DEBRECENI EGYETEM



TERMÉSZETTUDOMÁNYI KAR

Mikro - és makronyalábbal végzett Rutherford-visszaszórásos spektrometria anyagtudományi kutatásokban

Doktori (PhD) értekezés

Simon Alíz

Debreceni Egyetem Debrecen 2000

Tartalomjegyzék

1.	BEVEZETÉS	1
2.	KÍSÉRLETI MÓDSZEREK ÉS ESZKÖZÖK	3
2.1	A RUTHERFORD-VISSZASZÓRÁSOS SPEKTROMETRIA FIZIKAI ALAPJAI	5
2.2	A PÁSZTÁZÓ NUKLEÁRIS MIKROSZONDA	10
2.3	SAJÁT FEJLESZTÉSŰ MIKRO-RBS MÉRŐRENDSZER	15
3.	KÍSÉRLETI VIZSGÁLATOK ÉS EREDMÉNYEK	19
3.1	KRISTÁLYOS SZILÍCIUMON FELÉPÍTETT STRUKTÚRÁK FELÜLETI TOPOGRÁFIÁJÁN	JAK
	TANULMÁNYOZÁSA MIKRONYALÁBBAL VÉGZETT RBS MÓDSZERREL	19
3.	2.1.1 A módszer alapelve	20
3.	2.1.2 Kísérleti rész	21
3.	2.1.3. Eredmények	23
3.2	MÉLYSÉGI POROZITÁSELOSZLÁS MEGHATÁROZÁSA IMPLANTÁLT PORÓZUS	
	SZILÍCIUMBAN MIKRO-RBS TECHNIKÁVAL	34
3.	2.1 A mélységi porozitás-eloszlás meghatározásának elvi alapjai	36
3.	2.2.2 A porozitás számolása az RBS spektrum alapján	37
3.	2.3 Kísérleti rész	38
3.	2.4 Eredmények	40
3.3	A MIKRO-RBS TECHNIKA ALKALMAZÁSA LÉZERES ELJÁRÁSOKKAL	
	LÉTREHOZOTT VÉKONYRÉTEGEK ÉS FELÜLETI STRUKTÚRÁK	
	ÖSSZETÉTELÉNEK MEGHATÁROZÁSÁRA	47
3.	2.3.a Folyadékfázisból lézeres pirolízises direktírással leválasztott ón-oxid mintáza	ıtok
	vizsgálata	47
3.	3.1 Kísérleti rész	48
3.	3.2 Eredmények	50

3.3.ł	b Impulzuslézeres elgőzölögtetés módszerével épített vékonyréteg-rendszerek	
	struktúrájának, elemi összetételének és laterális anyageloszlásának mérése	
	mikro-RBS technikával	53
3.3.3	3 Kísérleti rész	54
3.3.4	4 Mikro-RBS vizsgálatok	56
3.3.5	5 Eredmények	56
3.4	DIFFÚZIÓS FOLYAMATOK JELLEMZŐINEK MEGHATÁROZÁSA AMORF Si/Ge	
	MULTIRÉTEGEKBEN NAGY MÉLYSÉGFELOLDÁSÚ RBS ANALÍZISSEL	61
3.4.1	l Elméleti és módszertani áttekintés	63
3.4.2	2 Kísérleti rész	67
3.4.3	3 Eredmények	70
4.	ÖSSZEGZÉS	76
5.	SUMMARY	79
	IRODALOMJEGYZÉK	83
	KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	91

1. Bevezetés

A szilárdtestfizikai - anyagtudományi kutatások a fizika tudományának fontos részét képezik, és igen szerteágazóak. Ha csak a hazánkban jelenleg művelt legfontosabb kutatási területekre szorítkozunk, a felsorolás akkor is meglehetősen hosszúra nyúlik: " A legfontosabb kutatási területeket az alacsonydimenziós, erősen korrelált és komplex rendszerek; a folyadékkristályok; az amorf, a nanokristályos, a magas olvadáspontú és metastabil fémek; a töltés- és spinsűrűség hullámok; a vékonyréteg- és felületfizika; az ionsugaras analitika és nanotechnológia; a mágneses anyagok és jelenségek, a félvezető rétegek és heteroszerkezetek, valamint érzékelők; az optoelektronikai kristályok és optikai anyagok vizsgálata jelenti. A kutatási tevékenység szerves része az anyagvizsgálattal összefüggő sajátos módszerek, elsősorban a nukleáris eredetű, valamint az elektromágneses sugárzás és anyag kölcsönhatásán alapuló módszerek fejlesztése és alkalmazása." [To00]

E dolgozatban négy, a hazai anyagtudományi kutatásokhoz kapcsolódó kutatási témát mutatok be: a felületi topográfia tanulmányozását gázérzékelő mikroberendezések részein és modellrendszereken, a porozitás mélységi eloszlásának meghatározását porózus szilícium esetén, lézeres eljárásokkal leválasztott vékonyrétegek és vékonyréteg felületi mintázatok analízisét és amorf Si/Ge multirétegekben a diffúziós folyamatok leírására irányuló vizsgálatainkat. Mindezek közös jellemzője, hogy ugyanaz – az értekezésben tárgyalandó – speciális nukleáris anyagvizsgálati módszer került alkalmazásra.

A MTA Atommagkutató Intézetében 1995 év elejétől működik hazánkban egyedülálló berendezésként a pásztázó nukleáris mikroszonda, amely kezdetben a geológiai és archeometriai kutatásokhoz nyújtott segítséget a PIXE (Particle Induced X-ray Emission) módszer alkalmazásával. Az anyagtudományi kutatások

esetén azonban mindenekelőtt a mélységi analízisre is alkalmas Rutherfordvisszaszórásos spektrometria (Rutherford-backscattering, RBS) terjedt el, amelyet ezért célszerűnek tűnt itt is meghonosítani.

A bemutatásra kerülő doktori (PhD) munka célkitűzései a következőkben foglalhatók össze:

- A Rutherford-visszaszóráson alapuló ionsugaras módszer bevezetése az ATOMKI pásztázó nukleáris mikroszondáján. (Ezt a méréstechnikát a továbbiakban mikro-RBS módszernek nevezem.)
- A felületi topográfia meghatározása egyes, a félvezetőiparban alkalmazott áramköri elemeken és modellrendszereken.
- Mikro-RBS módszerre alapozva ionimplantációval tömörített porózus szerkezetű szilícium vizsgálata, a porozitás mélységi eloszlásának és a szerkezet roncsolásáért felelős elemi folyamat meghatározása.
- Lézeres eljárásokkal kialakított vékonyrétegek és mikrométeres nagyságú vékonyréteg felületi mintázatok kísérleti vizsgálata az előállítási eljárások optimalizálásának és elméleti leírásának a céljából.
- Amorf szilíciumból és germániumból felépített multirétegek esetében a hőkezelés hatására létrejövő diffúziós folyamatok vizsgálata, az alapfolyamatok, mint pl. a diffúzió mechanizmusa, a feszültségek szerepe és a diffúziós együttható koncentrációfüggése szempontjából.

Az értekezés az alábbi szerkezetet követi: A *Bevezetés*-t követő fejezetben a Rutherford-visszaszórásos spektrometria fizikai alapjait tekintem át, majd a 3. fejezetben bemutatom a pásztázó nukleáris mikroszondát az ATOMKI-ban található mikro-RBS mérőrendszerrel együtt. A 4. fejezet az RBS módszer és a pásztázó nukleáris mikroszonda együttes használata által nyújtott lehetőségekre alapozott új eljárást mutat be, amely lehetővé teszi a felületi topográfia gyors és egyszerű meghatározását. Az ezt követő fejezetekben külön-külön tárgyalom a célkitűzésben megjelölt kutatási feladatok előzményeit, a kísérleti vizsgálatokat és azok eredményeit.

2. Kísérleti módszerek és eszközök

Előzmények

Rutherford az 1900-as évek elején elvégzett kísérletében α -részek szóródását vizsgálta Au fólián [Ru11]. Habár a kísérlet célja az elméletileg megjósolt atommag kimutatása volt, a becsapódás irányához képest ellentétes irányban megjelenő részecskehányad nemcsak az atommag létezésének kísérleti igazolását jelentette, hanem megalapozott egy sokoldalú, ma is elterjedten alkalmazott analitikai módszert, a Rutherford-visszaszórásos spektrometriát (Rutherford-backscattering spectrometry, RBS).

Geiger és Marsden 1913-ban írták le az RBS analízis elvi alapjait [Ge13], amelyek igazából 1967-ben, a Hold felszíni kémiai összetételének vizsgálatára kifejlesztett Surveyor 5 műhold felbocsátásának tervezésekor kerültek előtérbe. A Turkevich és munkatársai [Tu69] által kidolgozott mérés során a műhold leeresztő karjába beépített radioaktív α -forrás ismert energiájú α -részecskéket szolgáltatott, míg a holdkőzetről visszaszórt részecskéket szilícium detektorral észlelték. A mérés jelentőségét az adta, hogy ez volt az első alkalom, amikor az emberiség a Hold felszínének kémiai összetételéről adatokat kapott.

A következő nagy lépést az jelentette, amikor a MeV energiájú részecskék forrásaként részecskegyorsítót, elsősorban Van de Graaff gyorsítóberendezést alkalmaztak 1967-ben. A tetszőleges energiájú ionnyalábbal végzett visszaszórási kísérleteket elsőként egymástól függetlenül A. Turos és Z. Wilhelmi [Tu68], illetve J.A. Davis, J.W. Mayer, W.M. Gibson és F.H. Eisen [Ma70] valósították meg. Utóbbiak a kristályos szerkezetek esetében fellépő csatornahatás felhasználására is gondoltak, és sikerrel alkalmazták e kombinált eljárást ion-implantált adalékatomok eloszlásának és rácsbeli elhelyezkedésének meghatározására.

Mivel az α-részecskék képesek behatolni a minta felszíne mögé, így onnan visszaszóródva mélységi információt is szolgáltatnak. Az energiaveszteségmélységskála transzformáció ma használatos egyszerű alakját O. Meyer, J. Gyulai és J.W. Mayer közölte először 1970-ben [Me70]. A spektrumok kiértékeléséhez szükséges az ionok fékeződésének számítása is. J.F. Ziegler és W.-K. Chu dolgozott ki kísérleti adatokon alapuló eljárást, amit később tovább finomítottak [Zi74] [Zi77] [Zi85]. Az RBS spektrumok kiértékelésére vonatkozó összefüggések leírása a W.-K. Chu, J.W. Mayer és M.-A. Nicolet által írt, alapirodalomnak tekinthető "Backscattering Spectrometry" című könyvben [Ch78], míg a legújabb összefoglalás a J.R. Tesmer és M. Nastasi által szerkesztett "Handbook of modern ion beam materials analysis" című kézikönyvben [Te95] található meg. Az ionatom ütközések paramétereinek (behatolási mélység, fékezési hatáskeresztmetszet, ütközési kaszkádok) számolásához jól használható a J.F. Ziegler és J. P. Biersack nevéhez fűződő TRIM számítógépes program [Bi80] [Zi95], amelynek legújabb verziója a SRIM2000 (http://www.research.ibm.com/ionbeams/#SRIM). A visszaszórási spektrumok kiértékeléséhez leginkább alkalmazott számítógépes programok a RUMP [Do86a], GISA [Sa92], RBX [Kó94] és a legújabb NDF [Ba00b].

Manapság a visszaszórás jelenségére alapozva többféle analitikai technikát is kifejlesztettek. RBS alatt általában azt értjük, amikor a mérést olyan energiatartományban végezzük, ahol a szóródás hatáskeresztmetszetére a Rutherford-féle képlet még érvényes. Ezért leggyakrabban 1-2 MeV He⁺ ionokat alkalmaznak, de e mellett elterjedt a nehéz ionokkal és protonokkal végzett visszaszórásos spektrometria (Heavy Ion RBS, HIRBS és Proton Backscattering Spectrometry, PBS) is. A protonokkal végzett visszaszórásos spektrometriánál 1 MeV felett, héliummal végzetteknél pedig 2-3 MeV felett a hatáskeresztmetszet könnyű elemekre már nem Rutherford-típusú, sőt esetenként rezonanciákat is tartalmazhat. A rezonanciáknál a szórási hatáskeresztmetszet ugrásszerűen megnő. Egyes rezonanciák éppen ezért jól felhasználhatók könnyű atomok (pontosabban az egyes izotópok) koncentrációjának meghatározására.

ahol

2.1 A Rutherford-visszaszórásos spektrometria fizikai alapjai

A Rutherford-visszaszórásos spektrometria alapja a rugalmas szóródás. A néhány MeV energiájú könnyű – elsősorban H⁺ vagy He⁺ – részecskék a céltárgy atommagjain rugalmasan szóródnak, miközben energiájuk egy részét annak átadják. A kölcsönhatás kinematikailag a következő módon írható le: Tekintsünk laboratóriumi rendszerben egy E_0 energiájú, M_1 tömegű és Z_1 rendszámú ionokból álló nyalábot. A nyalábot alkotó ionok rugalmas ütközés során szóródnak az állónak feltételezett M_2 tömegű, Z_2 rendszámú atommagokon oly módon, hogy az eredeti és a szóródásuk utáni mozgásuk iránya a laboratóriumi rendszerben Θ szöget zár be. Jelölje E_1 az ionok ütközés utáni energiáját. Az impulzus- és energiamegmaradás törvényét figyelembe véve ezt az energiát a következő összefüggés alapján [Ch78] számolhatjuk:

$$E_1 = K E_0 , \qquad (2.1)$$

$$K = \left[\frac{\sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \Theta} + M_1 \cos \Theta}{M_1 + M_2}\right]^2.$$
(2.2)

A *K* tényezőt kinematikai faktornak hívjuk. Ez $\Theta > 90^\circ$ esetén csak az analizáló nyaláb ionjainál nagyobb tömegű céltárgy atomokra értelmezhető. A kölcsönhatásban résztvevő részecskék tömege és a Θ szórási szög egyértelműen meghatározza a kinematikai faktor értékét. Kiaknázva ezt az összefüggést a visszaszórt ionok energiaszerinti detektálásával lehetővé válik a céltárgy tömeg – és így elemösszetétel – alapján való leírása.

Amennyiben a szóródás nem a minta felületén, hanem egy adott x mélységben történt, akkor figyelembe kell vennünk a mintában való energiaveszteséget is. Az analizáló ionok *E* átlagenergiáját, amikor elérik az adott x

mélységet, a következőképpen határozzuk meg:

$$E = E_0 - \int_0^{l_{be}} S(E(\eta)) d\eta , \qquad (2.3)$$

ahol $l_{be} = x/\cos \alpha$ az ionok által megtett út hossza és $S(E(\eta))$ az ionok fékeződése az $E(\eta)$ pillanatnyi átlagos energiánál. η -val az integrálási változót jelölöm, α a céltárgy felületi normálisa és a nyaláb iránya által bezárt szög. A szóródás után (2.1-2.2) a szóródott ion ugyancsak veszít energiájából, amíg kiér a mintából:

$$E_{2} = E_{I} - \int_{0}^{l_{kl}} S(E(\eta)) d\eta , \qquad (2.4)$$

ahol l_{ki} az ionok úthossza kifelé.

Ha egy adott rétegben több elem található, akkor a fékeződés meghatározásakor a Bragg-szabályt kell alkalmazni [Ma77]:

$$S(E) = \sum_{i=1}^{j^{n}} {}^{i}_{j} S(E) {}^{i}_{j} C , \qquad (2.5)$$

ahol ${}^{i}_{j}S$ jelöli a *j*-edik réteg *i*-edik elemének a fékeződését, ${}^{i}_{j}C$ pedig az adott elem relatív atomi koncentrációját ($\Sigma^{i}C = 1$).

A felületről és egy adott x mélységből szóródott ionok energiájának ΔE különbsége a következő alakban írható fel:

$$\Delta E = kE_0 - E_2 = [S] x, \qquad [S] = \frac{kS_1(E_0)}{\cos\alpha} + \frac{S_2(kE_0)}{\cos\beta}, \qquad (2.6)$$

ahol S_1 és S_2 jelöli az ion fékeződését a kezdeti E_0 illetve a szóródás utáni kE_0 energián, α és β pedig a nyaláb beesési illetve kilépési szögét.

Megemlítem, hogy egyetlen mérés estén az RBS mérőmódszernél bizonyos határozatlansághoz vezet az, hogy ugyanakkora energiával rendelkezhet egy, a felülethez közeli könnyebb, illetve egy mélyebben fekvő nehezebb atomról szóródott ion. Ez a bizonytalanság könnyen megszüntethető két különböző paraméterrel (pl. a céltárgy két különböző döntési szögénél) elvégzett mérés segítségével.

A minőségi analízisen túl a mennyiségi összetétel meghatározása is cél. Az RBS mérésekhez általában úgy választják meg a becsapódó ionok típusát és energiáját, hogy tisztán Coulomb-kölcsönhatás lépjen fel. Ekkor a differenciális szórási hatáskeresztmetszet laboratóriumi rendszerben a Rutherford-formula szerint számolható [Ch78]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E}\right)^2 \frac{4}{\sin^4 \Theta} \frac{\left\{\left[1 - \left((M_1 / M_2) \sin \Theta\right)^2\right]^{1/2} + \cos \Theta\right\}^2}{\left[1 - \left((M_1 / M_2) \sin \Theta\right)^2\right]^{1/2}}.$$
 (2.7)

Mivel a visszaszórási kísérleteknél a detektor térszöge elég jól meghatározott, másrészt elegendően kicsi ($\Omega \le 10^{-2}$ sr), ezért célszerű bevezetni az átlagos differenciális szórási hatáskeresztmetszetet, amit szintén σ -val jelölnek.

$$\sigma \equiv (1/\Omega) \int_{\Omega} (d\sigma/d\Omega) d\Omega$$
 (2.8)

A minta összetételének kvantitatív analízise során a céltárgyban levő szóróatomok száma a szórási hatáskeresztmetszet és az RBS spektrum alapján a következő módon határozható meg: Ha a mérendő felületi réteg vékony, akkor a spektrum megfelelő része egy éles csúcs. Ha egy homogén ionnyaláb merőlegesen esik be egy, a nyaláb méreténél nagyobb felületű homogén mintára, akkor a spektrumból a csatornánkénti beütésszámok összegeként meghatározható a detektált részecskék száma (A), így a detektor térszögének (Ω) és a becsapódó ionok számának (Q) ismeretében a felületegységenkénti céltárgy atommagok száma (Nt) abszolút módon számolható.

$$(Nt) = \frac{A\cos\alpha}{Q\Omega\sigma(E,\Theta)}$$
(2.9)

Ha a nyaláb beesési szöge (α)nem merőleges a minta felületére, akkor annak merőleges vetületével kell számolni, másrészt a detektor hatásfoka a részecskedetektoroknál szokásos 100 %-ként van figyelembe véve. Vastag minta esetén figyelembe kell venni a behatoló ionok fékeződését és a szórási hatáskeresztmetszet energiafüggését is. Ekkor a spektrum egy csatornájához tartozó ∂E energiának megfelelően a mintát olyan ∂x vastagságú infinitézimális rétegekre oszthatjuk, amelyekből a ∂E energiaablakba szóródnak a részecskék. Ekkor az egy csatornába érkező összes beütésszám, H, a:

$$H = \sigma(E)\Omega Q N \frac{\delta x}{\cos \alpha}$$
(2.10)

összefüggés alapján számolható. Mivel $\delta E = [S] \delta x$, ezért

$$H = \sigma(E)\Omega Q N \frac{\delta E}{[S]\cos\alpha}.$$
 (2.11)

A szórócentrumok számának a meghatározására valójában többféle közelítő eljárás létezik, amelyről részletes leírást a [Ch78] ad. A felületközeli és a mélyről történt visszaszórásokon kívül figyelembe kell venni, hogy a minta homogén vagy inhomogén, másrészt egy vagy többkomponensű. Ma már a felületi közelítést (2.6) csak az első becslésekre alkalmazzák, a pontosabb számításokat általában számítógépes programokkal végzik, ahol numerikus integrálással követik nyomon a fékeződési folyamatokat.

Kiaknázva a fenti összefüggéseket a visszaszórt ionok energiaszerinti detektálása lehetővé teszi az elemkoncentráció mélységbeli eloszlásának meghatározását. Eddig csak a szóródott ionok átlagenergiáját határoztuk meg. Valójában több fizikai folyamat vezet a szóródott ionok energiaszórásához, ami korlátozza az RBS tömeg- és mélységfelbontóképességét.

Először tekintsük át milyen fizikai folyamatok adnak járulékot a mérés energiafelbontóképességéhez. Már a felgyorsított ionoknak is van energiaszórása (általában <1 keV) és a detektor energiafelbontása is véges (12-17 keV). Az ionok fékeződése a mintában statisztikus folyamat, amely azt jelenti, hogy egy adott útszakaszon veszített energia nem minden ionra ugyanolyan mértékű. További energiaelmosódási járulékot okoz a nyaláb és a detektor véges mérete (azaz a szóródási szög bizonytalansága), a belépő ion szögbizonytalanságából származó elmosódás és a többszörös szóródás folyamata is. Ha a felsorolt járulékokat függetleneknek és Gauss-eloszlásúaknak tételezzük fel (ez sajnos általában nem teljesül), akkor a járulékok négyzetes összeadásával megkapjuk a teljes energiafelbontás négyzetét. E folyamatok pontos számítással figyelembe vehetők, számításuk segítséget ad a kísérlethez szükséges optimális geometria kiválasztásához [Sz95a].

Az energiafelbontóképesség a mérés tömeg- és mélységfelbontóképességét is meghatározza. A mérés tömegfelbontóképességét, azaz azt a tömegkülönbséget amely még megkülönböztethető, az E_0 bombázóenergia és a mérés ΔE energiafelbontóképességének az ismeretében, a kinematikai faktor M_2 szerinti parciális deriváltjával fejezhetjük ki:

$$\Delta M_2 = \frac{\Delta E}{E_0 \frac{\partial K}{\partial M_2}} \tag{2.12}$$

Figyelembe véve a (2.2) egyenletet a parciális derivált $\Theta = 180^{\circ}$ -nál veszi fel a maximumát, amely kis M_2 tömegű céltárgyakra a legnagyobb. Így a mindennapi gyakorlatban a szokásos RBS analízisnél a detektort általában $\Theta = 180^{\circ}$ -hoz közeli szögbe helyezik. Tovább növelhető a tömegfelbontóképesség a rendszer energiafelbontóképességének javításával, a bombázó ion tömegének és/vagy energiájának növelésével.

Hasonlóképpen mélységfelbontóképességen azt a legkisebb mélységkülönbséget értjük, ahol az adott elemből álló, két végtelenül vékony réteg még felbontható járulékot ad a mért spektrumban. Ha azonban az energiafelbontóképesség gyorsan változik a mélység függvényében ez a definíció nehezen alkalmazható. Ezért a Δx mélységfelbontóképességet az ionsugaras analitikai mérőmódszereknél a rendszer teljes energiafelbontóképessége és az effektív fékeződés hányadosa adja meg:

$$\Delta x = \frac{\Delta E}{S_{eff}},\tag{2.13}$$

ahol az S_{eff} effektív fékeződést numerikusan kell meghatározni az alábbi képlet alapján:

$$S_{eff} = \frac{\partial E_2}{\partial x} \,. \tag{2.14}$$

Az energiafelbontóképesség a fékeződésen keresztül függ a bombázóion energiájától és tömegétől, a céltárgy tömegszámától, másrészt a rendszer (detektor) energiafelbontóképességétől, és az energiaszórás miatt attól, hogy milyen mélységben jön létre a kölcsönhatás. Merőleges beesési szög esetében az RBS szokásos feltételei mellett a mélységfeloldás a felületen rendszerint 10-20 nm. A mélységfelbontóképességet javíthatjuk egyrészt az energiafelbontóképesség értékének csökkentésével, másrészt az effektív fékeződés növelésével. Az előbbi, pl. jobb energiafelbontású detektálási rendszer alkalmazásával érhető el. Az effektív fékeződés növelhető a bombázóion rendszámának növelésével, energiájának csökkentésével (azaz a fékeződés növelésével), vagy a minta döntésével (ekkor ugyanis az adott rétegben való fékeződési úthosszat növeljük meg). Az effektív fékeződés növelése azonban – az ionok fékeződésének és a megtett úthosszakon keresztül – a mérés energiafelbontóképességére is hatással van. Megjegyzendő, hogy a döntési szög növelésével a szögszóródásból származó energiaelmosódási járulékok egyre erőteljesebben jelentkeznek, azaz egyre kisebb mélységekben válnak meghatározóvá. Így egy adott mélységben optimális mélységfelbontóképességet elérni a mérés geometriája révén ugyan lehetséges, de részletes számításokat igényel. Méréseim megtervezésekor erre a célra a DEPTH programot használtam [Sz95a].

2.2 A pásztázó nukleáris mikroszonda

A pásztázó nukleáris mikroszondában¹ a MeV energiájú töltéssel rendelkező részecskenyaláb egy nagyon kis, általában mikrométer átmérőjű felületre van fókuszálva. A képalkotáshoz ezzel az ionnyalábbal a minta számunkra érdekes része mentén pásztázunk, mialatt alkalmas detektorok a szórt részecskéket vagy más, a mintáról származó jeleket észlelik. Egy adott elem energiajeléhez tartozó intenzitást a nyaláb mintán való helyzetének függvényében ábrázolva kétdimenziós, az adott kémiai elem eloszlását ábrázoló térképeket kapunk, de más esetekben az adatok eltérő feldolgozása is lehetséges.

A pásztázó nukleáris mikroszonda az elmúlt évtizedben világszerte nagyarányú fejlődésen ment keresztül, amelynek eredményeként a modern mérési és számítástechnikára alapozva olyan analitikai berendezések jöttek létre, amelyek egyidejűleg képesek nyomelemek meghatározására ppm koncentrációban, és a minták felületi vagy mélységi szerkezetének a feltárására a mikronos vagy egyre elterjedtebben a szubmikronos mérettartományban is. Mindezek alapján a nukleáris

¹ A pásztázó nukleáris mikroszondában az ionnyaláb energiája MeV nagyságrendű, míg az ionmikroszonda megnevezés kis energiájú (~ 10 keV) ionokat alkalmazó berendezésekre érvényes.

mikroszonda a különböző tudományterületeken egyaránt sikerrel alkalmazott berendezés lett. Néhány, a következőkben említésre kerülő esetekben pedig alkalmazása ugrásszerű fejlődést eredményezett.

Főként a fejlett ipari kultúrával rendelkező országokban, így pl. az USA-ban, Japánban, Ausztráliában és Szingapúrban a nukleáris mikroszondát széleskörűen alkalmazzák a félvezetőiparban minőségellenőrző és hibakereső vizsgálatokhoz. Ezekhez elengedhetetlen a fókuszáló rendszer folyamatos fejlesztése, mivel pl. a félvezető chipek esetében а Moore-törvény szerint az 1996-os 5×10^{6} tranzisztor/chip sűrűség 2001-re egy nagyságrenddel nőni fog, amely fejlődéssel a nukleáris analitikai módszereknek is lépést kell tartaniuk, például 250 nm-ről 100 nm-re javítva a laterális felbontást [Ba98]. Manapság ezt a nyalábméretet néhány laboratóriumban, a fejlesztések stádiumában, el is érték.

Nagyon látványos és mondhatni izgalmas új területet jelent a mikroszonda alkalmazása 3-dimenziós mikroméretű mechanikai szerkezetek, pl. motorok, fogaskerekek és az előbbi kombinációjával épített mikrogépek, érzékelők előállítására. Ezek alapanyaga a polimetil-metakrilát, amely rendelkezik azzal a tulajdonsággal, hogy a behatoló nagyenergiájú ionnyaláb a kémiai kötéseket benne felbontja, ami a polimer kisebb egységekre való szétesését eredményezi. Manapság a besugárzás mérnöki pontossággal, műszaki rajzok alapján, számítógépes vezérléssel történik, tág határt szabva az emberi fantáziának [Ke98].

A pásztázó nukleáris mikroszonda részei

A pásztázó nukleáris mikroszonda főbb részei: gyorsítóberendezés, nyalábcsatorna, nyalábformáló lencserendszer, mintakamra és detektorok, pásztázó-, adatgyűjtő - és - feldolgozó rendszer. A fontosabb egységek a 2.1 ábrán vannak feltüntetve [Br96].



2.1. ábra: A nukleáris mikroszonda sematikus ábrája

A - ionforrás és gyorsítóberendezés; B - analizálómágnes; C - kondenzorlencse (ebben az esetben a kettősfókuszáló mágnes része); D - nyalábformáló lencserendszer; E – pásztázó - és adatgyűjtő rendszer; F - számítógép; G - az adatok kijelzése a számítógép monitorán; S - nyalábirányító; Ob - tárgyrés; Ap kollimátorrés; P - vákuumszivattyúk; M – mágneses árnyékolás. Az analizálómágnestől a mintáig a rendszer hossza kb. 9 m.

Gyorsítóként egyvégű Van de Graaff gyorsítóberendezés van feltüntetve, de újabban egyre inkább teret hódítanak a tandem típusú elektrosztatikus gyorsítók is, illetve ritkábban ciklotronokra is telepítenek ilyen berendezéseket. Az elektrosztatikus gyorsítóban az ionnyalábot gyorsítócső mentén gyorsítják.

A nyalábformáló lencserendszer általában a mintához olyan közel van elhelyezve amennyire csak lehet azért, hogy a képtávolság minimális, a tárgytávolság pedig maximális legyen. Ez adja a legnagyobb kicsinyítést biztosítva azt, hogy a tárgyrés képe a lehető legkisebbre legyen fókuszálva a mintára.

Közönséges körülmények között a minta egy olyan mintakamrán belül van, amely különböző típusú detektorok sorozatával és a minta helyzetét és orientációját beállító állvánnyal van felszerelve. A különböző detektorokból érkező eltérő jeleket az adatgyűjtő rendszer rögzíti, amely egyben a pásztázó rendszerhez kapcsolódó megfelelő csatoláson keresztül a mintán is követi a mikronyaláb helyzetét.

Adatfeldolgozás, képalkotási módok

Ahhoz, hogy a nukleáris mikroszondával a mintára vonatkozó legtöbb információra tegyünk szert, bonyolult adatgyűjtő és - feldolgozó rendszerre van szükség. Az adatgyűjtés on-line periódusa alatt a mérést végző személy először a detektorokból érkező teljes energiaspektrumot látja, ami egyszerűen csak az adott detektorból érkező energiajelek hisztogramja a szonda mintán való helyzetétől függetlenül. Ezért ez csak megközelítőleg irányadó a minta szerkezetére vonatkozóan, minthogy az a pásztázott területen belüli különböző alrégiók eltérő energiaspektrumainak a szuperpozíciója.

Szintén szokásos, hogy egy vagy több elemtérkép jeleníti meg az energiaspektrumban előzetesen kijelölt ablakhoz tartozó energiajel intenzitás térképeit. Ezek a képek általában a mintán való elsődleges tájékozódást jelentik, ugyanis a szimpla energiaablak alapján generált képek olyan tulajdonságokat is mutathatnak, amelyeket az átfedő energiajelek, vagy más okok miatt nehéz értelmezni. Lehetőség van tetszőleges ponthoz, vonalhoz vagy bármilyen geometriai alakzathoz tartozó spektrum gyűjtésére is. Az adatok lista-módban való tárolásával pedig a mérések mintegy "visszajátszathatók" off-line, azaz a mérések befejezése után. Lista-mód esetén az adathalmaz minden alkalmazott detektorra az (x,y,E) koordinátákkal jellemzett adatsorrá rendezhető, míg az adatsor minden egyes koordinátájához a megfelelő beütésszám tartozik. Ezáltal a mérési adatokkal ugyanazok a műveletek végezhetők el, mint mérés közben [Gr94].

Az elemtérképként való megjelenítés mellett gyakran hasznos az adatoknak pl. az orvosi diagnosztikában oly sokoldalúan alkalmazott tomográfiás képként [Po90] való ábrázolása is. A tomográfiás kép az elemtérképre merőleges síkban a minta mélységi összetételét adja meg. Ehhez ismernünk kell a minta fékezőképességét a beeső és a kijövő részecskék esetén, miáltal az energiaveszteség úthosszá (mélységgé) konvertálható. A tomográfiás kép elemtérképpel és mikro-RBS (µRBS) spektrummal való kapcsolatát jól mutatja a következő ábra [Ta92b]:



2.2. ábra: A µRBS analízis adatainak lehetséges megjelenítési módjai

A tomográfiás képeket elsősorban a félvezető integrált áramköri elemek analízisénél alkalmazzák elterjedten. Több, egymást követő tartományhoz tartozó tomográfiás kép egymás mögé helyezésével három dimenziós kép állítható elő az analizált mintáról. Ezt a megjelenítési módot elsősorban a biológiai eredetű minták esetében alkalmazzák [Do86b] [Mi99a] [Mi99b]. Megjegyzendő, hogy a tomográfiás módszer csak olyan analitikai technikák esetében alkalmazható, ahol az ionok kellő mélységben bejutnak a mintába és az ott kiváltott kölcsönhatás eredménye a kilépés során – a jó mélységfelbontáshoz – kellő energiát veszít. Ezért elsősorban az RBS és kevésbé még a PIXE tomográfia terjedt el [Ki89] [Ki90] [Ki94].

2.3 Saját fejlesztésű mikro-RBS mérőrendszer

A mikronyalábbal végzett Rutherford-visszaszórásos méréseket az ATOMKI-ban található nukleáris mikroszonda mintakamrájában végeztem. Az Oxford Microbeams Ltd-től vásárolt mikroszonda egységeket a már meglevő, helyi tervezésű és kivitelezésű, 5 MV-os, egyvégű Van de Graaff típusú gyorsítóberendezésre telepítették. A berendezés részletes leírása Rajta István PhD értekezésében [Ra97] megtalálható. A következőkben csak azokat az egységeket emelem ki, amelyek lényeges szerepet játszottak méréseimben, vagy amelyek fejlesztését az RBS technika alkalmazása szükségessé tette.

Az ATOMKI Van de Graaff típusú gyorsítóberendezésében rendszerint néhány MeV energiájú, egyszeres töltésű ${}^{1}_{1}H^{+}$, ${}^{2}_{1}H^{+}$, ${}^{4}_{2}He^{+}$, ${}^{12}_{6}C^{+}$, ${}^{14}_{7}N^{+}$ vagy ${}^{16}_{8}O^{+}$ ionokat állítanak elő. Ezek közül az RBS mérésekhez általában 2,0-3,5 MeV energiájú ${}^{4}_{2}He^{+}$ ionokat alkalmazok. A gyorsító energiakalibrációja a jól ismert protonrezonanciákkal történik. A rövid idejű energiastabilitás 992 keV proton energiánál 400 eV.

A mikroszonda nyalábcsatornájában végig nagyvákuum, ~2×10⁻⁴ Pa nyomás van. Az esetlegesen a gyorsító felől érkező szennyezéseket a mintakamra előtt, a nyalábcsatornába beépített folyékony nitrogénnel hűtött kifagyasztó csapdázza. Hasonló csapda van a mintakamra és az azt szívó olajdiffúziós szivattyú között is, melyet egy újabb kerámia olajcsapda választ el az elővákuumot biztosító forgószivattyútól. Mindezek mellett vákuumtechnikai szempontokból az RBS mérések nagymértékű körültekintést és precizitást igényelnek.

A mérőágban 2-3 µA analizált áramból a tárgyrésekkel való kivágás majd fókuszálás után mikrométeres nyaláb esetén 50-200 pA marad az analízishez. Az elmúlt év fejlesztésének eredményeként a nyalábáram mérésére egy nyalábszaggató került beépítésre közvetlenül a mintakamra belépő nyílásához [Ba00a]. Ennek része az elektronikai vezérlésen kívül egy adott fordulatszámmal forgó, léptetőmotorral meghajtott szárny és egy gyűrűdetektor. A szárny könnyen cserélhető, így a nyaláb energiájától, típusától és dózisától függően alkalmazunk alumíniumból, nikkelből vagy aranyból készültet. A kamrába bejövő nyaláb útjába forduló szárnyról a részecskék visszaszóródnak és a gyűrűdetektorban fékeződnek le. A detektor jelét gyűjtve egy spektrumot kapunk, amelynek görbe alatti területe arányos a becsapódott ionok számával. Így az analitikai mérésekkel párhuzamosan gyűjtött RBS spektrumok felhasználásával a kiértékelendő spektrumok a becsapódott összes részecskeszám alapján egymáshoz normálhatók, vagy kalibrációs árammérés után az áramerősségek meghatározhatók. Ezen a módon a mintától független, abszolút árammérésre van lehetőség.

Az RBS technikában fontos szerepe van az ionnyaláb súrlódó szögű beesésének. A megnövelt fékezési úthossz és így a spektrumban egy adott jel eltolódása alapján könnyen eldönthető, hogy a kérdéses elem a felületen található vagy a mélyebb rétegekben van-e eltemetve. Másrészt ugyanezen elv alapján ez a geometria használatos a mélységfeloldás növelésére is. Mivel a mikro-PIXE mérésekhez csak a háromirányú transzlációt lehetővé tevő mintatartó volt használatos, így az RBS analízisekhez megépítettünk egy új, csapágyazott, vákuumtömör mintatartót. Ezáltal a meglevő mozgatási irányokon túl a minta a normálisára merőleges, függőleges tengely körül 0°-360° szögtartományban, 1° pontossággal dönthető, továbbá ezen tengelyhez viszonyítva a mintakamrán belül fogaskerék meghajtással vízszintesen továbbítható. A beállási pontosság kisebb döntési szögeknél nem jelent nagy hibát, azonban a nagy súrlódó beesési szögű $(\phi^{\circ} = 80^{\circ} - 87^{\circ})$ méréseknél már igen. Így a távlati tervek között szerepel egy öt -(esetleg hat -) tengelyű precíziós goniométer beszerzése, amely nemcsak a nagy súrlódó szögű, hanem a csatornahatással kombinált mikro-RBS mérésekhez is szükséges.

A visszaszórásos méréseknél alapvetően kétféle detektor elrendezést szoktak használni: az IBM geometriát, amikor a minta döntési tengelye merőleges a nyaláb és a detektor érzékeny felületének normálisa által meghatározott reakciósíkra; vagy a CORNELL-geometriát, ahol e döntési tengely a reakciósíkban fekszik [Te95]. Az RBS mérésekhez a minta felületétől 40 mm-re, IBM geometriában elhelyezett 50 mm² hasznos felületű, ORTEC felületi záróréteges, más esetekben Canberra PIPS (Passivated Implanted Planar Silicon) detektort alkalmaztam, amelyek névleges energiafeloldása 17 keV ill. 11 keV volt. A tényleges energiafeloldást meghatározott energiájú kevert α -forrással ($^{239}_{94}$ Pu, $^{241}_{95}$ Am, $^{244}_{96}$ Cm) végzett mérésekből és/vagy nagy tisztaságú vastag standard minta RBS spektrumának felfutó éle alapján határoztam meg. A mért energiafeloldás általában 2-3 keV-tal volt rosszabb a névleges értéknél. A topográfiai vizsgálatokat két detektorral szimultán végeztem. Mivel a detektorokat egymástól függetlenül, a vákuum megbontása nélkül kellett mozgatni a $\Theta = 100^{\circ}-170^{\circ}$ szögtartományban, ezért ezekhez a mérésekhez egy új detektortartó rendszert fejlesztettünk ki.



2.3. ábra: A mikroszonda mérőkamrájának felülnézeti rajza

A 2.3. ábrán a részecskedetektorokon túl feltüntettem az egycsatornás elektronsokszorozót, az úgynevezett channeltront is. Ez a minták felületéről emittált szekunder elektronokat felfogva és megsokszorozva az optikaihoz hasonló, energiára nem analizált ún. szekunderelektronképek előállítását teszi lehetővé. Mivel a szekunderelektron emisszió hatáskeresztmetszete nagyobb, mint a He⁺ visszaszórásé, ezen a módon gyorsan információt kaptam az analizálandó felületről. A topográfiai és a nagy mélységfeloldású mérésekhez a detektorokat a geometriának megfelelően kollimáltam. A detektorok jeleit ATOMKI gyártású előerősítő, ORTEC és Canberra típusú főerősítő és a mikroszondához kapcsolt OM_DAQ adatgyűjtő rendszerrel együttműködő sokcsatornás analizátor dolgozta fel.

A spektrumokat a Kótai Endre (KFKI-RMKI) által kifejlesztett RBX számítógépes programmal [Kó94] értékeltem ki. A nagy mélységfeloldású RBS analízisekhez végzett számolásokat a Szilágyi Edit (KFKI-RMKI) által írt DEPTH [Sz95a], ill. a multirétegekre továbbfejlesztett MDEPTH [Sz00] programmal, míg a lista módú fájlok tomográfiás képekké való konvertálását Rajta István kollégám (ATOMKI) által írt 3D_MANAGER programmal végeztem.

3. Kísérleti vizsgálatok és eredmények

3.1 Kristályos szilíciumon felépített struktúrák felületi topográfiájának tanulmányozása mikronyalábbal végzett RBS módszerrel

A pásztázó nukleáris mikroszondát egyre elterjedtebben alkalmazzák ipari környezetben a kutatásokon túlmenően minőségellenőrzésre és hibakeresésre is. Közismert azonban, hogy az analizálandó minták felülete az előállítási eljárások hibái miatt vagy más esetekben egyszerűen azért, mert a minták természetes eredetűek (pl. archeológiai, metallurgiai vagy biológiai minták) nem minden esetben sík. Ez a tény azonban az analitikai technikák alkalmazásánál nem hagyható figyelmen kívül, mivel a felületi egyenetlenségek módosítják a PIXE, NRA és az RBS spektrumok alakját is [Ho88]. Különösen fontos ezt a jelenséget a mélységanalízisre is alkalmas Rutherford-visszaszórásos technikánál figyelembe venni. Így, ha az effektust figyelmen kívül hagyjuk, az félrevezetheti az analízist. Viszont alaposan feltérképezve a topográfiai hatásokat kiaknázhatjuk azokat, miáltal a korábbiakhoz képest sokrétűbb vizsgálati módszerhez jutunk. A vizsgálatainkhoz alkalmazott minták szükségessé és lehetővé tették egy új módszer kidolgozását, amellyel pl. a félvezetőiparban előállított mikroszerkezetek felületi topográfiájáról információ nyerhető.

Előzmények

A felületi topográfia RBS spektrumra gyakorolt hatása elég régóta ismert jelenség [Sc74] [Ed80]. A mikronyalábbal végzett analíziseknél lehetőség van a minta nagy felületi feloldású vizsgálatára. Az ezek során fellépő hatásokkal és megoldásaik különböző módszereivel foglalkoznak a [Ho88] és [Ki90] közlemények. Általában elmondható, hogy az RBS spektrum alapján értelmezett topográfiai vizsgálatok során egy feltételezett geometriai szerkezetre elvégzik a spektrumok szimulációját, majd az így előállított spektrumot összehasonlítják a mérési eredményekkel. Ezután a feltételezett struktúrát több lépésben finomítják mindaddig, míg kielégítő pontossággal meg nem közelítik a valóságos körülményeket. Más megoldás lehet a makronyalábbal végzett méréseknél egyéb, kiegészítő technikák felhasználása is. Egy ilyen típusú vizsgálatra példa az - itt nem tárgyalandó – [Sl00] közleményünk. Az általunk kidolgozott módszerrel ezzel szemben a felületi topográfiára vonatkozó információk pusztán a mikronyalábbal végzett RBS technikára alapozva, többnyire mérés közben, tehát "in situ" kiolvashatók a mérési adatokból. Így a mérési paraméterek könnyen és azonnal optimalizálhatók.

3.1.1 A módszer alapelve

A kidolgozott új módszer alapelve az, hogy a detektort a minta felületéhez képest súrlódó szögbe helyezve megnő a detektált ionok visszaszórás utáni útja a mintában, amely a spektrumban a kisebb energiák felé energiaeltolódást és ezért a nagyobb energiákon hozamcsökkenést eredményez. Az elemtérképeken szintén megfigyelhető a hozamcsökkenés, míg a kisebb energiákhoz tartozó helyeken a hozamnövekedés. A topográfiai méretektől függően az ionok teljesen le is fékeződhetnek a mintában, így nem érik el a detektort. Az elemtérképeken az ilyen helyeken árnyékjelenség lép fel, ami megkönnyíti az értelmezést. Tehát ilyen módon mintegy kinagyítódnak a felületi egyenetlenségek. Így a klasszikus RBS méréseknél általában szokásos 170°-180° visszaszórási szögek helyett ezeknél a méréseknél 110°-130°-ba helyeztük a detektorokat, szimmetrikusan a nyaláb mindkét oldalára. Azokban az esetekben, ahol az elemtérképen jelentkező árnyék kis méretű volt, tomográfiás képek készítésére volt szükség.

3.1.2 Kísérleti rész

A minták előállítása

Vizsgálatainkat mikrotechnológiával előállított, gázérzékelő szerkezetek elemein (termikusan szigetelt Si membránok) és modellrendszereken végeztük. A mintákat а Központi Fizikai Kutatóintézet (KFKI) Anyagtudományi Kutatóintézetének laboratóriumában állították elő a következő módon [Dü97]: először p-típusú szilícium lapokat maszkoltak a kialakítandó mintázatnak megfelelően, majd foszfort juttattak be a felületbe, aminek eredményeként a felületközeli, le nem takart helyek n-típusúak lettek. Majd a mintát hidrogénfluorid vizes-alkoholos oldatában elektrokémiai úton maratták, így az eljárás időtartamától függően tetszőleges mélységben az n-típusú szilíciumot porózus szilíciummá alakították át. Végül a porózus szilíciumot KOH oldatban kimaratták, amely eljárás során visszamaradt az eredetileg p-típusú szilíciumban maszkolással kialakított mintázat a mélységi szerkezettel együtt. Ezen a módon 70-100 mikron mély üregeket hoztak létre, amelyek önhordozó Si membránnal rendelkeztek a felületen. Másfajta, szintén monoelemes, tehát csak szilíciumot tartalmazó mintákat egymást követő maszkolással és maratással alakítottak ki. Ezekben az esetekben 2 µm magas, 20 µm széles és 40 µm periodicitású bordák álltak ki a minta síkjából. Összetettebb vizsgálatot igényelt az ehhez hasonló, de multielemes minta, amelynek szerkezetét a 3.1.1. ábra mutatja.



3.1.1. ábra: $Ti/SiO_2/Si$ multielemes minta axonometrikus rajza. Nominális méretek: $a_1, a_2 \leq 15 \mu m, b \geq 15 \mu m, h_1 = 0,7 \mu m$ és $h_2 = 0,1 \mu m$. (A jobb szemléltetés céljából az ábra függőlegesen nagyítva van.)

A szilícium lap felületének oxidálásával majd részleges maratásával 0,72 μ m vastag és 15 μ m széles SiO₂ bordázatokat alakítottak ki párhuzamosan. Ezt követően a bordákra merőlegesen 0,1 μ m vastag és szintén 15 μ m széles titán csíkokat párologtattak.

Mikro -RBS analízis

A mikro-RBS analízishez az ATOMKI 5MV-os Van de Graaff gyorsítóberendezése 2 MeV He⁺ nyalábot szolgáltatott, amelyet a mintától függően $1\times5 \ \mu\text{m}^2$ vagy $3\times3 \ \mu\text{m}^2$ méretűre fókuszáltam, majd vele a mintán maximum 500×500 $\ \mu\text{m}^2$ felületen pásztáztam. A visszaszórt ionok detektálásához két, ORTEC 17 keV nominális energiafeloldású felületi záróréteges detektort használtam. A két felületi záróréteges detektort az ionnyaláb két oldalán (lásd 2.3. ábra), a beesési pontban levő, a minta normálisát tartalmazó síkban helyeztem el. A detektorok elé egy-egy 2 mm×8 mm méretű, hosszabb oldalával a szórási síkra merőleges helyzetű kollimátorrést helyeztem, hogy csökkentsem a detektor kiterjedéséből adódó geometriai hibát. Így a 45 mm-es mintafelület – detektor távolság figyelembe vételével a detektor térszöge $\Omega = 8$ msrad volt. A mérések közben a minta feltérképezéséhez Philips típusú egycsatornás elektronsokszorozót is alkalmaztam, amely a minták felületéről emittált szekunder elektronokat felfogva és megsokszorozva az optikaihoz hasonló képek előállítását tette lehetővé. Ez a technika jól kiegészítette a súrlódó szögű mikro-RBS analíziseket a mintán való tájékozódás és az RBS elemtérképek összevetése, értelmezése szempontjából is. A mérési adatokat a 2.3 fejezetben leírt módon gyűjtöttem és analizáltam.

3.1.3 Eredmények

70-100 mikrométer mély mintázatok vizsgálata

A súrlódó szögben elhelyezett detektornak a felületi topográfiát kiemelő hatását jól mutatja a 3.1.3. ábra. A színkód célszerű megválasztásával az árnyékhatás láthatóvá válik.



3.1.3. ábra: mikro-RBS elemtérképek. A súrlódó szögű detektorelrendezés (a: 135°, b: 100°, teljes energiaablak) hatásának bemutatása monoelemes Si mintán. A 2 μm magas és 20 μm széles Si bordák a 100°-os visszaszórási szögnél nagyobb árnyékot vetnek, így az elemtérkép kontrasztosabb.

A 3.1.3. b) ábrán a bordák jobb oldali élének közeléből visszaszórt részecskék száma a legnagyobb, ezt a fehér színű képelemek (pixelek) jelzik. A bordák bal oldaláról és az attól balra, a minta aljáról visszaszórt részek beleütköznek a szomszédos Si bordákba, így a fékeződés miatt a spektrumban eltolódnak az alacsonyabb energiájú tartomány felé. Egy részük teljesen lefékeződik, így csökken a beütésszám ill. teljes árnyék (fekete) lép fel azokon a helyeken, ahol a borda aljáról visszaszórt ionok nem érik el a detektort.



3.1.4. ábra: Monoelemes Si minta optikai- (a), szekunderelektron- (b) és μRBS elemtérképei (bal oldali detektor (c), jobb oldali detektor (d), $\Theta = 110^{\circ}$ visszaszórási szög, teljes energiaablak). A minta felépítése: két egymásra merőleges, alul és bal oldalt nyitott 100 μ m mély üreg, középen 7 μ m vastag önhordozó Si membránnal.

Hasonló jelenségek lépnek fel a 3.1.4. ábrán látható Si lap esetében is, ahol két, egymásra merőleges és egyik végén nyitott másik végén zárt 100 µm mély üreg felett 7 µm vastag önhordozó szilícium membrán van. Az optikai- és szekunderelektron kép is jól mutatja a felületi szerkezetet. Azonban csak ezen képek alapján nehéz eldönteni, hogy melyik rész található a felszínen, és melyik a mélységben. A 110°-os visszaszórási szögben az ionnyaláb jobb és bal oldalán szimultán elhelyezett detektorok jele alapján képzett Si elemtérképek összehasonlításával első ránézésre látható, hogy azok különbözőek, habár a nyaláb mindkét esetben a mintának ugyanazt a felületét pásztázta. A színkód ugyanaz, mint az előbb, így megállapítható, hogy míg a jobb oldali képen kirajzolódik árnyék formájában a vízszintes üreg, addig a bal oldali képen nem. Mivel ez az üreg balra nyitott, a visszaszórt ionok a bal oldali detektort akadálytalanul érik el. A jobb oldali detektorba viszont, csak az üreg aljáról, annak falától kellő távolságban levő tartományból visszaszórt ionok csapódnak be, a többi teljesen lefékeződik az üreg jobb oldalában. Egyszerű, a derékszögű háromszögekre vonatkozó trigonometriai megfontolással az elemtérkép alapján kiszámolható az üreg mélysége (h): ismerve az elemtérkép méretét (pásztázó felület: $660 \times 660 \ \mu m^2$) és a visszaszórás szögét ($\Theta = 110^{\circ}$), az elemtérképen megmérve és abból aránypárral mikrométerre átszámolva a vízszintes árnyék hosszát (l) az üreg mélységét a $h = l \times tg(\Theta - 90^\circ)$ összefüggés adja. Az elvégzett számolás alapján a nominális 100 μ m-hez képest az üreg mélysége átlagosan $h = 120 \mu$ m.

Érdemes megfigyelni, hogy az árnyékjelenség teljesen hasonló módon a függőleges üreg esetében is fellép. Látható, hogy az üreg teteje zárt, míg az alja jobbra nyitott, így a jobb oldali képen nincs meg az árnyék, csak a baloldali detektor által rögzítetten. Tovább vizsgálódva észrevehetjük, hogy az üregek szélénél a detektorral átellenes oldalon többletbeütések (fehér szín) jelennek meg. A jelenség értelmezéséhez tekintsük a következő mintát, amelyhez kapcsolódó keresztmetszeti rajzon (3.1.5. ábra) a jellegzetes nyalábmenetek is fel vannak tüntetve.

Egy 70 mikrométer névleges mélységű üreg felett 7 mikrométer vastagságú, kereszt alakú, önhordó Si membrán helyezkedik el. A bal oldali, *Θ*=110°

visszaszórási szögben elhelyezett detektor jeléből létrehozott elemtérképen látható, hogy az üreg mélyéről csak annak bal oldali falától bizonyos távolságban levő ionok tudják elérni a detektort. Hasonlóan, mint azt az előző bekezdésben megmutattam, az üregmélység ebből az árnyékszélességből számolható. $h = l \times tg(\Theta - 90^\circ) = 206,8 \ \mu m \times tg 20^\circ = 75,3 \ \mu m$, ami a nominális 70 μ m-hez képest nagyon jó eredmény. Megjegyzendő, hogy a maratással kialakított üreg fala nem merőleges annak az aljára, a maratással mintegy "alámartak" a felületnek. Ezt a sematikus ábra is mutatja.



3.1.5. ábra: Üreges Si minta elemtérképe (teljes energiaablak) és vízszintes irányú (nem a középponton átmenő) keresztmetszeti rajza a megfelelő ionpályákkal együtt. A magyarázatot lásd a szövegben.

Az árnyékjelenségen ("a"-tól balra) túlmenően ezen az ábrán jól láthatóak a felületről visszaszórt "standard" beütésszámhoz (pl. "c" tartomány) képest a többletbeütések ("b" és "d" tartományok) is. A jelenség értelmezéséhez vizsgáljuk meg a becsapódó és visszaszórt ionok útját:

Az "a" tartománytól balra, az üreg aljáról visszaszórt részecskék nem érik el a detektort, mivel beleütköznek az üreg falába vagy a membránba. A membrán vastagsága 7 µm, míg a 2,5 MeV He⁺ ionok energiája a szilíciumról való visszaszóródás után kE₀≅1698 keV (110° visszaszórási szögnél), amelyhez tartozó behatolási mélység TRIM számolások alapján 6,2 µm. Vagyis az ionok visszaszóródásuk után többnyire nem tudnak a membránon átjutni. Azok az ionok, amelyek az üreg szélétől jobbra csapódnak a mintába elérik a detektort ("a" és "b" között). Tudjuk, hogy ezek az ionok az üreg aljáról hoznak információt, de mivel energiájuk és beütésszámuk megegyezik a felületről visszaszórt ionokéval, a hagyományos RBS geometriában az árnyékjelenség kiaknázása nélkül ezt a területet nem lehetne megkülönböztetni a membrán felületétől (pl. "c" rész). Érdemes megfigyelni, hogy jelentős többlet beütésszám látható a "b" és "d" részeken. Az értelmezéshez tekintsük a keresztmetszeti rajzot. A membrán jobb oldali részén az ionok egy része visszaverődik a felületről, de vannak olyanok is, amelyek áthatolnak azon, mivel a membrán 7 µm vastag, és a 2,5 MeV He⁺ ionokra számolt behatolási mélység 9,2 µm. Ezek az ionok átjutnak a membránon, és ezután az üreg faláról ("d") vagy éppen aljáról ("b") szóródva akadálytalanul érik el a bal oldali detektort. A "c" és "d" tartományokhoz tartozó RBS spektrumokat összevetve kvantitatív módon is tanulmányozhatjuk ezt a jelenséget.



3.1.6. ábra: A 3.1.4. ábrán látható "c" (standard beütések, tele körrel jelölve) és "d" tartományokhoz (többletbeütések a topográfia miatt, üres körrel jelölve) tartozó RBS spektrumok.

Jól látható, hogy a "d" részről generált spektrumban a 200. csatorna, ~ 450 keV, környékén van egy lépcső, ami az átlagoshoz képest többlet beütésszámot jelent. Kiszámolva a visszaszórt ionok energiájából a kölcsönhatás előtti energiájukat $E_0 = E_1/k = 450 \text{ keV}/0,6795=662,25 \text{ keV-ot}$ kapunk. Ez azt jelenti, hogy a He⁺ ionok 1837,75 keV energiaveszteség után léptek kölcsönhatásba az üreg alján található Si atommagokkal. Figyelembe véve a bombázó ionok fékeződését kiszámolható, hogy ez az energiaveszteség 6,84 µm vastag szilíciumon való áthaladásnak felel meg, ami jó közelítéssel az önhordozó membrán vastagsága.

Néhány mikrométeres felületi egyenetlenségek vizsgálata tomográfiás képek alapján

A 3.1.1. ábrán bemutatott multielemes minta felületi topográfiájának értelmezéséhez az elemtérképek mellett az elméleti áttekintésben definiált tomográfiás képeket használtunk.



3.1.7. ábra: Ti/SiO₂/Si minta RBS spektruma (a) és elemtérképei rendre: teljes energiaablak (b), titán (c) és felületi Si (d) külön-külön. Mérési paraméterek: 2,0 MeV He⁺, $65\times65 \mu m^2$ pásztázó felület, $1\times5 \mu m^2$ nyalábméret, 100° visszaszórási szög. Az egymásra merőleges SiO₂ és Ti csíkok az elemtérképeken jól megkülönböztethetők. A spektrumban a Si/Ti, Si/O, O/Ti és Si/Ti,O a megfelelő elemek határfelületei pozícióit jelzi a mintában, összhangban a 3.1.1. ábrán bemutatott bordázott szerkezettel.(pl. Si/Ti,O: Si a Ti és a SiO₂ rétegek alatt)

A tomográfiás képeket egymásra merőleges irányokban, a SiO₂ és a Ti csíkok mentén hoztam létre. A képek és magyarázatok sorrendje is ennek megfelelő.



3.1.8. ábra: A Si O_2 borda mentén generált tomográfiás kép. A bejelölt részekhez tartozó magyarázatok az alábbi szövegben találhatók.

A 3.1.8. ábra egy SiO₂ borda mentén, a felületre merőleges irányban adja meg az elemek eloszlását energia szerint. Mivel a spektrum nagyenergiás részén a legnagyobb tömegszámú elem, a titán van, a tomográfiás kép felső részén is az ehhez az elemhez tartozó beütésszámok találhatók. Figyeljük meg, hogy a titáneloszlás nem homogén, szigetekként van jelen. Ez könnyen értelmezhető az alapján, hogy a titán periodikusan, csík formájában van jelen a hordozó felületén. A következő elemről, a szilíciumról az ionok két helyről szóródtak vissza. A nagyobb energiájúak a SiO₂ bordákban található szilíciumról, más részük pedig a Si hordozóról. Mivel a tomográfiás kép a SiO₂ mentén készült, itt a Si eloszlást homogénnek várhatnánk. Azonban a titáncsíkokban való fékeződés miatt a beütések eltolódnak az alacsonyabb energiatartományok felé. Mivel a titán csík nem túl vastag, az árnyékolási effektus nem jelentős. Alacsonyabb energián, a mélyen található szilícium hordozóról visszaszórt ionok már alig mutatják ezt a hatást. Másrészt ebbe az energiatartományba esnek az oxigénről visszaszórt ionok is. Érdemes megfigyelni, hogy a képen itt találhatók a legnagyobb beütésszámok. Ennek az az oka, hogy az ionok fékeződésével nő a Rutherford-visszaszórás hatáskeresztmetszete és ezzel együtt a csatornánkénti beütésszám is.

Bonyolultabb esetet mutat be a reakciósíkban, a titán csík mentén létrehozott 3.1.9. (a) ábrán látható tomográfiás kép. Az értelmezéshez néhány speciális hely be van jelölve rajta, összhangban az alatta található (b) szerkezeti rajzzal.



3.1.9. ábra: A reakciósíkban, a titán csík mentén generált tomográfiás kép (a) az ionpályák feltüntetésével (b).

A tomográfiás képen látható, hogy a titánból származó beütésszámok nem egyenletesek a titán csík mentén. Az átlagosnak tekinthető "b" területhez képest az "a" helyen kisebb a beütésszám. Figyeljük meg, hogy ezzel összhangban a "b" alatti "c" területhez képest viszont az "a" alatti "d" részen megnőtt a beütésszám. A jelenség könnyebb megértéséhez tekintsük a 3.1.9. ábra (b) részét. A titánról visszaszórt részecskék két tipikus pályáját az (1) és (2) sugármenetek mutatják. A különbség közöttük mindössze az, hogy a részecskék a SiO₂ borda ellentétes oldaláról szóródnak vissza. A tomográfiás kép a jobb oldali detektor által gyűjtött spektrum alapján készült. A borda jobb oldaláról (2) és tetejéről visszaszórt ionok a titánban viszonylag kevés energiát veszítenek, míg a bal oldaliaknak nagyobb utat kell megtenniük a visszaszórás után a titán csíkban, esetleg részben a SiO₂ bordában is (5). Ez többlet energiaveszteséget okoz, ami miatt a spektrumban a jel a kisebb energiák felé tolódik el. Így a tomográfiás képen is a borda bal oldalán a titánhoz tartozó beütésszámok az alacsonyabb energián jelentkeznek (d), hiányt okozva a "normál" energiához tartozó beütésszámokban. Mivel a jobb oldali részről visszaszóródás után a felületről való szóródáshoz képest kisebb úton fékeződnek az ionok, a jobb oldali részhez tartozó beütésszámok nagyobb energián jelentkeznek az "átlagos" energiához képest.

A bordák árnyékoló hatását jobban megfigyelhetjük a szilíciumról való visszaszórás esetében. Így a (3) ionpályával szemléltetett "e" terület beütésszáma jóval kisebb, mint a környező "f" részé, amelyet pl. a (4) jellemez. Ennek a topográfiai hatáson kívül más oka is van. A SiO₂ bordában a szilíciumról visszaszórt ionok kisebb számát a szilícium hordozóéhoz képest viszonylagosan kisebb Si tartalom indokolja. Alacsonyabb energián ("g" terület) megjelenik az oxigénről visszaszórt részecskék beütésszáma is, amely többletet a piros szín is mutatja. Megfigyelhető, hogy a képen jól összhangban van a SiO₂ borda bal - és jobb oldalán található titánból származó beütésszámok kisebb ill. nagyobb energiák felé való eltolódásával. Az (1) és (5) ionpályák jól mutatják, hogy a borda bal oldaláról bordán való áthaladáskor a megnövekedett úthossz miatt nagyobb az energiaveszteség. Ellenben a borda jobb oldalán kilépő ionoknak az átlagoshoz
képest rövidebb utat kell megtenniük ((6) és (2) ionpályák), így azok energiavesztesége kisebb, ami többletbeütést okoz a nagyobb energiákon.

Az árnyékeffektusok jól értelmezhetők a tomográfiás kép alapján, azonban a pontos geometriai méretek meghatározása az összetett hatások miatt elég bonyolult. Nehezíti az értelmezést az is, hogy például az oxigénről visszaszórt ionok beütésszáma kis energián jelentkezik, ugyanakkor itt jelenik meg azon szilícium atommagokról visszaszórt ionoké is, amelyek a topográfiai hatások miatt fékeződtek le. Az értelmezést segítendő, a módszer továbbfejlesztéséhez a topográfiai hatásokat szimuláló számítógépes program szükséges.

3.2 Mélységi porozitáseloszlás meghatározása implantált porózus szilíciumban mikro-RBS technikával

Az utóbbi évek egyik széles körben kutatott anyaga a porózus szilícium. Ennek egyik oka a porózus szilícium fotolumineszcenciát mutató tulajdonsága, amely alapján lehetővé válik a mikroelektronika szempontjából legjelentősebb elem, a szilícium optoelektronikai (pl. napelemekben való) felhasználása [Ca90] [Ca97] [Ts94]. Jelentős továbbá az, hogy a porózus szilícium termikus oxidációjára alapozva az integrált áramkörökben szigetelőként alkalmazott SOI (Silicon On Insulator) egységek előállítása is lehetséges [Bo88], de megvalósították már mikrométeres méretű alkatrészek ionnyalábbal történő előállítását (micromachining) is ezen anyagból kiindulva [Po99]. Hatalmas belső felülete miatt (200-600 m²/cm³) a porózus szilícium pedig jól alkalmazható gázabszorbensként is [Ha94].

A porózus szilíciumot elektrokémiai maratással állítják elő egykristályos szilíciumból. Az előállítási körülményektől függően két fő fajtája létezik: a szivacsos és az oszlopos szerkezetű. A pórusok mérete mindkét esetben a nanométeres mérettartományba esik, de míg az oszlopos szerkezetnél a pórusok egymással párhuzamosan futnak, addig a szivacsos szerkezetnél azok eloszlása véletlenszerű. Az alapanyag, az elektrolit, az áramsűrűség és a maratási idő alkalmas megválasztásával a kialakított porózus réteg tulajdonságai (típus, porozitás, pórus méret, rétegvastagság stb.) széles határok között, jól kontrollált módon változtathatóak [Ha94]. Jól mutatják a szerkezetet az oszlopos mintáról készült transzmissziós elektronmikroszkópos felvételek a 3.2.1. ábrán [Pá98].



3.2.1.ábra: Oszlopos szerkezetű porózus szilícium (a) hosszanti keresztmetszeti és (b) felületi transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) képe.

Egymástól független módszerekkel többen is kimutatták, hogy a porózus szerkezet ionimplantációval tömöríthető, akár a kezdeti tömör szilícium állapotába is [Pá96] [Fr96] [Ma98]. A roncsolásért felelős elemi folyamat azonban nem volt ismert. Ezért a szerzőtársakkal elhatároztuk, hogy megvizsgáljuk, hogy vajon a tömörítést az implantáláshoz használt ionoknak a Si elektronrendszeren való fékeződésekor leadott energiája (elektronikus fékeződés) vagy a kisebb ionenergiákon fellépő atommagokon történő szóródás (nukleáris fékeződés) és az ennek következtében létrejövő ütközési kaszkádok okozzák-e. Várható volt az is, hogy a besugárzáshoz megfelelően nagy energiájú ionokat alkalmazva a felület alatt adott mélységben a porózus szilíciumon belül tömör forma állítható elő. Mindezen vizsgálatokhoz szükség volt az implantáláshoz alkalmazott ionok behatolási mélysége mentén a porozitás eloszlásának számszerű meghatározására. Mivel a korábbi módszerek erre nem adtak lehetőséget, ezért kidolgoztunk egy új eljárást a mikro-RBS technikára alapozva.

3.2.1 A mélységi porozitás-eloszlás meghatározásának elvi alapjai

Porozitáson definíció szerint a pórusok össztérfogatának a minta térfogatához viszonyított hányadosát értjük. Számszerű meghatározása többnyire egyszerű módon, tömegmérésre visszavezetve történik [Ha94]. Ekkor először megmérik egy Si szelet tömegét elektrokémiai maratás előtt (m1) és után (m2) (ennek egy része már porózus), majd a porózus részt NAOH oldattal lemaratják. A visszamaradt tömör szelet tömege m₃. A porozitás ekkor $p = (m_1 - m_2)/(m_1 - m_3)$. Igaz, hogy ezen a módon a porozitás meghatározása viszonylag egyszerű, de az eljárás a minta teljes elroncsolásával jár. Így szokásosan néhány előállítási paraméterre meghatározzák a porozitást, majd a későbbiekben előállított mintákra ezeket az értékeket veszik figyelembe. Természetesen ez hibát okozhat, mivel a nem pontosan azonos körülmények már eltérő porozitást eredményezhetnek. Másrészt ezen a módon nincs lehetőség a porozitás eloszlásának a megmérésére, csak a minta összporozitásának a meghatározására. (Más, például gázabszorpciós módszerre [He87] alapozva is meg lehet számszerűen határozni ezt a fizikai mennyiséget, de ennek az eljárásnak a hátrányai a szokásos gravimetriai mérésekéhez hasonlóak.)

Mivel a Rutherford-visszaszórás elemanalitikai módszer, másrészt vákuumban a pórusokban csupán légüres tér van, így a szokásos módon a porózus részen csak a porózus rétegben található szilícium összmennyiségét tudjuk mérni. Vákuumban az analizálásra használt ionok nem fékeződnek, ezért az RBS direkt módon nem érzékeny a porozitásra. A következő módon azonban azzá tehető: Ha az implantálás után a pórusokat valamilyen anyaggal feltöltjük, akkor abban az ionok fékeződnek, ezért ezeken a helyeken csökken a szilícium RBS hozama a tömör formáéhoz viszonyítva. Másrészt a fékezést okozó anyag mennyisége egyenesen arányos a pórusok méretével. Feltételezve, hogy a fékezést okozó anyag teljesen kitölti a pórusokat, a szilícium RBS hozamának csökkenése egyszerű megfontolásokkal porozitássá konvertálható. Mivel a mérések során a vákuumszivattyúk működése következtében valamennyi szénhidrogén visszaszivároghat a rendszerbe (ha azt nem fagyasztjuk ki), kézenfekvő ötletnek tűnt, hogy a mintákat néhány hétig vákuumban hagyva a pórusokat hagyjuk megtelni ezekkel az olaj eredetű szennyezőkkel.

3.2.2 A porozitás számolása az RBS spektrum alapján

A Bragg-szabály szerint a fékezési hatáskeresztmetszetek lineárisan additívak. Alkalmazzuk ezt a szénhidrogénnel feltöltött porózus szilíciumra, ahol jelölje S_{HC} a szénhidrogén fékezési hatáskeresztmetszetét az S_{Si} pedig a szilíciumét. A következő összefüggést kapjuk:

$$S_{\bar{o}sszes} = p S_{HC} + (1 - p) S_{Si}, \qquad (3.2.1)$$

vagyis a fékezési hatáskeresztmetszeteket a porozitásokkal súlyozottan vesszük figyelembe. (Mivel a porozitás a "lyukakat" jellemzi, ezért az azokat kitöltő szénhidrogéneknél a porozitással, a szilícium szerkezetnél pedig annak komplementerével kell számolni.) Így a szilícium, RBS spektrumból meghatározható hozama egyenesen arányos (1-p)-vel, ami a következő formulával közelíthető:

$$Y_{Si, porózus} = \frac{c \left(1 - p\right)}{S_{összes}}, \qquad (3.2.2)$$

ahol c a mérési paramétereket is tartalmazó állandó. p=0 esetén a tömör szilícium hozamát kapjuk vissza:

$$Y_{Si} = \frac{c}{S_{Si}} \tag{3.2.3}$$

Ezt az összefüggést felhasználva, és (3.2.1)-et (3.2.2)-be helyettesítve a következőt kapjuk:

$$Y_{Si, porózus} = \frac{c(1-p)}{p S_{HC} + (1-p) S_{Si}} = \frac{Y_{Si}}{\frac{p}{1-p} \frac{S_{HC}}{S_{Si}} + 1}.$$
 (3.2.4)

A kifejezés egyszerűsítése érdekében vezessük be az $R = Y_{Si}/Y_{Si,porózus}$ és $\alpha = S_{HC}/S_{Si}$ mennyiségeket. Néhány matematikai lépés után a következő, áttekinthetőbb formulát kapjuk a porozitás számolására:

$$p = \frac{R-1}{\alpha + R - 1},$$
 (3.2.5)

ahol *R* az RBS mérések alapján, a tömör és porózus szilícium hozamok hányadosaként határozható meg. A kifejezésben szereplő α a szénhidrogén és a szilícium fékezési hatáskeresztmetszeteinek a hányadosa. Mivel a szénhidrogén pontos összetétele nem ismert, ezért az arra vonatkozó fékezési hatáskeresztmetszetet célszerű külön méréssel meghatározni ismert porozitású (nem implantált) mintán.

3.2.3 Kísérleti rész

A minták előállítása és ion-implantálása

A porózus szilícium bórral adalékolt szilícium elektrokémiai maratásával állítható elő. A szerkezet és pórusméret a paraméterektől (oldatkoncentráció, maratási sebesség, feszültség) függően változtatható [Ha94]. Az általam vizsgált 85%-os nominális porozitású oszlopos és 60%-os szivacsos szerkezetű mintákat az MTA Anyagtudományi Kutatóintézetében állították elő. A pórusszerkezet tömörítése, és ezzel a porozitás megváltoztatása nagyenergiájú ionimplantációval történt a KFKI RMKI Van de Graaff gyorsítóberendezésénél. A 4 MeV energiájú ${}_{2}^{4}He^{+}$ nyalábbal a mintát annak éléről, párhuzamosan a felülettel 3×3 mm²-es területen sugároztuk be, mint ahogyan az a 3.2.2. ábrán is látható.



3.2.2. ábra: *Porózus szilícium implantálásának és mikro-RBS analízisének sematikus geometriai elrendezése.*

Mindkét mintatípusra háromféle, kis- közepes- és nagy besugárzási dózist alkalmaztunk, amelyek a következők voltak: $2,5 \times 10^{16}$ ion/cm², $12,7 \times 10^{16}$ ion/cm² és $63,3 \times 10^{16}$ ion/cm². A besugárzás alatt a kamrában a nyomás $1,2 \times 10^{-4}$ Pa volt, a légtérben esetlegesen jelen levő szénhidrogének csapdázását pedig egy, a mintakamra falát körülölelő, folyékony nitrogénnel hűtött rézlemez biztosította. Ennek azért is volt jelentősége, mert a besugárzás után a mintákat a kamrában hagytuk azért, hogy a pórusok megteljenek szénhidrogénekkel. Fontos volt, hogy a szénhidrogén eloszlás az implantált pórusstruktúrának feleljen meg, vagyis csak a besugárzás után kerüljenek ezek az egyéb esetekben szennyezők a mintába.

Mikro-RBS analízisek

A 2 MeV He⁺ ionnyalábot a nukleáris mikroszondában 1,5×1,5 μ m² méretűre fókuszáltam, majd azzal a besugárzott élre merőlegesen, a minta szélétől 200 × 200 μ m² felületet pásztáztam. A pásztázandó felület nagyságának a megválasztásánál fontos volt ismerni az implantáláshoz alkalmazott ionok effektív hatótávolságát (R_p), amit TRIM számolásokkal határoztam meg. Ennek alapján 4 MeV He⁺ ionok esetére tömör szilíciumban $R_p = 17,3 \mu$ m, míg porózus szilíciumban a porozitást is figyelembe véve $R_{p,porózus} = R_{p,tömör}/(1-p)$. A vizsgált minták közül a 85%-os porozitású esetében maximális az effektív hatótávolság, ahol $R_{p,porózus} = 115 \,\mu$ m. Ehhez az értékhez választottam a 200 × 200 μ m² nagyságú pásztázó felületet, biztosítva, hogy a fékeződési folyamatok teljes hosszában mérjem a porozitást.

A visszaszórt részecskéket 11 keV nominális energiafeloldású, 50 mm² érzékeny felületű Canberra PIPS detektorral észleltem. A visszaszórás szöge Θ =165°, míg a detektor térszöge Ω =32 msr volt. A mérések során alumíniumból készült nyalábszaggatót alkalmaztam a mintára becsapódott össztöltés mérésére, mivel a mérési eredmények kiértékelésénél ezeket az alumínium spektrumokat használtam a szilícium spektrumok normálására.

A porózus szilícium minták spektrumait lista-módban gyűjtöttem. A mérések kiértékelésekor a spektrumban a szilíciumra kiválasztott energiaablak segítségével elemtérképeket generáltam. A jobb statisztika érdekében ezután az adott mélységhez tartozó beütésszámokat (az elemtérképen egy adott vízszintes sorhoz tartozó pontok) összeadtam, megkapva a szilícium beütésszámát – a besugárzási felületről nézve – a mélység függvényében. Végül ezeket a beütésszámokat a már ismertetett számításokkal porozitássá konvertáltam. A kapott eredményeket a magyarázatokkal együtt a következő fejezetben mutatom be.

3.2.4 Eredmények

A mérési eredmények alapján megállapítottam, hogy a kis dózisú implantáció egyik típusú mintánál sem okozott észlelhető tömörödést, és az oszlopos mintánál a közepes dózis sem. Így a továbbiakban csak azokat az eseteket részletezem, ahol az implantáció eredményeként a pórusszerkezet módosult.



3.2.3. ábra: Szivacsos szerkezetű porózus szilícium minta implantált (közepes dózis) és nem implantált területeinek normált RBS spektrumai. Jól látszik, hogy a nem implantált mintánál a pórusokat kitöltő szénhidrogének fékezésének következtében kisebb az adott energiához tartozó beütésszám. Mérési paraméterek: 2 MeV He⁺, Θ =165°, 1,5×1,5 µm² nyalábméret, az ábrán 13 pixelről gyűjtött elemi spektrumok összege látható.

Az implantált és nem implantált területekről gyűjtött RBS spektrumok összehasonlításával megállapítható, hogy a pórusokba bediffundált szénhidrogén fékező hatása elegendően nagy ahhoz, hogy megkülönböztessük a különböző tömörségű szilícium részeket. A spektrumok alapján létrehozott elemtérképen a hely függvényében figyelhető meg az eltérő beütésszám, és így az ennek megfelelő tömörödés. A számszerű kiértékelésekhez az elemtérképek adatait feldolgoztam, de már az elemtérképekről is hasznos információ nyerhető. Vizsgáljunk meg részletesebben egyet.

A 3.2.4. ábrán a közepes dózissal implantált szivacsos szerkezetű porózus szilícium elemtérképét mutatom be. A pásztázás mérete $200 \times 200 \,\mu\text{m}^2$ volt. Az abszcissza origója a minta széléhez van rögzítve, a kép aljától 50 μ m-ig a mintatartó mögött levő mikroszkóp tubusról visszaszórt részecskék jele látszik. A pásztázást tudatosan jelöltem ki így (és a többi esetben is), mivel fontos volt, hogy a minta széle biztosan benne legyen a kiválasztott felületben.



3.2.4. ábra: Szivacsos szerkezetű, közepes dózissal implantált porózus szilícium minta Si elemtérképe az RBS spektrum alapján (energiaablak: 816-1056 keV, azaz 136.-180. csatorna a 3.2.3. ábrán). A különböző tömörségű tartományok távolsága a minta aljától a függőleges skálán leolvasható.

Jól látható, hogy a minta szélétől számítva az első 30 μ m tartományban a beütésszám nagyobb, mint a következő részen, majd 75 μ m-nél újból jelentkezik egy sötétebb rész. Mivel a nagyobb beütésszám a tömörebb formának felel meg, azt mondhatjuk, hogy az első 30 μ m-en, majd 75 μ m környékén az implantálás hatására tömörödést okozó folyamatok játszódtak le. Érdemes megfigyelni, hogy az első tömörödés egy széles sávban, míg a második egy elég jól meghatározott távolságban jött létre. Implantálás után a mintákat optikai mikroszkópon át megnéztük, és azt találtuk, hogy a közepes és nagy dózisú besugárzások esetében a szivacsos minták széle levált a hordozóról. Valószínű, hogy a besugárzás hatására a mintában a porózus rész és a hordozó között feszültségek keletkeztek, amelyek az előbbi részleges leválásával jártak. Tapasztalatunk szerint ez az első 30 μ m-es sáv ennek a betömörödött rétegnek felel meg. Számunkra érdekesebb ennek a sávnak a felső szélétől 45 μ m-re található tömörödés. A szivacsos szerkezetű minta porozitása 60 % volt, így abban a 4 MeV He⁺ ionok effektív hatótávolsága 43,25 μ m. Tehát az elemtérkép alapján úgy tűnik, hogy az implantálás hatására létrejött a pórusszerkezet tömörödése, mégpedig nem az ionpályák mentén folyamatosan, hanem csak a behatoló ionok effektív hatótávolságánál.

A folyamatok tanulmányozásához pontosabb információt jelentett a porozitás számszerű meghatározása az implantálás mélységének a függvényében. A könnyebb összehasonlíthatóság miatt minden ábrán feltüntettem a nem implantált porózus szilícium porozitását is.



3.3.5 ábra: Normált Si beütésszám (a) és porozitás (b) az implantálás mentén vett mélység függvényében nagy dózissal implantált oszlopos szerkezetű minta esetén. A vízszintes vonalak a tömör és a nem implantált formához tartozó normált beütésszámokat, illetve porozitást mutatják.

A nagy dózissal implantált oszlopos szerkezetű minta esetén a beütésszámot a mélység függvényében tekintve (3.3.5.(a) ábra) látható, hogy kb. -10 mikrométeren van egy csúcs a Si hozamban. Ezt a minta ferdén eltört széléről visszaszóródott ionok okozták. Utána a beütésszám közel állandó, és egy kisebb csúcs található 115 μm környékén. Ez azt mutatja, hogy a behatoló ionok kb. 115 μm távolságban okoztak tömörödést, ami jól megfelel az implantáláshoz használt ionok effektív hatótávolságának. Vegyük észre, hogy a beütésszámok az implantált részen belül, 10-90 μm között megegyeznek a nem implantált tartományhoz tartozó beütésszámmal. A porozitássá konvertált beütésszámok természetesen ugyanezeket az eredményeket mutatják, de itt még szemléletesebben látszik, hogy a porozitás csak a hatótávolság környékén csökken, és nincs szignifikáns változása ezen tartomány előtt. Mindezek alapján megállapíthatjuk, hogy a behatoló ionok a pórusszerkezetet csakis az effektív hatótávolságnál és nem folyamatosan a behatolási mélység mentén tömörítették be.

Megjegyzendő, hogy a számolás alapján az oszlopos minta porozitása kisebbnek adódott a nominális értéknél. Mivel a mért effektív hatótávolság ugyanakkor a nominális értéket támasztotta alá, másrészt szivacsos szerkezet esetében nem találtunk ilyen anomáliát úgy gondoljuk, hogy az eltérés oka az oszlopos szerkezet. Ekkor ugyanis a pórusok mérete nagyobb, mint a szivacsosnál, így valószínű, hogy az olaj nem töltötte ki teljesen azokat, látszólagosan kisebb pórusméretet mutatva.

A szivacsos szerkezetű minta mérési eredményei is igazolták a tömörödés folyamatára vonatkozó megfigyeléseket.



3.3.6. ábra: Porozitás az implantálás mélységének a függvényében közepes- (a) és nagy (b) dózissal implantált szivacsos szerkezetű minták esetén. A nem implantált forma porozitása vízszintes vonallal jelölve.

A 3.3.6. (a) és (b) ábrákon látható, hogy az effektív hatótávolságnál határozott csúcs jelzi a tömörödést, habár ez a kisebb mélységekben is részben megfigyelhető. A várakozásoknak megfelelően az effektív hatótávolság után a porozitás nem változott. Mindezek azt mutatják, hogy a tömörödést okozó fizikai folyamatok hasonlóak, mint az oszlopos szerkezet esetében. Másrészt a szivacsos pórusszerkezetet könnyebb tömöríteni, mint az oszloposat, habár az alkalmazott ionokkal egyik esetben sem sikerült tömör szilíciumot előállítani. (Megjegyzendő, hogy a teljes tömörítés nem is volt cél, magát a folyamatot szerettük volna vizsgálni.) Az oszlopos mintához viszonyított nagyobb tömörödés oka valószínűleg az, hogy a szivacsos szerkezetnél nemcsak a pórusok mérete kisebb, hanem a közöttük levő falak is vékonyabbak.

A mikro-RBS mérések eredményei alapján egyértelműen megállapítható, hogy a tömörödési folyamat maximuma a behatoló ionok effektív hatótávolságánál

van. Mivel szerettük volna tudni, hogy mi a fizikai alapja ennek a folyamatnak, TRIM számolásokkal megnéztük, hogy a 4 MeV He⁺ ionok szilíciumba való behatolása során milyen kölcsönhatások jönnek létre. A 3.3.7.ábra mutatja a kapott eredményeket.



3.3.7. ábra: 4 MeV He⁺ ionok normált mélységi eloszlása tömör szilíciumban.

A behatolás során az ionok rugalmas és rugalmatlan ütközések során veszítik el energiájukat. Az elektronikus fékeződés során fokozatosan adják le energiájukat, ez pl. ionizációt és melegedést okoz. Az effektív behatolási mélység környékén a nukleáris fékeződés dominál, ezért az ütközési kaszkádok a felelősek, melyek elmozdítják az atomokat eredeti pozíciójukból. Mivel a tömörödés a vizsgált mintáknál az effektív hatótávolság, azaz kb. a vakanciakeltés maximuma környezetében volt jelentős, így megállapíthatjuk, hogy az azért felelős folyamat nagy valószínűséggel az ütközési kaszkádok képződése.

A kidolgozott új eljárás alkalmas porózus szilíciumban és más hasonló jellegű mintában a porozitás számszerű meghatározására. Hátrányt jelent azonban, hogy nem tudjuk ellenőrizni, hogy a fékeződést okozó olaj szennyezés a pórusokat teljesen kitölti-e, továbbá, hogy a feltöltés előtt nem került-e más szennyező is a mintába (pl. oxigén). A módszer érzékenyebbé és pontosabbá tehető, ha a pórusokat a szilíciumnál nagyobb rendszámú elemmel töltjük fel. Ilyen jellegű

kutatómunka jelenleg is folyamatban van dr. Vázsonyi Éva és munkatársai (MTA-MFA, Budapest) által.

3.3 A mikro-RBS technika alkalmazása lézeres eljárásokkal létrehozott vékonyrétegek és felületi struktúrák összetételének meghatározására

3.3.a Folyadékfázisból lézeres pirolízises direktírással leválasztott ón-oxid mintázatok vizsgálata

A nem sztöchiometrikus ón-oxid, a nagy tiltottsáv-szélességű félvezető oxidok családjának egyik tagjaként, az optikai és elektromos tulajdonságok egyedülálló kombinációjával rendelkezik. Jó infravörös reflexiója nagy látható tartománybeli transzmisszióval és a fémekét megközelítő elektromos- és hővezetőképességgel párosul. Jóllehet számos alkalmazás igényelné az ilyen oxidok vékonyrétegmintázat formájában történő előállítását (melyek közül csupán kiragadott példák a folyadékkristályos kijelzők átlátszó vezető kontaktusainak gyártása, vagy az oxigén-, illetve alkohol érzékelő berendezések) eddig nem volt olyan technológia, mely ezt a feladatot egy lépésben elvégezné.

SnO_x mintázatok létrehozására többféle módszert is kidolgoztak [Ha86] [St94] [Lu91] [Ga93] [Ta94]. Ezek közös jellemzője, hogy a mintázat előállítása két lépcsőben történik: először a mintázandó felület egészét bevonják egy vékony oxidfilmmel, majd ezt a filmet a nemkívánatos területekről eltávolítják. Míg a réteg leválasztásához fizikai (pl. termikus-, vagy elektronnyalábbal történő párologtatás, katódporlasztás, lézerrel keltett plazmából történő leválasztás) és kémiai (pl. kémiai gőzfázisú leválasztás, spray pirolízis) módszerek széles körét alkalmazzák; addig a felesleges réteg eltávolítására a kémiai marás, az ionmarás vagy esetenként az impulzuslézeres elgőzölögtetés (lézeres abláció) terjedt el. E kétlépéses folyamatot azért is érdemes egy közvetlen, egylépéses módszerrel felváltani, mert az ón-oxid nagy fizikai és kémiai ellenállóképessége, valamint a legkülönbözőbb felületekhez való igen jó tapadása megnehezíti az utólagos mintázást.

Szörényi Tamás és munkatársai (MTA Lézerfizikai Tanszéki Kutatócsoport, Szeged) kidolgoztak egy új eljárást SnO_x mintázatok területszelektív előállítására [Sz95b] [Ge96]. Ennek alapját az egyik legolcsóbb és legelterjedtebb, nagy felületek bevonására alkalmazott filmelőállítási módszer, a spray pirolízis adta. A spray pirolízis lényege, hogy az előmelegített bevonandó felületre egy olyan oldatot porlasztanak, melynek termikus bomlása során a kívánt összetételű ón-oxid keletkezik. Hasonló hatás érhető el a hordozót oldatba mártva a felületet lokális lézeres fűtésével is. Az így kidolgozott eljárást folyadékfázisból történő lézeres pirolízises direktírásnak vagy a továbbiakban röviden lézeres direktírásnak nevezzük.

Kezdetben az előállított mintázatok alakját és méretét atomerőmikroszkóppal (AFM) és szekunderelektron mikroszkóppal (SEM), míg elemösszetételüket röntgen-fotoelektron spektroszkópiával (XPS) vizsgálták. Ez utóbbi hátránya ebben az esetben azonban az, hogy mindössze néhány nanométeres vastagságban, ráadásul csak a minta kis felületéről ad analitikai információt. Ezért a lézeres direktírással létrehozott mintázatok teljes körű vizsgálatára a mikro-RBS technikát találtuk alkalmasnak.

3.3.1 Kísérleti rész

A minták előállítása

A folyadékfázisból lézeres direktírással történő leválasztás sematikus vázlatát a 3.3.1. ábra mutatja [Ge96].



3.3.1. ábra: Folyadékfázisból lézeres direktírással történő SnO_x leválasztás sematikus vázlata.

Mintázandó felületként Ti-oxid réteggel fedett üveglemezeket alkalmaztak. Ennek oka, hogy a transzmisszióban mélykék színű oxidréteg a lézerfény közel 60%-át abszorbeálja, s egyben jó elektromos szigetelő is. Az előbbi tulajdonság megfelelő fotonenergia \rightarrow hő konverziós hatásfokot biztosít, az utóbbi pedig lehetőséget teremt a leválasztott csíkok elektromos vezetőképességének meghatározására. Ráadásul a titán-oxidban – rossz hővezető lévén – még mikrométeres rétegvastagság mellett sem jelentős a hőmérsékletprofil kiszélesedése.

Az üveg hordozóra felvitt 1,5 μ m vastag TiO_y filmet SnCl₄·5H₂O izopropanolos oldatába mártották, majd λ =514,5 nm hullámhosszúságú, a filmre fókuszált Ar⁺ lézernyalábbal pásztázták. A lokálisan megemelkedő hőmérséklet miatt a lézerfolt nyomán a TiO_y felületre az oldatból szilárd réteg vált ki. A mintatartót a lézernyalábbal párhuzamosan mozgatva egymással párhuzamos csíkokat alakítottak ki, miközben minden csíksorozatnál 40 mW és 120 mW között változtatták a lézer teljesítményét. Egy ilyen csík atomerő mikroszkópos képét mutatja a következő ábra.



3.3.2. ábra: $SnCl_4$ · $5H_2O$ izopropanolos oldatából lézeres direktírással leválasztott csík atomerő mikroszkópos képe [Ge96]

Atomerő mikroszkópos mérések alapján a csíkok szélessége 30 μm-40 μm, vastagsága pedig 20 nm és 120 nm között volt az előállítás körülményeitől függően. (Mivel – itt nem részletezett folyamatok eredményeként – a leválasztás során a csík közepén buborék képződött, amely a lézerrel együtt mozgott, a csíkok vastagsága a buborékmentes részen van értelmezve. Megjegyzendő, hogy az előállítás során a buborékképződés elősegíti, hogy a rétegvastagság egyenletes

legyen, ezért ez nem kiküszöbölendő folyamat. Az erre vonatkozó részletesebb vizsgálatokat és azok eredményét a [Ge96] PhD disszertáció írja le.) XPS analízis alapján a csíkokban kimutatták az ónt és az oxigént, valamint meghatározták az oxigén sztöchiometriai együtthatóját, ami 1,3±0,2 értéknek adódott.

Mikro-RBS vizsgálatok

A mikro-RBS analízist $1,5 \times 1,5 \mu m^2$ méretű, a jó tömegfeloldás érdekében 3 MeV He⁺ ionnyalábbal végeztem a pásztázó nukleáris mikroszondán. A pásztázás méretét a mintázatoktól függően választottam meg. A mérésekhez Ortec 17 keV nominális energiafeloldású felületi záróréteges detektort alkalmaztam. A visszaszórás szöge 170° volt.

3.3.2 Eredmények

A minta teljes felületéről készült RBS spektrumot mutat a 3.3.3. ábra.



3.3.3. ábra: Lézeres direktírással létrehozott $SnO_x / TiO_y / SiO_2$ minta teljes felületéről gyűjtött RBS spektrum. Mérési paraméterek: 3 MeV He⁺, $\Theta = 170^\circ$, nyalábméret: $1,5 \times 1,5 \ \mu m^2$. Sn: 826. csatorna, 2633 keV, Ti: 680. csatorna, 2157 keV; felületi oxigén: 359. csatorna, 1109 keV, Si hordozó:188. csatorna, 551 keV.

Az RBS mérések alátámasztották a várt elemösszetételt. A spektrum nagyenergiás részén, 2633 keV-nál a legfelső réteg összetevője, az ón jele látható. A különálló csúcs mutatja, hogy az ón vékonyréteg formájában van jelen a hordozón. Kisebb energián, a 680. csatornában van a titán felfutó élének az inflexiós pontja. Ez a felületi titán jele, mivel az ón nem fedi le a teljes felületet. A mindkét rétegben megtalálható oxigén erre a háttérre ül rá. Mivel a rétegek nagy tömegszámú elemekből készültek (Sn, Ti) és viszonylag vékonyak, így a szilícium hordozó felfutó éle külön jelentkezik a kisenergiás részen, a 188. csatornában (551 keV) részben az elektronikus zajjal együtt. A szimuláció alapján számolt felületi szilícium jelhez (549. csatorna, 1729 keV) képest ez 1178 keV energiaeltolódást jelent, ami jól megfelel a behatoló ionok titán-oxidban való fékeződésének (680-320=340 csatorna, azaz 2157 keV-982 keV=1175 keV).

Annak kimutatására, hogy a várakozásoknak megfelelően történt-e ónkiválás a lézer hatására, és hogy a felületen milyen alakú és méretű mintázatok jöttek létre, a következő módon jártam el: először a minta teljes felületéről gyűjtöttem spektrumot, majd abból az ónra kiválasztott energiaablak segítségével elemtérképet hoztam létre. Így láthatóvá vált, hogy az ón csíkok formájában van jelen a hordozón. Egy ilyen elemtérképet mutat a 3.3.4 ábra.



3.3.4. ábra: Sn elemtérkép (energiaablak: 750. – 900. csatorna a 3.3.3. ábrán). A pásztázás mérete $220 \times 220 \ \mu m^2$. A képen öt ón csík látható, melyek szélessége a μRBS mérések eredménye alapján egyenként $30\pm 2 \ \mu m$.

Az ón elemtérképeken jól elkülöníthetők voltak a lézerrel írt csíkok és a szabadon hagyott felületek. Az ábrán az is jól látható, hogy a csíkok párhuzamosak, és éles határfelülettel rendelkeznek. A különböző mintákra a csíkok méretét 26 μ m és 42 μ m közöttinek találtam, a nagyobb lézer teljesítménnyel szélesebb csíkot lehetett előállítani. Mivel a csíkok méretét egy csíkra állított pásztázási felületnél felvett elemtérképek alapján határoztam meg, az ábrázolásból adódó bizonytalanság kisebb, mint a nyalábmérethez tartozó. Így a meghatározás hibáját ez utóbbi okozza, miáltal a becsült hiba ±2 μ m.

Az ónleválasztás tényét bizonyították a csíkokon és azokon kívül gyűjtött RBS spektrumok is.



3.3.5. ábra: Lézeres direktírással létrehozott $SnO_x / TiO_y / SiO_2$ minta ón-oxiddal fedett és az ón csíkok közötti részen gyűjtött RBS spektrumai. A mérési paramétereket lásd a 3.3.3. ábránál.

Összefoglalva megállapítható, hogy lézeres direktírással valóban sikerült SnO_x csíkokat leválasztani a TiO_y felületére. A mérési eredmények a lézeres direktírásos módszer hatékonyságát és a mintázás jó kontrollálhatóságát mutatták.

3.3.b Impulzuslézeres elgőzölögtetés módszerével épített vékonyréteg-rendszerek struktúrájának, elemi összetételének és laterális anyageloszlásának mérése mikro-RBS technikával

A vékonyrétegek előállításának egyik módja az impulzuslézeres elgőzölögtetés (Pulsed Laser Deposition, PLD), ahol a lézer hőhatásának eredményeként szilárd vagy olvadék halmazállapotú céltárgy ablációja révén vékonyrétegeket lehet felvinni egy hordozóra [Ch94]. Szemben a hagyományos vákuumpárologtatásos módszerrel, itt a nagyon különböző olvadáspontú fémekből is elég jól meghatározott összetételű rétegeket lehet előállítani, mivel a PLD-vel készült réteg sztöchiometriája elég jól reprodukálja a céltárgyét. A módszer hátránya azonban, hogy a vákuumból leválasztás közben szennyező anyagok is a rétegbe kerülhetnek. Másrészt az előállított rétegben az összetevők eloszlása nem mindenhol homogén, mind laterálisan mind az erre merőleges irányban sem.

A folyamatok tanulmányozásához modellrendszerként impulzuslézerrel leválasztott ón, indium, bizmut és ón-bizmut ötvözet vékonyrétegeket állítottak elő a szerzőtársak. Szilárd halmazállapotú céltárgy esetében a nagyszámú, azonos helyet érő lézerimpulzusok következtében általában felületi hibák alakulnak ki, melyeket kiküszöbölendő, a céltárgyat olvadék halmazállapotban tartották. A felhasználható fémek körét korlátozza azonban a magas olvadáspont vagy a nagy gőztenzió. Mivel a fentebbi fémeknek viszonylag alacsony az olvadáspontja (In: 156,6 °C, Sn: 231,9 °C, Bi: 271,3 °C és Sn_{0,639}Bi_{0,361} ötvözet: 140 °C), ezért tűntek célszerűnek a vizsgálatokhoz.

Optikai sűrűség (Optical density, OD) mérésekkel és profilometriával elemi rétegekben az összetevők eloszlása ugyan – bizonyos korlátok között – mérhető, de több elemből felépülő rétegekben vagy reaktív gáz használata esetén a vegyületrétegben az egyes elemek eloszlása külön-külön nem határozható meg. Másrészt mivel a rétegek előállítása után azok felülete oxidálódik, az elemeloszlásokról megbízható és számszerű információt a rétegek teljes vastagságában csak az RBS módszer szolgáltat. A PLD-re jellemző cseppkiszóródás miatt továbbá területszelektíven, a cseppeket kikerülve szükséges adatot gyűjteni.

3.3.3 Kísérleti rész

A minták előállítása

A minták előállításához Lambda Physik LPX200i KrF típusú excimer lézert (248 nm hullámhossz, 13 ns impulzushossz) alkalmaztak. A fényt egy lencsével gyűjtötték a céltárgy körülbelül 1×2,5 mm² nagyságú, téglalap alakú területére. A beesési szög 45°, míg az impulzusok gyakorisága az olvadék rezgésének relaxációs idejétől függően 1/3 Hz, 1/2 Hz vagy 1 Hz volt. A céltárgyat elektromosan hevítették egy elegendően nagy molibdén csónakban, ezzel biztosítva, hogy az olvadék felülete jó közelítéssel sík legyen. A szilícium hordozót (az optikai sűrűségmérésekhez előállított mintáknál pedig az üveget) közvetlenül a céltárgy felett, azzal párhuzamosan helyezték el 3,3 cm vagy 2,4 cm távolságban.

Az excimer lézeres PLD-re jellemzően, a téglalap alakú ablált terület miatt a mintán egy elliptikus szimmetriájú vékonyréteg jön létre. Egy tipikus anyageloszlást mutat az optikai sűrűség mérése alapján készített 3.3.5. ábra ón vékonyréteg esetén.



3.3.5. ábra: Sn vékonyréteg elemeloszlása optikai sűrűségmérések alapján. Descartes-féle koordinátarendszerben leírva az x tengely az ellipszis kistengelyét, az y a nagytengelyét, míg L a céltárgy-hordozó közötti távolságot jelöli. A kezdőpont a folt közepén található. Az azonos optikai sűrűségű, így azonos rétegvastagságú pontok vonalakkal vannak összekötve. A középponttól távolodva az optikai sűrűség vonalanként 0,1-del csökken. Az optikai sűrűség maximális értéke 1,1.

Az optikai sűrűség definíció szerint a transzmisszió (*T*) reciprokának a tízes alapú logaritmusa: $OD = \lg(1/T)$. Pontosabb meghatározásokban figyelembe veszik a reflexiót (*R*) is, így $OD = \lg((1-R)/T)$. (Megjegyzendő, hogy amennyiben a fény behatolását a rétegbe a Lambert-Beer törvény írja le konstans abszorpciós tényezővel, akkor az optikai sűrűség arányos a tényleges rétegvastagsággal. Ez azonban nem áll fenn akkor, ha a réteg összetétele változó, pl. levegőn való oxidáció következtében.)

3.3.4 Mikro-RBS vizsgálatok

Az RBS vizsgálatokhoz előzetes szimulációkkal megterveztem a modellrendszerként célszerűen használandó Sn, Bi és In rétegek vastagságát. Fontos volt, hogy jó legyen a tömegfeloldás, különösen az Sn és Bi elválaszthatósága érdekében. Ezért az optimális $\Theta = 165^{\circ}$ -os visszaszórási szög mellett méréseimhez a szokásosnál nagyobb energiájú, 3 MeV He⁺ ionnyalábot használtam. Az $1,5 \times 1,5 \,\mu\text{m}^2$ fókuszált ionnyalábbal a mintán egymásra merőleges irányokban, a szimmetriatengelyek mentén pontonként gyűjtöttem az RBS spektrumokat (lásd pl. 3.3.6. ábra), majd abban a megfelelő elemekre (Sn, In vagy Bi) illesztett energiaablakkal meghatároztam az eltérő koordinátákhoz tartozó, az anyagmennyiséggel arányos beütésszámot. Végül az RBX kiértékelőprogrammal végzett számolások segítségével ezt atom/cm²-ben megadott vastagsággá konvertáltam. Ezeket az adatokat a hely függvényében ábrázolva ún. vastagságprofilokat kaptam, amelyeket felhasználtunk az elméleti számolásokhoz, továbbá az optikai sűrűségméréssel meghatározott adatokkal való összehasonlításhoz.

3.3.5 Eredmények

A mikro-RBS mérések során ón, indium, bizmut és ón-bizmut ötvözet vékonyrétegeket vizsgáltam. (A közölt RBS adatok az ón profilokra vonatkoznak egyelemes rétegben és ón-bizmut ötvözetben. Az indium profilok viselkedése teljesen megegyezett az ónéval.)



3.3.6. ábra: Impulzuslézeres elgőzölögtetéssel Si hordozón előállított Sn-Bi ötvözet tipikus RBS spektruma. Paraméterek: 3 MeV He⁺, $\Theta = 165^{\circ}$, $1,5 \times 1,5 \mu m^2$ nyalábméret. Bi: 350. csatorna, 2760 keV; Sn: 330. csatorna, 2598 keV; Si: 216. csatorna, 1675 keV.

Az elemeloszlások szemléltetésére – mind az RBS mérések mind az optikai sűrűségmérés alapján – a tengelyek mentén mért rétegvastagságokat a helyzet függvényében ábrázoltuk. Az így kapott profilokat ón esetére a 3.3.7. ábra mutatja.



3.3.7. ábra: Optikai sűrűségméréssel és Rutherford-visszaszórással feltérképezett x és y irányú keresztmetszeti vastagságprofilok impulzuslézeres elgőzölögtetéssel leválasztott (monoelemes) ón vékonyréteg esetén. Látható, hogy a profilok mindkét irányban szimmetrikusak.

Az RBS analízis a rétegek teljes keresztmetszetében, az oxidációtól függetlenül szolgáltat számszerű adatokat az elemeloszlásról és rétegvastagságról. Megállapítható, hogy az ón és az itt nem részletezett indium esetében mindkét módszer szerint, a profilok teljesen szimmetrikusak voltak, de az RBS módszerrel meghatározott vastagságprofilok jobban illeszkedtek az elméleti értékekhez, mint az optikai sűrűség mérésének eredményei. Monoelemes céltárgy esetén elméleti számolások alapján a profilok általában a következő Lorentz-szerű függvénnyel illeszthetők [An96a] [An96b]:

$$D(x,y) = \frac{D_0}{\left(\frac{x^2}{L^2 k_x^2} + \frac{y^2}{L^2 k_y^2} + 1\right)^{\frac{3}{2}}},$$
(3.3.1)

ahol x és y a Descartes-koordináták, L a céltárgy-hordozó távolsága, D_0 a maximális filmvastagság (középen található), k_x és k_y pedig a későbbiekben részletezendő változók.

Hasonló előállítási körülmények között a bizmut vastagságprofiljában eltérést tapasztaltunk, mivel egy plató jelentkezett az origó körül. Ezért érdemesnek tűnt a jelenséget Sn-Bi ötvözet esetében is megvizsgálni. Ráadásul a közeli olvadáspontok miatt ez a rendszer a PLD folyamatainak többkomponensű céltárgy esetén való tanulmányozásához is ideális. Mivel az ón és a bizmut olvadék halmazállapotban korlátlanul elegyedik, ezért feltételezhető, hogy a lézeres abláció során mindkét elem egyidejűleg válik le.

Ötvözetek esetében az egyes elemek eloszlásának a külön-külön meghatározására sem az optikai sűrűségmérés, sem a profilometria nem használható. Így célszerűen csak a Rutherford-visszaszórásos technikával vált lehetővé a vastagságprofilok meghatározása. Egy ilyen mérési eredményt mutat a 3.3.8. ábra.



3.3.8. ábra: Rutherford-visszaszórással meghatározott x irányú keresztmetszeti ón és bizmut vastagságprofilok Sn-Bi ötvözet impulzuslézeres elgőzölögtetésével leválasztott rétegben. Mindkét profil szimmetrikus, de a bizmut profil szélessége az ónéhoz viszonyítva nagyobb.

Megállapítható, hogy mindkét elem eloszlása szimmetrikus, és jól illeszthető a (3.3.1.) egyenlettel leírt Lorentz-szerű függvénnyel. Az elméleti számolásokon alapuló várakozásokkal ellentétben azonban a nagyobb tömegszámú elem, a Bi profilja jobban kiszélesedik, mint az óné. Ezt a megismételt kísérletek is alátámasztották, míg nagyobb lézerenergiák esetében a Bi profilban ugyanúgy megjelent a plató az origó környékén, mint monoelemes esetben. A bizmut anomális viselkedése további vizsgálatokat igényel.

Az elméleti számolásoknak megfelelően [Zh97] [An96b] az ablációt kiváltó lézerfolt a beesési szögtől függően kör-vagy ellipszis alakúnak tekinthető, így alkalmazható rá az elliptikus sebességeloszlás modellje [Ko92]. Közvetlenül a megvilágítás során a hő hatására bekövetkezik az abláció, és a kezdeti atom- és ionütközések után a részecskék további ütközések nélkül folytatják útjukat, hacsak nincs jelen a rendszerben háttérgáz. A részecskék sebességvektor szerinti eloszlásának sűrűségfüggvénye a következő módon adható meg:

$$f(v_x, v_y, v_z) = \left(\pi^{-\frac{3}{2}} V_x V_y V_z\right)^{-1} \exp\left(-\frac{v_x^2}{V_x^2} - \frac{v_y^2}{V_y^2} - \frac{(v_z - u)^2}{V_z^2}\right),$$
(3.3.2)

ahol u az úgynevezett áramlási sebesség. Ebben az esetben – felhasználva a (3.3.1) egyenletnél közölt jelöléseket – az elemeloszlás a következő függvénnyel írható le a felületen:

$$D(x,y) = \frac{1}{\pi^{3/2} L^2 k_x k_y} \times \frac{e^{-s^2} \left(\pi^{1/2} e^{-\frac{s^2}{A}} \left(A + 2s^2\right) \left(erf\left(\frac{s}{A^{1/2}}\right) + 1\right) + 2sA^{1/2}\right)}{4A^{5/2}}, \quad (3.3.3)$$

ahol $k_x = \frac{V_x}{V_z}, k_y = \frac{V_y}{V_z}, s = \frac{u}{V_z}$ és $A = \frac{x^2}{L^2 k_x^2} + \frac{y^2}{L^2 k_y^2} + 1$. A V_x , V_y és V_z változók az

elliptikus szimmetriát mutató részecskehalmaz sebesség paraméterei, míg v_x , v_y és v_z a modellezés során kiszemelt részecske sebességvektorának megfelelő irányú összetevői. Ha az eltolódási sebesség nulla (s = 0), tehát ha nincs jelen háttérgáz, akkor a (3.3.3) egyenlet visszaadja a (3.3.1) összefüggést. Így az valóban alkalmazható volt az előző minta elemeloszlásának a leírására, mivel ott nem alkalmaztak háttérgázt a leválasztás során.

A mérések és az elméleti számolások eredménye azt mutatja, hogy az impulzuslézeres elgőzölögtetés kinetikája jól leírható egy Lorentz-szerű függvénnyel, amely a fizikai valósághoz kapcsolódik, ellentétben a korábban szokásosan használt szög szerinti koszinuszos formalizmussal. Az elméleti leírások alkalmazhatóságának alátámasztásán túl a Rutherford-visszaszórásos spektrometriával mért vastagságprofilok az elmélet alapján számolttal való illesztésével ón és indium esetében mind monoelemes mind ötvözet rétegben számszerűen meghatároztuk a kinematika értelmezéséhez az illesztési paramétert: $k_x = k_y = 0,58$. A bizmut anomális viselkedése további vizsgálatot igényel csakúgy, mint más elemekre az illesztési paraméterek meghatározása. Az ilyen jellegű vizsgálatok jelenleg is folyamatban vannak.

3.4 Diffúziós folyamatok jellemzőinek meghatározása amorf Si/Ge multirétegekben nagy mélységfeloldású RBS analízissel

Az ipari felhasználás szempontjából ígéretes tulajdonságaik miatt az utóbbi évek egyik intenzíven kutatott szerkezetei a multirétegek. Előállításuk során néhány nanométer vastag rétegeket hoznak létre egymás után (akár százszor is) váltakozva egy hordozón, különböző fizikai (pl. porlasztás, párologtatás) vagy kémiai módszerekkel. Fontos szempont, hogy a rétegek homogének, párhuzamosak és egyenletesek legyenek. Az így kialakított multirétegek, vagy más néven szuperrácsok alkalmazása az elektronikában és optikában például röntgen- és UV tükrökként [Ac93], óriás mágneses ellenállásként (GMR) és mágneses adatrögzítőként [Fe90] ismeretes.

A gyakorlati felhasználás szempontjából azonban hátrányt jelent, hogy a multirétegek jelentős szabadenergiafelesleggel rendelkeznek és így hajlamosak a különböző átalakulásokra. A szabadenergiafelesleg legfontosabb összetevői a határfelületi energia, felületi feszültség és a kevert állapothoz viszonyított kémiai energiafelesleg. A leggyakrabban előforduló átalakulások az amorf-kristályos átmenet, különböző reakciók és a diffúziós keveredés. Így elektronikai vagy optikai alkatrészekbe való beépítésük előtt alapvetően szükséges a multirétegek stabilitásának a vizsgálata, a szerkezeti változások leírása és az azt kiváltó hatások értelmezése.

Munkám során amorf szilíciumból és amorf germániumból felépített multirétegek (a továbbiakban amorf Si/Ge multirétegek) esetében vizsgáltam a hőkezelés hatására létrejövő diffúziós folyamatokat. Az atomi diffúzió folyamatának kutatása amorf félvezetőkben az anyagtudomány viszonylag új területe. Az utóbbi évtizedben elért eredmények ellenére több alapfolyamat még napjainkban sem tisztázott kellően. Így például a diffúzió mechanizmusa, a feszültségek szerepe (különösen néhány nanométeres rétegek esetén) és a diffúziós együttható koncentrációfüggése is további vizsgálatokat igényel. A diffúziós keveredés szokásos vizsgálati módszere a hőkezelés egy - vagy többféle analitikai technikával kombinálva. Az utóbbiak közül vékonyrétegek esetében az elérhető nagy mélységfeloldás miatt elterjedten alkalmazott módszer a kisszögű röntgendiffrakció [Gr85] [St93]. Már 1-2 nm rétegvastagságnál is megbízható analízist lehet vele végezni a minta roncsolása nélkül. A módszer hátránya, hogy ilyen kis rétegvastagságnál nagy a feszültségek szerepe a diffúzióban, ami befolyásolja az elsődleges folyamatot és így annak vizsgálatát is.

Vastagabb rétegekre nagyon jó, 1 nm körüli mélységfeloldást lehet elérni az Auger-mélységi profilozással [Me98]. Ebben az esetben azonban vizsgálat közben a mintát kisenergiás ionnyalábbal bombázzák, ami másodlagos keveredéseket okozhat a rétegek között. Másrészt a mélységprofilozás során a rétegeket elporlasztják, ami azt jelenti, hogy a módszer sorozatos hőkezelések és analízisek esetében nem alkalmazható, mivel nem roncsolásmentes.

Vizsgálatainkban a feszültségek diffúzióban játszott szerepét minimálisra szándékoztunk csökkenteni, ezért viszonylag vastag, 10-20 nanométeres rétegeket alkalmaztunk. Másrészt a diffúzió folyamatának hosszabb időn át tartó követése sorozatos hőkezelésekkel és elemanalízisekkel vált megvalósíthatóvá. Ezen feltételek mellett azonban a fentebbi módszerek egyike sem volt megfelelő, így az RBS tűnt alkalmasnak az ilyen irányú kutatásokhoz. A sorozatmérések előtt hosszú idejű besugárzásokkal és nikkelkróm-nikkel hőelemmel végzett mérésekkel megvizsgáltam, hogy az ionnyaláb nem okoz-e jelentős hőmérsékletemelkedést, keveredést a mintában, ami meghamisíthatta volna a kísérleti eredményeket. Tapasztalatom alapján mindezen jelenségek nem léptek fel, így a Rutherford-visszaszórásos spektrometria alkalmazásával lehetővé vált viszonylag vastag, így jó közelítéssel feszültségmentes amorf Si/Ge multirétegek nagy mélységfeloldású kvalitatív és kvantitatív analízise a minta roncsolása nélkül.

3.4.1 Elméleti és módszertani áttekintés

Diffúzió amorf Si/Ge multirétegben

A diffúziós folyamat alapvető jellemzője a kölcsönös diffúziós együttható (\tilde{D}) . A diffúzió tanulmányozásához különböző hőmérsékleten, eltérő ideig tartó hőkezeléseket végeznek, melynek során a keveredési folyamatok révén változik az összetevők elemeloszlása. A koncentrációeloszlások időbeli meghatározásával számolható többek között a diffúziós együttható, vagy a hőmérséklet függés alapján az aktiválási energia.

A kölcsönös diffúziós együttható értékét amorf Si/Ge multirétegekben először a kristályos multirétegre vonatkozó mennyiség alapján becsülték meg. A kristályos szerkezetre vonatkozó 1000°C-on mért kölcsönös diffúziós együttható $\tilde{D} = 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$ jól ismert adat [St98]. Mivel az amorf – kristályos állapot fázisátalakulási hőmérséklete Si-ra 627°C Ge-ra pedig 427°C [Pr95], a hőkezeléseket ez utóbbi hőmérséklet alatt kell végezni, hogy biztosan elkerüljék a részleges átkristályosodást. Az amorf Si/Ge rétegekre várható kölcsönös diffúziós együttható a kristályos érték 350°C-ra való extrapolációjával meghatározva $\tilde{D} = 6 \times 10^{-34} \text{ m}^2/\text{s}$ [Ja86a]. Azonban a később különböző módszerekkel megmért mennyiségek a számolt értéknél konzekvensen kb. 8-10 nagyságrenddel voltak nagyobbak. Így ugyanezen a hőmérsékleten Janot és munkatársai kisszögű $\tilde{D} = 1.17 \times 10^{-26} \,\mathrm{m^2/s}$ -ot röntgendiffrakcióval [Ja86a], neutronszórással $\tilde{D} = 6 \times 10^{-26} \text{ m}^2/\text{s-ot}$, míg 410 °C-ra $\tilde{D} = 4,6 \times 10^{-24} \text{ m}^2/\text{s-ot}$ [Ja86b] mértek. Prokes szintén röntgendiffrakcióval $\tilde{D} = 3,86 \times 10^{-23} \text{ m}^2/\text{s-nak}$ határozta meg a diffúziós együtthatót [Pr95]. A mért és számolt értékek közötti nagy eltérés azt mutatja, hogy az amorf multirétegekben a diffúzió 8-10 nagyságrenddel gyorsabb, így a kristályos Si/Ge rétegek diffúziójára vonatkozó modell amorf anyagokra nem alkalmazható. Feltételezhető, hogy amorf rétegeknél a komponensek keveredése más mechanizmus szerint történik, mint kristályos esetben, így más a diffúzió kinetikája is.

A méréseket és azok kiértékelését az is nehezíti, hogy a szilícium atomok mozgékonysága mintegy nyolc nagyságrenddel nagyobb, mint a germánium atomoké [Pr86] [Pr87], ezért a hőkezelés hatására létrejövő diffúzió nem szimmetrikus. A szilícium gyorsan behatol, és homogénen szétoszlik a germániumban, míg az ellentétes irányú folyamat nagyon lassú. Így a gyors homogenizáció során mintegy Si-Ge ötvözet keletkezik, melynek vastagsága az aszimmetrikus elemeloszlás miatt várhatóan nagyobb, mint a kiindulási germánium rétegé volt, miközben a szilícium rétegvastagsága csökken. Erre az esetre vonatkozóan Beke Dezső és munkatársai (KLTE Szilárdtestfizikai Tanszék, Debrecen) végeztek számolásokat [Er99].

Az aszimmetrikus diffúzió miatt a diffúziós együttható erősen függ az aktuális elemkoncentrációtól. Ezért első közelítésben a Fick II. egyenletnek [Gi97] a következő közelítő megoldását vehetjük: Feltételezve, hogy a kölcsönös diffúziós együttható független a koncentrációtól – így az időben állandó –, és figyelembe véve az amorf Si/Ge multirétegre vonatkozó kezdeti- és határfeltételeket; a Fick II. egyenletnek a következő megoldása van [Ta92a]:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \left[erf\left(\frac{\varepsilon + 1/2}{\alpha}\right) - erf\left(\frac{\varepsilon - 1/2}{\alpha}\right) \right] + \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} \left[erf\left(\frac{n\beta - \varepsilon + 1/2}{\alpha}\right) - erf\left(\frac{n\beta - \varepsilon - 1/2}{\alpha}\right) \right]$$

$$+ erf\left(\frac{n\beta + \varepsilon + 1/2}{\alpha}\right) - erf\left(\frac{n\beta + \varepsilon - 1/2}{\alpha}\right) \right]$$
(3.4.1)

Ebben az esetben $\varepsilon = x/h$, $\beta = \lambda/h$ és $\alpha = (2/h)(\tilde{D}t)^{1/2}$, ahol *h* a Ge és a Si rétegek vastagsága külön-külön; λ pedig ezek összege, vagyis a birétegvastagság. A birétegvastagságot periódushossznak vagy modulációs hossznak is nevezik. Mivel az általam vizsgált esetekben a rétegek szimmetrikusak voltak, így $\lambda = 2h$ és $\beta = 2$. A Ge koncentrációját C(x,t) jelöli, ami a Ge réteg közepén (azaz az x=0helyen) C(0,t). Az ugyanezen helyen vett kezdeti (t=0) Ge koncentráció C(0,t=0), amit az egyszerűség kedvéért a továbbiakban C_0 jelöl. Figyelembe véve, hogy esetünkben $C_0 \cong 1$ és $C(\lambda/2,t=0) \cong 0$ (vagyis kezdetben germánium csak a germánium rétegben van, míg a $\lambda/2$ helyen, vagyis a szilíciumban egyáltalán nincs), másrészt szimmetrikus diffúzió esetén $C(0,t=\infty)\cong 1/2$ és $C(\lambda/2,t=\infty)\cong 1/2$, a $\frac{\Delta C}{C_0} = \frac{C(0,t)}{C_0} - \frac{C(\lambda/2,t)}{C_0}$ hányadosok 0 és 1 közé normáltak. Az egyenlet alapján

a különböző hőkezelési időkhöz kiszámolva a C/C_0 hányadosok különbségét ($\frac{\Delta C}{C_0}$)

és α^2 függvényében ábrázolva azokat, a 3.4.1. ábrán látható görbe adódik.



3.4.1. ábra: A Fick II. egyenlet megoldásaként számolt relatív koncentrációk α^2 függvényében (α tartalmazza a diffúziós együtthatót és a hőkezelés idejét is.)

A $\frac{\Delta C}{C_0} \cong \frac{I(t)}{I_0}$ értékek kísérleti úton, ezúttal az RBS spektrumból is

meghatározhatók. Így az elméleti úton számolt görbét (3.4.1. ábra) a kísérleti $I(t)/I_0$ görbére illesztve az adott hőkezelési időhöz tartozó α^2 mennyiségek meghatározhatók, és a diffúziós együttható számolható. Mivel a Fick II. egyenlet megoldása feltételezte, hogy a diffúziós együttható nem függ a koncentrációtól, koncentrációfüggő esetben nem várható, hogy a két görbe illeszkedjen.

Rutherford-visszaszórásos spektrometria alkalmazása nanométer vastagságú vékonyrétegekre

A Rutherford visszaszórásos spektrometria mélységfelbontóképessége a felületen rendszerint 10-20 nm, ami a vékonyrétegek mélységi analíziséhez nem elegendő. Ezért a mérési paraméterek optimális megválasztása mellett ilyen esetekben a minta döntésével növeljük a mélységfeloldást. Ha a merőleges beeséshez képest a reakciósíkban a felület normálisához viszonyítva ϕ szöggel (döntési szög) a mintát elforgatjuk, akkor mintegy megnöveljük a relatív úthosszat, így a bombázó részecskék több energiát veszítenek egy-egy rétegen belül. Ennek következtében adott energiafeloldás mellett javul a mélységfeloldás. Ezen a módon természetesen a fenti változóktól függően 1-2 nm mélységfeloldás is elérhető, ami az RBS módszer egyik nagy előnye. Lásd például [Ba94].

A módszer alkalmazhatóságát egy saját mérésemből vett példán szemléltetem. Amorf Si/Ge multirétegek RBS analízisében felvett visszaszórási spektrum látható a 3.4.2. ábrán a minta döntési szögének a függvényében. A méréseket 18 nm rétegvastagságú amorf Si/Ge multiréteg esetében végeztem. Ugyanazon mérési paraméterek mellett csak a minta döntési szögét változtattam a 0°-60° szögtartományban. 1 MeV He⁺ nyaláb esetében a 60°-os elforgatás már elegendő volt a csúcsok megfelelő szeparáltságához. Ekkor a spektrumban a szilícium és germánium rétegek kellően kiszélesedtek anélkül, hogy a legbelső germánium réteg átfedett volna a felületi szilíciummal. Ugyanakkor a mélységfeloldás nőtt, ugyanis 60° döntési szögnél az ionok mintában megtett relatív úthossza kétszerese a merőleges beeséshez viszonyítva.



3.4.2. ábra: Amorf Si/Ge multiréteg RBS spektrumai rendre 0°, 20°, 40° és 60° döntési (tilt) szögeknél.

3.4.2 Kísérleti rész

Si/Ge multirétegek előállítása

A vékonyrétegek alapvetően fizikai vagy kémiai módszerekkel állíthatók elő. A fizikai módszerek közé soroljuk a porlasztást és a párologtatást, míg a kémiai módszerek esetén gáz vagy folyadék fázisból hő, elektromos áram vagy adott hullámhosszúságú fény hatására következik be a leválasztás. Bármely esetben a multirétegek előállításának követelményei: jó reprodukálhatóság, a rétegek egyenletessége (párhuzamossága és felületük simasága), a rétegvastagság szabályozhatósága és a rétegek szennyeződésmentessége.

Az említett eljárások közül kiemelkedő teljesítőképességű a magnetron-elvű porlasztás, amelynek nagy előnye, hogy a porlasztási sebesség finoman szabályozható, miáltal az előállított rétegek jellemzői jól beállíthatók. Az amorf Si/Ge multirétegek jelen értekezésben leírt termikus stabilitásának vizsgálatához a
mintákat ilyen típusú porlasztóval állították elő a KLTE Szilárdtest Fizikai Tanszék vékonyréteg laboratóriumában [Be98]. A kész minták rétegvastagságát transzmissziós elektronmikroszkóp (TEM) vizsgálatokkal ellenőrizték.



3.4.4. ábra: Tipikus amorf Si/Ge multiréteg keresztmetszeti TEM képe. A sötét csíkok a Ge rétegeknek, míg a világosak a Si-nak felelnek meg. Összesen 6 Si és 5 Ge réteg látható a Si hordozón. (A legfelső Si réteg a fehér háttér miatt nehezen megkülönböztethető.)

Mint az a 3.4.4. ábrán is látható, a rétegek egyenletesek és simák, számítások alapján a rétegvastagság az egymást követő rétegekben 1 nm-es hibahatáron belül reprodukálható. A rétegek szerkezetét RBS analízisekkel is igazoltam. (Részletesen lásd később.) Méréseimhez a következő biréteg vastagságú (λ) mintákat használtam: $\lambda = 10$ nm, 20 nm és 38 nm. Az oxidációs folyamatok minimalizálása miatt a hőkezelések során a mintákat nagytisztaságú, 99,999% Ar gázba helyezték. Mivel fontos volt, hogy a hőkezelés hatására ne kristályosodjon át egyik komponens sem, ezért a hőkezeléseket a kisebb termikus stabilitású amorf Ge kb. 423 °C-os (700K) fázisátalakulási hőmérsékleténél [Ch69] [Do85] alacsonyabb hőmérsékleten, 410 °C-on végezték. A hőkezelés időtartama 100-150 óra volt a rétegvastagságtól függően.

Kísérleti elrendezés az RBS vizsgálatokhoz

Az RBS analízist a nukleáris mikroszonda kamrájában végeztem. A jó mélységfeloldás érdekében a szokásosnál kisebb energiájú, 1 MeV, He⁺ makronyalábot alkalmaztam a bombázáshoz. A visszaszórt részecskéket a transzmissziós nyalábhoz képes 165°-os szögben elhelyezett 11 keV nominális energiafeloldású, 50 mm² hasznos felületű, Canberra gyártmányú PIPS detektorral észleltem. A mélységfeloldás növelése érdekében a mintát a síkján átmenő függőleges tengely mentén ϕ szöggel elforgattam. Annak érdekében, hogy a kilépési szög ne nagyon változzon, a detektort a nyalábra merőleges függőleges tengely körül kollimáltam egy 2mm×5mm blendével. Így a detektor térszöge a mérések során $\Omega = A/d^2 = 10 \text{ mm}^2/40 \times 40 \text{ mm}^2 = 6,25 \text{ msrad volt.}$

A mérésekhez használt egytengelyű forgatható mintatartó helyileg az ATOMKI-ban készült, a pontossága 1°. Mivel a minta döntésének hatására az ionok útja a mintában $1/\cos \phi$ szeresére nő, ezzel együtt a pontatlanságból eredő hibák is megsokszorozódnak. Ezért a Ge réteg vastagodásának a kimutatására vonatkozó nagy mélységfeloldású RBS méréseimet a Központi Fizikai Kutatóintézet Van de Graaff gyorsítójánál dr. Pászti Ferenc segítségével megismételtem. Az itt található háromtengelyű precíziós goniométer pontossága 0,01°. A 20 nm birétegvastagságú multirétegek analíziséhez 2 MeV He⁺ nyalábot alkalmaztunk. A döntési szög 77° és 85° volt. Mivel a detektor-minta távolság nagyobb volt, mint a mikroszonda kamrájában, ezért a térszög ezeknél a méréseknél $\Omega = A/d^2 = 2 \times 5 \text{ mm}^2/96 \times 96 \text{ mm}^2 = 1,08 \text{ msrad volt.}$

A geometria bizonytalanság csökkentése mellett minden esetben a lehető legjobb detektor energiafeloldással dolgoztam. Ezt a méréssorozatok előtt megmértem hitelesítő α-forrással, majd egy kis és egy nagy rendszámú (Al és Ni) fóliát használva standardként meghatároztam az RBS spektrum alapján is. Mindezek után felvettem egy ugyancsak standardként használt Si/Ge multiréteg spektrumát, amelyet a korábbi mérések adataival összehasonlítottam. A tényleges méréseket csak akkor kezdtem el, ha mindhárom módszer alapján megbizonyosodtam arról, hogy a mérési paraméterek ugyanazok, mint a

korábbiakban, tehát a mérési adatok megbízhatóan összehasonlíthatók a korábbi mérési eredményekkel.

Az RBS mérések paramétereinek optimalizálását és a mélységfeloldások számolását az MDEPTH számítógépes programmal, míg a mérési adatok kiértékelését az RBX számítógépes programmal végeztem. Az utóbbihoz a szokásos eljárást alkalmaztam, azaz először összeállítottam a hőkezeletlen minta rétegstruktúráját és a programmal kiszámoltam a hozzá tartozó RBS spektrumot. Majd a diffúziós elmélet figyelembevételével elkészítettem egy feltételezett "hőkezelt" rétegstruktúrát. Az ehhez számolt RBS spektrumot összehasonlítottam a mérttel, majd az eltérések figyelembevételével a rétegstruktúrát mindaddig finomítottam, míg a mért és szimulált spektrumok fedésbe nem kerültek. Mivel a méréseket és így a szimulációkat is kétféle döntési szögnél végeztem, bizton állítható, hogy az a rétegstruktúra, amely mindkét paraméter mellett visszaadta a mérési eredményeket megfelelt a valóságosnak.

3.4.3 Eredmények

Az RBS mérések kvantitatíven kiértékelhető módon tükrözik a szilícium és germánium vékonyrétegek periodicitását. A 3.4.5. ábrán egy tipikus Si/Ge multiréteg RBS spektruma látható.



3.4.5. ábra: $\lambda = 40$ nm biréteg vastagságú amorf Si/Ge multiréteg mért RBS spektruma. Az ábrán jól látható a periodikus rétegszerkezet, és az elemösszetétel. Mérési paraméterek: 1 MeV He⁺, 60° döntési szög.

A kinematikának megfelelően a spektrum nagyenergiás részén először a germánium atommagokról visszaszórt részecskék jele látható. A beütésszám arányos a koncentrációval. A germánium csúcsok közötti völgy a szilícium rétegek szélességét jellemzi. A minta nyalábirányhoz való bedöntésével megnő az ionok relatív úthossza a rétegekben, ennek hatására ott több energiát veszítenek, ami a csúcsok kiszélesedésében jelentkezik. Méréseimhez olyan döntési szöget választottam, amelynél ez a kiszélesedés maximális, de még nem fed át a felületi szilícium és a legbelső germánium réteg jele. A spektrumban a szilícium rétegek is jól láthatók, habár a kisebb szórási hatáskeresztmetszet miatt magasságuk kisebb, mint a germániumban. A minta előállítása során felvitt öt germánium és hat szilícium réteg közül a legbelső szilícium a spektrumban különálló csúcsként nem látható, mivel a hordozó szintén szilícium volt.

A diffúziós együttható számolásához a germánium koncentrációjának a változását a mért RBS spektrumok alapján határoztam meg a következő módon: Mivel a mélységfeloldás a mélység növelésével csökken és a rétegek szimmetrikusak voltak, ezért a legfelső germánium réteget választottam a változások követésére. Feltételezve, hogy a csúcsok Gauss-alakúak, a különböző ideig tartó hőkezelések után felvett és egymásra normált spektrumokban az első Ge csúcsot súlyozottan illesztettem a beütésszámok reciprokával, majd a számolt maximális Ge beütésszámokat ábrázoltam a hőkezelési idő függvényében. I₀ a hőkezeletlen minta maximális Ge beütésszáma, I(t) pedig az összes többi. (A szokásos röntgendiffrakciós meghatározások miatt ezen mennyiségek természetes alapú logaritmusának ábrázolása informatívabb a szilárdtestfizikusok számára.)



3.4.6. ábra: A Ge relatív koncentrációjának változása a hőkezelési idő függvényében az RBS analízisek alapján. (A pontokat összekötő vonal a szemléltetést segíti, nem illesztett görbe.)

Mérési eredményeim alapján megállapítható, hogy a diffúziós együttható függ a koncentrációtól, mivel az $\ln I(t)/I_0 - t$ függvény ellentétben a kristályos anyagokra jellemzőnél nem lineáris, hanem két részből tevődik össze. A hőkezelés elején a koncentrációk változása gyors – így a diffúzió is –, majd elég hosszú idő után a koncentrációgradiensek és így a diffúziós együttható is csökken, amelyet az $\ln I(t)/I_0$ függvény meredeksége abszolút értékének csökkenése mutat. Az első részben két folyamat is lehet, mely meggyorsítja a diffúziót. Az egyik a szerkezeti relaxáció (hibahelyek számának csökkenése), a másik pedig a kezdeti nagy koncentrációgradiens miatt a diffúziós együttható koncentrációfüggése.

A diffúziós együttható számszerű értékét ezen fejezet elméleti áttekintésében leírt módon határoztuk meg. A koncentrációváltozások elméleti modell alapján számolt és kísérletileg meghatározott értékeinek illesztését a következő ábra mutatja.



3.4.7. ábra: A Ge csúcsok intenzitásának változása a hőkezelési idő függvényében, az elméletileg számolt értékekkel (folytonos vonalak) illesztve.

Látható, hogy a teljes időtartamra nem lehet illeszteni a számolt görbét. Ennek az az oka, hogy a diffúziós együttható függ a diffúzióban résztvevő elemek koncentrációjától, míg az alkalmazott modellben [Ta92a] ez a függés nem szerepel. Így a folyamat elejére számolt $\tilde{D} = (4,35\pm0,22)\times10^{-22} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ diffúziós együttható a szilícium tiszta germániumban való diffúziójának együtthatóját adja meg, míg a folyamat végére vonatkozó $\tilde{D} = (4,55\pm0,25)\times10^{-23} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ már a Si_{0.2}Ge_{0.8} ötvözetben jellemzi a szilícium diffúzióját. Ez az eredmény összhangban van a vékonyabb rétegekre kisszögű röntgendiffrakcióval meghatározott $\tilde{D} = 2,4\times10^{-23} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ és 26 órás hőkezelés utáni $\tilde{D} = 4,1\times10^{-25} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ értékekkel [Be99]. Másrészt Auger-mélységi profilozással (1 nm-es mélységi feloldással) szintén megerősítették, hogy a szilícium gyorsan bediffundál a germánium rétegbe, míg az ellentétes folyamat nem figyelhető meg a vizsgált, elegendően hosszú hőkezelési időn belül [Cs**].

A szilícium és germánium mozgékonysága közötti nagy különbség következtében felléphet egy újabb effektus. Mint korábban említettem, a szilícium mozgékonysága nyolcszor nagyobb, mint a germániumé, így a hőkezelések hatására a szilícium gyorsan bediffundál és homogénen szétoszlik a germániumban. Mindeközben az ellentétes folyamat nagyon lassú, tehát a germánium szilíciumba való diffúziója elhanyagolható. Ebből az anyagmegmaradás törvénye szerint logikusan az következik, hogy mialatt a szilícium réteg elvékonyodik, addig szilícium-germánium a kialakuló ötvözetrétegnek meg kell vastagodnia.

Az effektus kimutatására irányuló, nagy mélységfeloldású méréseket a KFKI-RMKI-ban végeztem. A mérések eredményét a következő ábra mutatja:



3.4.8. ábra: Hőkezeletlen és hőkezelt (410 °C, 100 óra) amorf Si/Ge multiréteg RBS spektruma, 2 MeV He⁺, 77 ° döntési szög, 20 nm birétegvastagság.

Az ábrán látható hogy az egész rétegstruktúra spektruma kismértékben megvastagodott és eltolódott a kisebb energiák felé. Ennek oka a behatoló ionokat fékező felületi réteg oxidációja, és csak részben a Si germániumba való diffúziója. Szépen látszik, hogy a Si csúcsok amplitúdója csökken az elvándorlás és az oxidáció miatt. Csökken egyben a Si völgyek mélysége is, ami annak jele, hogy a szilícium a germániumba bediffundált, így nem kizárólag a szilícium rétegben található meg. Ezzel összhangban csökken a Ge csúcsok amplitúdója, mivel a He⁺ ionok nemcsak a germániumról, hanem a szilíciumról is szóródnak ebben a mélységben.

A Si-Ge ötvözetréteg vastagodása a mért spektrumok alapján nem volt direkt módon kimutatható sem a szokásos, sem a nagy mélységfeloldású mérések esetén. Ennek oka egyrészt az effektus kis mértéke, másrészt a zavaró oxidáció. A mért spektrumokat azonban szimuláltam, és mindkét döntési szög esetében az a rétegstruktúra adta vissza a mérési adatokat, amely esetében a 10 nm-es germánium réteg a hőkezelés hatására létrejövő szilícium diffúziója miatt 1 nm-t, azaz 10%-ot megvastagodott. Ennek a hatásnak a közvetlen kimutatása azért nehéz, mert 2 nm mélységfeloldást feltételezve legalább 20 nm-es germánium réteggel kellene dolgozni, ebben az esetben viszont ugyanennek a hatásnak az eléréséhez nagyon hosszú hőkezelési idő szükséges. Így azt lehet állítani, hogy az RBS mérések közvetett indikációt és jó kvantitatív becslést adnak az effektus mértékére. A megvastagodási hatás direkt kimutatására más módszert, pl. az Auger-mélységi analízist célszerű alkalmazni.

4. Összegzés

A Magyar Tudományos Akadémia Atommagkutató Intézetében az 5 MV-os Van de Graaff típusú gyorsítóberendezéshez telepített nukeáris mikroszondán végzett tudományos munkám során a következő eredményeket értem el:

Fejlesztőmunkám eredményeként megvalósult a mikronyalábbal végezhető Rutherford-visszaszórásos spektrometria a nukleáris mikroszonda mérőrendszeren. Ennek keretében Cornell- vagy IBM-geometriában elhelyezett részecskedetektorral kvalitatív és kvantitatív elemanalízis végezhető. A hagyományos RBS-mérések mellett a felületi topográfiai vizsgálatokhoz kifejlesztett detektortartókkal egyidejűleg két, egymástól függetlenül mozgatható detektorral, mérés közben is változtatható visszaszórási szögek mellett végezhető analízis. Új, a függőleges tengely körül forgatható mintatartó beépítésével pedig a súrlódó beesési szögnél végzett mérések is elérhetővé váltak. Ennek elsősorban a mélységfeloldás növelésénél van jelentősége, mivel így a hagyományos geometriáknál szokásos 10-20 nm-es felületi mélységfeloldás 2-5 nanométerre javítható, ami már alkalmas a nanométeres vastagságú vékonyrétegek mélységi analízisére is.

A kifejlesztett mérőrendszeren a következő fontosabb, új tudományos eredményeket értem el:

 Új eljárást vezettem be mikronyalábbal végzett Rutherford-visszaszórásos technikával, súrlódó szögű detektorelrendezést alkalmazva szilícium és szilícium alapú összetett szerkezetű minták felületi topográfiájának a vizsgálatára. Többféle felületi struktúránál értelmeztem az elemtérképeken és tomográfiás képeken mutatkozó árnyékhatásokat, amelyekkel a felületi egyenetlenségek a spektrum szimulációja nélkül és viszonylag egyszerű módon kimutathatók. 70-100 μ m mély üregekre és néhány mikrométeres kiemelkedésekre megmutattam, hogy az elemtérképek alapján hogyan határozható meg számszerűen a térbeli struktúrák mérete.

- 2. Meghatároztam implantált porózus szilíciumban a porozitás számszerű értékét az implantáció mélysége mentén. Mérési eredményeim alapján megmutattam, hogy az implantáció a pórusok betömörödését eredményezte, de nem folyamatosan a behatoló ionok pályája mentén, hanem csak az effektív hatótávolságuknál. Ez a tény azt mutatja, hogy a tömörödést okozó fizikai folyamat a nukleáris fékeződés.
- 3. Mikronyalábbal végzett RBS analízisekkel meghatároztam lézeres direktírással létrehozott SnO_x csíkok esetében a kvalitatív elemösszetételt a csíkokon belül és azokon kívül. Az ón elemtérképek alapján meghatároztam a csíkok méretét, amelyek a lézer teljesítményétől függően 26±2 μm és 42±2 μm közötti szélességűek voltak. Méréseim alapján megállapítható volt, hogy a kidolgozott új lézeres leválasztási eljárás jól szabályozható és reprodukálható vékonyréteg mintázatok előállítására.
- 4. RBS módszerrel, mikrométeres laterális feloldással meghatároztam az alkotóelemek eloszlását és a réteg összvastagságát impulzuslézeres elgőzölögtetéssel létrehozott monoelemes Sn, In, Bi és Sn-Bi ötvözet vékonyrétegek esetén. Mérési adataimmal lehetővé vált a leválasztási folyamat elméleti leírása és paramétereinek a meghatározása. Eredményeim alapján az indium és ón rétegekben a vastagságprofilok szimmetrikusak voltak, azok Lorentz-szerű függvénnyel illeszthetők, a számolt illesztési paraméterek pedig $k_x = k_y = 0,58$. A Bi vastagságprofil szimmetrikustól eltérő viselkedése további vizsgálatot igényel.

5. Rutherford-visszaszórásos analízissel Si/Ge amorf multirétegek nagy mélységfeloldású kvalitatív és kvantitatív elemzését végeztem el. Egymást követő hőkezelések és RBS analízisek során meghatároztam a rétegszerkezetet mind az összetevők mind a vastagság (periodicitás) szempontjából. Méréseim alapján a számolt diffúziós együtthatók: $\tilde{D} = (4,35\pm0,22) \cdot \times 10^{-22} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$ a szilícium tiszta germániumban való diffúziójára vonatkozóan, míg a folyamat végén kialakuló Si_{0,2}Ge_{0,8} ötvözetben $\tilde{D} = (4,55\pm0,25) \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$. Elvégeztem továbbá a mért spektrumok számoltakkal való illesztését, amely során a rétegszerkezetre vonatkozó szimulációk a Si gyors homogenizációját mutatták a Ge rétegben.

5. Summary

The fundamentals of ion-solid interactions have been extensively studied for decades at several laboratories in the past and nowadays are well known. Although, the initial motivation for these studies was the understanding of the nature of the phenomena, the important applications of ion beam for material modification and ion beam-related analysis techniques have turned the use of ion beams to great practical importance.

The need for a tool capable of probing solids with a spatial resolution of a few microns and with the analysing power of the commonly used IBA techniques has recently grown significantly due to the development of microelectronic devices and other technologies involving micron-sized structures. The ability of MeV ions to penetrate through the surface layers on a sample with little scattering, together with the ability to focus the ion beam to a probe size smaller than one micrometer is what gives the nuclear microprobe its analytical importance. The unique feature of it is that quantitative trace elemental analysis at high spatial resolution can be readily achieved.

An Oxford-type scanning, focusing, data acquisition, and analysis system was installed in 1995 at the single ended 5 MeV Van de Graaff accelerator of ATOMKI, Debrecen, Hungary. At the beginning its main applications were the elemental analysis and morphological observations on geological samples, characterisation of environmental and archaeological samples using PIXE technique. However the questions had been arisen from the materials scientists made necessary the implementation of a depth sensitive technique on the nuclear microprobe laboratory. Responding to their needs, Rutherford backscattering spectrometry (micro-RBS) was chosen. During the last 4 years the following problems were investigated with the micro-RBS system:

The objects of the work

- Observation of surface topography of micron-sized test samples and silicon membranes which are models of possible semiconductor devices and parts of integrated gas sensors operating with minimum power consumption, respectively.
- 3-dimensional micro-RBS studies of ion-implanted porous silicon in order to determine the underlying elemental process which is responsible for the densification.
- Micro-RBS analyses of inhomogeneous thin films prepared by different laser deposition methods to support the theoretical description of the preparation processes.
- Macro-RBS analyses of amorphous Si/Ge multilayers for the calculation of the interdiffusion coefficient.

I have adopted the RBS method at the nuclear microprobe of ATOMKI. Considering the local conditions and the above problems I have improved the micro-RBS set-up, too. By moving the detector from the traditional scattering angle into grazing exit angle position it can perform not only conventional RBS mapping, but it becomes sensitive also to the surface topography. Thus I have equipped our sample chamber with two well-collimated silicon surface barrier detectors movable (without breaking the vacuum) in a wide range of scattering angle (100°-170°) at opposite sides of the beam. For the high depth resolution RBS analyses we have developed a new, one-axis sample holder, which allows us to change the incident angle of the beam by tilting the sample. In this way the usual 10-20 nm depth resolution at the surface can be improved to 2-5 nm. This improved RBS set-up makes the micro-RBS analysis accessible for a wide range of applications.

Results

1. I have introduced a new method for observation of surface topography of samples with elevations and depressions. In case of silicon membranes and test samples I have showed that using micro-RBS technique the magnitude of the

surface topography can easily be obtained by simple trigonometry from the elemental mapping images. The advantage of the method is that in most cases the quantitative information about the surface topography can be obtained "insitu", i.e. during the measurement, which allows us to change or optimise the measuring conditions promptly. I have also demonstrated that in complex cases only tomographic images can provide information on the 3D structure of the sample.

- 2. By micro-RBS method I have determined the porosity quantitatively along the ion track used for ion-implantation of porous silicon. Results obtained for both columnar and spongy type porous silicon samples clearly indicate, that the densification occurs most intensively in a narrow depth region around the penetration depth of the ions, i.e., it is mainly caused by ion cascades. Based on this phenomenon, production of deeply buried narrow compact layers in porous materials seems to be possible.
- 3. By micro-RBS analyses of SnO_x patterns deposited by laser direct writing I have clearly showed the presence of Sn in the stripes on the bulk TiO_y substrate layer. RBS mapping images revealed that tin was deposited onto the substrate surface in form of continuous lines with well-defined contours, and the width of the stripes was between $26\pm 2\mu$ m and $42\pm 2\mu$ m, depending on the laser power. The results proved the good reproducibility of the developed deposition method.
- 4. I have determined the thickness profiles of thin films produced by liquid-target pulsed laser deposition. The areal density of the constituents along the symmetry axes of the deposits was measured by micro-RBS. The calculated thickness profiles of In, Sn and SnBi alloy films were strictly symmetrical, while the bismuth profiles showed a characteristic deviation from this shape.

The RBS data (except of Bi) could be well fitted by Lorentzian-like functions, originating from the so-called shifted Maxwellian velocity distribution.

5. In order to determine the interdiffusion coefficient in amorphous Si/Ge multilayers I have measured their elemental composition after subsequent annealing using high depth resolution RBS. For the calculation of the interdiffusion coefficient according to Fick's second low the concentration modulation of Ge was evaluated from the RBS spectra as a function of annealing time. The results confirm the theoretically predicted strong concentration dependence of the interdiffusion coefficient. Therefore the value $\tilde{D} = (4.35 \pm 0.22) \times 10^{-22} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$ obtained for the beginning of the interdiffusion process characterises the Si diffusion in pure Ge. After a long annealing treatment (150 hours at 683 °K) $\tilde{D} = (4.55 \pm 0.25) \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$ was found, which is characteristic for a Si_{0.2}Ge_{0.8} alloy. Furthermore, the layer structure fitted to the RBS data unambiguously shows the asymmetrical intermixing of Ge and Si.

Irodalomjegyzék

- [Ac93] Multicomponent and Multilayered Thin Films for Advanced Microtechnologies: Techniques, Fundamentals and Devices, Vol. 234, Szerk.: O. Auciello, J. Engemann, NATO ASI Series E: Applied,. Kluwer Academic Publishers; 1993
- [An96a] S.I. Anisimov, B.S. Luk'yanchuk, A. Luches, Appl. Surf. Sci., 96-98 (1996) 24.
- [An96b] F. Antoni, C. Fuchs, E. Fogarassy, Appl. Surf. Sci., 96–98 (1996) 50.
- [Ba94] N.P. Barradas, J.C. Soares, M.F. da Silva, F. Pászti, E. Szilágyi, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 94 (1994) 266.
- [Ba98] J.E.E. Baglin, J.C. Davis, P. Gabella, V.M. Prozesky, S. Sie, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 136-138 (1998) 35.
- [Ba00a] L. Bartha, I. Uzonyi, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 161-163 (1-4) (2000) 339.
- [Ba00b] N.P. Barradas, S. Parascandola, B.J. Sealy, R. Grötzschel, U. Kreissig, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 161-163 (1-4) (2000) 308.
- [Be98] D.L. Beke, G.A. Langer, M. Kis-Varga, A. Dudas, P. Nemes, L. Daróczi, Gy. Kerekes, Z. Erdélyi, Vacuum 50 Nos.(3-4) (1998) 373.
- [Be99] D.L.Beke, A. Dudas, A. Csik, Fuctional Materials, 6, No. 3 (1999) 539.
- [Bi80] J.P. Biersack, L.G. Haggmark, Nuclear Instruments and Methods 174 (1980) 257.
- [Bo88] G. Bomchil, A. Halimaoui, R. Herino, Microelectronic Engineering, 8 (1988) 293.

- [Br96] M. B.H. Breese, D.N. Jamieson, P.J.C. King, Materials analysis using a nuclear microprobe, John Wiley & Sons, New York, 1996
- [Ca90] L.T. Canham, Appl. Phys. Lett. 57 (1990) 1046.
- [Ca97] Properties of Porous Silicon, Szerk. L. Canham, INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, UK, 1997
- [Ch69] H.S. Chen, D. Turnbull, Journal of Applied Physics 40 (1969) 4214.
- [Ch78] W.-K. Chu, James W. Mayer, Marc-A. Nicolet, Backscattering Spectrometry, Academic Press, New York, 1978
- [Ch94] Pulsed Laser Deposition of Thin films, Szerk: D. B. Chrisey, G. K. Hubler, John Wiley & Sons, New York, 1994
- [Cs**] A. Csik, M. Menyhárd, G.A. Langer, D.L. Beke, Z. Erdélyi, A. Sulyok, Investigation of interdiffusion in amorphous Si/Ge multilayers by Auger depth profiling technique, App. Phys. Lett., közlésre benyújtva
- [Do85] E.P. Donovan, F. Spaepen, D. Turnbull, J.M. Poate, D.C. Jacobson, Journal of Applied Physics 57 (1985) 1795.
- [Do86a] R.Doolittle, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 15 (1986) 227.
- [Do86b] B.L. Doyle, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 15 (1986) 654.
- [Dü97] Cs. Dücső, É. Vázsonyi, M. Ádám, I. Szabó, I. Bársony, J.G.E. Gardeniers, A. van den Berg, Sensors and Actuators A 60 (1997) 235.
- [Ed80] R.D. Edge, U. Bill, Nuclear Instruments and Methods 168 (1980) 157.
- [Er99] Z. Erdélyi, D.L. Beke, P. Nemes, G.A. Langer, Philosophical Magazine A 79 (8) (1999) 1757.
- [Fe90] A. Fert, Metallic Multilayers, Materials Science Forum, 59-60 (1990) 439.
- [Fr96] M. Fried, T. Lohner, O. Polgár, P. Petrik, É. Vázsonyi, I. Bársony, J.P. Piel, J.L. Stehle, Thin Solid Films 276 (1996) 223.
- [Ga93] H. Galindo, A. B. Vincent, J. C. Sánchez-R, L. D. Laude, J. Appl. Phys., 74 (1993) 645.
- [Ge13] H. Geiger, E. Marsden, Phil. Mag. 25 (1913) 606.

[Ge96]	Geretovszky Zsolt, Lézeres direktírás folyadékfázisú prekurzorokból,
	Doktori értekezés, JATE Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék / MTA
	Lézerfizikai Tanszéki Kutatócsoport, Szeged, 1996.
[Gi97]	Giber János, Vargáné Josepovits Katalin, Gyulai József, Bíró László
	Péter, Diffúzió és ionimplantáció szilárdtestekben, Műegyetem Kiadó,
	1997
[Gr85]	A.L. Greer, F. Spaepen, Synthetic Modulated Structures, Szerk.: L.L.
	Chang, B.C. Giessen, Academic, New York, 1985
[Gr94]	G.W. Grime, M. Dawson, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 89
	(1994) 223.
[Ha86]	I. Hamberg, C.G. Granqvist, Journal of Applied Physics 60 (1986) 123.
[Ha94]	A. Halimaoui, Porous Silicon Science and Technology, Szerk.: J.C. Vial,
	J. Derrien, Springer-Verlag, 1994
[He87]	R. Herino, G. Bomchil, K. Barla, C. Bertrand, J.L. Ginoux, Journal of
	Electrochemical Society, 134 (1987) 1994.
[Ho88]	C.P. Hobbs, J.W. McMillan, D.W. Palmer, Nucl. Instr. and Meth. in
	Phys. Res. B 30 (1988) 342.
[Ja86a]	Chr. Janot, M. Roth, G. Marchal, M. Piecuch, A. Bruson, Journal of Non-
	Crystalline Solids 81 (1986) 41.
[Ja86b]	Chr. Janot, A. Bruson, G. Marchal, J. Phys. 47 (1986) 1751.
[1/209]	D.C. do Korolikova M.D.U. Broosa M.A. Marsh C.W. Crima Nucl
[Ke96]	D.G. de Kerckhove, M.B.H. Breese, M.A. Marsh, G.W. Offine, Nucl.
	Instr. and Meth. In Phys. Res. B 150-158 (1998) 579.
[Ki89]	A. Kinomura, M. Takai, T. Matsuo, M. Satou, A. Chayahara, S. Namba,
	Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) L1286.
[Ki90]	A. Kinomura, M. Takai, S. Namba, M. Satou, A. Chayahara, Nucl. Instr.
	and Meth. in Phys. Res. B 45 (1990) 523.
[Ki94]	A. Kinomura, Y. Horino, Y. Mokuno, A. Chayahara, M. Kiuchi, K. Fujii,
	M. Takai, Y-F. Lu, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 85 (1994) 689.
[Ko92]	J.C.S. Kools, T.S. Baller, S.T. De Zwart, J. Dieleman, Journal of Applied
	Physics 71 (1992) 4547.

85

[Kó94] E. Kótai, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 85 (1994) 588.

- [Lu91] J. G. Lunney, R.R. O'Neill, K. Schulmeister, Appl. Phys. Lett., 59 (1991) 647.
- [Ma70] J.W. Mayer, L. Eriksson, J.A. Davies, Ion Implantation in Semiconductors, Academic Press, New York, 1970
- [Ma77] Ion Beam Handbook for Material Analysis, Szerk.:J.W.Mayer és E.Rimini, Academic Press, New York, 1977
- [Ma98] A. Manuaba, F. Pászti, G. Battistig, C. Ortega, A. Grossman, Vacuum, 50 (1998) 349.
- [Me70] O. Meyer, J. Gyulai, J.W. Mayer, Surface Science 22 (1970) 248.
- [Me98] M. Menyhard, Surface and Interface Analysis 26 (1998) 1001.
- [Mi99a] C. Michelet, Ph. Moretto, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 150 (1999) 173.
- [Mi99b] C. Michelet, Ph. Moretto, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 158 (1999) 361.
- [Pá96] F. Pászti, A. Manuaba, E. Szilágyi, É. Vázsonyi, Z. Vértesy, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 117 (1996) 253.
- [Pá98] F. Pászti, E. Szilágyi, Z.E. Horváth, A. Manuaba, G. Battistig, Z. Hajnal,Á. Vázsonyi, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 136-138 (1998) 533.
- [Po90] A.E. Pontau, A.J. Antolak and D.H. Morse, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 45 (1990) 689.
- [Po99] P. Polesello, C. Manfredotti, F. Fizzotti, R. Lu, E. Vittone, G. Lerondel, A.M. Rossi, G. Amato, L. Boariono, S. Galassini, M. Jakšič, Z. Pastuovič, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 158 (1999) 173.
- [Pr86] S.M. Prokes, PhD. Theses, Harward, Univ. Cambridge, 1986
- [Pr87] S.M. Prokes, F. Spaepen, Mat. Res. Soc. Symp., Proc., Vol. 77 (1987) 305.
- [Pr95] S.M. Prokes, F. Spaepen, Applied Physics Letters 47 (3) (1995) 234.
- [Ra97] Rajta István, A pásztázó proton mikroszonda telepítése és tudományos alkalmazásai, doktori (PhD) értekezés, Kossuth Egyetemi Kiadó, Debrecen, 1997
- [Ru11] E. Rutherford, Phil. Mag. 21 (1911) 669.

[Sa92]	J. Saarilahti, E. Rauhala, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 64 (1992)
	734.
[Sc74]	K. Schmid, H. Ryssel, Nuclear Instruments and Methods 119 (1974) 287.
[St93]	G. B. Stephenson, Defect Diffusion Forum 95-98 (1993) 507.
[St94]	B. Stjerna, E. Olsson, C.G. Granqvist, Journal of Applied Physics, 76

- (1994) 3797.
- [St98] N. Stolwijk, H. Bracht, Landolt-Börnstien Vol. III 33A, 2-249., Szerk.M. Mehrer, Springer, Berlin, 1998
- [Sz95a] E.Szilágyi, F. Pászti, G. Amsel, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 100 (1995) 103.
- [Sz95b] T. Szörényi, Z. Kántor, L.D. Laude, Appl. Surf. Sci., 86 (1995) 219.
- [Sz00] E. Szilágyi, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 161-163 (1-4) (2000) 37.
- [Ta92a] Seyed Mohammad Tadayyon, Osamu Yoshinari, Kazuhide Tanaka, JPN.J. Appl. Phys. 31 (1992) 2226.
- [Ta92b] M. Takai, Y. Katayama, A. Kinomura, T. Lohner, S. Namba, H Ryssel, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 64 (1992) 277.
- [Ta94] M. Takai, D. Bollmann, K. Haberger, Appl. Phys. Lett., 64 (1994) 2560.
- [Te95] J.A. Leavitt, L.C. McIntyre, Jr., M.R. Weller, Backscattering Specrometry, a Handbook of modern ion beam materials analysis című kötetben, Szerk.: J.R. Tesmer, M. Nastasi, Materials Research Society, Pittsburgh, USA 1995
- [To00] Tompa Kálmán, Beke Dezső, Szilárdtestfizika és fizikai anyagtudomány, Fizikai tudományok az ezredfordulón, Szerk. Nagy Károly, Magyar Tudományos Akadémia, Budapest, 2000
- [Ts94] R. Tsu, D. Babic, *Porous Silicon Science and Technology*, Szerk.: J.C. Vial, J. Derrien, Springer- Verlag, 1994
- [Tu68] A. Turos, Z. Wilhelmi, Nukleonika 13 (1968) 975.
- [Tu69] A.L. Turkevich, E.J. Franzgrote, J.H. Patterson, Science, 165 (1969) 277.
- [Zh97] L.V. Zhigilei, B.J. Garrison, Appl. Phys. Lett., 71 (1997) 551.
- [Zi74] J.F. Ziegler, W-K. Chu, Atomic Data and Nuclear Data Tables 13 (1974) 463.

- [Zi77] J.F. Ziegler, *Helium Stopping Powers and Ranges in All Elements*, Pergamon Press, New York, 1977
- [Zi85] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids*, Pergamon Press, New York, 1985
- [Zi95] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, TRIM95 code

Az értekezés témakörében megjelent saját közlemények

- [Si98a] A. Simon, F. Pászti, I. Uzonyi, A. Manuaba, Á.Z. Kiss, Effect of surface topography on scanning RBS microbeam measurements, Vacuum, Vol. 50, No. 3-4, (1998) 503-506.
- [Si98b] A. Simon, F. Pászti, I. Uzonyi, A. Manuaba, Á.Z. Kiss, I. Rajta, Observation of surface topography using an RBS microbeam, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 136-138 (1998) 344-349.
- [Si98c] A. Simon, F. Pászti, I. Uzonyi, A. Manuaba, Á.Z. Kiss, Application of grazing exit angle in RBS microprobe measurements, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 136-138 (1998) 350-356.
- [Sz98a] T. Szörényi, Zs. Geretovszky, J. Tóth, A. Simon, Cs. Cserháti, Laser direct writing of tin oxide patterns, Vacuum Vol. 50 No. 3-4 (1998) 327-329.
- [Sz98b] T. Szörényi, Zs. Geretovszky, L. Kelemen, J. Tóth, A. Simon, *Tin-oxide pattern deposition by laser direct writing*, SPIE Vol. 3404 (1998) 173-177.
- [Si99] A. Simon, F. Pászti, A. Manuaba, Á.Z Kiss, 3-dimensional scanning of ion-implanted porous silicon, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 158 (1999) 658-664.
- [Ká99] Z. Kántor, T. Szörényi, Zs. Tóth, A. Simon, L. Gombos, Analysis of thickness profiles of pulsed laser deposited metal films, Applied Surface Science 138-139 (1999) 599-604.
- [Si00] A. Simon, A. Csik, F. Pászti, Á.Z. Kiss, D. L. Beke, L. Daróczi, Z. Erdélyi, G.A. Langer, Study of interdiffusion in amorphous Si/Ge multilayers by Rutherford backscattering spectrometry, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B, 161-163 (2000) 471-475.
- [S100] J. Slotte, A. Laakso, T. Ahlgren, E. Rauhala, R. Salonen, J. Räisänen, A. Simon, I. Uzonyi, Á.Z. Kiss, E. Somorjai, Influence of surface properties on the diffusion profiles obtained by Rutherford backscattering spectrometry, Journal of Applied Physics, Vol. 87 No. 1. (2000) 140-143.

Köszönetnyilvánítás

Köszönöm témavezetőmnek, dr. Kiss Árpád Zoltánnak, a fiz. tud. doktorának, hogy ezzel a perspektivikus témával bízott meg, amelyben való elmélyedés és a kapcsolódó kutatási feladatok nagy örömöt jelentettek, és jelentenek ma is számomra. Külön köszönöm támogatását és segítségét, valamint azt, hogy munkámhoz mindvégig biztosította a szükséges feltételeket.

Köszönetemet fejezem ki dr. Koltay Edének a fiz. tud. doktorának, amiért tanácsaival, tapasztalatival és inspiráló érdeklődésével segítette munkámat.

Hálás köszönettel tartozom dr. Pászti Ferencnek (KFKI-RMKI), a fiz. tud. kandidátusának, hogy megismertette velem az RBS módszert, és bármikor önzetlen, segítő támogatást nyújtott szakmai kérdésekben.

Köszönöm dr. Szilágyi Editnek a fiz. tud. kandidátusának a szakmai diszkussziókat, és különösen az értekezés végső formába öntése előtti átolvasását és értékes tanácsait.

Köszönettel tartozom az ATOMKI Elektrosztatikus Gyorsítók Osztály minden dolgozójának, hogy munkám során kellemes, együttműködő légkörben dolgozhattam.

Külön köszönetet mondok dr. Uzonyi Imre fizikus kollégámnak, továbbá dr. Bartha László és Nagy András mérnököknek, főként a műszaki fejlesztések során kifejtett tevékenységükért. A VDG-5 gyorsítóberendezést üzemeltető kollégáknak köszönöm segítőkész munkájukat.

Köszönöm társszerzőimnek, hogy megtiszteltek kutatási feladataikban való részvételemmel, amelynek keretében érdekes témákat ismerhettem meg. Külön kiemelném dr: Beke Dezsővel a fiz. tud. doktorával és dr. Langer Gáborral a fiz. tud. kandidátusával (Debreceni Egyetem Szilárdtestfizikai Tanszék) a diffúziós folyamatokra vonatkozó, míg dr. Szörényi Tamással a fiz. tud. doktorával és dr. Kántor Zoltánnal a fiz. tud. kandidátusával (MTA Lézerfizikai Tanszéki Kutatócsoport, Szeged) a lézeres leválasztási eljárásokról folytatott eszmecseréinket.

Köszönöm a KFKI-RMKI dolgozóinak, hogy az intézetükben tett látogatásaim során őszinte örömmel és segítőkészséggel fogadtak, és vártak vissza.

Hálával tartozom családomnak, akik gyakran önfeláldozásukkal is lehetővé tették, hogy tanulmányaimat végezhessem. Külön köszönöm férjemnek kutatói munkám mindvégig önzetlen és megértő támogatását.