

Ultrarövid lézerimpulzusok kölcsönhatása fém és félfém céltárgyakkal

PhD értekezés

Jegenyés Nikoletta

Szegedi Tudományegyetem Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék

Témavezető:

Dr. Tóth Zsolt

Szeged,

2009

1. Bevezetés

A femtoszekundumos lézerimpulzusok előállításával a rövid lézerimpulzus és anyag közötti kölcsönhatást tanulmányozó új kutatási területek jöttek létre. A femtoszekundumos impulzusok különleges tulajdonságai, mint az azonnali energia-kibocsátás vagy a vele egyidejűleg megvalósítható nagy intenzitások, új távlatokat és alkalmazásokat nyitottak a felületek megmunkálásában, a lézeres anyageltávolításban, a rétegleválasztásban, nanorészecskék előállításában vagy akár a plazmafizikában, atomfizikában. Mára a femtoszekundumos lézerek általános munkaeszközzé váltak a kutatói laboratóriumokban és az ipari alkalmazásuk is egyre inkább jelentős méreteket ölt, holott az ultrarövid lézerimpulzusokat kibocsátó lézerek mindössze két évtizedes múltra tekinthetnek vissza.

A femtoszekundumos lézerimpulzussal való megvilágítás hatására a céltárgyból eltávozó anyag felhőt alkot, amelynek a tulajdonságai jelentősen eltérnek a ns-os és ps-os impulzusok által létrehozott ablációs felhőktől. Ez elsősorban azzal magyarázható, hogy a femtoszekundumos impulzus a szilárd anyag elektron alrendszerével lép kölcsönhatásba és az impulzus rövidege révén nem hat kölcsön a céltárgyból kibocsátott anyaggal. A lézerimpulzus energiája a céltárgy felületi rétegében nyelődik el, és magas hőmérsékleteket idéz elő anélkül, hogy a hő tovaterjedne a tömbi anyag belsejébe az impulzus időtartama alatt. A femtoszekundumos lézerimpulzusoknak ez utóbbi tulajdonsága alapján ígéretes lézerforrás lehet impulzuslézeres abláció (angolul PLA, Pulsed Laser Ablation) esetén. A fémek ns-os lézerimpulzussal való szubmikrométeres megmunkálásánál azt tapasztalták ugyanis, hogy a ns-os időtartományhoz tartozó hődiffúziós hossz meghaladja a mikrométer nagyságrendet meghiúsítva ezzel a precíz felületkezelést. A femtoszekundumos lézerimpulzusoknak további előnyös tulajdonsága, hogy segítségével fémek, félvezetők, polimerek, dielektrikumok, átlátszó és átlátszatlan (opaque) anyagok felületi strukturálása vált lehetővé. Ezzel szemben ns-os impulzusok esetén a különböző anyagok megmunkálásához eltérő típusú lézerforrásokat kellett alkalmazni. Emellett a fs-os impulzusokhoz tartozó hődiffúziós hosszak jelentősen kisebbek lehetnek a ns-os tartományhoz tartozókhöz képest, így az anyag hőterjedésből adódó módosulása a megvilágított terület környékén jelentősen lecsökkent. Ez a PLA számára új alkalmazási területeket nyitott meg, például a biológia területén, a lézeres szemműtéteknél, vagy szépművészeti tárgyak fs-os lézerimpulzusokkal történő megtisztítása és összetételének vizsgálata témakörökben.

A femtoszekundumos lézerek nagy intenzitású impulzusait impulzuslézeres rétegepítésnél (Pulsed Laser Deposition, PLD) is felhasználják. A fs-os impulzus által keltett

anyagi felhőben nagy energiájú atomokat, ionokat találunk, amelyek bizonyos rétegek előállításához elengedhetetlenül fontosak (például tribológia alkalmazásoknál használt rétegeknél). A rétegépítésen kívül a lézeres ablációt nanorészecskék előállítására is felhasználják, a módszer egyszerűsége és hatékonysága miatt. A femtoszekundumos lézeres abláció új távlatokat nyitott meg a nanorészecskék előállításában. Előnye, hogy a lézerimpulzus - rövidege révén - nem hat kölcsön a céltárgyból kilépő anyaggal, így kiküszöbölhetőek a lézerimpulzus és az ablált anyag között fellépő további kölcsönhatások. Továbbá az ablációs felhő terjedési tulajdonságai következtében elkerülhető volt a részecskék összetapadása, amely problémát jelentett egyéb módszereknél. Végezetül meg kell említeni, hogy az ultrarövid impulzusokkal történő abláció segítségével szűk méreteloszlású részecskesereget is elő lehetett állítani.

Annak érdekében, hogy az ablációs folyamat, a felületek megmunkálása, illetve az ablációs felhő leválasztásával létrehozott rétegek, nanorészecskék tulajdonságai tetszés szerint vezérelhetők legyenek a lejátszódó folyamatokat behatóan kell ismerni. A femtoszekundumos lézerimpulzusok széleskörű felhasználása ellenére a kutatók nehézségekbe ütköztek az impulzusok és az anyag között lejátszódó kölcsönhatások elméleti leírásánál. A lejátszódó folyamatok meglehetősen összetettek, így azok egységes, minden anyagra érvényes elméletbe való foglalására tett kísérletek még nem jártak sikerrel. Ezzel szemben számos modellt kidolgoztak, amelyek speciális anyagokra, meghatározott mérettartományon lejátszódó jelenségekre már kielégítő pontossággal képesek leírni a kölcsönhatások következtében bekövetkező változásokat a céltárgy anyagában (gondoljunk csak a két-hőmérséklet diffúziós modellre, vagy a molekula-dinamikai számolásokon alapuló modellekre). A modellek fejlődése, illetve igazolása, ezzel együtt a folyamatok megértése a kísérleti megfigyeléseken alapul.

2. Célkitűzések

A doktori munkámban célul tűztem ki ultrarövid lézerimpulzusok és fém, illetve félfém céltárgyak közötti kölcsönhatások vizsgálatát két fő kísérleti paraméter szemszögéből. Egyrészt tanulmányozni kívántam a megvilágító lézerimpulzus intenzitásának hatását az ablációs felhőre, a felhőből egy másik felületre levált rétegre, nanorészecskékre és a céltárgy felületén létrejött ablációs gödörré. Másrészt dupla fs-os impulzusokkal létrehozott ablációs kísérletek során, az időkézés változtatásával arra a kérdésre kívántam válaszolni, hogy egy femtoszekundumos impulzussal gerjesztett anyag egy második impulzus hatására milyen további változásokat szenved el. Ehhez kapcsolódóan tanulmányoztam az ablációs felhő változásának hatását az ablációs felhőből leválasztott réteg, illetve nanorészecskék jellemzőire.

3. Kísérleti módszerek

Annak érdekében, hogy a céltárgy lézeres megvilágításának hatására bekövetkező folyamatokról információt szerezzek, a jelenséget megvizsgáltam mind in-situ, mind pedig ex-situ módszerekkel.

Ütköző impulzusokkal móduszinkronizált festéklézer oszcillátor (LOA, Laboratoire d'Optique Appliquée, Palaiseau, Franciaország) femtoszekundumos lézerimpulzusaival világítottam meg és abláltam réz céltárgy felületét. A réz korong egy házilag készített vákuumkamrában ($p \sim 10^{-4}$ Pa) helyezkedett el valamennyi kísérlet alatt (LOA, Laboratoire d'Optique Appliquée, Palaiseau, Franciaország). A ablációs felhő tulajdonságainak időbeli változását in-situ vizsgáltam ugyanettől a lézerrendszertől származó, időkéseleltetett, frekvenciakétszerezett lézerimpulzusok segítségével. Az időkéseleltetett lézernyaláb a céltárgy felületén visszaverődött az ablációt követően, és intenzitásának változásából következtettem a felületen, illetve annak közelében lejátszódó folyamatokra.

Tanulmányoztam az egyszeres és többszörös lézerimpulzusokkal megvilágított réz korong felületi tulajdonságait. A felület struktúrájáról téremissziós katódú pásztázó elektronmikroszkóp (FESEM, SZTE TTIK és LOA) segítségével készítettem felvételeket. A többszörös ultrarövid lézerimpulzusokkal kialakított ablációs gödör alakjáról, mélységéről és térfogatáról profilometriai mérések szolgáltattak információt (DEKTAK 8 profilométer, SZTE Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék).

Az ablációs felhőt szilícium hordozó felületén fogtam fel, és a lecsapódott nanorészecskéket vizsgáltam. Tanulmányoztam a nanorészecskék tulajdonságait a megvilágító lézerimpulzus

intenzitásának a függvényében a $4,4 \cdot 10^{12}$ - $4,4 \cdot 10^{13}$ W/cm² intenzitástartományon, illetve dupla, azonos hullámhosszúságú lézerimpulzusok esetén az időkézés függvényében. A nanorészecskék szerkezetét, alakját és eloszlását téremissziós katódú pásztázó elektronmikroszkóppal (FESEM, SZTE TTIK) és atomi erő mikroszkóppal (SZTE, Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék) készített felvételekről határoztam meg. A kettős lézerimpulzusokat a kísérleteknél egy Michelson-interferométerrel állítottam elő.

Egy Ti-zafír oszcillátor-erősítő lézer-rendszertől és egy KrF excimer-festéklézer rendszertől (FORTH Institute of Electronic Structure & Laser, Heraklion, Görögország) származó ultrarövid impulzusokkal abláltam az üvegszerű szén céltárgyat. A kísérletek vákuumban, $p \sim 10^{-4}$ Pa nyomáson készültek. A Ti-zafír lézerimpulzusok segítségével létrehozott ablációs felhőt lézer-indukált plazma emissziós szinképelemzés (Laser Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS, FORTH Institute of Electronic Structure & Laser, Heraklion, Görögország) módszerrel tanulmányoztam. Az ablált felületet ezúttal is téremissziós katódú pásztázó elektronmikroszkóppal (FESEM, SZTE TTIK) vizsgáltam.

Az Ti-zafír és a KrF lézer rendszerek által keltett ablációs felhőt Si szubsztrát felületére vezettem, ahol gyémántszerű amorf szén réteg (diamond-like carbon, DLC) épült. Tanulmányoztam a DLC rétegek optikai, szerkezeti és felületi jellemzőit kettős lézerimpulzusok közötti időkézés és a céltárgyon megvilágított felület függvényében. A gyémántszerű amorf szén rétegek optikai állandóit és vastagságát spektroszkópiai ellipszometriai (Woollam, M2000-F ellipszometer, SZTE Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék) mérésekből határoztam meg. Szerkezeti felépítésükről Raman-spektroszkópia adott információt (Uppsalai egyetem, Renishaw micro-Raman spektrométer). A kettős lézerimpulzusokat Michelson-interferométerben hoztam létre.

4. Új tudományos eredmények

A doktori munkám során elért eredmények:

1. Réz céltárgyból femtoszekundumos lézerimpulzussal létrehozott ablációs felhő tulajdonságainak időbeli változása tanulmányozható időkésleltetett, frekvenciakétszerezett lézerimpulzusok segítségével. Ezáltal információt kaphatunk az anyagi felhő alkotóinak (elektronok, ionok, atomok és nanorészecskék) keletkezési idejéről, és a keletkezés helyéről is. Kísérletileg kimutattam in-situ mérési módszerrel, hogy a nanorészecskék közvetlenül a céltárgy felületéből léptek ki, és nem a sűrű ablációs felhőben keletkeznek. Az ablációs felhő Si lemezen való felfogásával megállapítottam, hogy a nanorészecskék folyadékfázisban érték el a szubsztrát felületét [2].
2. Megállapítottam, hogy a lézernyaláb réz céltárgy felületére való ferde beesése esetén kétféle ablációs tartományt különböztethetünk meg az ablált folt mikromorfológiája alapján. Megmutattam, hogy nem homogén intenzitás-eloszlású nyalábbal ablálva a céltárgyat az ablációs kráter mélységéből számított ablációs sebesség nem ad információt az ablációs folyamatokról. Ezzel szemben azt tapasztaltam, hogy az abláció során lejátszódó folyamatok a térfogati ablációs sebesség energiasűrűségtől való függése alapján jellemezhetőek. Megállapítottam, hogy az abláció sebessége függ az impulzusok teljes számától, és az impulzusok hatékonysága az ablált anyagmennyiség tekintetében csökken az impulzusszám növekedésével [3].
3. Az abláló, ultrarövid lézerimpulzus intenzitásának hatását vizsgáltam réz céltárgy ablációja során keletkezett nanorészecskék méreteloszlására, átlagos átmérőjére és jellemzőire. Igazoltam a nanorészecskék tulajdonságainak a felhasználásával, hogy a dupla, femtoszekundumos lézerimpulzusok alkalmazásával az impulzus energiájának céltárgyba történő becsatolása vezérelhető az impulzusok közötti időkésés megválasztásával. Ennek következtében a nanorészecskék méreteloszlása és átlagos átmérője is hatékonyan módosítható volt a kettős lézerimpulzusok alkalmazásával. [2]
4. Üvegszerű szén céltárgy felületén keltett ablációs felhő lézer-indukált plazma emissziós színeképelemző berendezéssel való tanulmányozása (in-situ módszer) során megállapítottam, hogy a lézernyaláb céltárgy felületére történő leképezésének a módosításával megállapítható egy olyan - fókuszról eltérő - leképezési állapot, amely esetén az ablációs felhőben jelenlévő atomos, és ionos részecskék populációja maximális. Emellett kimutattam, hogy kettős lézerimpulzusok esetén az impulzusok közötti időkésés

változtatásával a gerjesztett állapotban lévő ionos és atomos részecskék populációja módosítható.

5. Üvegszerű szén céltárgyból Si hordozó felületére lecsapatott réteg tulajdonságait tanulmányoztam eltérő lézerforrásoktól (KrF lézer, hullámhossz: 248 nm, és titán zafír lézer, hullámhossz: 800 nm) származó impulzusok alkalmazása esetén. Vizsgáltam a kialakult rétegek szerkezeti és optikai jellemzőit a nyaláb fókuszálásának, illetve kettős lézerimpulzusok esetén az impulzusok közötti időközés függvényében. Kimutattam, hogy a lézer paramétereinek, fókuszálásának helyes megválasztásával az üvegszerű szén céltárgyból Si hordozó felületére lecsapatott réteg tulajdonságai, mint a vastagsága, az optikai sávszélessége kontrollálható módon változtatható. Igazoltam, hogy a rétegleválasztás sebessége a lézernyaláb fókuszon kívüli pozíciója esetén maximális. Megállapítottam, hogy a kettős lézerimpulzusok közötti késleltetés hatása tanulmányozható a szén rétegek szerkezetének és optikai tulajdonságainak segítségével [1].

5. A tézispontokhoz kapcsolódó tudományos közlemények

- [1] N. Jegenyés, Z. Tóth, J. Klebniczki, B. Hopp, Z. Bor, C. Fotakis : „Femtosecond pulsed laser deposition of a-C films: the effect of the double laser pulses”, Appl. Surf. Sci. 252, pp: 4667–4671 (2006)
- [2] N. Jegenyés, J. Etchepare, B. Reynier, D. Scuderi, A. Dos-Santos, Z. Tóth: „Time-resolved dynamics analysis of nanoparticles applying double femtosecond laser pulse”, Appl. Phys. A 91, pp: 385- (2008)
- [3] N. Jegenyés, B. Reynier, J. Etchepare, Z. Horváth, A. Dos-Santos, Z. Toth: „Femtosecond ablation on metals: damage morphology and volumetric ablation rate” (előkészületben)

6. További tudományos közlemények

Referált konferencia közlemények:

- [4] N. Jegenyés, J. Lorenzsi, V. Soulière, J. Dazord, F. Cauwet and G. Ferro: „Investigation of 3C-SiC(111) homoepitaxial growth by CVD at high temperature” Materials Science Forum 645-648, 127-130 (2010)
- [5] Olivier Kim-Hak, Jean Lorenzsi, Nikoletta Jegenyés, Gabriel Ferro, Davy Carole, Patrick Chaudouët, Olivier Dezellus, Didier Chaussende, Jean-Claude Viala and Christian Brylinski, „Further Evidence of Nitrogen Induced Stabilization of 3C-SiC Polytype during Growth from a Si-Ge Liquid Phase”, Materials Science Forum 645-648, 163-166 (2010)
- [6] J. Lorenzsi, G. Zoulis, O. Kim-Hak, N. Jegenyés, D. Carole, F. Cauwet, S. Juillaguet, G. Ferro and J. Camassel, „Low doped 3C-SiC layers deposited by the Vapour-Liquid-Solid mechanism on 6H-SiC substrates”, Materials Science Forum Vols. 645-648, 171-174 (2010)
- [7] M. Beshkova, J. Lorenzsi, N. Jegenyés, J. Birch, M.Syväjärvi, G. Ferro, R. Yakimova, „Properties of 3C-SiC Grown by Sublimation Epitaxy on Different Type of Substrates”, Materials Science Forum Vols. 645-648, 183-186 (2010)
- [8] J. W. Sun, G. Zoulis, J. Lorenzsi, N. Jegenyés, S. Juillaguet, H. Peyre1, V. Soulière, G. Ferro, F. Milesi, and J. Camassel, „LTPL investigation of N-Ga and N-Al donor-acceptor pair spectra in 3C-SiC layers grown by VLS on 6H-SiC substrates”, Materials Science Forum Vols. 645-648, pp 415-418 (2010)

Konferencia kiadványban megjelent kibővített absztraktok:

- [9] Jegenyés Nikoletta, Tóth Zsolt: Gyémántszerű vékonyrétegek előállítása impulzuszéres eljárások kombinációjával Kvantumelektronika 2000. Budapest 03/11/2000, ISBN 9633726247 (2000) P-58
- [10] Veres M., Tóth S., Jegenyés N., Caricato AP, Füle M., Tóth Z., Koós M, Pócsik I. : Raman spectra of carbon films, prepared by pulsed laser deposition in different atmospheres; Proceedings of XVIIIth International Conference on Raman Spectroscopy; Ed. by J. Mink, G. Jalsovszky and G. Keresztury, Wiley & Sons, Ltd, New York, 483-484, 2002
- [11] Jegenyés Nikoletta, Tóth Zsolt, Klaus Pigmayer: Hidrogénezett szén filmek előállítása foton-aktivált kémiai gázfázisú rétegépítéssel Kvantumelektronika 2003. Budapest 21/10/2003, ISBN 9633726298 (2003) P-37

Konferencia kiadványban megjelent absztraktok:

- [12] N. Jegenyés, J. Lorenzzi, G. Zoulis, V. Soulière, J. Dazord, S. Juillaguet, G. Ferro, „Effect of growth parameters on the surface morphology of 3C-SiC homoepitaxial layers grown by chemical vapour deposition”, Proceedings of International workshop on Advanced Semiconductor Materials and Devices for Power Electronic Applications (WASMPE'09) May 6th-7th, 2009 – Catania.
- [13] M. Beshkova, J. Lorenzzi, N. Jegenyés, R. Vasiliuskas, J. Birch, M. Syväjärvi, G. Ferro, R. Yakimova, „Sublimation epitaxy of 3C-SiC-growth and characterization”, Proceedings of International workshop on Advanced Semiconductor Materials and Devices for Power Electronic Applications (WASMPE'09) May 6th-7th, 2009 – Catania.
- [14] G. Zoulis, J. Lorenzzi, R. Vasiliauskas, N. Jegenyés, M. Beshkova, S. Juillaguet, H. Peyre, V. Soulière, M. Syväjärvi, G. Ferro, R. Yakimova, J. Camassel, „Low temperature photoluminescence investigations of 3C-SiC quasi-substrates grown on hexagonal 6H-SiC seeds”, Proceedings of International workshop on Advanced Semiconductor Materials and Devices for Power Electronic Applications (WASMPE'09) May 6th-7th, 2009 – Catania.
- [15] G. Manolis, J. Lorenzzi, N. Jegenyés, G. Ferro, K. Jarašiūnas, „Optical diagnostics of 3C/6H heterostructures grown by VLS+CVD techniques”, Proceedings of International workshop on Advanced Semiconductor Materials and Devices for Power Electronic Applications (WASMPE'09) May 6th-7th, 2009 – Catania.

Konferencia előadás

- [16] D. Anglos, D. Gray, I. Mantouvalou, N. Jegenyés, C. Fotakis, “Femtosecond LIBS with optimized laser pulses Prospects for control of optical emission”, LIBS2004, 08/09-01/10/2004 – Malaga
- [17] N. Jegenyés, Z. Tóth, M. Koós, I. Pócsik: Interaction of excimer laser pulses with carbon films on transparent windows during PLD, E-MRS 2002 Spring Meeting 18/06/2002-21/06/2002