

**Méretfüggő fizikai jelenségek
vákuumpárolgattatással készült nanoszerkezetekben**

MTA doktori értekezés

Molnár György

MTA EK Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Intézet

Budapest, 2017

Tartalomjegyzék

Bevezetés és célkitűzések	4
1. Modellanyagok, kialakulási folyamatok	7
1.1. Nanotechnológia	7
1.2. Szilicidek	8
1.3. Szilárdfázisú vékonyréteg reakciók	10
1.4. Deformáció indukált önszerveződés heteroepitaxiális vékonyrétegekben	15
2. Kísérleti módszerek	17
2.1. Vákuumpárolgatatás	17
2.2. A vákuumpárolgatatás módszerei és eszközei	21
2.3. Reflexiós nagyenergiás elektrondiffrakció (RHEED)	23
2.4. A leválasztást követő ex situ mérési módszerek	25
3. Gadolínium-szilicid vékonyrétegek kialakulásának leírása	28
3.1. A szilícium hordozó orientációjának hatása gadolínium-szilicid fázisok képződésére	29
3.2. Gadolínium-szilicid fázisok képződése 20 nm-nél vastagabb kiinduló Gd réteg esetén	34
3.3. Kinetikus mintázatképződés Gd vékonyréteg és Si(100) hordozó szilárdfázisú reakciójában	37
4. Epitaxiális erbium-szilicid szigetek fejlődése Si(001) hordozón	42
5. Réz fémzés kölcsönhatásai ritkaföldfémekkel és ritkaföldfém-szilicidekkel	49
6. Vas-szilicid vékonyrétegek tulajdonságai Si hordozón	55
6.1. Vas-szilicid vékonyrétegek Si(111) hordozón	56
6.2. Vas-szilicid vékonyrétegek Si(001) hordozón	60
7. Vas-szilicid nanoszerkezetek kialakítása reaktív leválasztási epitaxia (RDE) módszerével	65
7.1. Vas-szilicid nanoszerkezetek kialakítása rövid idejű RDE hőkezeléssel	65
7.2. RDE hőkezeléssel készült vas-szilicid nanoobjektumok szerkezetvizsgálata	69
7.3. RDE növesztést követő hosszú idejű hőkezelések hatása	73
8. Vas-szilicid nanoszerkezetek kialakítása leválasztást követő hőkezeléssel	78
8.1. Vas-szilicid nanoszerkezetek kialakulása a hőkezelési hőmérséklet és a vastagság függvényében Si(001) hordozón	79

8.2. Vas-szilicid nanoszerkezetek kialakulása a hőkezelési idő függvényében Si(001) hordozón	82
8.3. Vas-szilicid nanoszerkezetek kialakulása Si(111) hordozón	84
8.4. Vas szilicid nanoszerkezetek nukleáció kontrollált növekedése Si(001) hordozón	87
9. Germánium nanoszerkezetek kialakítása elektronágys párologtatással	90
10. Alkalmazások: Epitaxiális kobalt-szilicid rétegek kialakítása technológiai célokra	96
10.1. Titánnal segített CoSi_2 epitaxia Si/Si ₈₀ Ge ₂₀ (100) hordozón	96
10.2. Szén nanocsövek szelektív növesztése CoSi_2/Si határfelületen	99
10.3. Gyémánt növesztése CoSi_2 epitaxiális vékonyrétegeken	101
11. Arany-szilicid képződés megakadályozása: arany nanorészecskék SiO_x/Si hordozón	104
12. Új tudományos eredmények – tézispontok	113
Publikációk jegyzéke	117
Köszönetnyilvánítás	122
Hivatkozások	123

Bevezetés és célkitűzések

Mottó:

Why cannot we write the entire 24 volumes of the Encyclopaedia Britannica on the head of a pin?.....What kind of manufacturing processes would we use?.....One possibility we might consider,.....would be to evaporate the material. (R. P. Feynman, 1959.)

Jelen értekezés tárgya: vákuumpárolgatással, mint hagyományos vékonyréteg technológiai módszerrel és méretfüggő fizikai jelenségek felhasználásával, (szilárdfázisú reakciók és önszerveződési jelenségek) fémes és félvezető nanoszerkezetek (pl. vékonyrétegek, nanoméretű szigetek és huzalok) előállítása és tulajdonságainak vizsgálata. Ez a kutatás a kísérleti fizikai anyagtudomány tárgykörébe tartozik. Kérdésfeltevései és megoldásai a szilárdtest-fizikához, míg motivációi az elektronikus anyagok technológiájához állnak közel. A kutatás során a fizikai törvényeket és összefüggéseket mintegy szerszámokként használjuk, hogy segítségükkel előállíthatókká váljanak a kívánt tulajdonságú objektumok. Az anyagtudományi kutatások indokoltságát az adja, hogy az egész világon nanotechnológiai forradalom zajlik, ami átalakítja a jövő gazdaságát és az emberek mindennapi életét. A nanotechnológia magában foglalja a nanoméretű objektumok előállítását, a méretükkel összefüggő fizikai tulajdonságaik megismerését, majd eszközök tervezését és kialakítását, amelyeknek nanoszerkezetek az építőkövei. A maga lehetőségeivel a hazai kutatóközösségnek is be kell kapcsolódnia ebbe a munkába. Ez nem csak minősítés jellegű hozzájárulást kíván, hanem preparatív tudás megszerzésére is szükség van.

A nanoszerkezetek előállítása és alakítása az egyik leglényegesebb része a nanotechnológiának. Az elvárt fizikai tulajdonságok és alkalmazási lehetőségek csak úgy válhatnak elérhetővé, ha képesek vagyunk a megfelelő kémiai összetétellel, a kívánt méretben és morfológiával, valamint az ideális kristályszerkezetben létrehozni az objektumokat. A nanoanyagok tulajdonságai lényegesen eltérhetnek a tömbi anyagok jellemzőitől, ami általában a fellépő méreteffektusok és a megnövekedett felület következménye.

A hivatalos definíció szerint a 100 nm-nél vékonyabb rétegek kétdimenziós nanoszerkezeteknek minősülnek. Az értekezés címében összefoglalóan, ebben a kiterjesztett értelemben használjuk a nanoszerkezetek kifejezést. Az értekezés szövegében az egyértelműség követelménye miatt; vékonyréteg alatt összefüggő réteget értünk, nanoszerkezetek alatt pedig nanoméretű, különböző alakú, különálló objektumokat.

Az elmúlt több mint negyven évben a szilícium alapú félvezető technológia volt a domináns a világ félvezető iparában. A tranzisztorok méretének csökkenésével, egyre több fért el belőlük azonos területű áramkörön. Ezen idő alatt óriási ismeretanyag keletkezett a szilícium vonatkozásában, és az egykristályos szilícium szeletek gyártástechnológiája szinte tökéletesen megbízhatóvá vált. Ez nem csak az ipari felhasználás szempontjából lényeges, hanem a kutatás számára is nagy előny, ha rendelkezésre áll egy csaknem teljesen ismert tulajdonságú hordozó, vagy kölcsönható anyag. Az értekezés fejezeteinek túlnyomó többségében a szilícium szerepet kap részben hordozóként, fém-szilicidek esetében pedig hordozóként és reagáló anyagként is.

Az értekezés szerzője doktori ösztöndíjasként kapcsolódott be a múlt század 80-as éveiben a KFKI Mikroelektronikai Kutató Intézetében folyó szilicid kutatásba. Gadolínium-

szilicid vékonyrétegek vizsgálatából készítette kisdoktori, majd később kandidátusi értekezését is. Jelen értekezés az ezt követő évek kutatásaiból mutat be eredményeket, elindulva a szokványos vékonyréteg geometriától és eljutva a fémes illetve félvezető nanoszerkezetekig.

A kutatási célok a következők: Különböző fém-szilicid szilárdfázisú vékonyréteg reakcióinak leírása és tervezhetővé tétele. Szilicid és egyéb szilícium technológiához kapcsolódó, önszerveződéssel kialakult nanoszerkezetek előállítása és megjelenési feltételeinek megállapítása. Ezen belül:

- Gadolínium-szilicid vékonyrétegek hordozó orientáció- és vastagságfüggő fázisviszonyainak tisztázása, a kialakulási mód megállapítása.
- Erbium-szilicid nanoszerkezetek létrehozása, és megjelenési formáinak változtatása.
- Különböző vas-szilicid vékonyrétegek és nanoszerkezetek kialakítása, méret- és fázis viszonyaik tervezhetővé tétele.
- Réz fémzés és ritkaföldfém alapú kontaktusanyagok kölcsönhatásainak felderítése.
- Eltemetett, egykristályos germánium nanorészecskék kialakulási viszonyainak meghatározása.
- Epitaxiális kobalt-szilicid rétegek kialakítási technológiájának kidolgozása újszerű alkalmazások céljára.
- Különleges arany nanoobjektumok kialakítása, méretfüggő elektronszerkezetük első megméréséhez és katalízis vizsgálatokhoz.

Az értekezés felépítése a hagyományos szerkezetet követi. Az irodalmi részben a nanotechnológia tárgykörének hivatalos meghatározása után a legfontosabb modellanyagok, a szilicid bemutatása következik. Ezt követi a méretfüggő szilárdfázisú vékonyréteg reakciók ismertetése. Majd, a deformáció indukált önszerveződés bemutatása következik. A kísérleti módszerek ismertetése során a vákuumpárolgatás és réteg-kialakulás jellemzői kerülnek bemutatásra. A minták minősítési módszerei közül a reflexiós nagyenergiás elektrondiffrakciós (RHEED) módszert mutatom be részletesen, mert ez hazánkban egyedinek mondható. A leválasztást követően használt minősítő módszerek standard, jól ismert mérési eljárások, ezért ezeket csak korlátozott terjedelemben írom le.

A saját kísérleteket és eredményeket bemutató fejezetek elején röviden ismertetem az előzményeket és az adott vizsgálatok motivációját. Ezt követi a mintakészítés és mérési módszerek bemutatása, ami preparatív kutatás révén szerves része a kísérleteknek. Ezután az eredmények részletes bemutatására kerül sor. A nagy fejezetek a modellanyag és időrend szerint vannak csoportosítva. Így bizonyos korábban megszerzett ismeretek más modellanyagok vizsgálata során előzményként felhasználhatók. Az anyagok sora a legrégebben vizsgált gadolínium-szilicid vékonyrétegekkel kezdődik, majd ezt követi az erbium-szilicid nanoszerkezetek ismertetése. A következő fejezet réz fémző rétegek reakcióit mutatja be az előző kétfajta ritkaföldfém alapú vékonyrétegekkel. Utána, vas-szilicid vékonyrétegről és nanoszerkezetekről lesz szó több fejezeten keresztül. A következő rész germánium nanorészecskék rendeződéséről szól. Majd, célorientáltan tervezett, epitaxiális

kobalt-szilicid rétegek három alkalmazását mutatom be. Végül, különleges arany nanoszerkezetek megtervezéséről, méretfüggő elektronszerkezetük első meghatározásáról és alkalmazhatóságáról lesz szó.

Az értekezés záró részében ismertetem az új tudományos eredmények összefoglalását: a tézispontokat. Ezt követi a publikációs jegyzék, ami tartalmazza a tézispontokhoz kapcsolódó publikációkat, az értekezés témaköréhez szorosan tartozó más publikációkat és az adott időszak egyéb nanotudományi cikkeit. A köszönetnyilvánítás után az értekezést a hivatkozások jegyzéke zárja.

1. Modellanyagok, kialakulási folyamatok

1.1. Nanotechnológia

A nanotudomány és nanotechnológia egészen modern fogalmak, annak ellenére, hogy nanoszerkezetű anyagokat évszázadok, sőt évezredek óta használnak. Például, középkori katedrálisok üveglakainál a színeket nanoméretűvé őrölt fém- és más adalékokkal hozták létre. Korábban már az egyiptomiak használtak szemfestékként galenit, azaz ólomszulfid nanokristályokat, amelyek a természetben ~5 nm-es méretben fordulnak elő. Nagyon híres a British Múzeumban található úgynevezett „Lükurgosz kupa” az időszámításunk előtti 4. századból (1. ábra) [1]. A rubin üvegből készült kupa visszavert fényben zöldnek, míg átmenő fényben pirosnak látszik. A vizsgálatok szerint ezt a viselkedést az üvegben elosztatott 5-60 nm-s arany részecskék okozzák.



1. ábra: A Lükurgosz kupa rubin üvegből készült. Reflektált fényben zöldnek, míg átmenő fényben pirosnak látszik a benne található arany nanorészecskék miatt.

A modern nanotechnológia kezdetének Richard P. Feynman-nak az 1959. december 26.-án, az Amerikai Fizikai Társaságnak, a California Institute of Technology egyik termében tartott éves konferenciáján elhangzott előadását tekintik [2]. Ennek címe: „There’s Plenty of Room at the Bottom” azóta szállóigévé vált. Ebben az előadásban tette fel a híres kérdését, hogy „miért nem tudjuk az Encyclopaedia Britannica 24 kötetét egy (gombos)tű fejére felírni?” Megoldásként, az alulról való, atomonkénti építkezést javasolta. Ennek lehetséges eszközeként a párologtatást nevezte meg, aminek külön alfejezetet szánt: „Miniaturization by Evaporation”. A több mint ötven évvel ezelőtti gondolatai mára testet öltenek, és megvalósul az általa megjósolt tárolható adatsűrűség.

A múlt század végétől egyre szélesebb körben terjedtek a nanokutatások, és 2000-ben az USA kormányzata nemzeti programmá nyilvánította a nanotechnológiát [3]. Ebben a dokumentumban meghatározták, hogy mit értenek nanotechnológia alatt: „A nanotechnológia lényege a molekuláris szinten való munkavégző képesség, ahol atomról atomra hozunk létre nagy szerkezeteket, alapvetően új tulajdonságokkal. A nanotechnológia olyan anyagokkal és rendszerekkel foglalkozik, amelyeknek a szerkezete és komponensei új és lényegesen fejlettebb fizikai, kémiai és biológiai tulajdonságokkal, jelenségekkel és folyamatokkal rendelkeznek, nano skálájú méreteik következtében. ... Jellemző dimenziójuk 1 és 100 nm közé esik.”

Az Európai Unió 2011-ben adta meg a nanoanyagok definícióját [4]. „Nanoanyag az, amelyben az alkotóelemek valamelyik mérete a méter egy milliomod részének az ezredrészétől, a méter egy milliomod részének a tizedéig terjedő tartományban van”. Eszerint, a nanoanyagok lehetnek: 0D (0 dimenziós) (kvantumpöttyök), 1D (kvantum huzalok, nano huzalok), 2D (monorétegek, vékonyrétegek), 3D (minden dimenziójukban 100 nm alatti részecskék, klaszterek). A 0D és 3D nanoszerkezetek között nincs éles választóvonal, 0D-s anyagoknak tekintik azokat, amelyek már kvantumos effektusokat mutatnak. Ezekből eszközöket a „nanoépítészet” (nanoarchitectonics) módszereivel lehet létrehozni [5].

Jelen értekezés vékonyrétegei és nanobjektumai kevés kivételtől eltekintve teljesítik a nanoanyagokra vonatkozó méretbeli kritériumokat, ezért indokoltan nevezhetők nanoszerkezeteknek.

1.2. Szilicidek

A szilicidek a jelen értekezés legfontosabb modellanyagai, amelyek definíció szerint olyan vegyületek, amelyek fém és szilícium atomokból állnak. Az első szilicideket a 20. század elején Moissan készítette [6]. Elektromos kemencéjében képes volt többféle szilicid létrehozására, fém és szilícium összeolvasztásával. A későbbi kutatások tömbi anyagokon a kristályszerkezetük meghatározására, fizikai tulajdonságaik megértésére irányultak [7, 8]. A szilicid vékonyrétegek kutatása akkor kapott lendületet, amikor felmerült a gyakorlati felhasználás lehetősége. Ezt az integrált áramkörü technológia fejlődése hozta meg, ahol Schottky gátként, ohmos kontaktusként, alacsony ellenállású kapuként jutottak szerephez [9]. A szilicidek megfelelnek a legfontosabb elvárásoknak; kicsi az ellenállásuk, a gyártás során szükséges magas hőmérsékleten is stabilak maradnak, a technológiai sorba illeszthetők, s ellenállnak az elektromigrációnak [10, 11].

A szilicidek leggyakoribb osztályozási szempontja a fém összetevő szerinti csoportosítás. Ennek az ad alapot, hogy a periódusos rendszer bizonyos tartományaiban található fémekkel képződött szilicid vékonyrétegek tulajdonságai nagyon hasonlóak [12]. A három legfontosabb csoport az 1. táblázatban látható.

Tulajdonság	Közel-nemesfém	Hőálló (refractory) fém	Ritkaföldfém
Első fázis:	M_2Si	MSi_2	MSi_2
Képződési hőmérséklet:	200°C	600°C	350°C
Növekedési jelleg: (a vastagság időfüggése)	$x \sim t^{1/2}$	$x \sim t$	nem réteges
Aktivációs energia	1,1-1,5 eV	>2,5 eV	n.a.
Diffundáló komponens:	fém	Si	Si
Schottky gát n-Si-on:	0,66-0,93 eV	0,52-0,68 eV	0,40 eV
Ellenállás:	20-100 $\mu\Omega\text{cm}$	13-1000 $\mu\Omega\text{cm}$	100-300 $\mu\Omega\text{cm}$

1. táblázat: Szilicid vékonyrétegek tulajdonságai a fém összetevő szerint csoportosítva.

A szilicidek képződésének legelterjedtebb módja, amikor két szilárd fázis közötti reakcióban jönnek létre. A két szilárd fázis közvetlen kontaktusban van egymással, s a reakció a folyadékfázisú képződés hőmérsékleténél jóval alacsonyabb hőfokon megy végbe [13]. Ha tekintünk egy fém szilícium fázisdiagramot, abból leolvashatjuk, hogy adott hőmérsékleten milyen szilicidek létezhetnek. Tömbi anyagok szilárdfázisú reakciójában ezek a fázisok meg is jelennek. Vékonyrétegekben a képződésnél felmerülő problémák egyike, hogy a szilicidek egyensúlyi fázisdiagramjában található fázisok közül nem mindegyik jelenik meg a síkbeli vékonyréteg reakcióban [14]. Tapasztalati tény, hogy legtöbbször egy fémbe gazdag szilicid (M_2Si) alakul ki elsőként, ezt követi a monoszilicid (MSi), majd a végfázis a diszilicid (MSi_2), amelyik a legstabilabb. Az is előfordul, hogy csak egyetlen végfázis képződik [15].

A rétegleválasztás során, a fém szobahőmérsékleten is kialakít bizonyos kötéseket a Si hordozóval [16], illetve a majdnem elkerülhetetlen SiO_2 felületi oxidréteggel. A szilícium atomok kovalens kötését fel kell törni a fém-szilícium reakcióhoz. Magas hőmérsékleten a fononok energiája elég ahhoz, hogy a leggyengébb felületi kötések felszakadjanak. Az aktív szilícium atomok mennyiségét a kötések felszakításának sebessége határozza meg. Ekkor a kialakuló szilicid réteg vastagsága arányos lesz az eltelt idővel (reakció kontrollált növekedés). Ha a kialakuló fázis vastagsága a képződés során az idő négyzetgyökével arányos, akkor diffúzió kontrollált növekedésről beszélünk.

A szilárdfázisú reakció során a domináns diffundáló komponenst marker kísérletekkel lehet megállapítani [17]. A marker atom olyan jelző atomot jelent, amelyik a szilicid reakciót nem befolyásolja, de elmozdulásából következtetni lehet a gyorsabban diffundáló komponensre. Jelzőként nemesgázokat (Xe, Kr), vagy radioaktív szilíciumot használtak [18].

Amint az 1. táblázatból látható, a szilicidek ellenállása többnyire fémes jellegű, tehát ohmos kontaktusként használhatók, de kisebb számban léteznek félvezető szilicidek is. Az első szilicid vékonyrétegeket Schottky gát céljára Lepselter és munkatársai készítették 1969-ben a Bell Laboratóriumban [19]. Tiszta fém vékonyréteg és szilícium reakciójában keletkező szilicid réteg hozza létre a legmegbízhatóbban reprodukálható Schottky gátat Si-n. A gát magasságok n-típusú szilíciumon 0,38 eV-tól ($GdSi_2$) [20], 0.94 eV-ig ($IrSi_3$) [21] változnak. A megbízhatóság és reprodukálhatóság azon alapszik, hogy a fém-szilícium kölcsönhatás során eltolódik a határfelület, s az esetleges felületi szennyezések ugyancsak eltolódnak a határfelületről. Hasonlóképpen, ohmos kontaktusok számára is atomosan tiszta határfelületeket lehet létrehozni, s így a vezetési tulajdonságok nem változnak a határfelületi szennyezések miatt [22].

Szilicid vékonyrétegekben gyakran lépnek fel mechanikai feszültségek [23, 24] amelyek már a fémréteg kialakításától kezdve megfigyelhetők. Okozói lehetnek; a réteg által indukált kristályhibák a hordozóban [25], a reakció által létrehozott térfogat változások, a rácsállandók különbözősége, a komponensek feldúsulásai [26]. Ezen feszültségek befolyást gyakorolnak a határfelületi állapotokon keresztül a fém-félvezető kontaktus elektromos tulajdonságaira is [27]. Az epitaxiálisan növesztett szilicidek esetén lehet a feszültségeket minimalizálni a rétegben [28]. Epitaxiálisan elvben csak azok a szilicidek növeszthetők, legalábbis még elfogadható vastagságban, amelyeknél a rácsállandó különbség a hordozó és a

réteg között kisebb 10%-nál. Nagyobb rácsállandó különbség mellett is van lehetőség epitaxiális növekedésre, de csak kivételes esetekben, elforgatott rácsokkal [29].

Az epitaxiális szilicideket jelenleg is kutatják a grafénszerű, 2 dimenziós szilicén előállításával kapcsolatosan. Egyes szilicidek (CaSi_2) rácsában szilicén síkok találhatók, míg más szilicideken (MoSi_2) felületi rekonstrukcióval alakul ki szilicén réteg [30].

Az értekezésben szereplő fém-szilicidek és a szilicid kutatáshoz kapcsolódó arany és germánium részecskék tulajdonságai az adott kísérleti fejezet elején vannak összefoglalva.

1.3. Szilárdfázisú vékonyréteg reakciók

A szilárdfázisú vékonyréteg reakciókat tanulmányozva, teljesen nyilvánvalóvá vált, hogy a tömbi anyagban zajló szilárdfázisú reakciókra vonatkozó ismeretek nem elégségesek a felmerülő új tapasztalatok leírására. Számos modell készült a folyamat leírására illetve a várható fázisképződés előrejelzésére (különös tekintettel a fém/szilícium rendszerekre), de egyik sem ad tökéletes leírást [31, 32]. A modellek egy része kizárólagosan termodinamikai alapon az egyensúlyi fázisdiagramokból próbál következtetéseket levonni, miközben nem egyensúlyi események zajlanak, és a részecske mozgások miatt a diffúciónak, azaz a kinetikának kihagyhatatlan szerepe van. Ezeken kívül, megkerülhetetlenek a vékonyrétegek minden tulajdonságát befolyásoló méreteffektusok.

Szilárdfázisú vékonyréteg reakciók esetén hosszú ideig tartotta magát az az elképzelés, hogy a tömbi egyensúlyi fázisdiagram minden fázisa megjelenik a határfelületen [33], bár ezeket soha nem sikerült észlelni. Szilicidek esetén végképp megdöntötte ezt a hiedelmet az a megfigyelés, hogy a Schottky gátjuk magassága szilíciumon korrelál a képződési hőjükkel [34]. Ha közben a határfelületen bármiféle egyéb rétegek lennének, akkor a korreláció nem létezne, mivel a gát magasság csak néhány atomsorra érzékeny, és az egyes fázisokra erősen változik.

Az elsőként képződő fázis elméleti meghatározásával többen próbálkoztak. Mindegyik kidolgozott eljárás mutatott fel bizonyos sikereket egyes anyagoknál, míg más összetevőkre teljesen rossz eredményt adott. Walser és Bené kapcsolatot próbált találni a tömbi fázisdiagram és a vékonyrétegekben kialakuló fázisok között [35]. Szerintük: "Elsőként a legalacsonyabb eutektikus pont melletti kongruensen olvadó kristályos fázis képződik". Az elméletük sok anyag esetén tévesnek bizonyult. Modelljüket az utánuk következők tovább finomították [36]: "Az első képződő fázis planáris fém-szilícium reakciókban mindig az a kongruensen olvadó fázis, amelyik a központi eutektikus ponttal szomszédos, és a gyorsabban diffundáló komponens oldalán van". Ez a meghatározás néhány helyen pontosabban talált célba, mint az előző, de ez sem megfelelő. További pontosítás után [37] sem vált általánosan alkalmazhatóvá az egyensúlyi fázisdiagramokra alapozott modell.

Az eddig vizsgált modellek, a határfelület statikus állapotából indultak ki. Szilárd anyagban a reagálandó elemek atomjainak valahogyan meg kell érkezniük az éppen aktuális határfelületre, azaz a fázis kiválasztás szilárdfázisú vékonyréteg reakciókban részben a termodinamika törvényei, részben a diffúzió kinetika által determinált [38].

A diffúziónak vékonyrétegek esetén számos speciális tulajdonsága van a tömbi anyagokkal összehasonlítva [39, 40]. A diffúziót befolyásoló tényezők lehetnek a következők:

- Gyenge termikus stabilitásuk miatt, a vékonyrétegekben alacsony hőmérsékleten is fellép a diffúzió jelensége.
- A vékonyrétegek minden térfogateleme szoros közelségben van egy szabad felülethez, vagy fázishatárhoz, ahol tértöltési effektusok léphetnek fel, az ettől származó elektromos gradiens megváltoztathatják a vékonyrétegek diffúziós tulajdonságait.
- Vékonyrétegekben viszonylag gyakran jelennek meg nagy, síkbeli, kéttengelyű feszültségek. Jelenlétük megváltoztatja az egyensúlyi ponthiba koncentrációt, és hatással vannak a hibahelyek és a diffundáló atomok helycseréjének sebességére is.
- A szennyező atomok a minta környezetéből beépülhetnek a vékonyrétegbe, vagy reakcióba léphetnek a minta felületével. Ezáltal zavarják a diffúziós folyamatot.
- A vékonyrétegek alacsony hőmérsékleten is nagyszámú metastabil szerkezetet, diszlokációt és szemcschatárt tartalmaznak [41]. Ezek a hibák gyors diffúziós utakként működnek. Általánosságban kisebb aktivációs energia szükséges ezekben az atomi elmozdulásokhoz, mint a rács diffúzióhoz, ezért főleg alacsony hőmérsékleten lesznek jelentősek.

A diffúziót figyelembe véve is nehéz általános kritériumot találni az elsőként kialakuló fázis meghatározására. A szilárdfázisú reakciót megelőző, a komponensek közötti kezdeti viszonyokat sokan vizsgálták elméleti modelleket felállítva a szabadenergia minimumfeltételeit vizsgálva [42, 43, 44]. Megállapították, hogy egy új kristályos fázis megjelenését a határfelületen meg kell előznie bizonyos összediffundálásnak. Azután jelenhet meg egy kristályos fázis a határfelületen, ha a megfelelő oldalakon diffúzióval létrejöttek a komponensek egyensúlyi koncentrációi, azaz amorfoknak tekinthető tartományok. A végiszámolt modellek azt valószínűsítik, hogy sok esetben amorf az első fázis.

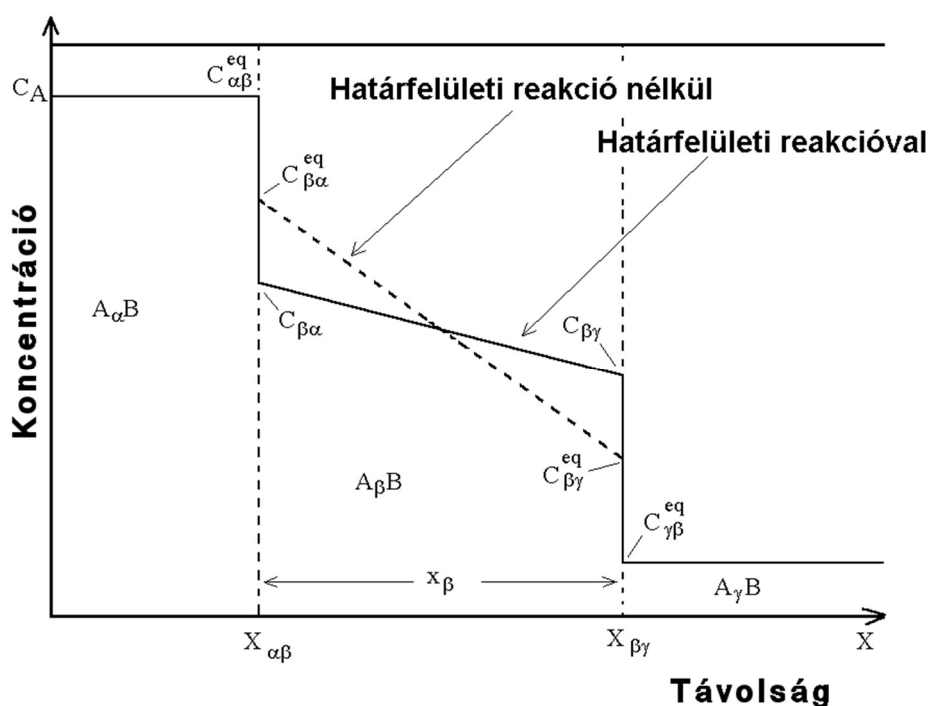
A vékonyréteg reakciókban kialakuló amorf fázisok kritikus vastagságának meghatározásával többen próbálkoztak. A nukleációs idő közelítés módszere elég általánosnak mutatkozott [45]. Azonban ugyanúgy, mint a szilárdfázisú amorfizáció tranzien nukleációs modellje [46] nem tud semmit mondani egy kritikus vastagság elérése után az amorf réteg sorsáról. Végül, egy bonyolult kinetikus stabilitás analízist használó módszerrel adtak becslést az amorf fázisok növekedésére [47]. Ennek eredménye a részletek mellőzésével két esetet különböztet meg. (I) Az amorf fázis folyamatosan a növekszik, majd amikor a végső kristályosodás elkezdődik, azaz megjelenik a második kristályos fázis, akkor zsugorodik össze az amorf fázis. (II) Az amorf fázisra kapunk egy kritikus vastagságot, amely egyben annak maximális vastagsága is lesz, mivel az amorf réteg ettől a pillanattól kezdve zsugorodni kezd.

Kristályos fázisok növekedésére a gyakorlatban is használható elméletet Gösele és Tu készítette [48], felhasználva Geguzin és társai eredményeit [49]. Modelljükben a hiányzó fázisokat határfelületi reakció gátak által okozott kinetikai instabilitásokkal magyarázták.

A kristályos fázisok növekedési kinetikáját a következő két folyamat határozza meg; a diffúzió, a már kialakult rétegen keresztül, amelynek fluxusa a réteg vastagodásával csökken és az atomok újra elrendeződése a határfelületeken, ami egyben reakció gátat is jelent. A

folyamat diffúzió vagy reakció kontrollált jellegét, a diffúziós állandó és a reakció állandó viszonya határozza meg.

Tekintsük a 2. ábrán látható egyszerű esetet, ahol x_β vastagságú $A_\beta B$ fázis növekszik $A_\alpha B$ és $A_\gamma B$ két telített fázis között. Az $\alpha > \beta > \gamma$ indexek az egyes rétegek összetételét jelölik. Ha α -t és γ -t megfelelőképpen végtelennek és nullának választjuk, $A_\alpha B$ és $A_\gamma B$ a tiszta A és B anyagokat jelentik. A 2. ábrán az A összetevő koncentráció profilját határfelületi reakció gátak nélkül szaggatott vonallal jelöltük. Ekkor A koncentrációja a határfelületeken a megfelelő egyensúlyi érték lesz $C_{\beta\alpha}^{eq}$ és $C_{\beta\gamma}^{eq}$. Határfelületi reakció gátak jelenlétében a koncentráció gradiens $A_\beta B$ rétegben kisebb lesz, és az aktuális koncentrációk $C_{\beta\alpha} < C_{\beta\alpha}^{eq}$, és $C_{\beta\gamma} > C_{\beta\gamma}^{eq}$ lesznek. Feltételezzük még, hogy az $A_\beta B$ réteget egy lényegében állandó $\tilde{D}$ kölcsönös diffúziós állandóval jellemezhetjük.



2. ábra: Az A atom sematikus koncentráció profilja a diffúziós zónában határfelületi reakció gáttal és gát nélkül.

Kiszámítható a két határfelület helyzetének megváltozása a 2. ábra szerint;

$$(C_{\alpha\beta}^{eq} - C_{\beta\alpha}) \frac{dx_{\alpha\beta}}{dt} = \tilde{D} \left(\frac{dC_{\beta}^A}{dx} \right)_{\beta\alpha} \quad (1)$$

az $\alpha\beta$ határfelületre, ahol C_{β}^A jelenti A koncentrációját $A_\beta B$ rétegben és

$$(C_{\beta\gamma} - C_{\gamma\beta}^{eq}) \frac{dx_{\beta\gamma}}{dt} = -\tilde{D} \left(\frac{dC_{\beta}^A}{dx} \right)_{\beta\gamma} \quad (2)$$

a $\beta\gamma$ határfelületre, ahol, $\tilde{D}$ a diffúziós állandó.

Ha feltételezzük, hogy a diffúziós fluxus állandó, és vegyületképződés csak a határfelületen történik, akkor az A atomok $A_\beta B$ –ben fennálló j_β^A diffúziós fluxusára kapjuk:

$$j_\beta^A = \tilde{D} \left(\frac{dC_\beta^A}{dx} \right)_{\beta-\alpha} = - \tilde{D} \left(\frac{dC_\beta^A}{dx} \right)_{\beta-\gamma} = - \tilde{D} \frac{(C_{\beta-\alpha} - C_{\beta-\gamma})}{x_\beta} \quad (3)$$

Ezt a j_β^A fluxust kifejezhetjük a reakció konstansokkal ($k_{\beta\alpha}$ és $k_{\beta\gamma}$) is a két határfelületre:

$$j_\beta^A = k_{\beta\alpha} (C_{\alpha\beta}^e - C_{\beta\alpha}) \quad \text{vagy} \quad j_\beta^A = k_{\beta\gamma} (C_{\beta\gamma} - C_{\gamma\beta}^e) \quad (4)$$

Azaz a határfelületeken a diffúzió differenciálegyenleteinek a reakcióegyenletek a határfeltételei.

Bevezetve a k_β^{eff} effektív reakció állandót a növekvő $A_\beta B$ köztes rétegre, és definiálva az:

$$x_\beta^* = \tilde{D}_\beta / k_\beta^{\text{eff}} \quad (5)$$

átváltási vastagságot, és közelítő módszerekkel megoldva a differenciálegyenlet rendszert, azt kapjuk, hogy:

$$x_\beta \propto t, \quad \text{ha} \quad x_\beta \ll x_\beta^* \quad (6),$$

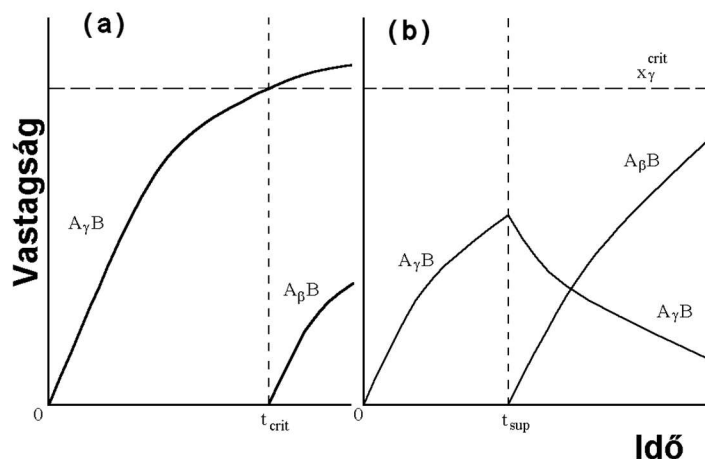
$$\text{és} \quad x_\beta \propto t^{1/2} \quad \text{ha} \quad x_\beta \gg x_\beta^* \quad (7).$$

A köztes fázis növekedése az időfüggés szerint reakció kontrollált az átváltási vastagság alatt, és felette diffúzió kontrollált.

Két közbenső fázis esetére kiterjesztve a modellt, meghatározhatók a fázisok növekedésének és fogyásának kritériumai. A részletek ismertetése nélkül, eredményként az jön ki, hogy bizonyos fázisokra folytonos fogyás következik be. Ezek a fázisok tehát nem is keletkeznek az adott kísérleti paraméterek között, a kinetikai instabilitás következtében. A modell tehát képes magyarázatot adni az egyensúlyi fázisdiagramok egyes fázisainak hiányára szilárdfázisú vékonyréteg reakciókban.

A tiszta anyagok a modell keretei között a következő viselkedést mutatják. Elsőként a kisebb effektív reakció gáttal rendelkező fázis kezd növekedni, először lineáris majd parabolikus törvények szerint. Miután az elsőként képződő fázis x_γ vastagsága felülmúlja x_γ^{krit} értéket, a második fázis növekedése is megindul először lineárisan, majd parabolikusan időben (3a. ábra). Az, hogy a végső diffúzió kontrollált szakaszban melyik réteg válik vastagabbá, nem függ attól, melyik volt az induló fázis.

A modell szerint eltérő viselkedést találunk a második fázis képződésénél, ha valamelyik komponens korlátozott mennyiségben van jelen (pl. fém vékonyréteg szilíciumon).



3. ábra: (a) Tömbi jellegű fázisnövekedés, (b) vékonyréteg fázisnövekedés.

Az elsőként képződő fázis először „elfogyasztja” a teljes fémréteget. A második fázis csak ezután kezd fejlődni, az elsőként kialakult fázis fogyása mellett (3b. ábra). Ennek feltétele, hogy a kialakult első fázis vastagsága a kritikus vastagság alatt legyen ($x_\gamma < x_\gamma^{\text{krit}}$).

A fenti modell alapján definíciót lehet alkotni a vékonyréteg és a tömbi fázisképződés megkülönböztetésére. Vékonyréteg esetről van szó, amíg egyszerre csak egy fázis növekedhet. Tömbi a fázisképződés, ha egyszerre több fázis is növekedni tud. A Gösele és Tu féle modell speciális tulajdonságai közé tartozik, hogy alkalmazható marad fő vonalaiban kettőnél több közbenső fázis, szemcsehatár diffúzió és egyetlen kölcsönös diffúziós állandóval nem rendelkező diffúziós pár esetén is. Korlátai közé tartozik, hogy a nukleációt nem írja le, a metastabil szerkezeteket nem veszi figyelembe, mint ahogy az esetleges szennyezőket sem.

A vékonyréteg szilárdfázisú reakciók leírása nem lezárt terület, a mai napig jelennek meg új átfogó elméletek [50].

Az eddigi modellek szerint a szilicidek szilárdfázisú vékonyréteg reakciói planárisak, s ezeken belül két kategória található, a diffúzió és reakció kontrollált növekedés. Egy egészen eltérő növekedési forma, az úgynevezett nukleációval való szilicid képződés. Tulajdonképpen minden fázisképződés nukleációval folyik, csak az olyan gyors és könnyű, hogy nem befolyásolja a rendszer kinetikáját [51, 52, 53]. Makroszkópiusan csak akkor tud megjelenni, mint a folyamatot vezérlő jelenség, ha lassú és nehezen megvalósuló folyamat. Szilicidek esetén a reakció egy küszöb hőmérsékletet elérve indul be, robbanásszerűen, nem planárisan folyik le, és durva felületet hoz létre, amelyen esetenként koncentrikus körökből álló mintázat is felismerhető. Az ilyen növekedést nevezzük nukleáció kontrollált szilicid kialakulásnak. Makroszkópiusan jelentkező nukleációs szilicid képződés ott szokott előfordulni, ahol már kialakult valamilyen szilicid fázis, és az a fent említett hirtelen reakcióval egy következő, szilíciumban dúsabb fázisba megy át. A folyamat jellemzője hogy a hajtóerő és az entalpiaváltozás nagyon kicsi.

1.4. Deformáció indukált önszerveződés heteroepitaxiális vékonyrétegekben

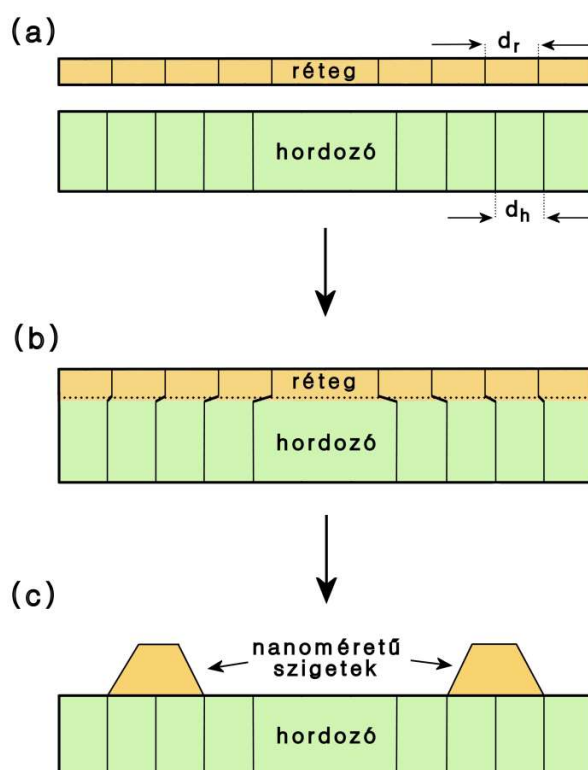
Az elmúlt harminc évben az egy chipen található tranzisztorok száma jó közelítéssel 18 hónaponként megduplázódott a jól ismert, Moore törvénynek nevezett összefüggés szerint. A 2000-es évek elején úgy tűnt, hogy közeledik az a határ, ahol az akkori gyártási eljárások elérnek egy nehezen átléphető korlátot [54]. Rendkívül széles körben keresték az eljövendő problémákból a kiutat. Próbálkoztak a meglevő technológia határainak kiterjesztésével, új anyagokkal és elrendezésekkel.

Új elvek is megjelentek, mint például a kvantum sejt- (vagy cella-) automaták (Quantum Cellular Automata (QCA)), amelyek kvantumcellákból állnak [55], és a Neumann János által megalkotott klasszikus sejtautomata elképzelésen alapulnak [56]. A cellák általában egy négyzet négy csúcsában elhelyezett kvantumpöttyöt tartalmaznak, amelyek elektrosztatikus vagy mágneses csatolásban állnak egymással. A kvantumpöttyök között alagút effektussal két elektron mozoghat. Cellák megfelelő elrendezésével logikai műveleteket végző nanoelektronikai eszközök készíthetők [57]. Későbbiekben a spintronika is merített a QCA eredményeiből. A grafén és egyéb 2D anyagok felfedezésével a QCA elképzelés jelentősége kissé csökkent, mivel kísérleti megvalósítása nehézségekbe ütközik. Ennek ellenére éves szinten ma is sok publikáció jelenik meg QCA témakörben. A kísérleti kutatás számára is erős motivációt jelent, így számos értékes eredmény megszületéséhez járult hozzá.

Kvantumcellák készítéséhez, mindenekeelőtt kvantumpöttyöket kell előállítani megfelelő méretben és elrendezésben, valamint igen nagy sűrűségben ($\sim 10^{12}$ pötty/cm²). Kvantumpöttyök kialakítására ebben az időben a legígéretesebb módszernek a deformáció indukált önszerveződés jelensége látszott, ahol lényegében fizikai törvényeket használhatunk “szerszámként” a megfelelő nanoméretű struktúrák előállítására. Ez azon alapszik, hogy heteroepitaxiális rétegek esetén a rácsállandók különbsége döntő jelentőségűvé válik a növekedés meghatározásában. Ennek oka a határfelületen fellépő feszültség és felhalmozódó deformációs energia, a rácsállandó különbségek miatt. Ha a rácsállandó különbség nem túl nagy, a réteg rugalmas deformációra képes néhány monoréteg vastagságig. Ezt követően a réteg instabillá válik. Két lehetőség van a növekvő rugalmas deformáció relaxálódására: kicsi rácsállandó különbség mellett ún. misfit (illeszkedési hiba) diszlokációk jelennek meg a rétegben és folytatódik a réteges növekedés. Nagyobb különbség mellett; periodikus, háromdimenziós szigetek alakulhatnak ki diszlokációk nélkül [58] (4. ábra). Ezt a kétdimenziós epitaxiális szerkezetből háromdimenziós szigetekbe való átmenetet nevezik deformáció indukált önszerveződésnek, amelyet először félvezető heteroepitaxiális rétegeken tapasztaltak. Úgy tekintik a folyamatot, mint kvantumpöttyök fizikai törvényeken nyugvó előállítási lehetőségét [59].

Szintén igény jelentkezett részben nanoelektronikai, részben biológiai oldalról vezetékek iránt, amelyek nem szélesebbek 10 nm-nél, és ezeket kvantum huzaloknak nevezték. Egyik irányban jóval nagyobb rácsállandó különbséget mutató heteroepitaxiális rendszerekkel, deformáció vezérelt önszerveződéssel sikerült nagyszámú, megfelelő tulajdonságú kvantum huzalt előállítani [60].

Az önszerveződés jelenségét megfigyelték vegyület félvezetőkön és a IV. oszlop félvezetőinek heteroszerkezetein is [61]. Kvantumpöttyök létrehozása feszített félvezető szerkezetekben fontos terület, köszönhetően a tudományos érdekességüknek [62] és esetleges technológiai felhasználhatóságuknak.



4. ábra: Nanorészecskék deformáció indukált önszerveződéssel való kialakításának sematikus ábrázolása. (a) Az egykristályos hordozóhoz olyan réteganyagot választunk, amelyik közel azonos rácsparaméterekkel ($d_r \neq d_h$) rendelkezik, így epitaxiálisan növeszthető. (b) Kezdetben a réteg epitaxiális módon képes rányőgni a hordozó egykristályra, de a nem teljesen azonos rácsparaméterek miatt feszültség lép fel a határfelületen. (c) A vastagság növelése, vagy hőkezelés hatására a növekvő feszültség úgy relaxálódik, hogy különálló, nanoméretű szigetekké szakad szét a folytonos réteg.

2. Kísérleti módszerek

2.1. Vákuumpárolgatás

Vékonyrétegek leválasztása leggyakrabban gőzfázisból történik. A gőzfázisú leválasztási módszerek két alapvető csoportba oszthatók. Azokat a módszereket, ahol kémiai reakció vagy termikus disszociáció történik a folyamat során; kémiai leválasztási eljárásoknak nevezzük (*CVD*, azaz *Chemical Vapour Deposition*). Amennyiben csak fizikai folyamatok zajlanak a leválasztás során, akkor fizikai rétegleválasztási eljárással állunk szemben (*PVD*, azaz *Physical Vapour Deposition*). Természetesen léteznek olyan eljárások, amelyek a fenti két módszer kombinációjának tekinthetők. Ezekon kívül vannak nem gőzfázisú rétegleválasztási módszerek is, mint például a galvanizálás.

A fizikai gőzfázisú leválasztásnál a szilárd anyagot valamilyen energiaközléssel gőzállapotba visszük, majd kondenzáltatjuk egy tetszőleges hordozó felületén. Az energiaközlés módszerei lehetnek például: melegítés (termikus párolgatás), ionbombázás (porlasztás), kölcsönhatás lézerpulzussal (lézeres párolgatás vagy abláció).

Tekintsük át a következőkben az alapfogalmakat [63, 64]. A párolgáshő az a hőmennyiség, amely az egységnyi tömegű folyékony vagy szilárd anyag elpárolgatásához kell. Párolgásnál jelentős térfogat növekedés következik be. Így, a párolgáshő egyik része az adott nyomáson zajló térfogat növekedésnek megfelelő külső munka végzésére fordítódik. Másik része a folyadék részecskéi közötti kohéziós erők legyőzése révén, a rendszer belső energiáját növeli. Adott rendszer párolgáshője függ a hőmérséklettől, mégpedig magasabb hőmérsékleten csökken az értéke.

Az abszolút zérustól különböző hőmérsékleteken a folyadékok és szilárd anyagok felületéből is lépnek ki a gőzfázisba atomok, és ugyanígy vissza is térhetnek oda. Zárt rendszerben adott hőmérsékleten, dinamikus egyensúly áll be a távozó és visszatérő atomok között. Általánosan, telített gőzön értjük azt a gőzt, amely saját folyadékával egyensúlyban van. A telített gőzök nyomása – az úgynevezett telítési nyomás vagy gőznyomás (tenzió), – a térfogattól független, az adott anyagra jellemző érték. A hőmérséklet növekedésével első közelítésben exponenciálisan növekszik:

$$p = Ae^{-\frac{L}{RT}} \quad (1)$$

ahol A konstans, L a párolgáshő, R pedig a gázállandó.

Dalton törvénye szerint, ha a folyadék más gázokat is tartalmazó zárt térben párolog, a párolgás folyamata lassúbb, de egyensúlyi állapotban a folyadék gőzének parciális nyomása ugyanakkora, mintha a többi gáz nem lenne jelen. A gázkeverék teljes nyomása az alkotórészek parciális nyomásainak az összege. A megfelelő gőznyomás elérése alapfeltétele a gőzölésnek, viszont a termodinamikai egyensúly beállása nem szükséges.

A közepes szabad úthossz az a távolság, amelyet a részecskék két ütközés között megtesznek. Ez statisztikus átlagérték, amelyik a hőmérséklettel egyenesen, a nyomással pedig fordítottan arányos:

$$\lambda = \frac{kT}{\pi\sqrt{2}d^2p} \quad (2)$$

ahol T és p a hőmérséklet és a nyomás, k a Boltzmann állandó, és d a részecske átmérő. A közepes szabad úthossz hőmérséklet- és nyomásfüggése nagyon lényeges a vákuum értékének és a gáztér hőmérsékletének beállításánál. Az elvárás az, hogy a gőzrészecskék a forrástól a hordozóig egyenes vonalban repüljenek, saját részecskéikkel és maradékgáz molekulákkal ne ütközzenek. Ezek a gyakorlati problémák befolyásolják a réteg kialakulásának folyamatát, a rétegépülési sebességet és a réteg minőségét.

A gőzölési sebesség fogalmán egy összetett mennyiséget értünk, ezért ezt célszerű részletesebben kifejteni [65]. A gőzölési sebesség megértéséhez először a beütközési sebesség fogalmával kell megismerkedni. A beütközési sebességen azon részecskék számát értjük, amelyek egységnyi idő alatt beütköznek egy egységnyi felületbe a gáztérből. Adott p nyomású gáz esetén ezt a következő kifejezés adja:

$$\frac{1}{A} \frac{dN_{\text{beütközés}}}{dt} = (2mkT\pi)^{-\frac{1}{2}} p \quad (3)$$

ahol, $N_{\text{beütközés}}$ a beütköző részecskék száma, t az idő, A a felület, m a részecskék tömege és p a gáz nyomása.

Saját gőzével egyensúlyban levő folyadék esetében a forrásba beütköző és belőle kipárolgó részecskék száma ideális esetben ugyanaz, következésképpen a kipárolgás sebességére is alkalmazható a beütközési sebesség formula:

$$\frac{1}{A_{\text{forrás}}} \frac{dN_{\text{párolgás}}}{dt} = (2mkT\pi)^{-\frac{1}{2}} p^* \quad (4)$$

ahol $A_{\text{forrás}}$ a párolgó forrásanyag felülete, p^* pedig a párolgó anyag adott hőmérséklethez tartozó egyensúlyi gőznyomása.

Ez a legutóbbi kifejezés adja az elméleti maximális gőzölési sebességet. Ez akkor lehetséges, ha nincs a forrásba visszatérő részecske. Azaz a környezet ún. hidrosztatikai nyomása zéró. Másképpen, minden kilépett részecske azonnal nagy távolságra távozott, és nincs maradékgáz a környezetben.

A valóságban maradékgáznak és a kilépett részecskéknek is van nyomása. Az így fellépő hidrosztatikai nyomás beütközési folyamattal jár a forrás felületén is. A gőzölési sebesség a kipárolgás sebességének és a visszatérő részecskék sebességének különbsége adja.

$$R_{\text{gőzölési}} = \frac{1}{A_{\text{forrás}}} \frac{dN_{\text{gőzölés}}}{dt} = \alpha (2mkT\pi)^{-\frac{1}{2}} (p^* - p) \quad (5)$$

Ahol, α az úgynevezett gőzölési állandó, ami figyelembe veszi a forrás irányába tartó, de folyadékfázisba vissza nem lépő részecskéket is ($\alpha \leq 1$). Ez az egyenlet az ún. Hertz Knudsen egyenlet, amely megadja a forrás egységnyi felületéről egységnyi idő alatt elgőzölt részecskék számát.

Definiálható még az úgynevezett tömeg gőzölési sebesség:

$$\Gamma = m R_{\text{gőzölési}} = m \frac{dN_{\text{gőzölés}}}{A_{\text{forrás}} dt} = \alpha \left(\frac{m}{2kT\pi} \right)^{\frac{1}{2}} (p^* - p) \quad (6)$$

A teljes elgőzölt anyagmennyiséget az alábbi kettős integrál adja:

$$M_{\text{elgőzölt}} = \int_t \int_{A_{\text{forrás}}} \Gamma dA_{\text{forrás}} dt \quad (7)$$

Ezek az összefüggések egykomponensű rendszerekre vonatkoznak, de léteznek összefüggések vegyületekre és ötvözetekre is. Ötvözetek gőzölését a Raoult törvények írják le. A komponensek különböző gőznyomásai miatt, a forrásától eltérő összetételű vékonyréteg jelenik meg vákuumgőzölés során. Azaz a vákuumgőzölés csak kivételes esetekben alkalmas ötvözetrétegek összetevő arányos készítésére.

Gőzölési folyamatok közben a fenti összefüggések paraméterei közül a hőmérsékletet és a háttér hidrosztatikai nyomást van módunk változtatni. E paraméterek értékei befolyásolják a rétegek számos tulajdonságát, többek között azok szerkezetét is [66].

A gőzforrást elhagyó részecskék megfelelő szabad úthossz esetén eljutnak a hordozóra. A kondenzáció jelensége a réteg kialakulása miatt fontos. Ahhoz, hogy a gőzrészecskékből szilárd fázisú réteg keletkezzen, energiájukat le kell adni. Ehhez a hordozónak elegendően „hidegnek” kell lenni, amit a gőzrészecskékhez kell viszonyítani, azaz néhány száz Celsius fok is lehet.

Általánosan elfogadható leírás szerint a folytonos rétegek kialakulási lépései a következők lehetnek [67].

- Részecskék adszorbeálódnak a hordozó felületére.
- Kritikus méretnél kisebb klaszterek, részecske csoportosulások alakulnak ki.
- Kritikus méretet elérő magok jönnek létre, megindul a magképződés vagy más néven a nukleáció. (Kritikus méret azt jelenti, hogy a kialakuló mag szabadenergia kifejezésében a térfogati tag válik meghatározóvá a felületi taggal szemben, és a mag további növekedése szabadenergia csökkenése miatt előnyössé válik.)
- A magok szuperkritikus növekedése, a környező klaszterek „bekebelezése”.
- Az előző lépés konkurensként újabb kritikus méretű magok megjelenése és növekedése, az előzőek hatókörén kívül.
- Magok érintkezése és összeolvadása új szigetekké, amelyek az eredeti kettőnél kisebb területet foglalnak el.
- Az új, felszabadult területeken másodlagos nukleáció megindulása.
- A nagyobb szigetek összenövése, közöttük lyukak és csatornák alakulnak ki.
- A másodlagos nukleáció révén a lyukak és csatornák feltöltődése folyamatos réteg kialakulása.

Ezt az általános képet azonban a gőzölés tényleges körülményei nagyban befolyásolhatják. Néhány ilyen módosító tényező található alább felsorolva [68].

- Háttérnyomás a vákuumkamrában (szennyezők épülhetnek a rétegbe).
- A párologtató forrás anyagának tisztasága.

- A gőzrészecskék sebessége és beesési szöge a hordozóra.
- A párologtatási sebesség, azaz az egyszerre érkező tömeg.
- A hordozó anyaga, kémiai viszonya a gőzrészecskékhez.
- A hordozó hőmérséklete és kristályszerkezete.
- A hordozó felületének tisztasága, egyenletessége és felületi rekonstrukciója.
- A rétegvastagság és az ezzel kapcsolatos feszültség és deformáció.

Alkalmazásoknál fontos dolog a rétegek reprodukálható előállítás. A fentiekben felsorolt elméleti ismeretek sokszor nem elegendők a réteg tulajdonságainak megtervezésére. Kitartó kísérletezésre is szükség lehet a felmerülő igényeknek megfelelő réteg előállítására, illetve a változtatható paraméterek beállításának optimalizálására.

A rétegvastagság egyenletessége elsősorban a forrás geometriai kialakításának függvénye. Pl. pontszerű forrás esetére:

$$dM_{\text{elg } \delta z \text{ ölt}} = M_{\text{elg } \delta z \text{ ölt}} \cos \varphi \frac{d\omega}{\pi} \quad (8)$$

Elméleti számítással a rétegvastagság eloszlásra koszinuszos összefüggés adódik, nem pontosan gömbszimmetrikus eloszlás, ahogyan azt első pillantásra várnánk. A képletben φ a pontszerűnek tekintett, de valós méretekkal rendelkező forrás normálisától mért szög, $d\omega$ pedig a φ körüli infinitezimális szögtartomány. A fentiekből látható, hogy ha a forrás távolságát növeljük a hordozótól, akkor φ kicsit változik, és a réteg egyenletesebb vastagságú lesz.

Vákuumgőzölési eljárásoknál a hordozók többirányú mozgatásával, forgó, nem sík mintatartók alkalmazásával javítható a rétegvastagság egyenetlensége. Amennyiben a hordozó felülete strukturált, azaz kiemelkedések, gödrök és árkok szabdalják (pl. mikroelektronikai áramkör), szembekerülünk a „lépcsőfedés” nehézségeivel is. Vákuumgőzölés esetén a forrásból kilépő részecskék egyenes vonalú egyenletes mozgást végeznek, következésképpen a hordozó „árnyékolt” részeire nem jutnak el, azaz ott nem keletkezik réteg.

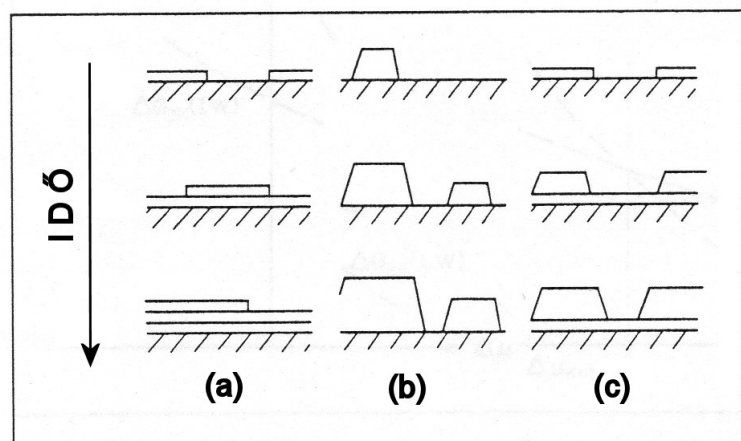
Vékonyrétegek növekedési típusai

Három alapvető növekedési típust különböztetnek meg, attól függően, hogy adott hordozó és réteg viszonylatában a réteg saját alkotóelemei közötti kohézió, vagy a réteg és a hordozó közötti adhézió-e a nagyobb [69].

- Réteges növekedés; kétdimenziós (2D), vagy Frank-Van der Merwe típusú növekedés [70]. Ebben az esetben a hordozó illetve a réteg saját atomjai közötti kohézió sokkal kisebb, mint a kölcsönös adhézió. Az első monoréteg teljessé válása után kezd növekedni a második réteg, és így tovább folytatódik a növekedés az n -edik rétegig (5. ábra: (a)).
- Szigetes növekedés; háromdimenziós (3D), vagy Volmer-Weber típusú növekedés [71]. Ekkor a rétegnövekedés kezdetétől monoréteg helyett 3D szigetek alakulnak ki,

mivel a réteg alkotóelemei közötti kohézió nagyobb, mint a réteg és hordozó közötti adhézió (5. ábra: (b)).

- (c) Stranski-Krastanov típusú növekedés (2D→3D) [72]. Először egy vagy több teljes monoréteg alakul ki, majd az eltérő rácsállandók vagy az egyéb szerkezeti ok miatt fellépő feszültség a réteg felszakadásával relaxálódik, és a rendszer szigetes növekedési módot mutat a továbbiakban (5. ábra: (c)).



5. ábra: Vékonyréteg növekedési módok: (a) réteges, (b) szigetes, (c) Stranski-Krastanov típusú növekedés.

Epitaxiális növekedés

Az epitaxiális növekedés során a réteget alkotó azonos kristályok relatív orientációjában rendezettség jelenik meg, amennyiben a hordozó egykristály [73]. A leválasztott anyag minden krisztallitja úgy orientálódik, hogy a reciprok rácsának néhány vektora egybeessen a hordozó egykristály reciprok rácsának vektoraival. Az egybeeső vektorok hosszának függvényében megkülönböztetnek elsőrendű (ekkor a bázisvektorok esnek egybe), másodrendű, stb. epitaxiákat.

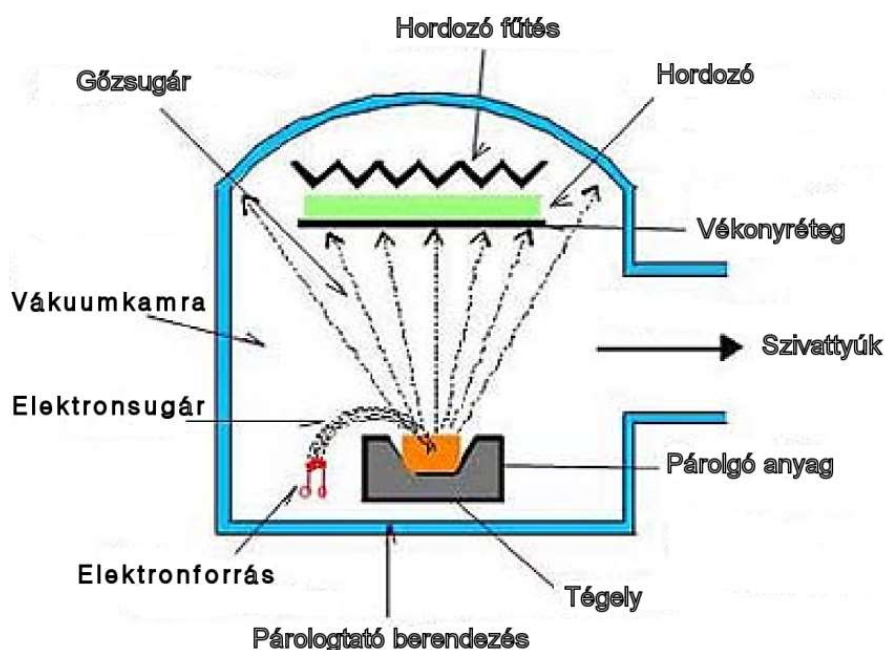
Epitaxiális növekedéssel többféle réteg/hordozó rendszer esetén találkozhatunk. Ilyenek lehetnek: fémek/szigetelő egykristály hordozókon (NaCl, MgO, csillám, stb.), fémek/fém hordozókon, fémek/félvezetőkön. Technológiai szempontból a legjelentősebbek a félvezető/félvezető epitaxiális rendszerek (Ge/Si, Ge/Si_xGe_{1-x}, különféle vegyület félvezetők). Megkülönböztetnek még homo- és heteroepitaxiális rendszereket, ahol az első esetben a hordozóval azonos anyag rétegét növesztik, vagy amorf/roncsolt rétegből kristályosítják vissza. Ez utóbbi, a technológiában fontos eset, az úgynevezett szilárdfázisú epitaxia [74]. Vegyület félvezetők esetén gyakori eljárás a folyadékfázisú epitaxia [75]. Nagyon széles körben elterjedtek még a gázfázisú epitaxiás módszerek, amelyek általában kémiai leválasztást jelentenek, legtöbbször kémiai gőzfázisú lecsapatást (CVD).

2.2. A vákuumpárolgatók módszerei és eszközei

A rétegleválasztó berendezések általában két fő egységből állnak: (1) szivattyúrendszer, (2) munkatér; benne párolgató források, hordozótartó és mozgató rendszerek, mérőfejek (nyomás, hőmérséklet, rétegvastagság).

A vákuumtechnikai vonatkozásokkal kapcsolatosan azt kell figyelembe venni, hogy a berendezés végvákuum értékének legalább egy nagyságrenddel jobbnak kell lennie a párologtatáshoz szükséges nyomásnál. Az adott berendezésen alkalmazott szivattyúrendszerek megszabják a felhasználás lehetőségét is. Az egyszerűbb feladatokra tervezett rétegleválasztó berendezéseken is követelmény a 10^{-3} - 10^{-4} Pa háttérnyomás elérhetősége. Speciális feladatoknál biztosítani kell az ennél nagyságrendekkel jobb és egyben olajmentes vákuumot.

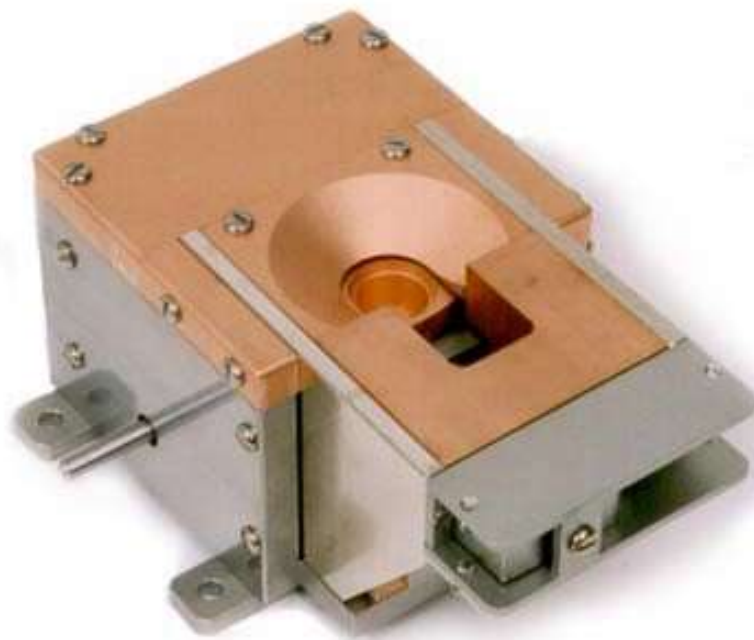
Az elektronsugaras gőzölő berendezés munkaterének vázlata a 6. ábrán látható.



6. ábra: Hagyományos gőzölő berendezés munkaterének vázlata.

Elektronsugaras fűtésű forrásokban a nagyfeszültséggel (1-10kV) felgyorsított elektronok mozgási energiája alakul át hővé. Az egytégelyes elektronágyú a 7. ábrán látható.

A wolfram-spirál katódból kilépő elektronok az elektromos térre merőleges, permanens mágnes által keltett mágneses tér hatására, ívelt pályára kényszerülnek. Az eltérítés mértéke 230 - 270° . A vízűtött tégelybe elhelyezett párologtatandó anyagba becsapódó elektronok rugalmatlan ütközés során átadják energiájukat az atomoknak, és megolvassztják azt. A vízűtött tégely következtében úgy tekinthetjük, mintha a párologtatandó anyag saját anyagából készült tégelyben foglalna helyet. Így a tisztaság gyakorlatilag csak a forrásanyag eredeti tisztaságától függ. Az elektronsugaras források tetszőlegesen magas olvadáspontú anyagok elpárologtatására is alkalmasak. Szabályozásuk könnyű és gyors. Hátrányuk, hogy ötvözetek párologtatására nem alkalmasak, másrészt a fékeződő elektronok röntgensugárzást keltenek. A forrásanyagot rendszerint méretre kell készíteni az elektronágyú tégelyének megfelelően, vagy granulátumból kell óvatosan összeolvasztani az elektronsugár segítségével, a párologtatást megelőzően.



7. ábra: Elektronsugaras gőzölő forrás.

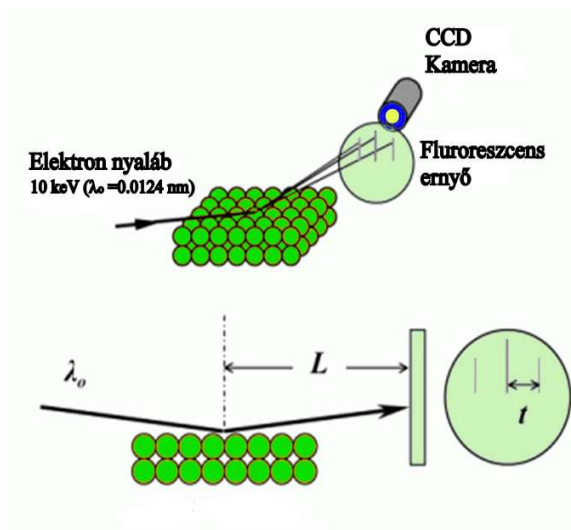
A vákuumgőzölési eljárások csúcsberendezése a molekulásugár epitaxiás berendezés (MBE) [76]. A gőzölés ultranagyvákuumban történik ($\sim 10^{-8}$ Pa), a források elektronágyúk és/vagy effúziós cellák, teljes számítógépes vezérléssel és beavatkozási lehetőséggel és ebből következő előnyös tulajdonságokkal. MBE berendezéssel olyan mesterséges anyagok állíthatók elő, amelyek a természetben nem fordulnak elő, és más módon nem készíthetők. Elektronikus eszközökben az adalékolás mennyisége és profilja tökéletesen kézben tartható általa [77]. Új vékonyréteg kombinációk hozhatók létre vele nagyon nagy tisztasággal. A réteg kialakulás szinte tetszőlegesen lassú lehet, közel termodinamikai egyensúlyban történhet a növesztés, lényegében atomi rétegekként. A berendezés el van látva in-situ mérési és ellenőrzési lehetőségekkel, amelyek lehetővé teszik a növesztés közbeni beavatkozást.

2.3. Reflexiós nagyenergiás elektrondiffrakció (RHEED)

A reflexiós nagyenergiás elektrondiffrakció (RHEED) sima, vagy nanokristályokkal fedett felületek szerkezetének meghatározására, felületi fázisátalakulások és leválások követésére használható. Ennek megfelelően, széles körben használják vékonyrétegek növekedésének és szerkezetváltozásainak monitorozására [78-80].

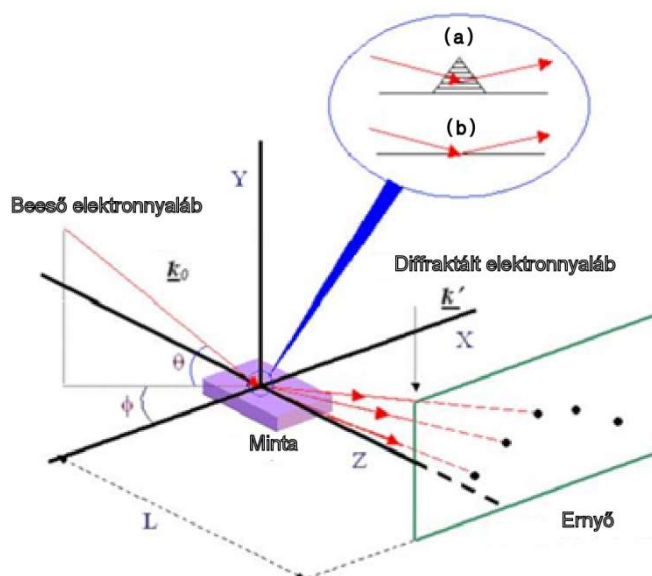
A RHEED geometria meglehetősen egyszerű (8. ábra). Felgyorsított elektronsugár (5-100 keV energiájú) súroló beesési szögben ($< 3^\circ$) beleütközik a felületbe, majd onnan reflektálódik. A nagy energiájú elektronok mélyen behatolnának a felületbe, de a súroló beesés miatt csak néhány atomsort gerjesztenek. Ez a geometriai elrendezés okozza a RHEED módszer felületi érzékenységét. A reflexió során az elektronok diffrakciót

szenvednek, és a diffrakciós ábra a felület szerkezetének és morfológiájának lesz a függvénye.



8. ábra: A RHEED geometriája.

Elméletileg a tökéletesen sík felületek diffrakciós ábrája a Laue gyűrűkön elhelyezkedő pontokból állna, de a gyakorlatban az elektron sugárban fellépő instabilitások és a felület nem ideális volta miatt, csíkok jelennek meg a pontok helyett. Mivel a legtöbb felület nem tökéletesen sík, ezért a diffrakció részben a felületi kiemelkedéseken keresztüli transzmisszióban keletkezik (9. ábra). A RHEED mérésekhez nagy-, de inkább ultranagyvákuumra van szükség. Ebben a vákuumtartományban a nagy tisztaság következtében nyomon követhetők a felületi rekonstrukciók. A RHEED népszerű eszköz, annak ellenére, hogy nincs formális elméleti leírása, csak közelítések állnak rendelkezésre. A gyakorlat számára viszont fontos kvalitatív információkat biztosít a vizsgált rendszer felületéről.



9. ábra: RHEED reflexiós lehetőségek: (a) transzmisszió és reflexió felületi kristályon, (b) reflexió sima felületen.

2.4. A leválasztást követő ex situ mérési módszerek

Az előzőekben ismertetett kísérleti folyamatok in-situ, a párologtató berendezés vákuumkamrájában zajlanak, és a széles szakmai közvélemény számára kevésbé ismertek, ezért fontos volt a részletes ismertetésük. A leválasztást követően használt minősítő módszerek viszont standard, jól ismert mérési eljárások, ezért itt csak röviden, felsorolásszerűen ismertetem ezeket.

Röntgendiffrakció (XRD)

A röntgendiffrakció széles körben elterjedt, klasszikus analitikai technika, amelyet elsősorban kristályos anyagok fázisainak és rácsállandóinak meghatározására használnak. A beeső röntgensugár a kristályrács atomjain szórást szenved. Difrakció akkor jelenik meg, amikor az atomi síkokról szórt sugarak erősítik egymást. A diffrakciós feltételeket a Bragg-egyenlet írja le. Mivel minden kristályos anyag egyedi atomi szerkezettel rendelkezik, ezért a röntgendiffrakciós ábrájuk is egyedi. Az értekezésben vékonyrétegekben és nanoszerkezetekben kialakuló fázisok azonosítására használjuk.

Rutherford-visszaszórási spektrometria (RBS)

A Rutherford visszaszórási spektrometria jól ismert ionszórásos analitikai technika, amelyet vékonyrétegek összetételének meghatározására használnak. Az RBS vizsgálat során nagy energiájú (MeV) He^{2+} ionokat (alfa részecskéket) lőnek a mintába, és a visszaszórt He^{2+} ionok energiaeioszlását és hozamát mérik adott szög alatt. Mivel a visszaszórási hatáskeresztmetszet ismert minden elemre, ezért kvantitatív, mélységfüggő összetételi információ nyerhető az RBS spektrumokból. Az ún. csatornairányú (channeling) méréssel, egykristályos mintákról, a kristály minőségére vonatkozó adatokat lehet kapni. Az értekezésben szilicid fázisok összetételének és epitaxiális növekedésének vizsgálatában jut szerephez.

Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)

A pásztázó elektronmikroszkópia fókuszált, nagyenergiájú elektronnyalábot használ arra, hogy szilárd minták felületén különféle jeleket generáljon. A jelek a minta és az elektronnyaláb kölcsönhatásából származnak, és az alkotó anyagok összetételéről, kristályszerkezetéről és felületi morfológiájáról hordoznak információt. Másodlagos és visszaszórt elektronok is részt vesznek a képalkotásban: a másodlagos elektronok a morfológia és topográfia bemutatásában, a visszaszórt elektronok az összetétel meghatározásában lényegesek. Az adatokat a minta felületének egy kiválasztott területéről gyűjti, és nagy nagyítású, kétdimenziós képet generál, ami a fenti tulajdonságok valamelyikének térképét jeleníti meg. Az értekezésben többféle nanoszerkezet felületi morfológiai tulajdonságainak vizsgálatára használjuk.

Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM)

A transzmissziós elektronmikroszkóp a fénymikroszkóphoz hasonló elven működik, azonban nagy energiájú, ezáltal kicsi hullámhosszú elektronokat használ a vékonyított minta átvilágítására. Így, a felbontása nagyságrendekkel jobb a fénymikroszkópnál, és az anyag belső szerkezetének feltárására alkalmas, akár atomi szintig. Az elektronok és az atomok közötti kölcsönhatás következtében megfigyelhetővé válik a kristályszerkezet, a rácshibák és egyéb szerkezeti tulajdonságok, valamint a kémiai összetétel és fázisok is kimutathatóvá válnak, nagy felbontásban. Az értekezésben vékonyrétegek és nanoszerkezetek fázisainak és szerkezeti tulajdonságainak vizsgálatára használjuk.

Atomerő mikroszkópia (AFM)

Az atomerő mikroszkópia felületvizsgálati módszer, amellyel általában szilárd anyagok felületi morfológiai és topográfiai tulajdonságai vizsgálhatók. Az AFM mechanikai erőhatásokat nagyít fel, és elkészíti a felületek három dimenziós térképét, akár atomi felbontásig. Ez a módszer a pásztázó alagútmikroszkópiából származik. Azzal a különbséggel, hogy az AFM esetében nem szükséges, hogy a minta elektromosan vezető legyen, szobahőmérsékleten működik, és nem igényel a méréshez vákuum környezetet. Az értekezésben nanoszerkezetek felületi térképezésében és érdekesség vizsgálatokban jut szerephez.

Fourier-transzformációs infravörös-spektroszkópia (FTIR)

A Fourier-transzformációs infravörös-spektroszkópia analitikai módszer, amellyel azonosítani lehet szerves és szervetlen anyagokat. Ezzel a technikával a minta által elnyelt infravörös sugárzást mérjük a hullámhossz függvényében. Az infravörös elnyelési sávrendszer azonosítja az összetevőket és fázisokat. Működése közben egy detektor méri az áteresztett és visszavert fényt a hullámhossz függvényében, széles hullámhossz tartományban. A kapott interferogramot egy Fourier transzformációt végző számítógép elemzi és állítja elő az intenzitás-hullámszám spektrumokat. Az értekezésben vas-szilicid nanoszerkezetek fázisainak azonosításánál használjuk.

Röntgenfotoelektron-spektroszkópia (XPS)

A röntgenfotoelektron-spektroszkópiát általában az anyagok felületi kémiai tulajdonságainak vizsgálatára használják. Az XPS-sel elemi összetételt, kémiai állapotot, és elektronszerkezetet lehet mérni. A felületet röntgen fotonokkal bombázzák, és a felső néhány nm-es rétegből kiváltott elektronok kinetikus energiáját mérik. A fotoelektron-spektrum a kilökődött elektronok intenzitását mutatja, adott kinetikus energiánál. A spektrumban megjelenő csúcsok egy adott atom megfelelő elektronszerkezetéről emittált elektronoktól származnak. A fotoelektron-spektrum lehetővé teszi a felületi atomok azonosítását, mennyiségi meghatározását és elektronszerkezetének feltérképezését. Az értekezésben arany nanorészecskék elektronszerkezetének meghatározásánál használjuk.

Ultraibolyafotoelektron-spektroszkópia (UPS)

Az ultraibolyafotoelektron-spektroszkópia analóg az XPS módszerrel, azonban a gerjesztő fotonokat hélium kisülés szolgáltatja. A szokásos foton energiák: HeI = 21,22 eV, illetve HeII = 44,8 eV. Az alacsony gerjesztő fotonenergia következtében csak a kis kötési energiájú vegyérték elektronok lökődnek ki a mintából. Ez egyben azt is magával vonja, hogy az alacsony gerjesztő fotonenergia miatt a módszer még inkább érzékeny a felületre és a felület tisztaságára. Az UPS módszer nagyon jól alkalmazható a kilépési munka meghatározására. Az értekezésben arany nanorészecskék Fermi-szint közeli elektronszerkezetének meghatározásánál használjuk.

Raman-mikroszkópia

A Raman-spektroszkópia rugalmatlan fényszóráson alapszik, amit az elektronfelhő polarizálhatósága és a molekulák rezgései okoznak. A Raman-szórásnál fellépő hullámhosszak jellemzőek az adott anyag kémiai kötéseire, vibrációs, rotációs és egyéb tulajdonságaira, ami által a minta anyaga azonosítható. A Raman-spektroszkópot mikroszkóppal összekapcsolva nagy térbeli felbontású és nagy érzékenységgű analitikai módszer jön létre. Az értekezésben vas-szilicid nanoszerkezetek fázisainak azonosításánál használjuk.

A fentebb röviden ismertetett módszerek alkalmasak voltak a vékonyrétegek és nanoszerkezetek kristályszerkezeti, morfológiai tulajdonságainak, fázisainak és elektronszerkezetének jellemzésére, szükség szerint akár keresztmetszetben, vagy a mélység függvényében is. A mérések részletei és paraméterei a kísérleti szakasz megfelelő helyein ismertetésre kerülnek.

3. Gadolínium-szilicid vékonyrétegek kialakulásának leírása

Előzmények és motiváció

Tömbi ritkaföldfém-szilicideket elsőként az 1950-es évek legelején Brauer és Haag készített [81]. Megállapították, hogy a La, Ce, Pr, Nd, Sm és Y diszilicidjei tetragonális szerkezetűek. 1959-ben Perry és társai fémoxidokat redukáltak szilíciummal vákuumban, illetve hidrogén védőgáz alatt [82]. A Sm, Gd, Dy és Y szilicidjeit ortorombos szerkezetűeknek találták, amely kissé torzult változata a tetragonális ThSi_2 szerkezetnek. Kémiai módszerekkel kimutatták, hogy a GdSi_2 rácsban sok a véletlen eloszlású vakancia, ezért valódi összetétele $\text{GdSi}_{1.4}$. Iandelli és munkatársai 1979-ben a GdSi_{2-n} -ről mint hexagonális (AlB_2) típusú fázisról írtak [83], és az AlB_2 szerkezettől való eltérést, a szilícium alrácsban található véletlenszerű hibáknak tulajdonították.

Ritkaföldfém-szilicid vékonyrétegeket először 1980-ban készítettek (100) és (111) orientációjú szilícium hordozón. Megállapították, hogy a szilicidok 300-500°C-on képződtek RFSi_{2-n} összetétellel (RF=ritkaföldfém) [84]. Az ezt követő vizsgálatok kimutatták, hogy ritkaföldfémek szilicidjeinél csak diszilicid fázisok képződnek, és nem mutatnak rétegről rétegre növekedést [85], és a reakció során a szilícium a domináns diffundáló komponens [86]. A ritkaföldfém-szilicidok elektromos tulajdonságait vizsgálva kiderült, hogy a Schottky gátjuk n típusú szilíciumon az addig mért legalacsonyabb érték (0,4 eV) [87], miközben p típusú Si-n 0,7 eV [88]. Knapp és Picraux 1986-ban elektronsugaras hőkezeléssel epitaxiálisan növesztett RF-szilicideket készített [89]. Feltételezték, hogy az összes ritkaföldfém-szilicid hexagonális $\text{RFSi}_{1.7}$ szerkezetben kristályosodik, s ehhez az (111) szilícium illeszkedik kristálytanilag. Gadolínium esetén szilárdfázisú reakcióban nem tudtak epitaxiális Gd-szilicid réteget létrehozni.

A KFKI-ban a 80-as évek első felétől végeztek gadolínium-szilicid vizsgálatokat. GdSi_2 réteget készítettek ultravákuumban párologtatással és in situ hőkezeléssel [90]. Kidolgoztak egy új módszert a GdSi_2 alacsony (0,38 eV) Schottky gátjának mérésére n típusú szilíciumon [91]. Gadolínium-szilicid réteg oxidációjával kapcsolatosan megállapították, hogy a GdSi_2 felbomlott az oxidáció során, és Gd_2O_3 illetve SiO_2 keletkezett [92].

Jelen értekezés szerzőjeként 1985-től kapcsolódtam be doktori ösztöndíjasként a KFKI-ban folyó gadolínium-szilicid kutatásba. Kimutattam, hogy a szilícium természetes oxidja alacsony hőmérsékleten (320°C) akadályozza a Si diffúzióját, míg magas hőmérsékletű (600°C) hőkezelés esetén a gadolínium redukálja a szilícium oxidját és Gd_2O_3 keletkezik [93]. A szilicid kialakulás a domináns diffundáló komponensnek, a szilíciumnak, a gadolínium réteg szemcsehatáraiba diffundálásával indul, ezzel a nagyon reaktív gadolínium réteg passzíválható [94]. Megállapítottam, hogy gadolínium vékonyréteg és szilícium nagy sebességű szilárdfázisú reakciójában nem csak egyetlen fázis képződik, hanem kettő, és megadtam a reakció időbeli leírását. Az első fázis a hexagonális szerkezetű $\text{GdSi}_{1.7}$, a második- és egyben végfázis az ortorombos szerkezetű GdSi_2 [95, 96]. Az általam készített modell segítségével be tudtam állítani a gadolínium-szilicid készítés paramétereit, és meg tudtam választani a fázisokhoz a megfelelő orientációjú Si hordozót, hogy lehetővé váljék az epitaxiális rétegpépülés. Elsőként készítettem epitaxiális ortorombos GdSi_2 réteget (100) orientációjú szilícium hordozón [97], és ugyancsak elsőként hoztam létre epitaxiális

hexagonális $\text{GdSi}_{1,7}$ réteget (111) orientációjú szilícium hordozón [98]. Kimutattam laterális növekedési geometriát használva, hogy a Gd-Si reakció során dendrit-szerű mintázatképződés lép fel, ami nemegyensúlyi kinetikus növekedési módra utal, az addig feltételezett nukleáció kontrollált növekedés helyett [99]. A fentebb ismertetett eredmények felhasználásával készítettem el a kandidátusi értekezésemet 1994-ben [100], így a jelen dolgozatban csak előzményként vannak feltüntetve.

3.1. A szilícium hordozó orientációjának hatása gadolínium-szilicid fázisok képződésére

A ritkaföldfém-szilicidek, és ezen belül a gadolínium-szilicidek, érdekes anyagoknak számítottak az 1990-es években. Egyrészt, különleges képződési tulajdonságaik révén alapkutatási modellanyagként szolgáltak a szilárdfázisú vékonyréteg reakciók tanulmányozására. Másrészt, elektromos tulajdonságaik miatt (alacsony Schottky gát n típusú Si-n és Schottky kontaktus p típusú Si-n [27]), felmerült esetleges bevonásuk az áramköri technológiába. Az alacsony Schottky gátjuk folytán infravörösszenzorok alapanyagának is tervezték használni ezeket az anyagokat [101]. Az ez irányú várakozások eddig nem teljesültek.

Az előző alfejezetben említett korábbi munkáinkban kimutattuk, hogy 50 nm-nél vastagabb gadolínium réteg és (111) orientációjú Si hordozó szilárdfázisú vékonyréteg reakciójában két fázis keletkezik. Az első fázis, a hexagonális $\text{GdSi}_{1,7}$ 310°C körül kezdett kialakulni, míg a második fázis, az ortorombos GdSi_2 320°C hőkezelési hőmérsékleten képződött. A két fázis aránya szisztematikusan függött a kialakulási feltételektől, nevezetesen: a hőkezelés hőmérsékletétől és idejétől és a gadolínium réteg vastagságától. Ezen paraméterek körültekintő beállításával mindkét fázist elő tudtuk állítani tiszta formában is. A tiszta fázisokhoz a megfelelő orientációjú Si hordozót választva lehetővé vált epitaxiális gadolínium-szilicid rétegek kialakítása. Gadolínium/szilícium diffúziós párok esetén a szilicid fázis kialakulása a hőkezelés mellett függ a Gd réteg vastagságától is, és a két fázis képződésének hőmérséklete csak kissé tér el egymástól, azaz a szilárdfázisú reakciók aktivációs energiájának különbsége kicsi. Ezen feltételek mellett felmerül a kérdés, hogy kis perturbációval, lehet-e módosítani a fázisok sorrendjét. Például, a határfelület állapotának megváltoztatásával, ami jelen esetben eltérő orientációjú szilícium egykristályt jelent. Ismervén azt a tényt, hogy a Gd-szilicid fázisok közül az elsőként kialakuló, hexagonális $\text{GdSi}_{1,7}$ az (111) orientációjú szilíciumon növeszthető epitaxiálisan, míg a másodikként képződő fázis, az ortorombos GdSi_2 az (100) Si-n. A kérdés tehát az, hogy egy rendezett szerkezet kialakulásának lehetősége megváltoztatja-e a reakció lefolyását, azaz a fázisok sorrendjét. Az epitaxiális növekedés biztosításához és a határfelületi hatások megfigyelhetőségéhez a korábbi rétegvastagságoknál (50-250 nm) vékonyabb gadolínium rétegeket kell készíteni [T1].

A mintakészítés során p típusú, $250 \pm 15 \mu\text{m}$ vastagságú, (111) és (100) orientációjú, 2 inch méretű, kör alakú szilícium szeleteket használtunk hordozókként. A szeleteket félbevágtuk, majd egymás mellé illesztettük oly módon, hogy egy fél (111) és egy fél (100) orientációjú Si darab kerüljön egymás mellé. Így lehetett biztosítani, hogy a minták

tökéletesen azonos körülmények között készüljenek, és az egyetlen különbség az eltérő orientáció legyen. A vákuumpárolgató egy Varian VT-460 típusú, olajmentes szivattyúrendszerű berendezés volt. A párolgató munkakamrájába helyezés előtt a szilícium szeleteket 50%-os HF oldatba mártottuk a Si természetes oxidjának eltávolítása céljából. Miután a kamrában a vákuum elérte a 10^{-6} Pa értéket, az összeillesztett szeleteket 5 perc időtartamra 800°C hőmérsékletre melegítettük fel, mivel ezen a hőmérsékleten és nagyvákuum körülmények között az esetlegesen újraképződött szilícium oxidok illékonyvá válnak, és távoznak a felületről. A szeletek lehűlését követően 99,9 % tisztaságú öntecsből elektronágyúval párolgattuk a gadolíniumot a Si hordozókra. A párolgatózás közben a munkakamra háttérnyomása 3×10^{-6} Pa értékig emelkedett, miközben a párolgási sebesség 0,2-0,4 nm/sec értékek között változott. A rétegvastagságot és párolgatózási sebességet rezgőkvarcos vastagságmérő eszközzel mértük. Közvetlenül a Gd vékonyréteg elkészülését követően a szeleteket hőkezeltük ugyanabban a vákuumkamrában, wolframszálas fűtőtest sugárzó hőjét felhasználva. A kamrában a nyomás $3\text{-}6 \times 10^{-6}$ Pa értékek között változott a hőkezelés alatt. A hőmérsékleteket kis hőkapacitású Ni-NiCr termoelemmel mértük a mintatartón. A szeletek hőmérsékletét egy előzőleg szimultán kimért, a mintatartó és a szelet hőmérsékletét tartalmazó korrelációs táblázatból határoztuk meg. A hőkezelést követően a szeleteket a vákuumkamra egy hideg tartományába mozgattuk el, ahol nagyvákuum körülmények között hűltek ki.

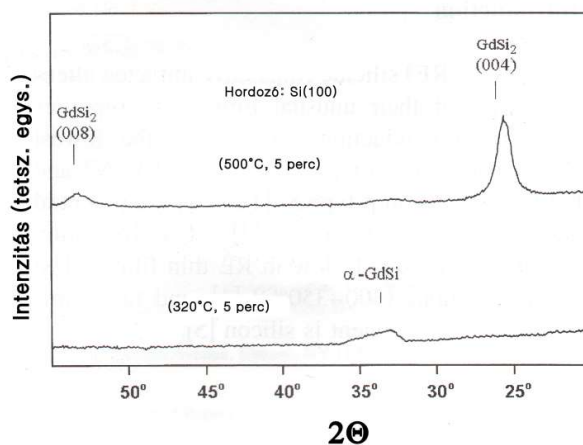
Az összeillesztett (111) és (100) Si szeleteken minden mintára 20 nm vastagságú gadolíniumot párolgattunk. A hőkezelési idő is azonosan 5 perc volt mindegyik mintára, miközben a hőkezelési hőmérséklet különbözött: 320, 350, 430, 500, 550 és 650°C értékeket vett fel.

A képződött szilicid fázisokat röntgendiffrakcióval (XRD) azonosítottuk Philips por diffraktométerrel, amelyik reflektált nyaláb monokromátorral volt felszerelve. Rutherford-visszaszórási spektrometria (RBS) csatornahatást (RBS channeling) alkalmazó változatával, 1 MeV energiájú He^{+} ionokat használtunk az epitaxiális rétegnövekedés kimutatására. A morfológia és szerkezet vizsgálatára Philips CM-20 transzmissziós elektronmikroszkópot (TEM) használtunk.

A röntgendiffrakciós mérések szerint Si(111) hordozón orientált, hexagonális GdSi_{2-x} fázis (AlB_2 típusú kristályszerkezettel) alakult ki, mindegyik hőkezelési hőmérsékleten. A rácsok illeszkedési hibája ebben az esetben $\sim 1\%$. A diffrakciós ábrák csak a (00l) típusú vonalakat tartalmaztak. A Si(111) hordozón létrehozott mintákon amorf fázis nem volt detektálható.

A Si(100) hordozóra növesztett minták erősen különböző tulajdonságúak voltak az (111) orientációjú párjaikhoz képest. A legalacsonyabb hőkezelési hőmérsékleten (320°C) a röntgendiffrakciós ábrában csak egy, amorf fázisnak megfelelő diffúz csúcs volt látható a polikristályos, ortorombos GdSi_2 legerősebb (112) reflexiójának helyén (10. ábra). Magasabb hőmérsékletű (500°C) hőkezelés esetén az orientált, ortorombos GdSi_2 fázis diffrakciós ábrája jelent meg, amelyik (002l) típusú vonalakat tartalmazott (10. ábra). A rácsok illeszkedési hibája ebben az esetben 4-6%. Az orientált csúcsok mellett a hőkezelési hőmérséklet

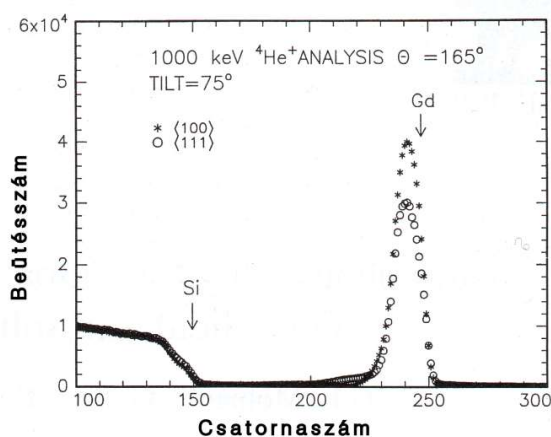
emelkedésével fokozatosan gyengülő, az amorf fázisnak megfelelő ellaposodott csúcs is észlelhető még az 500°C-on hőkezelt minta diffrakciós ábrájában is.



10. ábra: Si(100) hordozón növesztett gadolinium-szilicid rétegek röntgendiffrakciós ábrája. A 320°C-on 5 percig hőkezelt mintán amorf Gd-Si keletkezett. Az 500°C, 5 perces hőkezelés orientált, ortorombos GdSi₂ réteget eredményezett.

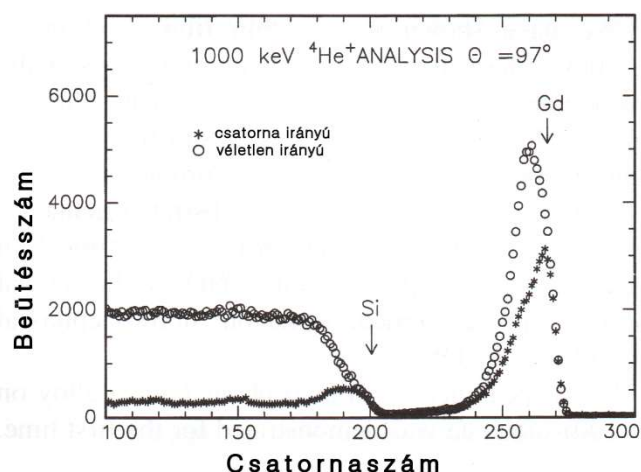
A röntgendiffrakciós mérésekkel kimutattuk az orientált növekedést, s ez valószínűsíti azt, hogy a rétegek epitaxiálisan növekedtek. Elméletileg lehetséges azonban az is, hogy a réteg doménekből áll, és az egyes domének a felületre merőleges tengely körül el vannak fordulva egymáshoz képest, ugyanilyen diffrakciós képet létrehozva. Ezért további módszerekkel kell igazolni az a gadolinium-szilicid rétegek epitaxiális növekedését.

A mintákon végzett RBS mérésekből kapott spektrumok (11. ábra) számítógépes szimulációjával az egyes minták Gd/Si összetételi arányaira kaptunk adatokat. A 320°C-on hőkezelt mintapár esetén a rétegben az elemek aránya: Gd/Si = 1/(2-x), (ahol x<0,1) a Si(111) hordozón létrejött réteg (orientált, hexagonális Gd-szilicid) esetén és Gd/Si = 1/1,5 a Si(100) hordozón kialakult rétegben (amorf Gd-Si). Magasabb hőmérsékletű hőkezelések során a Gd/Si arány közel 1/2 volt mindkét hordozó orientáció esetén.



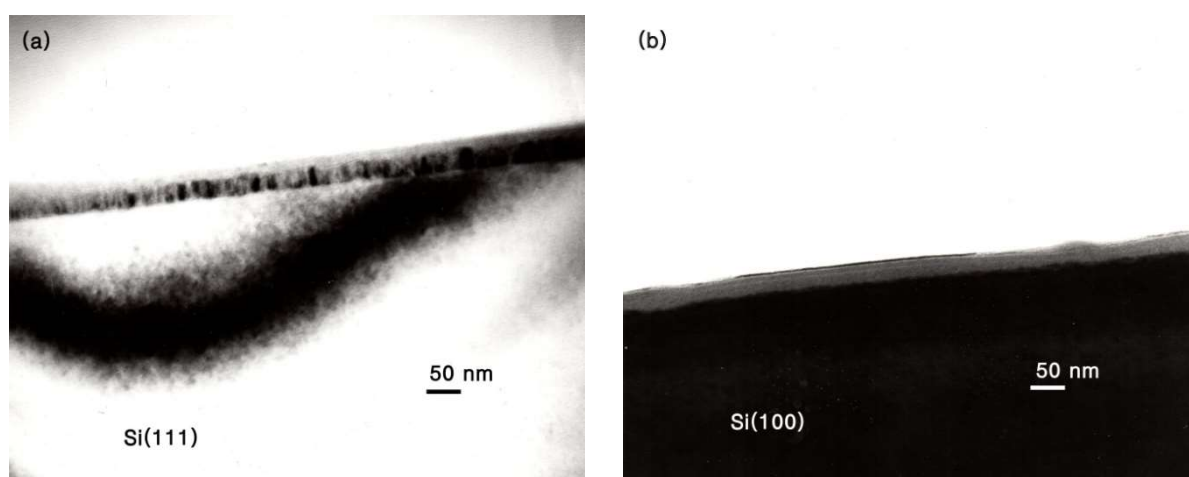
11. ábra: (100) és (111) szilícium hordozóra párologtatott 20 nm gadolinium 320°C-os, 5 perces hőkezelésével kialakított Gd-szilicid rétegek véletlen irányú RBS spektrumai.

20 nm gadolínium 500°C-os, 5 perces hőkezelésével kialakított epitaxiális, hexagonális $\text{GdSi}_{(2-x)}$ réteg RBS véletlen- és csatorna irányú spektrumai a 12. ábrán láthatók. A Gd csúcs csatorna- és véletlen irányú hozamainak aránya ($\chi_{\min}$) 61% volt, ami igazolja, hogy a szilicid réteg nem csak orientált, hanem epitaxiális is. Csökkenő hőkezelési hőmérséklettel ez a ($\chi_{\min}$) arány növekszik, és 320°C hőkezelésnél eléri a 67%-ot. Azaz, magasabb hőmérsékletű hőkezeléssel az epitaxia minősége javul. Az RBS mérésekből kimutatható volt, hogy a rétegek átlagos oxigén tartalma 2%-nál kisebb volt, s ez is a rétegek legfelső részén helyezkedett el.



12. ábra: (111) szilícium hordozóra párologtatott 20 nm gadolínium 500°C-os, 5 perces hőkezelésével kialakított epitaxiális, hexagonális $\text{GdSi}_{(2-x)}$ réteg RBS véletlen- és csatorna irányú spektrumai.

A keresztmetszeti TEM képek azt mutatják, hogy 320°C-os hőkezelés esetén Si(111) hordozón egykristályos, hexagonális gadolínium-szilicid alakult ki (13a. ábra), miközben ugyanezen hőkezelés mellett Si(100) hordozón csak amorf Gd-Si látható (13b. ábra).



13. ábra: Keresztmetszeti TEM képek 20 nm gadolínium 320°C-os, 5 perces hőkezeléséről: (a) Si(111) hordozón epitaxiális, hexagonális $\text{GdSi}_{(2-x)}$ (világos látóterű kép) (b) Si(100) hordozón amorf Gd-Si (sötét látóterű kép).

320°C-nál magasabb hőmérsékletű hőkezelések esetén Si(111) hordozón epitaxiális, hexagonális GdSi_{2-x} fázis alakult ki, miközben Si(100) hordozón kettős réteget figyelhetünk meg. A szilícium határfelületnél található egy epitaxiális, ortorombos GdSi_2 réteg és ennek tetején egy amorf Gd-Si ötvözet, amelyik a hőkezelési hőmérséklet emelkedésével fokozatosan zsugorodik.

A fentebb bemutatott eredmények karakterisztikusan különböznek azoktól, amelyeket 50 nm feletti kiinduló gadolínium réteg esetén kaptunk korábban Si(111) hordozón [95], ahol a hexagonális $\text{GdSi}_{1.7}$ fázis képződött elsőként, és növekedett mindaddig, amíg a rendelkezésre álló Gd réteg el nem fogyott. Ezt követően kezdett növekedni a második fázis, az ortorombos GdSi_2 , mialatt az első fázis zsugorodott, mivel reagálatlan Gd már nem állt rendelkezésre.

Ezzel szemben a jelen kísérletekben 20 nm kiinduló Gd rétegvastagság mellett, az epitaxiális illeszthetőség határozta meg az elsőként képződő fázist, és egyik kialakult epitaxiális fázis sem transzformálódott át a másik lehetséges vékonyréteg Gd-szilicid fázisba. Si(111) hordozón, 320 és 650°C közötti hőkezelések esetén kizárólag hexagonális, (AlB_2 típusú) gadolínium-szilicid alakult ki, és az epitaxia minősége fokozatosan javult a hőmérséklet emelkedésével. Korábban a hexagonális fázis összetételét $\text{GdSi}_{1.7}$ -nek tekintették, mivel nagyszámú véletlen hibát találtak a szilícium a fázis alrácsában [83]. Jelen kísérleteinkben kimutattuk, hogy vékony epitaxiális rétegekben ennek a hexagonális fázisnak az összetétele közel van a GdSi_2 -höz. Ezért, a korábban használt jelölés ($\text{GdSi}_{1.7}$) helyett indokolt GdSi_{2-x} ($x < 0,1$) formulát használni ezeknek a jó minőségű, epitaxiális rétegeknek az azonosítására.

Si(100) hordozón a legalacsonyabb hőkezelési hőmérsékleten (320°C) nem lehetett kristályos fázist detektálni, és a keresztmetszeti TEM kép tanúsága szerint az amorf Gd-Si ötvözet homogénnek látszik. Amorf Gd-Si fázist elsőként mutattunk ki ezzel a kísérlettel. Mindazonáltal, az amorf fázis megjelenésére számítani lehetett, mivel nagy a diffúzió sebesség különbsége a két összetevő között. A domináns módon diffundáló szilícium egy nagyságrenddel gyorsabban mozog, mint a gadolínium [51], ezáltal teljesíti a szilárdfázisú amorfizáció mobilitási kritériumát [47].

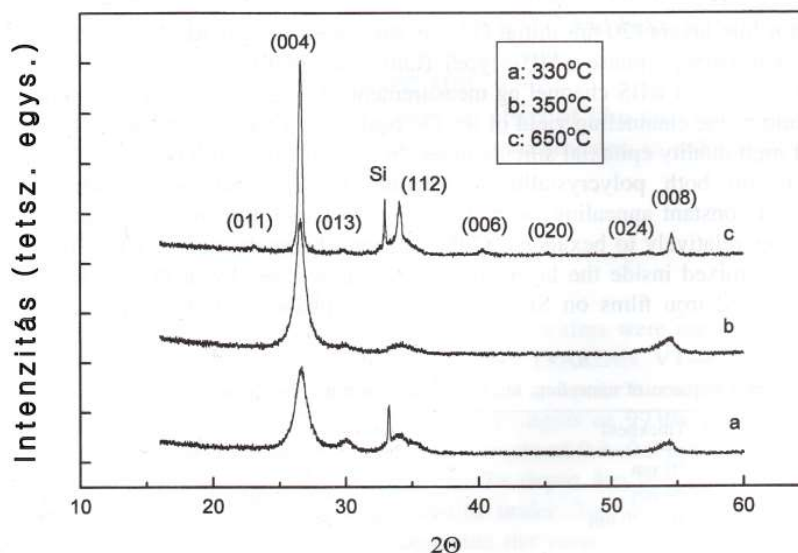
Összehasonlítva a kétféle orientációjú Si hordozón képződött szilicideket kiderül, hogy a hexagonális GdSi_{2-x} fázis kialakulásához kisebb aktivációs energia szükséges, mint az ortorombos GdSi_2 létrejöttéhez. Azonban, ennyire vékony (20 nm) kiinduló gadolínium rétegek esetén nem kizárólag az aktivációs energia határozza meg a fázisok sorrendjét, hanem a gadolínium réteg és a Si hordozó közötti határfelület állapotának is fontos szerepe van. A gadolínium nagyon reaktív, és a Gd réteg növekedése során már a párologtatás hőmérsékletén is kialakít epitaxiálisan rendezett, diszilicid jellegű szerkezeteket a szilícium hordozó felületén [102]. Valószínűsíthetően ez rendezett határfelületi réteg nukleációs gátat képez a kristályszerkezetileg nem illeszkedő fázis kialakulásával szemben [T1]. Majd a későbbiekben látni fogjuk, hogy egy kritikus vastagság felett a hordozó orientáció hatása elenyészik, és a konvencionális vékonyréteg diffúzió-reakció folyamatok határozzák meg a kialakuló gadolínium-szilicid fázisokat.

3.2. Gadolínium-szilicid fázisok képződése 20 nm-nél vastagabb kiinduló Gd réteg esetén

A mintakészítés körülményei megegyeztek az előző fejezetben részletesen ismertetettekkel. A következő mintasorozatok készültek [T2, T3], amelyeken megtörtént a fázisok azonosítása:

Si(100) hordozón: Hőkezelési hőmérséklet függés vizsgálatára: 30 nm vastag párologtatott Gd rétegeket 5 percig hőkezeltünk 330, 350, és 650°C-on.

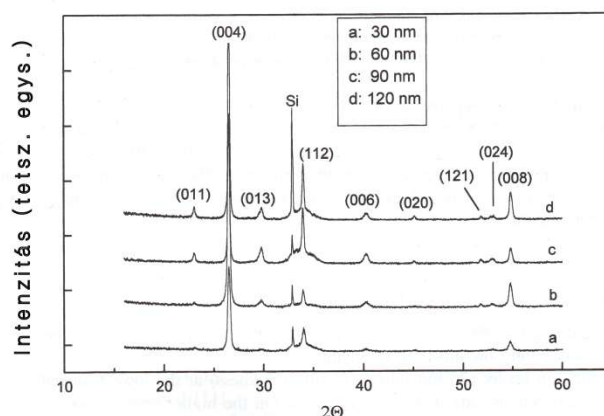
Az elkészült rétegek texturált, ortorombos GdSi_2 fázist tartalmaztak. A röntgendiffrakciós ábrából látszik, hogy a $(002l)$ reflexiók erősek, de egyéb gyenge vonalak is megjelennek (14. ábra). Ebből arra lehet következtetni, hogy 30 nm-es kiinduló Gd vastagság esetén a viszonylag nagy, 4-6%-os rácsilleszkedési hiba már nem teszi lehetővé a tiszta epitaxiális növekedést, ami még 20 nm vastagságú Gd esetén fennállt. A TEM képek azt mutatták, hogy a kialakult gadolínium-szilicid szemcséi nagyobbak a magasabb hőmérsékleten hőkezelt rétegek esetén.



14. ábra: Si(100) hordozón 30 nm kiinduló gadolíniumból növesztett texturált, ortorombos GdSi_2 rétegek röntgendiffrakciós ábrája a hőkezelési hőmérséklet függvényében.

Si(100) hordozón: Vastagságfüggés vizsgálatára: 5 percig 650°C-on hőkezeltünk 30, 60, 90 és 120 nm vastag párologtatott Gd rétegeket.

Az elkészült rétegek ebben az esetben is texturált, ortorombos GdSi_2 fázist tartalmaztak (15. ábra). Az egyes csúcsok intenzitásai ebben a mintasorozatban nem hasonlíthatók össze, mivel a vastagabb rétegek nagyobb anyagmennyiséget tartalmaznak, következésképpen nagyobb diffrakciós csúcsokat is produkálnak. Információt csak a csúcsok egymáshoz képesti intenzitás arányaiból lehetne nyerni, de ebben nincsenek lényegi eltérések.



15. ábra: Si(100) hordozón növesztett texturált, ortorombos GdSi_2 rétegek röntgendiffrakciós ábrája a kiinduló Gd réteg vastagságának függvényében, ahol a hőkezelés egységesen 650°C -on 5 percig zajlott.

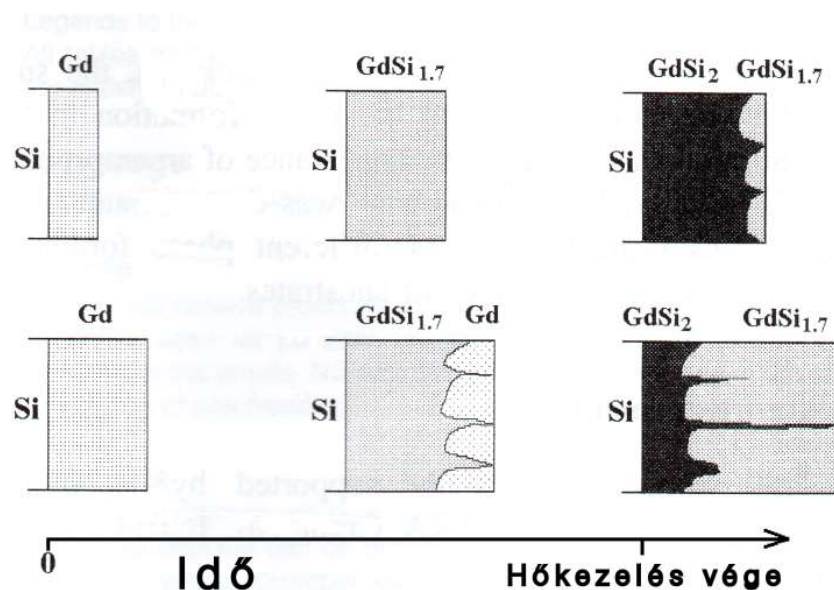
Si(111) hordozón: Vastagságfüggés vizsgálatára: 5 percig 600°C -on hőkezeltünk 50, 100, 150, 200 és 250 nm vastag párologtatott Gd rétegeket.

Mindegyik minta tartalmazott mind hexagonális $\text{GdSi}_{-1,7}$, mind pedig ortorombos GdSi_2 fázist. A minták röntgendiffrakciós ábrái mindkét fázis vonalait tartalmazták egyidejűleg. Az 50 nm kiinduló gadolíniumból készített minta nagyrészt polikristályos, ortorombos GdSi_2 -ből állt. Növekvő Gd vastagsággal az ortorombos GdSi_2 mennyisége fokozatosan csökkent a hexagonális $\text{GdSi}_{-1,7}$ fázishoz képest. A 250 nm gadolíniumból készült minta már szinte csak $\text{GdSi}_{-1,7}$ fázist tartalmazott. Az RBS spektrumok kiértékelése után megállapítható volt, hogy a két fázis nem mutatott elkülönült, rétegről rétegre növekedést, hanem keveredve helyezkedett el a rétegben.

A fenti kísérleti eredményeket tekintve elmondható, hogy Si(100) hordozón 20 nm-nél vastagabb kiinduló Gd rétegvastagság felett, semmilyen vastagságnál és hőkezelésnél sem detektálható az első fázis (hexagonális $\text{GdSi}_{-1,7}$) kizárólag az ortorombos GdSi_2 jelenik meg. A mérések azt mutatják, hogy az illeszkedő fázis növekedése energetikailag kedvezőbb, mint a kisebb aktivációs energiával rendelkező nem illeszkedő fázis kialakulása.

Si(111) hordozón 50 nm és e feletti vastagságú kiinduló gadolínium réteg esetén a hordozó orientáció hatása eltűnik, és a szokványos diffúzió-reakció folyamat megy végbe. Ezekben a rétegekben a hexagonális $\text{GdSi}_{-1,7}$ fázis alakul ki elsőként.

Gadolínium-szilicid kialakulása közben a Si a domináns diffundáló komponens. Figyelembe véve a kristályos fázisok kialakulására vonatkozó és a „Szilárdfázisú ékonyréteg reakciók” fejezetben ismertetett Gösele-Tu-modellt [48], azt várhatjuk, hogy az első fázis (hexagonális $\text{GdSi}_{-1,7}$) növekszik mindaddig, amíg a tiszta gadolínium el nem fogy. Ezt követően a második fázis (ortorombos GdSi_2) kezd növekedni, ami további tiszta gadolínium hiányában csak az első fázis rovására történhet. Következésképpen, az első fázis zsugorodni fog. Ezért a fázisok aránya az azonos hőkezelés végén a kiinduló Gd réteg vastagságától függ (16. ábra). A vékonyabb mintákban a második fázis lesz meghatározó mennyiségben. A vastagabb mintákban az első fázis kialakulása hosszabb ideig tart, így a maradék időben csak kevésbé tud átalakulni a második fázissá, amit a 16. ábrán vázlatosan látható.



16. ábra: Si(111) hordozón növesztett gadolínium-szilicid fázisok növekedésének sematikus ábrája az idő függvényében. Azonos hőkezelés mellett a fázisarányokat az eredeti Gd vastagság határozza meg.

A Si(111) hordozón készített Gd-szilicidek vastagságfüggő növekedésénél kapott kísérleti eredmények tehát jól leírhatók a Gösele-Tu-modell segítségével. A vastagságfüggő leírás hasznos eszköz lehet egyéb nagy sebességű szilárdfázisú reakciók megértésében is.

Az 2. táblázatban összefoglalva találhatók gadolínium vékonyréteg és szilícium egykristályos hordozó szilárdfázisú vékonyréteg reakciójában kialakult fázisok.

Hordozó	Gd vastagság	Hőkezelés	Fázisok
Si(100)	20 nm	320°C, 5 perc	amorf ort. Gd-Si
Si(100)	20 nm	>320-650°C, 5 perc	epitaxiális ort. GdSi ₂
Si(100)	30-120 nm	650°C, 5 perc	texturált ort. GdSi ₂
Si(111)	20 nm	320-650°C, 5 perc	epitaxiális hex. GdSi _{2-x}
Si(111)	50-250 nm	650°C, 5 perc	polikristályos hex. GdSi _{1.7} és ort. GdSi ₂

2. táblázat: Gadolínium vékonyréteg és Si hordozó szilárdfázisú vékonyréteg reakciójában kialakuló fázisok (ort.=ortorombos, hex.=hexagonális)

Ezzel a táblázattal megadtuk a vékonyréteg tartományban a fázis kialakulás teljes folyamatát.

3.3. Kinetikus mintázatképződés Gd vékonyréteg és Si(100) hordozó szilárdfázisú reakciójában

Az 1990-es évek végére a ritkaföldfém-szilicid vékonyrétegek számos tulajdonsága ismertté vált, de még tisztázatlan volt ritkaföldfém vékonyrétegek és szilícium hordozó szilárdfázisú vékonyréteg reakciójának kontrolálló mechanizmusa. A korábbi munkák a képződés különféle aspektusait feltárták, de a következtetéseik spekulációs jellegűek voltak, és kísérleti bizonyítékuk nem volt.

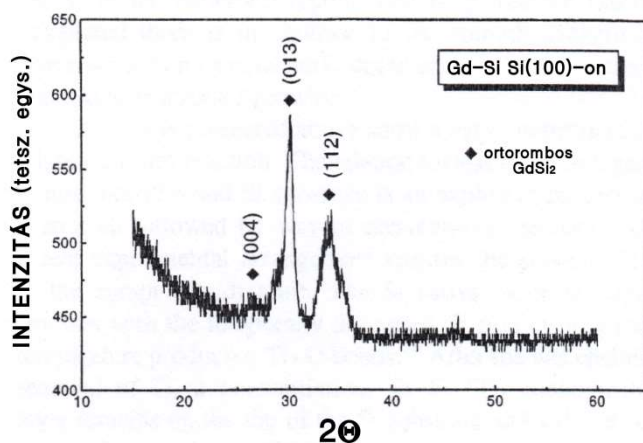
Ittrium, terbium és erbium szilicidjeinek képződésénél azt találták, hogy a szilicid kialakulás szűk hőmérsékleti tartományban történt [84]. Egy másik kísérletben megállapították erbium esetén, hogy a szilicid először a határfelület kontamináció nélküli pontjain indult meg. A reakció gyors volt, és ezeken a helyeken szilicid oszlopok alakultak ki, amelyek aztán laterális irányban szétterjedtek [103]. Hasonló oszlopos szerkezetet találtak lutécium-szilicidek kialakulásakor [104]. Ritkaföldfém vékonyrétegek és Si(111) hordozó reakcióját követően gyakran túlyukakat figyeltek meg a szilicid rétegben [105]. Az, mindenesetre nyilvánvalóvá vált, hogy a ritkaföldfém-szilicidek nem mutatnak rétegről rétegre növekedést, és a szilicid képződés szűk hőmérsékleti tartományban, gyorsan megy végbe, ezért besorolták ezeket az anyagokat a nukleáció kontrollált szilárdfázisú vékonyréteg reakciók közé. Azonban hangsúlyozták, hogy ugyan a ritkaföldfém-szilicidek kialakulása mutat bizonyos nukleáció kontrollált jellemzőket, viszont egyes tulajdonságai eltérnek az addig megismert hasonló nukleációs szilicid reakcióktól [51]. Ezek közé tartozik az, hogy a ritkaföldfém-szilicidek direkt fém - szilícium reakcióban nagy képződési hővel jönnek létre, szemben a többi ismert nukleációs reakcióval, ahol egy szilicid fázis alakul át egy magasabb Si tartalmú fázissá alacsony képződési hővel. Ezt az eltérést rugalmas feszültségek jelenlétével magyarázták, amelyek a kialakulás során megjelenő térfogat növekedés miatt lépnek fel. Nukleáció kontrollált reakció során a szilicidek felülete jellegzetes, összenőtt koncentrikus körökből álló felületi geometriát mutat [51]. Ehhez hasonló mintázatot ritkaföldfém-szilicidek esetén egyetlen esetben sem tapasztaltak. Gadolínium-szilicid esetén, saját kísérletünkben, laterális növekedési geometriában kinetikus jellegű mintázatképződést találtunk [99].

Jelen kísérleteink célja az volt, hagyományos vékonyréteg geometriában is kimutassuk a kinetikus mintázatképződést, mint a gadolínium-szilicidek növekedési módját [T4]. Mivel a gadolínium-szilicidek kialakulása extrém gyors, ezért a reakciót le kell lassítani egy köztes határfelületi réteggel, amelyik néhol tartalmaz lyukakat.

A mintakészítés során p típusú, (100) orientációjú szilícium szeleteket használtunk hordozókként. A vákuumpárológató Varian VT-460 típusú, olajmentes szivattyúrendszerű berendezés volt. A párológató munkakamrájába helyezés előtt a szilícium szeleteket szándékosan nem (!) mártottuk be HF oldatba, hogy megőrizzük a Si természetes oxidját a felületen. Ezt követően 40 nm titánt párológattunk elektronágyúval Si felületére. A vákuumrendszer kinyitása után a titán réteget lemartuk HF oldatban. Ezen felületmódosítás után a szilícium szeleteket ismét visszahelyeztük a vákuumpárológatóba. Miután a kamrában a vákuum elérte a 10^{-6} Pa értéket 99,9 % tisztaságú öntecsből elektronágyúval párológattunk 100 nm gadolíniumot a Si hordozókra. A párológatás közben a munkakamra háttérnyomása

3×10^{-6} Pa értékig emelkedett, miközben a párolgási sebesség 0,3-0,5 nm/sec értékek között változott. A rétegvastagságot és párologtatási sebességet rezgőkvarcos vastagságmérő eszközzel mértük. Közvetlenül a Gd vékonyréteg elkészülését követően a szeleteket 320°C -on 30 percig hőkezeltük ugyanabban a vákuumkamrában. A kamrában a nyomás $3\text{-}6 \times 10^{-6}$ Pa értékek között változott a hőkezelés alatt. A hőkezelést követően a szeleteket a vákuumkamra egy hideg tartományába mozgattuk el, ahol nagyvákuum körülmények között hűltek ki.

A képződött szilicid fázisokat röntgendiffrakcióval (XRD) azonosítottuk Philips por diffraktométerrel, amelyik reflektált nyaláb monokromátorral volt felszerelve. A morfológiájuk vizsgálatára pásztázó elektronmikroszkópot (SEM) használtunk. A röntgendiffrakciós mérés eredménye a 17. ábrán látható.

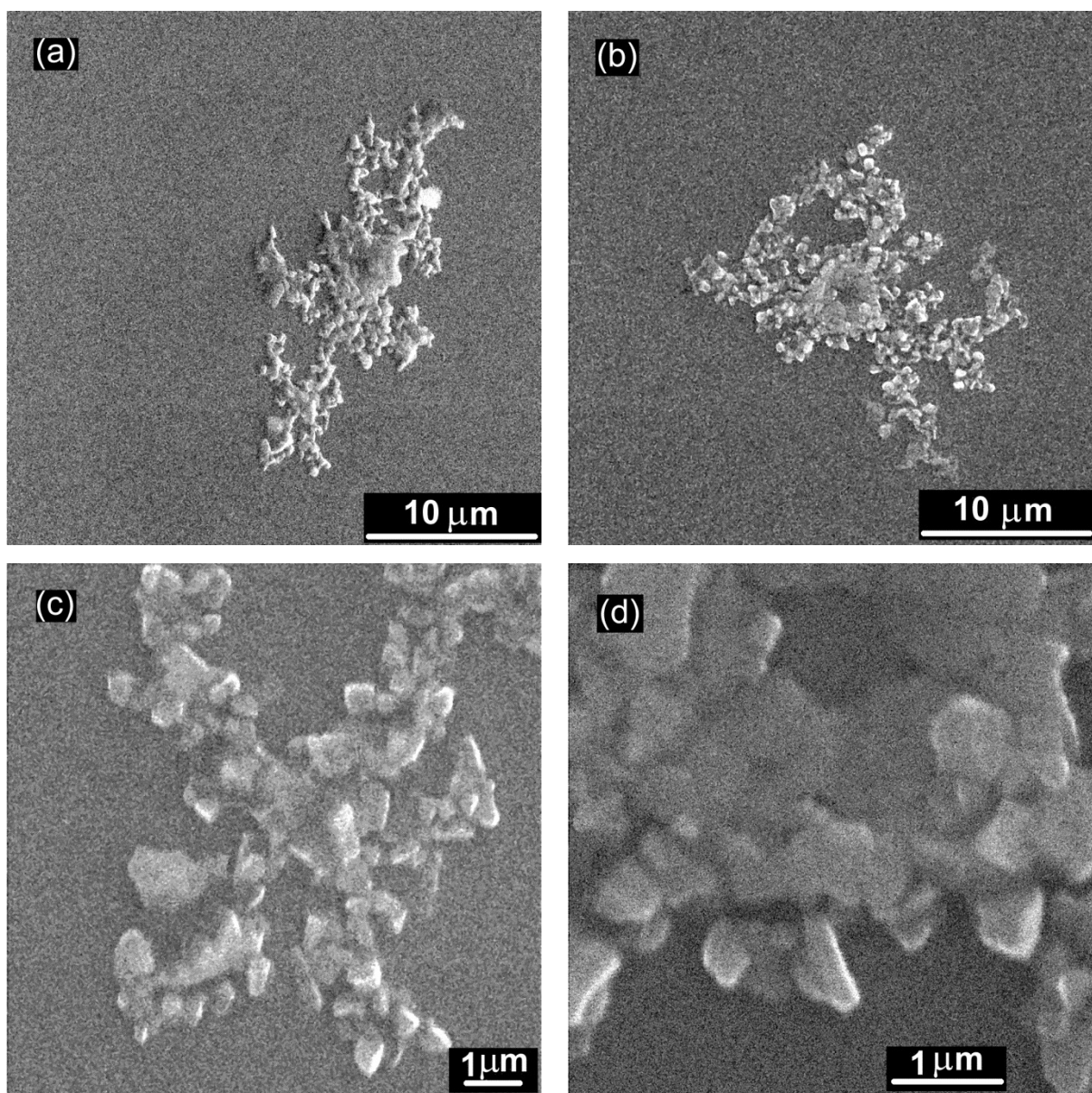


17. ábra: Si(100) hordozón növesztett ortorombos gadolínium-szilicid fázis röntgendiffrakciós ábrája.

A röntgendiffrakciós ábra alapján a minta polikristályos, ortorombos GdSi_2 fázist tartalmazott, amelyet a (013), (112) és (004) vonalaival azonosítottunk. Ezek a diffrakciós vonalak kis intenzitásúak és szélesek, ami azt jelzi, hogy a vékonyréteg reakció nem fejeződött be, a réteg amorf és kis szemcseméretű részeket tartalmaz. A hexagonális $\text{GdSi}_{1,7}$ fázisnak nincsen nyoma. Epitaxiális növekedést sem tapasztalunk, szemben az előző fejezetekben bemutatott Si(100) hordozókon készített mintákkal. Ez azt jelenti, hogy a képződő szilicid „nem lát” egykristályos hordozót, amihez igazodni lenne képes a határfelületi köztes réteg miatt. Mivel fémes gadolínium sincs a mintában, ebből az következtethető, hogy a köztes réteg lassítja ugyan a kialakulást, de a Si diffúziója számára azért átjárható, és amorf jellegű Gd-Si keletkezik.

A 18. ábrán pásztázó elektronmikroszkópos képek láthatók a minta felületéről, különböző helyekről és változó nagyítás mellett. Fraktálszerű objektumok figyelhetők meg a képeken a viszonylag sima és lapos háttérből kiemelkedve. Átlagos méretük $10\ \mu\text{m}$ nagyságrendben van, miközben egymástól való távolságuk $70\text{-}150\ \mu\text{m}$ között változik. Minden egyes mintázat rendelkezik egy központi résszel, amit túlyuknak lehet elképzelni, és hasonlónak tekinthetjük egy vulkán kráteréhez. Ezekből a „kráterekből” önhasznó tulajdonságú ágak nőnek ki. Az ágak különböző orientációjú kristálylapokból állnak. Energiadiszipatív spektroszkópiás (EDS) mérések szerint a Gd/Si arány a mintázatokban eltér

a lokális környezetüktől. A titán tartalom a kimutathatósági határ alatt van, az oxigén mennyisége kicsi és laterálisan egyenletesen oszlik el a rétegben. Ezek a határfelületi szennyezések nem szegregálódtak a mintázatokban. A minta átlagos vastagsága a mintázatoknál nagyobb, mint a sima háttérben, azt jelezve, hogy ezeken a helyeken befejeződött a reakció szemben az amorf jellegű háttérrel. Fontos megemlíteni, hogy sehol nem találunk koncentrikus kör jellegű alakzatokat, amelyek a nukleáció kontrollált növekedést jellemeznék.



18. ábra: $GdSi_2$ mintázatképző növekedésének pásztázó elektronmikroszkópos képei. Az (a) és (b) ábrákon egész mintázatok láthatók, (c) egy ág az egyik mintázatról, (d) a mintázat központi része.

Az előbbieken bemutatott kísérleti eredmények egy nagyon érdekes jelenségeket mutatnak. Gadolínium vékonyréteg és szilícium hordozó szilárdfázisú reakciója robbanásszerű folyamat, ezért nem követhető hagyományos geometriai elrendezésben. A

kísérletünkben alkalmazott elrendezés biztosítja a nagysebességű szilicid képződés lelassítását. A szilícium természetes oxidja reakcióba lép az időlegesen felvitt titán réteggel már szobahőmérsékleten is, Ti-O kötések létrehozva [106]. A titán kémiai eltávolítása után egy nem folytonos Si-O-(Ti) szennyező réteg marad hátra a szilícium felületen, ami azonban 320°C-on nem vesz részt az azt követő Gd-Si reakcióban.

A szilícium mozgásának sebessége, (ami a dominánsan diffundáló komponens a Gd-Si reakcióban) pontról pontra különbözik a szennyező köztes réteg vastagságától függően. Ahol lyukak vannak a határfelületen, a szilícium diffúzió lényegesen gyorsabb lesz, és a Gd-szilicid képződés végbe tud menni. A szennyező rétegben található túlyukak megteremtik a normál szilicid kialakulás lehetőségét pontszerű forrásból. Miközben a túlyuktól távol csak retardált szilicid fejlődés mehet végbe. Ez azt eredményezi, hogy a növekedés izolált pontokban indul meg, majd a felületen hópelyhekre emlékeztető, speciális szilicid alakzatok jelennek meg komplikált ág struktúrákkal.

Ehhez hasonló mintázatok instabilitási jelenségekkel együtt, megszilárdulási folyamatok során lépnek fel [107]. Benè javasolt egy kinetikus modellt a szilárdfázisú szilicidek kialakulására [108]. A modell azon a hipotézisen alapszik, hogy a szilicid képződés és a hópehely kialakulása formálisan hasonló folyamat. Mindkét esetben egy önkorlátozó szerkezet alakul ki, ami maximalizálja a rendszer Gibbs féle szabadenergiájának csökkenési sebességét. Azaz nem a szabad energia minimuma határozza meg a kialakult szerkezetet, mint egyensúlyi esetben várható lenne, hanem az a rendszer valósul meg, ahol a leggyorsabb a szabadenergia csökkenés, és ez a kinetikai kritérium a rendszerre nézve. Ennek az elméleti hasonlóságnak a következtében a modell magyarázni tudja a nem egyensúlyi kémiai struktúrák megjelenését szilicidek képződése közben. A szerző megemlíti, hogy a modell következményeként nem egyensúlyi alakzatok is megjelenhetnek szilicidek esetén, de ilyenekkel addig nem találkoztak.

Hivatkozva Benè modelljére a következő leírást adhatjuk gadolínium-szilicidek mintázatképző növekedésére. A szeparált, de egymással érintkező Gd és Si rendszer nagy szabadenergia többlettel rendelkezik 320°C-on a lehetséges egyensúlyi állapotához képest. Kezdeti fluktuációk jelennek meg a szennyező köztes réteg lyukas helyein, amelyek meghatározzák a lehetséges reakció helyeit. A metastabil, hópehely-szerű alakzatok akkor jelennek meg, ha ez a szerkezet gyorsabban kezdi csökkenteni a rendszer Gibbs féle szabadenergiáját, mint a gömb jellegű szokványos magképződés. Nevezetesen az atomi diffúzió olyan konfigurációkat részesít előnyben, ahol a növekvő szilicid fázis felülete a lehető legnagyobb. A modell felhasználásakor figyelembe kell azt is venni, hogy szilicidek esetén atomi diffúzió és hő diffúzió is jelen van, szemben a megszilárdulási jelenségekkel, ahol csak a hő diffúzió sebességét növeli meg ez a geometriai alakzat, mint azt a hópelyhek kialakulása esetén tapasztalhatjuk.

Mindazonáltal a termodinamika nem az egyetlen meghatározó faktor a szilicid vékonyréteg reakciók esetében. Kialakulás közben jelentős térfogat növekedés lép fel a rétegben, ami feszültséget generál a határfelületek mentén és magában a réteg belsejében is. A feszültség relaxációja csak rétegről rétegre növekedés mellett történhetne meg, szeparáltan növekvő szigetek esetén a térfogat változás miatti deformációk megmaradnak. A feszültségek

jelenléte megváltoztatja a határfelületi mozgásokat, ami hatással lehet a morfológiára. A termodinamika és a szerkezeti hatások eredményeként a reakció front kinetikusan vezérelt növekedési instabilitásai jelenhetnek meg [109, 110], és a kialakult mintázatok nem lesznek annyira szabályosak, mint a hópelyhek esetén.

Ezzel a kísérletünkkel demonstráltuk, hogy gadolínium vékonyréteg és szilícium hordozó robbanásszerű reakciója kinetikus növekedési módot mutat, szemben az addig feltételezett nukleáció kontrollált növekedési móddal. Ebben az esetben azonban a termodinamikai hatások nem mutatkoznak olyan tisztán, mint folyadékból való megszilárduláskor, mivel a fém vékonyréteg szerkezete és a kialakulás során generálódó feszültségek módosítják a növekedést.

4. Epitaxiális erbium-szilicid szigetek fejlődése Si(001) hordozón

Előzmények és motiváció

Mint az irodalmi összefoglalóban a 1.4. fejezetében taglaltuk, a félvezető technológia fejlődése során igény mutatkozott különböző félvezető- és fémes összetevőkből álló nanoszerkezetek kialakítására, a technológia határainak kiterjesztése és a folytonos elemsűrűség növelési igény miatt. Felmerült a kérdés, hogy milyen anyagokat kellene a kvantumszerkezetekhez alkalmazni. A fő motiváció, hogy erre a célra szilicideket is használjanak, onnan eredt, hogy kompatibilisek a szilícium alapú eszközökkel, amelyek minden bizonnyal hasznos interfészek maradnak a nanoelektronikai eszközök, biológiai szenzorok és vezérlők és a külvilág között.

Szilicidek esetén az epitaxiális növekedésnek egy különleges formája jelenik meg, ahol a hordozó szilárdfázisú reakcióba lép a rá párologtatott nem illeszkedő vékonyréteggel, és intermetallikus, epitaxiális fázis jön létre a réteg eredeti térfogatát mintegy megduplázva. A 2000-es évek elején végzett saját kutatásaink és az időközben megjelent irodalom is azt bizonyítja, hogy ezekben a rendszerekben is felléphet a deformáció vezérelt önszerveződés jelensége. Többféle szilicid esetében, különböző készítési körülmények között tapasztalták szigetek növekedését. TiSi_2 szigetek kialakulását figyelték meg Si(111) és Si(001) hordozókon [111]. CoSi_2 nanoszerkezeteket készítettek Si(001) hordozón, és tanulmányozták kialakulási tulajdonságait [112]. Ritkaföldfém szilicidek esetén számos esetben tapasztalták nano-huzalok kialakulását [113-119].

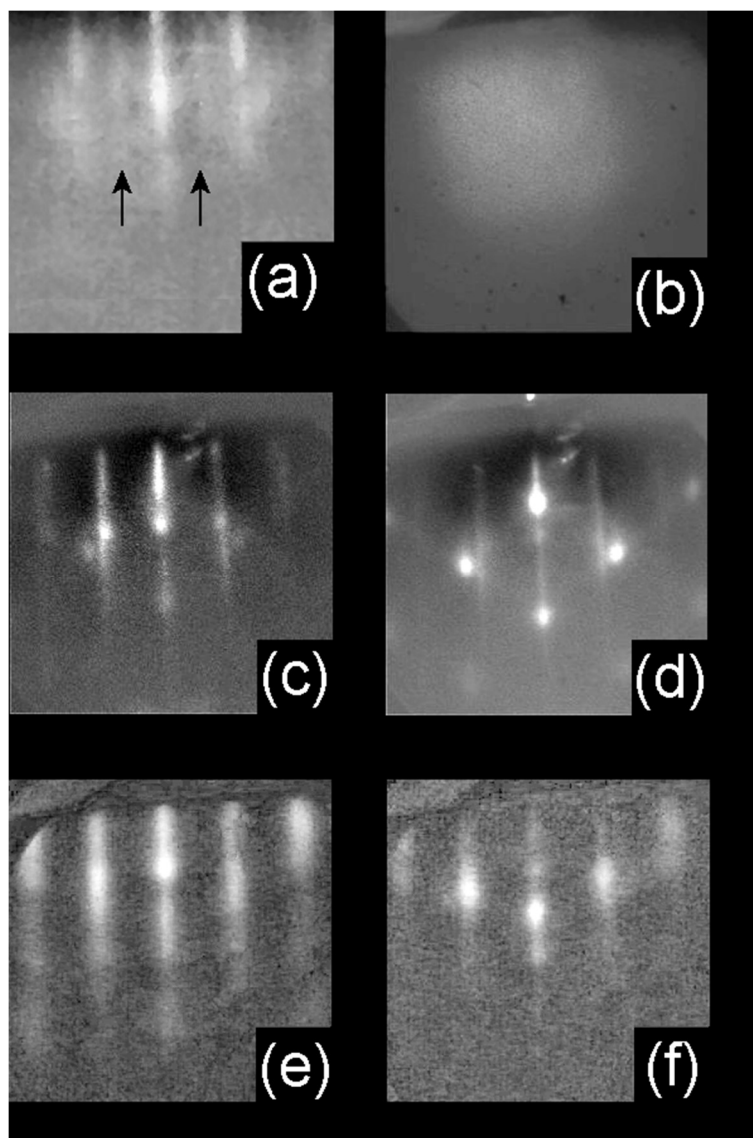
Erbium vékonyréteg és szilícium hordozó szilárdfázisú vékonyréteg reakciójában, kezdetben kizárólag AlB_2 típusú hexagonális ErSi_{2-x} fázist találtak, amelyik (111) és (100) Si hordozókon is növeszthető volt epitaxiálisan [120, 121]. Később kiderült, hogy megjelenhet a ThSi_2 típusú tetragonális ErSi_{2-x} fázis is, és ez epitaxiálisan növeszthető Si(001) hordozón [122]. Mind a tetragonális és hexagonális fázisok összetétele ErSi_{2-x} , ahol $0 < x < 0,5$ [123].

Mintakészítés, mérési módszerek

A mintakészítés során p típusú Si(100) szeleteket használtunk, amelyeket a párologtató kamrába helyezés előtt higított HF oldatba mártottunk [T5]. Párologtatás előtt a mintákat 800°C -ra hevítettük 5 perc időtartamra, $3\text{-}6 \times 10^{-6}$ Pa nyomáson. A melegítés ún. direkt fűtéssel történt, ami azt jelenti, hogy áramgenerátor üzemmódban elektromos áramot vezettünk át a mintán. Elektronágyúból párologtattuk a 99,9% tisztaságú erbiumot szobahőmérsékletű szilícium hordozóra 3×10^{-7} Pa háttérnyomás mellett. A párologtatási sebesség 0,1-0,2 nm/sec értékek között változott. Az erbium párologtatást követően a mintákat direkt fűtéssel hőkezeltük $3\text{-}6 \times 10^{-7}$ Pa nyomáson. A munkakamrába be volt építve egy 10 KV gyorsító feszültségen üzemelő, reflexiós nagyenergiás elektrondiffrakciós (RHEED) készülék, amellyel minden egyes lépést követően rögzítettük a minta felületének állapotát. Az erbium-szilicid fázisokat röntgendiffrakcióval (XRD) azonosítottuk. A felületi morfológia meghatározására keresztmetszeti transzmissziós elektronmikroszkópot (XTEM, Philips CM20 típus) és atomerő mikroszkópot (AFM, Nanoscope III, dimension 3100 típus) használtunk.

Erbium szilicidek szigetes növekedése

5 perces, 800°C-os hőkezelést követően a tiszta Si(001) hordozó a RHEED kép szerint rendezett egykristály (19a. ábra), ami ráadásul még 2x1 felületi rekonstrukciót (nyilakkal jelölve) is mutat. A beeső elektronsugár azimutális orientációja a Si<110> iránnyal esett egybe minden minta esetén. 2 nm vastagságú erbium párologtatása után a RHEED kép teljesen eltűnt (19b. ábra), ami azt mutatja, hogy az erbium réteg polikristályos. Másrészt utal arra is, hogy a RHEED módszer valóban csak a felületi néhány atomsorra érzékeny, és nem „látszik át” az erbium réteg alatti Si egykristály.



19. ábra: RHEED képek erbium-szilicidek kialakulásáról (a) Si(001)hordozó hőkezelést követően (b) 2 nm erbium rápárologtatása után, (c) 400°C, 5 perces hőkezelést követően (d) tovább hőkezelve 800°C-on 20 percig. (e) 6 nm erbium 400°C-on hőkezelve, (f) a 6 nm-es minta tovább hőkezelve 800°C-on 20 percig.

400°C-os, 5 perces hőkezelést követően ismét csíkrendszer jelenik meg a RHEED képen (19c. ábra) ami rendezett, epitaxiális erbium-szilicid kialakulását mutatja, miközben a Si(001) rácsávolságaihoz tartozó pontok is halványan előtűnnek. A mintát tovább hőkezelve 800°C-on 20 percig, a RHEED kép megváltozik (19d. ábra). Megerősödnek a Si(001) pontok, de megmarad az epitaxiális erbium-szilicidhez tartozó csíkrendszer is. A bemutatott RHEED

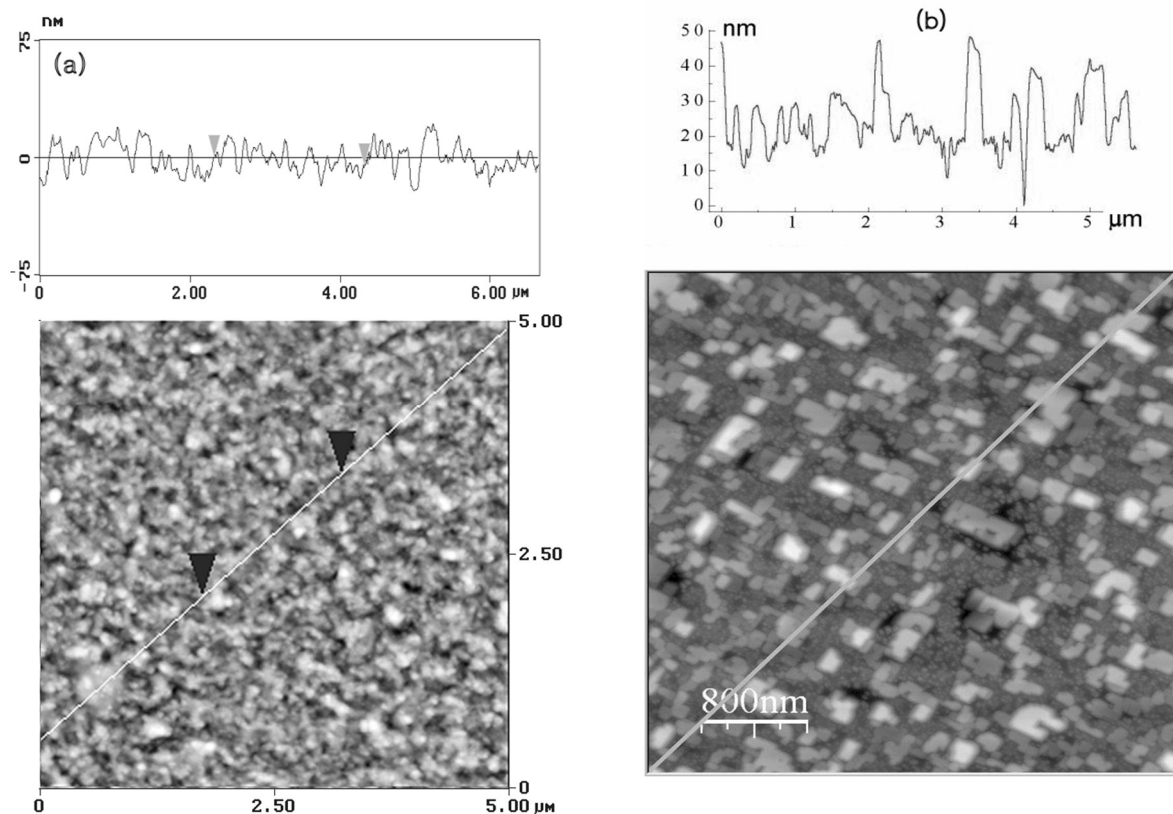
képek alapján a 2 nm erbiumból készült minta esetén arra következtethetünk, hogy az erbium-szilicid nem teljesen összefüggő már a 400°C-os hőkezelést követően sem. 800°C-os hőkezelés után pedig már viszonylag nagy szilicid mentes Si(001) felületek lehetnek a mintán. Azaz, a mintakészítés közben felvett RHEED képek alapján azt mondhatjuk, hogy az erbium-szilicid fázis epitaxiálisan nő, de nem fedi le teljesen a Si(001) hordozót. A tiszta Si RHEED képen látható csíkrendszer helyett, ami sima felületet jelent, az erbium-szilicides mintán a Si hordozóhoz pontok tartoznak. Ez azt jelenti, hogy erbium-szilicid képződés során a Si felülete is feldurvul. Amennyiben a kiinduló erbium réteg vastagsága 6 nm, azaz, háromszorosa az előző mintáénak, akkor 20 perces, 400 és 800°C-os hőkezelést követően (19e. és 19f. ábrák) a RHEED képek hasonlóan epitaxiális jellegű erbium-szilicidet mutatnak. Viszont, a Si(001)-re jellemző pontok már nem jelennek meg. Azt mutatva, hogy a szilicid esetleges aggregációja ellenére sincsenek szabad Si felületek, mert a szilicid kristályok átfedik egymást.

A RHEED képek alapján epitaxiális erbium-szilicid szigetek megjelenésére számíthatunk, amelyeknek az illeszkedési viszonyai az alábbiak szerint írhatók le. A szilícium rácsállandója: $a=0,543$ nm és az $[1\bar{1}0]$ irányban a rácscsíkok közötti távolság 0,384 nm. Hexagonális ErSi_{2-x} esetében a rácsparaméterek a következők: $a=b=0,3785$ nm, $c=0,408$ nm [123]. Hexagonális ErSi_{2-x} és Si(001) epitaxiális illeszkedési viszonyai a következők: $\text{ErSi}_{2-x}(1\bar{1}00)//\text{Si}(001)$ és $\text{ErSi}_{2-x}[0001]//\text{Si}[1\bar{1}0]$, ahol a rácsállandó különbségek: -1,6% és 6,3%. A tetragonális ErSi_{2-x} rácsparaméterei a következők: $a=b=0,396$ nm, $c=1,326$ nm [123]. A tetragonális ErSi_{2-x} és Si(001) epitaxiális illeszkedési viszonyai pedig: $\text{ErSi}_{2-x}(001)//\text{Si}(100)$ és $a_{\text{tetr}}/[011]_{\text{Si}}$, $b_{\text{tetr}}/[01\bar{1}]_{\text{Si}}$, $c_{\text{tetr}}/[100]_{\text{Si}}$, ahol a rácsállandók különbsége: 3,1%.

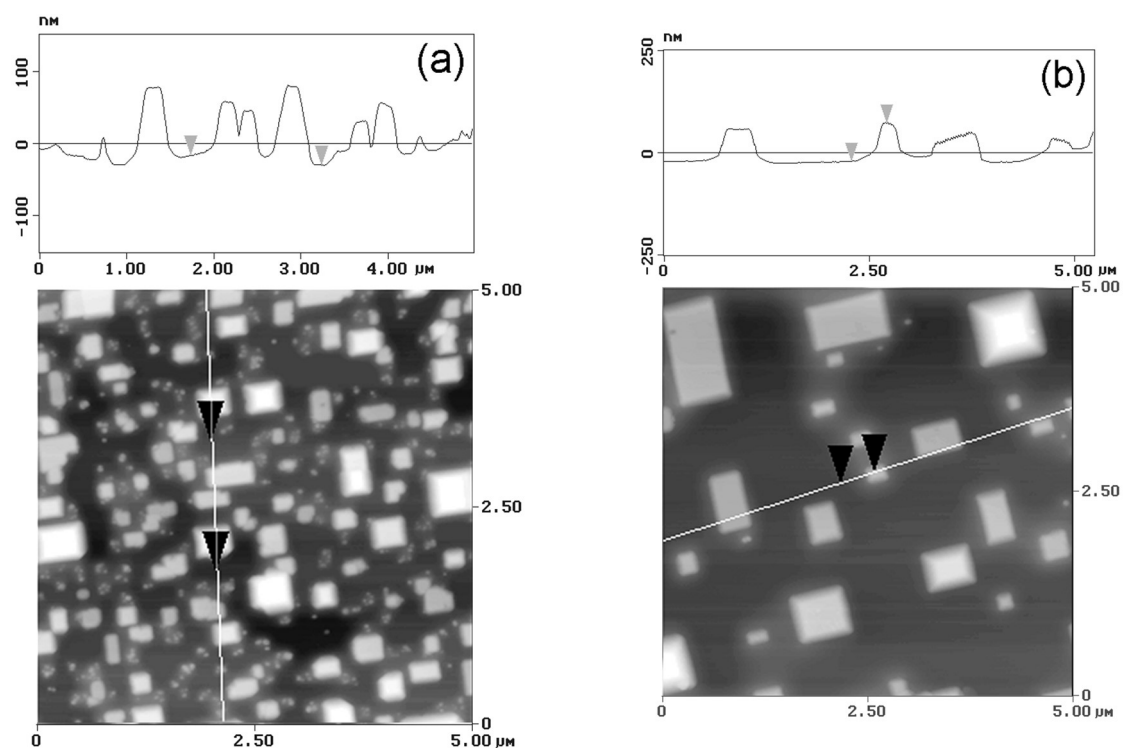
A 6 nm vastag erbium réteg és Si(001) hordozó szilárdfázisú reakciójában kialakult erbium-szilicidek AFM-mel mért felületi morfológiái a 20. ábrán láthatók (20a. ábra 400°C-os, 20b. ábra 800°C-os, 20 perces hőkezelés).

A 400°C-on hőkezelt minta nem mutatja szigetek kialakulását, bár, amint a 20a. ábrán látható, nem teljesen folytonos. A minta felülete rendkívül durva, nagy kiemelkedéseket és mély gödröket tartalmaz. Mindazonáltal, mint a 19e. ábra szerinti RHEED kép mutatja; epitaxiális erbium-szilicidből áll a réteg. A 800°C-on hőkezelt minta morfológiája erősen különbözik az előző alacsonyabb hőmérsékleten készült mintáétól. Az AFM kép egy kvázi folytonos réteget mutat, amely elkülöníthető, de egymással összeérő elemekből áll. Ezek az elemek jellemzően téglalap alakúak, és meghatározott, azonos irányba, vagy arra merőlegesen állnak be. Ezek az irányok nyilván a Si(001) hordozó által indukált, merőleges felületi atomsorok által meghatározottak. A Si hordozó gyakorlatilag fedett, ezért nem láthatók a 19f. ábra szerinti RHEED képen a Si(001)-re jellemző diffrakciós pontok.

Amennyiben, a 6 nm kiinduló vastagságú erbium réteg több ismétlődő párologtatásból és hőkezelésből áll elő, a felületi morfológia egészen eltérő lesz az előző esettől. A 21a. ábrán látható annak a mintának az AFM képe, amelyik háromszor ismételt 2 nm Er párologtatással és 20 perces, 800°C-os hőkezeléssel készült. A 21b. ábra AFM képen látható minta pedig 12-szer ismételt 0,5 nm erbium párologtatással és 10 perces 800°C-os hőkezeléssel készült.



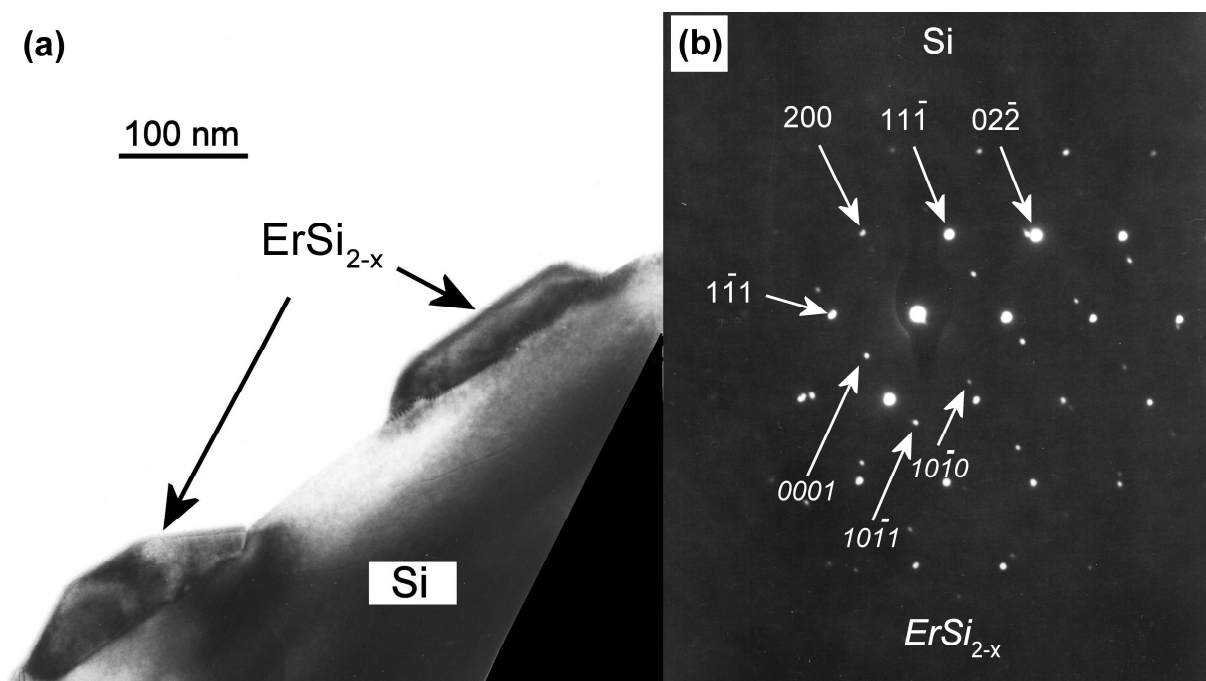
20. ábra: Si(001) hordozón, 6 nm erbium rétegből készült ErSi_{2-x} felületi érdessége és morfológiájának AFM képe 20perces, (a) 400°C-os, (b) 800°C-os hőkezelés után.



21. ábra: Si(001) hordozón, összesen 6 nm erbium rétegből készült ErSi_{2-x} felületi érdessége és morfológiájának AFM képe (a) 3-szor ismételt 2 nm Er párologtatás és 20 perces, 800°C-os hőkezelés, (b) 12-szer ismételt 0,5 nm erbium párologtatás és 10 perces, 800°C-os hőkezelés.

A 21a. ábrán látható réteg nem folytonos, és jól rendezett objektumokat mutat. Ezek a szigetek szintén egymásra merőleges irányokba állnak be, és meglehetősen nagyok: laterálisan az 50-500 nm-es tartományba esnek, függőlegesen pedig 5-50 nm-nyire emelkednek ki a hordozó síkjából. Az AFM képen látszik, hogy bizonyos helyeken folytonosnak látszó fedőrétegből emelkednek ki az erbium-szilicid szigetek. A 21b. ábrán látható, hogy a több periódusú mintakészítés jóval nagyobb szigeteket eredményez laterális irányban, miközben függőlegesen az előző minta objektumaihoz hasonló méretűek. A szigetek kontúrjai élesek, és még az is látszik, hogy az éleik nem függőlegesek, hanem meghatározott hajlásszögben érik el a hordozót. Természetesen, mivel az előzőnél nagyobb szigetek alakultak ki ugyanannyi anyagból, ezért az objektumok sűrűsége kisebb, orientációjuk itt is alkalmazkodik a Si(001) hordozóhoz.

A 22a. ábrán látható a háromszor ismételt 2 nm Er párologtatással és 20 perces, 800°C-os hőkezeléssel készült minta sötét látóterű keresztmetszeti transzmissziós elektronmikroszkópos (XTEM) képe, a 22b. ábrán pedig ugyanennek elektrondiffrakciós képe a pontok azonosításával.

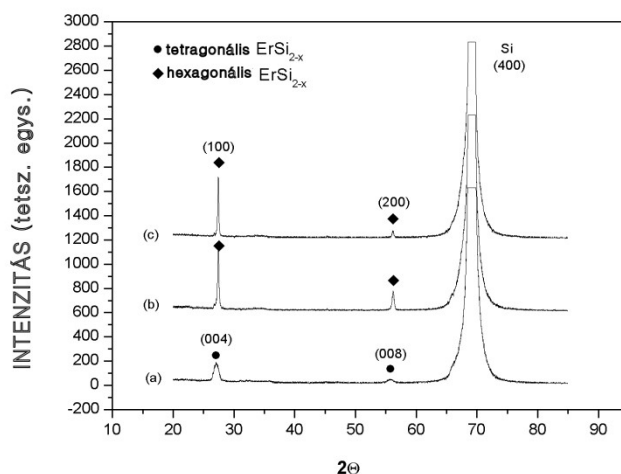


22. ábra: Si(001) hordozón, 3-szor ismételt 2 nm Er párologtatás és 20 perces, 800°C-os hőkezeléssel készült epitaxiális nanoszerkezetű ErSi_{2-x} réteg (a) XTEM képe és (b) elektrondiffrakciós képe

A kialakult epitaxiális ErSi_{2-x} szigetek ún. csonka gúla alakúak [124], ahol az oldalsó kristálylapok meredeksége 30 és 45° között van. Az ábrán látható mintarészlet esetén az erbium-szilicid szigetek között nem található egyéb szilicid fedőréteg.

A minták röntgendiffrakciós mérési eredményei a 23. ábrán láthatók. A kapott diffrakciós vonalak azonosítását nagyon körültekintően kell elvégezni, mivel a tetragonális ThSi_2 típusú ErSi_{2-x} és a hexagonális AlB_2 típusú ErSi_{2-x} diffrakciós csúcsai közötti távolság kisebb, mint 0,6° a 2Θ skálán, miközben a berendezés felbontóképessége 0,15-0,17° a 2Θ -ban. A kapott diffrakciós ábrákat a Si hordozó vonalaihoz kalibrálva és figyelembe véve a kétfajta erbium szilicid orientált vonalainak egymáshoz mért távolságát, végrehajtható a

fázisok azonosítása. A 400°C-on 20 percig hőkezelt, 6 nm erbiumból készült minta (a 19a. ábrán látható az AFM képe) domináns módon tetragonális ThSi_2 típusú ErSi_{2-x} fázist tartalmaz, és csak a (004) és (008) reflexiói jelennek meg (23. ábra (a) görbe). Ezek a csúcsok meglehetősen szélesek, és ugyan epitaxiális a réteg, de gyenge minőségű. A 21a. és 21b. AFM ábrákon látható többszörös párologtatással és hőkezeléssel készült minták röntgendiffrakciós mintázatai a 23. ábra (b) és (c) görbéin láthatók. A (b) görbe a 3-szor, (c) görbe a 12-szer ismételt párologtatással és hőkezeléssel készült mintához tartozik. A fázisanalízis epitaxiális, hexagonális AlB_2 típusú ErSi_{2-x} fázis kialakulását mutatja, amelynek csak az (100) és (200) vonalai jelennek meg. A hexagonális fázis vonalai a 800°C-os hőkezélést követően keskenyebbek, mint a 23. ábra (a) görbénél található tetragonális fázishoz tartozó vonalak. Ebből az látható, hogy a magas hőmérsékletű hőkezelés fázisátalakulással jár, és az epitaxia minősége is javul. A röntgendiffrakciós ábra vonalszélességei 2θ skálán, az egyes görbéken található első csúcsokra: (a): $0,95^\circ$, (b): $0,23^\circ$, (c): $0,18^\circ$. Az epitaxia minősége gyakorlatilag azonos a 3×2 nm-es és a $12 \times 0,5$ nm-es mintákon. Ennek a kísérletnek az eredményei egyben azt is mutatják, hogy erbium és Si(001) hordozó szilárdfázisú vékonyréteg reakciójában elsőként a tetragonális ThSi_2 típusú ErSi_{2-x} fázis alakul ki, és ezt követi a hexagonális AlB_2 típusú ErSi_{2-x} fázis.



23. ábra: Si(001) hordozón növesztett (a) 6nm Er, 400°C-on 20 percig hőkezelt minta, (b) 3-szor ismételt 2 nm Er párologtatással és 20 perces, 800°C-os hőkezeléssel készült minta, (c) 12-szer ismételt 0,5 nm erbium párologtatással és 10 perces, 800°C-os hőkezeléssel készült minta röntgendiffrakciós ábrái.

A bemutatott kísérleti adatok azt mutatják, hogy alacsony hőmérsékleten (400°C) folytonos, epitaxiális ErSi_{2-x} réteget lehet készíteni Si(001) hordozóra. Azonban a réteg felszakadozik magas hőmérsékletű (800°C) hőkezelés során, és egykristályos, háromdimenziós erbium-szilicid szigetek jönnek létre, amelyek a kiinduló réteg vastagságától függő mértékben borítják a Si felületét. A morfológiai átalakulással párhuzamosan a kristályok minősége is javul. Ez a folyamat látványosan felerősödik abban az esetben, ha több ciklusban végezzük a párologtatást és hőkezélést, és nagyon szabályos szigetek alakulnak ki. Ezt a gyors anyagtranszport teszi lehetővé, és a hordozó Si(001) köbös felületi szimmetriája szabályozza.

A megfigyelt rendeződési jelenségekre a 1.4. fejezetben bemutatott deformáció indukált önszerveződés ad magyarázatot. A kezdeti erbium réteg polikristályos, folytonos. Az

erbium szilícium szilárdfázisú reakcióban létrejövő erbium-szilicid fázisok azonban kisebb rácsilleszkedési hibával illeszkednek a hordozó felületének kristályszerkezetéhez, és képesek azon epitaxiális réteget kialakítani. A rácsilleszkedési hibák következtében azonban feszültség keletkezik, és deformációs energia halmozódik fel a rendszerben. Ugyancsak deformációs energiát generál a réteg belsejében és határfelületein a szilicid reakció következtében fellépő térfogat növekedés. Ez a deformációs energia lesz a szigetek kialakulásának elsődleges oka. Magasabb hőmérsékleten a rendszer képes egy lokális energia minimumot jelentő réteges szerkezetből az abszolút minimumot jelentő szigetes szerkezetbe átalakulni. Ezáltal, relaxálódik a rétegben jelen levő feszültség. A folyamat nagyrészt analóg az értekezés irodalmi részében (5c. ábra) ismertetett Stranski-Krastanov féle növekedéssel [72]. A szilárdfázisú reakciót követő önszerveződésnek komplett elméleti leírása a mai napig nincs, a probléma bonyolultsága miatt. Próbálkozások történtek [125], de ezek széleskörű visszhangra nem találtak.

5. Réz fémzés kölcsönhatásai ritkaföldfémekkel és ritkaföldfém-szilicidekkel

Előzmények és motiváció

Az 1990-es évek elején nyilvánvalóvá vált, hogy a Si szeleteken vertikálisan is többszintű építkezésre van szükség a VLSI (Very Large Scale Integrated) áramkörök megvalósításához. Ugyanakkor intenzív kutatás kezdődött annak érdekében, hogy az eszközök laterális méretét is csökkentsék és az áramkörök sűrűségét növeljék. A méretcsökkentés után is biztosítani kellett a megbízható működést. Az áramkörök felületének igen jelentős részét foglalják el a vezetékek, amelyek kialakítását röviden fémzésnek (metallization) nevezik. A fémzésnek egyebek mellett biztosítani kell a jó vezetőképességet, hőmérsékleti stabilitást és megfelelő tapadást. Ellen kell állnia az elektromigrációnak és a korróziónak [126]. Fémzésre addig alumíniumot használtak, aminek az ellenállása nem elég alacsony, és kedvezőtlenek az elektromigrációs tulajdonságai is. Helyettesítésére több jelölt is volt abban az időben: alkalmasnak látszott az ezüst [127], de végül legtöbbször a réz mellett tették le a voksukat [128, 129]. Azonban a réz, mint fémző anyag, számos kedvezőtlen tulajdonsággal rendelkezik, amelyek hatását ki kell küszöbölni technológiai felhasználása érdekében. A réz gyorsan bediffundál a szigetelőként használt dielektrikumba [130, 131], illetve a szilíciumba [132, 133]. Ezért diffúziós gátakat kell elhelyezni a réz és a Si, ill. dielektrikum közé [134, 135]. Könnyen oxidálódik [136, 137] és gyengén tapad a dielektrikum rétegeihez [138].

A réz reagál a szilíciummal különféle réz-szilicid fázisokat kialakítva [139], valamint más fémekkel és fém-szilicidekkel is reakcióba lép viszonylag alacsony hőmérsékleten [140]. A technológiában kontaktusként továbbra is szilicideket kívántak használni, amelyek érintkeznek a réz vezetékkel, ezért lényeges a kölcsönhatásaik vizsgálata. A Cu/szilicid rendszerekben különféle kölcsönös diffúziós és fázisképződési jelenségeket figyeltek meg a reakció hőmérsékletének és idejének függvényében. Hőkezelési vizsgálatok során elemezték a Cu/szilicid/Si rendszereken a réz hatására fellépő degradációt a szilicid/Si határfelületeken. A technológiában használt szilicidek döntő többsége rézzel érintkezve az emelkedő hőmérséklettel elbomlott, és különböző réz szilicidek és réz-fém intermetallikus fázisok alakultak ki.

Mindezen nehézségek ellenére az IBM 1997-ben bemutatta az első teljesen réz fémzéssel készült processzorát, forradalmian új technológiai módszert alkalmazva, amit „kettős damaszkolási” (dual-damascene) eljárásnak neveztek [141]. (Itt a „damascene” a szíriai Damaszkusz városára utal, ahol a középkorban a messze földön híres damaszkuszi acélból készült kardokat hasonló módon díszítették egy más fémmel.) Az eljárás lényege, hogy a fémzés számára diffúziót gátló bevonattal ellátott árkokat képeznek ki, majd ebbe, általában kémiai eljárással leválasztják a rezet, végül kémiai-mechanikai polírozással eltávolítják a felesleget. Azóta az iparág jelentős része áttért a rézre, viszont a következő probléma a jóslatok szerint, 10 nm-es vonalszélesség környékén fog fellépni. Ahol olyan kicsi szemcseméretű rézre lesz szükség, hogy a nagyszámú szemcsehatáron szóródó elektronok, ellenállás növekedést okozhatnak.

Az 1990-es évek végén még volt arra esély, hogy a ritkaföldfémek szilicidjeiből is technológiai anyag válhat. A réz fémzés valamint ritkaföldfémek és ritkaföldfém-szilicidek

szilárdfázisú kölcsönhatásait addig senki sem vizsgálta. Korábbi ritkaföldfém-szilicidekkel végzett kísérleteink megalapozták, hogy megpróbáljuk feltárni ezt az ismeretlen területet. Kísérleteket végeztünk réz fedőréteg valamint gadolínium és erbium fémrétegek és erbium-szilicid rétegek kölcsönhatásainak vizsgálatára [T6].

Mintakészítés és mérési módszerek

(100) orientációjú, p típusú szilícium szeleteket használtunk hordozóként. A kémiai tisztítást követően, a vákuumkamrába helyezés előtt, 1 percre hígított HF-be mártottuk a Si szeleteket a természetes oxid eltávolítása érdekében. Miután a nyomás a vákuumtérben elérte a 1×10^{-6} Pa értéket, a Si mintákat 5 percig 800°C -ra hevítettük az esetlegesen újra képződött, ezen a hőmérsékleten illékony Si-szuboxidoktól (SiO_x) való megszabadulás céljából. 99,9 % tisztaságú gadolínium és erbium öntecseket használtunk kiinduló anyagként az elektronágyús párologtatás során. A párolgási sebesség 0,3-0,5 nm/sec között változott, miközben a nyomás értéke 3×10^{-6} Pa volt.

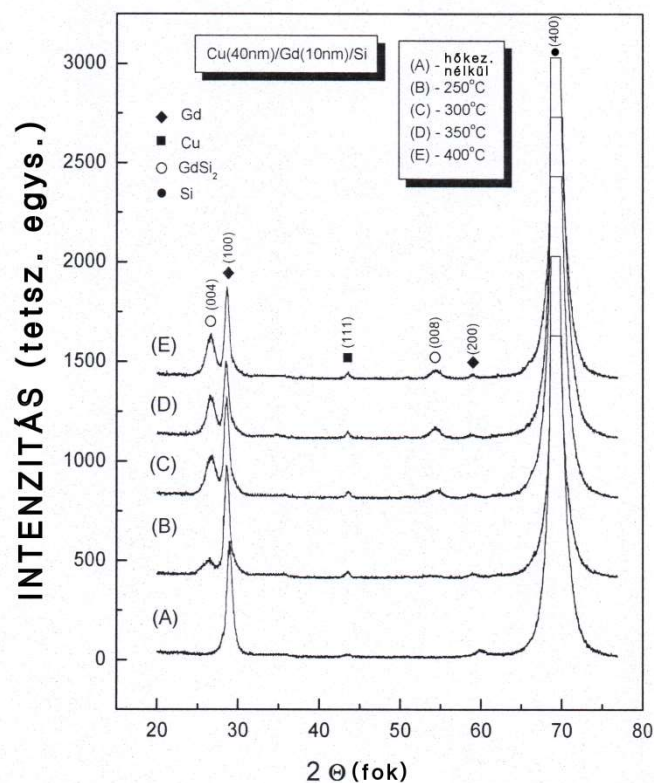
Háromfajta minta készült: (a) 10, 20, 30 és 40 nm vastag kiinduló gadolínium réteget párologtattunk (100) orientációjú Si-re. (b) 40 nm vastag erbium rétegek készültek Si(100) hordozóra. A rétegvastagságokat rezgőkvarcos vastagságmérő eszközzel mértük. (c) Néhány 40 nm vastag erbium réteggel fedett mintát a vákuumrendszer fellevegőzése nélkül, azonnal a párologtatást követően, in-situ 700°C -on 5 percig, $3\text{--}6 \times 10^{-6}$ Pa nyomáson hőkezeltük erbium-szilicid kialakítása céljából. A kialakított erbium-szilicid vastagsága 70-80 nm közé esett.

Ezután mindhárom fajta mintára (gadolínium, erbium, erbium-szilicid) 40 nm réz réteget párologtattunk hagyományos, ellenállás fűtésű, wolfram „csónakos” forrásból. A mintakészítés befejező lépéseként hőkezeltük a fenti réteges szerkezeteket $200, 300, 350, 400, 500$ és 600°C -os hőmérsékleteken 10 percig a réz fémzés és a ritkaföldfém valamint ritkaföldfém-szilicid kölcsönhatások vizsgálatának érdekében.

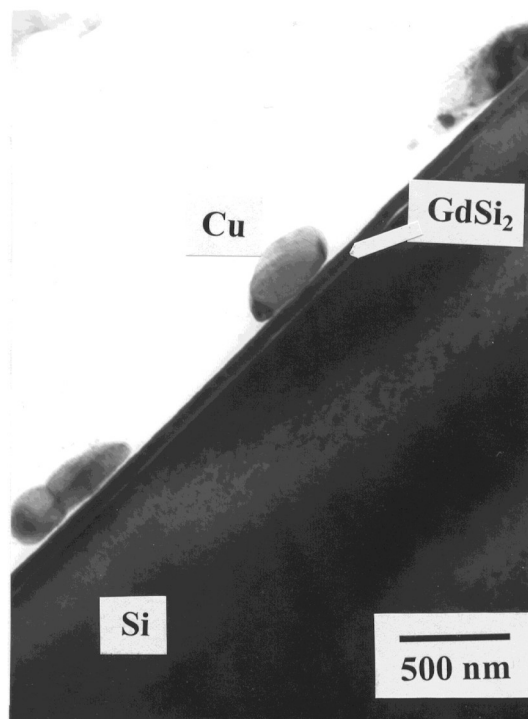
A kialakult fázisokat röntgendiffrakciós (XRD) méréssel, egy Philips márkájú, reflektált sugaras monokromátorral felszerelt, függőleges por diffraktométerrel azonosítottuk. A keresztmetszeti transzmissziós elektronmikroszkópos (XTEM) felvételek egy Philips CM-20 berendezésen készültek.

A Cu/Gd/Si(100), Cu/Er/Si(100) és Cu/ErSi₂/Si(100) rendszerekben kialakuló fázisok

A Si(100) hordozóra készült 10 nm gadolíniumon 40 nm rézet tartalmazó minták röntgendiffrakciós vonalai a 24. ábrán láthatóak különböző hőkezelési hőmérsékletek mellett. A görbék tartalmaznak egyrészt orientált, ortorombos GdSi_2 fázishoz tartozó (004) és (008) vonalakat valamint fémes rézhez és fémes gadolíniumhoz tartozó vonalakat. Ezek a vonalak kicsik és szélesek annak következtében, hogy a rétegek vékonyak és a röntgendiffrakcióhoz szükséges anyagmennyiség alsó határa közelében vannak. Láthatóan a szilicid reakció nem fejeződött be, de a GdSi_2/Gd vonalainak intenzitás aránya fokozatosan növekedett a hőkezelési hőmérséklet emelkedésével.



24. ábra: Cu(40 nm)/Gd(10nm)/Si(100) rétegrendszer röntgendiffrakciós ábrái. (A) hőkezelés nélkül, (B) 250, (C) 300, (D) 350, (E) 400°C-os, 10 perces hőkezelést követően.



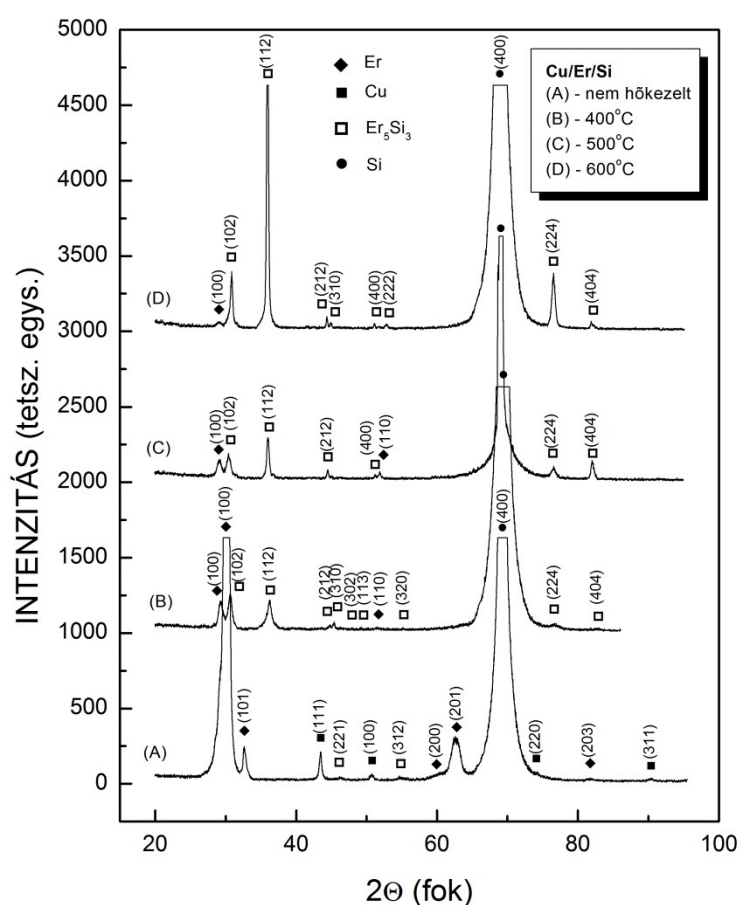
25. ábra: Cu(40 nm)/Gd(40nm)/Si(100) rétegrendszer keresztmetszeti TEM képe 400°C-os, 10 perces hőkezelés után.

Ebben a szilárfázisú vékonyréteg reakcióban sem másfajta gadolínium-szilicid, sem réz-szilicid, sem réz-gadolínium hármasszilicid nem keletkezett. A 10 nm-nél vastagabb kiinduló

Gd rétegek esetén, konstans 40 nm réz fedőréteg mellett a fázisképződés ugyanilyen, csak a GdSi_2/Gd vonalintenzitás arányok kisebbek.

A 25. ábrán látható a $\text{Cu}(40\text{nm})/\text{Gd}(40\text{nm})/\text{Si}(100)$ rétegrendszer keresztmetszeti TEM képe 400°C -os, 10 perces hőkezelés után. A sima GdSi_2 réteg tetején a réz elkülönült szigetekbe állt össze, azaz nem nedvesíti azt egyenletes réteggént.

A 26. ábrán láthatók $\text{Cu}(40\text{nm})/\text{Er}(40\text{nm})/\text{Si}(100)$ kiinduló rendszer röntgendiffrakciós ábrái különböző hőmérsékleteken 10 percig végzett hőkezelések után. A fémes erbium és réz vonalai fokozatosan eltűntek. A hőmérséklet emelkedésével polikristályos Er_5Si_3 fázis keletkezett, miközben a réz a Si hordozó irányába diffundált. Azonban a röntgendiffrakciós ábrán nincs nyoma kristályos réz-szilicid kialakulásának.



26. ábra: $\text{Cu}(40\text{ nm})/\text{Er}(40\text{nm})/\text{Si}(100)$ rétegrendszer röntgendiffrakciós ábrái. (A) hőkezelés nélkül, (B) 400°C , (C) 500°C , (D) 600°C -os, 10 perces hőkezelést követően.

A réz reakciója $\text{Si}(100)$ hordozón növesztett hexagonális ErSi_{2-x} (AlB_2 típusú) fázissal a 27. ábrán röntgendiffrakciós vonalai segítségével követhető a hőkezelés függvényében. A görbékben látható, hogy az erősen orientált hexagonális ErSi_{2-x} fázis, lépésről lépésre átalakul polikristályos Er_5Si_3 fázissá a 10 perces hőkezelés hőmérsékletének emelkedésével. A kristályos réz vonalai ugyancsak fokozatosan eltűnnek, jelezve annak bediffundálását a hordozó irányába.

A Cu/Er/Si(100) rendszerekben megváltozik a helyzet, mivel az erbium kevésbé reaktív a szilícium irányában, mint a gadolínium. Az erbium szilicid kialakulása nem olyan gyors, ezáltal lehetővé válik a réz behatolása az erbium rétegbe. A kialakuló Er_5Si_3 fázissal korábban soha nem találkoztak szilárdfázisú vékonyréteg reakcióban, csak az ErSi_{2-x} fázis volt ismert. Az erbium rétegbe behatoló réz katalizálja ennek kialakulását, miközben a réz nem szerepel egyetlen kristályos fázis alkotójaként sem a Cu/Er/Si rendszerben.

A Cu/ErSi_{2-x}/Si(100) hármas diffúziós rendszerben a réz szintén katalizátor szerepet vesz fel. Az erősen orientált hexagonális fázis polikristályos hexagonális Er_5Si_3 fázissá alakul át. Az átalakulás magasabb hőkezelési hőmérsékleteken nagyobb mértékben megy végbe. Ezeken a hőmérsékleteken a réz eltűnik a felületről, de nem hoz létre semmilyen kristályos fázist, ami a röntgendiffrakcióval kimutatható volna.

Összegezve: A Cu-Gd és Cu-Er szilárdfázisú vékonyréteg reakciói Si(100) hordozón alapvetően különböznek. A réz nem befolyásolja az ortorombos GdSi_2 fázis kialakulását, de szigetekbe aggregálódik a szilicid réteg tetején. Cu-Er és Cu-ErSi_{2-x} rétegek vékonyréteg reakcióiban Si(100) hordozón mindkét esetben hexagonális Er_5Si_3 fázis keletkezik. A réz bediffundálása csak katalizálja a folyamatot, de semmilyen kristályos réz tartalmú fázis nem keletkezik, viszont a szilíciumba bejutó réz diffúziós gát nélkül tönkreteszi annak elektromos tulajdonságait. A kétféle ritkaföldfém viselkedése közötti különbséget az eltérő reaktivitásukkal magyarázhatjuk. Kiegészítő planarizáló (Gd), ill. diffúziós gát (Er) rétegek nélkül egyik sem lenne használható elektronikai technológiai anyagként réz fémzés alatt.

6. Vas-szilicid vékonyrétegek tulajdonságai Si hordozón

Előzmények és motiváció

Az szilicidekről szóló összefoglaló fejezetben már említésre került, hogy ezek az anyagok általában fémes viselkedésűek, de akadnak közöttük félvezető tulajdonságúak is. Az 1980-as évek második felében fedezték fel, hogy az egyik vas-szilicid fázis (β -FeSi₂) félvezető tulajdonságokkal rendelkezik [143, 144]. A későbbi vizsgálatok kimutatták, hogy a (β -FeSi₂ indirekt félvezetőként viselkedik tömbi körülmények között. Vékonyréteg esetben, epitaxiálisan növesztve Si hordozón, a rács deformáció következtében direkt átmenetűvé válhat (0,85-87 eV), amit a Jahn-Teller effektussal magyaráztak [145, 146]. Ezért potenciális optoelektronikai anyagnak tekintették a szilícium alapú integrált áramkörti technológiában. Az irodalom szerint [147-151] a vas-szilícium egyensúlyi fázisdiagram alábbi fázisai alakultak ki vékonyréteg reakciókban Si(111) hordozókon. A vasban leggazdagabb fázis a Fe₃Si (DO₃ típusú) köbös szerkezettel. Vékonyrétegekben kétféle vas-monoszilicid jelenhet meg: az egyik fázis az ε -FeSi köbös szerkezettel, a másik fázis pedig a cézium klorid típusú köbös FeSi. A vékonyréteg formában létrehozott vas-diszilicidok három különböző kristályszerkezetet alakíthatnak ki. Az egyensúlyi fázisdiagramban csak magas hőmérsékleten létező, metastabil, tetragonális α -FeSi₂ epitaxiálisan stabilizálódhat vékonyréteg formában szilícium hordozón. A köbös γ -FeSi₂ ugyancsak metastabil fázis, de vékonyréteg formában szintén epitaxiálisan stabilizálódhat Si hordozón. Végül az ortorombos szerkezetű β -FeSi₂ fázis szobahőmérsékleten is stabil az egyensúlyi fázisdiagram szerint. Az irodalmi adatok alapján a vékonyrétegekben előforduló vas-szilicid fázisokat a 3. táblázat tartalmazza.

Sorszám	Fázis	Szerkezet	Térceport
1.	α -FeSi ₂	Tetragonális	123
2.	β -FeSi ₂ :	Ortorombos	64
3.	γ -FeSi ₂	Köbös	225
4.	ε -FeSi	Köbös	198
5.	FeSi (CsCl)	Köbös	221
6.	Fe ₃ Si (DO ₃)	Köbös	225

3. táblázat: A vékonyréteg formában előforduló vas-szilicid fázisok és kristályszerkezetük.

A vas a periódusos rendszerben a VIIIB csoportba tartozik, ekként a szilicidok osztályozása szerint a közel-nemesfém kategória tagja, amelyek tulajdonságait a 1.2. fejezetben az 1. táblázatban foglaltuk össze. Azonban, a csoport egyéb tagjaival ellentétben a

vas-szilícium szilárdfázisú vékonyréteg reakcióban a domináns diffundáló komponens a szilícium [152, 153].

6.1. Vas-szilicid vékonyrétegek Si(111) hordozón

Az 1990-es évek első felében rengeteg erőfeszítést tettek félvezető, epitaxiális β -FeSi₂ vékonyrétegek kialakítására [154], miközben jóval kevesebb információ állt rendelkezésre a vas vékonyréteg és szilícium hordozó szilárdfázisú vékonyréteg reakciójának alapvető tulajdonságairól. Ezért kezdtük vizsgálni a vas-szilicid kialakulását és a nukleációs folyamatok hatását a szilicid fázisok megjelenésére. A vas-szilicid fázisok képződését konstans hőkezelési idő és hőmérséklet mellett, a kiinduló vas réteg vastagságának függvényében vizsgáltuk [T7]. Ez a módszer előnyösnek látszott nagyon vékony rétegek és gyors lefolyású szilicid képző reakciók esetén.

Mintakészítés és mérési módszerek

Hordozóként p típusú, 280 ± 15 μm vastagságú, (111) orientációjú szilícium szeleteket használtunk. A hordozókat az olajmentes vákuumszivattyúkkal ellátott vákuumrendszer kamrájába helyezés előtt, higított HF-be mártottuk a natív oxid lemarása érdekében. Elérve az 1×10^{-6} Pa nyomásértéket, a szilícium hordozókat 5 percre 800°C -ra hevítettük, az esetlegesen újraképződött oxid eltávolítása céljából. (Ezen a hőmérsékleten a SiO_x szuboxidok elillannak a felületről.) 99,9 %-os tisztaságú vas öntecsből 3×10^{-6} Pa nyomáson, 0,3-0,5 nm/sec párologtatási sebességgel, 2 kW teljesítményű elektronágyúval történt a párologtatás. A rétegek vastagságának növekedését rezgő-kvarckristályos vastagságmérő eszközzel követtük. Közvetlenül a rétegleválasztás után a minták hőkezelésen estek át ugyanabban a vákuumrendszerben. Ellenállás fűtésű, wolfram spirálok sugárzó hőjével melegítettük a párologtatás pozíciójában a mintákat $3\text{-}6 \times 10^{-6}$ Pa háttérnyomás mellett. A hőkezelést követően az elkészült mintákat a vákuumkamra szobahőmérsékletű térrészébe mozgattuk át, ahol kihűltek.

A következő minták készültek a Si(111) hordozókon: A kiinduló vas rétegek vastagságai rendre: 5 nm, 7,5 nm, 10 nm, 12,5 nm, 15 nm, 17,5 nm, 20 nm, 22,5 nm, 25 nm, és 27,5 nm voltak. A hőkezelés minden mintára 700°C -os hőmérsékleten, 7 percig tartott. A hőmérsékleteket kis hőkapacitású, előre kalibrált Ni-NiCr termopárral mértük. A kalibrációhoz két termopárt használtunk. Egyik egy párologtatási pozícióban elhelyezett Si szelet felületi hőmérsékletét mérte, mialatt a másik a mintatartón elhelyezett Si szelet darabjára volt rögzítve a párologtatási pozíció mellett. A hőkezeléshez használt fűtőtest mindkét Si szeletet melegítette. A két pozícióban mért hőmérsékleteket egy korrelációs táblázatban rögzítettük. Az éles mintakészítési körülmények között csak a mintatartón elhelyezett Si hőmérsékletét lehetett mérni. Párologtatás és hőkezelés alatt a párologtatási pozícióban elhelyezett minta hőmérsékletét a korrelációs táblázatból határoztuk meg.

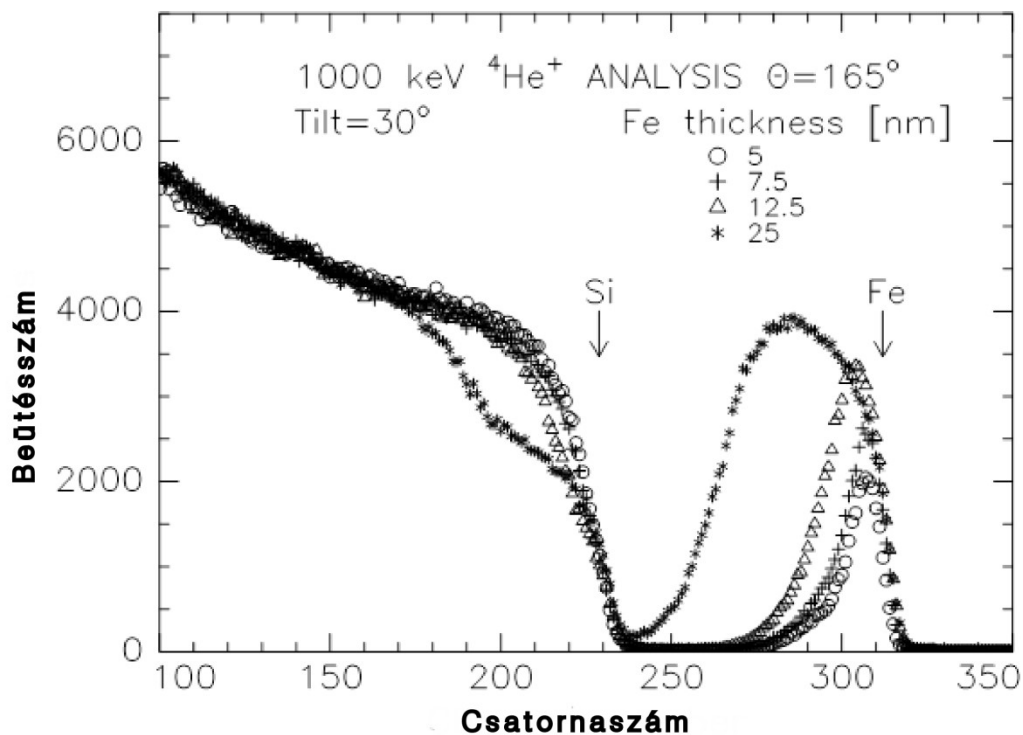
A képződött vas-szilicid fázisokat röntgendiffrakcióval (XRD) azonosítottuk Philips por diffraktométerrel, amelyik reflektált nyaláb monokromátorral volt felszerelve. Rutherford-

viasszórásai spektrometriához (RBS) 1 MeV energiájú He^+ ionokat használtunk. A morfológia és szerkezet vizsgálatára Philips CM-20 transzmissziós elektronmikroszkópot (TEM) használtunk.

Vas vékonyréteg és Si (111) hordozó szilárdfázisú reakciójának vastagságfüggése

A vas vékonyréteg és szilícium hordozó szilárdfázisú reakciójában Si(111) hordozón a röntgendiffrakciós mérések szerint két fázis jelent meg az előbbieken ismertetett hőkezeléseket követően: köbös FeSi fázis ($a=0,4489$ nm) és az ortorombos $\beta\text{-FeSi}_2$ fázis ($a=0,9863$ nm, $b=0,7791$ nm, $c=0,7833$ nm). Ezeken a mintákon amorf Fe-Si fázist vagy vasban gazdag rendezett fázisokat nem lehetett detektálni. A vas-szilicid diffrakciós csúcsai gyengék, mivel a rétegek nagyon vékonyak. Ennek ellenére a fázisok azonosíthatóak voltak a legerősebb diffrakciós vonalaik alapján. A diffrakciós ábrák azt mutatták, hogy a vékonyabb minták esetén (5-12,5 nm kezdeti vas réteg) főként a köbös FeSi fázis jelent meg. A tartomány vastagabb mintái (10 és 12,5 nm) tartalmaztak kis mennyiségű $\beta\text{-FeSi}_2$ fázist is. A két fázis csúcsainak aránya 12,5 nm feletti kiinduló Fe vastagság felett hirtelen megváltozott. A rétegek túlnyomórészt $\beta\text{-FeSi}_2$ fázist tartalmaztak és a növekvő vastagsággal a FeSi fázis teljesen eltűnt a mintákban. Mindkét fázis polikristályos volt, az epitaxiának semmilyen jele nem mutatkozott a röntgendiffrakciós ábrákban.

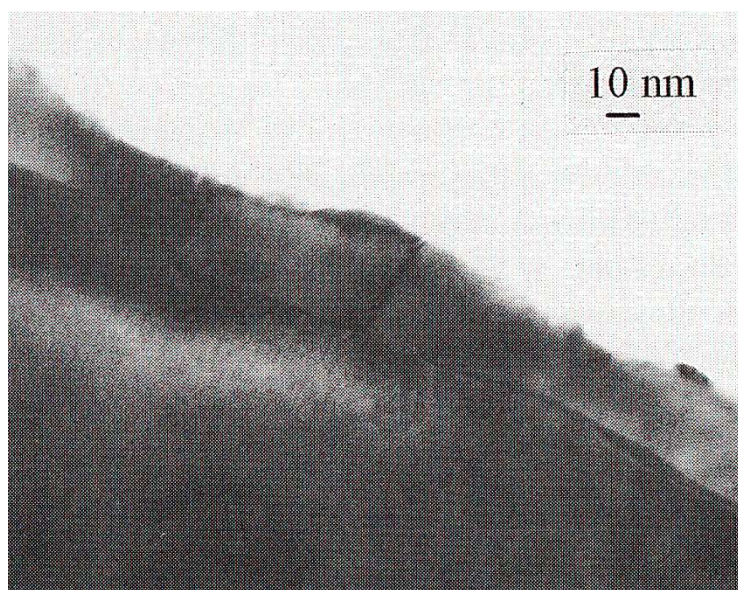
Az RBS méréseket két különböző dőlésszög (tilt: 30 és 70°) mellett végeztük el, hogy biztosítani lehessen a jobb mélységfelbontást ezekre a nagyon vékony rétegekre. Az eredmények a 28. ábrán láthatóak négy különböző vas rétegvastagság esetére (5 nm, 7,5 nm, 12,5 nm, 25 nm).



28. ábra: 5 nm, 7,5 nm, 12,5 nm, 25 nm vastagságú kiinduló vas rétegekből készült vas-szilicidek RBS spektrumai.

A spektrumokból következően a fázisok nem rétegről rétegre nőttek, így csak egy átlagolt összetételt lehet meghatározni. A kapott RBS spektrumokhoz készített számítógépes szimulációk alapján a legvékonyabb rétegekre kapott Fe/Si összetételi arányok: 1,1 - 1,4 között változtak. Vastagabb rétegekre pedig 1,7 – 2,0 közötti Fe/Si összetételt kaptunk a számítógépes szimuláció alapján. Érdekes eredmény az is, hogy az összetételi arányok helyfüggést mutattak, azaz a mintákban laterális inhomogenitás volt tapasztalható. A mérések során csatornahatás (channeling) nem lépett fel egyetlen minta esetén sem, így a vas-szilicidek epitaxiális növekedés kizárható volt. A rétegek átlagos oxigéntartalma 2 % alatti volt, és ezek az oxigénatomok is a felület közelében helyezkedtek el, ami felületi oxidációra, illetve kondenzált víz jelenlétére utalnak.

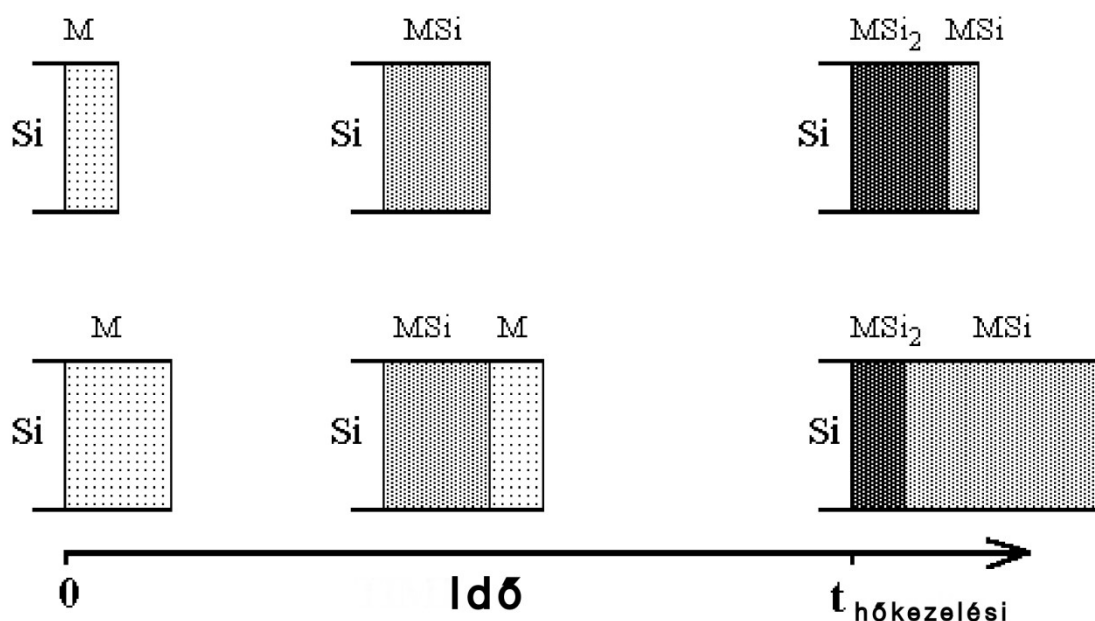
A keresztmetszeti transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálatok szerint az 5 nm kiinduló vastagságú Fe rétegből a hőkezelés következtében polikristályos, köbös vas-monoszilicid alakult ki texturált doménekkel. Hasonló eredményt kaptunk a 7,5 nm vasból készült szilicid esetén, azzal a különbséggel, hogy nem alakultak ki a texturált FeSi tartományok a rétegben. A 15 nm kiinduló vasat tartalmazó keresztmetszeti TEM képe a 29. ábrán látható. Ebben a mintában kizárólag csak az ortorombos β -FeSi₂ fázis volt jelen, amelynek szemcseméretét a rétegvastagság határozta meg.



29. ábra: 15 nm vastagságú kiinduló vas rétegekből készült vas-szilicid minta keresztmetszeti transzmissziós elektronmikroszkópos képe. A β -FeSi₂ fázis nagy szemcsékbe rendeződött.

A vas vékonyréteg és Si hordozó reakciójában kialakult vas-szilicid fázisok arányai a vastagság függvényében alapvetően különböznek attól, amit korábban tapasztaltunk pl.: gadolínium-szilicidek esetében. Azonos hőkezelési hőmérséklet és idő mellett két eltérő vastagságú kiinduló fém (M) vékonyrétegre a 30. ábra szerinti fázisarányoknak kell megjeleníteniük. Itt figyelembe kell venni a Gösele-Tu-modell [48] következményeit (a modellt a 1.3. fejezetben mutattuk be részletesen). Valamint azt, hogy a szilícium a domináns diffundáló komponens és MSi₂ a végső fázis összetétele. Ebből következően az első növekedő fázis Si-ben szegényebb (pl.: monoszilicid, MSi) lesz, és ez a fázis addig növekszik, ameddig rendelkezésre áll a tiszta fém komponens. Csak ezután kezdhet növekedni a Si-ben gazdagabb fázis (pl.: diszilicid, MSi₂). Viszont, ez csak az első fázis rovására növekedhet, mivel már

tiszta fém nem áll rendelkezésre. Így ebben a szakaszban a második fázis (MSi_2) növekszik, az első fázis (MSi) pedig fogy. Azonos hőkezelési idő és hőmérséklet mellett, a végső fázisarány a vastagság függvénye lesz. A vékonyabb réteg főleg a végső fázisból áll (MSi_2), míg a vastagabb réteg túlnyomórészt az első fázist (MSi) tartalmazza. Ennek az az oka, amint a 30. ábrán is látható, hogy a vastagabb réteg esetén az első fázis kialakulása, azaz a teljes tiszta fémréteg reagálása tovább tart, és azonos hőkezelés mellett kevés idő marad a második fázissá átalakulásra. A hőkezelés végén tehát a vastagság függvényében eltérő fázisarányokat találunk. Hangsúlyozni kell, hogy ez a vastagságtól függő fázisarány csak vékonyrétegek esetén igaz a Gösele-Tu-modell következményeként, tömbi szilárdfázisú reakcióban nem. Ez az általunk kidolgozott vastagságfüggő vizsgálati módszer nagyon hasznos gyors lefolyású szilárdfázisú reakciók kiértékelésére, melyek időbeli lefolyása nehezen követhető.



30. ábra: Fém-szilicid vékonyréteg reakciójában a fázisok fejlődésének sematikus ábrázolása két eltérő fém vastagságra azonos hőkezelés mellett. A végső fázisarányokat a vastagság határozza meg.

A vas-szilicidre kapott kísérleti adatok fordított fázissorrendet mutattak: a vékonyabb rétegek tartalmaztak vas-monoszilicidet és a vastagabb minták vas-diszilicidet. Erre az ellentmondásra magyarázatot kell találni, ennek keretében sorra vesszük a lehetséges okokat.

Az első felmerülő magyarázat a következő lehet: az eddigi ismeretekkel ellentétben domináns diffundáló komponens mégsem a szilícium, hanem a vas és 700°C -os hőkezelésnél FeSi a végső fázis. Ezekkel a feltételezésekkel összhangba kerülnénk a kapott vastagságfüggő növekedési eredményekkel, viszont ellentmondásba kerülnénk a vas-szilicid teljes eddigi irodalmi adataival, ezért ezt a feltételezést el kell vetnünk.

Egy másik lehetséges magyarázat a szilícium hordozó orientációjának hatásán alapulhat. Nagyon vékony rétegek esetén előfordulhat, a reaktív fémréteg rendezett szilicid fázisokat hoz létre már szobahőmérsékleten is. Ez a rendezett határfelület azután képződési gátat jelent a nem illeszkedő fázis kialakulásával szemben. Bizonyos vastagság felett aztán a határfelület hatása elenyészik, és a szokásos vékonyréteg diffúzió-reakció folyamatok folytatódnak.

A legvalószínűbb magyarázat a FeSi fázisból β -FeSi₂ fázissá átalakulás [155] nukleáció kontrollált növekedési módjából következik. A nukleáció klasszikus elmélete szerint a térfogati szabadenergia csökken egy új fázis megjelenésével, miközben az új határfelület megjelenésével a felületi szabadenergia növekszik [51]. Amennyiben az új képződő fázis magjának mérete (sugara) meghalad egy kritikus értéket, az összegzett szabadenergia kifejezésében a térfogati tag válik dominánssá, ami a szabadenergia csökkenésén keresztül az új fázis magjainak gyors növekedését okozza. Az új fázis kritikus méret alatti magjai egyensúlyi állapotban vannak, hajtóerő hiányában nem növekszenek.

Mindezek után, a kísérleteink során a Fe-Si rendszerre Si (111) hordozón a kiinduló Fe rétegvastagság függvényében kapott fázisarányok kialakulását a következőképpen magyarázhatjuk. Egy kritikus vastagság alatt a második fázis (β -FeSi₂) magjai csak lassan képesek növekedni, mivel a méretük a kritikus méret alatt van. Tehát a rétegvastagság kisebb annál, mint a növekedésre képes mag mérete. Egy kritikus méret (rétegvastagság) felett a β -FeSi₂ magok képesek gyorsan növekedni, és a hőkezelés végére a réteg vas-diszilicidból fog állni. A kísérleteink alapján ez a kritikus méret 12,5 és 15 nm közötti tartományban van a megadott hőkezelési és mintakészítési körülmények között. Mindazonáltal, a hordozó Si (111) orientációjának és a határfelület állapotának is fontos szerepet kell tulajdonítanunk, ugyanis ahogy később látni fogjuk, Si(100) hordozón hosszabb hőkezelés után, nem tapasztalunk nukleációs gátat a β -FeSi₂ fázis kialakulásával szemben ebben a mérettartományban.

6.2. Vas-szilicid vékonyrétegek Si(001) hordozón

Az előző alfejezetben bemutattuk Si(111) hordozón kialakuló vas-szilicid vékonyrétegek fejlődését a vastagság függvényében, rövid idejű hőkezelés mellett. Ebben a fejezetben (001) orientációjú szilícium hordozón a létrejövő vas-szilicid fázisok növekedését vizsgáljuk meg [T8]. Az előző fejezetben a kiinduló vas rétegek 5 és 27,5 nm közötti tartományt fedték le. Jelen vizsgálatok során 2-6 nm közötti tartományba csökkentjük a kiinduló vas réteg vastagságát és a hőkezelési időt megnöveljük. A két eltérő orientációjú szilíciumszeleten végzett összehasonlító vizsgálatok lehetőséget adnak a vas-szilicid rétegek optimális kialakítására és tulajdonságaik megismerésére.

Mintakészítés és mérési módszerek

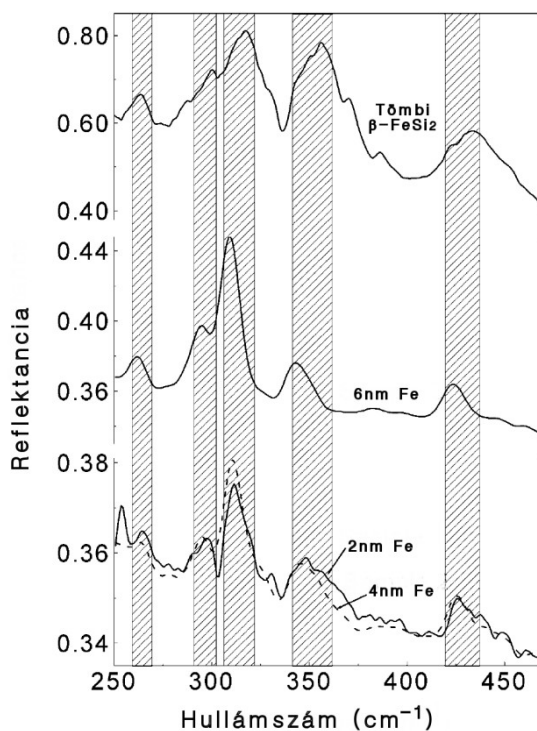
Hordozóként egykristályos n-típusú (001) orientációjú szilícium szeleteket használtunk. Az olajmentes vákuumkamrába helyezés előtt a szeletek standard kémiai tisztításon mentek keresztül, majd hígított HF oldatba mártottuk azokat. Elérve a $7,5 \times 10^{-9}$ Torr nyomásértéket a kamrában, a szilícium darabokat 5 percre 800°C hőmérsékletre melegítettük az esetleges újraképződött természetes oxid eltávolítása céljából. Nagy tisztaságú vas öntecsből elektronágyú segítségével 2, 4 és 6 nm vastagságú rétegeket párologtatunk a hordozókra 0,01 nm/sec rétegepítési sebességgel. A leválasztás során a hordozót szobahőmérsékleten tartottuk. Közvetlenül a vas párologtatása után a mintákat 600°C-os 15 perces hőkezelésnek vetettük alá ugyanabban a vákuumkamrában a vas-szilicid rétegek kialakítása céljából. A hőkezelést követően az elkészült mintákat a vákuumkamra

szobahőmérsékletű térrészébe mozgattuk át, ahol kihűltek. Az infravörös reflexiós mérések céljára együttműködő partnereink korábban tömbi, polikristályos β -FeSi₂ referencia mintadarabot készítettek tiszta vas és szilícium 1:2 arányú keverékének szinterelésével semleges argon atmoszférában [156].

Az infravörös méréseket (Fourier-transzformációs infravörös-spektroszkópia = FTIR) egy vákuum alatt működő Bruker IFS 113v spektrofotométerrel végeztük. A minták spektrumait szobahőmérsékleten, tükörszerű visszaverődési és transzmissziós módusokkal vettük fel a távoli infravörös tartományban (900 - 120 cm⁻¹), polarizált és polarizálatlan fényt használva. A felbontás 4 cm⁻¹ mértékű volt, és mindegyik spektrum 128 egymást követő szkennelésből állt össze. Referenciaként arany tükört használtunk. A kialakult vas-szilicidok szerkezetének és morfológiájának vizsgálatához egy 100 kV-on működő JEOL 100 CX típusú transzmissziós elektronmikroszkópot alkalmaztunk. Mindegyik vas-szilicides mintából két különböző vékonyított próbadarab készült az elektronmikroszkópos (TEM) vizsgálatok céljára. Egyik típus esetén a szilicid/szilícium határfelület merőleges volt az elektronsugárra (planáris nézet), másik típus esetén pedig a határfelület párhuzamos volt az elektronsugárra (keresztmetszeti nézet). Mindkét nézetbeli információ szükséges volt a vas-szilicid rétegek morfológiájának jellemzésére.

Vas-szilicid vékonyrétegek szerkezete és morfológiája Si(001) hordozón

A 31. ábrán láthatók a 2, 4 és 6 nm vas rétegből készült vas-szilicidok és a referenciaként használt tömbi, polikristályos β -FeSi₂ minta infravörös visszaverődési, polarizálatlan fénnel felvett spektrumai.



31. ábra: 2 nm, 4 nm, 6 nm, kiinduló vas rétegekből készült vas-szilicidok és tömbi, polikristályos β -FeSi₂ minta infravörös visszaverődési spektrumai.

A spektrumok intenzív fonon-szerkezetet mutatnak, amelynek karakterisztikus jellemzői öt fonon-energia járulékatól származnak. Ezeket a tartományokat az 31. ábrán sátrózással jelöltük. A vas-szilicid vékonyrétegek spektrumait összehasonlítva a referenciaminta spektrumával, látható, hogy azok is a β -FeSi₂ fázisra jellemző sajátosságokat mutatják. Az is látszik, hogy a rétegvastagság csökkenésével a visszaverődési spektrumok összetettebbé válnak, arra utalván, hogy a kristályosodás foka növekszik a rétegvastagság csökkenésével. Polarizált fénnel elvégezve ugyanezeket a visszaverődési méréseket, nem kapunk újabb eredményeket a vas-szilicid kristályok anizotrópiájára vonatkozóan, mivel a minta kristályos tartományainak orientációja nagyon különböző.

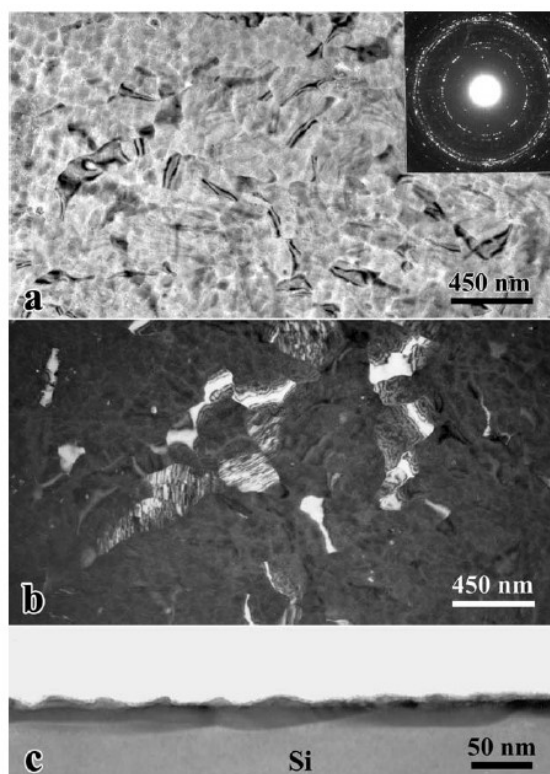
A 31. ábra visszaverődési spektrumaiban a már említett öt csúcson kívül további csúcsok is azonosíthatóak. Valószínűsíthetően, ezek a csúcsok a rétegben jelen lévő különböző orientációjú szemcsék járulékaiból származnak. Ugyanis, egykristályos β -FeSi₂ minták polarizált fénnel infravörös-tartományban végzett mérései [157] azt mutatták, hogy lényeges különbség mutatkozik a kristálytani tengelyekhez képest eltérő polarizációjú fénnel felvett spektrumokban, mind a csúcsok helyét mind pedig intenzitásukat tekintve. Következésképpen, a mi polikristályos β -FeSi₂ rétegeinkben megfigyelt öt fonon-energiához tartozó csúcsot az eltérő orientációjú kristályszemcséktől származó egyedi csúcsok konvolúciójának kell tekintenünk.

A 32a. ábrán a 4 nm kiinduló vas rétegből készült minta planáris nézetű, világos látóterű TEM képe látható. A szilícium hordozót teljesen beborítja a polikristályos vas-szilicid réteg, amelynek szemcsemérete 50 és 500 nm között váltakozik. A kialakult β -FeSi₂ réteg polikristályos voltát meggyőzően bizonyítják a 32a. ábrába behelyezett elektrondiffrakciós kép gyűrűs alakzatai.

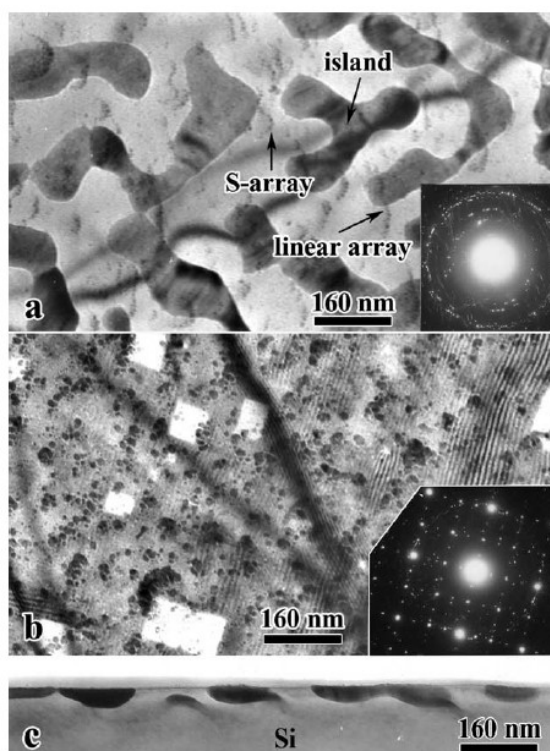
A minta planáris, sötét látóterű képét a 32b. ábra mutatja, amin látszik, hogy a szemcsék nagy sűrűségben tartalmazznak felületi hibákat, amelyek rétegződési hibákként azonosíthatóak. A keresztmetszeti TEM kép (32c. ábra) szerint a β -FeSi₂ réteg folytonosnak mutatkozik a szilícium hordozó teljes felületén. A 4 nm kiinduló vas rétegből készült mintán mind a β -FeSi₂ réteg felülete, mind pedig a β -FeSi₂/Si határfelület nagyon durva, egyrészt a komponensek kölcsönös diffúziója, másrészt a nukleáció kontrollált, szilárdfázisú vékonyréteg reakció következtében. A 6 nm kiinduló vas rétegből készült minta azonos szerkezeti tulajdonságokat mutat a most ismertetett 4 nm vasból készült mintával.

Csökkentve a kiinduló vas réteg vastagságát a kapott β -FeSi₂ szerkezeti tulajdonságai megváltoznak. A 33a. és 33b. ábrákon a 2 nm kiinduló vas rétegből 600°C-os, 15 perces hőkezeléssel készült minta planáris, világos látóterű TEM képei láthatók a felület két különböző pontjáról. A két területen világosan láthatóan eltérő morfológiájú a kialakult β -FeSi₂ fázis.

A 33a. ábra részben nagyméretű szabálytalan alakú vas-szilicid szigeteket (island) mutat. Ugyanakkor, jelen vannak a képen kisméretű, körülbelül 8 nm átmérőjű vas-szilicid szigetekből álló elrendeződések is. Ezeket az alakjuk szerint lineáris (linear-array), illetve S-alakú (S-array) elrendeződéseknek neveztük el. A 33a. ábrába beillesztett elektrondiffrakciós kép alapján látható, hogy ezen a mintaterületen jellemzően polikristályos jellegű a β -FeSi₂ fázis, amit a pontozott diffrakciós gyűrűk mutatnak.



32. ábra: 4 nm kiinduló vas rétegből 600°C-os 15 perces hőkezeléssel készült polikristályos β -FeSi₂ réteg (a) világos látóterű planáris, (b) sötét látóterű planáris és (c) világos látóterű keresztmetszeti TEM képei. Az (a) ábrában a diffrakciós kép a Si[001] irányából készült.



33. ábra: 2 nm kiinduló vas rétegből 600°C-os 15 perces hőkezeléssel készült β -FeSi₂ (a), (b) világos látóterű planáris, TEM képei két különböző területről. (c) Világos látóterű keresztmetszeti TEM kép az (a) ábra területéről. Az (a) és (b) ábrákban a diffrakciós kép a Si[001] irányából készült.

A minta más területein, a 2 nm vastagságú Fe rétegből átlagosan 15 nm átmérőjű, véletlenszerű eloszlású, félgömb alakú β -FeSi₂ szigetek alakultak ki, amint az a 33b. ábrán látható. Az erre a területre jellemző elektrondiffrakciós kép a Si hordozó [001] irányából származik, és be van illesztve az ábrába. Láthatóan erősen különbözik az előző mintaterületen felvett képtől (33a. ábra szerinti területtől). A képen a nagy intenzitású diffrakciós pontok a szilícium hordozótól származnak, a gyengébb intenzitású pontok pedig rendszere pedig a β -FeSi₂ fázistól. A diffrakciós mintázat analízise azt mutatja, hogy a β -FeSi₂ [100] iránya párhuzamos a szilícium [001] irányával. Ugyancsak, a β -FeSi₂ *b* vagy *c* tengelye párhuzamos a szilícium <110> irányával, a választási lehetőség abból adódik, hogy a β -FeSi₂ *b* és *c* rácsparaméterei közelítőleg egyenlők. Ezek az illeszkedések a szemcsék epitaxiális növekedésére utalnak. Ezeken kívül még gyenge gyűrűk is láthatók a diffrakciós ábrában, véletlenszerűen orientált vas-szilicid szemcsék jelenlétét is mutatva.

A keresztmetszeti TEM kép a 33a. ábra szerinti területről a 33c. ábrán látható. Ezen a részen a minta felülete csaknem simának tekinthető, és a β -FeSi₂ szigetek be vannak süllyedve a szilícium hordozóba. Ez a geometria arra utal, hogy a szilicid képződés során bizonyos vastagság alatt a vas diffúziója is jelentős lehet a vékonyrétegek esetben dominánsnak mért Si diffúzióval szemben [152].

A nanoméretű β -FeSi₂ objektumok kialakulását a 2 nm kiinduló vas réteget tartalmazó mintában a deformáció indukált önszerveződés jelenségének tulajdonítjuk, hasonlóképpen a az erbium-szilicid nanorészecskék kialakulásához.

7. Vas-szilicid szigetek kialakítása reaktív leválasztási epitaxia (RDE) módszerével

Előzmények és motiváció

Az előző két fejezetben bemutattuk Si(111) és Si(001) hordozókon kialakuló vas-szilicid vékonyrétegek morfológiáját és fázisait. Si(001) hordozón 2 nm vas réteg hőkezelése 600°-on, 15 percig már szigetes vas-szilicid morfológiát eredményezett. A szigetek eloszlásában azonban csak kismértékű szabályosság volt megfigyelhető, és a nukleáció kontrollált vas-szilicid képződés vékonyrétegek esetén is durva morfológiát eredményezett.

Időközben a vas-szilicid kutatások optoelektronikai motiváció hatására mindinkább szilíciumba ágyazott β -FeSi₂ precipitátumok irányába indultak el. Ezek intenzívebb fotolumineszcens jeleket adtak, mint a folytonos vas-szilicid rétegek vagy tömbi egykristályok az 1,5 mikrométeres hullámhossz közelében, 77 Kelvinen mérve [158-160]. Suemasu és munkatársai készítettek elsőként egykristályos β -FeSi₂ szigeteket Si(001) hordozó felületén, illetve eltemetett precipitátumként Si belsejében [161]. Vas-szilicid szigetek előállítását több módszerrel is megpróbálták: kezdve a reaktív leválasztási epitaxiának (*reactive deposition epitaxy* = RDE) nevezett módszerrel [162], ahol a párologtatás során a vas részecskék fűtött hordozóra érkeznek, és azonnal lejátszódik a reakció, bevégezve vas ionok szilíciumba implantálásával [163].

Vas-szilicid vékonyrétegek és erbium-szilicid nanoszerkezetek terén végzett korábbi vizsgálataink során szerzett tapasztalataink megadták a lehetőséget, hogy bekapcsolódjunk vas-szilicid nanoszerkezetek kutatásába. Demonstrálni kívántuk, hogy lehetséges kialakítani Si(001) hordozón, deformáció vezérelt önszerveződéssel epitaxiális vas-szilicid nanoszerkezeteket. Hosszútávú tervként pedig epitaxiális, félvezető β -FeSi₂ kvantumpöttyöket kívántunk létrehozni szilícium hordozó felületén. A kiinduló vas réteg vastagságát monoréteg és 10 nm közötti tartományban határoztuk meg, ahol a rácsállandó különbségek miatti feszültségek még fontos szerepet játszanak a szilárdfázisú vékonyréteg reakciókban. A vas-szilicidok aggregációját és morfológiai változásait a kezdeti rétegvastagság, a hőkezelési hőmérséklet és idő függvényében vizsgáltuk [T9, T10].

7.1. Vas-szilicid nanoszerkezetek kialakítása rövid idejű RDE hőkezeléssel

Mintakészítés és mérési módszerek

(001) orientációjú, n-típusú Si szeleteket használtunk hordozókként, amelyeket a vákuumkamrába helyezés előtt hígított HF-be mártottunk. A vas párologtatása előtt a szeleteket 5 percre 800°C-ra melegítettük. A párologtatási sebesség 0,01-0,03 nm/sec volt és a háttérnyomás jobb volt 3×10^{-6} Pa értéknél. A minták reaktív leválasztási epitaxia (RDE) módszerrel készültek, azaz a vas atomok fűtött Si hordozóra érkeztek. Ezt a módszert azért alkalmaztuk, mert korábbi vas-szilicid vékonyréteg készítése kísérleteknél a vas-diszilicid fázisok kialakulása vas-monoszilicid fázisból durva felületet eredményezett a nukleáció kontrollált folyamat következtében. Fűtött Si használatával ez a nukleáció kontrollált folyamat kiküszöbölhető és várhatóan a felületen rögtön a vas-diszilicid fázisok alakulnak ki. A felületi rendeződési folyamatok elősegítése érdekében a párologtatás befejezése után a mintákat még

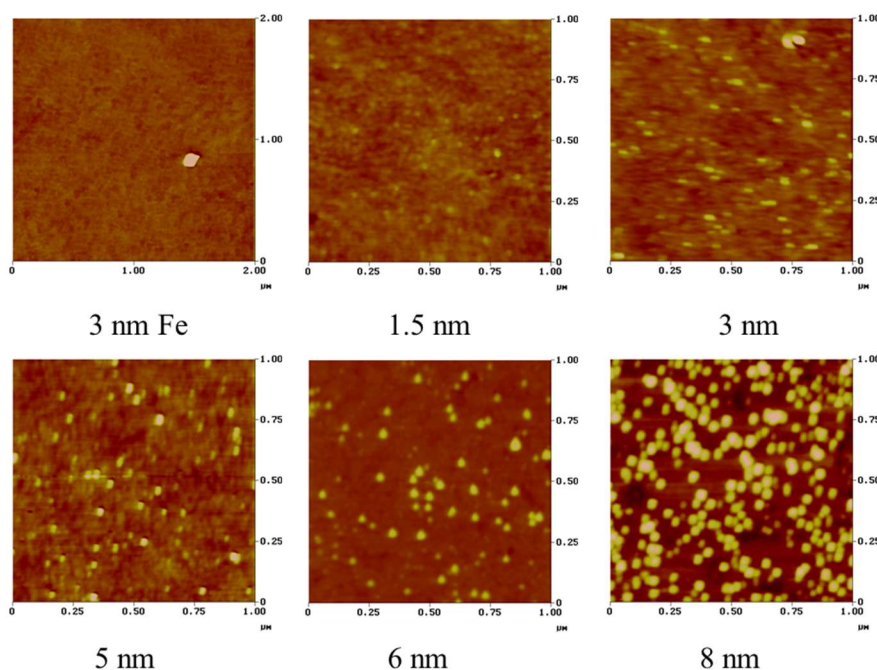
tovább melegítettük 1-10 perc időtartamig, és csak utána mozgattuk el a vákuumkamra hideg részébe. A következő mintacsoportok készültek:

- i.) 1,5 nm, 3 nm, 4,5 nm, 5 nm, 6 nm, 8 nm Fe réteg párologtatása RDE módszerrel 600°C-on tartott Si(001) hordozóra. A rétegnövesztés után még 2 percig tartottuk a mintákat ezen a hőmérsékleten.
- ii.) 5 nm Fe párologtatása RDE módszerrel 500°C-os és 600°C-os Si(001) hordozókra. 10 nm Fe párologtatása RDE módszerrel 800°C-os Si(001) hordozóra. A rétegnövesztés befejezése után még 10 percig tartottuk a mintákat a hőkezelési hőmérsékletükön.
- iii.) 3 nm vas párologtatása szobahőmérsékletű Si(001) hordozóra, további hőkezelés nélkül, a kiinduló vas réteg morfológiájának ellenőrzésére.

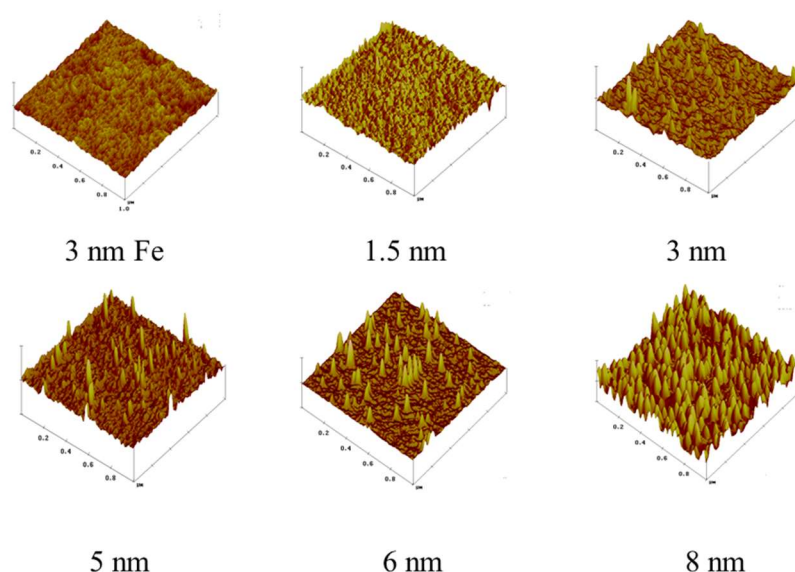
Vas-szilicid nanoszerkezetek kialakulása RDE hőkezeléssel

A képződött vas-szilicid fázisokat röntgendiffrakcióval (XRD) azonosítottuk Philips por diffraktométerrel, amelyik reflektált nyaláb monokromátorral volt felszerelve. Ekkor a vékonyabb mintákat hosszú ideig kellett mérni, hogy elegendő adat gyűljön össze a gyenge diffrakciós csúcsok kimutatására. A vas-szilicidek felületi morfológiáját atomerő mikroszkóppal (AFM) és pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) vizsgáltuk.

A 3 nm-es hőkezelés nélküli vas réteg (iii. minta) AFM képe nem mutatott semmiféle aggregációt, a minta felülete sima, szigetek nem észlelhetők rajta (34.-35. ábrák első képei). Ebből az következik, hogy vas-szilicidek szigetessé válása nem a kezdeti vas eloszlás következménye.



34. ábra: 3 nm hőkezeletlen vas és 1,5 – 8 nm kiinduló vas rétegekből 600°C-os RDE + 2 perces további hőkezeléssel készült vas-szilicid nanoobjektumok AFM képei.



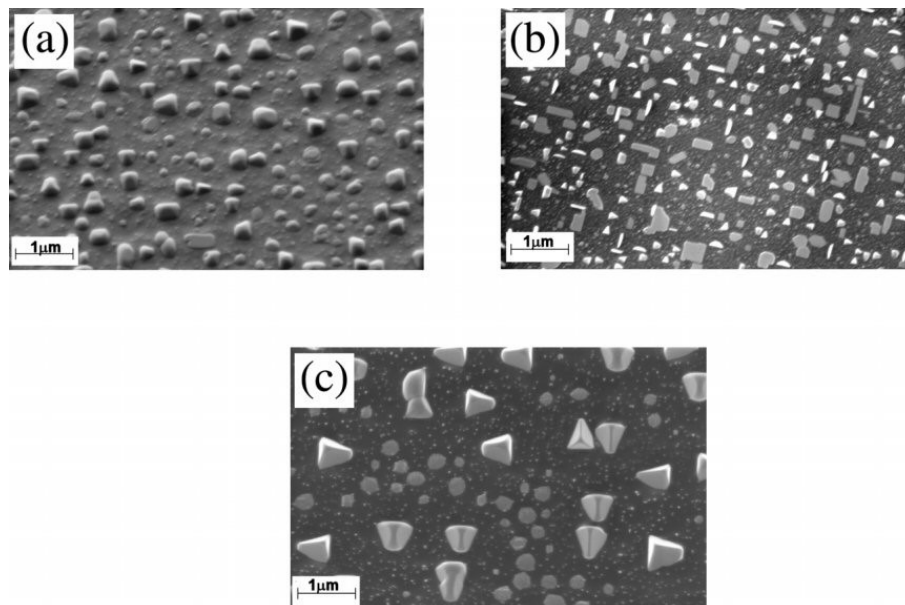
35. ábra: 3 nm hőkezeletlen vas és 1,5 – 8 nm kiinduló vas rétegekből 600°C-os RDE + 2 perces további hőkezelésével készült vas-szilicid nanoobjektumok háromdimenzióssá alakított AFM képei.

A reagáltatott minták közül elsőként az (i.) sorozatot mutatjuk be, ahol a vastagság függvényében az RDE és rövid idejű hőkezelés (600°C-os RDE + 2 perces további melegítés) hatását vizsgáltuk. Amint a 34. és 35. ábrákon látható, a hőkezelt minták AFM képein kiemelkedések láthatók, amelyek szigetes növekedésnek felelnek meg. A kiinduló vas réteg vastagságával növekszik a szigetek sűrűsége is, azonban közöttük az összefüggés nem lineáris. 6 nm kiinduló vastagság felett a szigetek sűrűsége megnő, ami a nukleációs mérettel lehet összefüggésben. A szigetek eloszlása véletlenszerű a Si(001) felületén, és tipikus méretük a 20-50 nm tartományban van. A röntgendiffrakciós mérésekből kapott nagyon gyenge csúcsok alapján arra lehet következtetni, hogy mind a α -FeSi₂, mind a β -FeSi₂ fázis jelen van a mintákban. A növekvő vastagsággal a metastabil α -FeSi₂ vonalai gyengülnek, és a β -FeSi₂ fázis (002) vonala válik dominánssá, ami orientált növekedésre utal.

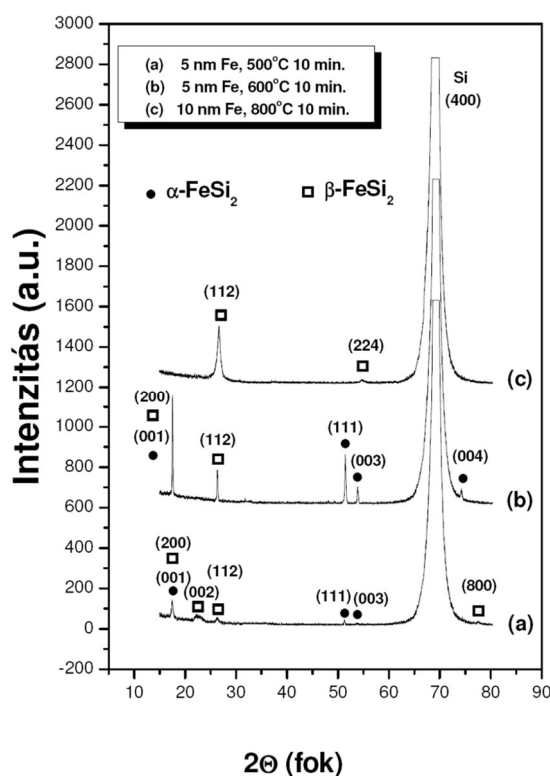
Az (ii.) mintasorozat esetén az utólagos hőkezelés ideje 10 percre növekedett. A minták 5 és 10 nm kiinduló vas réteget, a hőkezelés három eltérő hőmérsékleten történt. A minták SEM képei a 36a-c. ábrákon láthatók. A 5 nm vasból 500°C-on készült minta SEM képe (36a. ábra) azt mutatja, hogy a vas-szilicid szigetek mérete lényegesen megnőtt az előző rövid ideig melegített minták szigeteihez képest, és az 50-300 nm tartományba jutott. A kisebb szigetek jellemzően kör alakúak, miközben a nagyobbak torzult háromszög, illetve négyszögformát vesznek fel. A minta röntgendiffrakciós képe a 37. ábrán található ('a' görbe), és azt mutatja, hogy az α -FeSi₂ és a β -FeSi₂ fázis is jelen van.

Magasabb hőmérsékletű hőkezelés (600°C) és azonos 5 nm-es vastagság esetén a SEM kép alapvetően megváltozik (36b. ábra). A vas-szilicid szigetek mérete hasonló az előző mintához, kivéve néhány négyszöges, huzal jellegű szigetet, amelyek hossza meghaladhatja az 1 mikrométert is. A négyzetes és háromszög alakú szigetek is egymásra merőleges irányokba rendeződnek, ami megfelel a Si(001) felület négyzetes szimmetriájának. A minta

röntgendiffrakciós képe élesebb α -FeSi₂ és β -FeSi₂ vonalakat mutat (37. ábra 'b' görbe). A két fázis elkülönítése nehéz a diffrakciós ábra alapján, mivel az orientált α -FeSi₂ legerősebb (001) vonala egybeesik az ugyancsak orientált β -FeSi₂ (200) vonalával. A fázisarányok becslése a diffrakciós kép alapján nem lehetséges, mivel a fázisok epitaxiális jellegű növekedése speciális vonalakat és intenzitásokat hoz létre.



36. ábra: RDE módszerrel + 10 perces utólagos hőkezeléssel készített vas-szilicid szigetek SEM képei. (a) 5 nm Fe, 500°C, (b) 5 nm Fe, 600°C, (c) 10 nm Fe, 800°C.



37. ábra: RDE módszerrel + 10 perces utólagos hőkezeléssel készített vas-szilicid szigetek röntgendiffrakciós ábrái. (a) 5 nm Fe, 500°C, (b) 5 nm Fe, 600°C, (c) 10 nm Fe, 800°C.

A 10 nm vastag, 800°C-os RDE hőkezeléssel és további 10 perces ezen a hőmérsékleten tartással készült minta SEM képe a 36c. ábrán látható. A képen kétfajta vas-szilicid szigetet lehet elkülöníteni. A domináns: a háromszög alakú, kristálylapokkal határolt sziget, 0,5 mikrométer körüli mérettel, egymásra merőleges irányokba beállva. Közöttük kisebb méretű, megközelítőleg kör alakú objektumok találhatók. A minta röntgendiffrakciós képe (37. ábra 'c' görbe) a csak két β -FeSi₂ vonalat tartalmazott, nevezetesen az (112) és (224) reflexiókat, ami speciális epitaxiális illeszkedést mutat a Si(001) hordozóhoz. Mindazonáltal meg kell említeni, hogy ezek a vonalak egybeesnek a Fe₃Si fázis (111) és (222) reflexióival. Azonban a vas-szilícium szilárdfázisú vékonyréteg reakciójában 800°C-os hőkezelést követően elhanyagolható valószínűséggel lehet jelen egy vasban gazdag fázis, még epitaxiálisan stabilizált állapotban sem. Ezért a minta szigeteit β -FeSi₂ fázisként azonosítottuk.

7.2. RDE hőkezeléssel készült vas-szilicid nanoobjektumok szerkezetvizsgálata

A fejezet előző részében bemutattuk Si(001) hordozón reaktív leválasztási epitaxia (RDE) módszerével készített vas-szilicid nanoszerkezetek kialakulását rövid idejű utólagos hőkezelés mellett a vastagság függvényében. Az elvégzett röntgendiffrakciós fázisanalízis alapján, a minták nem csak a kívánt β -FeSi₂ fázist tartalmazták. Az újabb vizsgálatok motivációját az adja, hogy az egyes vas-szilicid fázisok és a hozzájuk tartozó nanoszerkezetek megjelenési formáit is ismerni szeretnénk. Ennek érdekében újabb mintasorozat készült és a további hőkezelési idő függvényében vizsgáltuk a vas-szilicid nanoszerkezetek fázisait és morfológiai tulajdonságait [T11, T12, T13].

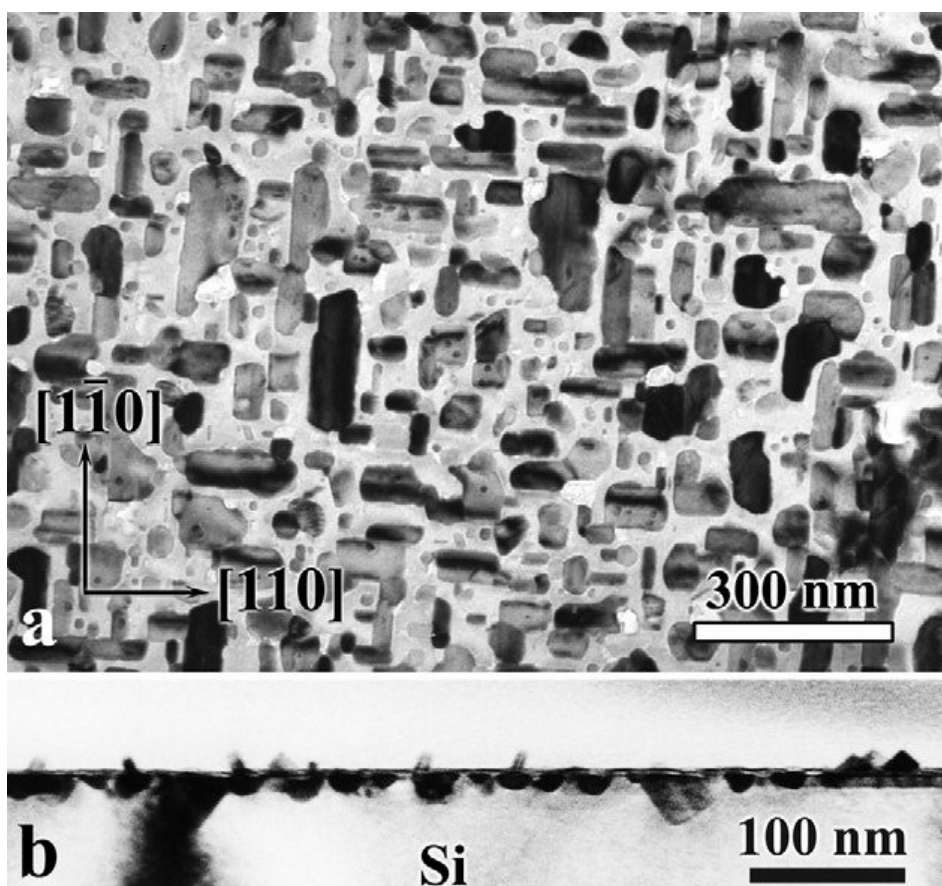
Mintakészítés és mérési módszerek

Az új mintasorozatnál is (001) orientációjú, n-típusú Si szeleteket használtunk hordozókként. A készítés körülményei megegyeztek az előző RDE módszerrel készült mintasorozatoknál ismertettekkel. A választott kiinduló vas rétegvastagság 6 nm, a Si hordozó hőmérséklete 600°C volt. Az RDE leválasztást követő, folytatólagos hőkezelési idők pedig 0, 10, 20 és 30 perc voltak az egyes mintákra.

Az RDE leválasztással és folytatólagos további hőkezeléssel készített vas-szilicides minták szerkezetét kétféle transzmissziós elektronmikroszkóppal (TEM) vizsgáltuk: 100 kV-on működő JEOL-120 CX és nagyfelbontású, 200 kV-on működő JEOL-2011 berendezésekkel. A mintákról mind planáris, mind pedig keresztmetszeti TEM képek is készültek. A Fourier-transzformációs infravörös-spektroszkópiái (FTIR) mérések vákuumban, Bruker IFS 113v spektrofotométerrel történtek. A spektrumok szobahőmérsékleten, a 900-120 cm⁻¹ infravörös-tartományban készültek. A készülék felbontása 4 cm⁻¹ volt, és minden spektrum 128 egymást követő mérésből állt össze.

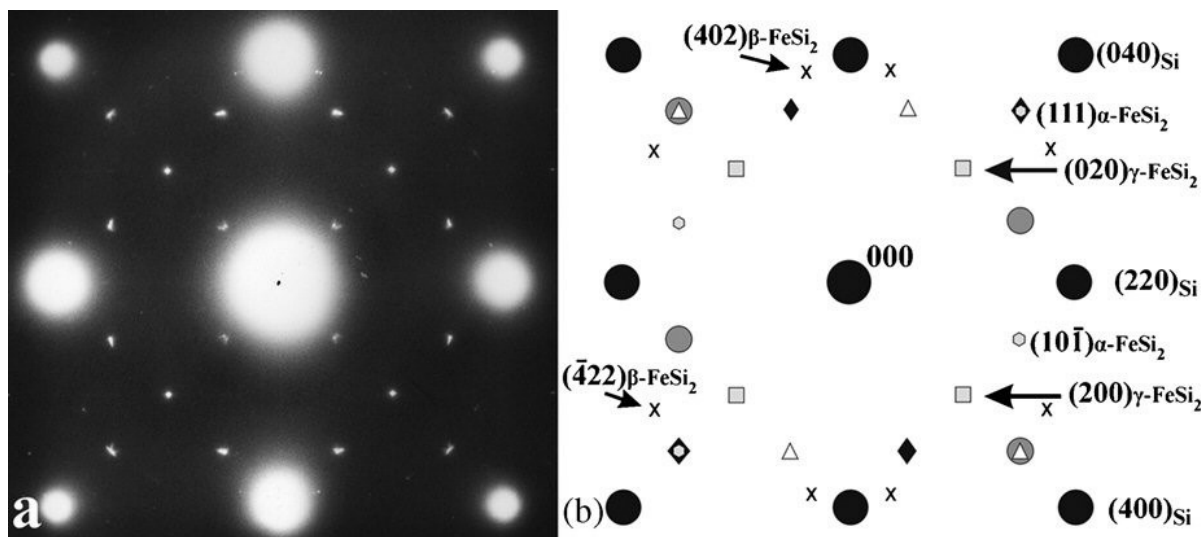
RDE hőkezeléssel kialakított vas-szilicid nanoobjektumok szerkezeti tulajdonságai

A 38a. ábra egy általánosan jellemző, planáris nézetű, világos látóterű TEM képet mutat 6 nm vastag kiinduló Fe réteg RDE típusú leválasztását követően. A további hőkezelésen átesett minták TEM képei hasonló morfológiai tulajdonságokat mutatnak egészen a 30 perces hőkezelési időig. Látható, hogy a szilícium hordozót befedi a szilicid objektumok, amelyek jellemző alakzatai a rúd, a négyszöges és néhány szabálytalan alakú sziget. A 38a. ábrába berajzoltuk az egymásra merőleges $[110]$ és $[\bar{1}\bar{1}0]$ irányokat. A rúd alakú vas-szilicid szemcsék hosszanti tengelyei mindig egybeesnek ezekkel az irányokkal. Ugyanezen mintáról készített keresztmetszeti TEM kép (38b. ábra) azt mutatja, hogy a vas-szilicid szigetek jórészt besüllyedtek a szilícium hordozóba, miközben néhány kiáll annak felületéből. A jellemző szemcseméret 15-150 nm közé esik.



38. ábra: RDE módszerrel 600°C hőmérsékletű Si hordozóra készített vas-szilicid szigetek TEM képei. (a) planáris világos látóterű kép (b) keresztmetszeti kép a Si $[110]$ irányból.

A szilícium hordozón növekedett vas-szilicid nanoszerkezetek kristályszerkezetét elektrondiffrakciós módszerrel lehet meghatározni. A sorozat összes mintájáról hasonló diffrakciós kép nyerhető. Ezeknek egy jellemző példája látható a 39a. ábrán, ami a $[001]_{\text{Si}}$ iránya mentén készült, a planáris TEM képekhez készült mintáról.



39. ábra: (a) RDE módszerrel 600°C hőmérsékletű Si(001) hordozóra készített vas-szilicid szigetek és Si hordozó elektrondiffrakciós képe a planáris mintáról. (b) A diffrakciós ábra pontjainak azonosítása: fekete kör = Si, kereszt = β -FeSi₂, négyzet = γ -FeSi₂, a többi jel = α -FeSi₂ négy eltérő orientációjú változata.

Három különböző csoportba sorolható diffrakciós minta figyelhető meg a képen, amelyek egyes elemeit elfedi a Si hordozóhoz tartozó kép. A legerősebb pontok tehát a Si-hez tartoznak. Az egyéb, gyengébb mintázatok pedig az ortorombos β -FeSi₂, a köbös γ -FeSi₂ és tetragonális α -FeSi₂ fázisokhoz tartoznak, amint az a 39b. azonosító ábrán látható. Ahol a fekete kör = Si, kereszt = β -FeSi₂, négyzet = γ -FeSi₂, a többi jel = α -FeSi₂ négy eltérő orientációjú változatait jelöli.

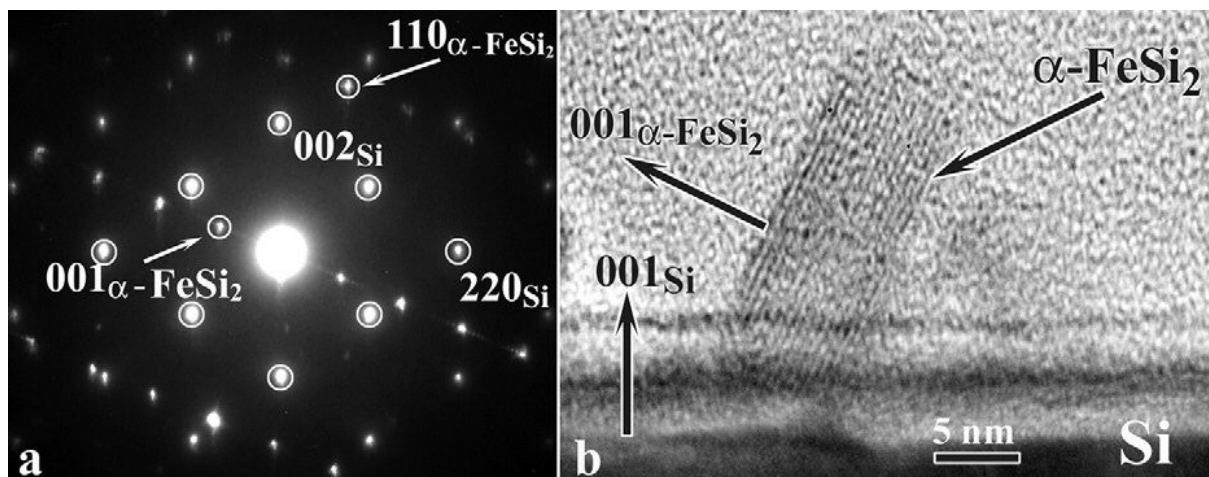
Ezek alapján az epitaxiális illeszkedések a diffrakciós ábrákból kikövetkeztethetők. A három különböző vas-szilicid fázis bonyolult illeszkedési viszonyai a Si(001) hordozóhoz az alábbiakban láthatóak felsorolásszerűen:

- (a) $[14\bar{2}] \beta\text{-FeSi}_2 // [001] \text{Si}$,
- (b) $[001] \gamma\text{-FeSi}_2 // [001] \text{Si}$ és $[100] \gamma\text{-FeSi}_2 // [100] \text{Si}$,
- (c) $[\bar{1}2\bar{1}] \alpha\text{-FeSi}_2 // (001) \text{Si}$ és $[111] \alpha\text{-FeSi}_2 // \langle 111 \rangle \text{Si}$ és $[\bar{1}01] \alpha\text{-FeSi}_2 // \langle \bar{4}80 \rangle \text{Si}$ és $\langle 110 \rangle \alpha\text{-FeSi}_2 // (001) \text{Si}$.

A keresztmetszeti TEM vizsgálatokhoz készített mintán végzett elektrondiffrakciós mérések alapján még egy epitaxiális illeszkedési módra lehet következtetni. A 40a. ábrán látható diffrakciós kép alapján az epitaxiális illeszkedés a következő:

- (d) $\langle 110 \rangle \alpha\text{-FeSi}_2 // \langle 001 \rangle \text{Si}$ és $\alpha\text{-FeSi}_2$ c tengelye 22°-ot tér el a Si $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ irányától.

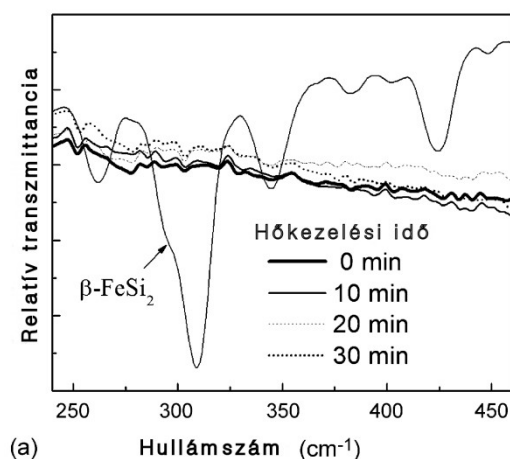
A 40b. ábrán látható az a nagyfelbontású keresztmetszeti TEM kép, ami megfelel a 40a. ábrán látható diffrakciós képnek, ahol az α -FeSi₂ nanorészecske ferdén kiáll a Si felületéből.



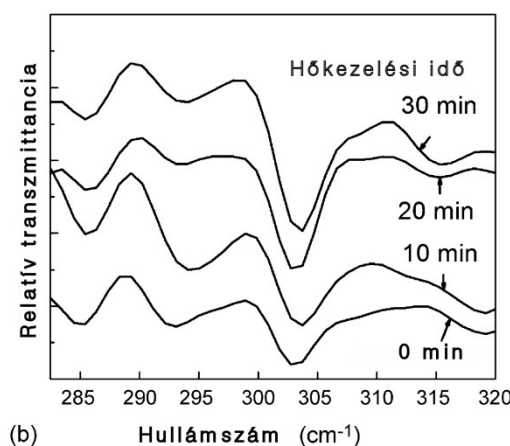
40. ábra: (a) RDE módszerrel 600°C hőmérsékletű Si hordozóra készített vas-szilicid szigetek és Si hordozó elektrondiffrakciós képe a keresztmetszeti mintáról. (b) A felületből ferdén kiálló $\alpha\text{-FeSi}_2$ nanorészecske nagyfelbontású keresztmetszeti TEM képe.

A vas-szilicidek általános ismertetésénél (6. fejezet) már említésre került, hogy az $\alpha\text{-FeSi}_2$ fázis csak magas hőmérsékleten, 950°C felett stabilis, a $\gamma\text{-FeSi}_2$ fázis pedig metastabil. Az RDE hőkezeléssel készített mintáinkban mégis tartósan jelen vannak. Ennek az az oka, hogy epitaxiálisan növekedni képesek a Si(001) hordozón, és hiába metastabilak önmagukban szobahőmérsékleten, az egykristályos Si hordozó/vas-szilicid rendszerben epitaxiális ránövésük által lokális energiaminimum állapotába jutnak. Így, a szobahőmérsékleten az egyensúlyi fázisdiagramban nem szereplő fázisok is mintegy „befagynak” a Si/vas-szilicid rendszerbe. A metastabil $\gamma\text{-FeSi}_2$ fázis illeszkedési hibája a legkisebb Si(001) hordozón, majd ezt követi az $\alpha\text{-FeSi}_2$ és a $\beta\text{-FeSi}_2$ fázis [164]. A TEM vizsgálatok alapján arra lehet következtetni, hogy elsőként a $\gamma\text{-FeSi}_2$ fázis jön létre, és ennek transzformációja eredményezi a kívánatos $\beta\text{-FeSi}_2$ fázis megjelenését.

A TEM megfigyelések eredményeit tovább erősítik az FTIR transzmissziós mérések. A TEM mérések alapján a $\beta\text{-FeSi}_2$ fázis aránya kicsi, azonban mégis észlelhetők a jellegzetes vonalaik [165] a minták infravörös spektrumaiban. A minták normált transzmissziós spektrumai a 41a. ábrán találhatók egyszerű 600°C -os RDE leválasztás és az RDE leválasztást követő, folytatólagos 10, 20 és 30 perces további hőkezelés után. Referenciaként $\beta\text{-FeSi}_2$ vékonyrétegről készült FTIR transzmissziós spektrum is fel van tüntetve az ábrában. A 305 cm^{-1} körüli abszorpciós csúcs a $\beta\text{-FeSi}_2$ fázishoz tartozik [166]. Bár a vizsgált minták spektrumai nagyon hasonlóknak tűnnek, a $\beta\text{-FeSi}_2$ fő csúcsának részletes vizsgálata azt mutatja, hogy az intenzitása növekszik az RDE leválasztást követő hőkezelési idő növekedésével, ahogy a 41b. ábrán bemutatott, kinagyított ábrarészleten látható.



(a)



(b)

41. ábra: (a) RDE módszerrel 600°C hőmérsékletű Si hordozóra készített vas-szilicid szigetek és referencia β -FeSi₂ vékonyréteg FTIR spektrumai, (b) a β -FeSi₂ fő vonalánál levő tartomány kinagyított képe

Az FTIR spektrumok változása alapján arra lehet következtetni, hogy további hőkezeléssel a metastabil fázisok β -FeSi₂ fázissá konvertálhatók.

7.3. RDE növesztést követő hosszú idejű hőkezelések hatása

Az előző fejezetben a transzmissziós elektronmikroszkópos és Fourier-transzformációs infravörös-spektroszkópiás transzmissziós vizsgálatok azt mutatták, hogy Si(001) hordozón reaktív leválasztási epitaxia (RDE) módszerével készített vas-szilicid nanoszerkezetek háromféle vas-diszilicid fázist tartalmaztak. Az is kiderült, hogy az RDE leválasztást követő folytatódó hőkezelés hosszával arányosan egyre növekszik a β -FeSi₂ fázis aránya. Az újabb vizsgálatok motivációját az adja, hogy megnövelt hőkezelési idővel érjük el azt az állapotot, amikor a metastabil, epitaxiálisan „befagyott” fázisok átalakulnak β -FeSi₂ nanoszerkezetekké. Ennek érdekében újabb mintasorozatot készítettünk, ahol a rétegvastagságot csökkentettük, a további hőkezelések idejét megnöveltük abban a reményben, hogy sikerül olyan mintát előállítani, amelyik kizárólag β -FeSi₂ fázist tartalmazó nanoszerkezetekből áll [T14].

Mintakészítés és mérési módszerek

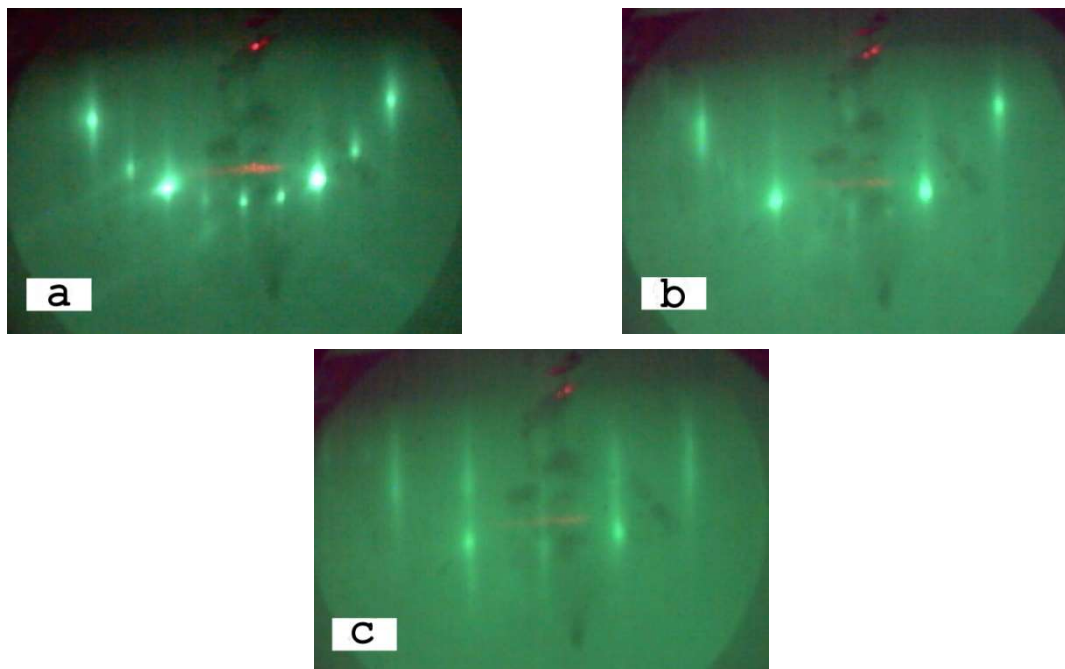
Az új mintasorozatnál is (001) orientációjú, n-típusú Si szeleteket használtunk hordozókként. A készítés körülményei megegyeztek az előző RDE módszerrel készült mintasorozatoknál ismertettekkel. A következő minták készültek:

- (1). 3 nm Fe, RDE (500°C) + 90 perc további hőkezelés a leválasztást követően 500°C-on.
- (2). 3 nm Fe, RDE (500°C) + 60 perc további hőkezelés a leválasztást követően 850°C-on.
- (3). 1 nm Fe, RDE (500°C) + 60 perc további hőkezelés a leválasztást követően 850°C-on.
- (4). 0,3 nm Fe párologtatás szobahőmérsékleten, hőkezelés 500°C-on 15 percig. Azután 1 nm Fe RDE (500°C) + 60 perc további hőkezelés a leválasztást követően 500°C-on.
- (5). 6 nm Fe, RDE (600°C) + 60 perc további hőkezelés a leválasztást követően 850°C-on.

A kialakult vas-szilicid fázisokat és nanoszerkezeteket reflexiós nagyenergiás elektrondiffrakcióval (RHEED), pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM), transzmissziós elektronmikroszkóppal (TEM), atomerő mikroszkóppal (AFM) és Fourier-transzformációs infravörös-spektroszkópiás (FTIR) mérésekkel minősítettük.

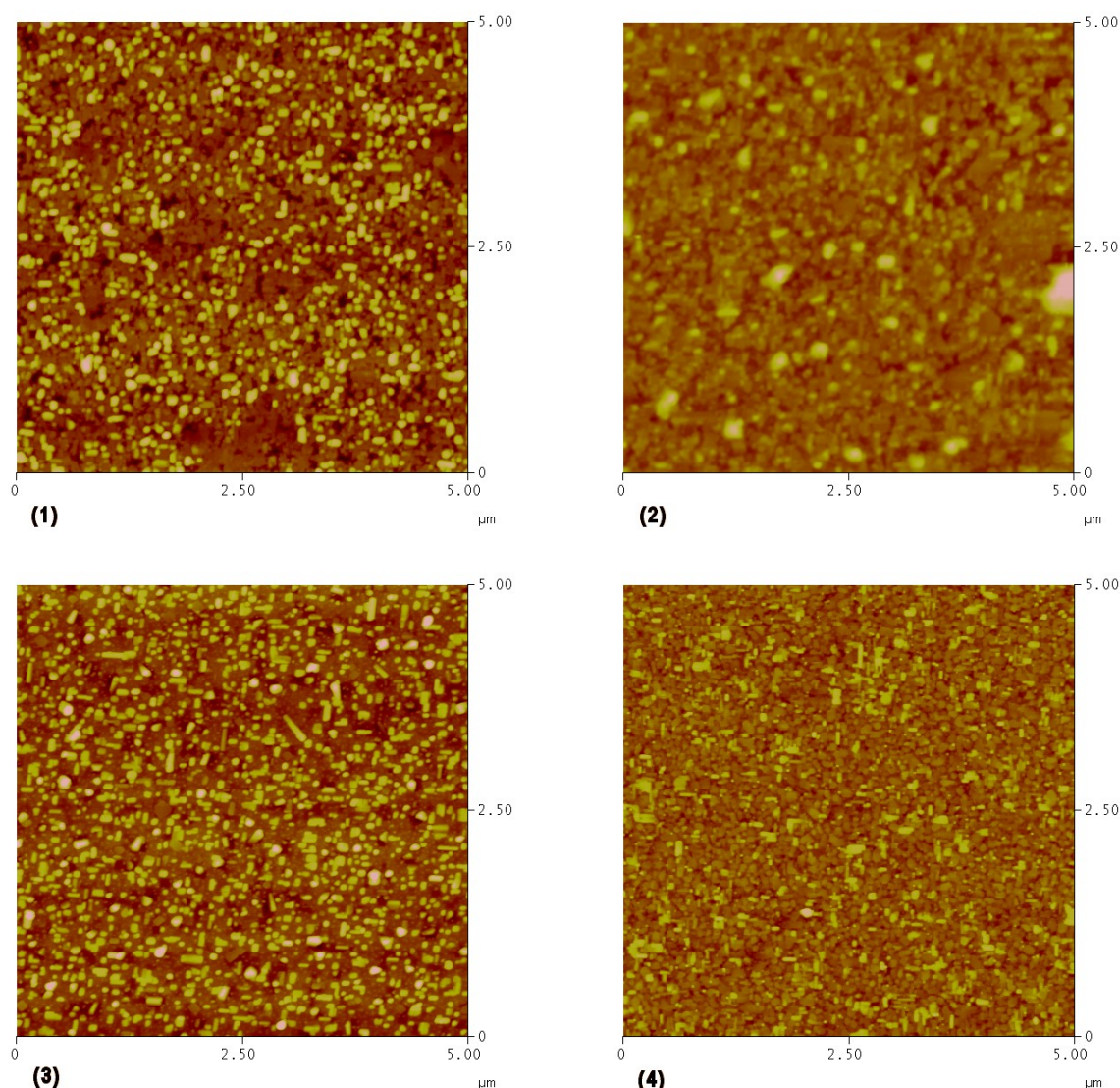
Hosszú idejű hőkezelések hatása vas-szilicid nanoszerkezetek fázisaira és morfológiájára

A vas-szilicid nanoszerkezetek készítése során minden lépést követően felvettük az adott szakaszban a minta felületét jellemző RHEED képet. A 42. ábrán követhetők a (4). minta előállításának szakaszai.



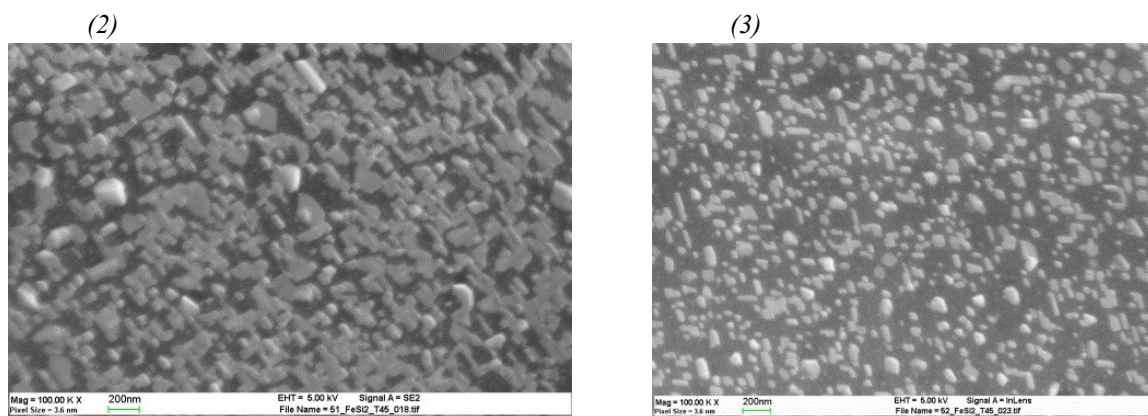
42. ábra: A (4)-es minta készítése közben felvett RHEED képek. (a) A Si(001) hordozó, (b) 3 nm vas párologtatása és 15 perces 500°C-os hőkezelése után, (c) további 1 nm vas RDE típusú leválasztása 500°C-on és további 60 perces hőkezelése után.

Az (1)–(4). minták AFM képei a 43. ábrán láthatók. Minden mintán vas-szilicid nanoszerkezetek találhatók. A szigetek mérete és eloszlása függ a Fe vastagságától, a hőkezelés idejétől és hőmérsékletétől. Az (1). és (2). minták ugyanolyan mennyiségű kiinduló vasat tartalmaztak, csak eltérő hőmérsékletű hőkezelést kaptak. AFM képeiket összehasonlítva látszik, hogy a magasabb hőkezelési hőmérséklet a szigetek számának csökkenését és méretük növekedését hozta magával. Ez az ún. Ostwald-érés jelenségével van kapcsolatban [167, 168], ahol a nagyobb méretű szigetek a környezetük kisebb szigeteinek beolvasztásával növekednek. A kevesebb nagy sziget felülete kisebb, mint a sok kicsié, azaz a folyamat a felületi energia csökkenésével jár. A (2). és (3). minta összehasonlítása azonos hőkezelés mellett az eltérő vastagság hatását mutatja. A szigetek alakja erősen különbözik, és a kevesebb vasból készült mintán nincs jele az Ostwald-érés jelenségének, a vas-szilicid nanoszerkezetek egymásra merőleges irányokba állnak be, igazodva Si(001) hordozóhoz. A (4). minta kombinált mintakészítési eljárásában az első szakasz várhatóan β -FeSi₂ szigetei sablonként szolgálnak a következő RDE leválasztáshoz. Eredményként itt is egymásra merőlegesen orientált nanoszerkezetek jöttek létre.



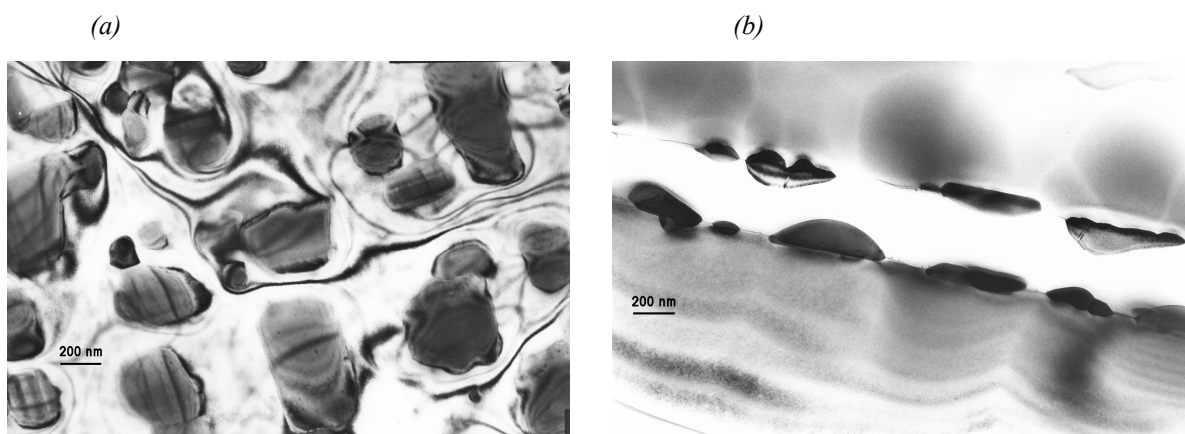
43. ábra: Az (1). - (4). minták AFM képei.

A 44. ábrán a (2). és (3). mintákról készült SEM képek láthatók. A pásztázó elektronmikroszkópos képeken jobb felbontásban látszanak a vas-szilicid szigetek, mint az előző AFM képeken. Az 1 nm kiinduló vas rétegből készült minta (3). nanoobjektumai kisebbek és ritkábban fedik át egymást, mint a 3 nm vasból készült minta (2). szigetei. A rúd alakú nanoszerkezetek egymásra merőleges orientációja azt jelzi, hogy igyekeznek epitaxiálisan beállni a Si(001) hordozó fő irányaiba.



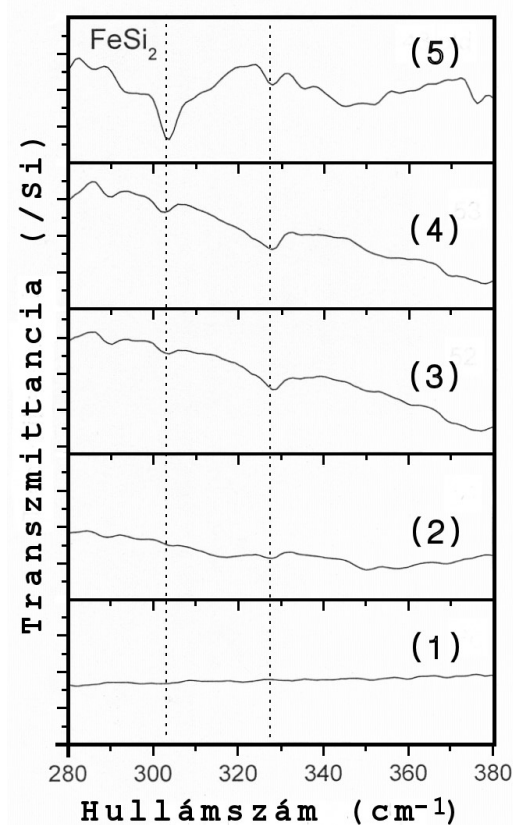
44. ábra: A 3 nm, (2). és 1 nm (3). kiinduló vas rétegből azonos hőkezeléssel készült minták SEM képei.

Az (5). minta referenciaként szolgál annak vizsgálatára, hogy mi történik 6 nm kiinduló vastagságú 600°C-on RDE leválasztással készült, majd 850°C-on 60 percig tovább hőkezelt vas-szilicid nanoszerkezetekkel. A 45a. ábrán látható a minta planáris-, a 45b. ábrán pedig a keresztmetszeti TEM képe. A szigetek mérete erősen megnőtt, és alakjuk az előző fejezetben bemutatott négyszögletessel szemben inkább ún. kupola alakúra változott. Ennek oka elsősorban az Ostwald-érés jelenségében található. A szigetek epitaxiális orientáltsága megmaradt az elektrondiffrakciós mérések szerint.



45. ábra: A 6 nm vas rétegből RDE leválasztással és további 850°C 60 perces hőkezeléssel készült (5). minta (a) planáris és (b) keresztmetszeti TEM képei.

A β -FeSi₂ fázis mennyiségének meghatározásához Fourier-transzformációs infravörös-spektroszkópiát (FTIR) használtunk (46. ábra). Az ábrában a 305 cm⁻¹ abszorpciós csúcs tartozik a β -FeSi₂ fázishoz. Amint látható, kimutatható mennyiségű β -FeSi₂ fázis a magas hőmérsékleten hőkezelt 1 nm vasból készült (3). mintában, a kétféle leválasztás kombinációjával készült (4). mintában és a legnagyobb mennyiség, a 6 nm kiinduló vasat tartalmazó, magas hőmérsékleten tovább hőkezelt (5). mintában található. Ebből azt a következtetést lehet levonni, hogy a metastabil fázisok transzformációja β -FeSi₂ fázissá függ a kiinduló vas mennyiségétől, valamint a hőkezelés hőmérsékletétől és hosszától is. A leghatékonyabb átalakulás az (5). minta esetében figyelhető meg, azonban a hosszú idejű, magas hőmérsékletű hőkezelés miatt az Ostwald-érés hatására, a szigetek a nanométerű tartományból a mikronos tartományba növekednek. Azaz, miközben a fázisarány kedvező irányába mozdul el, a méretnövekedés miatt kedvezőtlen irányú elmozdulás történik a tiszta β -FeSi₂ nanoszerkezetek megvalósításában.



46. ábra: Az (1). - (5). minták FTIR transzmissziós spektrumai.

8. Vas-szilicid nanoszerkezetek kialakítása leválasztást követő hőkezeléssel

Előzmények és motiváció

A vas-szilicid nanoszerkezetek kutatása új lendületet kapott a 21. század első évtizedének végén, a napelem fejlesztés területéről. Környezetvédelmi és gazdaságossági tényezőket figyelembe véve az a javaslat született, hogy a jövő eszközei vékonyréteg típusú napelemek legyenek, és olyan anyagokat kell tartalmazniuk, amelyek bőségesen megtalálhatók a földkéregben. Ugyanakkor kívánatos lenne, hogy ezek az olcsó anyagok ne legyenek mérgezőek és környezetbarátnak legyenek tekinthetők [169]. A leggyakrabban használt félvezető; a szilícium nagy mennyiségben áll rendelkezésre és környezetbarát. Azonban jó hatásfokú napelemhez félvezető minőségű, azaz nagyon tiszta szilíciumra van szükség, amelynek előállítása energiaigényes és drága. Olcsó, környezetbarát napelemek kialakítására tett egyik javaslat szerint, olyan technológiát kell kidolgozni, amelyik nem félvezető minőségű szilíciumot használ.

Alapanyagként napelem minőségűnek nevezett szilíciumot alkalmaznának, amelyik nagy mennyiségben tartalmazhat fémes szennyezőket. Azonban ezek a szennyezések csökkentik a napelem hatásfokát. Későbbi kísérletek megmutatták, ha a fémes szennyezések nanoméretűek és térbeli eloszlásuk periodikus, nagyszámú fémes zárvány sem jelent problémát az eszköz működésére nézve [170]. A fémes szennyezők általában fém-szilícium intermetallikus vegyületek formájában vannak jelen. Az egyik leggyakoribb fémes szennyezés a vas. Terasawa és munkatársai a vas jelenlétét egyenesen hasznosnak gondolták [171], és β -FeSi₂/Si kompozit napelemeket javasoltak, ahol a töltéshordozó keltés a vas-szilicid nanoszemcsékben történne, amelyeknek nagy a fotoabszorpciós állandója, a töltéshordozók mozgása pedig a szilíciumban történne. A vas-szilicidekre tehát potenciális napelem anyagokként tekinthetünk, mind nanorészecske, mind pedig vékonyréteg formában [172-177], amelyek alkotó elemei nagy mennyiségben állnak rendelkezésünkre, nem mérgezőek és olcsók. A vas-szilicid fázisok közül különösen figyelemre érdemes a β -FeSi₂, amellyel elméletileg 23%-os napelem hatásfok érhető el.

A korábbi vizsgálataink azt mutatták, hogy a reaktív leválasztási epitaxia (RDE) módszerrel készült vas-szilicid nanoszerkezetek esetén a metastabil γ -FeSi₂ és α -FeSi₂ fázisok epitaxiálisan stabilizálódnak a Si-n, és részleges átalakításuk β -FeSi₂ fázissá hosszú hőkezelést igényel, de az Ostwald-érés következtében a méretük megnő. Szobahőmérsékletű leválasztás és azt követő hőkezelés esetén viszont β -FeSi₂ rétegeket sikerült előállítanunk (6. fejezet). Ezért a mintakialakítási körülményeket úgy állítottuk be, hogy szobahőmérsékletű leválasztás esetén is sikerüljön létrehozni a vas-szilicid nanoszerkezeteket. Azonban, amint a fejezet további részeiben látni fogjuk, az epitaxiálisan befagyott metastabil fázisoktól ezzel a módszerrel sem sikerült megszabadulni.

Mintakészítés és mérési módszerek

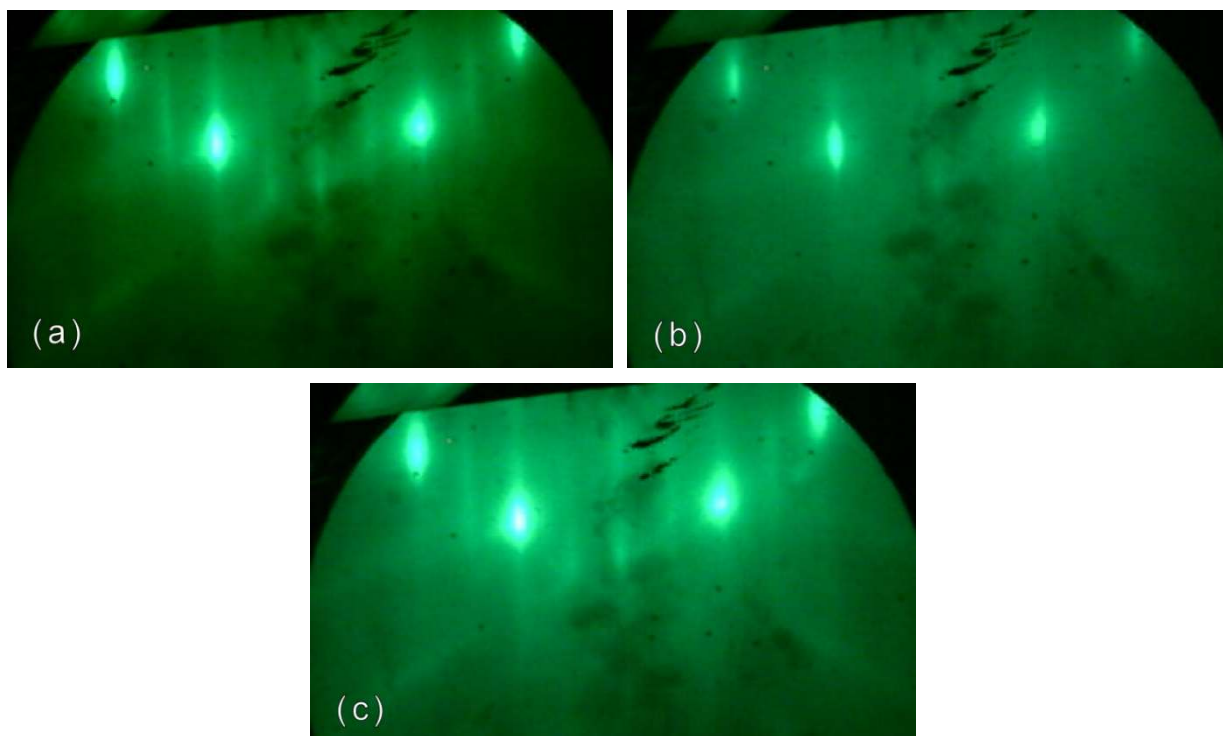
Az új mintasorozatnál p-típusú, (001) orientációjú és n-típusú, (111) orientációjú Si szeleteket használtunk hordozókként, amelyeket a vákuumkamrába helyezés előtt hígított HF-be mártottunk. A vas párologtatása előtt a szeleteket 5 percre 850°C-ra melegítettük. A

párolgatási sebesség 0,01-0,02 nm/sec volt, és a háttérnyomás jobb volt 3×10^{-6} Pa értéknél. Nagyszámú minta készült, amelyeknél a kiinduló vas réteg vastagsága a 0,1-6,0 nm tartományban változott, és a leválasztás szobahőmérsékleten történt. Az egyes minták párolgatást követő hőkezeléseinek három különböző hőmérsékletet használtunk (500, 600 és 850°C). A hőkezelési idők 10 és 60 perc között változtak. Ezekkel a paraméterekkel több mintasorozat állt össze a vastagság, a hőkezelési hőmérséklet és idő függvényében. A kialakult vas-szilicid nanoszerkezetek kialakítás közben reflexiók, nagyenergiás elektrondiffrakcióval (RHEED), majd a mintakészítés után pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM), atomerő mikroszkóppal (AFM) és Raman-mikroszkópiával minősítettük.

8.1. Vas-szilicid nanoszerkezetek kialakulása a hőkezelési hőmérséklet és a vastagság függvényében Si(001) hordozón

Kísérleteinkben 0,1 és 1,0 nm vas rétegek esetén különböző hőmérsékletű hőkezelések hatását (hőmérsékletfüggés), valamint azonos hőkezelés mellett 0,1, 0,3, 0,6 és 1,0 nm vas réteg hatását (vastagságfüggés) vizsgáltuk vas-szilicid nanoszerkezetek kialakulására [T15, T16].

A mintakészítés során a teljes folyamatot követtük RHEED mérésekkel, ahol az elektronsugár iránya egybeesett a Si <110> iránnyal az összes mintára. Példaként a 47. ábrán 0,1 nm vasból 500°C-os, 60 perces hőkezeléssel kialakított minta fejlődése látható.

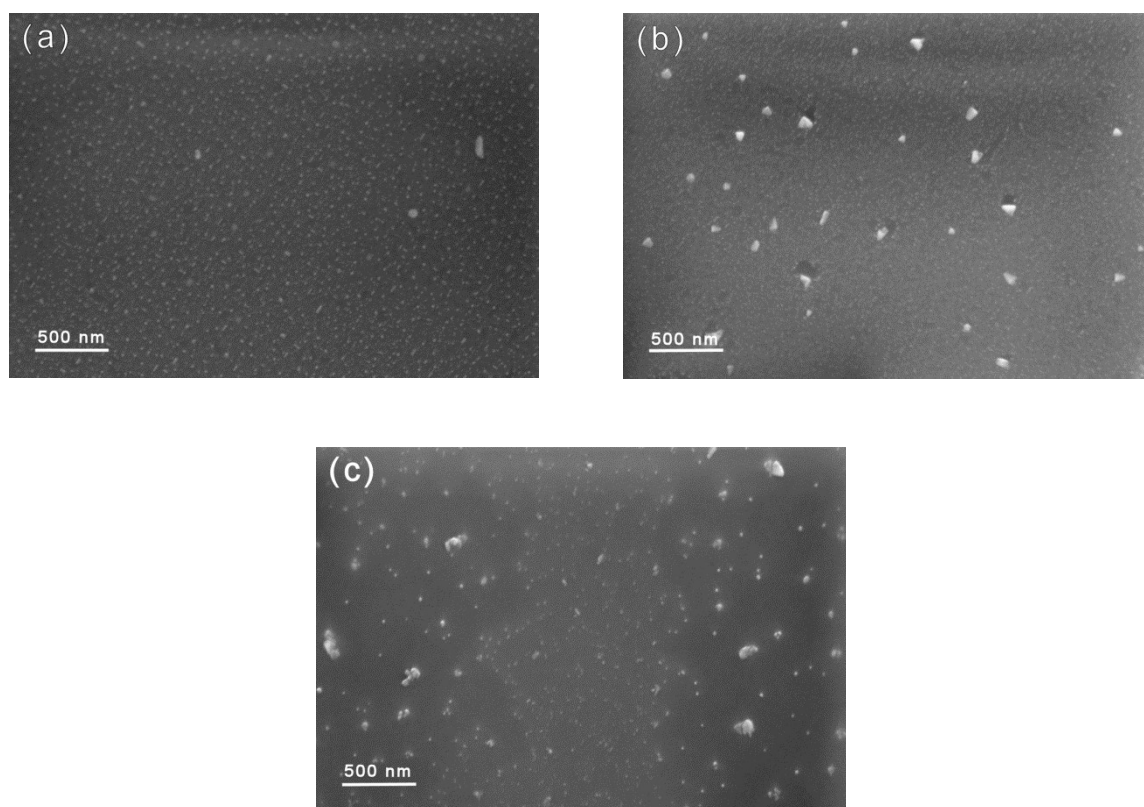


47. ábra: Mintakészítés közben felvett RHEED képek. (a) A Si(001) hordozó, (b) 0,1 nm vas párolgatása és (c) 500°C-os 60 perces hőkezelése után.

A 47a. ábrán a megtisztított és hőkezelt Si(001) hordozó RHEED képe látható, ami 2x1-es felületei rekonstrukciót mutat. A 47b. ábra 0,1 nm vas rápárolgatása utáni állapotot rögzíti.

Észrevehető, hogy a rekonstrukció eltűnt és a vonalak gyengültek, a nagyon vékony vas réteg rágózölése következtében. A 47c. ábra 60 perces 500°C-os hőkezelést követően mutatja a minta felületének állapotát, ahol újra megjelent a 2x1-es rekonstrukció utalva az újra fedetlenné vált Si felület jelenlétére és a kialakult vas-szilicid epitaxiális jellegére.

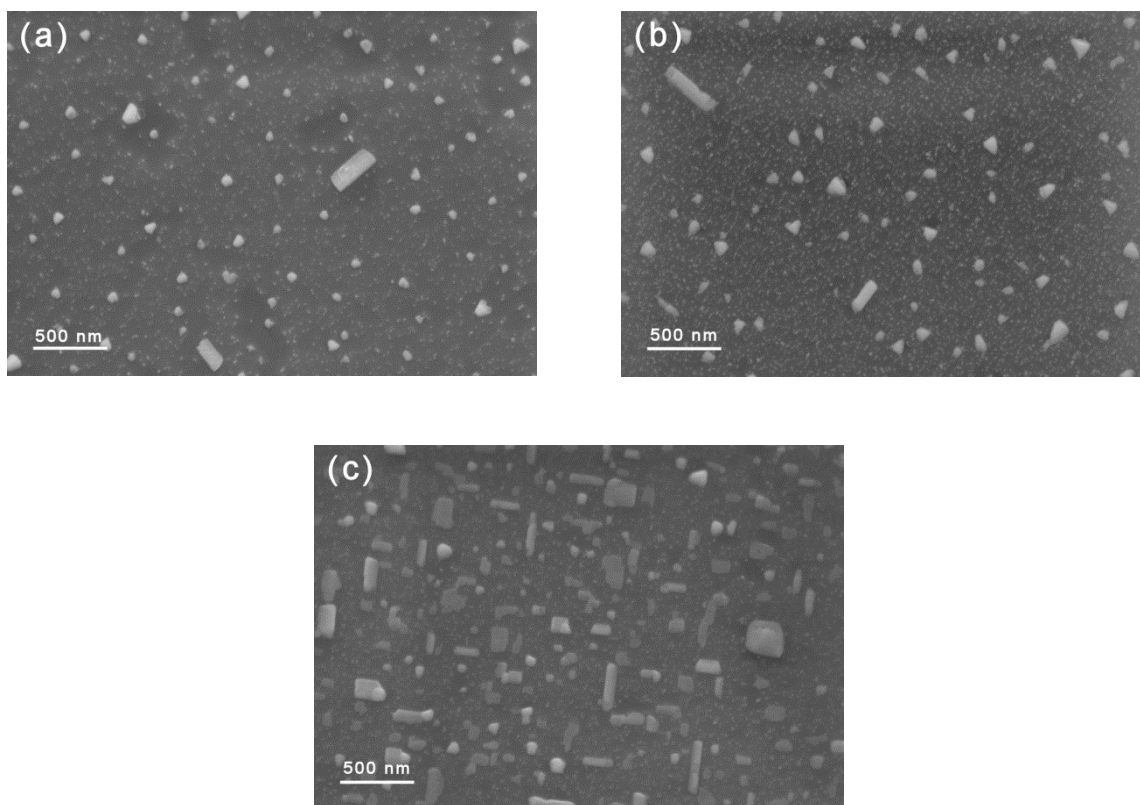
A pásztázó elektronmikroszkópos felvételek alapján megállapítható, hogy mindegyik minta felületén megjelentek a vas-szilicid nanoobjektumok. A hőkezelési hőmérséklettől függő felületi nanoszerkezetek a 48a-c. ábrákon láthatók. A kiinduló Fe réteg vastagsága minden mintára 0,1 nm volt, a hőkezelések 60 percig tartottak és a hőkezelési hőmérsékletek rendre (a) 500°C, (b) 600°C, (c) 850°C voltak. Itt meg kell jegyezni, hogy a 0,1 nm-es vastagság a rezgőkvarcos vastagságmérésből származik, ami tömeget mér. Jelentése az, hogy olyan tömegű anyag került a hordozóra, ami, ha egyenletesen el lehetne teríteni, 0,1 nm vastagságú réteggel lenne azonos. A 0,1 nm-es vastagságon tehát, nominális vastagságot kell érteni, nem valódi réteget, hiszen az egyes atomok kiterjedése is meghaladja a 0,1 nm-es méretet. Emiatt, az ilyen vékony a kiinduló vas rétegünk nem lehet folytonos.



48. ábra: 0,1 nm vas rétegből kialakult vas-szilicid nanoszerkezetek pásztázó elektronmikroszkópos képei (a) 500°C-os, (b) 600°C-os, (c) 850°C-os, 60 perces hőkezelése után.

A SEM képekből látható, hogy a nanoobjektumok mérete növekszik a hőkezelési hőmérséklet emelkedésével. A nanoobjektumok maximális mérete a 48. ábra alapján: (a) 20 nm, (b) 80 nm, (c) 150 nm. Ugyanilyen hőkezelési hőmérsékletfüggő vizsgálatot végeztünk el 1,0 nm kiinduló vastagságú vas réteggel. Ekkor a kialakult vas-szilicid nanoszerkezetek kristálylapokkal határoltakká váltak. A vas-szilicid nanoobjektumok méretének hőmérsékletfüggése megegyezett a 0,1 nm-es mintasorozathoz tapaszalt változással.

A kiinduló vas rétegvastagságától függő vas-szilicid nanoszerkezet kialakulás a 48c és 49a-c. ábrákon követhető (Az előző hőmérsékletfüggő mintasorozat utolsó (c) ábrája egyben a vastagságfüggő mintasorozat első ábrája). Itt mindegyik minta esetében 850°C -on 60 percig tartott a hőkezelés. A nominális kiinduló rétegvastagságok rendre (48c. ábra): 0,1 nm, (49a. ábra): 0,3 nm, (49b.): 0,6 nm, (49c.): 1,0 nm voltak. A kialakult vas szilicid nanoobjektumok maximális méretei: (48c.): 150 nm, (49a.): 250 nm, (49b.): 300 nm, (49c.): 350 nm. Növekvő vastagsággal a maximális-közeli méretű szigetek aránya is növekedett.



49. ábra: Vas-szilicid nanoszerkezetek pásztázó elektronmikroszkópos képei 850°C -os, 60 perces hőkezelés után, ahol a kiinduló vas rétegek vastagsága (a) 0,3 nm, (b) 0,6 nm, (c) 1,0 nm volt.

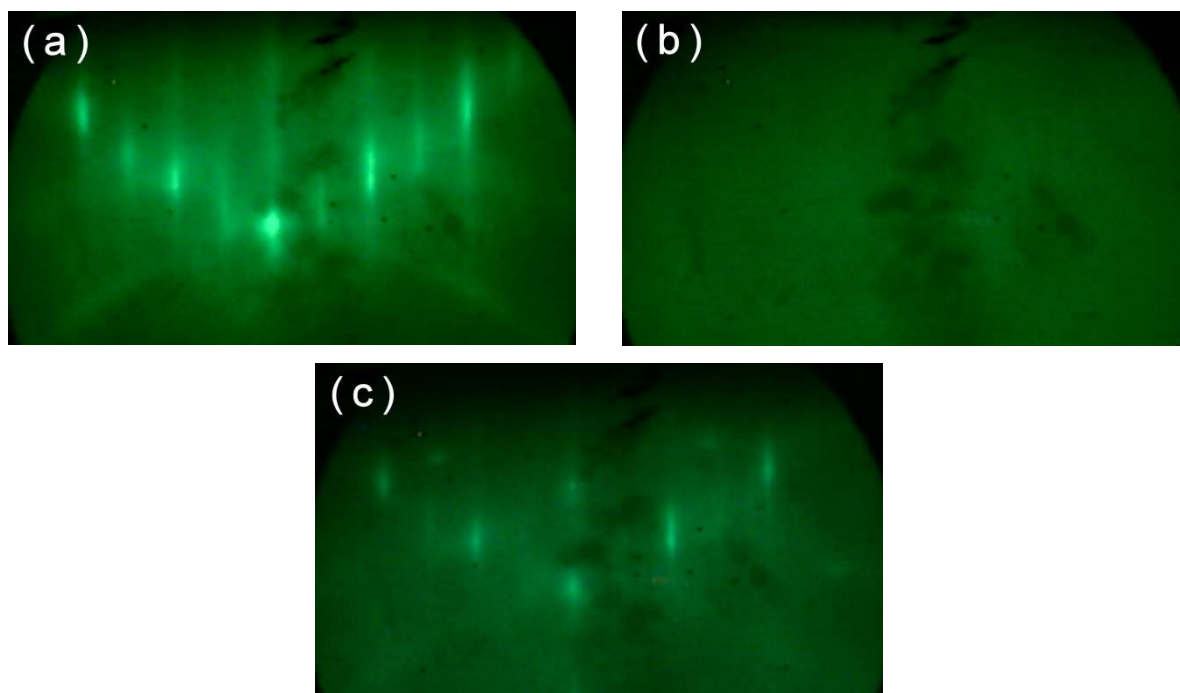
A kialakult vas-szilicid nanoszerkezetek mérete és eloszlása függ a kezdeti Fe réteg vastagságától és a hőkezelés hőmérsékletétől is. A szigetek sűrűsége csökkent a hőkezelési hőmérséklet növekedésével, miközben méretük növekedett. Hasonlóképpen, a vastagabb rétegekből készült mintákon a nanoszerkezetek mérete is nagyobb, sűrűségük pedig kisebb, amennyiben figyelembe vesszük a nagyobb és kisebb méretű szigeteket is. Ezek a változások az Ostwald-érés jelenségének tudhatók be, ugyanis a leválasztás utáni hőkezelés közben már nem érkezik újabb anyagmennyiség, ezért más mechanizmusok nem játszanak lényeges szerepet [178]. Kivételes esetben egymáshoz közeli objektumok esetén előfordulhat azok egybeolvadása [179]. Azonban a nagyobb méretű nanoszerkezetek közelében található kiürített területek az Ostwald-érés elsődleges szerepét bizonyítják.

Az 1 nm kiinduló vas rétegből készült mintán a nanoszerkezetek általában megnyúlt, szögletes alakúak, amelyek egymásra merőleges irányokban jelennek meg, epitaxiálisan ránövekedve a Si(001) hordozóra. A vékonyabb vas rétegből készült minták jellegzetesen

háromszög és rendezetlen alakú nanoszerkezeteket tartalmaznak, azonban ezek is egymásra merőleges irányokban orientáltak a Si(001) hordozón.

8.2. Vas-szilicid nanoszerkezetek kialakulása a hőkezelési idő függvényében Si(001) hordozón

Kísérleteink során megvizsgáltuk a hőkezelési idő hatását vas-szilicid nanoszerkezetek kialakulására [T17, T18]. Ennél a sorozatnál egységesen 1 nm kiinduló vastagságú Fe rétegeket párologtattunk, és a rétegtékezt követő hőkezelés hőmérséklete 850°C volt minden mintára. A hőkezelési idők különböztek: 10, 20, 30, 40 és 50 percig tartottak az egyes darabokra.

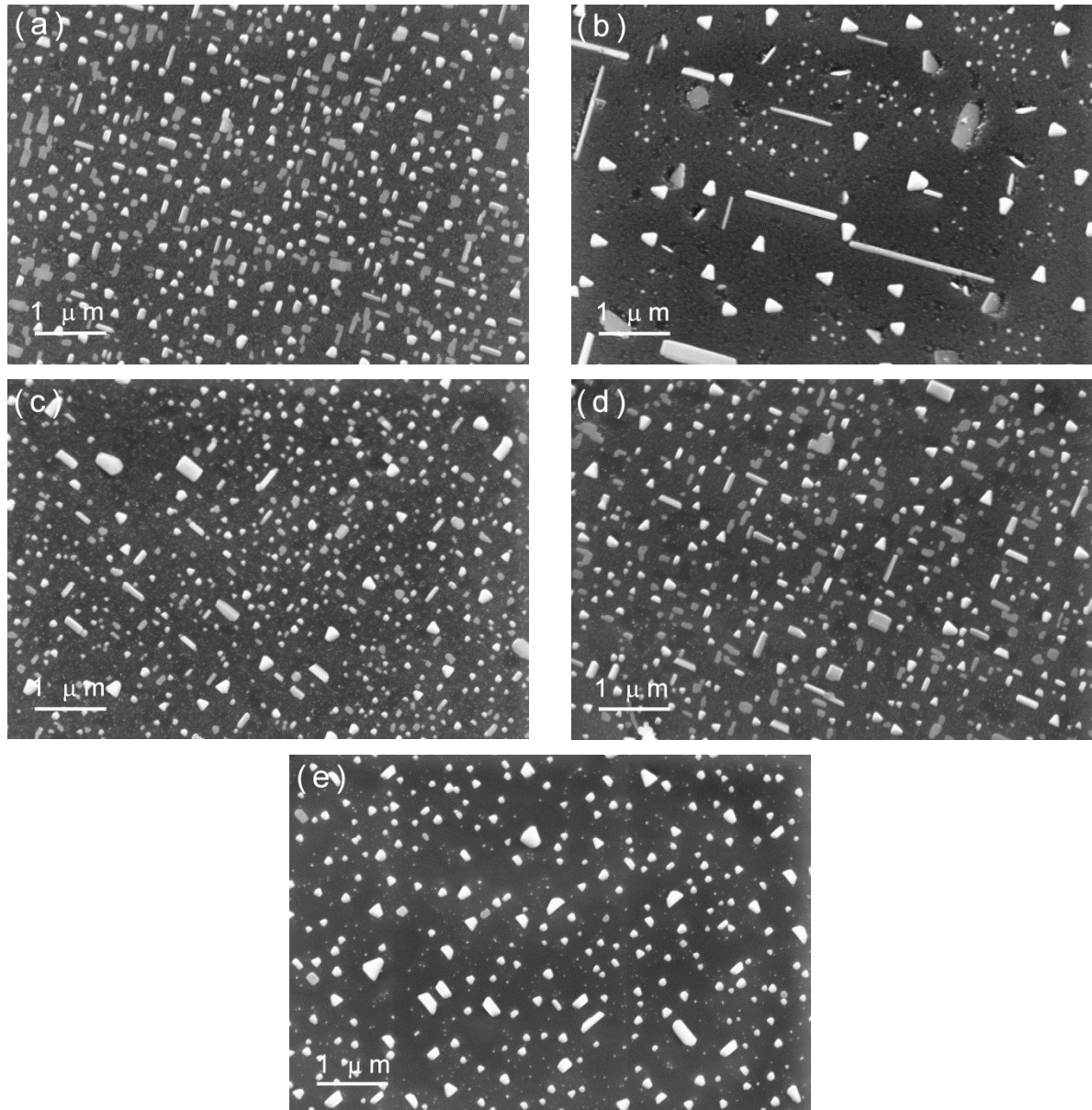


50. ábra: Mintakészítés közben felvett RHEED képek. (a) A Si(001) hordozó, (b) 1,0 nm vas párologtatása és (c) 850°C-os 10 perces hőkezése után.

Az 50a. ábrán látható a megtisztított, hőkezelt Si(001) hordozóról készült RHEED kép, amelyen az éles 2x1 rekonstrukció mellett még gyenge ún. Kikuchi vonalak is felfedezhetők, ami a felület nagyfokú tisztaságára utal. 1,0 nm vas rápárologtatása után a hordozótól származó vonalak teljesen eltűnnek (50b. ábra), egyben azt is mutatva, hogy a vas réteg sem egykristályos jellegű. Az 50c. ábrán látható RHEED kép 10 perces 850°C-os hőkezelés után készült. A vonalak gyengék és diffúzak, jelezvén, hogy a felület nem tökéletes minőségű, ami a szigetes morfológia következménye. A hosszabb ideig hőkezelt többi mintáról készült RHEED képek, alapvető jellegzetességeiket tekintve, teljesen hasonlóak az 50. ábrán láthatókhoz.

A vas-szilicid nanoszerkezetek hőkezelési időtől függő kialakulásáról készült SEM képek az 51a-e. ábrákon láthatóak. Mindegyik mintán vas-szilicid nanoszerkezetek találhatók, de a hőkezelési idő függvényében morfológiai különbségek felfedezhetők közöttük. A

szigetek sűrűségében lokális minimumot mutat a 20 perces hőkezelt minta (51b. ábra), ahol a jellemző alakzatok a háromszög és a huzal vagy rúd alakzat, amelyek egymásra merőleges irányokban rendeződnek. A szilicid anyag összegyűlt a hosszú rudakban, ennek következménye a tapasztalt nanoszerkezet sűrűség minimum.



51. ábra: 1 nm kiinduló vastagságú Fe rétegből készült vas-szilicid nanoszerkezetek pásztázó elektronmikroszkópos képei 850°C-os, (a) 10, (b) 20, (c) 30, (d) 40, (e) 50 perces hőkezelt követően.

A másik minimum részecskesűrűséget mutató minta az 50 perces hőkezelt, ahol ismét az Ostwald-érés jelenségével találkozunk. A hosszú hőkezelti idő alatt a nagyobb szigetek beolvasztják a környezetük apróbb részecskéit, ennek következtében látszanak a nagyobb objektumok közelében a kiürített területek. A 10, 30 és 40 perces hőkezelt minták jellemző alakzatai a kupola alak, a háromszög, a négyzetes, a rúdalak és a véletlenszerű alakzatok. Azonban mindegyik típusra jellemző az egymásra merőleges kétféle orientáció, ami

alkalmazkodik a Si(001) hordozó fő irányaihoz. A részecskék sűrűsége kis fluktuációt mutat, és méretük mérsékelten növekszik a hőkezelési idővel.

A vas-szilicid nanoszerkezetekről az AFM mérések a TEM képekkel megegyező morfológiát mutattak. A kopogtató üzemmódú mérés során az AFM tű rezgési amplitúdója 20 nm volt. A felületi érdesség értékek az 4. táblázatban láthatóak.

Minta [hőkezelési idő]	Átlagos magasság	Négyzetes átlag eltérés [rms]
Referencia	3.97 nm	1.00 nm
10 min	16.91 nm	10.33 nm
20 min	25.6 nm	12.76 nm
30 min	12.72 nm	8.33 nm
40 min	35.7 nm	12.9 nm
50 min	95.1 nm	48.8 nm

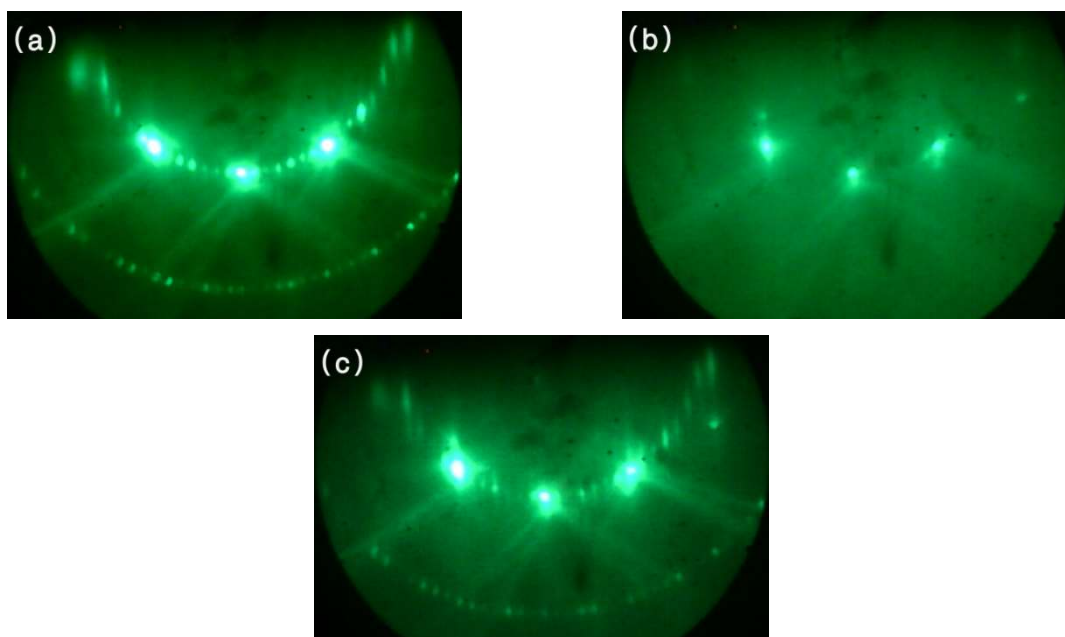
4. táblázat: A vas-szilicid nanoszerkezetek átlagos magassága és négyzetes átlag eltérése a különböző hőkezelési idők esetén.

A mérésekhez referenciaként ugyanolyan Si darabot használtunk, mint amire a vas-szilicid nanoszerkezetek készültek. Az átlagos magasság érték a nanoszerkezetekre vonatkozik, a négyzetes átlag eltérés mutatja az adott hőkezelési időnél az átlagértéktől való eltérést, ami további ismeretet ad a nanoobjektumok magasságeloszlásáról. A vas-szilicid nanoszerkezetek magassága növekvő tendenciát mutat a hőkezelési idő növelésével. Miközben egyidejűleg a laterális méret is mérsékelten növekszik. Így, az egyes nanoobjektumok térfogata és a benne foglalt anyagmennyiség is növekszik a fentebb említett Ostwald-érés következtében.

8.3. Vas-szilicid nanoszerkezetek kialakulása Si(111) hordozón

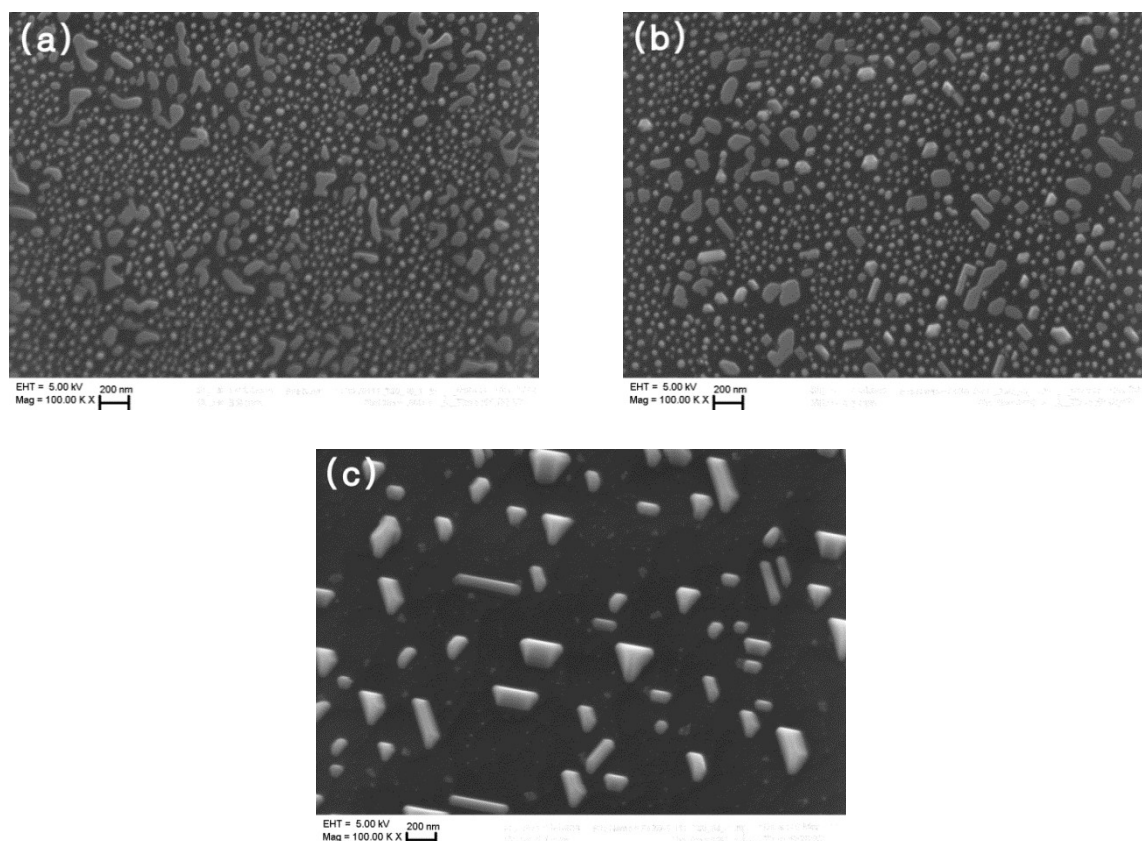
Si(111) alapú mintákon vizsgáltuk a hordozó orientációjának hatását vas-szilicid nanoszerkezetek kialakulására. A hőkezelési hőmérséklet és a kiinduló Fe réteg vastagságának függvényében figyeltük meg a kialakuló vas-szilicid nanoszerkezetek morfológiáját. A hőkezelési idő egységesen 10 perc volt minden mintára. A kialakulást RHEED mérésekkel követtük, és a morfológiát pásztázó elektronmikroszkópia segítségével tettük láthatóvá. A minták β -FeSi₂ fázisarányait Raman-mikroszkópiával vizsgáltuk [T19].

Az 52a. ábrán látható a tiszta, kihőkezelt Si(111) hordozóról készült RHEED kép, amelyen elfogadható minőségű 7x7 rekonstrukció és Kikuchi vonalak láthatóak. 0,1 nm vas párologtatása után a rekonstrukció megszűnik (52b. ábra), de a Si fő vonalai gyengén átlátszanak a nem teljes fedettség következtében. Az 52c. ábrán látható RHEED kép 10 perces 850°C-os hőkezelés után készült. Ekkor visszkapjuk a Si(111)-re jellemző 7x7 rekonstrukciós képet, arra utalva, hogy a kialakult vas-szilicid nanoszerkezetek, csak csekély mértékben fedik a hordozót.



52. ábra: Mintakészítés közben felvett RHEED képek. (a) A Si(111) hordozó, (b) 0,1 nm vas párologtatása és (c) 850°C-os 10 perces hőkezelése után.

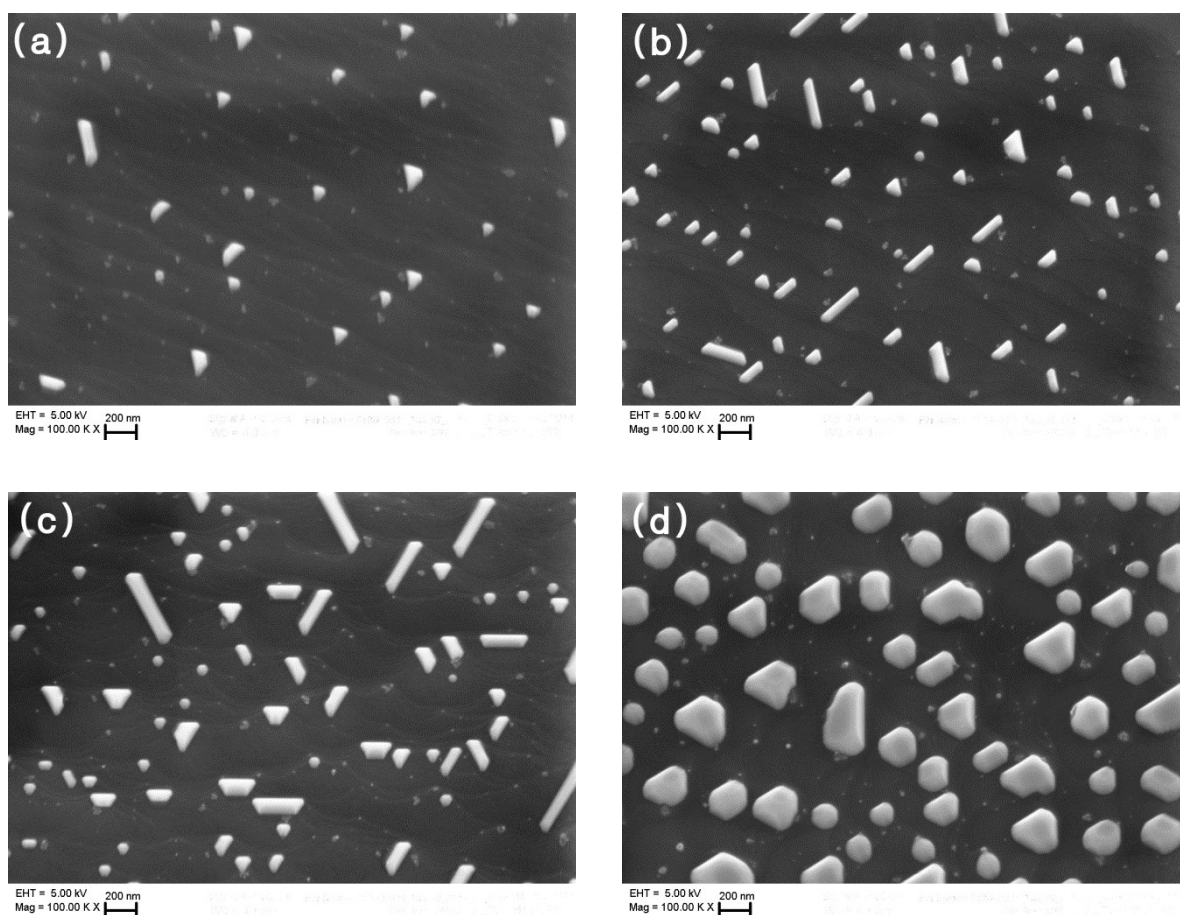
A vas-szilicid nanoszerkezetek kialakulását a hőkezelési hőmérséklet függvényében az 53a-c. SEM ábrákon követhetjük, ahol a kiinduló Fe rétegvastagság 1 nm volt, a hőkezelési idő pedig 10 perc. A hőkezelési hőmérsékletek: 53a. ábra: 500°C, 53b. ábra: 600 és 53c. ábra: 850°C.



53. ábra: 1 nm vasból 10 perces hőkezeléssel kialakított vas-szilicid nanoszerkezetek SEM képei, ahol a hőkezelési hőmérsékletek (a) 500°C, (b) 600°C, (c) 850°C.

500°C-os hőkezelés esetén, a mintán a SEM felvételek szabálytalan foltokat és kör alakú szigeteket mutatnak (53a. ábra). A 600°C-on hőkezelt mintán (53b. ábra) is hasonló foltok és szigetek találhatók, de a sűrűségük csökken az 500°C-os hőkezeléshez képest. Ezen kívül, kis számban megjelentek pálcika alakú képződmények, amelyek a hordozó által meghatározott irányokba álltak be. A 850°C-on hőkezelt mintán nagy, kiterjedt foltok egyáltalán nincsenek, a részecskesűrűség lényegesen lecsökkent (53c. ábra). A nanorészecskék többsége határozott, kristálylapokkal határolt alakot vett fel, és egymással 60°-os szöget bezáró irányokba állt be a Si(111) hordozó felületi geometriáját követve. Az objektumok sűrűsége is lényeges csökkenést mutat, miközben a méretük megnőtt.

A kiinduló Fe rétegvastagság függvényében kialakult vas-szilicid nanoszerkezetek az 54a-d. ábrákon láthatók. A hőkezelési hőmérséklet minden mintára 850°C, a hőkezelési idő pedig 10 perc volt. A kiinduló Fe rétegek vastagságai: 54a. ábra: 0,1 nm, 54b. ábra: 0,3 nm, 54c. ábra: 0,6 nm, 54d. ábra: 3 nm. Ebbe a sorba beilleszthető az előző 53c. ábra, ahol a Fe rétegvastagság 1 nm volt, az 54a-d. ábrák mintáival megegyező hőkezeléssel.

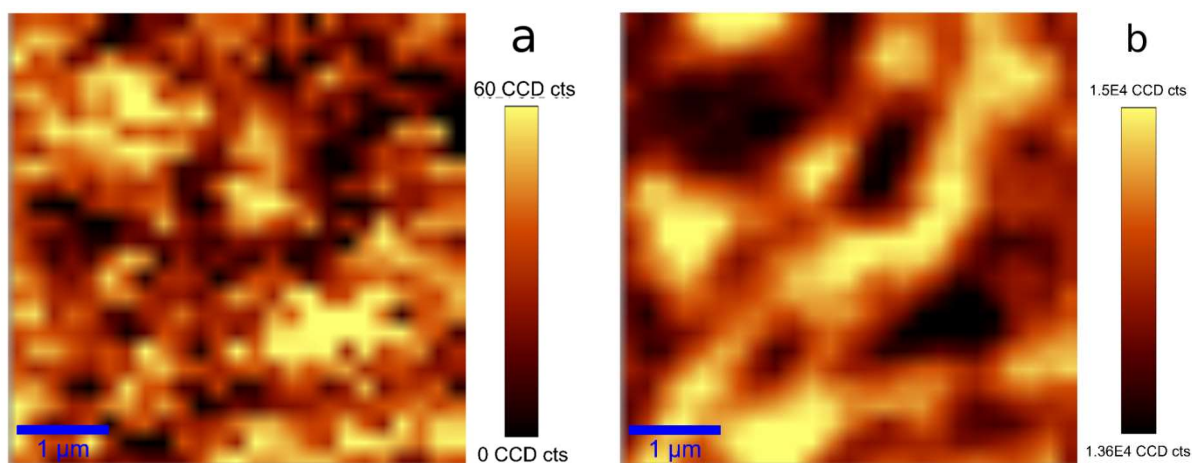


54. ábra: Vas-szilicid nanoszerkezetek kialakulásának SEM képei 850°C-os, 10 perces hőkezelést követően, (a) 0,1 nm, (b) 0,3 nm, (c) 0,6 nm, (d) 3 nm kiinduló Fe rétegvastagság függvényében.

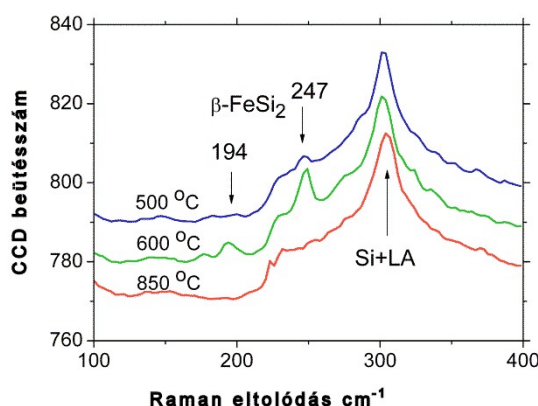
Amint látható a rétegvastagság növekedésével, ami egyben a rendelkezésre álló anyagmennyiség növekedését is jelenti a vas-szilicid nanoszerkezetek sűrűsége és a mérete is növekszik. Jellemző rájuk a határozott geometriai alakzat és a hordozó fő irányába való orientálódás. Ezek a megállapítások a 3 nm vasat tartalmazó mintánál (54d. ábra) már csak

részben teljesülnek. Ezen objektumok többségének minden dimenziója meghaladja már a 100 nm-es értéket, ezért igazából már nem is tekinthetők nanoszerkezeteknek.

A minták β -FeSi₂ tartalmának meghatározására 488 nm-es hullámhosszú lézerrel, szobahőmérsékleten felvett Raman-spektrumokat használtunk ("WITec alpha 300 RSA" konfokális Raman-mikroszkóp).



55. ábra: Az 1 nm vasból készült, 600°C-on, 10 percig hőkezelt minta (a) β -FeSi₂ fázis Raman-csúcsainak térképe, a 240-270 cm⁻¹ tartományban integrálva, 5 μm x 5 μm-es területen. (b) Az ugyanezen a területen felvett szilícium Raman-csúcsok térképe a 470-570 cm⁻¹ tartományban integrálva.



56. ábra: Az 1 nm vasból készült, 500, 600 és 850°C-on, 10 percig hőkezelt minta 100-400 cm⁻¹ tartományban integrált, a β -FeSi₂ fázist mutató Raman-spektrumai. A jobb láthatóság érdekében a spektrumok el vannak tolvá egymáshoz képest függőleges irányban.

Mivel a Raman-mikroszkóp laterális felbontása 250 nm körüli érték, - ami nem elegendő arra, hogy egyetlen részecske összetételét meghatározzuk, - ezért csak a β -FeSi₂ fázist tartalmazó részecskék sűrűségét tudjuk megmérni. Az 55a. ábrán láthatjuk az 1 nm vasból készült, 600°C-on, 10 percig hőkezelt mintán, a β -FeSi₂ fázis Raman-csúcsainak térképét (a 240-270 cm⁻¹ tartományban integrálva), egy 5 μm x 5 μm-es területen. Az ugyanezen a területen felvett szilícium Raman-csúcsok térképe (a 470-570 cm⁻¹ tartományban integrálva) az 55b. ábrán látható. Az 55a. és 55b. térképek antikorrrelációban vannak, azaz a β -

FeSi₂ részecskék elnyomják a szilícium Raman-vonalait. A szilicid részecskék a felület csak kisebb részét foglalják el, ezért a spektrumokban a szilícium vonala a domináns. Az 56-as ábrán láthatók a teljes mért területre, a 100-400 cm⁻¹ tartományban integrált β -FeSi₂ Raman-spektrumok, az 1 nm vasból készült, 10 percig 500, 600 és 850°C-on hőkezelt mintákra. (A jobb láthatóság érdekében a spektrumok el vannak tolva egymáshoz képest függőleges irányban.) A spektrumok azt mutatják, hogy mérhető mennyiségben csak az 500 és 600°C-on hőkezelt minták tartalmazzák a β -FeSi₂ fázist. A 600°C-os hőkezelés a legkedvezőbb Si(111) hordozón a β -FeSi₂ fázis kialakítására. A 850°C-on hőkezelt minta spektruma nem mutatja a β -FeSi₂ fázis jelenlétét.

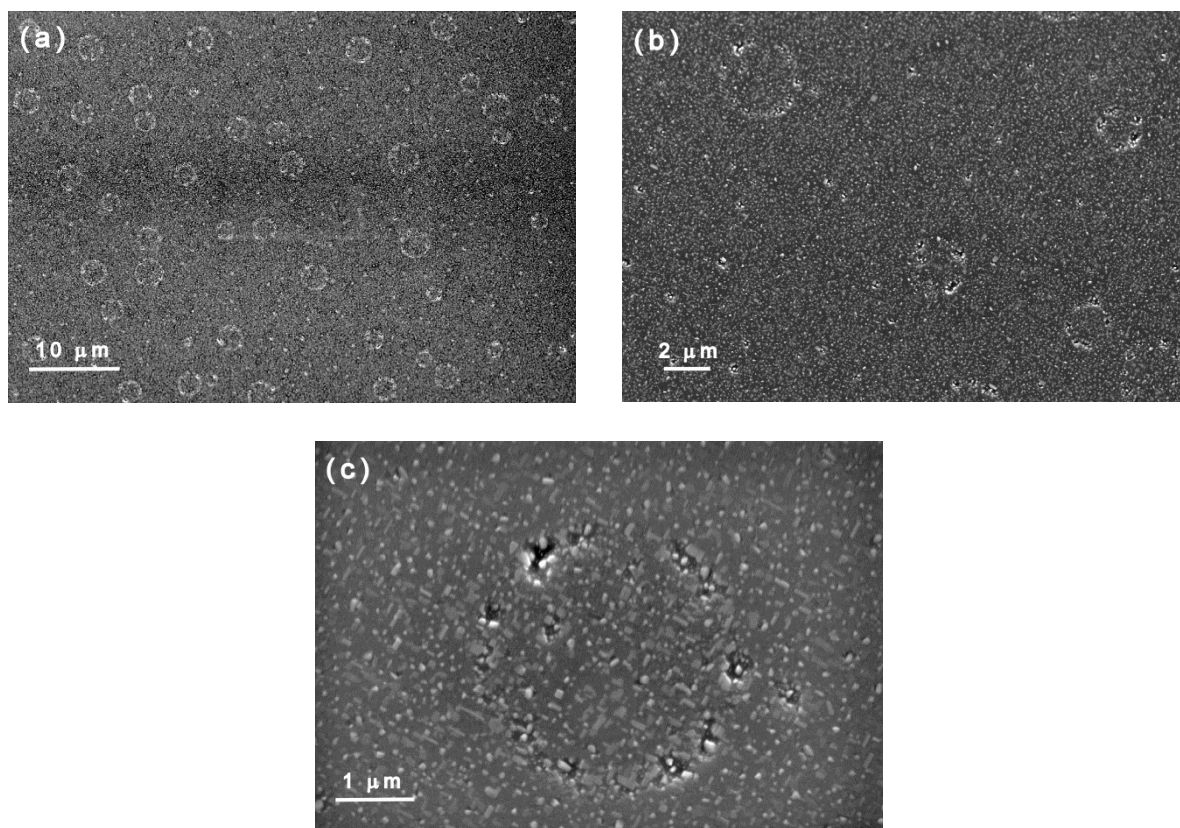
8.4. Vas szilicid nanoszerkezetek nukleáció kontrollált növekedése Si(001) hordozón

A megelőző vas-szilicid vékonyrétegekről szóló fejezetekben (pl. 6. fejezet) már említésre került, hogy a rétegek durva felülete a FeSi fázisból β -FeSi₂ fázissá átalakulás nukleáció kontrollált növekedési módjából következik. Felmerül a kérdés, vajon a szobahőmérsékleten leválasztott vas réteg nanoszerkezetű vas-sziliciddé alakulására lehet-e hatása ennek a nukleáció kontrollált fázisátalakulásnak [T20].

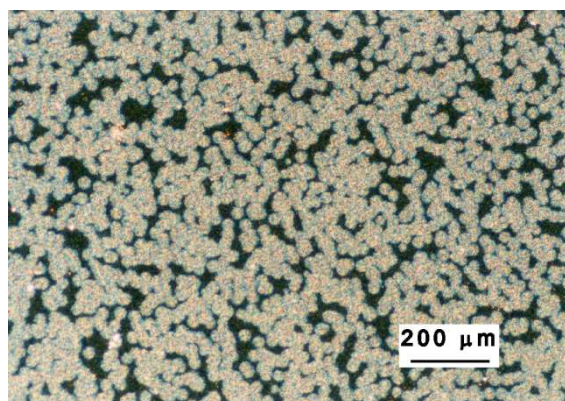
Ennek jelét a nagyszámú különböző módon készített vas-szilicid nanoszerkezeteket tartalmazó mintáink közül egyetlen mintán tapasztaltuk. Ez a minta 1 nm Fe rétegből készült 600°C-os és 60 perces hőkezeléssel Si (100) hordozón. Az erről a mintáról készült kis nagyítású SEM képen véletlenszerű eloszlásban, 4-6 mikrométer átmérőjű kör alakzatok láthatók (57a. ábra). A mikroszkóp nagyítását növelve a körök belső szerkezete is feltárul (57b-c. ábrák). A körök határvonala is nanoszerkezetekből áll, amelyek lokálisan nagyobbak a szomszédjaiknál, és körülöttük kiürített területek találhatók.

Felmerül a kérdés, hogy mi okozza ezeket a kör alakú képződményeket. Ennek megválaszolásához egy kiegészítő mintát is készítettünk, ahol 30 nm vasat gödültünk Si hordozóra és 600°C-on 5 percig hőkezeltük. A mintáról készült optikai mikroszkópos kép az 58. ábrán látható. Ennek felületén sűrű, véletlen eloszlású, nagyrészt összekapcsolódott, ~20 mikrométer átmérőjű, kör alakú objektumok látszanak.

Ez a geometria jellemző a nukleáció kontrollált típusú, szilárdfázisú, szilicid-képző reakciókra. A nukleáció kontrollált szilárdfázisú reakciók durva felületeket eredményeznek a különböző helyeken meginduló fázismagok összenövése következtében. A kérdés az, hogy a vas-szilicid nanoszerkezeteknél megjelenő kör alakú képződmények is a nukleáció kontrollált növekedés következményei, vagy műtermékek. Ha az objektumok például a nem megfelelő felület előkészítés miatti műtermékek lennének, akkor azonos méretűek lennének a különböző vastagságú rétegek esetén. Amint látjuk, 1 nm vas esetén a körök mérete ~4 mikrométer (57a-c. ábrák), 30 nm vas esetén 20 mikrométer (58. ábra) és egy irodalmi adat szerint 150 nm vas réteg esetén ~50 mikrométer [180]. Azaz a körök mérete korrelál a kiinduló Fe réteg vastagságával. Ezért nem véletlenszerű határfelületei szennyezés okozza ezeket a geometriai alakzatokat, hanem a vas-szilicid nukleáció kontrollált növekedési módja.



57. ábra: 1 nm vasból 600°C-os, 60 perces hőkezeléssel kialakított vas-szilicid nanoszerkezetek SEM képei, ahol a nagyítás (a)→(c) irányban növekszik. A kör alakú képződmények nukleáció kontrollált növekedésre utalnak.



58. ábra: 30 nm vasból 600°C-os, 5 perces hőkezeléssel kialakított vas-szilicid réteg optikai mikroszkópos képe, amelyen a nukleáció kontrollált növekedés jellegzetességei láthatók.

Nyilvánvalóan, a vas-szilicid nanoszerkezeteket tartalmazó minta kör alakzatai is a nanoskálán megjelenő, nukleáció kontrollált fázisátalakulás következményei. Érdeemes megemlíteni, hogy a nanoszerkezetek orientációja azonos a körök belsejében és azokon kívül és a határvonalon is. Ez azt jelzi, hogy a minta alakításában szimultán hat a nukleáció kontrollált növekedés és a deformáció indukált önszerveződés.

9. Germánium nanoszerkezetek kialakítása elektronagyús párologtatással

Előzmények és motiváció

Nanométerű, három-dimenziós félvezető szigetek és kvantumpöttyök (quantum dots) kialakítása az elmúlt húsz év egyik nagyon aktív kutatási területe volt. Ezt részben érdekes fizikai tulajdonságaik megismerése, részben potenciális szilárdtest technológiai felhasználhatóságuk indokolta. A költséges és bonyolult litográfiás eljárások mellett nagy teret kaptak a deformáció indukált önszerveződésen alapuló módszerek, amelyeket leginkább egykristályos hordozók esetén alkalmaztak [181]. Ezek a nanoszerkezetek újfajta elektronikus, fotonikus és optoelektronikai eszközök kifejlesztéséhez járulhatnak hozzá [182]. Az eszközök megkövetelik a nanoobjektumok méretének, alakjának és pozíciójának szigorú kontroll alatt tartását.

A vizsgálatok előterében a Si, $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ és kevésbé a Ge nanoszerkezetek növeszthetősége állt egykristályos szilíciumon, mivel ezek az anyagok illeszthetők leginkább a létező szilícium technológiához [183-190]. A további kísérletek kiterjedtek szigetelőként elhelyezett egykristályos, félvezető Si nanoszerkezetekre, amelyek fényemisszió mellett [191], memória célokra is alkalmasnak tűntek [192].

A hordozható elektronikai eszközök és a beágyazott rendszerek egyre szélesebb körű elterjedése következtében sürgető igény merült fel alacsony fogyasztású és nagy elemsűrűségű memóriák kifejlesztésére. A jelenlegi ún. lebegő-kapus (floating-gate) flash memóriacellákban vastag oxidréteget használnak, hogy megakadályozzák az áram szivárgását és, hogy biztosítsák a hosszú adatmegőrzési időt és alacsony fogyasztást. Ugyanakkor, ez a vastag oxid meghosszabbítja az adatbeírás, ill. törlés idejét, azaz lassúvá teszi az eszközt [193]. Töltéstároló, nanoméretű kristályos részecskéket egymástól elszigetelten elhelyezve az eszközben, a töltésszivárgás rendkívül alacsonnyá válik. Germánium nanorészecskéket tartalmazó memória eszközt először 2001-ben készítettek, amit alacsony feszültséggel és gyorsan lehetett programozni [194]. Ettől az időponttól kezdve széleskörű kutatás indult meg megfelelő méretű és eloszlású germánium részecskék kialakítása érdekében [195-200]. Fontos hangsúlyozni, hogy itt a germánium részecskéket nem egykristályra kell ránöveszteni, hanem egy szigetelő (általában amorf) oxid belsejébe, egymástól elválasztva, ahol nem lép fel az első bekezdésben említett deformáció indukált önszerveződés jelensége. Az előállítási módszerek nagy változatosságot mutattak a germánium ionimplantációtól [201] a kémiai gőzfázisú leválasztásig [202].

Kísérleteink célja az volt, hogy germánium nanokristályokat hozzunk létre amorf SiO_2 felületeken, aminek a motivációja, a memória jellegű felhasználás. Az amorf felszín kizárja az egykristályos felületen epitaxiális növekedésnél fellépő deformáció indukált önszerveződés jelenségét. Ebben az esetben nanorészecskék előállítására az általános vékonyréteg növekedés törvényszerűségeit kell úgy alkalmazni, hogy a kialakított mintakészítési körülmények szigetes növekedéshez vezessenek. Jelen esetben ez kis mennyiségű Ge leválasztását jelenti extrém tiszta körülmények között, s ez ultravákuumban történő elektronagyús gőzöléssel valósítható meg [T21].

Mintakészítés és mérési módszerek

1100°C-on száraz oxigénben 100 nm SiO₂ réteget növesztettünk n-típusú (100) orientációjú szilícium szeletekre. Egy másik mintasorozathoz 2,5 nm SiO₂ réteget készítettünk kémiai H₂SO₄+H₂O₂ oxidációs eljárással [203]. Ezeket az oxidos Si szeleteket használtuk hordozóként a mintáinkhoz. A mintadarabokat behelyeztük az olajmentes szivattyúrendszerrel ellátott vákuumkamrába (Varian VT-460), amiben ~10⁻⁶ Pa nagyságrendű háttérnyomást állítottunk elő. Párolgatatandó anyagként 99,999%-os tisztaságú germániumot helyeztünk molibdén téglára és ezt tettük be az elektronágyú párolgató forrás mélyedésébe. A réteggézés során a nyomás 1x10⁻⁵ Pa értékű volt, miközben a párolgató sebesség 0,01-0,03 nm/sec értékek közötti tartományban mozgott. A párolgató alatt és befejezése után még 1 perc időtartamig a hordozók hőmérsékletét 350°C-on tartottuk. A hőmérsékletet kis hőkapacitású Ni-NiCr termoelemmel, a rétegvastagságot rezgőkvarcos vastagságmérő berendezéssel mértük.

Négy különböző nominális germánium vastagsággal készültek a minták: 0,6 nm, 1,2 nm, 1,8 nm és 2,4 nm. Itt a nominális vastagság azt jelenti, ha egyenletesen rétegről rétegre növekedne a Ge, akkor ilyen vastag lenne a réteg. A rezgő kvarckristályos vastagságmérő ugyanis leválasztott tömeget mér, és a leválasztott anyag sűrűségének beállítása után számítja ki a tömeghez tartozó nominális rétegvastagságot. Ez a vastagságmérővel kapott nominális érték ugyanaz lehet egy szigetes és egy planáris vékonyrétegre, noha a morfológiájuk különböző, de a leválasztott tömeg azonos. A germánium párolgatója és a hőkezelési idő letelte után a mintákat a vákuumkamra hideg részébe mozgattuk, ahol azok lehűltek. A fellevegőzés után a mintákat két részre vágtuk. Az egyik mintarészt félretettük a germánium részecskék morfológiai vizsgálatára, a másik mintarészre atmoszferikus kémiai gőzfázisú leválasztó (CVD) berendezésben 50 nm SiO₂ réteget készítettünk. A leválasztás hőmérséklete 430°C volt a kiinduló gázok SiH₄ és O₂, amelyekhez a reakcióban részt nem vevő, semleges N₂ vivőgázt kevertünk.

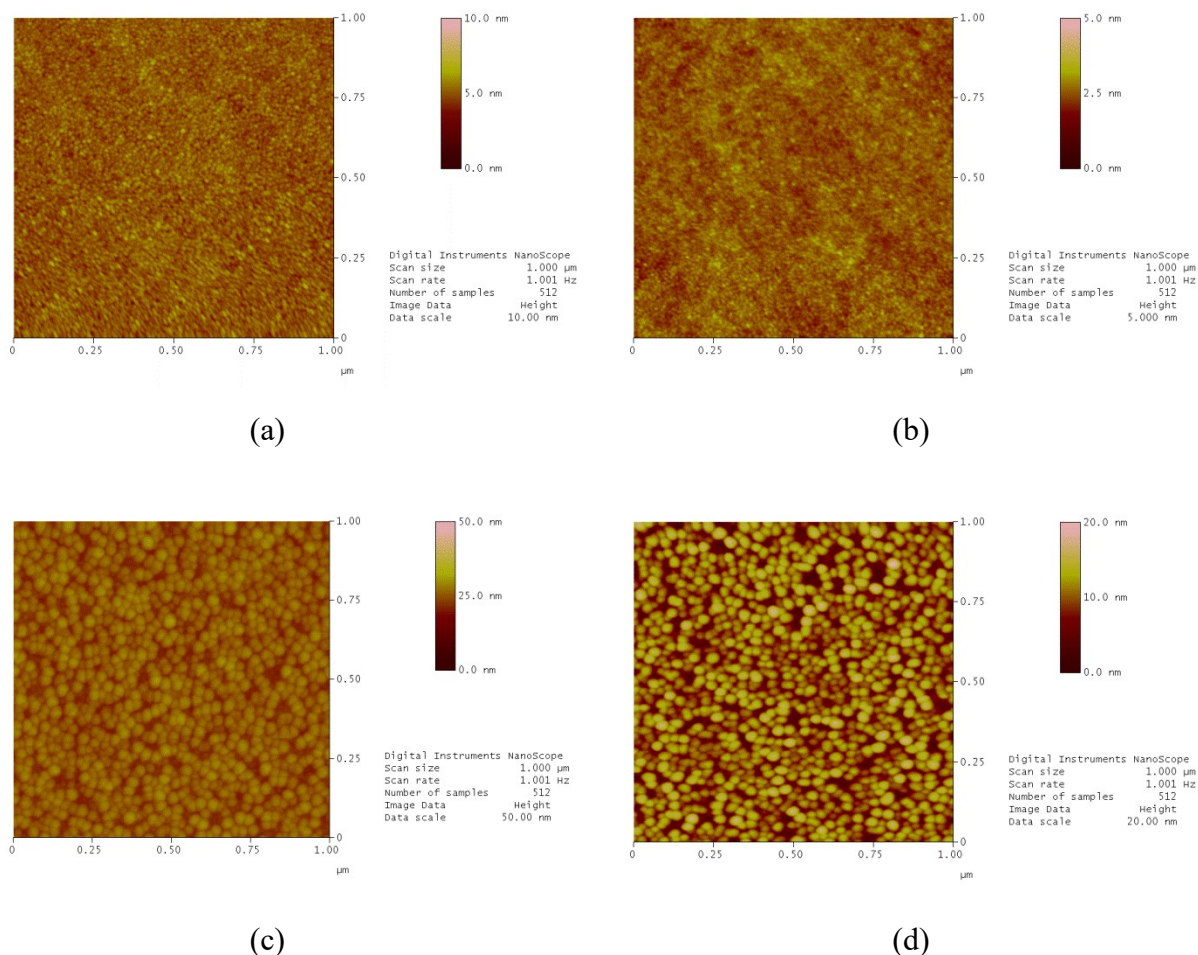
A germánium nanorészecskék méretét és eloszlását atomerő mikroszkóppal (AFM) és pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) vizsgáltuk. Az AFM mérés „kopogtató” üzemmódban történt, 20 nm görbületi sugarú, 0,06 N/m kitérítő rugóállandójú Si₃N₄ tűvel egy Veeco Nanoscope E STM/AFM típusú készüléken. A SEM képeket LEO Gemini 1540 típusú pásztázó elektronmikroszkóppal vettük fel. Az 50 nm felületi CVD SiO₂-vel fedett mintákról keresztmetszeti transzmissziós elektronmikroszkópos (XTEM) képek is készültek. A mintavékonyítás Ar ionbombázással történt, és a képeket egy 200 kV-os gyorsító feszültséggel rendelkező Philips CM20 elektronmikroszkópban vettük fel.

Germánium nanorészecskék SiO₂ felületén

A rétegleválasztás fejezetben részletesen bemutattam a vékonyrétegek növekedési típusait (2.1. fejezet). Ezek közül a Stranski-Krastanov típusú növekedés eleve ki van zárva, mert az bizonyos mértékű rácsilleszkedést feltételez, ami az amorf SiO₂ felületén nem lehetséges. A hordozó megfelelő megválasztásával, az anyagi tulajdonságok és a beállított készítmény körülmények következtében a germánium növekedése szigetes jellegűvé (Volmer-

Weber típus) tehető. A germánium adhéziója kisebb a szilícium-dioxid hordozóhoz, mint a germánium atomok közötti kohézió, ezért szigetes növekedést várhatunk,

Az 59. ábrán láthatjuk a mintadarabokról készült atomerő mikroszkópos (AFM) képeket.



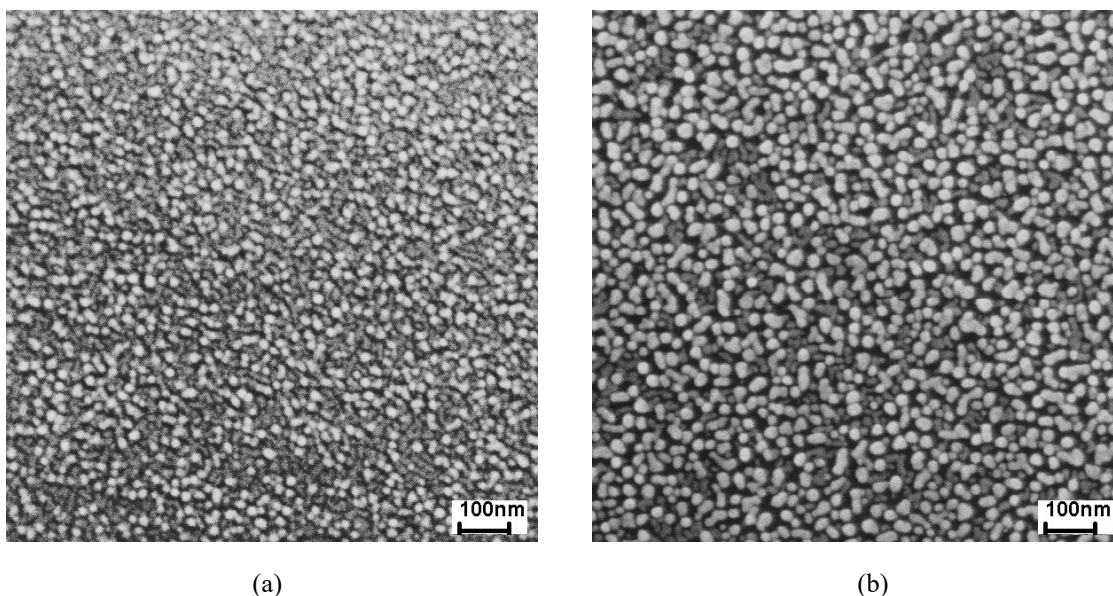
59. ábra: SiO_2 felületen kialakított germánium nanokristályok AFM képei (a) 0,6 nm, (b) 1,2 nm, (c) 1,8 nm, (d) 2,4 nm nominális vastagságú Ge rétegekből.

Az AFM mérések kiértékelése után kapott adatok az 5. táblázatban vannak összefoglalva a négy mintára.

Ge vastagság [nm]	Átlagos átm. [nm]	Átlagos. táv. [nm]	Fedettség [%]	Sűrűség [db./cm ²]
0,6	8,9±1,3	3,7	95,2	1,53x10 ¹²
1,2	11,0±2,0	5,5	97,8	1,03x10 ¹²
1,8	29,6±4,2	5,6	80,2	1,16x10 ¹¹
2,4	39,8±9,8	2,1	89,5	7,20x10 ¹⁰

5. táblázat: SiO_2 felületen kialakított germánium nanokristályok laterális átmérője, a Ge részecskék közötti átlagos távolság, a felület fedettsége és a felületi részecske sűrűség az AFM mérések alapján.

A 60. ábrán látható az 1,8 nm és 2,4 nm germániumból készült nanoszerkezetek pásztázó elektronmikroszkópos képe. A 0,6 nm és 1,2 nm nominális vastagságú germániumból készült mintákról nem sikerült jó felbontású SEM képeket készíteni.



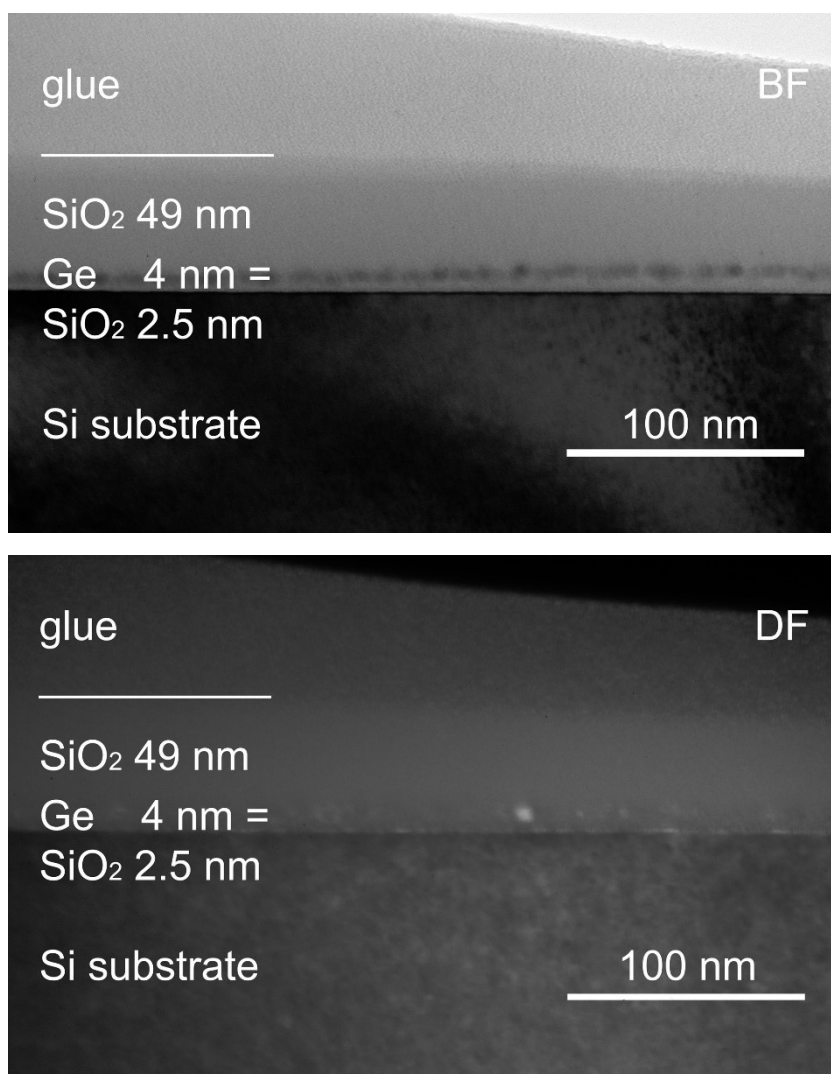
60. ábra: SiO_2 felületén kialakított Ge nanoszerkezetek pásztázó elektronmikroszkópos képei (a) 1,8 nm, (b) 2,4 nm nominális vastagságú germániumból.

A SEM képek kiértékelése során az 1,8 nm nominális vastagságú germániumot tartalmazó mintára az átlagos nanokristály laterális méret $20,4 \pm 4,1$ nm-nek adódott, míg a 2,4 nm-es mintára $30,2 \pm 11,3$ nm-es laterális méretet kaptunk. Az utóbbi érték relatíve nagyobb hibája abból következik, hogy nagy átlapolás figyelhető meg a nanoobjektumok között ezen a mintán. A SEM vizsgálatok alapján számolt méret értékek szignifikánsan kisebbek, mint az 5. táblázatból található AFM mérésből származtatott méretek. Ennek oka az, hogy AFM esetén a letapogatáshoz használt tű hegyének és az objektum méretének a konvolúciója jelenik meg a képen, ami a valós méretnél kissé nagyobb méretet ad.

A felületi fedettség relatíve nagy minden mintára, ezért erős korreláció figyelhető meg a nanokristályok sűrűsége és mérete között, azaz a nanorészecskék méretének növekedésével csökken a felületi sűrűségük. A felületi sűrűség 10^{11} és 10^{12} darab/cm² közötti értékeket mutat, ami ideális lehet memória alkalmazások esetén. A germánium nanokristályok sűrűsége csökken a nominális rétegvastagság növekedésével, azaz a hordozóra rápárolgatott anyag mennyiségével. Hirtelen sűrűségcsökkenés (közel egy nagyságrend) figyelhető meg az 1,2 nm és az 1,8 nm vastagságú minták között, ami azt jelzi, hogy változás történik a Ge nanokristályok képződési mechanizmusában. Ennek az lehet a magyarázata, hogy vékonyrétegek szigetes (Volmer-Weber) növekedése során három alapvető szakaszt különböztethetünk meg [204]. A kezdeti stádiumban érkező Ge atomok új nukleációs centrumokat hoznak létre. A második szakaszban, miután kialakult egy bizonyos sziget sűrűség, az érkező atomokat a létező szigetek befoglalják, mivel nincs már hely új centrumok számára. Ekkor a részecskék sűrűsége stabilizálódik. További germánium atomok érkezése esetén a megkezdődik a létező szigetek egybeolvadása (koaleszcencia), ami a sűrűség hirtelen csökkenését vonja maga után. Ennek hajtóereje a felületi energia csökkentése, ugyanis egy

nagy részecske felülete általában mindig kisebb, mint több kis részecske felülete. A negyedik szakasz a leválasztást követő további hőkezelés, amikor a nagyobb részecskék magukba olvasztják a környezetük kisebb részecskéit, szintén a felületi energia csökkenését eredményezve (a szilicidok esetén már bemutatott Ostwald-érés jelensége) [178]. A saját mintáink esetében is ez a két mechanizmus; a koaleszcencia és az Ostwald-érés állhat a hirtelen sűrűségcsökkenés mögött az 1,2 nm és 1,8 nm nominális germánium réteget tartalmazó minták közötti tartományban. A 0,6 nm és 1,2 nm germániumot tartalmazó minták a különálló szigetes növekedési szakaszban, az 1,8 nm és 2,4 nm germániumot tartalmazó minták pedig az összeolvadási és beolvasztási szakaszban vannak.

Az 50 nm CVD SiO_2 -vel fedett 0,6 nm nominális vastagságú germániumból előállt nanokristályokról készült transzmissziós elektronmikroszkópos képek a 61. ábrán láthatók.



61. ábra: 2,5 nm SiO_2 felületén kialakított és 50 nm CVD SiO_2 -vel fedett Ge nanoszerkezetek keresztmetszeti transzmissziós elektronmikroszkópos (BF) világos látóterű, (DF) sötét látóterű képei.

A képeken alul látható a szilícium hordozó éles határral. Azt követi a 2,5 nm vastagságú kémiai eljárással készült szilícium-dioxid. Ennek a tetején található ~4 nm-es sávban a germánium nanokristályok a világos látóterű (BF) képen sötétszürkében, a sötét látóterű (DF) képen pedig a környezetétől világosabb árnyalatú foltokként. Felismerhető még mindkét

képen a fedő oxidréteg ~50 nm vastagságban. Végül, az XTEM minták előkészítésénél nélkülözhetetlen ragasztóréteg látszik a képek tetején. A felvételek alapján a germánium részecskék kristályosak, amit a sötétlátóterű képben fehérén látszó szemcsék és nagyfelbontású TEM képek is bizonyítanak. Elkülönülten láthatók, ami igazolja a szigetes, Volmer-Weber típusú növekedést. Az amorf környezetben nincs kitüntetett illeszkedési irány, ezért az egymástól független Ge részecskék különböző orientációjúak. Ezen a mintán a Ge nanokristályok egyetlen sorban helyezkednek el. A vastagabb párologtatott Ge rétegekből (1,8 nm és 2,4 nm) a mintáinkban esetenként dupla sorban sorakoznak a germánium nanokristályok az XTEM felvételek szerint.

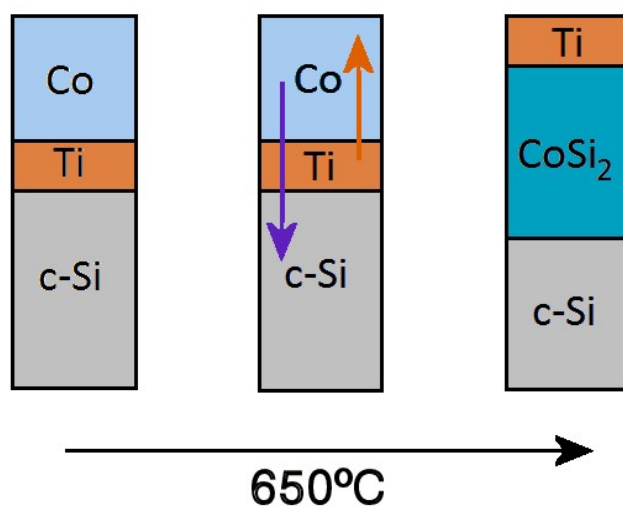
Az elkészült minták elektromos minősítése szintén megtörtént. A mérések alapján az elektromos paraméterek jó korrelációt mutatnak az előzőekben bemutatott szerkezeti adatokkal. Az elkészült szerkezetek memória tulajdonságainak vizsgálata biztató adatokat mutatott. Ezeket az eredményeket ebben a dolgozatban nem részletezem [T21].

10. Alkalmazások: Epitaxiális kobalt-szilicid rétegek kialakítása technológiai célokra

Az előző fejezetekben szereplő ritkaföldfém-szilicidekkel ellentétben, a kobalt-szilicidre az ezredfordulón már nem, mint reménybeli, mikroelektronikában felhasználható anyagként tekintettek, hanem elkezdődött bevezetése a technológiába [205]. Előzőleg a titán-szilicidnek tűntek alkalmasnak technológiai célokra, de a kobalt-szilicid jobban megfelelt a méretcsökkentési követelményeknek, valamint, epitaxiálisan is növeszthető volt szilíciumon, így kiszorította a titán-szilicidet. Azonban a kobalt-szilicid sem tekinthető végleges megoldásnak, manapság 12 nm alatti vonalszélesség esetén a nikkel-monoszilicid (NiSi) tűnik alkalmas technológiai anyagnak [206]. A 2000-es évek elején foglalkoztunk epitaxiális kobalt-szilicid rétegek kialakításának technológiájával és alkalmazási lehetőségeivel.

10.1. Titánnal segített CoSi_2 epitaxia $\text{Si}/\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}(100)$ hordozón

Kobalt-szilicidok epitaxiális növeszthetősége nagyban függ a kobalt vékonyréteg és a szilícium hordozó határfelületének tisztaságától, mivel a Si természetes oxidja akadályozhatja a szilárdfázisú vékonyréteg reakciót. Si(111) hordozón már viszonylag korai időkben sikeresen növesztettek epitaxiális CoSi_2 réteget [207]. Azonban, Si(100) hordozón nem voltak sikeresek az epitaxiális növesztési kísérletek. Azért, hogy mégis lehetséges legyen epitaxiális kobalt-szilicid növesztése a technológiában leginkább használt orientációjú Si szeleten, többféle módszerrel is próbálkoztak. Kísérleteztek többek között: molekulasugár epitaxiás növesztéssel [208], nagyenergiás ionimplantációval [209] és oxiddal segített epitaxia módszerével is [210]. A legígéretesebb eljárásnak a titánnal segített (Ti mediated epitaxy method, rövidítve: TIME method) CoSi_2 epitaxia bizonyult [211, 212]. Az eljárás lényegét bemutató vázlat a 62. ábrán látható.



62. ábra: Titánnal segített CoSi_2 epitaxia kialakulásának vázlata.

A módszer alapesetében az egykristályos Si-re elsőként Ti réteget, majd ezt követően kobaltot választanak le. A Si felületén esetlegesen megtalálható természetes oxiddal a titán reakcióba lép. A komponensek kölcsönös diffúziós viszonyai következtében a kobalt keresztüldiffundál

a titánon és reakcióba lép a Si-vel, amelynek felületét megtisztította a titán. A folyamat eredményeként epitaxiális CoSi_2 réteg jön létre a Si(100) hordozón, a szilicid tetején pedig a szennyezéseket magával szállító Ti réteget találhatjuk.

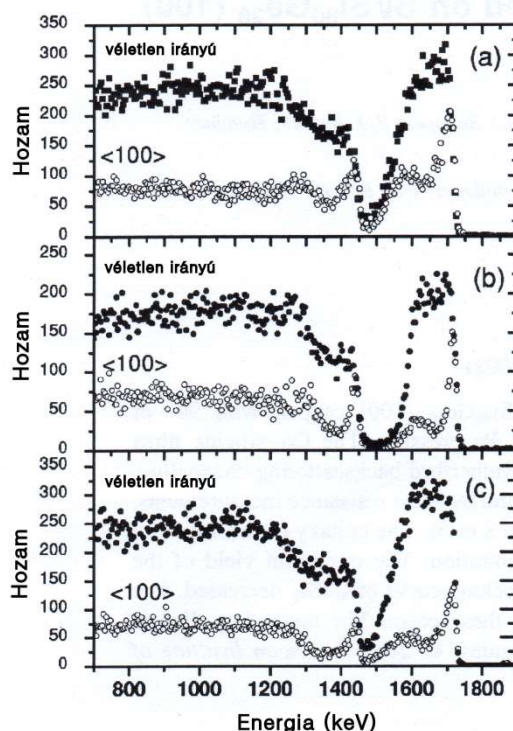
A fenti előzmények után saját munkánkban egy új kombinált módszert alkalmaztunk epitaxiális kobalt-szilicid kialakítására [T22]. Az imént ismertetett TIME módszer egy olyan, még mások által nem használt változatával próbálkoztunk, ahol a párologtatandó anyag $\text{Co}_x\text{Ti}_{1-x}$ ötvözet volt. A hőkezelés nem utólagosan zajlott, hanem a leválasztás fűtött hordozóra történt. Ezt a fajta hőkezelést reaktív leválasztási epitaxiának hívják (reactive deposition epitaxy (RDE)). Ezzel az eddig mások által nem alkalmazott, kombinált mintakészítési eljárással kívántunk jó minőségű epitaxiális CoSi_2 rétegeket kialakítani.

Hordozóként p típusú Si(100) szeletet és Si(30 ill. 40 nm)/ $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$ (20 nm)/Si(100) szeleteket használtunk. Ez utóbbiak kémiai gőzfázisú leválasztó berendezésben készültek az IMEC-ben (Leuven, Belgium). A szilicid/ $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ /Si heteroszerkezetek ígéretes jelöltjei a heterojunction bipoláris tranzisztorok (HBT) alaprétegeinek [213]. A $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$ /Si(100) hordozókon található Si (30 ill. 40 nm) rétegekre a szilicid reakcióhoz szükséges Si biztosítása miatt van szükség, hogy az ne a $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$ réteg szilícium tartalmát használja, mert akkor a réteg szétesik, és germánium kiválások keletkeznek [214]. A párologtató (Varian VT-460) munkakamrájába helyezés előtt a szeleteket standard kémiai tisztításnak, majd HF oldatba merítésnek vetettük alá, hogy tiszta és oxidmentes hordozókat kapjunk. A párologtatást elektronágyúval végeztük, ahol a három különböző forrást: Co, $\text{Co}_{85}\text{Ti}_{15}$ és $\text{Co}_{70}\text{Ti}_{30}$ összetételű öntecseket használtunk. Megjegyzendő, hogy ezekben az öntecsekben a kívánt rétegösszetételnél jóval nagyobb a titán aránya. Viszont, adott hőmérsékleten a titán egyensúlyi gőznyomása több mint egy nagyságrenddel kisebb, mint a kobalté, aminek következtében a rétegben is a forrásbeli arányoknál kevesebb titán fog megjelenni. Az összetevők aránya időben is változik, a lassabban párologó komponens (Ti) feldúsul a forrásban. A párologtatás $3\text{-}6 \times 10^{-6}$ Pa nyomástartományban történt, és a párologtatási sebesség 0,1-0,2 nm/s értékek között ingadozott. A hordozókat a párologtatás során 650°C -on tartottuk, és a párologtatást követően a szeletek fűtését kikapcsoltuk, azaz csak RDE típusú hőkezelés során képződött a szilicid. A $\text{Co}_x\text{Ti}_{1-x}$ rétegek vastagsága egységesen 15 nm volt.

A kialakult kobalt-szilicid rétegek minősítését csatornahatással (channeling) kiegészített Rutherford-visszaszórási spektrometria (Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS)) módszerével végeztük 2000 keV-es He^+ ionokkal. A detektor 97° -os visszaszórási szögben volt elhelyezve, és az energiafelbontása 18 keV volt. A minták egy kéttengelyű goniométeren voltak elhelyezve, amelynek beállítási pontossága $0,01^\circ$ volt.

A Si(100) hordozókon kialakított kobalt-szilicid rétegekről készült RBS és channeling spektrumok a 63. ábrán láthatók. A minták minden esetben jelentős hozamcsökkenést mutatnak csatornázott irányban, ami azt jelenti, hogy a CoSi_2 rétegek erősen orientáltak. Mindamellet, meglehetősen nagy felületi csúcs is megjelenik ezekben a spektrumokban, ami felületi rendezetlenséget jelent. Ennek a rendezetlenségnek nem lehet oka felületi szennyezés karbid vagy oxid formájában, mert a szén és oxigén csúcsok hiányoznak a spektrumból. Ezek a felületi csúcsok valószínűleg a párologtatási idővel megegyező hőkezelés rövid voltával

magyarázhatók, a határfelületről induló epitaxiális beállítás nem fejeződött be teljesen, és a felületen maradhatott egy még nem teljesen orientált sáv.



63. ábra: Epitaxiális $\text{Co}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Si}_2/\text{Si}(100)$ réteg/hordozó rendszer RBS és channeling spektrumai: (a) 0 atom% Ti, (b) 1 atom% Ti, (c). 8 atom% Ti a rétegben.

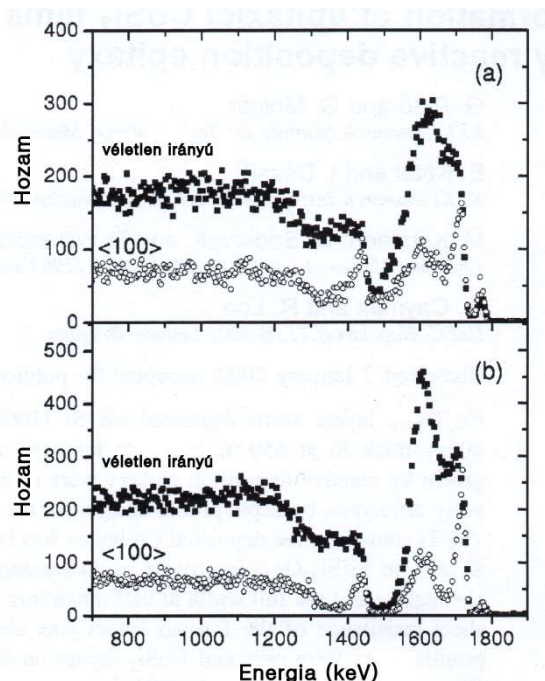
A 63a. ábrán látható spektrumok olyan mintáról készültek, amelyik nem tartalmazott titánt. Ennél a rétegnél legmagasabb a csatornázott hozam és legszélesebb a felületi csúcs. Ebből következően az epitaxia minősége a leggyengébb és a felületi rendezetlenség is a legnagyobb. Ezt alátámasztja, hogy a réteg fajlagos ellenállása is itt a legnagyobb: $37 \mu\Omega\text{cm}$, ami több mint kétszerese az egykristályos tömbi CoSi_2 ellenállásának ($14 \mu\Omega\text{cm}$) [215].

Amennyiben a kobalt réteg tartalmaz 1 atom% titánt az epitaxiális CoSi_2 réteg tulajdonságai lényegesen javulnak, amint az a 63b. ábrán látható. A felületi csúcs keskenyebbé válik, a csatornázott hozam kisebb lesz, és az ellenállás is lecsökken $21 \mu\Omega\text{cm}$ értékre.

További lényeges csökkenés következik be a csatornázott hozamban, ha a réteg 8 atom% titánt tartalmaz (63c. ábra). Ez a hozam egészen közel van a tökéletes epitaxiális rétegeket jellemző értékhez. Az epitaxia jó minőségét mutatja az is, hogy a réteg fajlagos ellenállása lecsökken $19 \mu\Omega\text{cm}$ értékre.

A 64. ábrán láthatók a Si fedőréteggel ellátott $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$ hordozókon készített CoSi_2 epitaxiális rétegek RBS és channeling spektrumai. A 64a. ábra spektrumai esetén a hordozó 30 nm Si fedőréteget tartalmazott, és a rétegben a Ti aránya 1 atom% volt. Ebben az esetben a CoSi_2 réteg epitaxiális tulajdonságai gyengébbnek mutatkoztak, mint a 63b. ábrán látható Si(100) hordozón készült mintáé, és a réteg fajlagos ellenállása is $24 \mu\Omega\text{cm}$ értékre emelkedett. Amennyiben a Si fedőréteg vastagsága 40 nm volt (64b. ábra) a csatornázott hozam lecsökkent, azaz az epitaxia minősége javult, és elérte a Si(100) hordozón készített

legjobb minta minőségét. A spektrumban megjelent egy kis germánium csúcs is, ami átlapol a kobalt csúcs egy részével. Ezt az okozhatja, hogy a 15 nm kiinduló $\text{Co}_x\text{Ti}_{1-x}$ réteg esetén még a 40 nm Si fedőréteg is kevés, a reakció zóna eléri a hordozó $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$ tartományát is, és a kobalt kismértékben bediffundál ebbe a rétegbe is. Ez fokozottan igaz a 30 nm Si fedőréteget tartalmazó mintára, ahol, mint a 64a. ábrán látható volt, rontja az epitaxia minőségét a $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$ tartományba jutó kobalt.



64. ábra: Epitaxiális $\text{Co}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Si}_2/\text{Si}/\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}/\text{Si}(100)$ rétegek/hordozó rendszer RBS és channeling spektrumai: (a) 30 nm Si fedőréteg a $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$ -on, (b) 40 nm Si fedőréteg a $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$ -on.

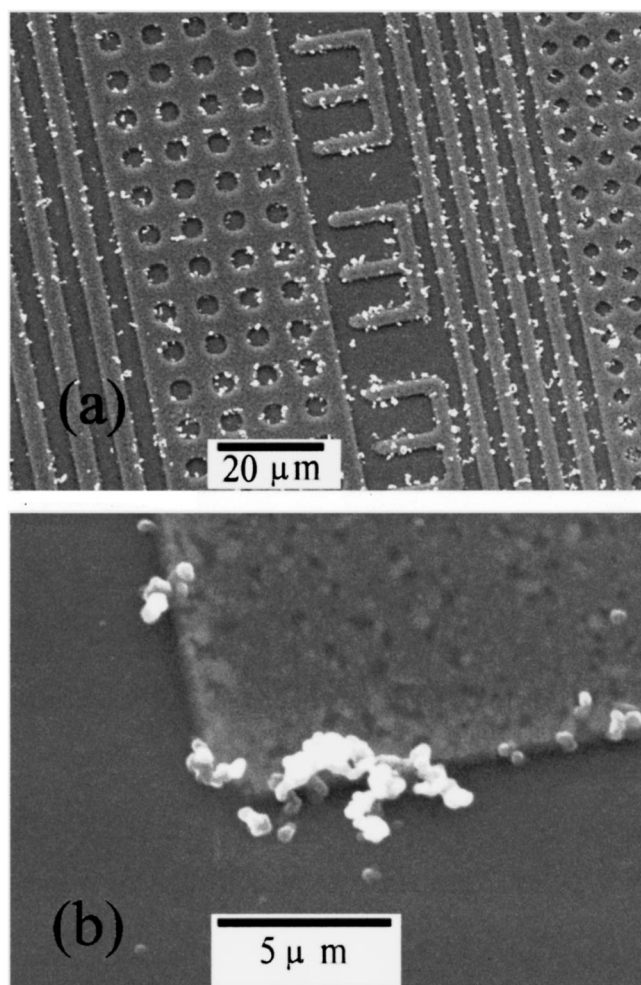
A fentebb bemutatott eredmények alapján elmondható, hogy az RDE típusú hőkezelés és az $\text{Co}_x\text{Ti}_{1-x}$ ötvözet forrásból történő párologtatás együttes alkalmazása hasznosnak bizonyult, mert jó minőségű epitaxiális CoSi_2 rétegeket sikerült létrehozni $\text{Si}(100)$ és $\text{Si}/\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}/\text{Si}(100)$ hordozókon. Az epitaxia minősége függ a réteg Ti tartalmától $\text{Si}(100)$ hordozó esetén, illetve a Si fedőréteg vastagságától $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$ -t tartalmazó rendszereknél.

10.2. Szén nanocsövek szelektív növesztése CoSi_2/Si határfelületen

A szén nanocsöveket 1991-ben fedezték fel [216], és azt követően széles körben kutatták kivételes tulajdonságait és felhasználási lehetőségeit. Előállítási módszerei változatosak; az ívkisüléstől kezdve a lézeres ablációig terjednek. Ezek közül, olcsósága és egyszerűsége miatt a kémiai gőzfázisú lecsapatás (CVD) vált a legnépszerűbbé [217]. A CVD módszer során szénhidrogén bomlási termékeként keletkezhethet szén nanocső, általában egy megfelelő átmenetifém felületén [218]. Ezeket a katalizátoranyagokat nem használják az elektronikai technológiában, ezért merült fel az igény olyan katalizátor iránt, amelyik kompatibilis a létező mikroelektronikai folyamatokkal. Egyetlen irodalmi előzményként kimutatták, hogy kobalt nagy dózisu implantációjával szilíciumban létrehozott CoSi_2 zárványok képesek katalizálni szén nanocsövek kialakulását [219].

Az 1990-es évek végére már kidolgozott technológiánk volt különféle szilicid vékonyrétegek megbízható és adott esetben epitaxiális előállítására. Így merült fel az ötlet kollégáink részéről, hogy érdemes lenne megpróbálni kobalt-szilicid vékonyréteget használni katalizátorként szén nanocsövek előállítására.

A mintakészítés során p típusú Si(100) szeleteket használtunk, amelyeket a párologtató kamrába helyezés előtt higított HF oldatba mártottunk [T23]. Párologtatás előtt a mintákat 800°C -ra hevítettük 5 perc időtartamra, $3\text{--}6 \times 10^{-6}$ Pa nyomáson. Elektronágyúból párologtattuk a 99,9% tisztaságú kobaltot szobahőmérsékletű szilícium hordozóra 3×10^{-6} Pa háttérnyomás mellett. A elkészült réteg vastagsága 50 nm volt. A párologtatási sebesség 0,2–0,3 nm/sec értékek között változott. A kobalt párologtatását követően a mintákat hőkezeltük 800°C -on, 20 percig, $3\text{--}6 \times 10^{-6}$ Pa nyomáson. A réteget egy tesztábra maszk, standard fotolitográfias eljárás és ionmarás segítségével megmintáztuk. Így a szeleten váltakozva voltak jelen Si-vel és CoSi_2 -vel fedett területek. A CoSi_2 ábrák mintegy 160 nm-re kiemelkedtek a Si felületből, ami a szilicid reakció során fellépő térfogat növekedés következménye. A mintázatok széleinél CoSi_2/Si határfelületek voltak jelen. Ezt követően kollégáink szén nanocsöveket növesztettek acetilén gázból, 750°C -os hőmérsékleten a mintára.



65. ábra: *CoSi_2/Si határfelületén kialakult szén nanocsövek pásztázó elektronmikroszkópos képe*

Az elkészült minta pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) képei a 65. ábrán láthatók. Amint megfigyelhető nanocsövek csak a CoSi_2/Si határfelületeken nőttek, sem a CoSi_2 tetején, sem a tiszta szilíciumon nincs nyomuk. Átlagos méretük 500 nm. A szén nanocsövek tehát ezzel az eljárással szelektíven növeszthetők, közbenső technológiai lépésekkel létrehozhatók meghatározott helyeken CoSi_2/Si határfelületek, ahová a nanocsöveket el kívánjuk helyezni. Ráadásul, a kobalt-szilicid kialakítása, a fotolitográfia és az ionmarás részei a standard szilícium technológiának, ezért szén nanocsövek sziliciddel katalizált növesztése is kompatibilissé tehető. A folyamat egy új, eddig mások által nem használt alkalmazása a kobalt-szilicideknek.

10.3. Gyémánt növesztése CoSi_2 epitaxiális vékonyrétegeken

Mesterséges gyémánt vékonyrétegeket a múlt század nyolcvanas éveiben kezdtek el készíteni, amikor felmerült lehetséges alkalmazhatóságuk az elektronikában. A gyémánt olyan széles tilos sávval (5,47 eV) rendelkező félvezető, aminek optikai, mechanikai és hővezetési tulajdonságai egészen kivételesek. Gyémánt vékonyrétegeket leggyakrabban kémiai gőzfázisú leválasztással (CVD) állítanak elő széntartalmú gázokból (pl. Co , CH_4) [220]. Epitaxiális gyémánt vékonyrétegeket szilícium hordozón nem egyszerű előállítani, mivel a rácsilleszkedési hiba közöttük 52% ($a_{\text{gyémánt}}=3,567 \text{ \AA}$, $a_{\text{szilícium}}=5,431 \text{ \AA}$). Azonban, a gyémánt rácsának háromszorosa 1,5%-os illeszkedést mutat a szilícium rácsának kétszeresével, és kísérletileg is megvalósítható gyémánt epitaxiális növesztése $\text{Si}(100)$ hordozón [221]. Ez az ún. domén illeszkedési epitaxia jelensége, ahol nagy rácsállandó különbségű rendszerekben, a réteg és a hordozó rácsállandóinak többszörösei, azaz domének illeszkednek [222].

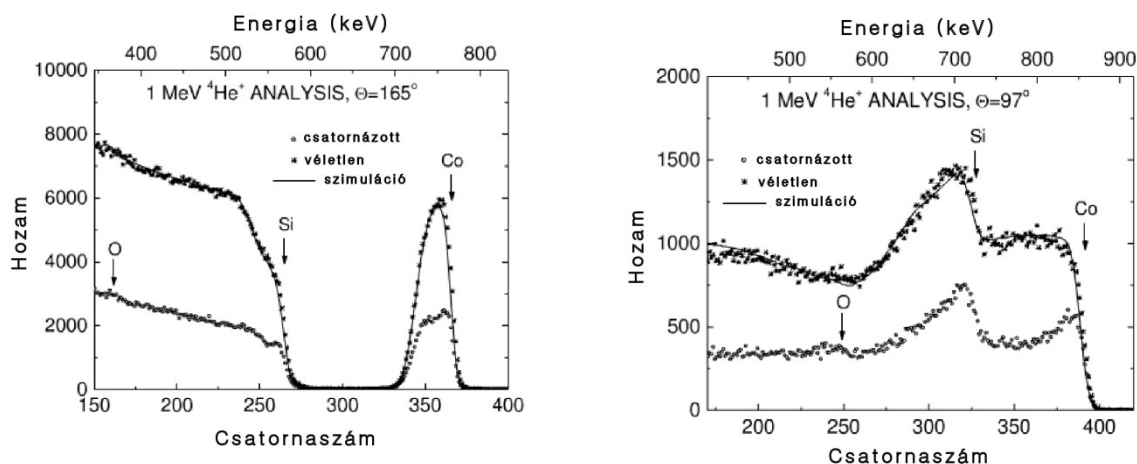
A munka motivációja kollégáink olasz együttműködéséből származik, akik olyan hordozót kerestek CVD gyémánt rétegekhez, amin epitaxiálisan növeszthetők és egyben jó vezető is, így kontaktusként is szolgálhat a gyémánt réteghez. Így merült fel a $\text{Si}(100)$ hordozóra növesztett epitaxiális kobalt-szilicid [T24].

A mintakészítés során p típusú $\text{Si}(100)$ szeleteket használtunk, és kétféle módszerrel állítottunk elő epitaxiális kobalt-szilicid mintákat.

1. RDE módszer (fűtött hordozóra leválasztás): Elektronágyúból párologtattuk a 99,9% tisztaságú kobaltot 550°C hőmérsékletű szilícium hordozóra $3 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ háttérnyomás mellett. Az elkészült réteg vastagsága 15 nm volt. A párologtatási sebesség 0,1-0,15 nm/sec értékek között változott.
2. Oxiddal segített epitaxia módszer [210]. A $\text{Si}(100)$ szelet felületéről HF oldatban lemartuk a természetes oxidot, majd H_2O_2 -ben 2 nm SiO_2 -t növesztettünk a felületére [223]. Az 550°C hőmérsékletű SiO_2/Si felületre 2 nm kobaltot párologtattunk, majd további 5 percig 700°C -on tartottuk a mintát, hogy a kobalt segítségével a kobalt átdiffundálását az oxidrétegen.

Az elkészült mintákat RBS és channeling mérésekkel minősítettük 1 MeV-es He^+ ionok segítségével. A visszaszórt ionok detektálása során a hagyományos, a beeső nyaláb irányához képest 165° -os szögnél, valamint a jobb felbontás érdekében 97° -os szögnél is vettünk fel spektrumot. Az RBS spektrumok kiértékelései az RBX program segítségével készültek [224].

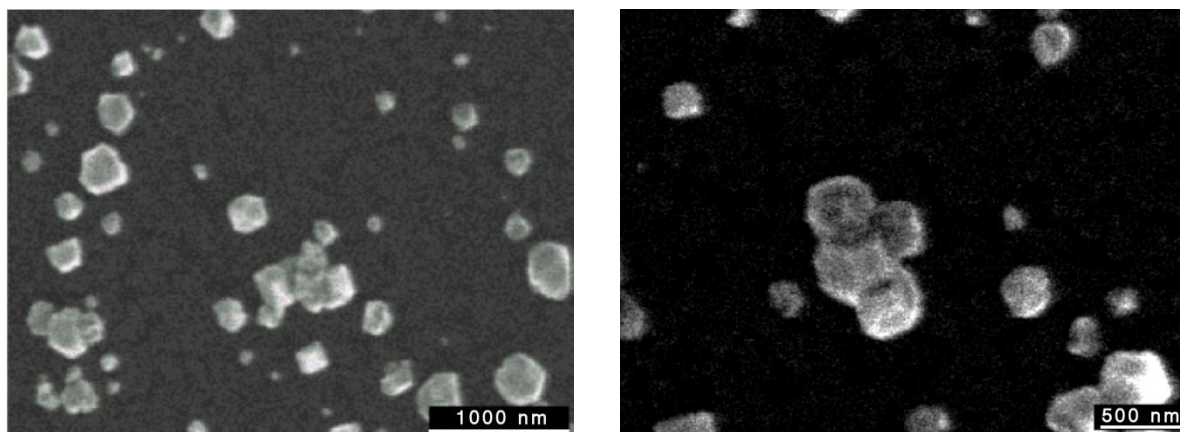
A 66. ábrán láthatók az RDE módszerrel készített CoSi_2 réteg véletlen irányú RBS, channeling és szimulációs spektrumai.



66. ábra: RDE módszerrel készített epitaxiális CoSi_2 réteg véletlen irányú RBS, csatornázott és szimulációs spektrumai (a) 165°-os, (b) 97°-os detektor szög.

Amint a 66a. ábrán 165°-os detektorszögnél felvett spektrumokból látható, a kobalt-szilicid epitaxiálisan nőtt a Si(100) hordozón, ugyanis a csatorna irányból jóval kevesebb ion szóródott vissza. A 66b. ábrán a detektor szöge 97° volt, ezért ebben az esetben jobb a mélységfelbontás. A channeling spektrumból látható, hogy a felület közelében hozamemelkedés tapasztalható, azaz ott kevésbé jó az epitaxia minősége.

A mintára a római Tor Vergata egyetemen CVD módszerrel, 10%-os CH_4/H_2 gázelegy felhasználásával, epitaxiális gyémánt magokat sikerült növesztetni (67. ábra).



67. ábra: RDE módszerrel készített epitaxiális CoSi_2 rétegen CVD eljárással növesztett gyémánt pásztázó elektronmikroszkópos képei két eltérő nagyításnál.

Láthatóan a gyémánt kristályok is azonosan állnak be, a Si szelet $\langle 110 \rangle$ élével párhuzamosan, követve az epitaxiális kobalt szilicid réteg által megszabott irányokat. Az epitaxiális kobalt mintákkal egyidejűleg tiszta szilícium mintákat is elhelyeztek a CVD reaktorban, amiken a gyémánt magok sűrűsége két nagyságrenddel kisebb volt, mint a CoSi_2 hordozón.

Az oxiddal segített epitaxia módszerével előállított mintákon a magas hőmérsékletű hőkezelés (700°C) és nagyon vékony (2 nm) kobalt réteg következtében megindult a szilicid réteg deformáció vezérelt önszerveződése, azaz háromdimenziós szilicid nanorészecskék kialakulása. Ez ugyan epitaxiális szilicidet eredményezett, de egyben feldurvult felületet is. Ezen a nem egyenletes felületen sikertelen volt a gyémántnövesztési kísérlet.

Az elvégzett kísérletek alapján kiderült, hogy az epitaxiális kobalt-sziliciden jó eredménnyel növeszthetők epitaxiális gyémánt kristályok, amelyek számára a szilicid egyben jó vezető kontaktus is lehet. Az epitaxiális kobalt-szilicid rétegek egy újabb alkalmazási lehetőségét találtuk meg, de az időben korlátos projekt lejárata után ez az ígéretesen induló téma nem folytatódott.

11. Arany-szilicid képződés megakadályozása: arany nanorészecskék SiO_x/Si hordozón

Előzmények és motiváció

Arany nanorészecskék már az ókorban jelen voltak az emberiség történelmében, amint az korábban említésre került a Lükurgosz kupa [1] kapcsán a 1.1. fejezetben. A középkorban, folyadékokban szuszpendált arany részecskéknek legendás gyógyhatást tulajdonítottak különféle betegségek, mint például: szív és érrendszeri, vérhas, epilepszia és daganatok gyógyítása, valamint a szifilisz diagnosztizálása terén [225], esetenként nem is alaptalanul. A 20. században is folyamatos volt a kutatás az arany kolloidok kémiai tulajdonságai és felhasználhatósága tárgykörében [226]. Időközben a fizikusok érdeklődését is felkeltették az 1-10 nm méretű nanorészecskék; kvantummechanikai méreteffektusaik és a közöttük zajló elektronátadási jelenségek vizsgálata szempontjából [227].

Az elektronszerkezet méretfüggése jól ismert tény és kiemelkedő jelentősége van a nanotechnológiában. Az elektronszerkezet átalakulása magával vonja a fizikai tulajdonságok megváltozását, ami meghatározza a rendszer alapvető kémiai jellemzőit is. Szén-monoxid (CO) tovább oxidálása során, arany nanorészecskékkel kiemelkedően magas katalitikus aktivitást mértek, amennyiben fém-oxid (Fe_2O_3 , TiO_2 , C_2O_3) felületen helyezték el azokat [228]. Felmerült a kérdés, hogy vajon az arany nanorészecskék méretének csökkenésével, - ami együtt jár az elektronszerkezet változásával, - vagy az Au/fém-oxid határfelület elektronszerkezetének átalakulásával magyarázható-e a katalitikus tulajdonságok javulása? Sem a határfelület elektronszerkezetét, sem az arany nanorészecskék elektronszerkezetének változását nem vizsgálták kísérletileg korábban, noha elméleti számítások szerint fém klaszterek elektronszerkezete és katalitikus aktivitása korrelációban áll egymással [229]. A kérdés eldöntéséhez szabadon álló arany nanorészecskék elektronszerkezetét kellene vizsgálni, ami gyakorlatilag kivitelezhetetlen, ezért megfelelő hordozót kell találni.

Arany nanorészecskék elektronszerkezetének méréséhez a következő kísérleti feltételeknek kell megfelelni:

- Hordozóként tökéletesen sík felületre van szükség, az esetleges geometriai effektusok kizárása érdekében.
- A hordozó nem léphet reakcióba az arany nanorészecskékkel.
- A hordozó felületének katalitikusan inertnek kell lennie.
- Az arany nanorészecskék méretét változtatni szükséges az elektronszerkezet mérés során.

A fenti feltételeknek megfelelő anyagokat és módszereket a korábbi, különféle szilicidek tanulmányozása során összegyűjtött tapasztalataink segítségével vagyunk képesek kiválasztani.

A tökéletesen sík felületű hordozó szinte magától értetődően csakis az egykristályos szilícium lehet, aminek a tulajdonságai ismertek, s ezek állandóságát a gyártók garantálják. A Si szeletek felületi érdessége (surface root-mean-square roughness) minőségtől függően 0,2-1,0 nm közötti érték lehet [230, 231].

A következő feltétel teljesítése, - miszerint a hordozó nem léphet reakcióba az arany nanorészecskékkel, - már súlyos nehézségeket okoz. A mikroelektronika kialakulásának kezdetén, kontaktusanyagok kutatása során kimutatták, hogy a szilícium már alacsony hőmérsékleten (150°C) is be-, illetve átdiffundál az arany rétegen [232]. Mivel az arany nemesfém, még csak fel sem tételezték, hogy reakcióba is léphet a szilíciummal. A későbbi vizsgálatok azonban kimutatták, hogy a várákozások ellenére, többféle kristályos arany-szilicid fázis keletkezik arany vékonyréteg és szilícium hordozó szilárdfázisú vékonyréteg reakciójában [233]. Az arany-szilicid fázisok képződése és azonosítása tárgyában a mai napig is intenzív kutatás folyik [234-238]. Az eddigiekből látható, hogy a szilícium felületi érdessége ugyan megfelelő, viszont alacsony hőmérsékleten is reakcióba lép az arany réteggel és arany-szilicidek keletkeznek, így önmagában nem alkalmas Au nanorészecskék vizsgálatára.

Kézenfekvő megoldásnak tűnik, hogy a szilícium egykristályon termikus szilícium-dioxid réteget növeztünk, ami diffúziós gátat képez, majd azon alakítsunk ki arany nanorészecskéket. A SiO_2 felület katalízis szempontjából inaktív, ezért ez a megoldás alkalmasnak látszik. Viszont, a kutatásunk célja: arany nanorészecskék elektronszerkezetének vizsgálata röntgen- és ultraibolyafotoelektron-spektroszkópiával. Jól ismert tény az elektronspektroszkópiában, hogy szigetelő mintákon mérés közben felületi tértöltés épül fel, amitől a mért kötési energiák eltolódnak, és a csúcsok kiszélesednek [239]. A felületi tértöltés okozta problémák kivédésére, illetve az okozott eltolódások kompenzálására nincs tökéletes megoldás, így, a méréseink torz eredményekre vezethetnének.

Amennyiben, a dielektromos, szigetelő réteg elegendően vékony, a félvezető Si hordozóból elektronok alagút-effektus segítségével képesek a szigetelőbe jutni. Így, az elektronhiány miatt kialakuló pozitív tértöltés kompenzálódik, és a vonaleltolódások és kiszélesedések nem lépnek fel.

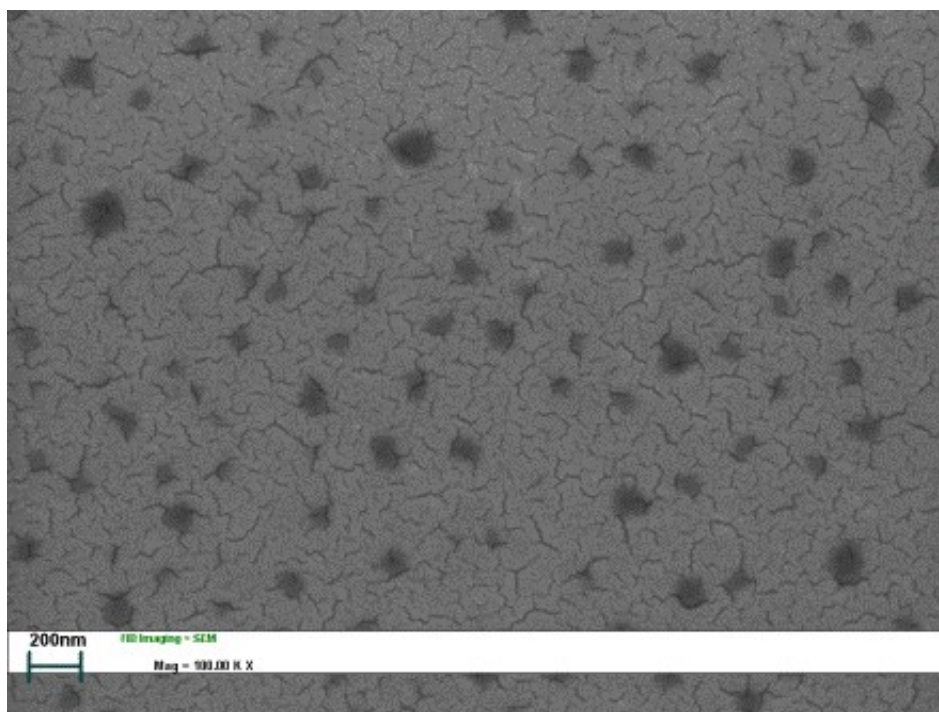
Korábbi gadolínium-szilicidekkel kapcsolatos munkáinkban [93] már kimutattuk, hogy a szilícium természetes oxidja, diffúziós gátként működik, és képes megakadályozni a Si bejutását a fém vékonyrétegbe. Ez a természetes oxid minden Si felületen létrejön, vastagsága (~0,5-2,0 nm) függ a környezet hőmérsékletétől, a levegő páratartalmától és a Si felület kristálytani orientációjától is [240, 241]. Összetételét tekintve; általában oxigénhiányos, nem pontosan SiO_2 , ezért helyesebb SiO_x -ként jelölni.

Az arany nanorészecskék méretét ionos porlasztással lehet csökkenteni, a fotoemissziós mérőberendezés vákuumkamrájában, ahol adott méretcsökkentési lépés után a minta elektronszerkezete mérhető és rögzíthető. Az ionos porlasztás során, a határfelületi SiO_x réteg az arany szemcsék alatt védve marad.

Az előzőekben vázoltak alapján; - felhasználva a korábban szilicid vékonyrétegek növesztése során szerzett, a szilícium természetes oxidjának szerepével és tulajdonságaival kapcsolatos tapasztalatainkat, - meg tudjuk akadályozni, a jelen esetben nem kívánatos arany-szilicid képződést és a tértöltés kialakulását a szigetelő rétegben. Ezáltal képesek lehetünk elsőként megmérni az arany nanorészecskék elektronszerkezetének változását, a részecskék méretének csökkenése során [T25, T26].

Mintakészítés és mérési módszerek

Hordozóként p típusú, 2'' átmérőjű, 16-24 Ωcm fajlagos ellenállású, $280\pm 15\ \mu\text{m}$ vastagságú, (100) orientációjú szilícium szeleteket használtunk. A hordozókat az olajmentes vákuumszivattyúkkal ellátott vákuumrendszer (Varian VT-460) kamrájába helyezés előtt vizes mosásnak és szárításnak vetettük alá. A felülettisztítási eljárások közül, a natív oxid megtartása érdekében, a szokásos HF-es, marást elhagytuk. 99,99 %-os tisztaságú arany öntecsből $3\times 10^{-6}\ \text{Pa}$ nyomáson, 0,3-1,0 nm/sec párologtatási sebességgel, 2 kW teljesítményű elektronágyúval történt a párologtatás a szobahőmérsékletű hordozókra. A rétegek vastagságának növekedését rezgő-kvarckristályos vastagságmérő eszközzel követtük. Az átlagos rétegvastagság 10 nm volt. A keletkezett arany réteg nem volt tökéletesen összefüggő, amint az egy tipikus, 10 nm vastagságú mintáról készült pásztázó elektronmikroszkópos felvételen látható (68. ábra). A kapott morfológia az arany Volmer-Weber féle szigetes növekedésének a következménye, ahol az egymással összeérő szigetek beborítják a felületet.



68. ábra: Természetes oxiddal borított Si hordozóra párologtatott, 10 nm vastagságú Au réteg pásztázó elektronmikroszkópos képe.

Az elektronszerkezeti méréseket egy Kratos ES-300 típusú elektronspektrométerben végeztük, ahol a fotoelektronokat $\text{AlK}\alpha$ (XPS = röntgenfotoelektron-spektroszkópia) és HeI (UPS = ultraibolyafotoelektron-spektroszkópia) sugárzásokkal gerjesztettük. A berendezés energiafelbontása 0,15 eV UPS és 0,8 eV XPS mérés esetén.

A minták tisztítására és a felületi morfológia változtatására 500 – 2000 eV energiájú, in-situ Ar^+ ionporlasztást használtunk. Az ionok beesési szöge a felülethez képest 50° volt, a mért ionáram sűrűséget $1\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ értékre állítottuk be. Az ionos porlasztással mind az arany részecskék magassága, mind laterális kiterjedésük csökkenthető volt, miközben a határfelületi természetes oxidréteg érintetlen maradt. A méretcsökkentés jellemzésére egyrészt a

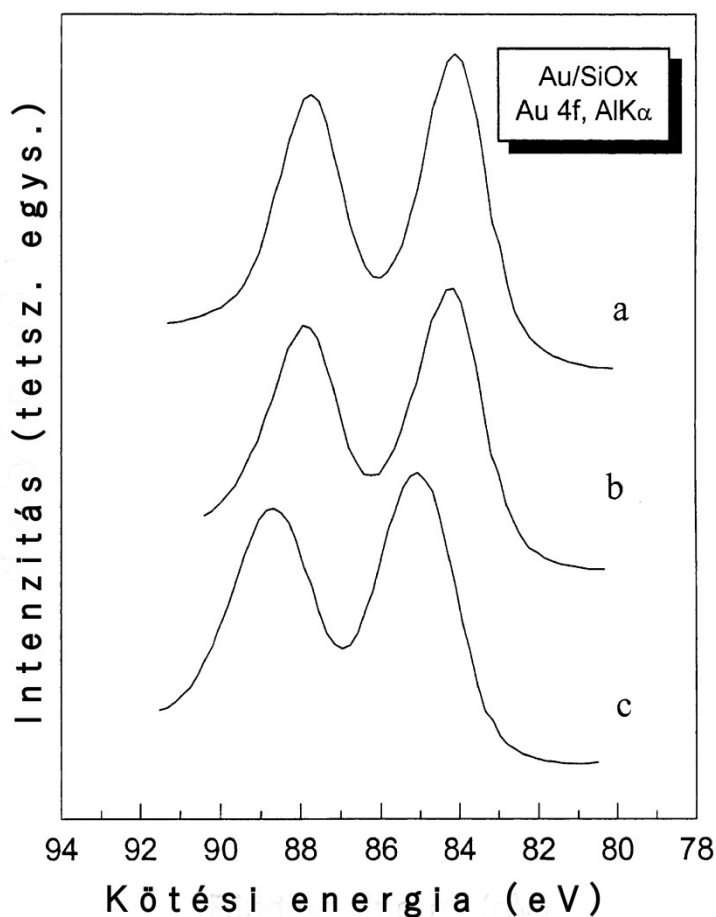
porlasztási időt, másrészt az Au/Si vonalak intenzitásarányának változását használtuk fel [T25].

Néhány minta esetén, a kvázifolytonos Au réteg morfológiáját ionimplantációval (Ar^+ ionok, 40 keV energia, 10^{15} atom/cm² dózis) változtattuk szigetessé [T26].

Az arany nanorészecskék méretének meghatározását transzmissziós elektronmikroszkópiával (TEM) végeztük, az utolsó porlasztási és fotoemissziós mérést követően, ugyanazon a mintán. Replika módszert [242] alkalmaztunk, ahol kollódiummal „lehúztuk” az arany nanorészecskéket a hordozóról. Szén réteggel bevonást követően, a kollódiumot leoldva került a minta az elektronmikroszkópba. A TEM mérések egy Philips CM20 típusú mikroszkópban történtek, ami röntgen-mikroanalízis végzéséhez NORAN EDS germánium detektorral is fel volt szerelve.

Arany nanorészecskék elektronszerkezete és morfológiája

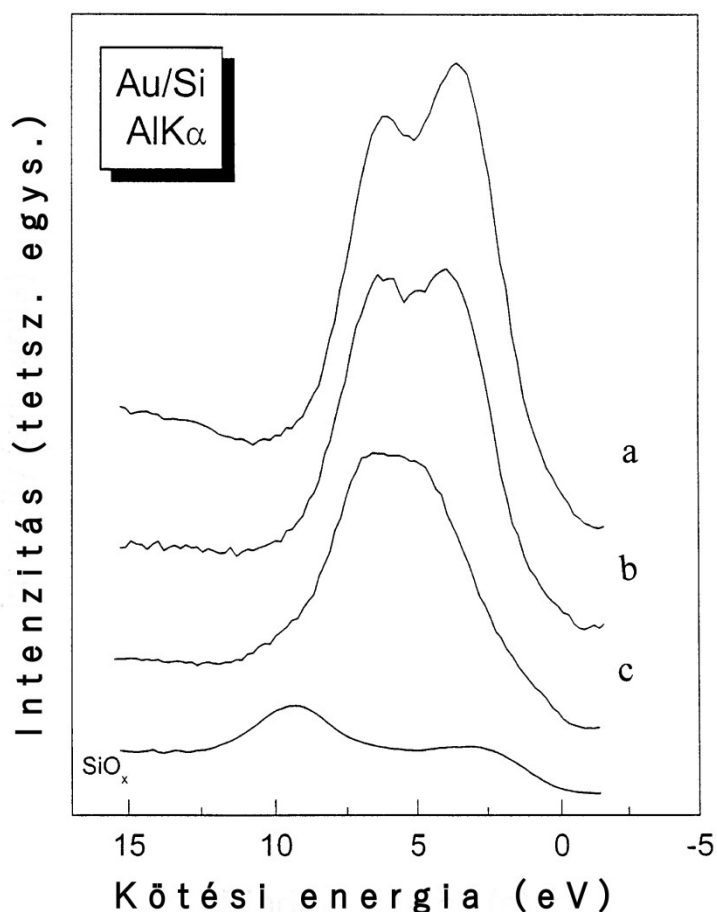
A 69. ábrán láthatók az arany nanorészecskék 4f emissziójának XPS görbéi a porlasztási idő adott értékeinél.



69. ábra: Az arany 4f atomi nivójának röntgenfotoelektron spektruma (a) a felülettisztítás után, (b) 15 perc és (c) 30 perces Ar^+ ionporlasztást követően.

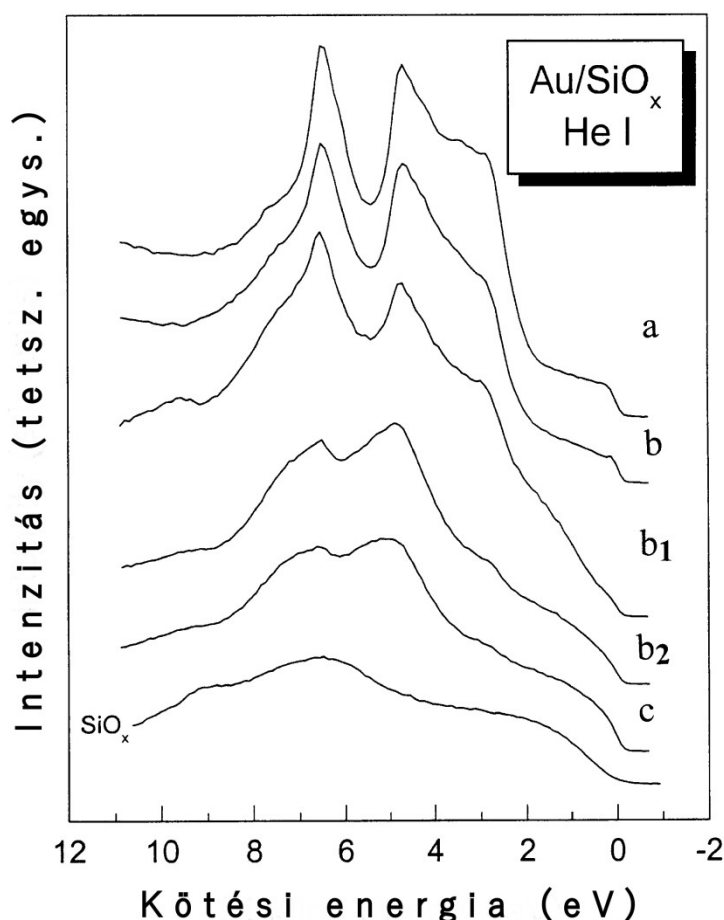
A felülettisztítás utáni görbe (69. ábra (a)) megegyezik az irodalomból [243] ismert Au 4f spektrummal. Az arany/szilícium arány 3,3 körüli érték, ami az arany nem folytonos voltára utal. További ionos porlasztás hatására a 4f vonalak a magasabb kötési energia irányába tolódnak, miközben az Au/Si arány 2, illetve 1,3 értékre csökken, a 15, illetve 30 perces porlasztási idő után. Ez arra utal, hogy az arannyal borított terület csökken. Az Au 4f nívók magasabb kötési energia irányába való eltolódásából arra következtethetünk, hogy az arany szigetek mérete is kisebb lesz a fedettség csökkenésével párhuzamosan.

A 70. ábrán a vegyérték sáv méretfüggése látható, ahol a spektrum $AlK\alpha$ gerjesztéssel készült. A 70. ábra (a), (b) és (c) görbéi ugyanarról a mintáról, ugyanazon porlasztási folyamatok után készültek, mint a 69. ábra megfelelő görbéi, csak más kötési energia tartományban. A relatíve kicsi felbontás ellenére nyilvánvaló, hogy a 4 eV kötési energiánál található Au 5d nívó erősen csökken, majd el is tűnik a csökkenő részecske mérettel ((b) és (c) görbék), összehasonlítva az (a) görbe spektrumával, ami megegyezik a tömbi, referencia Au spektrummal [244].



70. ábra: Az arany 5d atomi nívójának fotoelektron energia eloszlási spektruma $AlK\alpha$ gerjesztéssel (a) felülettisztítás után, (b) 15 perc és (c) 30 perces Ar^+ ionporlasztást követően. A minták állapota azonos a 67. ábra adott görbéivel, a mérés történt más nívónál, azaz más energiatartományban. A SiO_x görbe mutatja a teljes arany mennyiség eltávolítása utáni Si/SiO_x felület emissziós spektrumát.

A vegyérték sáv állapotsűrűségének méretfüggése sokkal jobb felbontással vizsgálható ultraibolya-fotoemisszióval, HeI gerjesztés használatával. A kapott spektrumok a 71. ábrán láthatók.

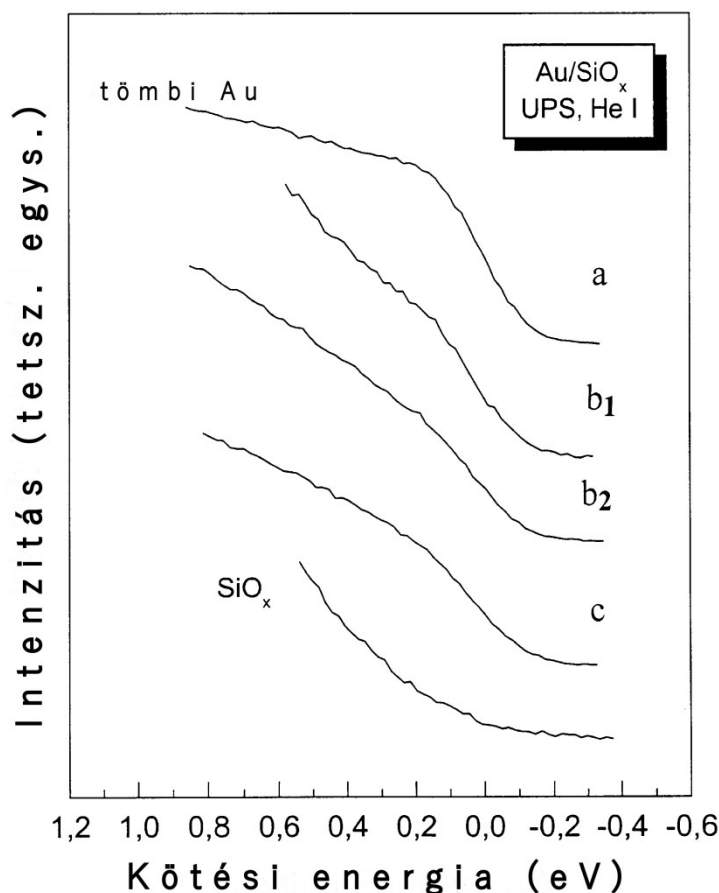


71. ábra: Az arany nanorészecskék UPS vegyérték sáv spektrumainak méretfüggése: (a) felülettisztítás után, (b) 15 perc és (c) 30 perces Ar^+ ionporlasztást követően, az előbbi ábráknak megfelelően. A (b₁) spektrumhoz 20 perces, míg a (b₂) spektrumhoz 25 perces ionporlasztás tartozik. A SiO_x görbe mutatja a teljes arany mennyiség eltávolítása utáni Si/SiO_x hordozó emissziós spektrumát.

A minta vegyérték sávjának spektruma a porlasztás kezdetén ((a) görbe) azonos azzal, amit a tömbi referencia aranyon mértek [244]. A további porlasztás, azaz az arany nanorészecskék méretének csökkentése a vegyértéksáv 5d állapotainak átrendeződéséhez vezet. Elsőként a 2-3 eV kötés energiánál található csúcs kezd csökkenni, és amikor már eltűnően van, megindul a másik 6-7 eV kötés energiánál található csúcs csökkenése. Végül a teljes d vegyérték sáv átrendeződik egy meghatározott Au nanorészecske méret alatt.

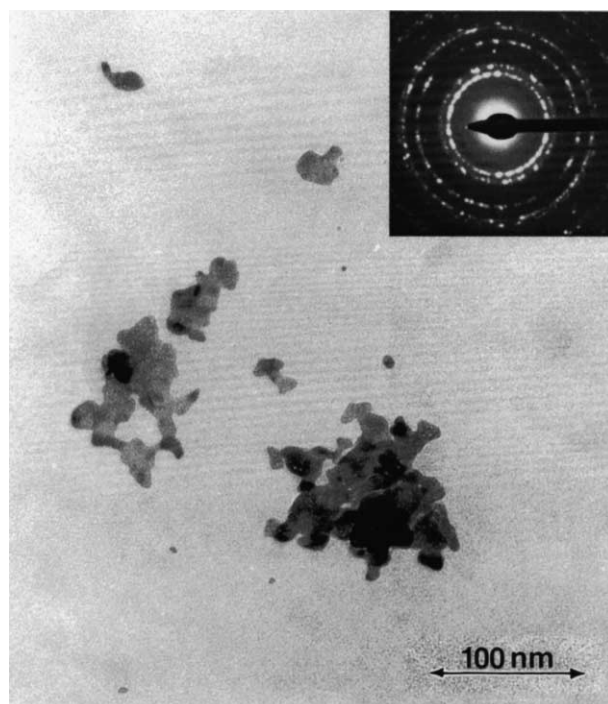
A Fermi szint közelében található tartományban is jelentős méretfüggés figyelhető meg a spektrumban, a hosszabb porlasztási idők, azaz kisméretű arany nanorészecskék esetén. A Fermi szint közelében a spektrumok méretfüggése részletesen a 72. ábrán látható. A Fermi szintnél található levágási él világosan detektálható, még a legkisebb részecskeméretnél is ((c) görbe). Ugyanakkor, a változás a Fermi szint közelében a 0-0,6 eV kötés energia tartományban is nyomon követhető. A külön feltüntetett, Si/SiO_x felületi emissziós görbéje

azt mutatja, hogy a megfigyelt változás csakis az arany emissziójával van kapcsolatban, de háttérként a hordozó emisszióját is figyelembe kell venni.



72. ábra: Az arany nanorészecskék fotoemissziós spektrumai Fermi szint közelében (a) felülettisztítás után, (b₁) 20 perc, (b₂) 25 perc és (c) 30 perces Ar⁺ ionporlasztást követően. A SiO_x görbe mutatja a teljes arany mennyiség eltávolítása utáni Si/SiO_x hordozó emissziós spektrumát.

Az arany nanorészecskék méretét TEM-mel határoztuk meg ugyanazon a mintán, amelyiken a fotoemissziós mérések is történtek. Az elektronmikroszkópos felvételeken jellemzően két fajta arany részecskét lehet látni (73. ábra). A kisebb részecskék 5 nm körüli jellemző mérettel izoláltan találhatók. Ezeknek a mérete a várt tartományba esik és ezek felelősek a méretfüggő fotoemissziós tulajdonságokért. Az objektumok másik csoportjának mérete a 100-200 nm-es nagyságrendbe esik. Ez a mérettartomány túlságosan nagy ahhoz, hogy méretfüggő effektusokat mutasson. Azonban azt észrevehetjük, hogy ezek az agglomerátumok az előbbieken említett 5 nm körüli mérettel bíró részecskékből állnak. Mivel a minták fotoemissziós spektrumai mutatják a méretfüggést, joggal feltételezhetjük, hogy az agglomerátumok kialakulása a TEM-es minták előkészítésével van kapcsolatban. A replika módszer használata során, a gyenge tapadású arany nanorészecskék szénhátyára történő átvitele alatt, a mechanika erőhatások következményeként összetapadhatnak nagyobb klaszterekké, noha az eredeti hordozón különálló részecskék voltak. A röntgen-mikroanalízis vizsgálat szerint a részecskék csak aranyat tartalmaznak.

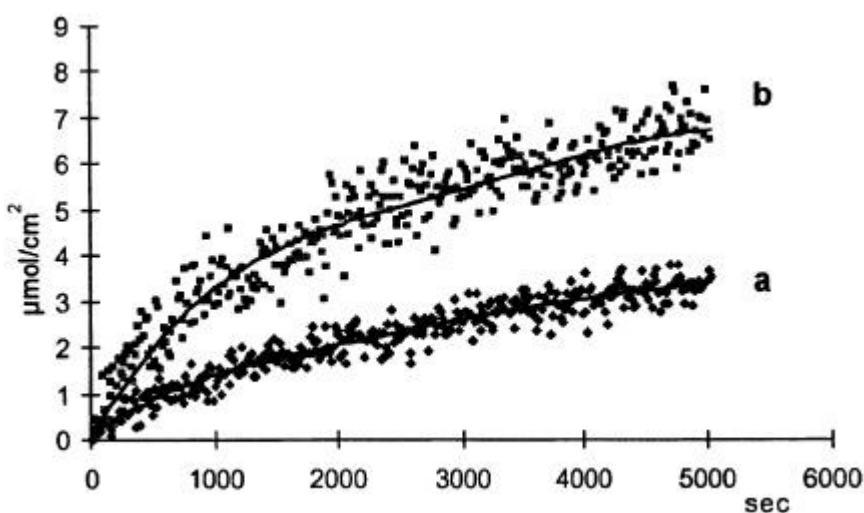


73. ábra: Az arany nanorészecskék transzmissziós elektronmikroszkópos képe 30 perces Ar^+ ionporlasztást követően. Az elektrondiffrakció szerint a részecskék csak aranyat tartalmaznak.



74. ábra: Ionimplantálással (Ar^+ ionok, 40 keV energia, 10^{15} atom/cm² dózis) kialakított arany szigetek transzmissziós elektronmikroszkópos képe.

Azon minták esetén, ahol a kvázifolytonos Au réteg morfológiáját ionimplantációval (Ar^+ ionok, 40 keV energia, 10^{15} atom/cm² dózis) változtattuk szigetessé, a felületen található anyagmennyiség nem változott. Ezért az ionimplantálást követően felvett TEM képen másféle morfológia látszik (74. ábra). A kialakult szigetek mérete 50-100 nm x 20-30 nm x 2-7 nm. Ugyanakkor jelen vannak 5-10 nm méretű alakzatok is. Az arany 5d vegyérték sáv itt is megváltozik, ez utóbbi, nanoméretű Au részecskéknek köszönhetően. Egyúttal lényegesen megnövekszik ezeknek az Au nanorészecskékkel borított felületeknek a katalitikus aktivitása is, amint az a 75. ábrán látható CO oxidációjának példáján. A katalitikus folyamatok és mélyebb értelmezésük itt nem kerül ismertetésre.



75. ábra: CO oxidációja (a) 10 nm párologtatott arany-, (b) ionimplantációval szigetessé alakított Au/SiO_x/Si(100) felületen.

Felhasználva a korábban szilicid vékonyrétegek növesztése során szerzett, a szilícium természetes oxidjának szerepével és tulajdonságaival kapcsolatos tapasztalatainkat, képesek voltunk SiO_x/Si(100) felületeken arany nanorészecskék kialakítására. Meg tudtuk akadályozni a nem kívánatos arany-szilicid képződést és a fotoemissziós mérések folyamán a tértöltés kialakulását a szigetelő rétegben. Ezáltal elsőként megmértük az arany nanorészecskék elektronszerkezetének változását, a részecskék méretének csökkenése során. Az Au nanorészecskékkel borított felületeken, Co oxidációja esetén, a katalitikus aktivitás is lényegesen nagyobb volt, mint a párologtatott arany felületén.

12. Új tudományos eredmények - tézispontok

1. tézis:

Elsőként készítettem el gadolínium vékonyréteg és egykristályos szilícium hordozó szilárdfázisú vékonyréteg reakciójának kísérleti adatokon alapuló leírását.

20 nm kiinduló Gd rétegvastagság esetén a hordozó orientáció határozza meg a kialakuló fázist: minden esetben az epitaxiálisan illeszkedő fázis jön létre. Si(111) hordozón epitaxiális, hexagonális GdSi_{2-x} , míg Si(100) hordozón epitaxiális, ortorombos GdSi_2 fázis képződik. Elsőként sikerült kimutatni amorf Gd-Si fázist Si(100) hordozón.

20 és 250 nm közötti kiinduló Gd rétegvastagság tartományban: Si(100) hordozón texturált, ortorombos GdSi_2 fázis jön létre, Si(111) hordozón polikristályos, hexagonális $\text{GdSi}_{-1,7}$ és ortorombos GdSi_2 keletkezik. A szilicid fázisok aránya függ a hordozó orientációjától, a rétegvastagságtól, valamint a hőkezeléstől. A két fázis keveredik, nem mutatnak rétegről-rétegre növekedést. [T1, T2, T3].

Hagyományos vékonyréteg elrendezésben kimutattam, hogy a gadolínium-szilicid kialakulása kinetikus, mintázatképző folyamat, amit a Gd rétegben található hibahelyek és a kialakulás közben fellépő feszültségek módosítanak [T4].

2. tézis:

Erbium-szilicid kialakítása során kísérletileg igazoltam, hogy 2 nm erbium esetén a hőkezelési hőmérséklet emelkedésével ($400^\circ\text{C} \rightarrow 800^\circ\text{C}$) az epitaxiális szilicid réteg fokozatosan szigetessé válik.

6 nm erbiumból alacsony hőmérsékleten (400°C) durva felületű, összefüggő, epitaxiális, tetragonális ErSi_{2-x} réteg jön létre, míg magas hőmérséklet (800°C) esetén kvázi-folytonos, epitaxiális, hexagonális ErSi_{2-x} réteg alakul ki.

Amennyiben, ismétlődő párologtatással és hőkezeléssel (3×2 nm, ill. $12 \times 0,5$ nm, 800°C) áll elő az összesen 6 nm erbiumból készült szilicid, az szabályos, téglalap alapú, csonka gúla alakú, epitaxiális szigeteket képez.

Az epitaxiális erbium-szilicid szigetek deformáció indukált önszerveződéssel jönnek létre [T5].

3. tézis:

Elsőként vizsgáltam réz fémzés valamint ritkaföldfémek és ritkaföldfém-szilicid szilárdfázisú kölcsönhatásait. Megállapítottam, hogy a Cu-Gd és Cu-Er szilárdfázisú vékonyréteg reakciói alapvetően különböznek.

A réz nem befolyásolja az orientált, ortorombos GdSi_2 fázis kialakulását, viszont szigetessé válik a szilicid réteg tetején.

Cu-Er rétegek vékonyréteg reakcióiban polikristályos, hexagonális Er_5Si_3 fázis keletkezik, a réz bediffundál Si hordozó irányába.

Cu-ErSi_{2-x} szilárdfázisú vékonyréteg reakciójában az erősen orientált, hexagonális ErSi_{2-x} fázis átalakul polikristályos, hexagonális Er_5Si_3 fázissá. Vékonyréteg formában Er_5Si_3 fázist még nem figyeltek meg szilicid reakcióban, megjelenése kizárólag a réz katalizáló hatásának következménye.

A kétféle ritkaföldfém viselkedése közötti különbséget az eltérő sebességű szilicid képzésükkel és reaktivitásukkal magyaráztam [T6].

4. tézis:

Kimutattam, hogy Si(111) egykristályos hordozón, rövid idejű hőkezelés (700°C, 7 perc) esetén, a vas-szilicid vékonyrétegek fázisainak fejlődése a rétegvastagságtól függ. Két fázis jelenik meg: a köbös FeSi és az ortorombos $\beta\text{-FeSi}_2$. A $\beta\text{-FeSi}_2$ a második fázis, ami nukleáció kontrollált átalakulással jön létre a FeSi fázisból. Egy adott rétegvastagság (12,5 nm) alatt a $\beta\text{-FeSi}_2$ magok mérete nem éri el a kritikus értéket, így csak lassan képesek növekedni. A rétegvastagság, a hordozó orientáció és a rövid hőkezelési idő együttes hatása gátolja a második fázis növekedését [T7].

Si(001) egykristályos hordozón, hosszabb hőkezelés (600°C, 15 perc) esetén, egyedül az ortorombos $\beta\text{-FeSi}_2$ fázis található meg a szilicid vékonyrétegben. Szobahőmérsékleten párologtatott 4 nm és 6 nm vastagságú vas rétegekből folytonos, polikristályos $\beta\text{-FeSi}_2$ rétegek jönnek létre durva felületi és határfelületi geometriával, a nukleáció kontrollált növekedési mód következményeként [T8].

5. tézis:

Bebizonyítottam, hogy epitaxiális vas-szilicid nanoszerkezetek alakíthatók ki reaktív leválasztási epitaxia (RDE) módszerével, ahol fűtött hordozóra történik a leválasztás. A magasabb hőmérsékletű hőkezelés (6-800°C, +10 perc) a szigetek méretnövekedésével, fokozott orientáltságával és kristálylapjaik kifejlődésével jár [T9, T10].

RDE hőkezeléssel készült és tovább hőkezelt (600°C, +10-30 perc) vas-szilicid nanoszerkezetekben három epitaxiálisan növekedett fázis azonosítható: a köbös $\gamma\text{-FeSi}_2$, a tetragonális $\alpha\text{-FeSi}_2$ és az ortorombos $\beta\text{-FeSi}_2$. A $\gamma\text{-FeSi}_2$ és az $\alpha\text{-FeSi}_2$ az egyensúlyi fázisdiagram szerint szobahőmérsékleten nem stabilak, ezeket a nanoszerkezeteket az epitaxiális növekedés befagyasztja a Si(001) hordozó felületén. A leválasztást követő hőkezelési idő növelésével a $\beta\text{-FeSi}_2$ fázis aránya emelkedik a mintákban. A többlet a metastabil $\gamma\text{-FeSi}_2$ fázis $\beta\text{-FeSi}_2$ fázissá átalakulásából származik [T11, T12, T13].

RDE módszerrel kialakított és hosszabb ideig tovább hőkezelt (850°C, +60 perc) mintákban a metastabil fázis transzformációja $\beta\text{-FeSi}_2$ fázissá függ a kiinduló vas mennyiségétől, valamint a hőkezeléstől is. A fázisátalakulással versengve fellép az Ostwald-érés jelensége, a szigetek nanoméretűből mikrométeres tartományba növekednek. Miközben a fázisarány kedvező

irányba indul el, kedvezőtlen irányú elmozdulás történik a β -FeSi₂ szigetek méretnövekedése következtében [T14].

6. tézis:

Igazoltam, hogy vas-szilicid nanoszerkezetek előállíthatók szobahőmérsékletű vas leválasztással (0,1-6 nm) és azt követő hőkezeléssel is. A szigetek sűrűsége csökken a hőkezelési hőmérséklet (500→850°C) növekedésével, miközben méretük növekszik. Hasonlóképpen, a hőkezelési idő (10→60 perc) növelésével részecskék sűrűsége csökken, és a méretük növekszik. Ezek a változások az Ostwald-érés jelenségének tudhatók be [T15, T16].

A nanorészecskék alakja és orientációja a kialakítási paraméterek függvénye. A vas-szilicid szigetek és nanorudak beállási iránya az epitaxiális növekedés következtében megfelel a hordozó Si egykristály fő irányainak. A vas-szilicid nanorészecskék Si(001) hordozón merőlegesen orientálódnak egymáshoz képest, míg Si(111) hordozón 60°-os szöget zárnak be, követve a hordozó által meghatározott geometriát. A β -FeSi₂ fázis mennyisége a hőkezelési hőmérséklet függvénye, maximális értéke 600°C-os hőkezelésnél van [T17, T18, T19].

Bizonyítottam a nukleáció kontrollált növekedési mód megjelenését nanoméreteken FeSi fázisból FeSi₂ fázissá átalakulás során. A vas-szilicid nanoszerkezetek kör alakzatokba rendeződnek, ami a nanoskálán is fellépő nukleáció kontrollált szilárdfázisú reakcióra utal [T20].

7. tézis:

Elsőként állítottam elő germánium nanorészecskéket elektronágyús vákuumpárolgatással és in-situ hőkezeléssel, ultravékony (2,5 nm) SiO₂ réteggel fedett, fűtött (350°C) Si hordozón. A Ge szigetek morfológiáját rétegleválasztás alatt a nukleációs centrumok összeolvadása határozza meg. A párolgatást követő, 350°C-os további (+1 perc) hőkezelés alatt az Ostwald-érés befolyásolja a nanorészecskék méretét a vastagság függvényében. A germánium nanorészecskék kristályosak, és az amorf SiO₂ hordozó következtében eltérő orientációt mutatnak [T21].

8. tézis:

Új, célorientált módszereket dolgoztam ki kobalt-szilicid vékonyrétegek előállítására, speciális alkalmazások céljára.

Elsőként hoztam létre Co_xTi_{1-x} ötvözet forrásból, fűtött hordozóra történő párolgatás alkalmazásával jó minőségű epitaxiális CoSi₂ rétegeket Si(100) és Si/Si₈₀Ge₂₀/Si(100) hordozókon kontaktusok céljára. Si(100) hordozó esetén az epitaxia minősége javult a réteg Ti tartalmának növekedésével, egészen 8% titán arányig. Si/Si₈₀Ge₂₀/Si(100) hordozó esetén a kobalt diffúziója károsíthatja az eltemetett Si₈₀Ge₂₀ réteget, amennyiben Si fedőréteg nem elegendően vastag [T22].

Kobalt-szilicid vékonyrétegeket készítettem Si(100) hordozóra. A kialakult CoSi_2 rétegből standard fotolitográfiai és ionmarási eljárásokkal tesztábrákat hoztam létre, ezzel együtt új CoSi_2/Si határfelületeket, változatos geometriai elrendezéssel, szén nanocsövek növesztéséhez [T23].

Elsőként alakítottam ki epitaxiális kobalt-szilicid vékonyrétegeket reaktív leválasztási epitaxia módszerével köztes hordozóréteg céljára. A kialakult epitaxiális CoSi_2 rétegen nagy sűrűségű, epitaxiális gyémánt kristályokat lehetett létrehozni [T24].

9. tézis:

Elsőként javasoltam természetes oxiddal borított szilíciumot hordozóként arany nanorészecskék kialakítására, felhasználva; a korábban szilicid vékonyrétegek növesztése során szerzett, a szilícium természetes oxidjának szerepével és tulajdonságaival kapcsolatos tapasztalataimat. Ezzel megakadályoztam a nem kívánatos arany-szilicid képződést, és a fotoemissziós mérések folyamán a tértöltés kialakulását a szigetelő rétegben.

Ez az elrendezés lehetővé tette arany nanorészecskék méretének csökkentése során az elektronszerkezet változásának követését [T25].

Az arany nanorészecskékkel borított SiO_x/Si felületeken lényegesen nagyobb volt CO oxidációja során a katalitikus aktivitás, mint az arany vékonyréteg felületén [T26].

Publikációk jegyzéke

Az értekezésben kifejtett új tudományos eredményekhez tartozó publikációk [T]

- [T1] Gy. Molnár, G. Pető, E. Zsoldos, ZE. Horváth, NQ. Khánh, *The effect of Si substrate orientation on the formation of Gd-silicide phases*. Appl. Surf. Sci. 102, 159-162 (1996).
- [T2] GL. Molnár, G. Pető, ZE. Horváth, E. Zsoldos, NQ. Khánh, *Size dependent phenomena during the formation of Gd and Fe silicide thin films*. Microelectronic Engineering 37/38, 565-572 (1997).
- [T3] GL. Molnár, G. Pető, E. Zsoldos, NQ. Khánh, ZE. Horváth, *Amorphous Alloy Formation and Thickness Dependent Growth of Gd-Silicides in Solid phase Thin Film Reaction*. Thin Solid Films 317, (1-2) 417-420 (1998).
- [T4] GL. Molnár, G. Pető, Z. Vértesy, E. Zsoldos, *Kinetic shape formation during Gd thin film and Si(100) solid phase reaction*. Appl. Phys. Lett. 74, (12) 1672-1674 (1999).
- [T5] G. Pető, G. Molnár, ZE. Horváth, CsS. Daróczy, É. Zsoldos, J. Gyulai, *Formation of epitaxial erbium-silicide islands on Si(001)*. Surface Science 578, (1-3) 142-148 (2005).
- [T6] GL. Molnár, G. Pető, E. Zsoldos, ZE. Horváth, *Interaction of copper metallization with rare-earth metals and silicides*. J. Appl. Phys. 90, (1) 503-505 (2001).
- [T7] Gy. Molnár, G. Pető, E. Zsoldos, ZE. Horváth, NQ. Khánh, *Thickness Dependent Phase Formation in Fe Thin Film and Si Substrate Solid Phase Reaction*. MRS Symposium Proceedings Vol. 402, 337-342 (1996).
- [T8] N. Vouroutzis, TT. Zorba, CA. Dimitriadis, KM. Paraskevopoulos, L. Dózsa, G. Molnár, *Thickness dependent structure of β -FeSi₂ grown on silicon by solid phase epitaxy*. J. Alloys Compounds 393 (1-2) 167-170 (2005).
- [T9] G. Molnár, L. Dózsa, G. Pető, Z. Vértesy, AA. Koós, ZE. Horváth, E. Zsoldos, *Thickness dependent aggregation of Fe-silicide islands on Si substrate*. Thin Solid Films 459, (1-2) 48-52 (2004).
- [T10] G. Molnár, L. Dózsa, G. Pető, CsS. Daróczy, ZsJ. Horváth, Z. Vértesy, AA. Koós, ZE. Horváth, O. Geszti, *Thickness dependent formation of self-assembled silicide nanostructures on Si(001)*. Proceedings of SEMINANO2005, Budapest, Hungary, pp. 15-19, Sept. 10-12 (2005).
- [T11] N. Vouroutzis, TT. Zorba, CA. Dimitriadis, KM. Paraskevopoulos, L. Dózsa, G. Molnár, *Growth of β -FeSi₂ particles on silicon by reactive deposition epitaxy*. Journal of Alloys and Compounds 448, (1-2) 202-205 (2008).
- [T12] NZ. Vouroutzis, TT. Zorba, CA. Dimitriadis, KM. Paraskevopoulos, L. Dózsa, G. Molnár, *Growth of β -FeSi₂ particles on silicon by reactive deposition epitaxy*. Proceedings of SEMINANO2005, Budapest, Hungary, pp. 71-75, Sept. 10-12, (2005).
- [T13] N. Dmitruk, L. Dózsa, S. Mamykin, O. Kondratenko, G. Molnar, *Effect of annealing on optical properties of thin films with β -FeSi₂ quantum dots*. Vacuum, 84, (1) 238-242 (2009).
- [T14] G. Molnár, L. Dózsa, Z. Vértesy, AA. Koós, N. Vouroutzis, CA. Dimitriadis, KM. Paraskevopoulos, *Reactive deposition epitaxy growth of iron silicide nanoparticles on Si(001)*. Energy Procedia 3, 35-41 (2011).
- [T15] G. Molnár, L. Dózsa, Z. Vértesy, Zs. Baji, G. Pető, *Thickness and annealing dependent morphology changes of iron silicide nanostructures on Si(001)*. Physica Status Solidi C 9, (6) 1366-1369 (2012).
- [T16] G. Molnár, L. Dózsa, Z. Vértesy, ZsJ. Horváth, *Thickness dependent growth of epitaxial iron silicide Nanoobjects on Si(001)*. Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications and Properties. Sept. 16-21, 2013, Crimea, Ukraine, Vol. 2, No 2, 02PCN21 (4pp) (2013).

- [T17] G. Molnár, L. Dózsa, Z. Vértesy, ZsJ. Horváth, *New optoelectronic materials: Effects of annealing upon the formation of epitaxial iron silicide nanostructures on Si(001)*. Physica E 51, 79-86 (2013).
- [T18] G. Molnár, L. Dózsa, Z. Vértesy, ZsJ. Horváth, *Iron silicide nanostructures prepared by e-gun evaporation and annealing on Si(001)*. MRS Proceedings –XXI International Materials Research Congress, August 12-17, 2012. Cancun, Mexico) Volume 1534. Symposium S6B. Low-Dimensional Semiconductor Structures. p007 (6 pages) (2013).
- [T19] G. Molnár G, L. Dózsa, R. Erdélyi, Z. Vértesy, Z. Osváth, *Morphological and electrical properties of self-assembled iron silicide nanoparticles on Si(001) and Si(111) substrates*. Applied Surface Science 357, 573–582 (2015).
- [T20] G. Molnár, *Epitaxy in solid-phase thin film reactions: Nucleation-controlled growth of iron silicide nanostructures on Si(001)*. J. Mater. Res. 28, (13) 1724-1728 (2013).
- [T21] P. Basa, G. Molnár, L. Dobos, B. Pécz, L. Tóth, AL. Tóth, AA. Koós, L. Dózsa, Á. Nemcsics, ZsJ. Horváth, *Formation of Ge Nanocrystals in SiO₂ by Electron Beam Evaporation*. J. Nanoscience and Nanotechnology 8, (2) 818-822 (2008).
- [T22] G. Pető, G. Molnár, E. Kótai, I. Dézsi, M. Karsteen, U. Södervall, M. Villander, M. Caymax, R. Loo, *Formation of epitaxial CoSi₂ films on Si and on Si/Si₈₀Ge₂₀(100) by reactive deposition epitaxy*. Appl. Phys. Lett. 81 (1) 37-39 (2002).
- [T23] LP. Bíró, G. Molnár, I. Szabó, Z. Vértesy, ZE. Horváth, J. Gyulai, Z. Kónya, P. Piedigrosso, A. Fonseca, JB. Nagy, PA. Thiry, *Selective nucleation and growth of carbon nanotubes at the CoSi₂/Si interface*. Appl. Phys. Lett. 76 (6) 706-708 (2000).
- [T24] I. Pintér, G. Molnár, NQ. Khanh, Z. Zolnai, GV. Rinati, E. Milani, M. Marinelli, A. Tucciarone, *Highly oriented diamond deposition on CoSi₂ epitaxial films*. CIP'2003, 14th International Colloquium on Plasma Processes, June 29-July 3, Antibes, France (Conference Proceedings 4 pages) (2003).
- [T25] G. Pető, GL. Molnár, Z. Pászti, O. Geszti, A. Beck, L. Gucci, *Electronic structure of gold nanoparticles deposited on SiO_x/Si(100)*. Mat. Sci. Engin. C 19, (1-2) 95-99 (2002).
- [T26] L. Gucci, G. Pető, A. Beck, K. Frey, O. Geszti, G. Molnár, Cs.S. Daróczi, *Gold nanoparticles deposited on SiO₂/Si(100): correlation between size, electron structure and activity in CO oxidation*. J. Am Chem. Soc. 125, (14) 4332-4337 (2003).

Az értekezés fejezeteihez szorosan kapcsolódó egyéb publikációk [K]

- [K1] B. Kovács, G. Molnár, L. Dózsa, G. Pető, J. Karányi, ZsJ. Horváth, *Current-voltage anomalies in polycrystalline GdSi₂/p-Si Schottky junctions due to grain boundaries*. Vacuum 46, (8-10) 983-985 (1995).
- [K2] G. Pető, GL. Molnár, ZE. Horváth, E. Zsoldos, NQ. Khanh, J. Gyulai, *Formation of epitaxial HoSi₂ layer on Si(100)*. Thin Solid Films 318, (1-2) 168-171 (1998).
- [K3] L. Dózsa, ZJ. Horváth, GL. Molnár, G. Pető, CA. Dimitriadis, L. Papadimitriou, J. Brini, G. Kamarinos, *Electrical and low-frequency noise properties of Gd and GdCo silicide contacts on n-type Si*. Semicond. Sci. Technol. 15, (7) 653-657 (2000).
- [K4] G. Pető, O. Geszti, G. Molnár, Cs. Daróczi, A. Karacs, L. Gucci, A. Beck, K. Frey, *Valence band and catalytic activity of Au nanoparticles in Fe₂O₃/SiO₂/Si(100) environment*. Mat. Sci. Eng. C 23, (6-8) 733-736 (2003).

- [K5] G. Pető, G. Molnár, L. Dózsa, ZE. Horváth, ZsJ. Horváth, E. Zsoldos, CA. Dimitriadis, L. Papadimitriou, *Thickness dependent formation and properties of GdSi₂/Si(100) interfaces*. Appl. Phys. A 81, (5) 975-980 (2005).
- [K6] L. Dózsa, E. Horváth, G. Molnár, AL. Tóth, Z. Vértesy, E. Vázsonyi, G. Pető, *Characteristics of FeSi₂ quantum dots on silicon*. European Physical Journal Applied Physics 27, (1-3) 85-88 (2004).
- [K7] L. Dózsa, G. Molnár, ZsJ. Horváth, AL. Tóth, J. Gyulai, V. Raineri, F. Giannazzo, *Investigation of the morphology and electrical characteristics of FeSi₂ quantum dots on silicon*. Applied Surface Science 234, (1-4) 60-64 (2004).
- [K8] L. Dózsa, G. Molnár, AL. Tóth, E. Horváth, Z. Osváth, N. Vouroutzis, KM. Paraskevopoulos, L. Papadimitriou, CA. Dimitriadis, *Properties of β -FeSi₂ quantum structures grown on silicon*. Nanostructured and Advanced Materials eds: A. Vaseashta, D. Dimonova-Malinovska, JM. Marshall, NATO Science Series II. Mathematics, Physics and Chemistry. Vol. 204, pp. 331-334 (2005).
- [K9] K. Frey, A. Beck, G. Pető, G. Molnár, O. Geszti, L. Gucci, *Activity of TiO₂ overlayer deposited on Au/SiO₂/Si(100) model system*. Catal. Commun. 7, (2) 64-67 (2006).
- [K10] L. Dózsa, G. Molnár, V. Raineri, F. Giannazzo, J. Ferencz, S. Lányi, *Scanning tip measurement for identification of point defects*. Nanoscale Research Letters 6, Article Number: 140 (2011).
- [K11] ZE. Horváth, G. Pető, Z. Pásztai, E. Zsoldos, E. Szilágyi, G. Battistig, T. Lohner, GL. Molnár, J. Gyulai, *Enhancement of oxidation resistance in Cu and Cu(Al) thin layers*. Nucl. Instr. Meth. B 148, (1-4) 868-871 (1999).
- [K12] P. Basa, ZsJ. Horváth, T. Jászi, Gy. Molnár, AE. Pap, L. Dobos, L. Tóth, B. Pécz, *Nem-illékony nanokristályos félvezető memóriák*. Híradástechnika, LXII, (10) 43-46 (2007).
- [K13] P. Basa, G. Molnár, AA. Koós, L. Dózsa, Á. Nemcsics, ZsJ. Horváth, PM. Gorley, VP. Makhniy, SV. Bilichuk, VM. Frasunyak, PP. Horley, *Formation of Ge nanocrystals by electron beam evaporation*. Proceedings of the International Conference, Nanomeeting-2007 Minsk, Belarus, 22-25 May 2007. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. Singapore. pp. 431-434 (2007).
- [K14] ZsJ. Horváth, KZs. Molnár, G. Molnár, P. Basa, T. Jászi, AE. Pap, R. Lovassy, P. Turmezei, *Charging behaviour of MNOS structures with embedded Ge nanocrystals*. Physica Status Solidi C 9, (6) 1370-1373 (2012).
- [K15] ZsJ. Horváth, P. Basa, T. Jászi, KZ. Molnár, AE. Pap, G. Molnár, *Charging behavior of silicon nitride based non-volatile memory structures with embedded semiconductor nanocrystals*. Applied Surface Science, 269, 23-28 (2013).
- [K16] ZsJ. Horváth, P. Basa, KZ. Molnár, T. Jászi, AE. Pap, G. Molnár, L. Dobos, L. Tóth, B. Pécz, *Charging Behaviour of Metal-Nitride-Oxide-Semiconductor Memory Structures with Embedded Si or Ge Nanocrystals*. Nanoscience and Nanotechnology Letters 5, (4) 513-517 (2013).
- [K17] ZsJ. Horváth, P. Basa, KZ. Molnár, G. Molnár, T. Jászi, AE. Pap, *Effect of location of Si or Ge nanocrystals on the memory behavior of MNOS structures*. Physica E 51, 104-110 (2013).
- [K18] L. Dózsa, G. Molnár, Z. Zolnai, L. Dobos, B. Pécz, NG. Galkin, SA. Dotsenko, DA. Bezababny, DV. Fomin, *Formation and characterization of semiconductor Ca₂Si layers prepared on p-type silicon covered by an amorphous silicon cap*. Journal of Materials Science 48, (7) 2872-2882 (2013).
- [K19] Osváth Z, Deák A, Kertész K, Molnár Gy, Vértesy G, Zámbo D, Hwang C, Biró LP, *The structure and properties of graphene on gold nanoparticles*. Nanoscale, 7 (12) 5503-5509 (2015).

- [K20] Molnár G, Dózsa L, Erdélyi R, *Local electrical characteristics of iron silicide nanostructures on Si substrates*. Proceedings of Third Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials: ASCO-NANOMAT 262-265 (2015).
- [K21] Pálincás A, Süle P, Szendrő M, Molnár G, Hwang C, Bíró LP, Osváth Z, *Moiré superlattices in strained graphene-gold hybrid nanostructures*. Carbon, 107, 792-799 (2016).
- [K22] Pálincás A, Molnár G, Hwang C, Bíró LP, Osváth Z, *Determination of the STM tip-graphene repulsive forces by comparative STM and AFM measurements on suspended graphene*. RSC Advances 6, 86253-86258 (2016)

Egyéb vékonyrétegek és nanoszerkezetek témakörébe tartozó publikációk [E]

- [E1] G. Pető, NQ. Khanh, ZE. Horváth, G. Molnár, J. Gyulai, E. Kótai, L. Guczi, L. Frey, *Nanoscale morphology and photoemission of arsenic implanted germanium films*. J. Appl. Phys. 99, (8) 084304-5 (2006).
- [E2] ZE. Horváth, AA. Koós, K. Kertész, Z. Vértesy, G. Molnár, M. Ádám, C. Dücső, J. Gyulai, Bíró LP, *Mats of Functionalized Carbon Nanotubes for Gas/Vapor Sensing*. Nanopages 1, 209-217 (2006).
- [E3] K. Kertész, G. Molnár, Z. Vértesy, AA. Koós, ZE. Horváth, GI. Márk, L. Tapasztó, Zs. Bálint, I. Tamáska, O. Deparis, JP. Vigneron, LP. Bíró, *Photonic band gap materials in butterfly scales: a possible source of "blueprints"*. Mat. Sci. Engin. B 149, (3) 259-265 (2008).
- [E4] ZE. Horváth, AA. Koós, K. Kertész, G. Molnár, G. Vértesy, MC. Bein, T. Frigyes, Z. Mészáros, J. Gyulai, LP. Bíró, *The role of defects in chemical sensing properties of carbon nanotube films*. Appl. Phys. A 93, (2) 495-504 (2008).
- [E5] I. Bakonyi, L. Péter, ZE. Horváth, J. Pádár, L. Pogány, G. Molnár, *Evolution of structure with spacer layer thickness in electrodeposited Co/Cu Multilayers*. J. Elchem. Soc. 155, (11) D688-D692 (2008).
- [E6] A. Bartók, A. Csik, K. Vad, G. Molnár, E. Tóth-Kádár, L. Péter, *Application of surface roughness data for the evaluation of depth profile measurements of nanoscale multilayers*. J. Elchem. Soc. 156, (7) D253-D260 (2009).
- [E7] LP. Bíró, K. Kertész, E. Horváth, GI. Márk, G. Molnár, Z. Vértesy, JF. Tsai, A. Kun, Zs. Bálint, JP. Vigneron, *Bioinspired artificial photonic nanoarchitecture using the elytron of the beetle Trigonophorus rothschildi varians as a 'blueprint'*. J. Roy. Soc. Interf. 7, (47) 887-894 (2010).
- [E8] L. Péter, A. Csik, K. Vad, E. Tóth-Kádár, Á. Pekker, G. Molnár, *On the composition depth profile of electrodeposited Fe-Co-Ni alloys*. Elchim. Acta 55, (16) 4734-4741 (2010).
- [E9] I. Mayer, G. Pető, A. Karacs, G. Molnár, I. Popov, *Divalent Mn in calcium hydroxyapatite by pulse laser deposition*. J. Inorg. Biochem. 104, (10) 1107-1111 (2010).
- [E10] K. Neuróhr, A. Csik, K. Vad, A. Bartók, G. Molnár, L. Péter, *Composition depth profile analysis of electrodeposited alloys and metal multilayers: the reverse approach*. J. Sol. Stat. Electrochem. 15, (11-12) 2523-2544 (2011).
- [E11] P. Neumann, ZE. Horváth, P. Nemes-Incze, G. Molnár, G. Vértesy, LP. Bíró, *Electrical behavior of indium contacted graphene flakes*. Nanopages 7, 9-16 (2012).
- [E12] Zs. Baji, A. Szanyo, Gy. Molnár, AL. Tóth, G. Pető, K. Frey, E. Kótai, G. Kaptay, *Formation of nanoparticles by ion beam irradiation of thin films*. J. Nanosci. Nanotech. 12, (6) 5009-5015 (2012).
- [E13] Zs. Baji, Z. Lábadi, ZE. Horváth, G. Molnár, J. Volk, I. Bársony, P. Barna, *Nucleation and growth modes of ALD ZnO*. Crystal Growth & Design 12, (11) 5615-5620 (2012).

- [E14] L. Dózsa, G. Molnár, Z. Zolnai, L. Dobos, B. Pécz, NG. Galkin, SA. Dotsenko, DA. Bezbabny, DV. Fomin, *Formation and characterization of semiconductor Ca_2Si layers prepared on p-type silicon covered by an amorphous silicon cap*. J. Mater. Sci. 48, (7) 2872-2882 (2013).
- [E15] Zs. Baji, Z. Lábadi, G. Molnár, B. Pécz, AL. Tóth, J. Tóth, A. Csik, I. Bársony, *Post-selenization of stacked precursor layers for CIGS*. Vacuum 92, 44-51 (2013).
- [E16] BG. Tóth, L. Péter, J. Dégi, Á. Révész, D. Oszetzky, G. Molnár, I. Bakonyi, *Influence of Cu deposition potential on the giant magnetoresistance and surface roughness of electrodeposited Ni–Co/Cu multilayers*. Elchim. Acta 91, 122–129 (2013).
- [E17] K. Neuróhr, A. Csik, K. Vad, G. Molnár, I. Bakonyi, L. Péter, *Near-substrate composition depth profile of direct current-plated and pulse-plated Fe–Ni alloys*. Electrochimica Acta 103, 179-187 (2013).
- [E18] Baji Zs, Lábadi Z, Molnár Gy, Pécz B, Vad K, Horváth ZE, Szabó PJ, Nagata T, Volk J, *Highly conductive epitaxial ZnO layers deposited by atomic layer deposition*. Thin Solid Films 562, 485-489 (2014).
- [E19] Rajasekaran N, Manib J, Tóth BG, Molnár G, Mohan S, Péter L, Bakonyi I, *Giant magnetoresistance and structure of electrodeposited Co/Cu multilayers: the influence of layer thicknesses and Cu deposition potential*. Journal of The Electrochemical Society 162 (6) D204-D212 (2015).
- [E20] Neuróhr K, L. Péter, Pogány L, Rafaja D, Csik A, Vad K, Molnár G, Bakonyi I, *Influence of Ag additive to the spacer layer on the structure and giant magnetoresistance of electrodeposited Co/Cu multilayers*. Journal of the Electrochemical Society 162 (8) D331-D340 (2015).
- [E21] Jafari Fesharaki M, Neuróhr K, Péter L, Révész Á, Pogány L, Molnár G, Bakonyi I, *Influence of Pb Additive to the Spacer Layer on the Structure and Giant Magnetoresistance of Electrodeposited Co/Cu Multilayers*. Journal of Electrochemical Society 163 (9) D485-D492 (2016).

Köszönetnyilvánítás

Köszönetet mondok a jelenlegi és korábbi intézeti igazgatóimnak; Pécz Bélának, Bársony Istvánnak és Gyulai Józsefnek, akik támogatása és biztatása nélkül nem készült volna el ez az értekezés.

Munkatársaimnak megköszönöm a segítséget és az együttműködést, a kísérletekben való tevékeny részvételüket.

Az értekezéshez tartozó publikációk elkészítésében a következő társszerzőimnek tartozom köszönettel:

Baji Zsófia, Basa Péter, Beck Andrea, Bíró László Péter, Daróczi Csaba, Dézsi István, Dózsa László, Dobos László, Frey Krisztina, Geszti Tamásné, Gucci László, Gyulai József, Horváth Zsolt Endre, Horváth Zsolt József, Nguyen Quoc Khanh, Koós Antal Adolf, Kótai Endre, Nemcsics Ákos, Pásztai Zoltán, Pető Gábor, Pécz Béla, Pintér István, Szabó Imre, Tóth Attila, Tóth Lajos, Vértesy Zsófia, Zolnai Zsolt, Zsoldos Lehelné.

Ugyancsak köszönöm a külföldi társszerzők munkáját.

Külön köszönöm az MFA Mikrotechnológia Osztály minden munkatársának, a minták előkészítésében nyújtott segítséget.

Az értekezésben tárgykörében végzett munkához az alábbi elnyert pályázataim nyújtottak támogatást:

OTKA F014373

Egyensúlyi és metastabil fázisok és morfológiájuk vizsgálata szilicidek szilárdfázisú vékonyréteg reakcióiban. 1994-1996.

OTKA T023705

Réz fémezés és szilicid kontaktusanyagok kölcsönhatásai szilícium hordozón. 1997-1999.

OTKA T030419

Deformáció indukált rendeződés heteroepitaxiális vékonyrétegekben. 1999-2002.

NKTH Öveges József program, HEF_06_1_1-Nano-Dot

Nanoszerkezetek kialakítása vékonyréteg technológián alapuló módszerekkel. 2006-2008.

OTKA K81998

Környezetbarát félvezetők: vas-szilicid nanoszerkezetek. 2010-2014.

Hivatkozások

- [1] Leonhardt U, *Optical metamaterials: Invisibility cup*. Nature Photonics 1, 207-208 (2007).
- [2] Feynman R, *There's Plenty of Room at the Bottom*. Journal of Microelectromechanical Systems 1 (1), 60-66 (1992). Originally published in the February 1960 issue of Caltech's Engineering and Science Magazine,
- [3] *National Nanotechnology Initiative. Leading to the next Industrial Revolution*. National Science and Technology Council. Washington, D.C. 2000. <http://www.wtec.org/loyola/nano/IWGN/nni.pdf>
- [4] *The European Commission recommendation on the definition of nanomaterial*. Official Journal of the European Union L275/38 20.10.2011.
<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2011:275:0038:0040:EN:PDF>
- [5] Ariga K, Aono M, *Nanoarchitectonics*. Jap. J. Appl. Phys. 55, 1102A6 (2016).
- [6] Moissan H, *The Electric Furnace*, English translation by Moulpied A., Edward Arnold, London (1904).
- [7] Aronsson B, Lundstrom T, Lundkvist S, *Borides, Silicides and Phosphides*. Wiley, New York, (1965).
- [8] Gladisevskij EI, *Krisztalnaja Khimija Szilicidov i Germanidov*. Metalurgija Moszkva (1971).
- [9] Pauleau Y, *Interconnect Materials for VLSI circuits. Part I*. Solid State Technology 30, 61 (1987).
- [10] Murarka SP, *Silicides for VLSI Applications* (Academic Press, Orlando, FL 1983).
- [11] Chen LJ (editor), *Silicide Technology for Integrated Technology*. Processing Series 5. The Institution of Electrical Engineers, London, United Kingdom. (2004).
- [12] Ottaviani G, Mayer JW, *Mechanism and interfacial layers in silicide formation*. Reliability and Degradation, Eds. M.J. Howes, D.W. Morgan, John Wiley & Sons Ltd. 1981. pp. 105-149 (1981).
- [13] Ottaviani G, *Review of binary alloy formation by thin film interactions*. J. Vac. Sci. Technol. 16, 1112 (1979).
- [14] d'Heurle FM, Gas P, *Kinetics of formation of silicides: A review*. J. Mat. Res. 1, 205 (1986).
- [15] Lee BJ, *Thermodynamic analysis of solid-state metal/Si interfacial reactions*. J. Mater. Res. 14, 1002 (1999).
- [16] Liehr M, LeGoues FK, Rubloff GW, Ho PS, *Chemical reactions at Pt/oxide/Si and Ti/oxide/Si interfaces*. J. Vac. Sci. Technol. A3, 983 (1985).
- [17] Baglin J, d'Heurle F, Petersson S, *An alternative marker experiment in the formation of Mo and W silicides*. Appl. Phys. Lett. 33, 289 (1978).
- [18] Pretorius R, Ramiller C, Lau SS, Nicolet MA, *Radioactive silicon as a marker in thin-film silicide formation*. Appl. Phys. Lett. 30, 501 (1977).
- [19] Lepselter MP, Andrews JM, in *Ohmic Contacts to Semiconductors*, ed. by B. Schwartz (The Electrochemical Society, Princeton) p. 159, (1969).
- [20] Suu HV, Pászti F, Mezey G, Pető G, Manuaba A, Fried M, Gyulai J, *New method to measure low Schottky barriers on n-type silicon*. J. Appl. Phys. 59, 3537 (1986).
- [21] Ohdomari I, Kuan TS, Tu KN, J. Appl. Phys. *Microstructure and Schottky barrier height of iridium silicides formed on silicon*. 50, 7020 (1979).
- [22] Georgiou GE, *Silicides and Contacts for ULSI*. Chapter 2. in: Wilson SR, Tracy CJ, Freeman JL Jr., (Eds.) *Handbook of Multilevel Metallization for Integrated Circuits*. Noyes Publications, New Jersey, USA (1993).
- [23] White GE, Chen H, *In situ study of film stresses in metal silicides using absorption-edge contour mapping*. J. Appl. Phys. 68, 3317 (1990).

- [24] Loopstra OB, Van Snek ER, de Keijser TH, Mittemeijer EJ, *Model for stress and volume changes of a thin film on a substrate upon annealing: Application to amorphous Mo/Si multilayers*. Phys. Rev. B 44, 13519 (1991).
- [25] Maex K, Steegen A, *Silicide induced mechanical stress in Si: What are the consequences for MOS technology*. in *Thin Films – Stresses & Mechanical Properties VIII*. MRS Symp. Proc. Vol. 594. p. 143. MRS (2000).
- [26] Xiao ZG, Rozgonyi GA, Canovai CA, Osburn CM, *Partial agglomeration during Co silicide film formation*. J. Mater. Res. 7, 269 (1992).
- [27] Horváth ZsJ, Molnár G, Kovács B, Pető G, Andrási M, Szentpáli B, *Effect of crystallization on the electrical and interface characteristics of GdSi₂/p-Si Schottky junctions*. J. Cryst. Growth 126, 163 (1993).
- [28] Reichelt K, *Nucleation and growth of thin films*. Vacuum 38, 1099 (1988).
- [29] Zheleva T, Jagannadham K, Narayan J, *Epitaxial growth in large-lattice-mismatch systems*. J. Appl. Phys. 75, 860 (1994).
- [30] Volders C, Monazami E, Ramalingam G, Reinke P, *Alternative route to silicene synthesis via surface reconstruction on h-MoSi₂ crystallites*. Nano Letters 17, 299 (2017).
- [31] Laurila T, Molarius J, *Reactive phase formation in thin film metal/metal and metal/silicon diffusion couples*. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences 28, 185 (2003).
- [32] Zubarev EN, *Reactive diffusion in multilayer metal/silicon nanostructures. (Reviews of topical problems)* Physics Uspekhi 54, 473 (2011).
- [33] Kidson GV, *Some aspects of the growth of diffusion layers in binary systems*. J. Nucl. Mater. 3, 21 (1961).
- [34] Andrews JM, Phillips JC, *Chemical bonding and structure of metal-semiconductor interfaces*. Phys. Rev. Lett. 35, 56 (1975).
- [35] Walser RM, Bené RW, *First phase nucleation in silicon-transition-metal planar interfaces*. Appl. Phys. Lett. 28, 624 (1976).
- [36] Ronay M, *Reinvestigation of first phase nucleation in planar metal-Si reaction couples*. Appl. Phys. Lett. 42, 577 (1983).
- [37] Pretorius R, *Phase sequence of silicide formation at metal-silicon interfaces*. Vacuum 41, 1042 (1990).
- [38] Thompson CV, *On the role of diffusion in phase selection during reactions at interfaces*. J. Mater. Res. 7, 367 (1992).
- [39] Balluffi RW, Blakely JM, *Special aspects of diffusion in thin films*. Thin Solid Films 25, 363 (1975).
- [40] Gupta D, Ho PS, *Diffusion processes in thin films*. Thin Solid Films 72, 399 (1980).
- [41] Thompson CV, *Grain growth in thin films*. Annual Review of Materials Science 20, 245 (1990).
- [42] Miedema AR, de Chatel PF, de Boer FR, *Cohesion in alloys - fundamentals of a semi-empirical model*. Physica B 100, 1 (1980).
- [43] Schwarz RB, Johnson WL, *Formation of an amorphous alloy by solid-state reaction of the pure polycrystalline metals*. Phys. Rev. Lett. 51, 415 (1983).
- [44] Johnson WL, *Thermodynamic and kinetic aspects of the crystal to glass transformation in metallic materials*. Prog. Mat. Sci. 30, 81 (1986).
- [45] Meng WJ, Nieh CV, Johnson WL, *Maximum thickness of amorphous NiZr interlayers formed by solid state reaction technique*. Appl. Phys. Lett. 51, 1693 (1987).

- [46] Highmore HJ, Greer AL, Leake JA, Evetts JE, *A transient nucleation model for solid state amorphisation*. Matter. Lett. 6, 40 (1988).
- [47] Gösele U, Tu KN, “Critical thickness” of amorphous phase formation in binary diffusion couples. J. Appl. Phys. 66, 2619 (1989).
- [48] Gösele U, Tu KN, *Growth kinetics of planar binary diffusion couples: “Thin-film case” versus “bulk cases”*. J. Appl. Phys. 53, 3252 (1982).
- [49] Geguzin YE, Kaganovskii YS, Paritskaya LN, Solunskii VI, *Kinetics of the motion of the interface during mutual diffusion in a two-component system*. Phys. Met. Metallogr. 47, 127 (1979).
- [50] Laurila T, Paul A, *Understanding the growth of interfacial reaction product layers between dissimilar materials*. Crit. Rev. Sol. State Mater. Sci. 41, 73 (2016).
- [51] d’Heurle FM, *Nucleation of a new phase from the interaction of two adjacent phases: Some silicides*. J. Mater. Res. 3, 167 (1988).
- [52] d’Heurle FM, Gas P, *Kinetics of formation of silicides: A review*. J. Mat. Res. 1, 205 (1986).
- [53] d’Heurle FM, *Nucleation of new solid phases from chemical interactions at an interface*. J. Vac. Sci. Technol. A 7, 1467 (1989).
- [54] International Roadmap Committee, *The International Technology Roadmap for Semiconductors, 2003 Edition*. <http://www.itrs.net/Links/2003ITRS/ExecSum2003.pdf>.
- [55] Lent CS, Tougaw PD, Porod W, Bernstein GH, *Quantum cellular automata*. Nanotechnology 4, 49 (1993).
- [56] Von Neumann, J, Burks AW, *Theory of self-reproducing automata*. University of Illinois Press, Urbana, (1966).
- [57] Orlov AO, Amiani I, Toth G, Lent CS, Bernstein GH, Snider GL, *Experimental demonstration of binary wire for quantum-dot binary cellular automata*. Appl. Phys. Lett. 74, 2875 (1999).
- [58] Tersoff J, LeGoues FK, *Competing relaxation mechanism in strained layers*. Phys. Rev. Lett. 72, 3570 (1994).
- [59] Du L, Maroudas D, *Theory of multiple quantum dot formation in strained-layer heteroepitaxy*. Appl. Phys. Lett. 109, 023103 (2016).
- [60] Nogami J, Liu BZ, Katkov MV, Ohbuchi C, Birge NO, *Self-assembled rare-earth silicide nanowires on Si(001)*. Phys. Rev. B 63, 233305 (2001).
- [61] Schukin VA, Bimberg D, *Strain-driven self-organization of nanostructures on semiconductor surfaces*. Appl. Phys. A 67, 687 (1998).
- [62] Barabási AL, *Self-assembled island formation in heteroepitaxial growth*. Appl. Phys. Lett. 70, 2565 (1997).
- [63] Dr. Prohászka János: *Bevezetés az anyagtudományba I*. Tankönyvkiadó 208-231 (1988).
- [64] Dr. Giber János: *Szilárd testek felületfizikája* Műszaki Kiadó 237-310 (1987).
- [65] Glang R, *Vacuum Evaporation*. Chapter 1, pp. 1-123, in Handbook of Thin Film Technology. Eds: Maissel LI, Glang R. McGraw-Hill Book Company, New York, (1970).
- [66] Machlin ES, *The Relationships between Thin Film Processing and Structure*. Materials Science in Microelectronics. Giro Press, Croton-on-Hudson N.Y. USA (1995).
- [67] Lüth H, *Surfaces and Interfaces of Solid Materials* (3th edition) pp. 94-101 Springer-Verlag, Berlin (1995).
- [68] Machlin ES, *The Effects of Structure on Properties in Thin Films*. Materials Science in Microelectronics. Giro Press, Croton-on-Hudson N.Y. USA (1995).

- [69] Reichelt K, *Nucleation and growth of thin films*. Vacuum 38, 1083 (1988).
- [70] Frank FC, Van der Merwe JH, *One-Dimensional Dislocations. I. Static Theory*. Proc. R. Soc. London, Ser. A 198, 205 (1949).
- [71] Volmer M and Weber A, *Nucleus formation in supersaturated systems*. Z. Physik. Chem. 119, 277 (1926)
- [72] Stranski IN, Krastanov L, *Zur Theorie der orientierten Ausscheidung von Ionenkristallen aufeinander*. Sitzungsber. der Akademie der Wissenschaft, Wien, Math. Naturw. Kl. Abt. II B. 146,797 (1938).
- [73] Markov I, Stoyanov S, *Mechanism of epitaxial growth*. Contemp. Phys. 28, 267 (1987).
- [74] Hellman O, *Topics in solid phase epitaxy: strain, structure and geometry*. Mat. Sci. Engin. R 16, 1 (1996).
- [75] Capper P, Mauk M, Eds., *Liquid Phase Epitaxy of Electronic, Optical and Optoelectronic Materials*. Wiley Series in Materials for Electronic & Optoelectronic Applications. Wiley (2007).
- [76] Herman MA, Sitter H, *Molecular beam epitaxy. Fundamentals and current status*. Springer Verlag, Berlin, (1989).
- [77] Arthur JR, *Molecular beam epitaxy*. Surf. Sci. 500, 189 (2002).
- [78] Ichimiya I, Cohen PI, *Reflection High-Energy Electron Diffraction*. Cambridge University Press, Cambridge UK (2004).
- [79] Braun W, *Applied RHEED. Reflection High-Energy Electron Diffraction during Crystal Growth*. Springer Tracts in Modern Physics. Vol. 154. Springer (1999).
- [80] Arrott AS, *Introduction to Reflection High Energy Electron Diffraction (RHEED)*. in: Bland JAC, Heinrich B, (Eds.) *Ultrathin Magnetic Structures I*. Springer, pp. 177-220 (1994).
- [81] Brauer VG, Haag H, *Über Darstellung und Kristallstruktur der Disilicide von einigen Metallen der Seltenen Erden*. Z. Anorg. Allgem. Chem. 267, 198 (1952).
- [82] Perri JA, Binder I, Post B, *Rare earth metal "disilicides"* J. Phys. Chem. 63, 616 (1959).
- [83] Iandelli A, Palenzona A, Olcese GL, *Valence fluctuations of ytterbium in silicon-rich compounds*. J. Less-Common Met. 64, 213 (1979).
- [84] Baglin JE, d'Heurle FM, Petersson CS, *The formation of silicides from thin films of some rare-earth metals*. Appl. Phys. Lett. 36, 594 (1980).
- [85] Thompson RD, Tsaur BY, Tu KN, *Contact reaction between Si and rare earth metals*. Appl. Phys. Lett. 38, 535 (1981).
- [86] Baglin JE, d'Heurle FM, Petersson CS, *Diffusion marker experiments with rare-earth silicides and germanides: Relative mobilities of the two atom species*. J. Appl. Phys. 52, 2841 (1981).
- [87] Tu KN, Thompson RD, Tsaur BY, *Low Schottky barrier of rare-earth silicide on n-Si*. Appl. Phys. Lett. 38, 626 (1981).
- [88] Norde N, de Sousa Pires J, d'Heurle F, Pesavento F, Petersson S, Tove PA, Appl. Phys. *The Schottky-barrier height of the contacts between some rare-earth metals (and silicides) and p-type silicon*. Lett. 38, 865 (1981).
- [89] Knapp JA, Picraux ST, *Epitaxial growth of rare-earth silicides*. Appl. Phys. Lett. 48, 466 (1986).
- [90] Suu HV, Pető G, Mezey G, Pászti F, Kótai E, Fried M, Manuaba A, Zsoldos E, Gyulai J, *Formation of GdSi₂ under UHV evaporation and in situ annealing*. Appl. Phys. Lett. 48, 437 (1986).
- [91] Suu HV, Pászti F, Mezey G, Pető G, Manuaba A, Fried M, Gyulai J, *New method to measure low Schottky barriers on n-type silicon*. J. Appl. Phys. 59, 3537 (1986).

- [92] Suu HV, Mezey G, Pető G, Pászti F, Kótai E, Manuaba A, Fried M, Gyulai J, *Oxidation behaviour of GdSi₂ studied by RBS*. Nucl. Instr. Methods B 15, 247 (1986).
- [93] Molnár G, Pető G, Kótai E, Zsoldos E, Gyulai J, *Oxidation of Gd thin films on Si substrates via grain boundaries*. Surf. Interf. Anal. 19, 469 (1992).
- [94] Molnár G, Pető G, Kótai E, Guczi L, *The oxidation of Gd_{0.95}Si_{0.05} layers*. Vacuum 41, 1640 (1990).
- [95] Molnár G, Gerőcs I, Pető G, Zsoldos E, Jároli E, Gyulai J, *Thickness dependent formation of Gd-disilicide compounds*. J. Appl. Phys. 64, 6746 (1988).
- [96] Molnár G, Pető G, Zsoldos E, *Solid phase reaction of Gd-silicide thin films on Si substrates*. Appl. Surf. Sci. 70/71, 466 (1993).
- [97] Gerőcs I, Molnár G, Jároli E, Zsoldos E, Pető G, Gyulai J, Bugiel E, *Epitaxy of orthorhombic gadolinium disilicide on <100> silicon*. Appl. Phys. Lett. 51, 2144 (1987).
- [98] Molnár G, Gerőcs I, Pető G, Zsoldos E, Gyulai J, Bugiel E, *Epitaxy of GdSi_{1.7} on <111> Si by solid phase reaction*. Appl. Phys. Lett. 58, 249 (1991).
- [99] Molnár G, Pető G, Horváth ZE, Zsoldos E, *Kinetic pattern formation of Gd-silicide films in lateral growth geometry*. Appl. Phys. Lett. 64, 1679 (1994).
- [100] Molnár György, *Gadolinium szilicid vékonyrétegek szilárdfázisú reakciója és epitaxiája egykristályos szilíciumon*. Kandidátusi értekezés, MTA KFKI ATKI, Budapest, (1994).
- [101] Pahun L, Campidelli Y, Arnaud d'Avitaya F, Badoz PA, *Infrared response of Pt/Si/ErSi_{1.7} heterostucture: tunable internal photoemission sensor*. Appl. Phys. Lett. 60, 1166 (1992).
- [102] Henle WA, Ramsey MG, Netzer FP, Cimino R, Braun W, *Thermal evolution of the Gd/Si(111) interface: formation of epitaxial Gd silicide*. Sol. State Commun. 71, 657 (1989).
- [103] Lau SS, Kuech TF, Liu BX, *Surface morphology of erbium silicide*. Appl. Phys. Lett. 41, 77 (1982).
- [104] Travlos A, Aloupogiannis P, Weber G, Robaye G, *Diffusion marker experiments with rare-earth silicides: The case of lutetium silicide*. J. Appl. Phys. 70, 7620 (1991).
- [105] Shen GH, Chen JC, Lou CH, Cheng SL, Chen LJ, *The growth of pinhole-free epitaxial DySi_{2-x} films on atomically clean Si(111)*. J. Appl. Phys. 84, 3630 (1998).
- [106] Liehr M, LeGoues FK, Rubloff GW, Ho PS, *Chemical reactions at Pt/oxide/Si and Ti/oxide/Si interfaces*. J. Vac. Sci. Technol. A 3, 983 (1985).
- [107] Langer JS, *Instabilities and pattern formation in crystal growth*. Rev. Mod. Phys. 52, 1 (1980).
- [108] Bené RW, *A kinetic model for solid-state silicide nucleation*. J. Appl. Phys. 61, 1826 (1987).
- [109] Barvosa-Carter W, Aziz MJ, Gray LJ, Kaplan T, *Kinetically driven growth instability in stressed solids*. Phys. Rev. Lett. 81, 1445 (1998).
- [110] Grinstein G, Tu Y, Tersoff J, *Stability of solid state reaction fronts*. Phys. Rev. Lett. 81, 2490 (1998).
- [111] Kamins TI, Williams RS, Chen Y, Chang YL, Chang YA, *Chemical vapor deposition of Si nanowires nucleated by TiSi₂ islands on Si*. Appl. Phys. Lett. 76, 562 (2000).
- [112] Goldfarb I, Briggs GAD, *Reactive deposition epitaxy of CoSi₂ nanostructures on Si(001): Nucleation and growth and evolution of dots during anneal*. Phys. Rev. B 60, 4800 (1999).
- [113] Chen Y, Ohlberg DAA, Medeiros-Ribeiro G, Chang YA, Williams RS, *Self-assembled growth of epitaxial erbium disilicide nanowires on silicon (001)*. Appl. Phys. Lett. 76, 4004 (2000).
- [114] Cai Q, Yang J, Fu Y, Wang Y, Wang X, *STM and LEED observations of erbium silicide nanostructures grown on Si(1 0 0) surface: atomic-scale understandings*. Appl. Surf. Sci. 190, 157 (2002).

- [115] Liu BZ, Nogami J, *A scanning tunneling microscopy study of dysprosium silicide nanowire growth on Si(001)*. J. Appl. Phys 93, 593 (2003).
- [116] Liu BZ, Nogami J, *Growth of parallel rare-earth silicide nanowire arrays on vicinal Si(001)*. Nanotechnology 14, 873 (2003).
- [117] Ohbuchi C, Nogami J, *Holmium growth on Si(001): Surface reconstructions and nanowire formation*. Phys. Rev. B 66, 165323 (2002).
- [118] Chen Y, Ohlberg DAA, Medeiros-Riberio G, Chang YA, Williams RS, *Growth and evolution of epitaxial erbium disilicide nanowires on Si (001)*. Appl. Phys. A 75, 353 (2002).
- [119] Preinesberger C, Vandr  S, Kalka T, D hne-Prietsch M, *Formation of dysprosium silicide wires on Si(001)*. J. Phys. D: Appl. Phys. 31, L43 (1998).
- [120] Arnaud d'Avitaya F, Badoz PA, Campidelli Y, Chroboczek JA, Duboz JY, Perio A, *Growth, characterization and electrical properties of epitaxial erbium silicide*. Thin Solid Films 184, 283 (1990).
- [121] Lee YK, Fujimura N, Ito T, *Epitaxial growth and structural characterization of erbium silicide formed on (100) Si through a solid phase reaction*. J. Cryst. Growth 134, 247 (1993).
- [122] Travlos A, Salamouras N, Flouda E, *Epitaxial erbium silicide films on(100) silicon: growth, structure and electrical properties*. Appl. Surf. Sci. 120, 355 (1997).
- [123] Frangis N, Van Landuyt J, Kaltsas G, Travlos A, Nassiopoulou AG, *Growth of erbium-silicide films on (100) silicon as characterised by electron microscopy and diffraction*. J. Cryst. Growth 172, 175 (1997).
- [124] Daruka I, Tersoff J, Barab si AL, *Shape transition in growth of strained islands*. Phys. Rev. Lett. 82, 2753 (1999).
- [125] McDaniels TH, Venables, Bennett PA, *Island Nucleation in a Reactive Two-Component System*. Phys. Rev. Lett. 87, 176105 (2001).
- [126] Murarka SP, *Multilevel interconnections for ULSI and GSI era*. Mat. Sci. Eng. R 19, 87 (1997).
- [127] Adams D, Alford TL, *Encapsulated silver for integrated circuit metallization*. Mat. Sci. Engin. R 40, 207 (2003).
- [128] Li J, Blewer L, Mayer JW, *Copper based metallization for ULSI applications*. MRS Bull. 18, 18 June (1993).
- [129] Li J, Shacham-Diamand Y, Mayer JW, *Copper deposition and thermal stability issues in copper-based metallization for ULSI technology*. Mat. Sci. Rep. 9, 1 (1992).
- [130] Miyazaki H, Kojima H, Hinode K, *Passivation effect of silicon nitride against copper diffusion*. J. Appl. Phys. 81, 7746 (1997).
- [131] Kumar A, Bakhru H, Jin C, Lee WW, Lu TM, *Metal diffusion barriers for porous SiO₂*. J. Appl. Phys. 87, 3567 (2000).
- [132] Istratov AA, Flink C, Hieslmair H, Weber ER, Heiser T, *Intrinsic diffusion coefficient of interstitial copper in silicon*. Phys. Rev. Lett. 81, 1243 (1998).
- [133] Istratov AA, Flink C, Hieslmair H, Heiser T, Weber ER, *Influence of interstitial copper on diffusion length and lifetime of minority carriers in p-type silicon*. Appl. Phys. Lett. 71, 2121 (1997).
- [134] Kim DJ, Kim YT, Park JW, *Nanostructured Ta-Si-N diffusion barriers for Cu metallization*. J. Appl. Phys. 82, 4847 (1997).
- [135] Kolawa E, Pokela PJ, Reid JS, Chen JS, Ruiz RP, Nicolet MA, *Sputtered Ta-Si-N diffusion barriers in Cu metallizations for Si*. IEEE El. Dev. Lett. 12, 321 (1991).

- [136] Yang JC, Kolasa B, Gibson JM, Yeadon M, *Self limiting oxidation of copper*. Appl. Phys. Lett. 73, 2841 (1998).
- [137] Zhao XQ, Han YF, Liu BX, *Modification of oxidation resistance of copper films by shallow implantation*. J. Appl. Phys. 90, 1638 (2001).
- [138] Lane MW, Liniger EG, Lloyd JR, *Relationship between interfacial adhesion and electromigration in Cu metallization*. J. Appl. Phys. 93, 1417 (2003).
- [139] Cromik RR, Neils WK, Cotts EJ, *Thermodynamic and kinetic study of solid state reactions in the Cu-Si system*. J. Appl. Phys. 86, 4273 (1999).
- [140] Olowolafe JO, Li J, Mayer JW, *Interactions of Cu with CoSi₂, CrSi₂ and TiSi₂ with and without TiN_x barrier layers*. J. Appl. Phys. 68, 6207 (1990).
- [141] Rosenberg R, Edelstein DC, Hu CK, Rodbell KP, *Copper metallization for high performance silicon technology*. Annu. Rev. Mater. Sci. 30, 229 (2000).
- [142] Villars P, Calvert LD, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases* Vol. 2 pp. 1924, 1944, American Society of Metals, Metals Park, OH (1995).
- [143] Bost MC, Mahan JE, *Optical properties of semiconducting iron disilicide thin films*. J. Appl. Phys. 58, 2696 (1985).
- [144] Bost MC, Mahan JE, *A clarification of the index of refraction of beta-iron disilicide*. J. Appl. Phys. 64, 2034 (1988).
- [145] Christensen NE, *Electronic structure of β -FeSi₂*. Phys. Rev. B 42, 7148 (1990).
- [146] Migas DB, Miglio L, *Band-gap modifications of β -FeSi₂ with lattice distortions corresponding to the epitaxial relationships on Si(111)*. Phys. Rev. B 62, 11063 (2000).
- [147] Yamaguchi K, Mizushima K, *Luminescent FeSi₂ crystal structures induced by heteroepitaxial stress on Si(111)*. Phys. Rev. Lett. 86, 6006 (2001).
- [148] Känel von H, Mäder KA, Müller E, Onda N, Sirringhaus H, *Structural and electronic properties of metastable epitaxial FeSi_{1+x} films on Si(111)*. Phys. Rev. B 45, 13807 1992.
- [149] Mäder KA, Känel von H, Baldereschi A, *Electronic structure and bonding in epitaxially stabilized cubic iron silicides*. Phys. Rev. B 48, 4364 (1993).
- [150] Jedrecy N, Waldhauer A, Sauvage-Simkin M, Pinchaux R, Zheng Y, *Structural characterization of epitaxial α -derived FeSi₂ on Si(111)*. Phys. Rev. B 49 (1994) 4725.
- [151] Villars P, Calvert LD, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, Vol. 3, American Society for Metals, Metals Park, OH 1985.
- [152] Chu WK, Lau SS, Mayer JW, Müller H, Tu KN, *Implanted noble gas atoms as diffusion markers in silicide formation*. Thin Solid Films 25, 393 (1975).
- [153] Lau SS, Feng JSY, Olowolafe JO, Nicolet MA, *Iron silicide thin film formation at low temperatures*. Thin Solid Films 25, 415 (1975).
- [154] Stuhlmann C, Schmidt J, Ibach H, *Semiconducting iron disilicide films on Si(111): A high resolution electron energy loss spectroscopy study*. J. Appl. Phys. 72, 5905 (1992).
- [155] Reader AH, Ommen AH van, Weijs PJW, Wolters RAM, Oostra DJ, *Transition metal silicides in silicon technology*. Rep. Prog. Phys. 56, 1397 (1992).
- [156] Dimitriadis CA, Werner JH, Logothetidis S, Stutzman M, Weber J, Nesper R, *Electronic properties of semiconducting FeSi₂ films*. J. Appl. Phys. 68, 1726 (1990).

- [157] Guizzetti G, Marabelli F, Patrini M, Pellegrino P, Pivac B, Miglio L, Meregalli V, Lange H, Henrion W, Tomm V, *Measurement and simulation of anisotropy in the infrared and Raman spectra of β -FeSi₂ single crystals*. Phys. Rev. B 55, 14290 (1997).
- [158] Lange H, *Electronic properties of semiconducting silicides*. Phys. Stat. Sol. B 201, 3 (1997).
- [159] Grimaldi MG, Bongiorno C, Spinella C, Grilli E, Martinelli L, Gemelli M, Migas DB, Miglio L, Fanciulli M, *Luminescence from β -FeSi₂ precipitates in Si. I. Morphology and epitaxial relationship*. Phys. Rev. B 66, 085319 (2002).
- [160] Martinelli L, Grilli E, Migas DB, Miglio L, Marabelli F, Soci C, Geddo M, Grimaldi MG, Spinella C, *Luminescence from β -FeSi₂ precipitates in Si. II: Origin and nature of the photoluminescence*. Phys. Rev. B 66, 085320 (2002).
- [161] Suemasu T, Tanaka M, Fujii T, Hashimoto S, Kumagai Y, Hasegawa F, *Aggregation of monocrystalline β -FeSi₂ by annealing and by Si overlayer growth*. Jpn. J. Appl. Phys. 36, L1225 (1997).
- [162] Suemasu T, Negishi Y, Takakura K, Hasegawa F, Chikyow T, *Influence of Si growth temperature for embedding β -FeSi₂ and resultant strain in β -FeSi₂ on light emission from p-Si/ β -FeSi₂ particles/n-Si light-emitting diodes*. Appl. Phys. Lett. 79, 1804 (2001).
- [163] Batalov RI, Bayazitov RM, Khaibullin IB, Terukov EI, Kudoyarova VK, *Pulsed ion-beam synthesis of β -FeSi₂ precipitate layers in Si(100)*. Nanotechnology 12, 409 (2001).
- [164] Derrien J, Berbezier I, Ronda A, Natoli JY, *Interface phase transition as observed in ultra thin FeSi₂ epilayers*. Appl. Surf. Sci. 92, 311 (1995).
- [165] Fenske F, Lange H, Oertel G, Reinsperger GU, Schumann J, Seile B, *Characterization of semiconducting silicide films by infrared vibrational spectroscopy*. Mater. Chem. Phys. 43, 238 (1996).
- [166] Ayache R, Bouabellou A, Richter E, *Optical characterization of β -FeSi₂ layers formed by ion beam synthesis*. Mater. Sci. Semicond. Process. 7, 463 (2004).
- [167] Voorhees PW, *The theory of Ostwald ripening*. J. Statistical Phys. 38, 231 (1985).
- [168] Ratke L, Voorhees PW, *Growth and Coarsening. Ripening in Material Processing*. Engineering Materials Series, Springer Berlin (2002).
- [169] Alharbi F, Bass JD, Salhi A, Alyamani A, Kim HC, Miller RD, *Abundant non-toxic materials for thin film solar cells: Alternative to conventional materials*. Renew. Energ. 36, 2753 (2011).
- [170] Buonassisi T, Istratov AA, Marcus MA, Lai B, Cai Z, Heald SM, Weber ER, *Engineering metal-impurity nanodefects for low-cost solar cells*. Nature Materials 4, 676 (2005).
- [171] Terasawa S, Inoue T, Ihara M, *Fabrication of β -FeSi₂/Si composite films for photovoltaic applications using scanning annealing*. Sol. Energ. Mat. & Sol. Cells 93, 215 (2009).
- [172] Makita Y, Nakayama Y, Fukuzawa Y, Wang SN, Otogawa N, Suzuki Y, Liu ZX, Osamura M, Ootsuka T, Mise T, Tanoue H, *Important research targets to be explored for β -FeSi₂ device making*. Thin Solid Films 461, 202 (2004).
- [173] Liu Z, Wang S, Otogawa N, Suzuki Y, Osamura M, Fukuzawa Y, Ootsuka T, Nakayama Y, Tanoue H, Makita Y, *A thin-film solar cell of high quality β -FeSi₂/Si heterojunction prepared by sputtering*. Sol. Energ. Mat. & Sol. Cells 90, 276 (2006).
- [174] Shaban M, Nakashima K, Yokoyama W, Yoshitake T, *Photovoltaic properties of n-type β -FeSi₂/p-type Si heterojunctions*. Jap. J. Appl. Phys. 46, L667 (2007).
- [175] Yuan J, Shen H, Lu L, *Influence of surface recombination and interface states on the performance of β -FeSi₂/c-Si heterojunction solar cells*. Physica B 406, 1733 (2011).
- [176] Gao Y, Liu HW, Lin Y, Shao G, *Computational design of high efficiency FeSi₂ thin-film solar cells*. Thin Solid Films 519, 8490 (2011).

- [177] Dalapati GK, Liew SL, Wong ASW, Chai Y, Chiam SY, Chi DZ, *Photovoltaic characteristics of p- β -FeSi₂(Al)/n-Si(100) heterojunction solar cells and the effects of interfacial engineering*. Appl. Phys. Lett. 98, 013507 (2011).
- [178] Zinke-Allmang M, *Phase separation on solid surfaces: nucleation, coarsening and coalescence kinetics*. Thin solid Films 346, 1 (1999).
- [179] Yang WC, Zeman M, Ade H, Nemanich RJ, *Attractive migration and coalescence: A significant process in the coarsening of TiSi₂ islands on the Si(111) surface*. Phys. Rev. Lett. 90, 136102 (2003).
- [180] Dimitriadis CA, Werner JH, *Growth mechanism and morphology of emiconducting FeSi₂ films*. J. Appl. Phys. 68, 93 (1990).
- [181] Teichert C, *Self-organization of nanostructures in semiconductor heteroepitaxy*. Phys. Rep. 365, 335 (2002).
- [182] Baribeau JM, Wu X, Rowell NL, Lockwood DJ, *Ge dots and nanostructures grown epitaxially on Si*. J. Phys.: Condens. Matter. 18, R139 (2006).
- [183] Canham L, *Gaining light from silicon*. Nature 408, 411 (2000).
- [184] Pavese L, Dal Negro L, Mazzoleni C, Franzó G, Priolo F, *Optical gain in silicon nanocrystals*. Nature 408, 411 (2000).
- [185] Koshida N, Matsumoto N, *Fabrication and quantum properties of nanostructured silicon*. Mat. Sci. Engin. R 40, 169 (2003).
- [186] Hybertsen MS, *Absorption and emission of light in nanoscale silicon structures*. Phys. Rev. Lett. 74, 1514 (1994).
- [187] Brunner K, *Si/Ge nanostructures*. Rep. Prog. Phys. 65, 27 (2002).
- [188] Chaparro SA, Zhang Y, Drucker J, Chandrasekhar D, Smith DJ, *Evolution of Ge/Si(100) islands: island size and temperature dependence*. J. Appl. Phys. 87, 2245 (2000).
- [189] Radic N, Pivac B, Dubcek P, Kovacevic I, Bernstorff S, *Growth of Ge islands on Si substrates*. Thin Solid Films 515, 752 (2006).
- [190] Yakimov AI, Nikiforov AI, Dvurechenskii AV, Ulyanov VV, Volodin VA, Groetzschel R, *Effect of the growth rate on the morphology and structural properties of hut-shaped Ge islands in Si(001)*. Nanotechnology 17, 4743 (2006).
- [191] Garrido B, López M, González O, Pérez-Rodríguez A, Morante JR, Bonafos C, *Correlation between structural and optical properties of Si nanocrystals embedded in SiO₂: The mechanism of visible light emission*. Appl. Phys. Lett. 77, 3143 (2000).
- [192] Tiwari S, Rana F, Hanafi H, Hartstein A, Crabbé EF, Chan K, *A silicon nanocrystals based memory*. Appl. Phys. Lett. 68, 1377 (1996).
- [193] Choi WK, Chim WK, Heng CL, Teo LW, Ho V, Ng V, Antoniadis DA, Fitzgerald EA, *Observation of memory effect in germanium nanocrystals embedded in an amorphous silicon oxide matrix of a metal-insulator-semiconductor structure*. Appl. Phys. Lett. 80, 2014 (2002).
- [194] King YC, King TJ, Hu C, *Charge-trap memory device fabricated by oxidation of Si_{1-x}Ge_x*. IEEE Trans. Electron Devices 48, 696 (2001).
- [195] Choi WK, Chew HG, Zheng F, Chim WK, Foo YL, Fitzgerald EA, *Stress development of germanium nanocrystals in silicon oxide matrix*. Appl. Phys. Lett. 89, 113126 (2006).
- [196] Gacem K, El Hdiy A, Troyon M, Berbezier I, Szkutnik PD, Karmous A, Ronda A, *Memory and Coulomb blockade effects in germanium nanocrystals embedded in amorphous silicon on silicon dioxide*. J. Appl. Phys. 102, 093704 (2007).

- [197] Karmous A, Berbezier I, Ronda A, *Formation and ordering of Ge nanocrystals on SiO₂*. Phys. Rev. B 73, 075323 (2006).
- [198] Hong SH, Kim MC, Jeong PS, Choi SH, Kim YS, Kim KJ, *Nonvolatile memories of Ge nanodots self-assembled by depositing ultrasmall amount Ge on SiO₂ at room temperature*. Appl. Phys. Lett. 92, 093124 (2008).
- [199] Mestanza SNM, Rodriquez E, Frateschi NC, *The effect of Ge implantation dose on the optical properties of Ge nanocrystals in SiO₂*. Nanotechnology 17, 4548 (2006).
- [200] Nakayama Y, Yamazaki S, Okino H, Hirahara T, Matsuda I, Hasegawa S, Ichikawa M, *Electrical conduction of Ge nanodot arrays formed on an oxidized Si Surface*. Appl. Phys. Lett. 91, 123104 (2007).
- [201] Duguay S, Grob JJ, Slaoui A, Le Gall Y, Amman-Liess A, *Structural and Electrical properties of Ge nanocrystals embedded in by ion implantation and annealing*. J. Appl. Phys. 97, 104330 (2005).
- [202] Baron T, Pelissier B, Perniola L, Mazen F, Hartmann JM, Rolland G, *Chemical vapor deposition of Ge nanocrystals on SiO₂*. Appl. Phys. Lett. 83, 1444 (2003).
- [203] Yamashita Y, Namba K, Nakato Y, Nishioka Y, Kobayashi H, *Spectroscopic observation of interface states of ultrathin silicon oxide*. J. Appl. Phys. 79, 7051 (1996).
- [204] Wan Q, Wang TH, Liu WL, Lin CL, *Ultra-high-density Ge quantum dots on insulator prepared by high-vacuum electron-beam evaporation*. J. Cryst. Growth 249, 23 (2003).
- [205] Kikkawa T, Inoue K, Imai K, *Cobalt Silicide Technology*. Chapter 4. in Chen LJ (editor), *Silicide Technology for Integrated Technology*. Processing Series 5. The Institution of Electrical Engineers, London, United Kingdom. (2004).
- [206] Uchida K, Takahashi T, *Thermal-aware CMOS: Challenges for future technology and design evolutions*. 46th European Solid-State Device Research Conference (ESSDERC), Lausanne, pp. 150-153 (2016).
- [207] Tung RT, Bean JC, Gibson JM, Poate JM, Jacobson DC, *Growth of single-crystal CoSi₂ on Si(111)*. Appl. Phys. Lett. 40, 684 (1982).
- [208] Jimenez JR, Hsiung LM, Rajan K, Schowalter LJ, Hashimoto S, Thompson RD, Iyer SS, *Control of misoriented grains and pinholes in CoSi₂ grown on Si(001)*. Appl. Phys. Lett. 57, 2811 (1990).
- [209] White AE, Short KT, Dynes RC, Garno JP, Gibson JM, *Mesotaxy: Single-crystal growth of buried CoSi₂ layers*. Appl. Phys. Lett. 50, 95 (1987).
- [210] Tung RT, *A novel technique for ultrathin CoSi₂ layers: Oxide mediated epitaxy*. Appl. Phys. Lett. 68, 3461 (1996).
- [211] Lawrence M, Das A, Fraser DB, Wei CS, *Growth of epitaxial CoSi₂ on (100)Si*. Appl. Phys. Lett. 58, 1308 (1991).
- [212] Vantomme A, Nicolet MA, *Epitaxial CoSi₂ films on Si(100) by solid-phase reaction*. J. Appl. Phys. 75, (1994).
- [213] Nur O, Willander M, Radamson HH, Sardela Jr. MR, Hansson GV, Petersson CS, Maex K, *Strain characterization CoSi₂/n-Si_{0.9}Ge_{0.1}/p-Si heterostructures*. Appl. Phys. Lett. 64, 440 (1994).
- [214] Detavernier C, Van Meirhaeghe TRL, Cardon F, Maex K, *CoSi₂ nucleation in the presence of Ge*. Thin Solid Films 384, 243 (2001).
- [215] Murarka SP, *Silicides for VLSI Applications*. Academic, New York, (1983).
- [216] Iijima S, *Helical microtubules of graphitic carbon*. Nature 354, 56 (1991).
- [217] Ebbesen TW editor: *Carbon Nanotubes: Preparation and Properties*. CRC, Boca Raton, FL (1996).

- [218] Yudasaka M, Kikuchi R, Matsui T, Ohki Y, Yoshimura S, *Specific conditions for Ni catalyzed carbon nanotube growth by chemical vapor deposition*. Ota E, Appl. Phys. Lett. 67, 2477 (1995)
- [219] Mao JM, Sun LF, Qian LX, Pan ZW, Chang BH, Zhou WY, Wang G, Xie SS, *Growth of carbon nanotubes on cobalt disilicide precipitates by chemical vapor deposition*. Appl. Phys. Lett. 72, 3297 (1998).
- [220] Gracio JJ, Fan QH, Madaleno JC, *Diamond growth by chemical vapour deposition*. J. Phys. D: Appl. Phys. 43, 374017 (2010).
- [221] Jiang X, Jia CL, *Diamond epitaxy on (001) silicon: An interface investigation*. Appl. Phys. Lett. 67, 1197 (1995).
- [222] Narayan J, Larson BC, *Domain epitaxy: A unified paradigm for thin film growth*. J. Appl. Phys. 93, 278 (2003).
- [223] Chabal YJ editor, *Fundamental Aspects of Silicon Oxidation*. Springer Series in Materials Science, Vol 46. Springer Verlag (2001).
- [224] Kótai E, *RBX program*. 14th Int. Conf. on Appl. Accelerators in Res. Ind. Nov. 6-9, 1996, Denton, Texas USA. (AIP Press, New York, Eds. Duggan JL, Morgan IL, p. 631 (1997).
- [225] Helcher HH, *Aurum Potabile oder Gold Tinstur*. J. Herbord Klossen Breslau and Leipzig (1718).
- [226] Hayat MA, *Colloidal Gold, Principles, Methods and Applications*. Academic Press: New York (1989).
- [227] Alivisatos AP, *Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots*. Science 271, 933 (1996).
- [228] Haruta M, *Size- and support-dependency in the catalysis of gold*. Catal. Today 36 153 (1997).
- [229] Lopez N, Nørskov JK, *Catalytic CO Oxidation by a Gold Nanoparticle: A Density Functional Study*. J. Am. Chem. Soc, 124 11262 (2002).
- [230] <https://www.el-cat.com/silicon-properties.htm>
- [231] https://www.tedpella.com/vacuum_html/Substrates_Supports_Wafers_Slides.htm
- [232] Hiraki A, Nicolet MA, Mayer JW, *Low-temperature migration of silicon in thin layers of gold and platinum*. Appl. Phys. Lett. 18, 178 (1971).
- [233] Green AK, Bauer E, *Formation, structure, and orientation of gold silicide on gold surfaces*. J. Appl. Phys. 47, 1284 (1976).
- [234] Baumann FH, Schröter W, *Precipitation of gold into metastable gold silicide in silicon*. Phys. Rev B 43, 6510 (1991).
- [235] Ceelen WCAN, Moest B, de Ridder M, van Ijzendoorn LJ, Denier van der Gon AW, Brongersma HH, *Ultrathin Au layers on Si(100): surface silicide formation at room temperature*. Appl. Surf. Sci. 134, 87 (1998).
- [236] Haruyama Y, Kanda K, Matsui S, *Study of Au-Si(100) interface by means of Si 2p core-level photoemission spectroscopy*. J. Elect. Spectr. Rel. Phenom. 137-140, 97 (2004).
- [237] Chang JF, Young TF, Yang YL, Ueng HY, Chang TC, *Silicide formation of Au thin films on (100) Si during annealing*. Mater. Chem. Phys. 83, 199 (2004).
- [238] Kopciuszynski M, Dyniec P, Krawiec M, Jalochoowski M, Zdyb R, *Quantum size effect in ultrathin Au films on the Si(111) surface*. Appl. Surf. Sci. 331, 512 (2015).
- [239] Cros A, *Charging effects in X-ray photoelectron spectroscopy*. J. Electron Spectr. Rel. Phenom. 59, 1 (1992).
- [240] Carim AH, Dovek MM, Quate CF, Sinclair R, Vorst C, *High-resolution electron microscopy and scanning tunnelling microscopy of native oxides on silicon*. Science 237, 630 (1987).
- [241] Morita M, Ohmi T, Hasegawa E, Kawakami M, Ohwada M, *Growth of native oxide on a silicon surface*. J. Appl. Phys. 68, 1272 (1990).

- [242] Barna Á, Radnóczy G, Pécz B, *Preparation techniques for transmission electron microscopy*. Chapter II/3. In: *Handbook of Microscopy: applications in materials science, solid-state physics and chemistry*. Weinheim: VCH Publishers, pp. 751-801 (1997).
- [243] Moulder JF, Sticke WF, Sobol PE, Bomben KD, *Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy*. Eds: Chastain J, King RC, Physical Electronics USA, Inc. 18725 Lake Drive East, Chanhassen, Minnesota USA (1995).
- [244] Eastman D, *Photoemission spectroscopy of metals*. In: *Techniques in metals research VI*. Ed.: Passaglia E. Interscience London and New York pp. 411-479 (1971).