

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

Doktori (Ph. D.) értekezés tézisei

Szerző:

Csontos János

Témavezetők:

Dr. Tóth Zsolt
tudományos főmunkatárs

Dr. Budai Judit
tudományos munkatárs

Fizika Doktori Iskola
Fizikai Intézet
SZTE-TTIK

Szeged
2018

1. Bevezetés

A lézeres anyagmegmunkálás napjainkban bevett gyakorlattá vált az ipar és a tudomány számos területén. Lézereket használnak anyagok fúrására, 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, tranziens 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 módszert az ellipszometriai mérés technikával vegyítve kiváló lehetőséget kapunk tranziens optikai jellemzők vizsgálatára.

2. Célok

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.

3. Módszerek és eredmények

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 grafitához. 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:Zafír), 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 hullámhosszának tartományába eső struktúratávolságú mintázat jelentkezik. Ezek alapján azt a megállapítást tettem, 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 olvadás 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 negyedhullámlemezt, 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-ellipszometert 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.

4. Téziseim

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.

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 kötészerkezete a nanokristályos grafithez hasonlít, továbbá a térfogati energiasűrűség növelésével az amorf jelleg erősödik. Spektroszkópiai ellipszometriával vizsgáltam a módosított réteg vastagságát, amely az excimer lézeres kezelések esetén 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 lézereknél várható fotoablációval.

T3. Ultrarövid, femtoszekundumos fényimpulzusokat kibocsátó infravörös Ti:Zafír, 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.

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.

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.

5. Tézispontokhoz kötődő publikációk

[T1] **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*, Appl. Surf. Sci. 336 (2015) 343-348

[T2] **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*, Appl. Phys. A 122 (2016) 593

[T3] **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*, Appl. Surf. Sci. 421 (2017) 325-330

6. Egyéb publikációk

[4] 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

[5] 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

[6] 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

[7] 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

[8] 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)

[9] 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