórási folyamatok során adják át az energiájukat a rácsszerkezetnek, amelyet nagyrészt el is hagynak. Az ionizált rácsot már nem tartják össze kötések, a pozitív ionok taszító hatása miatt a rács szétesik. Ezt a folyamatot nevezik Coulomb-robbanásnak, aminek a következményeként intenzív plazmaképződés jön létre. Emiatt a minta felszínén nemcsak a hőmérséklet, de a nyomás is megnövekszik, elérve akár több GPa-t [1].

Ezeket a folyamatokat erősen befolyásolják a lézerimpulzus további paraméterei, így a hullámhossz, az időbeli és térbeli koherencia, polarizáció, és a fény beesési szöge. A kialakuló jelenségek szempontjából meghatározó lehet, hogy a felületet mennyi lézerimpulzus éri (lövésszám), és természetesen meghatározó szerepe van az anyagi tulajdonságoknak is, mint például az anyag kémiai összetételének, kötősszerkezetének, mikroszerkezetének, az optikai, elektromos és hőtani tulajdonságoknak. Ezen paraméterek egyidejű figyelembevétele és a különböző lézerekkel történő anyagmegmunkálás összehasonlítása a meglehetősen sok paramétertér miatt nem egyszerű feladat.

A doktori kutatásaim első szakaszában különböző időbeli hosszúságú (néhány ns, valamint a fs – ps tartományba eső) lézerimpulzusok hatásait tanulmányoztam szén, illetve szilícium céltárgyakon. A megmunkálást követően, a lézerindukált folyamatok következményeit vizsgáltam ex-situ módszerekkel. Elsősorban optikai és elektronmikroszkópiát alkalmaztam a felületi struktúrák vizsgálatára. A szerkezeti változásokat Raman-spektroszkópia, valamint spektroszkópiai ellipszometria segítségével tanulmányoztam. Az ex-situ vizsgálatok alapján a lézerimpulzus-anyag kölcsönhatás időbeli lefutására csak következtetéseket tudunk felállítani. A doktori munkám második szakaszában ezért fordultam az in-situ vizsgálatok irányába, amelyekkel ezeket a folyamatokat az impulzuslézeres megmunkálás meglehetősen rövid ideje alatt is tanulmányozni lehet. A piko- vagy femtoszekundumos időskálán lejátszódó, viszonylag kis lézerintenzitással előidézett folyamatokat pumpa-próba technika segítségével vizsgáltam. Ez utóbbi módszerhez építettem egy pumpa-próba elrendezésben működő ellipszométert, ami egy unikális laboratóriumi eszköz. Bár a kezdeti laboratóriumi lépések küzdelmesek voltak, sikerült méréseket végezni szubpikoszekundumos időbeli feloldással az ultrarövid lézerimpulzus – szilícium felület kölcsönhatásának vizsgálatához. E mérések értelmezése céljából a munkám utolsó szakaszában a kéthőmérséklet modell felhasználásával egy elméleti leírást dolgoztam ki.

A doktori értekezésemet hét fejezetre osztottam. Az általam használt rövidítések feloldását a dolgozat elején adtam meg. Az előszót követően a 2. fejezetben a dolgozatomhoz kapcsolódó kutatási területekről adok irodalmi összefoglalót. Ezt követően a 3. fejezetben bemutatom az alkalmazott vizsgálati módszerek fizikai hátterét. A 4. fejezetben megfogalmazom céljaimat, majd az 5. fejezetben rátérek a kísérleti körülmények, valamint az alkalmazott modellek ismertetésére. A 6. fejezetben ismertetem az elért eredményeimet, majd a 7. fejezetben az eredményeimet

tézispontokban foglalom össze. Ezt követik az angol nyelvű összefoglaló, a saját publikációs jegyzék, és a köszönetnyilvánítás. Végül a dolgozatomat az elkészítése során felhasznált irodalmi források listájával zárom.

3. Irodalmi áttekintés

3.1. Tudományos előzmények

3.1.1. Szén módosulatok lézeres besugárzásának a kötésszerkezetre gyakorolt hatása

Impulzusüzemű lézerrel történő anyagmegmunkálás esetén, a minta felszínén kialakuló hőmérséklet, illetve nyomás jelentősen függ a lézer paramétereitől, úgymint az impulzus energiájától, időtartamától, hullámhosszától, időbeli kontrasztjától, stb. A felületen és az alatta lévő tartományban kialakuló hőmérséklet-, illetve nyomáseloszlás nagymértékben befolyásolja a mintában létrejövő szerkezeti változásokat. A lézeres besugárzás kötésszerkezetre gyakorolt hatása szén céltárgyakon jól vizsgálható, mivel oxidjai légneműek, így a megmunkálás során keletkező oxidált formája nem "szennyezi" a felszínt. Továbbá a különféle kötésszerkezeti formái, allotróp módosulatai igen eltérő optikai, mechanikai tulajdonságokkal rendelkeznek, így lézerrel megmunkált szén céltárgyak ex-situ vizsgálatával következtetéseket lehet levonni a lézeres besugárzás során kialakuló körülményekről.

A szénnek, mint kémiai anyagnak, szilárd állapotban számos megjelenési formája ismert. Az allotróp kristályos módosulatok a grafit és a gyémánt, a makromolekuláris megjelenési formák például a fullerének és a nanocsövek. A rendezett és rendezetlen szerkezetek közötti átmenetre példa az üvegszerű szén, továbbá rendezetlen kötésszerkezetet mutatnak a különféle amorf módosulatok is. Attól függően, hogy a szén atomok kötésében részt vevő négy vegyértékelektron milyen kötést létesít, megkülönböztetünk sp , sp^2 és sp^3 hibridizált állapotokat. A gyémánt a keménységét a tetraédes szimmetriát mutató sp^3 -as kötések által meghatározott kristályszerkezetnek köszönheti. A grafitban az sp^2 -es hibrid kötések alakítják ki a hatszöges szimmetriájú grafén síkokat, amelyek közt delokalizált elektronok létesítenek gyenge, fémes jellegű kötést. Azonban vannak olyan szén módosulatok, mint amilyenek az amorf szenek, ahol egyszerre előfordulhatnak sp^2 és sp^3 -as kötések is. Abban az esetben, ha az amorf módosulatban az sp^3 -as kötések vannak túlsúlyban gyémántszerű amorf szénről, ha pedig az sp^2 -es kötések dominanciája érvényesül, grafitszerű amorf szénről beszélünk [2].

Számos kutatás foglalkozott már amorf, illetve nagyobb rendezettségi fokkal rendelkező szén módosulatok lézeres megmunkálásával, vizsgálva az atomkötések hibridizációs fokának változását. Nagy rendezettségi fokú pirolitikus grafit (HOPG) ArF lézerrel történő megmunkálása során Mechler Ádám és munkatársai azt tapasztalták [3], hogy 15 J/cm²-es energiasűrűség felett

amorf szén jelenik meg a felületen. Nanoszekundumos excimer, illetve frekvenciakétszerezett Nd:YAG lézerimpulzusokkal létrehozott lökeshullámokkal a szén céltárgy felületi keményítését is el lehet érni [4,5]. A felület keményedését Bonelli és munkatársai [6] is tapasztalták, akik grafit felszínén gyémánt részecskék megjelenését figyelték meg, nagy energiájú (250 J/cm^2) impulzusokkal történő felületi kezelést követően. Más kutatók ultrarövid lézerimpulzusokat használtak HOPG minták megmunkálására, és az sp^3 -as kötések koncentrációnövekedését tapasztalták, amit a vékony, de nagymértékben felfűtött rétegvastagsággal magyaráztak [7]. Ezt a megfigyelést molekuladinamikai szimulációk is alátámasztották [8]. A számos kutatás ellenére még mindig maradtak nyitott kérdések, amik miatt érdemes további kísérleteket végezni szén módosulatok lézerrel való kölcsönhatása tekintetében. Így doktori tanulmányaim során céлом volt megvizsgálni, azt a kérdést, hogy szükséges-e az sp^3 -as kötések koncentrációjának növeléséhez nagy rendezettségi fokkal rendelkező szén céltárgy (mint amilyen a HOPG), vagy megvalósítható olyan anyagok esetén is, amelyek nem rendelkeznek nagy rendezettségi fokkal, azonban nem is amorfak, mint például az üvegszerű szén.

3.1.2. Szén céltárgyakon keltett periodikus struktúrák

A minta felszínén létrehozott változások egy másik nagy csoportját alkotják a lézerrel létrehozott periodikus struktúrák. Ilyen, strukturált mintákat számos célból alkalmaznak, így például az aktív felület megnövelésére, nedvesítési tulajdonságok megváltoztatására, védőrétegek létrehozására [9-12], fémek reflexiós tulajdonságainak megváltoztatására [13], félvezetők abszorpciós tulajdonságainak javítására [14]. A felületi struktúra létrehozásához impulzusüzemű lézereket alkalmaznak, amelyek impulzushossza a nanoszekundumos tartománytól a femtoszekundumosig terjedhet. A folyamat angol elnevezéséből, a Laser Induced Periodic Surface Structure szavak kezdőbetűi alapján csak LIPSS-nek rövidített jelenséget nem sokkal a lézer felfedezését követően Birnbaum figyelte meg, miután félvezetőket munkált meg rubinlézerrel [15]. A létrehozott periodikus struktúrákat a periodicitásuk alapján két különböző kategóriába sorolják. Az első esetben a struktúrák periodikus távolsága a megmunkáló lézer hullámhosszánál nagyobb, vagy összemérhető azzal. Ezeket az angol Low Spatial Frequency LIPSS alapján LSFL-nek szokás nevezni. High Spatial Frequency LIPSS szavak után HSFL-nek nevezik [16] azokat a periodikus

struktúrákat, amelyek a lézer hullámhosszának fele, vagy annál is kisebb karakterisztikus távolsággal rendelkeznek.

A lézerrel létrehozott struktúrák tulajdonságai a minta anyagi tulajdonságai mellett nagyban függenek a céltárgyat körülvevő anyagtól, ami lehet légnemű vagy folyékony [17, 18]. E mellett fontos paraméter még a lézer hullámhossza [19], az alkalmazott energiasűrűség [20, 21] és impulzusszám [22, 23]. A lézerrel létrehozott periodikus felületi struktúrákkal kapcsolatban számos lehetséges kialakulási folyamatot említene az irodalomban [24], mint például:

- a beérkező és a felületi struktúrákon szóródó impulzus interferenciája [19, 25-28],
- a lézeres besugárzás következtében létrejövő felületi plazmon, amely kölcsönhat az impulzussal [19, 29-31],
- a felületen megolvadt rétegben létrejövő hidrodinamikai instabilitások, kapilláris hullámok [19, 32-35]
- lézerfény felharmonikusai [36-40] és
- önrendeződés [41-43].

A struktúrák kialakulása mögött megbúvó fizikai folyamatok megosztják a tudományos közösséget, így ez még mindig egy intenzíven kutatott terület. Számos kutatás történt szén módosulatokon létrehozott felületi struktúrákkal kapcsolatban is. Ezek közül jó néhány eredményezett a megvilágító lézer hullámhossznál jóval kisebb periodikus struktúrákat. Huang és munkatársai [44] például grafiton, Ti:Zafir lézerrel létrehozott, 70-, 120-, és 170 nm-es periódushosszal rendelkező felületi struktúrák megjelenését írták le. Golosov és kollégái [45] szintén grafitot munkáltak meg Ti:Zafir lézer segítségével és 110 nm-es periodikus távolsággal rendelkező nanorácsot hoztak létre. Az irodalomban található olyan kutatási eredmény is, amely ~70- és 100 nm-es periódusú struktúrák létrejöttéről számol be HOPG [46], illetve többrétegű grafén [47] femtoszekundumos lézerrel történő megmunkálása esetén. Ezen kutatások és csoportok közül valamennyi a beérkező lézer és a felületen keltett plazmonok interferenciájával magyarázta a HSFL létrejöttét. Ugyanakkor Zhang és csoportja a minta felszínén keltett másodharmonikus interferenciájával magyarázta [48] a HOPG-n femtoszekundumos lézerrel keltett, a hullámhossznál rövidebb szerkezetek megjelenését. Azonban ahogy Golosov [45], úgy Zhang is megfigyelt a lézer

hullámhosszával közel azonos periodikus távolsággal rendelkező struktúrákat is. Hasonlóan, Popescu és csoportja gyémántszerű szénrétegek pikoszekundumos, 532 nm-es hullámhosszú lézerrel történt megvilágítása után, LSFL és HSFL megjelenését is tapasztalta a minta felszínén [49]. Ezekben a kutatásokban a megmunkáló lézer impulzushosszát nem változtatták. Azonban azonos impulzusenergia és hullámhossz mellett az impulzushossz változtatásával eltérő folyamatok válnak dominánssá, így bővebb információ kapható a struktúrákat létrehozó folyamatról, ami felveti ilyen irányú kísérletek elvégzésének igényét.

3.1.3. Ultragyors folyamatok ellipszometriai vizsgálata

Olyan anyagok, illetve vizsgálandó paraméterek esetén, amelyeknél az ex-situ vizsgálati módszer nem ad elegendő információt, a lézer-anyag kölcsönhatás során lejátszódó fizikai folyamatok mélyebb megismeréséhez fontos a folyamatok in-situ módon történő vizsgálata is. Erre adnak lehetőséget az ún. pumpa-próba módszerek, amelyek során a pumpa impulzus kölcsönhat a mintával, majd egy időben késleltetett próba impulzus segítségével detektáljuk a minta felszínén végbemenő változásokat. A két impulzus közti késleltetés változtatásával a kölcsönhatás folyamata időben "letapogatható". A folyamat időbeli felbontása függ a késleltetés pontosságától, valamint az impulzusok hosszától.

Nagy intenzitású femto-, illetve pikoszekundumos impulzusokkal szigetelő, vagy félvezető anyagok besugárzása esetén, a minta felszínén nagy elektronkoncentráció hozható létre, ami megváltoztatja annak reflexiós, valamint abszorpciós tulajdonságait. Ennek a jelenségnek köszönhetően, a pumpa-próba kísérleti módszerrel számos kutató vizsgálta már az anyagok reflexiójának tranziens viselkedését [50-56]. Az anyagok abszorpciója, illetve dielektromos függvényük képzetes része azonban nem vizsgálható egyszerű reflexiós kísérletekkel. Ezzel szemben, ha a mintáról reflektált fény polarizációs állapotának változását vizsgáljuk, akkor már lehetőségünk van ezen paraméterek meghatározására. A vizsgáló fény s és p polarizált komponenseinek intenzitás- és fázisváltozásait vizsgáló módszer az ellipszometria. Hagyományos körülmények között az ellipszometriai mérések lassúak, nem képesek femto- vagy pikoszekundumos skálán lejátszódó folyamatok nyomkövetésére. A pumpa-próba elrendezésben működő ellipszometerek azonban ezt a problémát képesek áthidalni, ahogy azt kutatások meg is mutatták. Auston és munkatársai például pumpa-próba elrendezésben működő

ellipszométerrel vizsgálták a lézerrel gerjesztett plazma sűrűségét, valamint a szabad töltéshordozók időbeli változását adalékolatlan germániumban [57]. Choo és munkatársai a dielektromos függvény tranziens viselkedését vizsgálták 620 nm-es hullámhosszú, alacsony intenzitású 100 fs-os impulzusokkal megvilágított Ge-Si fóliákon [58]. Boschini és munkatársai olyan elrendezést alakítottak ki, amellyel spektrálisan lehetett nyomon követni a CrO₂ dielektromos tenzorának és magneto-optikai tulajdonságainak tranziens jellegű változásait [59]. A komplex törésmutató tranziens jellegű változását vizsgálták Rapp és munkatársai, 1056 nm-es 680 fs-os, illetve 528 nm-es 540 fs-os impulzusokkal megvilágított molibdén mintán, az ablációs küszöb alatt és felett [60]. E publikációk közös sajátága, hogy minden esetben saját építésű készülékeket használtak, mivel a kereskedelemben ilyen mérésekhez nincs berendezés. Ennek megfelelően ez a mérési módszer nem elterjedt. Így például Si esetén a tranziens optikai mérések csupán reflexiós és transzmissziós paraméterek meghatározására terjedtek ki, Bergner és kollégái által [61]. Ezen irodalmi adatok kiegészítése a dielektromos függvények tranziens jellegű változásaival a femto-, szub-pikoszekundumos tartományban hasznos lehet a lézeres anyagmegmunkálás során lejátszódó folyamatok mélyebb megértéséhez.

3.2. Alkalmazott vizsgálati módszerek

Az alábbi fejezetben általános áttekintést adok a doktori munkám során használt kísérleti vizsgálati módszerekről és elméleti modellekről. Az első alfejezetben röviden áttekintem a pásztázó elektronmikroszkópia alapjait, hiszen a felületek morfológiai változásait elsősorban egy téremissziós pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltam. Ezután röviden ismertetem a Raman-spektroszkópia fizikai hátterét, majd részletesebben írok a szén módosulatok Raman-spektroszkópiájáról. Ezt követően rátérek az ellipszometria leírására, ahol kitérek a spektroszkópiai ellipszometriára, valamint a null-ellipszometriára is. A fejezetet az ultrarövid lézerimpulzus-anyag kölcsönhatásait leíró elméletek közül a szilíciumra vonatkozó kéthőmérséklet modell leírása zárja.

3.2.1. Pásztázó elektronmikroszkópia

A morfológiai változásokat a lézerrel kezelt felületeken pásztázó elektronmikroszkóp segítségével vizsgáltam. A képalkotásnak két fő típusa létezik. Az egyik a leképezés, amelyet a

hagyományos optikai mikroszkópokban, vagy transzmissziós elektronmikroszkópokban figyelhetünk meg. Ebben az esetben a mintáról szóródó, vagy az azon áthaladó hullámot lencserendszer képezi le a detektorra, ami lehet a szemünk, egy fluoreszcens ernyő vagy egy CCD kamera. A másik típusa a képalkotásnak az, amikor a minta különböző pontjaiból érkező információt külön-külön rögzítjük. Ezt nevezik pásztázásnak, melynek megvan az az előnye, hogy alacsony jelszint esetén a detektálás idejét növelve jobb jel-zaj viszony érhető el. Ilyen módszerrel működik a pásztázó elektronmikroszkóp is, ahol fókuszált elektronnyaláb pásztázásával "tapogatják" le a minta felszínét. Ezek az elektronok szóródhatnak, illetve másodlagos elektronokat keltethetnek a mintán. Ez utóbbi folyamat eredményeként az atom egy belső héjáról elektron lökődik ki, melynek a helyét egy külső pályán lévő elektron tölti be. A folyamat során felszabaduló energiát vagy egy karakterisztikus röntgensugárzás, vagy egy másik elektron (amit Auger-elektronnak neveznek) viszi el. Emellett még keletkezhet fékezési sugárzás, katódlumineszcencia, illetve hő is. A fókuszált elektronnyaláb és az anyag kölcsönhatásaként létrejövő sugárzásokat rögzítik a pásztázás során, mely alapján másodlagos- vagy visszaszórt elektron-, röntgen- vagy katódlumineszcencia képekről beszélhetünk. Míg vékony minták esetén általában a szóródott és transzmittált elektronokat detektálják (pásztázó transzmittált elektron üzemmód), addig vastagabb minták esetén leggyakrabban a másodlagos illetve a visszaszórt elektronokat lehet rögzíteni. A kis kinetikus energiájú másodlagos elektronokkal a felszín változásairól, míg visszaszórt elektronképek segítségével a visszaszórási határfok rendszámfüggősége miatt a minta néhány 100 nm-es felső rétegének összetételéről kapunk információt [62]. A legjobb feloldást a másodlagos elektronképek adják: a feloldást ekkor lényegében a fókusz kiterjedése határozza meg. Korszerű, kisméretű elektronforrást biztosító téremissziós elektronmikroszkóppal elérhető az 1 nm-es feloldás. Így ez az eszköz jól használható kis periódusú struktúrák vizsgálatára. A pásztázó elektronmikroszkóp három legfőbb előnye az atomi erő mikroszkópiával (AFM: atomic force microscopy) szemben az, hogy mentes az AFM tűk geometriája miatt fellépő torzításoktól, a képfelvétel ideje töredéke az AFM-hez képest, és a nagyítása tág határok között változtatható, ami alkalmassá teszi átnézeti képek és nagy nagyítású lokalizált képek felvételére is.

3.2.2. Raman-spektroszkópia

Napjainkban széleskörűen alkalmazzák különféle anyagok kötészerkezetének, ezen belül szén módosulatok vizsgálatára a Raman-spektroszkópiát. A mérési módszer alapja a fény rugalmatlan szórási folyamata, amelyet felfedezőjéről C. V. Ramanról neveztek el. Raman kísérletei során megfigyelte, hogy ha egyes anyagokat intenzív fénnel világít meg, és vizsgálja az anyagról szóródó fény spektrumát, akkor a megvilágító fény hullámhosszán kívül más komponensek is megjelennek. Ez nevezik rugalmatlan, vagy más néven Raman-szórási folyamatnak [63]. A szórási folyamat során a beérkező fotonok az anyagban elektronokat gerjesztenek egy virtuális nivóra, elektron-lyuk párokat hozva ezzel létre. Rugalmatlan szórás esetén, kristályos anyagokban ezek az elektronok a rácsrezgésekkel, más néven fononokkal hatnak kölcsön. Amorf anyagok esetén, mivel fononokról nem beszélhetünk, a folyamatban a szerkezeti egységek térben lokalizált rezgései vesznek részt. Ehhez a szórási folyamat során teljesülni kell annak a rezgésekre vonatkozó kiválasztási feltételnek, miszerint a közeg polarizálhatóságának meg kell változni. Ezt követően az elektron-lyuk párok rekombinálódnak, amely folyamat következtében egy fotont bocsájtanak ki. Ennek a fotonnak az energiája, hullámhossza attól függ, hogy az elektron energiája a rezgéssel való kölcsönhatás után mekkora volt. Abban az esetben, ha a kölcsönhatás során az elektron energiát veszített, akkor a rekombináció során egy, az eredetinel kisebb energiájú foton keletkezik. Ezt a folyamatot nevezik Stokesi-folyamatnak. Fordított esetben az elektron-lyuk pár rekombinációja során egy, az eredetinel, nagyobb energiájú foton keletkezik, amit anti-Stokesi folyamatnak neveznek [64]. Az anti-Stokesi Raman-szórás valószínűsége kisebb, mivel ehhez az szükséges, hogy az anyagban már egy magasabb rezgési nívón lévő elektron további gerjesztése valósuljon meg.

A szórási folyamatokat szemlélteti az 1. ábra, ahol jól látható a Rayleigh- (azaz rugalmas szórás) és a Raman-szórások energiasémája, illetve az azokhoz tartozó spektrális jelalak.

- 1. ábra:** A rugalmas és rugalmatlan szórási folyamatok szemléltetése. Az ábra közepén, 0 cm^{-1} hullámszámnál, azaz a gerjesztés hullámhosszán (ebben az esetben ez 1064 nm) látható a rugalmas szóráshoz tartozó spektrumcsúcs (alul), illetve az energiaséma (felül). A jobb- és baloldalon az anti-Stokesi-, illetve a Stokesi-folyamatokhoz tartozó rugalmatlan szórási folyamatok spektruma és energiasémája látható. Az ábra [65]-es hivatkozás alapján készült.

Általánosságban elmondható, hogy a rugalmatlanul szórt fotonok eltolódásának mértéke lényegében független a gerjesztő lézer hullámhosszától. Ebből az okból kifolyólag a spektrumokat jellemzően a megvilágító fényforráshoz képesti eltolódás függvényében, hullámszámban (az ábrán az alsó x tengely) szokták ábrázolni. A gerjesztő lézer hullámhosszának 0 cm^{-1} Raman-eltolódás felel meg. A Stokesi-, illetve anti-Stokesi-folyamatokhoz tartozó spektrumokat a hullámszám tengely ellentétes előjelű részén szokás ábrázolni. Az ábrán az is jól látható, hogy az anti-Stokesi-folyamathoz tartozó spektrum intenzitása kisebb, a folyamat kisebb valószínűsége miatt.

A Raman-szórás hatásfoka rendkívül kicsi, a beérkező fotonok mennyiségéhez képest a rugalmatlanul szóródó fotonok száma 6-8 nagyságrenddel is kevesebb lehet [66], ami indokolttá teszi a nagyintenzitású gerjesztő fényforrás használatát. Megjegyzendő, hogy ha a gerjesztő fény az elektronokat egy valós nível közelébe gerjeszti, rezonáns Raman-szórás valósul meg, ami következtében a rugalmatlan szórás valószínűsége megnő, így nagyobb lesz a Raman-jel intenzitása is. Ahogy az, az 1. ábrán is látható, a szórás spektrumban a gerjesztő fényforrás hullámhosszához képest az eltolódások rendkívül kicsik is lehetnek. Emiatt a fényforrásnak monokromatikusnak kell lennie. A nagy intenzitás és a monokromatikusság feltételei miatt használnak a gyakorlatban lézereket fényforrásként. A gyenge intenzitású szórt jel detektálására, régebben fotoelektron-sokszorozóval felszerelt monokromátorokat használtak, de a nagy érzékenységű CCD detektorok térhódításával manapság már elterjedtebbek az ilyen típusú detektorokkal szerelt spektrográfok.

3.2.2.1. Szénmódosulatok Raman-spektroszkópiája

A szénmódosulatok eltérő kötősszerkezete miatt azok Raman-spektrumai nagymértékben különböznek. A 2. ábrán látható gyémánt, grafit, mikrokristályos grafit ($\mu\text{c-grafit}$), üvegszerű szén (GC), valamint különböző amorf szén (porlasztott a-C, hidrogénezett a-C, tetraéderes a-C) Raman-spektrumai.

2. ábra: Különböző szén módosulatok Raman-spektrumai. Az ábra a [67] hivatkozás alapján készült.

A gyémánt esetén 1332 cm^{-1} -nél egy éles csúcs látható, amely az sp^3 -as hibridizált kötések rezgéseire jellemző. Grafit esetén a rendezett síkokban a szén atomok sp^2 -es hibridizált kötést alkotnak, ami miatt a spektrumban $\sim 1590\text{ cm}^{-1}$ -nél jelentkezik egy csúcs, amire az irodalomban G sávként szoktak hivatkozni [68]. Mikrokristályos grafit esetén a kötésszerkezetben jelentkező hibahelyek miatt a G csúcs mellett egy másik sáv is megjelenik, $\sim 1340\text{ cm}^{-1}$ -nél, amelyet D csúcsnak neveznek. Az ábrán látható negyedik görbe az üvegszerű szén spektruma, amely esetén szintén megjelennek a D és a G csúcsok, viszont eltérő jellegűek a korábbihoz képest, amiket az eltérő kötésszerkezeti környezet okoz. GC esetén az sp^2 -es hibridizált szénatomok alkotta síkok (azoknál a mintáknál, amiket a kísérleteim során használtam, jellemzően 2-4 sík) feltekerednek, így alkotva egy rendkívül kemény anyagot. Így az üvegszerű szén nem amorf szén, azonban hosszabbtávú kristálytani rendezettséggel nem rendelkezik [69]. Az irodalomban a G sávot az sp^2 -

es hibridizált szén-szén kötések nyújtási-, a D csúcsot pedig a hat szénatom által alkotott gyűrűk lélegző rezgéseivel azonosítják [67]. Továbbá egyes szén módosulatok esetén, mint például az üvegszerű szénnél is, 1620 cm^{-1} -nél, a G sáv mellékcúcsaként, az irodalomban D'-nek (egyes helyeken D2-nek) nevezett sáv jelenik meg, ami szintén a rendezetlen kötésszerkezet jele [70 - 74]. A kötésszerkezetben jelentkező hibákra nemcsak a D sáv megjelenése, de a csúcsok kiszélesedése is utal. Ilyet tapasztalhatunk amorf szenek esetén is, ahol az eddig bemutatott D és G sávok egyaránt megjelennek, azonban az előállításuktól függően a csúcsok paraméterei (intenzitása, félértékszélessége, pozíciója) nagymértékben változhatnak. Egyes esetekben akár olyan szélesek is lehetnek, hogy nem is különülnek el egymástól. Mivel ilyen szenek esetén az sp^3 -as hibridizált kötéstípus is jelen lehet, így akár a gyémántra jellemző, 1332 cm^{-1} -es csúcs is detektálható. Ehhez azonban nem használható a Raman-spektroszkópiában megszokott látható tartományba eső gerjesztés, UV lézer szükséges, mivel ilyen hullámhosszon az sp^3 -as hibridizált kötések rezonánsan gerjeszthetők, továbbá a D csúcs intenzitása lecsökken, így az nem fedti el. Ezzel a módszerrel direkt módon detektálható akár alacsony koncentrációjú gyémánt kötések jelenléte is. Az sp^3 -as kötések detektálására létezik indirekt módszer is, amelyhez nem szükséges UV lézeres gerjesztés. Ennek egyik módja az 1150 cm^{-1} hullámszámnál jelentkező sáv észlelése, amit a nanokristályos gyémánt jeleként szoktak azonosítani [75]. Továbbá az sp^3 -as hibridizált kötések koncentrációjára a D és a G sávok tulajdonságaiból is lehet következtetni [67]. Ehhez a sávok intenzitáсарányát, valamint a G sáv központi hullámszámát veszik figyelembe. Ezeknek a paramétereknek a változást szemlélteti a 3. ábra különböző szén módosulatok esetén. Az ábra Ferrari és kollégái által bevezetett háromfázisú modellt mutatja be, mely leírja a szénatomok kötéstípusainak változása során tapasztalt Raman-spektrumbeli változásokat [76]. Ha a minta nagy koncentrációban tartalmaz sp^3 -as hibridizált kötések (3-as ábra ta-C), a D és G sáv intenzitáсарánya nulla. Az sp^2 -es hibrid kötések koncentrációjának növekedésével a D és G sáv intenzitáсарánya is növekszik. Továbbá növekvő sp^2 -es kötésekkel a G sáv pozíciója eleinte a kisebb, majd a nagyobb relatív hullámszámok felé tolódik el. Ezen megállapítások alapján elmondható, hogy a Raman-spektroszkópiai mérések egyszerű és roncsolásmentes lehetőséget szolgáltatnak a szén módosulatok anyagszerkezeti változásainak nyomon követésére.

3. ábra: A G sáv pozíciójának és a D és G csúcsok intenzitásarányának változása a különböző szén módosulatok esetén. Az ábra felső vízszintes tengelyén a szén módosulatok vannak feltüntetve, mint például a grafit, nanokristályos grafit (nc-grafit), amorf szén (a-C), illetve a tetraéderes amorf szén (ta-C). Ezekhez tartozó sp^2 -es hibrid kötések koncentrációja az alsó tengelyen látható. Az ábra a [76] hivatkozás alapján készült.

3.2.3. Ellipszometria

A sima felületű tömbi anyagok, illetve vékonyrétegek optikai adatainak, gyors és roncsolásmentes vizsgálatára teremt lehetőséget az ellipszometria, amely segítségével meghatározható a minta törésmutatója, abszorpciója, vékonyrétegek esetén pedig a réteg(ek) vastagsága. Az ellipszometria szempontjából a tömbi anyagok olyan anyagok, amelyek esetén a fény behatolási mélységében nem tapasztalható a közeg optikai tulajdonságaiban változás. A mérési módszer alapja az a tény, hogy a mintáról reflektálódó fény polarizációs állapotának változása információt hordoz magáról a mintáról. A minta vizsgálata során meghatározzuk a fény polarizációs állapotában a reflexió során bekövetkező változásokat. Ezeket az információkat a két ellipszometriai szög hordozza, melyeket Ψ -vel és Δ -val szokás jelölni. A Ψ értékét az (1)-es

összefüggés írja le, ahol az I_p és az R_p a p polarizált, I_s , illetve az R_s pedig az s polarizált elektromos tér beérkező (I), valamint visszavert (R) amplitúdói.

$$\tan \Psi = \frac{R_p / I_p}{R_s / I_s} \quad (1)$$

A Δ szöget, azaz a relatív fázisváltozást a (2)-es egyenlet írja le, ahol a p (δ_{pi} , δ_{pr}), illetve s (δ_{si} , δ_{sr}) polarizált komponensek fázisváltozásainak különbsége látható (itt az i index jelöli a beérkező, r pedig a reflektált fényre vonatkozó fázisváltozásokat).

$$\Delta = (\delta_{pr} - \delta_{pi}) - (\delta_{sr} - \delta_{si}) \quad (2)$$

A komplex reflexiós amplitúdók használatával (amely az amplitúdó mellett tartalmazza a fázisváltozásokat is) felírható a (3)-as összefüggés, melyet az ellipszometria alapegyenletének neveznek. Itt $\tilde{r}_p$, illetve az $\tilde{r}_s$ jelöli a komplex reflexiós együtthatókat a két különböző polarizációs irány esetén [77].

$$\tan \Psi e^{i\Delta} = \frac{\tilde{R}_p / \tilde{I}_p}{\tilde{R}_s / \tilde{I}_s} = \frac{\tilde{r}_p}{\tilde{r}_s} \quad (3)$$

Tömbi anyagok esetén a komplex reflexiós együtthatókat a Fresnel-formula írja le a (4) és (5) egyenlet alapján.

$$\tilde{r}_p = \frac{\tilde{n}_a \cos \phi_i - \tilde{n}_g \cos \phi_t}{\tilde{n}_a \cos \phi_i + \tilde{n}_g \cos \phi_t} \quad (4)$$

$$\tilde{r}_s = \frac{\tilde{n}_g \cos \phi_i - \tilde{n}_a \cos \phi_t}{\tilde{n}_g \cos \phi_i + \tilde{n}_a \cos \phi_t} \quad (5)$$

Itt az $\tilde{n}_a$, illetve $\tilde{n}_g$ az anyag, illetve az anyagot körülvevő közeg komplex törésmutatója, ϕ_i illetve a ϕ_t pedig a beeső, illetve a megtört nyalábok beesési merőlegestől mért szögei [78]. Az anyag optikai paraméterei az $\tilde{r}_p$, illetve $\tilde{r}_s$ Fresnel-együtthatókból megkaphatók.

Abban az esetben, ha a minta felületén vékonyréteg, vagy vékonyréteg rendszer található, a komplex reflexiót már nem ilyen egyszerű formula írja le. Ilyenkor ugyanis figyelembe kell venni

a rétegek határán kialakuló reflektált nyalábok között interferenciát. A rétegen áthaladó nyaláb fázisváltozása függ annak vastagságától, illetve a réteg, valamint a hordozó optikai tulajdonságaitól, ami miatt a réteg aljáról és tetejéről reflektált nyalábok eltérő fázisváltozást szenvednek el. Ennek köszönhetően a detektált ellipszometriai szögek információt hordoznak a rétegekről. Ilyen esetekben az optikai paraméterek meghatározása egy beesési szög esetén, egy hullámhosszon történt mérésből általában nem valósítható meg egyértelműen. A több hullámhosszas, vagy egy szélesebb spektrális tartományban elvégzett mérések információtartalma már lehetővé teszi a rétegek vastagságának és optikai adatainak meghatározását. A spektrális ellipszometriáról a következő alfejezetben írok.

3.2.3.1. Spektrális ellipszometria

A gyakorlatban az ellipszometriai szögek meghatározására számos kísérleti elrendezés létezik. Ezek felépítése általában nagymértékben hasonlít egymásra. A fény polarizációjának megváltoztatására szolgáló, és az egyéb optikai elemek két karban, egy-egy optikai tengelyre felfűzve helyezkednek el, amelyeknek dőlésszöge változtatható. Példaképp egy forgó kompenzátoros ellipszométer sematikus rajzát mutatom be a 4. ábrán.

4. ábra: *Forgó kompenzátoros ellipszométer sematikus rajza.*

Spektroszkópiai mérés esetén a minta megvilágítására egy nagy teljesítményű, széles spektrális tartományon sugárzó fényforrást használnak (ez sok esetben egy xenon, vagy deutérium gázzal töltött kisülési lámpa). A párhuzamosítást követően a fény áthalad egy polarizátoron majd

egy kompenzátoron, amely meghatározott szögsebességgel forog. Így a két polarizációs irány közt időben ismert fázistolást vezet be. A mintáról reflektálódó fény egy analizátornak nevezett polarizátoron halad keresztül, amit a spektrográf követ. A spektrális bontásnak köszönhetően minden egyes mért hullámhosszon meghatározható a fény periodikus intenzitásváltozása, amelyből megkaphatók a Ψ és Δ értékek. Ezekből egy számítógépes kiértékelés segítségével a vizsgált rétegek vastagságát és komplex törésmutatójának diszperzióját lehet meghatározni. Általában mátrix formalizmust [79,80] használva, a számítógépes algoritmusok iterációs eljárással végzik a mért adatok kiértékelését. Az ilyen eljárás első lépéseként feltételezünk egy modellt, amely tartalmazza a minta irodalomból ismert, vagy paraméteres függvényekkel jellemzett hullámhosszfüggő optikai adatait és rétegvastagságait. Ezt követően a számítógépes algoritmus addig változtatja az optikai paramétereket és a rétegvastagságokat, amíg hibahatáron belüli egyezést nem talál a mért értékek és a feltételezett modell alapján számolt értékek között. Az így meghatározott rétegvastagságok és hullámhosszfüggő optikai adatok fogják a vizsgált mintát jellemezni. Az ilyen típusú vizsgálati módszert nevezzük spektrális ellipszometriának.

3.2.3.2. Null-ellipszometria

Doktori munkám során megvalósítottam olyan kísérleteket, ahol Si optikai tulajdonságainak tranziens viselkedését vizsgáltam ultrarövid lézerimpulzusok okozta besugárzások során. Ezekhez egy pumpa-próba elrendezésben működő null-ellipszométert építettem meg. A null-ellipszométer az első ellipszométerek közé tartozik, amelyet Drude is használt. Egy ilyen ellipszométer felépítése hasonlít az előbbieken bemutatott forgó kompenzátoros ellipszométerre, azaz a fényúton végig haladva a polarizátor, kompenzátor, minta, analizátor sorrenddel találkozunk, azonban a mérés menete eltérő. A legfontosabb jellemzője a null-ellipszometriának, hogy egyetlen hullámhosszon mér. Ennél az ellipszométernél csak a polarizátor, illetve az analizátor beesési síktól mért, más néven azimutális szöge változik, a kompenzátor szöge változatlan marad. A detektorba jutó/az analizátort elhagyó térerősséget a (6)-es összefüggés írja le [78].

$$E_A = E_P \{ r_p \cos(A) [\tau_{fast} \cos(C) \cos(P - C) - \tau_{slow} \sin(C) \sin(P - C)] + r_s \sin(A) [\tau_{fast} \sin(C) \cos(P - C) + \tau_{slow} \cos(C) \sin(P - C)] \} \quad (6)$$

Itt E_p jelöli a polarizátor után a térerősségét, ahol r_p és r_s a p, illetve az s polarizációjú fény komplex reflexiók együtthatója, A az analízátor, C a kompenzátor, P pedig a polarizátor azimutális szöge, τ_{slow} és τ_{fast} pedig a kompenzátor gyors és a lassú tengelyeire vonatkozó komplex transzmissziók együtthatói. A polarizátor, illetve az analízátor azimut szögének változtatásával elérhető olyan szögállás, ahol az analízátort követően a fény intenzitása 0, azaz E_A értéke 0. Innen származik a mérési módszer elnevezése is. Ilyen esetben a (6)-os egyenletből a komplex reflexió értéke [77]:

$$\rho \equiv \frac{r_p}{r_s} = -\tan(A_0) \frac{\tau_c \tan(P_0 - C) + \tan(C)}{\tau_c \tan(P_0 - C) \tan(C) - 1} \quad (7)$$

Ahol τ_c jelöli a τ_{slow} és a τ_{fast} szögek hányadosát, A_0 és P_0 jelöli az analízátor és polarizátor azimut szögét. Ha a kompenzátor fázistolása 90° , az azimutális szöge pedig 45° , akkor a fenti egyenlet leegyszerűsödik. Felhasználva ezt, illetve az

$$e^{(-i2\theta)} = \frac{1 - i \tan \theta}{1 + i \tan \theta} \quad (8)$$

összefüggést, a (7)-es formula az alábbi alakban írható [77]:

$$\tan \Psi e^{i\Delta} = \tan(-A) e^{[i(-2P+90^\circ)]} \quad (9)$$

Ebből az ellipszometriai szögekre az alábbi egyszerű összefüggések adódnak [77]:

$$\Psi = -A \quad (10 \text{ a})$$

$$\Delta = -2P - 90^\circ \quad (10 \text{ b})$$

Azaz, ha az analízátor és a polarizátor azimutális szögének hangolásával elérjük, hogy a detektorra ne jusson fény, akkor a keresett ellipszometriai szögeket a két azimutális szög leolvasásával megkaphatjuk. Látható, hogy monokromatikus fény alkalmazásával, ilyen típusú mérésekhez nem szükséges detektor, elegendő a saját szemünkre hagyatkozni a nullhelyzet meghatározásánál. Ennek a ténynek köszönhetően tudott Drude több mint 100 éve egy ilyen eszközzel méréseket végezni.

3.2.4. Kéthőmérséklet modell

Lézerimpulzus és anyag kölcsönhatása esetén fontos információt nyújthat a céltárgy felületi hőmérsékletének változása, illetve ennek mélységbeli eloszlása. Rövidimpulzusok esetén a hőmérséklet kiszámolására széleskörűen alkalmazzák az úgynevezett kéthőmérséklet modellt (TTM). A modell két különböző hőmérséklettel jellemzi az anyag rács, illetve elektron alrendszerét. A felületre beérkező femto- vagy pikoszekundumos impulzus az elektron alrendszerrel hat kölcsön, amelynek átadva az energiát néhány femtoszekundum alatt felmelegíti azt. Az így elnyelt energia ütközések révén adódik át, és melegíti fel a rács alrendszert. Az ehhez tartozó időállandót nevezik termalizációs időnek, amely a lézerimpulzusnál jóval hosszabb, néhány tíz-száz pikoszekundumos tartományba esik. A kéthőmérséklet modell leírását elsőként Kaganov [81] és Anisimov [82] tette meg. Az általuk leírt modellben az elektron-, illetve a rácshőmérsékletet két különböző differenciálegyenlettel írják le, amelyek között az energia áramlását egy töltéshordozó-fonon csatolási tényező teremti meg.

Félvezetők esetén, mint amilyen a pumpa-próba ellipszometriai kísérleteim során használt szilícium is, az elnyelt lézerimpulzus szabad töltéshordozókat generál a mintában. Az alábbi differenciálegyenlet írja le az elektronkoncentráció változását időben, olyan esetben, amikor a minta felszínét egy időben változó I intenzitású Gauss burkolójú fényimpulzus éri [83]:

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \frac{\alpha_{SPA} I}{\hbar \omega_L} + \delta N - \gamma N^3 - \nabla \cdot J \quad (11)$$

ahol N az elektronkoncentráció, α_{SPA} az egyfotonos abszorpcióhoz, δ az impakt ionizációhoz, valamint γ az Auger-rekombinációhoz tartozó együtthatók. A redukált Planck-állandót a $\hbar$ jelöli, ω_L a lézer központi körfrekvenciája, J a töltéshordozó-áramsűrűség. Az anyaggal kölcsönható fény intenzitását az I változó hordozza, amelyet egy időfüggő Gauss-függvénnyel vehető figyelembe:

$$I(t) = I_0(1 - R)e^{-4\ln 2 \left(\frac{t}{\tau_p}\right)^2} \quad (12)$$

ahol I_0 a lézerimpulzus csúcsintenzitása, R a reflektivitás és τ_p a lézerimpulzus hossza.

Az anyagon belül az lézerimpulzus intenzitását a mélység függvényében az alábbi differenciálegyenlet írja le:

$$\frac{dI}{dx} = -(\alpha_{SPA} + \alpha_{FCA})I \quad (13)$$

ahol α_{FCA} a szabad töltéshordozó abszorpció. A reflexiót és a szabad töltéshordozó abszorpciót az alábbi egyenletek írják le:

$$R = \frac{|\tilde{n} - 1|^2}{|\tilde{n} + 1|^2} \quad (14)$$

$$\alpha_{FCA} = \frac{2 \operatorname{Im}(\tilde{n})\omega_L}{c} \quad (15)$$

ahol $\tilde{n}$ az anyagra jellemző komplex törésmutató, c pedig a fény vákuumbeli sebessége. A komplex törésmutató Drude-modell segítségével határozható meg, így az figyelembe veszi az elektronkoncentráció tranziens jellegű változását.

A rácshőmérsékletet leíró differenciálegyenlet az alábbi alakban írható fel:

$$C_{ph} \frac{\partial T_{ph}}{\partial t} = \nabla \cdot (\kappa_{ph} \nabla T_{ph}) + g(T_e - T_{ph}) \quad (16)$$

ahol, C_{ph} a rács hőkapacitása, T_{ph} a rácshőmérséklet, κ_{ph} a rács hővezetési együtthatója, T_e az elektronhőmérséklet, g pedig a töltéshordozó-fonon csatolási faktor.

Az elektronhőmérsékletre vonatkozó differenciálegyenlet pedig az alábbi alakban írható:

$$C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = Q_e - \nabla \cdot W - g(T_e - T_{ph}) - (E_g + 3k_B T_e) \frac{\partial N}{\partial t} - N \frac{\partial E_g}{\partial t}. \quad (17)$$

Itt k_B a Boltzmann-állandó C_e a töltéshordozók hőkapacitása, ami $3k_B N$ alakban adható meg. Az abszorbeált lézer energiát $Q_e = (\alpha_{SPA} + \alpha_{FCA})I$ adja meg. Az elektromos hő fluxusát a,

$$W = J(E_g + 3k_B T_e) - \kappa_e \nabla T_e \quad (18)$$

képlet írja le. Itt a szilícium tiltottsáv-szélességét E_g jelöli, amely hőmérséklet és elektronkoncentráció függő, szilíciumra vonatkozó értékét a I. táblázat tartalmazza.

Jelölés	Formula	Mértékegység
α_{SPA}	$-30,547 \cdot T_{ph}^2 + 31455 \cdot T_{ph} + 2 \cdot 10^8$	1/m
δ [84]	$3,6 \cdot 10^{10} \cdot \exp\left(\frac{-1,5 \cdot E_g}{k_B T_e}\right)$	1/s
γ [84]	$3,8 \cdot 10^{-31}$	cm ⁶ /s
C_{ph} [84]	$1,978 + 3,54 \cdot 10^{-4} \cdot T_{ph} - 3,68 \cdot T_{ph}^{-2}$	J/cm ³ K
k_{ph} [84]	$1585 \cdot T_{ph}^{-1,23}$	W/cmK
E_g [83]	$1,16 - \frac{7,02 \cdot 10^{-4} \cdot T_{ph}^2}{T_{ph} + 1108} - 1,5 \cdot 10^{-8} \cdot N^{1/3}$	eV
μ_h [85]	$4,8 \cdot 10^{-2} \cdot \left(T_{ph}/300\right)^{-2,5}$	m ² /Vs
μ_e [85]	$1,35 \cdot 10^{-1} \cdot \left(T_{ph}/300\right)^{-2,4}$	m ² /Vs

I. táblázat: A kéthőmérséklet modell során használt paraméterek értékei.

A töltéshordozó áramsűrűségét a J változó jelöli, amit az alábbi egyenlet ír le:

$$J = -D \left(\nabla N + \frac{N}{2k_B T_e} \nabla E_g + \frac{N}{2T_e} \nabla T_e \right) \quad (19)$$

ahol D jelöli az ambipoláris diffúzió együtthatóját, mely az alábbi alakban írható:

$$D = \frac{2k_B T_e}{e} \frac{\mu_e^0 \mu_h^0}{\mu_e^0 + \mu_h^0} \quad (20)$$

Itt e az elemi töltés valamint μ_{ph} és μ_e a lyuk- és elektronmozgékonyság. A töltéshordozó-fonon csatolási faktor megkapható, mint a töltéshordozó hőkapacitása és a töltéshordozó-fonon relaxációs idejének hányadosa: $g = C_e / \tau_{relax}$.

4. Célkitűzés

A doktori munkám során célom az volt, hogy a lézeres anyagmegmunkálás következtében a céltárgy felszínén kialakuló strukturális változásokat, valamint a megmunkálás során kialakuló fizikai körülményeket tanulmányozzam. Ehhez első kísérleteim során szén céltárgyat alkalmaztam. A szén strukturális és kötésszerkezetének változásai – ahogy azt a bevezetésben is említettem – jól jellemzik a lézerimpulzus és a mintafelület kölcsönhatása során kialakuló körülményeket. A szén kötésszerkezetének elterjedten használt vizsgálati módszere a Raman-spektroszkópia. Szén felületek módosítás során azonban általában egy módosított réteg jön létre a felületen, aminek a vastagsága sok esetben a Raman-spektroszkópiai mérés során használt fényforrás behatolási mélységénél kisebb, így a réteg alatt található hordozó Raman-jele megjelenik a mért spektrumban. Ilyen esetekben tehát a mérések, nem csak tisztán a rétegről adnak információt. Ha a spektrumban a módosult rétegre és a hordozóra jellemző sávok átfednek, akkor a nyers spektrumokból nehéz a rétegre vonatkozó következtetéseket levonni. Mindezek fényében:

- célul tűztem ki egy olyan módszer kidolgozását, amely segítségével lézerrel kezelt üvegszerű szén céltárgy felületén létrejövő vékonyréteg Raman-spektrumát lehet meghatározni.
- Továbbá célom volt üvegszerű szén céltárgyak eltérő paraméterekkel rendelkező lézerimpulzusokkal történő kezelése és a felületen végbemenő fizikai folyamatok mélyebb megismerése ex-situ vizsgálatok segítségével. Ehhez a mikroszkópos képek felvétele mellett Raman-spektroszkópiai és spektroszkópiai ellipszometriai méréseket terveztem megvalósítani a lézer által módosított felületeken, így követve a lézer okozta strukturális és kötésszerkezeti változásokat. Célom volt a mérési eredmények egy olyan értelmezése, amellyel összehasonlíthatóvá válnak a különböző impulzushosszakkal és hullámhosszakkal rendelkező lézeres megmunkálások eredményei.

A lézeres anyagmegmunkálás következtében a felület módosítása mellett felületi struktúrák is kialakulhatnak. Ezeknek a struktúráknak az alakja, illetve egyéb tulajdonságai a lézer paraméterein kívül a céltárgy anyagi minőségétől is függenek. Számos kutatás irányult ezeknek a folyamatoknak a mélyebb megértésére, ahol különböző anyagokon, különböző közegekben, eltérő impulzushosszú, energiájú, illetve hullámhosszú impulzusokkal hoztak létre struktúrákat. Azonban irodalmi kutatásom során nem talákoztam olyan szisztematikus kísérletsorozattal, mely során széles tartományon változtatták volna a lézer impulzushosszát, fixen tartva az egyéb paramétereket.

- Ezek alapján meg akartam vizsgálni, hogy üvegszerű szén céltárgyakon, különböző lézerimpulzusok segítségével létrehozható-e periodikus felületi struktúra. Ezekhez a kísérleteimhez két, eltérő hullámhosszú lézer állt az SZTE Fizika Intézetében rendelkezésre, amelyeknél mód volt az impulzushosszak változtatására. A különböző impulzushosszak mellett kialakított felületi szerkezetek változásait elektronmikroszkópia segítségével terveztem vizsgálni.

A felületek lézerrel történő módosítása során a végbemenő folyamatokat jelentősen befolyásolja a céltárgy optikai tulajdonságainak változása a lézeres besugárzás közben. Mivel e tranziens tulajdonságok ismerete hozzájárul a lejátszódó folyamatok megértéséhez, ezért célul tűztem ki:

- egy pumpa-próba elrendezésben működő ellipszométer létrehozását, amellyel optikai tulajdonságok tranziens változásai vizsgálhatók. Az elrendezés megépítését és kalibrációját követően céлом volt kimérni, hogy szilícium szeletek ellipszometriai szögei hogyan változnak időben fs-os lézerimpulzussal történő besugárzást követően / során.

- Továbbá alá szerettem volna támasztani a mérési eljárás használhatóságát a mért, időfüggő ellipszometriai adatok értelmezésének megadásával. Ennek megfelelően céлом volt a kéthőmérséklet modell segítségével meghatározni a szilícium rácshőmérsékletének és a töltéshordozó-sűrűségének időbeli változását, azaz meghatározni szilícium esetén lézeres besugárzás következtében fellépő tranziensváltozásokat.

5. Módszerek

Ebben a fejezetben összefoglalom, hogy munkám során milyen kísérleti körülmények mellett készítettem mintákat, majd a minták karakterizálásához használt módszereket mutatom be röviden.

5.1. Mintakészítés

5.1.1. Üvegszerű szén céltárgyak nagy intenzitású lézerekkel történő megmunkálása

A kísérleti munkám első szakaszában üvegszerű szén mintákon (SIGRADUR® G) különböző lézerek impulzusaival módosított felületi rétegeket hoztam létre. A megmunkálás okozta felületi változások részletesebb tanulmányozása céljából több, különböző hullámhosszú és impulzushosszú lézert használtam. Ezeket a lézereket a Szegedi Tudományegyetem Optikai és Kvantumelektronikai Tanszéke, illetve a Kísérleti Fizikai Tanszék Nagy Intenzitású Lézer Laboratóriuma (High Intensity Laser Laboratory: HILL) bocsátotta rendelkezésre a kutatásaimhoz. Az alkalmazott lézerek pontos paramétereit a II. táblázat tartalmazza.

	Festék- KrF [86]	KrF	ArF	Nd:YAG
Hullámhossz (nm)	248	248	193	532
Impulzushossz	480 fs	18 ns	20 ns	8 ns
Energiasűrűség (J/cm²)	0,14 – 0,57	0,48 – 1,72	0,52 – 1,52	0,85 – 1,66
GC abszorpció állandója adott hullámhosszon ×10⁵ (1/cm)	8,6	8,6	2,3	2,5
Térfogati energiasűrűség ×10⁵ (J/cm³)	1,2 – 4,9	4,1 – 14,8	1,2 – 3,5	2,1 – 4,2

II. táblázat: A kísérlet során használt lézerek paramétereit és az alkalmazott energiasűrűség, valamint térfogati energiasűrűség értékek.

Mindegyik lézeres megmunkálás során a lézernyalábot egy 50 mm-es fókusztávolságú kvarc lencsével gyűjtöttem össze a minta felszínére. A céltárgyat a lencse fókuszsíkja elé helyeztem el

úgy, hogy a távolság változtatásával szabályoztam a megvilágított területet, tehát az energiasűrűséget a céltárgy felületén. Továbbá így értem el, hogy a megmunkált terület nagyobb legyen, mint az ellipszométer vizsgálófoltja, ami ahhoz volt szükséges, hogy az ellipszométeres mérési adatokat a megmunkált terület széle, vagy az azon kívül elhelyezkedő nem megmunkált terület ne befolyásolja. A kísérletek során a megmunkáló impulzusok számát 1 és 20 között, a céltárgy felületét érő energiasűrűséget pedig jellemzően 0,5 és 1,5 J/cm² között változtattam. Adott lézer esetén a pontos tartományokat a II. táblázat tartalmazza. A festék-KrF lézeres kísérletek esetén a foltméret megtartása mellett nem lehetett a 1,5 J/cm²-es energiasűrűséget elérni, így ebben az esetben 0,14 és 0,57 J/cm² között tudtam azt változtatni. A kísérletek megkezdése előtt a céltárgy felületét a szennyeződésektől acetonnal, illetve etil-alkohollal tisztítottam meg.

Az anyag abszorpciós tulajdonsága nagymértékben befolyásolja a lézerimpulzus által a felületen létrehozott hőmérsékletet, nyomást, illetve egyéb körülményeket. Az eredmények összehasonlítása során figyelembe kellett venni, hogy az eltérő hullámhosszon sugárzó lézerek behatolási mélysége eltérő, így különböző térfogatú anyaggal közlik az energiát. Témavezetőim egy korábbi munkájukban már használták a térfogati energiasűrűségnek nevezett mennyiséget hasonló esetekben [87]. Ez a mennyiség a felület megmunkálásához használt energia és annak a térfogatnak a hányadosa, amivel az energiát közöljük. Gyakorlatban ez nem más, mint az energiaűrűség és az abszorpciós állandó szorzata. Az eredményeimet ennek a paraméternek a függvényében vizsgáltam, így figyelembe tudtam venni a különböző lézerek eltérő hullámhosszát. A II. táblázatban feltüntettem az üvegszerű szénre vonatkozó abszorpciós állandókat a különböző hullámhosszak esetén, valamint az alkalmazott energiasűrűség és a behatolási mélység alapján számolt térfogati energiasűrűséget is.

5.1.2. Üvegszerű szén felszínének kezelése eltérő impulzushosszú lézerimpulzusokkal

A doktori munkám során a második feladatom üvegszerű szén felületén, periodikus struktúrák létrehozása és vizsgálata volt. Az egyik lézer egy Ti:Zafír alapú csörpölt impulzuserősítésű (Chirped Pulse Amplification: CPA) lézerrendszer volt, melynek központi hullámhossza 800 nm, Fourier-transzformáció limitált impulzushossza pedig 35 fs. A kísérletek során az impulzushosszakot 35 fs, 300 fs, 2,4 ps, 30 ps és 200 ps-nak választottam meg. 2,4 ps esetén az impulzus időbeli hosszát akusztóoptikai modulátor segítségével változtattam. Az

akusztóoptikai modulátor kettőtörő kristályában akusztikus hullámokkal a kristály törésmutatójának periodikus változását idézzük elő. A periodikus törésmutató változással lehet az impulzus spektrális fázisát befolyásolni, így a Fourier-transzformáció limitált 35 fs-os impulzus hosszát könnyedén meg lehetett növelni 300 fs-ra, illetve 2,4 ps-ra. A 30 ps-os impulzushossz eléréséhez egy vastag üvegtömböt helyeztem a fényútba, amin az impulzus keresztülhaladva az anyagi diszperzió miatt megnyúlt. A 200 ps-os impulzushosszhoz már egy Offner-féle impulzusnyújtót használtam. A 35 fs-os impulzushosszat egy Wizzler ultragyors impulzusmérő berendezéssel, a 200 ps-os impulzushosszat pedig egy spektrális interferometrián alapuló mérési módszer segítségével határoztam meg. A köztes impulzushosszakat a diszperzió hozzáadásával számoltam ki.

A második lézer a fentiekben már ismertetett festék-KrF lézerrendszer volt, mely 248 nm-es hullámhosszú és 480 fs hosszúságú impulzusokat bocsát ki. A magimpulzusokat egy elosztott visszacsatolású 496 nm-en sugárzó festéklézer adja, amelyek frekvenciakétszerezés után kerülnek a KrF excimer erősítőbe. A kisüléssel gerjesztett excimer közegben 3 keresztülhaladás után néhány tíz mJ-ra erősödik az impulzus energiája. Fourier-transzformáció limitált, 250 fs-os hosszúságú impulzusok rácsos impulzuskompresszorral állíthatók elő. A festéklézer impulzusainak frekvenciakétszerezését biztosító BBO kristály vastagságának változtatásával hosszabb impulzusokat is el lehet érni. Vastagabb frekvenciakétszerező kristály esetén a frekvenciakétszerezett impulzus sáv szélessége beszűkül, mely magával vonja az impulzushossz megnyúlását. Így a kísérleteimhez elérhetővé váltak 1, illetve 2,1 ps-os impulzushosszak is. A kísérletek során használt impulzushosszakat a HILL laboratórium munkatársai autókorrelációs mérésekkel mérték meg.

A Ti:Zafír lézerrel végzett kísérletek során a lézernyalábot egy 65 mm-es fókusztávolságú lencsével gyűjtöttem össze az üvegszerű szén felszínére, így elérve, hogy a megmunkált folt átmérője 0,7 mm legyen. A festék-KrF lézer esetén egy 50 mm-es fókusztávolságú kvarc lencsét használtam, mellyel 0,64 mm-es átmérőjű területeket munkáltam meg. A céltárgy felületén az energiasűrűség mindkét lézer esetében $0,1 \text{ J/cm}^2$ volt. Az impulzusok lineárisan polarizáltak voltak, a polarizáció irányát az eredmények fejezetben közölt nagy felbontású elektronmikroszkópos képeken jelöltem. A megmunkáló impulzusok száma 1 és 100 között 10 különböző értéken volt változtatva, azonban az eredmények ismertetése során csak az 1, 10 valamint a 100 lövéssel megmunkált mintákat mutatom be.

5.1.3. Szilícium felszín ultrarövid lézerimpulzusokkal való gerjesztésének in-situ vizsgálata

Az ultrarövid lézerimpulzusokkal a felületen keltett folyamatok in-situ vizsgálatára gyakorta használják a reflexió tranziens változásának mérését. Munkám során azért választottam ellipszometriai méréseket, mert ezzel a minta dielektromos állandói meghatározhatók, így a megmunkálás során végbemenő folyamatok jobban leírhatók. Noha kísérleteimet célszerű lett volna a korábbi vizsgálataimhoz hasonlóan üvegszerű szén mintákon végezni, azonban olyan céltárggyal szerettem volna dolgozni, melynek optikai adatai az irodalomból jól ismertek. Így esett a választásom az egykristályos szilíciumra, amelynek az optikai tulajdonságai nem csak szobahőmérsékleten, de magasabb hőmérsékleten is adottak.

A méréseket úgynevezett pumpa-próba elrendezésben végeztem. Az ultrarövid pumpaimpulzusokkal kiváltott optikai hatást a pumpaimpulzusokhoz képest megfelelően késleltetett próbaimpulzusok segítségével vizsgáltam. A pumpa- és próbaimpulzusoknak a HILL laboratórium festék-KrF lézer 480 fs-os impulzushosszúságú 248 nm hullámhosszúságú UV impulzusait, illetve az elosztott visszacsatolású, ugyanilyen hosszúságú 498 nm-es hullámhosszúságú impulzusait alkalmaztam. A próbaimpulzusokat egy null-ellipszométer vizsgáló fényforrásaként használtam, és a szilícium mintán történő reflexiójuk során bekövetkező polarizációváltozásukat detektáltam. Az általam tervezett, megépített, és próbamérésekkel ellenőrzött képalkotó pumpa-próba null-ellipszométer működését az eredmények fejezetben ismertetem részletesen.

A szilíciumszelet felületén, adott pontban, mindegyik késleltetés (2, 5, 15, 25, 50, 75, 100 és 146 ps) esetén 80 pumpa-próba mérést rögzítettem. Azért, hogy a besugárzás során ne változzon irreverzibilis módon a minta szerkezete, a felszínt a kísérleteim során kellően alacsony, UV impulzusonként maximálisan 17 mJ/cm^2 -es energiasűrűség érte, amely egy nagyságrenddel az egylövéses ablációs küszöb (170 mJ/cm^2 [88]) alatt volt. A pumpaimpulzusokat egy hengerlencsével egy csíkba gyűjtöttem össze a minta felszínén, így egy $35 \text{ mm} \times 0,7 \text{ mm}$ -es megvilágított területet kaptam. Ez a megvilágított terület átfedésben volt a próbaimpulzus elliptikus mérőfoltjával. A kísérleteim során a próbaimpulzusok beesési szöge $68,8^\circ$ volt. A null-ellipszométer detektorkarjában elhelyezett kamera detektálta a minta felszínéről reflektálódó

próbaimpulzusokat. A képeket számítógépes program rögzítette és dolgozta fel. Az általam kifejlesztett kiértékelési eljárást szintén az eredmények fejezetben részletezem.

5.2. Mintakarakterizáció

5.2.1. Pásztázó elektronmikroszkópia és az elektronmikroszkópos képek kiértékelése

Kísérleteim során létrehozott mintáim vizsgálatára az SZTE Természettudományi Karán található Hitachi S-4700 pásztázó elektronmikroszkópot használtam. A készülék kezelésében témavezetőm, Tóth Zsolt, valamint Füle Miklós segített. A képek rögzítése során az elektronok gyorsítófeszültségét a minta jellegétől függően 5-15 keV között, a nagyítás mértékét pedig 1000 és 20000-szeres értékek között változtattuk.

Doktori munkám során az egyik célom volt periodikus struktúrák létrehozása ultrarövid lézerimpulzusok segítségével, valamint azok tanulmányozása nagyfelbontású elektronmikroszkópos képek alapján. A nanométeres mérettartományba eső periodikus struktúrák tulajdonságai, mint például méretük vagy periodicitásuk, az elektronmikroszkópos felvételek alapján, direkt módon is meghatározható, azonban egy pontosabb lehetőséget teremt a képek Fourier-transzformációja, mely kvantitatív és kvalitatív módon képes jellemezni a struktúrák szabályosságát. A Fourier-transzformált képen a csomópontok helye megmutatja a struktúrák periódusának értékét, az alakja pedig a periodicitás minőségét. Minél pontszerűbb egy csomópont annál szabályosabbak a struktúrák periodicitása.

Az 5. ábrán egy általam készített mintán mutatom be az elektronmikroszkópos képek gyors Fourier-transzformációval történő feldolgozását. Az elektronmikroszkópos képet az ImageJ nevű program segítségével dolgoztam fel.

5. ábra: a) Ti:Zafir lézerrel kezelt mintán létrejött periodikus struktúra elektronmikroszkópos képe, b) a SEM kép gyors Fourier-transzformáltja, c) a Fourier-transzformált képen felvett vonalmetszet, d) az intenzitásprofilra illesztett Gauss-görbék, e) az illesztésből kinyert csúcs pozíciók és az azokból számolt periódustávolság.

Periodikus struktúrák esetén a Fourier-transzformált kép középpontja, azaz a 0 μm^{-1} -hez tartozó érték körül kis kiterjedésű, kontrasztos, éles foltok mutatkoznak. A középponttól, azaz a nulladrendtől számított első folt az alap-, míg a többi folt ennek felharmonikusai. Az FFT kép középpontja mentén, vízszintesen vonalmetszetet vettem. Az így kapott intenzitásprofil (5. ábra c) része) segítségével határoztam meg a csomópontok középpontját a pozitív és a negatív

térfrekvencia-tartományokon. A pontosság növelése végett a csúcsokra Gauss-görbéket illesztettem és az így kapott paraméterekből nyertem ki a csúcsok középpontjait. A maximumok helyzetét a képek nulladrendű maximum pozíciójához képest számoltam ki, majd a pozitív és negatív térfrekvencia-tartományokon kapott értékek átlagát vettem. Ezt követően a pixel értékeket átszámoltam térfrekvenciába, amiből megkaptam a periodikus struktúrák térbeli periódushosszát.

5.2.2. Raman-spektroszkópiai mérések

Raman-spektroszkópiai méréseimet az SZTE Ásványtani, Geokémiai és Kőzettani Tanszékén végeztem egy Thermo Scientific cég által gyártott DXR Raman-mikroszkóp segítségével. Ez az eszköz egy konfokális mikroszkóppal egybeépített Raman-spektrográf. A mikroszkópban a minta lézeres gerjesztése felső megvilágításban történik. A gerjesztő lézerfény fókuszálása és a Raman-jel összegyűjtése ugyanazzal az objektívvel valósul meg, mely az adott modellben, 10×, 20×, 50× és 100×-os nagyítású lehet. Méréseim során az 50×-es objektívet használtam, mellyel $\sim 2,5 \mu\text{m}^2$ -es terület volt kivilágítva. A minta gerjesztésére két lézerhullámhossz használható (532 nm és 780 nm). A disszertációmban bemutatott méréseimhez 532 nm-es hullámhosszú dióda pumpált szilárdtest-lézert használtam. A méréseim során a gerjesztő lézer teljesítményét alacsony értéknek, 1-3 mW között választottam meg, elkerülve így a felület felmelegítését, roncsolását. A méréseimhez használt integrálási idő jellemzően 20 másodperc volt. A zaj csökkentése céljából több, általában 3 spektrum átlagát vettem. A spektrográf kialakítása lehetővé teszi a spektrális bontóelem cserélhetőségét nagy felbontású és nagy spektrális tartományú rácsok között. Méréseim során a nagyobb spektrális tartományt biztosító rácsot használtam, mivel a szén módosulatok Raman-spektrumában nem csak a kisebb, de a nagyobb hullámszámok tartományában is detektálható jel, ami hasznos információt hordoz. Ezzel a ráccsal 5 cm^{-1} spektrális felbontás érhető el, 50 - 3500 cm^{-1} hullámszám-tartományon [89].

5.2.3. Ellipszometria

Spektrális ellipszometriai méréseimhez az SZTE Optikai és Kvantumelektronikai Tanszékén megtalálható, Woollam M2000-F típusú forgó kompenzátoros ellipszométert használtam. Az ellipszométer fényforrás karjában található egy 75W-os xenon lámpa, melynek kollimálását egy

lencse végzi. A fényforrás- illetve a detektorkarban található egy-egy Glan-Thomson-féle prizma polarizátor, továbbá a fényforrás karban található egy pszeudo-akromatikus kompenzátor. Ezen optikai elemek forgatását egy léptetőmotor segítségével a számítógép vezérli. A fény beesési szögét 45° és 90° között lehet változtatni egy mikrométercsavar segítségével. A detektorkarba reflektálódó fény egy optikai szálon keresztül egy rácsos spektrográfba jut. A spektrálisan bontott fény detektálását egy CCD detektor végzi, mely a 245 nm-től 1000 nm-ig tartó tartományon, 470 pontban rögzíti a spektrumot.

Az ellipszometriai méréseim kiértékelésére többfajta ellipszometriai modellt használtam. Spektroszkópiai ellipszometriai mérések esetén az ismeretlen optikai adatok leírására leggyakrabban az ún. oszcillátor modelleket alkalmazzák. Ezek az oszcillátor modellek a dielektromos függvény képzetes részében (ε_2) egy-egy abszorpciós sáv leírását teszik lehetővé, és a Kramers–Kronig-relációk révén a valós rész (ε_1) jellemzésére is alkalmasak. A teljesség igénye nélkül a következőkben azokat a modelleket mutatom be, melyeket kutatásaim során is használtam.

Az első ilyen modell a Tauc–Lorentz-oszcillátor, amit leggyakrabban amorf anyagok dielektromos függvényének modellezésére használnak [90]. Az amorf anyagok esetében a dielektromos függvény képzetes része a tiltotsáv-szélességnek megfelelő fotonenergia környékén nem szimmetrikus. Ezt egy Tauc-féle sávéllel [91] és egy Lorentz-oszcillátorral lehet figyelembe venni, amit Tauc–Lorentz-modellnek neveznek [77]. Ilyen modell esetén a (21) összefüggés írja le a dielektromos függvény képzetes részét [77]:

$$\varepsilon_2(E) = \frac{A_{TL}E_0C_{TL}(E - E_g)^2}{(E^2 - E_0^2)^2 + C_{TL}^2E^2} \frac{1}{E} \quad (\text{ha } E > E_g) \quad (21)$$
$$\varepsilon_2(E) = 0, \quad (\text{ha } E \leq E_g)$$

ahol E a fotonenergia, E_g a Tauc-féle tiltotsáv-szélesség, A_{TL} az oszcillátor amplitúdója, E_0 a pozíciója, C_{TL} pedig a szélessége.

Amorf szén vizsgálata során gyakran használnak olyan modellt, melyben az abszorpciós sáv körül az ε_2 diszperzióját Gauss-függvény írja le. Ilyen modell esetén az ε_2 változását a (22)-es egyenlet adja meg [92]:

$$\varepsilon_2(E) = A_G e^{-\left(\frac{E-E_0}{\sigma}\right)^2} - A_G e^{-\left(\frac{E+E_0}{\sigma}\right)^2}, \quad (22)$$

ahol $\sigma = \frac{B_G}{2\sqrt{\ln 2}}$. Itt A_G az oszcillátor amplitúdója, E_0 a pozíciója, B_G pedig a szélessége.

Mindkét modell esetén ε_1 a Kramers–Kronig-integrálok segítségével kerül megadásra. Mivel az analitikusan elvégezhető integrálás eredményeként adódó formulák terjedelmesek, ezért ezek megadásától eltekintek, de az irodalomban [77, 93] található róluk részletesebb leírás.

Fémek és félvezetők esetén az anyagban lévő, vagy gerjesztett szabad töltéshordozók könnyedén kölcsönhatnak a kis fotonenergiájú (infravörös) vizsgáló fénnyel, reflektálják, illetve abszorbeálják azt. Ez a folyamat meghatározza az anyag dielektromos függvényét, amit a Drude-modellel jól le lehet írni [77]:

$$\varepsilon(E) = \varepsilon_\infty - \frac{\frac{\hbar^2 e^2 N}{\varepsilon_0 m^*}}{E^2 - i \frac{\hbar e}{m^* \mu} E}. \quad (23)$$

Itt ε_∞ a nagyfrekvenciás dielektromos állandó, $\hbar$ a redukált Planck-állandó, e az elemi töltés, N a szabad töltéshordozó koncentráció, ε_0 a vákuum dielektromos állandója, m^* a töltéshordozó effektív tömege, μ pedig a mobilitása.

Gyakran a mérési eredmények modellezése során a dielektromos függvény diszperziójának leírásához nem elegendő egy modell alkalmazása. Ilyen esetekben több modellt szokás összegezni a diszperziós görbében jelentkező finomabb struktúrák pontosabb leírásához. Az eredményeim kiértékelésére használt konkrét modelleket az eredmények fejezetben ismertetem.

5.2.3.1. Forgó kompenzátoros ellipszométer formulái

Kísérleti során többször is használtam forgó kompenzátoros ellipszométert. Ilyen ellipszométer esetén a detektorba jutó fény intenzitásváltozását adott hullámhosszon a (24) képlet írja le.

$$I(C) = K \cdot [A_0 + A_2 \cdot \cos(2C) + B_2 \sin(2C) + A_4 \cdot \cos(4C) + B_4 \sin(4C)] \quad (24)$$

Az összefüggésben szereplő C paraméter a kompenzátor azimut szöge, K egy intenzitástól függő szorzófaktor, az A illetve B paraméterek pedig az ún. Fourier-együtthatók. Ezek az együtthatók az alábbi módon függenek az ellipszometriai szögektől és az analízátor, illetve polarizátor azimut szögeitől:

$$K \cdot A_0(x_c y_c, z_c, \Psi, \Delta, A, P) = 1 - \cos(2A) \cdot \cos(2\Psi) + [\sin(2A) \cdot \sin(2P) \cdot \sin(2\Psi) \cdot \cos(\Delta) + \cos(2P) \cdot (\cos(2A) - \cos(2\Psi))] \cdot \frac{1 + y_c}{2} \quad (25)$$

$$K \cdot A_2(x_c y_c, z_c, \Psi, \Delta, A, P) = -\sin(2A) \cdot \sin(2P) \cdot \sin(2\Psi) \cdot \sin(\Delta) \cdot z_c + [\cos(2\Psi) - \cos(2A) + \cos(2P)(\cos(2A) \cdot \cos(2\Psi) - 1)] \cdot x_c \quad (26)$$

$$K \cdot B_2(x_c y_c, z_c, \Psi, \Delta, A, P) = \sin(2A) \cdot \cos(2P) \cdot \sin(2\Psi) \cdot \sin(\Delta) \cdot z_c + [\sin(2P) \cdot (\cos(2A) \cdot \cos(2\Psi) - 1) - \sin(2A) \cdot \sin(2\Psi) \cdot \cos(\Delta)] \cdot x_c \quad (27)$$

$$K \cdot A_4(x_c y_c, z_c, \Psi, \Delta, A, P) = [\cos(2P) \cdot (\cos(2A) - \cos(2\Psi)) - \sin(2A) \cdot \sin(2P) \cdot \sin(2\Psi) \cdot \cos(\Delta)] \frac{1 - y_c}{2} \quad (28)$$

$$K \cdot B_4(x_c y_c, z_c, \Psi, \Delta, A, P) = [\sin(2P) \cdot (\cos(2A) - \cos(2\Psi)) + \sin(2A) \cdot \cos(2P) \cdot \sin(2\Psi) \cdot \cos(\Delta)] \frac{1 - y_c}{2} \quad (29)$$

Az egyenletekben szereplő x_c, y_c, z_c függvények az alábbi alakban írhatók:

$$x_c = \cos(2\Psi_c) \quad (30)$$

$$y_c = \sin(2\Psi_c) \cos(\Delta_c) \quad (31)$$

$$z_c = \sin(2\Psi_c) \sin(\Delta_c) \quad (32)$$

Ezekben az összefüggésben a kompenzátorra vonatkozó Ψ_c és Δ_c adatok szerepelnek. Az adott hullámhosszon mért intenzitásváltozás illesztéséből kapott Fourier-együtthatók ismeretében kiszámolhatók az ellipszometriai szögek, vagy azok ismeretében, a kompenzátor Ψ_c és Δ_c paraméterei.

6. Eredmények**6.1. Impulzuslézerekkel módosított felületű üvegszerű szén céltárgyak Raman-spektrumának kiértékelése**

A kutatásaim első részében különböző, impulzusüzemű lézerekkel kezeltem szilárdtest felületeket, és vizsgáltam a módosított felszínek tulajdonságait. A nagy teljesítménysűrűségű impulzusok hatására extrém magas hőmérsékletek és nyomások alakulhatnak ki a minták felszínén. Az ultrarövid impulzusok alkalmazásával extrém felfűtési sebességek mellett nagy lehűlési sebességek is elérhetők, ami lehetővé teszi, hogy a folyamat során létrejövő kötésszerkezet a lehűléskor relaxáció nélkül szilárduljon meg. Így az ex-situ vizsgálatokkal a különböző állapotokban "befagyott" anyag szerkezete tanulmányozható. A bevezetőben is említettem, hogy teszt anyagként az üvegszerű szenet választottam. Egyrészt a szén magas olvadás- és forráspontja lehetővé teszi, hogy széles hőmérséklettartományban vizsgálhassam a szilárd és az olvadék állapot szerkezeti változásait, másrészt a szén esetében a kötésszerkezet vizsgálatára jó lehetőséget biztosít a rendelkezésre álló Raman-spektroszkópia. A különböző lézerekkel történő megmunkálás során változatos jellegű módosított felszínek alakultak ki, amelyeket spektroszkópai ellipszometriai mérések segítségével is vizsgáltam.

6. ábra: Fénykép a 4 fajta lézerrel módosított üvegszerű szén mintákról.

A 6. ábrán láthatóak a különböző lézerekkel megmunkált minták. A megmunkált területeken elvégzett spektroszkópai ellipszometriai mérések eredményeit és a kiértékelés részleteit a következő fejezetben tárgyalom részletesen, azonban a mostani fejezet szempontjából egy lényeges eredményt szeretnék kiemelni. Az ellipszometriai vizsgálatok megmutatták, hogy a felszínen egy módosult réteg jelenik meg. Az ehhez a réteghez tartozó rétegvastagságokat, valamint a rétegekben a Raman-spektroszkópai mérések során használt 532 nm-es hullámhosszúságú lézerfény behatolási mélységeit a III. táblázatban tüntettem fel. Az adatok alapján azt a megállapítást tettem, hogy a Raman-spektroszkópai mérések során használt 532 nm-es hullámhosszúságú lézerfény behatolási mélysége (amit ezen a hullámhosszon meghatározott abszorpciós együttható reciprokaként definiálunk) legtöbbször nagyobb, mint a rétegvastagság.

Minta szám	Festék-Kr		KrF		ArF		Nd:YAG	
	d	$1/\alpha$	d	$1/\alpha$	d	$1/\alpha$	d	$1/\alpha$
	[nm]							
1	18,5	50,9	13.8	43.2	6.7	25.5	34.4	86.4
2	10,7	42,6	29.1	47.1	14.3	28.7	37.1	41.8
3	8,9	42,9	28.1	75.8	15.5	28.5	66.5	27.7
4	3,6	35,3	31.5	57.8	16.6	30.6	87.9	23.4
5	2,3	38,6	33.3	65.3	19.6	31.2		
6			43.8	76.0	19.0	30.5		

III. táblázat: A módosult rétegek spektroszkópai ellipszometriával meghatározott d vastagsága, és az 532 nm-es fény $1/\alpha$ behatolási mélysége a módosult rétegben.

Ha a Raman-szórás gerjesztő lézer a módosított rétegnél is mélyebbre hatol, akkor a Raman-spektrumok a hordozó Raman-jelét is tartalmazzák. Az irodalomban lézerrel kezelt szilícium [94,95] és ittrium stabilizált cirkónium-oxid [96] felületeken is jeleztek ilyen effektust. Ilyen hatást figyelhetünk meg a 7. ábrán is, amelyen egy kezeletlen, valamint a kísérleteim során, festék-KrF lézerrel megmunkált üvegszerű szén Raman-spektrumát ábrázoltam. A kezeletlen üvegszerű szénen mért Raman-spektrumok az üvegszerű szénre jellemző keskeny G és D csúcsokat tartalmazzák. A lézerrel kezelt minta Raman-spektrumán jól látható, hogy az üvegszerű szénre jellemző két, éles csúcs egy elkent, széles sávval kombinálódik. Ez az elkent sáv a felületen megjelenő réteghez köthető, és minden általam kezelt minta esetén megfigyelhető volt.

7. **ábra:** Üvegszerű szén (fekete görbe), valamint festék-KrF lézerrel módosított üvegszerű szén (kék görbe) Raman-spektruma.

Ahhoz, hogy a Raman-spektrumokból információt tudjak kapni a módosított felületi rétegre vonatkozólag, egy illesztési módszert dolgoztam ki, amely segítségével le tudtam választani a hordozó jelét a felületi módosított réteg spektrumáról. A következőkben összefoglalom ennek az illesztési eljárásnak a menetét, míg a módosított felületi réteg Raman-spektrumainak részletes elemzéséről a következő alfejezetben számolok be. A GC és a rétegek Raman-spektrumainak szétválasztása céljából elsőnek a megmunkálatlan üvegszerű szén Raman-spektrumát 3 Gauss-függvénnyel illesztettem meg, melyek megfeleltek a D, G és D' csúcsoknak. Az illesztésből kapott függvényparamétereket a későbbiekben fix értékeknek vettem. A módosított rétegeken mért spektrumok kiértékelése során ezeket a függvényeket megszoroztam egy súlyfaktornak elnevezett változóval, melynek értéke 0 és 1 között változhatott. Ezzel a változóval vettem figyelembe a hordozó jelének gyengülését a kialakult réteg miatt. A módosított rétegből érkező Raman-spektrum kiszélesedett csúcsait további két Gauss-függvény bevezetésével vettem figyelembe, melyeket D^m , illetve G^m betűkombinációkkal jelöltem. A kiértékelések során ezeknek a függvényeknek a paraméterei, illetve a súlyfaktor volt az illesztési paraméter. A kiértékeléshez az Origin nevű programot (© OriginLab Corporation, 2014) használtam. Az 8. ábrán tüntettem fel a különböző

lézeres kezelésekhez tartozó egy-egy mért spektrumot, illetve az illesztési eljárással kapott eredményeket.

8. *ábra:* Egy lézerimpulzussal kezelt felületeken mért Raman spektrumok illesztése: A fekete görbe a mért Raman-spektrumot, a piros, illetve a kék a rétegre vonatkozó D^m illetve G^m csúcsokat mutatja. Szürkével a réteg alatt található üvegszerű szénre vonatkozó, súlyfaktoral korrigált Raman-jelet, zölddel pedig a görbék összegét jelöltem.

Ezt az eljárást mind a négy, lézeres kezelés során előállított minta sorra alkalmaztam. A kiértékelés során nagy szórást tapasztaltam alacsony lövésszámmal megmunkált minták esetén, így az alábbiakban csak a 15 lövéssel megmunkált mintákon kapott értékeket mutatom be. Az illesztésekből kapott súlyfaktor a hordozó Raman-jelének csökkenését írja le, így kapcsolatban áll a módosított réteg vastagságával és abszorpciós együtthatójával. Ezeket az adatokat az ellipszometriai méréseim alapján is meghatároztam, így a két független mérésből (Raman-szórás és ellipszometria) kapott adatsort össze tudtam vetni. A 9. ábrán az ellipszometriai mérésekből

kapott rétegvastagság függvényében ábrázoltam a Raman-spektrumok illesztéseiből kapott súlyfaktor értékeket. A súlyfaktor a rétegvastagság függvényében exponenciális jellegű függést mutat.

9. ábra: A 15 lövéssel kezelt minták (szimbólumok) Raman-spektrumainak illesztéséből kapott súlyfaktor az ellipszometriai mérések kiértékeléséből származó rétegvastagság függvényében. A szürke terület azt az egyre normált intenzitás gyengülési tartományt jelöli, amelyet a fény elszenved adott rétegvastagság esetén. Ezt a tartományt az ellipszometriai mérésekből kapott legkisebb és legnagyobb abszorpciós együtthatók alapján határoztam meg.

Az exponenciális függés hátterében az áll, hogy a súlyfaktort az határozza meg, hogy a hordozó Raman-jele milyen mértékben járul hozzá a teljes Raman-spektrumhoz. Ezt viszont a hordozó Raman-jelének gyengülése szabja meg, azaz a módosult réteg abszorpciója / transzmissziója, melyet az exponenciális függvénnel jellemezhető Beer–Lambert-törvény ír le. Ezt megerősítendő a minták ellipszometriai méréseiből kapott legkisebb és legnagyobb abszorpciós együtthatók segítségével meghatároztam a módosított rétegek egyre normált transzmissziós tartományát (9. ábra). Jól látható, hogy a Raman-spektroszkópiából és az ellipszometriából kapott eredmények átfednek, jó egyezést mutatnak. Így elmondható, hogy a

súlyfaktor és a rétegvastagság közötti kapcsolat igazolja a Raman-spektroszkópiai mérések fent leírt módszerrel történő kiértékelésének helyességét.

A 9. ábrán látható, hogy az ArF lézerrel megmunkált minták esetén az illesztésből kapott súlyfaktor értékek nem illenek bele az exponenciális lecsengésbe, a rétegvastagsággal növekvő tendenciát mutatnak. Ennek okát a következő fejezetben bemutatásra kerülő ellipszometriai eredmények adták meg. Növekvő energiával történő megmunkálás a réteg vastagságának növekedését eredményezte, amit az ellipszometria jól jelez. Azonban a Raman-spektrumokból meghatározott súlyfaktor értékek nem csak a rétegvastagságtól, hanem az abszorpciótól is függnak. Ezeknél a mintáknál a növekvő energiával történő megmunkálás azt eredményezte, hogy a módosított réteg abszorpciója nagymértékben csökkent, aminek következtében a hordozó jele a rétegvastagság növekedésének ellenére is nőtt. Így a súlyfaktor értéke a rétegvastagság növekedésével nő, ami ellentétes a többi lézernél tapasztaltakkal.

Az ellipszometriai mérésekből kapott rétegvastagság, illetve abszorpciós tulajdonságok alapján az alábbi összefüggés segítségével kiszámolható, hogy az 532 nm-es gerjesztő lézer, valamint a réteg alatt lévő hordozóból származó 580 nm-es (a G csúcsnak megfelelő) hullámhosszú jel mekkora gyengülést szenved az abszorpció miatt:

$$\frac{I}{I_0} = C_{const} \cdot e^{-\alpha_{532} \cdot d} \cdot e^{-\alpha_{580} \cdot d} \quad (33)$$

Az összefüggésben I_0 jelöli a minta felszínét érő, I pedig az azt elhagyó intenzitást. A réteg abszorpciós együtthatóit 532 nm-en, illetve 580 nm-en α_{532} , illetve α_{580} jelöli, d a réteg vastagsága, C_{const} pedig a Raman-szórás hatásfokát leíró tényező. A 10. ábrán jól látható, hogy az így számolt intenzitásgyengülés, és a Raman-spektrumok illesztése során kapott súlyfaktor közötti lineáris kapcsolat mutatkozik, mely szintén mutatja az illesztési eljárás helyességét.

10. ábra: Az ellipszometriai mérésekből kapott rétegvastagság és abszorpciós tényezők alapján számolt intenzitás gyengülés a Raman-spektrumok illesztéséből meghatározott súlyfaktor függvényében.

6.1.1. A fejezethez tartozó tézisem

T1: Kidolgoztam egy olyan kiértékelési módszert, amely lehetővé teszi, hogy hordozón lévő vékonyrétegek Raman-spektrumait olyan esetben is meg lehessen határozni, amikor a Raman-spektrumot a hordozó jele is terheli. Módszerem lényege, hogy a hordozóból származó Raman-jelet megfelelő modellezéssel szétválasztom a réteg jelétől. Eredményül a rétegre jellemző spektrum mellett egy a réteg vastagságára és abszorpciójára jellemző illesztési paramétert is kapok, melyet súlyfaktornak neveztem el. A kiértékelési eljárást különböző lézerekkel kezelt mintákon validáltam. Ehhez ellipszometriai méréseket végeztem, amelyből kapott abszorpciós értékek és rétegvastagságok a bevezetett súlyfaktossal egyértelmű korrelációt mutattak, alátámasztva az általam kidolgozott módszer helyességét.

6.2. Impulzlézerekkel módosított üvegszerű szén ex-situ vizsgálata ellipszometriával és Raman-spektroszkópiával

Ebben az alfejezetben az eltérő hullámhosszúságú és impulzushosszúságú lézerekkel kezelt üvegszerű szén felületén létrejövő struktúrák optikai és kötősszerkezeti tulajdonságainak vizsgálata során elért eredményeimet ismertetem.

6.2.1. Ellipszometriai eredmények

Kezeletlen és lézerimpulzusokkal megmunkált üvegszerű szén felületen spektroszkópiai ellipszometriai méréseket végeztem. Az ellipszometriai szögek spektrumait Woollam M2000-F ellipszométerrel, 300 nm - 1000 nm hullámhossztartományon mértem meg.

11. ábra: A kezelt és kezeletlen üvegszerű szén felületén mért ellipszometriai szögek a hullámhossz függvényében.

Tipikus Ψ és Δ spektrumokat mutat a 11. ábra. A kezeletlen üvegszerű szén (GC) mellett négy, különböző lézerrel kezelt mintáról felvett spektrumokat tüntettem fel. Összehasonlítva az eredeti GC felületen mért Ψ és Δ görbéket a megmunkált felületeken mértekkel, jól látható, hogy a görbék eltérnek, de jellegükben hasonlóságot mutatnak. Az eltérések arra utalnak, hogy a lézeres besugárzás egy módosított réteget eredményez a felszínen, azaz a hordozónak számító, tömbi GC felett egy módosított szén réteg található.

A kezeletlen GC felületen mért spektrumok kiértékelésére az általánosított oszcillátor modellt [93, 97] használtam. Az ε spektrumot Gauss-, illetve Tauc–Lorentz-oszcillátorokból építettem fel. A modellből kapott törésmutató, illetve extinkciós együttható értékek a 12. ábrán láthatóak az irodalomban található értékekkel együtt [98, 99]. Megállapítható, hogy az irodalmi adatok lefutása hasonlít az általam mértekre, viszont szisztematikusan kisebb törésmutató, illetve extinkciós együttható értékek tartoznak az irodalmi adatsorokhoz. Ez azzal magyarázható, hogy az irodalmi értékek meghatározásánál más hőmérsékleten kezelt üvegszerű szenet használtak, ami esetén az eltérő porozitás, illetve sűrűség okozhatja az általam tapasztalt eltérést.

12. ábra: Üvegszerű szén törésmutatói (folytonos vonalak) és extinkciós együtthatói (szaggatott vonalak) a hullámhossz függvényében. Az ábrán feltüntettem a saját méréseim eredményeiből származó értékek mellett az irodalomban fellelhető n illetve k értékeket is.

A továbbiakban a megmunkálatlan üvegszerű szénél kapott törésmutató és extinkciós együttható értékeket, mint a hordozó adatait, rögzített értéként kezeltem. Ehhez hozzáadtam egy réteget, amely modellezéséhez szintén Gauss-, illetve Tauc–Lorentz-oszcillátorokat használtam fel. Az ellipszometriai illesztés során a réteg kiinduló paraméterei a megmunkálatlan GC-re kapott értékek voltak. A 13. ábrán látható a modellezett rétegszerkezet. Ez a modell egy átlagos n és k értéket adott a módosított rétegre vonatkozóan. Bár nem nyújtott információt a réteg belső struktúrájáról, szerkezetéről, felületi érdességéről, azonban alkalmas volt a különböző lézeres kezelések során kialakult módosulatok összehasonlítására, és információt adott a rétegek vastagságáról.

13. ábra: A használt ellipszometriai modell felépítése.

Az ellipszometriai modellből számolt spektrumok eltérését a mért eredményekhez képest az úgynevezett MSE érték jellemzi, amely egy átlagos négyzetes eltérés a modellből számolt és a mért ellipszometriai szögértékek között. Az illesztés annál jobbnak mondható, minél kisebb ez az érték. A modell, és a kapott eredmények helyességét jellemzi, hogy az MSE értékek, melyek a IV. táblázatban láthatók, jellemzően 10 alatti értéket vesznek fel. Ezek az értékek ilyen típusú minták esetén a tapasztalatok alapján jónak mondhatók.

Minta	Festék-KrF	KrF	ArF	Nd:YAG
1	3,739	8,819	3,447	9,081
2	8,646	9,384	7,405	6,747
3	6,629	5,465	7,618	6,199
4	4,829	6,79	11,69	7,146
5		8,101	11,020	
6		6,975	8,152	
7		9,811	6,669	
8		12,18	9,671	
9		5,619		
10		6,210		

IV. táblázat: *A mért és a számolt adatok illeszkedését jellemző MSE értékek az egy impulzussal megmunkált minták esetén.*

A kiértékelést követően megvizsgáltam a Ψ és Δ adatokból kapott törésmutatók és extinkciós együtthatók hullámhossz-függését. Az egyes lézeres kezelések esetén tapasztalt tipikus diszperziós görbék a 14. ábrán láthatók. Az ArF, a festék-KrF, valamint a Nd:YAG lézerekkel kezelt minták esetén csökkenő hullámhosszal csökkentő k értékeket figyeltem meg. A KrF lézer esetén az k értéke a hullámhosszal nem változott jelentősen. A törésmutató értéke a hullámhossz növelésével mind a négyfajta lézeres kezelés esetén növekvő tendenciát mutatott. A térfogati energiasűrűség változtatásával a diszperziós görbéket megvizsgálva, mind az n , mind a k értékében eltolódást tapasztaltam. Ennek az eltolódásnak a jellemzésére, valamint a mérési eredmények könnyebb értelmezése érdekében a törésmutatót és az extinkciós együtthatót egy adott hullámhosszon, 532 nm-en vizsgáltam. A hullámhossz ily módon történt megválasztásnak az volt az oka, hogy a Raman-spektroszkópiai mérések során használt gerjesztő lézer hullámhossza is ez volt.

14. ábra: A különböző lézeres kezelések esetén egy impulzussal létrehozott, módosított réteg törésmutatója és extinkciós együtthatója a hullámhossz függvényében.

Az illesztésekből kapott, 532 nm-re vonatkozó törésmutató, extinkciós együttható, illetve rétegvastagság adatok a 15. ábrán láthatók a térfogati energiasűrűség függvényében. Ahogy azt az 5.1.1 fejezetben is írtam, a megmunkáló impulzusok számát 1 és 20 között változtattam. Az eredmények ismertetését csak az 1, illetve a 15 lövéses minták esetén teszem meg, mivel hasonló tendenciát tapasztaltam a más impulzusszámmal megmunkált minták esetén is.

15. ábra: A különböző lézeres kezelések által létrehozott módosított réteg a) törésmutató, b) extinkciós együttható és c) rétegvastagság adatai a térfogati energiasűrűség függvényében, 1 valamint 15 impulzussal megmunkált minták esetén.

A kezelt felület n és k értékei alacsony térfogati energiasűrűségek (TE) esetén veszik fel a legnagyobb értékeket. Ez az érték mindkét adatsor esetén a TE növelésével csökkenő tendenciát mutat, egészen $\sim 8 \times 10^5 \text{ J/cm}^3$ -ig. Az ezt meghaladó térfogati energiasűrűségek esetén a törésmutató értékek enyhén növekednek, majd stabilizálódnak, az extinkciós együtthatók pedig hasonló, alacsony értéket vesznek fel. A kialakult rétegek vastagságában folyamatos növekedését figyeltem meg a TE növelésével. A paramétereket különböző megmunkáló lézerimpulzus-számok estén megvizsgálva hasonló tendenciákat mutattak.

Fontos megjegyezni, hogy az ellipszometria kevésbé megbízható eredményeket szolgáltat a törésmutatóra és a rétegvastagságra egy időben, ha a meghatározni kívánt rétegvastagság 10 nm-nél vékonyabb. Ilyen esetekben ugyanis – a rövid optikai úthossz miatt – a polarizációváltozáshoz csak kisebb mértékben járul hozzá az a tény, hogy a fény áthalad a rétegen. Így a mért ellipszometriai adatok kiértékelése során a rétegvastagság és az optikai adatok korreláltak lesznek. Ennek megfelelően a festék-KrF lézeres kezeléseknél a kis térfogati energiasűrűséggel megmunkált mintáknál meghatározott n , illetve k értékek nagyobb bizonytalansággal terheltek (lásd 15. ábra $1,5 \times 10^5 \text{ J/cm}^3$ magas n és k értékeit).

A Nd:YAG lézerrel kezelt mintáknál a többi lézeres megmunkáláshoz képest a rétegvastagságok kiugróan magas értékeket vesznek fel, valamint a TE növelésével ellentétes, csökkenő tendenciát mutatnak. Ahhoz, hogy ezt az eltérést megértsük, figyelembe kell vennünk, hogy a különböző lézeres kezelések esetén a módosult réteg vastagságát a lézerimpulzusok behatolási mélysége, a gerjesztés módja, valamint a hődiffúziós és a fázisátalakulások folyamatai együttesen befolyásolják. A Nd:YAG lézer esetén tapasztalható kiugró rétegvastagság értékek magyarázhatók, ha figyelembe vesszük, hogy ennek a lézernek a legnagyobb a behatolási mélysége a GC-ben. A rétegvastagság ellentétes változása a többi lézerhez képest az eltérő ablációs folyamatokkal magyarázható. A Nd:YAG lézer esetén a kis fotonenergia miatt kizárólag termikus gerjesztésen alapuló abláció valósul meg. Ilyen esetben a céltárgy felfűtése és megolvasztása után, az olvadék elpárolgása okozza az anyag eltávozását, ami intenzívebbé válik, ha növeljük a térfogati energiasűrűséget. Az excimer lézerek esetén a lézerimpulzusok fotonenergiája magasabb, ezért a fotokémiai kötőfeszításon alapuló abláció nagyobb valószínűséggel megvalósulhat. Ez utóbbi folyamat csökkenti a behatolási mélységet, ezért az anyageltávozás mértéke is kisebb lesz.

Az ellipszometriai adatok alapján a következők állapíthatók meg a kötőszerkezetre vonatkozóan. A módosított rétegek k értéke alacsony TE esetén nemcsak nagyobbak adódtak, mint a GC értéke, de jóval nagyobb a gyémántszerű szén rétegre jellemző 0,45-os értéknél [100] is, ami az sp^3 -as hibrid kötések alacsony koncentrációját mutatja. A térfogati energiasűrűség növekedésével a k értéke csökken és nagy TE esetén megközelíti a 0,5-es értéket. Ez jelenthetné a sp^3 -as kötések számának növekedését, azonban fontos megjegyezni, hogy hasonló csökkenést eredményezhet az abszorpcióban, ha a réteg porózussá válik. A porozitás ismeretének hiányában a fenti ellipszometriai kiértékelésből nem lehet egyértelműen a kötőszerkezet jellegét meghatározni.

A kötösszerkezettel kapcsolatos információim bővítése céljából a kezelt mintákon Raman-spektroszkópai méréseket végeztem.

6.2.2. Raman-spektroszkópai eredmények

A megmunkált felszíneken mért tipikus Raman-spektrumok normált görbéi a 16. ábrán láthatók.

16. ábra: A különböző lézerek esetén, egy impulzussal módosított felületek, normált Raman-spektrumai.

Ahogy azt a 7. ábránál bemutattam, a többi lézerrel kezelt minták esetén is a D és G csúcsoknak megfelelő hullámszámoknál egy kiszélesedett és egy élesebb csúcs kombinációja jelenik meg. Továbbá a spektrumokon jól látható, hogy nagyobb TE esetén az éles, hordozóra jellemző D és G csúcsok egyre kisebb intenzitással jelentkeznek. Ez összhangban van az ellipszometriai méréseimből kapott eredményekkel, ahol azt tapasztaltam, hogy a felületen

megjelenő réteg vastagsága a térfogati energiasűrűség növelésével növekszik (15. ábra c) része). Az ábrán jól látható, hogy a Nd:YAG lézerrel kezelt mintákon mért Raman-spektrumok nem mutatják a hordozó jelét. Ez szintén összhangban van az ellipszometriai mérések eredményével, ugyanis ebben az esetben a rétegvastagság (70 nm) nagyobb, mint a gerjesztő lézer behatolási mélysége (~30 nm).

A 17. ábrán láthatóak a 6.1. fejezet alapján a mért adatokból kiszámolt, módosított rétegre vonatkozó Raman-spektrumok. A festék-KrF lézeres felületmódosítás esetén a legkisebb térfogati energiasűrűséghez tartozó mérésből nem lehetett a módosított rétegre vonatkozó spektrumot megkapni. Jól látható, hogy az illesztett D és G csúcsok (amikre a továbbiakban D^m , illetve a G^m csúcsokként hivatkozom) az üvegszerű szénnél szélesebbek, a két csúcs szinte összeolvad.

17. ábra: Az illesztésekből kapott, a módosított rétegre vonatkozó Raman-spektrumok, egy impulzussal megmunkált minták esetén.

A módosított rétegekre vonatkozó Raman-spektrumokból könnyen meghatározható a G^m csúcs pozíciója, a D^m és a G^m csúcs intenzitásaránya és a két csúcs félértékszélessége, amelyeket a

szén módosulatok szerkezeti jellemzésére szokás használni [67]. Ezeket a paramétereket a térfogati energiasűrűség függvényében vizsgáltam, és a kapott eredményeket az 1 illetve 15 lövésszámok esetén a 18. ábrán tüntettem fel.

18. ábra: a) a módosított rétegek Raman-spektrumaiból meghatározott G^m csúcs pozíciója, b) a D^m és a G^m csúcs intenzitás aránya és c) a félértékszélességük a térfogati energiasűrűség függvényében 1, illetve 15 lövésszámok esetén.

Az üvegszerű szénre jellemző G csúcs pozícióját, a két csúcs intenzitásarányát és félértékszélességüket fekete csillaggal ábrázoltam 0 J/cm³ értéknél, hogy követhetők legyenek a lézeres kezelés okozta változások. Az egyes lézerek esetén a G^m csúcs pozíciója a különböző lövésszámoknál hasonló tendenciát mutat. Az ArF lézer kivételével az összes lézeres felület

megmunkálás esetén a G^m csúcs pozíciója alacsony térfogati energiasűrűségeknél kisebb értéket vett fel, mint a referencia érték. A TE növelésével a nagyobb hullámszámok felé történő eltolódását figyeltem meg. A kivételt képező ArF lézer esetén a csúcs pozíciója 1600 cm^{-1} , és nem változik a TE növelésével. A KrF és a Nd:YAG lézerekkel megmunkált minták esetén a csúcs pozíciója folyamatosan eltolódik a nagyobb relatív hullámszámok felé a térfogati energiasűrűség növelésével. A festék-KrF lézeres kísérletek eredményeként a csúcs pozíciójának változásában ellentétes tendencia figyelhető meg, kisebb relatív hullámszámok felé tolódott el, növekvő térfogati energiasűrűséggel.

A D^m és G^m csúcsok aránya (18. b) ábra) mindegyik lézeres kezelés eredményeként - függetlenül az impulzusszámtól - nagyobb értékeket vesznek fel az eredeti, $\sim 0,9$ -es arányhoz képest. A Nd:YAG lézeres megmunkálás esetén ez az arány a legkisebb TE esetén veszi fel a legnagyobb értéket, majd csökkenését mutat a térfogati energiasűrűség növelésével. A többi lézer esetén alacsony térfogati energiasűrűségeknél növekvő tendenciát figyeltem meg az arányban, ami $6 \times 10^5\text{ J/cm}^3$ felett telítődő jelleget mutat.

A csúcsok félértékszélességét vizsgálva azt tapasztaltam, hogy azok mind a négy lézeres megmunkálás hatására kiszélesednek, a csúcsok kiszélesedésének mértéke azonban nem azonos: a D^m csúcs a G^m -nél nagyobb félértékszélességgel jellemezhető. A térfogati energiasűrűség változásával a G^m csúcs félértékszélességében nem figyeltem meg számottevő változást. A D^m csúcs félértékszélessége a KrF és festék-KrF lézeres kezelés esetén nem változik számottevően a TE növelésével, viszont az ArF valamint a Nd:YAG lézerek esetén növekvő TE értékekkel csökkenő tendencia mutatkozik. Összességében a D^m és G^m csúcsok félértékszélessége alapján elmondható, hogy a megmunkált felületi rétegek az üvegszerű szénhez képest kristálytanilag rendezetlenebb struktúrát mutatnak.

19. ábra: A 3 fázisú modellen feltüntetett lézeres felületmódosítások eredményei. A színes sávokat a Raman-spektrumok kiértékelése során kapott G csúcseltolódás-intenzitásarány értékpárok alapján rajzoltam be.

A módosított rétegre jellemző G^m csúcs pozíciója, valamint a csúcsok intenzitásaránya alapján a megmunkálás hatására bekövetkező szerkezeti változásokat a háromfázisú modell (3.2.2.1. fejezet) segítségével követhetjük nyomon. A 3 fázisú modellt reprezentáló ábrába (19. ábra) színes sávként bejelöltem a kezeletlen üvegszerű szén, valamint a különböző lézeres kezelések eredményeit. A csúcseltolódás-intenzitásarány értékpárok alapján a lézeres kezeléssel létrehozott módosított réteg kötősszerkezete az amorfizáció irányába tolódott el (ezt már a kiszélesedő csúcsokból is egyértelműen láthattuk), azonban közelebb áll a nanokristályos grafit állapotához, mint az amorf szénhez. Továbbá az is megállapítható a modell alapján, hogy nem jelennek meg sp^3 -as hibridizált kötések a felületi módosítás nyomán. A térfogati energiasűrűség függvényében vizsgálva a szerkezeti változásokat, nem tapasztaltam egyértelmű tendenciát. A módosított felületeken mért Raman-spektrumok további elemzésekor hasonlóságot véltem felfedezni a szén nanorészecskéken mért spektrumokhoz képest [41]. Ezek az eredmények a

felületen nanorészecskék megjelenését sejtetik. A nanorészecskék megjelenésének igazolása céljából elektronmikroszkópos méréseket végeztem témavezetőm segítségével.

6.2.3. Az elektronmikroszkópos, az ellipszometriai és a Raman-spektroszkópiai eredmények összehasonlítása

A lézeres kezelések okozta morfológiai változások nyomon követése céljából készült elektronmikroszkópos képek a 20. ábrán láthatóak.

20. ábra: Nagy felbontású elektronmikroszkópos képek a 15 lézerimpulzussal megmunkált mintákról. (A különböző minták esetén alkalmazott térfogati energiasűrűségek: festék-KrF: $4,6 \times 10^5 \text{ J/cm}^3$; KrF: $3,9 \times 10^5 \text{ J/cm}^3$; ArF: $2,3 \times 10^5 \text{ J/cm}^3$; Nd:YAG: $3,7 \times 10^5 \text{ J/cm}^3$)

Az összes lézeres kezelés eredményeként többé-kevésbé granulált felületi struktúrák megjelenését tapasztaltam, ami igazolja a Raman-spektroszkópiai mérések során kapott eredményeimet. A struktúrák mérete az excimer lézeres megmunkálás során mutatkozott a legkisebbnek, míg a Nd:YAG lézeres kezelés esetén a legnagyobbak. Ez utóbbi lézeres kezelés esetén a képek megolvadt réteg megjelenésére engedtek következtetni. Az olvadék a visszaszilárdulás során, a felszínen kialakuló nagy nyomások miatt kifröccsent, majd abban az állapotban befagyott. A Nd:YAG és az excimer lézerek esetén látható eltérő felületi struktúra eltérő ablációs folyamatok megvalósulásáról árulkodik, ami alátámasztja az ellipszometriai eredmények során leírt feltevésemet.

6.2.4. A fejezethez tartozó tézisem

T2: Szub-pikoszekundumos és nanoszekundumos excimer lézerekkel, valamint nanoszekundumos Nd:YAG lézerrel üvegszerű szén mintákat felületét változtattam meg. A Raman-spektrumok kiértékelése alapján megállapítottam, hogy a felületen módosult réteg jelenik meg. A korábbi munkám során bevezetett kiértékelési eljárással meghatároztam a felületi vékonyréteg Raman-spektrumát. A Raman-spektrumok kiértékelése alapján megállapítottam, hogy a felületen a módosult rétegek kötősszerkezete a nanokristályos grafithez hasonlít, továbbá a térfogati energiasűrűség növelésével az amorf jelleg erősödik. Spektroszkópiai ellipszometriával vizsgáltam a módosított réteg vastagságát, amely az excimer lézeres kezeléseknél a növekvő térfogati energiasűrűséggel növekszik, a Nd:YAG lézeres besugárzásnál csökken. Az eltérést a különböző fotonenergia miatti eltérő gerjesztési folyamatokkal magyaráztam. Elektronmikroszkópos képek alapján olvadást csak a Nd:YAG lézeres kezelés esetén tapasztaltam, ami tisztán termális ablációra utal, szemben az excimer lézerekkel várható fotoablációval.

6.3. Üvegszerű szén felületeken impulzuslézerekkel kialakított periodikus struktúrák vizsgálata

Az előző fejezetben nagy energiasűrűségű felületi lézerkezelés hatását vizsgáltam üvegszerű szén minták felületén. A következőkben azokat az eredményeimet ismertetem, amelyeket alacsony energiasűrűségű infravörös, valamint ultraibolya lézerimpulzusok sorozatainak alkalmazásával értem el ugyanezen az anyagon. Az alkalmazott Ti:Zafír és KrF lézerek impulzusenergiájának megtartása mellett változtattam azok impulzushosszát, ami eltérő periódusú felületi struktúrák megjelenését eredményezte. E periodikus struktúrák elektronmikroszkópos és Raman-spektroszkópiai vizsgálatainak eredményeit foglalom össze a következőkben.

6.3.1. Ti:Zafír lézeres felületmódosítás eredményei

A 21. ábrán mutatom be a Ti:Zafír lézerrel megmunkált üvegszerű szén felületekről készült pásztázó elektronmikroszkópos felvételeket. Ugyanazon impulzushosszhoz tartozó, de eltérő lövésszámmal megmunkált felületekről készült képek azonos sorban láthatóak. A lézerimpulzusok polarizációs irányát a 21. ábra felső részén a nyíl mutatja. Ahogy az a képeken is látszik, az első impulzusok csak enyhén módosítják a felszínt. Függetlenül az impulzushosszaktól, 100 nm-nél kisebb átmérőjű nanorészecskék jönnek létre. A nanorészecskék száma a 35 fs-os esetben a legkevesebb, míg a legtöbb a 200 ps-os megmunkálásnál jelentkezik. A felület morfológiájának változása az impulzusszám növelésével jelentős. 10 lövésnél már mindegyik impulzushossz esetén periodikus felületi struktúra jelenik meg, amely még látványosabb a 100 lövéses kezelést követően. Jelentős különbség van a struktúrák szerkezetében különböző impulzushosszak esetén. A 35 fs és 2,4 ps közötti impulzushosszakkal megmunkálva a felszínt azt tapasztaltam, hogy a struktúrák távolsága jóval kisebb, mint a lézerimpulzus központi hullámhossza, valamint kevésbé rendezettek, mint a hosszabb impulzusokkal megmunkált minták. A felületet hosszabb-rövidebb hengyszerű "nanorudak" borítják, melyek vastagsága és hossza csökken az impulzushossz növekedésével. Továbbá az impulzushossz növelésével az is észrevehető, hogy a csíkok között a kontraszt kisebb, azonban a periodicitás még fellelhető.

21. ábra: Pásztázó elektronmikroszkópban készült másodlagos elektronképek a különböző számú, valamint hosszúságú Ti:Zafír lézerimpulzusokkal megmunkált üvegszerű szén felületéről, azonos orientáció mellett.

Az impulzushossz további növelésével drasztikus változás történik a felületen létrejövő struktúra periodicitásában és alakjában. A 30 ps-os impulzushosszakat alkalmazva a felületen sokkal szélesebb csíkok jelennek meg, melyeket nagyobb periodikus távolság jellemez. A 200 ps-os impulzusokkal megmunkált felületeken a struktúrák távolsága nem változik a 30 ps-os esethez képest, azonban azok szélessége kisebb és kevésbé rendezett. Továbbá, a két legnagyobb impulzushossz esetén a struktúrák felületén megfigyelhetők megszilárdult, cseppekre hasonlító részecskék is. A struktúrák irányultságára vonatkozólag azt a megállapítást tettem, hogy függetlenül az impulzusok hosszától, illetve számától, mindegyik esetben merőlegesek a lézernyaláb polarizációs irányára.

Az elektronmikroszkópos felvételeket gyors Fourier-transzformációval (FFT) további vizsgálatnak vetettem alá, hogy a periodicitás értékét meghatározzam. A képek kiértékelésének menetéről az 5.2.1. fejezetben bővebben írtam. Az FFT képek a 22. ábrán láthatóak, és az azokból meghatározott periodikus távolságokat az V. táblázatban foglaltam össze.

22. ábra: A Ti:Zafir lézerrel megmunkált üvegszerű szén felszínéről készített pásztázó elektronmikroszkópos képekhez tartozó Fourier-transzformált képek.

Az egylövések mintákhoz tartozó FFT spektrumokon nem tapasztaltam a struktúrák periodicitását mutató csomópontok megjelenését. Nagyobb lövésszámmal megmunkált minták

esetén azonban már észrevehető csomópontok a képeken. A 35 fs és 2,4 ps közötti impulzushosszakhoz tartozó FFT képeken nagyobb területen elterülő foltok megjelenését figyeltem meg, amelyek szintén azt mutatják, hogy ezekben az esetekben a struktúrák kevésbé rendezettek.

	Periodikus struktúrák távolsága [μm]	
	10 lövés	100 lövés
35 fs	0,203	0,164
300 fs	0,138	0,122
2,4 ps	0,139	0,135
30 ps	0,850	0,766
200 ps	0,776	0,781

V. táblázat: *A Ti:Zafír lézerrel kezelt mintákon jelentkező periodikus struktúrák, FFT analízissel meghatározott távolsága a különböző impulzushosszak esetén.*

A hosszabb impulzushosszakhoz (30 ps, 200 ps) tartozó FFT képeken jól elkülönülő, éles maximumok fedezhetőek fel, továbbá azok felharmonikusai is észrevehetőek. Ezek jól mutatják, hogy ezekben az esetekben sokkal szabályosabb struktúrák jönnek létre. A 30 ps-os impulzushosszal megmunkált minta esetén a periodikus struktúra minőségét az is jól jellemzi, hogy fehérfényvel megvilágítva, azt spektrális komponenseire bontja, tehát optikai rácsként működik. Ezt igazolandó, egy hagyományos, fényforrásból, fókuszáló lencséből, résből, kollimáló lencséből, diszperzív elemből, valamint egy ernyőből álló spektrográfot építettem, ahol a rács helyére a 30 ps-os impulzussorozattal megvilágított mintát tettem. A belépő rést egy halogén izzólámpa fényével világítottam ki. Az elrendezésről készült kép a 23. ábra a) részén, a spektrálisan bontott fehérfény pedig a b) részén látható.

23. ábra: a) a 30 ps-os impulzussorozattal megvilágított minta nagyfokú periodicitásának igazolására felépített spektrográf és b) a spektrálisan bontott fehérfény.

Az FFT képek alapján számolt periodikus struktúrátvolság a 35, illetve a 300 fs és a 2,4 ps-os lézeres kezelés esetén 165 és 120 nm között változik, amit az irodalomban HSFL-nek (High Spatial Frequency Laser Induced Periodic Structure) neveznek. A hosszabb, 30 és 200 ps-os lézerimpulzusokkal megvilágított mintákon már a megmunkáló fény hullámhosszával összemérhető struktúrátvolság jön létre, számszerűen 780 és 800 nm. Ezekre a megmunkáló impulzus hullámhosszával összemérhető struktúrátvolságokra az irodalomban LSFL-ként (Low Spatial Frequency Laser Induced Periodic Structure) hivatkoznak.

A periodikus struktúrák kialakulásának hátterében meghúzódó folyamatok mélyebb megértése céljából a Ti:Zafír lézer 200 ps-os impulzusaival megvilágított mintáról témavezetőm segítségével egy átnézeti SEM képet készítettem, mely a 24. ábrán látható. Az ábrán jelöltem azokat a területeket, ahol nagyított képek készültek. A megmunkált területen kívüli részt (nincs nagyított kép), az egy impulzussal megmunkált foltokhoz hasonlóan, nanoméretű szemcsék borítják, ami nem más, mint a megmunkálás következtében kiszóródott törmelék. A megmunkált területről felvett nagy felbontású képek jól mutatják, hogy a különböző területek eltérő struktúrákkal jellemezhetők. A folt szélén felfedezhetők a rövidebb impulzushosszaknál tapasztalt vékonyabb csíkok (29. a) nagyított kép). A folt közepe felé haladva ezek a struktúrák egyre kisebb

számban jelentkeznek. Az ábra a) és b) részein jól látható, hogy a struktúrák nem csak a felületen formálódtak, hanem az anyag mélyebb részében is, a vékony csíkok egymás tetején helyezkednek el. A folt közepén (c) rész) a mélységbeli struktúrával rendelkező vékonyabb csíkok már nem fedezhetők fel a felszínen, és a nagyobb periódusú struktúra láthatóvá válik. A struktúrákat jellemző karakterisztikus távolság a folt széléről a közepe felé haladva ~200 nm-ről 610 nm-re nőtt meg.

24. ábra: 200 ps-os impulzushosszal megmunkált minta átnézeti SEM képe.

Mivel a céltárgyat megmunkáló impulzusok térbeli intenzitáseloszlása közel Gaussos volt, így a fentebb bemutatott ábrából azt a következtetést szűrtem le, hogy struktúrák kialakulásának háttérében fontos szerepet játszik a lokális energiasűrűség is.

6.3.2. Festék-KrF lézeres felületmódosítás eredményei

A 25. ábrán láthatóak a festék-KrF lézerrel megmunkált üvegszerű szén mintákról készült elektronmikroszkópos képek.

25. ábra: Elektronmikroszkópos felvételek a festék-KrF lézerrel megmunkált üvegszerű szén minták felszínéről.

Ahogy a Ti:Zafír lézeres kezelésnél látszódott, ebben az esetben is az egy lövéses megmunkálás 100 nm alatti szemcsék megjelenését eredményezi a felszínen. A lövésszám növelésével a szemcsék egyre kontrasztosabbak lesznek, számuk növekszik. A másodlagos

elektronképeken a kontrasztot a felületi gradiens adja. A szemcsék kontrasztjának növekedése ezért durvább felület megjelenésére utal. 10 lézerimpulzus esetén a szemcsék csíkokba rendeződnek, amelyeknek a távolsága 50 nm körüli, és irányultsága merőleges a lézerimpulzus polarizációs irányára. A 100 lövéssel megmunkált minták esetén a kisebb struktúrák továbbra is megmaradnak a felszínen, azonban nagyobb periódusú struktúrák is megjelennek, melyek már párhuzamosak a polarizációs iránnyal. A nagyobb periódussal rendelkező struktúrák távolsága nagyjából 300 nm, ami a lézer hullámhosszával összemérhető nagyságú. Ezek a struktúrák valamennyi impulzushossz esetén felfedezhetőek a felszínen, azonban ahogy az az elektronmikroszkópos képeken jól látható, az impulzushossz növelésével a kontrasztjuk csökken. Sajnos a kísérleti körülmények nem tették lehetővé, hogy tovább növeljem az impulzushosszat néhány pikoszekundumnál, ami egy küszöbértékként jelentkezett a Ti:Zafír lézerrel végzett kísérletek esetén.

26. ábra: FFT képek a festék-KrF lézerrel megmunkált üvegszerű szén minták elektronmikroszkópos képeiről. A 250 fs és a 480 fs-os esetekhez tartozó skála a bal felső képen található, míg az 1 ps és a 2,1 ps-os esetekhez tartozó az 1 lövéses, 1 ps-os impulzushosszhoz tartozó képen.

Az elektronmikroszkópos felvételek Fourier-transzformált képei a 26. ábrán láthatók. Ahogy azt a Ti:Zafír lézerrel megmunkált minták esetén is tapasztaltam, itt sem jelennek meg periodikus struktúrákra utaló maximumok az egy lövéses minták FFT képein. A 10 lövéses minták esetén a Fourier-analízis igazolta a SEM képek vizsgálata során látottakat, miszerint a felületen megjelenő nanorészecskék periodikus struktúrákba rendeződnek. Ennek jele az FFT képek középpontja alatt és felett megjelenő elkent maximum, melyek kontrasztja alapján elmondható, hogy a struktúrák nem olyan markánsak, mint a Ti:Zafír lézeres kezelésnél tapasztaltak. Az elhelyezkedésük megmutatta, hogy a struktúrák irányultsága merőleges a polarizációs irányra. A maximumok alapján meghatároztam a struktúrák karakterisztikus távolságát, mely nagyjából 80 nm-nek adódott. Ezen struktúrák periodicitása és az impulzushossz között nem mutatkozott összefüggés ezen az impulzushossz tartományon. A 100 lövéssel megmunkált minták esetén az FFT képek továbbra is mutatják az elkent maximumot, azonban a középponthoz közelebb, a korábbiakra merőlegesen megjelenik egy sokkal élesebb maximum, ami jelzi a nagyobb periódussal rendelkező struktúrák létrejöttét. Ezek párhuzamos orientációt mutatnak a lézer polarizációs irányával, periodikus távolságuk pedig a lézer hullámhosszánál valamivel nagyobb. A különböző impulzushosszal és lövésszámmal megmunkált minták esetén az FFT képekből meghatározott periodikus struktúratávolságokat a VI. táblázat tartalmazza.

		Periodikus struktúrák távolsága [μm]	
		10 lövés	100 lövés
250 fs	párhuzamos	-	0,319
	merőleges	0,094	0,084
480 fs	párhuzamos	-	0,288
	merőleges	0,061	0,070
1 ps	párhuzamos	-	0,430
	merőleges	0,060	-
2,1 ps	párhuzamos	-	0,271
	merőleges	0,066	0,043

VI. táblázat: A festék-KrF lézerrel kezelt minták esetén, a polarizációs iránnyal párhuzamos illetve arra merőleges periodikus struktúra távolságok.

6.3.3. Kötésszerkezet vizsgálata Raman-spektroszkópiával

A 27. ábra a) részén a Ti:Zafír, b) részén pedig a festék-KrF lézerrel megmunkált mintákon mért Raman-spektrum láthatóak. Méréseim közül a 100 lövéssel megmunkált mintákról felvett spektrumokat mutatom be.

27. ábra: a) a Ti:Zafír lézerrel megmunkált területen mért és c) az illesztési eljárással kapott réteg Raman-spektruma. b) a festék-KrF lézerrel megmunkált felületeken mért, valamint d) a rétegre vonatkozó Raman-spektrumok.

A festék-KrF lézerrel kezelt minták esetén a Raman-spektrumok kismértékű változást mutatnak a referencia spektrumhoz képest (27. b) ábra). A D és G csúcsok az impulzushossz növelésével egyre jobban kiszélesednek, de a leghosszabb impulzussal megmunkált minta esetén is nagyban hasonlítanak az üvegszerű szén spektrumához. A Ti:Zafír lézer esetén a 35 és 300 fs valamint a 2,4 ps-os impulzushosszakkal kezelt foltokról származó Raman-spektrumok szintén

hasonló jelleget mutatnak a megmunkálatlan területről származó referencia spektrumhoz képest (27. a) ábra). Nagyobb impulzushosszak esetén viszont markáns változást figyeltem meg. A spektrumok alapján elmondható, hogy a különböző lézerekkel kezelt üvegszerű szén felületén egy vékonyréteg alakul ki. Továbbá ennek a rétegnek a vastagsága kevesebb, mint a Raman-spektroszkópiai méréseimhez használt gerjesztő lézer behatolási mélysége. E miatt a detektált jel a felületi vékonyrétegből és az alatta elhelyezkedő hordozóból is származik. Így a mért spektrumok kiértékelésénél a korábbi munkám során bevezetett illesztési eljárásból indultam ki.

Az eltérő impulzusenergiák, valamint impulzushosszak miatt az illesztési eljárást módosítanom kellett. A referencia spektrumot továbbra is 3 görbével illesztettem meg, amelyek leírták a hordozóhoz tartozó D, G, és a G csúcs mellécsúcsaként jelentkező D' csúcsokat. A mintákon történt mérések kiértékelése során ezeknek a csúcsoknak a paramétereit ebben az esetben is rögzítettem, és beszoroztam a már ismert súlyfaktoral. A módosított réteg Raman-jelének leírásához Gauss-függvényeket használtam, melyeknek a számát ezeknél a mintáknál 5-re emeltem, mivel ekkor értem el a legjobb illesztéseket. Nagyobb számú függvény bevezetése már nem javította az illesztés minőségét, így nem tartottam indokoltnak. A csúcsok központi hullámszáma alapján jó egyezést mutattak az irodalomban használt D (1360 cm^{-1}), G (1580 cm^{-1}), D2 (1620 cm^{-1}), D3 (15000 cm^{-1}) és D4 (1180 cm^{-1}) csúcsok pozícióival [101]. Az illesztést ebben az esetben is az Origin nevű program segítségével végeztem. Az illesztés során a változók nagy száma miatt az alábbi eljárást alkalmaztam: a súlyfaktor értékét fixen tartva, a program segítségével megillesztettem a Gauss-függvényeket, majd kiszámoltattam az illesztés jóságát jellemző χ^2 értéket. Ezt a folyamatot többször elvégeztem a súlyfaktor szisztematikus, 0 és 1 közötti változtatása mellett. Az illesztésekből kapott χ^2 értékeket a súlyfaktor értékének függvényében ábrázolva egy jól definiált minimummal rendelkező görbét kaptam, ahogy az a 28. ábrán is látható. Erre a görbére egy polinom függvényt illesztettem, aminek meghatározva a minimumát megkapható az a súlyfaktor érték, ahol a legjobb illeszkedés érhető el. Ennél a súlyfaktor értéknél egy újabb illesztést végeztem, megkapva így a réteget jellemző csúcsok végleges paramétereit.

28. ábra: A 35fs-os Ti:Zafír lézer impulzusokkal megmunkált mintán mért Raman-spektrumok illesztése során kapott χ^2 értékek és az illesztett polinom-függvény a súlyfaktor függvényében.

A Ti:Zafír lézerrel módosított rétegre vonatkozó Raman-spektrumok a 27. ábra c) részén láthatók. A mérések alapján elmondható, hogy az üvegszerű szénre jellemző D és G csúcsok a megmunkálást követően enyhén kiszélesednek. Másrészt a módosított réteg Raman-spektrumai alapján el lehet különíteni két csoportot, ahogy az elektronmikroszkópos képek esetén is meg lehetett ezt tenni a struktúrák periodicitása alapján. Az első csoportot a rövid impulzusokkal kezelt minták alkotják. Ezek esetén a rétegre jellemző Raman-spektrumok közel együtt futnak, a D és G sávok kiszélesedése ezekben az esetekben a legkisebb. A két leghosszabb, tehát a 30, illetve a 200 ps-os esetekben szélesedik ki a D és a G csúcs a legjobban. Ezt az elkülönülést megfigyelhetjük, ha a súlyfaktor értékeit az impulzushossz függvényében ábrázoljuk (29. ábra). Látható, hogy a kisebb (35 fs – 2,4 ps) impulzushosszak esetén a súlyfaktor nagyobb értéket vesz fel, tehát vékonyabb réteg jelenik meg a felszínen. Nagyobb impulzushosszak esetén (30 ps – 200 ps) a súlyfaktor vastagabb réteg jelenlétéről árulkodik.

A 27. ábra d) részén látható a festék-KrF lézerrel megmunkált minták esetén a réteg Raman-spektrumára kapott eredmények. Ebben az esetben is a D és a G csúcsok jelentős kiszélesedését tapasztaltam, azonban ezen az impulzushossz-tartományon nem látható jelentős változás. A súlyfaktorra kapott értékek szintén a 29. ábrán láthatók, melyek közel azonos értéket vesznek fel a

hasznló impulzushosszú Ti:Zafír lézerrel megmunkált mintáknál tapasztaltakkal. A súlyfaktor értéke alapján elmondható, hogy ebben az esetben is a néhány pikoszekundumig terjedő impulzushosszak vékony módosított réteg megjelenését eredményezik a felszínen.

29. ábra: Az illesztésekből kapott, a hordozóból származó Raman jel intenzitását jellemző súlyfaktor értékek az impulzushossz függvényében.

Diszkusszió, következtetések:

Üvegszerű szén felszínén infravörös Ti:Zafír, valamint ultraibolya festék-KrF lézerekkel végzett kísérleteim során azt tapasztaltam, hogy az impulzushossztól függetlenül, az első lövés hatására nem alakul ki a felületen periodikus struktúra, csupán 100 nanométer alatti szemcsék jelennek meg, ami nem más, mint a megmunkálás után visszahulló törmelék. 10, illetve annál nagyobb számú impulzussal megmunkált minták esetén már megjelennek a felszínen periodikus struktúrák: infravörös lézer használata esetén HSFL struktúrák alakulnak ki rövid impulzushosszak esetén, illetve hosszabb impulzus hosszak esetén, ha a lokális lézerintenzitás csökken. Kísérleteim alapján a polarizációra merőleges LSFL kialakulásához a nagyobb impulzushosszak és lokális intenzitások szükségesek. Ez az a két feltétel, amely ahhoz szükséges, hogy a felületen olvadás történjen. Az impulzushossz növelésével ugyanis a termalizáció folyamata az impulzus beérkezése során végbemegy, így adott intenzitás felett megjelenik a klasszikus olvadási folyamat. A

periodikus struktúra kialakulásának magyarázatához még egy jelenséget figyelembe kell vennünk. Az egy impulzussal megmunkált felszínen tapasztaltak alapján az elsőt követő további impulzusok a felszínen létrehozott szemcsékkel kölcsönhatva módosítják a felszínt. Ezeken a struktúrákon a beérkező impulzus szóródása valósul meg, amely a beérkező impulzussal konstruktívan interferál és így periodikus intenzitás-moduláció jön létre [28]. Ez az intenzitás-moduláció a felületen periodikus energia abszorpciót hoz létre, amely ennek megfelelő periodikus hőmérsékleteloszlást, és kapilláris hullámok megjelenését eredményezi a hordozó felületén az interferencia által meghatározott megolvadt vékony réteg csíkokban. A megszilárdulást követően ezek a felületi hullámok befagyhatnak és így eredményezhetik a kísérleteim során tapasztalt LSFL megjelenését. Abban az esetben, ha az energiasűrűség nem elegendő ahhoz, hogy a hőmérséklet meghaladja az olvadáspontot, akkor LSFL struktúrák nem alakulhatnak ki, még a termalizációs időt meghaladó impulzushosszak esetében sem.

A kísérleti eredményeim alapján a termalizációs határ 2,4- és 30 ps között lehet, ugyanis ez az intervallum, ahol a kétféle periodicitású struktúra közötti átmenet megvalósul. Ez az adat egyezést mutat az irodalmi eredményekkel [102-104]. Ezt a megfigyelést továbbá alátámasztják a Raman-spektroszkópiai mérések, amelyek kiértékelésekor adódó súlyfaktor jelentősen kisebb értékűnek adódott 30 ps-os impulzusidők felett, utalva a céltárgy felszínén megnövekedett amorfizált rétegvastagságra. Az amorf réteg az olvadt területek visszaszilárdulásakor jöhetett létre. Továbbá 2,4 ps-nál hosszabb impulzussal történt megmunkálások esetén az LSFL megjelenése mellett olvadás nyomát láttam a nagyfelbontású másodlagos elektronképeken is.

Ha a lézerimpulzus-anyag kölcsönhatási idő rövidebb a termalizációs időnél, akkor a szórt elektromágneses hullám az anyag töltéshordozó rendszerével hat kölcsön, amely során plazmonikai effektusok léphetnek fel [19, 29-31, 105]. Számos olyan kutatás fellelhető az irodalomban, melyekre a 3.1.2. fejezetben ki is térek, ahol kristálytanilag jól orientált mintákon figyeltek meg a megmunkáló lézer hullámhosszánál jóval kisebb periodikus távolságú struktúrákat. Az én kutatásaim üvegszerű szén mintákon történtek, mely kristálytanilag nem egy jól orientált anyag [106], mégis a lézeres besugárzás hatására az említett HSFL ugyanúgy megjelenik a felszínen. Ez a megfigyelésem arra enged következtetni, hogy az ilyen típusú struktúrák létrejötte független a kötősszerkezettől valamint a kristálytani rendezettség fokától.

6.3.4. A fejezethez tartozó tézisem

T3: Ultrarövid, femtoszekundumos fényimpulzusokat kibocsátó infravörös Ti:Zafir, valamint az ultraibolya festék-KrF lézerek segítségével üvegszerű szén felszínén periodikus struktúrákat hoztam létre. Az infravörös impulzusokkal megmunkált minták esetében az impulzushossz változtatásával el tudtam érni a hullámhosszal összemérhető, valamint annál 5-ször kisebb periódusú struktúrák kialakulását, amelyek a lézerfény polarizációs irányára merőlegesek voltak. Kísérleteim alapján a nagyobb struktúrák kialakulásához nagyobb impulzushosszak és nagyobb lokális intenzitások szükségesek. Raman-spektroszkópiai mérésekkel megmutattam, hogy a felszínen egy módosított vékonyréteg jön létre, melynek vastagsága a nagyobb periodikus távolsággal rendelkező struktúrák esetén nagyobb. Ezek alapján megállapítottam, hogy a nagyobb struktúrák megjelenéséhez olvadás szükséges. Ekkor kapilláris hullámok jelenhetnek meg a bejövő és szórt lézerfény interferenciájának következtében. Ultraibolya impulzusokkal megmunkált minták esetén ugyancsak tapasztaltam hullámhossz nagyságú és annál 3,5-szer kisebb periódusú struktúrák megjelenését, azonban az előbbieik orientációja ebben az esetben a lézerfény polarizációs irányával párhuzamosnak bizonyult.

6.4. Pumpa-próba null-ellipszométer tervezése, megépítése és kalibrációja ultragyors folyamatok vizsgálatára

A felületek ultragyors lézeres gerjesztési folyamatai hatására létrejövő változások *ex-situ* vizsgálataival foglalkoztam a korábbi fejezetekben. A lézerimpulzusok hossza azáltal szabja meg a lézeres abláció jelenségeit, hogy a gerjesztés időtartamában, és közvetlenül azt követően milyen karakterisztikus folyamatok játszódnak le. Erre jó példát mutattak az előző alfejezetben végzett kísérleteim: látványos különbséget mutatott az ultrarövid és rövid lézerimpulzusok hatásai között az olvadási folyamat hiánya, illetve megjelenése. Ezen folyamatok időbeli vizsgálatára alkalmasabbak az *in-situ* vizsgálatok. A gerjesztés időtartama alatti, illetve az azt követő időtartományban a non-invazív ultragyors optikai eljárások használhatók. A szegedi ellipszométeres csoportban már régebben megfogalmazódott az igény egy szubpikoszekundumos időbeli feloldású ellipszométer építésére. A doktori munkám során egy ilyen ellipszométert terveztem és valósítottam meg, amiről az alábbiakban számolok be.

6.4.1. Mérőberendezés felépítése

Az anyagok optikai adatainak tranziens jellegű változása fontos információt hordoz a lézeres anyagmegmunkálás során bekövetkező folyamatok mélyebb megértéséhez. Az ellipszometriai mérésekkel az anyagok optikai adatai egyszerűen meghatározhatók, azonban a kereskedelemben elérhető ellipszométerek nem alkalmasak gyors, piko- vagy femtoszekundumos skálán lejátszódó folyamatok vizsgálatára. A következő kutatási munkám során célom az volt, hogy megtervezek, és méréseket végezzek egy olyan eszközzel, amely alkalmas a rövid lézerimpulzusok szilárdtestek felszínén okozta tranziens optikai változások vizsgálatára.

A kísérleteimhez megterveztem egy pumpa-próba elrendezésben működő null-ellipszométert, amelynek sematikus ábrája, és a megvalósított eszközről készült fénykép a 30. ábrán látható. A berendezés megtervezése során szem előtt tartottam, hogy egy olyan eszközt valósítsak meg, amely precíz, pontos mérést tesz lehetővé, és segítségével a tranziens jelenségek széles időtartományon vizsgálhatók. A mérőberendezés felépítése hasonlít a kereskedelemben is kapható ellipszométerekre: egy központi goniométer körül két robosztus, forgatható kar szimmetrikusan helyezkedik el.

30. ábra: A pumpa-próba null-ellipszométer sematikus ábrája, a) oldalnézetben illetve b) felülnézetben, valamint c) a megvalósított berendezésről készült kép.

Az egyszerűbb kezelhetőség érdekében a karok szögét fix értékekre lehet beállítani egy-egy rögzítő stift segítségével. A tervezés során figyelembe vettem, hogy a kísérleteket Si céltárgyakon fogom végezni, így a beállítható beesési szögeket 60 és 75 fok között ~5 fokoskénti ugrással választottam meg. Mindezek mellett a karok vízszintes pozícióba is helyezhetők, amely az optikai elemek kalibrálása, beállítása szempontjából fontos. A két karon két-két lovasszár található, amelyekre az optikai elemeket azok elfordulását kizárva, diók segítségével lehet rögzíteni. A karonkénti dupla lovasszár elrendezés biztosítja az optikai elemek stabil rögzíthetőségét, valamint az elemek optikai tengelyre való könnyebb felfűzhetőségét, illetve az optikai tengely mentén való könnyű elcsúsztathatóságot. A goniométer egy robusztus talpazaton foglal helyet, így biztosítva a berendezés stabilitását.

Pumpa-próba kísérletekhez az SZTE Kísérleti Fizika Tanszékén működő, festék-KrF lézerrendszert használtam. A lézer sajátosságából adódóan [86] kicsatolható a festéklézerrendszer magimpulzusának egy része, amely 498 nm-es hullámhosszal és 0,5 ps-os impulzushosszal rendelkezik. Ezeket használtam próbaimpulzusokként. Az ebből frekvenciakétszerezéssel keltett és erősített UV impulzusok pedig a pumpaimpulzus szerepét töltötték be.

A próbaimpulzus egy optikai késleltető ágon haladt keresztül, amelynek fő eleme egy eltolóra rögzített sarokprizma volt. A sarokprizma elmozdításával lehetett állítani a próbaimpulzusok optikai úthosszát, ezzel a pumpa- és a próbaimpulzus közötti késleltetést, ~30 fs-os pontossággal, 0-146 ps-os tartományban. A késleltető ágról készült sematikus ábra a 31. ábra a) részén látható. A késleltetésért felelős rész után a próbaimpulzust egy optikai szálba csatoltam, amely a fényt az ellipszométer karjába továbbította. Azért választottam optikai szálakat tükrök helyett, mivel a lineárisan poláros próbaimpulzus a multimódusú optikai szál után depolarizálttá válik, így tetszőleges polarizációs irányt lehetett egy polarizátor segítségével az ellipszométer fényforrás karján beállítani. A másik indok az optikai szál flexibilitása, ami miatt könnyedén lehetett változtatni a beesési szöget, anélkül, hogy a próbanyaláb irányát és a késleltetést módosítani kellett volna. Az ellipszométer fényforrás karjában az optikai szál elhagyó próbaimpulzust egy gyűjtőlencse segítségével ($f=25\text{mm}$) kollimáltam, majd egy íriszen, a polarizátoron illetve egy $\lambda/4$ -es hullámlemezen vezettem keresztül. Ezt követően a nyaláb elérte a mintát, ahonnan a detektorkarba reflektálódott, keresztülhaladva az analizátoron, majd egy lencsén, ami leképezte a minta felületét a CCD detektorra. A minta egy tartóasztalon helyezkedik el, amely függőleges és a beesési síkra merőleges, vízszintes irányban mozgatható. A magasság állításával lehet elérni, hogy

a minta a goniométer forgástengelyének síkjába helyezkedjen el, így a mintára beérkező és az onnan reflektált nyaláb a detektorkar optikai tengelyén halad tovább. A vízszintes eltolás a mérési pontok precíz beállítása miatt szükséges. A kamera trigger-jelét a lézerrendszer biztosította. A kamera képeit egy általam írt, LabView program mentette a számítógépre. A pumpanyaláb felülről, merőleges beesés mellett érkezett a mintára.

Az excimer lézer impulzusenergiája a kísérlet során nagymértékben fluktuált ($RMS \approx 10\%$), ami az energia folyamatos monitorozását tette szükségessé. Ezt úgy oldottam meg, hogy mind a próbaimpulzus, mind pedig a pumpaimpulzus egy részét kicsatoltam egy üveg, illetve egy kvarclap segítségével (31. ábra). Az UV impulzust egy üveglapra fókuszáltam, és az így létrejött fluoreszcencia fényt pedig egy optikai szálba csatoltam. A kicsatolt próbaimpulzust szintén egy optikai szálba csatoltam. Az optikai szálakon továbbított jeleket egy fókuszáló tükör segítségével a CCD detektorra képeztem le, így a kísérlet során rögzített képek a magimpulzus, illetve az UV impulzus intenzitását is tartalmazták (lásd 34. ábra). Az UV impulzushoz tartozó jelet kalibráltam a közvetlenül a minta felett mérhető energiaértékekhez, így a képeken mért pixelintenzitást a pumpaimpulzus energiájának tudtam megfeleltetni.

31. ábra: a) a késleltető ág felülnézeti sematikus ábrája és b) a pumpanyaláb monitorozására használt elrendezés.

6.4.2. A mérőberendezés és az optikai elemek kalibrációja

A pumpa-próba kísérletek előtt több kalibrációs mérést is elvégeztem. Ezek az eszköz használhatóságán kívül a beesési szögek pontos meghatározására, valamint az ellipszométerben

lévő kristálypolarizátorok szögállítóinak nullhibájára, illetve a széles hullámhossztartományon működő $\lambda/4$ -es lemez fázistolására és a szögállítójának a nullhibájára terjedtek ki.

A kristálypolarizátorok szögállítóinak nullhibáját egy üveglapra, Brewster-szög alatt beeső HeNe lézer 633 nm-es fényének kioltásával határoztam meg. Ehhez azt a fizikai jelenséget használtam ki, hogy a Brewster-szög alatt, üveglapról visszaverődő fény polarizációs iránya a beesési síkra merőleges, így egy ilyen elrendezés egy jól definiált polarizációjú fényt szolgáltat. Ezt a fényt a polarizátorral kioltva meghatározható a szögállító nullhibája.

A kompenzátorként működő $\lambda/4$ -es lemez fázistolásának meghatározásához a 32. ábrán látható elrendezést építettem fel. Ehhez a méréshez fényforrásként egy folytonos spektrumot biztosító izzólámpát használtam, amely lefedte a 400 nm-től 700 nm-ig terjedő hullámhossztartományt. A mérés során két, egymással 45° -os polarizációs irányt bezáró polarizátor közé helyzettem be a $\lambda/4$ -es lemezt, melyet 5° -os lépésekkel körbeforgattam és közben spektrálisan bontva mértem az áthaladó fény intenzitás változását.

32. ábra: Az akromatikus $\lambda/4$ -es lemez kalibrációjához felépített kísérleti elrendezés sematikus ábrája.

A fényforrást egy írisz, a kollimáló lencse, majd még egy írisz követte. Ez után helyezkedett el, a két kristálypolarizátor, közöttük pedig a $\lambda/4$ -es lemez. Az elrendezésen áthaladó fényt egy lencsével fókuszáltam egy optikai szál bemenetére, ami továbbította a fényt egy Ocean Optics QE65000 típusú spektrométerbe. Az első polarizátort követően a fény polarizációs iránya vertikális

volt, a második polarizátor pedig az elsőhöz képest 45° -os szöget zárt be. A kompenzátor fázistolását az 5.2.3.1. fejezetben leírtak alapján határoztam meg. Az optikai rendszert elhagyó fény intenzitásváltozását adott hullámhosszon a (24)-es összefüggés adja meg. Meghatározva a Fourier-együtthatókat, figyelembe véve a polarizátorok azimut szögeit, valamint, hogy egy ilyen elrendezés esetén $\Psi=45^\circ$, $\Delta=0^\circ$ (a levegőre vonatkozó ellipszometria szögek), akkor a (25)-(29) összefüggések jóval egyszerűbb formát öltenek, és így (30)-(32) összefüggésekből könnyedén meghatározhatók a kompenzátor Ψ_c és Δ_c értékei. Az így kapott fázistolást a hullámhossz függvényében 33. ábrán mutatom be.

33. ábra: A kompenzátor fázistolása a hullámhossz függvényében.

Ezen adatok ismeretében már el tudtam végezni a null-ellipszométer kalibrációs méréseit. Ezekhez a mérésekhez a 30. ábra a) részén bemutatott elrendezést használtam, azzal a módosítással, hogy a detektorkarban lévő CCD kamera helyett egy Si fotodiódát valamint egy oszcilloszkópot használtam. A He-Ne lézer fényéből egy chopper segítségével, mechanikus módon impulzussorozatot állítottam elő. Mind a négy beállítható szögön végeztem méréseket különböző vastagságú, termális úton növesztett SiO₂ mintákon. Null-ellipszometriai mérésekhez az analizátor és polarizátor azimut szögét úgy kell beállítani, hogy a detektált fény intenzitása minimális legyen. A méréseim során azonban nem ezeket a szögeket határoztam meg, hanem a nullhelyzet körül az

analizátor, polarizátor azimut szögeit szisztematikusan változtatva, és az adott állásnál az intenzitás értékeket rögzítve, egy 5×5 értékből álló intenzitás térképet határoztam meg. A térképek segítségével pontosabban meg lehetett határozni a nullhelyzetet, a hozzá tartozó analizátor és polarizátor, és így a Ψ és Δ szögeket. A térképek kiértékeléséhez figyelembe kell venni a 3.2.3.2. fejezetben szereplő (6)-os összefüggést, amely leírja a detektort érő elektromos térerősséget. Ennek megfelelően a térképeken a minimum helyzetekhez tartozó szögeket az alábbi függvény illesztésével határoztam meg:

$$I(A, P) = a \cdot \left| \begin{aligned} &tg(A_0) \cdot \frac{e^{i\Delta_c} \cdot tg(P_0 - C) + tg(C)}{e^{i\Delta_c} \cdot tg(P_0 - C) \cdot tg(C) - 1} \cdot \cos(A) \\ &\cdot [e^{i\Delta_c} \cdot \cos(P - C) \cdot \cos(C) - \sin(P - C) \cdot \sin(C)] + \sin(A) \\ &\cdot [\sin(P - C) \cdot \cos(C) + e^{i\Delta_c} \cdot \cos(P - C) \cdot \cos(C)] \end{aligned} \right| \quad (34)$$

Ilyen módon meghatározva a nullhelyzethez tartozó analizátor és polarizátor azimut szögeket, a (10 a), illetve a (10 b) összefüggések segítségével egyszerűen megadhatók az ellipszometriai szögek. Az így kapott szögeket a VII. táblázat tartalmazza.

SiO ₂ réteg- vastagság		74.3 °		68.8 °		63.5 °		58.7 °	
		$\Psi [^\circ]$	$\Delta [^\circ]$	$\Psi [^\circ]$	$\Delta [^\circ]$	$\Psi [^\circ]$	$\Delta [^\circ]$	$\Psi [^\circ]$	$\Delta [^\circ]$
309.74	Null-e.	14,8	87,6	17,24	119,59	24,67	133,44	28,94	140,53
	Woollam	13,1	88,8	17,8	119,5	23,1	132,4	27,2	139,2
	Eltérés [%]	12,8	1,3	3,1	0,1	6,9	0,8	6,5	0,9
656.28	Null-e.	36,04	65,46	39,4	82,77	48,4	102,37	64,59	135,91
	Woollam	33,6	64,0	37,8	83,8	47,5	104,7	60,9	138,1
	Eltérés [%]	7,4	2,2	4,2	1,2	1,9	2,2	6,1	1,6

VII. táblázat: A null-ellipszométeres elrendezéssel, valamint egy Woollam M2000-F ellipszométerrel meghatározott Ψ és Δ szögek valamint a két mérési módszer közötti eltérés.

A mintákon a forgó kompenzátoros Woollam M2000-F ellipszométerrel is elvégeztem méréseket, amivel meghatároztam adott minta esetén a rétegvastagságot is. Ezeket az adatokat

felhasználva egy olyan modellt hoztam létre, ahol a null-ellipszometriából kapott Ψ és Δ szögeket fix értékeként kezelve a beesési szögekre végeztem az illesztést, így meghatározva egyes esetekben a tényleges beesési szögeket. Ezeket az értékeket a táblázat felső sora tartalmazza. A táblázat továbbá tartalmazza a Woollam ellipszométerrel mért Ψ és Δ szögeket és a két mérés közötti eltérést százalékos formában. A null-ellipszométerrel mért adatok átlagos relatív eltérése Ψ esetén 6%, Δ esetén 1% alatt volt, így elmondható, hogy ezzel az eszközzel jó pontossággal meghatározhatóak az ellipszometriai szögek.

6.4.3. A fejezethez tartozó tézisem

T4: A lézeres felületi kezelések során fellépő tranziens optikai változások mérése céljából megterveztem és megépítettem egy pumpa-próba elrendezésben működő leképező null-ellipszométert. Az elrendezés megépítését követően kidolgoztam egy mérési eljárást az ellipszometriai szögek pontosabb meghatározására. Az eljárás során rögzített kompenzátor szög mellett a polarizátor és analizátor szögállásainak szisztematikus változtatásával intenzitás térképet rögzítettem. A térképek számítógépes kiértékelésével meghatároztam az ellipszometriai szögeket. Az eljárást és a mérési elrendezést termális úton növesztett SiO₂ minták segítségével hitelesítettem.

6.5. Tranziens optikai adatok vizsgálata pumpa-próba null-ellipszometriával

Az előző fejezetben bemutatott null-ellipszométert pumpa-próba elrendezésben is teszteltem. Ezeknél a kísérleteknél a pumpaimpulzus megváltoztatta a minta felszíni hőmérsékletét, aminek az optikai tulajdonságait a próbaimpulzussal vizsgáltam.

A kísérleteim során olyan céltárggyal szerettem volna dolgozni melynek optikai adatai az irodalomból jól ismertek, így a mérések kiértékelése során kapott eredményeket igazolni lehet. Emiatt esett a választásom az egykristályos Si-ra. A céltárgy felületét nem szerettem volna olvadáspontig melegíteni, aminek oka többek között az volt, hogy a mért adatok modellezése során használt Si optikai adatok hőmérsékletfüggése csak 650 °C-ig ismert az irodalomból. A mérési eredmények helyességének igazolásához viszont elengedhetetlen a pontos és valós irodalmi forrás. E miatt a fókuszált pumpaimpulzus fókuszsíkja elé helyeztem a céltárgyat. A minta felszínét a kísérleteim során maximálisan 17 mJ/cm²-es energiasűrűség érte, amely egy nagyságrenddel az ablációs küszöb (170 mJ/cm² [88]) alatt van. A pumpaimpulzust egy hengerlencsével gyűjtöttem össze a minta felszínére, így egy 35 mm × 0,7 mm-es megvilágított területet kaptam. A kísérleteim során a próbaimpulzus beesési szöge 68,8° volt.

6.5.1. Nyers adatok kiértékelése

A kísérletek során rögzített képek láthatók a 34. ábrán. A képek kiértékelése során először meghatároztam a sötétjel intenzitását (B mező a 34. ábra a) részén), majd ezt levontam a képekből. Ezután meghatároztam a pumpaimpulzus energiáját a kicsatolt és a CCD chipre leképezett foltok intenzitása alapján (R UV mező), majd hasonló módon meghatároztam a próbaimpulzus intenzitását (R VIS mező) amivel normáltam a képeket. A pumpaimpulzusok energiájának meghatározása a rögzített képek alapján lehetővé tette, hogy szortírozzam azokat, így vizsgálni tudtam az ellipszometriai adatokat az energiasűrűség függvényében is. A normált képekből meghatároztam a pumpaimpulzus által megvilágított részen belül egy kisebb terület átlagos intenzitásértékeit (P jelű mező). Azért nem lehetett a teljes foltot (ahol a pumpa- és a próbaimpulzus átfed) használni, mert a folton belül a két impulzus közti késleltetés változott: mivel a próbaimpulzus nem merőlegesen érkezett a minta felszínére, így az impulzusok a képeken jobbról balra „végigsöpörtek”, tehát az impulzus különböző részei, különböző időpillanatokban

„tapogatták” le a felszín különböző pontjait. Az időbeli nullahelyzetet a P jelű mezőn határoztam meg, a pumpaimpulzus által a próbaimpulzusban okozott intenzitásváltozás alapján. A késleltetést meghatározó sarokprizma helyzetét úgy állítottam be, hogy gerjesztés időpillanatához tartozó reflexiúgrást mutató hely a képeken a P jelű mezőre essen. Az így meghatározott sarokprizma pozícióhoz viszonyított elmozdítással tudtam a késleltetést a finomeltolóval pontosan beállítani. Így a további mérések során ezen a területen a késleltetés mértéke ismert volt.

A mérések során a P jelű mező intenzitásértékeit kellett minimalizálni a nullahelyzet meghatározásához, amit az analizátor és polarizátor azimut szögeinek állításával értem el. A 34. ábra a) részén feltüntettem egy olyan képet, ahol az analizátor és polarizátor azimut szögét úgy állítottam be, hogy a nullahelyzet a pumpaimpulzus által megvilágított területre, a b) részén pedig a nem megvilágított területre essen. Az ellipszometriai szögek pontosabb meghatározása érdekében a megvilágított területek nullhelyzetének környezetében az analizátor, polarizátor azimut szögeinek pásztázásával több képet vettem fel. A pásztázás során a szögeket a várható nullhelyzethez képest $\pm 8^\circ$ -os tartományban változtattam 4° -os lépésközökben. Mindegyik beállításnál legalább 80 db képet rögzítettem az impulzusenergiák fluktuációja miatt.

34. ábra: A CCD detektorral rögzített nyers képek az UV impulzussal gerjesztett mintáról. Az a) kép egy olyan esetet mutat, ahol a pumpaimpulzussal gerjesztett rész van kinullázva, a b) pedig egy olyat, amikor a minta nem gerjesztett, viszont a próbaimpulzussal megvilágított része.

A képek fent leírt módszer alapján történő kiértékelése során egy 5×5 -ös intenzitás térképet határoztam meg, melynek a tengelyei az analizátor és a polarizátor állásnak feleltek meg. A nullhelyzet meghatározásához 6.4.2. fejezetben bemutatott illesztési eljárást használtam. Egy ilyen térkép látható a 35. ábrán, ahol az a) rész egy pumpaimpulzussal nem megvilágított, b) rész pedig egy pumpaimpulzussal megvilágított területről készült, úgy, hogy a két impulzus közötti késleltetés 25 ps volt. Az illesztések alapján a Ψ és Δ szögek meghatározásának pontossága 0.6° volt. 8 különböző késleltetés (2, 5, 15, 25, 50, 75, 100 és 146 ps) esetén vettem fel az analizátor-polarizátor térképeket, mely segítségével nyomon tudtam követni a relaxáció folyamatát az UV lézeres gerjesztést követően.

6.5.2. Eredmények

A 35. ábra a), illetve b) részén látható térképek jól mutatják, hogy jelentős eltérés adódik a minimumhelyzetekben a megvilágított és a nem megvilágított területek között. 25 ps-os késleltetés esetén az analízátor szögében $2,5^\circ$, míg a polarizátor szögében 2° különbséget tapasztaltam.

35. ábra: a) Pumpaimpulzussal nem megvilágított, és b) egy megvilágított területen mért analízátor-polarizátor intenzitás térkép.

Átszámolva ezeket Ψ és Δ értékekre jelentős eltérést kaptam a megmunkálatlan ($\Psi = 17.3^\circ$ és $\Delta = 174.3$) és a megmunkált minta esetén ($\Psi = 18.6^\circ$ és $\Delta = 170.4^\circ$). A megmunkálatlan szilícium

ellipszometriai szögeit egy Woollam M2000-F típusú ellipszométerrel is megmértem, mely jó egyezést adott ($\Psi = 17.7^\circ$ és $\Delta = 173.9^\circ$) a null-ellipszométerrel mért adatokkal.

A különböző késleltetések esetén kapott ellipszometriai szögek a késleltetés függvényében a 36. ábrán láthatóak.

36. ábra: a) A Ψ és b) pedig a Δ szögek a késleltetés függvényében, különböző energiasűrűségek esetén.

Az ábrán jól látható, hogy 10 ps-nál kisebb késleltetések esetén mindkét ellipszometriai szög a megmunkálatlan szilíciumhoz tartozó értékektől alig tér el. A késleltetést tovább növelve hirtelen változás mutatkozik. A mért adatsorok eltérő késleltetések esetén érik el az extrémumukat. Ψ értékében hirtelen növekedés tapasztalható, melynek 20° -os maximális értékét 15 ps-os késleltetés esetén éri el. A Δ -ban 25 ps-os késleltetés esetén tapasztaltam a legkisebb értéket, amely $\sim 170^\circ$ volt. Nagyobb késleltetések esetén a mért ellipszometriai szögek megközelítik a megmunkálatlan

Si esetén mért értékeket (az ábrán 0 ps-os késleltetésnél tüntettem fel ezeket), azonban a legnagyobb érték esetén sem érik azt el, a $\Psi \sim 18^\circ$ -os, a Δ pedig $\sim 173^\circ$ -os értéket vesz fel. Néhány másodperces késleltetést alkalmazva az értékek már jó egyezést mutatnak a megmunkálatlan Si-on mért értékekkel, amely jól jelzi, hogy a felület reverzibilis módon volt gerjesztve. Nagyobb energiasűrűség esetén a mért ellipszometriai szögek egyértelmű változást mutatnak, a Ψ értéke nő, míg a Δ értéke csökken, átlagosan $0,4^\circ$ -al a 17 mJ/cm^2 -es esetet a 12 mJ/cm^2 -es esettel összehasonlítva.

A mérésekből kapott eredmények modellel történő leírásához a 37. ábrán látható rétegrendszert alkalmaztam.

37. ábra: A null-ellipszometriai mérések során használt modell felépítése.

A felszínen egy 2 nm vastag, natív SiO_2 réteg van, amely alatt található a Si hordozó. A lézerimpulzus hatására a hordozó felszínéhez közel mind a hőmérséklet, mind az elektronkoncentráció változására számíthatunk, ezen hatások mélységbeli leírásához a hordozó tetején egy vékonyabb réteget 500 alrétegre osztottam. Ezekben az alrétegekben határoztam meg az anyag optikai tulajdonságait a hőmérsékletfüggő Si optikai adatok alapján, a szabad töltéshordozók jelenléte okozta változásokat pedig a Drude-modell segítségével vettem figyelembe. Az adott alréteg hőmérsékletét és a Drude-modellhez szükséges elektronkoncentrációt kéthőmérséklet modell segítségével határoztam meg. A kéthőmérséklet modellszámolások alapján azt tapasztaltam, hogy a hőmérséklet és az elektronkoncentráció változás $2 \mu\text{m}$ -nél vékonyabb

rétegben valósul meg, így az ellipszometriai modellben az alrétegek összvastagságát 2 μm -nek választottam.

A kéthőmérséklet modellt a 3.2.4. fejezetben részletesen tárgyaltam. A bemutatott csatolt differenciálegyenlet rendszert a COMSOL Multiphysics modellező program segítségével 1 dimenziós esetben oldottam meg. A modellezés során az alábbi határfeltételeket használtam a hőmérsékletre vonatkozóan: $T_e(x, t=0) = T_{ph}(x, t=0) = 300 \text{ K}$, a töltéshordozó koncentráció pedig: $N(x, t=0) = 10^{12} \text{ 1/cm}^3$. Neumann-határfeltételt használtam az 1D-s objektum határain a hőmérsékletek, illetve az elektronkoncentráció leírásához. A felületeken átáramló lézerintenzitásokat Dirichlet-féle határfeltételek segítségével vettem figyelembe: $I=I(t)$ ($x=0$) és $I=0$ ($x=2 \mu\text{m}$).

A 38. ábrán látható az elektronkoncentráció és a rácshőmérséklet mélységbeli eloszlása a kísérletek során alkalmazott késleltetések esetén. A számolások során a 0 ps-hoz tartozó időpillanatban érkezett meg az UV lézerimpulzus a minta felszínére, így az ábrázolt görbékhez tartozó időpontok megegyeznek a kísérletek során használt késleltetésekkel. Az ábrázolt görbék 17 mJ/cm^2 -es energiasűrűséghez és 4 ps-os elektron-fonon relaxációs időhöz tartoznak. Az ábrán jól látható, hogy mindegyik késleltetési időnél a legnagyobb elektronkoncentráció és rácshőmérséklet a felületen tapasztalható. A késleltetési idő növelésével azt tapasztaltam, hogy a felszínen az elektronkoncentráció csökken a rácshőmérséklet viszont csak a 15 ps-os esetben éri el maximális értékét. Mindkét számolt érték a mélység függvényében monoton csökkenő tendenciát mutat. Az elektronkoncentráció mélységbeli eloszlása az 5, 15, 25 ps-os késleltetések esetén jól láthatóan egyre lankásabb lefutást mutat, amiből azt a következtetést vontam le, hogy a töltéshordozók a mélyebb régiókba diffundálnak növelve ott a rácshőmérsékletet.

38. ábra: a) Az elektronkoncentráció, b) pedig a rácshőmérséklet mélységbeli eloszlása a különböző késleltetési időknél.

A két modell kombinációja (2TM + ellipszometria) során először az elektron-fonon relaxáció idejének hatását vizsgáltam, melynek értékét 2 és 5 ps között változtattam. Az így kapott Ψ és Δ értékek a késleltetés függvényében a 39. ábra a) és c) részén láthatóak. Mindegyik görbe jól követi a mért értékeknél tapasztalt tendenciát. A Ψ értéke esetén egy gyors növekedés figyelhető meg, melyet egy lassan lecsengő szakasz követ. A Δ -ban hasonló, de ellentétes tendencia mutatkozik. Látható, hogy a relaxációs idő változtatása nemcsak a görbék szélsőértékének pozícióját, de annak intenzitását is befolyásolja. Növekvő időállandó esetén az ellipszometriai szögekben bekövetkező változás kisebb és a lefutásuk nagyobb időskálán történik. A szimuláció alapján a 4 ps-os elektron-fonon relaxációs idő (vastagított piros görbe) adta vissza a legjobb egyezést a mérési eredményekkel, így a későbbi számolások során ezt az értéket vettem alapul. Azonban mindkét ellipszometriai szög esetén a mért és a számolt értékek között eltérést tapasztaltam. Mivel az

impulzus energiasűrűsége a megvilágított tartományon belül inhomogén lehet így megvizsgáltam, a számolások során használt energiasűrűségek hatását is. Az eredmények a 39. ábra b) és d) részein láthatóak.

39. ábra: Mért és számolt Ψ és Δ értékek különböző késleltetések mellett. Az a) illetve c) ábrák a modellezett Ψ és Δ értékeket mutatják különböző relaxációs idő esetén, 17 mJ/cm^2 energiasűrűséggel számolva. A b) és d) ábrák a különböző energiasűrűségek hatását mutatják a Ψ és Δ szögek értékeire, 4 ps -os relaxációs idő esetén.

Jól látható, hogy kicsivel nagyobb energiasűrűségek jobban visszaadják a mért értékeket. Továbbá az is látható, hogy a mérési eredményekkel összhangban a modellezés is azt mutatja, hogy az energiasűrűség növelésével az ellipszometriai szögekben a referenciához képest tapasztalt eltérések növekszik.

6.5.3. A fejezethez tartozó tézisem

T5. A pumpa-próba null-ellipszométer segítségével méréseket hajtottam végre Si céltárgy felületén. A kísérletek során szub-pikoszekundumos pumpa ($\lambda=248$ nm), illetve próba ($\lambda=496$ nm) impulzusok felhasználásával meghatároztam a szilícium Ψ és Δ szögeinek tranziens jellegű változását a próbaimpulzus 2 ps és 146 ps közötti késleltetésével. Kis késleltetéseknél Ψ értékében növekedést, Δ értékében csökkenést tapasztaltam. A Ψ szög maximális értékét 15 ps-os késleltetés esetén érte el, a Δ szög 25 ps-ig csökkent. A késleltetések további növelésénél a mért adatok fokozatosan visszatértek a kezdeti értékhez. Az ellipszometriai szögek változásának leírására a kéthőmérséklet modell segítségével kiszámoltam a besugárzás során kialakuló hőmérséklet időbeli és térbeli eloszlását különböző relaxációs idők esetén. A hőmérséklet és elektronsűrűség változás figyelembe vételével megalkottam egy ellipszometriai modellt, mely 17 mJ/cm^2 energiasűrűség mellett 4 ps relaxációs idő választása esetén jól leírta az ellipszometriai szögek tranziens változását.

7. Magyar nyelvű összefoglaló

A lézeres anyagmegmunkálás napjainkban bevett gyakorlattá vált az ipar és a tudomány számos területén. Lézereket használnak anyagok fűrésére, vágására, hegesztésére, de akár kontrolált szerkezeti változásokat is elő tudnak idézni a segítségükkel, úgymint keményítés, kristályosítás, vagy akár amorfizálás. Noha ezen eljárások fizikai hátterét régóta vizsgálják, napjainkban is intenzív kutatás övezi a lézer-anyag kölcsönhatásokat. Ennek oka a besugározni kívánt anyagok széles köre, valamint a lézerek fejlődése, amelyek újabb és újabb lehetőségeket teremtenek. Ezen szerkezeti változások nyomán követésére több vizsgálati módszer is létezik, azonban előszeretettel használnak roncsolásmentes eljárásokat. Dolgozatomban a különböző lézerekkel megmunkált minták vizsgálata során két ilyen mérési módszert, a Raman-spektroszkópiát és spektroszkópiai ellipszometriát is használtam. Ez a két technika eltérő optikai elv alapján képes a felületek jellemzésére. A két eljárást párhuzamosan használva pontosabb információt kaphatunk a minta tulajdonságairól.

Lézeres felületmegmunkálással a szerkezeti változások mellett az anyagok felületi tulajdonságait is befolyásolhatjuk, úgymint a keménység, nedvesítési- és optikai tulajdonságok. Ezeket a változásokat gyakran a felszínen létrehozott periodikus struktúrákkal idézik elő. A lézer indukálta felületi periodikus struktúrák, angolul LIPSS (Laser Induced Periodic Surface Structure) kialakulásának fizikai hátterét napjainkban is intenzíven kutatják. Noha számos, különböző paraméterek hatását vizsgáló impulzuslézeres megmunkálással kapcsolatos kísérletet végeztek már, az irodalomban nem található olyan, amely adott lézertípus használata során kizárólag az impulzushossz nagyságrendekkel történő megváltoztatása mellett vizsgálta volna a létrehozott struktúrákat.

Az eddigiekben említett lézeres anyagmunkálási eljárások alkalmazásakor fontos paraméter a megmunkálandó anyag optikai tulajdonságainak, úgymint reflexiójának, abszorpciójának, törésmutatójának változása. Ezek a paraméterek a lézerimpulzus beérkezése közben, tranzienst módon változnak, amit a lejátszódó jelenségek pontosabb megértése céljából fontos vizsgálni. Ilyen gyors, szub-pikoszekundumos változások vizsgálatára kiváló lehetőség a pumpa-próba módszer, amely során a pumpa lézerimpulzus által létrehozott változást az időben késleltetett

próbaimpulzussal tapogatjuk le. Ezt a módszer az ellipszometriai méréstechnikával vegyítve kiváló lehetőséget kapunk tranziens optikai jellemzők vizsgálatára.

Doktori munkám során az volt a célom, hogy in-situ és ex-situ módszerekkel széleskörűen megvizsgáljam különböző impulzusüzemű lézerek által üvegszerű szén, valamint szilícium céltárgyak felszínén létrehozott változásokat. Munkám első felében üvegszerű szén felületén különböző lézerekkel létrehozott változásokat kívántam nyomonkövetni Raman-spektroszkópiával és spektroszkópiai ellipszometriával. A célom az volt, hogy kidolgozzak egy olyan kiértékelési módszert, mely segítségével leválasztható a hordozó Raman-jelével terhelt Raman-spektrumból csak a vékonyrétegre jellemző spektrum. Ezt felhasználva a két technika segítségével a különböző nanoszekundumos, valamint szub-pikoszekundumos lézerek által létrehozott strukturális változások feltérképezését tűztem ki célul.

Munkám második részében célul tűztem ki üvegszerű szén felületén periodikus struktúrák létrehozását. Vizsgálni szerettem volna a lézerimpulzusok impulzusidejének változtatása esetén létrehozott periodikus struktúrák paramétereit. Ezek ismeretében meg szerettem volna határozni a struktúrákat létrehozó fizikai folyamatokat.

Következő munkám során az eddigi ex-situ vizsgálati módszereimet in-situ eljárásra kívántam váltani. Ezeknek a kísérleteimnek a célja a lézeres felületkezelés során végbemenő optikai jellemzők tranziens változásának meghatározása volt, melyhez ellipszometriai méréseket terveztem véghezvinni. Ehhez pumpa-próba elrendezésben működtetett null-ellipszometriai elrendezést megtervezését és használatát tűztem ki célul.

Értekezésem eredményeit bemutató fejezet első részében bemutatok egy általam kidolgozott kiértékelési módszert, melyet olyan felületi vékonyréteg Raman-spektroszkópiai mérései esetén lehet használni, ahol a mért spektrumban a vékonyrétegre vonatkozó jelet a hordozó jele is terheli. Az általam megadott kiértékelési eljárás során a Raman-spektrumok csúcsainak illesztését a következők szerint végeztem el: a független mérésből meghatároztam a hordozó Raman-spektrumát, melyet a megfelelő Gauss-függvények segítségével csúcsokra bontottam. A vékony réteg - hordozó rendszeren mért spektrum csúcsokra bontásakor a hordozóra jellemző spektrum paramétereit rögzítettem és egy súlyfaktornak nevezett változóval beszorozva konstans tagként vettem figyelembe. Így a spektrumból sikeresen le tudtam választani csak a rétegre jellemző

Raman-csúcsokat. A bevezetett súlyfaktor a hordozó Raman-jelének gyengülését írja le, így ez a szorzófaktor kapcsolatban áll a réteg abszorpciós tulajdonságával. A módszer validálásához nanoszekundumos, valamint szub-pikoszekundumos excimer, illetve Nd:YAG lézerrel munkáltam meg üvegszerű szén mintákat és végeztem rajtuk Raman-spektroszkópiai, valamint spektroszkópiai ellipszometriai méréseket. A spektrumok illesztését követően kiszámoltam az említett súlyfaktort, amely a legtöbb minta esetén egyértelmű összefüggést mutatott az ellipszometriai mérésekből kapott rétegvastagságokkal és abszorpciós tulajdonságokkal. Ezek alapján megállapítottam, hogy az általam kidolgozott eljárás használható olyan Raman-spektroszkópiai mérések kiértékelése során, ahol tisztán a vékonyrétegre vonatkozó Raman-spektrum meghatározása a cél.

A második részben bemutatom, hogy a kidolgozott illesztési eljárást alkalmazva milyen információk határozhatók meg excimer, valamint Nd:YAG lézerekkel kezelt mintákon létrejött vékonyrétegek esetén. A rétegek Raman-spektrumai alapján meghatároztam a szénre jellemző D és G csúcsok intenzitásarányát, félértékszélességüket, valamint a G csúcs pozícióját. Az ellipszometriai mérésekből megadtam a felületi módosított réteg vastagságát, törésmutatóját, valamint extinkciós együtthatóját. Mivel a megmunkáláshoz használt lézerek paraméterei, úgymint hullámhossza, impulzushossza nagymértékben eltért, a mérési eredményeimet a térfogati energiasűrűség függvényében interpretáltam. Ezt a módszert témavezetőim korábbi munkái során sikeresen használták hasonló esetekben. A térfogati energiasűrűség nem más, mint a felületi energiasűrűség és a minta abszorpciós állandójának szorzata, az adott lézer hullámhosszán. Ez a változó tartalmazza azt, hogy a lézer által közölt energia mekkora térfogatban nyelődik el. A kapott eredmények alapján megállapítottam, hogy a kezelt minták felületén 2-90 nm vastagságú módosult vékonyréteg alakult ki, mely az üvegszerű szénhez képest rendezetlenebb struktúrával rendelkezik. Raman-spektroszkópiai méréseim rávilágítottak arra, hogy a kialakult réteg szerkezetét tekintve közel áll a nanokristályos grafithoz. Elektronmikroszkópos felvételek megmutatták, hogy a Nd:YAG lézerrel kezelt minták esetén a felületen olvadás nyomai láthatók, míg az excimer lézerekkel kezelt mintáknál ezt nem tapasztaltam. Ennek okát az eltérő ablációs folyamatokkal magyaráztam. Az excimer lézerek esetén kétfotonos abszorpcióval fotokémiai abláció is megvalósulhat. A Nd:YAG lézer esetén azonban ez nem teljesül, így ott tisztán termális úton játszódik le az abláció folyamata.

Eredményeim harmadik fejezetében üvegszerű szén céltárgyak felszínén periodikus struktúrák kialakítására vonatkozó eredményeimet tárgyalom. Üvegszerű szén minták felszínén sugároztam be infravörös (Ti:Zafir), valamint ultraibolya (festék-KrF) impulzusokkal. Kísérleteim során az impulzusok hosszát, valamint számát változtattam. A megmunkálás eredményeként a felületen periodikus struktúrák jöttek létre, melyeket elektronmikroszkóp segítségével vizsgáltam. A struktúrák kvantitatív és kvalitatív jellemzésére a képeket Fourier-transzformációs eljárással értékeltem ki.

Infravörös lézeres kezelés esetén 35 fs és 200 ps között, nagyságrendi lépésekkel változtattam az impulzusok hosszát. A 30 ps-os és annál hosszabb infravörös impulzusok esetén az elektronmikroszkópos felvételek olvadékcseppek megjelenését mutatták. Ez alapján az üvegszerű szén termalizációs idejét néhány ps-os időintervallumra tettem. Megállapítottam, hogy a minta felszínét ultrarövid lézerimpulzusokkal megmunkálva a termalizációs időnél rövidebb impulzusok esetén sub-200 nm-es periodikus távolságokkal rendelkező struktúrák jönnek létre. A termalizációs időnél hosszabb impulzusok esetén a lézer hullámhosszána tartományába eső struktúratávolságú mintázat jelentkezik. Ezek alapján azt a megállapítást ettem, hogy a nagyobb periódusú struktúrák megjelenését az olvadékban létrejövő kapilláris hullámok okozhatják. A 200 ps-os minta esetén az egész területről felvett átnézeti kép megmutatta, hogy a minta közepén az említett nagyobb távolsággal rendelkező struktúrák jelennek meg, azonban a minta széle felé ezt felváltják a kisebb távolsággal jellemezhetőek. Ez alapján arra a következtetésre jutottam, hogy a struktúrák kialakulásában fontos szerepe van a lokális energiasűrűségnek is, ami meghatározza az oladás megjelenését. Mindegyik impulzushossz esetén a struktúrák iránya a polarizációs irányra merőleges volt.

Ultraibolya lézeres kezelés esetén 250 fs és 2,1 ps között változtattam az impulzusok időbeli hosszát. A minták felszínén szintén tapasztaltam a hullámhossz tartományába eső és annál jóval rövidebb struktúrák megjelenését is. A szub-100 nm periódusú struktúrák irányultsága a polarizációs irányra merőleges, a hullámhosszal összemérhetőké azonban azzal párhuzamos volt. Ezek a struktúrák az impulzushossztól függetlenül mindegyik minta esetén megjelentek.

Az elektronmikroszkópos vizsgálatok mellett Raman-spektroszkópiai méréseket is végeztem minden esetben, amely megmutatta, hogy a felszínen egy módosított vékonyréteg alakul ki a lézer hullámhosszától és impulzushosszától függetlenül.

Az eredményeimet tárgyaló fejezet következő részében bemutatom az általam tervezett és megépített leképező null-ellipszométert, melyet ultragyors, tranziens optikai adatok mérésének céljából terveztem. A null-ellipszométer a legegyszerűbb ellipszométerek közé tartozik, mely a mintáról reflektálódó fény kioltásán alapszik. Ehhez az ellipszométer fénykarjában elhelyezett negyedhullámlemez, illetve polarizátort, valamint a detektor karban lévő polarizátort használunk. A pontosabb mérések elvégzése érdekében kidolgoztam egy eljárást, amely segítségével precízebben meg tudtam határozni adott minta esetén a mintáról reflektálódó fényimpulzusok kioltásához tartozó polarizátor szögállásait. Az eljárás lényege az, hogy a nullhelyzet várható értéke körül a polarizátorok szisztematikus változtatásával egy intenzitás térképet vettem fel, melyet egy általam írt számítógépes algoritmussal értékeltem ki. Az eszközt úgy terveztem meg, hogy 4 különböző beesési szögön lehessen használni ellipszometriai mérésekhez. A mérési pontosság meghatározása, valamint az eszköz kalibrálása céljából termális úton növesztett SiO₂ rétegeken, mind a 4 beesési szögön végeztem méréseket és meghatároztam az ellipszometriai szögeket. A mintákat egy kereskedelmi forgalomban kapható, nagy pontosságú (Woollam M2000-F típusú) ellipszométer segítségével is megmértem, ami alapján azt a megállapítást tettem, hogy az általam épített eszközzel a spektroszkópiai ellipszométerhez képest Ψ esetén 6%, Δ esetén 1% alatti relatív eltéréssel tudom meghatározni a mért adatokat.

A következő alfejezetben bemutatom azt a kísérleti és elméleti munkát, amely során a megépített null-ellipszométert használtam fel szilícium minták tranziens optikai adatainak vizsgálatára. Ehhez a kísérletekhez az eszközt pumpa-próba elrendezésben használtam, ahol a pumpa nyaláb egy festék-KrF excimer lézer 248 nm-es, 480 fs-os impulzusai voltak. A próba nyaláb ennek az impulzusnak a 496 nm hullámhosszúságú alapharmonikusa volt. Az eszközt és a kidolgozott eljárást sikeresen tudtam használni, így meghatároztam a szilícium minta Ψ és Δ adatait a gerjesztéstől számított 2-146 ps-os késleltetési tartományon. A mérési eredmények értelmezése során egy olyan elméleti modellt állítottam fel, amely figyelembe vette nemcsak az optikai adatok hőmérsékletfüggését, hanem a lézerimpulzus által gerjesztett szabad töltéshordozók Drude-abszorpciójának hatását is. Ahhoz, hogy megkapjam a hőmérséklet és a töltéshordozó koncentráció időbeli és térbeli eloszlását, megoldottam a kéthőmérséklet modell egyenleteit a COMSOL Multiphysics program segítségével. A kéthőmérséklet modell segítségével meghatározott töltéshordozó és hőmérséklet eloszlásokat figyelembe vevő ellipszometriai modell sikeresen leírta a Ψ és Δ adatok változását.

8. Angol nyelvű összefoglaló

Laser treatment of different materials is widely applied in industry and in science. Lasers are able to drill, cut and weld materials, furthermore, we can introduce structural changes of the material surface upon laser irradiation, for example hardening, crystallization or amorphization. The exploration of the physical background of these processes has been started long time ago. However, these fields are still intensively investigated nowadays, due to the versatility of materials and laser sources. There are many techniques which are able to follow the surface modification of the laser treated material. During my work I applied two complementary nondestructive methods, Raman-spectroscopy and spectroscopic ellipsometry. These two methods are based on two distinct physical phenomena. Due to this, with the simultaneous application of these methods, the structural changes of the material can be followed in a more accurate way.

Surface properties of materials, for example hardness, wetting and optical behavior can also be changed with pulsed laser treatments. During these modifications periodic surface structures may appear, which are commonly referred as LIPSS (Laser Induced Periodic Surface Structure). The physics behind the formation of these structure is still under investigation. Many experiments have been carried out to examine the effect of the pulse energy, pulse number, pulse duration on the properties of the developing surface structure. However, no systematic study can be found in the literature aiming at the investigation of pulse duration from few tens of femtosecond to the hundreds of picosecond range with the same laser at the same circumstances.

For better understanding of the physics behind the surface modification and the induced changes of the surface, it is necessary to follow the optical (e.g. reflection, absorption and refraction) changes during the laser pulse excitation. These parameters change in a transient way during laser irradiation so the in-situ measurements of them provides useful information. For in-situ measurements the pump-probe technique is a commonly used method. During these experiments, the pump beam induce changes on the surface which can be followed by the probe beam. The limitation of these methods is the laser pulse duration. With femtosecond pulse duration the time resolution of the measurement can easily be pushed towards the sub-picosecond range. The optical parameters, i.e. complex refractive index modified during laser treatment, can be measured if we combine the pump-probe technique with the ellipsometry.

During my PhD work my aim was to examine the laser-matter interaction in ex-situ and in-situ ways as well. For this purpose, I used different pulsed lasers for the modification of glassy carbon and silicon surfaces. In the first part of my work, I examined the surface modification after pulsed laser treatment of glassy carbon with Raman-spectroscopy and spectroscopic ellipsometry. The aim of this work was to elaborate an evaluation method for the Raman-spectra which is able to separate the Raman-spectrum of the topmost layer of the treated samples from the Raman-spectrum of the substrate. To prove the correctness of the method I wanted to use the ellipsometric results as an independent method providing complementary information about the modified surfaces. I wanted to test the method and follow the structural changes on the surfaces treated by nanosecond or sub-picosecond UV and visible pulses.

In the second part of my work I generated periodic surface structures (LIPSS) on glassy carbon surface. For this purpose, I wanted to use infrared and UV laser pulses. The goal of this work was to investigate the effect of the pulse duration and the pulse number of the lasers for the properties of the periodic surface structures formation. Besides, I wanted to determine the physical processes which take part on the LIPSS formation.

In the next part of my work I aimed at changing the previously used ex-situ ellipsometric measurement technique to an in-situ one. The goal of this work was to measure the transient optical changes of the material during the laser-matter interaction. For this purpose, I planned to build an ellipsometric setup in pump-probe arrangement. I wanted to use the setup with UV pump beam excitation and visible probing beam and measure the transient optical changes of silicon wafers.

In the first part of my results, I presented a new evaluation method for Raman spectroscopic measurements. With this method, it is possible to separate the Raman spectrum of thin surface layers from the substrate, if the two spectra are overlapped. This evaluation method is based on the fitting procedure of the measured Raman spectra. To validate the evaluation method I treated glassy carbon (GC) surfaces with nanosecond and sub-picosecond pulse duration Nd:YAG and excimer lasers, and used this method to evaluate the Raman spectroscopic measurements. First, I measured the Raman spectra of the intact GC and fitted with Gaussian functions. The parameters of these functions were fixed during the further steps of the procedure. After this I took the measured Raman spectra of the modified surfaces and fitted them with the combination of the fixed Gaussian functions and three new one. The fixed Gaussian functions were multiplied by a constant, which I

named the weight factor. This value corresponds to the weakening of the Raman signal of the substrate which traverses the topmost modified layer. Since the weight factor is proportional to the absorption of both the excitation light and the Raman signal of the substrate while travelling through the modified layer, it provides information about the absorption and the thickness of the modified layer. To check these properties the modified layer I carried out ellipsometric measurements on the samples as well. After the evaluation of the Raman spectra I compared the weight factor with the absorption parameters of the layer from the ellipsometric results and I found a good agreement between them. Based on this, I concluded that the elaborated evaluation method is capable of determining the Raman spectra of the topmost layer, even if the layer is transparent and the Raman signal of the substrate is overlapped with that.

In the second part of my results I used this evaluation method for the measured Raman spectra to get structural information about the topmost layer of GC modified by excimer and Nd:YAG laser pulses. From the Raman-spectra of the layer I determined the intensity ratio of the D and G peaks, the full width at half maximum of them, and the position of the G peak. I also determined the optical properties as the extinction, refraction coefficient and the thickness of the modified layer from the ellipsometric measurements. Since the wavelength of the lasers were divers, I interpreted the result as the function of the volumetric fluence, which is the product of the absorption coefficient and the fluence. This value corresponds to the volume in which the pulse energy is absorbed, and it was used successfully by my supervisors earlier in similar cases. I found that on the surface a thin modified layer appeared with thicknesses between 2 and 90 nm, after the laser treatment. The structure of the layers was similar to glassy carbon, but it was more disoriented. The evaluation of the Raman spectroscopic measurements revealed that the structure of the modified layer was close to the nanocrystalline graphite. In case of Nd:YAG treated samples, frozen droplets appeared on electronmicroscope (SEM) images, while such droplets could not be observed on the excimer laser treated samples. I explained this difference with the different ablation processes: with excimer laser treated samples the so called photochemical ablation takes place, but in the case of Nd:YAG laser the ablation happened in thermal way.

In the next part of my results, I studied a different aspect of the interaction of laser pulses and GC. I wanted to study the LIPSS generation with two different lasers. One of them was a Ti:Sapphire based CPA laser which provides pulses in the near-infrared region, and the other was

a dye-KrF hybrid laser with pulses in the UV region. During my experiments I systematically varied the pulse number and duration to test whether the periodic structure appear on the surface or not. The formation of the periodic structure was studied by scanning electron microscopy by recording SEM images from the middle of the treated area. I made the Fast Fourier Transform analysis of the images to characterize the observed periodic structures quantitatively and qualitatively.

In the case of the Ti:Sapphire treatment I varied the pulse duration in order of magnitude steps between 35 fs and 200 ps. On samples which were treated with 30 ps or higher pulse durations the SEM images showed frozen droplets on the surface. Based on this information, I conclude that the thermalization time of the GC can be in the order of few picosecond. I observed sub-200 nm ripples on those samples which were treated with 35 fs – 2.4 ps pulse durations. If the pulse duration was longer than the thermalization time, the distance between the periodic structures was roughly the same as the laser wavelength. From this results I concluded that the physical effect behind the larger periodic structures can be the formation of capillary waves which appear in the molten surface layer during the treatment. For the treatment with 200 ps, SEM images were taken at the periphery of the treated area as well. While in the middle wavy like structures appeared with ~800 nm distances, at the periphery, where the local fluence of the laser pluses were less, ripple structure with few 100 nm distances was visible. In addition to this, the small ripples had a 3D fibrous structure. These results indicated that the local fluence in the treated area is important during the LIPSS formation. In all cases the direction of the structures was parallel with the polarization of the laser pulses.

In the case of the dye-KrF laser treatment I varied the pulse duration between 250 fs and 2.1 ps. I also observed LIPSS formation with two different periodicities on the samples, but the two different kinds of ripples appeared in all cases independently from the pulse duration. One of them was parallel with the laser polarization direction and the characteristic distances were close to the wavelength of the laser pluses. The other one was perpendicular to the polarization direction and had a sub-100 nm periodicity.

In the next part of my results I presented the establishment of an imaging null-ellipsometer, which I designed and built to measure transient optical properties. The null-ellipsometer is the simplest ellipsometer, which is based on the nulling condition of the light reflected from the

sample. For such a measurement the unpolarized light goes through a polarizer, a quarter wave plate, is reflected from the sample and passes through the second polarizer (analyzer). The nulling condition can be achieved with the alignment of the azimuth angles of the polarizer and analyzer. I elaborated a method for setting the nulling condition in a more accurate way. This method is based on the systematic scanning of the polarizer and analyzer angles resulting in an intensity map. To determine the ellipsometric angles (Ψ and Δ) I fitted with the map with exact expression describing theoretically the intensity distribution. To get information about the accuracy of the device, I measured the Ψ and Δ angles of two different thermally grown SiO_2 samples at all angles of incidence. Besides I measured the ellipsometric angles with a commercial Woollam M2000-F ellipsometer as well. Comparing the two measurements I found that the relative deviation of the null-ellipsometric measurements was less than 6% in Ψ and 1% in Δ .

In the last part of my results I presented an experimental and theoretical work related to the null-ellipsometric measurements done on silicon samples in pump-probe arrangement. During the experiments I used a dye-KrF excimer laser. The pump beam contained the 248 nm UV pulses and the probe beam was a small part of the seed pulses with 496 nm wavelength. The pulse duration of the pulses were 480 fs. I could determine the Ψ and Δ angles of the silicon samples between 2 and 146 ps delay after the excitation. To describe the transient changes of the ellipsometric angles I constructed a model that considers the free carrier and lattice temperature distribution of the samples by combining a gradient- and a Drude-model with the temperature dependent optical properties of Si. For this purpose, I programed a two temperature model in COMSOL Multiphysics. This program could provide the necessary information about the lattice temperature and the free carrier concentration distribution at different time instants after excitation. Based on these data, I could describe the Ψ and Δ changes of the silicon sample during the excitation.

9. Saját publikációk

Tézispontokhoz kötődő publikációk:

[T1, T2] **J. Csontos**, Z. Pápa, A. Gárdián, M. Füle, J. Budai, Z. Toth: *Spectroscopic ellipsometric and Raman spectroscopic investigations of pulsed laser treated glassy carbon surfaces*, Applied Surface Science 336 (2015) 343-348

[T3] **J. Csontos**, Z. Toth, Z. Pápa, J. Budai, B. Kiss, A. Börzsönyi, M. Füle: *Periodic structure formation and surface morphology evolution of glassy carbon surfaces applying 35-fs–200-ps laser pulses*, Applied Physics A 122 (2016) 593

[T4, T5] **J. Csontos**, Z. Toth, Z. Pápa, B. Gábor, M. Füle, B. Gilicze, J. Budai: *Ultrafast in-situ null-ellipsometry for studying pulsed laser - Silicon surface interactions*, Applied Surface Science 421 (2017) 325-330

Egyéb publikációk:

Z. Pápa, J. Budai, I. Hanyecz, **J. Csontos**, Z. Toth: *Depolarization correction method for ellipsometric measurements of large grain size zinc-oxide films*, Thin Solid Films 571 (2014) 562-566

M. Füle, A. Gárdián, **J. Csontos**, J. Budai, Z. Toth: *Ti: Sapphire laser ablation of silicon in different ambients*, Journal of Laser Micro Nanoengineering 9 (2014) 119-125

Z. Toth, I. Hanyecz, A. Gárdián, J. Budai, **J. Csontos**, Z. Pápa, M. Füle: *Ellipsometric analysis of silicon surfaces textured by ns and sub-ps KrF laser pulses*, Thin Solid Films 571 (2014) 631-636

Z. Pápa, **J. Csontos**, T. Smausz, Z. Toth, J. Budai: *Spectroscopic ellipsometric investigation of graphene and thin carbon films from the point of view of depolarization effects*, Applied Surface Science 421, (2017) 714-721

A. T. Seifi, M. Ouille, A. Vernier, F. Bohle, E. Escoto, S. Kleinert, R. Romero, **J. Csontos**, U. Morgner, G. Steinmeyer, H. Crespo, R. Lopez-Martens, T. Nagy: *Propagation effects in the characterization of 1.5-cycle pulses by XPW dispersion scan*, IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 25 (2019)

Z. Pápa, E. Kecsenovity, **J. Csontos**, A. Szabó, Z. Toth, J. Budai: *Ellipsometric Analysis of Aligned Carbon Nanotubes for Designing Catalytic Support Systems*, Journal of Nanoscience and Nanotechnology 19 (2019) 395-399

10. Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom témavezetőimnek dr. Tóth Zsoltnak és dr. Budai Juditnak, akik bevezettek a tudományos élet rejtelmeibe és megmutatták a lézeres anyagmegmunkálásban valamint a Raman-spektroszkópiában és az ellipszometriában rejlő lehetőségeket. Köszönöm Nekik azokat a segítségeket, iránymutatásokat, tanácsokat, amiket doktori munkám és értekezésem elkészítése során kaptam.

Külön köszönettel tartozom munkatársamnak és barátomnak dr. Pápa Zsuzsannának, aki saját munkái mellett mindig tudott időt szakítani rám, ha segítségre vagy tanácsra volt szükségem. Köszönöm barátaimnak a támogatást és a bátorítást a nehezebb napokon.

Meg szeretném köszönni kollégáimnak, név szerint dr. Füle Miklósnak, dr. Hanyecz Istvánnak, Bálintné Gárdián Anettnek és Gábor Bencének, akik segítsége nélkül a tudományos cikkeim nem készülhettek volna el.

Köszönettel tartozom az Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék, valamint a Kísérleti Fizika Tanszék mindenkori vezetőinek, hogy rendelkezésemre bocsátották a kísérleteimhez szükséges erőforrásokat, eszközöket, lézereket. Megköszönném Gilicze Barnabásnak a High Intensity Laser Laboratory dolgozójának, hogy kísérleteim során bátran fordulhattam hozzá kérdéseimmel, kéréseimmel. Továbbá hálás vagyok a TeWaTi laborban dolgozóknak, dr. Börzsönyi Ádámnak, dr. Kiss Bálintnak, valamint Flender Rolandnak, hogy kísérleteim során maximális támogatásukat élvezhettem.

Hálás vagyok családomnak és páromnak Zsebők Líviának, akik a nehéz napokon támogattak és bíztattak, Nélkük nem jutottam volna el idáig.

11. Irodalomjegyzék

- [1] Dieter Bäuerle, Laser Processing and Chemistry, Springer, (2000)
- [2] Budai Judit, PhD értekezés, Szeged (2008)
- [3] Á. Mechler, P. Heszler, Zs. Márton, M. Kovács, T. Szörényi, Z. Bor, Appl. Surf. Sci. 154 (2000) 22.
- [4] H. Saitoh, T. Shinada, Y. Ohkawara, S. Ohshio, H. Hiraga, T. Inoue, Jpn. J. Appl. Phys. 41 (2002) 3890.
- [5] H. Saitoh, T. Shinada, Y. Ohkawara, S. Ohshio, H. Hiraga, T. Inoue, Jpn. J. Appl. Phys. 41 (2002) 5359.
- [6] M. Bonelli, A. Miotello, Phys. Rev. B 59 (1999) 13513.
- [7] M.D. Shirk, P.A. Molian, Carbon 39 (2001) 1183.
- [8] H.O. Jeschke, M.E. Garcia, K.H. Bennemann, Appl. Phys. A 69 (1999) 49.
- [9] V.V. Iyengar, B.K. Nayak, K.L. More, H.M. Meyer, M.D. Biegalski, J.V. Li, M.C. Gupta, Solar Energy Mater. Solar Cells 95 (2011) 2745
- [10] B.G. Lee, L. Yu-Ting, S. Meng-Ju, E. Mazur, H. M. Branz, Y.-T. Lin, M.-J. Sher, in 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC) (IEEE, 2012), p. 1606
- [11] V. Zorba, L. Persano, D. Pisignano, A. Athanassiou, E. Stratakis, R. Cingolani, P. Tzanetakis, C. Fotakis, Nanotechnology 17 (2006) 3234
- [12] T. Baldacchini, J.E. Carey, M. Zhou, E. Mazur, Langmuir 22 (2006) 4917
- [13] Vorobyev, AY, Guo, CL, J. Appl. Phys., 103 (2008) 043513
- [14] M. Halbwax, T. Sarnet, Ph. Delaporte, M. Sentis, H. Etienne, F. Torregrosa, V. Vervisch, I. Perichaud, S. Martinuzzi, Thin Solid Films 516 (2008) 6791–6795
- [15] M. Birnbaum, Semiconductor Surface Damage Produced by Ruby Lasers, J. Appl. Phys. 36 (1965) 3688
- [16] J. Bonse, J. Krüger, S. Höhm, A. Rosenfeld, J. Laser Appl. 24 (2012) 042006
- [17] G. Miyaji, K. Zhang, J. Fujita, K. Miyazaki, J. Laser Micro/ Nanoeng. 7 (2012) 198
- [18] T.J.-Y. Derrien, R. Koter, J. Krüger, S. Höhm, A. Rosenfeld, J. Bonse, J. Appl. Phys. 116 (2014) 074902

- [19] M. Huang, F. Zhao, Y. Cheng, N. Xu, Z. Xu, ACS Nano 3 (2009) 4062
- [20] G.D. Tsibidis, M. Barberoglou, P.A. Loukakos, E. Stratakis, C. Fotakis, Phys. Rev. B 86 (2012) 115316
- [21] Y. Han, S. Qu, Chem. Phys. Lett. 495 (2010) 241
- [22] T.J.-Y. Derrien, J. Krüger, T.E. Itina, S. Höhm, A. Rosenfeld, J. Bonse, Opt. Express 21 (2013) 29643
- [23] T.J.-Y. Derriena, R. Torresa, T. Sarneta, M. Sentisa, T.E. Itina, Appl. Surf. Sci. 258 (2012) 9487
- [24] M. Füle, A. Gárdián, J. Budai, Z. Tóth, J. Laser Micro/Nanoeng. 10 (2015) 74
- [25] J.E. Sipe, J.F. Young, J.S. Preston, H.M. van Driel, Phys. Rev. B 27 (1983) 1141
- [26] Q. Wu, Y. Ma, R. Fang, Y. Liao, Q. Yu, X. Chen, K. Wang, Appl. Phys. Lett. 82 (2003) 1703
- [27] M. Pfeiffer, A. Engel, H. Gruettner, K. Guenther, F. Marquardt, G. Reisse, S. Weissmantel, Appl. Phys. A Mater. Sci. Process. 110 (2013) 655
- [28] M. Csete, Z. Bor, Appl. Surf. Sci. 133 (1998) 5
- [29] M. Huang, F. Zhao, Y. Cheng, N. Xu, Z. Xu, Phys. Rev. B 79 (2009) 125436
- [30] G. Miyaji, K. Miyazaki, Opt. Express 16 (2008) 16265
- [31] G. Miyaji, K. Miyazaki, K. Zhang, T. Yoshifuji, J. Fujita, Opt. Express 20 (2012) 14848
- [32] E.L. Gurevich, S.V. Gurevich, Appl. Surf. Sci. 302 (2014) 118
- [33] E.L. Gurevich, Appl. Surf. Sci. 278 (2013) 52
- [34] V.I. Emelyanov, V.N. Seminogov, Kvantovaya Elektron. Mosc. 11 (1984) 871
- [35] W. Zhang, G. Cheng, Q. Feng, Appl. Surf. Sci. 263 (2012) 436
- [36] A. Borowiec, H.K. Haugen, Appl. Phys. Lett. 82 (2003) 4462
- [37] D. Dufft, A. Rosenfeld, S.K. Das, R. Grunwald, J. Bonse, J. Appl. Phys. 105 (2009) 034908
- [38] T.Q. Jia, H.X. Chen, M. Huang, F.L. Zhao, J.R. Qiu, R.X. Li, Z.Z. Xu, X.K. He, J. Zhang, H. Kuroda, Phys. Rev. B 72 (2005) 125429
- [39] J. Bonse, M. Munz, H. Sturm, J. Appl. Phys. 97 (2015) 013538

- [40] R. Le Harzic, D. Dörr, D. Sauer, M. Neumeier, M. Epple, H. Zimmermann, F. Stracke, *Opt. Lett.* 36 (2011) 229
- [41] J. Reif, F. Costache, M. Henyk, S.V. Pandelov, *Appl. Surf. Sci.* 197 (2002) 891
- [42] O. Varlamova, F. Costache, J. Reif, M. Bestehorn, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 4702
- [43] F. Costache, M. Henyk, J. Reif, *Appl. Surf. Sci.* 208(209) (2003) 486
- [44] M. Huang, F. Zhao, Y. Cheng, N. Xu, Z. Xu, *Phys. Rev. B* 79 (2009) 125436
- [45] E.V. Golosov, A.A. Ionin, YuR Kolobov, S.I. Kudryashov, A.E. Ligachev, S.V. Makarov, YuN Novoselov, L.V. Seleznev, D.V. Sinitsyn, A.R. Sharipov, *Phys. Rev. B* 83 (2011) 115426
- [46] M. Huang, F. Zhao, Y. Cheng, Z. Xu, *Opt. Lett.* 37 (2012) 677
- [47] A. Beltaos, A.G. Kovacevic, A. Matkovic, U. Ralevic, S. Savic- Sevic, D. Jovanovic, B.M. Jelenkovic, R. Gajic, *J. Appl. Phys.* 116 (2014) 204306
- [48] W. Zhang, M. Zhou, G. Amoako, Y-L. Shao, B-J. Li, J. Li, C-Y. Gao, *Lasers Eng.* 25 (2013) 397
- [49] C. Popescu, G. Dorcioman, B. Bitu, C. Besleaga, I. Zgura, C. Himcinschi, A.C. Popescu, *Appl. Surf. Sci.* 390 (2016) 236–243
- [50] M.C. Downer, R.L. Fork, C.V. Shank, *J. Opt. Soc. Am. B* 2 (1985) 595–599.
- [51] C.V. Shank, R. Yen, C. Hirlimann, *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983) 454–457.
- [52] K. Sokolowski-Tinten, D. von der Linde, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 2643–2650.
- [53] D. von der Linde, K. Sokolowski-Tinten, *Appl. Surf. Sci.* 154–155 (2000) 1–10.
- [54] A.J. Sabbah, D.M. Riffe, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 165217.
- [55] W. He, I.V. Yurkevich, A. Zakar, A. Kaplan, *Thin Solid Films* 592 (2015) 287–291.
- [56] J. Jasapara, M. Mero, W. Rudolph, *Appl. Phys. Lett.* 80 (15) (2002) 2637–2639.
- [57] D.H. Auston, C.V. Shank, *Phys. Rev. Lett.* 32 (20) (1974) 1120–1123.
- [58] H.R. Choo, X.F. Hu, M.C. Downer, V.P. Kesan, *Appl. Phys. Lett.* 63 (11) (1993) 1507–1509.
- [59] F. Boschini, H. Hedayat, C. Piovera, C. Dallera, A. Gupta, E. Carpena, *Rev. Sci. Instrum.* 86 (013909) (2015) 1–9.
- [60] S. Rapp, M. Kaiser, M. Schmidt, H.P. Huber, *Opt. Express* 24 (16) (2016) 17572–17592.

- [61] H. Bergner, V. Bruckner, L. Leine, M. Supianek, Appl. Phys. A 43 (1987) 97–104.
- [62] Pozsgai Imre: A pásztázó elektronmikroszkópia és az elektronsugaras mikroanalízis alapjai, ELTE Eötvös Kiadó Kft. (1995)
- [63] Kamarás Katalin, Spektroszkópia és anyagszerkezet, egyetemi jegyzet, BME (2000)
- [64] M. Koós, M. Veres, S. Tóth, M. Füle, Top. Appl. Phys. 100 447 Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, (2006)
- [65] P. Larkin, Infrared and Raman spectroscopy – Principles and spectral interpretation, Elsevier (2011)
- [66] E. Smith, G. Dent, Modern Raman Spectroscopy – A practical Approach, John Wiley and Sons Ltd. (2005)
- [67] J. Robertson, Materials Science and Engineering R 37 (2002) 129-281
- [68] Y. Wang, Daniel C. Alsmeyer, and Richard L. McCreery, Chem. Mater. 2 (1990) 557-563
- [69] P. J. F. Harris, Philosophical Magazine 84 (2004) 3159-3167
- [70] R.J. Nemanich, S.A. Solin, Phys. Rev. B 20 (1979) 392
- [71] Y. Wang, D.C. Alsmeyer, R.L. McCreery, Chem. Mater. 2 (1990) 557
- [72] S.-K. Sze, N. Siddique, J.J. Sloan, R. Escibano, Atmos. Environ. 35 (2001) 561.
- [73] A. Cuesta, P. Dhamelincourt, J. Laureyns, Carbon 32 (1994) 1523.
- [74] A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Gorhe, R. Niessner, U. Pöschl, Carbon 43 (2005) 1731.
- [75] R. J. Nemanich, J. T. Glass, G. Lucovsky, and R. E. Shroder, J. Vac. Sci. Technol. A 6, 1783 (1988)
- [76] A. C. Ferrari, A. LiBassi, B. K. Tanner, V. Stolojan, J. Yuan, L. M. Brown, S. E. Rodil, B. Kleinsorge, J. Robertson, Phys. Rev. B 62 (2000) 11089
- [77] Hiroyuki Fujiwara, Spectroscopic Ellipsometry, John Wiley & Sons, Ltd. (2009)
- [78] Harland G. Tompkins, Eugene A. Irene, Handbook of ellipsometry, Springer (2005)
- [79] R. M. A. Azzam, N. M. Bashara, Ellipsometry and polarized light, North-Holland Physics Publishing, (1987)
- [80] P. Petrik, PhD disszertáció, BME MTA MFA (1999)
- [81] M. I. Kaganov, I. M. Lifshitz and L. V. Tanatarov, Sov. Phys. JETP 4 (1957) 173–178.

- [82] S. I. Anisimov, B. L. Kapeliovich and T. L. Perelman, Sov. Phys. JETP 39 (1974) 375–377.
- [83] A. Rämer, O. Osmani, B. Rethfeld, J. Appl. Phys. 116, 053508 (2014)
- [84] H. M. van Driel, Phys. Rev. B 35 (1987) 8166
- [85] F. Berz, R. Cooper, S. Fagg, Solid-State Electron. 22(3) (1979) 293
- [86] S. Szatmári, High-brightness ultraviolet excimer lasers, Appl. Phys. B 58 (1994) 211.
- [87] J. Budai, M. Bereznai, G. Szakacs, E. Szilagyi, Z. Toth, Appl. Surf. Sci. 253 (19) (2007) 8235-8241
- [88] K. Sokolowski-Tinten, D. von der Linde, Phys. Rev. B 61 (2000) 2643–2650
- [89] <http://www.revbase.com/tt/sl.ashx?z=73090c66&dataid=256059&ft=1>
- [90] G. E. Jellison, Jr and F. A. Modine, Appl. Phys. Lett., 69 (1996) 371–373; Erratum, Appl. Phys. Lett., 69 (1996) 2137.
- [91] J. Tauc, R. Grigorovici, and A. Vancu, Phys. Stat. Sol., 15 (1966) 627–637.
- [92] D. De Sousa Meneses, M. Malki, P. Echegut, J. Non-Cryst. Solids 352 (2006) 769.
- [93] D. De Sousa Meneses, M. Malki, P. Echegut, J. Non-Cryst. Solids 352 (2006) 769.
(2006) 769.
- [94] J. Bonse, K.-W. Brzezinka, A. J. Meixner, Appl. Surf. Sci. 221 (2004) 215
- [95] J. Mur, L. Pirker, N. Osterman, R. Petkovšek, Optics Express 25 (2017) 26356
- [96] L. Kurpaska, M. Frelek-Kozak, K. Nowakowska-Langier, M. Lesniak, J. Jasinski, J. Jagielski, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B 409 (2017) 81.
- [97] G.E. Jellison Jr., F.A. Modine, Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 371.
- [98] C. Barbero and R. Kötz, J. Electrochem. Soc., 140 (1993) 1-6
- [99] M. Williams and E. T. Arakawa, J. Appl. Phys., 43, (1972) 3460.
- [100] N. Savvides, J. Appl. Phys. 59 (1986) 4133
- [101] A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, U. Pöschl, Carbon 43 (2005) 1731-1742
- [102] E. Gamaly, Femtosecond Laser-Matter Interactions, Pan Stanford Publishing Pte. Ltd., Singapore (2011)

- [103] D.O. Gericke, M.S. Murillo, M. Schlages, Phys. Rev. E 65 (2002) 036418
- [104] M. Lyon, S.D. Bergeson, G. Hart, M.S. Murillo, Sci. Rep. 5 (2015) 15693
- [105] Z. Toth, I. Hanyecz, A. Gardian, J. Budai, J. Csontos, Z. Papa, M. Füle, Thin Solid Films 571 (2014) 631
- [106] P.J.F. Harris, Philos. Mag. 84 (2004) 3159