

Hidrogénezett amorf szénrétegek előállítása impulzuszézeres rétegépítéssel és ellipszometriai vizsgálatuk

Doktori (PhD) értekezés
tézisek

Budai Judit
SZTE Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék
Fizika Doktori Iskola

Témavezető: dr. Tóth Zsolt
Tudományos főmunkatárs, SZTE MTA Lézerfizikai Tanszéki Ku-
tatócsoport

Szeged
2008

Bevezetés

A vékonyrétegek mára életünk láthatatlan, de elengedhetetlen részévé váltak. Nélkülük nem tudnák például adattároló eszközeinket megóvni a karcolásoktól, könnyű műanyag szemüveglencséink felülete, akár egy egyszerű tisztítás során megsérülne, és a pénztárpultok kódleolvasóit védő átlátszó fedőlap is könnyen károsodna. A hétköznapi példákon túl a vékonyrétegek alkalmazása mindennapos az ipari technológiákban (mikroelektronikában, üvegtechnológiákban, optikában, szerszámiparban, autóiparban, stb.), és például az űrkutatásban is. Az ipar nagy mennyiségben használ amorf szénrétegeket, mivel ezek a rétegek a látható tartományban átlátszók, kopásállóak és nagy keménységűek. A rétegek e különleges tulajdonságait a szén kristályos módosulataitól (gyémánt és grafit) öröklik. Ezek a tulajdonságok az előállítási körülmények, a szennyező anyagok minőségének és mennyiségének változtatásával széles skálán hangolhatók, így az amorf szénrétegek előállításának, jellemzőinek vizsgálata az anyagtudománynak egy ma is intenzíven kutatott területe.

Irodalmi előzmények, célkitűzés

Vékonyrétegek laboratóriumi előállítására elterjedten használt technika az impulzuszéres rétegepítés (Pulsed Laser Deposition, PLD). Az impulzuszéres rétegepítés során a réteg egy lézerfény keltette anyagfelhőből épül. A réteg tulajdonságait az anyagfelhő összetétele és energiája határozza meg, mely tulajdonságok a kísérleti paraméterek (pl. lézerimpulzus hullámhossza, időtartama, alkalmazott háttérgáz) változtatásával

viszonylag egyszerűen szabályozhatók. Az irodalomból régóta ismert, hogy PLD segítségével nemcsak hidrogénmentes, hanem hidrogénezett amorf szénrétegek is könnyen előállíthatók, hidrogént tartalmazó céltárgyak és/vagy hidrogént tartalmazó háttérgázok alkalmazásával. Mégis a hidrogént tartalmazó háttérgázban végrehajtott kísérletek esetén a rétegépülés folyamatai nem teljesen tisztázottak, illetve a hidrogént tartalmazó céltárgyak esetén a ns-nál rövidebb impulzusok hatása sem ismert. *Ezért doktori munkám során célul tűztem ki hidrogénmentes és hidrogénezett amorf szénrétegek impulzuslézeres rétegépítéssel történő előállítását hidrogéntartalmú háttérgázban, illetve hidrogént tartalmazó céltárgyból kiindulva. Célom volt a rétegek tulajdonságainak meghatározása, illetve a tulajdonságok és a rétegépítés körülményeinek vizsgálata.*

A rétegek alkalmazási területének megfelelően – pl. üveg felületek transzparens réteggel történő felületkeményítése – a rétegek egyik kritikus jellemzője, hogy optikai tulajdonságaik miként változnak a látható tartományban. Az optikai tulajdonságok mérésére az egyik legalkalmasabb módszer a spektroszkópiai ellipszometria, amelynek segítségével a rétegek vastagsága, törésmutatója és extinkciós együtthatója is meghatározható a réteg roncsolása nélkül. Az ellipszometriai mérésből az optikai adatok modellezési eljárással számolhatók ki, és ezek az optikai tulajdonságok kis mértékben függhetnek az alkalmazott modelltől. *Ezért doktori munkám során célul tűztem ki annak vizsgálatát, hogy az ellipszometria segítségével meghatározott optikai tulajdonságok miként függenek az alkalmazott modellektől, illetve, hogy a rétegek más módszerekkel meghatározott fizikai és kémiai jellemzői milyen kapcsolatban állnak az optikai tulajdonságaikkal.*

Alkalmazott módszerek

A mintákat impulzuslézeres rétegépítéssel állítottam elő. Üvegszerű szén és grafit céltárgyat ArF excimerlézerrel ablálva növekvő nyomású hidrogén, illetve metán háttérgázban állítottunk elő mintasorozatokat. Üvegszerű szén és polimer céltárgyakból ns-os tartományban működő KrF és ArF excimerlézerek, illetve ps-os tartományban működő hibrid, KrF excimer- és festéklézer alkalmazásával eltérő teljesítménysűrűségek mellett készítettem mintasorokat.

A rétegek összetételét Rutherford-visszaszórásos spektrometria (RBS) és rugalmasan meglökött atomok detektálásának (ERDA) segítségével határoztuk meg. Az RBS és az ERDA mérések, és a mérési eredmények kiértékelése a Magyar Tudományos Akadémia KFKI Részecske és Magfizikai Kutató Intézetében történtek. A rétegek szén-szén kötéseit Raman-spektroszkópiával vizsgáltam. A Raman-spektrumokat a Magyar Tudományos Akadémia Szilárdtestfizikai és Optikai Kutatóintézetében található Leica DM/LM mikroszkóppal kiegészített Renishaw Raman-készülékkel rögzítettük. A rétegekben előforduló szén-hidrogén kötéseket infravörös spektroszkópiai mérések segítségével térképeztem fel. Ezek a mérések egyrészt a Szegedi Tudomány Egyetem Fizikai Kémiai Tanszékén található BIO-RAD Fourier-transzformációs spektroszkóppal másrészt az MTA Szilárdtestfizikai és Optikai Kutatóintézetében található Bruker IFS-28 Fourier-transzformációs spektrométerrel történtek. A rétegek keménységét az ELTE Általános Fizikai Tanszékén található UMIS, CSIRO típusú nano-keménységmérővel határoztuk meg. A rétegek optikai tulajdonságait spektroszkópiai ellipszometriával vizsgáltam. Az ellipszometriai vizsgálatokhoz a Szegedi Tudomány Egyetem, Opti-

kai és Kvantumelektronikai Tanszékén található Woollam M2000-F típusú, forgó kompenzátoros spektroszkópai ellipszométert használtam.

Új tudományos eredmények

I. Különböző hidrogén háttérgáz nyomások (p_{H_2}) mellett nagy tisztaságú grafit céltárgy alkalmazásával hidrogénmentes és hidrogénezett amorf szénrétegeket készítettem. Megállapítottam, hogy az általam választott energiasűrűség és céltárgy-hordozó távolság mellett a nyomás változtatásával alapvetően három, eltérő típusú amorf szénréteg állítható elő.

- Kis nyomásokon ($p_{H_2} \ll 10^{-1}$ Pa) hidrogénmentes gyémántszerű szénrétegek jönnek létre, amelyek nagy mennyiségben tartalmaznak sp^3 hibridizációjú szénatomokat, keménységük és sűrűségük a gyémántét közelíti meg, Young modulusuk, tiltottsáv-szélességük nagy, illetve törésmutatójuk az általam vizsgált fotonenergia-tartományban nagy és a gyémántra jellemző diszperziót mutat [1].
- Közepes nyomások mellett ($p_{H_2} \sim 1$ Pa) hidrogénezett grafitszerű rétegek állíthatók elő. Ezen rétegek kötésszerkezetét a rétegben megjelenő sp^2 hibridizációjú szénatomok határozzák meg. A nyomás növelésével csökken a rétegek sűrűsége, keménysége, Young modulusa, tiltottsáv-szélessége, illetve a törésmutató által befutott értéktartomány. Ugyanakkor a rétegek törésmutató diszperziója is megváltozik, a grafitra jellemző karakterisztikát mutatják [1].
- Nagy nyomások mellett ($1 \text{ Pa} \ll p_{H_2}$) hidrogénezett polimerszerű rétegek készíthetők. Ezek nagy mennyiségben tartalmaznak hidrogént, és sp^3 hibridizált szénatomokat, ez utóbbiak nagy részéhez hidrogén-

atomok kötődnek. A rétegek sűrűsége, keménysége, Young modulusa és a törésmutató által befutott tartomány a nyomás növelésével tovább csökken. A rétegek tiltottsáv-szélessége a nyomás növelésével ebben a tartományban nő [1].

II. Hidrogén és metán háttérgázokban különböző nyomások mellett üvegszerű szén céltárgyból lézerrel keltett plazma alkalmazásával készített hidrogénmentes és hidrogénezett amorf szénrétegek mikroszkopikus és makroszkopikus tulajdonságait vizsgáltam. Megállapítottam, hogy hidrogénben és metánban a háttérgáz kémiai minőségétől függetlenül a rétegek típusa a nyomás növelésével azonos módon változik. A két vizsgált gázkörnyezetet tekintve, az alkalmazott energiasűrűség és céltárgy-hordozó távolság esetén a kis ($p \ll 1 \text{ Pa}$), közepes ($p \sim 1 \text{ Pa}$) és nagy ($p > 1 \text{ Pa}$) nyomásokon készült rétegek rendre gyémántszerűek, hidrogénezett grafitszerűek, illetve polimerszerűek. Megállapítottam, hogy e hasonlóságok mellett a különböző háttérgázban készült rétegek szén-hidrogén kötéseikben és vastagságukban eltéréseket mutatnak. A hidrogén háttérgázban leválasztott rétegekben a szén-hidrogén kötések jellegzetesen két szerkezeti egységben fordultak elő ($sp^3\text{-CH}_2$, illetve $sp^3\text{-CH}$), a metán háttérgázban épített rétegek esetén ilyen kitüntetett struktúrát nem találtam. Megállapítottam, hogy míg a közepes és nagy nyomású metánatmoszférában leválasztott rétegek vastagsága másfélszerese a vákuumban készített réteg vastagságának, addig a hidrogéngázban leválasztott rétegek vastagsága csak $\sim 1,2$ -szeresére nő a háttérgáz nyomásának növelésével [2].

III. Elemeztem a reaktív háttérgázban végzett impulzuslézeres rétegepítés fizikai és kémiai folyamatait. A kísérleti eredmények alapján megállapítottam, hogy hidrogénezett amorf szénrétegek leválasztásakor a különböző nyomástartományokon a különböző folyamatok eltérő mértékben játszanak szerepet a rétegek tulajdonságainak kialakításában. Megállapítottam, hogy hidrogén és metán háttérgáz esetén kis nyomásokon, ahol a háttérgáz lényegesen nem befolyásolja a plazma kiterjedését, a rétegek tulajdonságaiért a plazma kialakuláskor szerzett sebessége a felelős. Közepes nyomásokon a rétegek tulajdonságait a plazma és a háttérgáz kölcsönhatása miatt alapvetően a rétegepítő részecskék sebességének csökkenése határozza meg. Ez hidrogénatmoszférában a szénplazma lassulását, míg metánatmoszférában a plazma lassulása mellett a metán részecskék gyorsulását is jelenti. Nagy nyomásokon a lejátszódó kémiai folyamatok, illetve a háttérgáz részecskéinek beépülése jut jelentős szerephez. A szén és metánmolekula, illetve szén és hidrogénmolekula ütközése során kialakuló lehetséges szénhidrogéngyökök számával magyaráztam az eltérő atmoszférákban leválasztott rétegek szén-hidrogén kötése között megfigyelt eléréseket, illetve a metán részecskék beépülésével értelmeztem a metánatmoszférában készült rétegek nagyobb vastagságát [1, 2].

IV. Különböző hullámhosszúságú, ns-os és ps-os tartományban működő impulzuslézerek segítségével üvegszerű szén és polimer céltárgyak használatával szén és hidrogénezett szén vékonyrétegeket készítettem. Megmutattam, hogy a lézerek típusától függő, igen eltérő előállítási körülmények számszerűsítésére és összehasonlítására alkalmas mennyi-

ség a térfogati teljesítménysűrűség – a teljesítménysűrűség és a céltárgy adott hullámhosszhoz tartozó abszorpciós együtthatójának szorzata –, amely nemcsak az impulzusenergiától, impulzushossztól és az ablált folt méretétől függ, hanem a hullámhossz változását is figyelembe veszi a céltárgy abszorpciós együtthatója révén. Megmutattam, hogy az általam alkalmazott térfogati teljesítménysűrűségek esetén az üvegszerű szén céltárgyakból a legjobb minőségű gyémántszerű szénréteget az ArF excimerlézer segítségével lehet előállítani; a KrF excimerlézer és a ps-os hibrid, KrF excimer- és festéklézer segítségével grafitosabb rétegek készíthetők. A polimerszerű céltárgyakat tekintve megállapítottam, hogy az általam alkalmazott térfogati teljesítménysűrűségek esetén a rétegek sűrűsége meghaladja a céltárgy sűrűségét, miközben a céltárgyhoz viszonyítva minden esetben csökken a rétegek hidrogén- és oxigéntartalma. Megállapítottam, hogy a legnagyobb hidrogéntartalmú és tiltottsáv-szélességű rétegek a jól fókuszált ps-os impulzusokkal létrehozott legnagyobb térfogati teljesítménysűrűségek alkalmazásával állíthatók elő [3].

V. Meghatároztam a-C, illetve a-C:H rétegek optikai tulajdonságait spektroszkópai ellipszometria segítségével három különböző ellipszometriai modell alkalmazásával. A rétegek optikai tulajdonságát három paraméterrel jellemeztem: a törésmutató által a vizsgált fotonenergia-tartományban felvett maximális értékkel (n_{max}), illetve az ehhez tartozó fotonenergia (E_{max}) értékkel és az optikai tiltottsáv-szélességgel (E_{04}). Megmutattam, hogy bár az optikai tulajdonságok ismerete az 1,24-5 eV fotonenergia-tartományban nem teszi lehetővé a rétegek kvantitatív elemzését, mégis jól használható a rétegek jellegének

meghatározására. Ha a rétegek paramétereit közül E_{max} -ot n_{max} függvényében ábrázoljuk, akkor egy görbült összefüggő sáv rajzolódik ki, míg ha E_{04} -et E_{max} függvényében ábrázoljuk, akkor egy monoton növekvő, keskeny, egyenes sávot kapunk. Mindkét esetben az azonos típusú rétegek adatai azonos tartományokban helyezkednek el, bár az utóbbit tekintve a hidrogénezett és hidrogénmentes grafityszerű és a hidrogénezett és hidrogénmentes gyémántszerű rétegek tartományai átfednek. Megmutattam, hogy a két ábrázolási módot egyesítve egy háromdimenziós ábrában, ezek az átfedések feloldhatók. Megmutattam, hogy ez az ábrázolási mód a rétegek „optikai” fázisdiagramjaként értelmezhető, tehát felhasználható annak meghatározására, hogy a rétegek milyen típusúak. Ezenfelül megadtam a különböző tartományok elhelyezkedésének kötösszerkezeti magyarázatát [4].

Publikációk

A tézispontokhoz kapcsolódó referált folyóiratcikkek:

- [1] Budai J., Tóth Z., Juhász A., Szakács G., Szilágyi E., Veres M., Koós M.:
Reactive pulsed laser deposition of hydrogenated carbon thin films, the effect of hydrogen pressure
Journal of Applied Physics 100, 043501, (2006)
- [2] Budai J., Tóth S., Tóth Z., Koós M.:
Diamond like carbon films prepared by reactive pulsed laser deposition in hydrogen and methane ambient
Applied Surface Science 253 (19), 8220-8225, (2007)
- [3] Budai J., Bereznai M., Szakács G., Szilágyi E., Tóth Z.:
Preparation of hydrogenated amorphous carbon films from polymers by nano- and femtosecond pulsed laser deposition
Applied Surface Science 253 (19), 8235-8241, (2007)

- [4] Budai J., Tóth Z.:
Optical phase diagram of amorphous carbon films determined by spectroscopic ellipsometry
Physica Status Solidi C közlésre elfogadva

További referált folyóiratcikkek:

- [5] Csákó T., Budai J., Szörényi T.:
Property improvement of pulsed laser deposited boron carbide films by pulse shortening
Applied Surface Science, 252, 4707-4711, (2006)
- [6] Füle M., Budai J., Tóth S., Veres M., Koós M.:
Size of spatial confinement at luminescence centers determined from resonant excitation bands of a-C : H photoluminescence
Journal of non-crystalline solids 352 (9-20), 1340-1343, (2006)
- [7] Rajta I., Szilasi S.Z., Budai J., Tóth Z., Petrik P., Baradács E.:
Refractive index depth profile in PMMA due to proton irradiation
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B, 260 (1), 400-404, (2007)
- [8] Farkas B., Budai J., Kabalci I., Heszler P., Geretovszky Zs.:
Optical characterization of PLD grown nitrogen-doped TiO₂ thin films
Applied Surface Science közlésre elfogadva
- [9] Hanyecz I., Budai J., Szilágyi E., Tóth Z.:
Room temperature pulsed laser deposition of Si_xC thin films in different composition
Thin Solid Films közlésre benyújtva

