



Diffúzió Si/Ge multirétegekben

doktori (PhD) értekezés

Csik Attila

Debreceni Egyetem
Természettudományi Kar
Debrecen, 2002

Ezen értekezést a Debreceni Egyetem TTK *fizika tudományok* doktori iskola *szilárdtestfizika és anyagtudomány* programja keretében készítettem a Debreceni Egyetem TTK doktori (PhD) fokozatának elnyerése céljából.

Debrecen, 2002.

Csik Attila

Tanúsítom, hogy *Csik Attila* doktorjelölt 1997 - 2002 között a fent megnevezett doktori iskola szilárdtestfizika és anyagtudomány programjának keretében irányításommal végezte munkáját. Az értekezésben foglalt eredményekhez a jelölt önálló alkotó tevékenységével meghatározóan hozzájárult. Az értekezés elfogadását javasolom.

Debrecen, 2002.

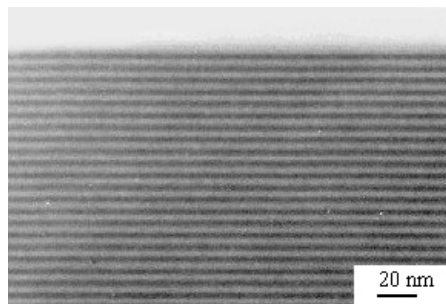
Dr. Langer Gábor
témavezető

I. BEVEZETÉS.....	1
II. CÉLKITŰZÉS	2
III. ELMÉLETI ÖSSZEFOGLALÓ	3
1. Multirétegek termikus stabilitása	3
2. Kölcsonös diffúzió meredek koncentráció-gradiensek esetén	7
3. Feszültséghatások	13
4. Nemlineáris diffúziós hatások	15
5. Amorf Si/Ge multirétegek vizsgálata	18
IV. MINTAKÉSZÍTÉS, VIZSGÁLATI MÓDSZEREK	23
1. Irodalmi áttekintés.	23
2. Vékonyrétegek és multirétegek	25
2.1. Porlasztás	25
2.2 Vékonyrétegek kialakulása, növekedése	27
3. Amorf Si/Ge multirétegek készítése egyenáramú magnetronos porlasztással, a minták hőkezelése	29
4. Multirétegek vizsgálata	30
4.1. Kisszögű röntgendiffrakció	30
4.2. Multirétegek vizsgálata transzmissziós elektronmikroszkóppal (TEM)	33
4.3. Auger mélységi profilanalízis	34
4.4. Multirétegek Rutherford visszaszórásos spektrometriával (RBS) történő vizsgálata	35
V. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTELMEZÉSÜK.....	38
1. Si/Ge multirétegek kisszögű röntgendiffrakciós vizsgálata	38
1.1. Mintakészítés, hőkezelés	38
1.2. A diffúziós keveredés hullámhossz- és hőmérsékletfüggése	40
1.3. Nemlineáris diffúzió	41
1.3.1. Diffúzió vizsgálata nagy mélységfeloldású RBS analízissel	44
1.3.2. Aszimmetrikus diffúzió kimutatása Auger-mélységi profilanalízissel	47
1.4. Koncentrációfüggő diffúziós együttható	49
2. Si/Ge multirétegek optikai tulajdonságainak vizsgálata	52
2.1. Optikai paraméterek változása hőkezelés hatására	52
2.2. Optikai adatrögzítés	55
VI. ÖSSZEFOGLALÁS	61
VII. SUMMARY	64
VIII. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS.....	70
IX. IRODALOMJEGYZÉK	71

I. Bevezetés

A szilárdtestfizika és az anyagtudomány egyik, az utóbbi időben dinamikusán fejlődő területe a vékony, néhány nanométeres rétegek fizikai tulajdonságainak kutatása. A vékonyréteg előállítási technológiák utolsó évtizedekben történő fejlődése már néhány atomsor vastagságú, de atomi simaságú minták készítését is lehetővé teszi. A vékonyrétegek fizikai tulajdonságai, a mintában zajló diffúziós folyamatok, fázisátalakulás, feszültségek kialakulása és relaxációja azonban jelentősen különböznek a térfogati anyagétól. Így érthető, hogy e tulajdonságok megismerése, a mechanizmusok pontos feltérképezése fontos feladat. Az egyre jobb minőségben előállítható vékonyrétegek, az anyagvizsgálati és felületanalitikai módszerek fejlődése jelentős előrehaladást eredményezett e kutatások területén.

A multirétegek olyan anyagok, melyekben néhány nanométeres, különböző anyagokból készített rétegek követik egymást váltakozva. Ilyen, általam készített amorf Si/Ge multirétegről készült transzmissziós mikroszkóp (TEM) felvételt láthatunk az **1. ábrán** (a világos csíkok a Si, a sötétek a Ge rétegeket ábrázolják). Ma már számos olyan technika áll rendelkezésünkre, melyek atomi simaságú határfelületekkel rendelkező multirétegek készítését teszik lehetővé. Mivel ezen anyagokban a két egymást követő réteg vastagsága csak néhány nanométer, ideális rendszert képeznek az elméleti modellek kísérletek útján történő ellenőrzésére (diffúzió; a mintakészítés során beépített és a diffúzió útján felépülő feszültségek tanulmányozása; spinodális bomlás). Ugyanakkor gyakorlati alkalmazásuk is igen széleskörű a speciális mágneses, elektromos vagy éppen optikai tulajdonságaik miatt.



1. ábra. Amorf-Si/Ge TEM fényképe.

E dolgozatban az amorf Si/Ge termikus stabilitásának vizsgálata során elért eredményeket mutatom be. Munkám során vizsgáltuk a kölcsönös diffúziós együttható koncentráció függését, kísérletileg igazoltuk a diffúziós keveredés aszimmetrikus voltát, megadtunk egy eljárást a koncentrációfüggő diffúziós együttható kiszámolására. Foglalkoztam továbbá a minták hőkezelés és lézerrel történő megvilágítás okozta optikai paraméterek változásának vizsgálatával is.

II. Célkitűzés

Az irodalomban számos publikáció foglalkozik a kristályos Si és Ge rétegek diffúziós folyamatainak tanulmányozásával, ugyanakkor igen kevés közlemény található melyekben az amorf Si/Ge rendszert vizsgálnák. Kiterjedt vizsgálatot elsőként az amorf Si/Ge multirétegek termikus stabilitására Prokes végzett és megadott egy modellt a diffúziós folyamat nemlinearitásának magyarázatára [1,2]. A közleményeikben ismertetett kísérleti körülmények és az általuk javasolt modellben azonban több ellentmondás is mutatkozott, ezért szükségesnek láttuk ezen eredmények felülvizsgálatát.

- Kísszögű röntgendiffrakciós mérésekkel terveztük nyomon követni az amorf Si/Ge multirétegekben a diffúziós folyamatokat. Az eredmények értelmezésekor a nemlinearitást a diffúziós együttható koncentráció függésével magyarázó modellre támaszkodva kívántuk elvégezni [3,4].
- Célunk volt a diffúziós keveredés aszimmetrikus viselkedésének kimutatása, mely direkt kísérleti igazolása a diffúziós együttható koncentráció függését leíró elméleti modellnek [3,4].
- Továbbá, célul tűztük ki az amorf Si/Ge multirétegek optikai tulajdonságainak vizsgálatát hőkezelések, illetve adott hullámhosszú, de különböző intenzitású lézerrel történő megvilágítás hatására. Tisztázni akartuk, hogy a rétegszerkezet optikai paramétereinek megváltozását a nyaláb foto- vagy hőhatása okozza.

Jelen munkában tehát az amorf Si/Ge multirétegek termikus stabilitásának vizsgálatával foglalkozom. Az elméleti áttekintés után a kísérletek során használt technikákat mutatom be, az egyes részeknél külön kitérve a kísérleti körülmények leírására. Az elért eredmények tárgyalására az ötödik részben kerül sor.

III. Elméleti összefoglaló

Az ipari felhasználás szempontjából ígéretes tulajdonságaik miatt az utóbbi évek egyik intenzíven kutatott anyagai a multirétegek. Ha az egyes rétegek vastagsága valamely kritikus hullámhossz közelébe kerül (pl. az elektronok szabad úthossza; mágneses kicserélődési kölcsönhatás távolsága; a koherenciahossz és a behatolási mélység szupravezetőknél; stb.), akkor e rendszerekben számos új fizikai tulajdonság figyelhető meg. E tulajdonságok a multirétegekben megjelenő olyan körülményekre vezethetők vissza, mint például a nagy számban jelenlévő határfelületek, az egyedi rétegek vastagságának véges mérete, két réteg között fellépő csatolás egy közbenső rétegen keresztül. Multirétegeket először a röntgensugárzás vizsgálatának céljából készítettek. Azóta e rendszerek számos alkalmazást nyertek a röntgen- és a neutron optika területén. Igen széleskörben alkalmaznak multirétegeket különböző elektromos és optikai eszközökben, valamint az óriás mágneses ellenállás (GMR) felfedezése óta a mágneses adattárolás területén is.

Ma már számos olyan technika áll rendelkezésünkre, melyekkel atomi simaságú határfelületekkel rendelkező multiréteg-rendszereket készíthetünk. Mivel ezen anyagokban a modulációs hossz (két egymást követő réteg vastagsága) csak néhány nanométer, a multirétegek ideális rendszert képeznek az elméleti modellek kísérletek útján történő ellenőrzésére (spinodális bomlás; diffúzió vizsgálata atomi távolságoknak megfelelő úthosszakon; a multirétegekbe a készítés során beépített és a diffúzió útján felépülő feszültségek tanulmányozása). Például multirétegeket használva lehetőség van olyan kis diffúziós együtthatók mérésére ($\sim 10^{-27}$ m²/s), melyet más módszer nem tesz lehetővé, ill. a feszültségek és meredek koncentráció-gradiensek hatása is vizsgálható. Ugyanakkor a multirétegekben levő határfelületek nagy száma miatt ezen anyagok nem egyensúlyi állapotúak. Ebből adódóan termikus stabilitásuk és a szerkezeti változásokat befolyásoló paraméterek ismerete igen fontosak az élettartam előrevetítése szempontjából.

1. Multirétegek termikus stabilitása

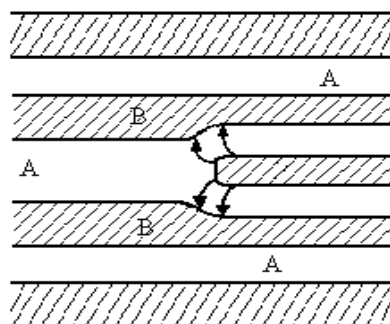
Tekintsünk egy olyan multiréteget, melyben a komponensek korlátozottan oldják egymást. Ebben az esetben – mivel a komponensek keveredéséhez nincs kémia hajtóerő – a rétegrendszer degradációját a

feszültségek és a határfelületek jelenléte miatt meglévő többlett szabadenergia eredményezi, amit a rendszer mind térfogati, mind szemcsehatár menti diffúzió útján próbál megszüntetni [5]. Azokban a szerkezetekben, ahol a határfelületeknél nincs jó illeszkedés (pl. a rácsparaméterek különbözősége miatt), a határfelületi energia a szemcsehatároknál fellépő többletenergiahoz hasonlóan pozitív lesz, míg az illeszkedő, folytonos rendszerekben egy diffúz határréteg jön létre és a határfelületi energia az ún. gradiens-energia hatásból származhat, amely szintén pozitív előjelű. Megmutatható, hogy meredek koncentráció-gradiensek esetén a lokális szabadenergia nemcsak a helyi koncentrációtól függ, de az adott pont környezetének koncentráció eloszlásától is (erre a későbbiek során még visszatérünk). Ez a teljes szabadenergia meghatározásakor a már említett gradiens-energia együtthatóval jellemezhető plusz tag megjelenését eredményezi. Az együtthatót a következő alakban adhatjuk meg:

$$\kappa = N y d^2 \Delta V, \quad (1)$$

ahol N az egységnyi térfogatban levő atomok száma, y egy atomra jutó kötések száma, melyet az atom a szomszédos rácssíkok atomjaival létesít, d a síkok közötti távolság, ΔV effektív kölcsönhatási energia. Innen látható, hogy szeparálódó rendszerekben ($\Delta V > 0$ és így $\kappa > 0$) a gradiens-energia hatásból adódó határfelületi energia szintén pozitív, ami a rendszert a határfelületek csökkentésére kell, hogy ösztönözze [5,6].

A határfelületek számának csökkenését eredményező folyamatok egyike lehet például a rétegek éleinek mozgása (2.ábra): a B anyagból felépülő felsík hátrál annak eredményeképpen, hogy az A anyagon keresztül B atomok diffundálnak a szomszédos B réteghez, amely ezáltal megvastagszik [7]. A diffúzió ekkor voltaképpen erre, az él körüli kis tartományra koncentrálódik. Ezt a modellt használva Spaepen [5] a durvulás sebességét a következőképpen adta meg:



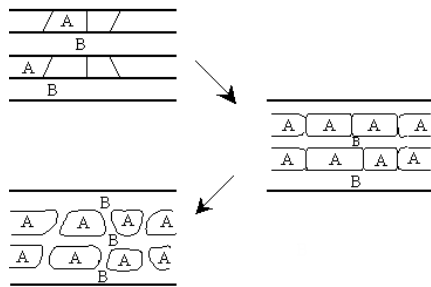
2. ábra. A határfelületek számának csökkenése egy felsík mozgása révén.

$$d\lambda/dt = \lambda^2 \rho_f V_f = C p_f \gamma_{AB} \omega c D / RT, \quad (2)$$

ahol λ a biréteg vastagsága a durvulási folyamatot megelőzően, V_f a mozgó él sebessége, C geometriai konstans (értéke ~ 50), c az oldási határkoncentráció (ami feltehetően alacsony, mivel a B anyag csak kis mértékben oldódik A -ban), ω a moláris térfogat, γ_{AB} és ρ_f a határfelületi szabadenergia és az élek sűrűsége, D a térfogati diffúziós együttható.

A multirétegekben található fésíkok keletkezhetnek a szerkezet elkészítésekor, de létrejöhetnek a rétegekben kialakuló kicsiny áthidalások révén is. Ideális multirétegekben, azaz amikor a rendszer szerkezeti hibáktól (pl. szemcsehatároktól) mentes, a rétegekben két ok miatt jöhetnek létre ilyenek. A degradáció egészen kezdeti stádiumában vagy a térfogati diffúzió [8,9,10], vagy a nem-illeszkedési feszültség az, ami morfológiai instabilitáshoz és ezzel áthidalások létrejöttéhez vezet [11,12]. Ez a folyamat és a fentebb leírt durvulás (angol nevén: coarsening) vezet végül a multiréteg degradálódásához.

A multirétegekben felépülő feszültségek relaxációja végbemehet a határfelületek hullámosodása révén [11,12], de bekövetkezhet a kezdetben egykristály (epitaxiális) rétegek részekre való bomlása révén is [13,14]. Polikristályos/amorf szerkezeteknél, ahol a polikristályos rétegeket szemcsehatárok tagolják, a határfelületi és a szemcsehatár-energiák különbsége a rétegek transzformációjához vezet, melynek eredménye a nagyobb energiájú szemcsehatárok felületének csökkenése (3. ábra) [15]. Ilyenkor a polikristályos



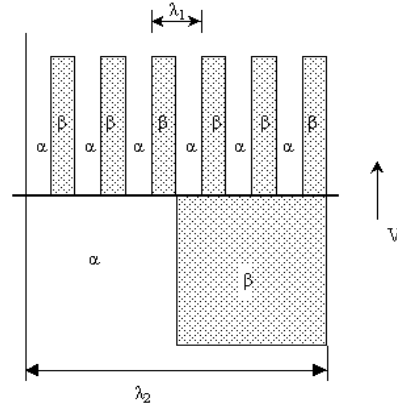
3. ábra. Polikristályos/amorf multirétegek degradációja.

réteg mindkét oldalán, a határfelület és a szemcsehatár találkozásánál kialakuló bemélyedések idővel nőni kezdenek, míg végül összeérnek felszakítva ezzel a polikristályos réteget. Megmutatható, hogy a multirétegek ilyen típusú degradációja csak akkor lehetséges – feltételezve, hogy a szemcsehatárok közötti távolság közelítőleg egyenlő a modulációs hosszal – ha az

$$(1-m^2)^{1/2}/(2m-1) \geq \sin[m/(1+m^2)^{1/2}] \quad (3)$$

egyenlőtlenség fennáll, ahol $m=\gamma_{AA}/2\gamma_{AB}$ a szemcsehatár és a határfelületi energia hányadosa [15].

Multirétegekben nemcsak az áthidalások képződése útján beinduló térfogati diffúzió vezethet a rétegrendszer degradációjához, hanem a szemcsehatár menti diffúzió is jelentős szerepet kaphat, mivel ez egy gyorsabb folyamat [16]. Ha a szemcsehatár merőleges az egyedi rétegekre, akkor lehetséges olyan – a rétegrendszerre merőleges irányban V sebességgel történő mozgásuk, – mely során az eredeti rétegrendszer felemészthető és egy nagyobb periodicitású szerkezet jön létre ($\lambda_1 < \lambda_2$) (4. ábra). Összehasonlítva ezt a szemcsehatár diffúzió irányította durvulást a térfogati diffúzió által létrejövővel, a következő összefüggés állapítható meg:



4. ábra. Multiréteg degradációja szemcsehatár menti diffúzióval.

$$d\lambda/dt = \lambda_1^2 \rho (\lambda_2/\lambda_1 - 1) V, \quad (4)$$

ahol ρ az egységnyi felületre jutó λ_2 hosszúságú szemcsehatárok száma. A (2.) és (4.) összehasonlításából adódik, hogy ha $V/V_f(\lambda_2/\lambda_1 - 1)$ kifejezés értéke jóval nagyobb egynél, akkor a rendszer degradációját $0,5 T_{olv.}$ hőmérséklet alatt inkább a szemcsehatár diffúzió irányítja. Ha ugyanis feltesszük, hogy $\lambda_1 \gg \lambda_2$, akkor a következő kapcsolat írható fel:

$$V\lambda_2 / V_f\lambda_1 \approx D_b \delta / D\lambda_2, \quad (5)$$

(δ a szemcsehatárok szélessége, D_b pedig a szemcsehatár menti diffúziós együttható). Mivel $\delta/\lambda_2 \gg 10^{-6}$ (λ_2 értéke általában $10-100\delta$ körül van) valamint fémes rendszerekben $D_b/D \approx 10^7$ értékű [17], adódik, hogy a multiréteg degradációja során a szemcsehatár diffúzió irányította mechanizmus sokkal valószínűbb.

2. Kölcsönös diffúzió meredek koncentráció-gradiensek esetén

Az első diffúziós méréseket koncentráció-modulált vékonyrétegekben 1940-ben DuMond és Youtz végezte [18]. Elsődleges céljuk valójában az előállított 10 nm biréteg vastagságú Cu-Au mintáknak a röntgensugárzás hullámhosszának mérésére való felhasználása volt. Elgondolásuk szerint ha változó szög alatt röntgensugárzást ejtenek a felületre, akkor a rétegszerkezet a reflektált spektrumban minimumokat és maximumokat eredményez a szög függvényében. Legnagyobb meglepetésükre azonban a reflektált csúcsok intenzitása két nap alatt szobahőmérsékleten a felére csökkent. Mivel a spektrum felépítését a rétegszerkezetnek tulajdonították, kézenfekvő volt feltételezni, hogy a réz és az arany kölcsönös diffúziója okozza a csökkenést. Kiindulva a koncentráció független diffúziós együtthatót tartalmazó Fick II. egyenletből:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad (6)$$

ahol D – koncentráció független diffúziós együttható, c – koncentráció, x – távolság. DuMond és Youtz meghatározta egy λ modulációs hosszúságú, szinuszosan összetétel-modulált rendszer elsőrendű Bragg-reflexió intenzitásának csökkenését, melyet a következő egyenlettel írtak le [18]:

$$\frac{d}{dt} [\ln(I/I_0)] = -\frac{8\pi^2}{\lambda^2} D. \quad (7)$$

Rámutattak, hogy nem szinuszosan, de periódikusan modulált rendszer esetén is alkalmazható a fenti egyenlet, ugyanis a tetszőleges periódikus moduláció Fourier-sorában a felharmónikusok gyorsan lecsengenek, így csak az alapharmónikus jelentős a kölcsönös diffúzió szempontjából. Vagyis, a kezdeti szakasztól eltekintve, minden esetben szinuszos profilról van szó. Ez a kísérletek során is megfigyelhető: a tetszőlegesen modulált, de periódikus mintában, a hőkezelés hatására a magasabb rendű röntgendiffrakciós csúcsok a diffúzió során eltűnnek.

Ezzel az egyszerű analízissel DuMond és Youtz tulajdonképpen lefektette az összetétel modulált anyagokban lejátszódó diffúziós hatások

tanulmányozásának alapjait, kidolgozva egy olyan mérési technikát, mellyel lehetőség nyílt nagyon kicsi, $\sim 10^{-27}$ m²/s nagyságrendű diffúziós együttható mérésére is. Az az erős megszorítás azonban, hogy D független c -től, korlátozza (7) alkalmazhatóságát, noha az általuk meghatározott eljárás igen jónak bizonyult a diffúziós folyamatok tanulmányozására koncentráció modulált anyagokban. Továbbá, meredek koncentráció-gradiensek esetén a lokális szabadenergia nemcsak az adott pontban meglévő koncentrációtól, hanem az adott ponthoz tartozó koncentráció-gradienstől is függ. Tehát a (7) egyenletben szereplő D -t a λ modulációs hosszától is függőnek kell tekinteni és a számolások során ezt is figyelembe kell venni (részletesebben lásd később).

Egy másik hiányossága DuMond és Youtz analízisének a feszültségek figyelmen kívül hagyása. Egy mesterségesen előállított multiréteg rendszerben a feszültségek kialakulásának oka lehet az egyes elemek hőtágulási együtthatóinak különbözősége, epitaxiális rétegek esetén a kristályrács torzulása a rétegek határfelületénél (koherencia feszültségek). E feszültségek egyes minták esetén igen nagy értéket vehetnek fel, így a diffúzió leírásakor mindenképpen figyelembe kell venni jelenlétüket.

Meredek koncentráció-gradiens esetén a diffúziót először Hillert (1956) vizsgálta [19]. Diszkrét atomi síkokra sikerült megadnia a diffúziót leíró differenciál-egyenletrendszernek a numerikus megoldását, valamint meghatározta az egyensúlyi összetétel eloszlást. Ezzel ellentétben Cahn és Hilliard (1958) a kontinuum esetet vizsgálta [6]. A lokális szabadenergiát, az adott ponthoz tartozó koncentráció deriváltjának Taylor-sor összegeként felírva, Hillerthez hasonlóan arra az eredményre jutottak, hogy a szabadenergia a lokális koncentráció-gradiens négyzetétől függ. Feltételezték, hogy nem homogén rendszerben a lokális szabadenergia nemcsak a helyi koncentrációtól függ, hanem az adott pont környezetének koncentráció eloszlásától is. A lokális szabadenergiának így tartalmaznia kell a homogén oldat $f_0(c)$ szabadenergiáját és egy többlet tagot, mely a lokális összetétel deriváltjai Taylor-sorának az összege. Egydimenziós modulációt feltételezve, valamint a magasabb rendű tagokat elhanyagolva egy A és B atomokat tartalmazó szilárd oldat szabadenergiáját a következő alakban adták meg:

$$\begin{aligned}
 F &= A \int \left[f_0(c) + \kappa_{12} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)^2 - \frac{\partial \kappa_{21}}{\partial c} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)^2 \right] dx \\
 &= A \int \left[f_0(c) + \kappa \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)^2 \right] dx
 \end{aligned} \tag{8}$$

ahol A a rendszer x -tengelyre merőleges területe, f_0 egy homogén rendszer szabadenergiája, valamint $\kappa = \kappa_{12} - (\partial \kappa_{21} / \partial c)$, melyet *gradiens-energia együtthatónak* nevezünk. A gradiens-energia tag megjelenése módosítja a kölcsönös diffúzióra vonatkozó számolásokat. Ha a *Kirkendall-sebességet* zérusnak tételezzük fel egy A és B atomokból álló szilárd oldatban, akkor mind a labor-, mind a rácsrendszerben a B atomok fluxusa egyenlő és ellentétes az A atomok fluxusával. Ekkor a kölcsönös diffúziós fluxus $\tilde{J}$ egyenlő az A atomok fluxusával és a következőképpen írható fel:

$$-\tilde{J} = M f_0'' \frac{\partial c}{\partial x} - 2M\kappa \frac{\partial^3 c}{\partial x^3}, \text{ ahol } f_0'' = \partial^2 f_0 / \partial c^2 \tag{9}$$

Feltételezve, hogy M , f_0'' és κ független c -től, valamint a $\tilde{D}$ kölcsönös diffúziós együtthatót $M \cdot f_0''$ -nak definiálva, a módosított linearizált diffúziós egyenlet:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \tilde{D} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{2\tilde{D}}{f_0''} \kappa \frac{\partial^4 c}{\partial x^4}. \tag{10}$$

Megjegyezzük, hogy az M , f_0'' és a κ -ra tett azon feltételezésünk, hogy koncentráció függetlenek, csak kis amplitúdójú összetétel modulációk esetén alkalmazható. Ellenkező esetben nemlineáris analízist kell használni, melynek tárgyalására később kerül sor.

Periódikus összetétel-modulációt véve a (10) egyenlet egy partikuláris megoldása

$$c - c_0 = A_0 \exp \left[-\tilde{D} \beta^2 \left(1 + \frac{2\kappa \beta^2}{f_0''} \right) t \right] \cos \beta x, \text{ ahol } \beta = 2\pi/\lambda \quad (11)$$

megadja egy A_0 kezdeti amplitúdójú harmonikus moduláció időbeli fejlődését. Az összetétel moduláció A amplitúdója csökkenhet vagy növekedhet, az R erősítési faktortól függően, melyet a következő módon definiálhatunk:

$$\frac{d}{dt}(\ln A) = R = -\tilde{D} \left(1 + \frac{2\kappa \beta^2}{f_0''} \right) \beta^2 = -\tilde{D}_\lambda \beta^2, \quad (12)$$

ahol $\tilde{D}_\lambda$ - az effektív kölcsönös diffúziós együttható, mely függ a modulációs hosszról.

Mivel a (10.) egyenlet linearizált, a periódikus moduláció harmonikus komponenseinek fejlődése függetlenül vehető figyelembe. Így egy hasznos és széleskörűen alkalmazható analitikus kezelésmódot ad az összetétel modulált anyagok hőkezelés hatására történő viselkedésének tanulmányozására kis amplitúdójú összetétel modulációk esetén.

A λ függő effektív kölcsönös diffúziós együttható változásának meghatározásához azonban ismerni kell a κ gradiens-energia együtthatót és f_0'' -t, vagy $\tilde{D}_\lambda$ -t a λ függvényében kell mérni. Cahn és Hilliard [6] egy reguláris szilárd oldat modellt választott, melyben a homogén oldat Helmholtz-féle térfogati szabadenergia sűrűsége a következőképpen írható fel:

$$f_0(c) = N_V [\Delta V c(1-c) + k_B T \{c \ln c + (1-c) \ln(1-c)\}], \quad (13)$$

ahol N_V a térfogategységben levő atomok száma, k_B a Boltzmann-állandó, T a hőmérséklet és ΔV az effektív kölcsönhatási energia, mely a következőképpen adható meg:

$$\Delta V = V_{AB} - \frac{1}{2}(V_{AA} + V_{BB}) \quad (14)$$

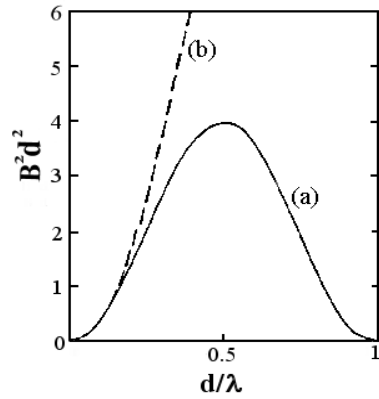
V_{ij} az i és j atomok kötési energiája. Amikor ΔV negatív, az $f_0(c)$ c koncentráció szerinti változása minden hőmérsékleten egy egyszeres minimumot mutat, azaz az oldat kedvező állapota mindig a homogén állapot. Ez egy rendeződő rendszer, melyben az A-B kötések általában előnyösek az A-A és B-B kötésekkel szemben. Ha ΔV pozitív, magas hőmérsékleten szintén egyszeres minimuma van $f_0(c)$ -nek, de alacsony hőmérsékleten, amikor már az entrópia tag dominál, két minimum van és így két nem keveredő fázisba történő fázisszeparáció a kedvező. A keveredési határon belül van egy tartomány, melyben f_0'' negatív, minden más esetben f_0'' pozitív. Amikor f_0'' negatív, a homogén oldat a kicsiny amplitúdójú fluktuációkkal szemben instabil és spinodális bomlásra megy keresztül.

Megmutatható [20], hogy a gradiens-energia együttható egy szilárd oldatban a következő alakú:

$$\kappa = N_V y d^2 \Delta V, \quad (15)$$

ahol d a diffúzió irányával párhuzamosan mért rácscsík távolság és minden atom y szomszéd síkon lévő atommal létesít kötést. A (15) egyenletből látható, hogy κ pozitív fázisszeparációs rendszerekre és negatív rendeződő rendszerek esetén [20].

Az eddigi analízis még a módosított diffúziós egyenlet ellenére is lineáris, így a (12) egyenlet érvényes egy tetszőleges periódikus moduláció bármely Fourier komponensére külön-külön, az alapharmónikusra is, mely az elsőrendű Bragg-csúcsért felelős a spektrumban. Tehát továbbra is indokolt azzal a feltételezéssel élni, hogy egy multirétegben lezajló diffúziós folyamat tanulmányozásához elegendő csak az elsőrendű csúcsot figyelni. A kontinuum analízis azonban nem érvényes rövid hullámhosszak esetén és az előrejelzések a legjobb esetben is csak kvalitatívak a néhány atomi távolságnál rövidebb hullámhosszak esetén. Yamauchi és Hilliard [21] megmutatta, hogy még a gradiens-energia effektus hiányakor is szükség van egy korrekciós tagra az erősítési faktorban harmonikus összetétel moduláció esetén ahhoz, hogy a kontinuum modellt diszkrét rácson történő diffúzió leírására használjuk. E korrekciós tag ugyanolyan λ függéssel rendelkezik, mint a gradiens energia. A korrekciós tag anizotróp, értéke köbös rácsokra $1/6$ -a – $1/2$ -e a gradiens-energia tagénak a rács típusától és a modulációs hullámvektor irányától függően. Ez a korrekció jelentős, de nem terjeszti ki a kontinuum analízis érvényességét az alacsonyabb hullámhosszakra.



5. ábra. A diszkrét és a kontinuum modell összehasonlítása. (a) a $B^2 d^2 = 2[1 - \cos(2\pi d/\lambda)]$ függvény d/λ függvényében diszkrét modellel számolva; (b) $B^2 d^2$ közelítése kontinuum modellben.

Cook és szerzőtársainak [22] egy teljesen mikroszkópikus megközelítést használva végül sikerült megoldani a kontinuum modellben kis hullámhosszknál fellépő divergenciát (azaz, λ csökkenésével a gradiens-energia effektus a $\tilde{D}_\lambda$ negatívvá válását okozza). Meghatározta egy, a (12.) kontinuum egyenlethez analóg, diszkrét rácstra érvényes diffúziós egyenletet és megvizsgálták az általános irányú diffúziót egyszerű köbös, bcc és fcc rácsokra. Az eredmények bcc rács esetén az $\langle 100 \rangle$ és az $\langle 110 \rangle$ irányok mentén voltak a legegyszerűbbek, míg fcc rács esetén $\langle 100 \rangle$ és $\langle 111 \rangle$ irányokban. Ezen speciális esetekben az erősítési faktor

az alábbi alakú:

$$R = -\tilde{D} \left(1 + \frac{2\kappa B^2}{f_o} \right) B^2 = -\tilde{D}_\lambda B^2, \quad (16)$$

ahol

$$B^2 = (2/d^2)[1 - \cos(2\pi d/\lambda)], \quad (17)$$

d két atomi sík közötti távolság a diffúzió irányával párhuzamosan. Ha $\lambda \gg d$, akkor a koszinusz függvény sorbafejtésének eredményeképpen kapjuk, hogy $B^2 = 4\pi^2/\lambda^2$, ami megegyezik a kontinuum modellben szereplő β^2 -vel. A diszkrét és a kontinuum modell eredményeit az 5. ábrán hasonlítjuk össze. Látható, hogy a két modell megoldása $\lambda > 6d$ esetén jó egyezést mutat. Az R erősítési faktort a/λ függvényében ábrázolva, ahol a

rácsparaméter ($= 2d$), pl. fázisszeparációs rendszer esetén $a < \lambda < \infty$ tartományban a kontinuum analízishez hasonló eredményt kapunk, viszont a diszkrét modell esetén R nem divergál a $-\infty$ -hez. Ha egy rendeződő rendszer viselkedését nézzük a rendeződési hőmérséklet alatt, akkor kontinuum analízis szerint $\lambda \rightarrow 0$ esetén $R \rightarrow \infty$ -hez. Ellenben a diszkrét számítások szerint R nem divergens, hanem $\lambda = a$ -ban elér egy maximumot, mely akár negatív is lehet. Ez utóbbi azt jelenti, hogy egy rendeződő rendszer a rendeződési hőmérséklet felett stabil bármely hullámhosszúságú kicsiny összetétel fluktuációval szemben. Tehát a kontinuum modellel ellentétben, a diszkrét modell alkalmas a rendeződő rendszer leírására mind a rendeződési hőmérséklet alatt, mind felett.

3. Feszültséghatások

A multirétegekben zajló diffúziós folyamatokat jelentősen befolyásolhatják a rétegekben felépülő, illetve epitaxiális rétegek esetén az előállítás során a rendszerbe beépített feszültségek. Mivel az eddigiek során a feszültségek hatását nem vettük figyelembe, ezért alábbiakban vizsgáljuk meg, hogy a feszültségek hogyan befolyásolják a diffúziós folyamatokat.

Ha a multiréteget alkotó A és B atomok mozgékonyságának valamint atomi térfogatának szorzata nem egyenlő ($M_A \Omega_A \neq M_B \Omega_B$), akkor az egyes rétegeket elválasztó határfelületeken átfolyó eredő térfogatáram nem nulla. Emiatt a határfelületek egyik oldalán térfogat többlet, a másik oldalon térfogat hiány lép fel, ami mechanikai feszültségek felépüléséhez vezet. Ha feltesszük, hogy a nem homogén rendszer kezdetben feszültségmentes állapotban volt (azaz nem voltak beépített, pl. epitaxiális feszültségek), akkor ez jelentős hatással lehet a további diffúziós keveredés kinetikájára.

Koncentráció-modulált anyagokban a feszültséghatás kezelésére először Cahn (1961) [23] adott eljárást. Egy háromdimenziós izotróp, rövid hatótávolságú feszültségekkel rendelkező szilárdoldatot tételezett fel, melynek térfogatában nincsenek hibák, azok csak a felületen keletkezhetnek és tűnhetnek el, a feszültségek pedig a kristályos rétegek határfelületeinél fellépő illeszkedésekből származnak. Meghatározta az egységnyi térfogatra jutó

rugalmas energiát, melyet függetlennek talált a modulációs hosszától, és megállapította, hogy a teljes rugalmas energia egyedül a koncentráció átlagos értéktől való eltérésének, illetve a minta rugalmas tulajdonságainak a függvénye. Egy koncentráció modulált rendszer teljes szabadenergiája tehát a gradiens-energia és a feszültség tagok figyelembevételével a következő alakú lesz:

$$F = A \int \left[f_o(c) + \kappa_{12} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)^2 + \frac{\delta^2 E}{1-\nu} (c - c_o)^2 \right] dx, \quad (18)$$

melyből az erősítési faktor az alábbi módon határozható meg:

$$R = -\tilde{D} \left[1 + \frac{2\kappa\beta^2}{f_o''} + \frac{2\delta^2 E}{f_o''(1-\nu)} \right] \beta^2. \quad (19)$$

Később Cahn (1962) [24] kiterjesztette kontinuum módszerét köbös kristály esetére is, melyben a rugalmas deformációt az előzőekkel ellentétben anizotrópna tételezte fel. Megmutatta, hogy ebben az esetben az erősítési faktor

$$R = -\tilde{D} \left[1 + \frac{2\kappa\beta^2}{f_o''} + \frac{2\delta^2}{f_o''} Y_{<UVW>} \right] \beta^2 \quad (20)$$

alakú, ahol $Y_{<UVW>}$ modulus az összetétel moduláció hullámvektorának $[UVW]$ iránybeli függvénye, $\delta = (da/dc)/a$ és a a rácsparaméter. Izotróp anyagokban az $Y_{<UVW>}$ értéke éppen $E/(1-\nu)$, ez jelenik meg a (19) egyenletben.

Mint azt korábban láttuk, a kontinuum számolás elromlik az atomi távolságokkal összemérhető hullámhosszak esetén, ezért ilyen esetben a diszkrét leírást kell alkalmazni. Cook és de Fontain (1969, 1971) [25,26] a Born és Huang (1954) [27] által megfogalmazott mikroszkópikus modellt használta a rugalmas szabadenergia meghatározásához. A kontinuum modell eredményeivel ellentétben azt találták, hogy a többlet energia (rugalmas energia) egy harmonikus összetétel moduláció esetén nemcsak a hullámvektor irányától függ, hanem annak nagyságától is. Azaz a (20) egyenletben szereplő $Y_{<UVW>}$ -t ki kell cserélni egy $M_{<UVW>}$ hullámhossztól is függő effektív modulusra. Cook és de Fontain meghatározták ezen $M_{<UVW>}$ hullámhosszfüggését is $1/\lambda=0$ körüli

sorfejtéssel. Azt kapták, hogy a sor első tagja éppen $Y_{<UVW>}$, a második tag pedig (az első derivált nulla) a második deriválttal arányos, mely a rugalmas energia κ_E gradiens-energia együtthatójához vezet. Ez az együttható analóg a κ kémiai gradiens-energia együtthatóval. Cook és de Fontain kiszámították, hogy fémek esetén κ_E elhanyagolható, ha az atomok mérete nem tér el 10% -nál nagyobb mértékben.

Mint láttuk Cahn számolásai alapján a feszültség figyelembevétele a (12) egyenlet jobb oldalán egy plusz tag megjelenéséhez vezet. Ez a tag írja le kristályos rétegek esetén a határfelületeknél fellépő nem-illeszkedési feszültségeket, valamint a rétegrendszer degradációja során és amorf rendszerben a diffúziós keveredés során felépülő feszültségteret. Például egy keveredő és ideális ($\kappa=0$) rendszerben a feszültség figyelembevételével az effektív diffúziós együttható a következő alakú lesz (az egyszerűség kedvéért a gradiens-energiatag elhanyagolása mellett) [29]:

$$D_{eff}=D(1+\{2\delta^2 Y/f_o''\}\{1-[I_o/I]^{1/2}\}) \quad (21)$$

Látható, hogy D_{eff} az idő függvényében egyre kisebb és kisebb lesz, míg végül az elsőrendű Bragg-reflexió $(I/I_o)^{1/2} = (2\delta^2 Y/f_o'')/([1+2\delta^2 Y]/f_o'')$ értékénél a felépülő feszültségter teljesen le nem állítja a diffúziós folyamatot ($D_{eff}=0$).

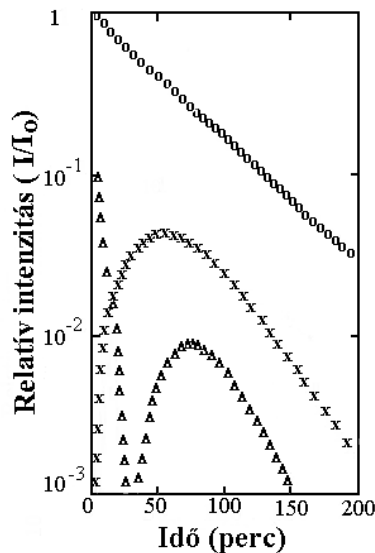
Ezzel szemben Stephenson [28] a feszültségek hatását vizsgálva megengedte azok viszkózus folyás révén történő relaxációját és mint azt Spaepen [29], majd később mi is megmutattuk (pl. amorf Si/Ge rendszerben) [3], a relaxációt megengedve a feszültségek jelenléte elhanyagolható hatást eredményez a diffúziós folyamatra (ezen eredményekre az 5.fejezetben még visszatérünk).

4. Nemlineáris diffúziós hatások

A kölcsönös diffúzió leírására az előző fejezetekben linearizált diffúziós egyenleteket használtunk. Ebben az esetben egy tetszőleges koncentrációprofil Fourier komponensei függetlenek voltak, és ezek időbeli fejlődését az R erősítési faktorról írtuk le. Feltételeztük, hogy az M , f_o'' , κ , illetve a feszültségter hatást jellemző η és $Y_{<UVW>}$ paraméterek koncentráció függetlenek. Mesterségesen

modulált multirétegek korai hőkezelési szakaszában ezek a feltételek nyilvánvalóan nem helytállóak, ezért szükséges megvizsgálni a fenti paraméterek koncentrációtól való függését is, mely nemlineáris analízishez vezet.

Az egyik legkorábbi módszer, mellyel a nemlineáris diffúzió kezelhető, Hillertől (1956, 1961) [19,30] származik. Egy egydimenziós összetétel modulált rendszert tételezett fel, melyben a feszültségeket figyelmen kívül hagyta és az $M/c(1-c)$, illetve a κ paramétereket konstansnak tekintette. A szabadenergiát csak a legközelebbi szomszédok kölcsönhatását figyelembe vevő szilárd-oldat modellből számította és nem tett megszorító feltételezéseket f_0'' -ra, azaz csak ezt tekintette koncentráció függőnek. Megmutatta, hogy a fluktuációk növekedése lelassul az egyensúlyi összetételhez közeledve és véges idő elteltével kialakul egy stacionárius állapot, mely adott hullámhossz esetén a minimális szabadenergiájú konfiguráció.



6. ábra. Az első (o), a második (x) és a harmadrendű (Δ) Fourier-komponensek relatív intenzitásának változása az idő függvényében.

Tsakalakos (1977) [31] felírt egy analitikus formulát a stacionárius állapot leírására, melynek eredményei kitűnő egyezést mutattak Hillert numerikus eredményeivel. Hillert és Tsakalakos egyaránt megmutatták, hogy a stacionárius állapot szabadenergiája $\lambda_{krit.}$ -nál a maximális és a hullámhossz növekedésével csökken. Az összetétel moduláció számára tehát a durvulás, azaz az átlagos modulációs hossz növekedése a kedvező.

A Hillert által demonstrált folyamatok helytállóak egydimenziós összetétel modulált rendszerek esetében (pl. mesterségesen modulált anyagok), de háromdimenziós modulációk leírására nem alkalmas. Ezt a problémát először Cahn [32] oldotta meg. Csak egyetlen egy hullámhosszúságú, $\langle 100 \rangle$ irányú modulációt tételezett fel és a nemlineáris

diffúziós egyenletet analitikusan oldotta meg. Megközelítésének egyik fő hátránya a kezdeti hullámhossz feltételezése, ami ugyan alkalmas lehet egy mesterségesen modulált anyag esetén, de nem jó például spinodális bomlás kezelésére.

Az egydimenziós modulációk teljes leírására de Fontaine (1967) [33] és Hillard (1970) [34] vállalkozott. Az általuk vizsgált rendszerekben (Al-Zn, Au-Ag) a szabadenergiát egy negyedfokú polinommal írták le, melynek paramétere a koncentráció volt. Ez a legegyszerűbb eset a nemlineáris viselkedés leírására. A diffúziós együttható koncentráció függését a kvadratikus tagig vették figyelembe és a magas hőmérsékleten végzett kísérletekből származó adatokkal illesztették. Numerikusan megoldva a nemlineáris egyenletet, azt kapták, hogy a rendszer kezdeti rendezett viselkedését később egy durvulás követi. A Fourier-komponenseket figyelve azt találták, hogy az első komponens közel exponenciálisan lecseng, a második komponens viszont az eredetileg négyszögletes profil szimmetrikus volta miatt hiányzik, majd később megjelenik, mutatván, hogy a nemlineáris effektusok miatt a profil aszimmetrikussá válik. Ez az aszimmetria annak köszönhető, hogy a diffúzió gyorsabb az Au-ban gazdag rétegben, mint az Ag-ben gazdagabban. A harmadik komponens viselkedése szintén nemlineáris effektust jelent, lévén hogy változása nem exponenciális jellegű (6. ábra).

Meg kell még említeni Menon és de Fontaine [35] 1992-ben közölt cikkében található hipotézist, mely a sűrűdésos beesésű röntgendiffrakciós csúcsok intenzitásának időbeli fejlődésére vonatkozik. A szerzők számításait négyszög alakú kezdeti koncentráció eloszlásra és a kvadratikus tagig figyelembe vett koncentráció függő diffúziós együttható feltételezésével végezték. Numerikusan megoldva egyenleteiket azt kapták, hogy a Fourier spektrumban szereplő m -edik amplitúdó $(m-1)$ -szer vált előjelet mielőtt exponenciálisan lecseng; vagy ami ezzel ekvivalens: az m -edik normált intenzitás logaritmus $(m-1)$ -szer változtat irányt mielőtt a minta homogenizálódik.

Az eddigiek alapján megállapíthatjuk tehát, hogy igen kiterjedt vizsgálatok folytak a mesterségesen modulált anyagok területén, az e rendszerekben zajló nemlineáris diffúzió megértésére törekedve. Azonban az eddigi vizsgálatok vagy elhanyagolták a feszültségek hatását, vagy pedig figyelembe vették ugyan azok jelenlétét, de nem engedték meg a feszültségek viszkózus folyás révén történő relaxációját. Ezenkívül a diffúziós együttható

koncentráció függését (ha figyelembe vették) egy másodfokú polinommal írták le, ami szintén korlátozottan tekinthető jogosnak. E hiányosságokat figyelembe véve Beke és munkatársai (1998) [3,4] elméleti számolásokat végeztek a nemlineáris diffúziót vizsgálva amorf (Si-Ge) és epitaxiálisan növesztett (Mo-V) multiréteg rendszerekre. A nemlinearitás figyelembevételére a diffúziós együttható koncentráció függését exponenciálisnak feltételezve egy olyan, a (9) egyenletnél általánosabb áramkifejezéshez jutottak, mely tartalmazza a koncentráció-gradiensek miatt fellépő gradiens-energia tagot, a diffúziós együttható koncentráció függését és a mintában benne levő és/vagy a diffúziós keveredés során felépülő feszültségek hatását. A kapott csatolt egyenletrendszert numerikusan oldották meg mind a kontinuum, mind pedig a diszkrét modellt alkalmazva.

A diffúziós együttható exponenciális koncentráció függését feltételezve megállapítható volt, hogy a nemlinearitás nemcsak a kontinuum modell érvényességi határát módosítja, de a koncentrációprofil alakja és időbeli fejlődése is eltérést mutatott az irodalmi értékektől [36,37]. Korábban az eloszlás szimmetrikusnak bizonyult a határfelületre a multiréteg teljes homogenizációjáig, most azonban aszimmetria volt megfigyelhető. A koncentrációprofil mind két modellszámolás során aszimmetrikusnak adódott. Részleteiben megvizsgálva a diffúziós folyamatot a két elmélet eredményei közötti különbség röviden a következőképpen fogalmazható meg: amíg a kontinuum modell a határfelületet a diffúzió alatt atomi simaságúnak adta, addig a diszkrét modellben a Mo-nek rétegről-rétegre történő beoldódását tapasztalták (míg egy atomi réteg be nem oldódott, addig az újabb réteg oldódása nem kezdődött el).

5. Amorfi Si/Ge multirétegek vizsgálata

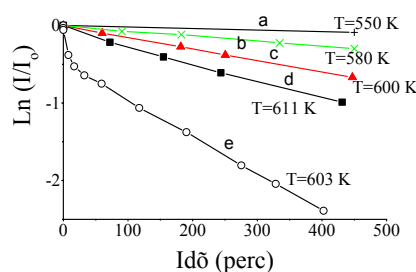
Az amorfi félvezetőkben hő és feszültség hatására létrejövő változások megértése miatt elengedhetetlen ezen anyagok diffúziós paramétereinek ismerete. Különösen lényeges ez azon alkalmazásoknál ahol bi- vagy multirétegeket építenek be különböző mikroelektronikai eszközökbe. Noha a Si-Ge rendszer a mikroelektronika alapanyagának tekinthető, hosszú ideig mind a kristályos, mind pedig az amorfi rendszerekben nagyon kevés diffúziós vizsgálatot végeztek. Amorfi anyagok esetén a diffúziós méréseket nehezíti, hogy az amorfi fázis átkristályosodásának megelőzése érdekében a kísérleteket alacsony hőmérsékleten (~450 °C) kell végezni. Az alacsony hőmérséklet miatt nagyon

lassú diffúziós folyamatokat kell vizsgálni ($D \sim 10^{-27} \text{ m}^2/\text{s}$), melyre az egyik legalkalmasabb módszer a két anyagból készített multirétegben hőkezelések hatására beinduló diffúzió röntgendiffrakcióval való nyomon követése. Az irodalomban hosszú ideig csak néhány olyan közleményt találhattunk, melyek a diffúziót kristályos vagy amorf Si/Ge multirétegekben vizsgálták. Diffúziós adatok Ge és Si diffúziójára csak kristályos Si és Ge-ban ismertek, valamint Ge diffúziójára polikristályos Si-Ge ötvözetben [38].

Fontos volt megismerni az amorf félvezetőkben a hibahelyek szerepét is. Így pl. S.D.Theiss a diffúziós folyamat nyomásfüggését vizsgálta amorf Si/Ge multirétegekben [44,45]. Mint tudjuk a legtöbb anyagban az atommozgási folyamatok, mint pl. a diffúzió, a külső nyomás növelésével lelassulnak. Számos, sok szabad kötéssel rendelkező anyagban azonban megfigyelhető volt az atomok mobilitásának növekedése a nyomás növelésével. Így az említett kísérletekben is azt tapasztalták, hogy az amorf Si/Ge rendszerben nő a diffúzió sebessége a nyomás növelésével. Emellett az egyes nyomásértékeken történt mérések során megfigyelhető volt a diffúziós folyamat nemlineáris változása, amit a szerzők a szabad kötések jelenlétével és a hőkezelések során történő relaxációjával hoztak kapcsolatba.

Diffúziós méréseket amorf Si/Ge multirétegeken a későbbiekben S. M. Prokes és C. Janot végzett [1,2,39]. A szerzők itt már nem a diffúzió nyomásfüggést, hanem a folyamat mechanizmusát igyekeztek feltérképezni $\lambda = 2.9 - 7.3 \text{ nm}$ hullámhosszúságú és $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ ill. $\text{Si}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}$ átlagos összetételű mintákat vizsgálva. Az amorf réteg átkristályosodásának elkerülése végett a kísérletek alacsony, $350 - 450 \text{ }^\circ\text{C}$ hőmérsékleti tartományban történtek. Az alacsony hőmérséklet ellenére azonban meglepően nagy diffúziós értékeket kaptak, több nagyságrenddel nagyobbat a Ge-nak kristályos Si-ban mért és a jelen mérési hőmérséklet tartományra extrapolált értékeinél. Ennek megfelelően az aktivációs energia is kicsi volt: $D = 1,07 \times 10^{-10} \exp(-1,6 \text{ eV}/kT) [\text{m}^2/\text{s}]$. A D_{eff} diffúziós együttható λ függését vizsgálva Prokes megbecsülte a gradiens-energia tagot, ami negatívnak adódott ($k/f'' = -3 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$) [41]. Ebből arra következtetett, hogy lennie kell egy kritikus hullámhossznak, mely alatt a diffúziós együttható negatív értékű. E kritikus hullámhosszat Prokes az amorf Si/Ge rendszerben egy mintán elvégzett mérése alapján 4.7 nm -nek találta. A későbbiekben Prokes és Spaepen belátta [2,29], hogy jó közelítéssel ideális szilárd oldatról lévén szó, a gradiens energia tag elhanyagolható.

Az amorf Si-Ge multirétegekben a diffúzió mechanizmusát magyarázva Prokes szintén jelentős szerepet tulajdonított az amorf szerkezetben meglévő szabad kötéseknek. Magyarázata szerint a hőkezelések során végbemenő szerkezeti relaxáció révén a szabad kötések száma idővel csökken, és mivel a diffúzió e szabad kötésekön keresztül zajlik, a keveredési folyamat egyre lassúbb és lassúbb lesz. Prokes ennek tulajdonította az elsőrendű Bragg-reflexió intenzitás logaritmusának az idő függvényében történő ábrázolásakor a görbe elején megjelenő erős görbületet, nemlineáris viselkedést (7.ábra, e görbe). A további kísérletekben Prokes ugyanazon minta hőkezelését folytatva más-más hőmérsékleteken (7.ábra, a-d görbe) az elsőrendű Bragg-csúsnak már lineáris csökkenését tapasztalta. Ez alátámasztani látszott azt a feltételezését, hogy a szerkezeti hibák jelenléte jelentős szerepet kap a diffúziós folyamatban. Eredményei alapján Prokes az $\ln(I/I_0)$ értékeknek a t hőkezelési idő függvényében történő ábrázolásakor kapott görbék két szakaszát különböztette meg. A görbék elején tapasztalt nemlinearitást a szerkezeti hibák időbeli relaxációjával magyarázta (első szakasz), míg a görbe további részét lineárisnak tekintette (második szakasz) és e pontokra illesztett egyenes meredekségéből határozta meg az adott minta átlagos összetételéhez tartozó diffúziós együtthatót.



7. ábra. Az elsőrendű Bragg-reflexió időbeli változása a hőkezelési hőmérséklet és idő függvényében.

A különböző összetételű mintákon végzett mérések ($\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}$ és $\text{Si}_{0,75}\text{Ge}_{0,25}$) és a korábban már említett modellszámítások azonban azt sugalták, hogy a diffúziós együtthatót koncentráció függőnek kell tekinteni, amit Prokes vizsgálatai során nem tett meg. A röntgendiffrakciós mérések során tapasztalt nemlinearitást is inkább tulajdonította az amorf szerkezet relaxációjának, mint a diffúziós együttható koncentráció függésének, holott e feltételezéssel élve a modellszámítások [3,4] nagyon jó egyezést mutattak a kísérleti eredményekkel. Igazolták a Ge-ban több nagyságrenddel gyorsabb diffúzió miatt kialakuló aszimmetrikus koncentrációprofil (mivel a Ge-ban több nagyságrenddel gyorsabb a diffúzió mint a Si-ban, a folyamat előrehaladtával a Si koncentrációja

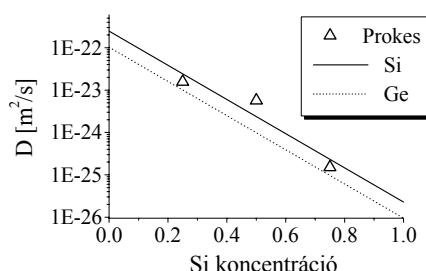
a Ge-ban jelentősen növekszik és csaknem homogén eloszlású, a Si-ban pedig gyakorlatilag nincs diffúzió) és a feszültségek szerepére is következtetni lehetett.

Az elméleti számolások szerint [3,4] a koncentrácioprofil aszimmetrikus viselkedése a diffúziós együttható koncentráció függésének feltételezésével tehát kielégítően magyarázható. Ezt az aszimmetriát Prokes is vizsgálta, de direkt kísérletekkel kimutatni

nem sikerült, bár a kisszögű röntgendiffrakciós spektrum magasabb rendű reflexióinak időbeli változását figyelve következtetni lehetett erre. Ha ugyanis kezdetben az egyes rétegek vastagsága szimmetrikus, akkor a röntgenspektrumban minden páros csúcs hiányozni fog és a hőkezelések során a csúcsok előbb „kinőnek”, majd lecsökkennek. Az effektus a Ge-ban több nagyságrenddel gyorsabb diffúzióval magyarázható, amit a Si oldalon megjelenő erős porozitásképződés is igazol [42]. Viszonylag kis hidrosztatikus nyomás alkalmazásával (180 bar) ez a porozitásképződés viaszorítható egy homogén és lyukaktól mentes Si-Ge ötvözetet eredményezve a folyamat végén.

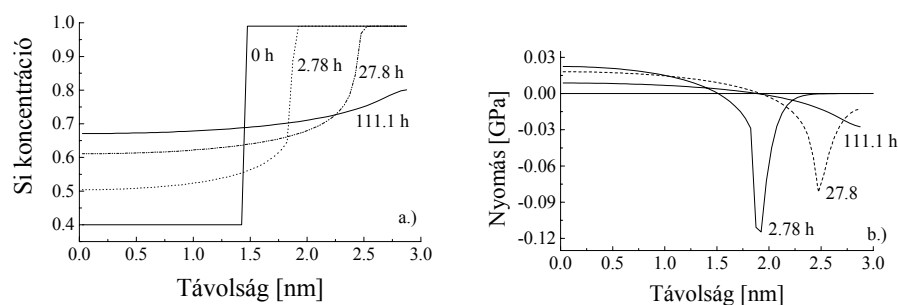
Tehát, a diffúziós együttható exponenciális koncentráció függésének feltételezéséből kiindulva (8.ábra), Erdélyi [3,4] kontinuum modellt használva numerikus számolásokat végzett amorf Si/Ge multirétegekre. A szimuláció eredményeként kapott koncentrácioprofil az 9(a). ábrán láthatjuk. A modell szerint a diffúziós keveredés erősen aszimmetrikus: a Si réteg a diffúzió előrehaladtával „felemészti” a Ge réteget, homogén Si-Ge ötvözetet kialakítva, miközben a Ge nem diffundál a Si-ba és közben a határfelület éles marad. Ha tehát direkt kísérleti igazolást találnánk ezen aszimmetrikus viselkedésre, akkor igazolnánk a diffúziós együttható koncentráció függését és egyúttal cáfolhatnánk Prokes azon megállapítását, mely szerint az $\ln I/I_0$ görbék kezdeti szakaszán meglévő erős görbület (nemlinearitás) az amorf szerkezet relaxációjának következménye.

A feszültség hatásokat vizsgálva kitűnt, hogy a Si gyors diffúziója miatt a Si oldalon egy erős húzófeszültség alakul ki [3,4] (9(b). ábra), míg a Ge oldalon



8. ábra. A diffúziós együttható koncentráció függése

csak nagyon kis nyomófeszültség jelenik meg a Si-nak a Ge-ban való nagyon gyors homogenizációja miatt. A felépülő feszültség-tér időben relaxál, a feszültség csúcs pedig a diffúzió során mindig a Si-Ge határfelületnél lesz. A folyamat előrehaladtával a koncentráció különbség csökkenésével (a germánium Si-ban egyre dúsabb lesz) egyre kisebb lesz a felépülő feszültség tér. A modellszámítások azt is megmutatták, hogy a feszültségek figyelembevétele a $\ln I/I_0 \sim t$ görbék jellegén nem változtat, csak a diffúziós folyamatot lassítja le kicsimértékben.



9. ábra. Koncentráció profil és a feszültségtér időbeli fejlődése Si/Ge multirétegre

Az elméleti számítások eredményei tehát azt sugallják, hogy felül kell vizsgálni Prokes kísérleti eredményeit és azon kijelentését, miszerint a nemlinearitást a szerkezeti relaxáció okozza. A diffúzió nyomásfüggésének vizsgálata előtt tisztázni kell a diffúziós együttható koncentráció függését és ennek direkt bizonyítékeként kísérleti úton kimutatni a koncentrációprofil aszimmetriáját.

IV. Mintakészítés, vizsgálati módszerek

1. Irodalmi áttekintés.

Multiréteget először 1929-ben Kopper állított elő elektrokémiai eljárással [46]. 1930-ban Deubner szintén elektrokémiai eljárást használva készített modulált összetételű mintákat. Vákuumpárolgatással multiréteget először DuMond és Youtz [47] állított elő 1935-ben. Üveglemezre Cu és Au egyidejű párolgatásával a réz forrás fűtőáramát állandó értéken tartva, az Au forrás áramát pedig periódikusan változtatva kaptak periódikus szerkezetet. Később (1940) ugyanezen szerzők a ~10 nm modulációs hosszúsággal rendelkező multirétegeken röntgendiffrakciós módszerrel, a rétegrendszer periodicitásának megfelelő csúcsok intenzitásának változását felhasználva, tanulmányozták a diffúziós folyamatokat [14]. A következő évtizedekben nem mutatkozott számottevő érdeklődés a multirétegek iránt, majd a hatvanas évek végétől, hetvenes évek elejétől megélénkült mind az elméleti, mind a kísérleti kutatás. Ezt leginkább a különféle fizikai jelenségek vékonyrétegekben/multirétegekben tapasztalható anomális viselkedése, valamint az egyre szélesebb körben elterjedő gyakorlati alkalmazások inspirálták.

A nanométeres anyagi rendszerekben, ún. nanoszerkezetekben, nanostrukturákban zajló fizikai és kémiai jelenségek vizsgálatánál már a kvantummechanikai hatások sem hagyhatók figyelmen kívül. Multirétegekben a réteges szerkezet miatt megjelenő mesterséges periodicitás módosítja a rétegrendszer sáv szerkezetét [48] és fotoelektromos tulajdonságait [49,50], új – a rendszer periódusának megfelelő – redukált Brillouini-zónát hozva létre. Ezen alapul számos, a mikroelektronikában széleskörűen használt félvezető eszköz működése (fotodetektorok, alagúttranszisztorok, többszörös kvantum-potenciálgödör lézerek, stb.) [51,52,53].

A multirétegek alkalmazása felé irányuló első próbálkozások között tartjuk számon a röntgentükrök előállítására irányuló erőfeszítéseket [54]. A röntgensugarak kis hullámhossza miatt szükséges, hogy a rétegek vastagsága a nanométeres tartományba essen és a határfelületek élesek legyenek. Ezért lényeges gyakorlati probléma, hogy hogyan készíthető nagy számú, kívánt vastagságú réteg párhuzamos réteghatárokkal. Hasonlóan készíthetők tükrök és szűrők az ultraibolya és látható tartományban is, pl. lézereknél való alkalmazásra [55].

Az utóbbi években jelentős hangsúlyt kapott azon rétegek, multirétegek kutatása, amelyek alkalmasak lehetnek az információs technológia számára adattárolásra. A legelterjedtebb módszer a magnetooptikai és optikai adatrögzítés, de fejlődőben van a holografikus-elven működő adattárolók gyártási technológiája is [56]. Mágneses anyagok esetén a magnetooptikai Faraday- ill. Kerr-effektust használják fel, amikor is az anyagon átmenő (Faraday) ill. arról visszavert (Kerr) fény polarizációja elfordul. Megfelelő rétegvastagság megválasztásával elérhető, hogy a mágneses momentumok az adathordozó rétegben a réteg síkjára merőleges irányba álljanak be, növelve ezzel az adattároló kapacitását. Magnetooptikai adatrögzítésben a Co/Ni és a Co/Pt multirétegek játszanak vezető szerepet [57]. Az adattárolás mellett adatkiolvasáshoz szintén felhasználhatóak a vékonyrétegek, mivel a 'ferromágneses - nem mágneses' anyagból készült rétegrendszernek mágneses térben ill. tér nélkül jelentősen különbözik az ellenállása (óriás mágneses ellenállás, GMR) [58].

Vékonyrétegekről szólva meg kell említenünk a szupravezetők területén folyó kutatásokban való alkalmazásukat is. A mesterségesen rétegzett szupravezetők iránti érdeklődés a 70-es években kezdődött, amikor is a fém/félvezető rétegtől különleges, ill. magashőmérsékletű szupravezetést reméltek. Később, ahogy a rétegelőállítási módszerek a rétegvastagság egyre pontosabb szabályozását tették lehetővé, a multirétegek modellrendszerül szolgáltak a szupravezetés és egyéb tulajdonságok, mint pl. a rétegrendszernek a szupravezető kritikus áramára és kritikus terére gyakorolt hatásának vizsgálatához. További követelmény volt, hogy a szupravezető eszközökben a szupravezető-szigetelő-szupravezető, ún. Josephson-átmeneteknél a rétegek közötti határ éles legyen, ne legyen kémiai reakciótermék a réteghatáron, valamint a szigetelő réteg vastagsága megfelelő és összefüggő legyen [59].

Gyakorlati alkalmazásoknál a rétegek szerkezete, vastagsága, a határfelületek simasága mellett fontos követelmény az időbeli stabilitásuk. Az élettartam előrejelítésében jelentős szerepet kap a rétegekben zajló diffúziós keveredési folyamatok, valamint a szilárdtest reakciók ismerete.

2. Vékonyrétegek és multirétegek

A vékonyrétegek előállítására használt módszereket két nagy csoportra oszthatjuk: kémiai módszerek (CVD) és fizikai módszerek (PVD) [60]. A kémiai módszerek közös vonása, hogy a vékonyrétegek általában kémiai reakciók során alakulnak ki a bevonandó felületen, míg a fizikai módszereknél a kívánt anyagot gázállapotba visszük (erre alapvetően két módszer létezik: párologtatás és porlasztás), majd kondenzáltatjuk a hordozó (szubsztrát) felületén. Párologtatással a legtöbb anyagból készíthető vékonyréteg, de magas olvadáspontú anyagok esetén már problémát okozhat a párologtató téglanyagjának megválasztása. Ötvözeteknél a kialakuló vékonyréteg nem adja vissza a kiindulási anyag összetételét és a párologtatási sebesség szabályozása sem egyszerű feladat. Porlasztással viszont szinte minden anyagból lehetőség van vékonyréteg készítésére és a réteg ötvözetek esetén is jól megtartja az összetételt.

A vékonyrétegek készítésére alkalmas módszerek közül a legkifinomultabb a molekula sugaras vékonyréteg előállítás, angol nevén Molecular Beam Epitaxy (MBE). A párologtatásból kifejlődött módszer lényege, hogy abból az anyagból, amelyből a réteg készül egy ún. Knudsen-cella segítségével semleges molekulanyalábot állítunk elő és ezt a nyalábot ütköztetjük a fűtött hordozóval, melyen a réteget kívánjuk kialakítani. A jó vákuumkörülmények ($\sim 10^{-10}$ - 10^{-11} mbar) között felépülő réteg (megfelelő szubsztrát esetén) atomi simaságú lesz, ill. több cella használata esetén a filmbe más atomi rétegek, vagy akár egy atomi sor is beépíthető. A módszer számos jó tulajdonsága mellett hátránya, hogy egy ilyen berendezés megépítése és üzemeltetése igen költséges, ezért vékonyrétegek és multirétegek készítésére szélesebb körben leginkább a szintén néhány atomi sor simaságú rétegek előállítását lehetővé tevő, de kevésbé „tisztá” magnetronos porlasztást alkalmazzák.

2.1. Porlasztás

A porlasztás olyan vékonyréteg előállítási folyamat, melyben a vékonyréteg forrása egy ionbombázásnak kitett céltárgy (target). Az ionbombázáshoz szükséges ionokat általában egyenfeszültségű gázkisülés által létrehozott plazmából nyerjük. A gázkisülés révén létrejött ionok a target és a hordozó (szubsztrát) között meglévő potenciálkülönbség hatására a target (katód)

felé gyorsulva becsapódnak annak felületébe és energiájuktól függően reflektálódnak, abszorbeálódnak (néhány eV esetén), implantálódnak ($>1\text{keV}$ energiáknál), fotonokat, szekunder elektronokat keltenek (ezek teszik önfenntartóvá a folyamatot) és röntgensugárzást váltanak ki. Ha az ionok energiája $100 \div 200\text{ eV}$, akkor rugalmas ütközések révén az ionok átadják energiájukat a céltárgy atomjainak, melyek kilépnek az anyagból. (10. ábra.) A



10. ábra. Kölcsönhatások a bombázó ionok és a bombázott felület között

porlasztási hozam jelentősen függ az ionok energiájától, tömegétől, rendszámától (nemesgázok esetén maximális), adott ionokkal történő bombázás esetén a céltárgy rendszámától (minél telítettebbek a bombázott target atomok külső elektronpályái, annál rugalmasabbá válik közöttük és a bombázó ionok közötti ütközés, növelve ezzel az energiaátadás hatékonyságát),

valamint a vákuumtérben uralkodó gáznyomás nagyságától.

Mivel a porlasztás során a céltárgy felületét pozitív ionok bombázzák (leginkább Ar gázt használnak e célra), szigetelő targetek esetén a céltárgy felületén pozitív tértöltés alakul ki, ami meggátolja hogy további ionok elérhessék a felületet és a porlasztási folyamat leáll. Ezt úgy tudjuk kiküszöbölni, hogy nem egyenfeszültséget, hanem váltakozó feszültséget kapcsolunk a target és a hordozó közé. Ilyenkor az ionok eleinte mind a target, mind pedig a hordozó felületét bombázni fogják. A tér frekvenciájának növelésével, $\sim 50\text{kHz}$ felett tömegükből adódó tehetetlenségük miatt az ionok már nem tudják követni a tér irányának változását, számukra a céltárgy felülete mindig negatívabb lesz. Így már elérve azt, porlasztják annak felületét és a létrejövő szekunder elektronok révén önfenntartóvá válik a folyamatot. A gyakorlatban használt frekvencia 13 MHz , mely a rádiófrekvenciás tartományba esik.

A porlasztáshoz szükséges plazma előállítási módjától, a porlasztandó anyag (target) illetve a bevonandó minta (szubsztrát) elhelyezésétől függően különböző porlasztó elrendezések léteznek. Legelterjedtebbek a dióda és a magnetron típusú porlasztók. Dióda típusú porlasztónál a céltárgyat vízhűtéssel ellátva és földtől elszigetelve vákuumrendszerbe helyezik. A vákuumkamrát előbb legalább 10^{-5} mbar nyomásra leszívva majd nagy tisztaságú gázzal,

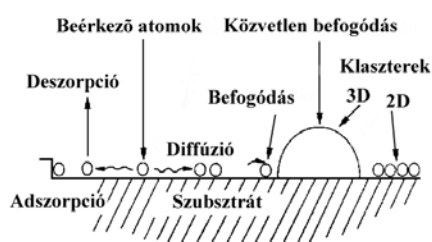
általában Ar-nal, 10^{-2} mbar nyomásra feleresztve nagyfeszültségű térrel (500-1000 V) gázkisülést hoznak létre. Az alacsony nyomású gázban a feszültségkülönbség hatására létrejövő gázkisülés által keltett Ar plazma ionjai a negatív céltárgy felé gyorsulnak, bombázzák és így porlasztják annak anyagát. A dióda típusú porlasztó továbbfejlesztett változata a magnetron-porlasztóforrás. Itt a céltárgy alá egy speciális kiképzésű mágneset helyeznek el. Ezzel az elrendezéssel kettős hatás érhető el: i) egyrészt a mágneses tér által körpályára kényszerített elektronok hatékonyabban ionizálják a gázt; ennek hatására a magnetron plazmája a dióda típusú porlasztókra jellemző 1-10 Pa üzemi nyomásnál 1-2 nagyságrenddel kisebb nyomású gázban is fenntartható; ii) másrészt a mágneses tér a plazmát a target felett tartja, emiatt a magnetron működése stabilabb, jobban szabályozhatóbb a porlasztási sebesség, valamint a kisülési feszültség is jelentősen kisebb (200-400 V).

2.2. Vékonyrétegek kialakulása, növekedése

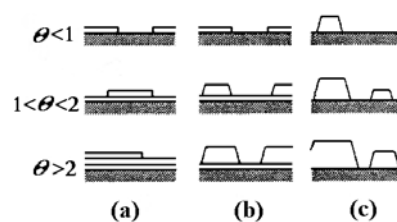
A vékonyrétegek növekedése a céltárgy felületéről leporlasztott atomok kondenzációjának az eredménye. A rétegek növekedése közben lejátszódó alapvető folyamatokat az 11. ábrán láthatjuk. A rétegek növekedésének három típusa ismert (12. ábra) [61]:

- rétegről-rétegre való növekedés (*Frank - van der Merwe*) (a)
- réteg-sziget növekedés (*Stranski - Krastanov*) (b)
- szigetes növekedés (*Volmer - Weber*) (c)

Hogy adott esetben melyik mechanizmus valósul meg, az attól függ, hogy a szubsztrát felülete és a molekulák közötti kölcsönhatás, vagy a molekula-



11. ábra. Vékonyréteg kialakulása



12. ábra. Rétegek növekedési mechanizmusa (θ jelöli a kialakult rétegek számát,

molekula kölcsönhatás az erősebb. Előbbi esetben előszeretettel fog kialakulni a folytonos film, míg az utóbbi esetben inkább szigetesedés kezdődik. A folyamatot jelentősen befolyásolja még a szubsztrát hőmérséklete és orientációja, valamint az Ar gáz nyomása is.

A minta felületére érkező porlasztott részecskék energiája kicsi (8 - 10 eV), ezért a felületre becsapódva lassan diffundálnak, összekapcsolódnak és mozgásuk még lassúbb lesz, majd a felület hibahelyein befogódva szigeteket alakítanak ki. Az egyes szigetekben kialakuló kristályorientáció csak a helyi termodinamikai állapotoktól függ, így a kialakuló folytonos film mindig polikristályos vagy amorf lesz. Ha a hordozó hőmérséklete a porlasztás alatt elég magas, orientációja és a térben uralkodó gáznyomás is megfelelő, a kialakuló szigetek a gyors felületi diffúzió miatt nem egymástól független orientációban nőnek és ún. epitaxiális (csak egy kristályorientációval rendelkező) réteg jön létre.

A kialakuló rétegek mikroszerkezetének nyomástól és a hordozó hőmérsékletétől való függését Thorton adta meg 1977-ben (Thorton-féle zóna modell), melyet később Meisser és Yehoda finomított tovább [61]. Thorton a szubsztrát hőmérséklete és az adott anyag olvadáspontjának hányadosát tekintve három ún. zónát vezetett

be: 0 - 0.3 (I. zóna), 0.3 - 0.5 (II. zóna) és >0.5 (III. zóna). Kísérletei során tapasztalt egy átmeneti részt is (T zóna) az I. és II. között (13. ábra). A modell nagyon jól tükrözi az atomok mobilitásának szerepét: alacsony T_{szub} hőmérséklet esetén a kialakuló oszlopos szerkezetben a beérkező fluxusáram hatására üregek képződnek, igen porózus réteget alakítva ki (I.); ha a hordozó hőmérséklete magasabb, akkor diffúzió útján ezek az üregek kitöltődnek és sokkal nagyobb sűrűségű réteget kapunk (II.); a szubsztrát hőmérsékletének további növelésével és a nyomás megfelelő értékén tartásával egy idő után nanokristályok alakulnak ki és ez az a tartomány, ahol már epitaxiális növekedésre is lehetőség van (III.).



13. ábra. Thorton-féle zóna modell

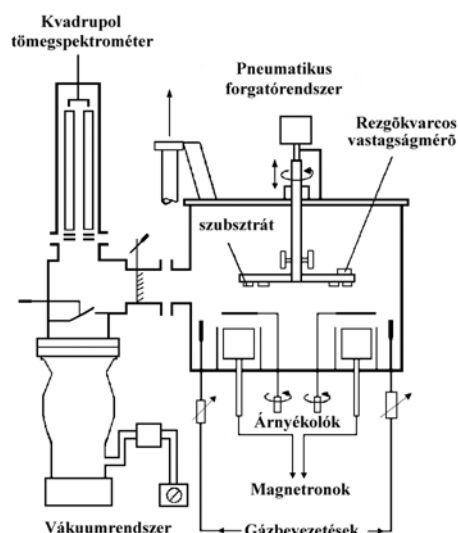
A hordozó hőmérséklete mellett a gázkiszülés létrehozásához szükséges gáz jelenléte is jelentős befolyással van az épülő rétegre. A céltárgy felől a hordozó

felé tartó atomok a porlasztáshoz használt gáz semleges atomjaival ütközve eltérülnek ill. energiát veszítenek. Ezen ütközések csökkentik mind a hordozóig eljutó atomok számát, mind a beérkező atomok energiáját, így az adatomok felületi mozgékonyosságát is (adott hordozó hőmérséklet mellett). A rétegnövekedés szempontjából tehát lényeges paraméter a fentebb említett tényezők mellett még a hordozó és a céltárgy távolsága, valamint az Ar gáz nyomása. A túlságosan kis energiájú atomok a hordozó felületét elérve azonnal beépülnek, teret hagyva az üregképződésnek. A nagy energiával érkező atomok viszont képesek behatolni a növekvő rétegbe, ami multirétegek esetén a rétegek keveredéséhez és a réteghatárok elmosódásához vezethet.

3. Amorf Si/Ge multirétegek készítése egyenáramú magnetronos porlasztással, a minták hőkezelése

Munkám során használt magnetronos porlasztó-berendezés vázlatát a 14. ábrán láthatjuk. A vákuumkamra 50 cm átmérőjű 40 cm magas henger, melyben a működéshez szükséges vákuumot egy 2000 liter/s szívósebességű, cseppfolyós nitrogén csapdával ellátott diffúziós szivattyú biztosítja. A rendszer végvákuuma $5 \cdot 10^{-8}$ mbar. A vákuumrendszer szelepei részben kézi, részben pneumatikus vezérlésűek. A készülék 2 db porlasztó forrást tartalmaz, melyek vezetők, félvezetők és szigetelők porlasztására is alkalmasak. Mindkét magnetron árnyékolva van, a távolság a magnetronok és a mintatartó kar között változtatható. Multirétegek

készítése esetén a mintatartó mozgását az egyik forrástól a másikig, valamint a megfelelő árnyékolók mozgását számítógép vezérli. A gázbeeresztő rendszer



14. ábra. Magnetronos vékonyréteg előállító berendezés vázlat

finoman szabályozható túszelepet tartalmaz, mellyel a porlasztáshoz szükséges $10^{-3} - 10^{-2}$ mbar gáznyomás beállítható. A porlasztások során nagy tisztaságú (99,999 %) Ar gázt használtunk. A porlasztási sebességek, valamint a rétegnövekedés során a rétegek vastagságának mérésére rezgőkvarcos vastagságmérő áll rendelkezésre. A berendezés kvadrupól tömegspektrométert is tartalmaz lyukkeresés és maradékgáz vizsgálat céljából.

Az amorf Si/Ge multirétegeket (100) orientációjú Si hordozón állítottuk elő nagy tisztaságú (99,99%) Si ill. Ge céltárgyakat használva. A porlasztás során 0,45 nm/s Si és 0,85 nm/s Ge porlasztási sebességet használtunk. A mintatartó és a magnetronok távolsága 4,5 cm, az Ar gáz nyomása $5 \cdot 10^{-3}$ mbar volt. Az elkészült multirétegek 2,5 nm-től 9 nm-ig terjedő modulációs hosszal rendelkeztek, a minták összvastagsága ~300 nm volt. A minták készítése során ügyeltünk a tisztaságra. A multirétegek készítése előtt a magnetronok árnyékoló lemezeit alaposan megtisztítottuk, vákuumra történő szivattyúzás során nitrogén csapda alkalmazásával igyekeztünk minél tisztább vákuumkörülményeket előállítani. Előporlasztást is végeztünk a célból, hogy az egyes magnetronokhoz tartozó árnyékoló lemezeket Si ill. Ge réteggel vonjuk be, ezzel is csökkentve az esetleges szennyező anyagok multirétegbe való bekerülését.

A multirétegek hőkezelése nagy tisztaságú (99,999 %) Ar atmoszférás kemencében történt 400 °C és 460 °C hőmérséklet tartományban. A hőmérséklet mérésére a mintatartó közelében elhelyezett NiCr-Ni termopár szolgált. A kísérletek során a kemence fűtőáramát szabályozva a kívánt hőmérséklet 1-2 K fok relatív pontossággal volt tartható. A minták oxidációjának a lehető legkisebb mértékre való csökkentése érdekében minden hőkezelés előtt a kemencét $5 \cdot 10^{-3}$ mbar vákuumra szivattyúztuk és csak néhány perces Ar gázzal történő átöblítés után kezdtük meg a kemence felfűtését.

4. Multirétegek vizsgálata

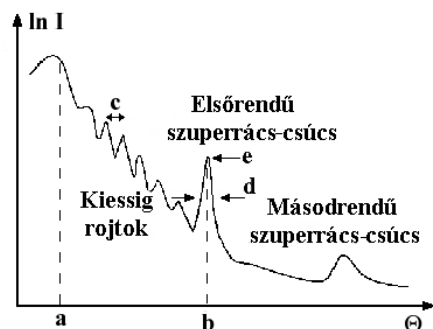
4.1. Kisszögű röntgendiffrakció

A röntgendiffrakciós technika eredményes, széles körben használt módszer a multirétegek vizsgálata terén, amely roncsolásmentesen atomi méretek

tartományából szolgáltat információt. Általában a mért spektrum tartományát két részre szokás bontani, egy kisszögűre ($\leq 15^\circ$), illetve egy nagyszögűre ($\geq 15^\circ$).

A kisszögű spektrumhoz tartozó távolságok a réteget alkotó rács paramétereinél nagyobbak, így a röntgenspektrum független lesz a rendszert alkotó komponensek atomi szerkezetétől, ezáltal a rendszer esetleges kémiai

modulációjának vizsgálata válik lehetővé. Jó minőségű, Λ modulációs hullámhosszal rendelkező multiréteg magasabb rendű éles Bragg reflexiókat szolgáltat



15. ábra. Multirétegek k szögű röntgendiffrakciós spektruma (sematikus ábra).

$$\sin^2 \theta = \left[\frac{n\lambda}{2\Lambda} \right]^2 + 2\delta \quad \text{módosított}$$

Bragg-egyenletet kielégítő szögeknél, ahol θ a csúcsok helyzetéhez tartozó szög, n a reflexió rendje, λ a röntgensugárzás hullámhossza, $1-\delta$ pedig a szuperrács átlagos törésmutatójának

valós része [62]. Ha n^2 függvényében ábrázoljuk a $\sin^2 \theta$ függvényt és arra egyenest illesztünk, meghatározható a multirétegek periódushossza (Λ), illetve törésmutatója. Az alacsonyszögű spektrum Bragg-csúcsainak intenzitása nagy mértékben függ a határfelületek élességétől. A röntgendiffrakciónak ezt a sajátosságát használjuk ki a multirétegek kölcsönös diffúziójának mérésére. A méréstechnika alap gondolata, hogy a multirétegen belüli határfelületeket a diffúzió elmossa, lecsökkentve ezáltal a kezdetben meglévő nagy elektronsűrűség különbséget. Ha a multirétegre sűrű beeséssel röntgensugarakat ejtünk és a szórt nyaláb mért intenzitását a θ szög függvényében ábrázoljuk, akkor a 15. ábrán látható görbéhez hasonló eredményt kapunk. A spektrumból a következő információkat olvashatjuk ki:

- a:** a röntgendiffraktométer kritikus szöge (általában néhány tized fok) – ennél a szögnél kisebb θ szögek esetén a detektor telítésbe megy, mert a beeső röntgen nyaláb szinte közvetlenül jut a detektorba.
- b:** Modulációs hossz (Λ) – multirétegek esetén a két különböző réteg

- b:** Modulációs hossz (Λ) – multirétegek esetén a két különböző réteg együttes vastagsága (biréteg vastagság); a θ szög ismeretében a Bragg-egyenlet segítségével számolható a Λ .
- c:** az elsőrendű csúcs előtt található rojtok távolságából a teljes filmvastagság számolható.
- d:** az elsőrendű csúcs félértékszélessége a rétegek vastagság-fluktuációjáról ad információt – ha a multirétegen belül a rétegek vastagsága azonos, a csúcsok élesek; nem azonos rétegvastagságok esetén azonban a csúcsok kiszélesednek.
- e:** multirétegekben zajló diffúziós folyamatok röntgendiffrakciós vizsgálata során a kisszögű spektrum elsőrendű csúcsának intenzitása hordozza a legfontosabb információt – a csúcs intenzitása a határfelületek simaságával arányos; a hőkezelések utáni spektrumokból a relatív intenzitáscsökkenés logaritmusát ($\ln(I/I_0)$) az idő (t) függvényében ábrázolva a kölcsönös diffúziós együttható számolható (7.) egyenlet).

A multirétegek rétegen belüli szerkezetéről a nagyszögű röntgenspektrum ad információt. Ezen tartományra az átlagos rácstávolságnak megfelelő csúcs,

illetve az azt körülvevő csúcsok jellemzőek, melyekre a $\frac{2 \sin \theta}{\lambda} = \frac{1}{\bar{d}} \pm \frac{n}{\Lambda}$

egyenlet fog teljesülni, ahol

n a fő Bragg-csúcs körüli szateliták rendje,

$$\bar{d} = \frac{\Lambda}{N_A + N_B} \quad \text{átlagos}$$

rács-sík távolság, N_A és N_B

pedig az A és B anyagból álló birétegen belüli atomi síkok távolsága.

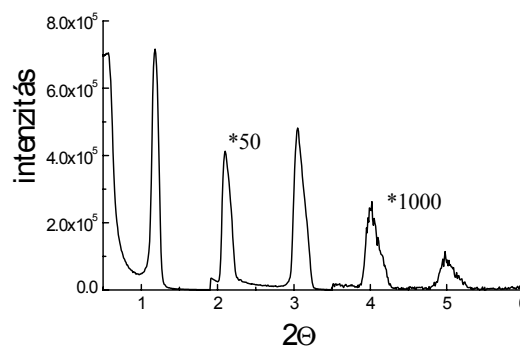
Közvetlenül a

csúcshelyzetből

megállapítható adatok a

$\bar{d}$ és a Λ . Mivel a röntgen-intenzitás nem tartalmaz

információt a fázisokról, így a multiréteget alkotó anyag egyedi



16. ábra. 7.5 nm biréteg vastagságú Si/Ge multiréteg kisszögű röntgen spektruma.

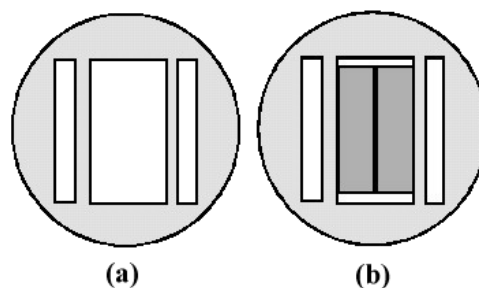
rácsparamétereinek és a szuperrács szerkezeti hibáinak megállapítása modellek segítségével történhet.

Az amorf-Si/Ge rétegekben hőkezelések hatására zajló diffúziós keveredési folyamatokat a kisszögű tartományban mért spektrumok segítségével követtük nyomon. Egy ilyen amorf-Si/Ge multiréteg röntgendiffrakciós spektruma látható a 16. ábrán. A spektrumban ötödrendű reflexióig láthatóak csúcsok, ami arra utal, hogy a két amorf anyagból készült multirétegnél a porlasztás során sikerül éles határfelületeket elérni. Az elsőrendű csúcs félértékszélessége $2\theta=0,06^\circ$, ami kb. 5%-os vastagság-fluktuációt jelent. A röntgendiffrakciós mérések elvégzésére Siemens CuK_α röntgenső állt rendelkezésre, horizontális $\theta - 2\theta$ elrendezésben mérő goniométerrel. A spektrumokat $0,01^\circ$ fokos lépésközt választva $0,6^\circ - 10^\circ$ szögtartományban mértem.

4.2. Multirétegek vizsgálata transzmissziós elektronmikroszkóppal (TEM).

Diffúziós folyamatok tanulmányozásakor hasznos információt nyújt a rétegek keresztmetszeti TEM vizsgálata is. Ahhoz azonban, hogy a néhány 100 keV energiára gyorsított elektronokkal a minta ilyen módon vizsgálható legyen, a mintának elég vékonynak kell lenni ahhoz, hogy az elektronnyalábbal átvilágítható legyen. Durva szabályként azt mondhatjuk, hogy a minta vastagságának 100 nm alatt kell lenni. Ehhez a mintából keresztirányban elvékonyított metszetet kell készíteni, amire alkalmas módszer az ionsugaras vékonyítás.

A keresztmetszeti minták készítésekor az első lépés egy olyan munkadarab előállítása, amiben a rétegek a csiszolási felületre merőlegesen vannak beállítva. Ennek előállítására az 17 (a). ábrán látható 3 mm átmérőjű korongot használunk, melynek középső részébe a minta darabjai beágyazhatóak (17 (b). ábra). Magát a korongot készíthetjük Al vagy Ti lemezből, attól függően hogy milyen hordozón



17. ábra. Keresztvékonyításra használt korong (a) és a már beágyazott minta (b).

van a réteg. Az ionsugaras vékonyítás során viszonylag gyorsan porladó anyagok esetén (mint pl. a Si) célszerű a könnyen megmunkálható Al-ot választani, de pl. MgO hordozó esetén már ajánlatosabb a Ti korong. Mivel a MgO nehezebben vékonyodó anyag, így az ionsugaras vékonyítás során az Al korong még a minta elvékonyodása előtt elkopik, ami a munkadarab széthullásához vezet.

A beágyazáshoz a mintából kb. 0,5x1,5 mm-es darabot vágunk ki és két ilyen darabot a vizsgálandó réteggel borított felületével egymás felé fordítva az Al korongba helyezünk. Ezután a két oldalsó nyílás felől a nyílás falát deformálva beszorítjuk a mintákat, majd a mintadarabok körül maradt réseket ragasztóval kitöltjük. A ragasztóba célszerű apró szemcsés SiC port keverni, ami ellenállóbbá teszi azt az ionsugárral szemben és javítja a vezetőképességét is.

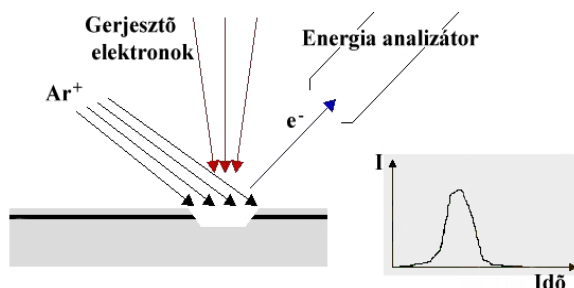
A következő lépés a minta mechanikai csiszolása. Célszerű 2-3 féle, egyre finomabb szemcseméretű csiszolóanyagot használni, a legutolsó lépésben 1 µm-es szemcseméretű polírpasztát alkalmazva. A mintát így 50 µm-es vastagságig elvékonyítjuk mindkét oldalról csiszolva és polírozva.

Ezután következik az ionsugaras vékonyítás. A felület feldurulásának elkerülése érdekében az ionnyalábnak kis szögben kell a minta felületére esni. Az ionsugaras vékonyítás első lépésében 8÷10 keV ionokkal bombázzuk a mintát, miközben az körbeforog. Második lépésben a mintát billegtetjük jobbra – balra akörül a pozíció körül, amelyben a rétegek vonala merőleges az ionnyalábra. Ezen műveleteket a minta mind alsó, mind felső oldalán végig kell csinálni. A billegtető szakasz szerepe, hogy a rétegek vonalán a forgás közben feldurvított területet a rétegről eltávolítsuk. Eközben a felület nemcsak tovább mélyül, de a felületből kis szögben kiemelkedő apró egyenetlenségek odébb mozdulnak a felületen. Így a billegtetési szakaszban az ionsugár eltolja a rétegek határfelületéről a forgás közben keletkezett árkot. Ezt a billegtetős eljárást alkalmazzuk a minta mindkét oldalán, a minta megfordítása után az alsó oldalon mindaddig, amíg a minta ki nem lyukad és a lyuk el nem éri a rétegek szélét. Ekkor a lyuk szélén már találni fogunk olyan részeket, melyek az elektronnyalábbal átvilágíthatóak és alkalmasak a minta további vizsgálatára.

4.3. Auger mélységi profilanalízis

Az Auger-elektron spektroszkópia (AES) elterjedt anyagvizsgálati módszer, amit elsősorban a felületek kémiai összetételének, a felületen lévő anyag kémiai állapotának meghatározására használnak, illetve a rétegek növekedési kinetikáját és szegregációs effektusokat is vizsgálnak ultravákuum körülmények között [63].

Az Auger-spektroszkópiában primer elektronnyalábbal gerjesztik a felületet, melynek hatására az Auger-folyamat eredményeként viszonylag jól



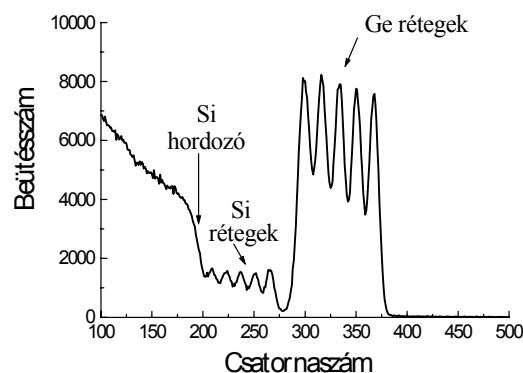
18. ábra. Auger mélységi profilanalízis

meghatározott energiájú elektronokat bocsátanak ki a felület atomjai. A kilépő Auger-elektronok adott (karakterisztikus) energiával rendelkeznek, ami lehetőséget ad arra, hogy megmérve ezt az energiát azonosítani lehessen az atomokat, vagyis kémiai analízisre használható. Az AES érzékeny felületvizsgálati technika, mivel a kilépő (kis energiájú) elektronok csak kis mélységű rétegből lépnek ki, így az analizált réteg vastagsága jellemzően 1-3 nm. Ha ionágyú segítségével a minta felületét lassan porlasztjuk és közben az energia-analízátorral az idő előrehaladtával figyeljük az Auger-elektronok spektrumát, akkor tulajdonképpen a minta kémiai összetételének változását figyelhetjük meg a mélység függvényében (18.ábra). Ezt a technikát *Auger mélységi profilanalízis*nek nevezzük.

A multirétegekben hőkezelés hatására lezajló diffúziós keveredés sok esetben jól nyomon követhető az Auger mélységi profilanalízissel. Megállapítható az egyes rétegeken belüli kémiai összetétel, ill. aszimmetrikus diffúzió esetén az egyedi rétegvastagság változása. A rendelkezésre álló eszközökkel ma már 1 nm mélységfeloldás is mérhető [64]. A módszer hátrányai azonban, hogy az ionnyaláb másodlagos keveredést okozhat a rétegekben, ill. mivel a mélységi profilanalízis során a rétegeket elporlasztjuk, az egyes mintákon sorozatos hőkezelések és vizsgálatok nem végezhetőek.

4.4. Multirétegek Rutherford visszaszórásos spektrometriával (RBS) történő vizsgálata

A Rutherford visszaszórásos spektrometria (RBS) a röntgendiffrakció mellett egy másik roncsolásmentes technika, mely szintén lehetővé teszi egy adott minta esetén a sorozatos hőkezelések és elemanalízisek elvégzését [65]. Maga a módszer egy egyszerű fizikai kölcsönhatáson, a mintát bombázó ionnyaláb részecskéinek a céltárgy atommagjain történő rugalmas visszaszóródásán alapul. A visszaszórt részecskék energiaspektruma a céltárgy atomok tömegszámáról és így az elemösszetételről, valamint azok koncentrációjáról ad abszolút módon információt. A módszer előnye, hogy a mért spektrumokból egy adott elem mélységi eloszlása is számolható. A Rutherford



19. ábra. Si/Ge multirétegről 60° -os döntési szögnél felvett RBS spektrum.

visszaszórásos spektrometria mélységfelbontó képessége a felületen rendszerint 10 nm, ami az ionnyaláb energiaszórása és az ionok kisszögű többszörös szóródása miatt a mélységgel romlik. Ezért a vékonyrétegek analízisében sokszor a mélységfeloldás javítására van szükség. Mivel a mélységfelbontó képességet a rendszer teljes energiefelbontó képessége és az effektív fékeződés hányadosa adja meg [66], ezért a mélységfelbontás egyrészt az előbbi csökkentésével, másrészt az utóbbi növelésével javítható. Az effektív fékeződés a bombázó ion rendszámának növelésével, energiájának csökkentésével és/vagy az ionnyaláb beesési szögének a felület normálisához képesti változtatásával, azaz a minta döntésével érhető el. A beesési szöget növelve a relatív úthosszat növeljük, miáltal a bombázó részecskék több energiát veszítenek adott vastagságú rétegen belül. Ennek következtében javul a mélységfeloldás, a felületen akár 2 nm is elérhető. A döntési szög növelésével azonban a többszörös szóródásból származó energiaelmosódási járulékok egyre erőteljesebben jelentkeznek, ami rontja a mélységfelbontást. Így jobb mélységfelbontást elérni a mérés geometriájának változtatása révén ugyan lehetséges, de mindig figyelembe kell venni a jelentkező energiaelmosódást is, ezért a mérések előtt részletes számolásokat kell végezni a paraméterek optimalizálása érdekében. Megjegyzendő, hogy a döntési

visszaszórásos spektrometria mélységfelbontó képessége a felületen rendszerint 10 nm, ami az ionnyaláb energiaszórása és az ionok kisszögű többszörös szóródása miatt a mélységgel romlik. Ezért a vékonyrétegek analízisében sokszor a mélységfeloldás javítására van szükség. Mivel a mélységfelbontó képességet a rendszer teljes energiefelbontó képessége és az effektív fékeződés

szög növelésével a felület egyenetlenségei is felnagyítódnak, ami korlátozza az igen nagy döntési szögek alkalmazását.

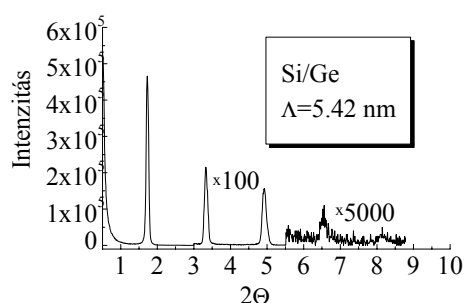
A fenti szempontokat és az ATOMKI-ban meglévő technikai feltételeket figyelembe véve méréseinket 1 MeV He^+ ionnyalábbal, 60° -os döntési szögnél végeztük. Az 19. ábrán egy 36 nm biréteg vastagságú amorf Si/Ge multiréteg RBS spektruma látható. A kinematikának megfelelően a spektrum nagyenergiás részén először a germániumról, míg kisebb energiáknál a szilíciumról visszaszórt részecskék jele látható. A germánium csúcsok közötti völgy a szilícium rétegek vastagságát jellemzi. A minták előállítása során váltakozva 5 Ge és 6 Si rétegből álló multirétegeket készítettem. A legbelső Si réteg a spektrumban különálló csúcsként nem látható, mivel a hordozó szintén Si volt.

V. Kísérleti eredmények és értelmezésük

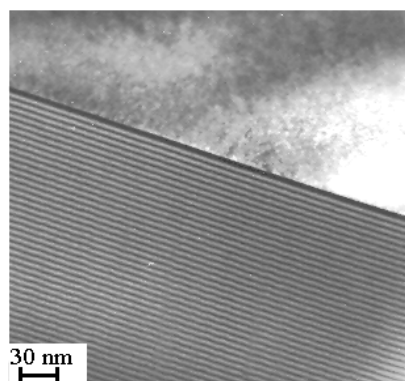
1. Si/Ge multirétegek kisszögű röntgendiffrakciós vizsgálata

1.1. Mintakészítés, hőkezelés

Diffúziós vizsgálatainkhoz az amorf Si/Ge multirétegek a már korábban bemutatott magnetronos porlasztó-berendezéssel készültek. A mintákkal szemben támasztott legfontosabb követelmény az volt, hogy éles határfelülettel rendelkezzenek, ami amorf anyagok esetén sokkal nehezebben teljesíthető mint kristályos/epitaxiális rétegek esetében. Az utóbbi esetben a szubsztrát hőmérsékletének 400-600 °C-ra való felfűtésével az atomok megnövekedett mobilitása elősegíti a multirétegek éles határfelületekkel történő felépülését. (ld. IV/2.2 fejezet). Ezzel szemben amorf mintáknál, mivel a hordozó szoba-hőmérsékletű, a kialakuló felület egyenletlenebb lesz. A porlasztási paraméterek változtatásával azonban (szubsztrát-target távolság, megfelelő Ar gáznyomás) a határfelületek hullámosodása csökkenthető. A gyakorlatban ez azt jelenti, hogy a hordozót egészen közel kell helyezni a magnetronhoz, elérve ezzel, hogy a plazma ionjai és a semleges részek a hordozón kialakuló réteget kismértékben visszaporlasztják, kisimítják. A visszaporlasztás hatásfokát növelhetjük, ha néhányszor 10 V feszültséget kapcsolunk a mintatartóra, de túl nagy feszültséggel ill. a távolság rossz megválasztásával akár teljes mértékben vissza



20. ábra. Si/Ge multiréte χ kisszögű röntgendiffrakciós spektruma.

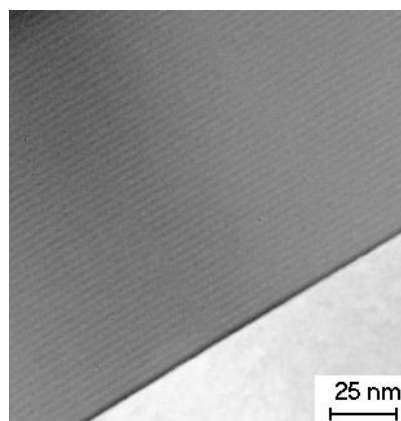


21. ábra. Si/Ge mult réteg transzmissziós elektronmikroszkóp felvétele.

is porlaszthatjuk a réteget.

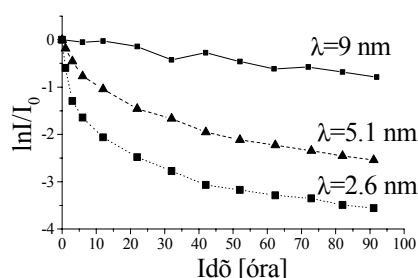
A minták készítésekor első lépésként a porlasztási paraméterek megfelelő beállítására volt szükség. Ehhez több porlasztást végeztünk, folyamatosan ellenőrizve az egyes sorozatokból származó minták minőségét. A minták elsődleges minősítése kisszögű röntgendiffrakcióval történt, majd a jónak talált mintákat transzmissziós elektronmikroszkóppal is megvizsgáltuk. Számos porlasztás után a legjobb eredményt $5 \cdot 10^{-3}$ mbar Ar gáznyomás és 4 cm-es target-szubsztrát távolság mellett értük el. A porlasztás során a hordozó földpotenciálon volt. Az 20. és 21. ábrákon egy 5.4 nm periódusú Si/Ge multiréteg XRD spektrumát és TEM képét láthatjuk. A minták további minősítését az elsőrendű csúcs félértékszélessége (FWHM) adja, mely átlagosan $2\theta=0,08^\circ$ -nek adódott, ami a minta modulációs hosszának ~6%-os ingadozását jelenti [39,40]. A hőkezelések során az elsőrendű csúcs intenzitásának csökkenését figyeltük, amit a diffúzió miatt bekövetkező keveredés eredményez. Egy 430 °C-on 95 órát hőkezelt minta transzmissziós elektronmikroszkóp felvételén (22.ábra) látható, hogy a kezdetben éles határfelületekkel és kontraszt-különbségekkel rendelkező rétegrendszer a hőkezelés után jelentősen degradálódott.

A diffúziós vizsgálatokat különböző modulációs hullámhosszú mintákkal végeztük. A minták készítése során arra törekedtünk, hogy a periódushossz 2.5 nm, 6 nm ill. 9 nm legyen, 50-50%-os arányban tartalmazva a Si és Ge rétegeket. A készítés során azonban a modulációs hosszban adódtak eltérések ezen értékektől, ezért az eredmények bemutatásánál mindig megadjuk a λ értékét. Az adott idejű hőkezelése után a kisszögű röntgendiffrakció elsőrendű csúcsának időbeli változását követtük nyomon. A hőkezeléseket az előzőleg $5 \cdot 10^{-2}$ mbar vákuumra leszívott és nagytisztaságú (99.999%) Ar gázzal átöblített, majd feltöltött kemencében végeztük 400 °C, 430 °C és 450 °C hőmérsékleteken. Egyes mintáknál a sorozatos hőkezelések megkezdése előtt, 350 °C-on 3 órás

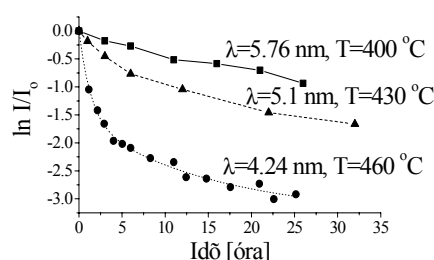


22. ábra. Si/Ge mul. réteg 95 órás hőkezelés után 30 °C-on.

előhőkezelést is alkalmaztunk, ennek szükségességéről a későbbiekben ejtünk



23. ábra. 430 °C-on hőkezelt Si/Ge multirétegben a diffúziót jellemző elsőrendű röntgen diffrakciós csúcs időbeni változása különböző hullámhosszak esetén.



24. ábra. Si/Ge multirétegben a diffúziót jellemző elsőrendű röntgen diffrakciós csúcs időbeni változása különböző hőkezelési hőmérsékleteken.

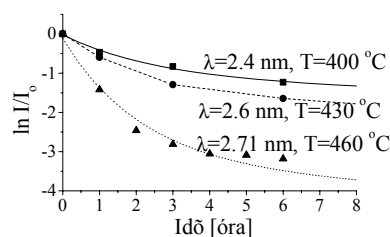
szót. Az irodalomban publikált, Si/Ge multirétegekben végzett hasonló diffúziós kísérletekkel ellentétben, egy mintával csak egy adott hőmérsékleten mértünk. Mivel kísérleteink fő célja az amorf rétegekben történő diffúzió vizsgálata volt, ezért a különböző hőmérsékleteken hőkezelt mintákban nagyszögű röntgen-diffrakcióval és TEM-el ellenőriztük, hogy a Si ill. a Ge nem kristályosodott-e át. Az ellenőrző mérések során a legmagasabb 450 °C-os hőkezelések után sem tapasztaltuk a minták kristályosodását.

1.2. A diffúziós keveredés hullámhossz- és hőmérsékletfüggése

Kísérleteink során első lépésként a modulációs hossz függvényében vizsgáltuk a diffúziós keveredést. A különböző periódusú mintákat hőkezelve, ahogy azt várni lehetett, a λ függvényében a diffúziós keveredés gyorsasága különbözött az egyes mintákban: a vékonyabb modulációs hosszal rendelkező multirétegekben gyorsabbnak bizonyult, mint a vastagabbakban (23. ábra). Hasonlóan igazolódott a hőmérsékletfüggés is: magasabb hőmérsékleten a diffúziós folyamat gyorsabbnak bizonyult (24. ábra) [67]. Ami érdekes volt, az a görbék kezdeti szakaszán megjelenő görbület. E nemlinearitás okát elsőként Prokes vizsgálta és arra a következtetésre jutott, hogy az amorf szerkezet relaxációja felelős ezért (ld. III./5. fejezet) [40]. Az elméleti számolások azonban ellentmondani látszottak ennek, a diffúziós együttható erős koncentráció függését

sejtették e jelenség mögött [3]. Ezért szükségét láttuk e nemlinearitás eredetének további vizsgálatát és mint látni fogjuk, kísérletileg is sikerült igazolni azt a feltevést, hogy a nemlinearitás a diffúziós együttható koncentráció függésének a következménye [69,71].

Meg kell jegyezni még, hogy diffúziós vizsgálataink során, Prokes állításával ellentétben, nem találtunk kritikus hullámhosszat. Megjelent közleményeikben [40, 41] leírták, hogy számolásaik alapján 4.7 nm birétegvastagságnál kritikus hullámhossznak kell lennie, azaz az ilyen vagy ennél vékonyabb modulációs hosszal rendelkező mintáknál a hőkezelések kezdeti szakaszában egy fázisszeparációs (spinodális) folyamat játszódik le. A határfelületek kiélesedése miatt ez az elsőrendű röntgendiffrakciós csúcs intenzitásának növekedését jelenti, amit egy 2.9 nm modulációjú mintán végzett méréssel mutattak meg. Ezzel szemben kísérleteink során a hasonló birétegvastagsággal rendelkező mintákon elvégzett mérések során nem tapasztaltunk ilyen folyamatot (25. ábra).

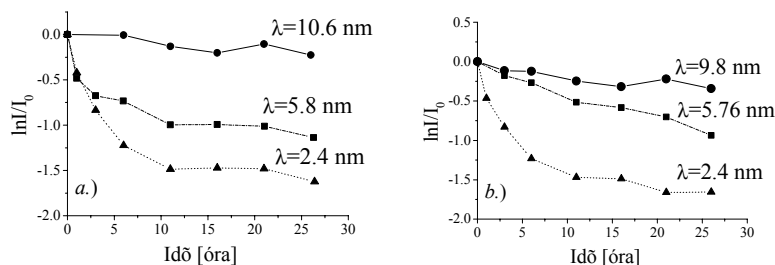


25. ábra. Az elsőrendű röntgendiffrakciós csúcs időbeni változása különböző hőmérsékleteken.

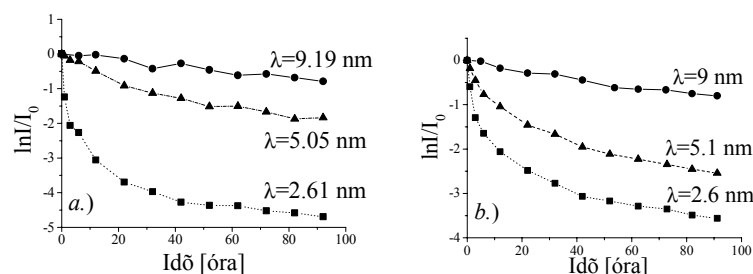
1.3. Nemlineáris diffúzió

A röntgendiffrakciós mérések alapján kapott $\ln I/I_0$ görbék nemlinearitását tehát a diffúziós együttható koncentráció függésének tulajdonítjuk [68]. Prokes állításával szemben azt gondoljuk, hogy a szerkezeti relaxáció kevésbé befolyásolja a diffúziós folyamatot, a nemlinearitást a diffúziós együttható erős koncentráció függése okozza. Ezt igazolandó méréseket végeztünk olyan mintákon, melyeket 350 °C-on előhőkezeltünk 3 órát. Ezeket a mintákat hasonlítottuk össze az előhőkezeletlen mintákon kapott eredményekkel (26-28. ábra). Ha a nemlinearitás az amorf szerkezet relaxációja miatt jelenne meg, akkor az előhőkezelt minták további, magasabb hőmérsékleten történő hőkezelése során (lévén hogy az amorf szerkezet már relaxált) lineáris viselkedést kell kapnunk. Ezzel szemben, mint azt a 26-28. ábrákon is láthatjuk, nem volt lényeges

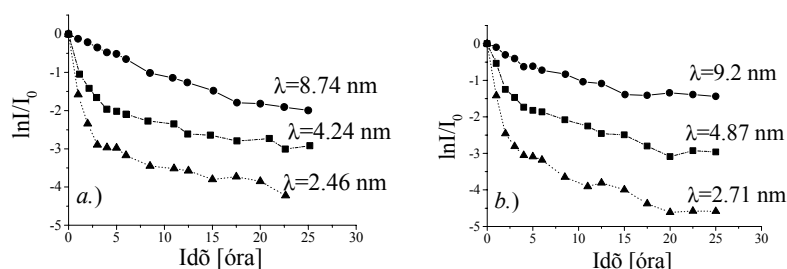
különbség az előhőkezelt és nem előhőkezelt minták között a három különböző hőmérsékleten való mérés során.



26. ábra. Előhőkezelés nélküli (a) és előhőkezelt (b) minták $\ln I/I_0$ görbéi 400 °C hőkezelési hőmérsékleten.



27. ábra. Előhőkezelés nélküli (a) és előhőkezelt (b) minták $\ln I/I_0$ görbéi 430 °C hőkezelési hőmérsékleten.



28. ábra. Előhőkezelés nélküli (a) és előhőkezelt (b) minták $\ln I/I_0$ görbéi 460 °C hőkezelési hőmérsékleten.

Belátható továbbá, hogy ha a nemlinearitást az amorf szerkezet relaxációjával magyarázzuk (azaz a diffúziós együtthatót időfüggőnek tételezzük fel), akkor a különböző hullámhosszakon mért intenzitás-értékeknek a $\lambda^2 \ln I/I_o$ szorzatát az idő függvényében ábrázolva egybe kell esniük. Ugyanis ha a mért $\ln I/I_o$ görbék elején látható görbületet az amorf szerkezeti relaxációjával értelmezzük, mint ahogy azt Prokes is tette, az effektív diffúziós együttható időfüggő lesz és független a koncentrációtól. Ebben az esetben:

$$D_{eff}(t) = D_1 \cdot e^{-t/\tau} + D_o, \quad (22)$$

ahol D_1 és D_o állandók, τ a relaxációs együttható. Ezt a (7.) egyenletbe írva kapjuk, hogy

$$\frac{d \ln I / I_o}{dt} = -\frac{8\pi^2}{\lambda^2} \left(D_1 \cdot e^{-t/\tau} + D_o \right) \quad (23)$$

azaz

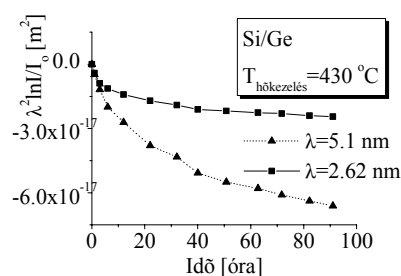
$$\ln I / I_o = -\frac{8\pi^2}{\lambda^2} \int \left[D_1 \cdot e^{-t/\tau} + D_o \right] dt + C \quad (24)$$

Az integrálást elvégezve adódik, hogy

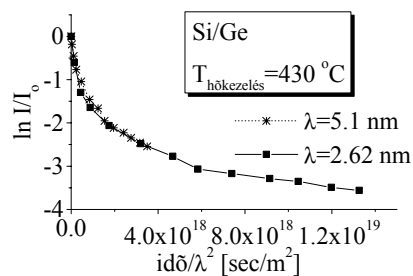
$$\lambda^2 \ln I / I_o = -8\pi^2 \left[\tau \cdot D_1 \left(1 - e^{-t/\tau} \right) + D_o t \right]. \quad (25)$$

Ha a $\lambda^2 \ln I/I_o$ -at az idő (t) függvényében ábrázoljuk, a különböző hullámhosszakon vett görbéknek össze kell skálázódniuk abban az esetben, ha csak a szerkezeti relaxáció van jelen és ez okozza a görbületet a mért görbék elején. Amint azonban a **29(a). ábrán** látható, ez nem teljesül. Ezzel szemben a diffúziós együtthatót koncentráció függőnek feltételezve, a fenti ábrázolási mód helyett az $\ln I/I_o$ értékeket a t/λ^2 függvényében felvéve a görbék összeskálázódnak (**29(b) ábra**) [43].

A kisszögű röntgendiffrakciós mérések közvetett eredményei alapján megállapíthatjuk tehát, hogy a nemlineáris effektusok megjelenése inkább tulajdonítható a diffúziós együttható koncentráció függésének, mint a szerkezeti relaxációnak. E megállapítás alátámasztására közvetlen bizonyítékként szolgálna az III/5. részben említett aszimmetrikus viselkedés kimutatása: mivel a Ge-ban gyorsabb a diffúzió, a folyamat kezdeti szakaszában a Si “feltölti” a Ge réteget



29a. ábra. $\lambda^2 \ln I/I_0$ a · idő függvényében



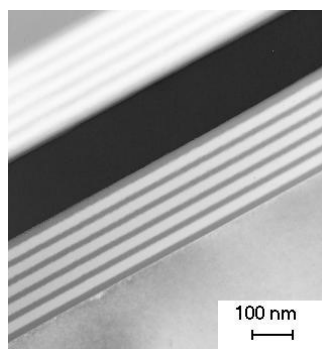
29b. ábra. $\ln I/I_0$ a t/λ^2 függvényében

egy homogén Si-Ge ötvözetet létrehozva, miközben a Ge nem diffundál a Si-ba és ezalatt a határfelület elmozdul, csökkentve a Si réteg vastagságát. Az effektus kimutatása érdekében Rutherford-visszaszórásos spektrometriával és Auger-mélységi profilanalízissel méréseket végeztünk, mely eredményeket az alábbiakban mutatom be.

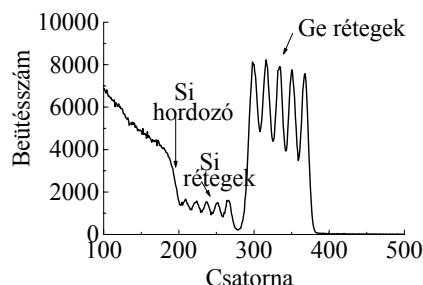
1.3.1. Diffúzió vizsgálata nagy mélységfeloldású RBS analízissel

A kis- és nagyszögű röntgendiffrakció a multirétegek diffúziós vizsgálatára igen széleskörűen használt módszer. Ez leginkább annak köszönhető, hogy megbízható analízist lehet vele végezni a minta roncsolása nélkül, lehetővé téve ezzel az egymást követő hőkezelések hatásának megfigyelését ugyanazon minta esetében. Hátránya azonban, hogy amorf multirétegekben az egyedi rétegek vastagságának változása nem követhető nyomon, mivel a kisszögű röntgenspektrumból csak a birétegek vastagságára kapunk információt és az amorf szerkezet miatt nincs nagyszögű spektrum. Mivel a Si/Ge-nál az elmélet erős aszimmetrikus diffúziót jósol (a Ge réteg vastagodását, ill. a Si réteg vékonyodását a diffúzió során), ezért röntgendiffrakciós mérésekkel párhuzamosan nagy mélységfeloldású Rutherford-visszaszórásos analízist is

végeztünk, mely lehetőséget ad az egyedi rétegek vastagságának meghatározására, valamint a vastagság változásának nyomonkövetésére. A



30. ábra. RBS vizsgálathoz készített Si/Ge multiréteg TEM felvétele.



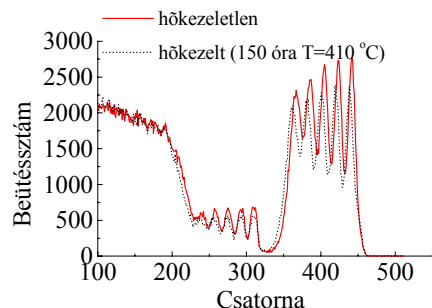
31. ábra. Si/Ge multiréteg RBS spektruma.

méréseket az MTA Atommagkutató Intézetének Van de Graaff gyorsítójánál végeztük [69].

Az RBS mélységfeloldó képessége a felületen rendszerint 10-20 nm, de a minta döntésével ez javítható és akár 1-2 nm -es érték is elérhető. A méréseket $\lambda=10$ nm, 20 nm, és 36 nm biréteg vastagságú mintákon végeztük. A minták a korábban már bemutatott magnetronos porlasztással készültek, hőkezelésüket nagy tisztaságú (99,999%) Ar gázban végeztem. A hőkezelések időtartama 100-150 óra volt rétegvastagságtól függően, 410 °C hőmérsékleten. Az **30. ábrán** RBS vizsgálatra elkészített multiréteg keresztmetszeti TEM képét láthatjuk. A mintáról kapott RBS spektrumot a **31. ábra** mutatja. A kinematikának megfelelően a spektrum nagyenergiás részén először a germánium, majd kisebb energiáknál a szilícium atomokról visszaszórt részecskék jele látható. A beütésszám arányos a koncentrációval, a Ge csúcsok közötti völgy pedig a Si rétegek szélességét jellemzi. A spektrumban a szilícium rétegek is jól láthatók, bár a kisebb szórási hatáskeresztmetszet miatt magasságuk kisebb.

Mivel a Ge-ban a diffúzió több nagyságrenddel gyorsabb mint a Si-ban, a diffúzió előrehaladtával a Si koncentrációja a Ge-ban jelentősen növekszik és homogén eloszlású lesz. Mindeközben az ellentétes folyamat nagyon lassú, amiből következik hogy mialatt a Si réteg elvékonyodik, addig a kialakuló Si-Ge ötvözet rétegnek meg kell vastagodnia. Egy hőkezeletlen és ugyanazon minta

hőkezelés utáni (410 °C, 150 óra) spektrumát a 32. ábra mutatja. Látható, hogy a hőkezelés hatására a Si csúcsok amplitúdója csökkent, ami a Si-nak a Ge-ba való

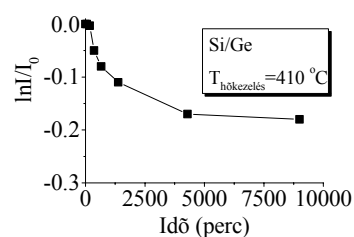


32. ábra. Si/Ge multiréteg RBS spektruma hőkezelés előtti és után.

diffundálásának jele. Mivel a He^+ ionok az adott mélységben már nemcsak a germániumról, hanem a szilíciumról is szóródnak, így a Ge csúcsok amplitúdója is csökken. Az ábrán látható, hogy a hőkezelt minta spektruma kismértékben eltolódott a kisebb energiák felé, amit egyrészt a Si Ge-ba való diffúziója okoz, másrészt a felületi réteg oxidációja is, amely a behatoló ionokat erősebben fékezheti. Sajnos a fellépő zavaró

oxidáció, valamint a várt effektus kis mértéke miatt (100 órás hőkezelés után 1-2 nm-es rétegvastagság változás várható) a Si-Ge ötvözetréteg vastagodását kimutatni direkt módon nem sikerült. A mért spektrumokat számítógéppel szimulálva, az a multiréteg adta vissza legjobban a mérési adatokat, amely esetében a 10 nm-es Ge réteg (SiGe ötvözet) a hőkezelés hatására 1 nm-t megvastagszik. Így tehát azt lehet mondani, hogy az elvégzett RBS mérések közvetett információt adtak az effektus mértékére, a megvastagodás direkt kimutatására azonban más módszert célszerű használni.

Mint említettem az RBS spektrumban a Ge csúcsok beütésszáma arányos a koncentrációval. Így a Ge csúcsok beütésszámát a hőkezelési idő függvényében ábrázolva (33. ábra) számolható a diffúziós együttható [70]. A mérési eredmények alapján megállapítható, hogy a diffúziós együttható függ a koncentrációtól: a hőkezelés elején gyors diffúzió figyelhető meg, majd a koncentráció növekedésével (a Si atomok egyre jobban feltöltik a Ge réteget) a diffúziós együttható is csökken. A folyamat elejére számolt $D_{\text{eff}} = (4,35 \pm 0,22) \cdot 10^{-22} \text{ m}^2/\text{s}$ diffúziós együttható a szilíciumnak tiszta Ge-ba való

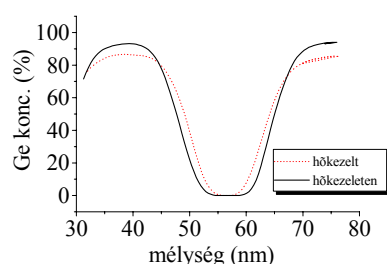


33. ábra. A Ge intenzitásának változása az idő függvényében.

diffúziójának együtthatóját adja meg, míg a folyamat későbbi szakaszára vonatkozó $D_{eff} = (4,55 \pm 0,25) \cdot 10^{-23} \text{ m}^2/\text{s}$ már a $\text{Si}_{0,2}\text{Ge}_{0,8}$ ötvözetben jellemzi a szilícium diffúzióját.

1.3.2. Aszimmetrikus diffúzió kimutatása Auger-mélységi profilanalízissel

A diffúzió aszimmetrikus voltának kimutatására legkézenfekvőbb módszere az Auger-mélységi profilanalízis volt [71]. A méréseket az MFA



34. ábra. Si/Ge multiréteg Auger mélységi profilja hőkezelés előtt és után.

laboratóriumában végeztük, Dr. Menyhárd Miklós vezetésével. Az általuk épített kísérleti berendezés és kidolgozott kiértékelési eljárás 1 nm mélységfeloldást is lehetővé tesz [64], ami a röntgendiffrakciós és RBS mérésekkel elért eredmények alapján elegendőnek ígérkezett az aszimmetria kimutatására. Mint arra korábban már rámutattam (III/5. fejezet), a profil aszimmetrikus viselkedését a számítógépes szimulációk során csak a

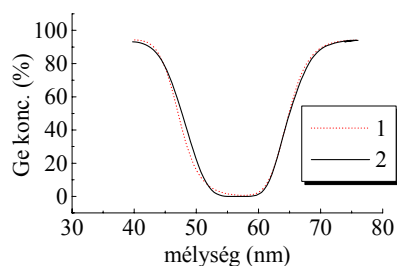
diffúziós együttható koncentráció függésével lehetett magyarázni [3,4]. Mivel az irodalomban nem találtunk olyan közleményt, melyben ezt kísérletileg igazolták volna, így kimutatása lényeges pontja volt az elvégzett munkámnak.

A mérésekhez 18 nm biréteg vastagságú mintákat készítettem, melyeket 410 °C hőmérsékleten 50 óráig Ar atmoszférában hőkezeltük. Auger mélységi profilozással mind a hőkezeletlen, mind a hőkezelt minták spektrumát felvettük, a következő mérési paraméterekkel: 84°-os döntési szög mellett (a felület normálisához képest) a bombázó Ar^+ ionok energiája 0,64 keV volt, valamint az ionbombázás során a mintát folyamatosan körbeforgattuk. Mivel ilyen porlasztási körülmények mellett a Si és a Ge porlasztási sebessége azonos [72], a mért porlasztási időből a mélységi profil számolható. Elemanalízisre a Ge 52 eV és a Si 92 eV energiájú Auger-csúcsokat használtunk és határoztuk meg ily módon a Ge koncentrációját az egyes rétegekben [64,72].

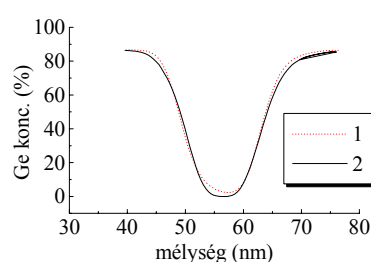
Az 34. ábrán egy birétegben a Ge koncentrációjának eloszlását láthatjuk a mélység függvényében hőkezelt és hőkezeletlen mintákon. Látható, hogy

hőkezelés után jelentős szerkezeti változás történt: a szilícium réteg vastagsága lecsökkent és koncentrációja a Ge rétegben megnőtt. Ugyanakkor a Si rétegben belül a Ge nem volt kimutatható sem a hőkezelés előtt, sem utána. A hőkezeletlen minta Ge rétegében megtalálható kis mennyiségű Si a porlasztó berendezés árnyékoló lemezeiről történő szennyeződéssel magyarázható.

A vastagságok pontos meghatározása végett a mélységi profilokat számítógépes szimulációval is meghatároztuk [64]. Hőkezeletlen minta esetében a legjobb egyezést a mért és szimulált értékek között $18,6 \pm 0,6$ nm $\text{Ge}_{94\%}\text{Si}_6\%$ és $17,2 \pm 0,5$ nm Si átlagos rétegvastagságok feltételezése mellett kaptunk (35. ábrán). Hőkezelt mintára hasonló módon a vastagságok átlagos értéke: $21,3 \pm 0,7$ nm $\text{Ge}_{86\%}\text{Si}_{14\%}$ és $14 \pm 0,5$ nm tiszta Si (36. ábrán). Ezen adatokból egyértelműen látszik, hogy a diffúzió igen erősen aszimmetrikus. Az elméleti számításoknak megfelelően (9. ábra) a diffúziós folyamat során a Si a Ge rétegbe diffundál, ahol homogéneen eloszlik, míg a Ge diffúziója nem tapasztalható a Si rétegbe. Ennek megfelelően a Ge réteg (SiGe ötvözet) megvastagszik, a Si réteg pedig 17 nm-ről 14 nm-re vékonyodik. Az is látható, hogy a hőkezelések alatt a



35. ábra. A mért (2) és a szimulált (1) profil hőkezeletlen minta után.

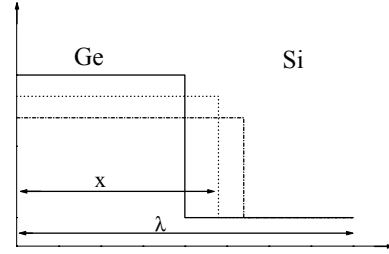


36. ábra. A mért (2) és a szimulált (1) profil hőkezelt minta után.

határfelületek élesek maradnak, ami szintén jól egyezik az elméleti eredményeivel. Megállapítható továbbá, hogy az Auger-mélységi profilozással kapott eredmények megerősítik azt a feltételezésünket, hogy a diffúziós együttható erősen függ a koncentrációtól, valamint a multirétegeken végzett röntgendiffrakciós mérési eredmények nem magyarázhatóak kielégítően a diffúziós együttható koncentráció függésének figyelmen kívül hagyásával.

1.4. Koncentrációfüggő diffúziós együttható

Az eddigiek alapján megállapítható tehát, hogy a kisszőgű röntgendiffrakciós spektrumból kapott $\ln I/I_0$ görbék elején megfigyelhető erős görbület a diffúziós együttható koncentráció függésének a következménye és nem magyarázható csak az amorf szerkezet relaxációját feltételezve, mint ahogy azt Prokes tette. Ennek megfelelően a diffúziós együttható értéke a hőkezelés során pontról-pontra változik, mindig az adott koncentrációhoz tartozó értéket adva. Így a diffúziós együttható meghatározása nem végezhető el egy, az $\ln I/I_0$ görbékre illesztett egyenes meredekségnek a meghatározásával (ld. IV/4.1. fejezet).



37. ábra. A határfelület t mozgása a diffúzió során

A koncentrációfüggő diffúziós együttható kiszámolásakor abból indultunk ki, hogy a tökéletesen sima határfelületekkel rendelkező multirétegben a kisszőgű röntgendiffrakció elsőrendű csúcsának intenzitása a következő módon adható meg [73]:

$$\left(\frac{I}{I_0} \right) = \left\{ \frac{(\rho_{GeSi} - \rho_{Si})}{(\rho_{Ge} - \rho_{Si})} \right\}^2 \cdot \sin^2 \left(\frac{\pi x}{\lambda} \right), \quad (26)$$

ahol ρ_{GeSi} elektronsűrűség a Ge(Si) ötvözetben, x a Ge réteg vastagsága ($x(0) = \lambda/2$) (37. ábra). Az elektronok számának megmaradását feltételezve adódik, hogy

$$\frac{(\rho_{GeSi} - \rho_{Si})}{(\rho_{Ge} - \rho_{Si})} = \frac{\lambda}{2x} \text{ és} \quad (27)$$

$$\ln \frac{I}{I_0} = 2 \ln \left\{ \frac{\lambda}{2\pi} \cdot \sin \frac{\pi x}{\lambda} \right\}. \quad (28)$$

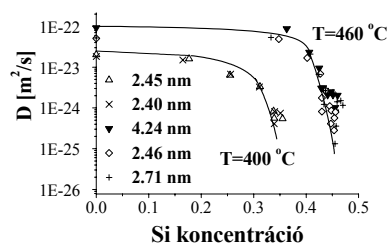
Ez utóbbi egyenletből látható, hogy az $\ln I/I_0$ csak a x/λ -tól függ, valamint figyelembe véve az időtől való függést (ld. 29b. ábra), a mért $\ln I/I_0$ időfüggő görbékből megkonstruálható egy $x'(t')$ függvény, ahol $x' = x/\lambda$ és $t' = t/\lambda^2$. Mivel a határfelület a Si-nak a Ge-ba való diffúziója révén elmozdul, ezért [43,68]

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= -D(c_{Ge}) \cdot \text{grad}(c_{Ge}) \cong -D(c_{Ge}) \cdot \frac{c_{Ge}}{a} = -D(c_{Ge}) \cdot \frac{\lambda}{2ax} \text{ és} \\ x \frac{dx}{dt} &\equiv x' \frac{dx'}{dt'} = -D(c_{Ge}) \cdot \frac{\lambda}{2a}, \end{aligned} \quad (29)$$

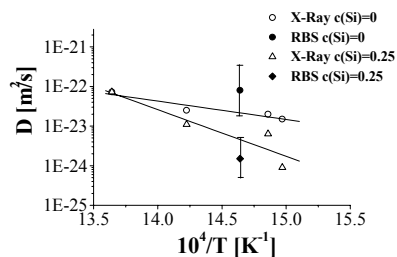
ahol a kötéstávolság ($a=5.535 \text{ \AA}$). Mivel a tömegmegmaradásból következően a koncentrációra felírható a $c=\lambda/2x$ egyenlőség [74], a fentiek alapján a koncentráció függvényében meghatározható a diffúziós együttható (38(a). ábrán). A 38(b). ábra a diffúziós együttható Arrhenius-típusú hőmérsékletfüggését mutatja 0 és 0.25% Si tartalom mellett. Látható, hogy a korábban már bemutatott RBS mérésekből számolt értékek hibahatáron belül illeszkednek a röntgendiffrakció mérésekből számolt eredményekre. Az Arrhenius görbék illesztéséből a diffúziós együttható hőmérsékletfüggése a következőképpen adható meg:

$$\begin{aligned} D(0) &= 1.3 \cdot 10^{-16} \frac{m^2}{s} \cdot \exp\left(\frac{-1.0 \pm 0.2 \text{ eV}}{RT}\right) \\ D(0.25) &= 7.9 \cdot 10^{-7} \frac{m^2}{s} \cdot \exp\left(\frac{-2.3 \pm 0.7 \text{ eV}}{RT}\right) \end{aligned} \quad (30)$$

Amint az a 38(a). ábrán is látható, a diffúziós együttható értéke a Si koncentrációjának növekedésével 0.3-0.4 %-nál meredek csökkenést mutat. Ugyan a modellszámítások korábban megmutatták [3], hogy a diffúziós együttható ilyen alakban történő felvétele esetén is (bár nem ennyire meredek letöréssel) jó egyezést kapunk a kísérleti eredményekkel. Felvetődik a kérdés, hogy e meredek csökkenés reális-e. A diffúziós keveredés kezdeti szakaszában, mint ahogyan azt az Auger mérések is megmutatták, a határfelület élesen tolódik el a Si oldal felé, a koncentráció eloszlás jól közelíthető egy négyszögprofillal. A folyamat előrehaladtával azonban ez a feltételezés egyre kevésbé helytálló, a profil szinuszoszá válik, amit megfelelően figyelembe kell venni a számolások során. A kiértékelés során ezért a szinuszos profilt egy négyszög függvénnyel közelítjük és



38a. ábra. A diffúziós együttható koncentráció függése.



38b. ábra. A diffúziós együttható hőmérséklet függése.

határozzuk meg a határfelület x helyzetét. Ha azonban rossz a közelítésünk, akkor a határfelület helyzetét meghatározó x értéket felülbecsülhetjük. Meglehet, hogy az itt elkövetett hiba jelentkezik a diffúziós együttható értékének meredek növekedésében, ezért a kiértékelési eljárás e része még további finomítás igényel.

2. Si/Ge multirétegek optikai tulajdonságainak vizsgálata

A mikroelektronika és az adatrögzítés utóbbi időben tapasztalható rohamos fejlődése maga után vonta a különböző félvezető anyagoknak e területen való alkalmazását. Ilyenek például az adattárolóknál alkalmazott amorf kalkogenid monorétegek. A különböző kristályos félvezetők közül (Si, Ge, GaAs), az amorf hidrogénezett szilíciumból (a-Si:H), vagy éppen a kalkogenid üvegekből felépített, több rétegből álló multirétegek az adattárolók paramétereinek jobb szabályozhatóságát biztosítva újabb lehetőségeket nyitottak e területen. Alkalmazásuk mellett kiváló modellanyagoknak is bizonyultak alapvető fizikai tulajdonságok vizsgálatára (pl.: kvantum-effektus, diffúzió). Ismeretes, hogy a modulációs hossz (Λ) és az összetétel meghatározza az optikai paramétereket, amit pl. Si, Ge, AsSe, SeTe esetében már igen széleskörűen tanulmányoztak, ugyanakkor a foto-indukált szerkezeti változások még nem ismertek teljes bizonyossággal e rendszerekben.

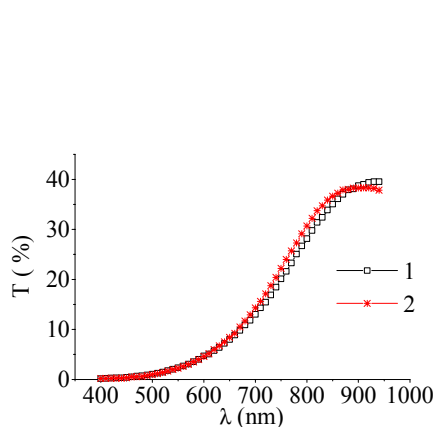
A dolgozat előző részeiben a Si/Ge multirétegek termikus stabilitásával, hőkezelések, okozta diffúziós folyamatokkal foglalkoztunk. A továbbiakban az Ungvári Egyetem Optoelektronikai Tanszékével közösen elvégzett, az amorf Si, Ge homogén rétegek és multirétegek optikai tulajdonságainak (elnyelési ϵ , reflektivitás, transzmisszivitás) vizsgálatai során elért eredmények kerülnek bemutatásra, valamint összehasonlításként megmutatjuk az AsSe, SeTe rendszereken elért eredményeket is. Megvizsgáltuk, hogy e paraméterek hogyan változnak mono- vagy multirétegekben hőkezelés ill. lézerrel való megvilágítás hatására, valamint multirétegekben a modulációs hossz változtatásával.

2.1. Optikai paraméterek változása hőkezelések hatására

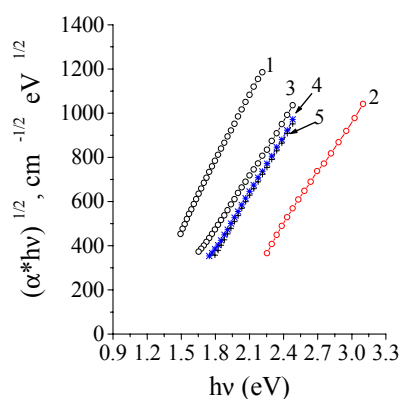
Mint ismeretes, az amorf Si és Ge optikai tulajdonságai erősen függnak az előállítási körülményektől [75]. Párolgatással készült rétegek számos hibahellyel rendelkeznek: pórusok, üregek, szabad kötések, szennyeződések. Ilyen rétegekben a hőkezelések során a hibahelyek száma csökken, de további szennyeződések is kerülhetnek az anyagba (pl. O_2 , H_2 , C), diffúzió révén a szabad kötések számát csökkentve Si-O, Ge-O kötések hoznak létre. A rácshibahelyek ilyenfajta megszüntetése az amorf anyag optikai paramétereinek megváltozásához vezet, mégpedig a hőkezelt minták optikai elnyelési ϵ -e a hőkezelés után a nagyobb energiák felé tolódik el [75]. Az amorf Si esetében a

tiltott sáv 1.26 eV-ról 1.44 eV-ra változik, míg az amorf Ge-nál 0.67 eV-ról 0.88-ra. Az optikai él mérésével így a minták minőségi vizsgálatát is elvégezhetjük, ill. megvizsgálható, hogy a hőkezelés során fellépett-e oxidáció.

Magnetronos porlasztásnál a porlasztási körülmények megfelelő megválasztásával (az Ar gáz nyomása, porlasztási sebesség, a hordozó hőmérséklete) az épülő rétegben az üregek és hibahelyek száma csökkenthető. Ekkor a hőkezelés során jelentős szerkezeti változás, ami az elnyelési él eltolódását okozná, nem várható. Az előállítás során a vizsgált mintáknál az előbbieket miatt a Si-ra 0,1 nm/s, míg a Ge-ra 0,3 nm/s porlasztási sebességet



39. ábra. *a-Ge transzmissziós spektruma (1 - porlasztott réteg; 2 - 410 °C-on 30 percet hőkezelt minta).*



40. ábra. *Amorf Si és Ge m-norétegek (1,2), valamint Si/Ge m-ltiréteg elnyelési éle hőkezelés előtti (3) és 20 órá (4), valamint 50 órá hőkezelés után(5).*

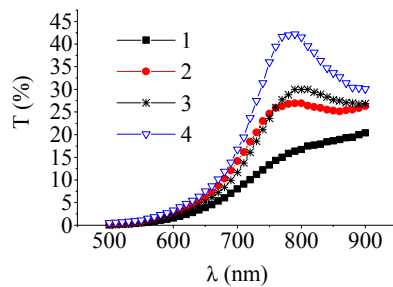
választottunk. A minták Ar atmoszférában történő hőkezelésével elkerülhető volt az oxidáció. A korábban már bemutatott magnetronos porlasztási technikával készített Si és Ge homogén filmek transzmisszivitása a hőkezelések során minimálisan változott (39. ábra). A 2 – 5 %-os változás az amorf struktúra kismértékű relaxációjával magyarázható.

A 40. ábra 1. és 2. görbéi a Ge, illetve a Si elnyelési éleit mutatják egy 70 nm-es rétegekben. Amorf Si és Ge-ban az elnyelési él meghatározására jó közelítéssel használható a következő egyenlet [75]:

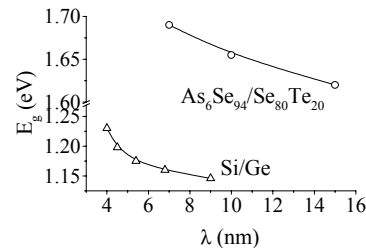
$$\alpha(h\nu) = \frac{\text{const} \cdot (h\nu - E_g)^2}{h\nu} \quad (31)$$

melyből $(\alpha \cdot h\nu)^{1/2}$ -nek $h\nu$ függvényében való ábrázolásából az egyenesnek az x tengellyel való metszési pontja az E_g tiltott sáv értékét adja meg. Kísérleteink során ez az érték Si-ra $E_g = 1.91 \text{ eV}$ -nak, míg a Ge-ra $E_g = 1.07 \text{ eV}$ -nek adódott. Az irodalmi értékektől való eltérés a rétegek vékonysága miatt ($d \sim 80\text{-}100 \text{ nm}$) fellépő kvantum-effektussal magyarázható.

Mint láttuk a hőkezelés nem okozott számottevő változást a Si ill. Ge homogén filmek optikai paramétereiben. Ezzel szemben egy Si/Ge multirétegben, ahol a hőkezelés diffúziós keveredést és ezáltal Si-Ge szilárd oldatot eredményez, várható hogy eltolódik az optikai elnyelési él, ami lehetővé teszi e multirétegek adatrögzítőként való alkalmazását, ha pl. a keveredést a lokális megvilágítás is kiválthatja. Mivel az optikai elnyelés a kisebb tiltott sávval rendelkező anyagban történik leginkább, a multiréteg elnyelési éle a Ge-hoz kell, hogy közelebb essen. A diffúzió során létrejövő Si-Ge szilárd oldat optikailag „átlátszóbb”, így a hőkezelt mintákon a tiltott sáv növekedése várható. Mint a 40. ábra 3. görbéje mutatja, a multiréteg elnyelési éle valóban a Ge-hoz esik közelebb és 410°C -on való hőkezelések során eltolódik a nagyobb energiák felé (40. ábra 4 és 5 görbe): $E_g = 1.21 \text{ eV} \rightarrow E_g = 1.38 \text{ eV}$. Ennek megfelelően megváltozik a minta



41. ábra. Si/Ge transzmissziós spektruma hőkezelés előtt (1, és 410°C -on való 20 órás (2), ill. 50 órás (3) hőkezelés után, valamint 10 perces hőkezeléssel 600°C -on (4).



42. ábra. A Si/Ge és az $\text{As}_6\text{Se}_{94}/\text{Se}_{20}\text{Te}_{20}$ multirétegek elnyelési élének változása a modulációs hossz függvényében.

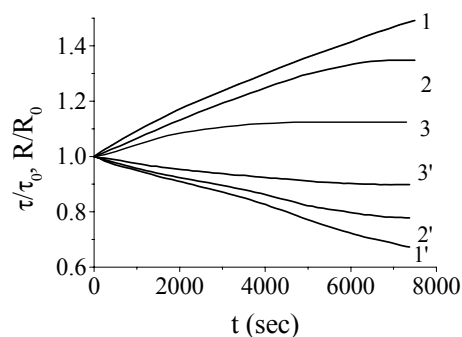
transzmisszivitása ($\lambda=0.63$ nm hullámhosszon $\Delta T \approx 4\%$) (41. ábra), valamint törésmutatója is ($n=4.42 \rightarrow n=4.13$).

Megvizsgáltuk a hőkezeletlen mintákon az elnyelési élnek a modulációs hosszról valló függését is. A 42. ábrán az $\text{As}_6\text{Se}_{94}/\text{Se}_{20}\text{Te}_{20}$ multiréteggel összehasonlítva a Si/Ge-ra kapott eredmények mutatják, hogy az E_g jelentősen változik a modulációs hossz változásával. A gyakorlatban ez azt jelenti, hogy a birétegvastagság változtatásával a minta „beállítható” a spektrum egy olyan tartományára, ahol a legérzékenyebb lesz adott hullámhosszú lézerrel való megvilágításra.

2.2. Optikai adatrögzítés

Az előbbieken láthattuk, hogy a hőkezelés okozta diffúziós keveredés a Si/Ge multirétegekben az optikai paraméterek (törésmutató, transzmisszivitás ($\Delta\tau$), reflexió (ΔR)) változását eredményezi, így érdemes megvizsgálni a jellemzők alakulását adott hullámhosszú lézer nyalábbal történő megvilágítás esetén is.

Kísérleteink során a minták megvilágítására $\lambda=0.63$ nm hullámhosszú He-Ne lézert alkalmaztunk. Az a-Si és a-Ge monorétegeknél a hőkezelésekhez hasonlóan most sem tapasztaltunk számottevő változást, míg multirétegek esetében (mint ahogy az a hőkezelt mintáknál tapasztaltak alapján várható is volt) a transzmissziós és reflexiós tényezők megváltozásával lehetőség nyílt az optikai adatrögzítésre. Különböző He-Ne lézer teljesítmények mellett a τ/τ_0 , R/R_0 időbeli változását az 43. ábra mutatja. Az eredmények, összhangban a

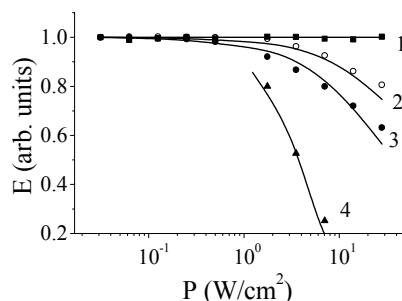


43. ábra. A τ/τ_0 és az R/R_0 időbeli változása különböző He-Ne lézer teljesítmények mellett (1, 1' – 7 W/cm²; 2, 2' – 9 W/cm²; 3, 3' – 3 W/cm²).

röntgendiffrakciós vizsgálatokkal, mutatják a diffúziós folyamat hőmérséklettől való függését. A teljesítmény csökkenésével csökken a mintát érő hőterhelés nagysága és ennek megfelelően a diffúziós keveredés is lassabb lesz, ami ugyanazon idő alatt a τ/τ_0 és R/R_0 maximális változásának csökkenését eredményezi. Mint látható a ΔR változása elérheti a 20%-ot, ami már lehetővé teszi az optikai adatrögzítést Si/Ge multirétegekben. A transzmisszió növekedését, azaz a minta „világosodását”, a diffúzió útján kialakuló Si-Ge szilárdoldat megjelenésével magyarázhatjuk, amit a lézer okozta hőhatás indukál. Ezt támasztja alá, hogy Ar atmoszférában való hőkezelés után a minták (azaz a diffúziós keveredés lefolyása után) már nem mutattak világosodást megvilágítás után.

Annak eldöntésére, hogy a Si/Ge multirétegekben a lézer foto- és hőhatása közül melyik kap nagyobb szerepet, további vizsgálatokat végeztünk. Az abszorpciós együttható Si/Ge rendszerben ugyanis nagynak ($\alpha \approx 2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$) adódott a He-Ne lézer hullámhosszán, szemben a kalkogenid üvegeknél tapasztalható (pl. a-Se/As₂S₃) $\alpha \approx 2 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ -vel [76]. A két nagyságrendbeli különbség arra engedett következtetni, hogy a Si/Ge esetén az adott hullámhosszon nagyobb az elnyelt energia, azaz a lézer termikus hatását szobahőmérsékleten gyorsabban érzük el, mint a Se/AsSe mintáknál. Mivel a Si és Ge monorétegeknél megvilágítás hatására nem tapasztaltunk változást, azt lehet feltételezni, hogy a Si/Ge multirétegek optikai tulajdonságainak változásait a lézer hőhatása által előidézett diffúziós keveredés okozza. A kérdés tisztázására további méréseket végeztünk az áteresztőképesség változását figyelve a lézer teljesítményének széles tartományban való változtatásával ($P=0.03 - 30 \text{ W/cm}^2$).

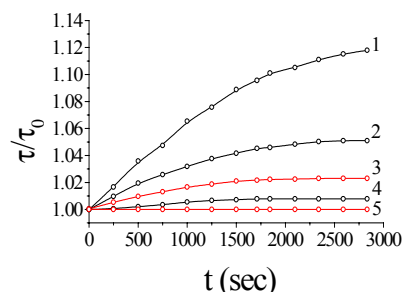
Optikai adatrögzítésnél általános elvárás, hogy az expozíció lineáris függvénye legyen a megvilágítás idejének és az



44. ábra. Az expozíció teljesítménytől való függése szobahőmérsékleten (1- 4sSe; 2 - As₆Se₉₄/Se₈₀Te₂₀; 3 - As₆Se₄/Se₆₀Te₄₀; 4 - Si/Ge).

intenzitásnak ($E=P \cdot t$). Ilyen lineáris összefüggést tapasztalunk például az AsSe monoréteg megvilágításakor széles intenzitás tartományban (44. ábra 1 görbe), de multirétegnél egy adott teljesítmény felett már eltérést kapunk e linearitástól (44. ábra 2, 3 és 4 görbék). Ez minden bizonnyal azzal magyarázható, hogy $\sim 0.5 \text{ W/cm}^2$ teljesítmény felett a két réteg diffúziós keveredéséhez a fény hatása mellett már jelentősen hozzájárul a hőhatás is, ami lokális melegedés révén a korábbi lineáris folyamattól való eltéréshez vezet. A gyakorlati alkalmazás szempontjából ez azt jelenti, hogy az adatbeírás gyorsasága növekszik a lézer foto-indukálta változások felett megjelenő hőhatásának köszönhetően. Mint látjuk a Si/Ge esetén csak $0,8 \text{ W/cm}^2$ feletti teljesítményeknél jelenik meg látható effektus, kisebb megvilágításoknál egyáltalán nem tapasztalható változás a bejövő és kimenő intenzitások arányában. Ebből arra következtethetünk, hogy a Si/Ge multirétegekben a lézer csak hőhatást fejt ki, fény indukálta változások nem történnek.

A hőhatás vizsgálata érdekében a rétegek áteresztőképességének változását megvizsgáltuk alacsony hőmérsékleteken is. A minták hőmérsékletének csökkentésével adott lézer teljesítmény mellett különválaszthatjuk a foto- és termikus részt. Ehhez a mintákat $P=28 \text{ W/cm}^2$ ($\lambda=0.63 \mu\text{m}$) teljesítményű megvilágítás mellett kriosztátba ($p=10^{-2} \text{ Pa}$) helyeztük és a $\tau(T)$ értéket mértük. Mint a 45. ábra mutatja, a Si/Ge-ban a



45. ábra. A τ/τ_0 változása a Si/Ge multirétegre különböző hőmérsékleteken. 1 - 290 K; 2 - 250 K; 3 - 220 K; 4 - 180 K; 5 - 100 K.

hőmérséklet csökkenésével csökken a megvilágítás okozta effektus és 100 K hőmérsékleten a minták világosodása teljesen megszűnik. A kalkogenid anyagoknál ezzel szemben a T csökkenésével a világosodás folyamatosan sötétedésbe megy át, ami mint ismeretes a foto-hatás hőmérséklet csökkenésével történő felerősödésével magyarázható [77,78]. Mivel a Si/Ge-ban ezt nem tapasztaltuk, megerősíthetjük azt a korábbi feltételezésünket, hogy e rétegekben a hőhatás mellett a foto-hatás elhanyagolható szerepet kap.

Az eddigi eredmények alapján mondhatjuk, hogy optikai adatrögzítésnél két tényezővel kell számolni: a lézer okozta melegedéssel, ill. a fény indukálta változásokkal. Láttuk azt is, hogy a Si/Ge rendszerben a fothatás elhanyagolható, míg pl. AsSe, Se/AsSe mintáknál mind a foto-, mind a hőhatást figyelembe kell venni. A megvilágítás okozta melegedés mindkét rendszerben szerkezeti változáshoz vezet, és az adatrögzítést a megváltozó optikai paraméterek teszik lehetővé.

Megvilágítás esetén a hőmérsékleti profil meghatározásához a hővezetési egyenletet a következő alakban írjuk fel [79,80]:

$$\nabla^2 T = \frac{1}{B} \frac{\partial T}{\partial t} - \frac{G}{\kappa} \quad (32)$$

ahol $B = \kappa / (\rho \cdot c)$, κ - fajlagos hővezető-képesség, ρ - sűrűség, c - fajlagos hőkapacitás, G - az egységnyi idő alatt egységnyi térfogatban keletkezett hőmennyiség. Tételezzük fel, hogy a nyaláb sugara mentén az intenzitás eloszlása Gauss-alakú ($I = I_0 \cdot \exp(-r^2/w^2)$), akkor

$$G(r, z) = \alpha \cdot \exp(-\alpha \cdot z) I_0 f(r/w) \quad (33)$$

ahol α - elnyelési együttható, r - a nyaláb középpontjától mért sugár, z - mélység, w - a nyaláb effektív sugara, I_0 - intenzitás a nyaláb középpontjában.

Egységnyi térfogatban a hőmérséklet eloszlást $T = T_{max} N(R, Z, W)$ alakban kaphatjuk meg, ahol

$$N(R, Z, \infty) = 1/\pi^{1/2} \int J_0(\lambda R) \exp(-\lambda Z) \exp(-0.25\lambda^2) d\lambda, \text{ valamint} \quad (34)$$

$$T_{max} = P/2\pi^{1/2} K w, P = I_0 \pi w^2, W = w\alpha, R = r/w, Z = z/w.$$

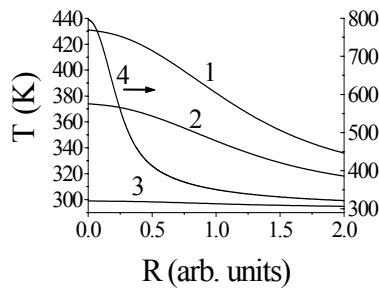
T_{max} - a középpontban mérhető maximális hőmérséklet a minta felületén, J_0 - nullad rendű Bessel-függvény, $K = k_f / k_s$ és k_s, k_f - a hordozó és a réteg fajlagos hővezető-képessége. Mivel a Si/Ge és a kalkogenid mintákra különböző feltételeket tehetünk, a megvilágítás során a hordozó-réteg rendszer maximális hőmérsékletét a nyaláb középpontjában

$$T_{\max}^{\text{Si/Ge}} = I_0 \alpha (1-R) / 2\pi^{1/2} k_f, \text{ ha } d > w \text{ és } k_f \gg k_s$$

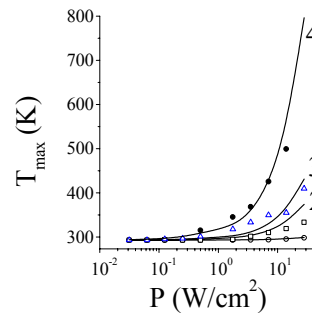
$$T_{\max}^{\text{kalko.}} = I_0 \alpha (1-R) d / 2\pi^{1/2} k_s w, \text{ ha } d \ll w \text{ és } k_f d \ll k_s w. \quad (35)$$

alakban írhatjuk fel, ahol d – a réteg összvastagsága.

A fentiek alapján kiszámolható az egyes mintákban a hőmérsékleti profil. A rétegek vastagsága ($d \sim 0,1 - 1 \mu\text{m}$), ill. a kalkogenid rendszereknél a k_s és k_f közötti nagy különbség ($k_f = 10^{-2} - 10^{-3} \text{ W/mK}$, $k_s \sim 10^1 \text{ W/mK}$), a Si/Ge-nál a nagy abszorpciós együttható ($\sim 2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$) és hővezetés ($k_f = 109 \text{ W/mK}$) [75] miatt a számolás során feltételezzük, hogy a réteg felületén és belsejében a hőmérsékletet azonos, valamint k_s és k_f független a hőmérséklettől. A 46. ábrán az így kapott hőmérsékleti profilokat láthatjuk $w = 0,1 \text{ mm}$ és $P = 28 \text{ W/cm}^2$ teljesítmény mellett. Mint az ábra is mutatja, a Si/Ge rendszerben a megvilágítás során nagyon erős lokális melegítés történik. A (35.) egyenletek alapján kiszámolhatjuk a mintákat érő maximális hőmérséklet is a teljesítmény függvényében (47. ábra folytonos görbék). A kísérletek során a $T_{\max}$ hőmérsékletet közvetlen mérése nem volt megvalósítható, ezért félempirikus módon a τ/τ_0 különböző hőkezelési hőmérsékleteken való méréséből számoltuk vissza. Ehhez a mintákat egy kemencébe helyezve és különböző hőmérsékletre



46. ábra. Hőmérsékleti profil a nyaláb sugara mentén multirétegek He-Ne lézerrel történő megvilágításakor ($w=0,1 \text{ mm}$, $P=28 \text{ W/cm}^2$). 1 - $\text{As}_6\text{Se}_{94}/\text{Se}_{60}\text{Te}_{40}$; 2 - $\text{As}_6\text{Se}_{94}/\text{Se}_{80}\text{Te}_{20}$; 3 - $\text{Se}/\text{As}_2\text{S}_3$; 4 - Si/Ge (jobb oldali tégely).



47. ábra. A mintákat érő $T_{\max}$ hőterhelés a lézer teljesítményének függvényében ($\lambda=0,63 \mu\text{m}$). 1 - $\text{Se}/\text{As}_2\text{S}_3$; 2 - $\text{As}_6\text{Se}_{94}/\text{Se}_{80}\text{Te}_{20}$; 3 - $\text{As}_6\text{Se}_{94}/\text{Se}_{60}\text{Te}_{40}$; 4 - Si/Ge .

melegítve, $0.63\ \mu\text{m}$ hullámhosszon és állandó teljesítmény mellett (olyan értéket választva, ahol a megvilágításnak biztosan nincs hőhatása) mértük az áteresztőképesség változását (pl. 45. ábra). Egy adott τ/τ_0 értéknél egy vízszintes egyenessel elmozdítva a mért görbéket, a teljesítmény és a metszési pontokból megállapítható idő alapján megkaptuk az $E(T)=P \cdot t$ függvényt. Ebből, és a hasonló módon kapott, de állandó hőmérsékleten (pl. szobahőmérsékleten) és változó teljesítmények mellett mért $E(P)=P \cdot t$ függvényből (44. ábra), már meghatározható volt (adott teljesítménynél) a minta hőterhelése a megvilágítás során (pontok a 47. ábrán). Az 44. és 47. ábrákat összevetve látható, hogy amíg a hőmérséklet nem túl magas, az expozíció is lineáris. Ahogy a hőmérséklet növekedni kezd, úgy válik nemlineáris az expozíció a fotonhatás mellett megjelenő hőhatás következtében.

Megállapíthatjuk tehát, hogy a diffúzió jelentősen megváltoztatja a Si/Ge és a kalkogenid multirétegek optikai tulajdonságait [81]. Láthattuk továbbá, hogy míg a Si/Ge rendszerben a nyaláb fotonhatása nem észlelhető, addig a kalkogenid anyagokban már kis intenzitásoknál is számottevő változások történnek a fotoindukálta effektusok miatt. A nyalábinszenzitás növelésével végül elérjük azt a hőmérsékleti tartományt, ahol a minta melegedése miatt meginduló diffúziós keveredés a Si/Ge multirétegek optikai paramétereinek változásában jelentkezik, a kalkogenid anyagokban pedig hozzáadódva a fotonhatáshoz effektívebbé teszi az adatrögzítést.

VI. Összefoglalás

Munkám során amorf Si/Ge multirétegek termikus stabilitásának vizsgálatával foglalkoztam. Röntgendiffrakciós méréseim megerősítették a diffúzió hullámhossz- és hőmérsékletfüggést, azonban nem támasztották alá azt az irodalomban megjelent feltételezést [1,2], miszerint az $\ln I/I_0$ görbék elején tapasztalható erőteljes görbület (nemlinearitás) az amorf szerkezet relaxációjával magyarázható. Ez leginkább az előhőkezelt és nem előhőkezelt minták hőkezelései során adódott teljesen hasonló viselkedésükben mutatkozott meg (26.-28. ábrák). A szerkezeti relaxáció feltételezésével ugyanis az előhőkezelt mintáknál a röntgendiffrakciós mérésekből meghatározható $\ln I/I_0$ értékek az idő függvényében lineáris viselkedést kellett volna mutassanak, ami láthatóan nem teljesült. Az kisszögű röntgendiffrakciós mérések további kiértékelése alátámasztotta azon elméleti modellt [3,4], mely szerint a nemlinearitásért inkább a diffúziós együttható koncentráció függése felelős és nem a szerkezeti relaxáció. E modellből következett hogy, ha a diffúziós együtthatót koncentráció függőnek tételezzük fel, akkor a koncentrációprofil időbeli fejlődése aszimmetrikus lesz.

A diffúziós keveredés aszimmetrikus viselkedését, azaz a határfelületnek a hőkezelések során a Si oldal felé való eltolódását, Rutherford-visszaszórásos spektrometriával és Auger-mélységi profilanalízissel vizsgáltam. Az RBS mérések során közvetve kimutattuk az aszimmetriát. Szimulálva a mért spektrumokat, az a rétegstruktúra adta vissza a legjobban a mérési eredményeket, melynél a Ge réteg 1 nm-es megvastagodását tételeztük fel. Az aszimmetrikus viselkedést direkt módon az Auger-mélységi profilanalízissel sikerült kimutatni. Megmutattuk, hogy a hőkezelés ideje alatt a Si réteg 17 nm-ről 14 nm-re vékonyodott, valamint az is látható volt, hogy a határfelület élessége megmaradt, ami jól egyezik az elméleti eredményeivel.

A röntgendiffrakciós mérések, az RBS és az Auger-mélységi profilozás során kapott eredmények [69,71] igazolták azt az elméleti modellt, miszerint a nemlineáris viselkedés a diffúziós együttható erős koncentráció függésének következménye, és egyúttal cáfolták Prokes azon határozott kijelentését miszerint a nemlinearitásér elsősorban az amorf szerkezet relaxációja felelős. Munkám során kidolgoztunk egy eljárást, mellyel a kísérletileg meghatározott $\ln I/I_0$ görbékéből a koncentrációfüggő diffúziós együttható számolható.

A diffúziós vizsgálatok mellett megvizsgáltam még a Si/Ge multirétegek optikai tulajdonságainak változását hőkezelés hatására és összehasonlítottuk a kalkogenid rendszereken kapott eredményekkel. Az irodalomból jól ismert tény [75], hogy a vékonyrétegek optikai tulajdonságait jelentősen befolyásolja a rétegek minősége (szennyezők, hibahelyek jelenléte, vastagság), illetve annak változásával változnak az optikai paraméterek is. A Si és Ge monorétegek optikai elnyelési élének a porlasztott és a hőkezelt mintákon történő mérésével (39. ábra) megmutattuk, hogy a porlasztási körülmények megfelelő beállításával sikerült igen jó, hibahelyektől mentes réteget előállítani, valamint a hőkezelés során elkerülni a minták oxidációját. Megállapítottuk, hogy az optikai élnek a térfogati anyaghoz képesti eltolódása multirétegben a kvantumeffektusok jelenlétével magyarázható, valamint az él további, hőkezelések során megjelenő eltolódása a diffúzió következménye. Kísérleteim során a hőkezelt minták transzmisszivitása $\lambda=0.63$ nm lézer fényrel történő megvilágítás során $\approx 4\%$ -ot változott, ami már lehetővé teszi e multirétegek adatrögzítőként történő alkalmazását.

Megvizsgáltuk a Si/Ge multirétegek optikai elnyelési élének a modulációs hosszról való függését is. Hasonlóan a kalkogenid rendszerekhez (pl. $\text{As}_6\text{Se}_{94}/\text{Se}_{20}\text{Te}_{20}$), a Si/Ge-nál is az E_g jelentősen változott a modulációs hossz változtatásával (42. ábra). Az optikai él e viselkedése jelentős gyakorlati szerepet kaphat, ugyanis a birétegvastagság változtatásával a minta „beállítható” a spektrum egy olyan tartományára, ahol a legérzékenyebb lesz adott hullámhosszú lézerréteggel való megvilágításra.

A hőkezeléssel stimulált diffúzió okozta törésmutató, transzmisszivitás (Δn) és reflexivitás (ΔR) változása mellett, megvizsgáltam e paraméterek viselkedését szobahőmérsékleten a besugárzó lézer intenzitásának változtatása mellett. Összhangban a röntgendiffrakciós vizsgálatok eredményeivel, a lézer teljesítményének növelésével növekedett a minták hőterhelése és így az R/R_0 maximális változása is nőtt (43. ábra.). A transzmisszió változása, azaz a minta „világosodása” besugárzás alatt, a diffúzióval kialakuló Si-Ge szilárd oldat megjelenésével magyarázható.

Annak eldöntésére, hogy a diffúziós folyamatot a lézer fényhatása, vagy a hőhatása indukálta, további méréseket végeztünk. Megállapítottuk, hogy míg a Si/Ge rendszerben a nyaláb fotonhatása nem észlelhető, addig a kalkogenid anyagokban már kis intenzitásoknál is számottevő változások történnek a foto-

indukálta effektusok miatt [76,81]. A nyalábintenzitás további növelésével végül elérjük azt a hőmérsékleti tartományt, ahol a minta melegedése miatt meginduló diffúziós keveredés a Si/Ge multirétegek optikai paramétereinek változásában jelentkezik, a kalkogenid anyagokban pedig hozzáadódva a fothatáshoz effektívebbé teszi az adatrögzítést.

VII. Summary

Introduction

Multilayers are materials with many alternating layers, each of which having a thickness of a few nanometer. These materials are of considerable industrial interest because of their specific (e.g. magnetic, electronic, mechanical and optical) properties [51,52,53]. These properties are usually related to the high interphase density and sometimes to the additional defects (grain boundaries, dislocations, mismatch stresses, etc.). Sophisticated preparation techniques (see e.g. [20]) nowadays make the fabrication of multilayers with almost atomically sharp interfaces possible (Fig 1.). Thus, they can be used as ideal systems to check theoretical models (e.g. spinodal decomposition, diffusion along distances comparable to the atomic spacing, effects of as grown and diffusion induced stresses, interfaces migration, interfaces diffusion). For examples the lowest bulk diffusivities (down to 10^{-27} m²/s) can be measured by multilayer techniques.

Artificially layered materials, in addition to the high density of interfaces, may also contain a large number of grain-boundaries as well as non-equilibrium mixtur of phases, i.e. they are metastable. Since most structural changes are related to atomic diffusion, any real understanding of the structural transformation, homogenisation, etc., must be based on the knowledge of the diffusion processes.

In this work a detailed analysis was given regarding the strong concentration dependence of the diffusion coefficients in amorphous multilayers. It is based on experimental results obtained by small angle X-ray diffraction (SAXRD), Rutherford backscattering (RBS) and Auger-depth profiling. This work contains new results in the following main areas:

- Non-linearity of diffusion in amorphous Si/Ge multilayers.
- Direct experimental evidences on the diffusion asymmetry, studied by RBS and Auger depth profiling technique.
- Laser and heat induced optical changes in amorphous multilayers.

Investigation of interdiffusion in Si/Ge multilayers by small angle X-Ray diffraction

The study of diffusion in amorphous materials includes some difficulties. One of the main problem is the thermal stability of the amorphous phase. The diffusional measurements should be carried out at low temperatures for very short diffusion times in order to avoid structural changes. Additionally, for the understanding of the mechanism of diffusion in amorphous semiconductors a considerable number of factors must be controlled and taken into account [1]. First of all the diffusional asymmetry and non-linearity (manifested in the strong concentration dependence of the interdiffusion coefficients) [4], the significant pore formation during the diffusional mixing [42], stresses, which are known to affect interdiffusion in crystals, may become more significant in the course of the interdiffusion. Furthermore the kinetics of structural relaxation is also an important factor indicating the need of better understanding of the above process.

These diffusional effects were theoretically studied by Beke and his co-workers [4] e.g. in Si-Ge system using finite element calculations. It was shown, that - due to the strong concentration dependence of D - the initially sharp interface does not flatten but shifts, consuming the Si layer. The diffusion profile should have a very asymmetrical shape: the homogenisation took place by subsequent dissolution of Si into the Ge, where the Si homogeneously distributed during a relatively short time. On the other hand, there was practically no diffusion of Ge into Si. It can be seen in fig.26-28 that the process of intermixing slows down at longer time (with increasing Si content). This strong concentration dependence leads to a significant initial curvature on the $\ln(I/I_0)$ vs. t curve, as well (I/I_0 is the normalised height of the first order small angle X-ray diffraction peak, t is the time). Previous experimental results, obtained from SAXRD measurements also indicated a concentration dependence of the chemical diffusion parameters [1], although later on the observed curvature of the $\ln(I/I_0)$ vs. t plots was rather attributed to the effects of structural relaxation and stresses [29].

Good quality amorphous Si-Ge multilayers with modulation length of $\lambda=2.5$ nm-9 nm and with total film thickness in the 120 nm-200 nm range have been prepared by magnetron sputtering onto (001) silicon wafers. The base pressure of the sputtering system and the argon pressure during the deposition was $5 \cdot 10^{-7}$ mbar and $5 \cdot 10^{-3}$ mbar, respectively. The sputtering rates of Si and Ge were

adjusted between $0.1\text{-}0.25\text{ nm s}^{-1}$. The quality of multilayers was checked by cross-sectional transmission electron microscopy. For annealing, the specimens were placed in high purity (99.999%) Ar atmosphere. The temperature was measured by a NiCr-Ni thermocouple attached to the sample holder. Heat treatments were carried out between $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $460\text{ }^{\circ}\text{C}$ for modulation length of $\lambda=2\text{ - }9\text{ nm}$. The structure of the specimens before and after the heat treatment were determined by small angle X-ray diffraction. θ - 2θ SAXDR measurements were carried out and attenuation of SAXDR peaks was measured after annealing to assess the degree of intermixing.

The rate of attenuation of the first order X-ray satellite peak with annealing time can be related to the concentration independent interdiffusion coefficient D_{λ} through equation (7). The experimental $\ln(I/I_0)$ curves show significant curvature (see fig.26). The origin of this behaviour can be explained by the time [29,43,74] or by the concentration dependence [29] of D , which can be manifested in the following scaling behaviour: (i) if the curvature is due to the structural relaxation the different decay curves should scale together on a common $\lambda^2 \ln(I/I_0)$ versus t curve for different λ [43]. (ii) if there is a strong concentration dependence of $D(c)$ common $\ln(I/I_0)$ versus t/λ^2 plots are expected. The $\lambda^2 \ln(I/I_0)$ versus t and $\ln(I/I_0)$ versus t/λ^2 plots are shown in fig. 29(a-b). It can be clearly seen that the origin of the initial curvature of $\ln(I/I_0)$ curves are due to the concentration dependence rather than to the structural relaxation. Using the evaluation method developed [43], the concentration dependence of D_{λ} can be determined.

Direct experimental evidences on the diffusion asymmetry

In order to check directly the validity of our theory according to which the diffusion is asymmetric, consequently the interface remains sharp and shifts, we made two experiments being able to uncover the concentration composition of our samples. One of them is the Rutherford backscattering (RBS), the other one is Auger depth profiling [69,71].

Rutherford backscattering

Amorphous Si/Ge multilayers were prepared by DC magnetron sputtering. The modulation wavelength was designed to range from 10 to 40 nm

with nearly equal thickness of sublayers. The total thickness of the Si/Ge films varied from 55 to 220 nm.

The specimens were annealed in high purity (99.999%) Ar atmosphere. In order to prevent the crystallisation, the annealing temperature was chosen definitely lower than the recrystallization temperature. The RBS analyses were performed using 1 MeV He^+ beam at the 5 MeV Van de Graaff accelerator of ATOMKI. For increasing the depth resolution glancing incidence was applied. The samples was tilted to 60° .

We tried to detect directly the theoretically predicted thickening of the Ge layer. Several high-resolution RBS analysis were performed for this reason with a depth resolution of 2 nm. However, experimental observation of the above effects was not unambiguous. By evaluation and computer simulation the measured spectra we got the best fit when the thickening effect was taken into account. According to the simulated layer structures the depth resolution at these experimental conditions was not enough to detect directly the thickening of the Ge layer. Although the shifting of the Ge peaks was visible by comparing the measured spectra (fig.32). Therefore, the simulated RBS data unambiguously show the asymmetrical intermixing of Ge and Si.

Auger depth profiling

The structure of the specimens before and after the heat treatment were determined by Auger depth profiling using the following parameters: ion energy 0.8 keV; angle of incident (with respect to the surface normal) 80° ; type of ion Ar^+ and the specimen was rotated during ion sputtering. The sputtering rate of silicon and germanium using these sputtering conditions were the same and thus the sputtering time could be readily transformed to sputter depth. For Auger analysis the following Auger peaks have been recorded: Ge 52 eV and Si 92 eV. The concentration was calculated by comparing the Si peak with the one measured on pure silicon substrates; correction for backscattering was made [64,72].

Because of the ion sputtering induced alterations, the measured depth profile is a distorted version of the original concentration distribution. A recently developed trial and error method was used to calculate the original concentration distribution from the measured depth profile [71].

Figure 35 shows one period of the measured depth profile for the as-received and annealed specimens. It is clear that the structure of specimen has been changed due to the annealing; the thickness of the silicon layer decreased, and the silicon concentration in germanium layer increased. On the other hand, no germanium could be observed in the silicon layer. It should be mentioned that silicon was also present in germanium layer of the as-received specimens. This could be attributed to some contamination from the sputtered system.

In the case of the as-received specimen, the best agreement between the measured and simulated depth profile was obtained by supposing an original structure of 18.6 ± 0.6 nm $\text{Ge}_{94\%}\text{Si}_{6\%}$ and 17.2 ± 0.5 nm pure Si, and an interface waviness of 1.8 nm amplitude. Figure 36 shows the measured and simulated depth profiles for a period of the depth profiles in the case of the heat treated specimen. In this case we have obtained the following structures: 21.3 ± 0.7 nm $\text{Ge}_{86\%}\text{Si}_{14\%}$ and 14 ± 0.5 nm pure Si.

The results clearly show that the diffusion is very asymmetric. In accordance with the theoretical calculations [4], the silicon could enter into the germanium layer but the germanium could not diffuse into the silicon. At the same time, due to the silicon diffusion the germanium layer become thicker and the thickness of Si is decreased from 17 to 14 nm. It is also clear that during the heat treatment the sharpness of the interface remained the same, which is also in accordance with the calculations. On the other hand, our results clearly indicate that the diffusion coefficient should strongly depend on the concentration and consequently SAXRD measurements cannot be interpreted by neglecting non-linear effects.

Investigation of optical changes in amorphous Si/Ge multilayers

The modulation length and the composition of the modulated materials determine the optical parameters and stability conditions [43,77], but e.g. the details of photo-stimulated transformations are not well established up today. For this reason we investigated the changes of optical parameters during interdiffusion of amorphous Si/Ge multilayers and the results were compared to previous results obtained on chalcogenide materials, studied under similar conditions of light illumination and heat treatment [82]. The aim of this work was

to discuss the common feature of stimulated structural transformation, optical recording, as well as possible applications, and to determine the characteristics and mechanism of the light- or heat-induced structural changes and interdiffusion as well as their interrelation with the optical parameters.

The structure, optical and electrical characteristics of amorphous Si and Ge layers are widely studied and our investigations on laser-induced structural transformations of amorphous Si/Ge multilayers resulted interesting results [83]. It was shown that these multilayers were stable against crystallisation, but under high power laser irradiation ($\lambda=0.63\text{ }\mu\text{m}$, $P=1\text{-}100\text{ W/cm}^2$) at room temperature other structural transformations occur, which can be attributed to local heating. Furthermore, from a comparison with the behaviour of amorphous Se/As₂S₃ multilayers, it was concluded that – in contrast to the Si/Ge system – in this case the photo-stimulated interdiffusion (without direct heating) played an important role in the change of the optical properties. Such a comparison can bring additional information about the role of photo-induced structural effects in intermixing as well [71,77,82].

It was shown that the well-known blue-shift of the fundamental absorption edge in an as-deposited compositionally modulated amorphous Si/Ge and As₆Se₉₄/Se₈₀Te₂₀ multilayers (with periods of 4-8 nm) is further enhanced due to the thermal or laser-induced intermixing of adjacent layers [81]. The laser-induced intermixing process, as supported by experiments and model calculations, can be attributed to both the local heating and photo-effects in As₆Se₉₄/Se₈₀Te₂₀ multilayers, while only the thermal effects were observed for Si/Ge multilayers. This latter behaviour is universal for all multilayers where solid solutions may be created. Structural transformations, based on this enhanced interdiffusion, provides good capability for spatially patterning optoelectronic devices and digital information recording.

VIII. Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom témavezetőmnek, Dr. Langer Gábornak, és Dr. Beke Dezsőnek a DE Szilárdtestfizika Tanszék vezetőjének, akik lehetővé tették és segítettek a doktori munkám elvégzését, valamint az eredmények kiértékelésében és értelmezésében nyújtott segítségükért.

A DE Szilárdtestfizika Tanszéken, a munkám során közvetlenül velem dolgozó kollegáknak, Dr. Erdélyi Zoltánnak és Dr. Daróczi Lajosnak.

Az ATOMKI munkatársai közül Dr. Simon Alíznek az RBS mérések elvégzéséért és Dr. Kis-Varga Miklósnak a röntgendiffrakciós méréseknél nyújtott segítségeiért.

Köszönet illeti Dr. Menyhárd Miklóst és csoportját (MFA) az Auger-mérések elvégzéséért és kiértékelésben nyújtott segítségükért.

Az Ungvári Állami Egyetem Optoelektronikai Tanszékéről elsősorban Dr. Kökényesi Sándornak és Malyovanik Misának köszönöm az optikai mérések során nyújtott segítségüket.

IX. Irodalomjegyzék

- [1] S.M.Prokes, F.Spaepen, *Appl. Phys. Lett.* 47 (1985) 234
- [2] S.M.Prokes, K.L.Wang, *Appl. Phys. Lett.* 56 (1990) 2628
- [3] D.L.Beke, P.Nemes, Z.Erdélyi, I.A.Szabó, G.A.Langer, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 528 (1998) 99
- [4] Z.Erdélyi, D.L.Beke, P.Nemes, G.A.Langer, *Phil. Mag.* A79/8 (1999) 1757-1768
- [5] F. Spaepen, in *Physics, fabrication and application of multilayered structures*, ed. P.Dhez and C.Weisbuch, Plenum Press, New York and London (1988) pp. 199-214
- [6] J.W. Cahn and J.E.Hilliard, *J. Chem. Phys.* 28 (1958) 258
- [7] L.D. Garham, R.W.Kraft, *Tans. Met. So. AIME*, 236 (1966) 94
- [8] M.Bobeth, M.Hentschel, G.Diener, W.Pompe and A.Ullrich, *Mat. Sci. Forum*, 294-296 (1999) 613
- [9] W.Pompe, A.Ullrich and M.Bobeth, *Mat. Res. Symp. Proc.* In press
- [10] J.S.Langer, *Annals of Physics*, 65 (1971) 53
- [11] D.J.Sroloviz, *Acta Metall.* 37 (1989) 621
- [12] D.Sridhar, J.M.Rickman and D.J.Srolovitz, *J. Appl. Phys.* 82, (1997) 4852
- [13] A.Dudas, G.A.Langer, D.L.Beke, M.Kis-Varga, L.Daroczi, Z.Erdelyi, *J. Appl. Phys.* 86, (1999) 2008
- [14] A.L.Roytburd, *Proc. Of Int. Conf. On Solid State Phase Transformation '99* (eds. M.Koiwa, K.Otsuka, t.Miyazaki), The Japan Institute of Metals (1999) p.1275
- [15] Y.G.Nakagama and G.C.Weatherly, *Met.Transaction*, 3 (1972) 3223
- [16] J.D.Livingston and J.W.Cahn, *Acta Metall.* 22 (1974) 387
- [17] I.Kaur, Y.Mishin, W.Gust, *Fundamentals of Grain and Interphase*

- Boundary Diffusion* J.Wiley & Sons, Chichester (1995) p.41
- [18] J.W.M. DuMond and J.P.Youtz, *J. Appl. Phys.* 11 (1940) 357
- [19] M.Hillert, *Sc. D. Thesis*, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts (1956)
- [20] A.L.Greer and F.Spapen, in *Synthetic Modulated Structure Materials III.* (ed. L. Chang and B.C. Giessen, eds.), pp. 419-486, New York Academic Press (1985)
- [21] H.Yamauchi and J.E.Hilliard, *Scripta Metal.* 6 (1972) 909-914
- [22] H.E.Cook, D. de Fontaine and J.E.Hilliard, *Acta. Metall.* 17 (1969) 765-773
- [23] J.W.Cahn, *Acta. Metall.* 9 (1961) 795-801
- [24] J.W.Cahn, *Acta. Metall.* 10(1962) 179-183
- [25] H.E.Cook, D.de Fontaine, *Acta. Metall.* 17 (1969) 915-924
- [26] H.E.Cook, D.de Fontaine, *Acta. Metall.* 19 (1971) 607-616
- [27] M.Born and K.Huang, *Dinamical Theory of Crystal Lattices*, Oxford University Press, Oxford (1954)
- [28] G.B.Stephenson, *Scripta Metall.* 20 (1986) 465
- [29] F.Spaepen, *Journal of Mag. Mag. Mat.* 156 (1996) 407-410
- [30] M.Hillert, *Acta. Metall.* 9 (1961) 525-535
- [31] T.Tsakalakos, *Interdiffusion and enhanced elastic modulus effect in composition modulated Cu-Ni thin films*, PhD. Thesis, Northwestern University (1977)
- [32] J.W.Cahn, *Acta. Metall.* (1961) 795-801
- [33] D.de Fontaine, *PhD Thesis*, Northwestern University, Evanston, Illinois (1967)
- [34] J.E.Hilliard, *Phase Transformation Metals*, Ohio: American Society of Metals (1970) 497-560

- [35] E.S.K. Menon, D.de Fontaine, *Scripta Metall.* 27 (1992) 395-400
- [36] G.B.Stephenson, *Acta Metall.* 36 (1988) 2663
- [37] I.Daruka, I.A.Szabó, D.L.Beke, Cs.Cserhati, A.Kodentsov, F.J.J. van Loo, *Acta Mater.* 44 (1996) 4981
- [38] W.Frank, U.Gössele, H.Mehrer, A.Seger in *Diffusion in Crystalline Solids*, (ed. G.E.Murch, A.S.Nowick) Academic Press. New York (1984) pp. 63
- [39] C.Janot, A.Bruson, G.Marchal, *J. de Phys.* 47 (1986) 1751
- [40] S.M.Prokes, *PhD Thesis*, Harward Univ. Cambridge, Mass. (1986)
- [41] S.M.Prokes, F.Spaepen, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 77 (1987) 305
- [42] L.Daróczi, D.L.Beke, G.Langer, Gy.Radnóczy, Zs.Czigány, *J. of Magn. And Magn. Mat.* 156 (1996) 417
- [43] D.L.Beke, G. A.Langer, A. Csik, Z.Erdélyi, M.Kis-Varga, I.A.Szabó, Z.Papp, *Defect and Diffusion Forum* 194-199 (2001) 1403-1416
- [44] S.D.Theiss, F. Spaepen, M.L.Aziz, *App. Phys. Lett.* 68 (9) (1996) 1226
- [45] S.D.Theiss, S.Mitha, F. Spaepen, M.L.Aziz, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 321 (1994) 59
- [46] Troy W. Bardee, Jr. In: *Synthetic Modulated Structures III*. (ed. L. Chang and B.C. Giessen, eds.), pp. 313-388, New York Academic Press (1985)
- [47] J.W.M. DuMound and J.P.Youtz, *Phy. Rev.* 48 (1935) 703
- [48] L.Esaki, *IEEE J. Quantum Electronics* 22 (1986) 1611
- [49] T.Katsuyama and S.M.Bedair, *J. Appl. Phys.* 63 (1988) 5098
- [50] G.Theodorou, N.D.Vlachos, C.Tserbak, *J. Appl. Phys.* 76 (1994) 5294
- [51] *Multicomponent and multilayered Thin Films for Advanced Microtechnologies: Techniques, Fundamentals and Devices*, Vol.234, ed.O.Auciello and J. Engemann, NATO ASI Series E: Applied, Kluwer Academic Publishers (1993).
- [52] A.Kikineshi, *Optical Engineering* 346 (1995) 1040

- [53] H.Presting, *Thin Solid Films* 321 (1998) 186
- [54] K.Dinklage, R.Frerich, *J. Appl. Phys.* 34 (1963) 2633
- [55] J.B.Kortright, St.Joks, E.Ziegler, *J. Appl. Phys.* 69 (1991) 168
- [56] E.Vateva, D.Nesheva, *J. of Non-cryst. Solids* 191 (1995) 205
- [57] T.K.Hatwar, Y.S.Tyson, C.F.Brucker, *J. Appl. Phys.* 81 (1997) 3839
- [58] J.G.Booth (ed.), *Pros. Second Int. Symp. On Metallic Materials*, *J. Magn. Magn. Mat.* (1996) 156
- [59] *Thin film processing and characterization of high-temperature superconductors*. Ed.: James M.E.Harper, Richard J.Colton & Leonard C. Feldman. American institute of Physics (1988)
- [60] D.A.Glocker, S.I.Shak (eds.), *Handbook of thin film process technology* Institute of Physics Publishing, Bristol & Philadelphia (1995)
- [61] L.I.Maissel, M.H.Francombe, *An Introduction to Thin Films* Gordon & Breach (1973)
- [62] E.Fullerton, I.K.Schuller, H.Vanderstraeten, Y.Bruynseraede, *Phys. Rev.* B45 (1992) 9292
- [63] J.M.Walls (ed.), *Methods of surface analysis* Cambridge Univ. Press, Cambridge (1989)
- [64] M.Menyhard, *Surface and Interface Analysis* 26 (1998) 1001
- [65] W.-K.Chu, James W.Mayer, Marc-A.Nicolet, *Backscattering Spectrometry*, Academic Press, New York (1978)
- [66] E.Szilágyi, *Nucl. Inst. and Meth. In Phys. Res. B* 161-163 (2000) 37-47
- [67] D.L.Beke, A.Dudas, A.Csik, G.Langer, M.Kis-Varga, L.Daroczi, Z.Erdelyi, *Function Materials* 6 (1999) 539
- [68] A.Csik, D.L.Beke, G.A.Langer, Z.Erdelyi, L.Daroczi, K.Kapta, M.Kis-Varga, *Vacuum* 61 (2001) 297
- [69] A.Simon, A.Csik, F.Pászt, Á.Z.Kiss, D.L.Beke, L.Daroczi, Z.Erdelyi,

- G.A.Langer, *Nucl. Inst. and Methods B* 161-163 (2000) 472
- [70] S.M.Tadayyon, O.Yoshinari, K.Tanaka, *Jpn.J.Appl. Phys.* 31 (1992) 2226
- [71] A.Csik, G.A.Langer, D.L.Beke, Z.Erdelyi, M.Menyhard, A.Sulyok, *J. of Appl.Phys.* 89/1 (2001) 804
- [72] M.Menyhard, A.Barna, J.P.Biersack, K.Järrendhal, J.E.Sundgren, *J.Vac.Sci.Technol.* A13 (1995) 1999
- [73] X.Yan, T.Egami, E.E.Marinero, R.F.C.Farrow, H.C.Lee, *J.Mater.Res.* 7 (1992) 1309
- [74] P.C.McIntyre, D.T.Wu, M.J.Nastasi, *J.Appl.Phys.* 81 (1997) 637
- [75] N.F.Mott, E.A.Davis, *Electron Processes in Non-Crystalline Materials* Clarendon Press, Oxford (1979)
- [76] A. Csik, M.Malyovanik, J.Dorogovics, A.Kikineshi, D.L.Beke, I.A.Szabo, G.Langer, *Journ. of Optoelectronics and Advanced Materials* 3 (2001) 33
- [77] A.Kikineshi, *Optical Memory and Neural Networks* 4 (1995) 177
- [78] A.Kolobov, K.Tanaka, *Journ. Of Optoelectronics and Advanced Materials* 1 (1999) 3
- [79] E.Abraham, J.M.Halley, *Appl. Phys. A.* 42 (1987) 279
- [80] M.J.Lax, *Appl. Phys.* 48 (1977) 3919
- [81] M.Malyovanik, S.Ivan, A.Csik, G.A.Langer, D.L.Beke, S.Kökényesi *J. Appl. Phys.* Közlésre beküldve
- [82] V.Palyok, A.Mishak, I.A.Szabo, D.L.Beke, A.Kikineshi, *Appl.Phys.* A68 (1999) 489
- [83] M.Hiroshe, S.Miyazaki, *JARECT Vol.22, Amorphous Semiconductors Technology & Devices.* OHM North-Holland (1987) 147

Diffúzió Si/Ge multirétegekben

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

Írta: Csik Attila, okleveles fizikus

Készült a Debreceni Egyetem fizika tudományok doktori iskola szilárdtestfizika és
anyagtudomány programja keretében

Témavezető: Dr. Langer Gábor

A doktori szigorlati bizottság:

elnök: Dr.
tagok: Dr.
Dr.

A doktori szigorlat időpontja: 200... .

Az értekezés bírálói:

Dr.
Dr.

A bírálóbizottság:

elnök: Dr.
tagok: Dr.
Dr.
Dr.
Dr.

Az értekezés védésének időpontja: 200... .