



1949

# **Nanoskálájú atomi mozgások vizsgálata Cu/Si vékonyfilmekben**

Egyetemi doktori (PhD) értekezés

Bodnár Eszter

témavezető  
Dr. Vad Kálmán

DEBRECENI EGYETEM  
Természettudományi és Informatikai Doktori Tanács  
Fizikai Tudományok Doktori Iskola  
Debrecen, 2024



*Ezen értekezést a Debreceni Egyetem Természettudományi és Informatikai Doktori Tanács Fizikai Tudományok Doktori Iskola Szilárdtestfizika és Anyagtudományi programja keretében készítettem a Debreceni Egyetem természettudományi doktori (PhD) fokozatának elnyerése céljából.*

*Nyilatkozom arról, hogy a tézisekben leírt eredmények nem képezik más PhD disszertáció részét.*

*Debrecen, 2024. ....*

.....

*Bodnár Eszter*  
*doktorjelölt*

*Tanúsítom, hogy Bodnár Eszter doktorjelölt 2018-2024 között a fent megnevezett Doktori Iskola Szilárdtestfizika és Anyagtudományi programjának keretében irányításommal végezte munkáját. Az értekezésben foglalt eredményekhez a jelölt önálló alkotó tevékenységével meghatározóan hozzájárult. Nyilatkozom továbbá arról, hogy a tézisekben leírt eredmények nem képezik más PhD disszertáció részét.*

*Az értekezés elfogadását javaslom.*

*Debrecen, 2024. ....*

.....

*Dr. Vad Kálmán*  
*témavezető*

Készült az Atommagkutató Intézetben (ATOMKI)

A dolgozat elkészítését a TKP2021-NKTA-42 és a  
2019-2.1.7-ERA-NET-2021-00021 pályázatok támogatták.

# Nanoskálájú atomi mozgások vizsgálata Cu/Si vékonyfilmekben

Értekezés a doktori (Ph.D.) fokozat megszerzése érdekében  
a fizika tudományágban

Írta: Bodnár Eszter  
okleveles Fizikatanár és Kémiaatanár

Készült a Debreceni Egyetem Fizikai Tudományok Doktori Iskola  
Szilárdtestfizika és anyagtudományi programja keretében

Témavezető: Dr. Vad Kálmán

Az értekezés bírálói:

Dr. ....

Dr. ....

A bírálóbizottság:

elnök: Dr. ....

tagok: Dr. ....

Dr. ....

Dr. ....

Dr. ....

Az értekezés védésének időpontja: 2024. .... .



## Tartalomjegyzék

1.	Bevezetés.....	1
2.	Irodalmi előzmények.....	3
2.1.	Atomi migrációs/diffúziós mozgások vizsgálata .....	3
3.	Fizikai háttér.....	7
3.1.	Szemcsehatár struktúrák .....	7
3.2.	Atomi mozgások természete .....	11
3.2.1.	Szemcsehatár-diffúzió.....	15
3.2.2.	Felületi diffúzió.....	21
3.3.	Szegregációs faktor a szemcsehatárokon.....	23
3.4.	Mérési elrendezés.....	24
4.	Mintakészítési és mérési eszközök.....	28
4.1.	Porlasztás .....	28
4.2.	Kisenergiás ionszórásos spektroszkópia .....	29
4.3.	Röntgen-gerjesztésű fotoelektron-spektroszkópia .....	35
4.4.	Másodlagos semlegesrészecske tömegspektrometria .....	37
4.5.	Röntgen-diffrakció.....	39
4.6.	Pásztázó elektron mikroszkópia.....	41
4.7.	Alagútáram-mikroszkópia.....	42
5.	Mérési eredmények .....	43
5.1.	Si felületi megjelenése, diffúziós együttható meghatározása .....	45
5.2.	A Si mélységi eloszlása, diffúziós együtthatók meghatározása.....	50
5.3.	A Cu/Si határfelület vizsgálata .....	59

5.4.	A Cu felület röntgen-fotoelektron spektroszkópiai vizsgálata.....	61
5.5.	A Cu felület Si-al való borítottságának vizsgálata.....	63
5.6.	A Si felületi szegregációja szigetképződéssel.....	65
6.	Összefoglalás.....	71
7.	Tézispontok .....	74
8.	Summary .....	76
9.	Köszönetnyilvánítás .....	79
10.	Irodalomjegyzék .....	80
11.	Publikációs Jegyzék.....	89

## Rövidítések

<b>SIMS</b>	Secondary Ion Mass Spectrometry, másodlagos ion tömegspektroszkópia
<b>EMPA</b>	Electron probe micro-analyzer, elektronnyalábos mikroanalízis
<b>AES</b>	Auger Electron Spectroscopy, Auger-elektron spektroszkópia
<b>SNMS</b>	Secondary Neutral Mass Spectrometry, másodlagos semleges részecske tömegspektroszkópia
<b>XPS</b>	X-ray Photoelectron Spectroscopy, Röntgen-fotoelektron spektroszkópia
<b>LEIS</b>	Low Energy Ion Spectroscopy, kisenergiaás ionszórásos spektroszkópia
<b>LAB</b>	Low Angle Boundary, kisszögű szemcsehatár
<b>HAGB</b>	High Angle Grain Boundary, nagyszögű szemcsehatár
<b>CVD</b>	Chemical Vapour Deposition, kémiai gőzfázisú leválasztás
<b>PVD</b>	Physical Vapour Deposition, fizikai gőzfázisú leválasztás
<b>UHV</b>	Ultra High Vacuum, ultranagy vákuum
<b>XRD</b>	X-Ray Diffraction, röntgen-diffrakció
<b>SEM</b>	Scanning Electron Microscope, pásztázó elektronmikroszkóp
<b>SPM</b>	Scanning Probe Microscopy, pásztázó tűszondás mikroszkópia
<b>AFM</b>	Atomik Force Microscop, atomerő mikroszkóp



## 1. Bevezetés

Napjainkban az elektronikai ipar fejlődésével, a miniatürizálás és a nagyfokú integráció következtében, a mikroelektronikai áramkörök alkatrészeinek és vezetékének mérete lecsökken a nanométeres tartományba. A high-tech technológiában a félvezető anyagok játsszák a fő szerepet az ipari és a mindennapi elektronikai eszközök készítésekor. A szilícium (Si), mint félvezető, az egyik legfontosabb alapanyag a mikroelektronikában a memória és processzor chip-ek gyártásában, a számítógépekben, vagy az energiatermeléshez használt napelemcellák készítésében, illetve az akkumulátorgyártásban is. Az elektronikai elemek összekapcsolásához jó elektromos vezetőképességgel rendelkező fémre van szükség, pl. a rézre (Cu). Az anyagfajta megválasztása mellett nagy szerepet játszik az eszközök szerkezeti felépítése is, mivel a rétegszerkezetekben határfelületek alakulnak ki a különböző elektromos vezetőképességű rétegek (anyagok) között. Ez azt jelenti, hogy keveredésükkel [1], vagy csak az egyik anyagnak a másikon való átjutásával, degradálhatják a fémes kapcsolatokat az elektronikai eszközben, lecsökkentve azok működési élettartalmát. A degradáció szempontjából lényeges folyamatok az elektromigráció és a termikusan indukált atomi migráció. Ez utóbbi folyamat kevésbé feltérképezett alacsony hőmérsékleteken. A 100-180 °C hőmérsékleti tartomány, mely üzemi hőmérsékleti tartománynak felel meg az ólommentes forrasztás gyártástechnológiai folyamatában, a termikus gerjesztési folyamatok szempontjából alacsony hőmérsékleteknek számítanak (a technológiai hőmérsékleti tartomány az alkatrészek beültetésekor 200-250 °C is lehet) [2]. Továbbá, a Si-Cu anyagpárt lítium akkumulátorok anódjaként is alkalmazzák [3-7]. A klasszikusan ismert kísérleti technikákkal ebben a hőmérsékleti tartományban, a szükséges érzékenység hiánya miatt, nem lehet vizsgálatokat végezni. Ezért alig található irodalmi adat. A Si és Cu atompár esetében sem voltak olyan kísérleti

adatok a szakirodalomban, melyek helyesen írják le az alacsonyhőmérsékleti tartomány atomi mozgásait.

Doktori munkám során új mérési módszereket alkalmaztam a hőkezelés hatására lejátszódó atomi migrációs folyamatok feltérképezésére. A vizsgálatokat Si hordozón lévő Cu/Si vékonyfilmekben végeztem az Atommagkutató Intézet felületfizikai laboratóriumában. Néhány nanométeres vastagságú réz rétegekben, Si atomok termikusan indukált vándorlását vizsgáltam alacsony hőmérsékleteken, kisenergiás ionszórás spektroszkópiával. A vizsgálatok elsődleges célja a módszer alkalmazhatóságának ellenőrzése volt, továbbá új jelenségek feltárása, leírása és a jelenségek mögött rejlő fizikai folyamatok megértése olyan elempár esetében, mely az elektronikai technológiákban is széleskörben alkalmazott. A kutatómunka célja volt a fizikai folyamatok hatására végbemenő szerkezeti változások feltérképezése is.

## 2. Irodalmi előzmények

### 2.1. Atomi migrációs/diffúziós mozgások vizsgálata

Szilárdtestekben történő atomi mozgások vagy diffúzió leírására a rendszer méretskálája szerint megkülönböztetünk:

- makroszkopikus vizsgálati módszereket, melyek átlagos koncentrációval számolnak, érvényesek a Fick-törvények, és bevezethető a fenomenologikus diffúziós állandó.
- indirekt módszereket, melyek mikroszkopikus skálán mozognak. Ezekben a megközelítésekben atomi ugrásokkal számolnak. Érzékenyek a kis mértékű anyagi vándorlásra, és megfelelő esetekben az Einstein-Smoluchowski reláció is alkalmazható a folyamat leírására [8].

A legtöbb makroszkopikus vizsgálati módszer alapja a szeletelés. A diffúziós hossz mentén vékony, de makroszkopikus méretű, szeleteket készítenek az anyagból, melyek elemvizsgálattal lehet meghatározni a diffúziós együtthatót. Ha porlasztásos technikával végzik a szeletelést, általában tömegspektrométerrel határozzák meg a bediffundált anyagmennyiséget. Ha radioaktív izotópot diffundáltatnak az anyagba (ez a radio-nyomjelzéses technika), a szelet radioaktivitását mérik és a radioaktivitás mértékéből következtetnek a diffundált anyagmennyiségre.

A radio-nyomjelzéses technika régóta ismert eljárás az öndiffúzió és oldatban történő diffúzió vizsgálatára. A módszer alkalmazhatóságának feltétele, hogy rendelkezésre álljon a megfelelő felezési idejű izotóp. Ennek hiánya sajnos korlátozza a módszer alkalmazhatóságát. Az izotóp nyomjelzéses diffúziós kísérleti technikában a szemcsehatár diffúziót általában a forrástól nagy távolságokban lehet vizsgálni, ami 10-100  $\mu\text{m}$ -es távolságoknak felel meg. A módszert Divinski és társai alkalmazzák magas szinten a diffúziós mérés technikában [1]. Ha a hőmérsékletet alacsony értékre csökkentjük, lecsökken a migrációs folyamatok sebessége, ezáltal a

mérendő intenzitások a detektálási küszöbérték alá esnek. Amennyiben a méréstechnika nem igényli a radio-izotópos nyomjelzés alkalmazást, a mechanikai vagy porlasztásos szekcionálási technikával elvégzett mélységprofil-analízissel a diffúzió széles elemskálán vizsgálható. Mélységprofilok készíthetők másodlagos ion tömegspektroszkópiával (Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS) 1-2 nm, elektronnyalábos mikroanalízissel (Electron Probe Micro-Analyzer, EPMA) 1  $\mu\text{m}$ , Auger-elektron spektroszkópiával (Auger Electron Spectroscopy, AES) 1-5 nm [9-11], vagy másodlagos semleges részecske tömegspektroszkópiával (Secondary Neutral Mass Spectrometry, SNMS) 1-2 nm [12, 14, 15] felbontó képességgel.

Alacsony hőmérsékleteken a mélységprofil-analízis érzékenységének nagyoknak kell lenni, mert a térfogati diffúzió 'befagy', továbbá a szemcsehatárokból a szemcsék felé irányuló atomi mozgás is minimális, így a detektálni kívánt atomok mennyisége kicsi [10,16]. Mivel dolgozatomban nem vizsgálom a térfogati diffúziós jelenségeket, ezért a továbbiakban a szemcsehatármenti diffúziós és az alacsony hőmérsékleti vizsgálati módszerek bemutatására szorítkozom.

Nem mélységprofil-analízissel történő szemcsehatáron zajló migráció vizsgálatára az első kísérleti méréseket Hwang és munkatársai végezték 1979-ben felületi akkumulációs eljárás alkalmazásával [16, 17]. Elképzelésük szerint a termikus gerjesztés hatására a vékonyrétegből, vagy egy forrásfelületről a vékonyrétegen keresztül, a felszínre jutó atomok a felszínen egy vékonyréteget képeznek. Ennek oka, hogy a felületi atomi mozgás jóval gyorsabb, mint a rétegben való előrehaladás [1]. Ebből következik, hogy a felületi atomok számának növekedését a hőkezelési idő függvényében a vékonyrétegben lejátszódó diffúziós folyamatok határozzák meg. Kísérletükben AES módszert alkalmaztak ezüst atomok polikristályos arany filmen keresztül történő migrációjának a megfigyelésére alacsony hőmérsékleten. A felületen akkumulálódó atomok mennyiségének időbeni változását AES-sel mérték.

Az egyik fő mérés technikai problémájuk az volt, hogy az Auger-elektron gerjesztéshez használt elektronnyaláb is fűtötte lokálisan a minta felületét, inhomogén hőmérsékleteloszlást előidézve a mintában. Az AES-val tipikusan 1-5 nm mélységben vizsgálható a felület, ezért az AES a felületi vizsgálati módszereknek egyik fő eszköze. A felületi akkumulációs módszer egy érzékeny technika, de nem alkalmas mélységi elemeloszlások feltárására [10, 11, 17, 19, 20]. Továbbá, alacsony hőmérsékleten a térfogati diffúzió befagy és nincs térfogati vándorlás, a szemcsehatár menti diffúzió vizsgálatát mégis nehezíti, hogy a Harrison-féle osztályozás szerinti tisztán C-típusú kinetika, avagy csak szemcsehatárokon történő diffúzió [1, 18-21], mellett sokszor jelen van a B-típusú kinetika is, mely esetében már a térfogati diffúzió is megfigyelhető [22]. Ebben az esetben ismerni kell a szegregációs faktort is, vagyis a rendszer szegregációs (atomi elrendeződésének) tulajdonságai ismeretére is szükség van, mely tovább bonyolítja a kiértékelést [1, 8, 23].

A felületi-akkumulációs eljárásban a felületi koncentráció meghatározására Röntgen-fotoelektron spektroszkópiát (XPS) elsőnek Bastl és munkatársai alkalmaztak alumínium aranyban történő szemcsehatár diffúziójának a vizsgálatára [24]. Takáts és munkatársai kisenergiás ionszórásos spektroszkópiát (Low energy ion spectroscopy, LEIS) alkalmaztak Cu/Ni rendszer vizsgálatára 423-463 K (150-190 °C) hőmérséklet tartományban [25]. A módszerrel a tisztán C-típusú kinetikájú szemcsehatár diffúzió is vizsgálható kísérletileg, alacsony hőmérsékleten. Wippele és Suzuoka [16] a diffúzió eredményeként kialakult mélységprofil feltárásával vizsgálta a diffúziót a forrás állapotának a függvényében. Megállapították, hogy a koncentrációprofilnak a forrástól való legtávolabbi része ad felvilágosítást a szemcsehatár diffúzióra és független a forrás állapotától. A mélységprofil vizsgálati módszer előnye, hogy segítségével megalkotható a diffúziós profil is.

Kutatómunkámban kisenergiás ionszórásos technikát (Low-energy ion scattering spectroscopy, LEIS) alkalmaztam felületi akkumulációs folyamatok

vizsgálatára. A mérési elrendezés kialakításakor ügyeltem az érzékenységre, mely meghatározza a felületről begyűjthető információt, és a mérés alatt bekövetkező felületi degradációra. Szerettem volna meggyőződni arról is, hogy a kísérleti elrendezés vajon lehetővé teszi-e a néhány másodperc alatt lezajló folyamatok tanulmányozását, miközben olyan kísérleti eredményeket kapok melyek újnak számítanak és a folyamat dinamikájáról is kapok információkat. Ezért szilícium atomok diffúzióját vizsgáltam polikristályos réz rétegben. A könnyebb vizsgálhatóság érdekében a Si réteg szerkezetét amorfnak választottam, csak későbbi kutatások célja lesz a kristályos réteg alkalmazása. Hőmérsékleti tartománynak pedig a 120-180 C (393-453 K) tartományt, mely elég alacsony a vizsgálni kívánt jelenségek lejátszódásához, de nem elég magas a térfogati diffúzió aktiválásához, továbbá átfed technológiai és üzemi hőmérsékleti tartományokkal is. Ez a hőmérséklettartomány lehetővé teszi, hogy még az ipar számára is fontos kísérleti eredményeket kapjunk. Bár mindkét anyagot gyakran alkalmazzák az elektronikai iparban, a Si alacsony hőmérsékleti diffúziós folyamatai rézben mégsem ismertek megfelelően.

### 3. Fizikai háttér

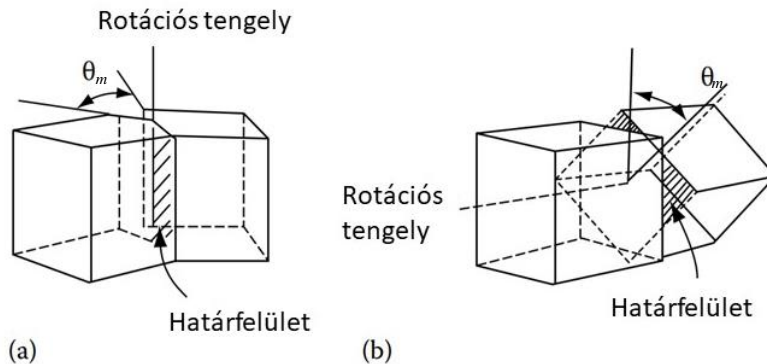
Az anyagok makroszkopikus tulajdonságai, pl. a mechanikai, optikai, mágneses és elektromos, jelentősen függenek az anyag kristályszerkezetétől. A szilárdtestek kristályszerkezete lehet egykristály, polikristály, vagy amorf. Az egykristályt hosszútávú rend, a polikristályt rövidtávú rend, az amorfot pedig rendezetlenség jellemzi [26].

A polikristályos anyagokat sok elkülöníthető szemcse vagy krisztallit építi fel, melyek azonos összetételűek, de különböző a kristályszerkezetük és a kristálytani orientációjuk. A szemcsék közös határfelületét nevezzük szemcsehatárnak. A szemcsehatár tanulmányozását megnehezíti a struktúra változatossága és a nanométeres skálájú tulajdonságainak közvetlen megfigyelhetősége.

#### 3.1. Szemcsehatár struktúrák

A szemcsehatár geometriát legalább öt független makroszkopikus paraméter, azaz szabadsági fok határozza meg [27, 28]. Három paraméter szükséges a rotációs tengely orientációjának meghatározásához és további két paraméter a határfelület síkjának a meghatározásához.

A szemcsehatár különböző osztályokba sorolható: dőlt szemcsehatár, ha a rotációs tengely merőleges a határ síkjának a normálisára; csavart szemcsehatár, ha a rotációs tengely párhuzamos a határsík normálisával, melyet az 1. ábra szemléltet [29].  $\theta_m$  a kristályszemcsék egymáshoz viszonyított elforgatását, vagyis miszorientációját, jellemzi, így miszorientációs szögnek nevezzük [30]. A valóságban egy szemcsehatár keveréke a dőlt és csavart típusoknak, ami miatt felbontható megfelelő komponensek keverékére, azaz él- és csavardiszlokációkra. A szemcsehatárok szimmetrikusak, ha a határ síkja leír egy szimmetriát a szemcsék rácsaival (pl. ikerhatár); egyéb esetben aszimmetrikusnak nevezzük.

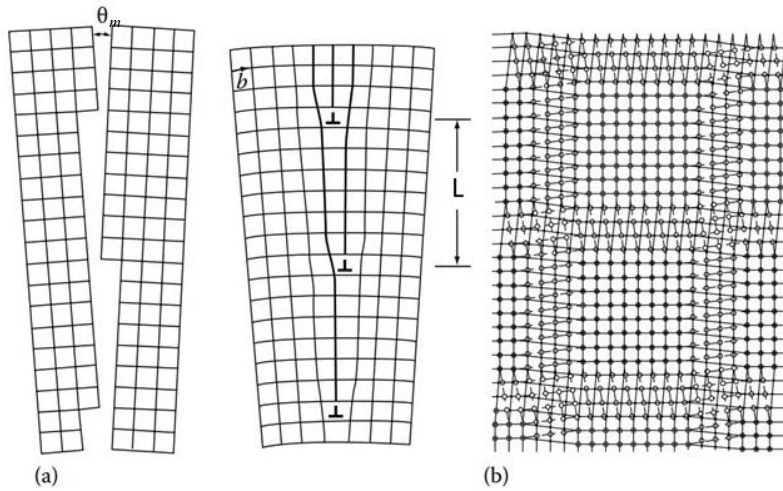


1. ábra. A kristály relatív orientációja és a határ formái (a) dőlő határ,  
(b) csavart határ [29]

A leggyakoribb szemcsehatár típusok:

- Kísszögű szemcsehatár (Low Angle Boundary, LAB),  $\theta_m < 15^\circ$ , mely diszkrét és tisztán elkülöníthető él-diszlokációkból áll, a diszlokációk közötti távolság elég nagy [1].
- Nagyszögű szemcsehatár (High Angle Grain Boundary, HAGB)  $\theta_m > 15^\circ$ , az él-diszlokáció struktúra nem nyilvánvaló, a diszlokációk közötti távolság kicsi [1, 31, 32].

A kísszögű szemcsehatár esetében a legegyszerűbb szemcsehatár a szimmetrikusan dőlő szemcsehatár, mely tükörszimmetriát mutat. A szemcsehatár értelmezhető párhuzamos él-diszlokációk rendszereként, mely jól látható a 2. ábrán, vagy csavart szemcsehatárok esetében csavardiszlokációk sík hálózataként [32]. A diszlokációk közötti terület tökéletesen illeszkedik mindkét kristályba, míg a diszlokációs magok területei rossz illeszkedésűek és a kristályszerkezetük nagyon torzult. Kis szabadtérfogat jellemzi, az atomok közötti kötések szinte alig torzultak.



2. ábra. (a) Kis-dőlésszögű szemcsehatár, (b) kis-szögű csavart határ: o atom a kristályban a határ alatt, • atom a kristályban a határ fölött,  $\vec{b}$  a Burgers-vektor[29].

A LAB teljes energiája közelítőleg arányos a szemcsehatár diszlokáció-sűrűséggel a szemcsehatár egységnyi területén található diszlokációk számával, ami függ a diszlokációk távolságától  $L$ , [33]:

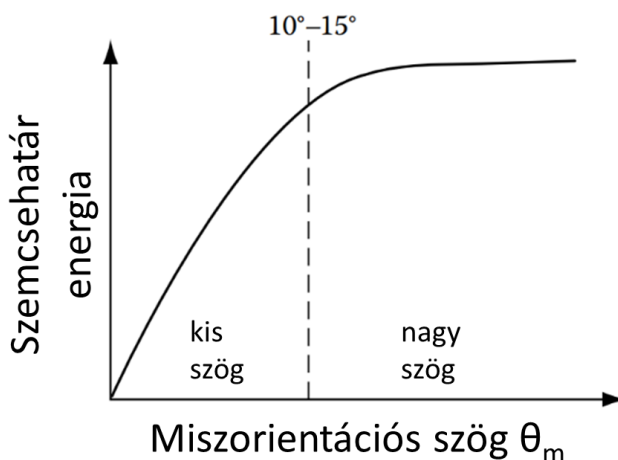
$$L = \frac{\vec{b}}{\sin \theta_m} \approx \frac{\vec{b}}{\theta_m}, \quad (1)$$

ahol  $\vec{b}$  a diszlokáció Burgers-vektora [29, 33],  $\theta_m$  a miszorientációs szög. Kis  $\theta_m$  értéknél a diszlokációk közötti távolságok nagyok és a szemcsehatár energiája arányos a diszlokáció-sűrűséggel.

A két szemcse közötti  $\theta_m$  miszorientációs szöget növelve a diszlokációk közötti távolság csökken és a diszlokációs magok átfednek, ami az energianövekedést kompenzálja. Ha a miszorientáció meghaladja a  $10-15^\circ$ -t, a diszlokációs helyek közötti távolság túl kicsi ahhoz, hogy a diszlokációs élek átlapoljanak a szemcsék között. Ebben az esetben lehetetlen meghatározni egy

elkülönülő diszlokációt és a szemcsehatár energiája független a miszorientáció mértékétől.

A  $\theta_m > 10\text{-}15^\circ$  miszorientációs szög esetén a szemcsehatárt rendezetlen szerkezetű nagyszögű szemcsehatárnak nevezzük (random high-angle grain boundary). A nagyszögű szemcsehatárnak rosszul illeszkedő nagy területe és relatíve nyitott struktúrája van. Az atomok közötti kötések felszakadnak vagy nagyban torzulnak, ami miatt a szemcsehatár viszonylag nagy energiával rendelkezik. A diszlokációs terület túl kicsi, így a diszlokációs magok átfednek, önálló magok nem tudnak kialakulni. Megfigyelték, hogy a nagyszögű határok energiája egyharmada a felületi szabad energiának [34].



3. ábra. Szemcsehatár energiája a miszorientációs szög függvényében [29].

A szemcsehatár energiájának a miszorientációs szögtől való függését a 3. ábra mutatja. A mikrostruktúrák, amelyek összekapcsolják a szemcséket a térben, jól meghatározhatóak. Szükséges megjegyezni, hogy a valóságban ezek a mikroszerkezetek háromdimenziós rendszerek. Két szemcse egy síkon keresztül kapcsolódhat (szemcsehatár), három szemcse egy vonalon keresztül (szemcse él), négy szemcse pedig egy pontban (szemcse sarok). Ezeket a kapcsolódásokat, mint

egydimenziós hibákat, alig tanulmányozták, pedig sok anyagi tulajdonságot meghatároznak [27, 28].

A dolgozatomban vizsgált minták esetében a szemcsehatárok nagyszögű illeszkedésűek a mintakészítés során kialakuló polikristályos szerkezet révén, mivel a Cu lapcentrált köbös kristályszerkezetű, a szemcsék pedig random kristály orientációjúak [35-37]. Az általam vizsgált alacsony hőmérséklettartományban az atomi mozgás ezeken a szemcsehatárokon keresztül történik, itt alakul ki a translációs zóna, vagyis az átmeneti zóna. Ezáltal az atomi mozgások természete is meghatározottá válik, melyet a következő fejezetben részletezek.

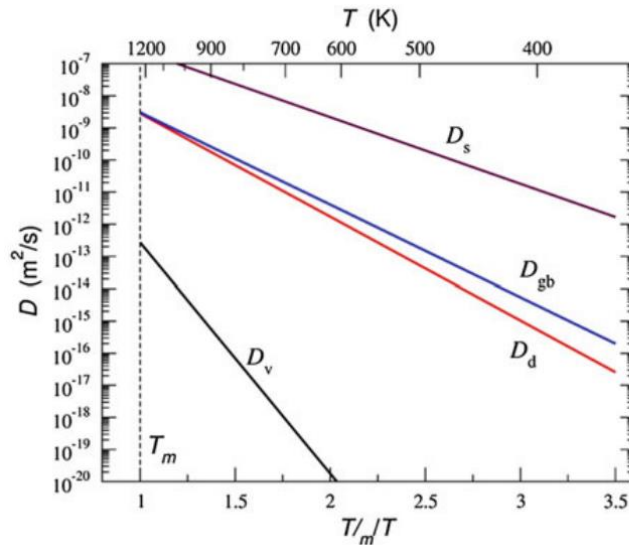
### **3.2. Atomi mozgások természete**

Az atomok folyton mozgásban vannak a hőmozgás révén. Az atomok mozgása az inhomogenitások (koncentráció különbségek), elektromos tér, mágneses tér, vagy külső termikus gerjesztés hatásra irányítottá válik. A mozgás révén anyagtranszport valósul meg, melyet diffúciónak nevezünk. A szilárdtestek rácshibái nagy szerepet játszanak a különböző diffúziós mechanizmusokban. Pl. vakancia, amikor egy rácspontból hiányzó atom helyére egy másik atom könnyen ugorhat. Ez a vakancia-ugrás mechanizmus. A diffúziós mozgás történhet még interstíciós és kicserélődéses mechanizmusokkal. Előbbi esetben a mozgó atom (vagyis a diffundáló atom) elég kicsi ahhoz, hogy a rácspontokban lévő atomok között mozogjon, az utóbbi esetekben az atomok helyet cserélnek. A vakancia-ugrások következtében létrejött atomi mozgások, felfoghatóak úgy is mintha az atom véletlenszerű mozogna [1]. Attól függően, hogy az atomi mozgás az anyag mely strukturális részén zajlik, megkülönböztetünk:

- térfogati diffúziót, az atomi mozgás az atomrácsban történik,
- szemcsehatár diffúziót, mely esetében az atomok a szemcsék határai mentén vándorolnak,

- felületi diffúziót, az atomok az anyag felületén mozognak.

A két utóbbi esetben az atomok könnyebben mozoghatnak, mint az első esetben, ezért ezek a térfogati diffúziónál gyorsabban lejároló folyamatok [38]. A 4. ábrán bemutatom, hogyan viszonyulnak egymáshoz a különböző diffúziós együtthatók a tiszta ezüstben. (A diffúziós együtthatót a 13. oldalon tárgyalom.) Jól látható, hogy a felületi diffúzió a leggyorsabb, mivel a felületi diffúzióhoz kell a legkisebb aktivációs energia. A nagyszögű szemcsehatárok mentén való atomi mozgáshoz is jóval kisebb aktivációs energia szükséges, mint a térfogati mozgáshoz. A kisszögű szemcsehatárok és a diszlokációs falak mentén valamivel lassabb a diffúzió, mint a nagyszögű szemcsehatárok mentén, bár kísérletileg kevésbé vizsgálták ezt a területet. A szemcsehatárok diffúziós együtthatóját jelöli a  $D_{gb}$  [39]. Az atomok könnyebben mozoghatnak a szemcsehatárok és a diszlokációs falak mentén, ezért ezek gyorsabb folyamatok a térfogati diffúziónál [38].



4. ábra Ezüstben mért öndiffúziós együtthatók összehasonlítása (térfogati  $D_v$  vagy  $D$ , diszlokációs  $D_d$ , szemcsehatár  $D_{gb}$ , felületi  $D_s$ ). A hőmérséklet az ezüst olvadáspontjára normalizált,  $T_m=1235$  K [39].

A diffúziós mozgások tanulmányozásának széles irodalma van és különböző megközelítésekből adódóan többféle leírásmód született. Fick-törvényein és azok matematikai megoldásain alapuló leírások fenomenologikus megközelítések. Az atomok irányított áramát, vagyis fluxusát A. Fick írta le 1855-ben, melyet Fick I. törvényének nevezünk. Egy dimenzióban az alakja

$$J_x = -D \frac{\partial C}{\partial x}, \quad (2)$$

ahol  $J_x$  a részecskeáram (diffúziós áram, időegység alatt egységnyi felületen áthaladó atomok száma [atom/m<sup>2</sup>s]), és  $C$  a részecske(atom) sűrűsége egy elemi térfogatban, vagy koncentráció [atom/m<sup>3</sup>]. A negatív előjel jelöli, hogy az áram iránya a nagyobb koncentrációjú helyről a kisebb irányába mutat. A koncentrációk a diffúziós folyamat által egyenlítődnek ki. A  $D$  arányossági faktor a diffúziós állandó vagy diffúzivitás. Ebben a megközelítésben a  $D$  dimenziója [ $cm^2/s$ ] vagy [ $m^2/s$ ].

A (2) egyenletet módosítják az anizotrópiák, amik a  $D$  koncentráció függéséből, a diffundáló részecskék kémiai reakcióiból, a nagy diffundáló képességgel rendelkező irányokból, vagy az anyagszerkezetből erednek.

A diffúziós mozgásokra érvényesnek kell lenni az anyagmegmaradásnak is, amit a kontinuitási egyenlet fejez ki. Egydimenzióban:

$$-\frac{\partial J_x}{\partial x} = \frac{\partial C}{\partial t}, \quad (3)$$

ahol  $t$  a diffúziós idő. A Fick-I törvénye és a kontinuitási egyenlet kombinációjának eredménye Fick-II. törvénye, melyet diffúziós egyenletnek is neveznek, egydimenzióban a következő alakban írható le:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right). \quad (4)$$

D koncentrációfüggése esetén a (4) egyenlet nemlineáris. Bizonyos esetekben, azonban, pl. kémiaiilag homogén rendszerekben vagy ideális oldatokban a (4) egyenlet leegyszerűsödik  $\frac{\partial C}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right)$  alakra. A Fick-II törvényét ez esetben lineáris diffúziós egyenletnek is nevezik. Megoldása megadja a koncentrációt az idő és a hely függvényében.

A fenomenologikus megközelítéseken túl a diffúziós folyamatok leírásának másik lehetősége a fizikai és atomisztikus modellekkel való leírás, ahol a diffúziós részecske véletlen bolyongásának elméletéből indulunk ki. A részecskék véletlen bolyongását először Brown figyelte meg, akiről ezt a típusú mozgást el is nevezték Brown-mozgásnak. Matematikai leírása Albert Einstein nevéhez is fűződik. Einstein meghatározta a diffúziós mozgást jellemző makroszkópikus paramétereket a független részecskék hőmozgásának elemzésével. Eredménye, hogy a részecskék átlagos elmozdulása  $x$  irányban a diffúziós idő négyzetgyökével arányos:

$$\lambda_x = \sqrt{x^2} = \sqrt{2Dt}, \quad (5)$$

Vele párhuzamosan Marian Smoluchowski lengyel tudós a Lembergi Egyetemen is végzett számolásokat és publikálta az eredményeit. Így a leírás Einstein-Smoluchowski egyenlet néven vált ismertté [1, 40]. A számításaik eredményeként a diffúziós együttható az alábbi formulában írható fel:

$$D = \langle R^2 \rangle / (2\delta)t, \quad (6)$$

ahol  $R$  az atom elmozdulásának távolsága,  $\delta$  a mozgás dimenziója,  $t$  pedig az eltelt idő. A számítás fő eredménye a koncentrációprofil meghatározhatósága, ami alapján felrajzolható a forrástól egy meghatározott távolságban (mélységben) az izokoncentrációs vonaltérkép. A koncentrációprofil egyszerűen megadható, ha meghatározzuk azon részecskék számát, melyek elérték az adott síkot az eltelt idő alatt [28].

A diffúzió hőmérsékletfüggése Arrhenius-típusú:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right), \quad (7)$$

ahol  $D_0$  egy hőmérsékletfüggetlen pre-exponenciális faktor,  $Q$  a diffúzió aktivációs energiája,  $k$  a Boltzmann-állandó ( $1,38 \cdot 10^{-23}$  J/K),  $T$  pedig a hőmérséklet [1].

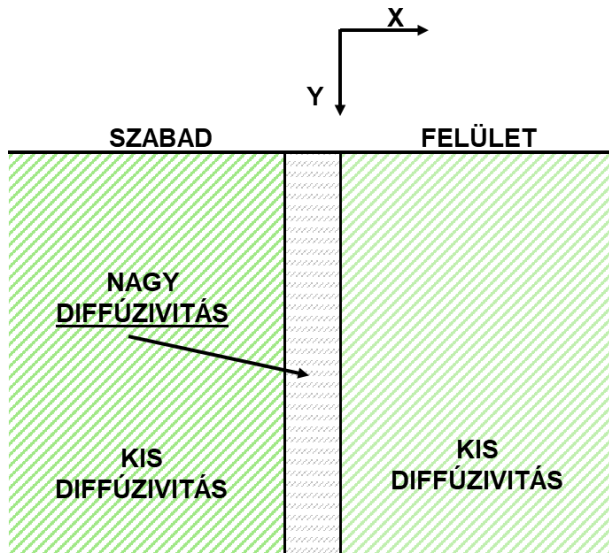
### 3.2.1. Szemcsehatár-diffúzió

A szemcsehatárok mentén a diffúzivitás magasabb, mint a szemcséken belül és nagy a diffúziós úthossz [1, 41, 42]. A fémekben 4-6-szor gyorsabb a szemcsehatár diffúzió a térfogatnál. Ez a folyamat is hőmérsékletaktivált és hőmérsékletfüggése ugyancsak Arrhenius-típusú. A diffúziós együttható a következő formában adható meg:

$$D_{gb} = D_{gb0} \exp\left(-\frac{\Delta H_{gb}}{RT}\right). \quad (8)$$

ahol  $D_{gb}$  a szemcsehatár diffúziós állandó,  $D_{gb0}$  egy pre-exponenciális faktor,  $\Delta H_{gb}$  az aktivációs entalpia,  $R$  az egyetemes gázállandó ( $R=8,314$  J/mol K) [43-45].

A szemcsehatárokból történő diffúzió matematikai leírásra J.C. Fisher dolgozott ki egy modellt [46]. A modellben, mely az 5. ábrán látható, a szemcsehatár diffúziót nagy diffúzivitással rendelkező vékony réteggel modellezte, mely réteg nagy mennyiségű, de kis diffúzivitású anyagba van ágyazva. Hasonlóan egy parafadugóba ágyazott rézfólia hővezetéséhez.



5. ábra Nagy diffúzivitású anyag kis diffúzivitású anyagba ágyazva [46].

A 2D-s Fisher-modell kezdeti határfeltétele, hogy mind a szemcsehatárban, mind a szemcsék térfogatában a diffundáló anyag koncentrációja nulla a kezdeti időpontban, a felületen pedig állandó koncentrációjú végig a folyamat alatt. A szemcsehatárok és a felületek végtelen nagynak tekintendők. A térfogati diffúzió szempontjából a kristály izotróp legyen. Ugyancsak izotróp legyen a szemcsehatár jelentette diffúziós gát is. A modellel végzett számolások eredményeképpen a szemcsehatár vastagságára (vagy, ha a szemcsehatárt egy vékonyrétegnek tekintjük, a vékonyréteg vastagságára) két atomsort kapott, ami kb.  $\delta=0,5$  nm vastagságnak felel meg [47].

A diffúzió a szemcsehatárra és a térfogatra a következő formákban írható le:

$$\frac{\partial c_{gb}}{\partial t} = D_{gb} \left( \frac{\partial^2 c_{gb}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_{gb}}{\partial y^2} \right), \text{ ahol } |x| < \delta/2 \quad (9)$$

$$\frac{\partial c_v}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 c_v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_v}{\partial y^2} \right), \text{ ahol } |x| > \delta/2 \quad (10)$$

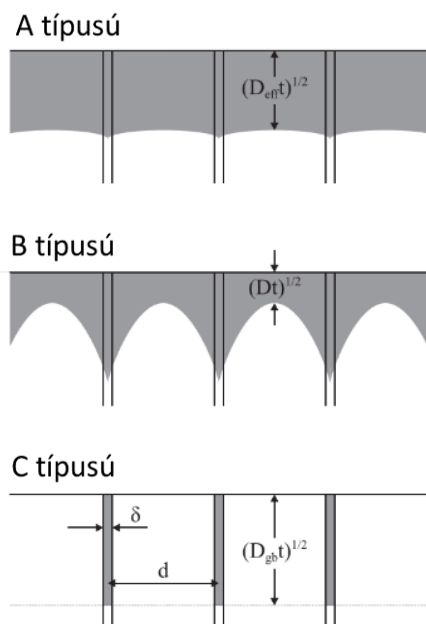
A határfeltétel pedig:

$$\sigma c_v(\pm \delta/2, y, t) = c_{gb}(\pm \delta/2, y, t), \quad (11)$$

ahol  $\sigma$  a szegregációs faktor,  $c_{gb}$  koncentráció a szemcsehatárban,  $c_v$  a térfogatban lévő koncentráció.

A diffúziós elméletekben 0,5 nm szélességűnek definiálják a szemcsehatárt, de a modell megalkotása után az elmúlt évtizedekben számos kísérletet végeztek a szemcsehatár vastagságának a meghatározására [48, 49]. Az eredményeket Prokoshkina és társai gyűjtötték össze [49]. A mérések szerint különböző polikristályos szerkezetű fémekben a szemcsehatárok szélessége 0,2-3 nm közötti tartományban van. Ha a szemcsehatár keskeny, néhány Å vastagságú, a diffúzió 2D síkban történik. Ha a szemcsehatár szélessége nagy, néhány nm, a diffúziós tér háromdimenziósnak tekinthető. A különböző mérési eredményekkel összevetve és figyelembevéve a szemcsehatárok koncentrációit és a diffúzióstér dimenzióját, a szemcsehatár mérete megbecsülhető.

Egy és kétdimenziós rácshibákat - pl. a szemcsehatárokat, diszlokációs vonalakat és felületeket, fázishatárokat - diffúziós szempontból rövidzárnak is tekinthetjük, mivel ezeken az útvonalakon a diffúziós áram sokszorosa a térfogati diffúziós áram értékének [50]. Ezek a diffúziós útvonalak nagy mozgékonytárgyat biztosítanak az atomok számára. Alacsony hőmérsékleteken a szemcsehatároknak ez a rövidzár jellege gyakran domináns. Kísérletileg bizonyított, főként a vékonyfilm-diffúziós kísérletekkel, hogy az anyagátvitel ezeken az útvonalakon történik [16]. A diffúziós kinetika Harrison-féle osztályozása szerint, a szemcsehatár menti diffúzióvitást összehasonlítva a szemcsén belüli diffúzióvitással, három esetet különböztethetünk meg [19].



6. ábra: Szemcsehatár-diffúzió Harrison-féle osztályozása [46].

A-típusú: a szemcsékben és a szemcsehatárokból a diffúziós hossz alig tér el. Ebben az esetben lényegében térfogati diffúzióról van szó. Határfeltételként  $(D_{eff}t)^{1/2} \gg d$  adható meg, ahol  $d$  a szemcseméretet jelöli [46]. A teljes rendszer leírható a Fick-törvényekkel. A diffúziós terek átlapolnak és ebben az esetben egy effektív diffúziós együttható  $(D_{eff})$  kontrollálja a folyamatot.

$$D_{eff} = gD_{gb} + (1 - g)D \quad (12)$$

$g$  a szemcsehatár hányad, és  $g = \frac{\delta}{d}$  [1, 38].

B-típusú: a diffúziós hossz nagyobb a szemcsehatárokból, mint a szemcsékben,  $\delta \ll (Dt)^{1/2} < d$  [19]. Ebben az esetben a szemcsehatárból is vándorol atom a szemcsékbe [1, 51].

C-típusú: az atomi mozgás lényegében csak a szemcsehatárookban történik és  $(Dt)^{1/2} < \delta$  feltétellel jellemezhető. Az atomok mozgékonyasága a szemcsehatárookban a legnagyobb, amely alacsony hőmérsékleten is gyorsan végbemenő folyamat [19]. A szemcsék közötti koncentrációs mélységprofil, ha a forrásfelület koncentrációja időben állandó, komplementer hibafüggvénnyel írható le.

$$C_{gb}(y) = C_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{y}{2\sqrt{D_{gb}t}}\right), \quad (13)$$

ahol  $C_{gb}(y)$  a diffúziós atom koncentrációja a szemcsehatárban a forrásfelülettől  $y$  távolságban,  $C_0$  a forrásnál lévő koncentráció,  $D_{gb}$  a diffúziós együttható a szemcsehatáron belül,  $t$  a diffúziós idő [39, 52, 53].

Időben változó koncentrációjú forrásfelület esetén a szemcsehatárookban a vándorló atomok mélységi eloszlása Gauss-típusú közelítéssel írható le, ellentétben az időben állandónak tekinthető forrásfelületi koncentrációval. Ezt a megoldást kell alkalmazni az izotóp nyomjelzéses diffúziós kísérleti technikában [54], ahol a diffúziós távolság nagy (néhány száz  $\mu\text{m}$  vagy nagyobb). Ebben az esetben a C-típusú kinetikára [8, 39, 55] a szemcsehatár diffúziós együtthatója a következő egyenlettel határozható meg:

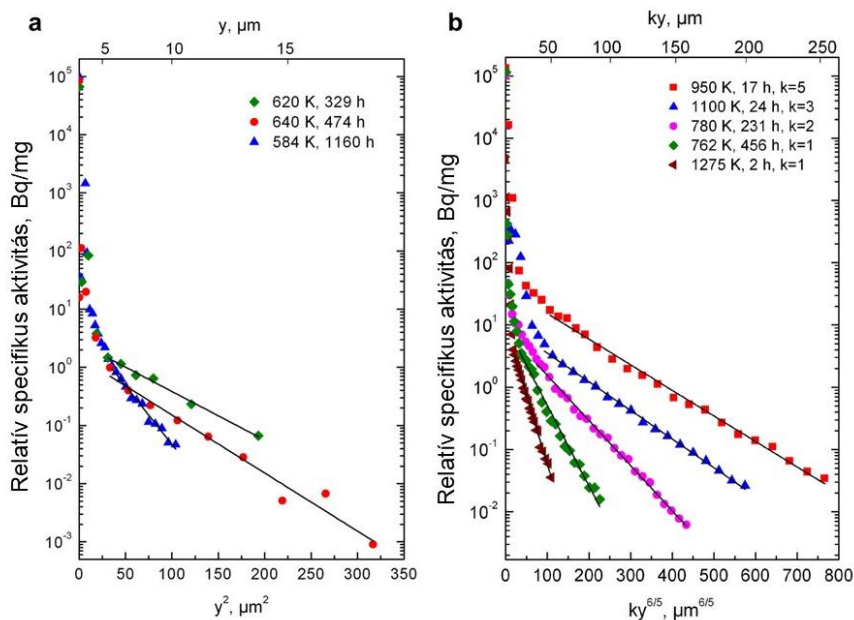
$$D_{gb} = 1/4t \cdot \left(-\frac{\partial \ln \bar{c}}{\partial y^2}\right)^{-1}, \quad (14)$$

ahol  $\bar{c}$  a diffúziós atomok átlagos koncentrációja a szemcsehatárok mentén egységnyi térfogat elemben, az  $y$  a diffúziós távolság (a (13) egyenletnek megfelelően),  $t$  továbbra is a diffúziós idő. Ha a diffúziós atomok átlagos koncentrációs eloszlása  $\bar{c}(y)$  kísérletileg meghatározható az  $y$  diffúziós távolság függvényében és a mérési adatokat ábrázolva az  $\ln \bar{c}$  vs.  $y^2$  koordinátarendszerben, a koncentrációeloszlás a nagy diffúziós távolságoknál egy hosszú egyenest eredményez. Ezen egyenes

lineáris illesztéséből kapott meredekség fordítottan arányos a szemcsehatár diffúziós együtthatóval [39, 52].

A diffúziós folyamatok között a tiszta C-típusú kinetika vizsgálata nem egyszerű, ráadásul igényes kísérleti technika szükséges hozzá. A nehézséget az jelenti, hogy kis mennyiségű diffundált anyag mélységi eloszlását kell meghatározni a szemcsehatárokból, nagy érzékenységgel. A B-típusú diffúziós kinetika esetében a szemcsehatárokból a szemcsék irányába történő térfogati diffúzió okozta mélységi koncentrációeloszlást is meg kell határozni [1, 16].

Mint ahogy a bevezetésben írtam, az izotóp nyomjelzéses diffúziós kísérleti technikában a szemcsehatár diffúziót általában a forrástól nagy távolságokban lehet vizsgálni, 10-100  $\mu\text{m}$ -es távolságra a forrástól, ahogy azt 7. ábra is mutatja [1, 18]. A probléma ezzel a mérés technikával az, hogy nem rendelkezik elegendő érzékenységgel tiszta C-típusú kinetikai folyamatok vizsgálatához alacsony hőmérséklet esetén. Ezen technikai akadály elkerülése céljából nem szabad lecsökkenteni a hőkezelési hőmérsékletet oly mértékben, hogy a folyamatokat a nyomjelzéses technikával ne lehessen vizsgálni. Magasabb hőkezelési hőmérsékleteken viszont a C-típusú kinetika mellett a B-típusú kinetika is jelen van, mivel elegendő a hőmérséklet a folyamat beindulásához. A migrációs atom azonban a szemcsehatárok mentén képes a forrásfelülettől legmesszebbre jutni, mivel itt a legnagyobb a diffúziósebesség, ezért a mélységprofil görbék legmélyebb szakaszának elemzésével a szemcsehatár diffúzióra kapunk információt. Vagyis, az illeszthető meredekség meghatározásával, megadható a diffúziós együttható. Divinski és munkatársai 10-100 mikrométeres tartományban vizsgálták a jelenséget és a szemcsehatárokból a diffúziós atomok mélységi eloszlását Gauss-típusú közelítéssel írták le [18].



7. ábra Ni öndiffúziójának vizsgálata során kísérleti mélységprofil (a) C-típusú kinetika és (b) B-típusú kinetika,  $y$  a behatolási mélység,  $k$  skála faktor, hogy a különböző profilok egy ábrán bemutatathatóak legyenek [49].

### 3.2.2. Felületi diffúzió

A kristályok felülete általában nem tökéletes. A kristályok felületén atomi lépcsők, ezekből kialakult alakzatok, továbbá adszorbeálódott atomok (ad-atomok) figyelhetők meg. Ezek a térbeli akadályok meghatározzák a kristály felületén történő atomi mozgást és a felületi diffúziót. A felületi mozgás hasonló a térfogati diffúzióhoz abban a tekintetben, hogy ezt a mozgást is termikus gerjesztés idézi elő. Ha nagy a hőmérséklet, a felületi diffúziós mozgás is nagy.

A diffúziós hossz elég nagy ahhoz, hogy egy diffundáló felületi atom megtalálja a számára energetikailag legkedvezőbb pozíciót és elfoglalja azt. A diffúziós hossz függ a hőmérséklettől és a kötési energiától. Az atomok diszkrét helyei lehetnek az anyag felületén található lokális energiaminimumokban. A

migráló atom egyik pozícióból a másikba a rácspotenciál felülmúlásával tud eljutni. Ez az  $E_p$  energiakülönbség, melyet termikus gerjesztés révén kap, indukálja a diffúziót. A diffúziós gát magassága függ a felületen lévő (szubsztrát) atomok orientációjától és a diffúziós atom természetétől [20].

Egységnyi idő alatti ugrások átlagos számát exponenciális hőmérsékletfüggés jellemzi.

$$N = \omega_d \exp\left(-\frac{E_p}{k_B T}\right), \quad (15)$$

ahol  $N$  az atomi ugrások száma, az  $\omega_d$  a potenciálvölgyben levő atomot jellemző rezgési frekvencia,  $E_p$  a potenciálgát magassága,  $k_B$  és  $T$  a Boltzman-állandó és a hőmérséklet. Az atom átlagos ugrási távolságát nagymértékben a hőmérséklet határozza meg.

Ha egy felületi atom egy atomi sziget széléhez kötődik, ahol a felület magassága egy atomi vastagsággal nő, nagy valószínűséggel hosszú időn keresztül ott is marad. Az elszakadáshoz ugyanis fel kell szakadnia a kötésnek, ami magasabb aktivációs energiát igényel. De, ha egy sarokban van, ahol két kötéssel is kapcsolódik a szigethez, a pozíciója szinte megváltoztathatatlan is tekinthető. Potenciálgátként értelmezhető egy atomi sziget széle is, mivel annak elhagyásához szüksége van a potenciálgát legyőzéséhez elegendő energiára.

Nagy hőmérsékleten a diffúziós hossz is nagy és az atomok képesek a felületen eljutni egy potenciálisan megfelelő teraszra vagy szigetig, képesek ahhoz kötődni vagy a felületére feljutni. Ebben az esetben az is lehetséges, hogy a felület rétegről rétegre növekedjen. Alacsonyabb hőmérsékleten csökken a diffúziós hossz. Mielőtt egy atom elérne egy atomi lépcsőt, találkozik egy másikkal és összekapcsolódnak, ami által nukleálódik egy új sziget, akár már egy meglévő sziget tetején. Ezt a kinetikát nevezzük három-dimenziós növekedésnek, vagy szigettedésnek. A felületi diffúzióról ugyan még beszélhetünk ebben az esetben, de

a határfelület már szabálytalan lesz. Kis hőmérsékleten a diffúziós hossz nagyon lecsökken, rövidebbre, mint a rácspontok közötti távolság. Ebben határesetben csak a felületre érkező atomok depozíciója határozza meg a növekedést (pl. porlasztással, vagy párologtatással történő rétegleválasztás) és az anyag amorf lesz, durva felülettel [20].

### 3.3. Szegregációs faktor a szemcsehatárokon

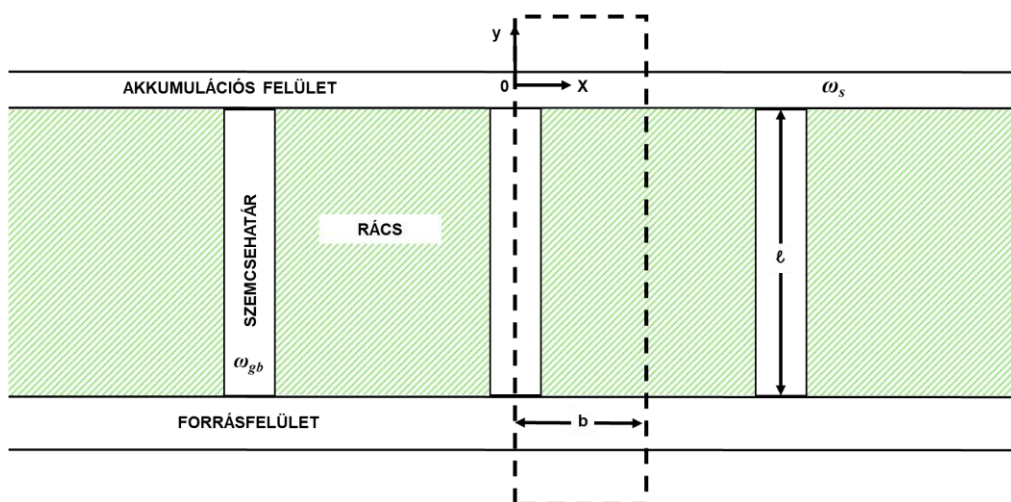
A szegregációt kétalkotós szilárd oldatok nyomán a legegyszerűbb megérteni. A szegregáció a szilárdtestekben koncentráció inhomogenitások kialakulását eredményezi a lokális egyensúly kialakulásával együtt. Létrejöhetnek szabad felületeken, szemcsehatárokon vagy határfelületeken, ahol diszlokációk vagy rácshibák vannak, mivel ezeken a helyeken az oldott atomoknak Gibbs-féle szabadenergia minimuma van [56]. Az összes ilyen régióban az oldott atomok koncentrációja különbözik a térfogati koncentrációtól [1]. Ezért a szegregáció koncentrációnövekedést jelent és a különböző alkotó anyagi részek lokális koncentrációinak arányával jellemezzük. A felületi szegregáció az anyag feldúsulását jelenti a szabad felületen vagy határfelületen. Általánosan, a szegregációs faktort is Arrhenius-féle hőmérsékletfüggés jellemzi:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{\Delta H}{k_B T}\right), \quad (16)$$

ahol  $\Delta H$  a szegregációs entalpia, ami az oldott atomnak a szemcséből a rácssíkokon keresztül a szemcsehatárokbba történő mozgáshoz szükséges energiát adja meg,  $\sigma_0$  pedig egy pre-exponenciális faktor [57].

### 3.4. Mérési elrendezés

A kisenergiás ionszórásos mérés technikával felületérzékeny módszerként a felületek elemösszetételét lehet mérni nagy pontossággal. A felület elemösszetétele termikus gerjesztés hatására megváltozhat az atomi migráció eredményeként. A PhD kutatási programomban a LEIS módszer egyik kézenfekvő alkalmazási területének adódott a Hwang-Balluffi -féle felületi akkumulációs modellen alapuló kísérleti módszer alkalmazásához a kísérleti eredmények biztosítása, azaz néhány nanométeres vastagságú vékonyfilm szerkezetekben szemcsehatár diffúzió okozta felületi atomi koncentrációváltozások kísérleti tanulmányozása. Az eredeti kísérletben a felületet nagymértékben porlasztotta az AES módszer elektronnyalábja. LEIS alkalmazásával a porlasztás mértéke és az információs mélység minimálisra csökkenthető, ami által időben pontosabban követhetőbbé válik a rendszer. Az ötlet jónak bizonyult és végül némi kritikai észrevételeket is tudtam fűzni ehhez a jól ismert és alkalmazását illetően nagyon elterjedt modellhez. Ebben a fejezetben a Hwang-Balluffi -féle felületi akkumulációs modellt ismertetem.



8. ábra Sematikus ábra mutatja az idealizált felületi akkumulációs problémát [16].

A Fisher-modellt követve, a szemcsehatárt egy egységes szélességű  $\omega_{gb}$  csatornával jellemezzük, állandó  $D_{gb}$ -t feltételezve. A csatornán kívül a diffúziós állandó értéke 0. Az akkumulációs felületen az átlagos diffúziós együttható  $D_s$ , az akkumulációs felület effektív vastagsága  $\omega_s$ . Ebben az elrendezésben legyen a koordinátarendszer nulla pontja az a pont, ahol a szemcsehatár csatlakozik az akkumulációs felülethez, amint a 13. ábrán is látható. Jelöljük a diffundáló atomok koncentrációját a szemcsehatárokon belül  $C_{gb}(y,t)$ -vel, az akkumulációs felületen  $C_s$ -sel, a forrásfelületen pedig  $C(0)$  -l. A szemcsehatárokon belüli koncentráció függ a helytől és az időtől. Ezekkel a jelölésekkel a (9) és (10) egyenlet a megfelelő határfeltételeket is figyelembe véve a következő formában írható fel:

$$\frac{\partial C_{gb}(y,t)}{\partial t} = D_{gb} \frac{\partial^2 C_{gb}(y,t)}{\partial y^2} \quad -l < y < 0 \quad , \quad (17)$$

$$\frac{\partial C_s(x,t)}{\partial t} = D_s \frac{\partial^2 C_s(x,t)}{\partial x^2} \quad 0 < x < b \quad . \quad (18)$$

A kezdeti feltétel az, hogy  $t=0$  időpontban  $C_{gb}=C_s=0$ . Az akkumulációs felületen az anyag feldúsul szegregáció formában,  $\sigma$  szegregációs aránnyal.

$$\sigma = \frac{C_s}{C_{gb}} \quad (19)$$

Továbbá, az  $y=x=0$  pontban az atomi áramoknak is meg kell egyezni.

$$\frac{1}{2} \omega_{gb} D_{gb} \frac{\partial C_{gb}}{\partial y} = \omega_s D_s \frac{\partial C_s}{\partial x} \quad (20)$$

A lokális egyensúly a szemcsehatár és az akkumulációs felület kapcsolódásánál áll fenn, melyet a már felírt (19) egyenlet fejez ki a szegregációs faktorial, ami függ a szemcsehatáron belüli koncentrációtól ( $C_{gb}$ -től). A forrásként szolgáló réteg, ha nagy sűrűségben tartalmaz szerkezeti hibákat konstans koncentrációjú forrásnak tekinthető és konstans  $\sigma$  szegregációs faktorial

jellemezhető a forrás felületénél ( $y = -l$ ). Mivel a szemcsehatárok jól kapcsolódnak, így rövid útvonalak nagyszámban találhatóak.

$$\sigma' = \frac{c(0)}{c_{gb}} \quad (21)$$

Hwang és Balluffi bevezeti a  $H$  arányt, ami lényegében a szemcsehatár kapacitás (elérhető helyek) és az akkumulációs felület kapacitás aránya [16]. A  $H$ -t a következő formában adják meg:

$$H = \frac{\omega_{gb}l}{2\sigma\omega_s b} \quad (22)$$

A koncentráció az akkumulációs felületen egy időtől függő átlagos értékkel közelíthető,  $C_s = \bar{C}_s(t)$ . Bevezetve az  $Y=y/l=0$ , és  $\tau_{gb} = D_{gb}t/l^2$  dimenzió nélküli mennyiségeket, az áram a következő formában adható meg:

$$-H \frac{\partial c_{gb}}{\partial Y} = \frac{\partial c_{gb}}{\partial \tau_{gb}}. \quad (23)$$

Ha a rendszer a szemcsehatárookban közel-egyensúlyi állapotban van és egyenletes a koncentráció az akkumulációs felületen, a (23) egyenlet a következő alakban írható fel:

$$H(1 - \bar{C}_s) = \frac{d\bar{C}_s}{d\tau_{gb}}. \quad (24)$$

Integrálás után ebből az egyenletből végül egy egyszerű és használható megoldást kapunk.

$$\bar{C}_s = 1 - \exp(-H\tau_{gb}) \quad (25)$$

Hwnag és Balluffi elméletük ellenőrzése céljából arany lemezre ezüstöt párologtattak, melynek felszínét Auger-elektron spektroszkópiával vizsgálták [17]. Kísérleteimben az arany rétegnek a réz réteg felel meg, az ezüst rétegnek pedig az amorf szerkezetű Si réteg, amit elég vastagra készítettem, hogy a forrásréteg állandónak tekinthető legyen. A hőkezelés alatt LEIS-szel vizsgáltam a réz felületét. Ez lehetővé tette, hogy időben is figyelhessem a felületi koncentrációváltozást, és a nem kívánatos porlasztást is minimálisra csökkentettem.

## 4. Mintakészítési és mérési eszközök

### 4.1. Porlasztás

Vékonyréteg készítéshez két fő típusú eljárást alkalmaznak: kémiai gőz- vagy folyadékfázisú leválasztáson alapuló technikákat (CVD) és fizikai módszereken alapuló vékonyréteg készítési technikákat (PVD). A kémiai úton gázfázisból történő leválasztáskor a részecskék kémiai reakció eredményeképpen válnak ki a hordozó felületére, míg a fizikai rétegleválasztás estén a részecskékkel közölt kinetikus energia juttatja el a részecskéket a hordozó felületére. Az utóbbi csoportba tartoznak a párologtatáson és porlasztáson alapuló eljárások.

Párologtatáskor a párologtatandó anyagot magas hőmérsékletre hevítjük, ami következtében a párologtatandó anyag részecskéinek termikus energiája megnő. A megnövekedett termikus energiájú részecskék gőz formájában elhagyják a párologtatandó anyag felületét, amelyek, legalább közepes vákuumban, rákondenzálódnak a vákuumtérben szabadúthosszon belül elhelyezett hordozó felületére, vékonyréteget alkotva.

Porlasztással készített vékonyréteg előállításakor a céltárgyat alkotó atomokat vagy molekulákat a céltárgy felületének ionbombázásával juttatjuk a vákuumtérbe. A folyamatot ionsugaras porlasztásnak nevezzük. Ebben az esetben is rákondenzálódnak a részecskék a vákuumtérbe helyezett hordozó felületére. Az ionsugaras porlasztás néhány formája a katódporlasztás, magnetronos porlasztás, és az ion-nyalábos porlasztás. A bombázó ionok forrása lehet egyenáramú (DC) vagy rádiófrekvenciás (RF) gázkisüléssel létrehozott plazma. Az első két esetben gázplazma segítségével történik a porlasztás, az utóbbi esetben direkt ionnyaláb biztosítja az ionokat. Amíg a katódporlasztás egyszerűen megvalósítható módszer, a magnetronos porlasztás technikailag jóval igényesebb eljárás. Magnetronos porlasztás esetén erős inhomogén mágneses térbe helyezik a porlasztandó anyagot

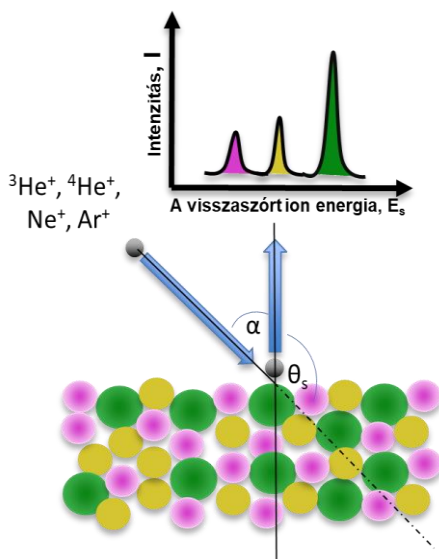
azért, hogy a mágneses tér és a porlasztásra alkalmazott gázplazma közötti kölcsönhatás következtében a porlasztás határfoka jelentősen javuljon, javítva ezzel a porlasztás minőségét is.

A DC magnetronos porlasztásban kisnyomású Ar gázt ( $10^{-3}$  mbar) alkalmazunk az ionsugaras porlasztási folyamatban. Néhány 100 V egyenfeszültség hatására elektronok lépnek ki a katód felületéből, ütköznek az Ar gáz atomjaival és ionizálják azokat, aminek eredményeként kialakul a plazma. A speciális kialakítású erős mágneses tér a plazmát a target (porlasztandó anyag) közelébe koncentrálja, így a plazmában lévő ionok a target felületét bombázzák. Az ionbombázás következtében atomok lépnek ki a targetból. Ennek feltétele, hogy a felületbe becsapódó ionok kinetikus energiája legalább 100-200 eV legyen. Kisebb kinetikus energiánál ugyanis az ionok befogódnak a felületen (a felülethez kötődnek), nagyobb energiánál pedig a mélyebb rétegekig hatolnak, azaz implantálódnak. Megfelelő kinetikus energiájú részecskék által a felületből kiporlasztott atomok beleütköznek a hordozó felületébe, vékony réteget alkotva. A rétegépülési sebességet befolyásolja a targetre kapcsolt feszültség és áram mértéke. Az így készített rétegek anyagsűrűsége minden esetben elmarad a kristályos anyag sűrűségéhez képest [58, 59]. Szigetelő rétegek készítése újabb kihívást jelent a rossz elektromos vezetés miatti felületi töltésfelgyűjtés miatt.

## **4.2. Kisenergiás ionszórásos spektroszkópia**

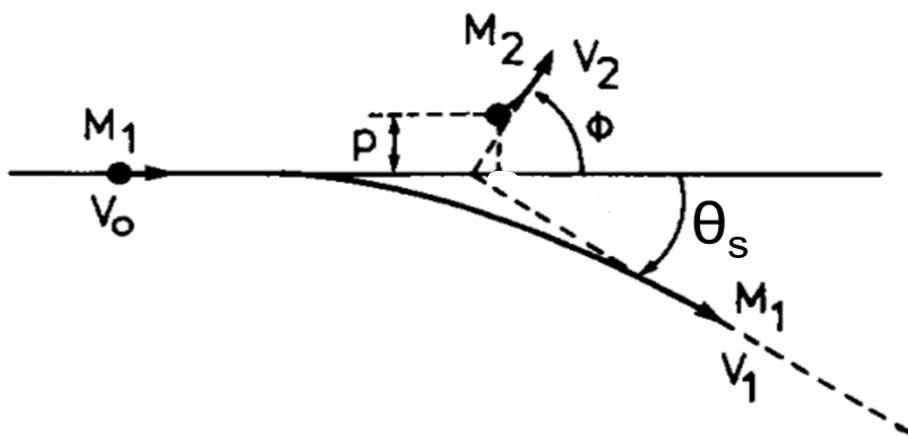
A kisenergiás ionszórásos spektroszkópia (Low-Energy Ion Scattering spectroscopy, LEIS) egy érzékeny felületvizsgálati módszer. A vizsgálat nemesgáz ionokkal ( $\text{He}^+$ ,  $\text{Ne}^+$ ,  $\text{Ar}^+$ ) előállított monoenergiás, 0,1-10 keV energiatartományú ionnyalákkal történik [60]. Csak a visszaszórt ionok analiziséből származik a felületi kvantitatív analízis. A nemesgáz nyaláb ionizációja elektronütközéssel történik az ionizációs kamrában. Egy  $\Omega$ -alakú irídium szalag (katód) konstans távolságban

körbeveszi az anódot. A szalagból elektronok emittálódnak az anód felé és kb. 100 eV energiával ütköznek a belső hengeres rácscsal, miközben ionizálják a gáztomokat. A kialakult plazma terében az ionokat egy kónikus ekstraktor elektróda vonja ki ionnyaláb formájában. Azok az elektronok, amelyek nem ütköznek, elhagyják az anód terét és a reflektor potenciális tere által visszaverődnek újra az anód irányába. Ez az elrendezés elősegíti az ütközési határfok növekedését. A működéséhez csak elektrosztatikus tér szükséges, nincs szükség további mágneses térre. A monoenergiás ionok rugalmas ütközéssel visszaverődnek a minta legfelső atomrétegéről, felületi atomokról. A visszaverődő ionok energiája tükrözi, hogy milyen tömegszámú atomról verődött vissza. Ismerve a primer ion tömegszámát és energiáját, továbbá a visszavert ion energiáját, a klasszikus ütközést leíró egyenletekből meghatározható annak az atomnak a tömegszáma, amelyről az ion visszaverődött. Ez azt is jelenti, hogy a bombázó ionoknál kisebb tömegszámú atomok nem vizsgálhatóak ezzel a módszerrel, így a hidrogén az egyetlen atom, ami nem vizsgálható LEIS-el. A visszaszórt ionok energiaspektrumából felvilágosítást kapunk a felület kémiai elemösszetételére.



9. ábra. Kisenergiás ionszórásos elrendezés sematikus ábrája.

Az eljárást a 8. ábra mutatja be sematikusán, ahol az ion beesési szöge  $\alpha$ , kezdeti energiája  $E_0$ , és az ion visszaszórt energiája  $E_s$ . Az ütközési folyamat matematikailag leírható a klasszikus szóráselmélettel, mivel kisenergiájú rugalmas ütközés történik. A folyamatra felírhatók az impulzusmegmaradási és az energiamegmaradási törvények. Az egyszeres rugalmas ütközés sematikus ábráját laboratóriumi koordinátarendszerben, a 10. ábra mutatja [61].



10. ábra Egyszerű szórási geometria laboratóriumi koordinátarendszerben [61].

A rugalmas szórás leírható az ütköző részecskék közötti energiaátadással a szórási szög függvényében. Legyen egy  $M_2$  tömegű nyugalomban levő felületi atommal rugalmasan ütköző részecske tömege  $M_1$ , kinetikus energiája  $E_0 = \frac{1}{2} M_1 v_0^2$ . Ütközés után a szóródó részecske kinetikus energiája  $E_s = \frac{1}{2} M_1 v_1^2$ , a felületi meglökött atom kinetikus energiája pedig  $E_t = \frac{1}{2} M_2 v_2^2$  (10. ábra). A szórási szög  $\theta_s$ , a visszalökődési szög  $\Phi$ , az ütközési paraméter  $p$  (a legkisebb távolság, amivel a szóródó részecske megközelítené a szóró részecskét, ha a szóródó részecske pályája

nem térülne el a Coulomb-kölcsönhatás miatt) [62]. Az energia- és a lendületmegmaradás törvényekből következik a megoldás (komponensekre bontva):

$$\frac{1}{2}M_1v_0^2 = \frac{1}{2}M_1v_1^2 + \frac{1}{2}M_2v_2^2 \quad (26)$$

$$M_1v_0 = M_1v_1 \cos \theta_s + M_2v_2 \cos \phi \quad (27)$$

$$0 = M_1v_1 \sin \theta_s - M_2v_2 \sin \phi \quad (28)$$

Ezen egyenletekből a szóródó részecske sebességváltozására az alábbi kifejezést kapjuk:

$$\frac{v_1}{v_0} = (M_1 \cos \theta_s \pm \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta_s}) / (M_1 + M_2). \quad (29)$$

Az energiaváltozás pedig az alábbi módon írható fel:

$$E_s = \left( \frac{\cos \theta_s \pm \sqrt{\left(\frac{M_2}{M_1}\right)^2 - \sin^2 \theta_s}}{1 + \frac{M_2}{M_1}} \right)^2 \cdot E_0. \quad (30)$$

A minta felületéről visszaszórt ionok energia szerinti analizisét egyszerű módon az elektron-spektroszkópiában alkalmazott energia-analizátorokhoz hasonló analizátorokkal lehet elvégezni. A drága és igényes LEIS mérőberendezések természetesen saját ionoptikai rendszerrel rendelkeznek. A mi mérőberendezésünk nem önálló LEIS berendezés. Iondetektálásra az XPS célra kifejlesztett elektronoptikai rendszert használjuk oly módon, hogy az ionoptikai elektródákra adott vezérlőfeszültségekkel a negatív elektronok helyett pozitív töltésű ionokat detektálunk.

Az ionok először egy elektrosztatikus lencserendszeren és egy mechanikai résen haladnak keresztül. Energiájukat megfelelő módosítás után koncentrikusan

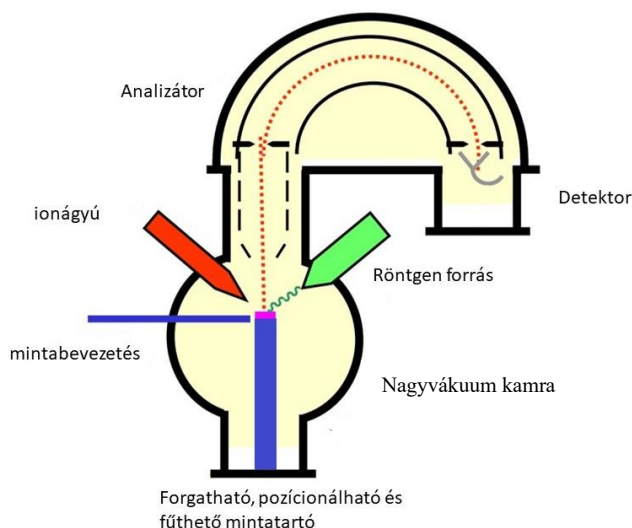
elhelyezkedő félgömb-analizátorba juttatjuk. Ebben a félgömb-analizátorban (Hemispherical Sector Analyser, HSA) az ionok elliptikus pályát írnak le az analizátor félgömbjei között, a koncentrikus elektrosztatikus tér hatására. Az elektromos tér az ionokat mozgási energiájuk függvényében más és más pályára kényszeríti. A megfelelő tartományba tartozó energiájú ionok sikeresen keresztüljutnak a téren és kilépnek az analizátorból anélkül, hogy ütköznének a félgömbökkel [63]. Az analizátor pozitív üzemmódban működik, vagyis a pozitív ionok szűrésére alkalmas. A definiált energián az intenzitást többcsatornás töltésdetektorral mérjük. A töltésdetektor csatorna típusú (channeltron néven is ismert), ahol a detektált (a detektor felületébe becsapódó) ionok felületi ütközés következtében másodlagos elektronokat váltanak ki [64, 65].

Végezetül, a vizsgált felület egy adott atomjáról visszaszórt ionok hozamát ( $S_i$ ) az alábbi képlettel lehet megadni:

$$S_i = \frac{I_p}{e} \cdot t \cdot \xi \cdot R \cdot \eta_i \cdot N_i, \quad (31)$$

ahol  $S_i$ , az adott ion hozama,  $I_p$  a primer ionáram (a felületet bombázó ionáram),  $e$  az elektromos töltés,  $t$  a mérési idő,  $\xi$  eszköztényező (tartalmazza a detektálási szöveget, az analizátor áteresztését, a detektor hatásfokát),  $R$  a felületi érdesség és a szomszédos atomok árnyékolását tartalmazó faktor,  $\eta_i$  az egyes kémiai elemekre vonatkozó érzékenységi faktor,  $N_i$  a felületi atomi koncentráció. Az érzékenységi faktor egyenesen arányos az ionfrakcióval és a szögfüggvényében differenciált ütközési hatáskeresztmetszettel. Az elemi érzékenységi faktor még csak néhány elemi kombinációra ismert, de kalibrációs mérésekkel meghatározható [60]. Az érzékenységet befolyásolja még a szóródó ion neutralizációja is, ami szintén elem és energiafüggő pl: réz esetében 2 keV alatt nem következik be, kevert mátrix esetén szilíciumnál ez a 500 eV, ami következtében a csúcs kiszélesedik [60]. Minél kisebb energiával bombázzuk a felületet, annál kisebb a behatolási mélység, mivel nő a

távolság, amire meg tudja közelíteni bombázó ion az atomot a Thomas-Fermi-Molière potenciál [66] következtében. A visszaverődés csak nyitottabb szerkezetű, kristályrácsos anyagok esetében lehetséges a második vagy a harmadik atomi síkról (pl. W(211) minta felületére merőleges beesés esetén és nagyobb energiákon [67]). A kisebb energián és kisebb beesési szöggel végrehajtott mérések esetén, valamint nem egykristályos szerkezetben, a detektált ionok főleg a legfelső atomi rétegről származnak [67, 68]. A LEIS fontos tulajdonsága, hogy érzékeny a felületi durvaságra. A felületi egyenetlenségek gátolhatják a bombázó részecskék visszaszóródását, vagy, ha a felület legfelső rétegén található egy vakancia és a felületet bombázó  $\text{He}^+$  ionok bejutnak ebbe a vakanciába, nem tudnak visszaverődni a felületről, ami intenzitás veszteséggel jár [60]. Bár Si-O mátrixra vonatkozó vizsgálatnál arra a következtetésre jutottak, hogy az eredmény független marad kis felületi durvaság esetén [69]. A LEIS érzékenysége ppm nagyságrendű vagy 1 atom%.

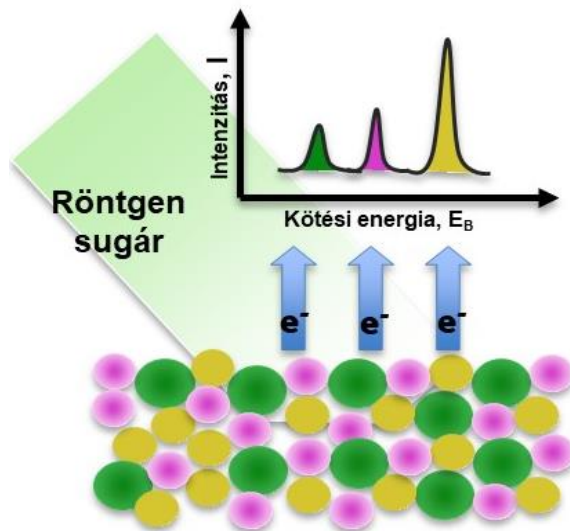


11. ábra A mérőrendszer elemeinek elhelyezkedése.

### 4.3. Röntgen-gerjesztésű fotoelektron-spektroszkópia

A röntgen-gerjesztésű fotoelektron-spektroszkópia (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) nem roncsoló felületi vizsgálati módszer. Felszíni kémiai összetétel meghatározására és az alkotó elemek kémiai kötéseinek az analizisére alkalmas. A módszer a felületből röntgen-foton gerjesztés hatására kilépő fotoelektronok energia szerinti eloszlásának a meghatározásán alapszik, azok minőségi és mennyiségi elemzésével (körülbelül 0,1 atomszázalékos kimutatási határral). Az alkalmazott röntgensugár előállításához 10-15 keV energiájú, termikusan indukált és elektrosztatikusan gyorsított elektronokkal bombázzák az anódot, amelynek anyaga legtöbbször alumínium (Al), vagy magnézium (Mg). A kiváltott röntgen-fotonok karakterisztikus röntgensugárzások, Al  $K\alpha$  1253,6 eV és a Mg  $K\alpha$  1486,6 eV nagy intenzitású és kis félértékisélességű vonalak. Ez az energia elegendően nagy ahhoz, hogy a fotonok a minta atomjainak belső héjain elhelyezkedő elektronokat is el tudják távolítani. Az elektronok a nagy szóródási hatáskeresztmetszet miatt csak a minta legfelső atomi rétegekből képesek kilépni, maximum ~10 nm mélységből. A mérés ultranagy vákuumban történik ( $10^{-9}$  mbar). Az XPS módszerrel  $h\nu$  energiájú röntgen-fotonok hatására a felületi rétegből kilépő fotoelektronok energiáját ( $E_k$ ) és intenzitását mérjük.

A kilépő elektronok energiáinak meghatározása, ami az 1-1100 eV tartományban van, ugyanazzal HAS-sal és detektorral történik, amit a LEIS esetében használtunk, de negatív üzemmódban működtetve. Az elektronok kinetikus energiáinak meghatározása mellett egy adott kinetikus energiával rendelkező elektronok mennyisége is meghatározható az elektronspektrométerrel.



12. ábra. A XPS módszer sematikus ábrája.

A fotoelektron csúcsokhoz tartozó alapenergiák az atomok elektronállapotait jellemző kötési energiákkal ( $E_B$ ) azonosíthatók. Az atomok kémiai környezete pedig ehhez az energiához képest egy jól definiált energiaeltolódást (energy shift) eredményez. Vagyis az  $E_B$  kötési energiát az adott atom megfelelő energiaszintje és a szomszédos elemek határozzák meg. Az  $E_B$  és az  $E_k$  közötti kapcsolatot a következő egyenlettel írjuk le:

$$E_B = h\nu - E_k - W, \quad (32)$$

ahol  $h\nu$  az alkalmazott röntgen-forrás fotonjainak az energiája,  $W$  a spektrométer műszerpotenciálja (a minta és a detektor egymással fémes kontaktusban van, a Fermi-nívók kiegyenlítődése kontaktpotenciál kialakulását eredményezi). A szigetelő minták a mérés során feltöltődnek, mivel a felületről távozó elektronok negatív töltést visznek el a mintáról. Ennek következtében az elektron kilépése a felületről többletenergiát (többlet potenciált) igényel, mely potenciálettolódást

eredményez a teljes energiaspektrumban. Ezért a kiértékelés során ezt a jelenséget figyelembe kell venni, vagy külön erre a célra alkalmazott elektronforrással semlegesíteni kell a felszaporodott pozitív töltéseket. A felületet alkotó kémiai elemek kötési állapotai és mennyiségük, bizonyos esetekben, a kísérletileg meghatározott spektrum csúcsainak energia szerinti részletes felbontásával határozhatók meg (a csúcsok dekonvolúciójával). Az XPS spektrum elemzésével tehát a felületen lévő atomok mennyisége és kötési állapotai határozhatók meg. A UHV vákuumkamra alacsonyomása  $10^{-9}$  mbar. A vizsgálathoz a SPECS (Berlin) által gyártott, iker anódos, nem monokromatizált röntgen-forrás Al  $K\alpha$  emissziós vonalát és félgömb típusú energiaanalizátort használtam. Az energiafeloldás 0,3 eV, a mélységi információ 8 nm, a detektálási érzékenység 0,1 % volt. A spektrumok kiértékelését a CasaXPS kiértékelő programmal végeztem.

#### **4.4. Másodlagos semlegesrészecske tömegspektrometria**

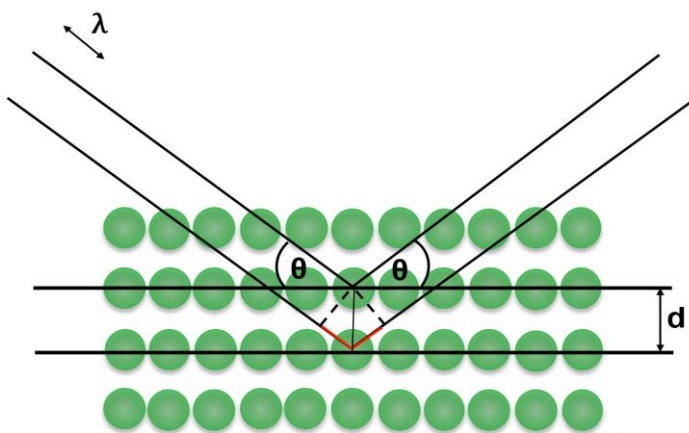
A másodlagos semlegesrészecske tömegspektrometria (Secondary Neutral Mass Spectrometry, SNMS) működési elve hasonló a másodlagos ion tömegspektrometria működéséhez. Mindkét módszer lényege, hogy ionokkal porlasztjuk a minta felszínét, melynek hatására zömében semleges állapotú atomok és kisebb hányadban töltéssel rendelkező ionok lépnek ki a felületből (mindössze a részecskék 1%-a hagyja el a felületet ionos állapotban). A porlasztást végző ionnyaláb a primer ionnyaláb, a kilépő részecskék a másodlagos részecskék. Amíg a másodlagos ion tömegspektrométer (Secunder Ion Mass Spectrometer, SIMS) a felületből kiporlasztott ionokat analizálja, addig a másodlagos semleges részecske tömegspektrométer a kiporlasztott részecskék közül a töltés nélküli részecskéket detektálja. A semleges részecskék detektálása és analizálása természetesen csak utólagos ionizáció után lehetséges, megfelelően kialakított ionoptikával. A módszer 1-10 ppm érzékenységgel képes meghatározni a felületen lévő kémiai alkotóelemek

koncentrációját. Az elemösszetétel mellett az elemek mélységi eloszlásának a meghatározására is alkalmas [12]. Előnye a SIMS-hez képest, hogy a detektálási érzékenysége nem függ jelentősen az anyag szerkezetétől (kicsi a mátrix-effektus) [13].

A porlasztási folyamat azonos a 4.1 fejezetben ismertetett mintakészítési eljárásban használt porlasztással. SNMS esetében is ionokkal bombázzuk a vizsgálni kívánt minta felületét. A kilépő semleges részecskék utóionizációt követően egy analizátoron haladnak keresztül, ami egy tömegspektrométer. Az általam használt berendezés, (INA-X, SPECS GmbH)  $\text{Ar}^+$  ion plazmát állít elő nagyfrekvenciás gerjesztéssel. A plazma ionjai néhány 100 V gyorsítás után becsapódnak a minta felületébe. A kiporlasztott semleges részecskék ionizációja ugyanebben a plazmában történik. A félvezető és szigetelő minták felületi töltődésének elkerülése céljából a mintára maximum 100 kHz frekvenciájú, négyszög alakú, negatív feszültséget kapcsolunk. A gázplazma által ionizált részecskék azonosítása tömegszámuk alapján történik, egy kvadrupól típusú tömegspektrométerrel [70]. A mérés eredményeként kapott intenzitás-idő profil tartalmazza a minta mélységi összetételét. A porlasztási sebesség ismeretében az idő mélységgé konvertálható. Ez a folyamat több rétegű minta esetében nem egyszerű, mert a rétegek közötti átmenet megnehezíti a porlasztási sebesség pontos meghatározását. Az intenzitás koncentrációvá alakítható a teljes és a parciális porlasztási hozamok ismeretében, a tömegspektrométerrel detektált izotóp természetes előfordulásának az ismeretében, és a detektálási érzékenység ismeretében. Összegzésképpen, megfelelő matematikai átalakítással az 'összetétel-mélység' profil előállítható, esetemben nm-es mélységi pontossággal és 0,1%-s érzékenységgel.

## 4.5. Röntgen-diffrakció

Egyik legelterjedtebb módszer a szilárdtestek szerkezeti vizsgálatára a röntgen-diffrakció (X-Ray Diffraction, XRD). Ismert hullámoptikai jelenség, hogy egy hullám az útjába helyezett, hullámhosszával összemérhető méretű akadályokon elhajlik. A röntgen-sugárzás hullámhossza ( $\lambda=0.1-1\text{nm}$ ) összemérhető a szilárdtestek rácscelláival. A röntgensugárzás kristályrácsra való rugalmas szóródásából származó interferenciakép értelmezése alkalmas a vizsgált anyag kristálytani tulajdonságainak megismerésére. A mérés alapja a Bragg-feltétel, amely teljesülésekor a szórt hullámok útkülönbsége (13. ábrán pirossal jelölve) megegyezik a hullámhossz egész számú többszörösével. A 13. ábrán Bragg-feltétel sematikus ábrája:



13. ábra Bragg-feltétel sematikus ábrája

A Bragg-feltétel matematikai alakban felírva:

$$2d\sin\theta = n\lambda, \quad (33)$$

ahol  $d$  rácscellák távolsága,  $\lambda$  pedig a röntgen-sugárzás hullámhossza [71, 72]. A mérés megvalósítása többféle geometriában is történhet. A leggyakrabban a  $\theta-2\theta$

módszert alkalmazzák, amely során a forrás és a detektor is  $\theta$  szöggel fordul el a minta felszínéhez rögzített síkhoz képest, de lehetséges olyan elrendezés is, ahol a forrás fix helyen rögzített és csak a detektor mozog.

Azoknál a  $\theta$  szögeknél, amelyek teljesítik a Bragg-feltételt, intenzitásmaximum van és csúcsok jelennek meg a röntgen-diffraktogramon. Amennyiben a minta polikristályos, a mérés során a teljes kristályszerkezet megismerhető, hiszen a geometriai elrendezés miatt a forrás és detektor mozgása során minden rácssík esetében lesznek olyan szemcsék, hogy az adott sík merőlegessé válik a szórásvektorra.

Bizonyos esetben szükségessé válhat in-plane mérés is. Míg out-of-plane geometriában a szórásvektor a minta felszínéből merőlegesen kifelé mutat, in-plane elrendezés esetén a szórásvektor párhuzamos a minta felszínével, azaz a felszínre merőleges rácssíkokat vizsgáljuk. Vékonyrétegeken alkalmazott in-plane mérés esetén a beeső nyaláb minta felszínével bezárt szögét ( $\omega$ ) úgy célszerű megválasztani, hogy kicsivel nagyobb legyen, mint a minta anyagára jellemző totálreflexió szög  $\theta_c$  (súrlódásos beesés). Ebben az esetben a nyaláb már behatol a mintába, de ha az  $\omega$  és  $\theta_c$  közti különbség kicsi, akkor a nyaláb mintába hatoló része többnyire párhuzamosan halad a minta felszínével, ami által csak kismértékben, vagy egyáltalán nem jut be a hordozóba, így a mérés során kapott diffraktogram döntő részben a rétegről szolgál szerkezeti információval. Az egyes anyagok különböző reflexióira vonatkozó Bragg-szögek az irodalomból ismertek. A mérés során kapott diffraktogram illesztésével meghatározva a csúcsok helyét, a kristályszerkezet megismerhető. A csúcsok kiszélesedésének és eltolódásának vizsgálatával pedig további információ nyerhető a szemcseméretre, vagy a rácsdeformációra vonatkozóan. A dolgozat készítése során a röntgen-diffrakciós méréseket Rigaku SmartLab II berendezésen végeztem Cu K $\alpha$  sugárzás alkalmazásával.

#### 4.6. Pásztázó elektron mikroszkópia

A pásztázó elektronmikroszkópban (Scanning Electron Microscope, SEM) egy jól fókuszált elektronnyaláb pásztázza pontról pontra a minta felületének egy darabját. A besugárzó elektronnyaláb és a minta anyaga közötti kölcsönhatás során keletkező jeleket detektáljuk. Az elektronokat egy elektronagyúban állítják elő. A fő alkotó része az anód és az emittáló katód, ami lehet termikus W, LaB<sub>6</sub>, CeB<sub>6</sub> vagy téremissziós. A nyaláb elektromágneses lencséből álló lencserendszer segítségével legjobb esetben 1 nm átmérőjűre fókuszálható. A megfelelő működéshez a rendszer vákuumban van, a nyaláb szóródásának elkerülésének érdekében. A mintának azt a térfogatát, ahol a jelek keletkeznek, kölcsönhatási, azt a térfogatát pedig, ahonnan a jeleket detektáljuk, információs térfogatnak nevezzük. Az utóbbi függ a kölcsönhatási helytől. A SEM képalkotásának elsődleges jeleit a szekunder elektronok szolgáltatják, melyek az elektronok rugalmatlan ütközéseinek során keletkeznek és átlagosan néhány eV energiával rendelkeznek, körülbelül 5-10 nm mélységből érkeznek. Elsősorban topográfiai információt szolgáltatnak. A visszaszórt elektronok rugalmas ütközések során keletkeznek és hozamuk a rendszám növekedésével monoton növekszik, így a jelek a topográfiai információ mellett a kémiai elemösszetételről is adnak felvilágosítást. Rugalmatlan ütközéskor karakterisztikus röntgensugárzás is keletkezhet. A karakterisztikus röntgensugárzás mérésével a minta elemösszetételét is meghatározhatjuk. Elemösszetétel vizsgálatakor az elektronnyalábot 5-30 kV feszültséggel kell gyorsítani, a detektálható röntgensugárzás energiájától függően. A vizsgált felületen a laterális felbontást a nyalábátmérővel és az alkalmazott gyorsítófeszültséggel lehet befolyásolni. A doktori munkám során a SEM képek visszaszórt elektronokkal készültek, 20 kV gyorsító feszültség alkalmazásával, >10 nm laterális felbontással, különböző nagyításokkal.

#### **4.7. Alagútáram-mikroszkópia**

A pásztázó szondás mikroszkóppal (Scanning Probe Microscopy, SPM) mint atomerő mikroszkóppal (Atomik Force Microscop, AFM) lehet feltérképezni egy felület morfológiáját. Az általunk használt berendezésben egy modern dinamikus szenzor van beépítve, ami állandóan rezeg, és vele történik a felszín letapogatása. A tű 1 MHz frekvenciával rezeg, soha nem ér hozzá a minta felületéhez, továbbá a minta mozog a tű alatt. A nagyfrekvenciás rezgés alkalmazásának a célja a nagy érzékenység biztosítása. Amikor a felületi atomok távolabb vagy közelebb kerülnek a tűhöz a rezgési frekvencia megváltozik. A frekvenciaeltolódásból kiszámolható a felülettől való távolság és a minta felszínének topográfiája feltérképezhető.

## 5. Mérési eredmények

Hwang és Balluffi a modelljüket ezüst atomok arany rétegben való diffúziójának a vizsgálatával tesztelték. A kísérleti technika, amivel az akkumulációs felületen mérték az ezüst réteg növekedését, Auger-elektron spektroszkópia volt.

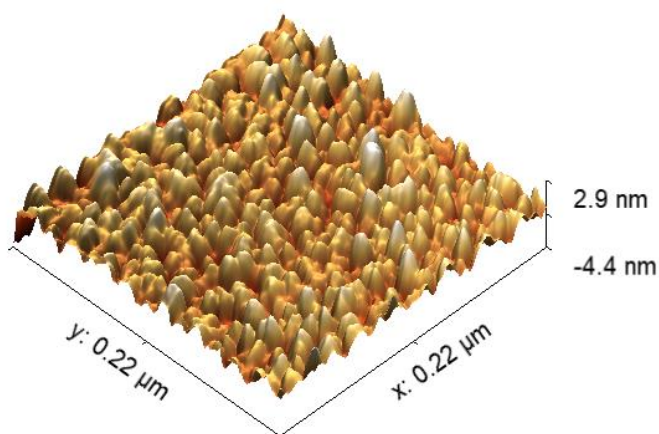
Polikristályos arany réteg egyik felületére ezüst réteget párologtattak. Hőkezelés hatására az ezüst atomok belediffundáltak az arany rétegbe, keresztül vándoroltak rajta a szemcsehatárok mentén, majd megjelent az arany réteg másik felületén, ill. a hőkezelést tovább folytatva, fel is szaporodtak azon a felületen (akkumulációs felület) egy összefüggő fedőréteget alkotva. A kísérletben minden esetben meghatározták a 80%-os felületi koncentráció elérésének az idejét. Ezután porlasztással eltávolították az akkumulációs felületről az ezüst réteget. Elméletük szerint ez 2 atomi réteget jelentett a felületen. Az általam alkalmazott elrendezés abban különbözik ettől, hogy az akkumulációs felületen nem a rétegvastagság növekedését mérjük, hanem a szemcsehatáron zajló migráció eredményeként végbemenő felületi borítottság változását. A két elrendezéssel természetesen nem ugyanazokra a kérdésekre kapunk választ.

Doktori munkám első részében Cu vékonyrétegekben tanulmányoztam a Si atomok alacsonyhőmérsékletű diffúzióját. A szakirodalomban nem található Si-ra vonatkozó alacsonyhőmérsékleti adatok. Igaz, hogy a Si amorf formában a mikroelektronikai eszközökben nincs közvetlen kapcsolatban a rézzel, de az elektródák esetében igen [3, 4, 73]. A módszer első lépéseként és a rendelkezésre álló mintakészítési eljárás miatt mégis amorf szerkezetű Si-al vizsgáltam a szemcsehatár diffúziót. A doktori munkám második részében a Cu/Si rendszer szerkezeti átalakulását és a felületi struktúra változását vizsgáltam, továbbá a felületi rétegben kialakult új kémiai állapotokat is.

A kísérleti munkámhoz Cu/Si kétrétegű mintákat készítettem egyenáramú magnetronos porlasztással SiO<sub>2</sub> hordozóra. A vékonyréteggészítés paramétereinek a

beállításához, nevezetesen a rétegépülési idő meghatározásához, először üveghordozóra készítettem el a rétegeket, majd profilométer segítségével meghatároztam a rétegvastagságot. A Cu réteget 40 W, a Si pedig 42 W porlasztási teljesítménnyel,  $3 \cdot 10^{-5}$  mbar nyomású Argon plazmában készítettem. A rétegvastagság és a porlasztási idő ismeretében kiszámítható a rétegépülés sebessége. A rétegekészítéshez használt anyagok nagytisztaságú Si és Cu targetek voltak. Végezetül, az elkészült minták Cu(40nm)/Si(80nm)//SiO<sub>2</sub> rétegszerkezettel bírtak.

A laboratóriumi sokéves rétegekészítési tapasztalat alapján ismert volt, hogy az általunk alkalmazott paraméterek esetén a Si réteg amorf szerkezetű, a Cu réteg pedig polikristályos szerkezetű lesz [37, 74]. Ezt persze XRD mérésekkel kísérletileg is ellenőriztem egy elkészült mintán. Pl. a 20. ábrán mutatok egy ilyen XRD mérést, ahol a hőkezeletlen mintában a réz kristályszerkezetét jellemző csúcsok láthatóak, de nem láthatóak a Si kristályszerkezetére utaló csúcsok. A Cu réteg felületi morfológiáját nagyvákuumban üzemelő atomerő mikroszkóppal vizsgáltuk. A hőkezelés előtti állapotban a felületről készült AFM felvételt a 14. ábrán mutatom be.



14. ábra. A vizsgálataimhoz alkalmazott polikristályos Cu film AFM felvétele, mely a réteg szemcseszerkezetét szemlélteti.

A felvételen jól látható a réz réteg polikristályos szerkezete. A maximális szemcseátmérő körülbelül 15 nm volt, melyet XRD méréssel is igazoltam. Látható az is, hogy a szemcseszerkezetnek köszönhetően nanométeres méretskálán a felület már nem sima. A felületi durvaság maximum-minimum értékek közötti különbsége (csúcs-völgy távolság)  $R_{pv}=7.3$  nm.

### **5.1. Si felületi megjelenése, diffúziós együttható meghatározása**

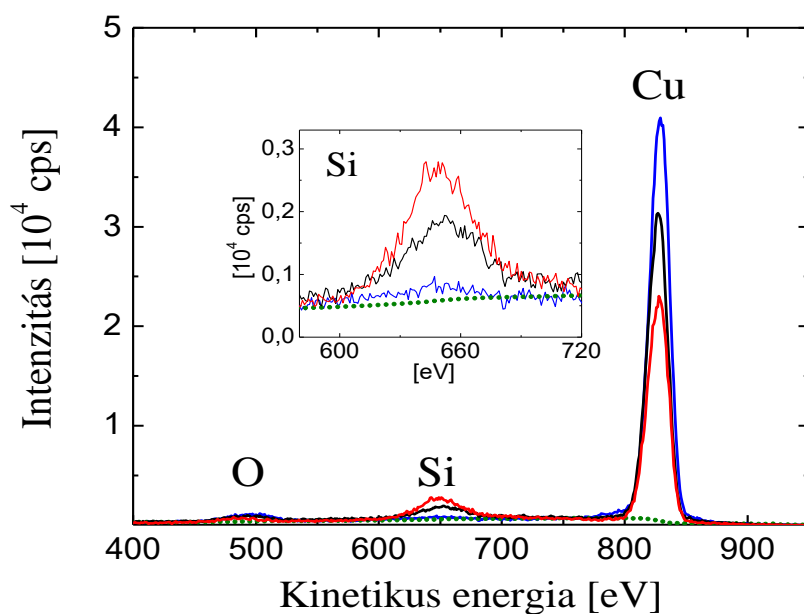
A Si felületi megjelenését, majd a felület Si-al való borítottságát LEIS-szel vizsgáltam 403-453 K (130-180 °C) hőmérsékleti tartományban. A mérésekhez 10 nA ionáramú, 1 keV energiájú  $^4\text{He}^+$  ionnyalábot alkalmaztam a minta felületének letapogatására. A mérés alatt a maximális nyomás a LEIS-kamrában  $10^{-7}$  mbar volt a He gáz beáramlása miatt. A Si atomok detektálási érzékenysége kb. az 1 monoréteg 0,1%-a, ami  $\sim 10^{12}$  atom/cm<sup>2</sup> detektálási küszöböt jelent [C2]. A vizsgálat ugyanabban a vákuumkamrában történt, ahol a későbbi röntgen-fotoelektron spektroszkópiai méréseket is végeztem. A spektrumok kiértékelését a Casa XPS programmal végeztem, mely kereskedelmi forgalomban kapható. A LEIS mérések időtartama megegyezett a hőkezelési időkkel, mert a teljes időbeni változást szerettem volna nyomon követni. Minden egyes mérést a telítési érték beálltáig folytattam. A hőmérsékletet egy pirométerrel mértem, melyet a mintatartóra fókuszáltam és EURO THERM gyártmányú hőmérsékletszabályozóval kontrolláltam. A pontos hőmérsékletméréshez ez a megoldás megkövetelte a mintatartó emissziós állandójának a meghatározást. Végezetül, ellenőrzésképpen, a pirométerrel mért hőmérsékleteket összehasonlítottam termopárral meghatározott hőmérsékletekkel.

A kísérletekhez kapcsolódóan az alábbi mérés technikai probléma merült fel, mely abból adódott, hogy a mérés alatt a minta felületét mindvégig 1 keV energiájú He nyalábbal bombáztam  $57^\circ$  beesési szögben. Ez az ionenergia még kisenergiának számít, de már elég nagy ahhoz, hogy a felületet  $5 \cdot 10^{-4}$  nm/s porlasztási sebességgel

porlassza, ami 30 perc alatt 1 nm felületi réteget eltávolítását jelenti. A He besugárzása azonban időnként jóval hosszabb ideig tartott mint 30 perc. Ebben az esetben a mérési idő alatti porlasztás meghamisította volna a felületi Si koncentráció valódi értékének a meghatározását. Mivel rendkívül érzékeny mérésről volt szó, ezt a problémát meg kellett oldani. A problémára az alábbi megoldást találtam. A He ionnyalábot 3 mm átmérőjű foltta fókuszáltam, majd a nyaláb középpontját 2 mm távolsággal eltoltam a minta középpontjától. Egy adott hőmérsékleten időfüggést úgy mértem, hogy a mintát felmelegítettem az előre meghatározott hőmérsékletre, majd a felület Si-mal való borítottságát mértem LEIS-szel. A hőkezelést tovább folytattam az adott hőmérsékleten és egy későbbi időpontban ismét megmértem a felületi Si koncentrációt. Mivel a rendelkezésemre álló berendezésben lehetőség volt arra, hogy a mintát körbe forgassam a saját tengelye körül, a második mérés végrehajtása előtt a mintatartót elforgattam néhány fokkal. Ez a megoldás biztosította számomra, hogy a második mérés egy teljesen új, ionnyalábbal még nem besugárzott felületdarabon történjen, elkerülve a felületi Si koncentráció módosítását az ionnyaláb nemkívánatos porlasztási hatásával. Így lehetővé vált, hogy minden egyes LEIS mérés egy új mintafelületen történjen és megszűnjön a mérés által előidézett torzító hatás a Si felületi koncentrációjának a meghatározásában.

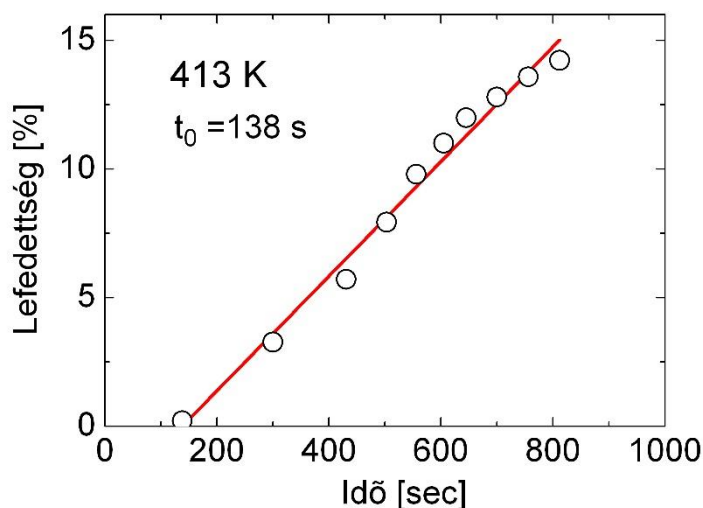
A 15. ábraán a Si mellett a Cu és O elemekhez tartozó csúcsokat is feltüntettem. Különböző tömegszámok különböző energiákhoz tartoznak, ez ad lehetőséget a tömegszám szerinti megkülönböztetésre. Miközben a LEIS spektrumokat a minta felületén rögzítettem, a minta hőmérséklete ebben az esetben 403 K volt. Jól látható a visszaszóródott He ionok intenzitásváltozása a három különböző energiánál, amelyek a Si, Cu és O tömegeknek felelnek meg. A Si csúcs növekszik a hőkezelési idő növekedésével, mialatt a Cu csúcs csökken, annak megfelelően, ahogy a Si lefedi a felületet. Az oxigén koncentrációja a mérés folyamán lényegében nem változott, melyet a spektrumokban is láthatunk. Az oxigén végig jelen van a mintában a porlasztási technológiánk miatt, mivel a mintakészítő

kamra végvákuuma kb.  $10^{-6}$  mbar volt. Ez a vákuumszint pedig nem alkalmas oxigéntől mentes minták készítésre. Továbbá, a felületen található oxigén szintjét a levegőn történő mozgatás is megnövelte. A minták készítése és a mérések végrehajtása ugyanis nem ugyanabban a vákuumkamrában történt, ezért a mintákat elkészítésük után át kellett helyezni a mérőkamrába, mely atmoszférán történt. LEIS méréskor kis energia alkalmazása esetén az információ csak a minta legfelső atomjairól származik (Cu esetében a behatolási mélység 1 keV energiájú  $\text{He}^+$  esetén,  $90^\circ$  beesésiszögénél, 1,48 nm [75], de visszaszóródni csak a legfelső atomi rétegről tud). A háttérrel a kiértékelő program automatikusan ábrázolja a spektrumon, amit kiértékeléskor figyelembe kell venni.



15. ábra A Cu réteg felületén rögzített LEIS spektrumok O, Si és Cu csúcsai. A minta 403 K hőmérsékleten volt hőkezelve. A LEIS spektrumokat 10 perces (kék vonal), 32 perces (fekete vonal), és 57 perces (piros vonal) kőkezelés után rögzítettem. A pontozott vonal a háttér.

A Si szemcsehatármenti migrációjára a Si csúcs intenzitásváltozásából lehet következtetni. A Si csúcs növekedése a hőkezelési idő függvényében látható a 15. ábra felnagyított spektrumrészletén. A csúcs maximális értéke, pontosabban a csúcs alatti terület, arányos a felület Si-al való borítottságával. Ezért a csúcs időbeli növekedése a Si felületi koncentrációjának növekedését jellemzi. A Si felületen való megjelenés idejének a meghatározása, ami megegyezik a réz rétegen keresztül történő migrációs időnek a meghatározásával, fontos adat a szemcsehatár diffúzióra vonatkozóan, ezért igyekeztem kísérletileg a lehető legpontosabban meghatározni. Minden hőmérsékleten rögzítettem a borítottság növekedését a hőkezelési idő függvényében, majd a kísérletileg meghatározott adatokat lineárisan illesztettem. Az illesztéshez a szilícium csúcs alatti területét ábrázoltam az idő függvényében. Az első néhány pontra történő illesztés után, a nulla értékre történő interpoláció (az egyenes tengelymetszete) megadja a Si atomok felületen való megjelenési idejét [C1]. Ennyi idő alatt vándorol keresztül a réz rétegen egy Si atom az alkalmazott hőmérsékleten a legrövidebb úton, a szemcsehatárok mentén. A kapott eredményeket a 1. táblázat mutatja be. A megjelenési idő felhasználható a szemcsehatár diffúzió együtthatójának a meghatározására.



16. ábra, LEIS mérésből származó  $t_0$  megjelenési idő meghatározása 413 K-en.

A különböző hőmérsékletekhez tartozó megjelenési időket az 1. táblázatban összegeztem. A hőmérséklet K-ben van megadva, mivel a számításokhoz használt egyenletekben szükséges az abszolút hőmérséklet alkalmazása.

Hőmérséklet [K]	403	413	423	433	453	463
Megjelenési idő $t_0$ [s]	227	138	54	35,6	16,4	5,8

1. táblázat: Si megjelenési ideje különböző hőmérsékleteken

Szeretném megjegyezni, hogy 453-463 K (170-180 °C) hőmérsékleten, ami gyártástechnológiában nem a legmagasabb hőmérséklet, már néhány másodperc is elegendő, hogy a Si átjusson a 40 nm vastagságú réz rétegen.

A megjelenési idő ismeretében a szemcsehatár diffúziós együttható meghatározható a (13) egyenlet alapján. Amikor a Si atomok elérik a Cu film felületét  $t_0$  megjelenési idő alatt (vagyis  $t=t_0$ ), a távolság a forrás felületétől

megegyezik a film vastagságával ( $y=h$ ), így a (13) egyenletet átírható a következő formában.

$$\frac{C_{gb}(h)}{C_0} = \operatorname{erfc} \frac{h}{2\sqrt{D_{gb}t_0}} \quad (34)$$

$C_{gb}(h)$  a Si koncentrációja a szemcsehatárokból a Cu felülethez közel,  $C_0$  a Si koncentrációja a Cu és az amorf Si réteg közötti a határfelületen (ez a forrásfelület).

Ha bevezetjük a  $Z = \frac{h}{2\sqrt{D_{gb}t_0}}$  jelölést, a

$$\frac{C_{gb}(h)}{C_0} = \operatorname{erfc}(Z) \quad (35)$$

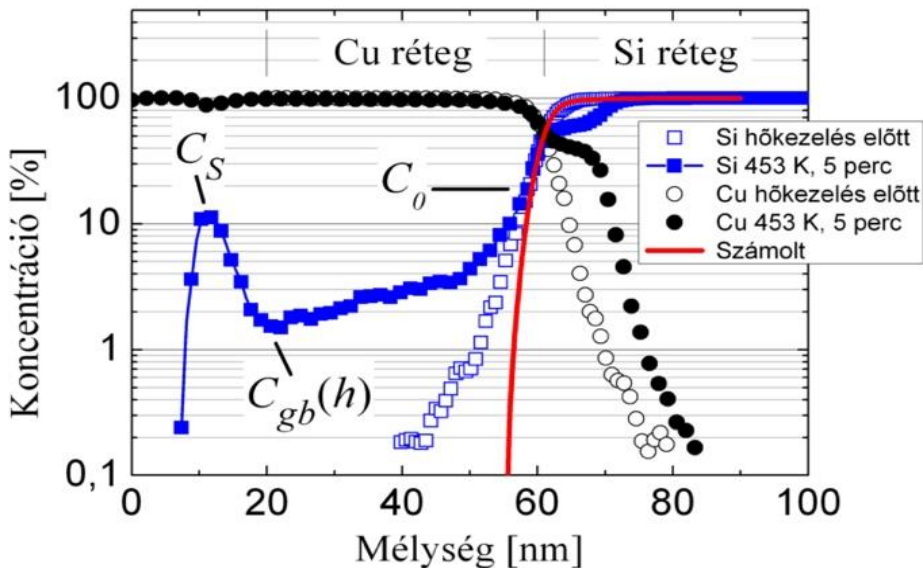
egyenletből a  $\frac{C_{gb}(y)}{C_0}$  arány ismeretében a  $Z$  érték meghatározható. Ennek ismeretében

pedig már a diffúziós együttható is meghatározható,  $D_{gb} = \frac{h^2}{4Z^2t_0}$ . A  $\frac{C_{gb}(y)}{C_0}$  arány

meghatározása mélységprofil analízist igényel.

## 5.2. A Si mélységi eloszlása, diffúziós együtthatók meghatározása

A hőkezelés előtt és után meghatároztam a minták mélységprofiljait SNMS mérésekkel úgy, hogy a kapott intenzitás-idő profilt koncentráció-mélység profillá alakítottam. A mélységi elemeloszlásokat a Cu/Si kettős rétegekben a 17. ábra mutatja a minta hőkezelés előtti és hőkezelés utáni állapotokban. A hőkezelés 453 K hőmérsékleten 5 percig tartott. A koncentrációk átlagos koncentrációknak felelnek meg az egyes makroszkopikus felületen mérve, 350 eV energiájú  $\text{Ar}^+$  ion porlasztással, mivel az SNMS mint méréstechnikai megoldás, nem képes kimutatni az egyes szemcsehatárok egyedi elemkoncentrációit. Az alacsony hőmérséklet biztosítja, hogy nem történik térfogati diffúzió.



17. ábra. Si mélyégi eloszlása SNMS-sel felvéve hőkezelés előtt és után. A folytonos piros vonal a modellszámolás eredménye.

A 17. ábrán látható, hogy a Si koncentráció mélységfüggő, fokozatosan csökken  $C_0$  értékről  $C_{gb}(h)$  értékre, majd ismét növekszik a Cu réteg felületén ( $C_0$  és  $C_{gb}(h)$  jelentése megegyezik a (35) egyenletnél megfogalmazott jelentéssel). A koncentráció felületi növekedése felületi szegregációra és akkumulációra utal. Feladatunk az, hogy meghatározzuk a  $\frac{C_{gb}(h)}{C_0}$  arányt. A  $C_{gb}(h)$  érték egyértelműen leolvasható a görbéről, mivel az a koncentráció, ami a felülethez közel éppen a felület alatti rétegben van, a Cu rétegnek a forrás felülettől való legtávolabbi pontja. A kérdés az, hol van a forrásfelület ezen a mélységprofil eloszláson. A válasz azért nem triviális, mert a felület rendelkezik egy felületi durvasággal, ami megnehezíti a kérdésre adandó választ. Márpedig a koncentrációk arányát csak a forrásfelület pontos ismeretében tudjuk megválaszolni [18].

Munkatársaim az én tevékenységem megkezdése előtt fejlesztettek ki egy számítógépes modellt porlasztással végzett mélységi elemeloszlások értelmezésére. Egy kísérletileg kimért mélységi eloszlás ugyanis különbözik a valódi elemeloszlástól a porlasztás okozta zavaró hatások miatt, mivel a porlasztás nanométeres skálán változásokat idéz elő az elemösszetételben és a felületi topográfiában. Emiatt, ha két különböző elem alkotta rétegek között éles átmenet van és az elemek nincsenek összekeveredve, a porlasztási folyamatban mégis tapasztalunk összekeveredést. A határfelületi ionszóródás, a felületi durvaság és a kráter alakja (kráter alak fontos jellemzője a porlasztásnak) rá tud mutatni a keveredés mértékére és a mélység felbontási hibákra [14, 76, 77]. Az ion szóródás okozta keveredés (a primer ionok a felületi ütközéssel keveredést idéznek elő) kiküszöbölhető a néhány 100 eV kinetikus energiájú ionok alkalmazásával. Ebben az esetben a mélységi felbontást csak a kráteralak és a felületi durvaság határozza meg. A legjobb mélységi feloldás akkor érhető el, ha a kráter alja sík. A felületi durvaság a kráter alján és a kráter alakja kísérletileg meghatározhatók profilométer segítségével. Az általunk használt profilométer azonos makroszkopikus skálán jellemzi a durvaságot, mint az SNMS jellemzi a felületet. A felületi durvasággal és a kráter alakjával, mint bemenő paraméterekkel modellezzünk egy, a porlasztás eredményeként kialakult, elemeloszlást és összehasonlítjuk a kísérletileg megmért elemeloszlással. Ha a két eloszlás megegyezik, a határátmenet a két réteg között éles, nincs keveredés az alkotó elemek között. Ha a kísérletileg meghatározott eloszlás eltér a számolt értéktől, az eltérést valamilyen fizikai folyamat okozta, például gyártáskor összekeveredett a két réteg, vagy termikus gerjesztéssel előidézett keveredés volt [78].

Ezt az utat követve, meghatároztuk az átmeneti réteg felületi durvaságát, és kiszámoltuk a Si mélységi eloszlását. A 17. ábrán piros folytonos vonal jelöli ezt az eloszlást. A kísérletileg megmért értékeket szimbólumokkal jelöltük a 17. ábrán. A szimbólumok nem esnek rá a folytonos (számolt) görbére már a hőkezelés előtti

minták esetében sem, ami arra utal, hogy a mintakészítéssel együtt is kialakult némi keveredés a vékonyréteget alkotó elemek között. A mintakészítés alatti keveredés a mintakészítés módszerére vezethető vissza. Ahogy a 4.1 fejezetben ismertettem, a mintakészítés magnetronos porlasztással történt. A magnetronos porlasztás működési elvéből következik, hogy a hordozóba becsapódó atomok kinetikus energiája elég nagy ahhoz, hogy a becsapódást a felületi atomokkal való keveredés kíséresse [79]. A hőkezelt mintában a Si mélységi eloszlása már jelentősen eltér a modellezett értéktől, a szemcsehatár diffúzió következményeként. Az is látszik, hogy mindkét kísérletileg megmért eloszlás a számolt görbétől a  $C_0$  pontban tér el. A mélységi skálán ez az a pont, ahol a Si atomok belépnek a Cu rétegbe, vagyis, visszatérve az eredeti terminológiánkhoz, ez a pont jelöli ki a forrásfelületet.

Ha pedig tudjuk, hol van a forrásfelület a mélységi skálán, akkor ismerjük a forrásfelülethez tartozó  $C_0$  koncentrációt is. A Si koncentráció a forrás felületénél  $C_0 \sim 20\%$ . A szemcsehatár „csatornák” felülete is a teljes felület  $\sim 20\%$ -a, ami AFM kép analízisével határozható meg, vagyis a szemcsehatárok teljes mértékben feltöltődnek Si atomokkal a forrás felületénél. A szemcsehatárokból a Si koncentráció folyamatosan lecsökken  $C_{gb}(h) \sim 1,5\%$  értékig (ami a Si koncentrációja az akkumulációs felületnél). A  $\frac{C_{gb}(h)}{C_0}$  hányados is meghatározható:  $\frac{C_{gb}(h)}{C_0} = \frac{1,5\%}{20\%} = 0,075$ . Ebből a (35) egyenletnek megfelelően a  $Z$  értékre  $Z=1,118$  adódik. Behelyettesítve a  $D_{gb} = \frac{h^2}{4Z^2t_0}$  egyenletbe a diffúziós együttható meghatározható. A szemcsehatár diffúzióra a

$$D_{gb} = h^2 / (5t_0) \quad (36)$$

forma adódik. A nevezőben található 5-ös faktornak van jelentősége. A kapott eredményt összehasonlítva a (6) egyenlettel  $2\bar{6}=5$  adódik, ahol  $\bar{6}$  a diffúziós mozgás dimenziója. Vagyis,  $\bar{6} = 2,5$ . Ezek alapján megállapíthatjuk, hogy a diffúziós mozgás dimenziója 2-nél nagyobb, de kisebb, mint 3. A 3.2.1. fejezetben megállapítottak

szerint a  $\delta=2,5$  azt is jelenti, hogy a polikristályos rézben a szemcsehatár vastagsága legalább 1 nm.

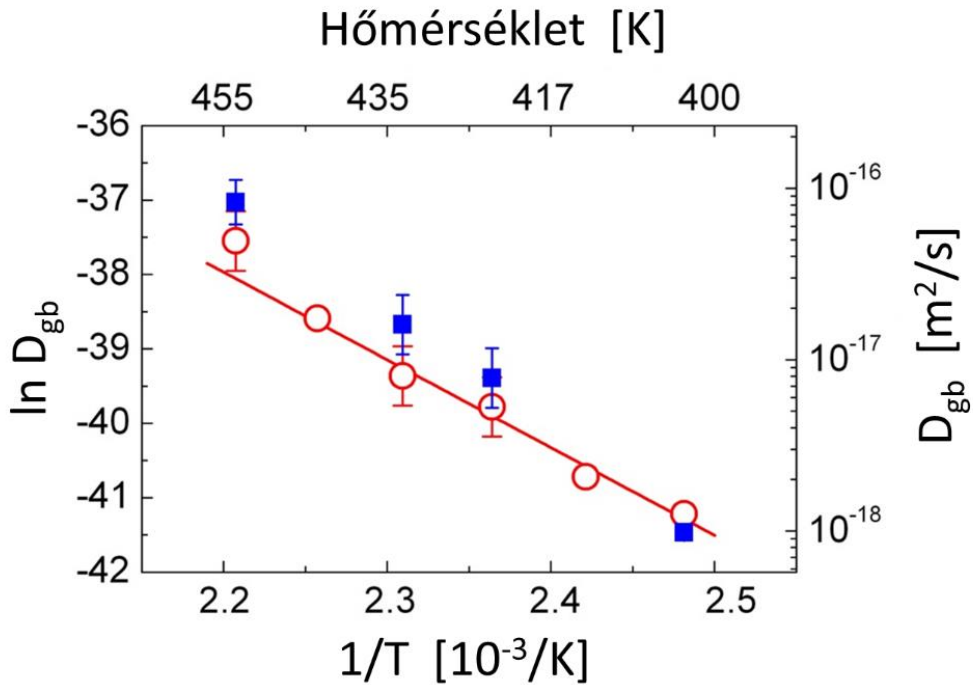
A C-típusú diffúziós kinetikában a diffúziós mozgásban résztvevő Si atomok csak a szemcsehatárokon belül helyezkednek el. A szemcsehatárokon belüli lokális eloszlásukról viszont nincs információk. Mikroszkópos mérésekkel meghatározható az anyagban a szemcsehatár sűrűség, SNMS méréssel pedig megmérhető a felületközeli tartományban a Si átlagos koncentrációja, ami kb. 1 at % (17. ábra). A [C1] cikk szerint a szemcsehatárok ösztérfogata jóval meghaladja a teljes térfogat 1%-át, ha a szemcsehatár vastagság 1 nm. Ez azt jelenti, hogy 1 at% koncentrációnak megfelelő mennyiségű Si atom 1 százalék térfogatnál nagyobb térfogatban helyezkedik el, vagyis a Si a szemcsehatárokból kis sűrűségű.

A Si mélységi eloszlásából meghatározható a Si felületi szegregációs aránya is. A szegregációs arány a Si akkumulációs felületi koncentrációjának ( $C_s$ ) és  $C_{gb}(h)$  értéknek az aránya,  $\sigma=C_s/C_{gb}(h)$ . Esetünkben,  $T=453K$  hőmérsékleten, a Si szegregációs aránya rézben  $\sigma=(10\%/1,5\%)\sim 7$  (17. ábra) A forrásfelületnél nem ilyen nyilvánvaló a szegregációs arány meghatározása, annak ellenére, hogy ismerjük a forrásfelület pontos helyét. A forrásfelület közvetlen közelében, a szemcsehatárok irányában éles koncentrációesést kellene tapasztalnunk a szegregáció miatt, amennyiben a Si atomok csak a szemcsehatárokból helyezkednek el. Ehelyett lankás koncentrációcsökkenést tapasztaltunk kb. 10 nm vastagságú rétegben (58 és 50 nm mélységek között). Valószínű, ebben a mélységben a Si nemcsak a diffúziós útvonalként szolgáló szemcsehatárokból helyezkedik el, ezért ebből a mérésből a szemcsehatárokba való belépés helyén a koncentrációesés nem igazán határozható meg, ami miatt a szegregációs arány meghatározása is bizonytalan. A koncentrációesés elmosódását az amorf Si réteg és a polikristályos szerkezetű Cu réteg közötti átmeneti tartomány okozza.

A réz intenzitásában csekély helyi minimum mutatkozik 10 nm-es mélységben. A magyarázata az, hogy a LEIS mérést követően a felületet utólagosan

befedtük néhány nm-es Cu réteggel. Erre az SNMS mérési módszer miatt volt szükség. Egy SNMS mérés elindulásának kezdeti, néhány másodperces szakaszában nagy a mérési bizonytalanság. Az SNMS berendezésben a porlasztást és az utólagos ionizálást Ar plazmával végezzük. A felületet csak stabil plazmával célszerű porlasztani. Ezért, ha a felületet előzetesen egy vékony fedőréteggel befedjük, a fedőréteg leporlasztásának ideje alatt a plazma stabilizálódik és a felületi Si réteget teljes mélységében egyenletes plazmaintenzitással porlasztjuk. A fedőréteg hiánya nem jelent problémát, ha a felületi Si-réteg elég vastag, de ha vékony, akkor szükség van a fedőrétegre. A fedőréteget azonos porlasztási körülményekkel készítettem, mint a Cu réteget, kialakítása természetesen alig módosítja a felületi Si réteget szerkezetét, mivel a target és minta távolsága elegendően nagy a roncsolásmentességhez. Ha a felületi Si réteget elektronmikroszkóppal vagy tűsmikroszkóppal kívánjuk vizsgálni, a fedőréteget csak a vizsgálatok befejezése után szabad elkészíteni.

A Si megjelenési idejét különböző hőmérsékleteken az 1. táblázat tartalmazza. Ismerve a Cu réteg vastagságát, ami az (36) egyenlet  $h$  értékével azonos, a szemcsehatár diffúziós együtthatója meghatározható. A 18. ábrán piros körökkel ábrázoltam a szemcsehatár diffúziós együttható értékeit különböző hőmérsékleteken meghatározva.



18. ábra A Si szemcsehatár diffúziós együtthatójának a hőmérsékletfüggése a Cu polikristályos rétegben. A mérések a C-típusú diffúziós kinetika tartományában történtek. A piros körök a megjelenési időből származnak, míg a kék tömör négyzetek a Si mélységi eloszlásából.

A diffúziós mozgások hőmérsékletfüggése Arrhenius-típusú, mivel a diffundáló részecskék függetlenül mozognak egymástól, nincs közöttük kollektív kölcsönhatás. Ezért a diffúziós együttható a (8) egyenlet szerinti alakban írható fel és átalakítások után az egyenletet

$$\ln(D_{gb}) = \ln(D_{gb0}) - \frac{\Delta H_{gb}}{RT} \quad (37)$$

formában lehet felírni. A kísérletileg meghatározott adatokat  $\ln(D_{bg})$  vs.  $1/T$  koordináta-rendszerben ábrázolva, az adatokra illesztett egyenes meredekségéből meghatározható az aktivációs entalpia.

$$\Delta H_{gb} = (98 \pm 7) \text{ kJ/mol} = (1.02 \pm 0.07) \text{ eV/atom}$$

Az illesztett egyenes  $\ln(D_{gb})$  tengelymetszete megadja a pre-exponenciális faktort.

$$D_{gb0} = (6.0 \pm 0.9) \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$$

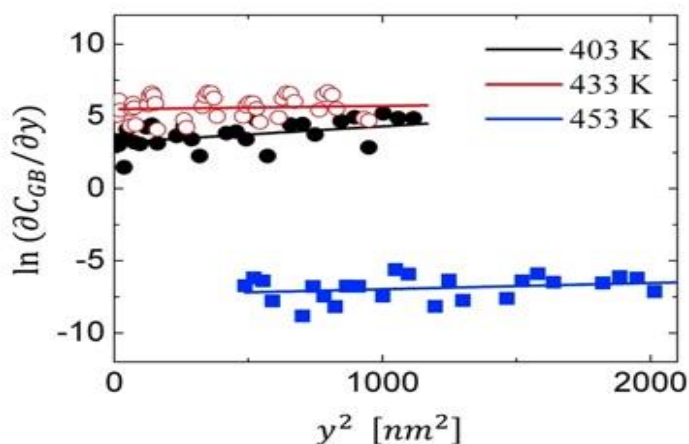
Tudomásom szerint ezek a kísérleti eredmények teljesen újak a szakirodalomban. A megjelenési idő mérésén alapuló alacsony hőmérsékletű diffúziós együtthatók meghatározása olyan adatokat is szolgáltat, melyek technológiai szempontból fontosak, viszont eddig nem sikerült meghatározni.

A diffúziós együttható megjelenési idő alapján történő meghatározása mellett foglalkoztam a diffúziós együttható szemcsehatárokon belüli mélységi eloszlásából való meghatározásával is. Ez azért volt érdekes számomra, mert a megjelenési időből való diffúziós együttható meghatározás meglehetősen szokatlan eljárás a szakirodalomban. Helyette inkább a radioizotópos nyomjelzéses technika az elterjedt eljárás. A (13) egyenlet  $y$  paraméter ( $y = \text{diffúziós hossz, mélységi távolság}$ ) szerinti differenciálásával az alábbi egyenletet kapjuk:

$$\frac{\partial C_{GB}(y)}{\partial y} = -\frac{C_0}{\sqrt{\pi D_{GB} t}} \exp\left(-\frac{y^2}{4D_{GB} t}\right) \quad (38)$$

A negatív előjel a jobb oldalon csak azt jelenti, hogy a diffundáló atomok koncentrációja csökken a diffúziós hossz függvényében. Ha a kísérleti adatokat  $\ln\left(\frac{\partial C_{GB}}{\partial y}\right)$  vs.  $y^2$  formában ábrázoljuk és az ábrázolt adatsorra egyenest illesztünk,

az egyenes meredekségéből, ami fordítva arányos a diffúziós együtthatóval, meghatározható a diffúziós együttható. A 19. ábra mutatja néhány hőmérsékleten a kísérleti értékeket és a pontokra illesztett egyeneseket.



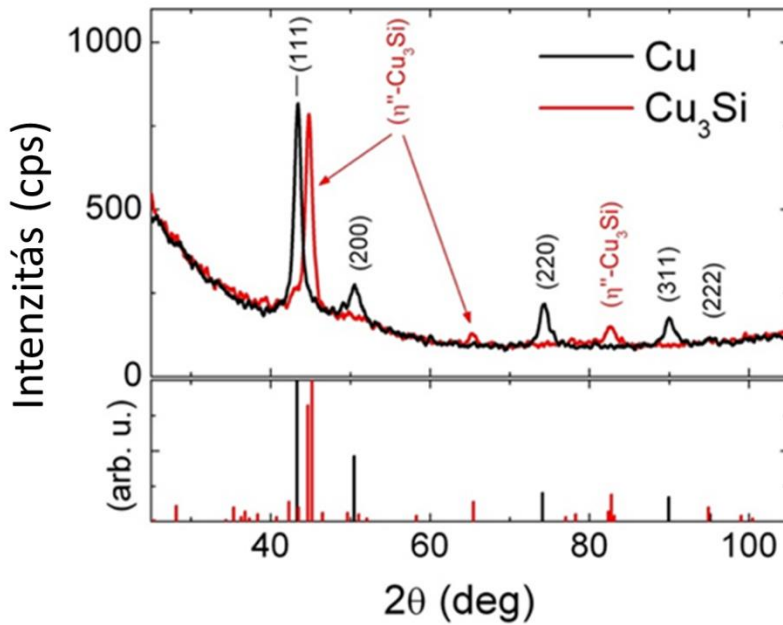
19. ábra A koncentráció-eloszlás differenciálhányadosa logaritmikus skálán a mélységnégyzet függvényében.

Az így meghatározott diffúziós együtthatókat kék tömör négyzetekkel ábrázoltam a 18. ábrán. Látható, hogy a kétféle módon meghatározott értékek lényegében azonosak. Illetve, még az is kiolvasható az ábrából, hogy a legmagasabb hőmérsékleti pontban mért értékek mindkét esetben az illesztett egyenes fölött helyezkednek el. Az oka, hogy magasabb hőmérsékleten a magasabb aktivációs energiájú folyamatok is aktiválódnak. Ezt a jelenséget, már Hwang és Balluffi is tárgyalta [80]. Az tény, hogy a polikristályos vékonyréteg többféle szemcsehatárt tartalmaz, amit különböző aktivációs energia jellemez [1]. Az aktivációs energia a különböző típusú szemcsehatárok arányával súlyozott átlaga az egyes aktivációs energiáknak. Alacsony hőmérsékleten a legkisebb aktivációs energiájú diffúzió aktiválódik a szemcsehatárokbán. A hőmérséklet növelésével a magasabb aktivációs energiájú szemcsehatár diffúzió is megjelenik.

### 5.3. A Cu/Si határfelület vizsgálata

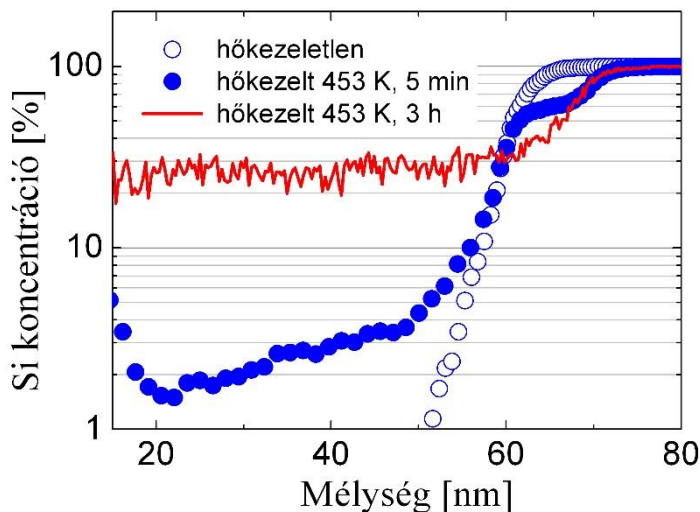
A 17. ábrán a hőkezelt mintákban mind a Si, mind a Cu koncentráció mélységfüggésében látható egy lépcsőszerű esés a 60–70 nm-es mélységek között. Határfelületi diffúzió nem eredményezi ezt a jelenséget, mivel a Cu koncentrációeloszlás lecsengésének a jellege nem változik a hőkezeléssel (hasonló a fekete kör és a fekete tömör kör görbék mélységi lecsengése). A lépcsőszerű esés jelenségének az oka a határfelületen történő fázisátalakulás. A hőkezelés következtében kémiai reakció alakult ki a Cu és Si atomok között, melynek eredményeként egy új fázis, a  $\text{Cu}_x\text{Si}_y$  fázis jött létre. Emiatt az átmeneti tartományban módosultak az elemeloszlások.

A  $\text{Cu}_3\text{Si}$  fázis jelenlétét röntgen-diffrakciós mérésekkel is igazoltam. Ehhez egy új Cu(40nm)/Si(80nm)//Si szerkezetű mintát készítettem, amit 453 K-en hőkezelttem, három órán keresztül. Az XRD mérés eredményét mutatja a 20. ábra. Látható, hogy az eredmény alátámasztja a  $\text{Cu}_3\text{Si}$  fázis kialakulását, vagyis hőkezeléssel szerkezetváltozást indukáltunk a két réteg közötti átmeneti tartományban. Moiseenko és munkatársai [81] méréseiből tudjuk, a nanorétegek közötti reakció a Cu és Si elemek esetén 400 K-en kezdődik, három lépésen keresztül: az első az amorf CuSi fázis, második a  $\text{Cu}_3\text{Si}$  klaszterek kialakulása és végül a  $\eta''$  fázis kialakulása. A lépcsős Si koncentráció csökkenés a 17. ábrán 50% körüli. Hosszú hőkezelési idő alatt vastag  $\text{Cu}_3\text{Si}$  fázis alakul ki, míg rövid hőkezelési idő alatt (mint a mi esetünk) csak vékony  $\text{Cu}_3\text{Si}$  fázisréteg formálódik. Ezt a fázist tükrözi a 17. ábrán látható intenzitásváltozás az átmeneti tartományban.



20. ábra Cu fázis XRD mintája a hőkezeletlen (fekete vonal) és a  $\text{Cu}_3\text{Si}$  fázis a hőkezelt mintában (piros vonal). A hőkezelés 453 K-n és 3 órán át történt. Az alsó rész a standard XRD diffrakciós mintázata a Cu és  $\text{Cu}_3\text{Si}$  szilárd fázisoknak.

Végezetül, a 3 óráig hőkezelt mintát mélységprofil-analízissel is megvizsgáltam. A méréssel természetesen szétroncsoltam az anyagot, de információt kaptam a Si mélységi eloszlásáról. Amint az 21. ábra is mutatja, a Si egyenletesen eloszlott a réz rétegben.

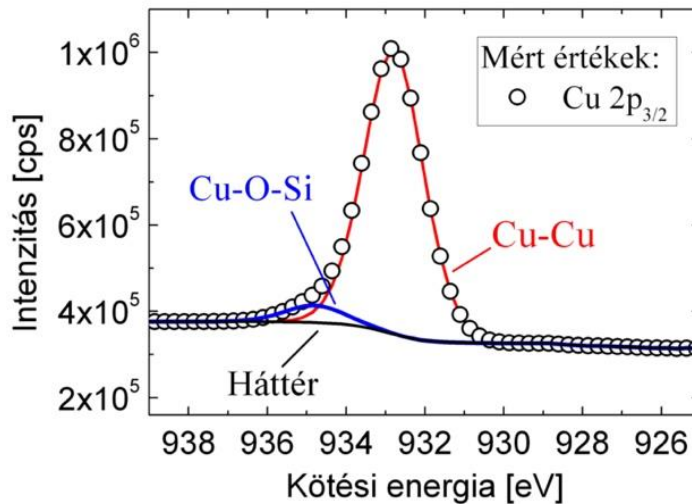


21. ábra. A Si átlagos koncentrációjának mélységeloszlása a polikristályos Cu rétegben hőkezelés előtt és hőkezelések után.

#### 5.4. A Cu felület röntgen-fotoelektron spektroszkópiai vizsgálata

A kísérletek végrehajtásakor próbáltam választ keresni arra a kérdésre is, hogy a réz rétegen keresztül vándorolt szilícium atomok és a felületi Cu atomok között vajon kialakul-e a  $\text{Cu}_3\text{Si}$  fázisban megtalálható Cu-Si kémiai kötés. Máshogy megfogalmazva, a  $\text{Cu}_3\text{Si}$  fázis jelenlétét a réz réteg felületén is igazolni kívántam. A kérdés felvetését azért tartottam érdekesnek, mert ha Si rétegre viszek fel Cu réteget, a  $\text{Cu}_3\text{Si}$  fázis kialakulását elő tudom idézni, ahogy az előző fejezet eredményei is igazolják. De, ha a Cu réteg felületén megjelenik a Si atom, a  $\text{Cu}_3\text{Si}$  fázis kialakulásáról nem tudunk semmit. A problémára XPS mérésekkel próbáltam választ kapni, ezért a minták felületét hőkezelés után XPS-el vizsgáltam. A szakirodalom áttanulmányozása után meglepő volt számomra, hogy kevés elektronspektroszkópiai mérés foglalkozik a  $\text{Cu}_3\text{Si}$  fázissal [82, 83]. A Cu-Si kötési

energia meghatározásához a Cu  $2p_{3/2}$  elektron energiaspektrumát vizsgáltam. A kísérletileg megmért összetett elektronintenzitás csúcsot szétválasztási technikával bontottam összetevőire. Bár Cu-Si kötésre utaló jelet nem találtam, találtunk viszont egy Cu-O-Si fázis jelenlétére utaló energiacsúcsot. A kérdés az volt, mi okozza ezt a csúcsot. Megállapítottam, hogy a mintakészítési és mintamozgatási technikánk következménye. A magnetronos mintapreparálási technika oxigén szempontjából nem elég tiszta eljárás, mivel a porlasztáshoz használt Ar gáz mindig tartalmaz oxigén szennyezést és a preparáló kamra sem volt UHV típusú. A hordozóból származást pedig a 80 nm vastag Si réteg kizárja. Másrészt, a mintákat elkészítésük után át kell szállítanunk a mérőkamrába és a szállítás levegőn történik. Átszállítás után porlasztással tisztítjuk a minta felületét, de a mélységi szennyeződés ellen ez nem véd. Végeredményben megállapítottam, hogy a felületen felbukkanó Si atomok a szennyezőként jelenlévő oxigén atomokkal és a felületi réz atomokkal együtt létesít kémiai kötést Cu-O-Si formációban (22. ábra)22. ábra. A szétválasztott csúcsok alapján azt mondhatjuk, hogy a kötések 94,3%-a Cu-Cu kötés, míg 5,7 %-a Cu-O-Si kötés.



22. ábra. A Cu 2p<sub>3/2</sub> elektron kötési energiája 453 K-en 10 perig tartó hőkezelés után. A fekete kör a kísérletileg mért értékek, míg a piros és kék csúcsok CasaXPS programmal elvégzett csúcsszétválasztás eredménye.

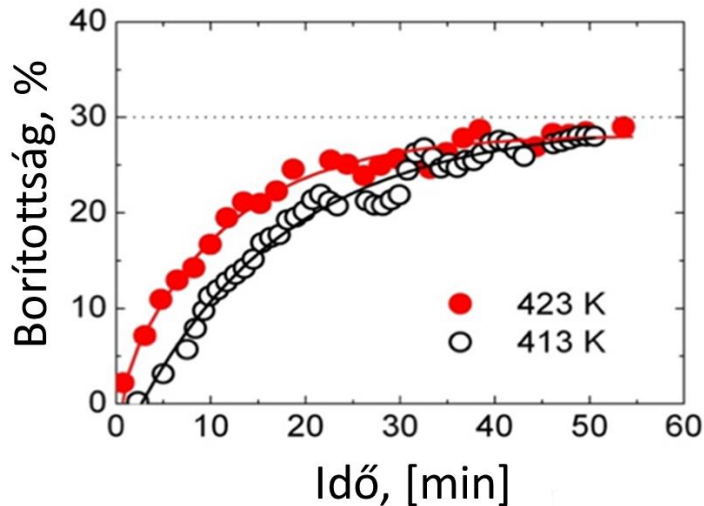
Az oxigén nélküli kémiai kötések tanulmányozása a réz réteg felületén csak akkor lehetséges, ha a mintapreparáló kamra UHV típusú és a mintakészítés  $10^{-9}$ – $10^{-10}$  mbar vákuumban történik, illetve az elkészült mintákat ugyancsak UHV körülmények között tudjuk átvinni a mintapreparáló kamrából a mérőkamrába. Ezért a feladatunk egy új mintapreparáló kamra üzembeállítása, amely munkák már el is kezdődtek a laboratóriumban.

### 5.5. A Cu felület Si-al való borítottságának vizsgálata

A felületi borítottság közvetlen mérése lehetőséget biztosít számunkra, hogy tanulmányozzuk a szemcsehatármenti diffúziót abban a hőmérsékleti tartományban, ahol csak C-típusú diffúziós kinetika van jelen, ráadásul nanométeres diffúziós úthossz esetén.

A felületen lévő teljes Si tartalmat LEIS-szel határoztam meg. A Si csúcs terület a LEIS spektrumban arányos a felületnek szilíciummal való borítottságával. Magasabb Si tartalom nagyobb borítottságot jelent. Következésképpen, a Si csúcs időbeni változása információt ad a felületi borítottság időbeni változásáról, ezért a Si csúcs területének idő szerinti változásából következtetni lehet a felületi borítottság időbeli fejlődésére. A 23. ábra mutatja ezt a fejlődést 413 és 423 K hőmérsékleten. Jól látható, hogy a Si mennyisége a felületen növekszik az idővel és közel 30%-os borítottsági maximumot ér el. A görbe az időtengelyt a megjelenési időpontban metszi. A borítottság maximum értékére a réz és a szilícium intenzitásainak arányából következtethetünk. Szeretném megjegyezni, hogy a borítottság nem azonos a Si teljes felületi koncentrációjával, mivel a LEIS nem alkalmas mélyebb rétegek feltérképezésére, a felületi Si pedig 3D szerkezettel rendelkezik, melyet a későbbiekben bővebben jellemzek. A felületi borítottság gyorsan nő a megjelenési idő után, melyet nagy diffúziós áram okoz. Amikor a Si borítottság megközelíti a maximum értéket, az atomi áram csökken. Végül a diffúzió leáll. A leállás oka, hogy a diffúzióban résztvevő Si koncentrációja a forrásfelületénél (ami a Cu/Si határfelület) jelentősen lecsökken és a forrás konstans jellege eltűnik. A diffúzió okozta üres helyek a Si réteg határfelületén Cu atomokkal töltődnek fel, és a megfelelő hőmérsékleten  $\text{Cu}_3\text{Si}$  fázissá alakulhatnak.

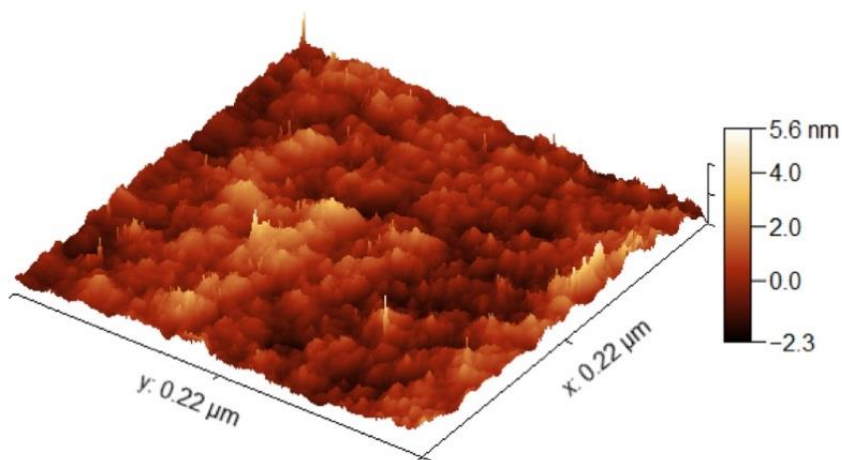
A bemutatott telítési jelenség nemcsak a CuSi rendszerre igaz. Ugyanezt a jelenséget kimutatták már Ni/Cu rendszerben is a Cu felületi szegregációjára [23], melyet szigetképződés kísér. A következő fejezetben bemutatott eredményeim is ezt támasztják alá a Si/Cu rendszer esetén is.



23. ábra. A Si felületi borítottsága az idő függvényében különböző hőmérsékleteken.

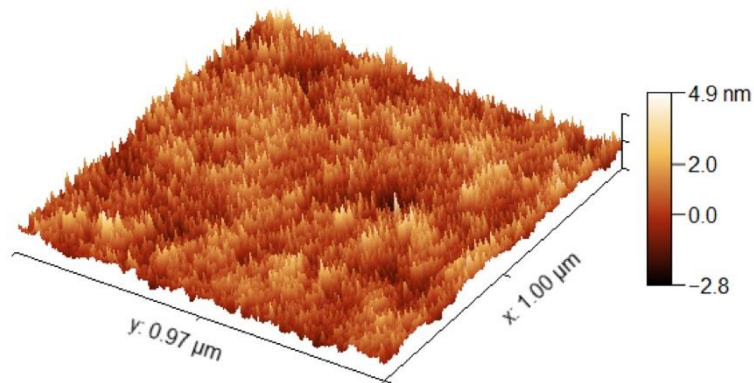
### 5.6. A Si felületi szegregációja szigetképződéssel

Amint tapasztaltuk, a felületen való megjelenés után folytatott hőkezelés a szilícium okozta felületi borítottságot telítésbe viszi. Ez a hosszabb idejű hőkezelés egyúttal felületi morfológiai változásokat is előidéz. Az egységes méretű szemcseeloszlás (14. ábra) egyenlőtlené válik. Kiemelkedések alakulnak ki, melyek a  $0,22 \times 0,22 \mu\text{m}^2$  felületen tuskéket formálnak a felületről készített AFM felvétel szerint (24. ábra). A szilícium tuskék, amik az akkumulációs felületen jöttek létre, egyértelműen a diffúzió eredménye. Az AFM felvételen a mellékelt magasságskála alapján ezek világos színűek és magasságuk 5-6 nm. A tuskéket a felület mélyebb részei veszik körbe (sötét terület), ami miatt ezeket az atomi csoportokat a felületből kiemelkedő szigeteknek tekinthetjük. Hasonló szigetképződés volt tapasztalható a Ni/Cu rendszerben is [23].



24. ábra. A polikristályos Cu felületről készített AFM kép. A minta 480 K hőmérsékleten 8 percig tartó hőkezelés után. A felületi morfológiai változás a Si diffúziójának a következménye.

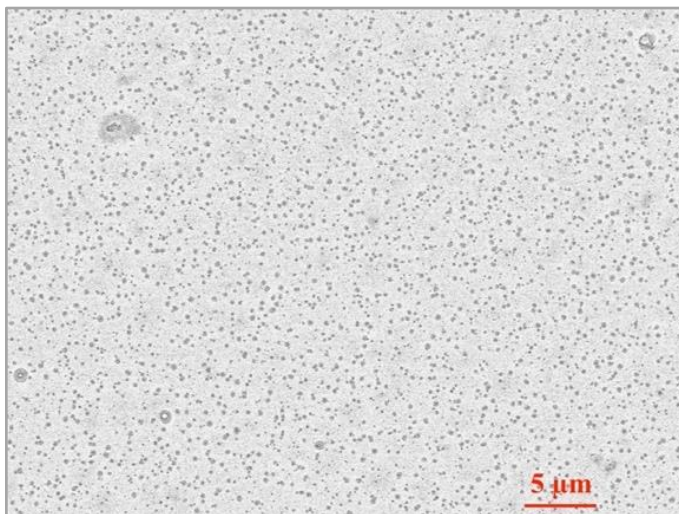
Ahogy a kísérleti eredmények mutatják, a Si koncentráció az akkumulációs felületen növekszik a hőkezelési hőmérséklet és idő növekedésével. A tüskék legnagyobb magassága nem változott, 5-6 nm magasságúak, vagyis a Si felületi koncentrációjának időbeli növekedése csak a szigetek számának növekedésével lehetséges. Készítettünk a minta felületéről egy AFM képet abban az esetben is, amikor a minta 520 K hőmérsékleten 10 perces hőkezelés után, ami azt jelenti, hogy a felület a borítottságot illetően már közel a telítettségi állapotban van (25. ábra). A felületi morfológiája szignifikánsan megváltozott a Si tüskék növekedésével. Az AFM felvételtől látható, hogy a legmagasabb felületi szintkülönbség ebben az esetben is 5-6 nm volt.



25. ábra AFM kép a Cu film felületéről miután a minta 520 K 10 percig hőkezeltük. A Si-tüskék száma drasztikusan megnőtt.

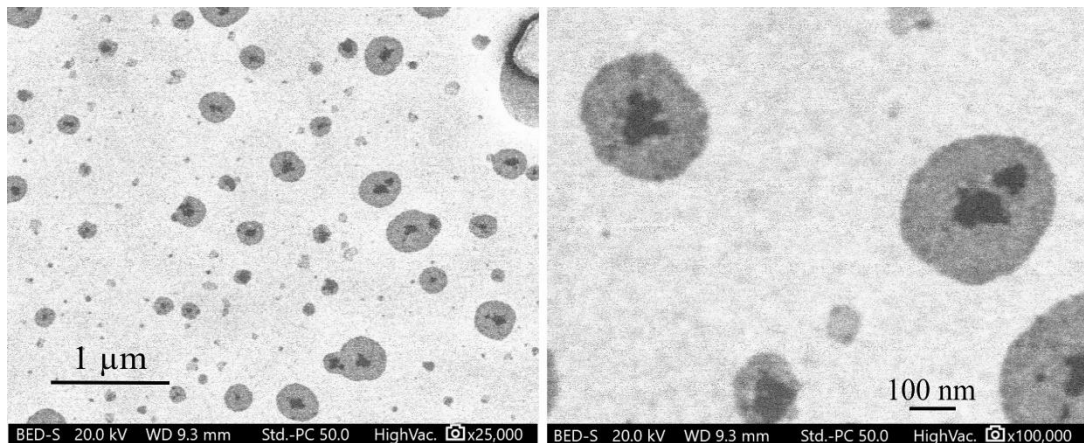
A Si szigeteket a Cu felületen elektronmikroszkóppal is vizsgáltuk. Képkészítésre a felületről visszaszóródott elektronokat használtuk. Ismert tény, hogy az elektronmikroszkóp elektronnyalábjának egy része visszaszóródik a felületről rugalmas szórással. Ezek a visszaszórt elektronok. A visszaszórt elektronok érzékenyek az atom rendszámára, amelyről visszaszóródnak. Minél nagyobb az atom rendszáma, annál nagyobb intenzitással szóródnak vissza és a képpont annál fényesebb. Ez a tulajdonság lehetővé teszi, hogy az elektronmikroszkóppal felületi elemeloszlás vizsgálatot végezzünk.

A jelentős rendszámkülönbség miatt a visszaszórt elektronokkal készített elektronmikroszkóp képen a szilícium szigetek a Cu háttéren jól tanulmányozhatóak. A réz háttér világosszürke, míg a Si szigetek sötétszürke foltokat alkotnak (27. ábra).



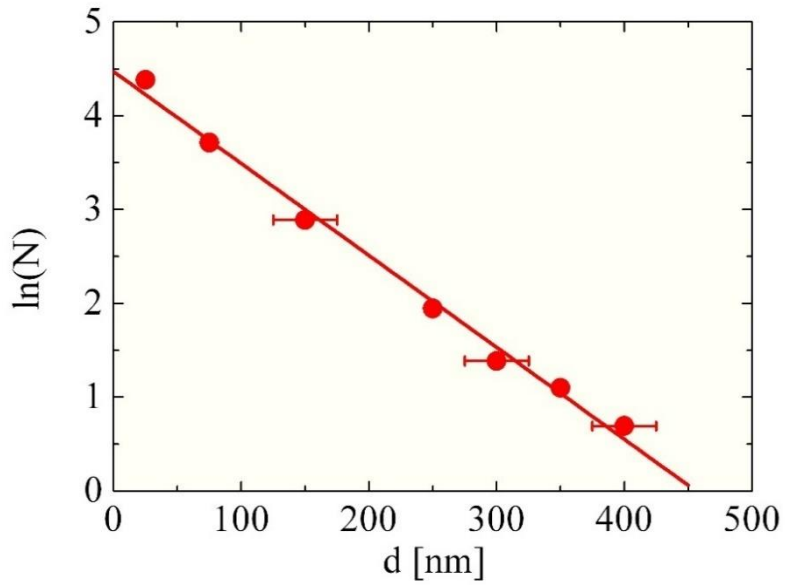
26. ábra. Visszaszórt elektronokkal készített mikroszkópos kép a minta felületéről. A minta 423 K-en 30 perces hőkezelés után. A sötétszürke pontszerű foltok a Si szigetek, a világosabb szürke terület a Cu felület.

Nagyobb feloldással készített képeket mutatok be a 27. ábrán. A foltok sötétsége a Si réteg vastagságától függ. Ezért a sötétszürke részek a foltok közepében vastagabb réteget és nagyobb Si koncentrációt jelentenek, mivel a visszavert elektronok száma kevesebb. Számítógépes kiértékeléssel meghatároztuk a sötét foltok arányát a teljes felületen belül, ami a felület Si -al való borítottságát is jelenti, illetve meghatároztuk a sötét foltok (Si szigetek) méreteloszlását is. Ebben az esetben figyelmen kívül hagytuk a foltokon belüli szín eloszlását, mivel a LEIS spektrumból nem lehet következtetni a szigeteken belüli koncentráció eloszlásra. A Si területi borítottsága 32% értéket kaptunk, ami jól korrelál a LEIS mérési eredményekkel (23. ábra). A fekete foltok a sötétszürke foltok közepén nagy vastagságú Si réteget jelent. Az AFM-es felvételeken ezek felelnek meg a Si tüskéknek.



27. ábra Visszaszórt elektronokkal készített mikroszkópos képek a minta felületéről. A minta 423 K-en 30 perces hőkezelés után. A sötétszürke foltok a Si szigetek, a világosabb szürke a Cu felület.

Megvizsgáltam a Si szigetek méreteloszlását is. A szigetek számát ( $N$ ) ábrázoltam a sziget átmérő ( $d$ ) függvényében, ahol  $N$  a  $d$  átmérőjű szigetek száma. A kísérletileg mért értékeket  $\ln(N)$  vs.  $d$  koordinátarendszerben ábrázolva egy egyenessel illeszthetőek, ami azt jelenti, hogy az eloszlás exponenciális jellegű (28. ábra). A szigetek száma exponenciálisan csökken, ahogy nő az átmérő. Az is látható a lineáris illesztésből, hogy a Si szigetek maximális átmérője 450 nm lehet. A kísérletemben a diffúziós áram leállt mielőtt a szigetek mérete meghaladhatta volna ezt a maximumot, aminek oka már a 5.5 fejezetben is említett  $\text{Cu}_x\text{Si}$  fázis lehet.



28. ábra. A Si szigetek méreteloszlása a réz felületén 423 K-en 30 perces hőkezelés után.  
 $N$  és  $d$  jelöli a szigetek számát és az átmérőjét.

## 6. Összefoglalás

A kutatói munkámhoz Si és Cu vékonyrétegeket preparáltam SiO<sub>2</sub> hordozóra magnetronos porlasztással. A Si réteg amorf kristályszerkezetű, míg a Cu polikristályos szerkezetű volt. A rétegvastagság réz esetében 40 nm, szilícium esetében 80 nm volt. Kutatási programom részét képezte Si atomok Cu réteg szemcsehatárain keresztül történő diffúziós vándorlásának a tanulmányozása.

A feladat és a kitűzött célok egyediségét az adta, hogy az irodalomban közölt eddigi vizsgálatokhoz képest új típusú vizsgálati módszert vezettem be és a hőkezeléseket is a megszokottnál jóval alacsonyabb hőmérsékleteken végeztem. Az atommozgásokat hővel indukáltam, a méréseket pedig felületfizikai (LEIS, XPS, STM) és vékonyrétegfizikai mérés technikával (SNMS, elektronmikroszkóp) hajtottam végre. A hőmérsékleti tartomány megválasztásakor próbáltam a még kísérletileg megvalósítható legalacsonyabb hőmérsékleteket alkalmazni, amelyek megegyeznek vagy igen közel vannak az elektronikus eszközök és berendezések normál üzemi hőmérsékletéhez (130-180 °C).

A rendelkezésemre álló széleskörű mérési módszerekkel tanulmányoztam a Cu(40nm)/Si(80nm)//Si rétegrendszerben végbemenő atomi mozgásokat. Ezek között volt a Si atomok szegregációja a réz film felületén, valamint a Si atomok mozgása a Cu film szemcsehatárai mentén. A kísérleteimmel nemcsak a Cu felületen kialakult kémiai kötések tudtam azonosítani, de a megváltozott szerkezetről, valamint a Si-nak a réz rétegen belüli szemcsehatár menti diffúziójáról is kaptam információt. Továbbá, meghatároztam a Si szegregációs arányát is réz felületén. A diffúziós tulajdonságok megegyeznek a már ismert elméleti feltevésekkel és törvényekkel. A munka legnagyobb hozadéka mégis a mérési módszer kidolgozása volt, amivel a fent említett paraméterek kiszámításához szükséges adatok megszülettek.

A Si szemcsehatár menti diffúzióját a polikristályos Cu rétegben kisenergiás ionszórásos technikával (LEIS) és tömegspektrometriai mérésekkel (SNMS) követtem nyomon. A LEIS felületi érzékenysége biztosította számomra, hogy a Si megjelenési idejét ( $t_0$ ) a Cu film felületén megfelelő pontossággal meghatározzam. A meghatározást a kísérletileg mért Si csúcs alatti terület időben történő fejlődésének a nulla időre való extrapolációjával végeztem el. Az SNMS-sel végrehajtott mélységprofil-analízissel feltártam a Si réz rétegen belüli mélységi koncentrációeloszlását. AFM-es mérésekkel a szemcsehatár sűrűsége tudtam következtetni. Ennek és a Si szemcsehatáron belüli koncentrációjának ismeretében megpróbáltam adatot kapni a diffúzóban résztvevő Si atomok szemcsehatáron belüli mennyiségére és a szemcsehatárok átlagos vastagságára. Arra az eredményre jutottam, hogy a diffúziós tér dimenziója nagyobb, mint 2D, de kisebb, mint 3D.

Megvizsgáltam a Si akkumulációs kinetikáját is a Cu felületén. A 403-453 K hőmérséklet tartományban tiszta C-típusú diffúziós kinetika érvényes, ami azt jelenti, hogy az atomi mozgások csak szemcsehatár diffúzióval történnek. Meghatároztam a diffúziós együtthatót a Si-nak a réz felületen való megjelenési idejéből, illetve a Si réz rétegen belüli koncentrációeloszlás-gradiens mérésével is. A szemcsehatár diffúziós együtthatójára a  $D_{gb}=h^2/(5 \cdot t_0)$  egyenletből meghatározva  $D_{gb}=(6.0 \pm 0.9) \cdot 10^{-6} \cdot \exp[-(98 \pm 7)/RT]$  értéket kaptam. Meghatároztam az aktivációs entalpiát is, mely eddig nem volt ismert a szakirodalomban.

LEIS és az AFM mérésekkel igazoltam, hogy a Hwang-Balluffi felületi akkumulációs módszer [16, 17] Cu/Si rétegszerkezetre nem alkalmazható a megszokott formában. A módszer alkalmazhatóságának feltétele az, hogy a felületre kijutott Si atomok folytonos 2D réteget formáljanak a felületen. Esetünkben ez nem igaz, a Si a folytonos réteg helyett felületi szigeteket alkot. A felületi struktúra kialakulásában fontos szerepe volt a forrásfelületi koncentráció időbeni változásának, mivel a diffúzió leállításával a felületi felhalmozódás is leállt. A Si szemcsehatárokon belüli mélységi eloszlását vizsgálva elmondható, hogy az eddig

csak nyomjelzések diffúziós vizsgálatokban és mikrométeres tartományban alkalmazott módszer nanométeres méretskálán is alkalmazható. A mérési eredményekből származtatott szemcsehatár diffúziós együtthatók nem mutatnak lényegi eltérést a megjelenési időből számolt értékekhez képest.

A Si koncentráció eloszlásából a Cu rétegben meghatározható volt a Si felületi szegregációs faktora is, amire 453 K hőmérsékleten  $\sigma_s = 7$  értéket kaptunk. A felületi borítottság telítést mutatott a hőkezelési idő függvényében. A felületi morfológia szignifikánsan változott a hőkezeléssel. A C-típusú diffúziós kinetika Si szigeteket hozott létre a Cu felületén, ami teljesen ellentmond az eddigi összefüggő felületi réteg elgondolásnak. A szigetes szerkezetet pásztázó tűszondás mikroszkóppal és elektronmikroszkóppal is tanulmányoztuk. Mindkét mérési módszerrel készített felületi képek alátámasztják a kialakult szigetszerkezetet, illetve Si tüskés szerkezetet. A felület szilíciummal való borítottság maximuma kb. 30 % -a a teljes felületnek, melyet LEIS és elektronmikroszkópos mérési eredmények is igazoltak.

A minta felületének további vizsgálata arra irányult, hogy megvizsgáljam, vajon a felületi réz atomok és a szilícium atomok között kialakul-e  $\text{Cu}_3\text{Si}$  kémiai szerkezet. Erre a kérdésre XPS mérésekkel kerestem a választ. Bár az XPS mérésekkel nem tudtam kimutatni a kémiai kötés jelenlétét, azonosítottam a felületi Cu-O-Si kötést. Mivel az oxigén jelenléte zavarja a felületi kötés szerkezet kialakulását, célszerű egy oxigénmentes mintapreparáló rendszerben végrehajtani a mintapreparálást és szintén oxigénmentesen eljuttatni a mintákat a mérőhelyre. Röntgen-diffrakciós módszerrel igazolni tudtam a  $\text{Cu}_3\text{Si}$  jelenlétét a mintában hosszabb hőkezelés után 180 °C-n.

## 7. Tézispontok

[T1] Réz/szilícium vékonyrétegekkel végrehajtott kísérleti mérésekkel bebizonyítottam, hogy a kisenergiás ionszórásos spektroszkópia alkalmas módszer a szemcsehatárdiffúziós folyamatok analízisére, a diffúzióban résztvevő atomok felületi megjelenési idejének közvetlen meghatározására, és a diffúzió okozta felületi borítottság vizsgálatára. A felületi borítottság a hőkezelési idő függvényében egy telítési értékbe simul. Ez az érték a minta felületének ~30%-a és független a hőkezelés hőmérsékletétől. A diffúzióban résztvevő Si atomok pontos megjelenési ideje a Cu réteg felületén ( $t_0$ ) a felületi borítottság időbeli változásából határozható meg. A megjelenési idő ismerete lehetővé teszi a diffúziós állandó kiszámítását.

[C1, C2]

[T2] Réz/szilícium vékonyrétegekben tömegspektrométeres mélységprofil-analízissel és atomerőmikroszkópos mérésekkel meghatároztam a polikristályos réz réteg szemcsehatáraiban kialakult diffúziós tér dimenzióját. Megállapítottam, hogy polikristályos vékonyrétegekben történő szemcsehatár diffúziót jellemző diffúziós állandó  $D_{gb}=h^2/5t_0$  formában adható meg, ahol  $h$  a rétegvastagság,  $t_0$  a felületi megjelenés idő. A nevezőben szereplő 5-ös faktor jellemzi a diffúziós tér dimenzióját, ami nagyobb, mint 2D, de kisebb, mint 3D. Becslést adtam a réz szemcsék által kialakított szemcsehatárok átlagos vastagságára, amire ~1 nm értéket kaptam. [C1]

[T3] A diffúziós együttható hőmérsékletfüggését 130 °C és 180 °C közötti hőmérséklettartományban meghatároztam a felületen való megjelenési időből és a szemcsehatárokon kialakult hosszirányú koncentrációgradiensből is, tiszta C-típusú diffúziós kinetika esetén. A Si szemcsehatár diffúziójának aktivációs entalpiájára, polikristályos Cu-ben,  $\Delta H_{gb} = (98 \pm 7) \text{ kJ/mol} = (1.02 \pm 0.07) \text{ eV/atom}$  értéket kaptam, míg az exponenciális tényező előtti faktorra  $D_{gb0} = (6.0 \pm 0.9) \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  értéket. [C1, C2]

[T4] Atomerőmikroszkópos és elektronmikroszkópos mérésekkel megállapítottam, hogy a Cu felületre kijutott Si atomok nem alkotnak folytonos 2D réteget a felületen, ehelyett szigeteket formálnak. Ez ellentmond az eddigi diffúziós elképzeléseknek, miszerint a felületre diffúzióval kijutott atomok folytonos 2D réteget alkotnak a felületen, ami miatt a Hwang-Balluffi-modell a diffúziós mozgások jellemzésére csak megfelelő kritikával alkalmazható. Megállapítottam, hogy a szigetek száma az átmérő növekedésével exponenciálisan csökken. A szigetképződés nemcsak a Cu/Si rendszerre jellemző, a Ni/Cu rétegpárban is megfigyelték. [C2]

## 8. Summary

For research purposes, I prepared thin layers of Si and Cu on SiO<sub>2</sub> substrates by magnetron sputtering. While the Si layer was amorphous, the Cu layer had a polycrystalline structure. The layer thickness of copper was 40 nm, while of the silicon was 80 nm. The purpose of my research program was to study the migration of Si atoms through the grain boundaries of a polycrystalline Cu layer.

The uniqueness of this research work was the application of a new experimental method to determine the diffusion coefficient sensitively at much lower temperatures than before. The atomic migration was induced by heat, the measurements were carried out by experimental techniques used in surface physics (LEIS, XPS, STM) and in thin-layer physics (SNMS, electron microscope). The lowest experimentally feasible temperatures were chosen as the temperature range, which is very close to the normal operating temperature of electronic devices and equipment (130-180 °C).

I studied the atomic motion in the Cu(40nm)/Si(80nm)//Si layered system, such as the segregation of Si atoms on the surface of the copper film, as well as the movement of Si atoms along the grain boundaries of the Cu film with a wide range of measurement methods which were available to me. With my experiments, I could identify the chemical bonds on the Cu surface and get information about the change of the crystal structure. I also determined the segregation factor for Si on copper surface. Diffusion processes in this layered structure correspond to theoretical assumptions and laws known previously. However, the greatest benefit of this work was the application of the experimental method for gathering the data needed to determine the diffusion parameters.

I have monitored the diffusion of Si along grain boundaries in the polycrystalline Cu layer by the low-energy ion scattering technique (LEIS) and mass

spectrometry measurements (SNMS). The surface sensitivity of LEIS allowed me to determine the appearance time ( $t_0$ ) of Si on the surface with sufficient accuracy. The determination was made by extrapolation of the measured Si peak area as a function of time to zero time. I have revealed the depth distribution of Si in the copper layer by SNMS depth profile analysis. I could determine the grain boundary density with AFM measurements. Based on this data and the concentration of Si within the grain boundaries, I have obtained information on the amount of Si atoms within the grain boundaries, and on the average thickness of the grain boundaries. I have concluded that the dimension of the diffusion space is larger than 2D, but smaller than 3D.

I have also examined the accumulation kinetics of Si on the Cu surface. In the temperature range of 403-453 K pure C-type diffusion kinetics is valid, which means that atomic motions take only place by grain boundary diffusion. I have determined the diffusion coefficient from the appearance time of Si, as well as by measuring the concentration distribution of Si within the grain boundaries. The grain boundary diffusion coefficient was determined to be  $D_{gb}=(6.0\pm 0.9)\cdot 10^{-6}\cdot \exp[-(98\pm 7)/RT]$  using the equation  $D_{gb}=h^2/(5\cdot t_0)$ . I could also determine the activation enthalpy, which was not known in the literature before.

Study of nanoscale atomic motion in thin film structures requires the use of a precise depth profile analysis technique. It is important to know whether the atomic mixing revealed by depth profiling is a consequence of Si grain boundary diffusion or surface sputtering. With LEIS and AFM measurements, I have proved that the Hwang-Balluffi surface accumulation method [16, 17] cannot be applied to the Cu/Si layer structure in the usual way. The assumption of the method is that Si atoms form a continuous 2D layer on the free surface. In our case, this is not true. Si atoms form surface islands instead of a continuous layer.

Change in the source surface concentration of Si plays an important role in the formation of the surface structure since the surface accumulation stops when the diffusion stops. The grain boundary diffusion coefficients, determined by the depth

distribution of Si in the Cu layer or calculated from the appearance time, do not show any significant difference. From the distribution of the Si concentration in the Cu layer, the surface segregation factor of Si could also be determined. The value of  $\sigma_s=7$  was obtained at the temperature of 453 K. The surface coverage as a function of annealing time shows a saturation. The surface morphology changes significantly with annealing time. Diffusion of the C-type kinetic regime produces Si islands on the surface of Cu, which completely contradicts the idea of a continuous surface layer. The island structure was studied by both scanning probe microscopy and electron microscopy. Surface images taken with both measurement methods support the island structure and the spiky Si structure. The maximum coverage of the surface with silicon was around 30%, which was confirmed by LEIS and electron microscopy as well.

Further examination of the sample surface was performed by X-ray electron spectroscopy measurements to study the chemical bonds between the Cu and Si atoms of the surface. The question was whether  $\text{Cu}_3\text{Si}$  chemical structure is formed on the surface or not. Finally, as a result of these measurements, I could not detect the presence of the chemical bond Cu-Si, only Cu-Si-O on the surface. Since the presence of oxygen interferes with the formation of surface bonding structure, it is advisable to carry out the sample preparation in an oxygen-free sample preparation system and also to deliver the samples to the measuring site without oxygen contamination. I was able to confirm the presence of  $\text{Cu}_3\text{Si}$  in the sample only by X-ray diffraction method after a longer annealing at 180 °C.

## 9. Köszönetnyilvánítás

Köszönetet szeretnék nyilvánítani témavezetőmnek Dr. Vad Kálmánnak, hogy segítette a munkámat, mindig fordulhattam hozzá tanácsokért, és hogy mindenben támogatott.

Az ATOMKI-ból (Atommagkutató Intézet) szeretném megköszönni a kollégáimnak név szerint Dr. Takáts Viktornak, Dr. Hakl Józsefnek, Dr. Fodor Tamásnak, Dr. Soha Mártonnak, és Dr. Csík Attilának a segítségét és támogatását. Hálás vagyok és köszönöm Dr. Molnár Sándornak az AFM-es és az elektronmikroszkópos vizsgálatok elvégzését és Dr. Yuri Kaganovskii-nak, Bar-Ilan University, a kísérleti eredmények értelmezésében nyújtott segítségét.

A Debreceni Egyetem Fizika intézetéből szeretném megköszönni Dr. Csarnovics Istvánnak, hogy segített elindítani a pályámon.

Szeretném megköszönni a Hajdú-Bihar Vármegyei Kormányhivatal vezetőségének, és a Népegészségügyi Főosztály, különösképp a Sugár-egészségügyi Laboratóriumi Osztály munkatársainak a támogatását és hogy biztosították számomra a munkám mellett is a tanulmányaim folytatását.

Végezetül a családomnak és a Halász családnak, és a barátaimnak is szeretném megköszönni a támogatásukat, hogy a disszertációm írása közben felmerült nehézségeken átsegítettek és nem engedték, hogy feladjam.

## 10. Irodalomjegyzék

- [1] Mehrer, Helmut. Springer Series InSolid State Science 155, Diffusion in Solids, Springer, Berlin Heidelberg (2007) ISSN 0171-1873.
- [2] Elektronikai gyártás 2. kiadás, Ábrahám László, Debrecen (2019) 104 .
- [3] Z. Xingyu1, L. Ying, Z. Tianye, Z. Ruitao, L. Kwok-ho, Si-based Composite Anode for Li-ion Batteries with Enhanced Cycle Stability via Doping Cu<sub>3</sub>Si Phase Achieved by Modified Coating of PDA, ChemRxiv. (2022), DOI: 10.26434/chemrxiv-2022-bcnf9-v3.
- [4] P. Ouyang, C. Jin, G. Xu, X. Yang, B. Liu, J. Dan, L. Zhou, Novel SiO<sub>x</sub>/Cu<sub>3</sub>Si/Cu anode materials for lithium-ion batteries. Ceramics International vol. 47(7) Par A (2021) 8868-8878 .
- [5] Z. Zheng, H. Wu, H. Chen, Y. Cheng, Q. Zhang, Q. Xie, L. Wang, K. Zhang, M. Wang, D. Peng and X. C. Zeng, Fabrication and Understanding of Cu<sub>3</sub>Si-Si@Carbon@Graphene Nanocomposites as High-performance Anode for Lithium-Ion Batteries, Nanoscale vol. 47 (2018).
- [6] A. Mukanova, A. Jetybayeva, S.-T. Myung, S.-S. Kim, Z. Bakenov, A mini-review on the development of Si-based thin film anodes for Li-ion batteries, Materials Today Energy, vol. 9 (2018) 49-66 .
- [7] D. B. Polat, O. Keles, K. Amine, Compositionally-graded silicon–copper helical arrays as anodes for lithium-ion batteries. Journal of Power Sources, vol. 304 (2016) 273–281 .
- [8] C. Herzing, Y. Mishin,. Grain boundary diffusion in metals, J. Karger Eds.: P.Heitjans. Diffusion in Condensed Matter,. Berlin: Springer Verlag, (2005) 349 .
- [9] G. Erdélyi, G. Langer, J. Nyeki, L. Kover, C. Tomastik, W.s.M. werner, A. Csik, H. Stoeri, D.L. Beke. Investigation of Ta grain boundary diffusion

- in copper by means of Auger electron spectroscopy. *Thin Solids Films* vol. 459 (2004) 303-307 .
- [10] Z. Erdélyi, Ch Girardeaux, G. Langer, L. Daróczi, A. Rolland, d. Beke. Determination of Grain boundary diffusion coefficients by Auger electron spectroscopy. *Appl. Surf. Sci.* (2000) 162-163 .
- [11] Z. Balogh, Z. Erdélyi, D.L. Beke, A. Portavoce, Ch. Girardeaux, J. Benardini, A. Rolland. Determination of grain boundary diffusion coefficients in C-regime by Hwang-Balluffi method: silver diffusion in Pd. *Defect Diffusion Forum.* vol.289-292 (2009) 763-767 .
- [12] K. Vad, A. Csik, G.A. Langer. Secondary neutral mass spectrometry - a powerful technique for quantitative elemental and depth profiling analyses of nanostructures. *Spectrosc. Eur.* vol. 21 (2009) 13-16 .
- [13] S. Hofmann. Ultimate depth resolution and profile reconstruction in sputter profiling with AES and SIMS. *Surface and Interface Analysis* vol. 30 (2000) 228-236 .
- [14] Yan, A.Rebane, Aleksander V.Strelkov, Yuri D.Tretyakov, Valeri g.Yakunin, Aleksander Yu. Yakubovsky. A study of copper self-diffusion in copper oxide by SNMS technique. *Advanced Materials.* vol.VI. (1993) 293-296 .
- [15] D.L. Beke, Yu. Kaganovskii, G.L. Katona. Interdiffusion along grain boundaries - Diffusion induced grain boundary migration, low temperature homogenization and reactions in nanostructured thin films. *Progress in Materials Science.* vol. 98 (2018) 625-674.
- [16] J.C. M. Hwang, R.W.Balluffi. Measurement of grain-boundary diffusion at low temperatures by the surface accumulation method. I. Method and Analysis. *Journal of Applied Physics* vol. 50 (1979) 1339-1348.
- [17] J.C.M. Hwang, J.D. Pan, R.W. Balluffi. Measurement of grain boundary diffusion at low temperature by the surface accumulation method. II.

- Result for goldsilver system. *Journal of Applied Physics* vol. 50 (1979) 1349-1359.
- [18] Cristian Herzing, Sergiy V. Divinski. Grain Boundary Diffusion in Metals: Recent Developments. *Materials Transactions* vol. 44 (2003) 14-27.
- [19] L. G. Harrison, Influence of dislocation on diffusion kinetics in solids with particular reference to the alkali halides. *Transactions of the Faraday Society*, vol. 57 (1961) 1191.
- [20] A.L. Barabási, H. E. Stanley. *Fractal Concepts in Surface Growth*. Cambridge University Press, 1995.
- [21] R.W. Balluffi, Grain-boundary Diffusion Mechanisms in Metals A.S. Nowick (Eds.) G.E. Murch. *Diffusion in Crystalline Solids*. Inc.: Academic Press, (1984) 320.
- [22] T. Surlholt, Yu. M. Mishin, Chr. Herzing. Grain-boundary diffusion and segregation of gold in copper: Investigation in the type-B and type-C kinetic regimes. *Physical Review B*. vol. 50 (1994) 3577-3587.
- [23] C. Herzig, Y. Mishin. Diffusion in Fine-grained Materials: Theoretical Aspects and experimental possibilities. *NanoStructured Materials*, vol. 6. (1995) 859-862.
- [24] Z. Bastl, J. Zidu, K. Rohacek. Determination of the diffusion coefficient of aluminum along the grain boundaries of gold films by the surface accumulation method. *Thin film Solid Films* vol. 213 (1992) 103-108.
- [25] V. Takáts, A. Csik, J. Hakl, K. Vad. Diffusion induced atomic island on the surface of Ni/Cu nanolayers. *ELSEVIER* vol. 440 (2018) 275-281.
- [26] P.H. Gaskell, On the structure of simple inorganic amorphous solids. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol.12(21) (1979) 4337-4368.
- [27] F.F. Lange, Mathematical characterization of a general bicrystal. *Acta Metallurgica*. vol.15(2) (1967) 311-318.

- [28] A.P. Sutton, R.W. Balluffi, *Interfaces in crystalline materials*. Oxford Science (1995) 819.
- [29] D. A. Porter, K. E. Easterling, M. Y. Sherif. *Transformations in Metals and Alloys* rdt. 3. CRC Press vol. 3 no. 1. (2009) 115-133.
- [30] V. Randle, *The measurement of Grain Boundary Geometry*, The institute of Physics Publishing, London (1993).
- [31] D. G. Brandon, *The structure of High-Angle Grain Boundaries*. Acta Metallurgica. vol. 14 (1966).
- [32] Jr., W.T. Read. *Dislocations in Crystals*. McGraw Hill (1953).
- [33] M. Burgers, Geometrical considerations concerning the structural irregularities to be assumed in a crystal. Proc. Phys. Soc. vol. 52 (1940).
- [34] H. Bishara, S. Lee, T. Brink, M. Ghidelli, G. Dehm, *Understanding Grain Boundary Electrical Resistivity in Cu: The effect of boundary Structure* ACS Nano (2021) 16607-16615.
- [35] L. E. Murr, *Interfacial Phenomena in Metals and Alloys*; Addison-Wesley, London (1975).
- [36] A.D. Darbal, K.J. Ganesh, X. Liu, S.-B. Lee, J. Ledonne, T. Sun, K. Barmak, (2013). Grain Boundary Character Distribution of Nanocrystalline Cu Thin Films Using Stereological Analysis of Transmission Electron Microscope Orientation Maps. *Microscopy and Microanalysis*, vol.19(01) (2013) 111–119.
- [37] K. Mech, R. Kowalik, P. Żabinski, *Cu thin films deposited by DC magnetron sputtering for contact surfaces on electronic components*, *Archives of Metallurgy and Materials* vol. 56(4) (2011) 903-908.
- [38] I.V. Blova, G.E. Murch. *Phenomenological Aspect of Grain Boundary Diffusion*. Trans Tech Publication, Switzerland (2006) 483-490.
- [39] J. Philibert, *One and a half century of diffusion: Fick, Einstein, before and beyond*. *Diffus. Fundam.* vol. 4 (2006) 6.1-6.19.

- [40] A. Paul, T. Laurila, V. Vourinen, S.V. Divinski. *Thermodynamics, Diffusion and the Kirdendall Effect in Solids*. Springer International Publishing, Switherland (2014) 446. ISBN 978-3-319-07460-3.
- [41] Y. Mishin, Chr Herzing, J. Bernardini and W Gust, Grain boundary diffusion: fundamentals to recent developoments. *Int. Mater., Rev.* 42 (1997) 155-178.
- [42] S.V. Divinski, C. Herzing, Grain boundary diffusion in metals: recent development. *Materials Transactions*. vol. 44 (2003) 414-427.
- [43] Dr. Szalay Béla, *Fizika hatodik átdolgozott kiadás*, Műszaki Könyvkiadó, Budapest (1979) 446.
- [44] I. Kaur, Y. Mishin and W. Gust. *Fundamentals of Grain and Interphase Boundary Diffusion*. Wiley & Sons LTD, Chichester, New York (1995).
- [45] W. Gust Kaur, and L. Kozma. *Hadbook of grain and Interphase Boundary Diffusion Data*. Ziegler, Stuttgart (1989).
- [46] J.C. Fisher, Calculation of diffusion penetration curves for surface and grain boundary diffussion. *J. Appl. Phys.* vol. 22 (1951) 74-76.
- [47] B. Rebhan, K. Hingerl. Physical mechanisms of copper-copper wafer bonding. *J. Appl. Phys* vol. 118 (2015) 135301.
- [48] M.R. Chellali, Z. Balogh, H. Bouchikhaoui, R. Schlesiger, P. Stender, L. Zheng, and Guido Schmitz, Triple Junction Transport and the Impact of Grain Boundary Width in Nanocrystalline Cu, *Nano Lett.* (2012) 3448–3454.
- [49] D. Prokoshkina, V.A. Esin, G. Wilde, S.V. Divinski. Grain boundary width, energy and self-diffusion in nickel: Effect of material purity. *Acta Materialia*. vol. 61 ( 2013) 5188-5197.
- [50] B. O. Hoch,. Modelling of Hydrogen diffusion in heterogeneous materials: implications of the grain boundary connectivity. *Materials*, Université de La Rochelle (2015) NNT: 2015LAROS030.

- [51] J.C. M. Hwang, R.W. Balluffi. Measurement of grain-boundary diffusion at low temperatures by the surface accumulation method. I. Method and Analysis. *J. Appl. Phys* vol. 50. (1979) 1339.
- [52] P. Heitjans, J. Kärger. *Diffusion in Condensed Matter Methods, Materials, Models*. Springer, Berlin Heidelberg New York (2005) 350. ISBN -10 3-540-20043-6.
- [53] J. Crank, *The mathematics of diffusion*, Clarendon Press, Oxford, (1975) 21.
- [54] Chr. Herzig, Y. Mishin, Grain boundary diffusion recent progress and future research. *Mater. Sci. Eng. A*. 260, (1999) 55-71.
- [55] S. Divinski, J. Ribber, G. Schmitz, C. Herzig, Grain boundary diffusion and segregation of Ni in Cu. *Acta Materialia* vol. 55 (2007) 3337-3346.
- [56] Cserhádi Csaba, *Felületi és határfelületi diffúziós folyamatok vizsgálata kristályos anyagokban*, MTA doktori értekezés (2017).
- [57] L. Benabou, Coupled stress-diffusion modelling of grain boundary segregation and dynamic embrittlement in a copper alloy. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, vol. 27 (2019) 17.
- [58] S. Swann, *Magnetron Sputtering. Physics in Technology* vol. 19. United Kingdom: Institute of Physics (1988) 67.
- [59] Németh Károly, Balázs Katalin, Laczik Bálint. Egyenáramú Magnetronos porlasztás fizikai folyamatainak modellezése matematikai módszerekkel. *Anyagok világa (Materials Word)* 1. (2015) 98-124.
- [60] H.H. Brongersma, M. Draxler, M. de Ridder, P. Bauer. Surface composition analysis by low-energy ion scattering. *Surface Science Reports* vol. 62 (2007) 63-109.
- [61] H. Niehus, W. Heiland, E. Taglauer. Low-energy ion scattering at surfaces. *Surface science reports* vol. 17 (1993) 213-303.

- [62] G. Carter and J.S. Colligon, *The Ion Bombardment of Solids*, Heinemann, London (1968).
- [63] B. D. Ratner, D. G. Castner. *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*. Ian S. Gilmore Jhon C. Vickeman. *Surface Analysis - Principal Techniques* 2nd Edition. USA : Jhon Wiley & Sons, Ltd., 2009.
- [64] J. F. Watts, J. Wolstenholme. *An introduction to Surface Analysis by XPS and AES*. WILEY, England (2003) ISBN 0-47-84712 3 .
- [65] J. F. Wolstenholme, J. Watts. *An introduction to Surface Analysis By XPS and AES*. John Wiles & Sons Ltd, England: (2003) 37-47. ISBN 0-47-84713 1.
- [66] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, *The Stopping and Range of Ions in Matter*. *Treatise on Heavy-Ion Science* (1985) 93–129
- [67] R. Cortenraad, S.N. Ermolov, B. Moest, A.W. Denier van der Gon, V.G. Glebovsky, H.H. Brongersma, *Crystal-face dependence of low-energy ion scattering signals*. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* vol. 174(1-2) (2001) 173–180
- [68] B. Moest, P. Wouda, A.W. D. van der Gon, M.Langelaar, H.H. Brongersma, B. Nieuwenhuys, D. Boerma, *Step-edge segregation of bimetallic alloys*. *Surface Science*, vol. 473(3) (2001) 159–171
- [69] W. P. A. Jansen, A. Knoester, A. J. H. Maas, P. Schmit, A. Kytokivi, A. W. Denier v.d. Gon, H. H. Brongersma, *Influence of compaction and surface roughness on low-energy ion scattering signals* *Surface and Interface Analysis* vol. 36(11) (2004) 1469-1478
- [70] H. Oechsner, L. Reichert. *Energies of neutral sputtered particles*. *Phys. Lett.* vol. 23 (1966) 90-92.
- [71] C G. Pope, *X-Ray Diffraction and the Bragg Equation*. *Journal of Chemical Education*. vol. 74 No.1, (1997) 129-131.

- [72] P.W. Atkins, *Physical Chemistry* 5th ed. Oxford University: Oxford, (1994) 728.
- [73] O.O. Taiwo, M. Loveridge, S.D. Beattie, D.P. Finegan, R. Bhagat, D.J.L. Brett, P.R. Shearing, Investigation of cycling-induced microstructural degradation in silicon-based electrodes in lithium-ion batteries using X-ray nanotomography, *Electrochimica Acta*, vol. 253(2017) 85-92.
- [74] K.Y. Chan, P.Q. Luo, Z.B. Zhou, T.Y. Tou, B.S. Teo, Influence of direct current plasma magnetron sputtering parameters on the material characteristics of polycrystalline copper films. *Applied Surface Science* vol. 255(10) (2009) 5186–5190.
- [75] R. Ramachandra, A Study of Helium Ion Induced Secondary Electron Production. PhD diss., University of Tennessee, 2009.
- [76] S. Hofmann, Sputter depth profile analysis of interfaces, *Report on Progress in Physics* vol.61 (1998)827-888
- [77] S. Hofmann, From depth resolution to depth resolution function: refinement of the concept for delta layers, single layers and multilayers, *Surface and Interface Analysis* vol. 27 (1999) 825-834.
- [78] P. Joice Sophia, G. Attolini, M. Bosi, E. Buffagni, C. Ferrari, C. Frigeri, K. Vad, A. Csik, V. Takáts, and Z. Zolnai, Influence of surface roughness on interdiffusion processes in InGaP/Ge heteroepitaxial thin films, *ECS Journal of Solid State Science and Technology* vol. 4 (2015) 53-56.
- [79] A.M. Ektessabi, Temperature dependence of atomic mixing at the copper-silicon interface, *Thin Solid Films*, vol. 236 (1993) 135-139.
- [80] J.C.M. Hwang, R.W. Balluffi, On a possible temperature dependence of the activation energy for grain boundary diffusion in metals, *Scripta Metallurgica* vol. 12 (1978) 709-714.
- [81] E.T. Moiseenko, V.V. Yumashev, R.R. Altunin, G.M. Zeer, N.S. Nikolaeva, O.V. Belousov, S.M. Zharkov. Solid-state reaction in Cu/a-Si

- nanolayers: a comparative study of STA and electron diffraction data. *Materials* vol. 15 (2022) 8457.
- [82] W.F. Banholzer, M.C. Burrell, XPS, Auger study of Cu<sub>3</sub>Si and its reaction with oxygen. *Surface Science* vol. 176(1-2) (1986) 125–133.
- [83] A.I. Gumarov, A.M. Rogov, A.L. Stepanov, Formation of Cu nanoparticles and Cu<sub>3</sub>Si phase in Si by ion implantation. *Composites Communications* (2020) 100415.

## 11. Publikációs Jegyzék

### Értekezés témájához kapcsolódó publikációk:

**C[1]: E. Bodnár, V. Takáts, T. Fodor, J. Hakl, Y. Kaganovskii, G. Yang, X. Yao, K. Vad;** Garin boundary diffusion of Si in polycrystalline copper film, *Vacuum* vol. 203 (2022) 111260.

**C[2]: V. Takáts, E. Bodnár, Y. Kaganovskii, T. Fodor, J. Hakl, S. Molnár, M. Soha, K. Vad;** Characterization of nanoscale atomic motion of Si in polycrystalline Cu layer, *Heliyon* vol. 10 (2024) e25516.

### További közlemények

1. Z. Gyökér, G. Gergely, D. Koncz Horváth, E. Bodnár, Z. Gácsi, Role of reinforcement surface treatment on the SnAg<sub>3</sub>Cu<sub>0.5</sub> microelectronic joints, *Applied Surface Science* vol. 475 (2019) 982-985.
2. T. Viktor, H. Bereczki, A. Csik, E. Bodnár, Zs. Kertész, Z. Szikszai, Z. Szoboszlai (2018): A kabai meteorit vizsgálata SNMS, XPS és mikro-PIXE analitikai módszerekkel; in: *ActaGeoscientiaDebrecina, Specialissue 1 Átfogó Kutatások a kabai meteoriton, Comprehensive Research on Kaba Meteorite, Debrecen Egyetemi Kiadó, Debrecen (2018), 179-184. Konferencia közlemény*