

MTA doktori értekezés tézisei

Az ionsugaras analitika néhány alkalmazása az anyagtudományban

Szilágyi Edit

MTA KFKI Részecske- és Magfizikai Kutatóintézet

Budapest, 2010

I. A kutatási feladat és előzményei

Napjainkban fontossá vált az olyan új félvezető anyagok keresése, amelyek magasabb hőmérsékleten és intenzív sugárzási háttérben is lehetővé teszik a belőlük készülő elektronikai eszközök zavartalan működését. A SiC egy széles tiltott sávú félvezető, amelynek letörési feszültsége, elektronmozgékonytsága és hővezető képessége sokkal nagyobb, mint a szilíciumé. Ez teszi lehetővé alkalmazását az optoelektronikában, a szenzorikában, a magas hőmérsékleteken működő és nagy teljesítményű eszközökben.

Ahhoz, hogy aktív eszközöket hozhassunk létre, többek közt meg kell oldani a SiC szelektív adalékolását és szigetelő rétegek kialakítását. A mikroelektronikában jellemzően alkalmazott adalékolási módszerek (diffúzió, epitaxia és ionimplantáció) közül a SiC esetében lényegében csak az ionimplantáció jöhet szóba, ezért lényeges az általa keltett kristályhibák vizsgálata. A fém–oxid–félvezető struktúrák létrehozásához elengedhetetlenül szükséges szabályozott vastagságú oxidréteg kialakítása a SiC felületén. A SiC oxidációja során éppen úgy SiO_2 keletkezik, mint a Si esetében. A SiC esetében azonban a mikroelektronikában használatos fontos technológiai lépések – mint pl. az oxidáció, vagy az ionimplantáció által keltett rácshibák megszüntetése hőkezeléssel, stb. – még nem olyan alaposan tanulmányozott és rutintechnológiává alakított folyamatok, mint a Si esetében, ahol pl. a Si– SiO_2 félvezető–oxid átmenet a világ egyik legalaposabban tanulmányozott struktúrája.

E technológiai lépések vizsgálatára ideálisnak bizonyultak az ionsugaras analitikai módszerek. Az oxidációs folyamatok mechanizmusa kitűnően tanulmányozható izotóp-nyomkövetéses technikával. Az ionimplantáció által keltett rácshibák keletkezése, a kristály hőkezelésekkel történő visszakristályosítása csatornahatással kombinált ionsugaras analitikával követhető nyomon. Csatornahatásos vizsgálattal azonban nemcsak a kristályhibák vizsgálhatók, hanem idegen atomok rácshelyzete is meghatározható, valamint epitaxiális struktúrák is jól vizsgálhatók.

II. Célkitűzések

Az értekezésben ismertetett munka célkitűzései közt szerepel a SiC oxidációs folyamatainak megértése, mechanizmusának megismerése, kinetikájának leírása. Továbbá, felhasználva korábbi tapasztalataimat a hexagonális kristályszerkezetű anyagok csatornahatásos vizsgálatában ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, LiNbO_3) a SiC ionimplantációval keltett rácshibáinak vizsgálatát is célul tűztem ki. Az ionsugaras analitikával végzett kísérleteim értelmezéséhez, az eredmények pontosabb meghatározásához szükséges a kiértékelés továbbfejlesztése is.

A célkitűzéseknek megfelelően az értekezés eredményeit három csoportra bontottam. Az elsőben az ionsugaras analitika elméleti spektrumszámításában elért eredményeimet mutatom be. A második

részen a SiC oxidációs folyamatainak vizsgálata során elért eredmények közt bemutatom az oxidációs mechanizmus tisztázását szolgáló kísérleteinket, valamint az oxidációs kinetika meghatározását és értelmezését is. Végül a harmadik részben anyagtudományi vizsgálatok olyan eredményei szerepelnek, amelyeket hexagonális kristályszerkezetű anyagokon csatornahatással kombinált ionsugaras analitikával értem el. Ebben a fejezetben a SiC-ban ionimplantációval keltett rácshibák vizsgálata során elért eredmények ismertetésén túl még két további anyagtudományi alkalmazás is helyet kapott. LiNbO₃-ban a kobalt rácslokalizációjának meghatározásáról PIXE-vel kombinált csatornahatásos módszerrel, valamint a zafírban (α -Al₂O₃) kialakult nanoméretű struktúrák, zárványok vizsgálatáról számolok be.

III. Vizsgálati módszerek

Az ionsugaras analitikai mérőmódszerek lényege, hogy 100 keV-től néhányszor 10 MeV-ig terjedő energiájú ionokkal bombázzuk az analizálni kívánt minta felületét és a minta atomjain kiváltott atomfizikai és magfizikai reakciók termékeit detektáljuk, majd meghatározzuk azok energiaeioszlását. A reakciótermékek energiája attól függ, hogy milyen mélységben, milyen tömegű és rendszámú atomon, milyen reakció történt. Így általában elem- és mélységanalízisre is lehetőségünk nyílik. A mérőmódszerek osztályozása alapvetően a reakciók típusa szerint történik.

Az értekezésben ismertetett kísérletekhez az analitikai mérőmódszerek szinte teljes tárházát használtam: a visszaszórásos spektrometriát (BS, Backscattering Spectrometry), a rugalmasan meglökött magok detektálását (ERDA, Elastic Recoil Detection Analysis), a nukleáris reakción alapuló analitikát (NRA, Nuclear Reaction Analysis), valamint az ionindukált röntgenemissziót (PIXE; Particle-Induced X-ray Emission) is. Felhasználtam a magreakciókon alapuló analízis egy külön ágát, az ún. *rezonanciamódszert* is, amikor a magreakció hatáskeresztmetszetében fellépő rezonanciát használjuk a magreakciót kiváltó izotóp mennyiségének meghatározására.

Valamennyi, fent említett ionnyalábos módszer kombinálható a csatornahatás jelenségével. A csatornahatáson azt az egykristályokban fellépő jelenséget értjük, amikor egy kis Miller-indexű irányban vagy síkban haladó ion nem tud oly mértékben közel kerülni a minta atomjaihoz, hogy nagyszögű szórást, vagy bármilyen reakciót szenvedjen vagy okozzon. Ezért a mérések hozama erősen lecsökken. Bármilyen eltérés a tökéletes kristályszerkezettől (pl. pontszerű vagy kiterjedt kristályhiba, idegen atom, stb.) meg fogja növelni a szóródás valószínűségét. Ezt a megnövekedett szóródási valószínűséget (dechanneling) felhasználhatjuk a kristályhibák tanulmányozására, idegen atomok (szennyezők) rácsbeli helyzetének nagy pontosságú meghatározására, illetve epitaxiális rétegnövekedés ellenőrzésére.

Az ionimplantálások intézetünk nehézion-kaszkádgenerátorán történtek. A nukleáris analitikákat igénylő kísérletek egy részét az MTA KFKI Részecske- és Magfizikai Kutatóintézet 5 MeV-es EG-2R Van de Graaff-generátorán, az ahhoz csatlakoztatott nagyvákuumú (kb. 1×10^{-4} Pa) szórókamrában elhelyezett kéttengelyű goniométeren végeztem el. Az alkalmazott nyaláb 1–4,3 MeV energiájú $^4\text{He}^+$ ionokból állt.

Az izotóp-nyomkövetéses kísérletekhez a párizsi 6. és 7. számú egyetem szilárdtestfizikai csoportjának oxidálókamráját és Van de Graaff típusú gyorsítóját használtam. Ez a csoport ma az egyetemen belül a Nanotudomány Intézethez (Institut des NanoSciences de Paris) tartozik.

Az ionnyalábos mérések kiértékeléséhez alapvetően három programot: a vékony rezonanciák alkalmazásakor Ian Vickridge SPACES programját, a visszaszórásos mérésekhez általában Kótai Endre RBX programját, illetve az általam továbbfejlesztett DEPTH programot használtam.

Az ionnyalábos mérések mellett további anyagvizsgálati módszereket (ellipszometria, mikroszkópia) is alkalmaztam.

IV. Új tudományos eredmények

1. A részecske-detektáláson alapuló ionsugaras analitikai módszerek $f(E_d, E_0, x)$ instrumentális válaszfüggvényének félértékszélességén túl a hatáskeresztmetszet figyelembevételével f pontos eloszlását is meghatároztam. A koncentrációeloszlás és a válaszfüggvény szorzatának mélység szerinti integrálásával lehetőségem nyílt arra, hogy a spektrumok elméleti meghatározásának folyamatába beépíthessem az energiaelmosódás hatását [1]. Az általam kidolgozott módszert először ERDA spektrumok szimulálására alkalmaztam [1,2]. Megmutattam, hogy a legnagyobb hatása a többszörös szóródásból (multiple scattering) származó járulék figyelembevételének van. Ez a járulék – az úthossz-fluktuáció miatt – erősen függ a minta döntési szögétől, míg merőleges beesés esetén elhanyagolható, nagy döntési szögnél azonban már jelentős járulékot ad. A többszörös szóródási járulék spektrumtorzító hatását több mérési módszernél (ERDA, RBS, p-BS, valamint rezonanciamódszer) kísérletileg is demonstráltam, és számolásaimmal jó egyezést kaptam [3,4]. Az energiaelmosódás-számítása már beépült a legtöbb analitikusan számoló, manapság használt kiértékelő programba [5,6,7].
2. A szimulációs programomba a detektálási technikák közé a hagyományos felületi záróréteges detektor mellé beépítettem a mágneses spektrográfot azzal, hogy figyelembe vettem a spektrográfnál alkalmazott kinematikai korrekciót is. Ezzel lehetővé vált nagyfelbontású mérések szimulálása is. Egy HOPG grafit (highly oriented pyrolytic graphite) minta lokális

szerkezetének modellezésével elsőként sikerült értelmezni egy atomi felbontású nehézion-ERDA-spektrumot. A szimulált spektrum visszaadja a mért spektrum jellegét, ugyanakkor felhívja a figyelmet arra is, hogy a nehézionok straggling-számítása még nem kellően pontos. A felület közelében az ütközés után kialakult nem egyensúlyi töltésállapot-eloszlás elhanyagolása kb. 15 %-os eltérést okozott [8].

3. Azonos oxidációs körülmények között 1100 °C-on a tiszta szilíciumhoz képest sokkal vékonyabb oxidréteg képződik a SiC-on. A SiC két oldala – a kristály polárossága miatt – különbözőképpen oxidálódik; a szilíciummal borított (SiC-Si) felületen sokkal vékonyabb O-tartalmú réteg képződik, mint a szénnel borított oldalon (SiC-C).

a) A SiC oxidációjának tanulmányozása során megállapítottam, hogy kétlépéses oxidációknál ($^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$) a SiC-C felülete a szilíciumhoz hasonló képet mutat, a felületen és a határfelületen feldúsult az ^{18}O -izotóp, ami azzal magyarázható, hogy az ^{18}O áthatol a meglévő oxidon és a SiC/SiO₂ határfelületen képződik az új oxid [9]. A SiC-Si felületén ezt csak nehezebben tudtam kimutatni, ugyanis a túl vékony rétegek miatt a módszer mélységfelbontása nem volt megfelelő, és a várakozással ellentétben csak egy ^{18}O -csúcsot találtam [9]. Az oxidációs idő változtatásával a nem rezonáns Si¹⁶O₂ vastagságát sikerült megnövelni, és ekkor már jól elkülöníthető két csúcsot kapunk a SiC-Si oldalon is, ami alátámasztotta az oxidációs mechanizmus hasonlóságát [10].

b) A Si és a SiC oxidációs mechanizmusainak hasonlósága ellenére azok között markáns különbségeket is találtam. Míg a kétlépéses oxidáció esetén a Si oxidációja során az új oxid ^{18}O -tartalma mindig megfelelt az ^{18}O -gáz 95%-os dúsításának, addig a SiC-on keletkezett új oxidréteg ^{18}O -tartalma ennél lényegesen kisebb százalékban tartalmazott ^{18}O -at [9,10]. Ezt elvileg okozhatná a határfelület érdekesebb volta is. Ezt sikerült kizárnom azzal, hogy meghatároztam egy mindvégig tiszta $^{18}\text{O}_2$ -gázban oxidált minta SiO₂/SiC-C, illetve SiO₂/SiC-Si határfelületeit. A mérési adatokra határozottan jobban illeszkedett az éles határfelülettel rendelkező szimuláció, mint a durva felületet modellező görbe [10]. Az egy lépéses oxidációs kísérlet eredményeképpen megállapíthattam továbbá, hogy a SiC mindkét felületén kialakuló oxidréteg ^{18}O -koncentrációja pontosan megegyezik a Si-on kialakuló oxid ^{18}O -koncentrációjával [10].

c) Különböző ideig tartó két- ($^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$) és háromlépéses ($^{16}\text{O}/^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) oxidációkkal megállapítottam, hogy a kicserélődés nemcsak a határfelületen történik, hanem a teljes oxidrétegben [9,11]. A legvalószínűbb magyarázatnak ma az tűnik, hogy a keletkezett CO képes kölcsönhatásba lépni az oxiddal és annak oxigénjét kicserélni a sajátjával.

4. Kinetikai vizsgálatok során megállapítottam, hogy a SiC-on kapott vastagságok időfüggése – hasonlóan a tiszta Si oxidációjához – jól leírhatók voltak a szilícium oxidációjánál bevált Deal–Grove-modellel, ami arra utal, hogy a vastagabb rétegeknél az oxidképződés már diffúzióvezérelt folyamat [9,10]. A parabolikus növekedési állandó értéke viszont függött a SiC kristályfelületétől; ezt már csak a Song és munkatársai által módosított Deal–Grove-modellel tudtam értelmezni [12].

A módosított Deal–Grove-modellel eredményesen írtam le a SiC kinetikájának mind idő-, mind nyomásfüggését. Megállapítottam, hogy a diffúzióvezérelt tartományban még a leggyorsabban oxidálódó SiC-C oldalon sem írható le az oxidáció azzal az egyszerű képpel, amely szerint csupán az O₂-gáz diffúziója szabja meg az oxidréteg növekedését [12].

5. A spektroszkópiai ellipszometria és az RBS-módszerek együttes alkalmazásával meghatároztam az oxidrétegek sűrűségét is a vastagság függvényében. Ha az oxidréteg vastagsága 30 nm-nél nagyobb, akkor törésmutatója és sűrűsége alapján már tömbi anyagnak tekinthető.

A 30 nm-nél vékonyabb rétegek esetében az oxidréteg sűrűsége a rétegvastagság csökkenésével csökkent, míg a törésmutatója növekedett. A törésmutató értéke azonos vastagságú oxidrétegeknél lényegesen nagyobb volt a SiC-C oldalán, mint a SiC-Si oldalán. Ezt a jelenséget különböző vastagságú – a SiC két oldalán különböző durvasághoz kapcsolódó – átmeneti rétegek bevezetésével értelmeztem [12].

6. Hexagonális kristályszerkezetű anyagok (SiC, LiNbO₃, α -Al₂O₃) csatornahatással kombinált ionsugaras analitikai vizsgálata során megmutattam, hogy

- a) SiC-ban az ionimplantáció által okozott C-alrácsbeli rácshibák hagyományos RBS-sel csak nagy rácshiba-koncentráció esetén vizsgálhatók a rossz jel/zaj viszony miatt. Megmutattam, hogy rezonanciamódszerrel viszont már aránylag kis (2%) hibakoncentráció is kimutatható. Hasonlóan jól használható a 3500 keV-en végzett visszaszórási spektroszkópia is, ahol a C hatáskeresztmetszete 7-szerese a Rutherford-képlettel számított értéknek. Mindkét módszerrel kimutattam, hogy szobahőmérsékleten 4×10^{13} Al⁺/cm² implantálásakor 4H-SiC minta C-alrácsában 30%-kal több rácshiba keletkezett, mint a Si-alrácsában [13, 14]. Mind a szén, mind a szilícium alrácsban levő rácshibák mennyisége függ az implantált ionok számától; a pontosan meghatározott rácshibaeloszlásokból kiszámolható az effektív kimozdulási energia a fluencia függvényében.

- b) PIXE-vel kombinált csatornahatásos mérésekkel meghatároztam kongruens LiNbO_3 -ban a kis koncentrációjú, együtnövesztett Co-szennyező kristálybeli helyzetét és megállapítottam, hogy a Co pontosan a Li-helyre ül be [15].
- c) Zafírba implantált Co esetében – az ionimplantáció által keletkezett rácshibák hőkezeléssel való megszüntetése után – az RBS-sel kombinált csatornahatásos mérések eredményét csak azzal a feltételezéssel tudtam értelmezni, hogy a Co köbös spinell fázisú zárványokban helyezkedik el, amelynek [111] iránya párhuzamos a zafír [0001] irányával. A nanoméretű zárványok létét TEM felvételek igazolják [16].

V. Az eredmények gyakorlati hasznosítása

A továbbfejlesztett DEPTH programot alkalmassá tettem spektrumszimulációra is, és azt – csakúgy, mint a program korábbi verzióit – az ionsugaras közösség rendelkezésére bocsátottam (<http://www.kfki.hu/~ionhp/doc/prog/wdepth.htm>). Külön sikerként értékelem, hogy munkám hatására a leggyakrabban használt szimulációs programokba (SIMNRA, RBX, NDF) a DEPTH-hez hasonlóan már beépítették a spektrumértelmezéshez elengedhetetlenül szükséges energiaelmosódás számolását. Az NDF program például közvetlenül a DEPTH programot hívja meg, és a számolás részeredményét veszi figyelembe a szimulációnál.

A SiC oxidációjával, illetve implantációjával kapcsolatos eredmények az eszközkészítésnél lehetnek hasznosíthatók.

VI. Az értekezés témaköréből megjelent közlemények

1. **E. Szilágyi**, L.S. Wielunski, F. Pásztai: Theoretical Approximation of Energy Distribution of Elastically Recoiled Hydrogen Atoms. Nucl. Instr. Meth. B 136-138 (1998) 701-706.
2. L.S. Wielunski, **E. Szilágyi**, G.L. Harding: Multiple Scattering Effects in Elastic Recoil Detection Depth Resolution. Nucl. Instr. Meth. B 136-138 (1998) 713-718.
3. **E. Szilágyi**: Energy spread in ion beam analysis. Nucl. Instr. Meth. B 161-163 (2000) 37-47.
4. L.S. Wielunski, D. Grambole, U. Kreissig, R. Grötzschel, G. Harding, **E. Szilágyi**: Hydrogen depth resolution in multilayer metal structures, comparison of elastic recoil detection and resonant nuclear reaction method. Nucl. Instr. Meth. B 190 (2002) 693-698.
5. E. Rauhala, N.P. Barradas, S. Fazinic, M. Mayer, **E. Szilágyi**, M. Thompson: Status of ion beam data analysis and simulation software. Nucl. Instr. Meth. B 244 (2006) 436 - 456.

6. N.P. Barradas, K. Arstila, G. Battistig, M. Bianconi, N. Dytlewski, C. Jeynes, E. Kótai, G. Lulli, M. Mayer, E. Rauhala, **E. Szilágyi**, M. Thompson: International Atomic Energy Agency intercomparison of ion beam analysis software. Nucl. Instr. Meth. B 262 (2007) 281 - 303.
7. N.P. Barradas, K. Arstila, G. Battistig, M. Bianconi, N. Dytlewski, C. Jeynes, E. Kótai, G. Lulli, M. Mayer, E. Rauhala, **E. Szilágyi**, M. Thompson: Summary of “IAEA intercomparison of IBA software”. Nucl. Instr. Meth. B 266 (2008) 1338 - 1342.
8. **E. Szilágyi**: On the limitations introduced by energy spread in elastic recoil detection analysis. Nucl. Instr. Meth. B 183 (2001) 25-33.
9. I.C. Vickridge, J.-J. Ganem, G. Battistig, **E. Szilágyi**: Oxygen isotopic tracing study of the dry thermal oxidation of 6H SiC. Nucl. Instr. Meth. B 161-163 (2000) 462-466.
10. I.C. Vickridge, D. Tromson, I. Trimaille, J.-J. Ganem, **E. Szilágyi**, G. Battistig: Oxygen isotopic exchange occurring during dry thermal oxidation of 6H SiC. Nucl. Instr. Meth. B 190 (2002) 574-578.
11. I. Trimaille, J.-J. Ganem, I.C. Vickridge, S. Rigo, G. Battistig, **E. Szilágyi**, I.J. Baumvol, C. Radtke, F.C. Stedile: Thermal oxidation of 6H-SiC studied by oxygen isotopic tracing and narrow nuclear resonance profiling. Nucl. Instr. Meth. B 219-220 (2004) 914 - 918.
12. **E. Szilágyi**, P. Petrik, T. Lohner, A.A. Koós, M. Fried, G. Battistig: Oxidation of SiC investigated by ellipsometry and Rutherford backscattering spectrometry. J. Appl. Phys. 104 (2008) 014903.
13. **E. Szilágyi**, E. Kótai, Z. Zolnai, G. Battistig, T. Lohner, J. Gyulai: Ion implantation induced damage in silicon carbide studied by non-Rutherford elastic backscattering. 2000 International Conference on Ion Implantation Technology (IIT'2000) Proceedings, Alpbach, Austria, 17-22 September 2000, (Eds.: H. Ryssel, L. Frey, J. Gyulai, H. Glawishing), IEEE 00EX432, ISBN 0-7803-6462-7, 2000, pp.131-134.
14. **E. Szilágyi**, N.Q. Khánh, Z.E. Horváth, T. Lohner, G. Battistig, Z. Zolnai, E. Kótai, J. Gyulai: Ion Bombardment Induced Damage in Silicon Carbide Studied by Ion Beam Analytical Methods. Mater. Sci. Forum 353-356 (2001) 271-274.
15. **E. Szilágyi**, T. Becze-Deák, L. Bottyán, A. Kocsonya, E. Kótai, D.L. Nagy, A. Kling, G. Battistig, N.Q. Khánh, K. Polgár: Lattice site determination of Co in low doped congruent LiNbO₃ single crystal using PIXE/channeling. Solid State Comm. 115 (2000) 535-538.
16. E. Járóli, **E. Szilágyi**, N.Q. Khánh, B. Pécz: Ion beam channeling study of cobalt implanted sapphire. Nucl. Instr. Meth. B 118 (1996) 123-127.