Ph.D. értekezés tézisei

NANOSZERKEZETŰ RÉTEGEK ÉS INDIVIDUÁLIS NANORÉSZECSKÉK ELŐÁLLÍTÁSA ULTRARÖVID LÉZER IMPULZUSOKKAL VÉGZETT ABLÁCIÓVAL

CSÁKÓ TAMÁS

Témavezető:

DR. SZÖRÉNYI TAMÁS egyetemi tanár (DUF)

Fizika Doktori Iskola
Szegedi Tudományegyetem
Természettudományi és Informatikai Kar
Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék
2011

BEVEZETÉS

Az értekezés három kulcsszava a vékonyréteg/film, a nano- és a lézer. A vékonyrétegek a funkcionális anyagok mintapéldányai. A nanoszerkezetű anyagok előállítása, vizsgálata és használata az utóbbi néhány évtizedben vált az anyagtudomány és –technológia egyik kiemelt érdeklődést kiváltó területévé. A lézerek és anyagtudományi alkalmazásaik egyidősek, az alkalmazások követik az újabb és újabb lézertípusok megjelenését. Az impulzus lézeres vékonyréteg-építés, a „Pulsed Laser Deposition" betűszavaként a tématerületen elfogadott rövidítéssel PLD, egy az új anyagok, anyag-prototípusok előállítását lehetővé tevő, tipikusan laboratóriumi vékonyréteg-építési technika.

A bór-karbid, B_4C, szobahőmérsékleten, a gyémánt és a bór-nitrid (c-BN) után a harmadik legkeményebb anyag. 1100ºC felett viszont a bór-karbid a listavezető: keménysége meghaladja mind a gyémántét, mind a köbös bór-nitridét. A bór-karbid vékonyréteg formában történő előállítása azonban nem könnyű feladat. Logikus gondolat, hogy a PLD alkalmas kellene legyen tervezett tulajdonságú bór-karbid rétegek előállítására. Ez azonban mindezidáig nem igazolódott. A klasszikus, nanoszekundumos impulzusokat emittáló lézerekkel végzett kísérletek eredménye lehangoló: a rétegek felszínén megjelenő nagy számú csepp elrontja a morfológiát, és a filmek kémiai összetétele nem követi pontosan a céltárgyét. Bár van utalás arra, hogy a cseppek megjelenése nemcsak a filmek morfológiáját rontja el, hanem a kémiai összetételre is jelentős hatással van, az eddigi vizsgálatok nem adtak válasz arra, hogy mi okozza a sztöchiometriától való eltérést. Bár várható, hogy az impulzushossz rövidítésével, és ezzel együttjáróan az egy impulzusban szállított energia csökkenésével nő az esély mind a sztöchiometrikus transzferre, mind a cseppek keletkezésének visszaszorítására, nincs adat bór-karbid vékonyrétegek építésére ultrarövid impulzusokkal.

Az ultrarövid impulzusok nemcsak pontosabb és tisztább anyagmegmunkálást tesznek lehetővé, hanem nanorészecskék közvetlen előállítását is. A 2000-es évek közepén Amoruso csoportja a plazma spektroszkópiája és a plazma hordozón felfogott komponenseinek AFM vizsgálata alapján meggyőző bizonyítékokat szolgáltatott arra, hogy bármilyen szilárd céltárgy 10^{11}-10^{13} Wcm^{-2} teljesítménysűrűségű, ultrarövid impulzusokkal történő ablációja az anyagot közvetlenül nanorészecskék formájában távolítja el. Kimutatták, hogy szilícium, nikkel, vas, arany, ezüst, titán és titán-karbid 80-900 femtoszekundumos impulzusokkal ablálva ugyanolyan spektrális viselkedést produkál, és a keletkezett nanorészecskék méreteloszlása is meglehetősen hasonló. A különböző anyagok nem sokkal küszöb feletti

intenzitású, femtoszekundumos impulzusokkal végzett ablációjának eredménye – legalábbis a megadott paraméter-tartományban – azonos: a plazma túlnyomórészt egy metastabil folyadék fázisból közvetlenül, annak a kialakuló extrém nagy nyomás hatására létrejövő fragmentációja révén keletkező nanorészecskékből áll. A folyamat széles nyomástartományban, UHV körülmények között is működik. A kulcsparaméterek az abláló impulzus hossza és teljesítménysűrűsége. Mindez összhangban van az elméleti eredményekkel, amelyek a nanorészecskék előállítása szempontjából a 10^{12}–10^{13} Wcm^{-2} teljesítménysűrűség-tartományt ítélik a legkedvezőbbnek. Mindezek alapján a plazma komponensek egy hordozón való begyűjtése a legkülönbözőbb anyagú nanofilmek készítésének általános és praktikus útja lehet.

Bár az már dokumentált, hogy folyadék fázisú céltárgyak alkalmazásával a (nanoszekundumos) PLD egyik kellemetlen kísérőjelensége, ti. a szilárd céltárgyak eróziója következtében a réteget alkotó építőelemeknél jóval nagyobb, durvább, a mikrométeres mérettartományba eső törmelékek, olvadékcseppek keletkezése a felszín ön-gyógyító hatását kihasználva kiküszöbölhető, arról nincs adat, hogy mi az eredménye egy folyadék céltárgy ultrarövid impulzusokkal végzett ablációjának.

CÉLKITŰZÉSEK

Mivel a cseppek jelenléte az impulzus lézeres vékonyréteg építés egyik legnagyobb problémája, kiindulási célként annak a kérdésnek a megválaszolását tűztem ki, hogy lehetséges-e az impulzushossz rövidítésével cseppmentes bór-karbid rétegeket építenem. Bár a nagyságrendekkel különböző teljesítménysűrűségek miatt a nano- *vs*. femtoszekundumos lézerekkel végzett rétegépítés eredményeinek összehasonlítása nem végezhető el teljesen azonos kísérleti feltételek mellett, a Szegeden, az SZTE Kísérleti Fizikai Tanszéke Nagyintenzitású Lézerlaboratóriumában működő szub-pikoszekundomos festék/excimer lézerrendszer lehetőséget biztosított arra, hogy az egyetlen összehasonlítható lézer paramétert, a hullámhosszat a nanoszekundumos kísérletek során használttal azonosnak tarthassam.

Természetes követelményként fogalmazódott meg az ultrarövid impulzusokkal végzett ablációval iniciált rétegépülési folyamat alapos felderítése és a filmek tulajdonságainak részletes feltárása. Konkrétan – nagyjából időbeli sorrendben – a rétegépülési sebesség és a film térfogatok lézer paraméterektől való függésének, valamint a rétegek kémiai összetételének és optikai tulajdonságainak meghatározása.

A tématerület művelői között konszenzus van abban, hogy szilárd céltárgyak femtoszekundumos impulzusokkal végzett ablációjával, egy lépésben, nanorészecskék állíthatók elő. Az értekezés második részében bemutatott kísérletek motivációja annak a kérdésnek a megválaszolása volt, vajon a szilárd céltárgyak esetére megfogalmazott állítások igazak maradnak-e egy folyadék ablációjakor is; közelebbről: lehetséges-e folyadékból, ablációval, egy lépésben nanorészecskéket előállítani, illetve nanoszerkezetű rétegeket építeni. További kérdésként fogalmazódott meg, milyen tulajdonságokkal rendelkeznek ezek a részecskék, mennyiben hasonlítanak, illetve különböznek a céltárgytól.

ALKALMAZOTT MÓDSZEREK

A rétegeket ultrarövid impulzusú lézerrel keltett plazmából építettem nagy vákuumban. A céltárgyakat egy 248 nm-es hullámhosszon maximum 2 Hz-es ismétlési frekvenciával működő festék/excimer lézerrendszer 700 femtoszekundumos, max. néhány tíz mJ energiájú impulzusaival abláltam. A bór-karbid rétegek előállítása során a 40,2 mm átmérőjű, 99,5%-os tisztaságú B_4C céltárgyra 45 fokos szögben érkezett a nyaláb. A Si(100) hordozók a céltárggyal párhuzamosan, attól 40 mm-re helyezkedtek el. A folyadékból épített nanorészecskéket és nanoszerkezetű rétegeket a kamra alján, egy a feszített tükrű medencék mintájára kialakított, vízszintes teflon tartóban lévő, 1 cm^3-nyi, DC-705-ös szilikon olaj ablációjával készítettem. A kísérletek során mind az impulzusok teljes energiáját, $E_t = E_{fs}+E_{ASE}$, mind a pedestal impulzus, E_{ASE}, energiáját külön mértem minden építési és ablációs kísérlet előtt és után is.

A bór-karbid rétegek morfológiájának és a réteget alkotó építőkövek méretének feltérképezésére egy TopoMetrix 2000 és egy PSIA XE-100 típusú atomi erő mikroszkópot használtam. A néhány száz nanométer maximális vastagságú rétegek vastagságprofilját, maszkolást követően, Dektak 8 típusú profilométerrel határoztam meg. A rétegek anyag-összetételének, illetve a ^{10}B izotóp mennyiségének helyfüggését az ATOMKI μRBS-ével, illetve neutron radiográfiás mérésekkel térképeztük fel. A filmek optikai tulajdonságait és a filmek vastagságprofilját WOOLLAM M-2000F típusú ellipszométerrel mért adatokból határoztam meg.

A folyadékból épített filmek kémiai szerkezetét és morfológiáját mind mikro- mind nano skálán optikai mikroszkópia, FTIR, FESEM és AFM segítségével vizsgáltam. Az alacsony nagyítású felvételeket Nikon LABOPHOT-2A mikroszkóppal készítettem. A minták és az üres KCl hordozó referencia spektrumait Bio-Rad Digilab Division FTS-65A/896 típusú FTIR spektrométerrel rögzítettük. A felszín nanoskálájú morfológiáját

HITACHI S4700 típusú FESEM-mel és PSIA XE-100 típusú AFM-mel mértem, míg a mikromechanikai tulajdonságok térképszerű megjelenítésére egy WITec GmbH DPFM AMF-et használtam digitális impulzus erő üzemmódban. A nanorészecskék méretének, illetve kristályszerkezetének meghatározására PHILIPS CM20, illetve JEOL 3010 transzmissziós elektronmikroszkópot használtunk.

ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

Bór-karbid rétegek előállítása impulzus lézeres vékonyréteg-építéssel

1. Ugyanazon a hullámhosszon 25 ns-os, illetve 700 fs-os impulzusokat emittáló két lézerrel azonos körülmények között, azonos céltárgyat ablálva épített bór-karbid filmek kontakt-módú atomi erő mikroszkóppal végzett összehasonlító vizsgálata alapján bebizonyítottam, hogy az impulzushossz rövidítésével a mikronnál nagyobb méretű cseppek képződése elkerülhető, és így jelentősen jobb felületi morfológiájú rétegek építhetők [T1]. Nagy felbontású, tapping módú AFM mérések alapján kimutattam, hogy a rétegek az abláló lézer impulzushosszától függetlenül nanoszerkezetűek, több tíz nm laterális méretű, lapos, mindössze néhány nm magas építőkövekből, szemcsékből épülnek fel [T1].

2.a Két, tudatosan nagyságrendben eltérő abláló foltmérettel készült minta vastagságeloszlásának spektroszkópiai ellipszometriával végzett feltérképezése alapján megmutattam, hogy a nagyobb foltméret – közel egy nagyságrenddel kisebb energiasűrűség mellett (!) – több mint négyszer nagyobb csúcs-magasságot és – ami közvetlenül összehasonlítható – kétszer nagyobb anyagtérfogatot eredményezett. Az állítás fontos következménye, hogy ultrarövid impulzusokkal végzett abláció esetén (a tématerület művelői által erre általánosan elfogadott és használt) energiasűrűség, illetve teljesítménysűrűség nem határozza meg egyértelműen az épített film jellemzőit, a filmek tulajdonságainak a folyamatparaméterekhez történő egyértelmű hozzárendeléséhez a foltméret és az impulzus energia együttes megadása szükséges [T1].

2.b Elméleti és gyakorlati jelentősége is van annak az eredményemnek, mely szerint a szub-ps-os impulzusok – két nagyságrenddel kisebb energiasűrűség mellett – a nanoszekundumos impulzusokkal végzett ablációnál mértnél jelentősen nagyobb növekedési sebességeket eredményeznek [T1].

2.c Két, nagyságrendben eltérő (0,09 és 1,02 mm^2) foltmérettel készült mintasorozatban, a maszkolt minták lépcsőmagasságainak mérésével, profilometriával meghatároztam, hogyan változnak a vastagságeloszlások az abláló impulzusok energiájának függvényében. Megmutattam, hogy a nagyobb foltméret esetén azonos energia értékekhez

konzekvensen nagyobb anyagtérfogatok tartoznak, a foltméret növelése tehát előnyös. Mivel ugyanahhoz az energiasűrűség értékhez – a foltmérettől függően – több rétegépülési sebesség tartozik, újabb bizonyítékot szolgáltattam arra, hogy ultrarövid impulzusokkal végzett rétegépítés esetén az energiasűrűség egyedül nem alkalmas a rétegépülési sebesség folyamatparaméterekhez történő egyértelmű hozzárendeléséhez, a növekedési sebességek energia-függése viszont összehasonlítható eredményre vezet. Az abláló energia a meghatározó paraméter, a foltméret megadása viszont mindenképpen szükséges [T1].

3. Megmutattam, hogy az ASE hatását feltétlenül figyelembe kell venni a femtoszekundumos lézerrendszerekkel végzett anyagmegmunkálás esetén. Az időbeli kontraszt mérése előfeltétele az eredmények korrekt kiértékelésének. A fő- és az ASE impulzushosszának öt nagyságrendnyi különbsége miatt az intenzitás kontraszt nem mérvadó, az anyagtudományi alkalmazások szempontjából informatív paraméter az energia kontraszt. Bebizonyítottam, hogy adott kontraszt hatása a foltmérettől is függ [T2].

4. μRBS alkalmazásával kimutattam, hogy az elemi összetétel folyamatosan változik a rétegek szimmetriatengelyei mentén: a szél szénben, míg a közép bórban gazdagabb [T3]. A természetes 0,23-as $^{10}B/^{11}B$ arány helyett a bór izotópok relatív gyakorisága a széleken mért ~0,2-től a minta közepén ~1,1-es lokális maximumig változik [T3], miközben a ^{10}B izotóp koncentrációja a szélektől a középpont felé haladva mintegy háromszorosára nő [T5]. Az ellipszometriával meghatározott vastagságeloszlás és a megfelelő lokális összetétel összevetéséből meghatároztam a rétegek sűrűségének változását a szimmetriatengelyek mentén. Megmutattam, hogy a sűrűség a szélek felől a közép felé haladva folyamatosan nő, de még itt is jelentősen kisebb a tömbi B_4C sűrűségénél [T4].

5. A filmek optikai tulajdonságai is erősen helyfüggőek. A középponttól távolodva mind a k(λ) mind az n(λ) görbék a kisebb értékek felé tolódnak. Az E_{04} optikai sávszélesség is függ az aktuális laterális pozíciótól: 3,2 eV-os minimális értékét a minta közepén éri el, és a széleken 4,0 eV-ra növekszik. A 633 nm-en mért törésmutató értéke a középpontban ~1,61, ami a minta szélei felé monoton csökken; a középponttól 16 milliméterre már csak ~1,52, ami arra mutat, hogy a film porozitása jelentősen megnő, szerkezete egyre lazább lesz. Az ellipszometria eredményei konzisztensek az előző fejezetben kapottakkal: azzal, hogy a minta közepétől a szélek felé haladva az összetétel B_3C-ről $B_{0.6}C$-ig változik, miközben a sűrűség ~1,2-ről ~0,6 gcm^{-3}-re csökken [T4].

Nanoszerkezetű rétegek és individuális nanorészecskék előállítása impulzus lézeres vékonyréteg-építéssel

6.a Először mutattam meg, hogy egy folyadék ultrarövid impulzusokkal végzett ablációja egy lépésben nanorészecskéket eredményez. Szilikon olajat rendkívül tiszta, szub-pikoszekundumos impulzusokkal nagy vákuumban ablálva nanoszerkezetű filmet állítottam elő, amely 100 nanométernél kisebb, viszonylag keskeny méreteloszlású C:Si,H,O nanorészecskékből, mint fő komponensből áll [T6].

6.b Monorétegnél kisebb fedettségű filmekről készített atomi erő- és elektronmikroszkópos felvételek elemzésével bebizonyítottam, hogy a vákuumban, 700 femtoszekundumos impulzusokkal készített C:Si,H,O nanorészecskék mérete az abláló impulzusok számának növelésével növekszik. Egy, illetve nyolc impulzussal ablálva a magasságok várható értéke 1,07-ről 3,89 nm-re, az átmérőké pedig 9-ről 27 nm-re növekedett. A nanorészecskék térfogata az impulzusok számával közel lineárisan nő, míg számuk nem, ami valószínűsíthetően a hordozó felszínén végbemenő folyamatok (migráció, összeolvadás, egymásra épülés) következménye. A nanorészecskék részben rendezett amorf struktúrával rendelkeznek, amelyekben rácssíkok ismerhetők fel, köbös SiC és Si (111) nanokristályok jelenlétét jelezve [T7].

AZ ÉRTEKEZÉS ALAPJÁT KÉPEZŐ KÖZLEMÉNYEK

[T1] T. Csákó, J. Budai, T. Szörényi:**Property improvement of pulsed laser deposited boron carbide films by pulse shortening,** Applied Surface Science, 252 (13) 4707-4711, 2006

[T2] J. Bohus, T. Csákó, T. Szörényi, S. Szatmári: **Ablation with femtosecond pulses: The effect of temporal contrast,** Applied Surface Science, 253 (19) 7779-7782, 2007

[T3] A. Simon, T. Csákó, C. Jeynes, T. Szörényi: **High lateral resolution 2D mapping of the B/C ratio in a boron carbide film formed by femtosecond pulsed laser deposition,** Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 249 (1-2) 454-457, 2006

[T4] T. Csákó, J. Budai, A. Simon and T. Szörényi: **Boron carbide films by ultrashort pulse PLD**, Applied Surface Science, beküldve

[T5] L. Sajó-Bohus, A. Simon, T. Csákó, P. Nemeth, D. Palacios, G. Espinosa, E.D. Greaves, T. Szörényi, H. Barros: **^{10}Boron distribution measurement in laser ablated B4C thin films using (n,α) reaction and LR-115 passive detector,** Radiation Measurements, 44 (9-10) 795-797, 2009

[T6] T. Csákó, O. Berkesi, I. Kovács, G. Radnóczi, T. Szörényi: **Si-doped carbon nanostructured films by pulsed laser deposition from a liquid target,** Solid State Sciences, 11 (10) 1783-1787, 2009

[T7] T. Csákó, G. Radnóczi and T. Szörényi: **Evolution of the size distribution of Si-doped carbon nanoparticles produced by ultrashort pulse ablation of silicone oil**, Applied Surface Science, beküldve

TOVÁBBI PUBLIKÁCIÓK

[1] L. Égerházi, Zs. Geretovszky, T. Csákó, T. Szörényi: **Atomic force microscopic characterization of films grown by inverse pulsed laser deposition,** Applied Surface Science, 252 (13) 4661-4666, 2006

[2] M. Csete, Á. Sipos, A. Kőházi-Kis, A. Szalai, G. Szekeres, A. Mathesz, T. Csákó, K. Osvay, Zs. Bor, B. Penke, M.A. Deli, Sz. Veszelka, A. Schmatulla, O. Marti: **Comparative study of sub-micrometer polymeric structures: Dot-arrays, linear and crossed gratings generated by UV laser based two-beam interference, as surfaces for SPR and AFM based bio-sensing,** Applied Surface Science, 254 (4) 1194-1205, 2007

[3] T. Smausz, Z. Zalatnai, B. Papdi, T. Csákó, Zs. Bor, B. Hopp: **Time-resolved transmission study of fused silica during laser-induced backside dry etching,** Applied Surface Science, 255 (10) 5405-5408, 2009