

**Az ionsugaras analitika néhány alkalmazása az
anyagtudományban**

MTA doktori értekezés

Szilágyi Edit

MTA KFKI Részecske- és Magfizikai Kutatóintézet

Budapest, 2010

Az ionsugaras analitika néhány alkalmazása az anyagtudományban

Tartalomjegyzék

Bevezetés	2
1. Irodalmi áttekintés	5
1.1. A SiC tulajdonságai	5
1.2. A szilícium oxidációja – a Deal–Grove-modell	7
1.3. Ionimplantáció	9
1.4. Ionsugaras analitikai módszerek alapjai	11
1.4.1. Az ionsugaras nukleáris analízis elve és típusai	11
1.4.2. Az ionsugaras analízis alapjai	17
1.4.3. Az ionsugaras analitika energiafelbontó képessége	23
1.4.4. Izotóp-nyomkövetéses technika	27
1.4.5. Csatornahatás	30
2. Kísérleti berendezések	34
2.1. Oxidálókamrák	34
2.2. Iongyorsítók	36
2.2.1. Nehézion-kaskádgenerátor	37
2.2.2. A KFKI-RMKI Van de Graaff-generátora és a hozzá csatlakozó szórókamra	37
2.2.3. A párizsi Van de Graaff-gyorsító és a hozzá csatlakozó szórókamra	39
2.3. Spektroszkópiai ellipszométer	40
2.4. Mikroszkópiák	43
2.4.1. Elektronmikroszkópia	43
2.4.2. Atomerő-mikroszkópia	44
3. Eredmények	45
3.1. Spektrumszintézis az energiaelmosódás figyelembevételével	45
3.1.1. Energiaelmosódás figyelembevétele a spektrumszintézisben	46
3.1.2. Az energiaelmosódás hatása az IBA-mérésekben	48
3.1.3. Atomi felbontású mérések értelmezése	53
3.1.4. A spektrumszimuláció továbbfejlesztésének lehetőségei	58
3.2. A SiC oxidációja	64
3.2.1. Oxidációs mechanizmus	65
3.2.2. Oxidációs kinetika	73
3.3. Csatornahatásos vizsgálatok az anyagtudományban	86
3.3.1. Rácshiba meghatározás SiC-ban	87
3.3.2. Co rácslokalizációja LiNbO ₃ -ban	95
3.3.3. Co-tal implantált zafír (α -Al ₂ O ₃) vizsgálata	99
4. Összefoglalás, új tudományos eredmények	105
Köszönetnyilvánítás	109
Jelölések	110
Irodalomjegyzék	113

Az ionsugaras analitika néhány alkalmazása az anyagtudományban

Bevezetés

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-nak több módosulata előnyösebb fizikai tulajdonságokkal rendelkezik, mint az eddig általánosan használt félvezető anyagként számon tartott Si, vagy GaAs, ezért a SiC iránti érdeklődés az elmúlt néhány évben megnövekedett. A SiC egy széles tiltott sávú félvezető, amelynek letörési feszültsége, elektronmozgékonyysága és hővezető képessége sokkal nagyobb, mint a szilíciumé. Ez teszi lehetővé alkalmazását, amely iránti igény egyre jobban jelentkezik 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 estében 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 rutin technológiává alakított folyamatok, mint a Si esetében, ahol pl. a Si-SiO₂ félvezető-oxid átmenet a világ egyik legalaposabban tanulmányozott struktúrája.

E technológiai lépések vizsgálatára ideálisnak bizonyultak az ionsugaras analitikai módszerek. Az oxidációs folyamatok mechanizmusai kitűnően vizsgálhatók izotópnymkövetéses technikával. Az ionimplantáció által keltett rácshibák keletkezése, a kristály hőkezelésekkel történő visszakristályosítása csatornahatással kombinált ionsugaras analitikával követhető nyomon. A csatornahatásos kísérletekben más

hexagonális kristályokon ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, LiNbO_3) szertett tapasztalataim is jól kamatoztathatók voltak. A SiC-on ionsugaras analitikával végzett kísérletek értelmezéséhez, az eredmények pontosabb meghatározásához szükséges volt a kiértékelés továbbfejlesztése is.

Az értekezés – a szokásos irodalmi bevezetésen és kísérleti eszközök leírásán túl – az eredményeket három részre bontva tartalmazza. Az elsőben az ionsugaras analitika elméleti spektrumszámításában elért eredményeimet mutatom be. Mivel az elméleti munka eredményeit felhasználom a mérések értelmezésénél, logikusabbnak tűnt először ezt bemutatni, főleg azért is, mert ennek egyes elemei önmagukban is érdekesek és értékesek. Ez a rész szerves folytatása „Az ionsugaras nukleáris analitika néhány problémája” című kandidátusi munkám egy részének, amit 1994-ben védtem meg. A kandidátusi értekezésem egyik témája az ionsugaras analitikai módszerek energia- és mélységfelbontó képességének számítása volt; publikációkat tekintve ehhez tartozik még egy 1995-ben megjelent cikk is. A spektrumszámításokban felhasználom az energiaeelosódás kandidátusi értekezésemben már bemutatott számítását is, de ezt azóta lényegesen továbbfejlesztettem. A spektrumszimuláció elméleti számolása után a második részben térek rá a SiC oxidációs folyamatainak vizsgálata során elért eredményeim bemutatására. Itt tárgyalom az oxidációs mechanizmus tisztázását szolgáló kísérleteinket, valamint az oxidációs kinetika meghatározását és leírását is. Végül a harmadik részben olyan anyagtudományi vizsgálatok eredményei szerepelnek, amelyeket csatornahatással kombinált ionsugaras analitikával értem el hexagonális kristályszerkezetű anyagokon. Ebben a fejezetben a SiC-ban ionimplantációval keltett rácshibák vizsgálata során elért eredmények ismertetésén túl még két további anyagtudományi alkalmazás is helyet kapott. LiNbO_3 -ban a kobalt rácslokalizációjának meghatározásáról PIXE-vel (Particle Induced X-ray Emission) kombinált csatornahatásos módszerrel, valamint a zafírban kialakult nanoméretű struktúrák, zárványok vizsgálatáról számolok be.

Az itt közölt eredmények nagy része kísérleti jellegű, és – mint a legtöbb fizikai kísérleti munkánál – ez itt is egy csapatmunka eredménye. Az értekezésben ezért törekedtem arra, hogy világosan elkülönítsem az egyéni munkát a csoportétól. Egyes szám első személyben a saját (főleg spektrumszimulációval kapcsolatos) eredményeimről beszélek, míg többes szám első személyben számolok be azokról az

eredményeiről, amelyeket ugyan kollégáimmal közösen értem el, de amelyekben a szerepem meghatározó volt.

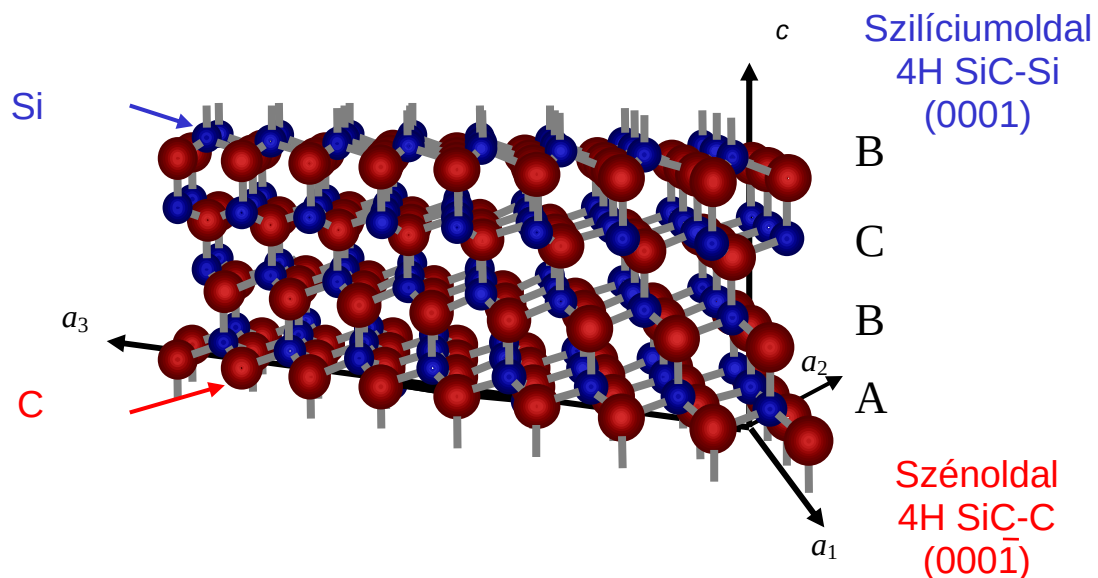
1. Irodalmi áttekintés

1.1. A SiC tulajdonságai

A SiC egykristály iránti érdeklődés az elmúlt néhány évben egyre növekedett. Ennek oka, hogy a SiC széles tiltott sávú félvezető (polítípustól függően $2,4 \text{ eV} \leq E_g \leq 3,8 \text{ eV}$). A SiC letörési feszültsége, elektronmozgékonyossága és hővezető képessége sokkal nagyobb, mint a szilíciumé [Par98]. A tranzisztorok működését alapvetően a p-n átmenetek struktúrája és annak fizikai tulajdonságai szabják meg. Az elektronmozgékonyosság és a letörési feszültség a tranzisztor maximális működési frekvenciáját és a maximálisan átvihető teljesítményt, a tiltott sáv szélessége és a hővezető képesség a maximális működési hőmérsékletet és a hőstabilitást szabja meg. A SiC-nak több mint 250 különféle kristályszerkezetű politípusa van, amit a rétegismétlődések alapján különböztetünk meg egymástól. A tiszta hexagonális kristályszerkezetnél (2H) az AB helyzetű sorok, a 4H szerkezetnél az ABCB, a 6H-nál az ABCACB, míg a 3C köbös szerkezetnél az ABC rétegsorrend ismétlődik. Alkalmazás szempontjából leggyakrabban a hexagonális (4H, 6H) politípust vizsgálják. A 4H szerkezetet az 1. ábrán szemléltetem. A hexagonális kristályszerkezetnél az ionsugaras analízissel foglalkozók hagyományos jelölését követem, az irányokat és síkokat négy számmal jellemzem, ezek az egymással 120° -os szöget bezáró (a_1 , a_2 , illetve a_3 tengely) és az ezekre merőleges c -tengely. Természetesen az első három tengely nem független egymástól, amiből rögtön következik, hogy ebben a leírási módban az első három koordináta összege mindig nulla lesz. A SiC-nak mind a 4H, mind a 6H kristályszerkezettel rendelkező módosulata előnyösebb fizikai tulajdonságokkal rendelkezik, mint az eddig általánosan használt félvezető anyagként számon tartott Si, vagy GaAs [Sir97]. Ez teszi lehetővé alkalmazását, amely iránti igény egyre jobban jelentkezik az optoelektronikában, a szenzorikában, a magas hőmérsékleteken működő és nagy teljesítményű eszközökben [Ruf94, Bry97, Sch97, Cas96].

Fém-oxid-félvezető struktúrák létrehozásához elengedhetetlenül szükséges oxidréteg kialakítása SiC felületén. Nagyon sok tanulmány foglalkozik a SiC oxidációjával. A különféle politípusú kristályokon különféle oxidációs eljárásokkal létrehozott

oxidrétegek tulajdonságainak összehasonlítása nem könnyű feladat. A megállapítások szerint a SiO_2 növekedése SiC-on a Deal–Grove-modellt [Dea65] követi. A növekedés kinetikája a kezdeti lineáris szakasz után parabolikus viselkedést mutat. Ez egy diffúzióvezérelt folyamatot tételez fel: vagy az oxigénnek kell eljutnia a belső határfelülethez, vagy a szilíciumnak kell a felületre jutnia a reakció létrejöttéhez [Zhe90]. Lényeges kérdés az oxidáció mechanizmusának megismerésénél, hogy mi történik a szénnel a SiC oxidációja során. A keletkező szilícium-oxidban marad-e szén, és ha igen, akkor az milyen formában marad benne? A hexagonális SiC poláros kristály – a (0001) felület és a $(000\bar{1})$ felület nem azonos, mivel a (0001) felületet Si atomok (a továbbiakban SiC-Si oldal), az $(000\bar{1})$ felületet C atomok (a továbbiakban SiC-C oldal) borítják (lásd az 1. ábrán). Oxidáció során a két felület nem viselkedik azonos módon; az oxidnövekedési sebesség jelentősen eltér a két felületen.



1. ábra. A 4H-SiC sematikus szerkezete. A tiszta hexagonális kristályszerkezetnél az AB helyzetű sorok ismétlődnek. A 4H szerkezetnél ismétlődő rétegszerkezeti hiba van: az (ABCB) rétegsorrend ismétlődik. A szilíciumatomok helyzetén megfigyelhető, hogy felülről az első és harmadik sor azonos helyzetű atomokat tartalmaz. A felületi rekonstrukció nincs ábrázolva.

Az oxidrétegek kialakulása, a növekedés kinetikája és mechanizmusa jól tanulmányozható az izotóp-nyomkövetéses módszerrel, amellyel anyagtranszport vizsgálható az izotópos jelölés segítségével [Ams62]. A ritka ^{18}O izotópban (a

természetes gyakorisága 0,2 %) dúsított gázban az oxidáció ugyanúgy játszódik le, mint a természetes összetételű oxigénben. Az $^{18}\text{O}(\text{p},\alpha)^{15}\text{N}$ magreakció hatáskeresztmetszetében 151 keV energiánál egy nagyon keskeny ($\Gamma \leq 100$ eV) rezonancia található. A rezonanciamódszer alkalmazásával vékony, oxigéntartalmú rétegekben az ^{18}O mélységeloszlása meghatározható [Bat94a]. Ezzel a módszerrel 5 nm–50 nm vastagságú rétegek is jól tanulmányozhatóak. Az oxigén 16-os izotópja a magasabb energiájú ($E_R = 3045$ keV) $^{16}\text{O}(\alpha,\alpha)^{16}\text{O}$ rugalmas szórás hatáskeresztmetszetében levő rezonanciával mérhető [Mez76]. Kiegészítő információt szolgáltat mind az oxidrétegek vastagságára, mind összetételére a spektroszkópiai ellipszometria (SE).

Ahhoz, hogy aktív eszközöket hozhassunk létre, szükség van a SiC szelektív adalékolására. A mikroelektronikában általában alkalmazott adalékolási módszerek a diffúzió, az epitaxia és az ionimplantáció. A SiC esetében a diffúzió nem alkalmazható, mert a használt adalékok (N, Al, As, B, P) diffúziós együtthatója olyan kicsi a SiC-ban [Har95], hogy a diffúzió még nagyon magas hőmérsékleten is elhanyagolhatónak mondható. Az epitaxiális rétegnövesztés az atomoknak különálló rétegenkénti felvitelét (gőzfázisú, vagy molekulásugaras berendezéssel történő odajuttatását) jelenti egy adott hordozó rétegre a hordozó egykristályos szerkezetének megtartásával. Az adalékolás ellenőrizhetően történhet az epitaxiális rétegnövesztéssel egy időben, szennyezők bevezetésével, így a töltéshordozók koncentrációja széles skálán beállítható. Az epitaxiális rétegnövesztés hátránya, hogy segítségével szelektív adalékolás nem végezhető, azaz a szelet teljes területét adalékoljuk, éppen ezért az IC-technológiában adalékolási eljárásként az epitaxia nehezen alkalmazható.

A SiC szelektív adalékolására egyelőre csak az ionimplantáció jöhet szóba [Spi86].

1.2. A szilícium oxidációja – a Deal–Grove-modell

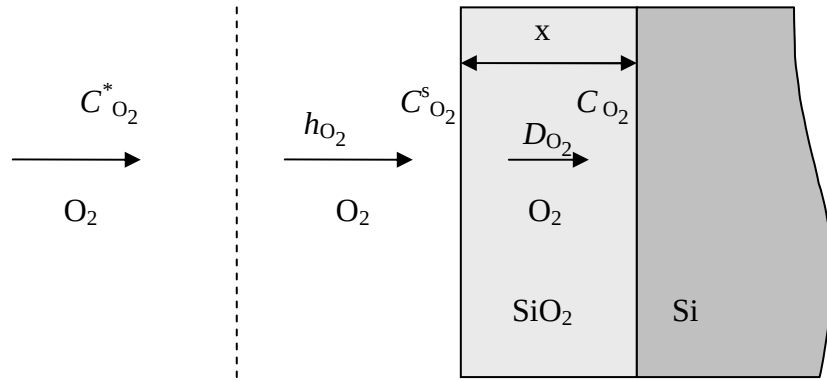
A SiC oxidációja során az eredményeket mindig a tiszta szilícium oxidációjával vetjük össze. Ezért röviden ismertetem a szilícium oxidációját.

A szilícium oxidációs kinetikáját a Deal–Grove-moddal írják le [Dea65]. A modell alapja a következő: az oxid képződéséhez szilíciumatomonként egy oxigénmolekulára van szükség.



A 2. ábra az oxidáció lépéseit szemlélteti. A külső oxigénatmoszférából, amelyet a $C_{\text{O}_2}^*$ gázegyensúlyi koncentrációval jellemzünk, a h_{O_2} sebességű gáztranszport szállítja az oxigént a mintához. Az oxigénkoncentráció a mintában az oxidréteg külső felületén kialakult $C_{\text{O}_2}^s$, és a SiO_2/Si határfelületén kialakult C_{O_2} koncentráció közt változik. Az oxidrétegben az oxigéndiffúziót a D_{O_2} diffúziós együtthatóval jellemezzük.

A keletkező oxidréteg vastagságát az



2. ábra. A szilícium oxidációjánál Deal–Grove-modell alapján figyelembe veendő lépések.

$$x^2 + Ax = B(t + \tau) \quad (2)$$

kifejezés adja meg, ahol x az oxidréteg vastagsága, t az oxidáció ideje, B/A és B az ún. lineáris és parabolikus növekedési állandók, τ pedig a kezdeti x_0 oxidréteg vastagságával kapcsolatos:

$$\tau = \frac{x_0^2 + Ax_0}{B} \quad (3)$$

A B/A és B , azaz az oxidáció lineáris és parabolikus növekedési állandói pedig a következő alakban írhatók fel:

$$A = \left(\frac{1}{K} + \frac{1}{h_{\text{O}_2}} \right) D_{\text{O}_2} \quad (4)$$

$$B = \frac{D_{O_2}}{N_0} C_{O_2}^* \quad (5)$$

$$B/A = \frac{h_{O_2} K}{h_{O_2} + K} \frac{C_{O_2}^*}{N_0} \quad (6)$$

ahol K a reakció sebességi állandója, N_0 pedig az oxidrétegben a térfogategységre jutó oxigénatomok száma.

Ha az oxidréteg növekedését a reakciósebesség határozza meg, akkor annak vastagsága arányos az oxidáció idejével (a növekedés lineáris). Abban az esetben, ha a rétegnövekedést a diffúzió határozza meg akkor az parabolikus. Az oxidációs mechanizmust, azaz azt a tényt, hogy az oxigén átdiffundál a már kialakult oxidrétegen, és a határrétegen történik az oxidáció, izotóp-nyomkövetéses módszerrel határozták meg [Ros79].

A diffúzióvezérelt rétegnövekedés esetén a B parabolikus növekedési állandó írja le a növekedést; B függ az oxigén parciális nyomásától, A viszont nem.

1.3. Ionimplantáció

Ionimplantációról akkor beszélünk, amikor egy meghatározott energiára (általában 30 keV – néhány MeV-re) felgyorsított ionokat ütköztetünk egy céltárgyba. A becsapódó ion lefékeződik, energiáját elveszti és nyugalomba jut. A fékeződés rugalmas és rugalmatlan ütközések sorozatában valósul meg. A rugalmatlan ütközésekkel kapcsolatos egységnyi úthosszra eső energiaveszteséget elektronikus fékeződésnek, a rugalmas ütközésekkel kapcsolatosat pedig nukleáris fékeződésnek nevezzük. A nukleáris fékeződés során a pozíciójukból kilökött atomok maguk is kilökhethetnek további atomokat és ún. ütközési kaszkádot hoznak létre. A kristályos céltárgyakban keletkező kristályhibák, valamint az esetleges amorfizáció a nukleáris fékeződés következménye.

Az ionimplantációs technika számos előnnyel rendelkezik:

- Jól szabályozható a bevezetni kívánt adalékatomok mennyisége. Ezt a felületegységre jutó dózissal, a fluenciával jellemezzük.

- Az adalék mélységeloszlása az energia megfelelő megválasztásával előre tervezhető (energiától és ionfajtától függően az ionok 10 nm–1 μ m mélységig hatolnak be az anyagba). Különböző energiájú ionimplantációkkal élesebb profilok hozhatók létre, mint diffúzióval. Egykristályos anyagoknál a csatornahatás jelensége megváltoztathatja az implantált ionok behatolási mélységét; ez elkerülhető például előamorfizációval, vagy véletlenszerű beesési irány biztosításával.
- A módszer izotópszelektív, csak a kívánt tömegszámú izotópok jutnak a mintába.

Az ionimplantáció hátránya viszont, hogy kristályhibákat kelt.

A p-n átmenet létrehozása félvezető anyagok adalékolásával a következő két lépésből áll:

- Adalékatomok bejuttatása ionimplantációval.
- Az implantált anyag hőkezelése.

Az aktív rétegben lévő rácshibák rontják az eszköz működési paramétereit, esetleg lehetetlenné teszik annak működését. A rácshibák kialakulásának, illetve rekombinációjának vizsgálata lényeges az alkalmazások szempontjából. Utóhőkezelésre két okból van szükség: egyrészt az eredeti rácállapot visszaállításához, másrészt az adalékatomok rácshelyre történő – elektromosan aktív állapotba való – juttatásához. Magas hőmérsékleten (kb. 1000 °C-on) történő implantáció alkalmazásával mind a rácshibák rekombinációja, mind pedig az elektromosan aktív helyre juttatott adalékatomok mennyisége növelhető, azonban ilyenkor is szükség lehet az utóhőkezelésre. Ha egy ilyen átmenetet magas hőmérsékletű hőkezelésnek teszünk ki és az adalék anyag diffúziója aránylag nagy, akkor jelentősen megváltozik az adalék mélységi eloszlása és ezzel a p-n átmenet minősége romlik. Ionimplantációs adalékolás esetén az implantáció által okozott rácshibáktól hőkezelés alkalmazásával lehet megszabadulni. Ez ugyanakkor az adalékanyag diffúziója miatt a tervezetten implantált adalék mélységi eloszlásának megváltozását is okozhatja. Ezért ionimplantációs adalékolás esetén mindig előnyös, ha az adalékanyag diffúziós együtthatója kicsi. Az adalékanyagok SiC-beli diffúziós együtthatójának alacsony volta – amely hátrányos a diffúzióval történő adalékolás szempontjából – az ionimplantációval történő szelektív adalékolásnál éppen egy előnyös tulajdonság.

Az ionimplantáció, mint adalékolási eljárás a Si esetében már alaposan tanulmányozott, reprodukálható gyártási folyamattá fejlesztett módszer [Loh83]. A SiC-ra nézve azonban az implantációnak a gyártásban való alkalmazása még kutatási stádiumban van [Rao97, Bir94, Sko97, Tro97]. Ezzel kapcsolatban még sok a nyitott kérdés, pl. az adalékatomok, illetve kristályhibák mozgása implantálás közben vagy utóhőkezelés során, e folyamatok irányíthatósága, tervezhetősége az implantáció, illetve utóhőkezelés paramétereinek függvényében. Az ez irányú vizsgálatokban a csatornahatással kombinált visszaszórásos analitika rendkívül hatásos eszköz a kutatók kezében, hiszen segítségével a kristály minősége és bizonyos adalékatomok mélységbeli elhelyezkedése, valamint a keletkezett kristálytani hibák a hőkezelés előtt és után egyaránt vizsgálhatók.

Az ionimplantációt azonban nem csupán a félvezetőiparban használják. Az implantáció hatására az anyagok felületi tulajdonságai megváltozhatnak, így pl. keményebb, kopásállóbb, jobb korróziós tulajdonságokkal, stb. rendelkező felületek állíthatók elő [Dea78, Szi91]. Segítségével új fázisokat, nem egyensúlyi összetételű anyagokat hozhatunk létre. Az implantációk és hőkezelések egymás utáni kombinációjával újabban különféle nanoszerkezeteket hoznak létre [Bon01]; ez utóbbi terület fejlődése napjainkban igencsak felgyorsult, mivel a nanoszerkezetek alkalmazhatósága az élet legkülönbözőbb területein az érdeklődés homlokterébe került.

Az értekezésben bemutatott eredményeket főleg ionsugaras analitikai módszerekkel értük el. Az eredmények megértéséhez ezért szükséges az ionsugaras analitikai módszerek alapjainak, valamint a már többször megemlített izotóp-nyomkövetéses vizsgálatok ismerete is. Ezért a következő fejezetben egy rövid áttekintést adok az ionsugaras módszerek alapjairól.

1.4. Ionsugaras analitikai módszerek alapjai

1.4.1. Az ionsugaras nukleáris analízis elve és típusai

Az ionsugaras nukleáris analitikai (IBA; „Ion Beam Analysis”) mérőmódszerek lényege, hogy néhány keV-től néhány MeV-ig terjedő energiájú ionokkal bombázzuk az analizálni kívánt minta felületét, és a minta atomjain kiváltott atomfizikai és magfizikai reakciók termékeit (röntgen- vagy γ -sugárzás, könnyű ionok: p, d, α , esetleg neutron)

detektáljuk. A reakciótermékek energiája függ attól, hogy milyen mélységben, milyen tömegű és rendszámú atomon, milyen reakció történt. Így általában elem- és mélységanalízisre is egy időben van lehetőség [Zie75, Dec78, Chu78]. Az egyes módszerek izotóépérzékenyek. A módszerek elterjedésében a félvezető detektorok megjelenése játszott szerepet.

A nukleáris mérőmódszerek legfontosabb előnyei:

- „Roncsolásmentesek”. Bár minden ionsugaras mérés egyben ionimplantációnak is tekinthető, és így a behatolási mélység körül a minta roncsolódása akár jelentős is lehet, az információ a legtöbb esetben abból a mélységtartományból származik, ahol a roncsolás még elhanyagolható. Ez alól kivételt jelent a szerves anyagok analízise, mivel ezek igen érzékenyek az ionnyalábra.
- A mérés abszolút, ha az alkalmazott reakció hatáskeresztmetszete ismert. (Egyébként relatív mérések végezhetők, illetve azok alkalmas referenciamintákkal tehetők abszolúttá.)
- Néhány μm mélységig meghatározható a minta elemösszetétele a mélység függvényében. Az összetétel meghatározása nem függ a kémiai szerkezettől.
- A módszerek egymással jól kombinálhatóak, így egymást kiegészítő információk egyidejűleg nyerhetők.
- A minta hőmérsékletének növelése közben *in situ* mérések végezhetők; a hőkezelés folyamatai, szilárdtestreakciók nyomon követhetők.

Az IBA-módszerekben egy jól meghatározott és jól kollimált ionnyalábbal bombázzuk a mintát. A céltárgyba beérkező részecskék általában kisszögű ütközéseket szenvedve veszítenek az energiájukból, s végül megállnak. E folyamatot fékeződésnek nevezzük. A nukleáris analitikai módszerekben számunkra azonban csak az a kis hányad érdekes, amely útja során valamely x mélységben valamilyen reakciót okoz.

A mérőmódszerek osztályozása alapvetően a reakciók típusa szerint történik. A rugalmas szóródáson alapuló mérőmódszerek (ESS, Elastic Scattering Spectrometry) esetében a szóródott ion energiaeloszlását (spektrumát) mérjük. A laboratóriumi rendszerben az alkalmazott geometriától függően a θ szóródási szög kisebb vagy nagyobb 90° -nál, eszerint beszélünk előre és visszaszórásról (FS; Forward Scattering Spectrometry, illetve BS; Backscattering Spectrometry).

Rutherford-visszaszórásos spektrometriáról (RBS; Rutherford Backscattering Spectrometry) akkor beszélünk, ha az alkalmazott energiatartományban a szóródás hatáskeresztmetszete jól közelíthető Rutherford elméletén [Rut11] alapuló kifejezéssel. Ez 1–2 MeV-es héliumionok alkalmazásával az egyik leggyakrabban használt módszer.

Kezdetben α -forrást alkalmaztak a mérések kivitelezéséhez; ennek egyik szép példájára 1967-ben a Holdon került sor. A Surveyor 5 űrszonda egy 5 MeV-es α -forrást vitt magával a Hold felszínére, és a holdközvetek felületéről visszaszóródott részecskék analízisével határozták meg azok kémiai összetételét.

A módszert sokáig csak a magfizikusok használták vékony céltárgyak vastagságának meghatározására, illetve a kísérleteik előtt annak megállapítására, hogy megfelelően tiszta-e a minta. Részecskegyorsítót szintén 1967-ben Davis és munkatársai használtak elsőként visszaszórásos spektrometriára [Dav67]. 1970-ben Meyer, Gyulai és Mayer határozták meg először az ún. effektív energiavesztést, ez teszi lehetővé a spektrumokhoz a mélységskála definiálását [Mey70]. A mélység számításához azonban az ionok fékeződését is ismernünk kell. Ziegler és Chu dolgozott ki egy elméleti és kísérleti adatokat ötvöző eljárást, amit azóta egyre tovább finomítottak [Zie74, Zie77, Zie85]. A spektrumok kiértékelésére ma már személyi számítógépen futó programok állnak rendelkezésre. A legelterjedtebb a RUMP nevű szimulációs program [Doo85], de intézetünkben főként a saját fejlesztésű, Kótai Endre által írt RBX programot használjuk [Kót94].

Az analizáló ionok fajtájától függően a BS-módszernek ma már önálló életet élő változatai vannak:

- normál RBS (általában 1–2 MeV energiájú héliumionokkal),
- nehézionokkal végzett visszaszórásos spektrometria (HIRBS; Heavy Ion RBS),
- protonokkal végzett visszaszórásos spektrometria (p-BS).

Főként a protonokkal végzett visszaszórásos méréseknél fordul elő (de 2 MeV ionenergia felett könnyű céltárgyelemek esetén He-BS-nél is előfordulhat), hogy a szórás hatáskeresztmetszete nem Rutherford-típusú; esetleg rezonanciákat tartalmaz. Ezekben az esetekben a hatáskeresztmetszeteket külön mérésekkel pontosan meg kell határozni.

A rugalmas szóródáson alapul egy másik mérőmódszer is, amelynél nem a szóródott iont, hanem a meglökött céltárgyatomet detektáljuk (ERDA; Elastic Recoil Detection Analysis). E módszer alkalmazását először L'Ecuyer [Lec76] javasolta. A módszert Doyle és Peercy alkalmazta hidrogénizotópok mélységbeli eloszlásának feltérképezésére [Doy79]. A módszer alkalmazásánál mindig el kell választani a meglökött céltárgyatometeket a nagyszámú előre szóródott analízáló iontól. Ez különböző módokon lehetséges:

- Abszorbens alkalmazásával. A módszer az ionok fékeződésének rendszámfüggésén alapul. Az előre szóródott analízáló ionok és a meglökött nehezebb atomok teljesen megállnak egy, a detektor elé helyezett alkalmas vastagságú szűrőfóliában. A meglökött könnyű atomok – a nyalábot alkotó ionoknál könnyebbek és kisebb rendszámúak, így fékeződésük is kisebb – annak ellenére át tudnak haladni a szűrőfólián, hogy az energiájuk kisebb, mint a szóródott ionoké. A módszer előnye, hogy rendkívül egyszerű, ezért elterjedten használják [pl. Tur84, Nag85, Pas86, Wan88, Szi89], hátránya viszont, hogy a detektor-abszorbens rendszer együttes energiefelbontása lényegesen rosszabb lesz a detektor energiefelbontásánál, mivel ezt a meglökött atomok abszorbensben történő energiaszórása is rontja.
- $E \times B$ szűrővel. Ez a mérési elrendezés egy belépő kollimátorból és egy második, mozgatható kollimátorból, valamint a mögötte elhelyezett detektorból áll. A két kollimátor között állandó mágneses mező és egy arra merőleges irányú, változtatható elektromos mező van. Az elektromos mező és a detektorpozíció helyes megválasztásával „háttérmentesen” lehet a meglökött atomokat detektálni [Ros92].
- A szóródott ionok felhasználásával történő koincidenciamérés végzésével. Ezzel a módszerrel a háttér szinte teljesen megszüntethető. A koincidenciaméréshez az egyéb IBA-módszereknél sokkal bonyolultabb elektronika szükséges. Csak vékony fóliák mérhetők így, mivel a koincidenciába kapcsolt két detektor közül legalább az egyiket transzmissziós geometriába kell elhelyezni. A detektorok elhelyezése szimmetrikus és aszimmetrikus is lehet. Szimmetrikus elrendezésnél mindkét detektort 45° -os szóródási szögben helyezik el; ebben az esetben csak az analízáló ionokkal azonos tömegű meglökött atomokat lehet analízálni [Coh72]. Az aszimmetrikus elrendezésnél a szóródott ionokat 90° körüli

szóródási szögben detektálják. A másik detektort különböző szóródási szögekre beállítva a meglökött atomok teljes tömegspektruma felvehető [Kle86].

- repülési idő analízisével (TOF; time-of-flight). A TOF alkalmazásánál egyidejűleg határozzák meg a részecskék energiáját és az egy adott út megtételéhez szükséges időt, azaz a részecskék sebességét. Ebből az elemek mélység szerinti eloszlása meghatározható [Guj92].
- $\Delta E/E$ teleszkóppal. Ezt a magfizikusok elterjedten alkalmazzák a részecsketípus megkülönböztetésre; analitikai célokra azonban kevésbé használják, mivel e módszerekben a részecskék energiája általában kisebb, és így lényegesen vékonyabb

ΔE detektort kellene alkalmazni. A teleszkópot nehezebb kezelni mind mechanikai mind elektronikai szempontból, mint egy normál detektort. Egyes esetekben azonban kihasználhatók előnyös tulajdonságai is [Arn92].

- Mágneses spektrográffal. A mágneses spektrográf lényegében egy állandó mágneses térből (a tér erőssége változtatható) és egy pozícióérzékeny detektorból áll. A részecskék a detektorba jutva a töltésállapotuknak és sebességüknek megfelelő körpályát írnak le és csapódnak be a detektorba. A körpálya sugarából és a részecske energiájából határozható meg töltésállapot/tömeg arány, a spektrográfok általában elég jó felbontásúak ahhoz, hogy ebből a részecske típusa megállapítható legyen.

A nukleáris reakción alapuló analíziskor (NRA; Nuclear Reaction Analysis) általában exotermikus magreakcióból származó könnyű ionokat (p, d, α) vagy a γ -sugárzást detektáljuk [Ams60a, Ams60b, Ams92,]. A szóródott analizáló ionokat itt is külön kell választani a reakciótermék-ionoktól. Ez az ERDA-nál említett módon történhet. Az NRA előnye, hogy a könnyű elemek izotópperzékeny detektálását teszi lehetővé, ezt kihasználva lehet a módszert izotóp-nyomkövetésre használni [Ams62]. Más szempontból viszont ez a tulajdonsága a módszer hátrányává is válhat, ugyanis így egyszerre gyakran csak egy elem egyetlen izotópja (vagy csak néhány elem néhány izotópja) vizsgálható. Ezért különböző elemekre, illetve egy elem különböző izotópjainak meghatározásához más és más reakciót kell használni.

A fenti mérőmódszerekkel felvett spektrumokból a mintában levő elem(ek) mélységbeli koncentrációeloszlása meghatározható. A magreakciókon alapuló analízis egy külön ága

az ún. *rezonanciamódszer*. Ennél az eljárásnál a magreakció hatáskeresztmetszetében levő rezonanciát használjuk a magreakciót kiváltó izotóp mennyiségének meghatározására. A beeső részecskék energiáját lépésekben növelve az ionok fékeződése miatt egyre mélyebb és mélyebb rétegben fog teljesülni a rezonanciafeltétel. Minden egyes energián meghatározzuk az energiának megfelelő mélységben levő izotóp mennyiségét, és így a minta izotóptartalma letapogatható. Ha van választási lehetőségünk, akkor a módszer alkalmazásához egy különálló, erős, háttérmentes, keskeny ($I < 1000$ eV) rezonanciát érdemes használni [Mau82].

Ha szilárdtesteket nagyenergiájú ionokkal bombázunk, akkor a fenti reakciókon kívül más jelenségek is lezajlanak. A céltárgyatomok belső elektronhéjain lyukak képződnek, és amikor ezeket betölti egy külső elektronhéjról érkező elektron, karakterisztikus röntgensugárzás keletkezik. A részecskeindukált röntgenemissziót (PIXE; Particle Induced X-ray Emission), amelyet Chadwick fedezett fel 1912-ben [Cha12], gyakran használják szilárdtestek vizsgálatára. A karakterisztikus röntgensugárzások egy folytonos háttéren ülnek, amelyet a fékeződési sugárzás, valamint a primer reakciók által kiváltott szekunder reakciók okoznak. A röntgensugárzás energiája az adott elem elektronátmeneteitől függ, így természetesen ez a módszer nem izotóppérezékeny. A karakterisztikus röntgensugarak intenzitásai pedig arányosak az elem mennyiségével, így elemanalízisre ez a módszer is jól felhasználható [Dem79]. Intézetünkben főleg biológiai és orvosi eredetű minták, valamint művészettörténeti és régészeti tárgyak vizsgálatát végzik, mivel a módszert alaptulajdonságai – egyidejűleg sok elem közel azonos érzékenységgel határozható meg – különösen alkalmassá teszik ilyen vizsgálatokra. Bár a PIXE a gerjesztési függvények sima energiafüggése miatt mélységfelbontó képességben nem versenyezhet a BS-sel, mégis hasznos kiegészítője lehet annak azokban az esetekben, amelyeknél a BS tömegfelbontó képessége nem elég jó.

Stark és Wendt még 1912-ben felvetette az ionok egykristályokban való csatornázódásának lehetőségét [Sta12]. Ma már gyakran kombinálják a BS-t a csatornahatással (channeling), ami egykristályos mintákban lehetőséget ad mind a kristályhibák tanulmányozására, mind az egyes atomok rácsbeli elhelyezkedésének vizsgálatára. Csatornahatással nemcsak a BS, hanem a többi ionsugaras analitikai módszer (NRA, ERDA és PIXE) is kombinálható.

Az ionnyaláb hatására a felületről a rá jellemző atomok, ionok, ioncsoportok is eltávozhatnak. Ez a jelenség főleg alacsony (1–10 keV) energiájú ionoknál jelentős. Az emittált részecskéket tömegük szerint analizálhatjuk, és így egy felületérzékeny módszert kapunk: a másodlagosion-tömegspektroszkópiát (SIMS, Secondary Ion Mass Spectroscopy). A bombázó ion általában nemesgáz, mivel egyrészt a porlasztási hatások a legtöbb anyagra ebben az esetben nagyobb, másrészt a minta felületével érintkező nemesgázatomok gyakorlatilag nem lépnek kémiai kölcsönhatásba, így nem változtatják meg a minta összetételét. A módszer információs mélysége kicsi (1–2 nm), így mélységi információ csak a minta porlasztása árán nyerhető. A SIMS előnye az érzékenysége (a kimutatandó elemtől függően 0,001–1 ppm), hátránya hogy általában nem kvantitatív.

A tömegspektrometria egy speciális esete a gyorsító tömegspektrometria (AMS, Accelerator Mass Spectrometry) is; ezt általában akkor használják, amikor egy ritka izotópot kell megkülönböztetni a tőle csak kevéssé különböző tömegű egyéb anyagoktól. Az egyik leggyakrabban használt ilyen eset a kormeghatározásra használt ^{14}C mérése, ahol a háteret a ^{14}N , vagy a $^{13}\text{CH}^-$ atom, illetve ion adhatja. A mintát az ionforrásba téve belőle negatív ionokat állítanak elő; utóbbiakat egy tandemgenerátorral néhány MeV-re gyorsítják, majd analizálják. Ebben az esetben már a negatív ionok előállításánál különbség van az izobárok között, ami a nem kívánt izobár jelét erősen csökkenti (pl. ^{14}N -ét). A tandemgyorsítóban az ionokat két lépésben: először negatív ionokként, majd egy töltéslefosztó (stripper) rétegen áthaladva pozitívvá vált ionokként gyorsítják. A módszer előnye, hogy a molekulacsoportok a töltéslefosztás során szétesnek, és így tisztán a kívánt izotópok aránya határozható meg (pl. ^{12}C , ^{13}C , ^{14}C).

A SIMS-et és az AMS-t csak a teljesség kedvéért említettem meg, a továbbiakban ezekről nem lesz szó.

1.4.2. Az ionsugaras analízis alapjai

Először megmutatom, miként lenne alkalmazható az ionsugaras nukleáris analízis, ha az energiaeamosódás nem lépne fel. A tárgyalás reflexiós geometriára fog vonatkozni (a beeső és a távozó ionok a céltárgy ugyanazon a felületén haladnak át). A transzmissziós geometriára való kiterjesztés (a reakciótermék a céltárgy hátsó felületén lép ki) nem igényel alapvetően eltérő tárgyalásmódot, csak a részecskék úthossz-számításánál

kellene figyelembe venni a reflexiós geometriától való eltéréseket. Mivel azonban az értekezésben említett összes mérést reflexiós geometriában végeztük el, ezért a transzmissziós geometria tulajdonságait most nem tárgyalom.

Reflexiós geometria esetén két alapvető detektorelrendezést szoktak használni: az egyik az IBM-geometria, amelynél a minta döntési tengelye merőleges a reakciónak a nyaláb és a detektor iránya által meghatározott síkjára; a másik az ún. Cornell-geometria, ahol a döntési tengely a reakciósíkban fekszik. A geometriákat jellemző szögek a 3. ábrán láthatóak. Dolgozatomban mindig a laboratóriumi rendszerbeli tárgyalási módot követem.

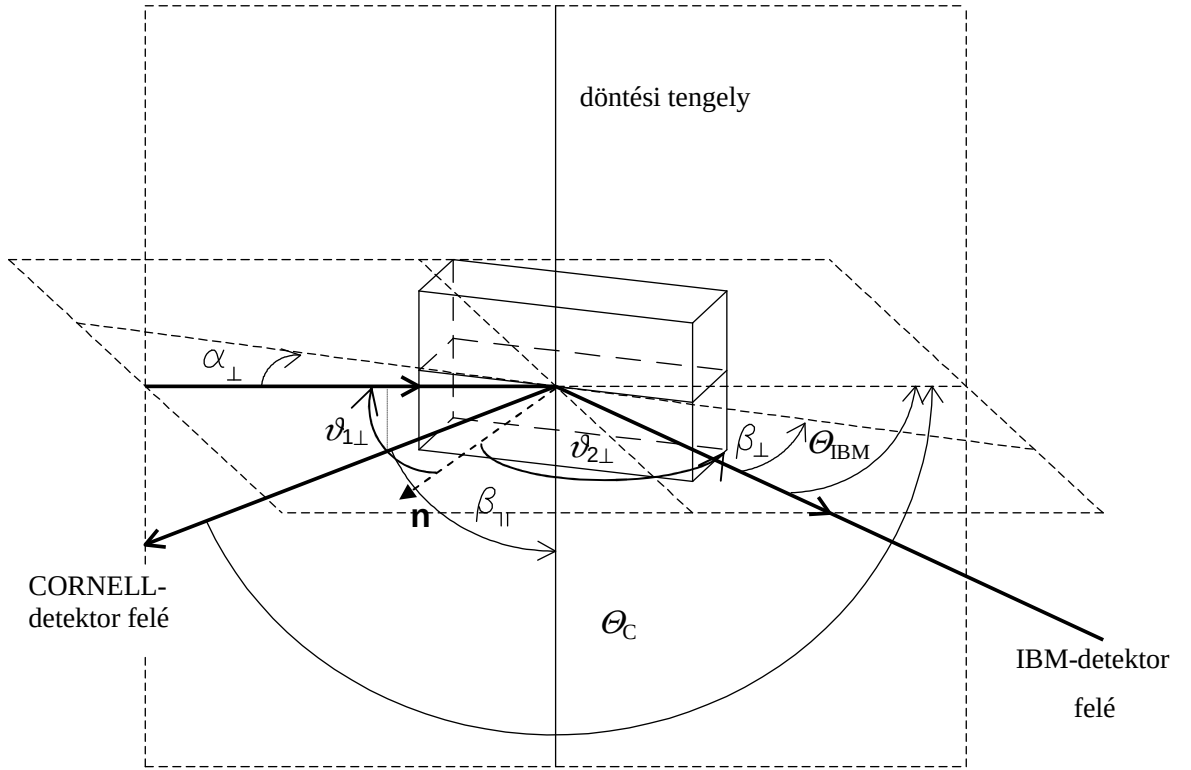
Tekintsünk a laboratóriumi rendszerben egy E_0 energiájú, M_1 tömegű és Z_1 rendszámú ionokból álló nyalábot, amely a mintára esik. A szögeket történeti okokból kétféleképpen szokták leírni: ERDA-nál inkább a felülettel bezárt szöget szokás megadni, míg visszaszórásnál inkább a döntési szöget, azaz a nyaláb és a felületi normális által bezárt szöget használják. A 3. ábra mindkét leírási módot szemlélteti. A céltárgy felülete és a nyaláb $\alpha_\perp$ szöget zár be, $\vartheta_{1\perp}$ pedig a minta döntési szöge, a nyaláb és a minta felületi normálisa által bezárt szög; értelemszerűen $\alpha_\perp + \vartheta_{1\perp} = 90^\circ$. A döntési szög alkalmazásánál a kilépési szöget is a felületi merőlegetestől mérik, míg ellenkező esetben a felülettől. Az értekezésben túlnyomó részben visszaszórással foglalkozom, ezért a minta döntési szögével jellemzem az alkalmazott geometriát és a spektrumszámítási formalizmusnál is ezt használom.

A vizsgált x mélységig a céltárgy N különböző rétegből áll, a rétegek vastagságát $_jD$ -vel jelöljük, és minden réteg $_jn$ különböző elemet tartalmazhat, amelyeknek a tömegszámát és rendszámát jelölje rendre $_j^iM_2$ és $_j^iZ_2$ ($1 \leq j \leq N$ és $1 \leq i \leq _jn$). A továbbiakban a bal alsó index a réteget, a bal felső a rétegen belüli elemet jelöli. A jobb alsó index különféle funkciókat lát el, míg a jobb felső index a hatványkitevő.

Az analizáló ionok E_1 átlagenergiáját adott x mélységben a következőképpen határozzuk meg:

$$E_1 = E_0 - \int_0^{\ell_{in}} S_1(E(\eta)) d\eta, \quad (7)$$

ahol $\ell_{in} = x / \cos \vartheta_{1\perp}$ az ionok által megtett út hossza és $S_1(E(\eta))$ az ionok fékeződése az $E(\eta)$ pillanatnyi átlagos energia esetén. η -val az integrálási változót jelölöm.



3. ábra. Cornell- és IBM-geometriájú detektorok jellemzése. θ_C és θ_{IBM} a szóródási szögek. A geometria szokásos jellemzése ERD-nél az α és β a beeső nyaláb, illetve a reakciótermékek iránya és a minta síkja által bezárt szög, RBS-nél pedig a ϑ_1 döntési és ϑ_2 kilépési szögek melyeket a nyaláb, illetve a kilépő részecske a minta felületi merőlegessel zár be. A szögeket a döntési tengelyhez viszonyított $//$ és az arra merőleges síkban fekvő $\perp$ komponensekre bontjuk. A beesési szögeknél még nincs különbség a két geometriánál; $\alpha_{\perp}$ -t az ábrán bejelöltük, a párhuzamos szögekkomponens pedig $\alpha_{//} = 90^\circ$. A kilépő szögek viszont már különbözőek. IBM-geometriánál $\beta_{//} = 90^\circ$ és $\beta_{\perp}$ -t jelöltük be. Cornell-geometriánál viszont a $\beta_{//}$ -t rajzoltuk fel és $\beta_{\perp} = 180^\circ - \alpha_{\perp}$. A felületi merőlegessel bezárt ϑ_1 döntési és ϑ_2 kilépési szögek komponensei közül csak az IBM-geometriára tüntettük fel a $\vartheta_{1\perp}$ döntési szöget, valamint a $\vartheta_{2\perp}$ kilépési szög merőleges komponenseit, ekkor $\vartheta_{1//} = 0^\circ$, $\vartheta_{2//} = 0^\circ$. Cornell-geometriánál $\vartheta_{2//} = 90^\circ - \beta_{//}$, $\vartheta_{2\perp} = 90^\circ - \beta_{\perp}$.

A Z_3 rendszámú és M_3 tömegszámú reakciótermék energiája közvetlenül a reakció után:

$$E_2^0 = E_2^0(E_1, \theta, Q), \quad (8)$$

ahol Q a reakcióenergia. Az I. táblázatban az NRA-, ESS- és ERDA-módszerek kinematikáját leíró összefüggéseket adtam meg. A reakciótermék kifelé haladtában tovább fékeződik, a minta elhagyása után átlagenergiája:

$$E_2 = E_2^0 - \int_0^{\ell_{\text{out}}} S_2(E(\eta)) d\eta, \quad (9)$$

ahol ℓ_{out} az ionok úthossza kifelé. Gömbi trigonometriai összefüggésekből belátható, hogy $\ell_{\text{out}} = x / (\cos \vartheta_{2||} \cos \vartheta_{2\perp})$. $S_2(E(\eta))$ a reakciótermék fékeződése a pillanatnyi energián. Ha a detektor előtt nem használunk abszorbensfóliát, akkor az E_d detektált energia megegyezik E_2 -vel, ellenkező esetben:

$$E_d = E_2 - \int_0^f S_3(E(\eta)) d\eta, \quad (10)$$

ahol f az abszorbensfólia vastagsága, $S_3(E(\eta))$ a reakciótermék fékeződése az abszorbensben. Az (7), (9) és (10) egyenletekben az integrálás a megtett út mentén történik. Ha egy adott rétegben több elem található, akkor a fékeződés meghatározásakor a Bragg-szabályt kell alkalmazni [May77]:

$$S(E) = \sum_{i=1}^{j^n} {}^i S(E) {}^i C \quad (11)$$

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

A reakció $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ differenciális hatáskeresztmetszetének ismeretében a spektrumból az adott elem(ek) koncentrációja értékelhető ki. Coulomb-szórásnál a differenciális hatáskeresztmetszetet a Rutherford-képlettel számolhatjuk, ez visszaszórásra a következő formában írható fel egy adott Z_2 rendszámú szórócentrumra:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left[\frac{Z_1 Z_2 e^2}{2E_0 \sin^2 \Theta} \right]^2 \frac{\left[\cos \Theta + \sqrt{1 - \left(\frac{M_1}{M_2} \sin \Theta \right)^2} \right]^2}{\sqrt{1 - \left(\frac{M_1}{M_2} \sin \Theta \right)^2}} \quad (12)$$

I. táblázat. Az NRA-, ESS- és ERDA- módszerek kinematikája [May77]

Módszer jellemzők	E_2^0	$\frac{\partial E_2^0}{\partial E_1}$	$\frac{\partial E_2^0}{\partial \Theta}$
NRA -	$(W \cos \Theta + V)^2$	$\frac{E_2^0 W \cos \Theta}{E_1 V} + \frac{M_2 - M_3}{M_1 + M_2} \frac{\sqrt{E_2^0}}{V}$	$\frac{-2E_2^0 W \sin \Theta}{V}$
ESS $Z_3 = Z_1,$ $M_3 = M_1,$ $Q = 0$	$k_{\text{ESS}} E_1$	k_{ESS}	$\frac{-2M_1 k_{\text{ESS}} E_1 \sin \Theta}{\sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \Theta}}$
ERDA $Z_3 = Z_2,$ $M_3 = M_2,$ $Q = 0$	$k_{\text{ERD}} E_1$	k_{ERD}	$-2k_{\text{ERD}} E_1 \tan \Theta$
ahol $W = \frac{\sqrt{M_1 M_3 E_1}}{M_1 + M_2}$ $V = \sqrt{W^2 \cos^2 \Theta + \frac{M_1 + M_2 - M_3}{M_1 + M_2} Q + \frac{M_2 - M_3}{M_1 + M_2} E_1}$ és $k_{\text{ESS}} = \left(\frac{M_1 \cos \Theta - \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \Theta}}{M_1 + M_2} \right)^2$ $k_{\text{ERD}} = \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} \cos^2 \Theta$			

Itt e az elemi töltést jelöli. Ha a mérendő felületi réteg vékony, akkor a spektrum megfelelő része egy éles csúcs, amelyet az energiafelbontás véges értéke egy Gauss-görbévé alakít. Ennek területe:

$$A = Q_{\text{ion}} \frac{d\sigma}{d\Omega} \eta_b \Delta\Omega \frac{N_t}{\cos \vartheta_{1\perp}}, \quad (13)$$

ahol N_i a szóróatomok száma (atom/felület dimenziójú), η_b a mérőrendszer belső hatásfoka (felületi záróréteges detektor esetén ez 100 %), $\Delta\Omega$ a detektor térszöge és Q_{ion} a beeső ionok száma.

A fékező képesség ismeretében az elem(ek) mélységeloszlása is meghatározható. Ehhez a (7), (9) és (10) kifejezésekkel leírt fékeződési folyamatok számszerű kiértékelése alapján meg kell határozni az S_{eff} effektív fékeződést:

$$S_{eff} = \frac{\partial E_d}{\partial x}. \quad (14)$$

Ma ezt általában numerikus integrálással végzik, a korábban elterjedten használt közelítéseket (pl. az ún. felületi közelítést) csak gyors becslésekre alkalmazzák. A véges energiafelbontó képességtől és egyéb energiaelmosódástól eltekintve az i -edik elemen végbement reakció csatornánkénti hozama:

$$^iH = \frac{Q_{ion} \Delta\Omega \frac{d\sigma}{d\Omega} \eta_b {}^iN(x) dE_1}{S_{eff} \cos \vartheta_{\perp}}, \quad (15)$$

ahol dE_1 a spektrum egy csatornájának a szélessége, $\frac{d\sigma}{d\Omega}$, illetve ${}^iN(x)$ az i -edik szóróatom differenciális hatáskeresztmetszete, illetve térfogategységre eső atomi koncentrációja. A teljes spektrumot az egyes elemek „részspektrumainak” összege adja.

Ha egy adott reakció hatáskeresztmetszetében egy Γ félértékszélességű rezonancia található, akkor az adott elem izotópjának mélységbeli eloszlásának meghatározására a rezonanciamódszert is használhatjuk. Ekkor ezt nem egyetlen mérésből határozzuk meg, mint az eddig tárgyalt analitikai módszerekben, hanem az E_R rezonanciaenergia felett lépésről lépésre növeljük a beeső ionok energiáját. Így a rezonanciához szükséges energiafeltétel a fékeződés miatt egyre mélyebb és mélyebb rétegekben fog teljesülni. A felvett spektrumokból meghatározzuk a reakciótermék intenzitását, azaz a reakció hozamát az energia függvényében. A rezonancia hatáskeresztmetszetének ismeretében ebből kiszámolható a keresett elem koncentrációja a mélység függvényében. Ekkor valamely x és $x + \Delta x$ mélység közötti $C_R(x)$ relatív sűrűségű detektálni kívánt izotópokról az adott reakcióval kapott részecskék száma:

$$dA(x) = \frac{C_R(x)N(x)\Delta x \frac{d\sigma}{d\Omega}(E(x))\Delta\Omega Q_{\text{ion}}}{\cos\vartheta_{11}} \quad (16)$$

A teljes részecskeszámot a mélység szerinti integrálással kapjuk meg:

$$A(E_0) = \frac{Q_{\text{ion}}\Delta\Omega}{\cos\vartheta_{11}} \int_0^\infty C_R(\eta)N(\eta) \frac{d\sigma}{d\Omega}(E(\eta))d\eta \quad (17)$$

Keskeny rezonanciák alkalmazásakor, pl. az ^{18}O -izotóp eloszlásának meghatározásakor, a mérések kiértékelése az erre a célra kifejlesztett SPACES programot [Vic90] használjuk. Erre az esetre a rezonanciamódszer alkalmazási lehetőségét az 1.4.4 fejezetben mutatom be.

Megemlítem, hogy egyetlen mérés estén az BS mérőmódszernél bizonyos határozatlansághoz vezet az, hogy ugyanakkora energiával rendelkezhet egy, a felülethez közeli, könnyebb, illetve egy mélyebben fekvő, nehezebb atomról szóródott ion. Ez a bizonytalanság könnyen megszüntethető két különböző paraméterrel (pl. a céltárgy két különböző döntési szögénél) elvégzett mérés segítségével. Ugyanez az eljárás az ERDA-nál is alkalmazható. Egészen más a helyzet az NRA-nál, ahol egy, az analitikára alkalmas reakcióvonal lehetőleg interferenciamentes detektálására van szükség.

A következő fejezetben megengedjük, hogy az összes paraméter egy-egy eloszlás szerint változhasson, ezért ha az ebben a fejezetben számolt átlagmennyiségre akarunk utalni, azt a továbbiakban egy felülvonással, pl. a (10) egyenletben megfogalmazott detektált átlagenergiát $\overline{E_d}$ -vel jelöljük.

1.4.3. Az ionsugaras analitika energiafelbontó képessége

Az elemkoncentráció mélységbeli eloszlásának meghatározására alkalmazott mérőmódszerek legfontosabb jellemzői érzékenységük, valamint a tömeg- és mélységfelbontó képességük. Egy adott feladathoz megtalálni az optimális mérőmódszert nem mindig könnyű feladat. Ha csak egy elem, vagy izotóp meghatározását kívánjuk javítani, sokszor elég, hogy az ionok energiáját változtatjuk meg oly módon, hogy jobb tömegfelbontásra [Sim06], vagy a hatáskeresztmetszet előnyösebb jel/zaj viszonyhoz vezessen, pl. rezonanciák alkalmazásával [Mez76,

Mez85 Szi00b]. A mélységfelbontó képességet javíthatjuk a minta döntésével is [Kót81]. Csatornahatásos méréseknél a beesési szög a kristály orientációja határozza meg, azaz a minta döntési szögét nem változtathatjuk teljesen szabadon. Ekkor a jobb mélységfelbontást a kilépő szög (azaz a szóródási szög) alkalmas megválasztásával érhetjük el [Mez78]. A szóródási szög változása a hatáskeresztmetszeten keresztül viszont megint csak hatással lesz a módszer érzékenységére.

A különféle mérőmódszerek összehasonlításánál így az érzékenység mellett leggyakrabban a mélységfelbontó képességet adják meg [Lan92, Pás92].

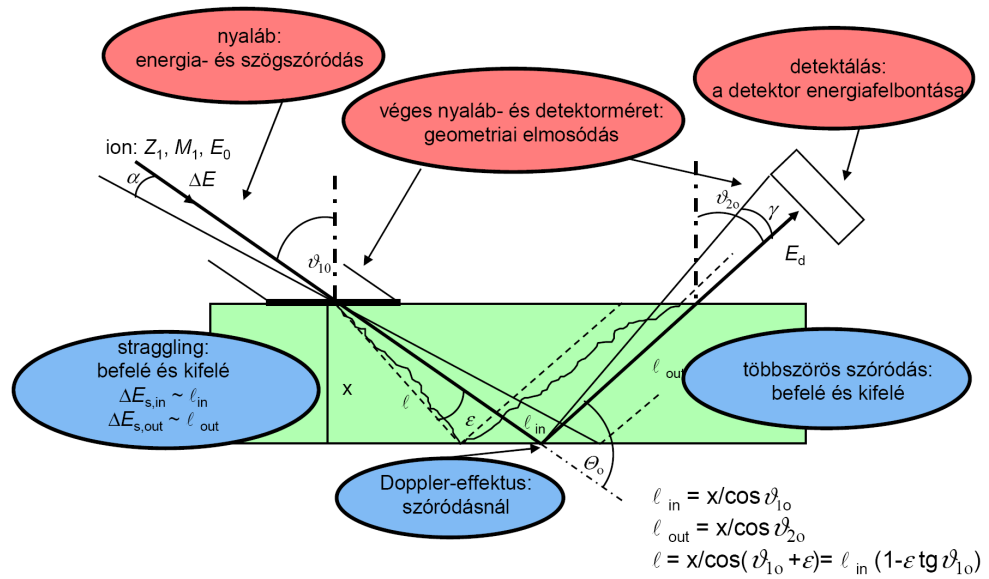
Ha előre kiszámolható egy adott módszer mélységfelbontó képessége, akkor eldönthető lesz, hogy az adott fizikai probléma vizsgálható-e az adott módszerrel, vagy jobb lenne egy másik módszert választani. A mélységfelbontó képesség számítása segítségünkre lehet akkor is, amikor egy adott mérőmódszer esetén keressük a legjobb geometriát. A tömeg- és a mélységfelbontó képesség a mérőmódszerek energiafelbontó képességéből származtatható.

Az egyes mérőmódszerekre a mélységfelbontó képesség számítása sok helyen előfordul [Chu78, Mez78, Dec78, Die79, Kót81, Tur84, Nag85, Pas86] de helyes, gyakorlatilag az összes módszerre általánosítható elméletét kandidátusi értekezésemben, illetve a [Szi95] publikációban adtam meg.

Mélységfelbontó képesség-számításokat először az ERDA-módszerre végeztünk [Pás91]. A kapott eredmények kielégítőek voltak annak ellenére, hogy ekkor még az energaelmosódás-járulékok összeadásánál azokat Gauss-jellegűnek tekintettük és négyzetesen adtuk össze (a legtöbb szakirodalomban is így kezelték a járulékokat; a későbbiek folyamán ezen javítottunk). Igaz azonban, hogy a szűrőfólia hatását egy szabadon változtatható paraméter segítségével, a szűrőfólia inhomogenitásával írtuk le és be kellett vezetnünk egy abszorbenskorrekciós tagot is. Számításaink során ekkor még csak egyelemű homogén mintát és szűrőfóliát tudtunk figyelembe venni.

Az ionsugaras analitikai módszerek energia- és mélységfelbontó képesség egységes elméleti leírását többelemű rétegszerkezetekre és többelemű abszorbensre is kidolgoztuk [Szi95]. Az elméleti számolás a saját fejlesztésű DEPTH programban valósult meg. A módszer lényege, hogy nemcsak az $\overline{E_d}$ detektált átlag energiát számítjuk, hanem a rendszer $f(E_d, E_0, x)$ válaszfüggvényét is egy adott x mélységben levő nagyon vékony rétegre ($C(x) = \delta(x)$), megengedve, hogy az összes paraméter egy-

egy eloszlás szerint változhasson. A főbb kísérleti paraméterek: E_0 , a beeső nyaláb energiája, ϑ_{10} , ϑ_{20} , Θ_0 pedig rendre a minta döntési szöge, a reakciótermék iránya és a minta felületi normálisa által bezárt szög, valamint a szóródási szög, a zéró index mindig az átlagértékre utal. E paraméterek fluktuációja vezet el a mintához tartozó fizikai vagy a megvalósításhoz tartozó kísérleti elrendezésből származó járulékokhoz, amit az 4. ábrán szemléltetnek.



A szögszóródás
a kinematikán keresztül és az
úthosszfluktuáción keresztül $\sim \tan \vartheta_{10}$ or $\tan \vartheta_{20}$
vezet energiaelmosódáshoz. Ezek a járulékok nem függetlenek egymástól.

4. ábra: A főbb energiaelmosódási járulékok. A mintában lezajló folyamatokból származó járulékokat kézzel, míg a kísérleti elrendezéstől származó járulékokat pirossal jelöltem. A stragglinget (a fékeződés statisztikus természetéből származó energiaszórást), valamint a többszörös szóródásból származó energiaelmosódási járulékot a befelé és a kifelé vezető útra is meg kell határozni.

A mélységfelbontó képesség számolásánál csak az $f(E_d, E_0, x)$ válaszfüggvény félértékszélességét határoztuk meg, magát a pontos eloszlást nem. Azzal a közelítéssel éltünk ugyanis, hogy a differenciális hatáskeresztmetszet energiafüggése az esetünkben elhanyagolható, és így a hatáskeresztmetszet csak egy normálási tényező, ami a félértékszélesség alakulásába nem szól bele.

A rendszer teljes $\Delta E_d(x)$ energiateljesítmény felbontó képességéhez, amely az $f(E_d, E_0, x)$ függvény teljes félértékszélessége (FWHM), a következő járulékokat kell figyelembe venni:

- a nyaláb energia- és szögszóródását,
- a geometriai járulékokat,
- a beeső ionok és a kijövő részecskék a fékeződési folyamatok statisztikus jellegéből származó energiaszórását (straggling),
- a beeső ionok és a kijövő részecskék többszörös szóródásából származó energiaelmosódást,
- ha abszorbens fóliát alkalmazunk a detektor előtt, akkor e fólia hatását,
- a detektálási módszer energiateljesítmény felbontó képességét.

A rendszer mélységfelbontó képességét az energiateljesítmény felbontó képességből definiáljuk a következőképpen:

$$R(x) = \frac{\Delta E_d(x)}{S_{eff}}, \text{ ahol } S_{eff} = \partial \overline{E_d} / \partial x. \quad (18)$$

A DEPTH használhatósága és pontosabb számítási eredményei azon alapulnak, hogy az energia- és mélységfelbontó képesség egységes elméleti leírásában sok helyen javítottunk a szakirodalomban ismert folyamatokon, igyekezve a járulékokat minél pontosabban számolni. Ezért itt szeretném felhívni a figyelmet azokra a részeredményekre, amelyeknek természetesen voltak előzményei, de az energia- és mélységfelbontó képesség leírásába mi vettük először figyelembe:

- az energiakülönbségek transzformációja,
- a fékeződési folyamatok statisztikus jellegéből származó energiaszórás (straggling) számításánál nemcsak Bohr-stragglinget számolom, hanem figyelembe vettem a Chu-korrekciót [Chu78], a töltésfluktuációból származó korrekciót (Yang-korrekció) [Yang91], valamint meghatároztam ezt a járulékokat nagy energiaveszteségekre is [Tsc68, Tch70],
- G. Amsel segítségével megoldottuk a többszörös szóródás járulékeinak összeadását [Die79, Ams91, Ams03, Ams04], valamint kidolgoztam egy

eljárást, ami figyelembe veszi az ionok nagy energiaveszteségét egy többelemű és többretegű céltárgyban,

- kidolgoztam egy módszert a Gauss-alakú eloszlások és a többszörös szóródás alakjának leírására használt Pearson VII. típusú eloszlások „összeadására”,
- a szűrőfólia hatásánál figyelembe vettem a fékeződés energiafüggése miatti korrekciót [Lho84],
- kidolgoztam hogyan vehetem figyelembe a minta rétegszerkezetét,
- az IBM-geometriára létező számítási eljárást kiterjesztettem Cornell-geometriára is,
- végül kiterjesztettem számításaimat a többi hasonló ionsugaras analitikai mérőmódszerre (RBS, NRA, rezonanciamódszer) [Szi94a, Szi94b, Szi95].

A mélységfelbontó képesség megbízható számolása lehetővé teszi azt is, hogy a kísérleti és az elméleti mélységfelbontó képességek eltérése esetén megtaláljuk az erre vezető „többlet” energiaelmosódás okát. Ez többnyire a minta szerkezetére [Bar94, Szi97a, Sim00] vezethető vissza.

1.4.4. Izotóp-nyomkövetéses technika

Az izotóp kifejezést az azonos kémiai sajátosságot mutató, de különböző tömegszámú elemekre (iszosz, gör.= azonos; toposz, gör.= hely) Frederick Soddy a radioaktivitással kapcsolatban vezette be 1911-ben. Ekkor még egy nyitott kérdés volt az, hogy stabil elemeknek is lehetnek-e izotópjai. F.W. Aston 1919-ben fejlesztette ki a tömegspektrográft, ami által igen sok izotóp létezése kimutathatóvá vált. Ő mutatta ki azt, hogy léteznek nem sugárzó izotópok is, és ezekből 212-t fedezett fel. Mindkét kutató munkáját Nobel-díjjal ismerték el: Soddy 1921-ben kapta meg a radioaktív anyagok kémiája terén elért eredményeiért, és az izotópok keletkezésének és sajátosságainak vizsgálataiért, míg Aston tömegspektrográffal felfedezett nagyszámú nem radioaktív izotóp felfedezéséért 1922-ben.

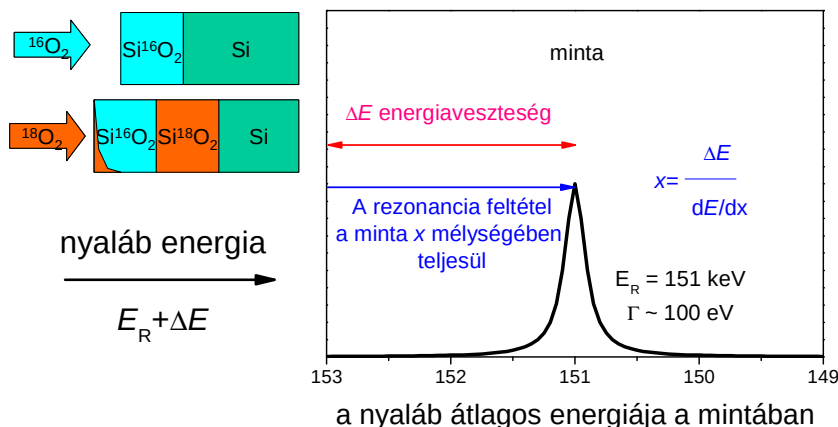
Az azonos elemek különböző izotópjait nyomkövetésre is lehet használni úgy, hogy segítségükkel egy homogén elemeloszlásban megjelölünk atomokat. Ezzel a módszerrel atomi transzportot vizsgálhatunk, így a stabil izotópokat, mint ^2H , ^{13}C , ^{15}N , illetve ^{18}O széleskörűen alkalmazzák szilárdtestfizikai, kémiai, biológiai, illetve

gyógyszerkutatásokban. Az izotóp-nyomkövetéses eljárást a SiC oxidációs mechanizmusának vizsgálatán keresztül mutatom be. Az izotóp-nyomkövetéses kísérletekhez két dolog lényeges: az egyik a mintakészítés, amelynek során felváltva lehet különböző izotópokat alkalmazni, a másik pedig a megfelelő izotóppérzékeny mérés technika, amivel meghatározzuk az izotópok mélységeloszlását.

Az oxigén 18-as tömegszámú izotópját 1927-ben mutatta ki először Dieke és Babcock [Die27]. Nem sokkal később 1933-ban Lewis és Cornish már a sikeres izotópszeparációról is beszámolt [Lew33] amit a víz szakaszos lepárlásával értek el. A 40-es években Dostrovsky és Hughes meghatározták a desztilláló torony optimális működési feltételeit, továbbfejlesztették a víz szakaszos lepárlását és ezt már ^{17}O és ^{18}O -ban dús víz előállítására is alkalmazták. Az 50-es években már a nagyüzemi előállítást is megoldották [Dos52] Az izotópdús vízből vízbontással állítják elő a dúsított ^{18}O gázt. A természetben csak 0,2 %-nyi gyakorisággal előforduló ^{18}O izotópból napjainkban akár 99,9 %-nyira dúsított gáz is beszerezhető [Ams07]. A mintakészítés során felváltva oxidálunk természetes oxigénben (ez szinte tiszta ^{16}O), illetve dúsított ^{18}O gázban. Az oxidáció technikai megvalósítását a kísérleti berendezések leírásában adom meg. A különböző reakciómechanizmusok különböző izotópeloszlásoknak felelnének meg. Meghatározva a keletkezett rétegekben az ^{18}O izotóp koncentrációeloszlását megérthető az oxidáció mechanizmusa. Az ^{18}O izotóp koncentrációeloszlását pl. magreakciókkal lehet meghatározni, kihasználva a magreakciók izotóppérzékenységét. Ezzel a technikával tisztázták a szilícium oxidációs mechanizmusát is az $^{18}\text{O}(\text{p},\alpha)^{15}\text{N}$ magreakció hatáskeresztmetszetében levő 629 keV-es 2,4 keV szélességű rezonancia segítségével [Ros79].

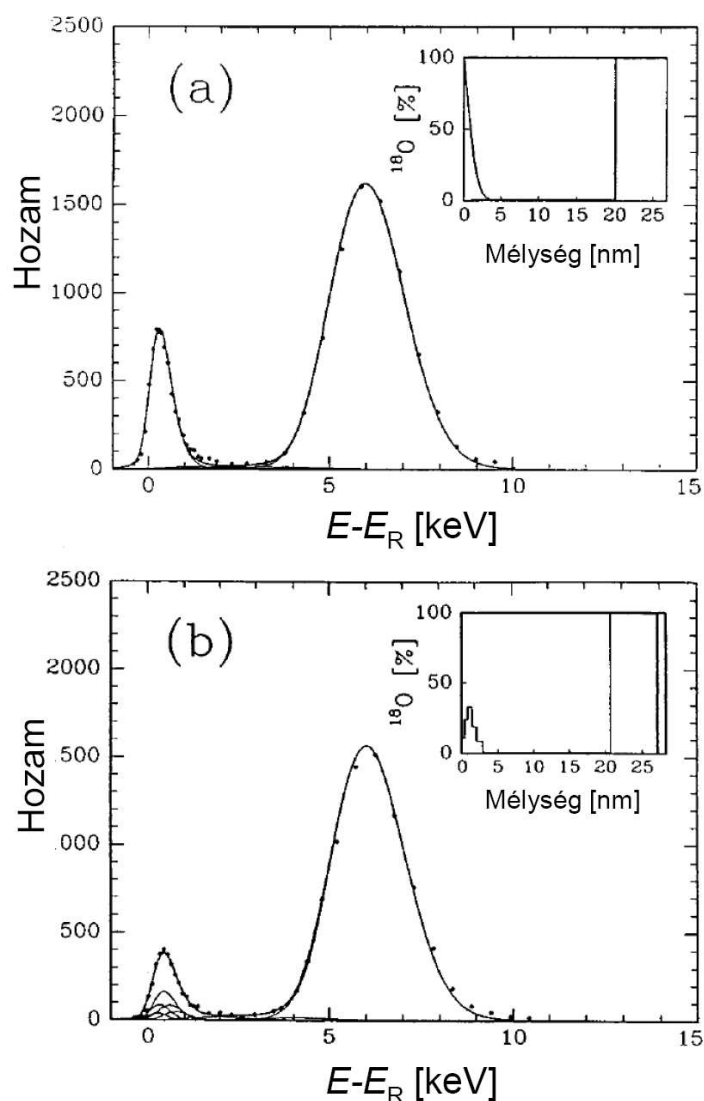
A SiC mintákon keletkezett oxidrétegekben az ^{18}O izotóp koncentrációeloszlását szintén ezzel a reakcióval fogjuk meghatározni, csak az $^{18}\text{O}(\text{p},\alpha)^{15}\text{N}$ magreakció hatáskeresztmetszetében 151 keV energiánál egy nagyon keskeny ($\Gamma \leq 100$ eV) rezonanciát alkalmazzuk a mérésre, mert ez egy jobb mélységfelbontó képességű mérést tesz lehetővé [Bat94a, Bat94b].

Az ^{18}O izotóp mélységprofilozása a 151 keV-es rezonanciával



5. ábra: Az ^{18}O izotóp meghatározása rezonanciamódszerrel. A mintakészítés során legalább egy olyan oxidációs lépést is alkalmazunk, amely tartalmazza a rezonáns izotópot, jelen esetben az ^{18}O -at. Az $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ magreakció hatáskeresztmetszetében 151 keV energiánál levő, nagyon keskeny ($\Gamma \leq 100$ eV) rezonancia alkalmazása lehetővé teszi az ^{18}O pontos mennyiségének mélységfüggő meghatározását.

A rezonanciamérés elvét az 5. ábra szemlélteti. A nyáláb energiáját a rezonanciaenergia fölött lépésekben növelve a rezonanciafeltétel egyre mélyebben és mélyebben fog teljesülni, így a rezonancia segítségével az izotóp mélységeloszlása meghatározható. A mérés eredménye ebben az esetben a beeső energia függvényében a rezonanciához tartozó hozam lesz, amint azt az 6. ábra szemlélteti [Gan97]. A módszer jól felhasználható az oxidációs mechanizmus tanulmányozására. A $\text{SiO}_2/\text{gáz}$ határfelületen mindig fellép egy felületen ún. kicserélődési reakció is, amely során a gáz atomjaira bomolva a felületen képes helyet cserélni az oxid oxigénatomjaival. Ez a jelenség okozza a „felületi csúcs”-ot. A mérések kiértékelése az erre a célra kifejlesztett SPACES programmal történik [Vic90].



6. ábra. Az ^{18}O izotóp meghatározása az $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ magreakció segítségével. A szilícium szeletet (a) először $^{16}\text{O}_2$ gázban, 3 órán át $1000\text{ }^\circ\text{C}$ -on, majd $^{18}\text{O}_2$ gázban 5 órán keresztül $930\text{ }^\circ\text{C}$ -on oxidálták. A (b) ábrán egy harmadik oxidáció is követte az előző kettőt, $^{16}\text{O}_2$ gázban, 2 órán át $930\text{ }^\circ\text{C}$ -on [Gan97]. Az inzer a SPACES programmal [Vic90] történt kiértékelést mutatja.

1.4.5. Csatornahatás

A csatornahatáson azt az – egykristályokban fellépő – jelenséget értjük, amelynek során egy kis Miller-indexű irányban vagy síkban haladó ion nem tud annyira közel kerülni a minta atomjaihoz, hogy nagyszögű szórást, vagy bármilyen reakciót szenvedjen vagy

okozzon. Ezért a mérések hozama erősen lecsökken. A jelenség megértéséhez a következőt kell végiggondolni. A klasszikus mechanika érvényességét feltételezve, a tömegközépponti rendszerben a szóródás ϑ szögét az s ütközési paraméter függvényében kell első lépésben meghatároznunk (lásd a 7. ábrát). Feltételezzük továbbá, hogy a kölcsönhatási potenciál csak a két töltés közötti távolságtól függ. A mozgásegyenletek megoldása a következő képlethez vezet:

$$\vartheta(s) = \pi - 2s \int_{r_{\min}}^{\infty} dr / [r^2 f(r)], \quad f(r) = \sqrt{1 - V(r)/E_{\text{cm}} - s^2/r^2} \quad (19)$$

ahol

$E_{\text{cm}} = EM_2/(M_1 + M_2)$ a rendszer energiája a tömegközépponti rendszerben.

Coulomb-potenciált $(V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r})$, ahol ϵ_0 a vákuum dielektromos állandója)

feltételezve a következő összefüggésre jutunk:

$$\text{tg} \frac{\vartheta(s)}{2} = \frac{b}{2s}, \quad b = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 E_{\text{cm}}} \quad (20)$$

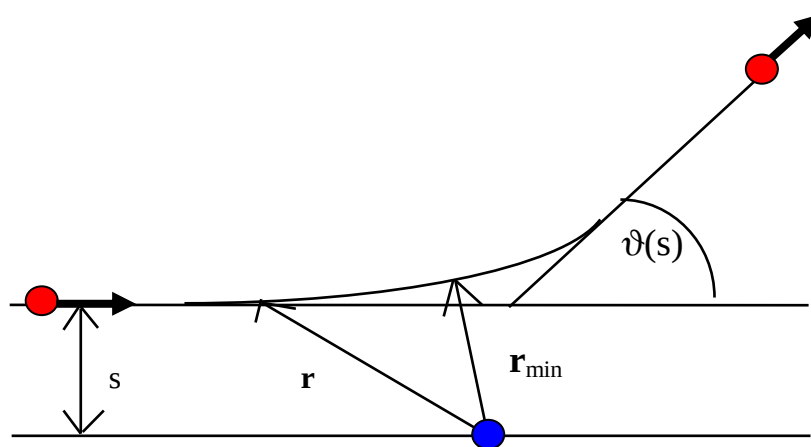
Ez azt jelenti, hogy visszaszórást akkor kapunk, ha $\vartheta > \pi/2$, azaz $s < b/2$. Pontosabb számításokhoz figyelembe vehető az elektronok árnyékolásának hatása is. Ha a b paramétert kiszámoljuk 1 MeV He-ionokra és Si céltárgyra, akkor $4,6 \cdot 10^{-5}$ nm-t kapunk, azaz a visszaszórás bekövetkezéséhez $2,3 \cdot 10^{-5}$ nm-nél kisebb ütközési paraméterrel kell az ionnak elhaladnia a szórócentrum mellett. Összehasonlításképpen: a Si atom mérete 0,27 nm körül van.

Egy másik fontos határeset a kisszögű előreszóródás. Ez szükséges a csatornahatás kialakulásának megértéséhez. Ha a beeső ion egy egykristályos minta egyik kis Miller-indexű kristálytani irányával párhuzamosan halad, az első atomtól s_1 távolságra, akkor a fentiek alapján megbecsülhetjük, hogy milyen távolságra lesz a második atomtól:

$$s_2 = s_1 + d \Theta(s_1) \quad (21)$$

Itt d jelöli az atomok egymástól való távolságát, $\Theta(s_1)$ az s_1 paramétertől függő szögszóródás a laboratóriumi rendszerben. Könnyű belátni, hogy s_2 egy minimummal rendelkező függvény; a minimumértékét jelöljük s_c -vel. (A kis szögekre érvényes közelítést felhasználva $\Theta(s_1) = b/s_1$; itt még azt is feltételeztük, hogy a kristály atomjai

lényegesen nagyobb tömeggel rendelkeznek az analizáló nyalábot alkotó részecskék tömegénél és így $\Theta \leq \vartheta$. Ekkor s_2 minimumértéke $s_c = \sqrt{bd}$.) Ha behelyettesítjük az előbb kiszámolt b és a szilícium rácstávolság kb. 0,5 nm-es értékét, csaknem két nagyságrenddel nagyobb értéket kapunk, mint amennyi a visszaszóráshoz szükséges lenne. Így ha a nyalábot alkotó részecskék valóban párhuzamosan haladnak a kristály tengelyével ($\Psi_0=0$), akkor az egymást követő kisszögű szóródások megakadályozzák azt, hogy az ionok annyira megközelíthessék a kristály atomjait, hogy nagyszögű szóródást szenvedhessenek. A 8. ábrán a csatornahatás kialakulását szemléltetem.

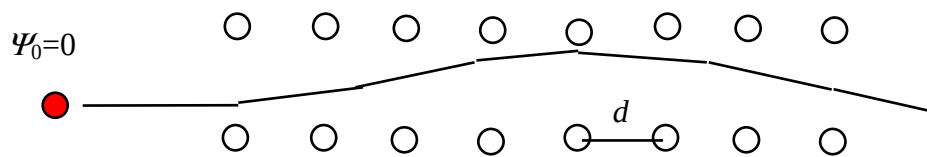


7. ábra. Ponttöltés szóródása Coulomb-térben.

Ha most elkezdjük kis lépésekben változtatni a beesési szöget, akkor előbb vagy utóbb eljutunk egy olyan szöghöz, amely már szóródáshoz vezet. Azt a szöget nevezzük a csatornahatás kritikus szögének, amely megadja a csatornából való kiszóródás feltételét. Értékét megbecsülhetjük a következő közelítéssel:

Ha a kritikus szöget $\psi_c = s_c/d$ -vel definiáljuk, akkor s_2 értéke éppen 0 lesz, azaz nekiütközik a második atomnak. A kritikus szöget így a következő összefüggés adja meg:

$$\psi_c = \sqrt{\frac{Z_1 Z_2}{Ed} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}} \quad (22)$$



8. ábra. A csatornahatás kialakulása.

Az eddig leírtak tökéletes egykristályra igazak. Bármilyen eltérés a tökéletes szerkezettől (pl. pontszerű vagy kiterjedt kristályhiba, idegen atom, stb.) meg fogja növelni a szóródás valószínűségét. Ezt a megnövekedett szóródási valószínűséget (dechannelling) felhasználhatjuk a kristályhibák tanulmányozására, illetve idegen atomok (szennyezők) rácsbeli helyzetének nagy pontosságú meghatározására. Epitaxiális rétegnövekedés ellenőrzése, illetve a rétegek minősítése is lehetséges a módszer alkalmazásával [Tes95]. A csatornahatást leggyakrabban visszaszórással kombinálják, de általában kombinálható bármelyik ionsugaras módszerrel.

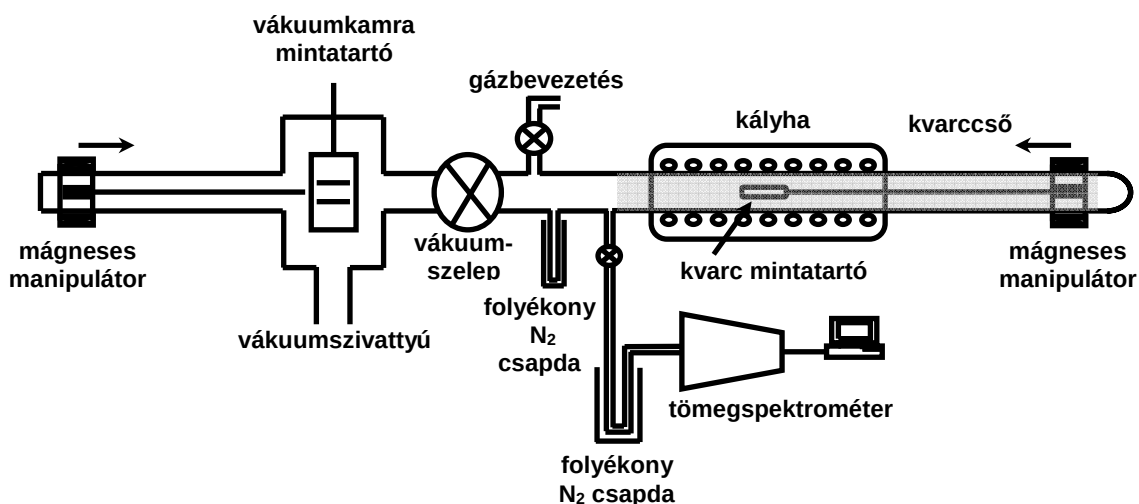
2. Kísérleti berendezések

Az izotóp-nyomkövetéses kísérletekhez a párizsi 6. és 7. számú egyetem Szilárdtestfizikai Csoportjának oxidáló kamráját és Van de Graaff-típusú gyorsítóját használtam. Ez a csoport ma az egyetemen belül a párizsi Nanotudományi Intézethez tartozik (Institut des NanoSciences de Paris). A többi kísérlethez az itthoni berendezéseinket használtam.

2.1. Oxidálókamrák

A SiC oxidálása két különböző kamrában történt. Elsőként az izotóp-nyomkövetéses mérésekhez szolgáló párizsi kamra leírását adom meg, majd a Budapesten működőt.

A párizsi berendezés elvi vázlatát a 9. ábra mutatja be. Az ultranagyvákuum (UHV) kvarc kályhában állandó nyomáson és hőmérsékleten lehet oxidálni ^{18}O és ^{16}O izotópokkal, illetve hőkezeléseket végezni különböző gázokban is. Az UHV-berendezés két fő részből áll: egy kamrából, amelybe az oxidálandó minták behelyezhetők és tárolhatók, valamint a kvarccsöves kályhából, amelyet speciális gázbevezető csapokkal szereltek fel. A minták mozgatása mágneses manipulátorokkal történik. A kamrában levő gáz összetétele tömegspektrométerrel ellenőrizhető. A különféle izotópokkal való munka menete a következő: 1) A minták behelyezése a vákuumkamrába. 2) Vákuumszívás. 3) A fő szeleppel összenyitjuk a hőkezelő kályhát a kamrával. 4) Felfűtjük a kívánt hőfokra a kályhát. Hosszú oxidációs idők alkalmazásakor a kvarccsövet legfeljebb 1100 °C-ra fűthetjük fel, magasabb hőfokon már a cső deformálódhat. 5) A mágneses manipulátorok segítségével a kályhába helyezzük a mintákat. 6) A megfelelő vákuum elérése után elzárjuk a főszelepet. 7) A gázbevezető túszelep segítségével beengedjük a kívánt izotópdús gázt és a szelep segítségével beállítjuk a gáznyomást. ^{18}O -ból maximálisan 200 mbar nyomást tudunk előállítani. 8) Feltöltjük a folyékony nitrogénnel működő kifagyasztó csapdát. Ez biztosítja a száraz oxidációt. 9) Az oxidáció végeztével a gázt a túszelepen keresztül visszanyerjük, többnyire ugyanis túl drága lenne az izotóptiszta gázokat visszanyerés nélkül alkalmazni. A gázok visszanyerése céljából speciális abszorpciós szivattyúval ellátott palackokat használnak (10. ábra). 10) Az utolsó, visszanyerhetetlen, néhány mbar nyomású gázt a főszelep nyitásával leszívjuk, a folyékony nitrogénes csapdát kifűtjük.



9. ábra: A párizsi oxidációs kamra vázlatos rajza [Ams07].



10. ábra: Izotópdúsított gázok tárolóedénye. A gáz visszanyerése az üvegbe helyezett molekuláris szűrő (nagy porozitású alumínium-szilikát) segítségével történik. Ezt, ha lehűtjük folyékony N_2 -nel, adszorpciós szivattyúként viselkedik és képes megkötni az oxidációs kamrában levő gázt. Ha felmelegszik, akkor viszont újra kibocsátja a gázt, lehetővé téve a többszöri alkalmazást. A molekuláris szűrő anyaga és a palackban levő oxigéngáz között nem találtak kicserélődést [Ams07].

11) Ha tovább akarunk még oxidálni, akkor a főszelepet zárjuk, és a másik izotópban dúsított gázt engedjük be a kamrába. Az oxidálás végeztével a mintákat visszatesszük a mágneses manipulátorok segítségével a vákuumkamrába.

Itthon az MTA Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Kutatóintézet (MTA MFA) oxidációs kamrájában végeztem el a kísérleteket. A budapesti kamrában Ar-O₂ keverékben, atmoszférikus nyomáson lehet 1100 °C-ig oxidálni. A parciális oxigénnyomást a 100–1000 mbar tartományban állítottuk be. Mivel az oxidációs folyamatokat kis mennyiségű víz jelenléte is drasztikusan befolyásolhatja, a száraz oxidációs körülmények lényegesek; ezt itt is folyékony nitrogénnel kifagyasztott csapdák alkalmazásával érték el.

A SiC-os oxidációs kísérletekhez mindkét oldalon polírozott 4H, vagy 6H típusú, a c-irányra merőlegesen levágott Cree gyártmányú szeletekből kivágott mintákat használtunk. A SiC egy poláros kristály, a (0001) az ún. Si-mal borított, a (000 $\bar{1}$) pedig a szénnel borított felülete. Oxidáció előtt a mintákat kémiaileg tisztítottuk. Először triklór-etilénben, majd acetonban lemostuk, majd 4%-os HF/etanol oldattal lemarattuk a natív oxidot. Ezután kémiaileg újra oxidáltuk H₂SO₄:H₂O₂ 1:1 arányú oldatában, majd a kialakult oxidréteget lemarattuk a HF oldattal. Az egyes lépések közt, valamint a tisztítás végén a mintákat ioncserélt vízzel öblítettük le.

A SiC két kristálytani felülete különböző oxidációs tulajdonságokkal rendelkezik. Az azonos körülmények közötti oxidálást úgy biztosítottuk, hogy a mintákat élükre állítva oxidáltuk, és mindkét oldalon meghatároztuk a keletkezett oxidrétegek izotópeloszlását. A mintatartóba mindig betettünk egy tiszta szilícium szeletet is; a szilícium oxidációja ugyanis már rendkívül jól ismert, bármilyen eltérés a szilíciumon kialakult oxidréteg vastagságában arra utal, hogy az oxidációs körülmények nem voltak megfelelően kézben tartva. Az oxidációs időt fél óra és 45 óra közt változtattuk.

2.2. Longyorsítók

Az ionimplantáció, valamint az ionsugaras nukleáris analitikákat igénylő kísérleteim egy részéhez az MTA KFKI Részecske- és Magfizikai Kutatóintézet (KFKI-RMKI) nehézion-kaszkádgenerátorát, illetve Van de Graaff-gyorsítóját, másik részéhez pedig a

párizsi egyetem Van de Graaff-típusú gyorsítóját használtam. A gyorsítók és a hozzájuk csatlakoztatható szórókamrák a következő tulajdonsággal bírtak.

2.2.1. Nehézion-kaskádgenerátor

A nehézion-kaskádgenerátor jelenleg 100–450 kV gyorsítófeszültségen működik. A gyorsító Nielsen-típusú és porlasztós ionforrással rendelkezik. Nemesgázok, szilícium, bór, foszfor és fémionok implantálhatók vele 1–100 μA áramerősséggel. Az áramerősség függ az ionok típusától és töltésállapotától is. Az implantált terület ($25\text{ mm} \times 50\text{ mm}$) homogeneitását a nyaláb elektrosztatikus pásztázása biztosítja. A minta 600 °C-ig fűthető az ionimplantáció alatt. A minta felületi hőmérséklete infravörös hőmérővel ellenőrizhető. Az implantációs kamrában 6×10^{-5} Pa vákuum érhető el.

2.2.2. A KFKI-RMKI Van de Graaff-generátora és a hozzá csatlakozó szórókamra

A nukleáris analitikákat igénylő kísérletek egy részét a KFKI-RMKI EG-2R 5 MeV-es Van de Graaff-generátorán, az ahhoz csatlakoztatott kéttengelyű nagyvákuum-goniométerben végeztük el. A hazai tervezésű és kivitelezésű gyorsító eredetileg magfizikai alap kutatásokra szolgált. Energiakalibrációja jól ismert (p, γ)-rezonanciákkal történt. Rövididejű energiafelbontása 300 eV, a hosszúidejű 2 keV körüli. Az alkalmazott ionok $^1\text{H}^+$ és $^4\text{He}^+$ voltak, de d, N^+ és Ar^+ ionok gyorsítása is lehetséges. A gyorsító analízáló és kiosztó mágnes biztosítja a nyaláb izotóp- és elem tisztaságát. Mérőágunkban a maximális ionáram 5 μA . A nyaláb a goniométerig kb. 10^{-4} Pa nyomású vákuumban halad. A vákuumban található szennyezők ellen egy, közvetlenül a goniométer elé helyezett, cseppfolyós nitrogénnel hűtött kifagyasztócső nyújt védelmet.

Kétszer négykétes állítható résrendszer biztosítja, hogy a nyaláb mérete, alakja tetszés szerint változtatható és iránya 0,05°-on belül meghatározott legyen. A kéttengelyű goniométer vákuumkamrájának belsejében cseppfolyós nitrogénnel hűtött, a kamrafelszín jelentős részét beborító vörösrézlemez található. Ez biztosítja, hogy a kamra kb. 7×10^{-5} Pa nyomású vákuumból a nyaláb által besugárzott felületre minél kisebb mennyiségben rakódjék le szénhidrogén.

A gyakori fellevegőzés elkerülése végett egyszerre több céltárgy fogható fel a goniométer $5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ -es mintatartójára, melynek bármelyik pontja két léptetőmotor segítségével $0,1\text{ mm}$ pontossággal a nyaláb útjába helyezhető. A goniométerben a minta egy, a nyalábtengelyhez képest a vízszintes síkban tetszőlegesen bedönthető azimuttengely körül tetszés szerint körbeforgatható. Mind a döntési, mind az azimutszög beállítási pontossága $0,05^\circ$. Ez lehetővé teszi, hogy a céltárgy a nyalábhoz képest tetszőleges irányba legyen beállítható. Erre főleg az egykristályos mintákon végzett, csatornahatással kombinált ionsugaras analitikai méréseknél van szükség. A minta orientálása, azaz a kristálytani síkok, illetve tengelyek feltérképezése a BS hozamának vizsgálatával történik kihasználva azt, hogy a síkoknál, tengelyeknél a visszaszórt hozam nagymértékben csökken.

Az idegen atomok rácslokalizációjának meghatározásakor a mért hozamokat egy, a csatornán áthaladó, adott kristálysíkban, vagy egy adott kristálysíkhöz (egy ún. referenciasíkhöz) képest egy adott szöget bezáró síkon kell meghatározni a csatorna közepétől mért szög függvényében (ez az ún. szögszken, angular scan). A kísérlet elvégzéséhez a minták döntési és azimutszögének nagypontosságú meghatározása és beállítása szükséges. A sikeres kísérlethez szükséges koordinátákat egy saját fejlesztésű program segítségével határoztam meg. A bemenő adatokhoz először meg kell határozni a csatorna pontos helyét, valamint a referenciasík egy másik pontját (alkalmasint ugyanezen a síkon levő másik csatornát). Koordináta geometriával ezután először a referenciasík pontjai, majd ezután az ehhez viszonyítva adott szögre levő pontok (a szken síkjának pontjai) számolhatók ki. Ez a program nagymértékben megkönnyíti a kéttengelyű goniométerünkben a nagypontosságú szögbeállítást igénylő csatornahatásos mérések kivitelezését.

A céltárgyra eső ionok mennyisége – áramintegrátor segítségével – azok össztöltéséből határozható meg. Az ionnyaláb áramerősségét transzmissziós Faraday-kalitkával mérjük meg [Pás90], melynek előnye, hogy mintafüggetlen, azaz segítségével szigetelő tulajdonságú minták is mérhetőek. Az árammérés pontossága $\approx 1\%$, ezt szuppresszor feszültség alkalmazásával – a kalitkában kiváltott másodlagos (szekunder) elektronok visszatartásával — érjük el.

A mérésekhez a goniométerbe helyezett, ORTEC gyártmányú, BU-012-025-100 vagy BU-012-050-100 típusú, α -részecskékre névlegesen 12 keV energiafelbontású felületi záróréteges detektorokat használunk. Fényemittáló minták esetén fényre érzéketlen, BR-

015-050-100 típusú, ún. „vakdetektorokat” használunk. Ez utóbbiak energiafelbontása kicsit rosszabb (15 keV).

A kamrában egyszerre két detektorral tudunk mérni. Az egyik detektort (a kamrában levő BS-detektort) ún. Cornell-geometriában (3. ábra) a nyaláb irányához képest 165° -ra, a céltárgytól 100 mm-re helyeztük el, térszöge a detektor típusától és az alkalmazott diafragmáktól függően 1–5,0 msr.

A második detektort egy forgatható állványra szerelhetjük a mérési igényeknek megfelelően. Ez egyaránt lehet egy másik geometriájú BS detektor, pl. egy szintén Cornell-geometriával rendelkező 97° -os ún. alsó detektor, vagy egy változtatható helyzetű IBM-geometriával rendelkező detektor. Ez utóbbi – abszorbens fóliával kiegészítve – felhasználható ERDA- vagy NRA- mérésekre is. Az abszorbens rendszerint egy Mylar-fólia, amelynek vastagsága ideálisan csak egy kicsit nagyobb, mint az alkalmazott beeső ionok Mylar-beli hatótávolsága. E fólia szerepe az, hogy a detektor felé szóródott beeső ionokat elnyelve, a reakciótermékeket pedig átengedve a minta háttérmentes mérését lehetővé tegye. Ugyanerre az állványra részecske-detektor helyett kisméretű röntgendetektor (AMPTK XR-100T) is szerelhető.

A detektorok jeleit előerősítő, főerősítő, jeltorlódás-gátló és egy sokcsatornás amplitúdóanalizátor segítségével dolgozzuk fel. A detektor és az elektronika együttes felbontó képessége α -részecskék esetén kb. 16 keV.

A spektrumokat Kótai Endre kollégánk által kifejlesztett RBX [Kót94, Kót97, Barr07, Barr08] programmal értékeljük ki. A rendszer energiakalibrálását, vagyis az analizátor egyes csatornáihoz tartozó energia meghatározását az BS-, NRA- és PIXE-méréseknél ismert összetételű minták analízise révén, az ERDA-méréseknél pedig egy kalibrációs minta felületéről különböző döntési szögeknél felvett spektrumok segítségével határozzuk meg.

2.2.3. A párizsi Van de Graaff-gyorsító és a hozzá csatlakozó szórókamra

A kísérletek egy másik részéhez a párizsi AN-2500 Van de Graaff-gyorsítót használtam. Ez egy sorozatban gyártott, eredetileg 2 MeV-esre tervezett berendezés, melynek tulajdonságai az eltelt évek során végzett folyamatos tökéletesítéseknek és korszerűsítéseknek köszönhetően egyre jobban alkalmazkodnak az ionsugaras analitika

speciális követelményeihez (kimagaslóan jó energiastabilitás, könnyen kezelhető, energia-léptetés, stb.). Ezzel egyszeresen töltött p-, d-, $^3\text{He}^+$ -, $^4\text{He}^+$ - és $^{12}\text{C}^+$ -nyalábok állíthatók elő 2,6 MeV energiáig, néhány száz nA árammal. A nyaláb típusát vagy energiáját néhány perc alatt lehet megváltoztatni. A gyorsító energiáját szintén jól ismert (p, γ)-rezonanciák segítségével kalibrálták, energiafelbontása kb. 100 eV. A nyaláb alakját különböző méretű kollimátorok alkalmazásával lehet beállítani. A nagy döntési szögű mérésekhez $0,15\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ -es rést, egyébként 1 mm átmérőjű kollimátort használtam.

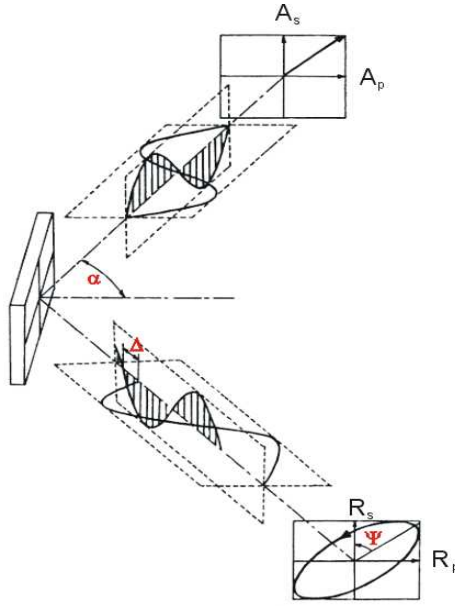
A szórókamrába (kb. 5×10^{-5} Pa) egy dönthető és mozgatható X-Y asztalra szerelhetők a minták. A kamra felszerelését kiegészítették egy $0,2^\circ$ pontossággal mozgatható detektortartóval, amellyel annak egyik szerelési módjában (főleg NRA-hoz) 60° és 165° között, a másikban (főleg ERDA-hoz) 0° és 100° között állítható be a szóródási szög. Mindkét szerelési módban a detektor IBM-geometriájú. A mozgatható detektor elé egy kívülről beállítható abszorbenstartó korongot szereltek, amelynek segítségével három különböző abszorbens fóliát használhatunk a mérés során. Az áramméréshez a szórókamrát, mint Faraday-kalitkát használják.

A BS- és az NRA-mérésekhez ORTEC detektorokat használtunk. A detektorok jeleit feldolgozó elektronikai rendszer hasonló, mint a KFKI-RMKI-ban.

A jelen munkában fontos szerepet kapott az ^{18}O -as magok mélységeloszlásának meghatározása, amit az $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ magreakció hatáskeresztmetszetében 151 keV-nél fellépő, 100 eV széles rezonancia [Bat91, Bat92] segítségével határoztunk meg. A rezonanciamódszernél a beeső nyaláb energiáját egy automatikus energiaváltoztató rendszerrel [Ams98] állítottuk be. A mérések kiértékelése, mint már említettem, a SPACES programmal [Vic90] történt.

2.3. Spektroszkópiai ellipszométer

Az ellipszometria a fény polarizációs állapotának változását méri, miközben az visszaverődik (reflektálódik) a vizsgált minta felületéről. A polarizációs állapot változása kapcsolatban áll a reflektáló felület minőségével, azaz a vizsgált minta fizikai szerkezetével, a mintát alkotó rétegek vastagságával, a rétegek optikai állandóival, a felszín érdességével stb. [Azz87].



11. ábra: A fény reflexiója közben történő változások: az s és p polarizált komponensek között esetleg meglévő fáziskülönbség módosul, és az amplitúdójuk is eltérő mértékben változik meg. A fázisban fellépő változásokat Δ , az amplitúdó változását pedig a Ψ szög jellemzi. Ha a beeső fény lineárisan poláros, valamint s és p komponensének A_s és A_p amplitúdója megegyezik, akkor Ψ és Δ az ábrán látható jelentéssel bír [Gra91].

Az ellipszométer két szöget mér: Ψ -t és Δ -t (11. ábra). Ψ a reflexió során bekövetkező relatív amplitúdóváltozással, Δ a relatív fázisváltozással van kapcsolatban:

$$\Delta = (\delta_{pr} - \delta_{pi}) - (\delta_{sr} - \delta_{si}), \quad (23)$$

$$\tan \Psi = \frac{R_p}{R_s} \cdot \frac{A_p}{A_s}, \quad (24)$$

ahol a „p” és „s” indexek a beesési síkkal párhuzamos, illetve arra merőleges irányokra vonatkoznak. A_p , A_s , R_p és R_s az elektromos térerősség reflexió előtti, illetve utáni komponenseinek amplitúdói, δ_{pr} , δ_{pi} , δ_{sr} és δ_{si} pedig a hozzájuk tartozó fázisok (az „i” és „r” indexek a beeső és a visszavert nyalábokra vonatkoznak). Ezek a mennyiségek a következő egyenleten keresztül kapcsolódnak a rétegek fentebb említett tulajdonságaihoz:

$$\tan \Psi \cdot e^{i\Delta} = \frac{\tilde{r}_p}{\tilde{r}_s}, \quad (25)$$

ahol $\tilde{r}_p$ és $\tilde{r}_s$ a felület p- és s-polarizált fényre vonatkozó komplex reflexiók együtthatói. Tömbi anyag esetében $\tilde{r}_p$ -t és $\tilde{r}_s$ -t a *Fresnel-formulák* írják le. Rétegrendszer esetén ezek az együtthatók függenek a hordozó, illetve a rétegek optikai tulajdonságaitól és ezek vastagságától.

Manapság Ψ -t és Δ -t nem egy hullámhosszon és egy beesési szög mellett, hanem egy széles hullámhossztartományban és néhány (tipikusan 3–5) beesési szög mellett határozzák meg. A több szögön és széles spektrális tartományban végzett mérés elősegíti a rétegvastagságok és az optikai állandók pontosabb meghatározását.

Mivel Ψ -ből és Δ -ból közvetlenül csak speciális esetekben fejezhetők ki a keresett fizikai adatok, ezért ezeket általában egy illesztési folyamat eredményeképpen határozzák meg. Először egy modellt készítenek, amelyben a minta szerkezetére és bizonyos optikai tulajdonságaira feltételezéseket tesznek. Ezután generálják az ehhez a modellhez tartozó Ψ és Δ függvényeket, majd addig változtatják a modell paramétereit, amíg a mért és generált függvények közötti eltérés minimális nem lesz. Az eltérés mérőszáma természetesen a négyzetátlagos eltérés, vagyis a χ^2 :

$$\chi^2 = \frac{1}{2K - L} \sum_{i=1}^K \left(\left(\frac{\Psi_i^m - \Psi_i^g}{\sigma_i^\Psi} \right)^2 + \left(\frac{\Delta_i^m - \Delta_i^g}{\sigma_i^\Delta} \right)^2 \right), \quad (26)$$

ahol Ψ_i és Δ_i a beeső nyaláb hullámhosszán mért Ψ és Δ szögek. A Ψ_i és Δ_i mérési pontok szórása σ_i^Ψ és σ_i^Δ . A mért és a generált értékeket m és g jelenti, K a mérési pontok, L pedig az illesztés során változtatott paraméterek száma. Az illesztéshez használt program addig változtatja a modell paramétereit, amíg a χ^2 értéke a lehető legkisebb nem lesz.

Az ellipszometriai vizsgálatokhoz egy Woollam 2000F típusú, forgó kompenzátoros spektroszkópiai ellipszométert használtuk. Az ellipszométer egyik karjában található 75 W-os xenonlámpa a mintát megvilágító fényforrás. A lámpa fényét egy lencse párhuzamosítja. Ugyanebben a karban helyezkedik el a polarizátor és a kompenzátor, amelyek segítségével tetszőleges polarizációjú fény állítható elő. A mérések során a kompenzátor állandó szögsebességgel forog, így a mintára jutó fény polarizációs állapota periodikusan változik. A másik karban található az analízátor, mögötte pedig egy nyalábosztó, amely a nyaláb egy részét egy négy részre osztott (kvadráns) szilíciumdetektorra csatolja ki. Ennek a detektornak a segítségével történik a minta

dőlésszögének pontos beállítása. A fény másik része a nyalábosztó után egy optikai szálon keresztül a készüléktől távolabb lévő spektroszkópegységhez jut. Itt a fény rácson történő, a fény hullámhossz szerinti felbontását eredményező elhajlása után egy szilícium alapú CCD-detektorra kerül. A detektor a fény intenzitásának időbeli változását rögzíti. A készülékkel 245 nm-től 1000 nm-ig vehető fel az ellipszometriai spektrum 470 különböző hullámhosszon. A digitalizált jelekből a két ellipszometriai szög meghatározása számítógépes feldolgozás segítségével történik. A detektált intenzitás Fourier-analízise révén Ψ és Δ értéke meghatározható. Az adatok kiértékelése, a modellek felépítése és összevetése a mért adatokkal ugyancsak számítógéppel történik, egy, a készülékhez tartozó szoftverrel.

2.4. Mikroszkópiák

2.4.1. Elektronmikroszkópia

A transzmissziós elektronmikroszkóp (TEM) a tárgy megfigyelését elektronsugárral történő átvilágításban végzi, míg a pásztázó elektronmikroszkóp (SEM) a visszavert elektronok segítségével állít elő képet a tárgy felületéről.

Míg a visszavert elektronok vastag mintákról is visszaszóródnak, addig a transzmissziós módszerhez alkalmas mintához csak megfelelő mintavékonyítás után jutunk. Az 50–200 keV energiájú elektronok csak nagyon vékony ($\leq 0,2 \mu\text{m}$ vastagságú) minták átvilágítására alkalmasak. Minél nagyobb az elektronok energiája, annál vastagabb minták világíthatók át (1 MeV esetén már néhány μm). Átvilágításra (kémiai, vagy elektrokémiai úton, továbbá ionbombázással, ionporlasztással) elvékonyított anyagok alkalmasak. A transzmissziós mérésekhez a mintákat a Barna Árpád-féle ionsugaras vékonyító berendezéssel alakítottuk ki [Bar92].

Energiadiszperzív spektroszkópiával (EDS, Energy Dispersive Spectroscopy) a minta elemösszetétele laterálisan is vizsgálható. A minta különféle, érdekesnek tűnő helyein, például kiválásoknál és azoktól távol EDS-sel határoztuk meg annak összetételét.

2.4.2. Atomerő-mikroszkópia

A pásztázó atomszondás módszerek nagyon jó laterális felbontásukkal a minták felületi vizsgálatában forradalmi változást hoztak. Ezek a módszerek a képalkotáshoz a vizsgált felület atomjai és a felület felett állandó (nm nagyságrendű) távolságra (piezoelektromos vezérléssel) pásztázó mozgást végző, igen hegyes tű közt létesülő kölcsönhatás mérhető jellemzőjének megváltozását használják. Ezen az elven mára egy módszercsalád fejlődött ki, ennek a tagja többek közt az alagútmikroszkópia (Scanning Tunneling Microscopy, STM), az atomerő-mikroszkópia (Atomic Force Microscopy, AFM), vagy a mágneses mikroszkópia (Magnetic Force Microscopy, MFM) is. Ezek az eljárások nyitották meg az utat a nanotechnológiai kutatásokhoz, mivel nemcsak arra alkalmasak, hogy a felületek szerkezetéről szolgáltatassanak információkat, hanem segítségével atomi léptékű manipulációk is végezhetők, azaz az egyedi atomok és molekulák szándék szerint mozgathatók a felületen. Az MTA MFA-ban végzett AFM-mérésekhez Nanoscope E típusú műszert használtunk. Az $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ és $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ méretű felvételekből határoztuk meg a SiC felületi durvaságát.

3. Eredmények

Mint a bevezetőben már említettem az eredményeket három csoportra osztottam. A SiC-on végzett ionsugaras analitikával végzett kísérletek értelmezéséhez, az eredmények pontosabb meghatározásához szükséges volt a kiértékelés továbbfejlesztése is. Mivel az elméleti munka eredményeit felhasználom a mérések értelmezésénél, célszerű először ezzel megismerkedni. Az elméleti munka egyes elemei önmagukban is érdekesek. A spektrumszimuláció elméleti számolásának bemutatása után térek rá a SiC oxidációs folyamatai vizsgálata során elért eredmények tárgyalására. A harmadik részben pedig a csatornahatásos vizsgálatokból mutatok be néhány eredményt.

3.1. Spektrumszintézis az energiaelmosódás figyelembevételével

1995 körül (amikor az ionsugaras analitikai módszerek energia- és mélységfelbontó képesség elméleti számolásáról szóló cikkünk [Szi95] megjelent) a legtöbb BS-szimulációs program az energiaelmosódási járulékoknak csak egy kis részét vette figyelembe. A figyelembe vett járulékok többnyire a Bohr-stragglingset, a detektor energiafelbontó képességét és esetleg a geometriai járulékot jelentették. Először kiszámolták az elméleti spektrumot energiaelmosódás nélkül és csak a számítás végén vették figyelembe az energiaelmosódást egy konvolúció segítségével. A hatáskeresztmetszet számolásánál így még nem vették figyelembe az energiaelmosódás hatását [Kót94]. A már meglévő DEPTH programomból kiindulva, elsőként írtam olyan szimulációs programot, amely a helyes sorrendben vette figyelembe az összes lényeges energiaelmosódási járulékot a spektrumszintézis során. Ma már a legtöbb kiértékelő programba beépült az energiaelmosódási járulékok számítása [Rau06, Bar07, Bar08]; több program (pl. a SIMNRA [May97, May02], RBX [Kot94, Kot97], vagy az NDF [Bar97]) az általunk kifejlesztett számolási eljárást használja az energiaelmosódás meghatározására. Ez utóbbi például a DEPTH programot egyenesen szubrutinként hívja meg és a számolás eredményét veszi figyelembe. A spektrumszintézis során most már mindenki arra törekszik, hogy ki tud még több, az analitikai méréseknél előforduló folyamatot (sokszoros szóródás, jeltorlódás, csatornahatás, stb.) figyelembe venni [Rau06].

Ebben a fejezetben először azt mutatom be, hogy a spektrum szimulációjában hogyan kell figyelembe venni az energiaelmosódási járulékokat. Ezt követően több ionsugaras analitikai módszerre is megmutatom, hogy ha figyelmen kívül hagyjuk az energiaelmosódást, akkor az megnehezíti, egyes esetekben szinte lehetetlenné teszi a spektrumok értelmezését [Szi98, Wie98, Szi00a]. Végül egy nehézion-ERDA-kísérleten keresztül megmutatom, hogy a mai eszközökkel már atomi felbontású mérések is végezhetők, de pontos értelmezésükhöz még további elméleti munka szükséges.

3.1.1. Energiaelmosódás figyelembevétele a spektrumszintézisben

A mélységfelbontó képesség számítása során az energiaelmosódás egyes járulékait (4. ábra) arra az esetre határoztam meg, amikor *a reakciótermék a mintát éppen elhagyja*, a járulékok számolásánál értelemszerűen alkalmazva az energiakülönbségek transzformációit. E transzformációk a reakcióhoz, illetve a vastag rétegeken a fékeződésekhez kötődnek, és ezeket a megfelelő sorrendben kell alkalmazni. Így például először a befelé vezető út miatti fékeződés korrekcióját, majd a reakció miatti korrekciót és ezután a kifelé vezető út miatti fékeződéskorrekciót kell figyelembe venni, végül pedig – ha a mérőmódszernél abszorbensfóliát is alkalmaztak – ez utóbbi hatását számítom ki. A korrekciók értelemszerű használata a járulékok keletkezési helyére vonatkozik; természetesen csak azokat a korrekciókat kell alkalmazni, amelyek a járulék keletkezése után lépnek fel. Így pl. a nyaláb energia- és szögszóródásnál mindet, míg a kifelé vezető úthoz kötődő járulékoknál csak az esetlegesen alkalmazott abszorbens hatását kell számításba venni. Minden szögszóródás két módon okoz energiaelmosódást, egyrészt a reakció kinematikán, másrészt a szögszóródáshoz tartozó úthossz-szóródáson keresztül [Szi95]. A járulékok számolásánál figyelni kell arra, hogy az egyes járulékokat meghatározó valószínűségi változók függetlenek-e, illetve arra is, hogy milyen eloszlásúak.

A mélységfelbontó képesség számolásánál azonban csak az $f(E_d, E_0, x)$ válaszfüggvény alakját leíró paraméter értékét és félértékszélességét határoztam meg, magát a pontos eloszlást nem. Ugyanis azzal a közelítéssel éltem, hogy a differenciális hatáskeresztmetszet energiafüggése elhanyagolható, és így a hatáskeresztmetszet csak egy normálási tényező, amely a félértékszélesség alakulásába nem szól bele. Ennek a

közelítésnek a következménye, hogy a *minta elhagyása után* számolt teljes energiaeoszlás az egyes járulékok konvolúciójaként állítható elő.

Abban a – legtöbbször valóban bekövetkező – esetben, ha a hatáskeresztmetszet energiafüggése nem hanyagolható el, már nem igaz az, hogy az egyes független járulékok eredője a *minta elhagyása után* konvolúcióval határozható meg. A sort ugyanis megbontja a hatáskeresztmetszet figyelembe vétele. Nagyon egyszerű belátni, hogy míg az energiaeoszlási járulékok, mint konvolúciók a számítás során felcserélhetők, a hatáskeresztmetszet figyelembe vétele miatt már elvesztik ezt a tulajdonságukat.

Egy nagyon vékony réteg esetére, amikor is $C(x) = \delta(x)$, az $f(E_d, E_0, x)$ válaszfüggvény pontos eloszlását a következőképpen kell meghatározni:

- Először kiszámolom a nyaláb energiaeoszlását közvetlenül a reakció előtt. Ehhez minden szükséges szög- és energiaeoszlási járulékot csak a reakcióig alkalmazok, beleértve a befelé vezető úthoz tartozó fékeződés miatti korrekciót is, azaz meghatározom az $f(E_1, E_0, x)$ eloszlást. A figyelembe veendő járulékok a következők: a nyaláb energia- és szögszórása, a straggling és a többszörös szóródásból származó járulékok a befelé vezető úton, valamint a Doppler-effektus járuléka.
- Ezután figyelembe veszem a reakció-hatáskeresztmetszet energia- és (esetleg) szögfüggését, valamint a reakció kinematikáját, azaz meghatározom a reakciótermék $f(E_2^0, E_0, x)$ energiaeoszlását.
- A kapott részecskeeloszláshoz figyelembe veszem a kifelé vezető út járulékait, valamint a kifelé vezető út miatti fékeződéskorrekciót, azaz meghatározom az $f(E_2, E_0, x)$ eloszlást. A figyelembe veendő járulékok a következők: a straggling és a többszörös szóródásból származó járulékok, valamint a geometriai járuléka.
- Végül a detektálási rendszer járulékait, azaz az $f(E_d, E_0, x)$ eloszlást határozom meg, beleértve az esetleg alkalmazott abszorbens hatását is.

A spektrumszámításnál ezután már egyszerű az energiaelmosódás figyelembe vétele, hiszen csak az $f(E_d, E_0, x)$ válaszfüggvényt kell integrálni az adott izotópkoncentrációra a mélység szerint:

$$^iN(E_d, E_0) = \int ^iC(x)f(E_d, E_0, x) dx. \quad (27)$$

Ez az összefüggés az i -edik izotóp spektrumjárulékát adja meg. Ha több izotóp is ad spektrumjárulékot, akkor természetesen minden egyes izotópra kiszámolom és összegezem a spektrumjárulékokat.

A spektrumszámítás gyorsítása végett az alkalmazott transzformációknál továbbra is szimmetrikus függvényalakot használok; ezt átlagértékével és félértékszélességével jellemezhetjük. Az infinitezimálisan vékony rétegek helyett a mintát véges számú szeletre osztjuk. Ekkor a hatáskeresztmetszet figyelembevételkor a rétegben való energiavesztéssel is számolni kell.

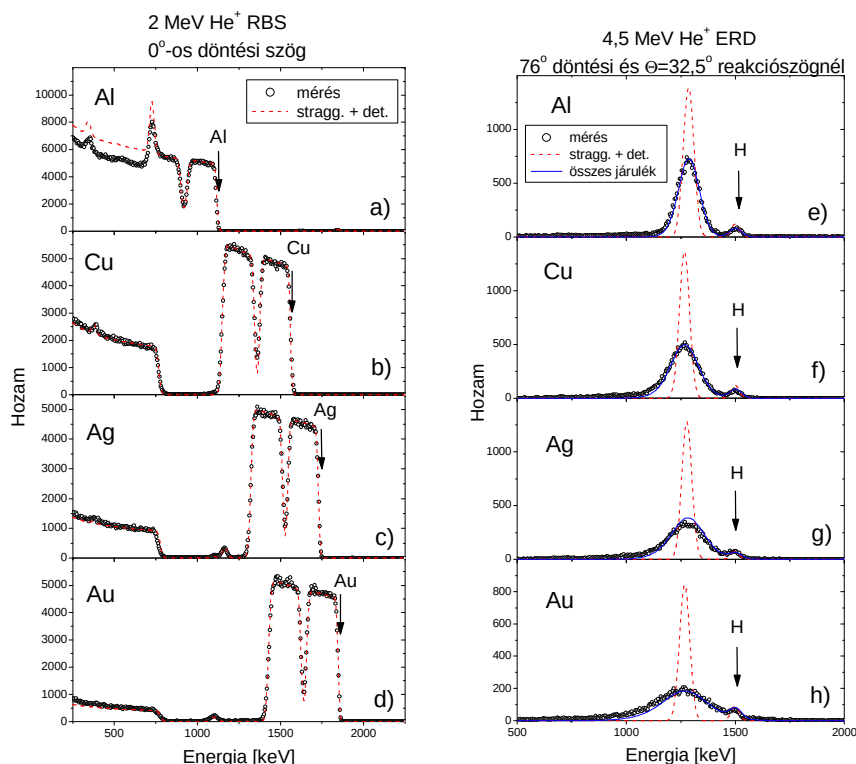
Ezzel a módszerrel elsőként tudtam a spektrumszimuláció folyamatába helyesen beépíteni az összes főbb energiaelmosódási járulékot, amelyek közül lényeges szerephez jut a korábban szintén általam meghatározott, többszörös szóródásból származó járulék.

3.1.2. Az energiaelmosódás hatása az IBA-mérésekben

A minta döntési szögének változtatásával elsősorban az ionok által megtett úthosszat változtatjuk. A mélységfelbontó képességet ez azonban legfeljebb csak az úthossz négyzetgyökével javíthatja meg a felület közelében (ha például az energiaelmosódási járulékok közül a straggling dominál). A hosszabb úthossz ugyanis nagyobb energiaelmosódást is okoz. A többi – elsősorban a többszörös szóródásból származó – járulék hatására nagyobb mélységekben kisebb mértékű javulás, esetleg romlás is előfordulhat. Egy adott mélységhez mindig megkereshető az a geometria (pl. döntési szög) ahol az adott mélységben optimális mélységfelbontás érhető el [Sze94a].

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 már jelentős járulékot ad. Az alábbiakban ezt szemléltetem néhány példán, amelyeket az ionsugaras analitika különféle eseteiből válogattam. A 12. ábrán

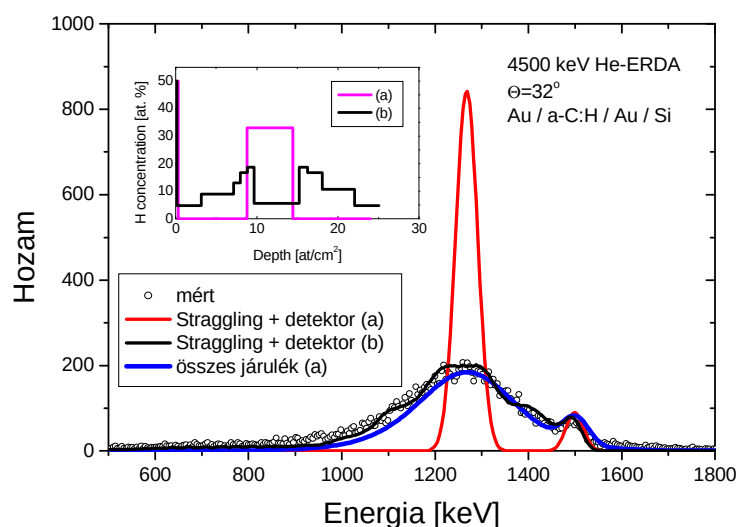
szilíciumhordozóra leválasztott fém / hidrogénezett amorf szén / fém rétegek RBS- és ERDA-spektrumainak szimulációit mutatom be.



12. ábra. Szilíciumhordozón kialakított fém / hidrogénezett amorf szén / fém rétegek RBS- (a–d) és ERDA-spektrumai (e–h). Az RBS-spektrumokat 2 MeV-es ^4He ionokkal, merőleges beesés mellett vették fel. A fémrétegek vastagságát úgy határozták meg, hogy bennük azonos legyen a beeső ionok energiavesztése. Az RBS-spektrumok energiaelmosódásánál (a merőleges beesés miatt) elegendő a fékeződésből származó járulékok (straggling) és a detektor felbontó képességének figyelembevétele. Az amorf szén hidrogéntartalmát 4,5 MeV-es ^4He -ERDA-val határozták meg (döntési szög 76° , reakciószög $32,5^\circ$). Az ERDA-spektrumok értelmezésénél már nem elég csak a straggling és a detektor felbontó képességének figyelembevétele, hanem számolnunk kell a többi járulékok hatásával is [Szi98].

Míg az RBS-spektrumok energiaelmosódásánál (a merőleges beesés miatt) elegendő a fékeződésből származó járulékok (straggling) és a detektor felbontó képességének figyelembevétele, az ERDA-spektrumok értelmezésénél ez már nem elegendő. A hidrogén-spektrumoknál már számolnunk kell a többi járulékok, elsősorban a többszörös szóródás hatásával. A spektrumok két csúcsból állnak; az egyik az úgynevezett felületi

csúcs, ami a minta felületén képződő hidrogéntartalmú szennyeződésnek, míg a másik az amorf szénréteg hidrogéntartalmának felel meg. A többszörös szóródás a geometrián túl függ az anyag minőségétől is. Minél nagyobb rendszámú anyagból áll a mintánk, annál nagyobb a többszörös szóródás hatása. Ez szintén megfigyelhető az amorf szénhez tartozó hidrogéncsúcs alakján. Alumínium esetén aránylag magas keskeny csúcsot kapunk, míg aranynál alacsonyabb ellaposodó spektrumot.

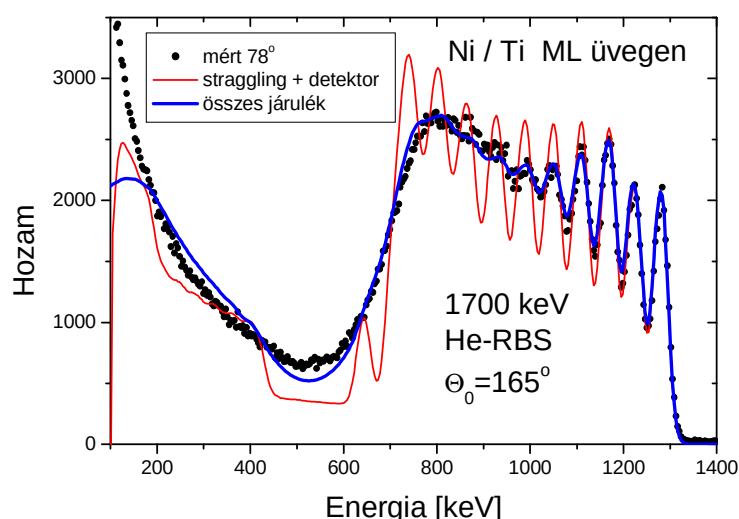


13. ábra. Az Au/a-C:H/Au/Si minta számított és mért ERDA-spektrumai. Amennyiben olyan programot használunk, amelyik nem képes helyesen figyelembe venni az energiaelmosódási járulékokat, akkor a jó egyezésre való törekvés hamis rétegszerkezetre fog vezetni. Ekkor az (a) rétegszerkezet helyett (ami ebben az esetben a helyes) könnyen a (b) rétegszerkezetre juthatunk [Szi00a].

A 13. ábrán az Au/a-C:H/Au/Si minta számított és mért ERDA-spektrumai láthatók. Ha olyan programot használunk, amelyik nem képes helyesen figyelembe venni az energiaelmosódási járulékokat (ugyan ma már ez kevésbé valószínű, de arra néhány évvel ezelőtt még komoly esély volt), akkor a jó egyezésre való törekvés hamis rétegszerkezetre fog vezetni, hiszen lényegében az energiaelmosódást képezzük le a hidrogén mélységbeli eloszlására. Az ionsugaras analitikában a szimuláció elmélete még ma sem tökéletes annyira, hogy bármilyen kísérleti körülmények között mindig helyesen írja le a mért spektrumokat. Egykristályos hordozó esetén például a hozam csökkenthet a csatornahatás következtében; ezt megfigyelhetjük a 12. a) ábrán a

700 keV alatti spektrumrészletén. Így ha nem is ennyire durva hibát, de hasonló könnyű elkövetni, különösen, ha nem vagyunk tisztában a számítás korlátaival.

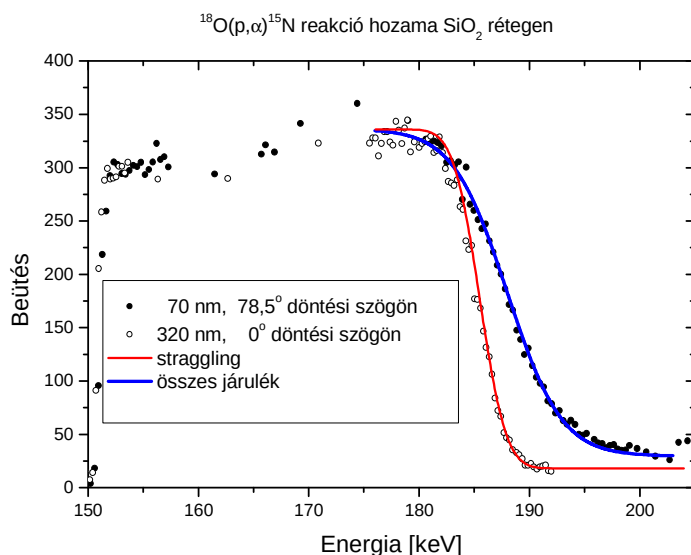
A 14. ábrán nagy döntési szögnél felvett RBS-spektrum látható, ahol már a többszörös szóródás járuléka jelentős. A spektrumot 1,7 MeV-es ^4He nyalábbal, 78° -os döntési szögnél, 165° -os szóródási szögnél vettem fel üveg hordozóra leválasztott Ni/Ti multirétegről. A két szimulációnál a rétegszerkezet ugyanaz volt, csak az energiaelmosódási járulékokból az egyik esetben csak a stragglínget és detektor felbontó képességét, míg a másik esetben az összes járulékot vettem figyelembe. Az összes járulék figyelembe vételekor a mért spektrummal szinte tökéletesen egyező számított spektrumot kapunk.



14. ábra. Számított és mért RBS-spektrumok. A spektrumokat 1,7 MeV-es ^4He -nyalábbal, 78° -os döntési szögnél, 165° -os szóródási szögnél vettük fel üveghordozóra leválasztott Ni/Ti multirétegről [Szi00a].

Rezonanciamódszernél a többszörös szóródás hatása szintén jelentős lehet, ha nagy döntési szögnél mérünk, amint ezt a 15. ábrán szemléltetem. Az $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ reakcióval végzett rezonanciamódszernél a többszörös szóródás kísérleti kimutatásához két különböző vastagságú oxidréteget készítettek: egy 70 nm vastagságút és egy 320 nm vastagságút [Bat94b]. A vékonyabb mintát $78,5^\circ$ -os döntési szögnél mérték, míg a másikat merőleges beesésnél (0° -nál). Ekkor a két rétegben az ionok azonos úthosszat tesznek meg a réteghatárig, azaz valamennyi, a többszörös szóródási járulékon kívüli

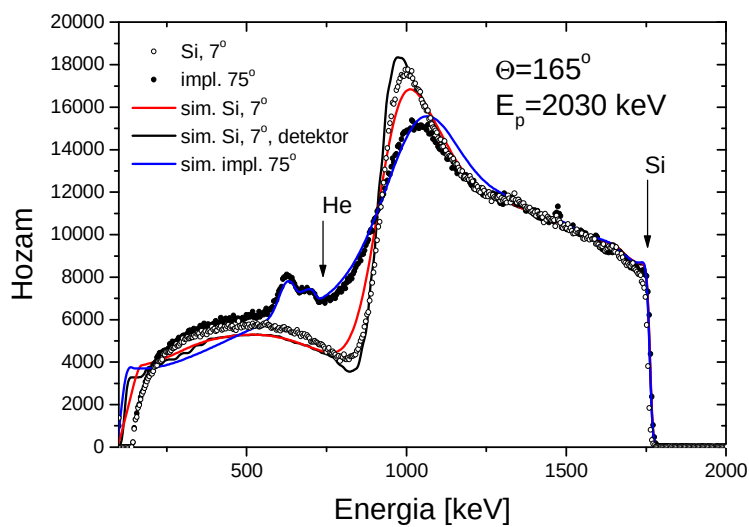
járolék azonos mértékben jelentkeznek. A határrétegnél jelentkező elmosódás a két minta esetében erősen eltérő, ami ékesen bizonyítja, hogy nagy döntési szögnél a többszörös szóródás járuléka jelentős. Az elméleti számítás tökéletesen egyezik a kísérleti adatokkal.



15. ábra. A többszörös szóródás hatása az $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ reakcióval végzett rezonanciamódszernél. Tiszta szilíciumon egy 70 nm vastagságú oxidréteget $78,5^\circ$ -os döntési szögnél mértek, míg egy 320 nm vastagságút merőleges beesésnél (0° -nál). A két rétegben így az ionok azonos úthosszat tesznek meg a réteghatárig. A határrétegnél jelentkező elmosódás a két minta esetében ennek ellenére erősen eltér; ez a többszörös szóródás hatása [Szi00a]. A kísérleti adatok a [Batt94b] irodalomból származnak.

Szilíciumba implantált hélium mélységeloszlásának meghatározását proton-visszaszóródással végeztem el [Rai00]. A hélium implantálása két különböző energián: 100 keV-en 1×10^{17} at/cm² fluenciával, valamint 40 keV-en 3×10^{16} at/cm² fluenciával történt. A mért és számított spektrumokat a 16. ábrán mutatom be. A két különböző energián implantált héliumcsúcs felbontásához 75° -os döntési szögön kellett mérni. A mérés 2030 keV-es protonnyalábbal történt. A szilícium hatáskeresztmetszetében 1660 keV-nél fellép egy széles rezonancia. Ebben az esetben, mire a beeső ionok átlagosan 370 keV energiát veszítenek, addigra a rezonanciaszélességhez képest elég nagy energiaelmosódást is szenvednek, és emiatt a spektrum torzul. A torzulás érzékeléséhez egy tiszta szilícium 7° -os döntési szögön felvett spektrumát is bemutatom. Ez a torzulás csak akkor írható le, ha már a hatáskeresztmetszet

számításában is figyelembe vesszük az energiaelmosódást. (Ha ezt a jelenséget nem vesszük figyelembe, akkor minden döntési szögnél a 7° -os spektrumhoz hasonló alakot kapnánk.) A mért és a számított spektrum egyezése itt már – annak ellenére, hogy jellegében kétségtelenül jól mutatja a torzulás tendenciáit – kívánni valókat hagy maga után. Az alacsonyenergiás spektrumrészlet leírása a döntött mintánál (500 keV alatt) már meglehetősen rossz.



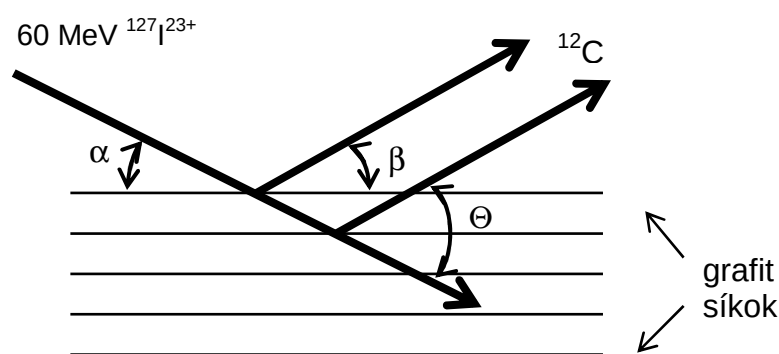
16. ábra. Szilíciumba implantált hélium meghatározása proton-visszaszóródással [Rai00]. A héliumimplantálás paraméterei: 100 keV, 1×10^{17} at/cm², valamint 40 keV, 3×10^{16} at/cm². A két különböző energián implantált hélium mélységfelbontásához 75° -os döntési szögön kellett mérni. Ekkor viszont a szilícium hatáskeresztmetszetében levő rezonancia miatt a spektrum torzul. A torzulás csak akkor írható le, ha már a hatáskeresztmetszet számításában is figyelembe vesszük az energiaelmosódást. A torzulás érzékeltetéséhez egy tiszta szilíciumon 7° -os döntési szögön felvett spektrumot is bemutatok. Szimulációk számítása: tiszta szilícium, csak a detektor felbontó képessége, 7° -os döntési szög (fekete) összes energiaelmosódási járulék (piros). Implantált szilícium, 75° , összes energiaelmosódási járulék (kék) [Szi00a].

3.1.3. Atomi felbontású mérések értelmezése

A kísérleti technika – főleg a detektálási rendszerek – fejlődése napjainkban már atomi felbontású méréseket tesz lehetővé, mind visszaszórásnál, mind pedig a rugalmasan meglökött magok detektálásával. Ez utóbbival – ha az analízist nehézionokkal végezzük

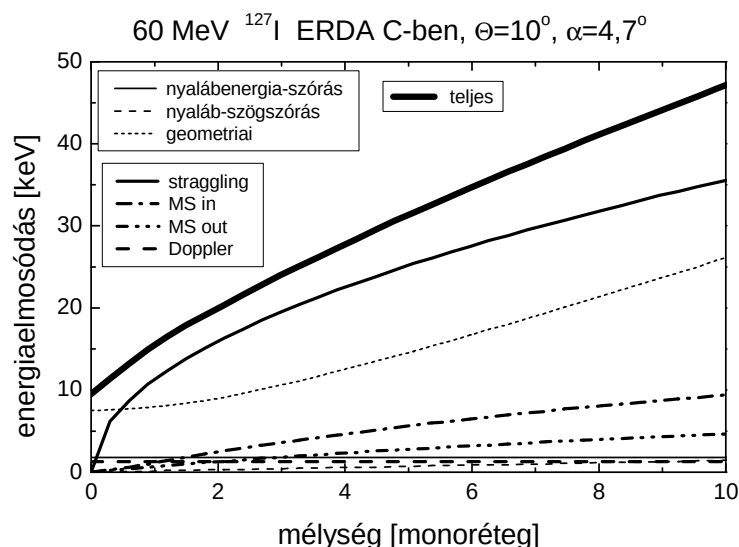
– könnyű elemeket lehet háttérmentesen detektálni. A következőkben egy nehézion-ERDA kísérleten keresztül mutatom be a szimulációs eljárások kihívásait.

A nehézion-ERDA-spektrumot Günter Dollinger és munkatársai vették fel 60 MeV-es $^{127}\text{I}^{23+}$ -nyalábbal egy úgynevezett közelítőleg kristályos grafitról (highly oriented pyrolytic graphite, HOPG) [Dol98a, Dol98b]. A meglökött atomok közül csak a $^{12}\text{C}^{5+}$ -ionokat detektálták a müncheni Q3D mágneses spektrográffal. A mérés sematikus elrendezését a 17. ábra mutatja. A kísérleti paramétereket a cikkekből átvéve, a DEPTH programmal kíséreltem meg a kiértékelést [Szi01a], beépítve a mágneses spektrográfoknál alkalmazott kinematikai korrekciót is.



17. ábra. A HOPG grafit vázlatos szerkezete és a mérési elrendezés vázlata. A grafitsíkok közt a delokalizált elektronfelhő miatt van fékezés. A szénatomok viszont nem véletlenszerűen, hanem síkokba rendezetten helyezkednek el. A nyaláb és a grafitsíkok által bezárt szög α , míg a meglökött szénionok a síkokhoz képest β szögben távoznak [Szi01a].

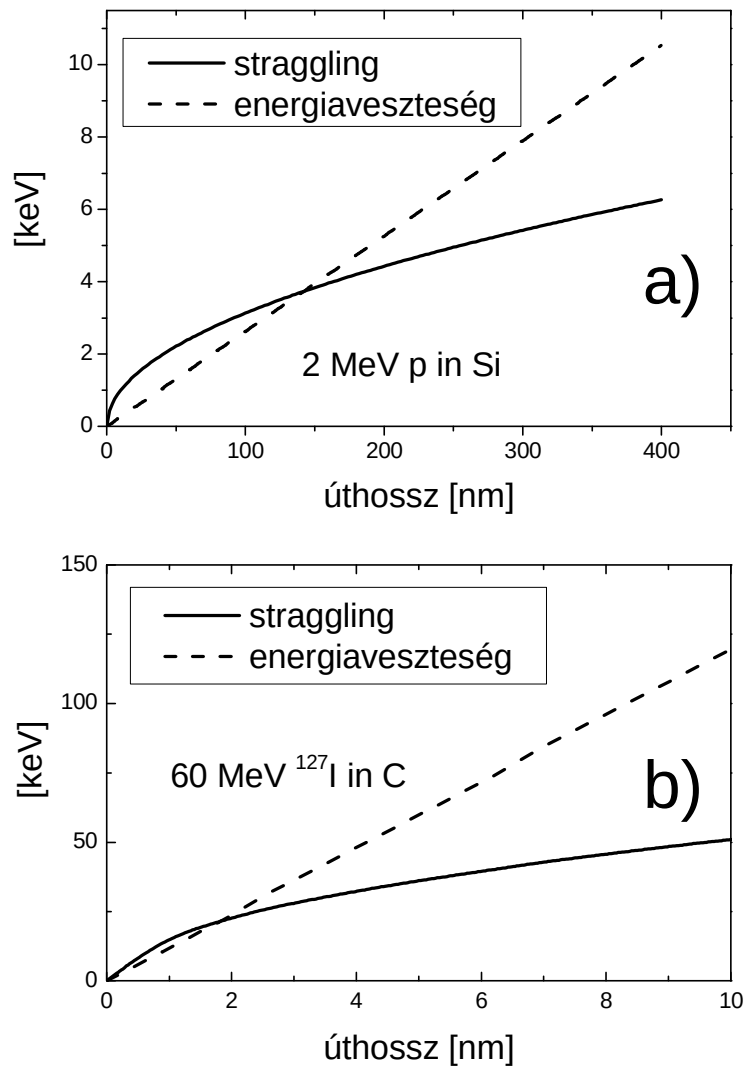
A kiértékelés előtt sorra kell venni, hogy a számított energiaelmosódási járulékok alkalmazhatók-e erre a speciális esetre is. Mint a 1.4.3 fejezetben már utaltam rá, a pontos számításokhoz feltétlenül fontos a járulékok alakjának a figyelembevétele. Ezért először az energiaelmosódási járulékokat számítottam ki. A számítás eredményét a 18. ábra mutatja. A minta felületén a geometriai járulék, egy monoréteg szén után viszont már a fékezés statisztikus természetéből származó energiaszórás (straggling) dominál.



18. ábra. Energiaelmosódási járulékok grafitminta és 60 MeV ^{127}I ERDA esetén [Szi01a].

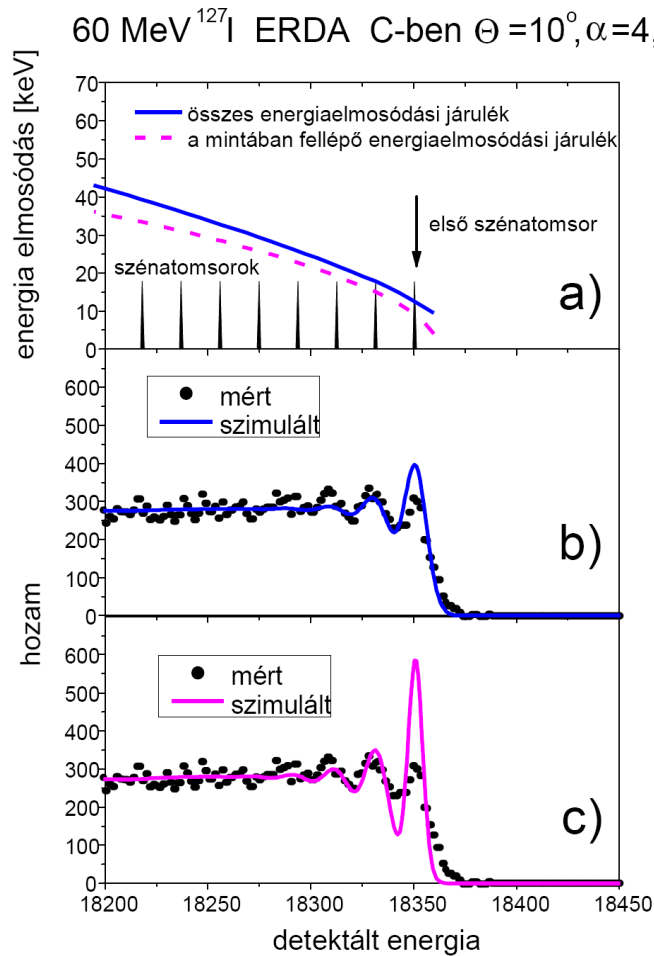
A DEPTH program a stragglings számolása során nemcsak a szabadelektron modellen alapuló Bohr-stragglings-et veszi figyelembe, hanem a céltárgyatomi elektronszerkezetéből és az ionok töltésfluktuációjából származó korrekciókat is; ez utóbbi nehézionoknál elengedhetetlen. Az elektronszerkezet hatását Chu számolta ki [Chu76], míg a töltésfluktuációt Yang empirikus formulájával [Yan91] veszem figyelembe. Nagyon vékony rétegek esetén, amíg csak kevés ütközés zajlott le, a stragglings nem Gauss-alakú, hanem aszimmetrikus lesz. Kellően sok ütközés után alakul csak ki a szimmetrikus Gauss-eloszlás.

A stragglings alakját megbecsülhetjük, ha összevetjük az energiaveszteséget és a stragglings félértékszélességét a mélység függvényében felrajzolva, mint azt a 19. ábrán mutatom be. Amennyiben az energiaveszteség kisebb, mint a stragglings félértékszélessége, akkor a stragglings alakja még jó eséllyel aszimmetrikus. Ugyanis ha felrajzolnánk a megfelelő Gauss-függvényt (a Gauss-eloszlás közepe az energiaveszteség) jelentős része a felületen túl nyúlna, ami azt jelentené, hogy az ion fékeződése közben energiát is nyerhetne az anyagtól. A számítás azt mutatja, hogy feltehetően nem okoz nagy hibát, ha a nehézion-ERDA esetében a felületközeli vékonyrétegeknél a stragglings aszimmetrikus alakjától eltekintünk.



19. ábra. Az energiaveszteség és a straggling az anyagban megtett út függvényében. A mérésben alkalmazott geometria mellett egy atomsor kb. 4 nm-nek felel meg [Szi01a].

A 20. ábrán az atomi felbontású spektrumok értelmezését mutatom be. Az a) ábrán az energiaelmosódási járulékokat, valamint a szénsíkokat ábrázoltam. A folytonos vonalnál az összes járulékot figyelembe vettem, míg a szaggatott vonallal jelölt esetben csak a mintához kapcsolódó járulékokat, azaz elhanyagoltam a kísérleti elrendezésből származó elmosódásokat. A szénsíkokat egy energiaelmosódás nélküli spektrummal szemléltetem.



20. ábra. Az atomi felbontású spektrum értelmezése. a) Az energiaelmosódási járulékok (összes járulék: folytonos, csak a mintához kapcsolódó járulékok: szaggatott vonal) valamint a szénsíkokról energiaelmosódás nélkül kapott energiaértékek. b) A mért spektrum és az összes energiaelmosódási járulék figyelembevételével szimulált spektrum. c) A mért spektrum és csak a mintához tartozó energiaelmosódási járulékok figyelembevételével szimulált spektrum [Szi01a].

A b) ábrán a szimulációnál az összes energiaelmosódási járulékot figyelembe vettem. Első ránézésre a szimulált spektrum egészen jól hasonlít a mértre. Ha azonban tüzetesebben szemügyre vesszük a spektrumot, akkor megállapíthatjuk, hogy a szimuláció kívánnivalókat hagy maga után. Egyrészt a felületi csúcs (18350 keV-nél) sokkal kisebb területű a mért spektrumban, mint a szimuláltban (15 %-nyi az eltérés). A csúcs alakja is sokkal nagyobb energiaelmosódásra utal, mint amit a számolásban figyelembe vettünk. Pedig a felületen lényegében csak a geometriai járulék lép fel, és az

eddig tapasztalat szerint azt a DEPTH jól számolja. Másrészt viszont a számolás szerint csak három réteget lehet felbontani, míg a mérés szerint a negyedik is látszik. Ez arra enged következtetni, hogy míg a minta felületénél az energiaelmosódást alábecsültem, addig a minta belsejében már túlbecslés történt. Ezért a spektrumot kiszámoltam úgy is, hogy csak a mintához tartozó járulékok lettek figyelembe véve, amit a c) ábrán mutatok be. A minta felületén természetesen itt még rosszabb egyezést kapunk, hiszen elhanyagoltuk a geometriai járulékot. A mélyebb részekben viszont így se kapunk jobb egyezést, ami arra utal, hogy a stragglingszámítás pontosságát javítani kellene, mivel – mint a 18. ábrán mutattam – a harmadik-negyedik monorétegnél lényegében a stragglings a domináns járulék.

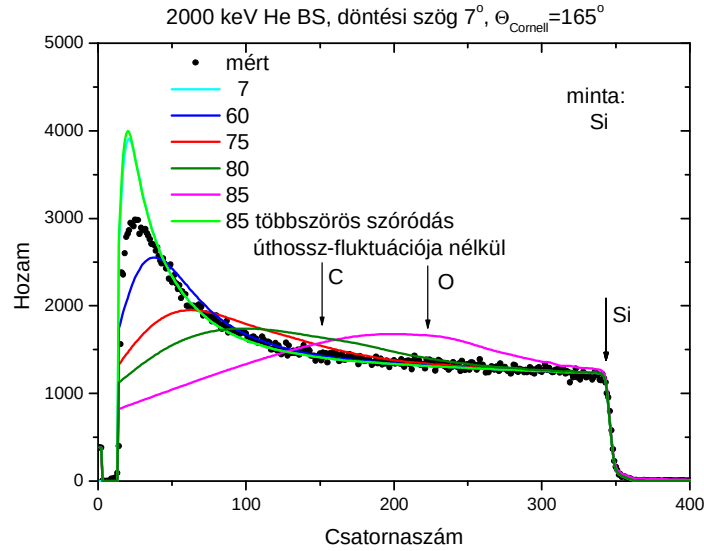
A felületnél az első csúcs területében fellépő eltérést az okozza, hogy a mérésben csak a C^{5+} -ionokat detektálták. Közvetlenül a meglökésnél a szénionok töltésállapota nem ismert. Feltehetően jelentős mértékben keletkeznek C^{4+} - és C^{6+} -ionok is, mint azt más nehézionoknál is tapasztalták [Dol98c]. Ha elég sok ütközés történik, akkor az ionok eléri az energiájuknak megfelelő töltésállapotot (effektív töltésállapot), és töltésük ezen állapot körül fluktuál. A Yang-korrekció a stragglings számításakor csak a töltésfluktuáció hatását veszi figyelembe, azt a folyamatot viszont nem, ahogyan a reakció utáni töltésállapotból az ion az effektív töltésállapotig eljut. E folyamat hatása pont a felületen lesz a legnagyobb, hiszen minél kevesebb ütközés zajlik le, annál inkább megmaradhat a kiindulási töltésállapot. Ez az oka annak, hogy a felületi csúcs a szimuláltnál kisebb területtel és nagyobb elmosódottsággal rendelkezik. Ezt a problémát meg lehet oldani kísérletileg: detektálni kell az összes töltésállapotot és összegezni kell a spektrumokat. Másrészt viszont az elméleti számolást is lehet javítani, ha figyelembe tudjuk venni a közvetlenül a szóródás utáni töltésállapotot és nyomon követni annak változásait.

3.1.4. A spektrumszimuláció továbbfejlesztésének lehetőségei

Az előző fejezetekben említett gondok elvezetnek a jelenlegi spektrumszámítási módszer korlátaival. Egyrészt az egyik probléma az, hogy az energiefelbontó képesség számításánál alkalmazott közelítések hibája a mélység függvényében nő, és ez a felbontó képesség túlbecsléséhez vezet. A túlbecsült felbontó képesség viszont torzítja a spektrumokat, mint ezt a 21. ábrán mutatom be. Ehhez hasonló effektust megfigyelhetünk a 16. ábrán is.

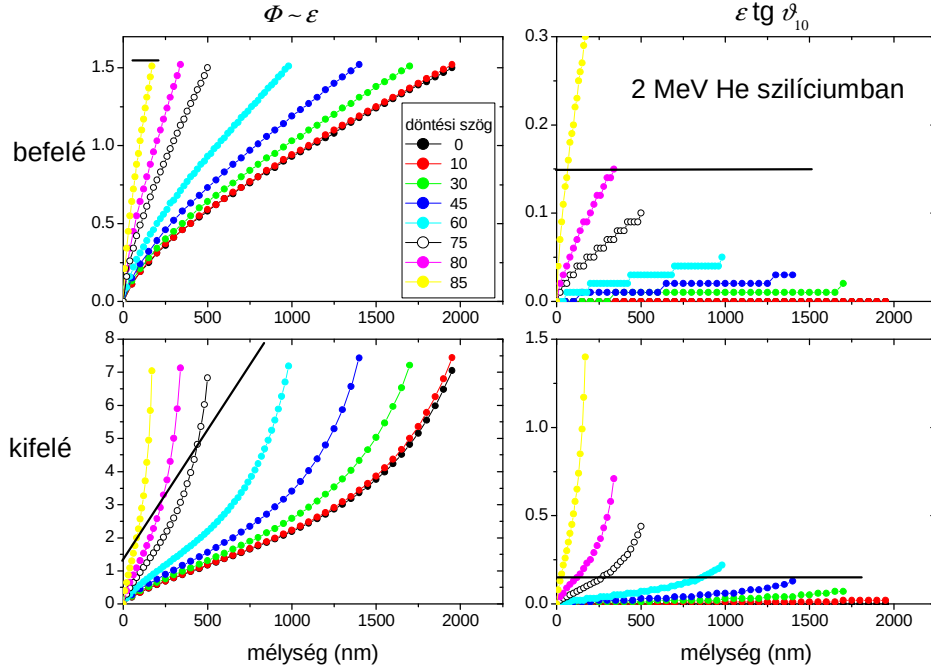
A probléma egyrészt azzal a közelítéssel kapcsolatos, amit a szögszóródások úthossz-fluktuációjának meghatározásához használunk (a többszörös szóródás alkalmazott elméletéhez az úthossz-fluktuációt ε szerint linearizálni kell):

$$\ell_2 = x/\cos(\vartheta_{10} + \varepsilon) \approx \ell (1 - \varepsilon \operatorname{tg} \vartheta_{10}). \quad (28)$$



21. ábra. Tömbi tiszta szilíciumspektrum és szimulációi a döntési szög függvényében. A mérési elrendezésünkénél (Cornell-geometria) nem tapasztalunk különbséget a mért spektrumoknál. A szimulációknál viszont fokozatosan átrendeződik a spektrum.

Ez a közelítés csak akkor ad elfogadható eredményt, ha $\varepsilon \operatorname{tg} \vartheta_{10}$ kicsi, pl. 0,15-nél kisebb. Ha $\varepsilon \operatorname{tg} \vartheta_{10}$ ennél nagyobb, a közelítés pontossága egyre rosszabb lesz. A 22. ábrán megmutatom, hogy nagy döntési szög esetén elég gyorsan, már a felület közelében túllépjük ezt a határt. A DEPTH program első verziójában – akkor még csak energia- és mélységfelbontást számoltam – figyelemmel voltam a közelítés elfogadhatóságára. Kiszámoltam a felbontó képesség becsült hibáját, és ha ez túllépett egy adott határt, akkor a számítást leállítottam. Szimulációnál viszont végig kell számolni a spektrumot, hiszen egy nehezebb elem alspektruma háttért ad a könnyebb elemek alspektrumaihoz. A határ átlépése ráadásul minden elemnél más mélységben történik. A számításból az látszik, hogy 60°-os döntési szög felett a spektrum alacsony energiás részén már eltérést kaphatunk. Ez az eltérés – növelve a döntési szöget – egyre nagyobb energiatartományt érint.



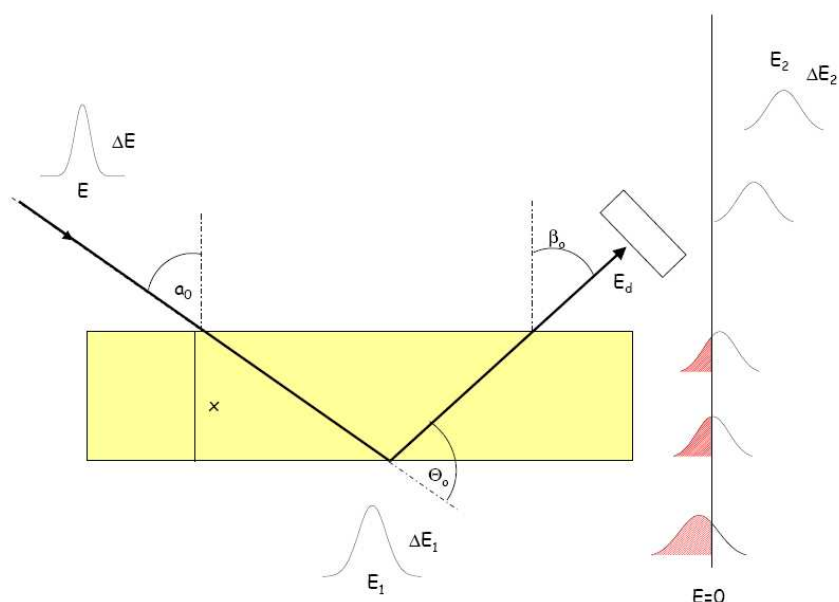
22. ábra. A többszörös szóródás Φ szöge, valamint az ebből származtatható $\varepsilon \operatorname{tg} \vartheta_{10}$; az értékeket külön megadtam a befelé és a kifelé vezető útra. A közelítések elfogadhatóságát tiszta szilíciumban 2 MeV He^+ nyaláb esetén vékony vonallal jelöltem. Az első oszlopban az aszimmetria, a második oszlopban $\varepsilon \operatorname{tg} \vartheta_{10} < 0,15$ kritériumát vonallal jeleztem.

Ugyancsak lényeges hibaforrás, hogy az úthossz-fluktuációk eloszlásait szimmetrikusaknak tekintjük, pedig azok a döntési szög növelésével egyre inkább aszimmetrikussá válnak. Az eloszlás aszimmetriáját az egyébként szimmetrikus szögszóródásokhoz tartozó úthosszak arányaival jellemezhetjük:

$$\frac{\ell_2}{\ell_1} = \frac{x/\cos(\vartheta_{10} - \varepsilon)}{x/\cos(\vartheta_{10} + \varepsilon)} \quad (29)$$

Ha ez az érték 1, akkor az eloszlás szimmetrikus; minél jobban eltér az értéke 1-től, annál aszimmetrikusabb. Erősen aszimmetrikus már az eloszlás, ha ez az arány a 0,7–1,4 tartományon kívül esik. Egy 85°-os döntési szögnél $\pm 5^\circ$ -os eloszlás egyik felében a részecskék már párhuzamosan haladnak a minta felületével (és így nem jöhetnek ki a mintából).

A spektrumok alacsonyenergiás részének eltérését mindezen túl még egy másik figyelmen kívül hagyott probléma is okozza. A spektrumszámítást leállítjuk, ha az ion átlagenergiája egy adott küszöbenergia alá lassulna: a részecskéket úgy tekintjük, mintha megálltak volna. Így viszont eltekintünk azoktól a beütésektől is, amelyeket az energiaelmosódás miatt az átlag feletti energiával rendelkező részecskék okoztak volna, amint ezt a 23. ábrán szemléltetem. Az ábrán a küszöbenergiát a lehető legalacsonyabbra, azaz nullára állítottam be. Negatív energiával az ionok természetesen nem rendelkezhetnek, ezeket megálltnak kell tekintenünk. Nagy döntési szögeknél a detektált energiaeloszlások már elég szélesek a spektrum vége felé, így ez az elhanyagolás a spektrum felére-harmadára is hatással lehet.



23. ábra. A spektrum alacsonyenergiás részének számítása. A számított spektrumhoz csak az adott küszöbenergián feletti átlagenergiájú eloszlások járulnak hozzá. Az ábrán a küszöbenergiát a lehető legalacsonyabb értékre (0-ra) állítottam be. Negatív energiával természetesen nem rendelkeznek az ionok, az eloszlások negatív (piros) részét alkotják az anyagban már megállt részecskék.

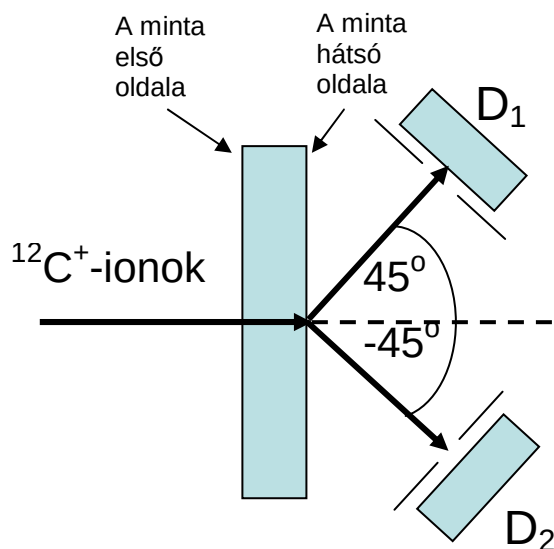
A harmadik problémakör a töltésállapot változásához kapcsolódik; ez főleg a nehézion-RBS-nél és -ERDA-nál jelentős. Közvetlenül a reakció (meglökés, szóródás, stb.) után kialakuló töltésállapot meghatározására tudomásom szerint még nem létezik elmélet. Az első mérések a töltésállapot meghatározására néhány évvel ezelőtt kezdődtek el [Dol98c]. Az már látszik, hogy ez távol van az ion energiájához tartozó ún. egyensúlyi

töltésállapot-eloszlásától, továbbá függ a szóródó ion energiájától, rendszámától, valamint a szórócentrum rendszámától is. Arra, hogy a nem egyensúlyi töltésállapot hogyan változik és alakul át egyensúlyi töltésállapottá, már található néhány elméleti munka az irodalomban [Leo98, Tou06], de a számítások kísérleti ellenőrzése még nem történt meg megnyugtató módon.

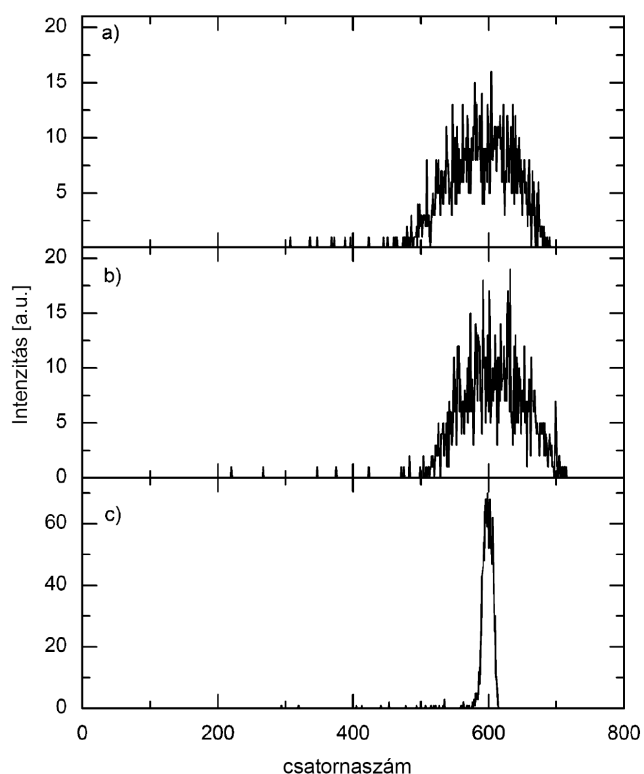
A mérések pontos értelmezéséhez mindenféleképpen meg kell oldani ezt a problémát, hiszen a jó felbontású detektálási rendszerek (pl. mágneses spektrográfok) egyben a töltésállapokra is érzékenyek. A minta felületi összetételét – a töltésállapot-változás számítása nélkül – például csak igen nagy hibával határozhatjuk meg.

További fejlesztendő terület a még hiányzó folyamatok (pl. sokszoros szóródás, plural scattering) leírása, valamint a speciális detektálási rendszerek beépítése a szimulációs programba. Jelenleg csak a felületi záróréteges detektor és mágneses spektrográf van beépítve a DEPTH programba. A felületi záróréteges detektor leírása is bővíthető lenne még a jeltorlódás, valamint a detektor holt rétegének (dead layer) [Pas08] pontos figyelembe vételével. Az ionsugaras analitikával foglalkozó közösség számos egyéb detektálási rendszert (pl. TOF, elektrosztatikus analizátorok, koincidenциamérések, stb.) is használ. Az új detektálási rendszereknél viszont néha az alapokhoz kell visszanyúlni, mert egy ötlet megváltoztathatja az egész energiaeamosódási számolás menetét. Ilyen eset volt a mágneses spektrográfé is, melynél a geometriai járulék korrekcióját kellett figyelembe venni. Ilyen eset a koincidenциamérés is, különösen, ahogyan azt I.B. Radovic alkalmazta [Rad09a, Rad09b] transzmissziós geometriában, két 45-45 fokban elhelyezett detektorral koincidenциában mérve a C-C rugalmas szóródást. A széneloszlásokat külön-külön is meghatározta, valamint úgy is, hogy összeadta a két detektor jelét. A mérés elrendezését a 24. ábra, míg eredményét a 25. ábra mutatja be. Az eredmény első pillantásra meglepő. Míg külön-külön a két detektor egy-egy elmosódott spektrumot ad, addig a két detektorjel összege egy éles spektrummá áll össze. Jobban meggondolva viszont egészen természetes, hogy ebben az esetben ezt kell kapnunk. A koincidenциával ugyanis ugyanannak a szórási eseménynek detektáljuk mind a szóródott, mind a meglökött magját (ezek ráadásul meg sem különböztethetők egymástól, lévén mindkettő ^{12}C mag). Ezért a „meglökött” és a „szóródott” mag energiája már nem független egymástól. Analitikus számolásához viszont a detektálási módszer sajátosságai miatt újra végig kell gondolni, hogy az energiaeamosódási

járulékokat hogyan kell számolni. Ez a módszer kombinálható mikronyalábbal is, így akár 3D-elemanalízissé is fejleszthető [Rad09b].



24. ábra. C-C rugalmas szóródás, a kísérleti elrendezés vázlata. [Rad09a].



25. ábra. A C-C rugalmas szóródás koincidenciamérésének eredménye. a) az E1 detektor, b) az E2 detektor jele, c) $(E1+E2)/2$ [Rad09a].

3.2. A SiC oxidációja

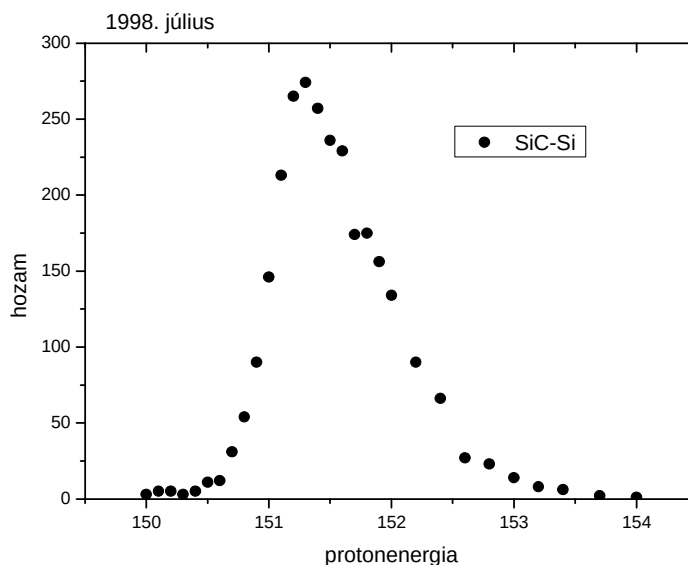
Ebben a fejezetben a SiC oxidációjának tanulmányozása során elért eredményeket mutatom be: egyrészt az oxidáció mechanizmusának vizsgálatát, másrészt a kinetika meghatározását. A SiC oxidációs mechanizmusának tisztázására izotóp-nyomkövetéses módszert alkalmaztunk. Ez intézetünkben technikai problémák miatt nem végezhető el, francia kollégáinkkal (Université Paris 6 & 7, Szilárdtestfizikai Csoport) együttműködve viszont módunk nyílt a SiC minták izotóptisztaságú ^{18}O - és ^{16}O -gázokban való oxidálására, illetve az ^{18}O -izotópon végezhető (p, α) magreakciós mérésekre az abban 151 keV-nél fellépő keskeny (100 eV félértékszélességű) rezonancia felhasználásával.

1998 júliusában vittem ki Párizsba egy SiC-mintát oxidációs vizsgálatok végzése céljából. A mintának csak az egyik oldala, a SiC-Si felülete volt polírozva. A mintát 1100 °C-on, 100 mbar nyomás alatt, először $^{16}\text{O}_2$ -gázban, majd $^{18}\text{O}_2$ -gázban oxidáltuk. Ha a SiC oxidációja hasonló mechanizmussal zajlik, mint a tiszta szilíciumé, azaz a már kialakult oxidrétegen áthalad az oxigén és az oxidáció a határfelületen történik, akkor a rezonanciamérés eredményeként két csúcsot várunk (egy a minta felületén a kicserélődés miatt és egy a mélyben az oxidnövekedés miatt), hasonlóan a 6. ábrán bemutatott esethez. E várakozásunkkal ellentétben az oxigénrezonancia-mérés csak egy csúcsot mutatott, mint azt a 26. ábrán mutatom be. Ezt többféleképpen is értelmezhetjük, mindenesetre az oxidáció markánsan különbözött a tiszta szilíciumétól.

Ez az első eredmény annyira érdekesnek tűnt, hogy érdemesnek tartottuk egy teljesebb oxidációs kinetika és mechanizmus vizsgálatába kezdeni. Az oxidáció kinetikájának meghatározását a mechanizmus vizsgálatával egy időben Párizsban kezdtük meg. Itt viszont csak az aránylag alacsony (< 200 mbar) nyomáson végzett vizsgálatok voltak lehetségesek ezért a kinetikai kísérleteket – kicsit más oxidációs körülmények között – itthon végeztük el.

Az oxidációs kísérletek során a 4H- és/vagy 6H-SiC mintákkal együtt mindig egy tiszta Si mintát is oxidáltunk, így a kísérlet eredménye rögtön összevethető volt a már sokkal jobban ismert Si oxidációjával. A SiC magas hőmérsékletű (1100 °C) oxidációja során is SiO_2 keletkezik, épp úgy, mintha szilíciumot oxidálnánk. Az oxidáció során a szén ugyanis – feltehetően CO formájában – távozik a rétegből. Bár az ionsugaras analitika nem fázisérzékeny – így határozottan csak annyit állíthatunk, hogy egy szilíciumatomra

átlagosan két oxigén atom jut –, semmilyen kiegészítő módszerrel nem láttunk különbséget a Si-on illetve a SiC két oldalán kialakuló oxidréteg minősége között, ezért élhetünk azzal a feltételezéssel, hogy itt is valóban SiO₂ keletkezik.



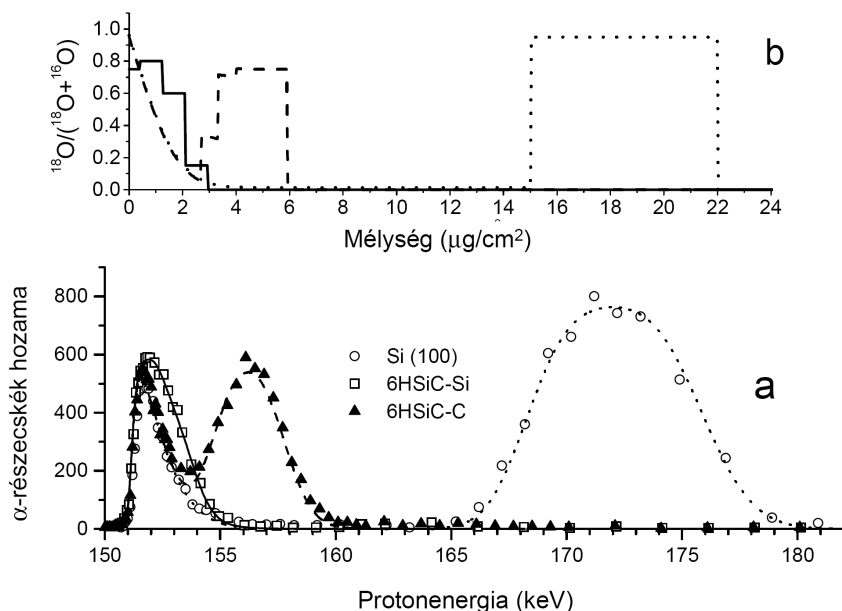
26. ábra. Az ^{18}O mélységeloszlása az $^{18}\text{O}(p, \alpha)^{15}\text{N}$ magreakció 151 keV-nél levő keskeny rezonanciájával lett meghatározva. Az oxidáció 1100 °C-on, 100 mbar nyomáson, először, ^{16}O -ban történt, majd ezt követte egy ^{18}O -ban végzett oxidáció.

3.2.1. Oxidációs mechanizmus

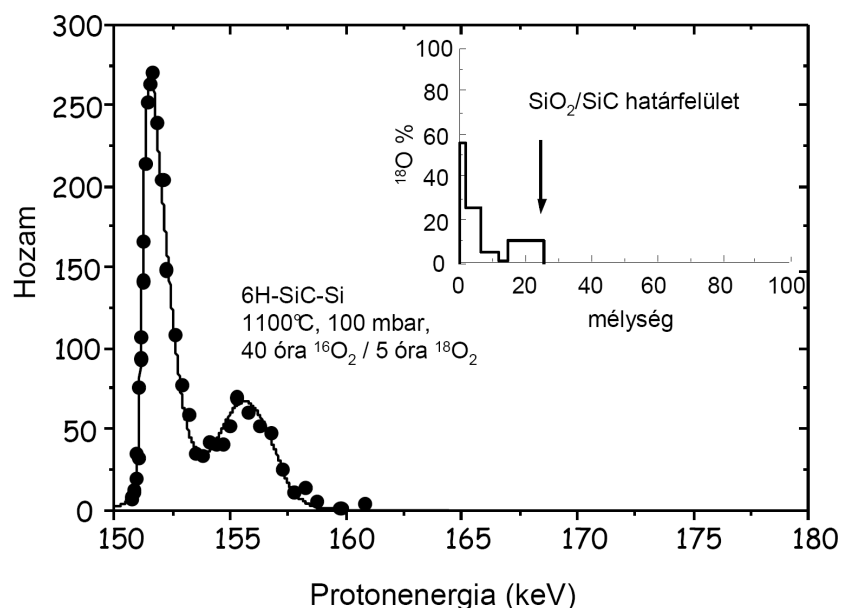
Izotóp-nyomkövetéses eljárással meghatároztuk, hogy a SiC száraz, termikus oxidációja során az új oxid a SiO₂/SiC határfelületen alakul ki [Vic00, Vic02, Tri04]. A kísérletekhez mindkét oldalán polírozott, a c-tengelyre merőlegesen vágott SiC-szeleteket használtunk, melyeket élükre állítva oxidáltunk a kísérő Si-mintával együtt; így biztosítottuk, hogy azonos körülmények között oxidáljuk a SiC két oldalát és a tiszta szilícium mintát. E kísérletsorozatnál az oxidációt minden esetben 1100 °C hőmérsékleten és 100 mbar parciális nyomáson végeztük, csak az oxidációs idő, illetve a gáz izotópösszetétele változott. $^{16}\text{O}_2$ -tal jelzett oxidáció természetes izotópösszetételt, míg az $^{18}\text{O}_2$ -gáz 95%-osan dúsított oxigéngázt jelentett. A SiC-nak természetesen mind a SiC-C, mind pedig a SiC-Si oldalát megmértük.

Az első kísérletnél 5 óra $^{16}\text{O}_2$ -oxidációt 5 óra $^{18}\text{O}_2$ -gázban történő oxidáció követett [Vic00]. A mérés eredménye a 27. ábrán látható. A tiszta szilíciumhoz képest sokkal

vékonyabb oxidréteg képződött a SiC-on. A SiC két oldala a várákozásnak megfelelően – a kristály polárossága miatt – különbözőképpen oxidálódott, a szilíciummal borított (0001) felületen sokkal vékonyabb ^{18}O -tartalmú réteg képződött, mint a szénnel borított oldalon. Még ennél is lényegesebb, hogy míg a SiC (000 $\bar{1}$) felülete (szénnel borított oldala) a szilíciumhoz hasonló képet mutat, azaz a ^{18}O áthatol a meglévő oxidon és a SiC/SiO₂ határfelületen képződik az új oxid, addig a (0001) felületén csak egy csúcs látható. Ez utóbbira azonban két magyarázat is lehetséges. Az egyik az, hogy a SiC két oldala közt teljesen eltérő az oxidáció mechanizmusa, a másik pedig az, hogy annyira vékony rétegek keletkeztek, hogy a módszer felbontása nem elég jó ahhoz, hogy meg tudjuk különböztetni a felületi kicserélődési csúcstól a mélyben keletkezett új réteget.



27. ábra. Az ^{18}O mélységeloszlása az $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ magreakció 151 keV-nél fellépő keskeny rezonanciájával lett meghatározva. a) Az α -hozam energiafüggése. Az oxidáció először 5 órán át, 1100 °C, 100 mbar ^{16}O -ban történt, majd ezt követte egy ugyancsak 5 órás, 1100 °C-on, de 100 mbar ^{18}O -ban végzett oxidáció. Az összehasonlítás kedvéért egy ugyanilyen körülmények között oxidált tiszta Si-on kapott mélységeloszlását is feltüntettünk. Szimbólumokkal a méréseket, vonalakkal a SPACES-szimulációkat rajzoltam fel. A b) ábrán a SPACES-szimulációhoz feltételezett ^{18}O -koncentrációeloszlások. (1 μg/cm² tömbi SiO₂ sűrűséggel 4,5 nm oxidnak felel meg) [Vic00].

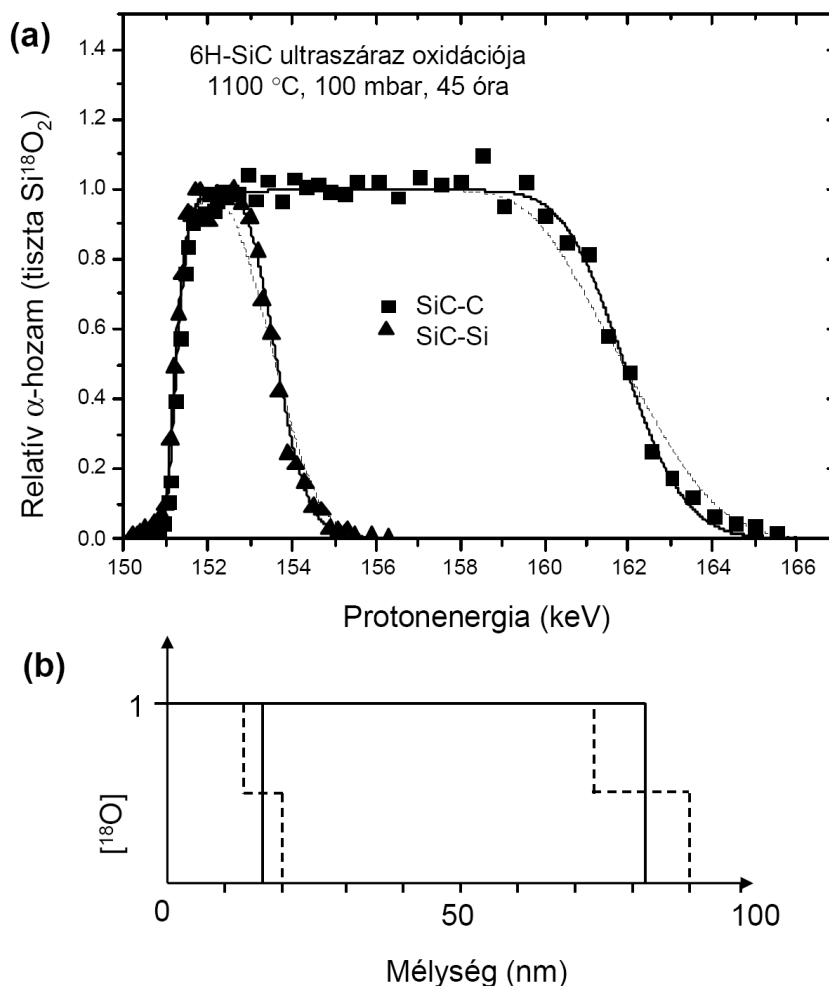


28. ábra. ^{18}O -profil a SiC Si-oldalán kétlépéses oxidáció után. Az oxidáció először 40 órán át $^{16}\text{O}_2$ gázban, majd ezt követően 5 órán át $^{18}\text{O}_2$ gázban történt. Az oxidációt mindkét lépésben 1100°C -on, 100 mbar nyomáson végeztük. Vonallal a SPACES-szimulációt tüntettem fel. Inzertben az ^{18}O koncentráció-eloszlása látható [Vic02].

Természetesen először ki kell zárunk a felbontási problémát, mielőtt új oxidációs mechanizmust javaslunk. Ez úgy lehetséges, ha vastagabb SiO_2 -réteget növesztünk. Ezért megismételtük az előző kísérletet úgy, hogy az első lépésben hosszabb (40 órás) oxidációs időt alkalmaztunk [Vic02]. A kísérlet eredményét a 28. ábra mutatja be. Megnövelve a nemrezonáns Si^{16}O_2 vastagságát, már két jól elkülöníthető csúcsot kapunk, ami arra utal, hogy elsősorban a mélységfelbontás gyengesége volt az oka annak, hogy az első kísérletben csak egy csúcsot láttunk a SiC (0001) felületén.

Az ^{18}O koncentrációeloszlásának meghatározása után (lásd a 27. b ábrát, illetve a 28. ábra inzertjét) újabb kérdések merülnek fel. Annak ellenére, hogy az $^{18}\text{O}_2$ -gáz 95 %-os tisztaságú volt, a SiC oldalain keletkezett „új” oxidréteg ennél lényegesen kisebb százalékban tartalmazott ^{18}O -at. A Si oxidációja során viszont – csak úgy, mint a korábbi kísérletekben (lásd pl. a 6. ábrát) – elértük a 95 %-os koncentrációjú oxidréteget. Az ^{18}O -tartalmú rétegben az ^{18}O koncentrációjának meghatározását befolyásolhatja az a körülmény is, hogy a SiO_2/SiC határfelület esetleg nem éles. Ekkor a határfelület érdessége többlet energiaelmosódást okozhat, és ez jelentkezhet a

koncentrácioprofil elmosódottságában is. A határfelület élességét a legjobban úgy határozhatjuk meg, hogy csak egy mindvégig tiszta $^{18}\text{O}_2$ -gázban oxidált minta SiO_2/SiC határfelületét vizsgáljuk.

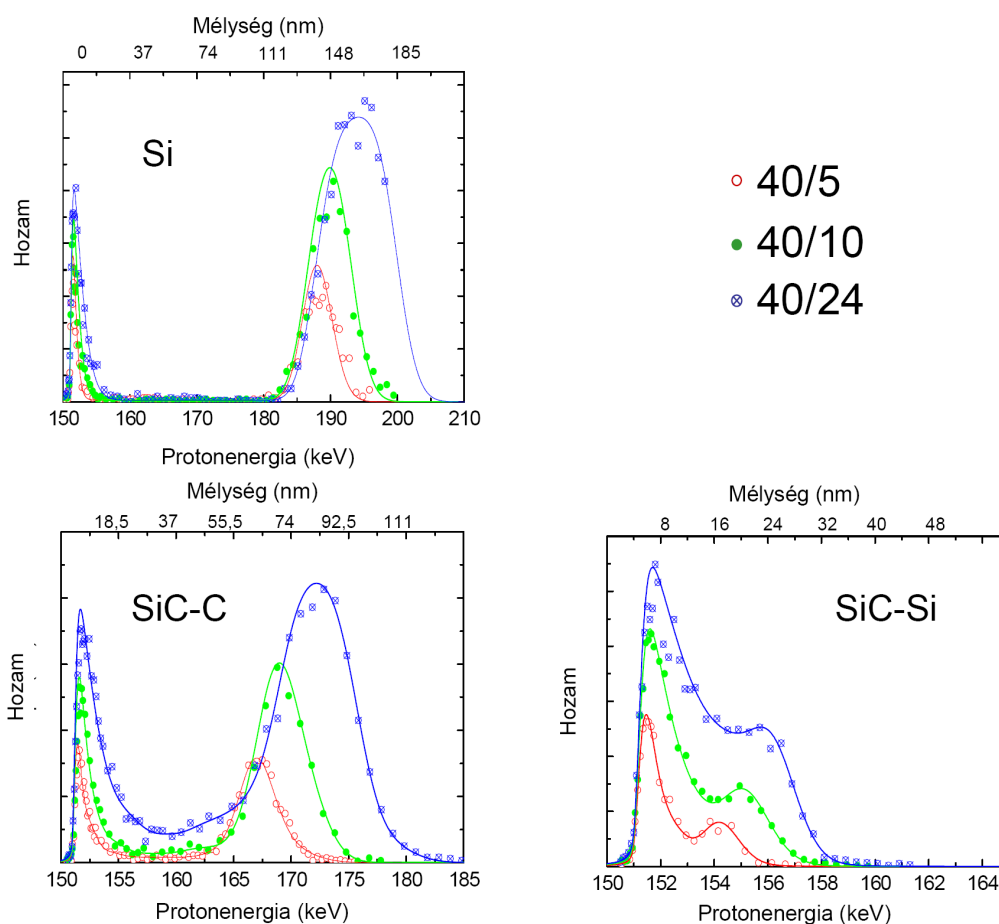


29. ábra. 45 órás, 1100°C -on, 100 mbar nyomáson, ^{18}O -ban történt oxidáció profilja. Az a) ábrán az $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ magreakcióból származó α -részecskék a Si-mintához viszonyított relatív hozamát ábrázoltuk. A mérések eredményét szimbólumokkal, a SPACES-számításokat vonalakkal ábrázoltuk. Az ábra b) részén a számításhoz használt ^{18}O -koncentrációeloszlást adtuk meg [Vic02].

Az így elvégzett kísérlet eredményét a 29. ábrán mutatom be. A SiC-ot és a kísérő szilíciumszeletet 45 órán keresztül, 1100°C -on, 100 mbar nyomáson ^{18}O -ban oxidáltuk. Az ábra a) részén a SiO_2/Si hozamára normáltuk a SiO_2/SiC hozamát [Vic02]. A mérési adatokon kétféle szimulációt is feltüntettünk. Folytonos vonallal éles határfelületet tételeztünk fel, míg szaggatott vonallal a SiO_2/SiC határfelület érdességét

egy 50%-os koncentrációjú átmeneti réteggel modelleztük. A b) ábrán a SPACES-szimulációkhoz tartozó koncentrációeloszlást mutatom be. A mérésekre kétségtelenül jobban illeszkedik az éles határfelülettel rendelkező szimuláció, így nincs okunk feltételezni, hogy a határfelület érdes lenne. Másrészt viszont a kísérlet eredményeképpen megállapíthatjuk, hogy a SiC mindkét felületén kialakuló oxidréteg ^{18}O -tartalma pontosan megegyezik a Si-on kialakuló oxid ^{18}O -tartalmával.

Miután kizártuk a határfelület érdességének lehetőségét, megnéztük, hogyan alakul a koncentrációeloszlás, ha a második oxidációs lépés hosszát megnöveljük. A 40 órás, ^{16}O -os oxidációt egy 5, 10, illetve 24 órás, ^{18}O -ban történő oxidáció követte. A mérés eredményét a 30. ábrán mutatom be.



30. ábra. ^{18}O -profilok kétlépésű oxidációknál. Az oxidáció első lépésben 40 órán át, ^{16}O -os, majd ezt követően második lépésben 5, 10, illetve 24 órán át, ^{18}O -ban történt. Az oxidációt mindkét lépésben 1100°C -on, 100 mbar nyomáson végeztük. Vonalakkal a SPACES-szimulációkat tüntettem fel.

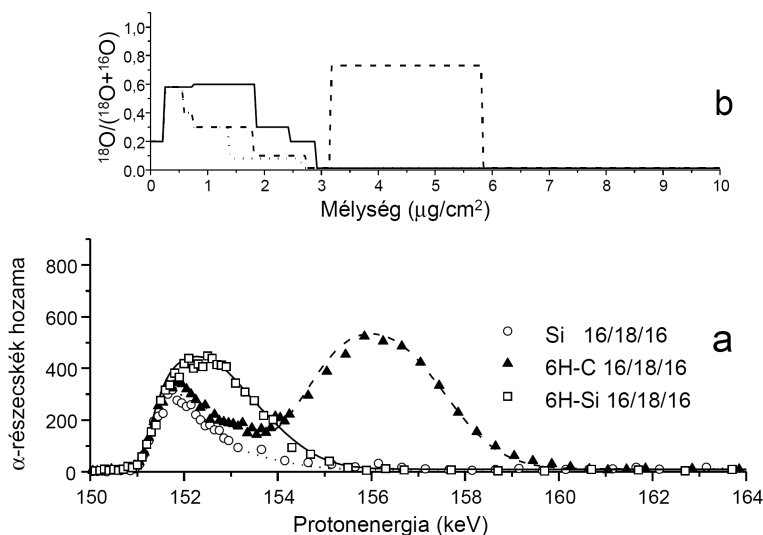
A kísérő szilíciumon a várakozásnak megfelelően a felületi kicserélődési csúcsot és a SiO_2/Si határfelületen egyre növekvő vastagságú oxidréteget találtunk. Ezen kívül nem figyelhetünk meg kicserélődést a már meglévő SiO_2 és az $^{18}\text{O}_2$ -gáz között. A SiC szénoldalán – lényegesen vékonyabb rétegekkel ugyan, de szintén a határfelületen – egyre vastagabb rétegeket találtunk. Itt már jelentős mennyiségű ^{18}O van a korábban kialakult ^{16}O -tartalmú oxidban, míg a szilíciumoldalon a kicserélődés már jelentősebbnek tűnik, mint az oxidnövekedés. Ez arra utal, hogy az oxidáció során valamilyen folyamat képes a már kialakult Si^{16}O_2 és az újonnan kialakult Si^{18}O_2 oxigéntartalmának összekeverésére. A következőkben arra keressük a választ, hogy ez a folyamat lehet-e önmagában az oxid felületén fellépő felületi kicserélődés, vagy további folyamatokat kell figyelembe venni.

A szilícium és a SiC szénoldalának felületi kicserélődési csúcsai (lásd a 27. ábrát) szinte teljesen azonosak. A szilíciumoldalán viszont – mivel nem különül el rendesen a határrétegnél felépülő rétegtől – ez nem állapítható meg. A kicserélődés vizsgálatához ezért egy harmadik oxidációs lépést is alkalmaztunk. A mintákat először 5 órán át ^{16}O -ban, majd 5 órán át ^{18}O -ban, végül 1 órán át ^{16}O -ban oxidáltuk. Az eredményt a 31. ábrán mutatom be. Az ábrán megfigyelhető, hogy a minta felületén ($0\text{--}0,5\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$, kb. az első 2 nm-en) az oxigéneloszlások szinte azonosan indulnak. Ezt csak megerősíti, ha a korábban már a 27, illetve 31. ábrán bemutatott két, illetve háromlépcsű oxidációs méréseket hasonlítjuk össze, ahogyan ezt a 32. ábra mutatja. Ezen az ábrán szintén jól látható, hogy mindkét esetben csak a minta felületén változott meg az eloszlás. Ez az eredmény azt sejteti, hogy az előzőekben említett és a 30. ábrán bemutatott kétlépcsű oxidációs kísérleteknél a vastagabb oxidokban történt kicserélődést nem a felületi kicserélődés okozza.

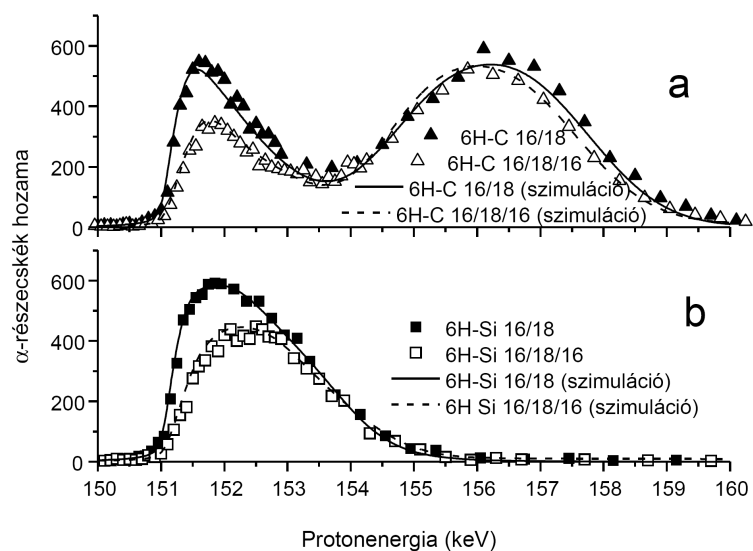
További két- és háromlépcsű oxidáció utáni ^{18}O -eloszlásokat mutat be a 33. ábra. Ennél a kísérletnél hosszabb volt a harmadik oxidációs lépés, hogy a réteghatárnál fellépő változásokat is tanulmányozni lehessen [Tri04]. Az oxidáció itt is $1100\ ^\circ\text{C}$ -on, 100 mbar nyomáson történt: először 40 órán át $^{16}\text{O}_2$ gázban, majd 5 órán át $^{18}\text{O}_2$ gázban, a harmadik lépés 24 órán át ismét $^{16}\text{O}_2$ gázban. Tiszta szilíciumban csak a felületi kicserélődési csúcs változása figyelhető meg. A SiC-nál viszont a mélyben levő csúcs változása is markáns. Ez arra utal, hogy a kialakult SiO_2 -ban levő oxigén képes mozogni. Ez a mozgás vagy hibákon keresztül történhet, vagy pedig a kifelé vezető úton

a diffundáló CO léphet időnként kölcsönhatásba az oxiddal és cserélheti ki az oxigénatomokat.

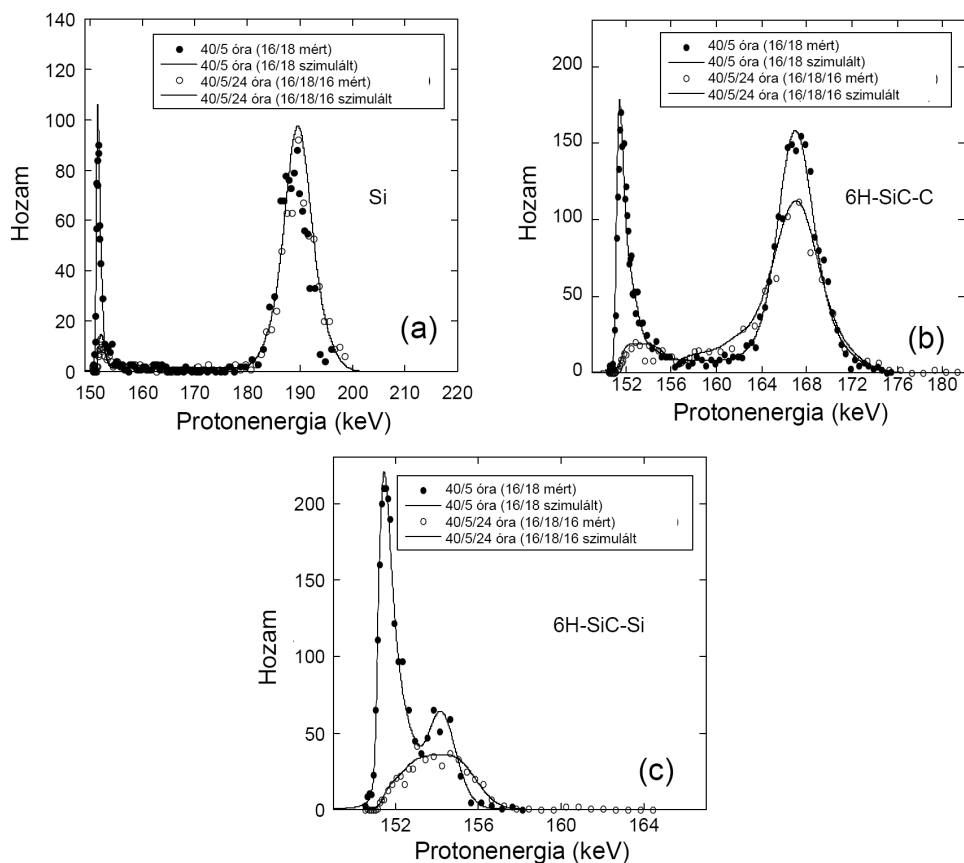
A SiO₂-ban a hibák jelenléte annak ellenére nem zárható ki, hogy lényegében semmilyen különbséget nem láttunk a szilíciumon, illetve a SiC oldalain kialakuló oxidokban. A felületi kicserélődés pl. igen érzékeny az oxid szerkezetére, de itt sem láttunk lényegi különbséget. Az összetételükön kívül a sűrűségük, illetve optikai tulajdonságaik között sincs lényegi különbség, mint ezt a következő fejezetben fogom megmutatni. A szénmonoxid SiO₂-dal való kölcsönhatását azóta izotóppal jelölt (¹³C¹⁸O) gáz alkalmazásával vizsgálták [Cav09], és megmutatták, hogy a CO valóban képes kicserélni oxigénjét a SiO₂ oxigénjével. Így ezért azzal zárhatom ezt a fejezetet, hogy erősen valószínűsíthető, hogy a szénmonoxid a felelős a SiC-on kialakult oxidban a megfigyelt ¹⁸O/¹⁶O keveredésért.



31. ábra. Az ¹⁸O mélységeloszlása az ¹⁸O(p, α)¹⁵N magreakció 151 keV-nél levő keskeny rezonanciával. a) Az α-hozam energiafüggése. Az oxidáció először 5 órán át ¹⁶O-ban, majd 5 órán át ¹⁸O-ban, végül egy 1 órán át ismét ¹⁶O-ban történt 1100 °C-on, 100 mbar nyomáson. Egy ugyanilyen körülmények között oxidált tiszta Si-on kapott mélységeloszlás elejét is feltüntettünk, hogy a kicserélődési csúcs alakját összehasonlíthassuk. Szimbólumokkal a méréseket, vonalakkal a SPACES-szimulációkat rajzoltam fel. A b) ábrán a SPACES-szimulációhoz feltételezett ¹⁸O-koncentrációeloszlások láthatók. (Folytonos vonallal a 6H-SiC Si-oldalát, szaggatott vonallal a 6H-SiC C-oldalát, pontvonallal a tiszta szilíciumot jelöltem. 1 μg/cm² rétegvastagság a tömbi SiO₂ sűrűségével számolva 4,5 nm oxidnak felel meg.) [Vic00].

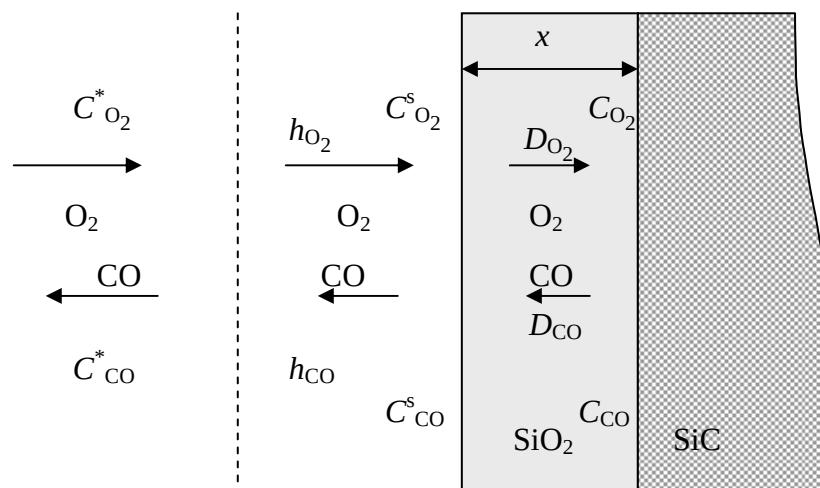


32. ábra. A 27., illetve a 31. ábrán bemutatott mérési eredmények összehasonlítása. A két, illetve háromlépésű oxidáció összehasonlítása [Vic00].



33. ábra. Két- és háromlépéses oxidációk összehasonlítása. Az oxidáció 1100 °C-on, 100 mbar nyomáson először 40 órán át $^{16}\text{O}_2$ gázban, majd 5 órán át $^{18}\text{O}_2$ gázban, a harmadik lépés 24 órán át ismét $^{16}\text{O}_2$ gázban történt. Az a) ábra a tiszta szilíciumon, a b) a SiC C-oldalán, míg a c) a SiC Si-oldalán kialakult eloszlásokat mutatja [Tri04].

3.2.2. Oxidációs kinetika



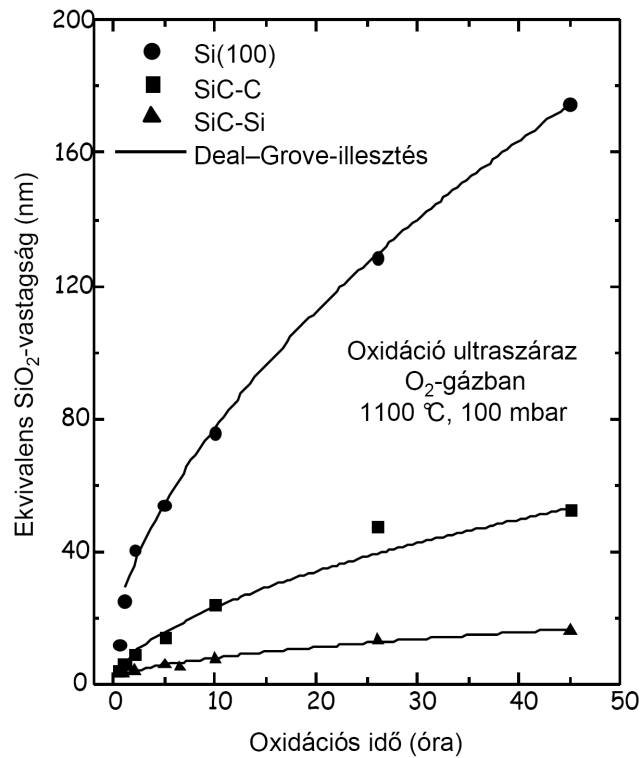
34. ábra. A SiC oxidációja során fellépő folyamatok.

Az oxidációs mechanizmus alapján a Si oxidációs lépései általánosíthatók SiC-ra; ezt szemlélteti a 34. ábra. A külső oxigénatmoszférából, amelyet a $C^*_{O_2}$ gázegyensúlyi koncentrációval jellemzünk, a h_{O_2} sebességű gáztranszport szállítja az oxigént a mintához. A mintában az oxigénkoncentráció a mintában az oxidréteg külső felületén kialakult $C^s_{O_2}$, illetve a SiO₂/SiC határfelületén kialakult C_{O_2} koncentráció között változik. Az oxidrétegben az oxigéndiffúziót a D_{O_2} diffúziós együtthatóval jellemezzük. Eddig az oxidáció mechanizmusa hasonló a szilíciuméhoz, mint az 2. ábrán látható. A határfelületen viszont két reakció is lezajlik: egyrészt SiO₂, másrészt pedig CO keletkezik. Ezt a két reakciót a K_f illetve K_r reakciósebességekkel jellemezhetjük. A keletkezett CO ezután diffúzióval jut ki a mintából. A szénmonoxidra vonatkozó koncentrációkat, gáztranszportsebességet, illetve diffúziós együtthatót CO alsóindexszel jelöltem.

Oxidációs kinetikai vizsgálatok $^{18}O_2$ -gázzal

A SiC oxidációs kinetikájának vizsgálatát – a mechanizmus vizsgálatával egy időben – 1100 °C hőmérsékleten, 100 mbar nyomású, száraz ^{18}O -gázban különböző ideig tartó oxidációk során keletkező oxidrétegek vastagságainak mérésével kezdtük [Vic02]. Itt

valójában a rétegbe épült ^{18}O -atomok számát határoztuk meg és ezt a tömbi SiO_2 sűrűségével számítottuk át rétegvastagsággá; ezt a továbbiakban ekvivalens oxidrétegnek nevezzük. A mérés eredménye a 35. ábrán látható. A legvastagabb oxidrétegeket a tiszta Si-on mértük; ennek kb. harmadát a SiC C-felületén, míg a legvékonyabb réteg a SiC Si-felületén alakult ki.



35. ábra. Oxidációs kinetika meghatározása 100 mbar nyomáson, 1100 °C-on [Vic02].

Mivel a SiC oxidációs mechanizmusa hasonlít a szilíciuméra, ezért első lépésben a szilícium oxidációjánál bevált Deal–Grove-moddal próbáltuk meg értelmezni a méréseket. A vastagságokra a (2) egyenlettel megadott lineáris-parabolikus növekedést illesztettünk. A 35. ábrán az illesztett görbéket is felrajzoltuk. A SiC-on kapott oxidvastagságok – hasonlóan a tiszta Si oxidációjához – viszonylag jól leírhatók ezzel a modellel (azaz egy parabolikus függvényvel). Ez arra utal, hogy az oxidképződés itt is diffúzióvezérelt folyamat. Ez a mérés viszont egy sor további kérdést vet fel.

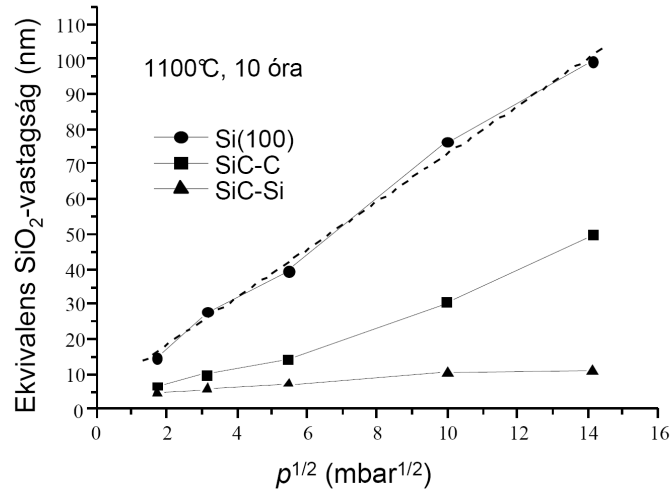
Ha az oxidréteg vastagsága az oxidációs idővel egyenesen arányos lenne, akkor érthető lenne, hogy a különböző kristályfelületeken különböző reakciósebesség-értékeket kapunk. Itt viszont mindhárom görbe erősen eltér az egyenestől. Ha az oxigén diffúziója

a meghatározó, akkor miért látunk ekkora különbséget a szilícium és a SiC oxidációja közt? Ha a CO diffúziója lenne a korlátozó lépés, akkor miért látunk különbséget a SiC két oldala között? Hogy ezekre a kérdésekre választ kapjunk, további kísérletekbe kezdtünk. Hogy meggyőződjünk a Deal–Grove-modell SiC oxidációjára való alkalmazhatóságáról, ellenőriztük azt, hogyan függ a keletkezett oxidréteg vastagsága az oxigén nyomásától.

A kísérlethez az oxidáció 1100 °C-on, 10 órán keresztül történt különböző nyomású $^{18}\text{O}_2$ -gázban. A maximális nyomás 200 mbar volt; technikai okokból nagyobb nyomást nem tudtunk elérni. A mérés eredményét a 36. ábra mutatja be. A Deal–Grove-modell szerint a diffúzióvezérelt folyamat esetén a nyomás négyzetgyökével arányos a rétegvastagság ($x \sim p^{1/2}$). Ez az egyenes viszont csak a szilíciumon képződött rétegvastagságokra illeszthető (szaggatott vonal). A SiC C-oldalán a rétegvastagság a nyomással ($x \sim p$), míg a SiC Si-oldalán a nyomás negyedik gyökével arányos ($x \sim p^{1/4}$) [Vic02].

Ez az eredmény kétféleképpen értelmezhető: vagy a modell nem alkalmas az eredmények leírására, vagy pedig a rétegek voltak még túlságosan vékonyak ahhoz, hogy a diffúzió legyen a meghatározó az oxidáció során. Ha elfogadjuk, hogy a szilíciumon már a legkisebb nyomáson is a diffúzió határozta meg a rétegvastagságot, akkor azt látjuk, hogy az oxidréteg kb. 15 nm vastag volt. A SiC Si-oldalán még a legnagyobb nyomáson sem érjük el ezt a rétegvastagságot; és még a SiC C-oldalán is csak az két-három legmagasabb nyomásértéken kialakult vastagság tartozhat ebbe a tartományba. Ebből a kísérletből ezt persze nem lehet biztosan kijelenteni, mert elég önkényes, hogy mi az a legvékonyabb réteg, amely a tisztán diffúziós tartomány eléréséhez szükséges.

Ezért mindenképpen vastagabb rétegeken, nagyobb nyomásokon kellett megismételni a fenti kísérletet. Mivel erre Párizsban nem volt lehetőségünk, a kísérletet – kissé más körülmények között – itthon végeztük el. Megerősítette elgondolásunkat, hogy munkánkkal párhuzamosan Song és munkatársai a SiC oxidációjának leírására az ún. módosított Deal–Grove-modell használatát javasolták [Son04]; ezt röviden ismertetem, mivel mérésünk értelmezése során már fel fogom használni a módosított Deal–Grove-modellt.



36. ábra. Az oxidvastagság nyomásfüggése. Az oxidáció 1100 °C-on, 10 órán keresztül történt különböző nyomású oxigéngázban. A Deal–Grove-modell szerint a diffúzióvezérelt oxidnövekedés esetén a nyomás négyzetgyökével arányos a rétegvastagság. Ez csak a Si-on képződött rétegvastagságokra illeszthető (szaggatott vonal) [Vic02].

A módosított Deal–Grove-modell

Song és munkatársai a Deal–Grove-modell módosítása során figyelembe vették a CO keletkezéséhez szükséges oxigén mennyiségét is:



Ennek alapján a 34. ábra jelölésével a (2) egyenlet A illetve B paraméterét a következőképpen módosították:

$$A = \frac{1 + \frac{1,5K_f}{h_{\text{O}_2}} + \frac{K_r}{h_{\text{CO}}}}{\frac{1,5K_f}{D_{\text{O}_2}} + \frac{K_r}{D_{\text{CO}}}} \quad (31)$$

$$B = \frac{(K_f C_{\text{O}_2}^* - K_r C_{\text{CO}}^*) / N_0}{\frac{1,5K_f}{D_{\text{O}_2}} + \frac{K_r}{D_{\text{CO}}}} \quad (32)$$

Ebből a lineáris növekedési állandó:

$$B/A = \frac{(K_f C_{O_2}^* - K_r C_{CO}^*)/N_0}{1 + \frac{1,5K_f}{h_{O_2}} + \frac{K_r}{h_{CO}}} \approx \frac{C_{O_2}^*}{N_0} K_f \quad (33)$$

ahol a közelítésnél figyelembe vettük, hogy $h_{O_2} \gg K_f$, illetve $h_{CO} \gg K_r$, továbbá, hogy az oxidáció során a szénmonoxid egyensúlyi koncentrációja elhanyagolható: $C_{O_2}^* \gg C_{CO}^*$. Ez azt jelenti, hogy a lineáris tartományban a felület reakciósebessége a meghatározó. K_f értéke a különböző kristálytani irányokra természetesen különböző lehet.

A diffúzió által meghatározott folyamatoknál két határesetet érdemes megvizsgálni: mi történik, ha az O_2 diffúziója, illetve a CO diffúziója a korlátozó folyamat. Amennyiben az oxigén diffúziója a meghatározó ($K_f/D_{O_2} \gg K_r/D_{CO}$):

$$B = \frac{C_{O_2}^*}{1,5N_0} D_{O_2} \quad (34)$$

Ezzel – az 1,5-ös osztótól eltekintve – lényegében visszakaptuk a szilícium parabolikus növekedési állandóját. Ha a szénmonoxid diffúziója a korlátozó lépés ($K_f/D_{O_2} \ll K_r/D_{CO}$), akkor a

$$B = \frac{K_f C_{O_2}^*}{K_r N_0} D_{CO} \quad (35)$$

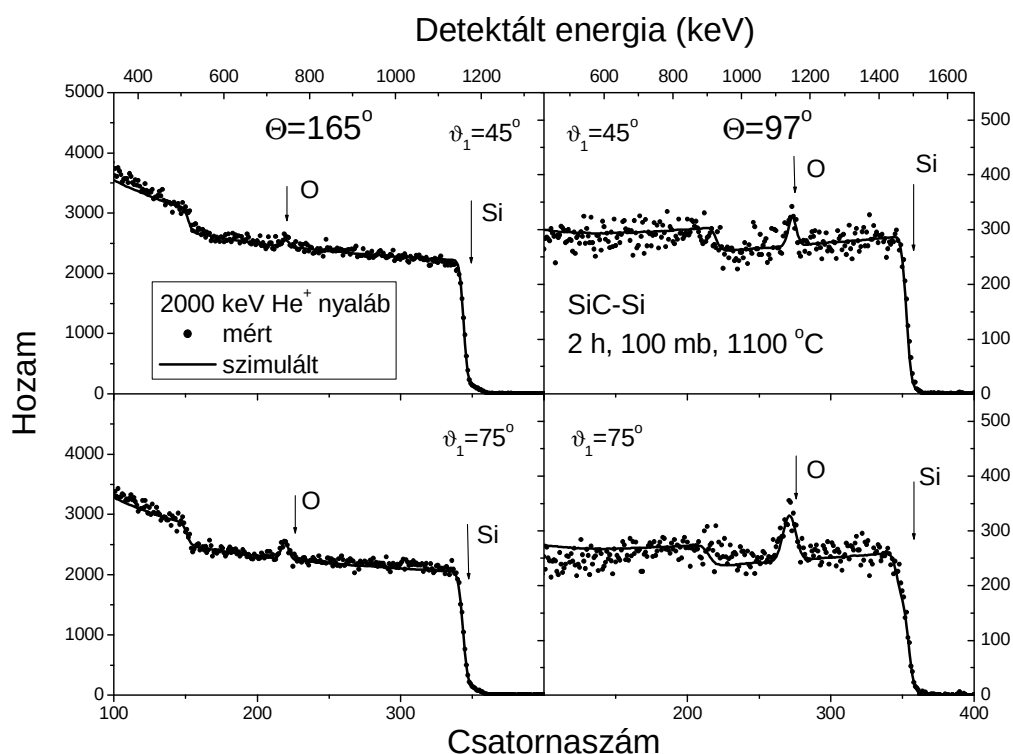
kifejezéshez jutunk. Ez utóbbi eredmény érdekessége, hogy amennyiben a szénmonoxid diffúziója a meghatározó az oxidáció során, akkor ez tartalmazza a reakciósebességeket is, ami azt jelenti, hogy különböző kristálytani felületeknek különböző lehet a parabolikus növekedési állandója is.

Oxidációs kinetikai vizsgálatok ^{16}O -tal

A SiC oxidációja száraz Ar- O_2 -keverékben 1000 mbar nyomáson 1100 °C-on történt [Szi08]. Az O_2 -gáz parciális nyomását a 100–1000 mbar tartományban, az oxidációs időt pedig fél óra és 45 óra közt változtattuk. Minden egyes oxidációs kísérlet alkalmával egyidejűleg egy Si(100) szeletet is oxidáltunk.

Az oxidréteg vastagságát mind 2 MeV $^4He^+$ -RBS-sel, mind spektroszkópiai ellipszometriával (SE) meghatároztuk. A pontos rétegvastagság megállapítása érdekében az RBS-spektrumokat 45° és 75° döntési szögnél egyszerre két detektorral,

165° illetve 97°-os szóródási szögnél, Cornell-geometriájú detektorokkal vettem fel és a négy spektrumot ugyanazzal a rétegszerkezettel értelmeztem. A döntési és szóródási szögeket úgy választottam meg, hogy valamelyik geometria optimális legyen a különböző – a legvékonyabbtól a legvastagabbig terjedő – oxidrétegek vastagságának meghatározására. Példaként a SiC Si-felületén 2 órás, 100 mbar parciális nyomáson végzett oxidálás során kialakult oxidréteg spektrumait a 37. ábrán mutatom be. A kísérletsorozatban az összes oxidréteget tisztának találtam (kimutatható mennyiségben szennyező nem épült be), továbbá a Si:O arány 1:2-nek bizonyult.

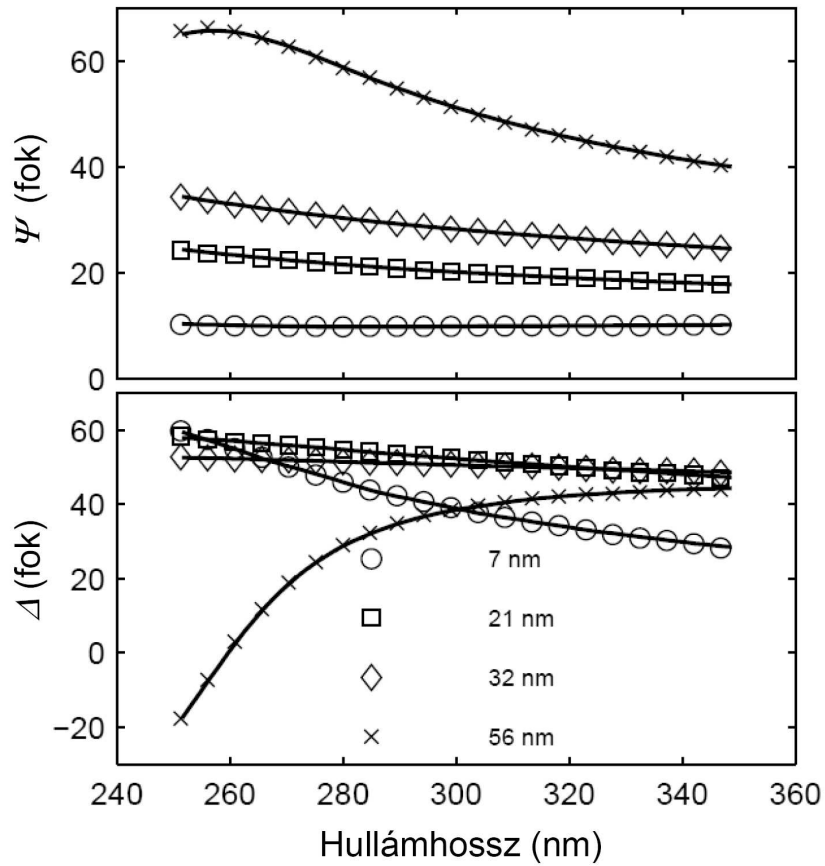


37. ábra. Tipikus RBS-spektrumok. A mérést 2 MeV-es He-nyalábbal végeztem 45° és 75° döntési szögnél, 165° illetve 97° fokban szóródási szögű, Cornell-geometriájú detektorokkal. A négy spektrumot ugyanazzal a rétegszerkezettel értelmeztem. A mérések geometriáját úgy választottam, hogy az oxidréteg vastagsága a legvékonyabbtól a legvastagabbig pontosan meghatározható legyen. Az ábrán az egyik legvékonyabb oxidréteg, a SiC Si-oldalán 2 óra alatt 100 mbar nyomáson kialakult $2,3 \times 10^{16}$ at/cm² vastagságú oxidréteg spektruma látható. Ez a rétegvastagság – a SiO₂ tömbi atomsűrűségével átszámolva – 3,4 nm ekvivalens oxidrétegnek felel meg [Szi08].

A mért és illesztett SE-spektrumokat két különböző modellel is értelmeztük. Először egy egyrétegű modellt alkalmaztunk, amelynek törésmutatóját a szokásos Cauchy-diszperzióval írtuk le:

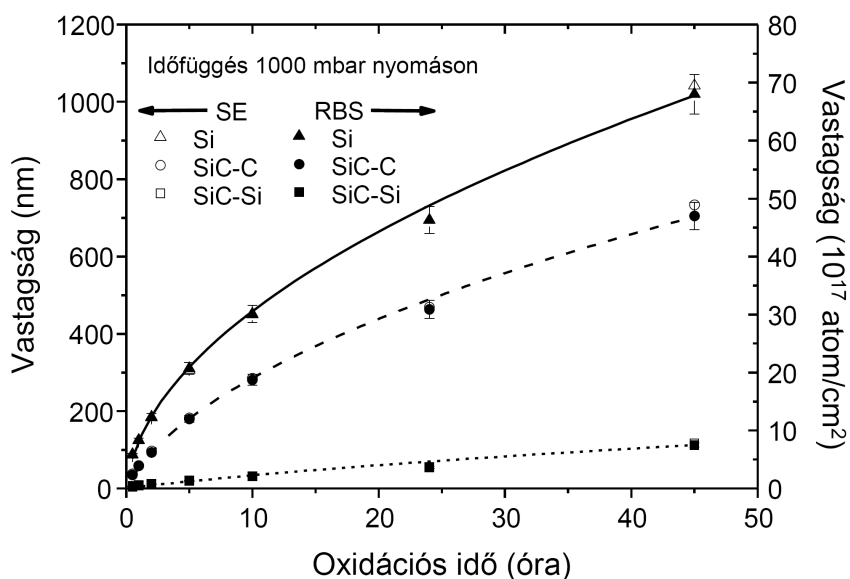
$$n = C_1 + C_2/\lambda^2 + C_3/\lambda^4, \quad k = 0, \quad (36)$$

ahol n és k a törésmutató valós és képzetes része, λ a fény hullámhossza, C_1, C_2 , és C_3 pedig a Cauchy-paraméterek. A mi illesztésünkénél a C_3/λ^4 tag elhanyagolhatónak adódott, mert bevezetése már nem javított lényegesen az illesztés jóságán. Ezért C_3 -at nullának állítottuk be, és az illesztés során értékét rögzítettük. A 38. ábra a SE-mérések tipikus spektrumait mutatja be.



38. ábra. A SiC Si-oldalán kialakult oxidrétegek mért és illesztett SE-paraméterei. A méréseket 70° -os beesési szögnél végeztük. A törésmutatót a Cauchy-egyenlettel ($n = C_1 + C_2/\lambda^2$) határoztuk meg. A jobb láthatóság kedvéért csak minden harmadik pontot rajzoltuk fel [Szi08].

A 39. ábra a 1000 mbar O_2 parciális nyomáson és 1100 °C-on kialakult oxidrétegek vastagságát mutatja be az oxidációs idő függvényében. Az ábrán mind az SE-, mind pedig az RBS-eredményeket feltüntettem. Mivel az ábra jobb és bal oldali skáláját a SiO_2 tömbi sűrűségével feleltettem meg egymásnak ($66,7 \times 10^{17}$ at/cm² felel meg 1000 nm-nek), az SE- és RBS-módszerrel meghatározott vastagságadatok egyezése egyben igazolja, hogy a vastagabb rétegekre a tömbi sűrűség már alkalmazható, függetlenül attól, hogy milyen hordozón alakult is ki az oxidréteg. A rétegvastagságokra a (2) egyenlet alapján illesztett görbéket is felrajzoltam. Az illesztett paraméterek értékeit a II. táblázat tartalmazza. Az illesztés során a natív oxidréteg vastagságát nem illesztettük; értékét rögzítettük a korábban már meghatározott rétegvastagság [Zol00] értékénél. Az illesztett értékek a kísérleti hibán belül megegyeznek szilícium esetén az eredeti Deal–Grove-modell paramétereivel [Dea65], míg SiC esetén a Song és munkatársai által közölt paraméterértékekkel [Son04].



39. ábra. Az oxidrétegek vastagsága az oxidációs idő függvényében. A rétegvastagságokat SE-vel és RBS-sel is meghatároztuk. Folytonos, szaggatott és pontvonallal rendre a Si, SiC-C, illetve a SiC-Si adatokra a (2) egyenlettel illesztett görbéket tüntettem fel. Az illesztés paramétereit az II. táblázat tartalmazza. Az ábrán jobb és bal oldali skálát a tömbi sűrűség köti össze (1000 nm $66,7 \times 10^{17}$ atom/cm² vastagságnak felel meg) [Szi08].

A Si és SiC oxidációját leíró Deal–Grove-, illetve a módosított Deal–Grove-modell 1:1,5 arányt jósol a B parabolikus növekedési állandóra, amennyiben az oxidáció során az oxigén diffúziója a növekedés korlátozó tényezője. Mérésünk szerint ez az arány a SiC C-oldalának esetében $0,58 \pm 0,03$ volt, ami jelentősen elmarad az $1:1,5=0,67$ értéktől. Ezért levonhatjuk azt a következtetést, hogy az oxidréteg növekedését még a leggyorsabb oxidnövekedést mutató SiC C-oldalán sem tisztán az oxigén diffúziója határozza meg.

II. táblázat. A Deal–Grove-modell illesztési paramétereit. Csak az A és a B paramétert illesztettük. Az x_0 natív oxidréteg vastagságát a [Zol00] irodalom alapján rögzítettük.

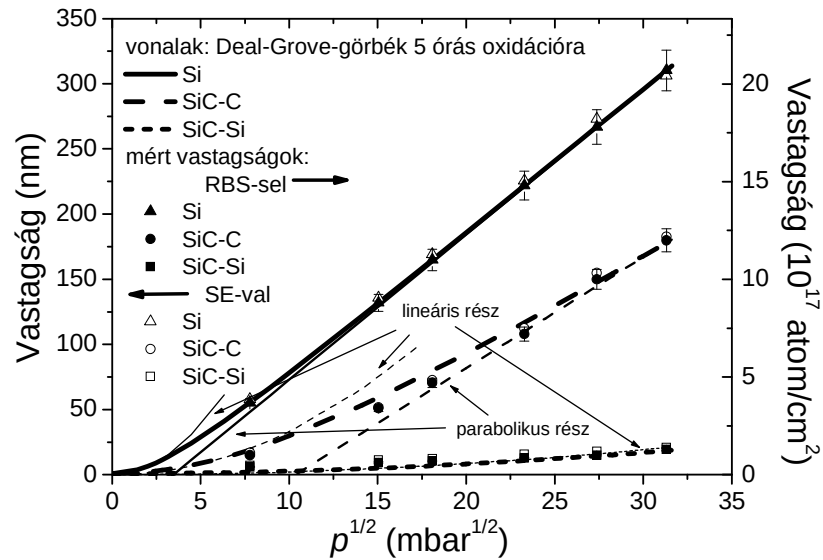
anyag	A ($\mu\text{m}/\text{óra}$)	B ($\mu\text{m}^2/\text{óra}$)	x_0 (nm)
Si	$0,081 \pm 0,011$	$0,0248 \pm 0,0005$	0,8
SiC-C	$0,219 \pm 0,017$	$0,0144 \pm 0,0004$	0,8
SiC-Si	$0,195 \pm 0,069$	$0,0008 \pm 0,0002$	0,8

Az oxidréteg vastagságának nyomásfüggését a 40. ábrán mutatom be. Az oxidációt 1100°C -on, 5 órán keresztül különböző parciális nyomásokon végeztük. A rétegvastagságokat SE-vel, illetve RBS-sel is meghatároztuk. A kísérlet során kiderült, hogy a beállított oxigén parciális nyomása néhány esetben eltért a nominálistól, ezt a szilícium oxidációja alapján korrekcióba vettük.

A módosított Deal–Grove-modell szerint a B parabolikus növekedési állandó arányos a $C_{\text{O}_2}^*$ -vel, az O_2 -gáz egyensúlyi koncentrációjával, ami viszont arányos az oxigén p parciális nyomásával.

$$B(p, T) = \frac{p}{1000 \text{ mbar}} B(1000 \text{ mbar}, T) \quad (37)$$

Az A paraméter viszont független a nyomástól. A modell által jósolt rétegvastagságokat szintén felrajzoltam, külön feltüntetve a tiszta lineáris és tiszta parabolikus növekedési tartományokat is. Ennek alapján megállapíthatjuk, hogy 15–20 nm alatt a rétegnövekedés tisztán lineáris. Ez magyarázza, miért volt nehezen értelmezhető az $^{18}\text{O}_2$ -gázban végzett oxidáció kinetikájának nyomásfüggő vizsgálata.



40. ábra. Az oxidréteg vastagsága az oxidáció parciális nyomásának függvényében. A rétegvastagságokat SE-vel és RBS-sel is meghatároztuk. Folytonos, szaggatott és pontvonallal rendre a Si, SiC-C, illetve a SiC-Si esetére a módosított Deal–Grove-modellből számolt rétegvastagságokat tüntettük fel. Vékonyabb vonalakkal a tisztán lineáris, illetve parabolikus tartományt is jelöltük [Szi08].

A tiszta parabolikus tartományt szilíciumnál 100 nm-nél, a SiC C-oldalán 150 nm-nél vastagabb rétegeknél érjük el. A két tartomány között egy átmeneti tartomány figyelhető meg. Az átmeneti tartomány a lineáris és parabolikus növekedési állandó arányától függ, ezért ennek alakja teljesen különböző a tiszta szilícium és a SiC C-oldala között.

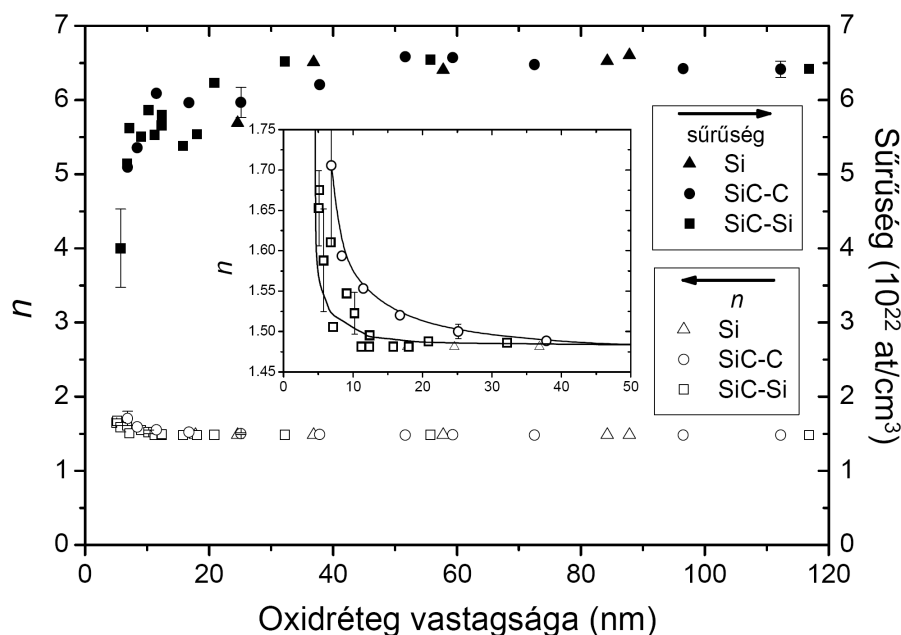
Az RBS a t_{RBS} rétegvastagságokat az ionok fékeződésén keresztül atom/cm^2 -ben határozza meg. Ez az atomsűrűség ismeretében számítható át t_g geometriai vastagsággá (metrikus egységekké).

$$t_g(\text{cm}) = t_{RBS}(\text{atom}/\text{cm}^2) / \rho(\text{atom}/\text{cm}^3) \quad (38)$$

Amennyiben az RBS-rétegvastagság mellett más módszerrel (például röntgenreflektometriával, vagy SE-vel) meghatározzuk a geometriai vastagságot is, akkor a (38) egyenletből a ρ atomsűrűség határozható meg [Szi97b, Pin97, Bud06, Bud07].

A 41. ábrán a kialakult oxidréteg vastagságának függvényében az így meghatározott atomsűrűséget és az SE-kiértékeléskor kapott törésmutató-értékeket rajzoltuk fel. A

30 nm-nél vastagabb oxidrétegek esetén a sűrűség és a törésmutató értékére is a tömbi SiO_2 értékeit kaptuk. Mint már említettem, ez az oka annak, hogy az SE- és RBS-mérések jól egyeznek a 39. és a 40. ábrán.

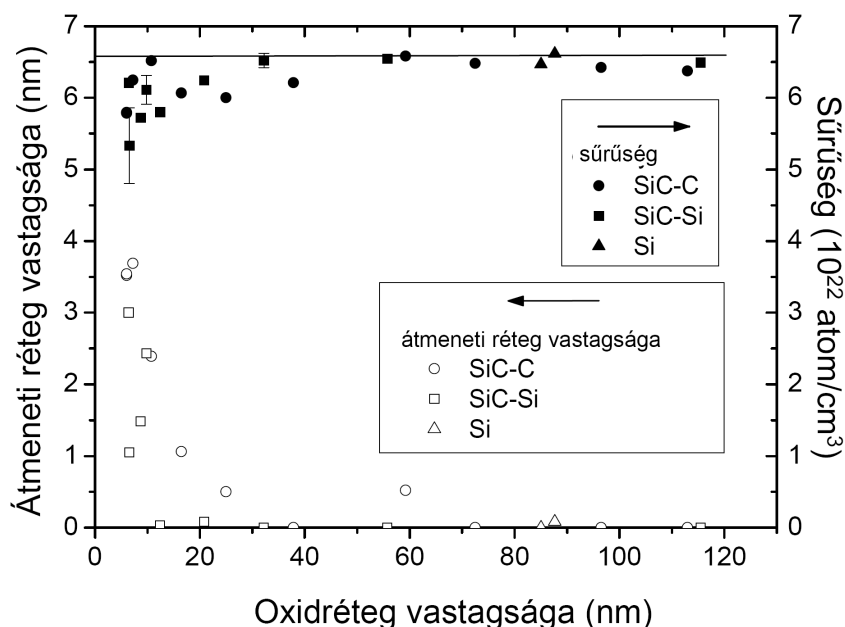


41. ábra. A törésmutató és az atomi sűrűség az oxidréteg vastagságának függvényében. A törésmutatót az egyrétegű modellel a Cauchy-képlet (36) egyenlet alapján illesztettük. Inzertben a törésmutató-görbék elejét nagyítottuk ki. A vonalak csak a szemet vezetik [Szi08].

A törésmutató értéke 30 nm alatt a SiC-nak mind a C-, mind a Si-oldalán a rétegvastagság csökkenésével növekvő tendenciát mutat; azonos vastagságnál a C-oldalon kialakult réteg törésmutatója lényegesen nagyobb, mint a Si-oldalon kialakult rétegé. Hasonló effekteket találtak szilícium esetén is [Ire05, Pat05], amit amorf, nem-stöchiometrikus oxidréteg (a-SiO_x) kialakulásával magyaráztak. Hasonló magyarázat elvileg itt is elképzelhető lenne, az ezzel párhuzamosan csökkenő atomsűrűség viszont ennek ellentmondani látszik.

Hasonló átmeneti réteget okozhat az is, ha a SiC/SiO₂ határfelület érdekes. Ezt úgy írhatjuk le, ha egy SiO₂ réteg mellett egy átmeneti réteget is bevezettünk, ami 50%-ban SiO₂-t, 50%-ban SiC-ot tartalmaz. Az átmeneti réteg törésmutatóját az effektívközeg-közelítéssel határoztuk meg, míg a réteg vastagsága szabad paraméter volt. A kialakult oxidréteg vastagságánál ekkor figyelembe vettük az átmeneti réteget is; az által, hogy a

SiO₂ réteg vastagságához hozzáadtuk még az átmeneti réteg vastagságának a felét is. Ezzel a modellel is kiértékeljük a méréseket. A 30 nm-nél vastagabb oxidrétegekre ez modell is az előzőhöz hasonló rétegvastagságokat adott; az átmeneti réteg elhanyagolható volt. Vékonyabb rétegeknél az oxidréteg vastagságára kb. 5%-kal alacsonyabb értékeket kaptunk, mint az egyrétegű modellel. A kiértékelés eredményét a 42. ábrán mutatom be.



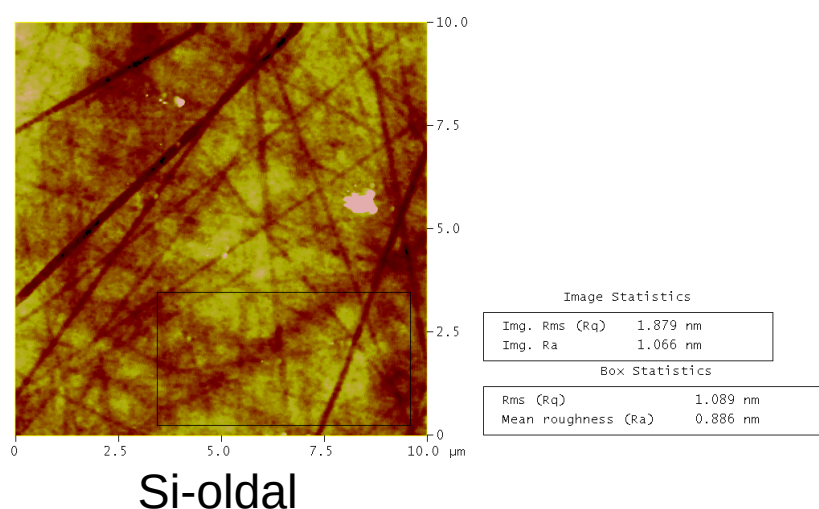
42. ábra. A kétrétegű modellel történt kiértékelés eredménye, a sűrűség, illetve az átmeneti réteg vastagsága. Az oxidréteg vastagságát úgy határoztuk meg, hogy a SiO₂ réteg vastagságához hozzáadtuk az átmeneti réteg vastagságának felét [Szi08].

Az átmeneti réteg vastagsága 20–30 nm-nél vékonyabb rétegek esetén erősen függ az oxidréteg vastagságától. A SiC Si-, illetve C-oldalán kialakult oxidrétegeknél az átmeneti réteg vastagságának maximuma 3, illetve 3,7 nm.

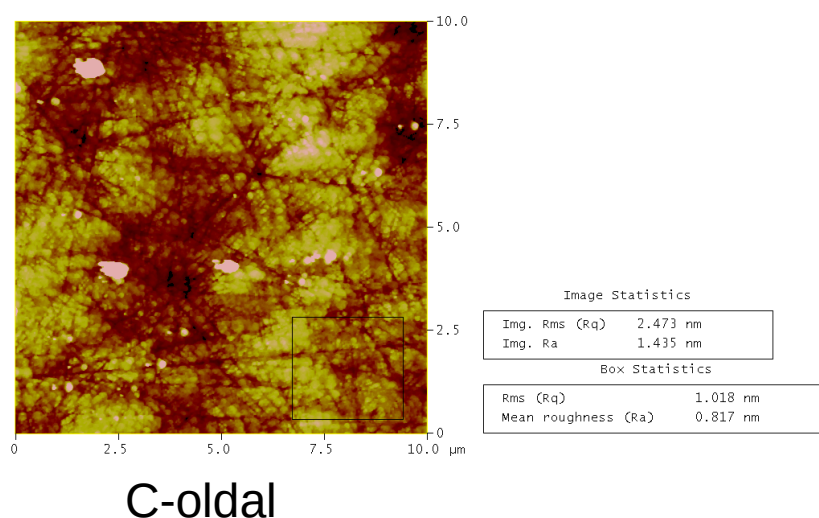
A SiC/SiO₂ határfelületének durvaságát nehéz pontosan megbecsülni, de jó közelítés lehet az, ha meghatározzuk a hordozó oxidálás előtti felületi durvaságát és feltételezzük, hogy a néhány nm-es oxidréteg kialakulása nem változtatja meg nagyon ezt az értéket. A 43. és a 44. ábra a SiC Si-, illetve C-oldalának AFM-képét mutatja be a kémiai tisztítás után, de még az oxidáció előtt. A hordozó két oldaláról 1 $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ -es és 10 $\mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ -es képeket készítettünk. A durvaságok értékét és arányát a III. táblázat tartalmazza. Annak ellenére, hogy az AFM-mel megállapított felületi durvaságnál

lényegesen vastagabb átmeneti rétegeket kaptunk, könnyen elképzelhető, hogy ezt csak a sokkal nagyobb mérési folt okozza. A minták felületi durvasága ugyanis függ a felvett kép méretétől is, viszont a két oldal durvaságának aránya majdnem azonos volt.

A módosított Deal–Grove-modellel eredményesen tudtuk leírni a SiC kinetikájának mind az idő-, mind a nyomásfüggését. Megállapítottuk, hogy még a leggyorsabban oxidálódó SiC-C oldalon sem írható le az oxidáció – a diffúzió által meghatározott tartományban – azzal az egyszerű képpel, hogy tisztán az O_2 -gáz diffúziója szabja meg az oxidréteg növekedését. Ha az oxidréteg vastagsága 30 nm-nél nagyobb, akkor az oxidréteg törésmutatója és sűrűsége alapján már tömbinek tekinthető.



43. ábra. A SiC Si- oldalának $10\mu m \times 10\mu m$ -es AFM képe.



44. ábra. A SiC C-oldalának $10\mu m \times 10\mu m$ -es AFM képe.

A 30 nm-nél vékonyabb rétegeknél az oxidréteg sűrűsége a rétegvastagság csökkenésével csökken, míg törésmutatója növekszik. A törésmutató értéke azonos vastagságú oxidrétegek esetén lényegesen nagyobb a SiC C-oldalán, mint a Si-oldalán. Ez a jelenség különböző vastagságú – a SiC két oldalán különböző durvasághoz kapcsolódó – átmeneti rétegek bevezetésével is értelmezhető.

III. táblázat. A SiC felületi durvasága (R_q érték), illetve az SE-kiértékelésben szereplő átmeneti réteg maximuma.

	AFM 1 μm $\times$ 1 μm kép (nm)	AFM 10 μm $\times$ 10 μm kép (nm)	SE 1 mm $\times$ 1 mm-es folt (nm)
SiC-C	0,8	2,5	3,7
SiC-Si	0,6	1,9	3
SiC-C / SiC-Si	1,33	1,31	1,23

3.3. Csatornahatásos vizsgálatok az anyagtudományban

Egykristályos mintákon a csatornahatásos vizsgálatokat széleskörűen alkalmazzák rácshibák tanulmányozására. Az ehhez kapcsolódó egyik legnagyobb felhasználási terület mikroelektronikai indíttatású, mivel az ionimplantációt gyakran alkalmazzák technológiai lépésként, és az implantáció során keletkezett rácshibák befolyásolják az eszközök működését. Éppen ezért szilíciumban az implantáció által okozott rácshibákat, illetve különféle hőkezelések hatására bekövetkező rácshibaeloszlás változását régóta vizsgálják. A csatornahatás egy másik gyakori alkalmazása az idegen atomok rácsbeli helyzetének meghatározása, de alkalmas epitaxiális struktúrák vizsgálatára is.

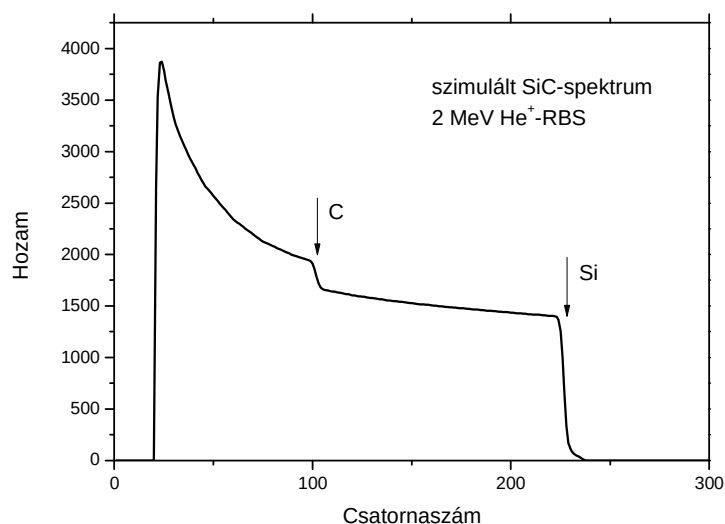
A csatornahatás bármelyik ionsugaras analitikai módszerrel kombinálható, de leggyakrabban a visszaszórásos módszerrel szokták kombinálni.

Ebben a fejezetben mindhárom alkalmazási területre mutatok egy-egy példát. Bár az anyagok különbözőek lesznek (SiC, LiNbO₃, illetve α -Al₂O₃), közös bennük az, hogy valamennyien hexagonális kristályszerkezetűek.

3.3.1. Rácshiba meghatározás SiC-ban

A SiC félvezető, szelektív adalékolása – mint azt már említettem – ionimplantációval történhet; erre a célra leggyakrabban N- és Al-ionokat alkalmaznak. Az ionimplantáció hatására rácshibák alakulnak ki; ez mind a szén-, mind a szilícium-alrácsban megfigyelhető [Szi00b, Szi01b, Zol02]. Mivel rácshibaeloszlásokat, illetve ezek változásait mind a két alrácsban meg kívánjuk határozni, ezért olyan módszerre, illetve mérési paraméterekre van szükségünk, amellyel ez lehetséges.

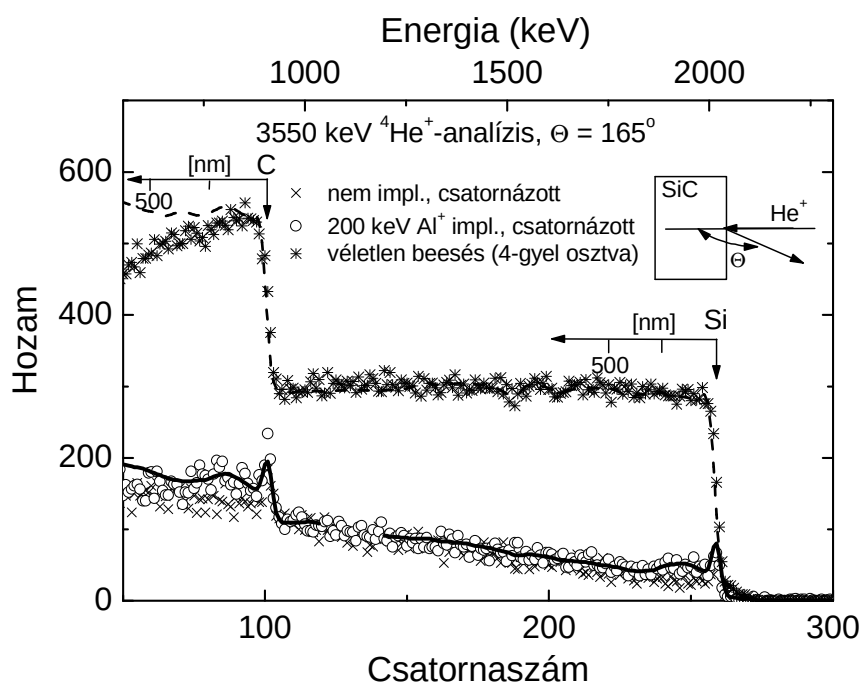
Ha normál Rutherford-visszaszórást végeznénk He^+ -ionokkal (lásd 45. ábra), és ezen most szigorúan azt értem, hogy olyan energiatartományban dolgozunk, ahol a reakciók hatáskeresztmetszete a Rutherford-képlettel írható le, akkor a hatáskeresztmetszeteknek megfelelően a szénlrács csak nagyon pontatlanul vizsgálható a rossz jel/zaj viszony miatt. A (12) egyenlettel megadott Rutherford-képletben a hatáskeresztmetszet a rendszám négyzetével arányos. Ez esetünkben azt jelenti, hogy a szén/szilícium hatáskeresztmetszet aránya $(6/14)^2 = 0,18$, azaz egy aránylag nagy háttéren ülő kis jelet kell mérnünk. A háttérrel a szilícium adja.



45. ábra. A SiC szimulált RBS-spektruma (2 MeV He, $\Theta=165^\circ$, 0° döntési szög). Ebben az energiatartományban még a Rutherford-féle képlettel megadott hatáskeresztmetszet alkalmazható. A szén mennyisége csak nagy hibával határozható meg a rossz jel/zaj viszony miatt.

Ha a méréshez más energiát választunk, akkor kihasználhatjuk azt a tényt, hogy a szén hatáskeresztmetszete az energia növelésével csakhamar nem Rutherford-típusúvá válik: 2,5 MeV és 3,05 MeV között még a Rutherford-képlettel számított értéknél is kisebb, 3,3 MeV és 4,05 MeV között pedig kb. 7-szerese a Rutherford-értéknek, és végül 4,26 MeV-nél egy aránylag keskeny (kb. 20 keV félértékszélességű) rezonancia található, ahol a hatáskeresztmetszet kb. 100-szorosa a Rutherford-értéknek.

Ha a nyaláb energiáját 3,5 MeV-nek választjuk, akkor a szén hatáskeresztmetszetének egy aránylag lapos tartományán tudunk dolgozni. Ez lehetőséget ad arra, hogy egyszerre vizsgáljuk meg – még mindig egy egyszerű BS-mérés keretében – a szén- és a szilíciumalrácsot. A rezonanciamódszer érzékenyebb analízist tehet lehetővé, viszont a módszer több mérési időt igényel (és így a nyaláb több sugárkárosodást is okozhat).

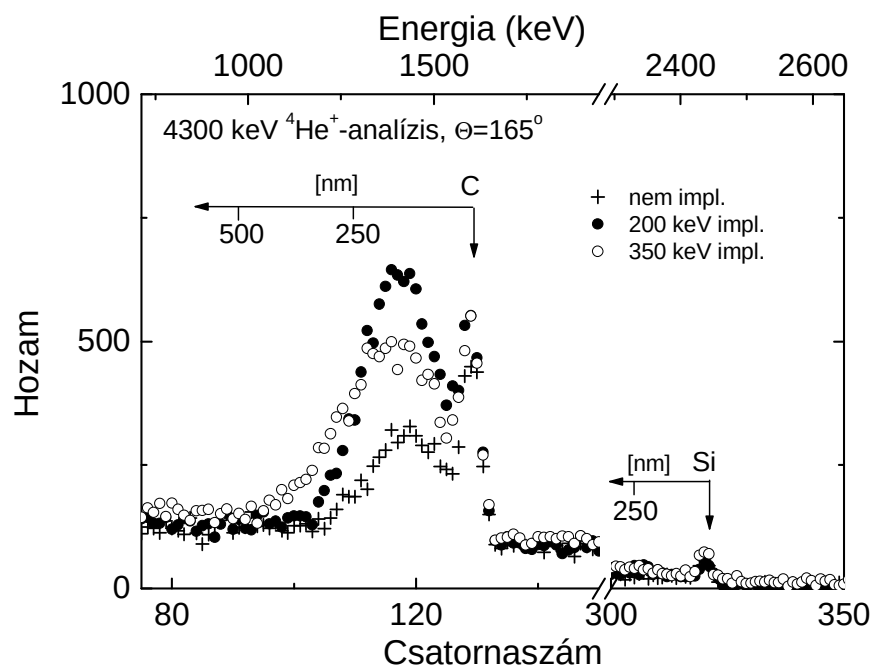


46. ábra. SiC-ban a szén- és a szilícium-rácshibák meghatározása 3550 keV-es csatornahatással kombinált visszaszórásos analízissel. Az implantáció 200 keV-en, $4 \times 10^{13} \text{ Al}^+/\text{cm}^2$ fluenciával történt. Az implantált spektrum mellett egy nem implantált (szűz) minta csatornázott és véletlenszerű beesés mellett felvett spektrumát is felrajzoltam. A spektrumok jobb láthatósága kedvéért ez utóbbi spektrum hozamát négygyel osztottam. Vonallal jelölve az RBX-szimuláció látható [Szi00b].

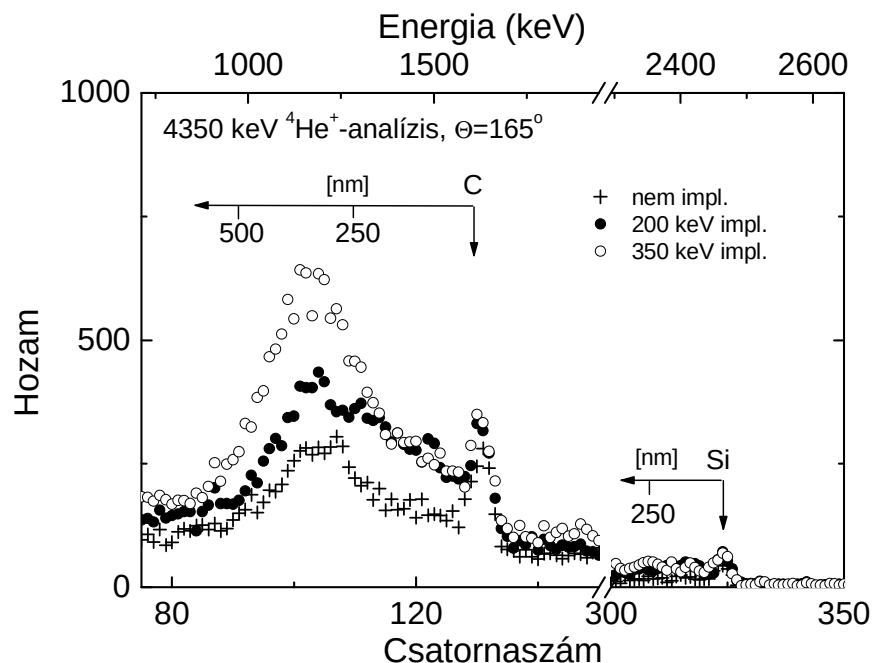
A 46. ábrán az az egyszerű visszaszórásos spektrum látható, amelyet 3,55 MeV energiánál vettünk fel. Az előző szimulációhoz képest sokkal magasabb szénlépcsőt látunk; ez jelzi, hogy itt a hatáskeresztmetszet már nem Rutherford-típusú. A nem implantált minta csatornázott spektrumán megfigyelhető két csúcs: a Si és a C felületi csúcsai. A felületi csúcsokat az okozza, hogy az egykristály első atomsorát a nyaláb mindig véletlenszerűen éri el, ekkor még a csatornahatás jelensége nem alakul ki. A két csúcs közötti háttér a tökéletes egykristályra lesz jellemző, ennek mértékét a csatornairányból való kiszóródás valószínűsége (dechanneling) szabja meg. Az implantált minta csatornázott spektrumán annak ellenére megfigyelhető az eltérés a nem implantált minta csatornázódott spektrumához képest, hogy csak egy 200 keV-es, $4 \times 10^{13} \text{ Al}^+/\text{cm}^2$ fluenciájú ionimplantáció által okozott rácskárosodás hatását vizsgáltuk. A csatornázott spektrum szimulációja két lépésben történt, mert a szén- és a szilíciumalrácsban a rácshibák mennyisége különböző volt. Az eloszlás ugyan mindkét esetben Gauss-függvénnyel írható le, de kb. 30 %-kal több rácshiba keletkezett a szén alrácsában, mint a szilíciumében.

A rezonanciamódszer a szénrezonancia esetében sok visszaszórásos mérésből áll: a rezonancia csúcsterületét határozzuk meg a nyaláb energiájának függvényében. A 47. és a 48. ábrán a rezonanciamódszert szemléltetem. Mindkét ábrán egy „szűz”, azaz implantálatlan, valamint 200, illetve 350 keV-en $4 \times 10^{13} \text{ Al}^+/\text{cm}^2$ fluenciával implantált minta csatornázott spektrumai láthatók. A 47. ábrán a méréseket 4300 keV-es, míg a 48. ábrán 4350 keV-es nyalábbal végeztük. A 200 keV-es implantáció a felület közelében, a 350 keV-es pedig a mélyebb rétegekben is rácshibákat okoz. Ennek megfelelőek a spektrumok is; a 4300 keV-es spektrumoknál a rezonanciafeltétel a felülethez közelebb teljesül, és a 200 keV-es implantáció okoz több rácshibát, míg 4350 keV-es mérésnél a mélyebb réteget vizsgáljuk és ott a 350 keV-es implantáció roncsol jobban.

A rezonancia-csúcsok területét a beeső nyaláb energiájának függvényében a 49. ábrán mutatom be; ebből határozható meg a roncsolás eloszlása. A mérések értelmezése a DEPTH programmal történt. Mivel a program csak amorf anyagokat képes kezelni, a csatornahatást, illetve a SiC roncsolódását egy fogással vettük figyelembe. A SiC-ot Si^{13}C -nek definiáltuk, a roncsolódás eloszlásának megfelelő eloszlású ^{12}C -rezonáns maggal. Az eloszlást a szilícium rácshibaeloszlásnak megfelelő, de 30%-kal nagyobb területű Gauss-függvénnyel tudtuk leírni. A mért és a számolt rezonanciagörbék jól egyeznek egymással.



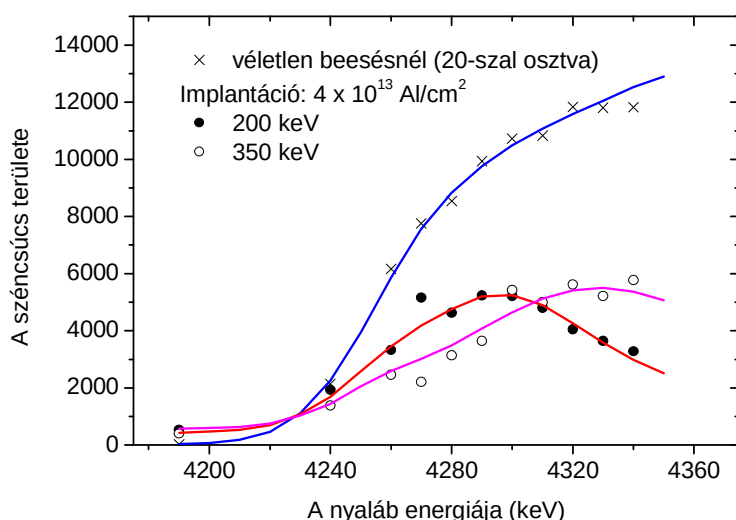
47. ábra. 4300 keV-es $^4\text{He}^+$ -nyalábbal a nem implantált (szűz), valamint 200 keV-es, illetve 350 keV-es implantált SiC-mintáról felvett, csatornahatással kombinált BS-spektrumok. Az implantáció fluenciája mindkét esetben $4 \times 10^{13} \text{ Al}^+/\text{cm}^2$ volt [Szi00b].



48. ábra. 4350 keV-es $^4\text{He}^+$ -nyalábbal a nem implantált (szűz), valamint 200 keV-es, illetve 350 keV-es implantált SiC-mintáról felvett, csatornahatással kombinált BS-spektrumok. Az implantáció fluenciája mindkét esetben $4 \times 10^{13} \text{ Al}^+/\text{cm}^2$ volt [Szi00b].

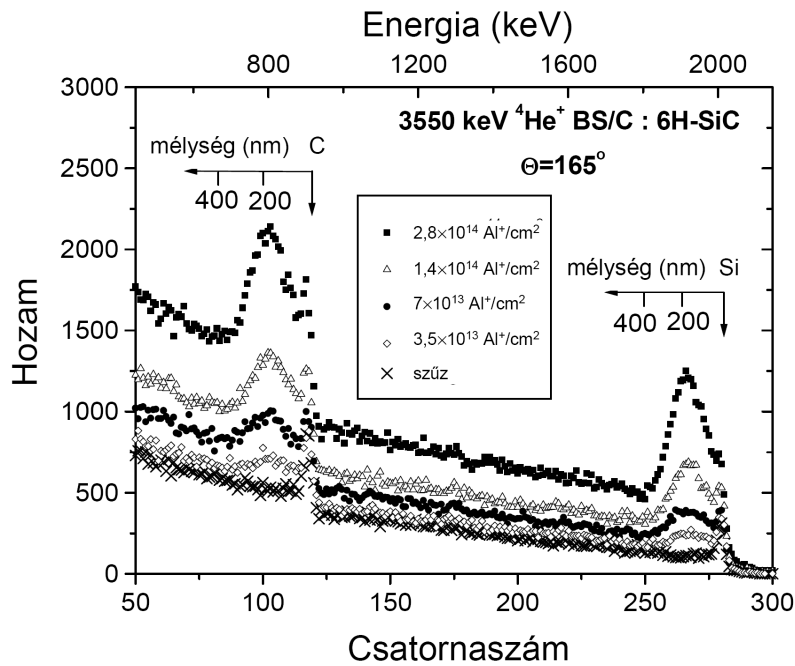
Mivel a rezonanciamódszerrel és az egyszerű 3550 keV-es visszaszórásos méréssel ugyanazt a rácshibaeloszlás kaptuk, megállapíthatjuk, hogy mind a két módszer alkalmas a szénrácshibák tanulmányozására. Méréstechnikailag az egyszerű visszaszórásos mérés könnyebben kivitelezhető, kisebb mérődózist szükséges hozzá, így kevesebb rácskárosodást okoz, érzékenysége is megfelelő. Ugyanakkor rezonanciamódszer érzékenysége sokkal jobb.

A további munkánkban ezért mind én, mind munkatársaim mindig azt a módszert alkalmaztuk, amelyik az adott célnak megfelelőbbnek tűnt.



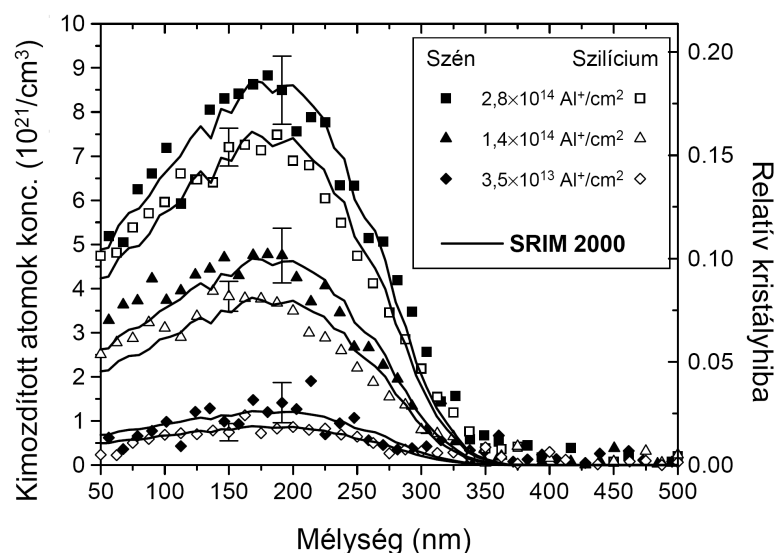
49. ábra. A szénrezonancia csúcsterületének energiafüggése véletlenszerű beesésnél, valamint a 200 keV-en, illetve 350 keV-en, $4 \times 10^{13} \text{ Al}^+/\text{cm}^2$ fluenciával implantált SiC-mintánál. Folytonos vonallal a DEPTH programmal kapott számolások eredményét rajzoltam fel [Szi00b].

Zolnai Zsolt PhD-munkája során meghatároztuk az implantált Al mennyiségének függvényében az okozott rácshiba eloszlását is. Ehhez a 6H-SiC mintákat rendre $3,5 \times 10^{13} \text{ Al}^+/\text{cm}^2$, $7 \times 10^{13} \text{ Al}^+/\text{cm}^2$, $1,4 \times 10^{14} \text{ Al}^+/\text{cm}^2$ és $2,8 \times 10^{14} \text{ Al}^+/\text{cm}^2$ fluenciával implantáltuk. Az 50. ábrán a spektrumokat, míg az 51. ábrán a spektrumokból kiértékelt szén- és szilíciumrácshiba-eloszlásokat mutatom be. Az 51. ábrára a SRIM-szimulációkat is feltüntettük [Zie04]. A SRIM-szimulációknál úgy értünk el különböző eloszlásokat, hogy az egy rácshiba keletkezéséhez szükséges energiamennyiséget (displacement energy) változtattuk.



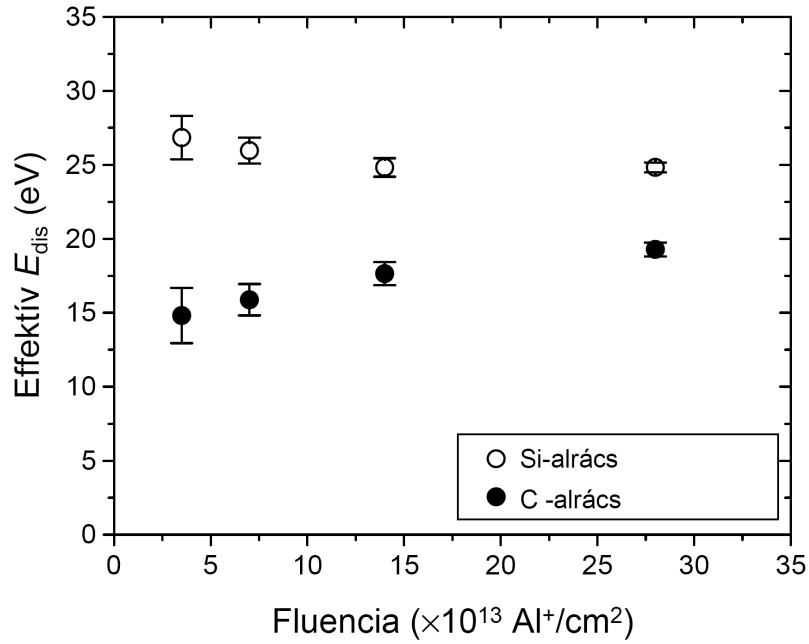
50. ábra. Szén- és szilícium-rácshibák meghatározása. A 6H-SiC mintákat $3,5 \times 10^{13} \text{ Al}^+/\text{cm}^2$, $7 \times 10^{13} \text{ Al}^+/\text{cm}^2$, $1,4 \times 10^{14} \text{ Al}^+/\text{cm}^2$ és $2,8 \times 10^{14} \text{ Al}^+/\text{cm}^2$ felületegységre jutó dózissal implantáltuk és 3550 keV-es He-visszaszórásos spektrometriát alkalmaztuk. Az implantált spektrum mellett a szűz minta csatornázott spektruma is látható [Zol02].

Az egy atom kimozdításához szükséges átlagos energiamennyiséget a felületegységre jutó dózis függvényében az 52. ábrán rajzoltam fel. A SiC-ban egyrészt különbség van a szilícium- illetve szénrácshiba keletkezéséhez szükséges energiamennyiségben. Másrészt viszont mind a szén, mind a szilícium kimozdításához szükséges energiamennyiség függ a felületegységre jutó dózistól. A két alrács ellentétes tendenciát mutat: míg a szilíciumalrácban a kimozdításhoz szükséges energia 26,8 eV-ról 24,8 eV-ra csökken (azaz a rácskárosodás annál könnyebben következik be, minél károsodottabb már az anyag), addig a szénalrác ezzel ellentétesen viselkedik: a kimozdítási energia 14,8 eV-ról 19,3 eV-ra nő, azaz a tiszta egykristályban könnyebb rácshibát kelteni, mint a már károsult kristályban.

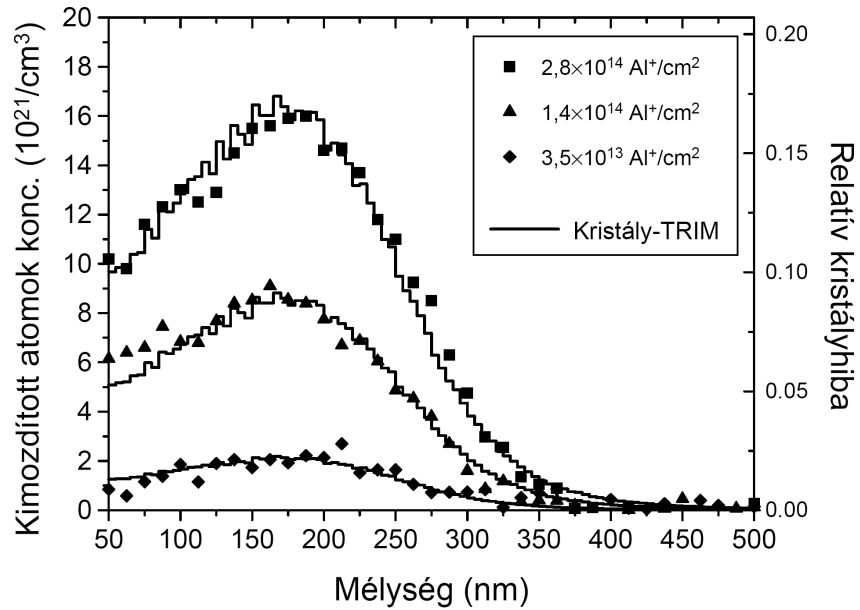


51. ábra. A 49. ábra spektrumaiból meghatározott rácshibaeloszlások. (Az ábra áttekinthetősége kedvéért csak a $3,5 \times 10^{13} \text{ Al}^+/\text{cm}^2$, $1,4 \times 10^{14} \text{ Al}^+/\text{cm}^2$ és $2,8 \times 10^{14} \text{ Al}^+/\text{cm}^2$ fluenciával implantált minták hibaeloszlását rajzoltam fel. Minden egyes implantációnál több hiba keletkezett a szén alrácában, mint a szilíciumében [Zol02].

Az 51. ábrán a SRIM-szimulációk görbéi mélyebb rétegek esetén a kísérleti adatok alatt futnak. Ez a szisztematikus hiba feltehetően annak tulajdonítható, hogy a SRIM csak amorf anyagokat képes kezelni, kristályosokat – főleg egykristályokat – viszont nem. Erre a feladatra a kristály-TRIM alkalmas [Pos94, Ste00]. Mivel a kimozdított atomokat a program a módosított Kinchin–Pease közelítéssel számolja [Kin55], ez nem különíti el a szén- és a szilíciumalrác-beli hibákat, ezért csak a keltett teljes hibamennyiség számolható. Azért hogy ellenőrizhessük, hogy van-e csatornahatásnak szerepe a rácshibák keletkezésében, a kristály-TRIM-mel is kiszámoltuk a hibaeloszlásokat. Az 53. ábrán a kristály-TRIM számolásokat vetjük össze a mért teljes hibaeloszlásokkal (ez a szén- és a szilíciumrácshiba-eloszlások összege). A kristály-TRIM-mel sokkal jobb egyezést értünk el (főleg az eloszlás nagyobb mélységre eső részeinél), mint a SRIM-programmal; ez azt mutatja, hogy a csatornahatás jelensége valóban befolyásolja a rácshibaeloszlást. Az implantáció során a nyaláb pásztázása miatt az alumíniumionoknak csak egy része haladhatott csatornairányban. Az implantált ionok csatornázódásának a hatása jól vizsgálható csatornairányú ionimplantációval. Ezt mutatták meg N^+ ionok alkalmazásával Zolnai és munkatársai [Zol05, Zol07].



52. ábra. Az egy atom kimozdításához szükséges energiamennyiség (E_{dis} , displacement energy) a fluencia függvényében [Zol02].



53. ábra. A 49. ábra spektrumaiból meghatározott teljes rácshibaeloszlások és a kristályos TRIM-szimulációk összevetése. Az ábra áttekinthetősége kedvéért csak a $3,5 \times 10^{13} \text{ Al}^+/\text{cm}^2$, $1,4 \times 10^{14} \text{ Al}^+/\text{cm}^2$ és $2,8 \times 10^{14} \text{ Al}^+/\text{cm}^2$ fluenciával rendelkező implantációk eloszlásait rajzoltam fel [Zol02].

A rácshibák jelenléte a szilíciumkarbidban sem kívánatos, ha eszközöket szeretnénk építeni belőle. Az ionimplantáció által keltett rácshibák megszüntetése a SiC esetében is hőkezeléssel történhet, de a sok politípus miatt nehezen biztosítható, hogy a visszakristályosodás során az alapanyag politípusa épüljön vissza [Bat03, Bat04, Bat06].

3.3.2. Co rácslokalizációja LiNbO_3 -ban

A Co kongruens LiNbO_3 egykristálybeli elhelyezkedésének pontos ismerete szükséges volt az alacsony hőmérsékleten és nagy külső mágneses térben végzett ^{57}Co -emissziós Mössbauer-spektroszkópiai (EMS) kísérletek helyes értelmezéséhez [Doe84, Doe86a, Doe86b, Say95, Bec99]. A Fe^{3+} kvadrupólus-eltolódása (QS) ugyanis nem határozható meg EMS-sel, mivel a Fe^{2+} járuléka átlapol a Fe^{3+} alspektrum belső részével [Doe84]. A kvadrupólus-eltolódás értéke viszont hatással van mind a Fe^{3+} , mind a Fe^{2+} járulék intenzitására. A pontos intenzitásarány lényeges az $^{57}\text{Co}(\text{EC})^{57}\text{Fe}$ bomlást követő Fe^{3+} alacsonyenergiájú elektrongerjesztésének megértése szempontjából. Ugyanez igaz akkor is, amikor a magbomlás utóhatásainak vizsgálatánál a $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ arányt határozzuk meg a LiNbO_3 elektroncsapdáinak jelenlétében [Say95, Bec99]. Az EMS-ben megjelenő Fe^{3+} kvadrupóluseltolódásának rosszul meghatározott volta feloldható oly módon [Doe84], hogy az $^{57}\text{Fe}^{3+}$ kvadrupóluseltolódására a transzmissziós Mössbauer-spektroszkópiával meghatározott QS-adatokat [Put85] használják. Ez a lépés azonban feltételezi azt is, hogy a Co pontosan ugyanazt a rácshelyet foglalja el a LiNbO_3 -ban, mint a Fe.

A Fe helyzetét kongruens LiNbO_3 -ban már meghatározták [Reb91], így tudjuk, hogy a vas a lítiumatomokat helyettesíti.

Számítógépes szimulációk alapján Donnenberg és munkatársai [Don91] arra következtettek, hogy az alacsony koncentrációjú két- és háromértékű szennyezők általában a Li-helyet foglalják el kongruens LiNbO_3 -ban. Ugyanez a munka viszont azt is állítja, hogy a kompenzáció egyszerre a két különböző kationhely betöltését is eredményezheti. Ez utóbbira kísérleti bizonyíték is létezik, 5 mol%-nál Corrádi és munkatársai [Cor95] javasolták ezt Cr-nál. Ezt később kísérletileg is igazolták PIXE/csatornahatásos vizsgálatokkal [Kli98], ahol kimutatták, hogy 0,1 mol%-os Cr^{3+} -szennyező 60%-a Li-helyet, 40%-a Nb-helyet foglal el.

Ha a Co-szennyezőt LiNbO_3 -ban akarjuk meghatározni, akkor a visszaszórásos módszert rögtön kihagyhatjuk az alkalmas mérőmódszerek közül. A Nb tömegszáma nagyobb, mint a Co-é, az RBS-spektrumban ez egy nagy háttérrel okoz a néhány tized mol%-nyi Co-jel alatt. A rossz jel/zaj viszony miatt a Co visszaszórással így nem határozható meg. A visszaszórást ebben az esetben csak az egykristály orientálására használjuk. A PIXE spektrumokban viszont a Co K-vonalai a Nb L-, illetve K-vonalai közé esnek, jól elkülönülnek egymástól, így ez a módszer alkalmas a Co meghatározására.

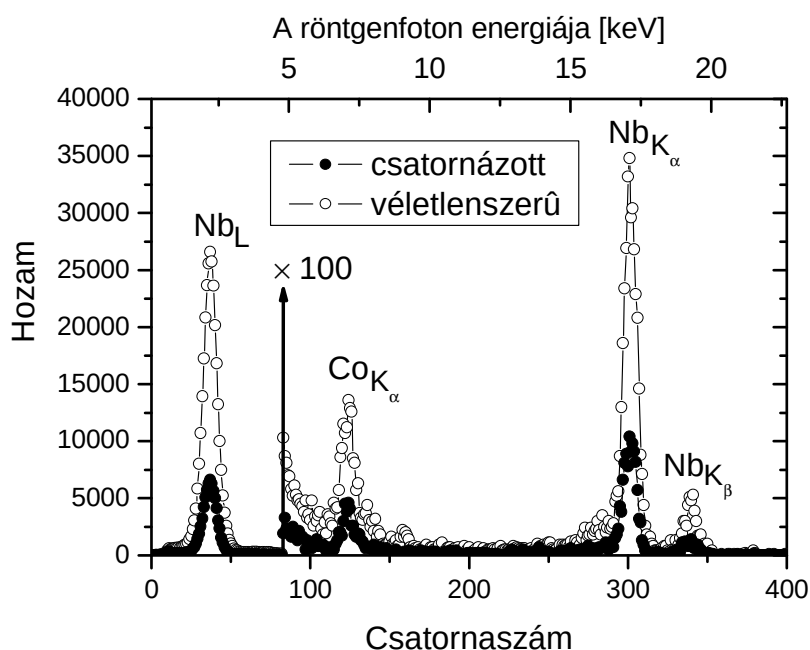
A kísérlethez 0,2 mol%-nyi Co-tal adalékolt kongruens LiNbO_3 egykristályt használtunk. A kristályt Czochralski-módszerrel növesztették egy automatikus átmérőt ellenőrző rendszerrel [Sch81]. A kristályból c- és y-orientálású szeleteket vágtak ki, azaz a minták felületi merőlegese egybeesett a $\langle 0001 \rangle$, illetve a $\langle 01\bar{1}0 \rangle$ iránnyal. A kristályokat 0,5 μm -es gyémántporral polírozták, majd egy órán keresztül, koncentrált 1:2 arányú HF/HNO₃ keverékben 60 °C-on maratták. Az így előkészített minták jól csatornázhatóak voltak.

A PIXE/csatornahatásos vizsgálatokat 3,55 MeV-es $^4\text{He}^+$ nyalábbal végeztük el úgy, hogy a 165°-os szóródási szögű Cornell-geometriájú BS-detektor mellé egy AMPTEK típusú XR-100T röntgendetektort is a kamrába helyeztünk 143°-ra a beeső nyaláb irányától, IBM-geometriában [Szi00c]. A röntgendetektor névleges energiafelbontása 5,9 keV-es fotonenergiánál 250 eV volt. A detektor elé egy 125 μm vastag Mylar-fóliát helyeztünk, hogy a Nb 2,116 keV-os, igen erős L-vonalának intenzitása csökkenjen, és a jeltorlódásból származó háttér kisebb legyen.

Mivel a LiNbO_3 szigetelő anyag, a minta felülete feltöltődhet és szikrázhat; hogy ezt elkerüljük, nagyon kis (3 nA-es) áramot használtunk a méréshez. A kristály minőségét először BS/csatornahatásos módszerrel határoztuk meg. Az x-tengely ($\langle 11\bar{2}0 \rangle$) mentén a kristály enyhén (0,1°/cm mértékben) torzult mind a két minta esetében, míg c-irányú torzulást nem figyeltünk meg. A nyaláb által okozott roncsolódás vizsgálatánál megállapítottuk, hogy a kristály minősége a dózis növelésével rohamosan romlik. Egy folt csak legfeljebb 5 μC -nyi dózist kaphat ahhoz, hogy a roncsolódás hatása ne legyen jelentős. A méréseket ezért mindig friss folton végeztük (0,5×0,5 mm²-es foltmérettel, aminek a helyzetét úgy határoztuk meg, hogy ne távolodjunk el nagyon az orientálási ponttól) és csak 2,4 μC dózist alkalmaztunk. A $\text{Co}_{K\alpha}$ és a $\text{Nb}_{K\alpha}$ röntgen vonalak,

valamint a BS-spektrum Nb-lépcsőjének felületközeli normált hozamát a főbb kristálytani tengelyektől mért szög függvényében határoztuk meg (a továbbiakban ezeket a görbéket szögszkeneknek fogom hívni az angol „angular scan” után). A normálás a véletlenszerű beesés hozamára történt. A szögszkeneket a $\langle 0001 \rangle$ irányban 50° -ra a $(01\bar{1}0)$ síktól, a $\langle 02\bar{2}1 \rangle$ irányban a $(1\bar{1}02)$ síkban, a $\langle 01\bar{1}0 \rangle$ irányban 15° -ra a $(2\bar{1}\bar{1}0)$ síktól, a $\langle 0\bar{4}41 \rangle$ irányban 80° -ra a $(2\bar{1}\bar{1}0)$ síktól, valamint a $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ irány a (0001) síkban vettük fel. A pontos mérésekhez a goniométerünk azimut- és döntési szögét a lehető legpontosabban kell beállítani (hiszen a síkok félértékszélessége kb. $0,2^\circ$), hogy valóban a kívánt helyen mérjünk. Az erre a célra kifejlesztett program viszont nagyon megkönnyítette mind az orientálást, mind pedig a méréskor a szögkoordináták meghatározását.

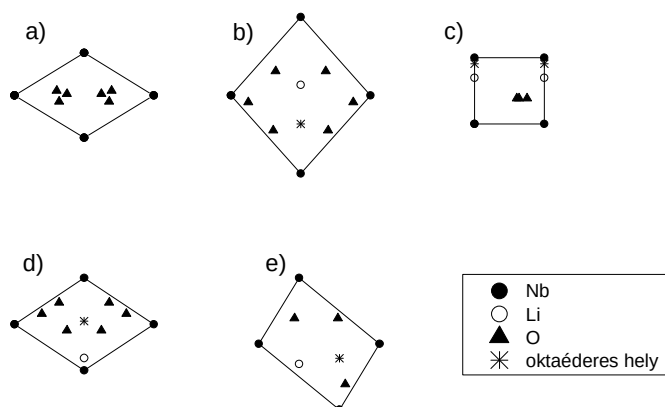
A Co-tal adalékolt LiNbO_3 -mintáról csatornázott és véletlen beesés mellett felvett tipikus PIXE-spektrumokat mutatok be az 54. ábrán.



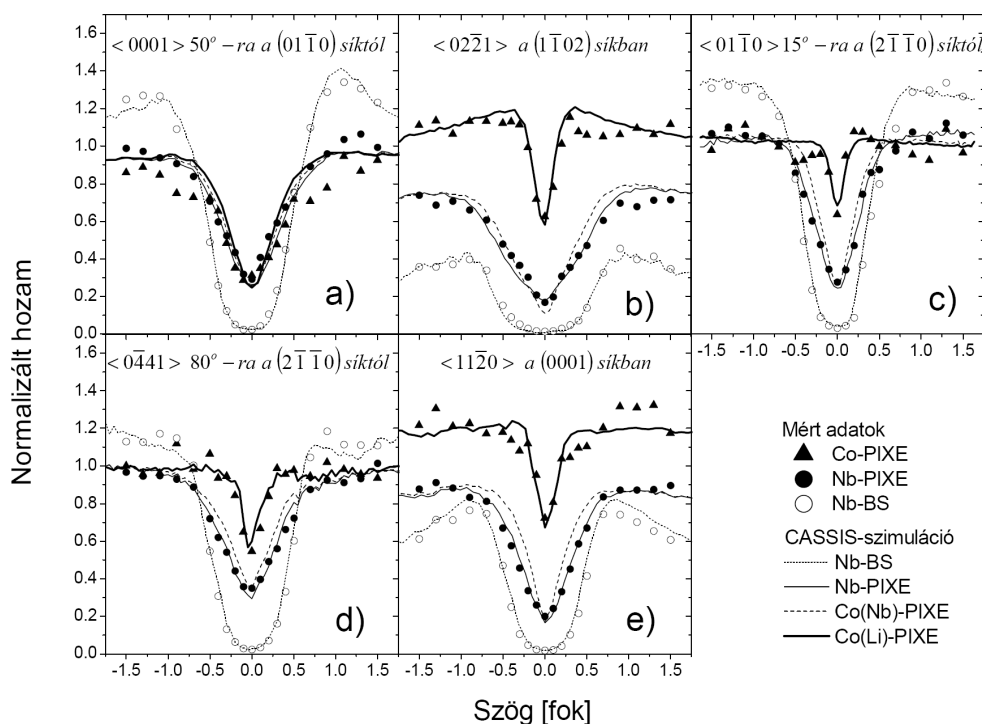
54. ábra. Co-tal adalékolt LiNbO_3 -minta 3,55 MeV-es He nyalábbal felvett PIXE-spektrumai (tele karika: $\langle 0001 \rangle$ irányban csatornázott, üres karika: véletlenszerű beesés) [Szi00c].

Az öt fő tengely ($\langle 0001 \rangle$, $\langle 02\bar{2}1 \rangle$, $\langle 01\bar{1}0 \rangle$, $\langle 0\bar{4}41 \rangle$, illetve $\langle 11\bar{2}0 \rangle$) vetületét az 55. ábra mutatja be. A lítium, nióbbium, oxigén mellett az oktaéderes, ún. szerkezeti vakanciát is feltüntettem. Az 56. ábra a nióbbium-hozam visszaszórással és PIXE-vel

(Nb-BS és Nb-PIXE), valamint a kobalt-PIXE-vel (Co-PIXE) kísérletileg meghatározott szögszenkeket mutatja be az öt fő tengely mentén.



55. ábra. Az öt fő tengely vetületei a) $\langle 0001 \rangle$, b) $\langle 02\bar{2}1 \rangle$, c) $\langle 01\bar{1}0 \rangle$, d), $\langle 0\bar{4}41 \rangle$ és e) $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ [Szi00c].



56. ábra. Mért (szimbólumok) és szimulált (vonalak) szögszenkek. a) $\langle 0001 \rangle$ irányban 50° -ra a $(01\bar{1}0)$ síktól, b) $\langle 02\bar{2}1 \rangle$ irányban a $(1\bar{1}02)$ síkban, c) $\langle 01\bar{1}0 \rangle$ irányban 15° -ra a $(2\bar{1}\bar{1}0)$ síktól, d) $\langle 0\bar{4}41 \rangle$ irányban 80° -ra a $(2\bar{1}\bar{1}0)$ síktól és e) $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ irányban a (0001) síkban [Szi00c]. A kiértékelést a CASSIS programmal végeztük el [Kli95].

A visszaszórásos mérésekből megállapítható, hogy a csatornázott mérések megfelelőek. Figyeljük meg pl. az 56. b) és e) ábrát, ahol a szögszkeneket egy-egy kristálytani sík mentén vettük fel; itt jól látszik, hogy végig sikerült a kristálysík közepében maradnunk. A PIXE-szkenek alakja és mélysége eltér a BS-szkenekétől. Ez jól látható a Nb-BS, illetve a Nb-PIXE-szkenek összevetésekor. A lényeges különbség a két módszer közt az, hogy míg a BS-nél csak a felület közeléből származik az információ, azaz abból a tartományból, ahol a kiszóródás (dechanneling) még elhanyagolható, addig a PIXE-nél a teljes analizálható mélységből származik. A kristályban a nyaláb előbb-utóbb kiszóródik a csatornából, és ez megnöveli a PIXE-szkenek minimum értékét.

Az 56. a) ábrán a Nb- és a Co-jelek normált hozama a $\langle 0001 \rangle$ csatornairányban együtt fut. Eszerint a Co egyaránt lehet a Nb-, illetve a Li-rácshelyen, vagy akár a szerkezeti vakanciában. Ezeket a helyeket ebből az irányból a Nb árnyékolja. A szerkezeti vakanciára a legérzékenyebb a $\langle 0\bar{4}41 \rangle$ irány menti szken. A $\langle 0\bar{4}41 \rangle$ irány vetületén, az 55. d) ábrán látható, hogy a szerkezeti vakancia a csatorna közepén helyezkedik el. Ha itt helyezkedne el a Co, akkor egy csúcsot láthatnánk az 56. d) ábra szögszkenjén, nem pedig mélyedést, ahogyan mértük. Így ebből a mérésből a szerkezeti vakancia is kizárható. Ugyanakkor a Co-mélyedés alakja itt jóval keskenyebb, mint a Nb-é, ami arra utal, hogy a Nb-hely is kizárható. Valójában már ez azt sugallja, hogy a Co a Li-helyet foglalja el. Ezt erősíti meg a másik három irányban végzett szken is.

A kísérleti eredmények kvantitatív kiértékelését a CASSIS Monte-Carlo szimulációs programmal végeztük el [Kli95]. Az 56. ábrán a Nb-BS-, Nb-PIXE- és Co-PIXE-mérésekre a szimulált görbéket is felrajzoltam. A Co-szimulációkban mind tisztán Li-, illetve Nb-hely szubsztitúciós elfoglalására is kiszámoltuk a görbéket. A pontos kiértékelés megerősítette, hogy a Co 100%-ban a Li-helyet foglalja el.

A kísérlet eredményeképpen megállapíthatjuk, hogy a Fe és a Co egyaránt a Li-helyet foglalja el, így jogos az $^{57}\text{Fe}^{3+}$ kvadrupólusfelhasadására a transzmissziós Mössbauer-spektroszkópiával meghatározott QS adatok használata.

3.3.3. Co-tal implantált zafír ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) vizsgálata

Az implantáció, valamint az azt követő hőkezelések hatására megváltoznak az anyagok felületközeli (elektromos, mechanikai, optikai, kémiai, stb.) tulajdonságai. A hatások ismerete nemcsak fémeknél, hanem kerámiáknál is lényeges. Egykristályos

oxidkristályokkal az implantáció alaphatásai tanulmányozhatók és az ilyen módon nyert alapismeretek fontosak, hiszen ezek az alkalmazásoknál már felhasználhatóak lesznek.

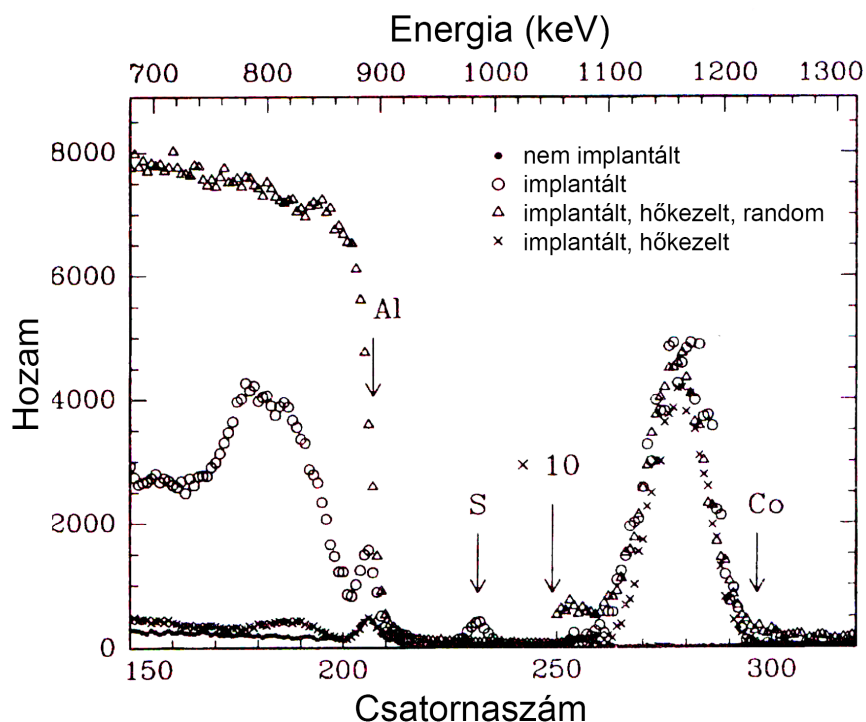
Az itt bemutatott kísérleteinkhez a zafírt (α - Al_2O_3) választottuk, amelyben már korábban kimutatták, hogy néhány szennyező (pl. Pb, He) előszeretettel helyezkedik el valamelyik atom rácshelyén [Car80, All92], míg más esetekben kiválásokat képez. Ezek a kiválások legtöbbször oxidok [Ohk87, McH87, Shi93]. Ebben a fejezetben a kobalttal implantált zafír (α - Al_2O_3) egykristály csatornahatással kombinált visszaszórásos vizsgálatát mutatom be [Jár96].

A kísérlethez $\langle 02\bar{2}1 \rangle$ α - Al_2O_3 egykristályszeleteket használtunk, amelyekbe 150 keV-es Co-ionokat implantáltunk 1×10^{14} – 5×10^{15} Co^+/cm^2 fluenciával. Implantálás közben a mintát nem hűtöttük, így a nyaláb által okozott fűtés miatt a minta hőmérséklete szobahőmérsékletnél magasabb lehetett, de becslésünk szerint nem érte el a 150 °C-t. Implantáláskor a minta egy részét takartuk, így ugyanazon a szeleten implantált és nem implantált részeken is lehetett mérni. A takart részen a kristály garantáltan roncsolásmentes, ami megkönnyíti a minta orientálását. Az implantáció által keltett rácshibáktól sérült kristályszerkezetet egy 1500 °C-os, 1 órás levegőn történő hőkezeléssel kristályosítottuk vissza.

A BS-mérésekhez 20 nA-es áramú, 1,6 MeV-es He-nyalábot használtunk. A zafír – lévén szigetelő – a nyaláb hatására feltöltődik, szikrázik és fényt bocsát ki; mindez zavarja a visszaszóródott részecskék energiájának pontos meghatározását. A feltöltődéssel járó problémákat elektronforrás alkalmazásával oldottuk meg, míg a minta fénykibocsátása miatt speciális fényre érzéketlen félvezető detektort, ún. vakdetektort alkalmaztunk.

Az 57. ábrán a zafír szűz, implantált, valamint az implantált és hőkezelt minták $\langle 02\bar{2}1 \rangle$ irányban csatornázott spektrumait mutatom be. Összehasonlítás kedvéért az implantált és hőkezelt minta véletlenszerű spektrumát is feltüntettem. Az implantáció során 5×10^{15} Co^+/cm^2 fluenciájú kobaltot juttatunk be a mintába. Az implantáció által okozott rácskárosodás jól látható a minta csatornázott spektrumán. Ez okozza a széles csúcsot a 170–190. csatornáknál, valamint a felületi csúcs növekedését is; a két tartomány között a rácskárosodás lényegesen kisebb, erre utal az erős minimum a 200. csatorna közelében. A rácskárosodás mértéke a hőkezelés hatására jelentősen csökken, de nem

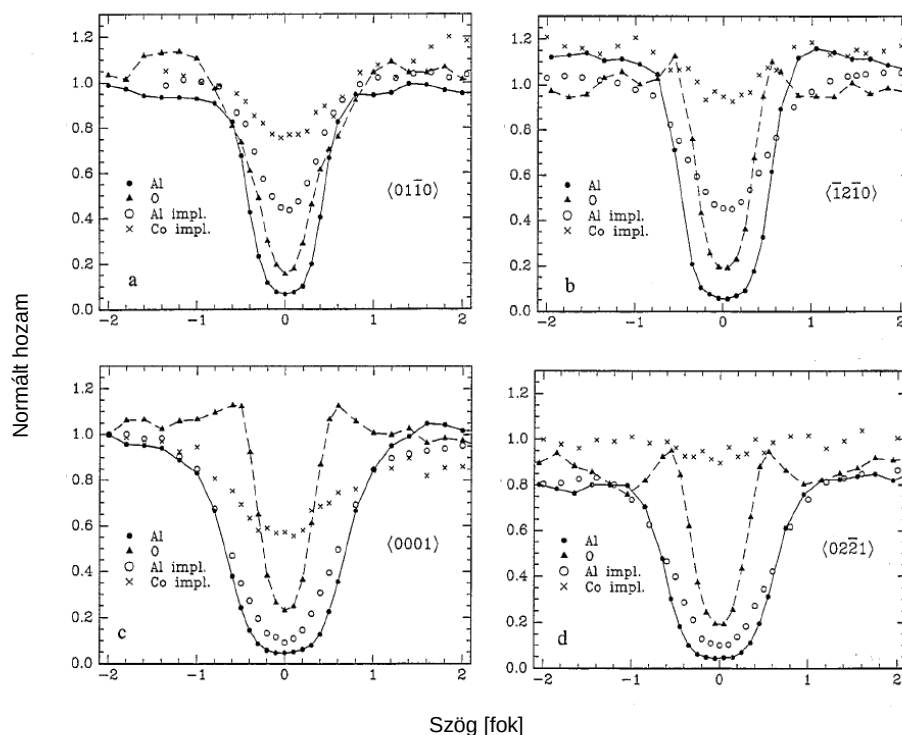
tűnik el egészen. Az implantáció kevés kénsszennyezőt is juttatott a minta felületére, ez azonban a hőkezelés során távozott.



57. ábra. A zafír nem implantált (tele kör), implantált (üres kör), valamint az implantált és hőkezelt minták (x) $\langle 02\bar{2}1 \rangle$ irányban csatornázott spektrumai. A véletlenszerű spektrumokból csak az implantált és hőkezelt minta spektrumát (üres háromszög) tüntettem fel. A zafírmintába $5 \times 10^{15} \text{ Co}^+/\text{cm}^2$ fluenciával implantáltunk kobaltot. Az elemek felületi energiaértékét nyilakkal jelöltem. Az implantált mintán kevesebb, mint egy monorétegnyi kénsszennyezőt találtunk, ez a szennyező a hőkezelés során távozott a minta felületéről [Jar96].

A legnagyobb fluenciával, azaz a 150 keV , $5 \times 10^{15} \text{ Co}^+/\text{cm}^2$ felületegységre jutó dózissal implantált mintát használtuk – az 1500°C -on egy órán keresztül levegőn történő hőkezelés után – az előző fejezetben tárgyalt szögszkenekhez hasonló mérésekhez. A kisebb fluenciájú minták esetében ugyanis a Co-csúcsterületet csak nagy hibával lehetett meghatározni. Az $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -minta implantált és nem implantált részéről is felvettük a szögszkeneket. A véletlenszerű beesésre normált hozamokat rendre $\langle 01\bar{1}0 \rangle$ irányban 79° -ra a (0001) síktól, $\langle \bar{1}2\bar{1}0 \rangle$ irányban a (0001) síkban, $\langle 0001 \rangle$ irányban 38° -ra a $(01\bar{1}0)$ síktól, valamint $\langle 02\bar{2}1 \rangle$ irányban a $(\bar{1}102)$ síkban

határoztuk meg. A kísérlet eredménye az 58. ábrán látható. Az ábrákon a minta nem implantált részéről felvett spektrumokból a kristályt alkotó Al és O jelet határoztuk meg, míg az implantált részről felvett spektrumokból az Al és a Co jelét rajzoltuk fel.



58. ábra. A 150 keV energián, $5 \times 10^{15} \text{ Co}^+/\text{cm}^2$ felületegységre jutó dózissal implantált és 1500 °C-on egy órán keresztül levegőn hőkezelt $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -minta implantált és nem implantált részéről meghatározott szögszenek. A véletlenszerű beesésre normált hozamokat rendre a) a $\langle 01\bar{1}0 \rangle$ irányban 79°-ra a (0001) síktól, b) $\langle \bar{1}2\bar{1}0 \rangle$ irányban a (0001) síkban, c) $\langle 0001 \rangle$ irányban 38°-ra a $(01\bar{1}0)$ síktól, valamint d) $\langle 02\bar{2}1 \rangle$ irányban a $(\bar{1}102)$ síkban határoztuk meg. Az ábrákon a minta nem implantált részén felvett spektrumokból a kristályt alkotó Al és O jelét is meghatároztuk. Az implantált részen felvett spektrumokból az összehasonlítás kedvéért az Al és a Co jelét rajzoltuk fel [Jar96].

Abban az esetben, ha a Co a zafíregykristály valamely atomját helyettesítené, akkor annak a kristályt alkotó atomnak követné a szkenalakját, amint azt az előző fejezetben a LiNbO_3 esetében tárgyaltuk. Erről itt szó sincs. Sőt, az implantált rész alumíniumjele a $\langle 01\bar{1}0 \rangle$, illetve $\langle \bar{1}2\bar{1}0 \rangle$ irányban igencsak messze esik a nem implantált zafír alumíniumjelétől, míg a $\langle 0001 \rangle$, illetve a $\langle 02\bar{2}1 \rangle$ irányban nagyjából követi azt.

A $\langle 0001 \rangle$ irányban felvett szögskenen a Co határozott (55%) minimumot mutat. Kicsit kisebb minimummal (75, illetve 90%) ugyan, de hasonló mélyedés látható a $\langle 01\bar{1}0 \rangle$, illetve a $\langle \bar{1}2\bar{1}0 \rangle$ irányban felvett szögskeneknél is, míg a $\langle 02\bar{2}1 \rangle$ irányban a Co-jel szinte állandó, annak ellenére, hogy ebből az irányból a minta nagyon jól csatornázható volt, mint ez az 57. ábrán látható. Mindezekből arra lehet következtetni, hogy kristályos kiválások keletkeztek, amelyek epitaxiálisan helyezkednek el a zafír hexagonális kristályszerkezetében. A csatornahatásos mérések összhangba hozhatók egy köbös szerkezetű kiválással, amelynek a $\langle 111 \rangle$ iránya párhuzamos a zafír $\langle 0001 \rangle$ irányával, illetve az $\langle 100 \rangle$ irány a zafír $\langle 02\bar{2}1 \rangle$ irányával, vagy fordítva. A két irány által bezárt szög ugyanis nagyon közel van egymáshoz, 51,8 a zafírban, 54,7 a köbös kristályban. A különböző struktúrák okozzák az 57. ábra implantált és hőkezelt spektrumán a csatornairányból való megnövekedett kiszóródást.

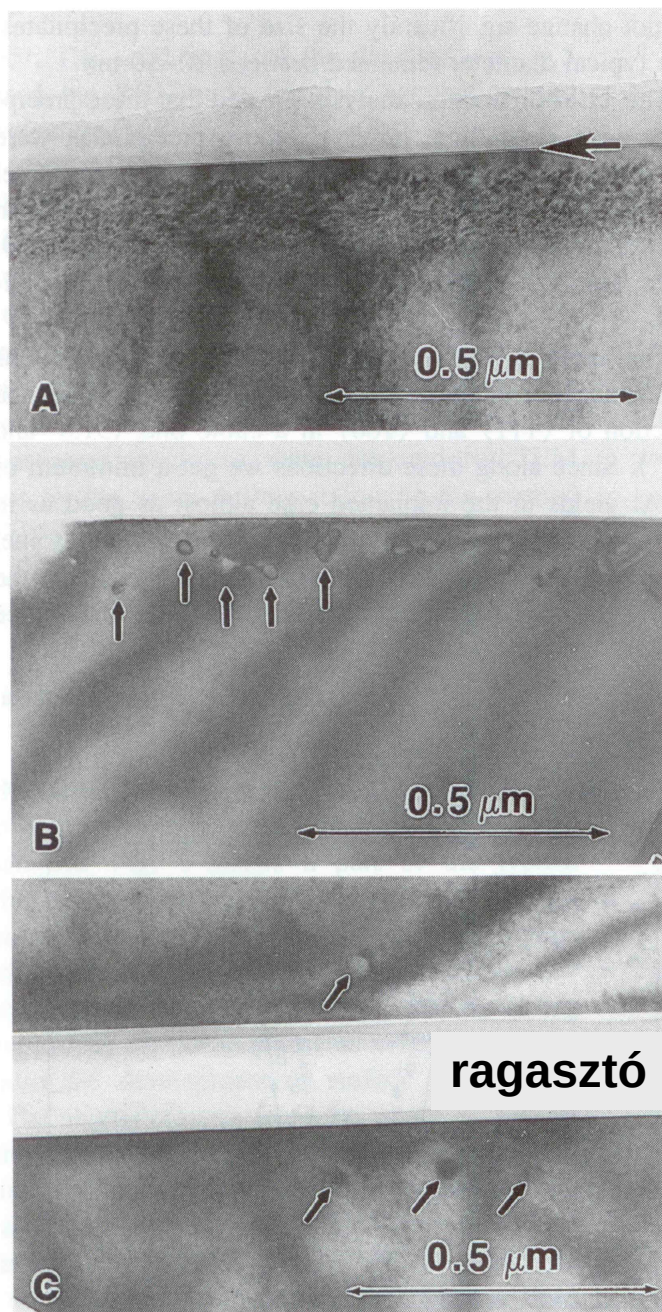
Az implantált és hőkezelt mintákról keresztmetszeti felvételeket készítettünk transzmissziós elektronmikroszkópiával. A felvételekből néhány jellemző kép az 59. ábrán látható.

Az 59. ábra a) részén a 150 keV -es $5 \times 10^{15} \text{ Co}^+/\text{cm}^2$ kobalttal implantált zafírminta keresztmetszeti képén négy jellemző réteg figyelhető meg. Egy nagyon vékony felületi roncsolt réteg (egy nyíl jelzi a képen), ezt a réteget egy alig roncsolt vékonyréteg követi, majd egy erősen roncsolt réteg a Co behatolási mélysége körül, végül az implantált réteg alatt egy jó minőségű kristályos réteget találunk. Ez a kép megfelel a csatornázott spektrumból leolvasott eredményeknek.

Az 59. ábra b) és c) részén bemutatott képeket az implantált és hőkezelt mintákról készítettük. Ezeknél a felületegységre jutó dózis $5 \times 10^{15} \text{ Co}^+/\text{cm}^2$, illetve $1 \times 10^{14} \text{ Co}^+/\text{cm}^2$ volt. A TEM-képek egyértelműen igazolják mind a kiválások létét, mind azt, hogy ezek a hőkezelés hatására jöttek létre. A kisebb dózisnál a kiválások mérete nem változott lényegesen, tipikusan 10–50 nm átmérőjűek lettek. A diffrakció kristályosnak mutatta a kiválásokat, de azok túl kicsik voltak ahhoz, hogy kristályszerkezetüket meg tudjuk határozni. Energiadisziperziós röntgenspektroszkópiával kimutattuk, hogy a kiválások Co-ot, Al-ot, valamint O-t tartalmaznak. A kiválásokon kívül viszont nem tudtunk Co-ot kimutatni.

A csatornahatásos és a TEM-es eredményekből azt valószínűsítettük, hogy CoAl_2O_4 köbös spinell fázis vált ki, aminek az $\langle 111 \rangle$ tengelye esik egybe a zafír $\langle 0001 \rangle$

tengelyével. A két kristály rácsparamétere ekkor elég közel van egymáshoz (4,678 Å a spinellé, illetve 4,758 Å a tiszta zafíré).



59. ábra. A 150 keV-es kobalttal implantált zafírminták keresztmetszeti képei. a) $5 \times 10^{15} \text{ Co}^+/\text{cm}^2$, implantálás után, b) implantálva: $5 \times 10^{15} \text{ Co}^+/\text{cm}^2$, majd egy órán át 1500 °C-on levegőn hőkezelve, c), implantálva: $1 \times 10^{14} \text{ Co}^+/\text{cm}^2$, majd hőkezelve 1500 °C, egy óra, levegőn. A kiválásokra nyilak mutatnak [Jar96].

4. Összefoglalás, új tudományos eredmények

1. A részecskedetektáláson 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 energiaeamosódás hatását [Szi98]. Az általam kidolgozott módszert először ERDA spektrumok szimulálására alkalmaztam [Szi98, Wie98]. 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 [Szi00a, Wie02]. Az energiaeamosódás-számítása már beépült a legtöbb analitikusan számoló, manapság használt kiértékelő programba [Rau06, Bar07, Bar08].
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 stragglingszámítása még nem kellően pontos. A felület közelében az ütközés után kialakult nem egyensúlyi töltésállapot-eloszlás elhanyagolása kb. 15 %-os eltérést okozott [Szi01].
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 [Vic00]. 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 [Vic00]. 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 [Vic02].
 - 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 [Vic00, Vic02]. Ezt elvileg okozhatná a határfelület érdesebb 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 [Vic02]. 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 [Vic02].
 - 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 [Vic00, Tri04]. 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 [Vic00, Vic02]. A

parabolikus növekedési állandó értéke viszont függött a SiC kristályfelületétől; ezt már csak a Song és munkatársai által módosított Deal–Grove-modellel tudtam értelmezni [Szi08].

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 [Szi08].

5. A spektroszkópai 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 [Szi08].

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 [Szi00b, Szi01b]. 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, együttművesztett Co-szennyező kristálybeli helyzetét és megállapítottam, hogy a Co pontosan a Li-helyre ül be [Szi00c].
- 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 [Jar96].

Köszönetnyilvánítás

Az értekezés eredményeinek elérésében köszönettel tartozom a munkámat segítő közvetlen kollégáimnak, név szerint a következőknek: dr. Kótai Endre, a fizikai tudomány kandidátusa, Manuaba Asrama, dr. Pászti Ferenc, a fizikai tudomány kandidátusa, dr. Battistig Gábor, Fried Miklós, az MTA doktora, Gyulai József, az MTA rendes tagja, dr. Horváth E. Zsolt, Jároli Erika, dr. Nguyen Quoc Khánh, Lohner Tivadar, a fizikai tudomány kandidátusa, dr. Petrik Péter és dr. Zolnai Zsolt.

Köszönöm a SiC oxidációs kísérletekben nyújtott segítséget dr. I.C. Vickridge-nek, dr. J-J. Ganemnek és dr. I. Trimaille-nek. Külön köszönöm prof. George Amselnek, hogy munkámat végig kísérte és támogatta.

Köszönöm az EG-2R gyorsítót üzemeltető gárdának valamint Majthényi Lászlónénak a kísérletekhez nyújtott technikai segítséget.

Köszönettel tartozom még Nagy Dénes Lajosnak, a fizikai tudomány doktorának és Gyulai Józsefnek, az MTA rendes tagjának az értekezés végső formába öntése előtti átolvasását és értékes tanácsaikat.

Az értekezésben közölt eredményeim az F019165, T032029, illetve a T046238 OTKA projektjeimhez kapcsolódtak.

Jelölések

E_g	sávszélesség,
E_0	a beeső ion energiája,
M_1	a beeső ion tömege,
Z_1	a beeső ion rendszáma,
$\overline{E_d}$	a detektált ionok átlagenergiája,
$f(E_d, E_0, x)$	az ionsugaras analitikánál a rendszer válaszfüggvénye,
$C(x)$	az adott izotóp koncentrációja a mélység függvényében,
Θ_0	a szóródási (meglökési vagy reakció-) szög,
$N(E_d, E_0)$	a számolt spektrum,
α	a céltárgy felülete és a nyaláb által bezárt szög,
β	a reakciótermék iránya és a minta felülete közötti szög,
ϑ_1	döntési szög (a minta felületi normálisa és a nyaláb által bezárt szög),
ϑ_2	a reakciótermék iránya és a minta felületi normálisa által bezárt szög,
$\alpha, \beta, \vartheta_1$ és ϑ_2	a döntési tengelyhez viszonyított párhuzamos, illetve arra merőleges szög komponensei (a zero index mindig az átlagértékre utal),
x	mélység,
N	rétegszám,
${}_jD$	a rétegek vastagsága,
${}_jn$	a j -edik rétegben az elemek száma,
${}_j^iM_2$ és ${}_j^iZ_2$	céltárgy rétegeiben az elemek tömeg- és rendszámai ($1 \leq j \leq N$ és $1 \leq i \leq {}_jn$),
x	az oxidréteg vastagsága,
t	az oxidáció ideje,
B/A és B	az ún. lineáris és parabolikus növekedési állandók,
x_0	a kezdeti oxidréteg vastagsága,
τ	az x_0 rétegvastagság kialakulásához szükséges idő,
$C^*_{O_2}$	a külső oxigénatmoszférában a gáz egyensúlyi koncentrációja,
h_{O_2}	az O_2 gáztranszportsebessége,
$C^s_{O_2}$ illetve C_{O_2}	az oxigénkoncentráció az oxidréteg külső felületén, illetve a SiO_2/Si határfelületén,
D_{O_2}	az oxigén diffúziós együtthatója a kialakult oxidrétegben,
C^*_{CO}	a külső atmoszférában a CO-gáz egyensúlyi koncentrációja,
h_{CO}	a CO gáztranszportsebessége,
C^s_{CO} illetve C_{CO}	a CO-koncentráció az oxidréteg külső felületén, illetve a SiO_2/Si határfelületén,
D_{CO}	a CO diffúziós együtthatója a kialakult oxidrétegben,
K	a reakció sebességi állandója,
N_0	az oxidrétegben a térfogategységre jutó oxigén mennyisége,
Q	a reakcióenergia,
Q_{ion}	a beeső ionok száma,

ℓ_{in}	az ionok által megtett út hossza befelé,
$S_1(E(\eta))$	az ionok fékeződése,
$E(\eta)$	pillanatnyi átlagos energia,
η	integrálási változó,
E_1	az ionok átlagenergiája közvetlenül az ütközés előtt,
E_2^0	a reakciótermék átlagenergiája közvetlenül az ütközés után,
E_2	a reakciótermék átlagenergiája, amikor elhagyja a mintát,
Z_3	reakciótermék rendszáma,
M_3	reakciótermék tömegszáma,
ℓ_{out}	az ionok úthossza kifelé,
$S_2(E(\eta))$	a reakciótermék fékeződése a mintában,
f	az abszorbensfólia vastagsága,
$S_3(E(\eta))$	a reakciótermék fékeződése az abszorbensben,
${}_j^i S$	a j -edik réteg i -edik elemének fékeződése,
${}_j^i C$	az adott elem relatív atomi koncentrációja,
E_d	detektált átlagenergia, (az átlagértékeket, amikor szükséges felülvonással is jelöljük),
$\frac{d\sigma}{d\Omega}$	a differenciális hatáskeresztmetszet,
N_t	a szóróatomok száma,
η_b	a mérőrendszer belső hatásfoka,
$\Delta\Omega$	a detektor térszöge,
S_{eff}	effektív fékeződés,
${}^i H$	az i -edik elemen végbement reakció csatornánkénti hozama,
dE_1	a spektrum egy csatornájának szélessége,
${}_i^i \frac{d\sigma}{d\Omega}$	az i -edik szóróatom differenciális hatáskeresztmetszete,
${}^i N(x)$,	az i -edik szóróatom térfogategységre eső atomi koncentrációja,
e	az elemi töltés,
A	csúcsterület,
Γ	a rezonancia félértékszélessége,
E_R	rezonanciaenergia,
k_{ESS}	a szóródott ionok kinematikai faktora,
k_{ERD}	a meglökött magok kinematikai faktora,
$C_R(x)$	a rezonáns izotóp relatív sűrűsége,
ϑ	a szóródási szög a tömegközépponti rendszerben,
s	az ütközési paraméter,
s_1 , illetve s_2	az ütközési paraméter a kristály első, illetve második atomjánál,
E_{cm}	a tömegközépponti energia,
$\mathbf{r}$	a szórócentrum és az ion közti helyvektor,
r	a szórócentrum és az ion távolsága,
$V(r)$	Coulomb-potenciál,
b	paraméter (csatornahatásnál),
d	rácstávolság,
s_c	az s minimumértéke a kristályban,

Ψ_0	a nyaláb iránya és a kristálytengely közötti szög,
ψ_c	kritikus szög,
ε_0	a vákuum dielektromos állandója,
Ψ	a reflexió során bekövetkező relatív amplitúdóváltozás,
Δ	a relatív fázisváltozás,
A_p, A_s	az elektromos térerősség reflexió előtti komponenseinek amplitúdói
R_p, R_s	az elektromos térerősség reflexió utáni komponenseinek amplitúdói,
δ_i	a beeső fény fázisa,
δ_r	a visszavert fény fázisa,
p index:	a beesési síkkal párhuzamos komponens,
s index:	a beesési síkra merőleges komponens,
$\tilde{r}_p$	a felület p-polarizált fényre vonatkozó komplex reflexiók együtthatója,
$\tilde{r}_s$	a felület s-polarizált fényre vonatkozó komplex reflexiók együtthatója,
χ^2	négyzetátlagos eltérés,
Ψ_i és Δ_i	az i . hullámhosszon mért Ψ és Δ szögek,
σ_i^Ψ és σ_i^Δ	A Ψ_i és Δ_i mérési pontok szórásai,
m és g	indexek a mért és a generált értékeket jelzik,
K	a mérési pontok száma,
L	az illesztés során változtatott paraméterek száma,
$f(E_1, E_0, x)$	a nyaláb energiaeloszlása közvetlenül a reakció előtt,
$f(E_2^0, E_0, x)$	a reakciótermék energiaeloszlása közvetlenül a reakció után,
$f(E_2, E_0, x)$	a reakciótermék energiaeloszlása miután kilépett a mintából,
p	a nyomás,
T	a hőmérséklet.

Irodalomjegyzék

- [All92] W.R. Allen, S.J. Zinkle, J. Nucl. Mater. 191/194 (1992) 625.
- [Ams60a] G. Amsel, P. Baruch, O. Smulkowski, Comptes Rendus Acad. Sciences 250 (1960) 1468.
- [Ams60b] G. Amsel, P. Baruch, O. Smulkowski, Nucl. Instr. and Meth. 8 (1960) 92.
- [Ams62] G. Amsel, D. Samuel, J. Phys.Chem. Solids 23 (1962) 1707.
- [Ams91] magánközlés.
- [Ams92] G. Amsel, F. Pászti, E. Szilágyi, J. Gyulai, Nucl. Instr. and Meth. B 63 (1992) 421.
- [Ams98] G. Amsel, E. d'Artemare, G. Battistig, E. Girard, L.G. Gosset, P. Révész, Nucl. Instr. and Meth. B 136-138 (1998) 545.
- [Ams03] G. Amsel, G. Battistig, A. L'Hoir, Nucl. Instr. and Meth. B 201 (2003) 325.
- [Ams04] G. Amsel, G. Battistig, A. L'Hoir, Nucl. Instr. and Meth. B 219-220 (2004) 1037.
- [Ams07] G. Amsel, G. Battistig, D. Samuel, C. Ortega, J.-J. Ganem, S. Rigo, I. Trimaille, Nucl. Instr. and Meth. B 255 (2007) 423.
- [Arn92] W.M. Arnold Bik, C.T.A.M. de Laat, F.H.P.M. Habraken, Nucl. Instr. and Meth. B 64 (1992) 832.
- [Azz87] R.M.A. Azzam, N.M. Bashara: Ellipsometry and polarized light, North-Holland Physics Publishing (1987)
- [Bar92] Á. Barna, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 254 (1992) 3.
- [Bar94] N.P. Barradas, J.C. Soares, M.F. da Silva, E. Szilágyi, F. Pászti, Nucl. Instr. Meth. B 94 (1994) 266.
- [Bar97] N.P. Barradas, C. Jeynes, and R.P. Webb, Appl. Phys. Lett. 71 (1997) 291.
- [Bar07] 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, Nucl. Instr. Meth. B 262 (2007) 281.

- [Bar08] N.P. Barradas, K. Arstila, G. Battistig, M. Bianconi, N. Dytlewski, C. Jaynes, E. Kótai, G. Lulli, M. Mayer, E. Rauhala, E. Szilágyi, M. Thompson, Nucl. Instr. Meth. B 266 (2008) 1338.
- [Bat91] G. Battistig, G. Amsel, E. d'Artemare, I.C. Vickridge, Nucl. Instr. and Meth. B 61 (1991) 369.
- [Bat92] G. Battistig, G. Amsel, E. d'Artemare, I.C. Vickridge, Nucl. Instr. and Meth. B 66 (1992) 1.
- [Bat94a] G. Battistig, G. Amsel, I. Trimaille, J.-J. Ganem, S. Rigo, F.C. Stedile, I.J.R. Baumvol, W.H. Schulte, H.W. Becker, Nucl. Instr. Meth. B 85 (1994) 326.
- [Bat94b] G. Battistig, G. Amsel, E.d'. Artemare, A. L'Hoir, Nucl. Instr. and Meth. B 85 (1994) 572.
- [Bat03] G. Battistig, J.G. Lopez, N.Q. Khanh, Y. Morilla, M.A. Respaldiza, E. Szilágyi, Mater. Sci. Forum 433-4 (2003) 625.
- [Bat04] G. Battistig, J.G. Lopez, Y. Morilla, N.Q. Khánh, T. Lohner, P. Petrik, A.R. Ramos, Nucl. Instr. Meth. B 219 (2004) 652.
- [Bat06] G. Battistig, N.Q. Khánh, P. Petrik, T. Lohner, L. Dobos, B. Pécz, J.G. Lopez, Y. Morilla, J. Appl. Phys. 100 (2006) 093507.
- [Bec99] T. Becze-Deák, L. Bottyán, G. Corradi, L. Korecz, D.L. Nagy, K. Polgár, S. Sayed, H. Spiering, J. Phys.: Condens. Matter 11 (1999) 6239.
- [Bir94] L.P. Bíró, J. Gyulai, S. Bogem, L. Frey, H. Ryssel, Nucl. Instr. and Meth. B 85 (1994) 925.
- [Bon01] C. Bonafos, B. Colombeau, A. Altibelli, M. Carrada, G. Ben Assayag, B. Garrido, M. Lopez, A. Perez-Rodriguez, J.R. Morante, A. Claverie, Nucl. Instr. and Meth. B 178 (2001) 17.
- [Bry97] C. Brylinski, Diamond and Related Materials 6 (1997) 1405.
- [Bud06] J. Budai, Z. Tóth, A. Juhász, G. Szakács, E. Szilágyi, M. Veres, M. Koós, J. Appl. Phys. 100 (2006) 043501.
- [Bud07] J. Budai, M. Bereznai, G. Szakács, E. Szilágyi, Z. Tóth, Applied Surface Science 253 (2007) 8235.

- [Car80] A. Carnera, A.V. Drigo, P. Mazzoldi, *Radiat. Eff.* 49 (1980) 29.
- [CAS96] J.B. Casady, R.W. Johnson, *Solid State Electronics* 39 (1996) 1409.
- [Cav09] C.D. Cavellin, I. Trimaille, J.-J. Ganem, M. D'Angello, I. Vickridge, A. Pongrácz, G. Battistig, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 03350.
- [Cha12] J. Chadwick, *Phil. Mag.* 24 (1912) 594.
- [Chu76] W.K. Chu, *Phys. Rev.* 13 (1976) 2057.
- [Chu78] W.K. Chu, J.W. Mayer and M. Nicolet, *Backscattering Spectrometry* (Academic Press, New York, 1978)
- [Coh72] B.L. Cohen, C.L. Fink, J.H. Degan, *J. Appl. Phys.* 43 (1972) 19.
- [Cor95] G. Corradi, A.V. Chadwick, A.R. West, K. Cruickshank, M. Paul, *Rad. Eff. Defects Solids* 134 (1995) 219.
- [Dav67] J.A. Davies, J. Denhartog, L. Eriksson, J.W. Mayer, *Canad. J. Phys.* 45 (1967) 4053.
- [Dea65] B.E. Deal, A.S. Grove, *J. Appl. Phys.* 36 (1965) 3770.
- [Dea78] G. Dearnaley, *Materials in Engineering Applications* 1 (1978) 28.
- [Dec78] C. Deconninck, *Introduction to Radioanalytical Physics*, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1978.
- [Dem79] I. Demeter, Z. Szőkefalvi-Nagy, L. Varga, L. Keszthelyi, K. Hollós-Nagy, Á. Nagy, *Acta Biochim. et Biophys. Acad. Sci. Hung.* 14/3 (1979) 189.
- [Die27] G.H. Dieke, H.D. Babcock, *Proc. Nat. Acad. Amer.* 13 (1927) 670.
- [Die79] D. Dieumegard, D. Dubreuil, G. Amsel, *Nucl. Instr. Meth.* 166 (1979) 431.
- [Doe84] R. Doerfler, D.L. Nagy, H.-D. Pfannes, A. Putzka, G. Ritter, N. Zeman, *Phys. Stat. Sol. (b)* 124 (1984) 767.
- [Doe86a] R. Doerfler, W. Gruber, D. Horváth, D.L. Nagy, G. Ritter, *Hyp. Int.* 29 (1986) 1229.
- [Doe86b] R. Doerfler, W. Gruber, P. Gütlich, K.M. Hasselbach, O. Leupold, B. Molnár, D.L. Nagy, G. Ritter, H. Spiering, F. Tuczek, *Phys. Rev. Lett.* 57 (1986) 2849.

- [Dol98a] G. Dollinger, C.M. Frey, A. Bergmaier, T. Faestermann, Nucl. Instr. and Meth. B 136-138 (1998) 603.
- [Dol98b] G. Dollinger, C. M. Frey, A. Bergmaier and T. Faestermann, Europhys. Lett. 42 (1998) 19.
- [Dol98c] G. Dollinger, M. Boulouednine, A. Bergmaier, T. Faestermann, Nucl. Instr. and Meth. B 136-138 (1998) 547.
- [Don91] H. Donnerberg, S.M. Tomlinson, C.R.A. Catlow, J. Phys. Chem. Solids 52 (1991) 201.
- [Doo85] L.R. Doolittle, Nucl. Instr. and Meth. B19 (1985) 344.
- [Dos52] I. Dostrovsky, D.R. Llewellyn, B.H. Vromen, J. Chem. Soc. (1952) 3509.
- [Doy79] B.L. Doyle, P.S. Peercy, Appl. Phys. Lett. 34 (1979) 811.
- [Gan97] J.-J. Ganem, I. Trimaille, P. André, S. Rigo, F.C. Stedile, I.J.R. Baumvol, J. Appl. Phys. 81 (1997) 8109.
- [Gra91] M. Grasserbauer, H.W. Werner: Analysis of microelectronic materials and devices, John Wiley & Sons Ltd (1991)
- [Guj92] S.C. Gujrathi, S. Bultena, Nucl. Instr. and Meth. B 64 (1992) 789.
- [Har95] G.L. Harris, Properties of Silicon Carbide (INSPEC, London, 1995), p. 153.
- [Jár96] E. Járóli, E. Szilágyi, N.Q. Khánh, B. Pécz, Nucl. Instr. and Meth. B 118 (1996) 123.
- [Kin55] G.H. Kinchin and R.S. Pease, Rep. Prog. Phys. 18 (1955) 1.
- [Kle86] S.S. Klein, Nucl. Instr. and Meth. B 15 (1986) 464.
- [Ire05] E.A. Irene, in Handbook of Ellipsometry, (William Andrew, Norwich, NY, 2005), p. 93.
- [Kli95] A. Kling, Nucl. Instr. and Methods B 102 (1995) 141.
- [Kli98] A. Kling, J.C. Soares, M.F. da Silva, J.A. Sanz-García, E. Diéguez, F. Agulló-López, Nucl. Instr. Methods B 136-138 (1998) 426.
- [Kót81] E. Kótai, G. Mezey, T. Lohner, A. Manuaba, F. Pászti, J. Gyulai: Nucl. Instr. Meth. 180 (1981) 619.

- [Kót94] E. Kótai, Nucl. Instr. Meth. B 85 (1994) 588.
- [Kót97] E. Kótai: RBX, Computer methods for analysis and simulation of RBS and ERDA spectra. Proc. of Fourteenth Int. Conf. on the Application of Accelerators in Research and Industry, Nov. 6-9, 1996, Denton, Texas USA, CP392, edited by J.L. Duggan and I.L. Morgan, AIP Press, New York 1997, p. 631.
- [Lan92] W.A. Lanford, Nucl. Instr. and Meth. B 66 (1992) 65.
- [Lec76] L'Ecuyer, C. Brassard, C. Cardinal, J. Chabbal, L. Deschenes, J.P. Labrie, B. Terreault, J. G. Martel, R. St.-Jacques, J. Appl. Phys. 47 (1976) 381.
- [Leo98] A. Leon, S. Melki, D. Lisfi, J.P. Grandin, P. Jardin, M.G. Suraud, A. Cassimi, At. Data Nucl. Data Tab. 69 (1998) 217.
- [Lew33] G.N. Lewis, R.E. Cornish, J. Am. Chem. Soc. 55 (1933) 2616.
- [Lho84] A. L'Hoir, D. Schmaus, Nucl. Instr. and Meth. B 4 (1984) 1.
- [Loh83] T. Lohner, G. Mezey, E. Kótai, F. Pászti, A. Manuaba, J. Gyulai, Nucl. Instr. and Meth. 209/210 (1983) 615.
- [Mau82] B. Maurel, G. Amsel, J.P. Nadai, Nucl. Instr. Meth. 197 (1982) 1.
- [May77] Ion Beam Handbook for Material Analysis. Edited by: J. W. Mayer and E. Rimini, Academic Press, New York, 1977
- [May97] M. Mayer, Technical Report IPP9/113, Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Garching, Germany (1997).
- [May02] M. Mayer, Nucl. Instr. and Meth. B 194 (2002) 177.
- [McH87] C.J. McHargue, G.C. Farlow, M.B. Lewis, J.M. Williams, Nucl. Instr. and Meth. B 19/20 (1987) 809.
- [Mey70] O. Meyer, J. Gyulai, J.W. Mayer, Surf. Sci. 22 (1970) 263.
- [Mez76] G. Mezey, J. Gyulai, T. Nagy, E. Kótai, A. Manuaba, Proc. of Int. Conf. On ion Beam Surface Layer Analysis (Karlsruhe, Germany, September 15-19, 1976), Plenum Press, New York, Vol. I. p. 303.

- [Mez85] G. Mezey, E. Kótai, P. Révész, A. Manuaba, T. Lohner, J. Gyulai, M. Fried, G. Vízkelethy, F. Pászti, G. Battistig, M. Somogyi: *Acta Phys. Hung.* 58 (1985) 39.
- [Nag85] S. Nagata, S. Yamaguchi, Y. Fujino, Y. Hori, N. Sugiyama and K. Kamada *Nucl. Instr. Meth. B* 6 (1985) 533.
- [Ohk87] M. Ohkubo, T. Hioki, J. Kawamoto, *J. Appl. Phys.* 62 (1987) 3069.
- [Par98] *SiC materials and devices*. (Ed.: Yoon-Soo Park) Academic Press. 1998 (ISBN 0127521607).
- [Pas08] C. Pascual-Izarra, N.P. Barradas, *Nucl. Instr. and Meth. B* 266 (2008) 1866.
- [Pás86] F. Pászti, E. Kótai, G. Mezey, A. Manuaba, L. Pócs, D. Hildebrant and H. Strusny, *Nucl. Instr. and Meth. B* 15 (1986) 486.
- [Pás90] F. Pászti, A. Manuaba, C. Hajdu, A. A. Melo and M.F. Da Silva *Nucl. Instr. and Meth. B* 47 (1990) 187.
- [Pás91] F. Pászti, E. Szilágyi, E. Kótai, *Nucl. Instr. and Meth. B* 54 (1991) 507.
- [Pás92] F. Pászti, *Nucl. Instr. and Meth. B* 66 (1992) 83.
- [Pat05] P. Patzner, A. V. Osipov, P. Hess, *Appl. Surf. Sci.* 247 (2005) 204.
- [Pin97] I. Pintér, P. Petrik, E. Szilágyi, Sz. Kátai, P. Deák, *Diamond and Related Materials* 6 (1997) 1633.
- [Pos94] M. Posselt, *Radiat. Eff.* 130-131 (1994) 87.
- [Put85] A. Putzka, H.-D. Pfannes, *Appl. Phys. A* 29 (1982) 1.
- [Rad09a] I.B. Radovic, M. Jaksic, F. Schiettekatte, *J. Anal. At. Spectrom.* 24 (2009) 194.
- [Rad09b] I.B. Radovic, Z. Siketic, N. Skukan, M. Jaksic, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 074901.
- [Rai00] V. Raineri, S. Coffa, E. Szilágyi, J. Gyulai, E. Rimini, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 937.
- [Rao97] M.V. Rao, D. Nordstrom, J.A. Gardner, A. Edwards, E.G. Roth, G. Kelner, M. Ridgway, *Nucl. Instr. and Meth. B* 127/128 (1997) 655.

- [Rau06] E. Rauhala, N.P. Barradas, S. Fazinić, M. Mayer, E. Szilágyi, M. Thompson, Nucl. Instr. and Meth. B 244 (2006) 436.
- [Reb91] L. Rebouta, M.F. da Silva, J.C. Soares, M. Hage-Ali, J.P. Stoquert, P. Siffert, J.A. Sanz-García, E. Diéguez, F. Agulló-López, Europhys. Lett. 14 (1991) 557.
- [Ros79] E. Rosencher, A. Straboni, S. Rigo, G. Amsel, Appl. Phys. Lett. 34 (1979) 254.
- [Ros92] G.G. Ross, L. Leblanc, B. Terreault, J.F. Pageau, P.A. Gollier, Nucl. Instr. and Meth. B 66 (1992) 17.
- [Ruf94] M. Ruff, H. Mitlehner, R. Helbig, IEEE Trans. Electron Devices 41 (1994) 1040.
- [Rut11] E. Rutherford, Phil. Mag. 21 (1911) 669.
- [Say95] S. Sayed, L. Bottyán, T. Becze-Deák, D.L. Nagy, L. Korecz, K. Polgár, H. Spiering, in Proc. of XXX Zakopane School of Physics, eds. K. Tomala and E.A. Görlich, Kraków, Institute of Physics, 1995, p. 428.
- [Sch81] F. Schmidt, R. Voszka, Crystal Res. Technol. 16 (1981) K127.
- [Sch97] F. Schwierz, M. Kittler, H. Förster, D. Schipanski, Diamond and Related Materials 6 (1997) 1512.
- [Shi93] T. Shimizu-Iwaama, T. Niimi, S. Nakao, K. Saitoh, Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) L1451.
- [Sim00] A. Simon, A. Csik, F. Pászti, Á. Z. Kiss, D. L. Beke, L. Daróczi, Z. Erdélyi, G. A. Langer, Nucl. Instr. and Meth. B 161-163 (2000) 471.
- [Sim06] A. Simon, T. Csákó, C. Jeynes, T. Szörényi, Nucl. Instr. and Meth. B 249 (2006) 454.
- [Sir97] S. Sriram, R.R. Siergiej, R.C. Clarke, A.K. Agarwal, C.D. Brandt, physica status solidi (a) 162 (1997) 441.
- [Sko96] W. Skorupa, V. Heera, Y. Pacaud, H. Weishart, Nucl. Instr. and Meth. B 120 (1996) 114.

- [Son04] Y. Song, S. Dhar, L. C. Feldman, G. Chung, J. R. Williams, J. Appl. Phys. 95 (2004) 4953.
- [Spi86] J. A. Spitznagel, S. Wood, W. J. Choyke, N. J. Doyle, J. Bradshaw, S. G. Fishman, Nucl. Instr. and Meth. B 16 (1986) 237.
- [Sta12] J. Stark, G. Wendt, Ann. d Phys. 38 (1912) 921.
- [Ste00] A. Ster, M. Posselt, A. Hallén, M. Janson, in: Proc. 13th Int. Conf. on Ion Implantation Technology, 2000, IEEE, Alpbach, 2000, p. 220.
- [Szi89] E. Szilágyi, F. Pásztai, A. Manuaba, C. Hajdu, E. Kótai, Nucl. Instr. and Meth. B 43 (1989) 502.
- [Szi91] E. Szilágyi, F. Pásztai, Z. Vértessy, Nucl. Instr. and Meth. B 58 (1991) 98.
- [Szi94a] E. Szilágyi, F. Pásztai, V. Quillet, F. Abel, Nucl. Instr. and Meth. B 85 (1994) 63.
- [Szi94b] E. Szilágyi, F. Pásztai, Nucl. Instr. and Meth. B 85 (1994) 616.
- [Szi95] E. Szilágyi, F. Pásztai and G. Amsel, Nucl. Instr. and Meth. B. 100 (1995) 103.
- [Szi97a] E. Szilágyi, Z. Hajnal, F. Pásztai, O. Buiu, G. Craciun, C. Cobianu, C. Savaniu, É. Vázsonyi: Mater. Sci. Forum 248-249 (1997) 373.
- [Szi97b] E. Szilágyi, L. Bottyán, L. Deák, E. Gerdau, V.N. Gittsovich, A. Gróf, E. Kótai, O. Leupold, D.L. Nagy, V.G. Semenov, Mater. Sci. Forum 248-249 (1997) 365.
- [Szi98] E. Szilágyi, L.S. Wielunski, F. Pásztai, Nucl. Instr. and Meth. B 136-138 (1998) 701.
- [Szi00a] E. Szilágyi, Nucl. Instr. and Meth. B 161-163 (2000) 37.
- [Szi00b] E. Szilágyi, E. Kótai, N.Q. Khánh, Z. Zolnai, G. Battistig, T. Lohner, J. Gyulai, Proc. of 2000 International Conference on Ion Implantation Technology, IEEE 00EX432, p. 131.
- [Szi00c] E. Szilágyi, T. Becze-Deák, L. Bottyán, A. Kocsonya, E. Kótai, D.L. Nagy, A. Kling, G. Battistig, N.Q. Khánh, K. Polgár, Solid State Comm. 115 (2000) 535.

- [Szi01a] E. Szilágyi, Nucl. Instr. and Meth. B 183 (2001) 25.
- [Szi01b] E. Szilágyi, N.Q. Khánh, Z.E. Horváth, T. Lohner, G. Battistig, Z. Zolnai, E. Kótai, J. Gyulai, Mater. Sci. Forum 353-356 (2001) 271.
- [Szi08] E. Szilágyi, P. Petrik, T. Lohner, A. A. Koós, M. Fried, G. Battistig, J. Appl. Phys. 104 (2008) 014903.
- [Tsc68] C. Tschalär, Nucl. Instr. and Meth. 61 (1968) 141.
- [Tsc70] C. Tschalär, H.D. Maccabee, Phys. Rev. B 1 (1970) 2863.
- [Tes95] Handbook of modern ion beam materials analysis, eds.: J.R. Tesner, M. Nastasi, Materials Research Society, Pittsburgh, Pennsylvania, 1995
- [Tou06] M. Toulemonde, Nucl. Instr. and Meth. B 250 (2006) 263.
- [Tri04] I. Trimaille, J.-J. Ganem, I.C. Vickridge, S. Rigo, G. Battistig, E. Szilágyi, I.J. Baumvol, C. Radtke, F.C. Stedile, Nucl. Instr. and Meth. B 190 (2002) 574.
- [Tro97] T. Troffer, M. Schadt, T. Frank, H. Itoh, G. Pensl, J. Heindl, H. P. Strunk, M. Maier, physica status solidi (a) 162 (1997) 277.
- [Tur84] A. Turos, O. Meyer, Nucl. Instr. and Meth. B 4 (1984) 92.
- [Vic90] I.C. Vickridge, G. Amsel, Nucl. Instr. and Meth. B 45 (1990) 6.
- [Vic00] I.C. Vickridge, J.-J. Ganem, G. Battistig, E. Szilágyi, Nucl. Instr. and Meth. B 161-163 (2000) 462.
- [Vic02] I.C. Vickridge, D. Tromson, I. Trimaille, J.-J. Ganem, E. Szilágyi, G. Battistig, Nucl. Instr. and Meth. B 190 (2002) 574.
- [Wan88] Wang Hong, Zhou Guo Qing, Nucl. Instr. and Meth. B 34 (1988) 145.
- [Wie98] L.S. Wielunski, E. Szilágyi, G.L. Harding, Nucl. Instr. and Meth. B 136-138 (1998) 713.
- [Yan91] Q. Yang, D.J. O'Connor, Zhonglie Wang, Nucl. Instr. and Meth. B 61 (1991) 149.
- [Zhe90] Z. Zheng, R. E. Tressler, K. E. Spear, J. Electrochemical Soc. 137 (1990) 854.

- [Zie74] J.F. Ziegler, W.K. Chu, Atomic Data and Nuclear Data Tables 13 (1974) 463.
- [Zie75] New Uses of Ion Accelerators, Edited by J. F. Ziegler, Plenum Press, New York, 1975.
- [Zie77] J.F. Ziegler, Helium Stopping Powers and Ranges in All Elements, Pergamon Press, New York, 1977.
- [Zie85] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark, The Stopping and Range of Ions in Solids, Pergamon Press, New York, 1985.
- [Zie04] J.F. Ziegler, Nucl. Instr. and Meth. B 219–220 (2004) 1027. A SRIM program letölthető: <http://www.srim.org/>
- [Zol00] Z. Zolnai, N.Q. Khánh, E. Szilágyi, Z.E. Horváth, T. Lohner, Proc. XV International Conference for Physics Students ICPS 2000 (Aug 4-11, 2000, Zadar, Croatia), <http://fizika.org/icps2000/sci/proc.html>.
- [Zol02] Z. Zolnai, N.Q. Khánh, E. Szilágyi, E. Kótai, A. Ster, M. Posselt, T. Lohner, J. Gyulai, Diamond and Related Materials 11 (2002) 1239.
- [Zol05] Z. Zolnai, A. Ster, N.Q. Khánh, E. Kótai, M. Posselt, G. Battistig, T. Lohner, J. Gyulai, Materials Science Forum Vols. 483-485 (2005) 637.
- [Zol07] Z. Zolnai, A. Ster, N.Q. Khánh, G. Battistig, T. Lohner, J. Gyulai, E. Kótai, M. Posselt, J. Appl. Phys. 101 (2007) 023502.