

PhD-ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

Inverz geometriájú impulzslézeres vékonyréteg-építés

ÉGERHÁZI LÁSZLÓ

Témavezetők:

DR. GERETOVSKY ZSOLT *egyetemi adjunktus (SZTE)*

DR. SZÖRÉNYI TAMÁS *egyetemi tanár (DUF)*

**Fizika Doktori Iskola
Szegedi Tudományegyetem
Természettudományi és Informatikai Kar
Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék
2010**

I. Bevezetés

Az impulzuslézeres vékonyréteg-építés (*pulsed laser deposition*, PLD) első sikere az 1980-as évekre nyúlik vissza, amikor magas kritikus hőmérsékletű szupravezető anyagokból (pl. ittrium-bárium-réz-oxidból) ezzel a módszerrel sikerült először vékonyréteget előállítani. A PLD során nagyenergiájú lézerimpulzusokat bocsátanak egy forgó céltárgy felszínére, melynek anyaga az így közölt energia hatására plazmává alakul. A szokásos (*on-axis*) PLD-elrendezésben a vékonyréteg hordozóját a céltárggyal szemközt, azzal párhuzamosan helyezik el nagyvákuumban vagy alacsony nyomású gázatmoszférában, és a táguló plazmafelhő anyaga – a háttérgázzal lezajló esetleges reakció kíséretében – vékonyréteget alkotva kondenzálódik a hordozó felszínén.

A PLD sikerének titka, hogy a (vákuumban) keletkező vékonyréteg megőrzi a céltárgy sztöchiometriáját. A módszer további előnyei közé tartozik a rugalmasság és a sokoldalúság, a viszonylag egyszerű kivitel és a gazdaságosság. Kedvező tulajdonsága az eljárásnak, hogy a rétegépítési körülmények módosításával finoman hangolható az előállítandó vékonyréteg számos tulajdonsága. Az előzőeknek köszönhetően a PLD az ezredfordulóra széleskörűen alkalmazott laboratóriumi technikává vált, mely kiválóan használható az új anyagtípusok kifejlesztésének kísérleti fázisában. Az ipart azonban nem tudta meghódítani, ugyanis a céltárgy eróziója, illetve a forrási folyamatok miatt szilárd szemcsék, illetve olvadékcseppecskék (összefoglaló néven partikulák) szennyezik az előállított PLD-film felszínét. Ennek kiküszöbölésére számos javaslat született, a lézerparaméterek megfelelő megválasztásától kezdve a mágneses térrel vagy mechanikus módszerekkel végzett partikulaszűréseken keresztül egészen a céltárgy és a hordozó relatív helyzetének megváltoztatásáig. Az előbbi megoldások sok esetben nem biztosítanak kielégítő eredményt, vagy előnytelen kompromisszumot jelentenek a lecsökkenő rétegépítési sebesség révén. A legtöbb PLD-elrendezésnél további problémát jelent, hogy az épített film az inhomogén plazmaeloszlás miatt laterálisan változó vastagságú és kémiai összetételű réteget eredményez.

Az impulzuslézeres vékonyréteg-építés során a plazma fő tágulási irányával ellentétes oldalon lévő felületeken (pl. a céltárgy felszínén) is épül vékonyréteg. Ennek felismerése, hogy ez a jelenség tudatosan alkalmazható filmépítésre, csoportunk eredménye. Az általunk inverz geometriájú impulzuslézeres vékonyréteg-építésnek (*inverse pulsed laser deposition*, IPLD) elnevezett elrendezésben a hordozó a céltárgy felületének síkjában vagy kicsivel afölött helyezkedik el, oly módon, hogy a hordozófelület normálisa a plazmafelhő fő tágulási irányába néz. Dolgozatomban tárgya az inverz geometriájú impulzuslézeres vékonyréteg-építés átfogó tanulmányozása.

II. Célkitűzések

Csoportunk első eredményei rámutattak arra, hogy az IPLD-módszer olyan alternatívát jelenthet a vékonyréteg-építési eljárások között, mely megőrzi a PLD egyszerűségét, rugalmasságát és sokoldalúságát, ugyanakkor költséges és összetett kiegészítők alkalmazása nélkül, a megszokott rétegépítési sebesség fenntartása mellett képes a hagyományos PLD-rétegekénél kedvezőbb felületi filmmorfológiát eredményezni.

Kísérleteim megtervezésekor elsődleges célul tűztem ki, hogy az inverz geometriájú vékonyréteg-építést fémek, fém-oxidok és nemfémes anyagok esetén egyaránt tanulmányozzam. Ennek keretében – a PLD filmek esetén már ismert általános tendenciák mintájára – meg kívántam határozni az IPLD-filmek vastagságeloszlását, rétegépítési sebességének laterális eloszlását, valamint ezeknek a mennyiségeknek a nyomásfüggését. Mivel kísérleteim fő célja a vékonyrétegek felületi tulajdonságainak javítása volt, a filmek morfológiai vizsgálata központi szerepet töltött be a kutatási programomban.

Az IPLD során a hordozó a céltárgy síkjában fekszik, így a céltárgy forgatómechanizmusa egyben a hordozó forgatására, ezáltal a vékonyréteg fizikai és kémiai tulajdonságainak homogenizálására is használható. Ez a sikeresnek bizonyult ötlet szolgált azon célkitűzés alapjául, hogy egy olyan IPLD-konfigurációt fejlesszek ki és tanulmányozzak, mely az IPLD alapelrendezésének előnyeit megtartva képes homogén rétegek előállítására.

Végezetül a rétegépítési sebesség hely- és nyomásfüggését leíró tendenciák ismeretében modellt alkottam az IPLD-rétegek építési mechanizmusára.

III. Alkalmazott módszerek

A csoportunk által bevezetett inverz geometriájú impulzuszéres vékonyréteg-építés segítségével 0,5–50 Pa nyomástartományban szén-nitrid, amorf szén, titán-oxid és titán vékonyrétegeket építettem szilíciumhordozóra. A rétegépítéshez olyan kísérleti elrendezést dolgoztam ki, mely lehetővé teszi a statikus és együttforgó IPLD-rétegek, valamint a PLD-filmek egyidejű építését. *Statikus IPLD-konfigurációban* a hordozó áll a lézerfolyhoz rögzített vonatkoztatási rendszerben, míg *együttforgó IPLD-konfigurációban* a forgó céltárgyhoz rögzített hordozó együtt forog a céltárggyal. A vékonyréteg-építéshez KrF gáztöltetű, ~22 ns impulzushosszúságú, 248 nm hullámhosszú impulzusokat kibocsátó excimerlézert (*Lambda Physik EMG 150 TMS*) használtam, 7–10 Jcm⁻² ablációs energiasűrűséget alkalmazva.

A vékonyréteg és a referenciaként szolgáló tiszta hordozófelszín között maszkolással lépcsőket alakítottam ki, és az ezek magasságaként definiált

rétegvastagságot profilométer (*DEKTAK 8*) segítségével határoztam meg. A mért rétegvastagságból az építéshez alkalmazott lézerimpulzusok számának ismeretében meghatároztam a rétegepülési sebességet.

A vékonyrétegek morfológiai vizsgálatához optikai mikroszkópot (*Nikon Labophot-2*), atomierő-mikroszkópot (*PSIA XE-100*), valamint pásztázó elektronmikroszkópot (*Hitachi S4700*) használtam. Az optikai mikroszkópos és atomierő-mikroszkópos módszerek párhuzamos alkalmazásával alkottam képet a rétegek felületén lévő, 10 nm–100 μm mérettartományba eső partikulák számáról és méreteloszlásáról. Az előállított rétegek nanoszerkezetét elektronmikroszkópos és nagyfelbontású atomierő-mikroszkópos felvételek segítségével tanulmányoztam. Az elektronmikroszkópos felvételek egyben fraktálanálízis alapjául is szolgáltak. A szén-nitrid rétegek kémiai összetételének homogenitását a réteg törésmutatójának és porozitásának vizsgálatával, változtatható szögű spektroszkópiai ellipszométer (*WOOLLAM M-2000F*) segítségével tanulmányoztam.

IV. Új tudományos eredmények

1.a Igazoltam, hogy az inverz geometriájú vékonyréteg-építés (IPLD) alkalmas fém, fém-oxid és nemfémes vékonyrétegek építésére, vákuumban, illetve inert vagy reaktív háttérgáz jelenlétében egyaránt. [T1, T2]

1.b Profilométeres vastagságmérésekkel megmutattam, hogy a céltárgy síkjában rögzített, a lézerfolthoz képest álló hordozón (azaz ún. statikus IPLD-konfigurációban) épülő rétegek épülési sebessége laterális irányban a lézerfolttól távolodva csökken. Ti és amorf szén rétegekre vonatkozó mérési eredményekkel igazoltam, hogy nem-reaktív körülmények között épített vékonyrétegek esetén az elliptikus lézerfolt szimmetriatengelyei mentén, a lézerfolt középpontjától mért 3,5–60 mm-es tartományban a rétegepülési sebesség csökkenése jó közelítéssel exponenciális függvényt követ. CN_x és TiO_x vékonyrétegek tanulmányozása során arra a következtetésre jutottam, hogy a fenti tendencia nem változik abban az esetben, ha a háttérgáz anyaga jórészt fizikai kölcsönhatásoknak köszönhetően épül be a vékonyrétegbe (a CN_x esete), ugyanakkor az erősen reaktív módon épült vékonyrétegek (pl. TiO_x) esetén a rétegepülési sebesség laterális változása – elsősorban a lézerfolthoz közeli területeken – eltér az exponenciális függéstől. [T1, T2]

1.c A 0,5–50 Pa nyomástartományban, statikus IPLD-konfigurációban épülő fém (Ti), fém-oxid (TiO_x) és nemfémes anyagú (amorf szén, CN_x) vékonyrétegek épülési sebességét a lézerfolt közepétől számított 3,5–60 mm-es tartományban 0,001–0,1 nm/impulzus nagyságrendbe esőnek találtam. Megállapítottam, hogy a statikus IPLD-

konfigurációban épülő filmek átlagos rétegépülési sebessége (a lézerfolt közepétől számított 3,5–60 mm-es tartományra vonatkozóan) – a PLD-módszerrel ellentétben – a háttérgáz nyomásának növelésével növekszik, és néhány 10 Pa feletti gáznyomásokon meghaladja a velük együtt épített PLD rétegekre jellemző értékeket. [T1, T2]

2.a Demonstráltam, hogy az általam együttforgó IPLD-konfigurációnak elnevezett elrendezés, amelyben a hordozó a forgó céltárgy felszínére rögzített, alkalmas a rétegek vastagságbeli inhomogenitásának kiegyenlítésére. 5 Pa nyomású N_2 atmoszférában 3,5% relatív vastagságingadozású CN_x réteget, 5 Pa nyomású Ar atmoszférában 16% relatív vastagságingadozású Ti réteget építettem ~10 mm átlójú hordozókra. 5 Pa nyomású O_2 atmoszférában 10%-nál kisebb relatív vastagságingadozású TiO_x vékonyréteget építettem 25 mm átlójú hordozóra. [T2, T3, T4]

2.b Ellipszometriai mérésekkel meghatároztam, hogy együttforgó IPLD-konfigurációban, 5 Pa gáznyomáson épült, ~10 mm átlójú CN_x vékonyréteg porozitásának, valamint törésmutatója valós részének relatív ingadozása rendre 1% és 16%. Ezáltal megmutattam, hogy az együttforgó IPLD-konfiguráció a vékonyrétegek egyéb fizikai-kémiai tulajdonságának, így például kémiai összetételének szempontjából is alkalmas a vékonyrétegek homogenitásának javítására. [T3]

2.c A statikus IPLD-filmek szimmetriatengely menti épülési sebességének ismeretében numerikusan meghatároztam az azonos körülmények között épülő együttforgó IPLD-filmek rétegépülési sebességének radiális változását. Modellem az 5 Pa nyomáson, együttforgó IPLD-konfigurációban épült CN_x rétegek átlagvastagságát 20%-os pontossággal, a rétegek relatív vastagságingadozását pedig 3%-nál kisebb abszolút hibával írta le. [T3]

3.a Optikai és atomerő-mikroszkópos felvételekkel bizonyítottam, hogy az IPLD-konfigurációban épült CN_x és TiO_x rétegek felületén jellemzően kevesebb számú és kisebb átmérőjű partikula található, mint az azonos körülmények között épült PLD-rétegeken, valamint igazoltam, hogy az IPLD-filmek felületi érdessége minden esetben kisebb, mint a megfelelő PLD-filmeké. [T5]

3.b Megmutattam, hogy $7-10 Jcm^{-2}$ ablációs energiasűrűség alkalmazása mellett a felületi morfológia (partikulaszám, partikulaméret és felületi érdesség), valamint a rétegépülési sebesség szempontjából egyaránt kedvező IPLD-rétegek CN_x esetén 5–10 Pa nyomású nitrogénatmoszférában, TiO_x esetén 5–20 Pa nyomású oxigénatmoszférában építhetők. [T2, T5]

3.c A CN_x és TiO_x IPLD-filmekről készült nagyfelbontású atomierő-mikroszkópos felvételek alapján megmutattam, hogy (a partikulamentes területeken) az azonos körülmények között épült PLD- és IPLD-rétegek felépítése igen hasonló. Megállapítottam, hogy az 5 Pa nyomáson épült CN_x rétegek $\sim 75 \text{ nm} \times 150 \text{ nm} \times 15 \text{ nm}$ méretű, lapos, ovális szemcsékből épülnek fel, míg a 10 Pa nyomáson épült TiO_x rétegek $\sim 40 \text{ nm}$ átmérőjű, karfiolszerű struktúrákká rendeződő nanoszemcsékből állnak. IPLD-konfigurációban épült TiO_x rétegek elektronmikroszkópos vizsgálata alapján bizonyítottam azok fraktálszerkezetét. [T5]

4.a Az IPLD-rétegek épülési mechanizmusát leíró kvalitatív modellem alapállítása, hogy az inverz geometriájú rétegepülésben legalább két kompetitív folyamat játszik szerepet. Az első folyamat alacsony nyomáson domináns, ahol a plazmarészek a KNUDSEN-rétegből kiszoródva kis számú ütközést követően érkeznek a hordozóra, s így a plazmafelhő szimmetriaviszonyai erőteljesen érvényesülhetnek az épülő film vastagságeloszlásában. A második folyamatért a plazmarészek háttérgázon történő szóródása felelős, mely magasabb nyomásokon jut érvényre, és a nagyszámú ütközés miatt aszimmetrikus lézerfolt esetén is körszimmetrikus eloszlású réteget alakít ki. [T1, T6]

4.b Elméleti számításaim rámutattak, hogy a statikus IPLD-konfigurációban épült CN_x vékonyrétegek $z(r,p)$ rétegepülési sebességének hely- és nyomásfüggése a következő összefüggéssel írható le:

$$z(r,p) = \frac{z_o}{\left(\ell_{ref}^2 \cdot \left(\frac{p_{ref}}{p} \right)^{3/5} + r^2 \right)^{1/2}},$$

ahol z_o egy normálási faktor, r a lézerfolt középpontjától mért radiális távolság, p a háttérgáznyomás, $\ell_{ref} = 3,92 \text{ cm}$ és $p_{ref} = 1 \text{ Pa}$ pedig konstansok. [T7]

V. Publikációk

A tézispontokhoz kapcsolódó referált folyóiratcikkek és szabadalom:

- [T1] L. Égerházi, Zs. Geretovszky, and T. Szörényi:
Thickness distribution of carbon nitride films grown by inverse pulsed laser deposition,
Applied Surface Science, **247**, 182-187 (2005)
- [T2] L. Égerházi, Zs. Geretovszky, and T. Szörényi :
Inverse pulsed laser deposition,
Applied Physics A – Materials Science and Processing, **93(3)**, 789–793 (2008)
- [T3] L. Égerházi and Zs. Geretovszky:
Carbon nitride films of uniform thickness by inverse PLD,
Applied Surface Science, **253**, 8197-8200 (2007)
- [T4] Zs. Geretovszky, T. Szörényi, and L. Égerházi:
Method and target-carrier arrangement for building uniform thickness homogenous coating made of plasma that produced by pulsed laser, as well as the coating,
Patent Application,
Patent numbers: WO2007036753-A1; HU200500911-A1
- [T5] L. Égerházi, Zs. Geretovszky, T. Csákó, and T. Szörényi:
Atomic force microscopic characterization of films grown by inverse pulsed laser deposition,
Applied Surface Science, **253**, 173-176 (2006)
- [T6] L. Égerházi, Zs. Geretovszky, and T. Szörényi:
On the orientation independence of inverse pulsed laser deposition,
Applied Surface Science, **252**, 4656-4660 (2006)
- [T7] A. A. Morozov, Zs. Geretovszky, L. Égerházi, and T. Szörényi:
A point source analytical model of inverse pulsed laser deposition,
Applied Physics A – Materials Science and Processing, **93(3)**, 691–696 (2008)

További referált folyóiratcikkek:

- [1] P. Petrik, T. Lohner, L. Égerházi, and Zs. Geretovszky:
Optical models for the ellipsometric characterization of carbon nitride layers prepared by pulsed laser deposition,
Applied Surface Science, **253**, 173-176 (2006)
- [2] A. Buzás, L. Égerházi, Zs. Geretovszky:
High repetition rate PLD grown titanium oxide thin films,
Journal of Physics D – Applied Physics, **41(8)**, 085205 (2008)