Lézerrel kezelt szilícium felületek, valamint impulzuslézeres rétegépítéssel előállított amorf szilícium és Si_xC vékonyrétegek ellipszometriai vizsgálata

Doktori (PhD) értekezés tézisei

Hanyecz István
SZTE Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék
Fizika Doktori Iskola

Témavezető: Dr. Tóth Zsolt
tudományos főmunkatárs
SZTE Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék

Szeged

2014.

1 Bevezetés

A szilícium kétségtelenül a mai kor legfontosabb technológiai alapanyaga. Napjainkban a szilícium és a szilícium alapú anyagok elektromos tulajdonságai mellett azok optikai tulajdonságai is egyre fontosabbá válnak, egyrészt a napelem technológia révén, másrészt az elektronikai áramköröket optikai áramkörökkel kombináló (esetleg kiváltó) feltörekvő technológiák igényei miatt. A fejlődő alkalmazások továbbra is tág lehetőségeket biztosítanak a tudományos kutatások részére, ezért dolgozatomban szilícium alapú anyagok előállításával és vizsgálatával foglalkozom. Munkám során lézeres anyagelőállítási technikákat használtam, amelyek nagy múltra tekintenek vissza az SZTE Optikai és Kvantumelektronikai Tanszéken. A mintavizsgálati módszerek közül a spektroszkópiai ellipszometria volt legfontosabb eszközöm. Ez az optikai módszer rendkívül gyors mérést tesz lehetővé a minta károsítása nélkül, és egy modellezési folyamat után a minta optikai tulajdonságait és az esetleges rétegek vastagságát adja eredményül. A dolgozatomban a kutatások hangsúlya a lézeres megmunkálással kapott minták ellipszometriai vizsgálatára és az ellipszometriai eredmények kritikus kiértékelésére, értelmezésére esett.

2 Irodalmi előzmények, célkitűzés

A szilícium felületének strukturálását gyakran használják a belőle készült detektor, vagy napelem hatásfokának növelésére. A felület besugárzása lézerimpulzusokkal egy tiszta és kontaktusmentes módszer erre a célra. A felületi struktúrák létrehozásához olyan kis lézerintenzitásokat használnak, hogy az első impulzusok hatására még ne történjen anyageltávozás. Az első néhány lézerimpulzus hatása szabja meg, hogy a folyamat a további impulzusok hatására hogyan folytatódik. Nagyon kis intenzitásoknál azonban a változások oly csekélyek lehetnek, hogy a mikroszkópiai technikák számára még láthatatlanok. *Így doktori munkám során célul tűztem ki szilícium felületek kis intenzitású szubpikoszekundumos és nanoszekundumos lézerimpulzusokkal való*

kezelését, és a folyamatok spektroszkópiai ellipszometriával való nyomon követését.

Ha a szilícium felületét megfelelően nagy intenzitású impulzusokkal sugározzuk be, akkor anyageltávozás történik, és szilícium vékonyréteg készíthető. Ez az impulzuslézeres vékonyréteg építés alapja. Az amorf szilícium vékonyréteg formában pl. napelemekben használatos. A szerkezet stabilizáláshoz az amorf anyagban megjelenő lógó kötések hidrogénnel való lekötésére van szükség. *Munkám során célul tűztem ki hidrogénezett amorf szilícium vékonyrétegek szilícium és üveghordozóra történő előállítását impulzuslézeres vékonyréteg építéssel, és annak vizsgálatát, hogy a rétegek optikai tulajdonságai, valamint összetétele hogyan változik a hidrogénnyomás függvényében.*

Szilícium és szén keverékéből szilícium-szén vékonyrétegeket lehet előállítani. Az ilyen rétegek fontos tulajdonsága, hogy az összetétel változtatásával hangolható pl. a tiltottsáv-szélességük. A szilícium-szén rétegeket általában plazmával segített kémiai gőzfázisú leválasztással állítják elő, azonban az impulzuslézeres vékonyréteg építés is alkalmas lehet előállításukra. *Ezért célul tűztem ki, hogy különböző összetételű Si_xC rétegeket készítsek impulzuslézeres vékonyréteg építéssel, eltérő nagyságú szilícium és szén lapokból álló céltárgyak ablációjával. Célom volt megvizsgálni, hogy a céltárgyak konfigurációja milyen kapcsolatban van a készülő réteg összetételével. Továbbá célom volt megvizsgálni, hogy a rétegek optikai tulajdonságai, sűrűsége és kötésszerkezete hogyan változik az összetétel változásával.*

A szilícium-szén rétegek ellipszometriai jellemzéséhez oszcillátor modelleket használtam. Az oszcillátor modellek paramétereit gyakran használják az anyag optikai tulajdonságainak leírására, és a látott változási tendenciák jellemzésére. Az anyag optikai tulajdonságait azonban az anyag összetétele és szerkezete határozza meg. Így az oszcillátor paraméterei kapcsolatban vannak a minta

mikroszkopikus tulajdonságaival. A paraméterek változásából tehát következtetni lehet a minta mikroszkopikus tulajdonságaira is, ha a paraméterek jelentését és érzékenységét tisztázzuk. Mivel a szilícium-szén rétegsorozat mikroszkopikus tulajdonságai széles tartományban változnak, *ezért célul tűztem ki, hogy összehasonlítsam a Tauc–Lorentz- és a Gauss-modelleket az amorf szilícium-szén rétegsorozat ellipszometriai kiértékelésében, és megvizsgáljam a modellparaméterek összetételtől való függését, illetve a paraméterek érzékenységét.*

3 Alkalmazott módszerek

A szilícium felületek kezelését nanoszekundumos impulzushosszú KrF excimer lézerrel és szubpikoszekundumos impulzushosszú hibrid festék-KrF excimer lézerrendszerrel végeztem. Az amorf szilícium rétegeket és a szilícium-szén rétegeket impulzuslézeres vékonyréteg építéssel készítettem. A kísérletekhez ArF excimer lézert használtam. Az amorf szilícium rétegeket növekvő nyomású hidrogén környezetben készítettem. A szilícium-szén rétegeket szilícium és üvegszerű szén lapokból álló összetett céltárgyak ablációjával állítottam elő.

A lézerrel kezelt szilíciumon kialakult felületi rétegek, valamint az impulzuslézeres vékonyréteg építéssel készült rétegek optikai tulajdonságait és vastagságát spektroszkópiai ellipszometriával vizsgáltam. A mérésekhez egy Woollam M2000F és egy Semilab GES5E készüléket használtam. Az amorf szilícium rétegek felszínének vizsgálatát egy Nikon Optiphot 100 S optikai mikroszkóppal, illetve egy PSIA XE100 atomi erő mikroszkóppal végeztem. A lézerrel kezelt szilícium felületi struktúráit az SZTE TTIK Hitachi S-4700 pásztázó elektronmikroszkópjával vizsgáltuk, míg a felületek Raman-spektrumát az SZTE TTIK Ásványtani, Geokémiai és Kőzettani Tanszék Földtudományi Laborjában található Thermo DXR Raman–mikroszkóppal vettem fel. Az amorf szilícium valamint a szilícium-szén rétegek összetételét visszaszórásos és

rugalmas meglökési spektrometriával határoztuk meg. A mérések az MTA KFKI Részecske- és Magfizikai Kutatóintézetében készültek. A szilícium-szén rétegek kötésszerkezetét az SZTE TTIK Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszékén végzett röntgen-fotoelektron spektroszkópia mérések alapján határoztam meg.

4 Új tudományos eredmények

I. Kristályos szilícium szeletek az ablációs küszöbnél kisebb intenzitású szubpikoszekundumos és nanoszekundumos KrF lézerimpulzusok hatására bekövetkező változását vizsgáltam. A szubpikoszekundumos lézer esetében az ellipszometriai és a Raman-spektroszkópiai eredmények alapján kimutattam, hogy az első impulzus hatására egy ~15 nm vastag amorf szilícium réteg jön létre a felszínen, mely a további impulzusok hatására egyre vastagabb lesz, valamint egyre nagyobb belső mechanikai feszültséggel rendelkezik. A nanoszekundumos impulzusokkal való besugárzás esetében megmutattam, hogy a felszín ~250 nm-es mélységig változik meg, szerkezete azonban csaknem teljesen kristályos marad. A módosított réteg optikai adatainak torzulásából és a Raman-spektrumok eltolódásából arra következtettem, hogy a visszaszilárdulás során mechanikai feszültségek lépnek fel, ami visszavezethető a kristályosodás során fellépő hibákra. A növekvő impulzusszámmal a kumulálódó kristályhibák miatt a réteg szerkezete egyre inkább eltér a hordozóétól és ez válik detektálhatóvá az ellipszometria és a Raman-spektroszkópia számára. Hőmérséklet eloszlást modellező számításokkal megmutattam, hogy az impulzusok érkezése után az anyag 100 ps, illetve 140 ns alatt szilárdul vissza a szubpikoszekundumos és a nanoszekundumos esetben. A három nagyságrendnyi különbség magyarázza a módosult rétegek kötésszerkezetében tapasztalható különbségeket. Az elektronmikroszkópos képek, és az ellipszometriai illesztés romlása alapján megállapítottam, hogy a felszín szubpikoszekundumos

impulzusok hatására 5 lövés, míg nanoszekundumos impulzusok hatására 100 lövés után válik strukturálttá. [S1]

II. Amorf szilícium rétegeket készítettem szilícium és üveg hordozókra hidrogén környezetben ArF lézerrel végzett impulzuslézeres rétegépítéssel. A rétegek tulajdonságait a hidrogénnyomás függvényében vizsgáltam. Az ellipszometria, valamint a visszaszórásos és rugalmas meglökési spektrometria eredményei alapján kimutattam, hogy a hidrogénnyomás növelésével a rétegekbe a hidrogén mellett egyre több oxigén is beépül, amely az abszorpció és a törésmutató csökkenését okozza. Ezzel együtt a rétegek felszíne feldurvul. Megmutattam, hogy a rétegekre mind az optikai tulajdonságokban, mind az oxigén koncentrációban mélységi gradiens jellemző: a rétegek alján tapasztalható alacsonyabb törésmutatót az ottani magasabb oxigén koncentráció okozza. Megállapítottam, hogy az optikai tulajdonságokban és az oxigén koncentrációban jelentkező gradiens nagysága egymással lineáris kapcsolatban van. [S2]

III. Különböző összetételű amorf szilícium-szén vékonyrétegeket állítottam elő ArF lézerrel végzett lézeres ablációval kétkomponensű (tiszta szilícium, illetve tiszta szén) céltárgyak felváltva történő felhasználásával. Megmutattam, hogy tetszés szerinti összetételű réteg előállítható a két céltárgy-rész méretének, vagyis az összegzett ablálási idejének változtatásával. A tisztán szilíciumból és tisztán szénből készült rétegek visszaszórásos spektrometriai eredményei alapján megállapítottam, hogy a szén leválasztási sebessége ~3,6-szor nagyobb, mint a szilíciumé. Ezt az eredményt felhasználva felállítottam egy kalibrációs egyenest, melynek segítségével megmondható, hogy az összetett céltárgyon milyen céltárgy-rész méret arányokat kell beállítani egy tervezett *x:* Si/C arány eléréséhez. [S3]

IV. ArF lézerrel végzett impulzuslézeres rétegépítéssel előállított szilícium-szén vékonyrétegek optikai tulajdonságait, sűrűségét és kötésszerkezetét vizsgáltam az *x:* Si/C összetétel arány függvényében. Az ellipszometria, a visszaszórásos és rugalmas meglökési spektrometria, valamint a röntgen-fotoelektron spektroszkópia eredményei alapján megmutattam, hogy a rétegek makroszkopikus és mikroszkopikus tulajdonságai folyamatosan változnak a Si/C arány változásával. A kapott eredmények alapján négy jellemző összetétel tartományt különítettem el:

- Tisztán szén céltárgy felhasználásával gyémántszerű szén réteg épül. A rétegnek nagy a sűrűsége, tiltottsáv-szélessége és törésmutatója, kicsi az abszorpciója, optikai függvényei hasonlítanak a gyémántéihoz, illetve főleg sp^3 hibridizációjú szénatomokból áll.
- Kis szilíciumtartalomnál a gyémántszerű jelleg grafitszerűvé vált át. A rétegek sűrűsége kisebb, mint a gyémántszerű szén rétegé, tiltottsáv-szélességük nulla vagy közel nulla, a kis fotonenergián nagyobb az abszorpciójuk, valamint anomális a törésmutató diszperziójuk. A réteg grafitizálódását a plazmabeli nagy energiájú szilícium ionok hatásával magyaráztam.
- $x = 1$ Si/C arány környékén szilícium-karbid szerű rétegek épülését mutattam ki. A rétegek sűrűsége a gyémántszerű réteg és a grafitszerű rétegek sűrűsége közé esik, a tiltottsáv-szélesség ismét nagy értéket vesz fel. A kötésszerkezetben a Si-C kötések dominánsak a C-C kötések mellett.
- A legnagyobb szilíciumtartalomnál amorf szilícium réteg készült. Ennek a rétegnek a legkisebb a sűrűsége, nagy a tiltottsáv-szélessége, nagy az abszorpciója 2 eV fölött, nagy a törésmutatója, és főként Si-Si kötésekből épül fel. [S3]

V. A Sellmeier-modellel kiegészített Tauc–Lorentz- és a Gauss-modelleket hasonlítottam össze különböző összetételű szilícium-szén rétegek ellipszometriai kiértékelésében. Megmutattam, hogy mindkét modell alkalmas a Si_xC minták optikai tulajdonságainak leírására, de $x > 1$ esetén a Tauc–Lorentz-modell jobbnak bizonyult. Ezt az oszcillátorok nagy fotonenergiás viselkedésében lévő különbséggel magyaráztam.

A modellek matematikai elemzésével megmutattam, hogy bizonyos feltételek teljesülése esetén lineáris kapcsolat van az ε_2 függvény tényleges paraméterei (maximum helye, félértékszélesség, görbe alatti terület) és az oszcillátor paraméterek között. Megmutattam, hogy az oszcillátor pozíciók jó becslést adnak az ε_2 görbe maximumának pozíciójára, ha az oszcillátor szélességek kicsik az oszcillátor pozícióhoz képest, és Tauc–Lorentz-modell esetén ha a tiltottsáv-szélesség kb. 1/3-a az oszcillátor pozíciójának. Kimutattam, hogy kis szélesség paraméter esetén a paraméter megfeleltethető az ε_2 görbe félértékszélességének, míg nagyobb értékek esetén túlbecsli azt. Az eredmények alapján megmutattam, hogy az $x < \sim 0{,}04$ és $x > \sim 1$ összetétel tartományokon az oszcillátorok pozíció, illetve szélesség paramétere jól jellemzi az ε_2 görbe maximumának helyét és félértékszélességét. A $\sim 0{,}04 < x < \sim 1$ tartományban azonban a Gauss-oszcillátor pozíció paramétere alul, míg a Tauc–Lorentz-oszcillátoré túlbecsli az ε_2 görbe maximumának helyét, a szélesség paraméterek pedig mindkét modell esetében túlbecslik a valódi szélességet.

Megmutattam, hogy az oszcillátorok teljes abszorpcióját (az ε_2 görbe alatti területet) leginkább az amplitúdó határozza meg, főleg növekvő oszcillátor szélességeknél. Ennek megfelelően a Si_xC rétegek a vizsgált fotonenergia tartományba eső teljes abszorpcióját jól jellemzi mindkét vizsgált oszcillátor amplitúdó paramétere.

A paraméterek érzékenység vizsgálatával kimutattam, hogy az oszcillátor paraméterek bizonytalansága megnövekszik nagy szélesség értékeknél.

Megmutattam, hogy a paraméter érzéketlenség oka, hogy ezekben az esetekben az oszcillátorok maximuma a vizsgált fotonenergia tartományon kívül van.

A paramétereket kapcsolatba hoztam a mintákban jelen levő kötéstípusok különböző átmeneteivel. Megmutattam, hogy az amplitúdó, szélesség és tiltottsáv-szélesség paraméterek leginkább a Si σ-σ* és C π-π* elektronátmenetektől függenek, míg a Sellmeier-modell amplitúdó paramétere a C-C és Si-C kötések σ-σ* átmeneteihez kapcsolható. [S4]

5 Publikációk

A tézispontokhoz kapcsolódó referált publikációk

[S1] 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, közlésre elfogadva

[S2] **I. Hanyecz**, J. Budai, E. Szilagyi, Z. Toth: Characterization of pulsed laser deposited hydrogenated amorphous silicon films by spectroscopic ellipsometry, Thin Solid Films 519 (9) (2011) 2855-2858
Független hivatkozások száma: 3

[S3] **I. Hanyecz**, J. Budai, A. Oszko, E. Szilagyi, Z. Toth: Room temperature pulsed laser deposition of Si_xC thin films in different compositions, Applied Physics A 100(4) (2010) 1115-1121
Független hivatkozások száma: 4

[S4] J. Budai, **I. Hanyecz**, E. Szilagyi, Z. Toth: Ellipsometric study of Si_xC films: Analysis of Tauc-Lorentz and Gaussian oscillator models, Thin Solid Films 519 (9) (2011) 2985-2988
Független hivatkozások száma: 1

További referált publikációk

[5] M. Bereznai, J. Budai, **I. Hanyecz**, J. Kopniczky, M. Veres, M. Koós, Z. Toth: Ellipsometric study of nanostructured carbon films deposited by pulsed laser deposition, Thin Solid Films 519 (9) (2011) 2989-2993

[6] T. Csizmadia, B. Hopp, T. Smausz, J. Kopniczky, **I. Hanyecz**, Á. Sipos, M. Csete, G. Szabó: Possible application of laser-induced backside dry etching

technique for fabrication of SERS substrate surfaces, Applied Surface Science 278 (2013) 234-240

[7] T. Csizmadia, B. Hopp, T. Smausz, Z. Bengery, J. Kopniczky, **I. Hanyecz**, G. Szabó: Fabrication of SERS active surface on polyimide sample by excimer laser irradiation, Advances in Materials Science and Engineering (2014) art. no. 987286

[8] Z. Pápa, J. Budai, **I. Hanyecz**, J. Csontos, Z. Toth: Depolarization correction method for ellipsometric measurements of large grain zinc-oxide films, Thin Solid Films, közlésre elfogadva