

Depolarizációs források és hatásuk vékonyrétegek spektroszkópiai ellipszometriai vizsgálatára

Doktori (Ph. D.) értekezés tézisei

Szerző:

Pápa Zsuzsanna

Témavezetők:

Dr. Budai Judit
tudományos munkatárs

Dr. Tóth Zsolt
tudományos főmunkatárs

Fizika Doktori Iskola
Fizikai Intézet
SZTE-TTIK

Szeged
2017

1. Bevezetés

A spektroszkópai ellipszometria egy roncsolásmentes optikai vizsgálati módszer, amelynél a fény mintáról való visszaverődés során bekövetkező polarizációs állapot változásából kapunk információt a minta egyes tulajdonságairól (optikai adatok, rétegvastagságok). Általános esetben feltételezzük, hogy a minta elhagyása után a fény tiszta polarizációs állapotú marad, azonban vannak olyan – a mérőeszköz, illetve a minta egyes tulajdonságaihoz kötődő – esetek, amikor ez nem teljesül. Ha a fény polarizáció foka a tiszta polarizációs állapotot jellemző 1-es értékről lecsökken, akkor depolarizáció fellépéséről beszélhetünk. A depolarizáció, miközben leronthatja a mérés pontosságát, kiegészítő információkkal is szolgálhat a minta olyan tulajdonságairól, amelyeket pusztán az ellipszometriai szögek analíziséből (Ψ és Δ) nem kapnánk meg. A depolarizált nyalábot, illetve a depolarizációs forrásokat leíró matematikai eszköztár (Stokes-vektor és Müller-mátrix) már régóta rendelkezésre állt, a méréstechnika fejlődése azonban csak a 90-es évekre tette lehetővé, hogy a kevert polarizációs állapotú fény tulajdonságai is megfelelően detektálhatóak legyenek. Néhány cikkben és ellipszometriai monográfiában találkozhatunk a depolarizáció egyes aspektusainak tárgyalásával, azonban a legtöbb közleményben elhanyagolják a depolarizáció ellipszometriai mérések kiértékelésére gyakorolt hatásait.

2. Célok

A dolgozatomban a depolarizációs források áttekintése és rendszerezése mellett annak vizsgálatát tűztem ki célul, hogy elemezzem a különböző tulajdonságú vékonyrétegek ellipszometriai mérésekor fellépő depolarizációs jelenségeket, értelmezzem ezek hatását a mérési adatok kiértékelésére, és a

megfelelő kezelésükre leírást adjak. Az általam vizsgált vékonyrétegek kiválasztásánál arra törekedtem, hogy minél szélesebb alkalmazási körből szerepeljenek minták, és ezek minél több depolarizációs forrás demonstrálására biztosítsanak lehetőséget. Így esett a választásom a manapság egyre szélesebb körben vizsgált 2D anyagok közül a grafénre, és ehhez kapcsolódóan szén vékonyrétegekre; a napelem-kutatásban fontos szerepet játszó, gyakran erősen érdekes cink-oxid vékonyrétegekre; illetve a biológiai minták közül a peptid rétegekre, amelyek fedettségi és strukturális tulajdonságai fontosak az alkalmazások szempontjából.

3. Módszerek és eredmények

Elsőként a grafén minták és szén vékonyrétegek ellipszometriai mérését és kiértékelését végeztem el. Mind a grafén, mind pedig a szén vékonyrétegek vastag SiO_2 réteggel bevont szilícium hordozón helyezkedtek el. Ez a mintaszerkezet széles körben alkalmazott abszorbeáló vékonyrétegek ellipszometriai vizsgálatánál, ugyanis lehetőséget biztosít az interferencia erősítés módszerének alkalmazására, amellyel az ellipszometria a vékonyréteg tulajdonságaira érzékenyebbé tehető. A módszer azon alapul, hogy az abszorbeáló vékonyréteg alatt elhelyezkedő vastag dielektrikum megnöveli az egyes sugarak közötti optikai úthossz-különbséget, és így több információt nyerhetünk a vékonyrétegről. Megmutattam azonban, hogy ilyen esetekben nemcsak a vékonyréteg hatása erősödik fel a spektrumokban, hanem a depolarizációs források jelentősége is megnő. Vizsgálataim során a fókuszált nyalábbal végzett mérés következtében fellépő beesési szög bizonytalanság, és a spektrográf véges sávszélessége volt az a két depolarizációs forrás, amelyek figyelembe vételével a mért depolarizációs spektrumok jól reprodukálhatóak voltak. Megmutattam, hogy

ezeknek a depolarizációs forrásoknak az elhanyagolása az egyrétegű grafén rétegvastagságával azonos mértékű eltérést okoz a kiértékelés során kapott vastagsáértékekben, amely így az optikai adatok nagymértékű pontatlanságát is okozza a grafén esetén. Annak érdekében, hogy ezt a hatást az ellipszometriában legtöbbször vizsgált vékonyrétegekre jellemző vastagságtartományokban is vizsgálni tudjam, impulzuszéres rétegepítési technikával (PLD) szénrétegeket készítettem vastag SiO_2 réteggel bevont szilícium hordozókra. Ezzel a mintasorral demonstráltam, hogy ha a szénréteg vastagsága meghalad egy bizonyos küszöbértéket, akkor a vastag SiO_2 segédreteg jelenléte miatt felerősített depolarizáció elhanyagolhatóvá válik a szénréteg abszorpciója folytán. A grafén és szénrétegek kiértékelését elvégeztem a depolarizációt figyelembe vevő és elhanyagoló modellekkel is, és megadtam az optikai adatok eltéréseit az egyes vastagságtartományokban. Hasonló diszperziós viselkedést mutató anyagok esetén (grafit és porózus grafit) szimulációs eredményekre támaszkodva megadtam azokat a vastagságtartományokat, amelyekbe eső vékonyrétegek ellipszometriai vizsgálata esetén a depolarizációt mindenképp figyelembe kell venni a méréseknél és a modellalkotásnál.

Az eredményeimet tartalmazó fejezet második részében cink-oxid vékonyrétegek ellipszometriai analízisét mutattam be. Ezeket a rétegeket szintén PLD módszerrel készítettem fűtött szilícium hordozót alkalmazva. A leválasztási körülmények következtében a rétegek tartalmaztak inhomogén rétegvastagsággal, illetve szóró tulajdonságú felületi struktúrákkal jellemezhető részeket is. Méréseimet négy különböző mintapozícióban végeztem el, amelyek i) homogén rétegvastagságú és sima felületű, ii) inhomogén rétegvastagságú és sima felületű, iii) homogén rétegvastagságú és szóró tulajdonságú, illetve iv) inhomogén rétegvastagságú és

szóró tulajdonságú területekhez tartoztak. Mind az inhomogén rétegvastagság, mind pedig a szórás depolarizációs forrás lehet, azonban hatásuk és kezelésük nagymértékben eltér. A rétegvastagság inhomogenitás úgynevezett kvázi-depolarizációt eredményez (azaz a nyalábot alkotó egyes sugarak polarizációs állapota térben ugyan eltér, viszont jól nyomon követhető a változásuk, és így a depolarizáció mértéke is), ezzel szemben a szóró tulajdonságú struktúrákról visszaverődő nyaláb polarizációs állapota véletlenszerűen fog megváltozni. A kvázi-depolarizációs forrásokat leíró, és a véletlenszerű depolarizációt jellemző Müller-mátrixokat korábban kidolgozták, azonban olyan Müller-mátrixot még nem alkalmaztak, amely ezt a két hatást együttesen képes kezelni. Dolgozatomban én ennek a kombinált Müller-mátrixnak a leírását adtam meg. Megmutattam, hogy a Müller-mátrix adott eleme csak a véletlenszerű depolarizációtól függ, így ezzel az elemmel korrigálva a kombinált Müller-mátrix elemeit megkaphatjuk azt a Müller-mátrixot, amely már csak a kvázi-depolarizáció hatását tartalmazza. Ez a korrekció lehetőséget ad a kvázi-depolarizációs forrás pontosabb leírására, és a kiértékelés is kisebb bizonytalansággal végezhető el. Az elméleti leírás mellett ezeket a megállapításokat kísérleti eredményekkel is igazoltam: a korábban bemutatott négy mintapozícióban elvégzett mérésekkel lehetőségem volt a rétegvastagság inhomogenitás és a szórás hatásának elkülönítésére és vizsgálatára a depolarizációs spektrumban.

Az utolsó részben peptid rétegek ellipszometriai analízisét végeztem el. Ezen rétegek alkalmazási területein nagy jelentősége van a rétegek struktúrájának és a hordozóhoz való kötődési tulajdonságainak. Megmutattam, hogy az ellipszometria mérésekből mindkét tulajdonságról kaphatunk információt, amennyiben a depolarizációt is figyelembe

vesszük a kiértékelés során. Vizsgálataim során három különböző ellipszometriai modell alkalmazhatóságát és eredményeit hasonlítottam össze, ezek név szerint a i) homogén és átlátszó réteg modell, ii) homogén és abszorbeáló réteg modell, valamint iii) szigetesen elhelyezkedő és átlátszó réteget feltételező modell. A depolarizációs viselkedés analízisével bizonyítottam, hogy legpontosabban a harmadik modell írja le a rétegek tényleges tulajdonságait. A szigetesen elhelyezkedést később atomi erő mikroszkópos vizsgálatok is alátámasztották. A modellek eredményeinek összehasonlításakor megmutattam, hogy az abszorbeáló réteg modell és a szigetesen elhelyezkedő réteget feltételező modell látszólagos ekvivalenciája (azaz a nagyon hasonló illesztési eredmények és rétegvastagság értékek) abból ered, hogy ha a réteg nem fedi tökéletesen a hordozót, akkor a mért ellipszometriai spektrum nagyon hasonlóan torzul, mint a réteg abszorpciója esetén. Ebből az következik, hogy a szigetesen elhelyezkedő réteggel fedett hordozón mért ellipszometriai spektrumok egy abszorbeáló réteget feltételező modellel is jól leírhatóak lesznek, pedig ebben az esetben a bevezetett abszorpció fizikailag helytelen eredményre vezet. Ez az eredmény a peptid rétegek pontos kiértékeléséhez elengedhetetlen. A szigetesen elhelyezkedő réteg modell alapján elvégeztem különböző összetételű peptid rétegek ellipszometriai kiértékelését és megállapítottam, hogy a vizsgált peptid jobban kötődnek a p-típusú szilíciumhoz, mint az n-típusúhoz, és a szigetesen elhelyezkedő réteg mellett arra is fény derült, hogy a peptid a szilícium felületén többréteges szerveződést mutatnak.

4. Téziseim

T1. Megmutattam, hogy az interferencia erősítés módszerénél alkalmazott vastag dielektrikum réteg a mérés érzékenységének növelése mellett az ellipszométer és a minta tulajdonságaiból fakadó depolarizációt is felerősíti. Az interferencia erősítés módszerének megfelelő mintaszerkezetet hoztam létre SiO_2 rétegek termális növesztésével és szénrétegek PLD-s leválasztásával. E minták segítségével megmutattam, hogy adott küszöbértéknél vastagabb rétegek esetén a réteg abszorpciója elnyomhatja a mért depolarizációt, amely így elhanyagolhatóvá válik. Hasonló diszperziós viselkedést mutató anyagok (grafit és porózus grafit rétegek) esetén szimulációk segítségével meghatároztam azt az extinkciós együtthatótól függő vastagságtartományt, ahol jelentős depolarizáció mérhető [T1].

T2. A depolarizáció figyelembe vételével és elhanyagolásával elvégzett ellipszometriai kiértékelésekkel demonstráltam a depolarizáció hatását a grafén rétegek és PLD-vel készített szén vékonyrétegek optikai tulajdonságaira. Megadtam, hogy különböző rétegvastagságoknál mekkora eltéréseket okoz a depolarizáció elhanyagolása az optikai adatokban. Eredményeimmel bizonyítottam, hogy a 2D anyagok ellipszometriai vizsgálata során az interferencia erősítés módszerének alkalmazásakor a depolarizáció mérése és kezelése alapvető fontosságú [T1].

T3. Elsőként adtam meg a kvázi-depolarizációs források és a véletlenszerű depolarizációs források együttes leírását lehetővé tevő Müller-mátrixot. Megmutattam, hogy a Müller-mátrix megfelelő elemével a mért adatsorokon elvégzett korrekció lehetőséget ad arra, hogy a depolarizációs spektrumban különválasszuk a véletlenszerű és a kvázi-

depolarizációs források járulékát. Az elméleti leírás mellett szilícium szeleten lévő ZnO rétegeken mért kísérleti adatokkal is alátámasztottam a korrekciós eljárás alkalmazhatóságát [T2].

T4. A mért depolarizációs spektrumok figyelembevételével megmutattam, hogy a merítéses eljárással készült, rövidláncú peptidekből felépülő rétegek szigetesen helyezkednek el a Si hordozó felszínén. Bizonyítottam, hogy a szigetes fedettséget feltételező ellipszometriai modell amellet, hogy az ellipszometriai spektrumokat is jól reprodukálja, a depolarizációs spektrumok leírására is képes a rétegszerkezet, illetve a vastagság eloszlások pontosabb figyelembevételével. A szigetes réteget feltételező modell alapján bizonyítottam a peptid rétegek többréteges szerveződését, amely eredményeimet AFM vizsgálatokkal is alátámasztottam [T3, T4].

T5. A peptid rétegek ellipszometriai és depolarizációs spektrumának vizsgálata során megmutattam, hogy a mért ellipszometriai spektrumok az abszorbeáló réteg modell és a szigetesen elhelyezkedő réteget leíró modell segítségével látszólag ekvivalens módon illeszthetők. Számításokkal támasztottam alá, hogy ez a látszólagos ekvivalencia arra vezethető vissza, hogy a szigetes réteg konfiguráció kvázi-abszorpcióként jelenhet meg a modellezés során [T4].

5. Tézispontokhoz kötődő publikációim

[T1] **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 (2016) nyomtatásban

[T2] **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.

[T3] **Z. Pápa***, S. K. Ramakrishnan*, M. Martin, T. Cloitre, L. Zimányi, J. Márquez, J. Budai, Z. Tóth, C. Gergely. Interactions at the Peptide/Silicon Surfaces: Evidence of Peptide Multilayer Assembly, Langmuir 32 (28) (2016) 7250-7258. (* egyenlő hozzájárulás)

[T4] **Z. Pápa**, S. K. Ramakrishnan, M. Martin, T. Cloitre, L. Zimányi, Z. Tóth, C. Gergely, J. Budai. Ellipsometric study of peptide layers - island-like character, depolarization and quasi-absorption, Applied Surface Science (2017) nyomtatásban

6. Egyéb publikációk

[1] **Z. Pápa**, J. Budai, B. Farkas, Z. Toth. Investigation of surface roughness on etched glass surfaces, Thin Solid Films 519 (9) (2011) 2903-2906.

[2] Sz. Szilasi, J. Budai, **Z. Pápa**, R. Huszank, Z. Tóth, I. Rajta. Refractive index depth profile and its relaxation in polydimethylsiloxane (PDMS) due to proton irradiation, Materials Chemistry and Physics 131 (1-2) (2011) 370-374.

[3] 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 (P3) (2014) 631-636.

[4] D. Fejes, **Z. Pápa**, E. Kecsenovity, B. Réti, Z. Toth, K. Hernadi. Super growth of vertically aligned carbon nanotubes on pulsed laser deposited catalytic thin films, *Applied Physics A* 118 (3) (2015) 855-861.

[5] 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, *Applied Surface Science* 336 (2015) 343-348.

[6] V. M. Aroutiounian, V. M. Arakelyan, G. E. Shahnazaryan, M. S. Aleksanyan, K. Hernadi, Z. Nemeth, P. Berki, **Z. Pápa**, Z. Toth, L. Forro. The ethanol sensors made from α -Fe₂O₃ decorated with multiwall carbon nanotubes, *Advances in Nano Research* 3 (1) (2015) 1-11.

[7] E. Kecsenovity, B. Endródi, **Z. Pápa**, K. Hernádi, K. Rajeshwar, C. Janáky. Decoration of ultra-long carbon nanotubes with Cu₂O nanocrystals: a hybrid platform for enhanced photoelectrochemical CO₂ reduction, *Journal of Materials Chemistry A* 4 (8) (2016) 3139-3147.

[8] 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, *Applied Physics A* 122 (6) (2016) 1-9.

[9] J. Csontos, Z. Tóth, **Z. Pápa**, B. Gábor, M. Füle, B. Gilicze, J. Budai. Ultrafast in-situ null-ellipsometry for studying pulsed laser—Silicon surface interactions, Applied Surface Science (2016) article in press

[10] P. Rácz*, **Z. Pápa***, I. Márton, J. Budai, P. Wróbel, T. Stefaniuk, C. Prietl, J. R. Krenn, P. Dombi. Measurement of Nanoplasmonic Field Enhancement with Ultrafast Photoemission, Nano Letters 17 (2) (2017) 1181-1186. (* egyenlő hozzájárulás)

[11] J.-M. Yi, D. Hou, H. Kollmann, V. Smirnov, **Z. Pápa**, P. Dombi, M. Silies, C. Lienau. Probing Coherent Surface Plasmon Polariton Propagation Using Ultrabroadband Spectral Interferometry, ACS Photonics 4 (2) (2017) 347-354.