

Határfelületi jelenségek félvezetőkben

MTA Doktori értekezés

Battistig Gábor

**Magyar Tudományos Akadémia
Energiatudományi Kutatóközpont
Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Intézet**



Budapest

2016

Tartalomjegyzék

1.	Előszó -----	3
2.	Szilícium felületének passziválása deutériummal -----	7
2.1	Motiváció -----	7
2.2	Célkitűzés -----	8
2.3	Kísérleti leírás -----	9
2.4	Alkalmazott vizsgálati módszerek -----	14
2.5	Kísérleti eredmények pórusos Si mintákon -----	15
2.5.1	A H és D borítottság vizsgálata -----	16
2.5.2	Modellkísérlet a várakozási idő hatásának vizsgálatára -----	19
2.6	Szilícium szeletek passziválása -----	22
2.6.1	A nedvesítés vizsgálata -----	22
2.6.2	A felületi natív oxid kialakulás -----	24
2.6.3	Nitrid réteg növesztése RTP-vel -----	26
2.6.4	A Si felületi simaságának vizsgálata -----	30
2.7	A deutériumos passziválás lehetséges ipari alkalmazása -----	31
2.8	Tézisek a szilícium deutériumos passziválása témakörben -----	33
3.	SiC implantációs adalékolásának néhány kérdése -----	34
3.1	Motiváció -----	34
3.2	Célkitűzés -----	34
3.3	Bevezetés -----	34
3.4	Minta előállítások és vizsgálati módszerek -----	36
3.4.1	Ionsugaras módszerek -----	37
3.4.2	Spektroszkópiai Ellipszometria -----	38
3.4.3	Transzmissziós Elektronmikroszkópia -----	39
3.5	Az ion implantáció okozta rácshibák vizsgálata -----	39
3.5.1	150 keV-es Al implantáció -----	39
3.5.2	Ionvisszaszórásos vizsgálatok -----	41
3.5.3	Spektroszkópiai Ellipszometriai mérések -----	45
3.5.4	Atomi felbontású TEM vizsgálatok -----	46
3.5.5	A mérési eredmények értékelése -----	50
3.5.6	Az implantáció közben alkalmazott ionáram-sűrűség hatásának vizsgálata -----	53
3.5.7	A C-alrács roncsoltsága -----	54
3.5.8	Kérdések a SiC implantációs adalékolásában -----	56
3.6	Az elért eredmények hasznosítása -----	57
3.7	A SiC implantációjához kapcsolódó tézisek -----	58
4.	Szilícium karbid nanokristályok SiO ₂ /Si határfelületen -----	59
4.1	Motiváció -----	59
4.2	Célkitűzés -----	59
4.3	Bevezetés -----	60
4.4	Előzmények -----	60
4.5	Kísérleti leírás -----	61
4.6	SiC nanokristályok előállítása CO-ban történő hőkezeléssel -----	63
4.7	A lejátszódó atomi folyamatok -----	67

4.8	A kialakuló szerkezet vizsgálata – a Si hordozó orientációjától függő morfológia -----	74
4.9	A nanokristályok alkalmazásának néhány lehetséges területe -----	81
4.9.1	Magképző helyek -----	81
4.10	A SiC nanokristályok néhány lehetséges hasznosítása-----	90
4.11	A téziseim a SiO ₂ /Si határfelületen növesztett szilícium karbid nanokristályok témakörben -----	92
5.	Záró megjegyzések -----	93
6.	Köszönetnyilvánítás -----	95
7.	Irodalomjegyzék-----	97

1. Előszó

A mikroelektronika az elmúlt pár évtizedben gyökeresen megváltoztatta életünket, mindennapjaink minden percében jelen van valamilyen formában, műszaki, tudományos, sőt társadalmi jelentősége és hatása folyamatosan növekszik. A fiatal generáció már úgy nő fel, hogy teljesen természetesnek veszi a számítógépeket, az elektronika által vezérelt és szabályozott használati tárgyainkat, a számítógépeket, a mobiltelefonokat, vagy az egész világot a szobánkba hozó internetet. Ez a szédületes fejlődés és az új funkciókat megvalósító eszközök ilyen nagymértékű elterjedése nem jöhetett volna létre a mikrotechnológia nagyon intenzív fejlődése nélkül. Az általánosan használt mikrotechnológia kifejezés mindazokra a gyártási folyamatokra vonatkozik, ahol a „munkadarab” felületi, felület-közeli elektromos (és napjainkban már fizikai - mechanikai, optikai, termikus, - biológiai, kémiai, stb.) tulajdonságait lehet nagy pontossággal - akár az atomi szinteken is - tudatosan megváltoztatni. A mikrotechnológia egyik leglényegesebb tulajdonsága, hogy párhuzamos gyártási folyamat, egy szeleten egy technológiai folyamatban eredményeként rengeteg tökéletesen azonos termék, chip jön létre. A mai modern nagy integráltságú áramkörök, processzorok, vagy memória chip-ek sokmillió, sőt milliárd alapegységből, MOS (Metal-Oxid-Semiconductor, Fém-Szigetelő-Félvezető) tranzisztorból épülnek fel. Egy chip felülete $\approx 1 - 3 \text{ cm}^2$, a memória és mikroprocesszor iparban jelenleg legelterjedtebben használt 300 mm átmérőjű egykristály szilícium szelet felületén egyszerre 500 – 600 darab vagy még több chip készül a több száz lépéses technológiai folyamat során [1; 2; 3; 4]. Ezekben az eszközökben a jellemző vonalszélesség jelenleg 45 nm – 32 nm – 22 nm – 18 nm – 14 nm [2; 5]. A félvezető ipar kívánalmainak megfelelően fejlődő mikrotechnológia a fizikusok, vegyészek, mérnökök, anyagtechnológusok, gépészek és még számtalan diszciplína képviselői együttes munkájának eredménye.

A szilícium mikrotechnológia a kezdetekben pár meghatározó lépésből állt, magas hőmérsékletű oxidnövesztés, diffúzió, hőkezelés, vákuumpárologtatás, fotolitográfia. Manapság a magashőmérsékletű folyamatok is többfélék lehetnek, történhetnek

kályhában vagy gyors hőkezelő berendezésben, de a lézeres hőkezelés sem számít már újdonságnak. Rengeteg fajta fizikai és kémiai vékonyréteg leválasztási módszert dolgoztak ki az elmúlt évek során, ilyenek például az elektronsugaras vákuumpárologtatás, a különféle porlasztási technikák, a kémiai gőzfázisú leválasztások sokfélesége (kis nyomású, plazmával segített, stb.) vagy az egykristályos vékonyrétegek növesztése (epitaxia). Egy viszonylag új eljárás a kémiai atomi rétegleválasztás, amely már atomi szinten szabályozható rétegpépülést valósít meg. A modern technológia talán legfontosabb lépésévé vált az ion implantációs adalékolás, amely segítségével, a felület közelében helyileg nagy pontossággal megváltoztatható a félvezető vezetőképessége. Ismét példa a mai mikroprocesszor, amely technológiai sorában 22-28 ion implantációs lépés található [6]. A jelenleg is folyamatosan fejlődő technológia sokszínűségét [5] még sokáig lehetne sorolni.

A mikroelektronika fejlődése két irányból is ösztönözte a különféle anyagvizsgálati módszerek és technikák igen gyors fejlődését. Egyrészt a technológia fejlődése megkívánta és megkívánja az egyre pontosabb, nagyobb érzékenységű vizsgálati módszerek alkalmazását, új eljárások bevezetését az új anyagok, szerkezetek és tulajdonságok vizsgálatára. Másrészt a mikroelektronika, ezen belül is a számítógépek hihetetlen gyors fejlődése olyan számolási, szabályzási és vezérlési kapacitásokat hozott létre, amelyekkel már igen bonyolult, nagy érzékenységű folyamatok is felhasználóbarát módon megvalósíthatóak. Elég csak az elektronmikroszkópia, a pásztázó szondás, vagy a különleges optikai módszerek fejlődésére utalni.

De a mikrotechnológia már régen túlnőtt a mikroelektronika viszonylag szűk világán. Az alapvetően a Si chip gyártásához kifejlesztett módszerek az ipar sok egyéb területén is megjelentek és meghatározóvá váltak. A különféle mechanikai alkatrészek felületkezelése, illetve kemény, kopásálló bevonatok készítése ma már mindennapos, a vákuumporlasztással előállított TiN bevonatok szerszámokon és pl. csavarokon széles körben megtalálhatók. Az autógyártásban is alkalmazzák ezeket a módszereket pl. a dugattyúk palástjának és a hengerek belső felületének kopásállóvá tételében. Viszonylag új terület a mikrofluidika, amely folyadékkezelő chipeket hoz létre, olyan integrált eszközöket, amelyekben nagyon kis anyagmennyiséggel lehet különféle kémiai vagy biológiai folyamatot elvégezni [7]. Az alkalmazott technológiai eljárások a

mikrotechnológia módszerein alapulnak, de sokféle új anyaggal, pl. polimerekkel is dolgozni kell.

A „More than Moore” elv szerint az integrált rendszerek már nemcsak az egyre nagyobb elemszámú processzorokat és memóriákat, hanem a külvilággal kapcsolatot tartó érzékelőket, beavatkozókat és a kommunikációs egységeket is tartalmazzak [8]. Jó példa erre a mobiltelefon, amely szervesen kapcsolja össze a fent említett részegységeket, ezáltal új funkciókat valósít meg.

Ezt a rövid bevezetőt azért tartom fontosnak, mert a mikrotechnológia által létrehozott eszközök mindennapi használati tárgyainkká, életünk szerves részévé váltak, de a mikrotechnológia egyre fejlődő eszköztára valahogy kiesik a látókörünkéből. Pedig már eddig is bizonyított, hogy az ipar nagyon sok területén meghatározóvá váltak, vagy válnak a közeljövőben.

Eddigi tudományos munkáim szorosan kapcsolódtak a mikroelektronikai technológiákhoz és azok vizsgálati módszereihez. Fő témáim az ion implantáció tanulmányozása és alkalmazása főleg Si és SiC félvezetők adalékolására, amorf és kristályos anyagok optikai vagy mágneses tulajdonságainak megváltoztatására [9], a különféle félvezetők oxidációjakor lejátszódó atomi transzport folyamatok vizsgálata voltak. A vizsgálati módszerek közül az ionsugaras analitikai módszereket nemcsak alkalmaztam, hanem új vizsgálati technikákat is kifejlesztettem főleg a nagyon vékony felület-közeli rétegek nagy mélységfelbontó-képességgel való vizsgálatára [9]. Fontos feladatombnak tekintem a technológiai eljárások anyag- és tulajdonság-módosító hatásainak kutatását és megértését, illetve a fejlesztő-kutató munka során felmerülő olyan szerkezetek, rétegek, eszközök előállítását, amely az előre elképzelt tulajdonságokkal, funkciókkal rendelkeznek. Aktívan részt veszek MEMS (Micro-Electro-Mechanical Systems) eszközök, főleg mechanikai érzékelők fejlesztésében és megvalósításában, ezek közül is a 3D erőmérő, a termooszlop alapú sugárzásmérő és a gázérezékelők foglalkoztatnak jelenleg. Munkáimban jelentősen támaszkodom az MFA-ban működő (sajnos Magyarországon az egyetlen) Si CMOS technológiai sorra, a Wigner RMI-ben (korábban KFKI Részecske és Magfizikai Kutató Intézet) üzemelő 5 MV-os Van de Graaff gyorsítóra valamint az MFA minden anyagvizsgálati módszerére. Az évek alatt sok hasznos kooperáció alakult ki itthon és külföldön különböző laborokkal, ezek közül

az itt bemutatott munkáimban a legfontosabbak a Wigner SZFI (korábban MTA Szilárdtestfizikai és Optikai Kutatóintézet) Infravörös és Raman-spektroszkópia laboratóriumával és az Institut des NanoSciences de Paris ionsugaras analitikai laborjával végzett sok közös munkák.

Szeretném kihangsúlyozni, hogy a technológiai jellegű kutatások és fejlesztések mindig csapatmunkában folynak, hiszen az összes technológiai folyamat mélyreható ismerete és azok alkalmazása egy eszköz előállításában, a nagyon eltérő berendezések üzemeltetése, azokon való munka, nem egy emberes feladat. De mégis az egyes lépések sajátosságai ismeretében át kell látni a teljes folyamatot és az egymás utáni lépések egymásra hatását is. Számos vizsgálati módszer alkalmazása szükséges a lejátszódó folyamatok tanulmányozására, a munka során felmerülő kérdések megválaszolására és a valós folyamatok megértésére.

Az ionsugaras analitikai, ezen belül is az alacsonyenergiájú magreakciós rezonanciák kutatásával és a szilícium valamint a szilíciumkarbid oxidációs folyamatainak vizsgálataival kapcsolatos munkáim részben a PhD értekezésem témái voltak [9], ezért az ezen a területen azóta született újabb eredményeimet sem szerepeltetem ebben a dolgozatomban.

A jelen dolgozatomban a szilícium technológiában alkalmazható újszerű felületkezelési módszerről, szilíciumkarbid egykristály ionsugaras adalékolásának egy aspektusáról, valamint a SiO_2/Si határfelületen történő szilíciumkarbid nanoszemcsék előállításáról, vizsgálatáról és lehetséges alkalmazásuk néhány kérdéséről számolok be.

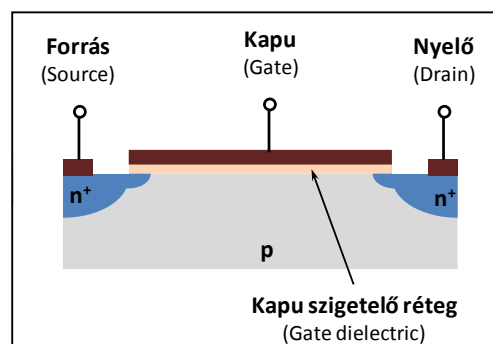
A következő fejezetekben leírt példákon reményeim szerint jól be tudom mutatni az elmúlt években végzett, az anyagtudományhoz és egyes mikrotechnológiai lépésekhez tartozó kutatómunkám eredményeit. Munkámban sokféle vizsgálati módszert alkalmazok mintáim tanulmányozására, de az egyes módszerek részletes ismertetése nem része dolgozatomnak.

A dolgozatban tárgyalt tématerületek is eléggé eltérőek, ezért az egyes témák háttere, a kísérleti leírások illetve az elért eredmények értékelése sem adható meg egységesen, ezeket mindegyik témánál külön-külön mutatom be.

2. Szilícium felületének passziválása deutériummal

2.1 Motiváció

A MOS (Metal Oxid Semiconductor – fém-szigetelő-félvezető) térvezérlésű eszközökben a határfelület atomi minősége alapvetően befolyásolja az eszközök működését. A térvezérlésű tranzisztorokban a vezető csatorna közvetlenül a Si felület alatt alakul ki, míg a vezérlő kapuelektroda fémezést egy nagyon vékony SiO_2 dielektrikum réteg választja el a Si felületétől (1. ábra). A néhány éve alkalmazott a 65 nm-es technológiában a szigetelő réteg vastagsága jellemzően 1.5 - 2 nm, ezért a felületi hibák fokozottan jelentkezhetnek az eszköz működésében [3; 4].



1. ábra: A MOS tranzisztor vázlatos képe. A forrás (source) és nyelő (drain) elektróda között folyó áramot lehet a kapuelektrodára (gate) adott feszültséggel szabályozni.

A félvezető eszközök jellemző méreteinek arányos csökkenésével (Moore-törvény), így a kapuelektroda laterális méretének csökkenésével az elválasztó szigetelő réteg vastagságát is csökkenteni kell az ugyanolyan elektromos tulajdonságok elérése érdekében [2].

A kapuelektrod, a szigetelő oxid és a hordozó egy kondenzátort alkot, melynek kapacitása C :

$$C = \frac{k\epsilon_0 A}{t}$$

ahol:

A az elektróda felülete; k a relatív dielektromos állandó, $k(\text{SiO}_2) = 3.9$; ϵ_0 a szabad tér permittivitása; t pedig a dielektrikum vastagsága.

Tehát azonos kapacitás eléréséhez a felület csökkentésével egyidejűleg a vastagságot is csökkenteni kell. A széles körben alkalmazott SiO_2 azonban 2-3 nm-nél kisebb vastagságoknál már nem megfelelően szigetel, a SiO_2 -n keresztül elsősorban alagutazással folyó *szivárgási áram* megnövekszik. Az utóbbi időben ezért más dielektrikumok alkalmazása került előtérbe. Ezek az ún. high- k anyagok, olyan szigetelő rétegek, amelyeknek a k dielektromos állandója nagyobb a SiO_2 -énél. Az eszköztechnológiában leggyakrabban alkalmazott rétegek a Si_3N_4 ($k=7.5$) és a HfO_2 ($k=25$) [10].

A nagy bonyolultságú félvezető eszközöknél a SiO_2 kiváltása jelentősen növelheti a technológia komplexitását. A termikusan növesztett SiO_2 egy részletesen ismert, kiváló elektromos tulajdonságokkal és nagyon jó SiO_2/Si határfelületi tulajdonságokkal rendelkező réteg, amely viszonylag egyszerűen állítható elő. A félvezető eszközökben felhasználható új típusú dielektrikumoknak sok kíváncságnak kellene megfelelnie, például megfelelő sáv szerkezettel kell rendelkeznie, megfelelően kicsi szivárgási áram alakulhasson csak ki rajta keresztül, a réteg szerkezete, homogenitása, simasága megfelelő legyen, a rétegben és a réteg/hordozó határfelületen kevés elektromosan aktív hibahely alakuljon ki és nem utolsósorban előállításának be kell illeszkednie a Si félvezető technológiai sorba. A félvezető technológia továbbfejlesztésének - a folyamatosan csökkenő méretek mellett - sarkalatos kérdése a megfelelő kapudielektrikum anyagának megtalálása és alkalmazása a gyártástechnológiában.

2.2 Céltűzés

A Mattson Technology cég a különféle halogénlámpás gyors hőkezelő technológiai berendezések (Rapid Thermal Processing, RTP) egyik vezető gyártója a világon [11]. A vállalatnál nemcsak a berendezések fejlesztése és gyártása folyik, hanem új technológiai eljárások kutatása és kidolgozása is feladatuk. A halogénlámpás gyors hőkezelő berendezés egyik alkalmazási területe a vékony MOS kapudielektrikum kialakítása.

Kezdetekben ez a szilícium hordozó termikus oxidálását, tehát vékony SiO_2 réteg kialakítását jelentette, de a vonalszélesség csökkenésével a nagyobb dielektromos állandójú szigetelőket is alkalmazni kell. Ilyen a Si_3N_4 , amelyet NH_3 atmoszférában magas hőmérsékleten lehet a szilícium nitridálásával előállítani [12]. A gyakorlatban sohasem sikerül sztöchiometrikus Si_3N_4 réteget előállítani az 1-5 nm-es vastagságtartományban, a kialakuló réteg mindig tartalmaz nagy mennyiségben oxigént is. Mivel a rétegnövesztés nagytisztaságú oxigénmentes $\text{Ar}+\text{NH}_3$ atmoszférában történik, a rétegbe beépülő oxigén csak a kezelés előtt a felületen kialakuló natív oxidrétegből származhat.

A kísérleti kutatási munkám célja az volt, hogy kidolgozzak egy olyan felületkezelési-tisztítási eljárást, amely után a gyors hőkezelőben változatlan technológiai paraméterek alkalmazása mellett is alacsonyabb oxigéntartalmú vékony Si_3N_4 dielektrikum réteg állítható elő.

A Si szelet kémiai tisztítása során a felületről minden szerves és szervetlen szennyező eltávolításra kerül és a Si felület hidrogénnel borítottá válik. Levegőn tárolva a szeletet a felületet passziváló hidrogén lecserélődik O vagy OH ionokra, akár szobahőmérsékleten is kialakul egy nem homogén natív oxidréteg.

Az irodalomban található adatok szerint a Si-H kötés erőssége $E_B = 2.5 \pm 0.2$ eV, a Si-D kötés erőssége $E_B = 2.67 \pm 0.1$ eV [13]. A mérések szerint szobahőmérsékleten deutériummal borított (100)Si felületről a deutérium deszorpciója lényegesen lassabb, mint a hidrogéné a hidrogénnel passzivált felületről [14]. Ezért a Si felülettisztítását D_2O és kontrollként H_2O tartalmú oldatokban végeztem, vizsgáltam a felület D és/vagy H borítottságát, a natív oxid kialakulásának időbeli lefolyását és ennek a későbbi szigetelőréteg kialakulására gyakorolt hatását.

2.3 Kísérleti leírás

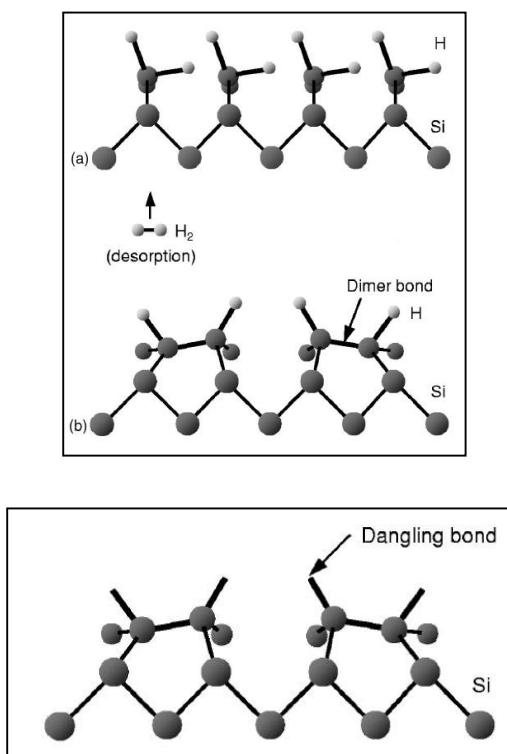
A nagyobb vonalszélességű eszközökben mindezidáig leggyakrabban alkalmazott szigetelő SiO_2 előállítása oxigén atmoszférában történik magas hőmérsékleten nagyon tiszta körülmények között. A Si magashőmérsékletű oxidációját vízmentes oxigén atmoszférában a Deal-Grove elmélet [15] írja le, ez alapján a technológiai paraméterekből (hőmérséklet, idő) a keletkező oxidréteg vastagsága megadható.

Az oxidáció előtt elengedhetetlen egy nedves kémiai tisztítási lépés. A műveletnek több célja van: eltüntetni minden szerves és fémes szennyezést a felületről valamint lemarni a mindig jelenlevő natív oxidot. A két leggyakrabban alkalmazott tisztítási eljárás a HF marásos és RCA [16] lépéssorozat. Mindkét tisztítási eljárás alapvetően három lépésből áll: a szerves szennyezők eltávolítása, a Si felület kémiai oxidálása majd az oxid (és vele együtt a fémes szennyezők) lemarása. Magas hőmérsékletű technológiai lépések előtt (oxidáció, diffúzió, CVD) leggyakrabban az RCA tisztítási módszert alkalmazzák. A tisztítási folyamat végén atomosan tiszta, hidrogénnel borított Si felület alakul ki.

A tisztítás után a felületi Si-H kötések nem stabilak, vízgőz jelenlétében akár szobahőmérsékleten a H kicserélődik OH vagy O ionokra, pár óra alatt 1-2 nm vastag inhomogén ún. natív oxidréteg alakul ki [17]. Ez a spontán lezajló folyamat erős bizonytalanságot hoz a kapu szigetelő réteg kialakításában. Viszont ennek az oxidnak az elektromos tulajdonságai lényegesen rosszabbak, mint a magas hőmérsékleten kialakított dielektrikumnak. Ezért megfelelő szigetelési tulajdonságokkal rendelkező SiO₂ réteg kialakítása a szükséges nagyon kis vastagságokban nem egyszerű feladat. Meghatározó, hogy a kémiai felülettisztítás után mennyi idővel kerül a magashőmérsékletű kályhába oxidálásra a szelet, vagy, hogy a szelet az oxidáláshoz szükséges hőmérsékletet milyen atmoszférában (oxidáló, vagy inert) éri el. Az oxidáció megértéséhez és megfelelő minőségű szigetelő réteg előállításához ismerni szükséges azokat az atomi folyamatokat, amik lejátszódnak a tisztítási és magashőmérsékletű kezelés közben.

A korábbi kísérleti eredmények azt mutatják [18], hogy a minta inert gázban történő melegítésekor Si-H kötések két lépésben szakadnak fel: az első H deszorpció 380°C hőmérsékleten figyelhető meg. Ennek eredményeként még mindig marad felületi hidrogén és két szomszédos Si dimer kötést alkot. Magasabb hőmérsékleten, 500°C felett az összes felületi Si-H kötés felszakad és létrejön egy nagyon reaktív felület sok szabad kötéssel (2. ábra). Erre a felületre már alacsony hőmérsékleten is könnyen be tud kötni a környező atmoszférából többféle anyag: a mindig jelenlevő akár nagyon kis koncentrációjú szénhidrogénből Si-C, a vízgőzből Si-OH kötések jöhetnek létre, még mielőtt a termikus oxidáció elkezdődne. A felületen megkötött szennyezők az oxidáció

során nem távoznak el, a kialakuló szigetelő réteg elektromos tulajdonságai nem lesznek megfelelőek, a határfelületi hibák koncentrációja nagy lesz [19].



2. ábra: 350°C-on elkezdődik a H deszorpció, (a) eredetileg egy felületi Si atomhoz három H atom kapcsolódott, két szomszédos H H₂ molekulaként távozik és (b) dimer Si kötések alakulnak ki. [18]; 500°C-on felbomlik az összes hidrogén kötés, nagyon reaktív szabad kötések maradnak a felületen. [18]

A deutérium szobahőmérsékleten erősebben kötődik az (100) Si felülethez, mint a hidrogén, deszorpciója lassabb. Kísérleteinkben a kémiai tisztítást követően azt vizsgáltam, hogy amennyiben a Si felülete deutériummal és nem hidrogénnel passzivált, ez hogyan befolyásolja a minták spontán oxidációját, illetve a következő magas hőmérsékletű lépésben kialakított vékony szigetelő réteg tulajdonságait [14; 20]. A kísérletekben 99.8%-ban dúsított, kétszer desztillált nehézvizet (D₂O) használtunk. Köszönet illeti az MTA Energiatudományi Kutatóközpont munkatársait, akik ellátták a laborunkat ezzel az anyaggal.

A nedves kémiai tisztítás után különféle felület-érzékeny módszerekkel vizsgáltam a szilícium felület tulajdonságait. A fajlagos felület növelése érdekében kísérleteim nagy részét pórusos szilícium mintákon végeztem. A pórusos Si [21], mint modellanyag használata nagymértékben javította az alkalmazott mérési módszerek érzékenységét.

Ugyanakkor a pórusos Si mintákon tapasztalt tulajdonságok jellemzőek az eszközminőségű Si szelet felületének tulajdonságaira.

Az elektrokémiai marással kialakított nagy porozitású 10 μm vastag rétegekben kb. 60% az üregek aránya. Az üregeket elválasztó egykristályos falak vastagsága 50-200 nm. A réteg fajlagos felülete 200-600 m^2/g . A belső egykristályos felületek mindenféle irányítottságúak szemben a kiindulási szelet (100) orientáltságával. A pórusos Si rétegeket p-típusú 10-15 Ωcm ellenállású (100)Si szelet anódos elektrokémiai oldásával az 1. táblázatban megadott paraméterekkel állítottuk elő [22; 23]. Az elektrolitban vagy H_2O -t vagy D_2O -t alkalmaztunk, így már az anódos oldás folyamán kialakul a H illetve D borítottság. Érdeemes megjegyezni, hogy az anódos oldás folyamán az átfolyó áram hatására anódos oxidáció játszódik le, de a kialakuló oxidréteget az elektrolitban lévő HF azonnal le is oldja. Tehát a folyamat során a rutinszerű szelettisztításhoz hasonló HF-es marás játszódik le.

	H passzívált	D passzívált
Elektrolit (térfogatarány)	1:1:1 = HF (50%) : H_2O : EtOH (a.a.)	1:1:1 = HF (50%) : D_2O : EtOH (a.a.)
Áramsűrűség	50 mA/cm^2	50 mA/cm^2
Kezelés ideje	300 s	300 s
Öblítés	H_2O (DI) 2×5 min 1:1 = H_2O : EtOH (a.a.) 2×5 min	D_2O (99.8 %) 2×5 min 1:1 = D_2O : EtOH (a.a.) 2×5 min

1. táblázat: Pórusos Si előállítási paraméterei

Az elektrolithoz etanol hozzáadása is szükséges, mert a tiszta Si felület hidrofób. Az etanol javítja az oldat nedvesítési tulajdonságait. Viszont az etanol szintén tartalmaz H atomokat, szükséges annak vizsgálata, hogy az etanol hidrogénje részt vesz-e a felület passziválásában. Az etanol szerepét is vizsgáltuk az IEEE RTP 2007 konferencián bemutatott munkánkban [24] és megállapítottuk, hogy a Si felület passziválásában az elektrolit H^+ és/vagy D^+ ionjai vesznek részt. Szintén tartalmaz hidrogént a HF sav, az elektrolit elkészítéséhez 40%-os HF-ből indulunk ki, tehát a savnak már a kiinduláskor is van H_2O tartalma. A kezelések során nem várunk 100%-os deutérium borítottságot, mert

az elektrolitban mindig jelen van hidrogén is, de követve a felületi Si-D kötések mennyiségének változását, képet kapunk a lejátszódó folyamatokról.

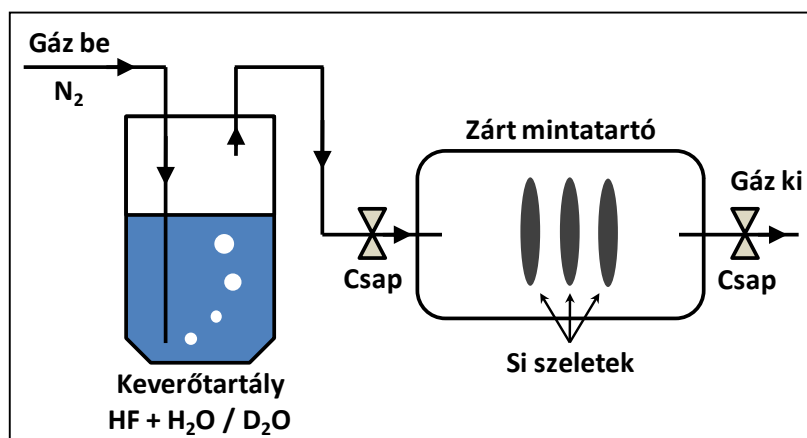
A kémiai tisztítás után a hidrogénnel borított Si szelet erősen hidrofób, de már rövid, egy-két órás tárolási idő után is romlik a felület minősége. A kialakuló natív oxid hidrofil felületet eredményez. Vákuumban vagy inert gázban tárolva megóvható a felülete az oxidációtól és az elszennyeződéstől. A minta hidrofób tulajdonsága az egyik legjobb jele a tiszta, nem szennyeződött felületnek. A felület nedvesítési tulajdonságainak vizsgálata egyszerű kontaktszög méréssel lehetőséget ad arra, hogy különféle körülmények között kövessük a felület minőségének változását.

A felületi natív oxidréteg kialakulását illetve a felület megváltozását gyorsítani tudjuk, ha emelt hőmérsékleten tartjuk tisztatéri körülmények között a mintákat. Ezért 60°C hőmérsékletű felületen helyeztük el különböző időkre a többféle módon tisztított pórusos Si mintákat a tisztatérben. A mérések során a kezelési idő függvényében a pórusos Si mintákon követni tudtam a felületen a kialakuló H, D és O kötések relatív mennyiségét.

Vékony szigetelő rétegek kialakításánál fontos egyrészt, hogy a kémiai felület-tisztítás után minél hamarabb a magashőmérsékletű műveletre sor kerüljön, másrészt a felfűtési idő és a gáztér tulajdonságainak gondos beállítása szükséges. 200 mm átmérőjű (100) orientációjú Si szeleteket (3-5 Ωcm , n-típus) tisztítottunk H_2O -t és D_2O -t tartalmazó közegekben majd 50 órával később különböző hőmérsékleteken vékony szilícium nitrid rétegeket készítettünk egy halogén lámpás Mattson gyors hőkezelő berendezésben 10 at% NH_3/Ar gázban 60 sec-os kezelési idővel. (Azért került sor a rétegnövesztésre ennyi idővel a tisztítás után, mert a nehézvizes tisztítási lépéseket az MFA Mikrotechnológiai laborjában Budapesten, a gyors hőkezelős rétegnövesztést pedig a Mattson Technologies dornstadt-i laborjában végeztük.)

A pórusos Si mintákat és az egykristály Si szeleteket HF és H_2O vagy D_2O keverékének gőzében 65°C-on kezeltük különböző ideig, így kaptunk hidrogénnel vagy deutériummal passzivált Si felületet. Az általunk megépített összeállításban (3. ábra) a mintákat oxigén és vízgőz mentes nitrogén gázzal töltött térben helyezzük el, majd a beérkező nitrogén vivőgázt átvezetjük 65°C-ra melegített HF + H_2O vagy HF + D_2O keveréken (1 : 20 = 50 vol% HF : H_2O vagy 50 vol% HF : D_2O). A gőz formájú maró elegy leoldja a

felületi oxidot a mintákról, majd a folyamat végén hidrogénnel vagy deutériummal passzivált felületet kapunk.

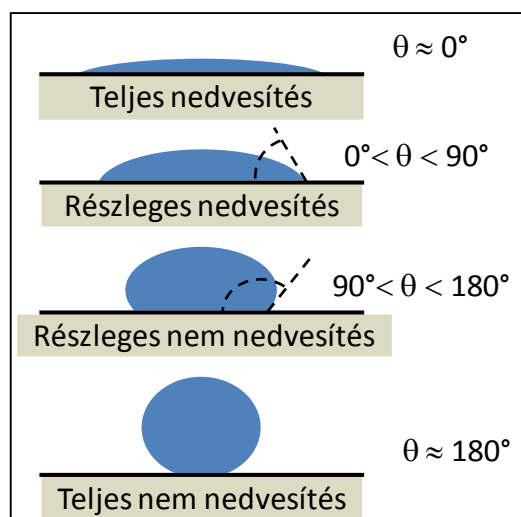


3. ábra: Kísérleti elrendezés Si szeletek HF + H₂O/D₂O gőzben való kezelésére

2.4 Alkalmazott vizsgálati módszerek

A Si felületén kialakuló hidrogén, deutérium és oxigén kötések mennyiségét illetve ezek időbeli változását Fourier transzformált infravörös spektroszkópiával (FTIR), a Wigner KK Bruker Tensor 27 FTIR Spektrométerével vizsgáltam. A kezeléstől eltelt idő függvényében a felület változik, időben egymás után több mérést végezve követhetjük a natív oxid kialakulását. Az infravörös spektroszkópia során meghatározott hullámhosszak gerjesztik a mintában lévő különféle kémiai kötések, azok különböző rezgési modulusait, a detektált abszorpciós vagy transzmissziós spektrumban a mintában lévő molekulákra jellemző hullámhosszak intenzitása változik. A nem destruktív módszer közvetlenül ad információt a mintában lévő kémiai kötések milyenségéről és relatív mennyiségéről.

A H-nel illetve a D-mal borított Si felület hidrofób, míg az oxidos felület már hidrofil. Egy egyszerű, de nagyon informatív vizsgálat a felület nedvesítési tulajdonságainak megállapítása a kontaktszög, θ , mérésével (4. ábra). A kontaktszöget meghatározó elrendezést az MFA Mikrotechnológiai laborban állítottuk össze. A mérőeszköz egy pontos szögskálából és egy teleszkópból áll. A teleszkópban a minta síkjához képest állapítható meg egy adott irány szöge. Az elrendezés kiegészíthető egy digitális kamerával is, így fényképen is rögzíthető az adott minta.



4. ábra: A felületen ülő vízcsepp nedvesítési szögének mérésével megállapítható a nedvesítés milyensége.

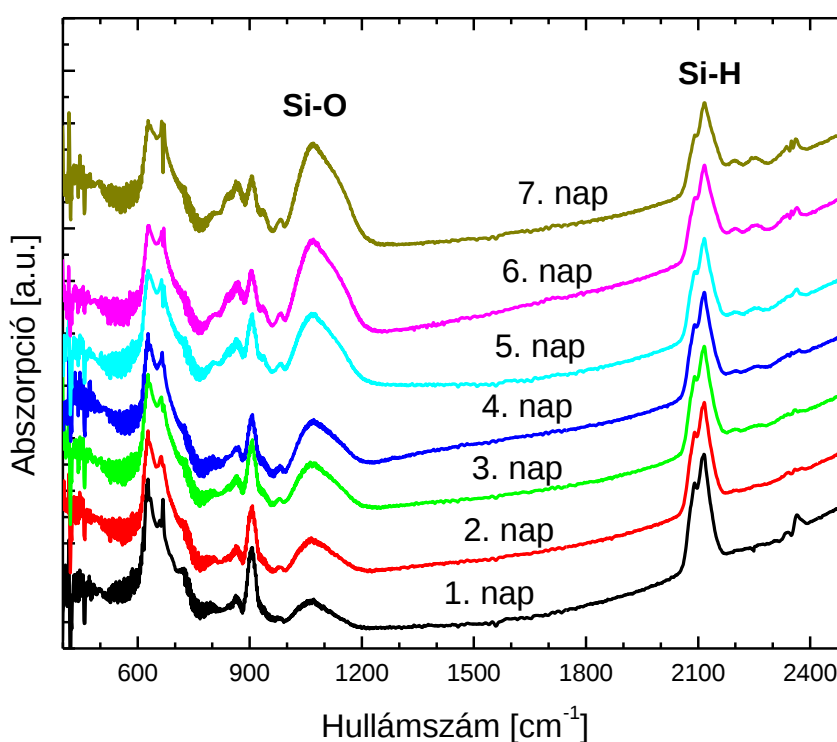
Spektroszkópiai Ellipszometriával a rétegek vastagságát, Röntgen Fotoelektron Spektroszkópiával (XPS) összetételüket határoztam meg. Néhány mintát a rétegvastagság pontos meghatározása valamint, a határfelület minősítésének érdekében nagyfelbontású Transzmissziós Elektronmikroszkópiával (HR-TEM) is vizsgáltam. A Ti rácsra ragasztott minták vékonyítása először mechanikai csiszolással, majd 10keV-es ionbombázással történt. A vékonyítás legutolsó fázisában 3 keV-re csökkentve az Ar^+ ionok energiáját a beeső ionok által okozott sugárzási károsodás minimalizálható. A világos látóterű felvételek az MFA 200 kV-os Philips CM20, míg az atomi felbontású képek a JEOL 3010-es 300 kV-os elektronmikroszkópjában készültek.

2.5 Kísérleti eredmények pórusos Si mintákon

A deutériumos kísérletek megkezdésekor arra voltam kíváncsi, hogy, lehet-e a Si felületét deutériummal passziválni és ez a passziváló réteg normál körülmények között stabilabb-e, mint a hidrogén passziválás esetében. A nagyobb felületi érzékenység elérése érdekében pórusos Si mintákat kezeltem H_2O és D_2O tartalmú elektrolitokban. A 60% pórusosságú és $10\mu\text{m}$ vastagságú minták felületén kialakuló Si-H, Si-D és Si-O kötések relatív mennyiségét és ezek időbeli változását különböző várakozási idők elteltével FT-IR módszerrel vizsgáltam.

2.5.1 A H és D borítottság vizsgálata

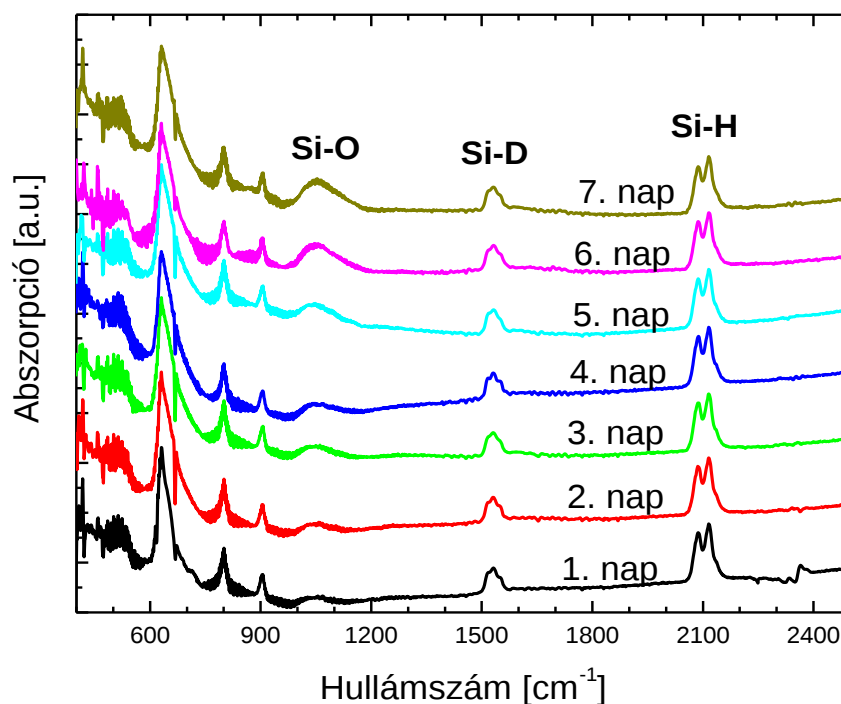
Az 5. ábra mutatja a csak hidrogénnel kezelt minta naponta felvett abszorpciós infravörös spektrumait. A Si-H és a Si-O kötéseknek megfelelő csúcsok a 2100 cm^{-1} és 1100 cm^{-1} hullámszám környékén figyelhetők meg [25]. Nagy hidrogénkoncentrációt figyelhetünk meg nem sokkal a minta készítése után, az idővel a Si-H kötések mennyisége kismértékben, de folyamatosan csökken [24]. Kezdetben a Si-O kötések koncentrációja nagyon kicsi, ami egy hét alatt jelentősen megnövekszik. Ez a jele a felület spontán szobahőmérsékletű oxidációjának.



5. ábra: A hidrogénnel passivált pórusos Si mintán naponta felvett FT-IR spektrumok. A 910 cm^{-1} és az 2100 cm^{-1} hullámszám közelében jelentkező csúcsok a Si-H vibrációs módusok, míg az 1100 cm^{-1} hullámszámnál megjelenő csúcs pedig a Si-O kötésekre jellemző.

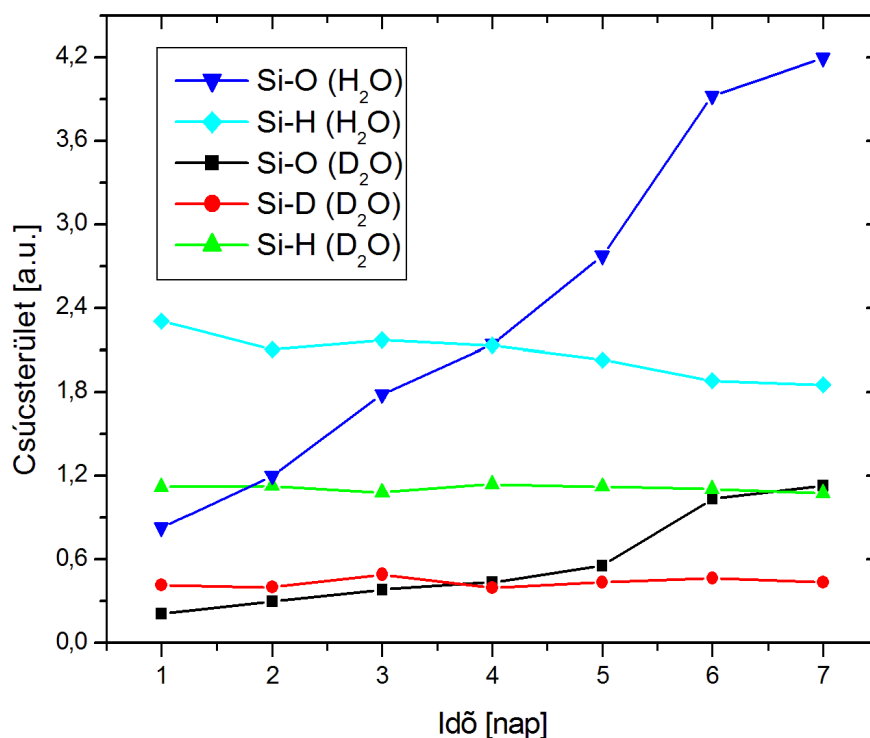
Ugyanezt a mérésorozatot elvégezve a deutériumban dúsított elektrolitban előállított pórusos Si mintákon a 6. ábrán látható spektrumokon megjelenik a Si-D kötésnek megfelelő csúcs az 1530 cm^{-1} hullámszám környékén. A spektrumok az idő változásával keveset változnak, sem a kezdeti hidrogén, sem a deutérium koncentráció nem csökken jelentősen. A minta készítése után nem sokkal felvett spektrumon nagyon kevés Si-O

kötésre jellemző csúcs látható csak, ami ugyan növekszik, de 7 nap elteltével sem lesz lényegesen nagyobb.



6. ábra: Hasonló mérési sorozat, mint amit az 5. ábra mutat, csak deutériummal passzivált minta esetében. A csúcs 1530 cm⁻¹ közelében mutatja a Si-D kötéseket.

Az 5. és 6 ábrán látható görbesorozatokon a Si-O, Si-H és Si-D kötéseknek megfelelő csúcsok területét meghatározva kvalitatív képet kapunk arról, hogy az időben hogyan változik a rétegben található oxigén, hidrogén és deutérium mennyisége (7. ábra).



7. ábra: A Si-O, Si-H és Si-D kötések mennyisége H_2O ill. D_2O kezelést követően (az 5. és 6. ábrák görbéiből meghatározva).

Ezekből a kísérletekből a következő kvalitatív megállapításokat tehetjük:

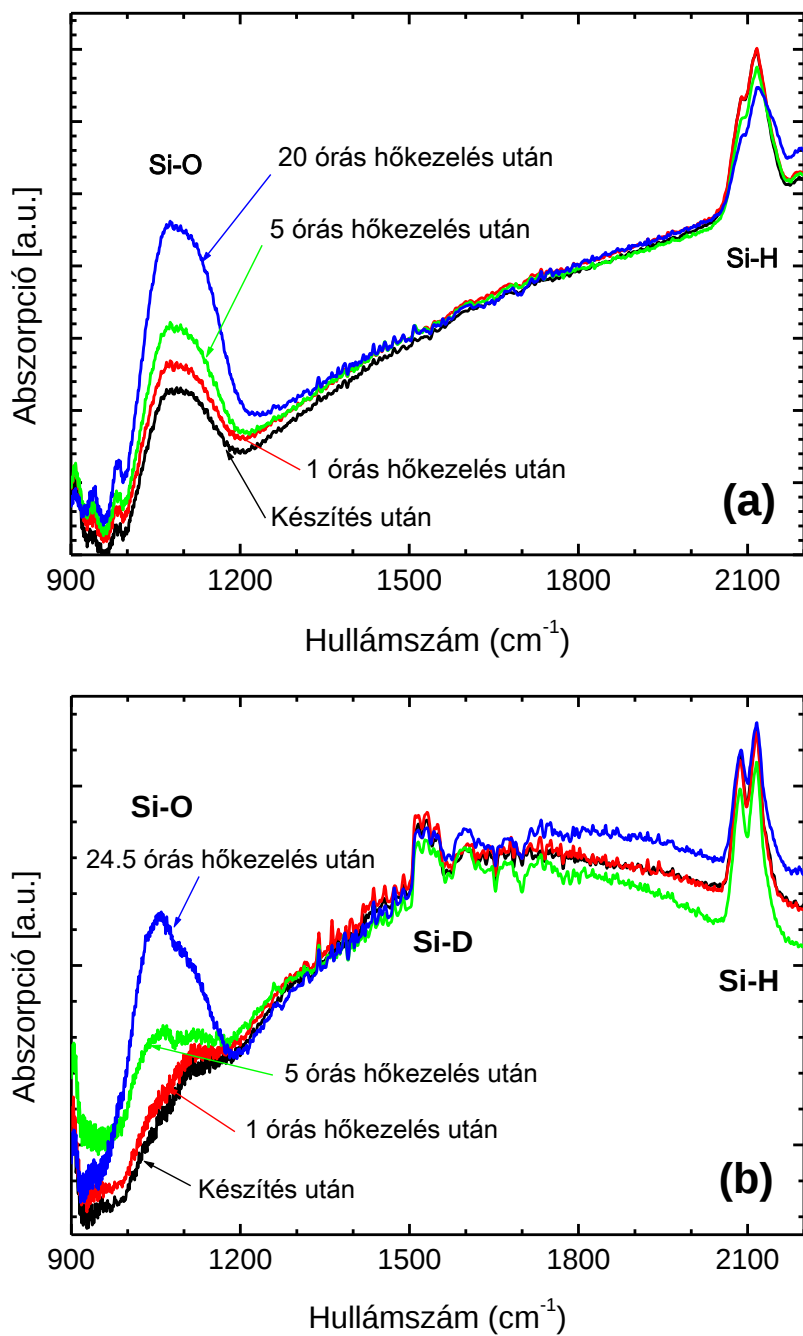
- A pórusos Si nagy belső felülete ideális a felületen kialakuló kötések, a hidrogén/deutérium borítottság vizsgálatára.
- A pórusos Si réteg belső felülete az elektrokémiai oldást (1. táblázat) követően nagyrészt hidrogénnel borított (passzívált).
- Szobahőmérsékleten és normál atmoszférában tartva a mintákat elkezdődik a felületen a natív oxid kialakulása, egy kevert, Si-H-O felületi borítottság jön létre.
- D_2O összetevőjű elektrolitban készítve a pórusos Si mintákat a belső felület részben hidrogénnel, részben deutériummal borított.
- A tárolási idő növekedésével a felületi H és D mennyisége nem csökken számottevően. A felületi oxid kialakulása ugyan látható, de mennyisége lényegesen kisebb, mint a csak H_2O -ban kezelt minták esetében.

A mérésekből nem állapítható meg, hogy a Si-H vagy a Si-D kötések szakadnak-e fel és az oxigén beépülése melyik helyen játszódik le, de a jelenséget magyarázza, hogy a Si-D kötés erősebb, mint a Si-H kötés. Az oxigén bekötődése lassabb folyamat a D_2O -val kezelt minták esetében, adott idő alatt kevesebb Si-O kötés jön létre.

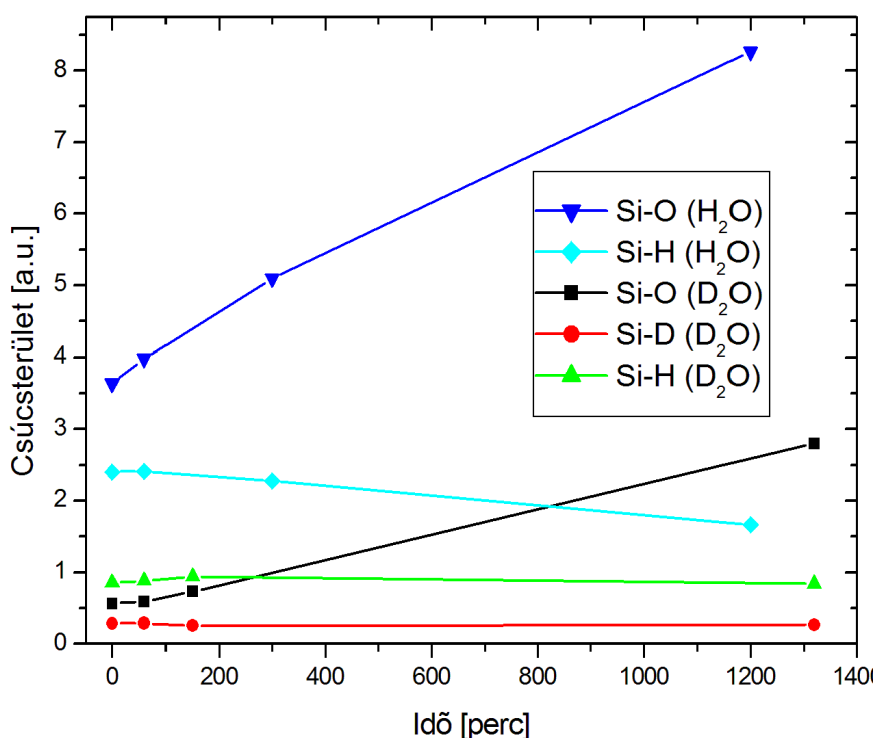
2.5.2 Modellkísérlet a várakozási idő hatásának vizsgálatára

A Si mikrotechnológiában fontos kérdés a várakozási idő, az az idő, ami a kémiai szelettisztítás és a következő nagyhőmérsékletű lépés, pl. oxidáció között telik el. A várakozási időnek a jó megválasztása nemcsak a műveleti idők minimalizálása miatt fontos, hanem alapvető befolyással bír az elkészült eszköz minőségére. A kapudielektrikum növesztése előtt minimális várakozási idő van csak megengedve, mert a Si felület spontán oxidációja illetve a felületre adszorbeálódó szerves szennyező molekulák [26] sok határfelületi hibát, állapotot tudnak létrehozni, amik stabilan megmaradnak még a nagyhőmérsékletű kezelések után is. Ha mégis szükséges valamennyi időnek eltelnie a kémiai tisztítás és a pl. oxidáció között, akkor a szeleteket nagy tisztaságú inert gázban vagy vákuumban, esetleg emelt hőmérsékleten tartják. A szeletek kb. 60°C-ra való melegítésével a felületre adszorbeálódó szerves szennyezők és mindenfajta szennyező részecskék kiüledését lehet csökkenteni a termoforézis jelensége miatt (a meleg felület taszító hatással van a közeledő hidegebb részecskékre).

Vizsgáltam, hogy emelt hőmérsékleten tartva a pórusos Si mintákat a nagy belső felület oxidációja milyen dinamikával játszódik le. A minták FT-IR mérését közvetlenül a készítés után, majd egy órával, 5 órával és kb. egy nappal később végeztük. A mérések között a mintákat 60°C-os meleg lapon tartottuk a tisztatérben. Megint megfigyelhetjük a csak H₂O-ban kezelt minták esetében (8. ábra (a)) a Si-H kötésre jellemző csúcs megjelenését. Ugyanakkor a Si-O kötésre jellemző intenzív csúcs is jellemző ezekre a mintákra. Már a készítés után jelentős mennyiségű oxigén található a minták felületén, ami a hőntartás idejének növekedésével csak növekszik. (Megjegyzem, hogy a készítés után mért minta esetében is kb. egy óra eltelt az elektrolitból kiemelés és a spektrum felvétele között, a csomagolás illetve az FT-IR mérés helyére történő szállítás miatt, ez idő alatt a minta szabad levegőn volt.)



8. ábra: Infravörös abszorpciós spektrumok (a) H₂O-ban és (b) D₂O-ban kezelt, 60°C-on tartott pórusos Si mintákról, a készítés után különböző idővel felvéve.



9. ábra: A Si-O, Si-H és Si-D kötések mennyisége H_2O ill. D_2O kezelést követően (a 8. (a) és 8. (b) ábrák görbéiből származtatva).

A D_2O -ban kezelt minták felületén (8. ábra (b)) megjelenik a Si-D kötés is. A fő különbséget azonban a Si-O kötések mennyiségét jelző csúcs esetében tapasztaljuk. A mintán a készítés után alig található kötött oxigén, sőt a hőkezelési idő növekedésével ez a kezdetekben sem változik jelentősen. Még az 5 órás hőntartás után is viszonylag kevés Si-O kötés mérhető. Az egy napos kezelés után azonban már jelentősen növekszik a minta felületén található Si-O kötések száma.

Ebből a kísérletsorozatból azt a technológia számára fontos következtetést vonhatjuk le, hogy a kémiai tisztítás után előállt hidrogénnel borított Si felület nagyon reaktív, a hidrogénkötések gyorsan felszakadnak és spontán oxidáció játszódik le. Ennek a hatására nem sztöchiometrikus SiO_xH_y keletkezik. A részben deutériummal borított minták esetében a Si-D kötések nagyobb erőssége miatt ezek nehezebben szakadnak fel, lényegesen hosszabb ideig passziválják a Si felületét, mint a hidrogén. Az oxidáció is ezért lényegesen lassabban játszódik le. Ha D_2O -t tartalmazó oldószerekben végezzük a technológia közbeni kémiai tisztítást, akkor a deutérium jobb passziváló hatása miatt a várakozási idő megnőhet, amíg a szelet továbbléphet a következő magas hőmérsékletű műveletre, egy szervezési előnyt jelenthet a gyártási folyamatban. A deutériummal

passzivált Si szeletek esetében a jobb passziválás miatt várhatóan kisebb határfelületi hibakonzentráció alakul ki a vékony dielektrikum növesztése során.

2.6 Szilícium szeletek passziválása

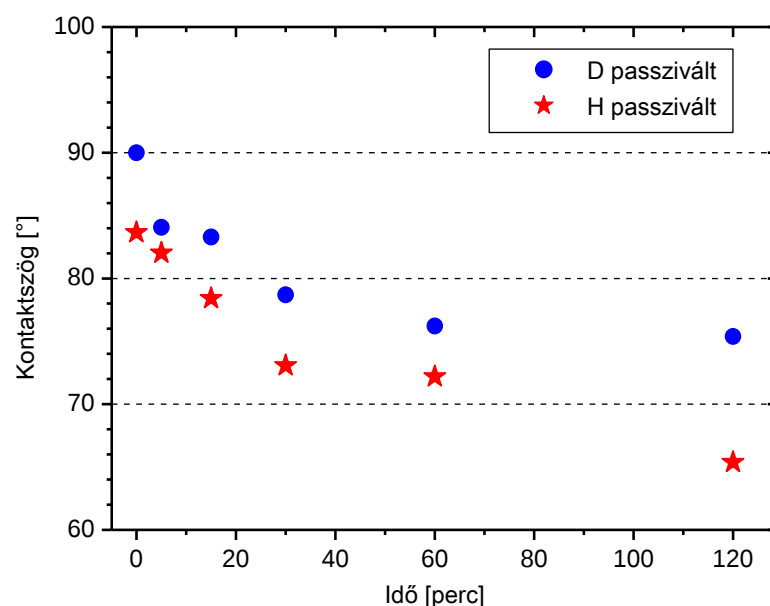
Az előzőkhöz hasonló kísérleteket végeztem teljes, nem strukturált felületű 100 mm-es és 200 mm-es (100)Si szeleteken is. Ebben az esetben viszont a vizsgálatok során a pórusos réteg tulajdonságaiból, a nagy belső felületből adódó előnyöket nem tudtam kihasználni. Nem volt lehetséges infravörös abszorpciós méréseket végezni, mert a felületi H vagy D koncentráció az FT-IR módszer méréshatára ($\approx 1\%$) alá esett. Ezért más, kevésbé közvetlen vizsgálati módszerrel kellett a mintákat jellemezni.

2.6.1 A nedvesítés vizsgálata

A gőzfázisú passziválás (3. ábra) hatása legegyszerűbben a Si szeletek felületének nedvesítési tulajdonságával jellemezhető. A hidrogénnel vagy deutériummal passzivált felület erősen hidrofób, míg a passziválás degradációjával, a spontán oxidációval egyre hidrofilabbá válik. (A SiO_2 felület hidrofil.) A szobahőmérsékletű $\text{HF} + \text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ kezelés után azonnal, majd 5, 15, 30, 60, 120 perccel, 20 órával és 7 nappal később megismételtük a kontaktszög mérést. Az eredményeket a 2. táblázatban foglalom össze és a 10. ábrán mutatom be.

Minta Gőzfázisú $\text{HF} + \text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ kezelés után	Kontaktszög	
	H passzivált felület	D passzivált felület
azonnal	83.66°	90°
5 perccel később	82.03°	84.07°
15 perccel később	78.41°	83.29°
30 perccel később	73.07°	78.69°
60 perccel később	72.19°	76.21°
120 perccel később	65.38°	75.38°
20 órával később	64.98°	68.18°
7 nappal később	54.86°	61.18°

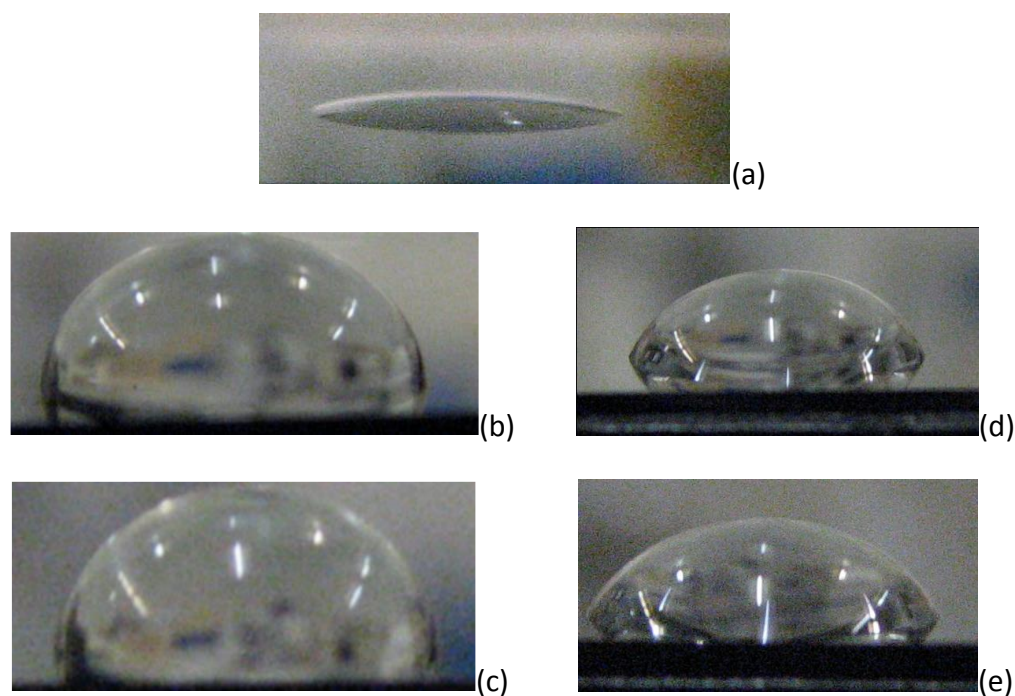
2. táblázat: A mért kontaktszög értékek hidrogénes és deutériumos passziválás után. A mérések ismételve a készítés után közvetlenül, majd 5, 15, 30, 60, 120 perccel, 20 órával és 7 nappal később.



10. ábra: A H-nel és D-mal passzívált Si felületeken mért kontaktszögek a mintakészítéstől eltelt idő (max. 120 perc) függvényében. A 20 órával és 7 nappal később mért értékek nagyon messze esnek az időskálán, ezért ezeket nem ábrázoltam.)

A kontaktszögek időbeli változásából is azonnal felfedezhető a különbség a hidrogénnel és a deutériummal passzívált felületek között. A kontaktszög csökkenése egyre jobb nedvesítési tulajdonságú felületekre jellemző. A H-nel vagy D-mal borított Si felületek hidrofóbbak, nagy kontaktszögek mérhetők rajtuk, míg a felület oxidációjával a felület egyre jobban nedvesíthető lesz, egyre kisebb kontaktszögeket láthatunk. A különbség a két görbe között abból adódik, hogy a Si-D kötések erőssége nagyobb, azok felszakadása és Si-O kötés kialakulása szobahőmérsékleten kisebb valószínűséggel következik be. Ebből a mérési sorozatból is az állapítható meg, hogy a deutériummal passzívált felület stabilabb, szobahőmérsékleten, normál levegőn tartva az így kezelt Si szeleteken lassabban alakul ki az eszközök tulajdonságait rontó natív oxid réteg.

A 11. ábrán bemutatom azokat a fényképeket, amelyeket a felületre tapadó vízcseppekről készítettünk a nedvesítés szögének mérésekor. A H-nel és a D-mal passzívált minták ugyanannyi várakozási idő elteltével kismértékű, de szignifikánsan eltérő viselkedést mutatnak. A kontaktszög mérése egy egyszerűen kivitelezhető mérési módszer különféle felületek jellemzésére, a szolgáltatott információ azonban fontos a további technológiai lépések szempontjából. A módszer nem módosítja, illetve degradálja a szerkezetet, így ipari, gyártásközi alkalmazása is lehetséges.



11. ábra: Vízcsepp a Si felületén: (a) Nem kezelt Si, a kontaktszög $\theta \approx 0^\circ$; H-nel passzívált felület, (b) 60 perccel a kezelés után $\theta \approx 83.66^\circ$, (d) 7 nappal később $\theta \approx 54.86^\circ$; D-mal passzívált felület, (c) 60 perccel a kezelés után $\theta \approx 90^\circ$, (e) 7 nappal később $\theta \approx 61.18^\circ$.

2.6.2 A felületi natív oxid kialakulás

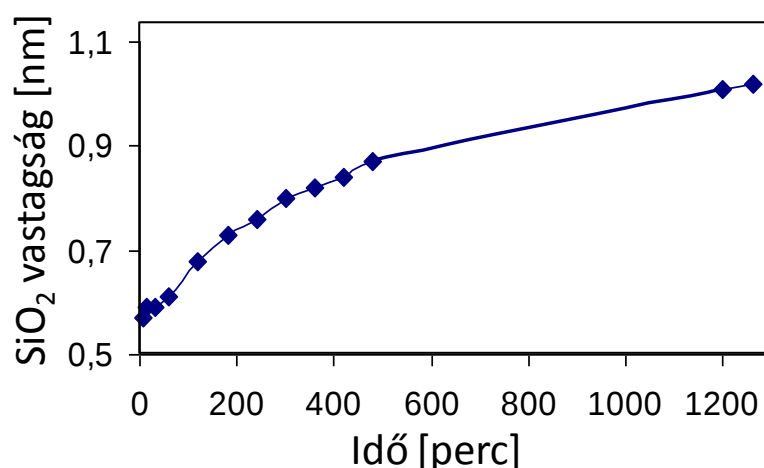
A kémiai tisztításnak nagy szerepe van a szabad Si felület szobahőmérsékletű oxidációjában. A felületi Si-H kötések spontán felszakadnak és az így szabaddá váló helyekre az atmoszférából oxigén vagy a mindig jelenlévő vízgőzből OH csoportok tudnak bekötődni. A kialakuló pár monoréteg vastag réteg összetétele nem sztöchiometrikus SiO_2 , hanem valamilyen kevert hidrogéntartalmú szuboxid [27]. A Spektroszkópiai Ellipszometria (SE) egy érzékeny optikai mérési módszer, amely alkalmas ilyen kis vastagságú rétegek kimutatására is. Ezért kísérletsorozatot terveztünk és hajtottunk végre a H-nel és a D-mal passzívált felületek összehasonlítására. A 3. táblázatban foglalom össze a különféle felülettisztítási módokat és a SOPRA ES4G spektroszkópiai ellipszométerrel mért oxidvastagságokat. Hidrogénnel passzívált felületeket kapunk nedves kémiai tisztítás és gőzfázisú $\text{HF}+\text{H}_2\text{O}$ tisztítás után, míg a felületi kötések nagy része Si-D a $\text{HF}+\text{D}_2\text{O}$ kezelés után. A gőzfázisú kezeléseket emelt hőmérsékleten hajtottuk végre ($50^\circ\text{--}65^\circ\text{C}$). A gőzfázisban izopropil alkoholt is adagoltunk

a marószerhez a felület jobb nedvesítése érdekében. A SE méréseket a minták kezelése után azonnal elvégeztük.

A mérési eredmények azt mutatják, hogy a D_2O -ban magasabb hőmérsékleten ($65^\circ C$) kezelt minták felületén alakul ki a legvékonyabb oxidréteg, passziválás hatása ezen a felületen a legerősebb. A Si-D kötések erőssége lényegesen nagyobb, mint a Si-H kötéseké, ez azt is jelenti, hogy hosszabb ideig stabil maradhat a felület, nem játszódik le viszonylag gyorsan a spontán oxidáció, a natív oxidréteg kialakulása. A hosszú idejű mérésből (12. ábra) látható, hogy az oxidréteg kialakulása lassú, a deutériummal kezelt mintán csak kb. 20 óra várakozási idő után éri el az oxidréteg vastagsága azt a vastagságot, ami a hidrogénnel passzivált mintán szinte azonnal kialakul.

Minta	Kezelés	Mért vastagság
Si felület Natív oxid	nem kezelt	2.5 nm
H-nel passzivált felület	1 : 20 = 50% HF : H_2O Nedves kémiai tisztítás	0.9 nm
H-nel passzivált felület	1 : 20 = 50% HF : H_2O + $(CH_3)_2CHOH$ 60 sec, $50^\circ C$	1.2 nm
D-mal passzivált felület	1 : 20 = 50% HF : D_2O + $(CH_3)_2CHOH$ 60 sec, $50^\circ C$	1 nm
D-mal passzivált felület	1 : 20 = 50% HF : D_2O + $(CH_3)_2CHOH$ 60 sec, $65^\circ C$	0.57 nm

3. táblázat: A minták előállítási körülményei és a Si felületét borító oxidréteg vastagság Spektroszkópiai Ellipszometriával mérve.



12. ábra: A natív oxid kialakulása a D-mal passzívált Si felületen.

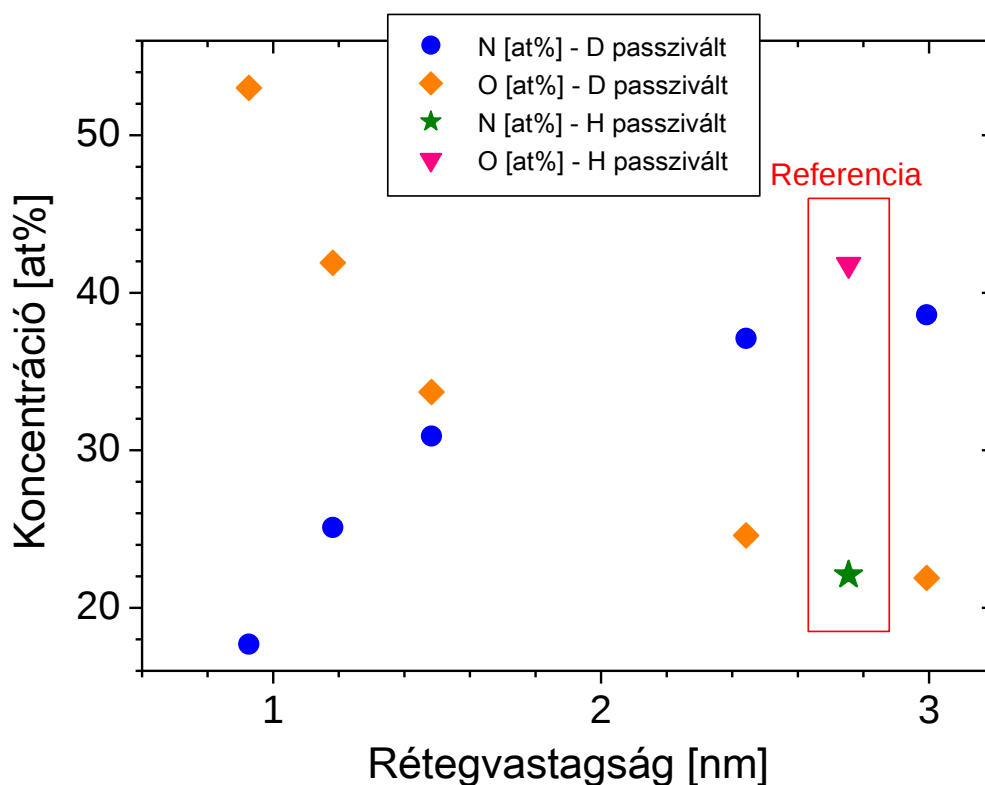
2.6.3 Nitrid réteg növesztése RTP-vel

Az egész kísérletsorozat fő célja az volt, hogy a Si_3N_4 alapú kapudielektrikum előállításának technológiáján javítsunk és így jobb paraméterekkel rendelkező MOS eszközöket lehessen létrehozni. Ezért próba leválasztásokat végeztünk a Mattson Technologies dornstadt-i laborjában. Ammónia atmoszférában 60 sec-ig kezeltük a mintákat különböző hőmérsékleteken. Az elkészült SiON minták nitrogén koncentrációját és vastagságát XPS módszerrel mértük. Az eredményeket összefoglalom a 4. táblázatban.

A kb. 50 órányi várakozási idő a deutériumos passziválás után a minták szállításából adódott. Ennyi idő alatt a natív oxid képződés mindenképpen megkezdődik a minták felületén a passziválás ellenére is. De mint a 9. ábrán is látható, a deutériummal passzivált felületen még ennyi idő elteltével is kevesebb Si-O kötés alakul ki, mint a hidrogénnel passzivált mintákon. Várakozásaink szerint a nitridálás a deutériummal passzivált felületen a határfelület közelében azáltal hoz létre jobb tulajdonságú réteget, hogy a kevesebb oxigén épül be a magas hőmérsékletű művelet során kialakuló rétegbe.

Hőmérséklet	NH ₃ koncentráció Ar-ban	N koncentráció a rétegben	Rétegvastagság XPS mérés alapján
650°C	10%	17.7%	0.926 Å
750°C	10%	25.1%	1.182 Å
850°C	10%	30.9%	1.483 Å
1050°C	10%	37.1%	2.442 Å
1150°C	10%	38.6%	2.993 Å

4. táblázat RTP nitridáció paramétereit valamint a rétegek nitrogén koncentrációja és vastagsága XPS mérések alapján.

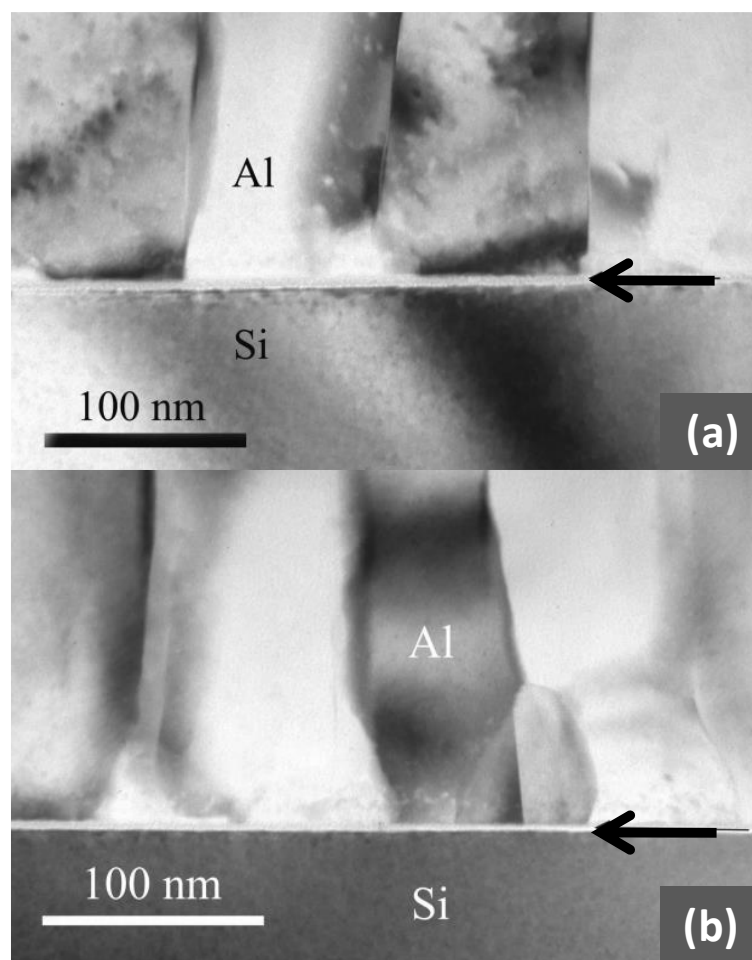


13. ábra: RTP módszerrel növesztett nitrid rétegekben mért nitrogén és oxigén atomkoncentráció a rétegvastagság függvényében. Referenciaként a hasonló körülmények között H-nal passzívált Si felületen növesztett nitrid nitrogén és oxigén koncentrációját tüntetem fel. (A sztöchiometrikus Si₃N₄ illetve SiO₂ rétegben a nitrogén illetve oxigén koncentráció 57.1 at% és 66.6 at%.)

Az RTP nitridáció után mérve a kialakult réteg nitrogén koncentrációját a vastagság függvényében (4. táblázat és 13. ábra) azt láthatjuk, hogy a vastagság növekedésével a réteg nitrogéntartalma növekszik. Ennek az oka az, hogy a növesztés előtt a Si felületre

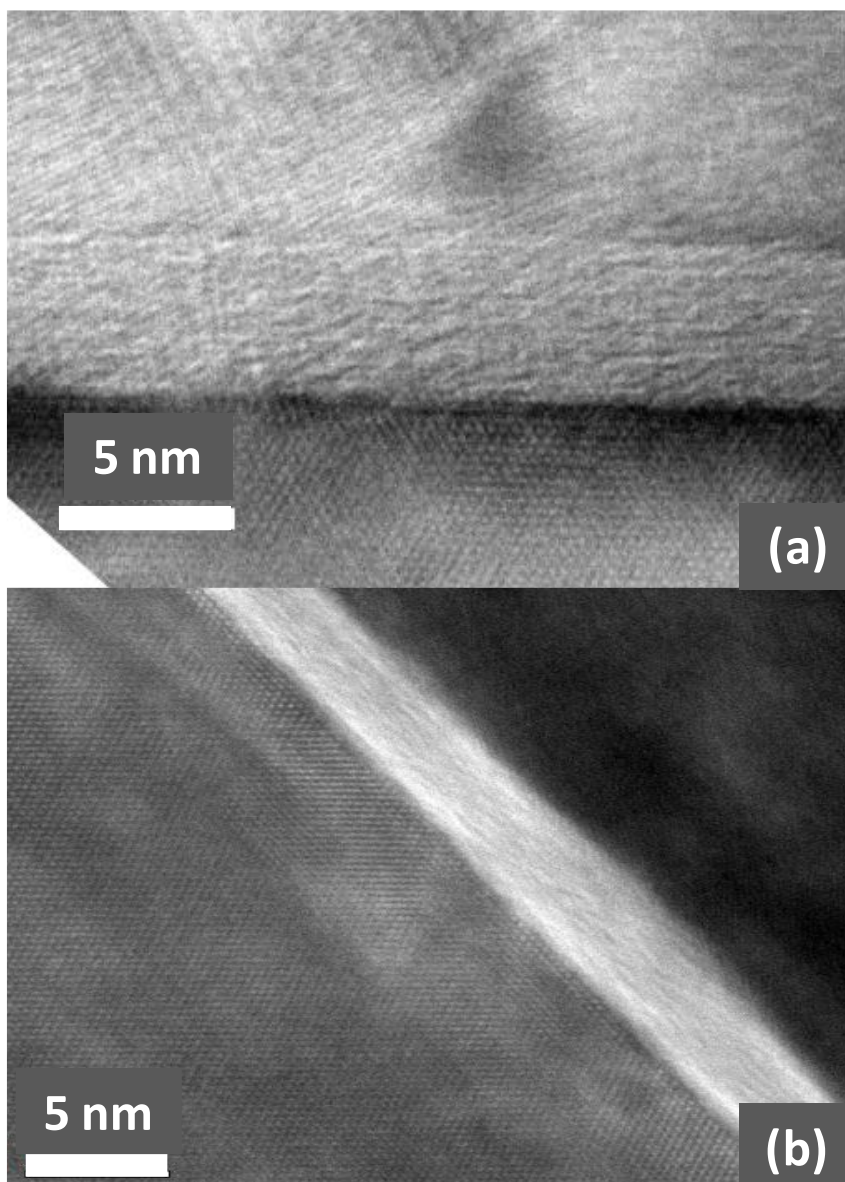
kötött oxigén még a magashőmérsékletű kezelés alatt is helyben marad, így SiON_x réteg formálódik. A RTP nitridáció oxigénmentes közegben történik, ezért a kezelés során újabb oxigénatomok nem kötődhetnek a felülethez. Nagyon vékony rétegek esetében a felületi oxigén dominál az összetételben, míg nagyobb vastagságok esetében már növekszik a réteg nitrogéntartalma. A D-mal passzivált felületen kevesebb Si-O kötés alakul ki az RTP nitridálás előtt, ezért a növesztett réteg összetétele közelebb van az eszközszempontból elvárt sztöchiometrikus Si_3N_4 -hez.

A deutériummal passzivált szilíciumnitrid réteg vastagságát és szerkezetét nagy felbontású transzmissziós elektronmikroszkópiával is tanulmányoztam. D-mal passzivált Si szeleteket nitridáltunk 10% NH_3 +Ar gázban 50 sec ideig 1000°C-on az MFA Mikrotechnológiai laborjának AST 100 típusú RTP berendezésén. A mintákat ezután Al vékonyréteggel (0.2 μm) borítottuk azért, hogy a HRTEM felvételeken a szigetelő réteg jó kontraszttal vizsgálható legyen. A 14. ábrán keresztmetszeti képeket látunk a H-nel és D-mal passzivált mintákról. A szigetelő réteg jól elkülöníthető mind a Si hordozótól, mint a fedő Al-tól. A szigetelő réteget egyenletes vastagság és jó határfelületek jellemzik. A nagyobb felbontású felvételeken (15. ábra) a jó határfelületeket figyelhetjük meg részletesebben, valamint meghatározhatjuk a szigetelő rétegek vastagságát. Ez a H-nel passzivált minták esetében 4.35 nm, míg a D-mal passzivált mintákon 3.5 nm. A vastagságbeli különbség, azonos nitridálási lépés után, a réteg oxigéntartalmával van összefüggésben. A gyors hőkezelőben történő nitridálás során a H-nel borított felületen a Si-H kötések már kisebb hőmérsékleten felszakadnak és a nagyon reaktív felület a vákuumban nyomokban meglévő oxigénnel, vízgőzzel reakcióba lép, Si-O kötések jönnek létre. A D-mal borított felületen a Si-D kötések csak nagyobb hőmérsékleteken szakadnak fel, ahol a nitrogénnel lezajló reakció dominál.



14. ábra: Keresztmetszeti nagyfelbontású TEM képek a (a) H passzívált és a (b) D passzívált mintákról nitrid-növesztés után. A Si szelet és a fedő Al réteg között elhelyezkedő nitrid réteget nyilak jelzik.

A nagyfelbontású elektronmikroszkópos felvételek alapján is eszköz szempontjából jobb tulajdonságú szigetelő réteget várhatunk gyors hőkezelőben történő nitridálás után a deutériummal passzívált Si felületeken még akkor is, ha a mintákat szabad levegőn tartjuk a vákuum helyett a tisztítás után, de a RTP kezelés megkezdése előtt. Ez jelentős technológiai előny lehet a tömeggyártásban.

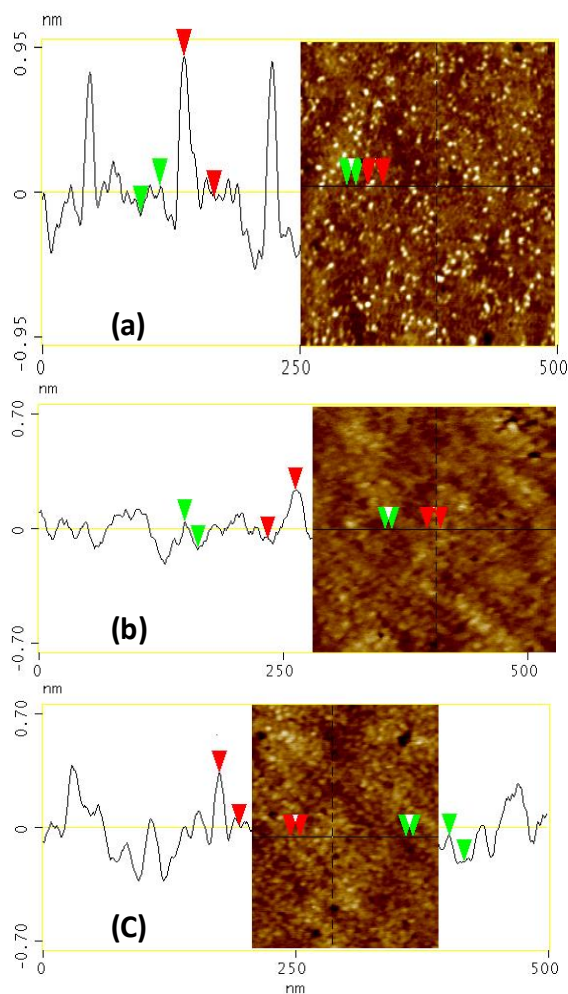


15. ábra: A nitrid réteg vastagsága (a) H passzívált felületen 4.35 nm, (b) D passzívált szeleten 3.5 nm.

2.6.4 A Si felületi simaságának vizsgálata

Eszköz szempontból nemcsak a szigetelő réteg vastagsága és elektromos tulajdonságai számítanak, hanem a felületi simasága is. A nedves kémiai tisztítás általában kémiailag oxidálja a Si felületét pár tized nm vastagságban, majd ezt az oxidot HF vizes oldatával lemarva kapunk atomosan tiszta Si felületet. Ez az oxidálási és marási folyamat azonban nem szabad, hogy változtasson a Si felületének simaságán. Ezért tanulmányoztam, hogy a (100)Si szelet felületi simasága hogyan változik a H-es vagy D-os gőzfázisú felületi tisztítás hatására. (100)Si szeleteket tisztítottunk HF+H₂O és HF+D₂O 65°C hőmérsékletű gőzében 60 sec-ig. Az ellenőrző minta egy szintén (100)Si szelet, amit nedves kémiai

módszerrel 1:20 = 50% HF:H₂O oldatban szobahőmérsékleten martunk szintén 60 sec-ig. Az AFM mérések eredményeit láthatjuk a 16. ábrán. A mérések szerint a felületi érdesség RMS értéke nedves kémiai módszerrel tisztított Si esetében 0.05 nm, a gőzfázisú HF+H₂O kezelés után 0.055 nm és a HF+D₂O-ban kezelt mintáé szintén 0.055 nm. Megállapíthatjuk tehát, hogy a gőzfázisú felülettisztítás nem változtatja meg érdemben a Si szelet felületi érdességét.



16. ábra: AFM mérések különféle módszerrel tisztított (100)Si mintákról.
(a) nedves kémiai tisztítás, (b) HF+H₂O gőzben, (c) HF+D₂O gőzben.
A mért felületi érdesség (RMS) (a) 0.05 nm, (b) 0.055 nm, (c) 0.055 nm.

2.7 A deutériumos passziválás lehetséges ipari alkalmazása

A félvezető iparban az arányos méretcsökkenéssel párhuzamosan a korábban általánosan alkalmazott SiO₂ mellett illetve helyett megjelennek új típusú, nagyobb dielektromos állandójú kapuelektroda szigetelő rétegek is. Az itt bemutatott deutériumos felület tisztítási eljárás [28; 29; 30; 31] lehetőséget ad azonos technológiai

paraméterek mellett alacsonyabb oxigén koncentrációjú, tömörebb szilícium nitrid szigetelőréteg kialakítására.

A munkánkat szoros együttműködésben végeztük a Mattson Technologies munkatársaival. A közös kutatásaink eredményei alapján a félvezető gyártóberendezéseket készítő gyár tervei között szerepel a gőzfázisú D_2O alapú felülettisztítás opcionális beépítése a gyors hőkezelő berendezéseikbe. Az egyértelmű technológiai előnyök mellett negatívum a D_2O relatíve magas ára és nehéz hozzáférhetősége. Ha a technológia során az alkalmazott gőzfázisú anyagokat ($HF + D_2O$) vissza lehet nyerni és egy következő ciklusban megint felhasználni, akkor jelentősen csökkenthetők a költségek. A műszaki, technikai problémák megoldása után jövőbeli félvezető gyártástechnológiai igények alapján dönthet majd a gyár az új deutériumos eljárás rendszerbeállításáról.

2.8 Tézisek a szilícium deutériumos passziválása témakörben

- A/1** Kidolgoztam egy módszer a szilícium szelet folyadék- és gőzfázisban történő tisztítására, amelyben ioncserélt víz helyett nehézvizet (D_2O) használtam. Megállapítottam, hogy a nehézvizes kezelés után a Si felületet nagyrészt deutérium passziválja [31; 24; 30] .
- A/2** Megállapítottam, hogy a deutériummal passzivált felület stabilabb. FT-IR és nedvesítési szög mérésekkel kimutattam, hogy a hidrogénnel passzivált Si felületen már 1-3 órás szobahőmérsékletű tárolás során elindul az oxidáció, a natív oxid képződés, míg a deutériummal passzivált felületen ez a folyamat csak közelítőleg 24 órás tárolás után válik jelentőssé [31; 28; 29].
- A/3** Megmutattam, hogy a gőzfázisú D passziválást követő, gyors hőkezelőben, NH_3 közegben ugyanolyan technológiai paraméterekkel végzett nitridálás során eszköztechnológiai szempontból kedvezőbb módon kevesebb oxigén épül be a kialakuló szilícium nitrid rétegbe, mint H_2O -s kezelést követően. 10% NH_3+Ar gázban 50 sec ideig $1000^\circ C$ -on történő kezelés hatására a deutériummal passzivált felületen tömörebb, 3.5 nm, míg a hidrogénnel passzivált felületen 4.35 nm vastag Si_3N_4 réteg alakul ki [31; 30].

3. SiC implantációs adalékolásának néhány kérdése

3.1 Motiváció

Anyagi tulajdonságai miatt a szilícium karbid nagyáramú és nagyteljesítményű alkalmazásokban kiválóan használható félvezető, viszont az egykristályos SiC hordozó szelet bonyolult és költséges előállítása miatt a nagyteljesítményű alkalmazások csak kb. 15%-ban használnak SiC eszközöket. Az eszközkészítés során több technológiai nehézség is felmerül. Az egyik ilyen a SiC lokális adalékolása. A SiC esetében a diffúzió még igen magas hőmérsékleteken is rendkívül korlátozott, ezért az eszközök meghatározott területeinek adalékolása csak ion implantációval valósítható meg. Az implantáció közben keletkező rácshibák kijávítása, kihőkezelése, illetve az adalékatomok aktiválása SiC esetében máig nem teljesen ismert folyamatok. Az alapvető fizikai jelenségek megismerése nélkül tervezett tulajdonságokkal rendelkező SiC eszközök gyártása lehetetlen.

3.2 Célkritizés

SiC eszközök technológiájának alaplépése az ion implantációs adalékolás. Az implantáció során keltett rácshibák vizsgálatára többféle mérési módszert alkalmazunk, bár ezek SiC esetében sokszor egymásnak ellentmondó adatokat szolgáltatnak. *Célom az implantáció közben kialakuló rácskárosodás és az eredeti rácsszerkezet visszaalakulásának vizsgálata magashőmérsékletű hőkezelés hatására, valamint a komplementer vizsgálati módszerekkel kapott eredmények értékelése.*

3.3 Bevezetés

A SiC amorf formában a rendkívüli keménységét és a fizikai és kémiai behatásokkal szembeni ellenállóképességét lehet kihasználni. Ezért alkalmazzák csiszolóanyagként, de magas hőmérsékleten működő szerkezeti elemeket is készítenek belőle. Több mint 180 különféle egykristályos politípusa ismert, de technikai alkalmazásokban ezek közül csak a köbös 3C és a hexagonális 4H vagy 6H politípust alkalmazzák.

A félvezetők közül a szilíciumkarbidnak több előnyös tulajdonsága van: a gyakorlati szempontból fontos félvezetőkhöz képest kétszeres-háromszoros tiltott sáv szélesség, háromszoros hővezetési tényező, tízszeres átütési szilárdság és kétszeres töltéshordozó mozgékonyosság (5. táblázat). Ezek a tulajdonságok teszik alkalmassá a SiC-ot nagy teljesítményű, magas hőmérsékletű és nagyfrekvenciás eszköz-alkalmazásokra [32; 33].

Kristályszerkezet	3C SiC	4H SiC	6H SiC	Si	GaAs	GaN
Tiltott sáv szélessége [eV]	2.36	3.26	3.03	1.12	1.43	3.4
Rácsállandó [Å]	a = 4.3596	a = 3.073 c = 10.053	a = 3.081 c = 15.117	a = 5.431	a = 5.6533	a = 3.186 c = 5.186
Hővezetési tényező [W/cmK]	3.6	3.7	4.9	1.5	0.5	1.3
Mohs keménység	> 9	> 9	> 9	7	4 – 5	6 – 7
Letörési térerősség [V/cm]	1×10^6	2.2×10^6	2.4×10^6	3×10^5	4×10^5	3.3×10^6
Elektron drift sebesség [cm/s] 2×10^5 V/cm térerőnél	2×10^7	2×10^7	2×10^7	1×10^7	1×10^7	2.5×10^7
Elektron mobilitás [cm ² /Vs]	< 800	< 900	< 400	1500	8500	990-2200

5. táblázat: A köbös 3C, a hexagonális 4H és 6H SiC, a Si, a GaAs és a GaN legfontosabb fizikai tulajdonságai [32; 33].

A SiC poláros kristály, a leggyakrabban alkalmazott hexagonális kristály (0001) felületét Si atomok, a (000-1) felületét pedig C atomok borítják. A két felület bizonyos tulajdonságai, pl. a termikus oxidáció kinetikája [34] eltérőek, ezért legtöbbször mindkét oldalon polírozott szeleteket használtam a kísérleteimben.

Az ion implantáció a SiC egyetlen lehetséges lokális adalékolási módja, mivel az adalékatomok termikus diffúziója még igen magas hőmérsékleteken is rendkívül lassú [35; 36]. A SiC esetében azonban több olyan jelenség is fellép, amely megnehezíti az ion implantáció alkalmazását:

- az implantációt követő hőkezelés során, a magas hőmérsékleten a Si párolog a SiC felületéről, ez a jelenség maximálja az alkalmazható hőmérsékletet, ezzel korlátozza a rácshibák helyreállítását, illetve az adalékok aktiválását [37];
- az implantáció és a hőkezelés hatására a Si és C arány eltolódhat a sztöchiometriától, kristályszerkezeti változások mehetnek végbe és kiszámíthatatlan ponthiba szerkezet alakulhat ki a SiC érintett felületközeli rétegében;

- az eredeti kristályszerkezet visszaállítása nehéz, vagy lehetetlen, ha a sugárkárosodás nagy, közelíti az amorfizálást [38];
- az implantáció által okozott rácskárosodás megjelenik a minta felületén is, jelentős lehet a felületi érdesség növekedése is [39; 40].

Mindezek a problémák az implantált adalékatomok elektromos aktiválását teszik nehezzé, csak kis adalékatom aktivitás érhető el a hőkezelés során. Javít a helyzeten, ha az ion implantáció közben magas, 500°C – 1000°C hőmérsékleten van a SiC szelet, mert magasabb hőmérsékleten az implantáció közben folyamatosan helyreáll a beérkező atomok által roncsolt eredeti kristályszerkezet.

Nehézséget jelent a szokásos adalékatomok alacsony ionizációs energiái, 6H politípusú kristálynál ez az érték donorokra 80 meV [41], akceptorokra pedig $> 230\text{ meV}$ [42]. Emiatt az adalékolással elérhető töltéshordozó koncentráció is alacsony [43].

A fenti problémák erősen megkérdőjelezzik SiC félvezető alapú integrált eszközök gyakorlati megvalósíthatóságát. Intenzív kutatómunka folyik jelenleg is az implantáció és hőkezelés közben lejátszódó folyamatok vizsgálatára [44; 45; 46; 47].

3.4 Minta előállítások és vizsgálati módszerek

A SiC implantációs kísérleteket hexagonális, 6H és 4H politípusú egykristály szeleteken végeztem, amelyeket a Cree Res. Inc.-től [32] szereztünk be. A SiC egykristály növesztés bonyolult, igen magas ($> 2500^{\circ}\text{C}$) hőmérsékleten magvalósuló gőzállapotú folyamat, mivel nincs olvadt állapota a SiC-nek, a hőmérséklet emelésével szublimál. Az eszközkészítés szempontjából fontos 4H és 6H politípusú SiC egykristály szeletek a kereskedelemben is hozzáférhetőek $75 - 150\text{ mm}$ átmérőben. A jellemző kristályhibák, a diszlokációk, micropipe-ok és az ikerkristályok száma és sűrűsége is jelentősen lecsökkent, az eszközminőségű szeleteken a jellemző érték napjainkban 10 cm^{-2} . A SiC esetében a micropipe egy jellemző hibaszerkezet, a diszlokációs hálózat úgy rendeződik, hogy egy hosszan húzódó csőszerű lyuk, a micropipe nevű képződmény alakul ki a felületre merőlegesen. A cső átmérője akár $3\text{ }\mu\text{m}$ is lehet. (Nem ismerek megfelelő magyar kifejezést erre a szerkezetre, ezért használom az angol megnevezést.) Az eszköz szempontjából legígéretesebb köbös 3C SiC esetében próbálkozások folynak a nagyméretű szelet előállítására, de ilyen kereskedelmi forgalomba még csak

korlátozottan került [32]. Miután a SiC szelet drága, ezért kísérleteinket általában $8 \times 12 \text{ mm}^2$ nagyságú darabokon végeztük.

A kereskedelemben kapható 4H és 6H (0001) SiC szeletek általában n-típusúak, ellenállásuk $0.015 - 0.028 \text{ } \Omega\text{cm}$ tartományba esik [32]. A jelenlévő adalékatom a nitrogén, donor adalék, amely a szublimációs kristálynövesztés közben épül be a kristályba. Kaphatók még nagyellenállású szeletek is ($\geq 10^5 \text{ } \Omega\text{cm}$), ezekben a nitrogén adalék hatása legtöbbször alumíniummal kompenzált. Epitaxiás rétegnövesztéshez a hordozók a {0001} iránytól 3° -kal elorientáltak, de léteznek 8° -kal elorientált szeletek is egyéb célokra. A SiC esetében szóba jöhető adalékatomok a következők lehetnek: donor (n) típusú – nitrogén, foszfor, akceptor (p) típusú – bór, alumínium.

Kísérleteinkben többféle iont implantáltunk SiC hordozóba:

- nemesgázokat, Ne-t és Ar-t a rácskárosodás és az esetleges buborékképződés tanulmányozására;
- B, N és Al ionokat, mint lehetséges elektromos adalékanyagokat [48; 49];
- Ni ionokat lehetséges spintronikai alkalmazások miatt [50].

3.4.1 Ionsugaras módszerek

A kristályhibák egyik széles körben alkalmazott vizsgálati módszere a Rutherford ionvisszaszórás csatornahatással kiegészítve (Rutherford Backscattering Spectrometry + channeling, RBS+c). Az RBS módszer lényege [51], hogy nagyfeszültséggel felgyorsított ionok bombázzák a vizsgálandó mintát és az arról visszaszóródó részecskéket detektáljuk, meghatározzuk egy adott irányba szóródott részecskék energiaeioszlását. A részecskék egyrészt a céltárgy felületi atomjain is szóródnak, másrészt behatolnak annak atomjai közötti térbe. Itt a bombázó részecskék a rácsot alkotó atomok elektronfelhőjével kölcsönhatásba lépve veszítenek energiájukból és valamilyen mélységben következik be a detektálható nagyszögű szórás. Kristályos anyagban a valamelyik fő kristálytani irányban a rácspontokban lévő atomokkal határolt ún. csatornában haladó részecskék nagyon hosszú utat tehetnek meg kölcsönhatás és energiavesztés nélkül, a nagyszögű szórás esemény nagyon mélyen következhet be. Azonban, ha egy kristályos anyagban a szerkezet torzul, vagy nem rácspontban, hanem onnan kimozdulva a csatornában helyezkednek el atomok, azokon létrejöhet a szórás,

ezt detektálni lehet a visszaszórt részecskék energiaspektrumában. A mérés eredménye egy detektált részecskeszám a részecske energiájának függvényében. A részecskeszámot – hozamot – alapvetően a szórás hatáskeresztmetszete határozza meg, míg az energiaskála az anyagra jellemző fékeződési tényezőn keresztül abszolút mélységskálává konvertálható. A mérésből meghatározható a céltárgyunk anyagösszetétele és annak mélységi változása is. A csatornahatással kiegészített mérés a kristályszerkezetre, illetve az abban lévő hibák mélységi eloszlásáról szolgáltat információt [51].

Az ion visszaszórás mérések során lejátszódó atomi folyamatok nagyon hasonlóak azokhoz, amelyek az ion implantációt meghatározzák.

Az ionsugaras méréseket a Wigner RMI-ben üzemelő 5MV-os Van de Graaff iongyorsítóján végeztem. A minták a vákuumkamrában egy kéttengelyű goniométerre vannak rögzítve, így nagy pontossággal állítható a minta térbeli elhelyezkedése a beeső ionsugárhoz képest. Ez a csatornahatás mérésekben elengedhetetlen, hiszen ebben az esetben az ionsugárnak a kristályos minta egyik fő (alacsony Miller-indexű) kristálytani irányában kell a mintára esnie.

3.4.2 Spektroszkópiai Ellipszometria

A vékony, felületi rétegek roncsolásmentes optikai vizsgálatának egyik széles körben alkalmazott módszere a Spektroszkópiai Ellipszometria [52]. A mérés lényege, hogy a mintát különféle hullámhosszúságú polarizált fénnel megvilágítjuk és mérjük reflektált fény polarizációs állapotát. A megváltozott polarizációs állapotot két szöggel jellemezhetjük, a fázisban bekövetkező változást Δ , az amplitúdó változását pedig Ψ szög jellemzi. Az ellipszometriás mérés során ennek a két szögnek a relatív változását mérjük a beeső fény hullámhosszának és a beesési szögnek a függvényében [53].

A polarizációs állapot változásából információ kapható a felületközeli rétegszerkezetről, meghatározhatók a szerkezetet alkotó rétegek optikai tulajdonságai, a rétegvastagságok, anyagi minőségek, roncsoltsági állapotok és felületi érdesség. Kísérleteinkben fontos szerepet kapott ez a közvetlen és roncsolásmentes módszer az ion implantáció által okozott anyagszerkezet változás követésére. A vizsgálatainkat az MFA Ellipszometria laborjának [54] SOPRA ES4G típusú dupla-monokromátoros forgó-

polarizátoros spektroszkópai ellipszométerével a 250-850 nm hullámhossztartományban végeztük. A megvilágító fénysugár átmérője kb. 1 mm.

3.4.3 Transzmissziós Elektronmikroszkópia

Az elektronmikroszkópia leegyszerűsítve olyan képalkotás, ahol elektronokkal világítjuk meg a mintát. Az elektronok a látható fénynél jóval kisebb hullámhossza miatt nagyon részletes képet kaphatunk a mintáról. Az MFA Vékonyréteg-fizika laborjában üzemelő [55] 200 kV-os Philips CM20 és az atomi felbontású 300 kV-os JEOL JEM-3010 transzmissziós elektronmikroszkópokat használtuk kísérleteinkben.

A transzmissziós elektronmikroszkópban az elektronsugár átvilágítja a mintát, ezért speciális vékonyításra van szükség az alkalmas ≤ 200 nm vastag minták előállítására. A méréseket a Vékonyréteg-fizika laborjában mechanikai és ionbombázásos módszerrel vékonyított [56] mintáinkon végeztük.

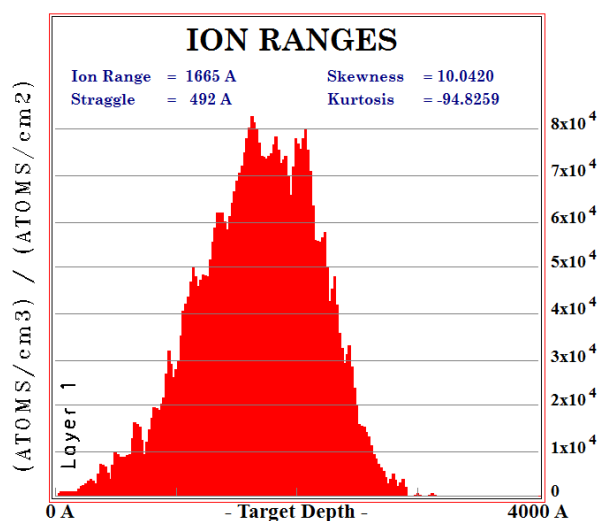
3.5 Az ion implantáció okozta rácshibák vizsgálata

Az ion implantáció egy széles körben alkalmazott félvezető adalékolási technológia, amely során az adalékanyag atomjainak jól meghatározott mennyiségét a gyorsítófeszültség által meghatározott mélységbe juttatjuk be a céltárgy felületi részébe [6]. Az adalékatomok az egykristályos félvezető anyagban általában az atomok közti térben állnak meg, egy szintén az implantációs technológiai folyamathoz tartozó hőkezelés során kerülnek majd elektromosan aktív pozícióba. Az egykristályos anyagban másodlagos hatásként kristályhibákat, roncsolt területeket is előidéznek a lefékeződő adalékatomok. A hőkezelés másik fontos feladata a rácshibák „kijávítása”, lehetőleg az eredeti kristálystruktúra visszaállítása. Ez a folyamat játszódik le Si implantációs amorfizálása és az azt követő adalékanyag implantációját követő hőkezelés során, ez a folyamat a szilárdfázisú epitaxia [6].

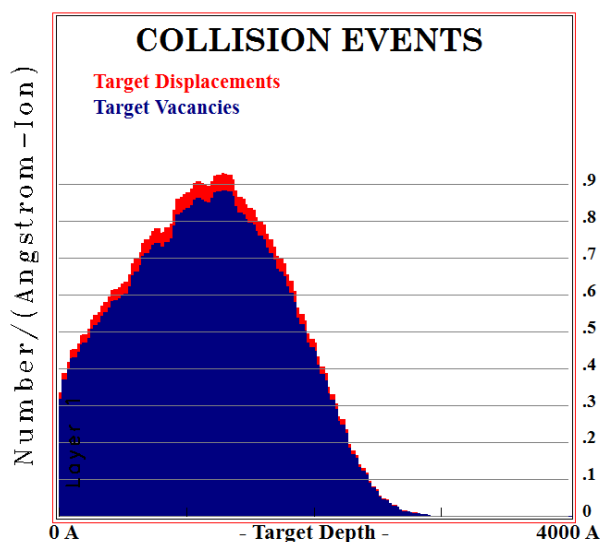
3.5.1 150 keV-es Al implantáció

A SiC ion implantációja közben lejátszódó kristályszerkezeti változásokat vizsgáltuk [57] azért, hogy a SiC esetében is kidolgozhassuk az ionsugaras adalékolás technológiáját. Al ionokat, – p típusú adalékatomok – implantáltunk szobahőmérsékleten 150 keV energiával n-típusú kis ellenállású (0001) 4H-SiC mintákba. Az ion dózis 4×10^{14} , 1×10^{15} és

2×10^{15} ion/cm², az ionáram $2.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ volt. SRIM [58] számítások szerint az technológiai paraméterekkel létrehozott adalékkoncentráció maximuma ≈ 166 nm mélységben alakul ki, nagysága pedig az implantált dózisoknak megfelelően 3.2×10^{19} , 8×10^{19} és 1.6×10^{20} atom/cm³ (17. ábra). A mintákat 1100°C -on N_2 atmoszférában hőkezeltük az implantáció után. Ennek a műveletnek a fő feladata az implantációkor keletkezett rácshibák kihőkezelése. Az implantáció során elsődlegesen ponthibák keletkeznek [59], amelyek mélységi eloszlását szintén megkaphatjuk a Monte Carlo szimulációval (SRIM) [58], ezt mutatom be a 18. ábrán, 130 nm mélység környékén a legnagyobb a hibakoncentráció. A ponthiba koncentráció nem követi az Al ion eloszlását. Ez a jelenség az anyagba érkező ionok fékeződésével és a rácspontokban ülő atomoknak átadott energiával van összefüggésben. A nagy sebességű (még kevés energiát veszített) ionokra az elektromos fékeződés (köölcsönhatás az elektronfelhők között), míg a lelassult ionok magfékeződéssel (rugalmas ütközés) adják le energiájukat.



17. ábra: 150 keV-el implantált Al ionok eloszlása SiC-ban a SRIM Monte Carlo szimuláció szerint [58].

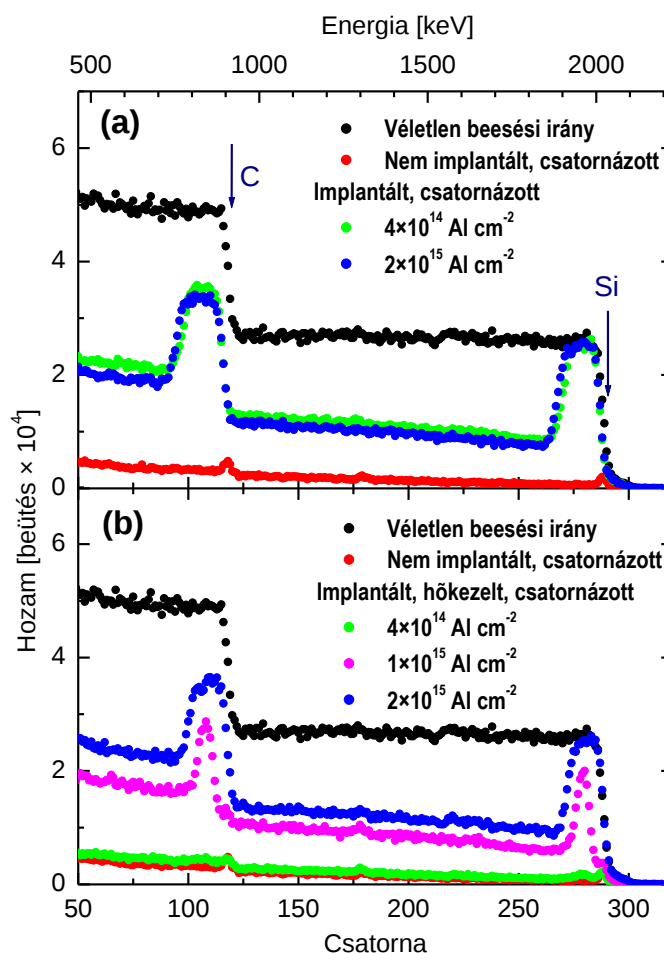


18. ábra: 150 keV-es Al ionok által okozott rácskárosodás mélységi eloszlása SiC-ban a SRIM Monte Carlo szimuláció eredményeként [58]. A SiC-re a számításban alkalmazott kötési energia Si: 2 eV és C: 3 eV, a rácspontból való elmozduláshoz szükséges energia Si: 15 eV és C: 28 eV.

3.5.2 Ionvisszaszórásos vizsgálatok

A mintákat közvetlenül implantáció után és a hőkezelés után is ionsugaras méréssel vizsgáltam.

A 19. ábrán az RBS mérések eredménye látható. A 19(a) ábrarészen az implantáció után, de a hőkezelések előtt kapott spektrumokat mutatom be. A méréseket 3550 keV energiájú He⁺ ionokkal végeztem, a felületi záróréteges részecske-detektor 165° szórási szögnél un. Cornell geometriában volt elhelyezve. A vizsgáló nyaláb energiájának a megválasztását az indokolta, hogy ezen az energián és szórási szögnél a szén hatáskeresztmetszete a He ionokra kb. hatszorosa a Rutherford hatáskeresztmetszetnek, ezért a szenet nagyobb érzékenységgel lehet detektálni a mintában.



19. ábra: RBS és csatornahatás mérések 150 keV Al implantált 4H-SiC mintákon.
A mérő He^+ nyáláb energiája 3550 keV, a szórás szöge $\Theta=165^\circ$ volt. (a) implantálás után, (b) implantálás és hőkezelés után.

Az RBS spektrumokon két él látható, egy a 290-es csatorna (2000 keV) és egy a 120-as csatorna (900 keV) közelében. Az első él a Si, a másik a C felületi atomokról visszaszóródott He részecskék energiájának felel meg. Tehát jól elkülönül a Si-hoz és a C-hez tartozó spektrumtartomány. Ezzel a módszerrel külön-külön lehet vizsgálni a szilíciumkarbid Si és C alrácsában bekövetkező változásokat. A csatornaskála, ami a detektált elemek energia-skálája, az ionok fékeződésének révén mélységskálának is megfeleltethető. Mivel a fékeződés is a beérkező ion és a minta egyes atomjai közötti kölcsönhatás eredménye, a mintában lévő elemekre más és más a mélységskála. Tehát a C-hez és Si-hoz tartozó élektől a kisebb csatornaszámok felé haladva tulajdonképpen mélységében a felülettől befelé haladva végig tudjuk pásztázni a mintát. Az RBS spektrumok kiértékelését az RBX programcsomaggal végeztem [60].

A véletlen beesésű méréseknél a He^+ ionnyaláb nem a minta egy meghatározott kristálytani irányában esik a mintára, hanem a kristályszerkezethez képest nem meghatározott irányban. A mérés közben a mintát 7° -os kidöntési szög értéknél a mintatartó goniométer azimut-tengelye körül, körbeforgatva biztosítható, hogy egyik kristálytani csatorna se befolyásolja a mérést. Az egykristályos anyagról így felvett spektrum azonos azzal, amit egy ugyanolyan összetételű amorf minta esetében kapnánk.

A 19. ábra (a) részen az implantált minták spektrumai láthatóak. A véletlen beesési irányban mindegyik mintáról azonos spektrum mérhető, ezért csak egyet ábrázolok. A csatornázott minták spektruma mellé összehasonlításként felrajzoltam egy ugyanolyan orientációjú nem implantált SiC mintán felvett csatornázott görbét is.

- A legkisebb és legnagyobb Al dózissal (4×10^{14} és 2×10^{15} Al/cm²) implantált minta esetében is hasonló a görbék menete. (Ugyanilyen menetű spektrumot kaptam az 1×10^{15} Al/cm² Al dózissal adalékolt minták esetében is, de a jobb láthatóság miatt ezt nem ábrázoltam a 19(a) ábrán.) Az implantált SiC minták spektruma a Si és C élek közelében hasonló magasságú, mint a véletlen irányban felvett görbe.
- Hozzávetőlegesen 200 nm után a hozam leesik, a görbe menete hasonlónak válik a nem implantált csatornázott (0001)SiC spektrumához.

A levonható következtetések:

- Az alkalmazott implantált dózisok hatására a minta felületi rétege már amorfizálódik, teljesen rendezetlenné válik.
- A rendezetlen réteg vastagsága ≈ 200 nm.
- A rendezetlen réteg alatt megmarad a hibamentes egykristály struktúra.

A magashőmérsékletű (1100°C) hőkezelés során az implantáció által a SiC felületközeli rétegébe került Al ionok egy része várhatóan kötéseket hoz létre és a kristályrács egy pontjára ül be. Az, hogy a Si vagy a C helyét foglalja el, nem megjósolható. A Si és a C is négy vegyértékkel rendelkezik, az Al azonban csak hárommal, azért az Al környezetében egy kötés betöltetlen marad egy lyuk, pozitív töltéshordozó keletkezik a SiC-ban. Eközben a rácsrendezetlenség is csökken, illetve megszűnik, visszakapható az eredeti hibamentes rácsstruktúra.

A hőkezelt mintákon regisztrált spektrumok (19. ábra (b)) alapján a hőkezelés hatásáról a következőket mondhatjuk:

- A legnagyobb implantált Al dózis, 2×10^{15} Al/cm² esetében kevés változást látunk, kicsit csökken ugyan az amorfizált réteg vastagsága, de a rendezetlen állapot megmarad.
- Kisebb, 1×10^{15} Al/cm² implantált dózisú minta esetében a rácsrendezettség csökken, ezt mutatja az alacsonyabb és keskenyebb csúcs, de még mindig részlegesen roncsolt marad a kristályrács.
- A legkisebb, 4×10^{14} Al/cm² dózis esetében a hőkezelt mintán felvett görbe azonos a nem implantált mintán mérttel, ez arra utal, hogy az eredeti hibamentes rácsstruktúrát sikerült a hőkezeléssel visszaállítani.
- A rendezett rácsszerkezet visszaállításának lehetősége erősen dóziszfüggő, egy határdózis ($> 1\text{--}2 \times 10^{15}$ Al/cm²) felett már magashőmérsékletű hőkezeléssel sem kapható vissza az eredeti egykristályos szerkezet.

Az amorf-egykristályos átmenet folyamatosan eltolódik, ahogy a rács helyreáll, azaz az egykristályos rész szerkezete alakul ki az erősen roncsolt rétegben is. Az 1×10^{15} Al/cm² implantált dózisú minta esetében azt látjuk, hogy a rácsrendezettség csökken a hőkezelés hatására a felület közelében és az eredeti kristályos-amorf határfelület közelében is, keskenyedek a nagy rácshiba koncentrációt jelző csúcs. Ez azt mutatja, hogy a szilárd fázisú epitaxia két irányból indul meg, egyrészt a felületről befelé, másrészt a kristályos – amorf határfelület felől a felület felé. Az ilyen visszakristályosodás csak akkor lehetséges, ha a mintául szolgáló kristályszerkezet a felületnél is lényegében megmarad, az implantáció csak kevés ponthibát generál a felület közelében. SRIM modellezés azt mutatja, hogy a 150 keV-es Al ionok által okozott rácshibák eloszlásának maximuma kb. 160 nm mélységben van, de a felület közelében az okozott rácskárosodás kicsi. Kísérleteink is összhangban vannak ezzel a képpel, hiszen a hőkezeléssel a felület közelében a hibamentes kristályszerkezet visszaállítható.

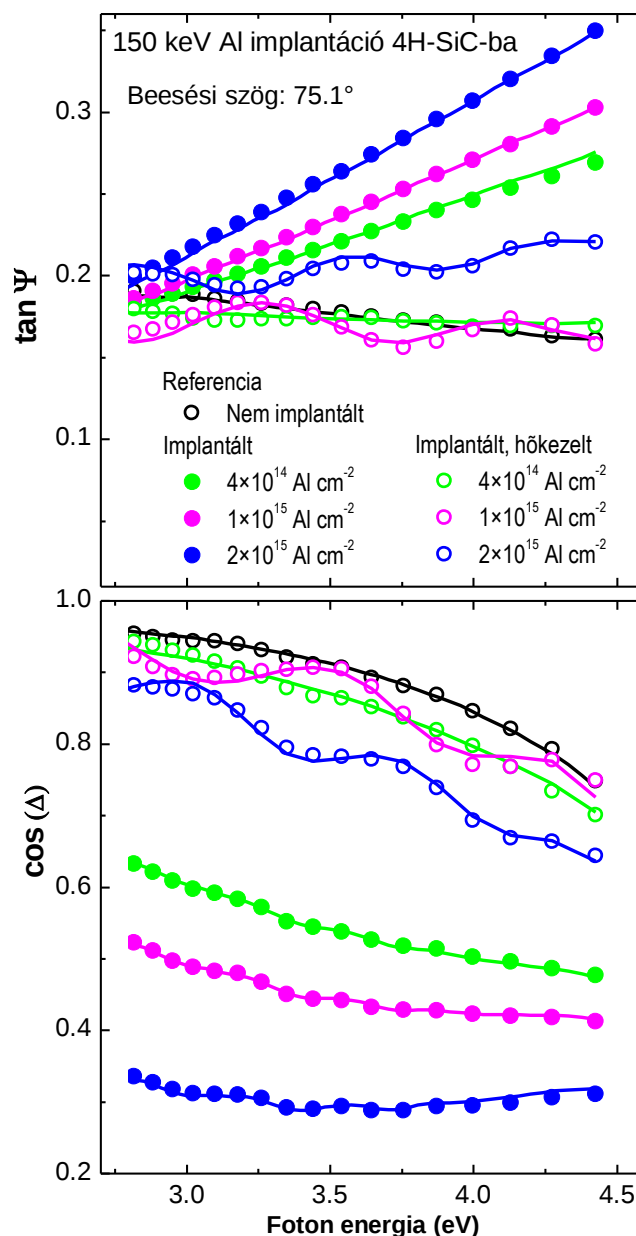
A SRIM szimulációs eredmények is azt mutatják, hogy a kialakuló rácshibák valószínűsége a felületen kisebb, hasonló mértékű, mint kb. 200 nm mélységben. A szilárdfázisú epitaxia, tehát a ponthibák kihőkezelődése és a kristályszerkezet

visszaalakulása a felületről befelé és a mélyebben fekvő kristályos rétegektől kifelé indul az implantációt követő magashőmérsékletű kezelés közben.

3.5.3 Spektroszkópai Ellipszometriai mérések

Az implantáció okozta rácskárosodás és annak mélységi eloszlásának egyik lehetséges vizsgálati módszere a Spektroszkópai Ellipszometria. Az Al-mal implantált 4H-SiC mintákat is vizsgáltam ezzel a módszerrel. A méréseket és a mért görbék illesztését az MFA Ellipszometriai laborjában végeztük. A mérési eredmények, a hullámhossz, tehát a megvilágító fotonok energiájának függvényében regisztrált $\tan \Psi$ és $\cos \Delta$ értéket a 20. ábrán mutatom be. (A spektrumokat a teljes 280-840 nm hullámhossz tartományban rögzítettük, itt a „legérdekesebb” 280-440 nm tartományt mutatom be. A görbék illesztése a teljes hullámhossz tartományban végeztük.) Az illesztéshez a Bruggemann effektív közeg közelítést [52] használtuk [61; 62]. A modellezett mintaszerkezet a következő volt: felületi SiO_2 réteg (vékony, mindig jelen van a SiC felületén) – egykristályos és amorf SiC keveréke – egykristályos 4h-SiC. A kiértékelésben 4H-SiC az irodalomban található optikai paramétereit alkalmaztuk [63; 64].

Az implantált 4H-SiC mintákhoz tartozó görbék lényegesen eltérnek a nem implantált, referencia mintán felvett görbétől. A hőkezelés hatására a mért értékek megközelítik a referencia mintán mért értékeket, de még a legkisebb dózissal implantált minta esetében sem kaptam meg teljesen a roncsolásmentes mintán mért értékeket.

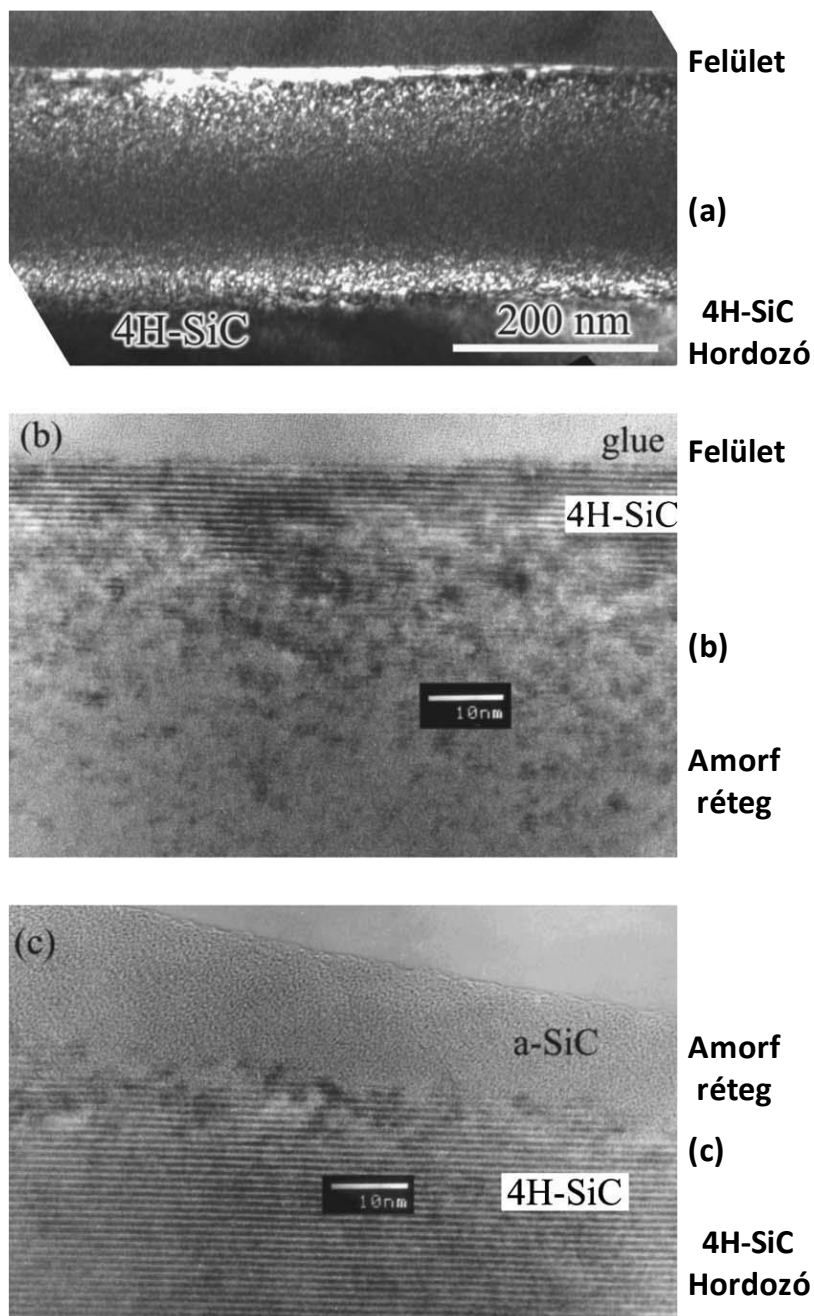


20. ábra: Az implantált és implantált + hőkezelt 4H-SiC mintákon végzett spektroszkópiai mérések összefoglalása. A két mért paraméter, a $\tan \psi$ és $\cos \Delta$ értékek a megvilágító fotonok energiájának függvényében. A vonalak az egyes dózisokhoz tartozó szimulált görbék.

3.5.4 Atomi felbontású TEM vizsgálatok

Az ionsugaras és a Spektroszkópiai ellipszometriás mérések ugyanazokról a mintákról elég ellentmondó eredményre vezettek. A csatornahatás mérések alapján már $1 \times 10^{15} \text{ Al/cm}^2$ dózistartományban amorfízálódik a minta implantált felső rétege, a hőkezelés hatására sem áll helyre a roncsolásmentes kristálystruktúra. Az ellipszometriás mérések viszont azt mutatják, hogy a hőkezelés hatására jelentős

mértékben rendeződik a roncsolt kristálystruktúra. Az ellentmondás feloldására szükséges a mintákat nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkópiával is vizsgálni. A módszerrel követni lehet az implantáció okozta rácskárosodást és annak a magashőmérsékletű kezelés hatására bekövetkező változását.



21. ábra: Atomi felbontású TEM felvételek a 150 keV energián $1 \times 10^{15} \text{ Al/cm}^2$ dózissal implantált 4H SiC felületi rétegéről hőkezelés előtt. (a) a teljes roncsolt réteg sötét látóterű, (b) a felületi réteg, (c) a kristályos - roncsolt határfelület nagyított képe.

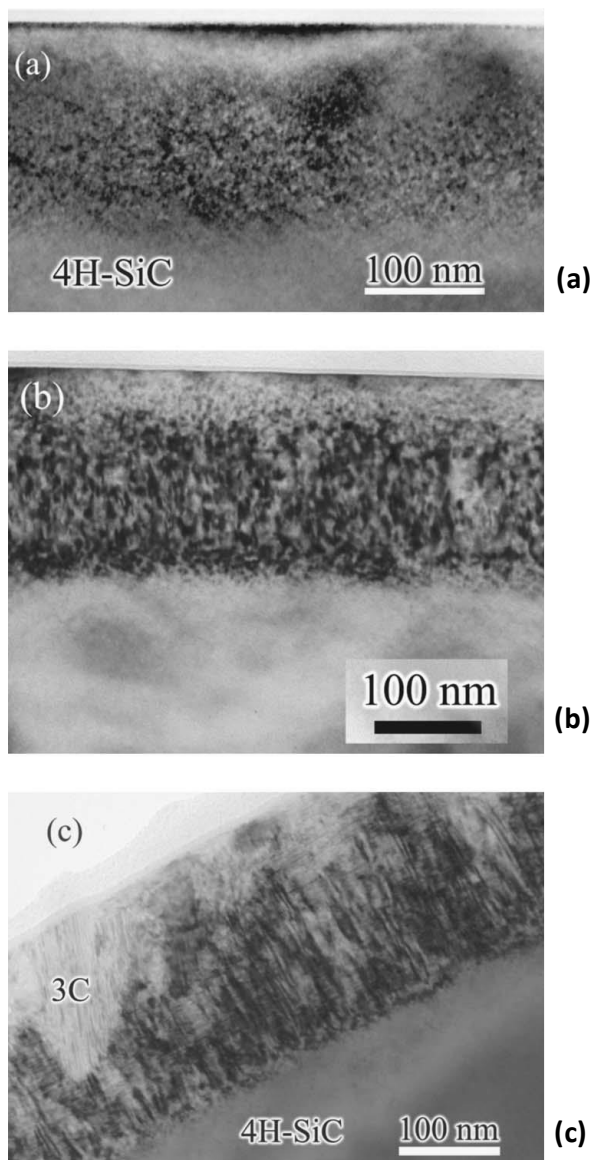
A 21. ábrán az 1×10^{15} Al/cm² dózissal implantált 4H-SiC mintáról a hőkezelés előtt készített felvételek láthatóak. A csatornahatás mérésekben Ennél a mintánál tapasztaltuk, hogy a hőkezelés hatására a felület felől és a hordozó felől is megindul a visszakristályosodás. A TEM vizsgálatokból az állapítható meg, hogy:

- 21. ábra (a): A roncsolt réteg vastagsága ≈ 200 nm, összhangban a csatornahatás mérésekkel.
- 21. ábra (a): A minta felületén maradt egy kevésbé roncsolt a hordozó kristállyal azonos orientációjú kristályos réteg – a sötét látóterű felvételen világosban jelenik meg.
- 21. ábra (a): Az implantált réteg hordozó felőli részén kisebb a roncsoltság, szintén láthatóak megmaradt egykristályos tartományok.
- 21. ábra (b): A külső felületen a 4H hexagonális kristálystruktúra egy vékony rétegben megmaradt.
- 21. ábra (b): A felületi réteg alatt egy erősen roncsolt, amorf réteg helyezkedik el, ebben a részben kristályos struktúra nem látható.
- 21. ábra (c): A roncsolt – egykristályos határfelületen egy keskeny közepesen roncsolt, kristályhibákkal teli átmeneti réteg alatt az egykristályos hordozó látható.

Az 1100°C hőmérsékletű N₂ atmoszférában 1 óra hosszat hőkezelt mintákon végzett HR TEM vizsgálatok (22. ábra) azt mutatják, hogy az implantált réteg visszakristályosodik mindegyik mintában, de az implantált dózistól függően eltérő kristályhiba koncentrációk tapasztalhatók.

- 22. ábra (a): A legkisebb dózisú implantáció esetében a felső ≈ 40 nm vastagságban hibamentes 4H kristályszerkezet alakult ki a hőkezelés alatt. A rétegben kiterjedt hibák találhatók.
- Ez alatt egy ≈ 180 nm mélységig húzódó, kiterjedt hibákat tartalmazó, de alapvetően a hordozó 4H kristályszerkezetével megegyező struktúra látható. Az ebben a rétegben található hibaszerkezet valószínűleg kiterjedt diszlokációs hurkok hálózata. Kis dózisú implantációs kísérletekből és TEM vizsgálatokból már korábban megállapították [65], hogy az implantált Al inkább a Si pozícióját

foglalja el a rácsban és a Si atomok lesznek intersticiálisak és vesznek részt a diszlokációs hurkok kialakulásában.

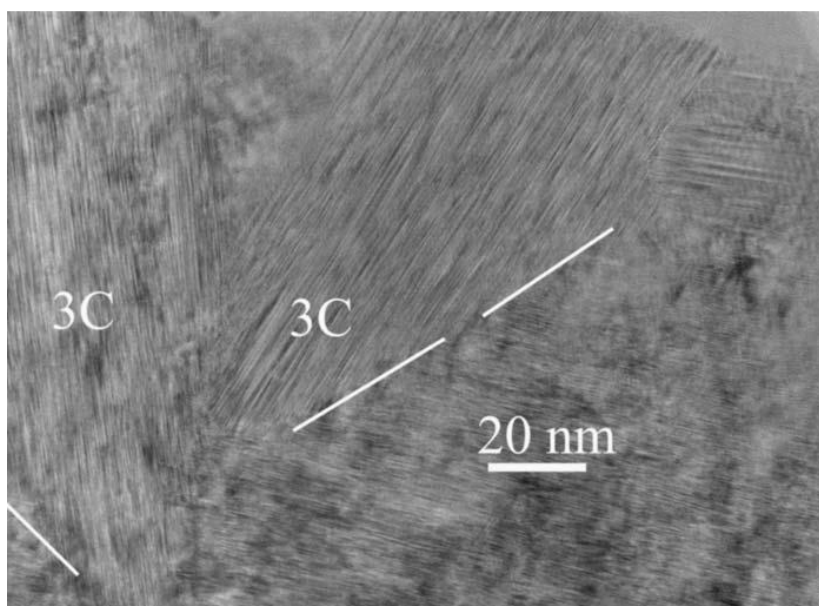


22. ábra: Nagy felbontású TEM felvételek a 1100°C-on 1 óráig tartó hőkezelés után a (a) $4 \times 10^{14} \text{ Al/cm}^2$, (b) $1 \times 10^{15} \text{ Al/cm}^2$, and (c) $2 \times 10^{15} \text{ Al/cm}^2$ dózissal implantált 4H-SiC mintákról

- 22 ábra (b): A közepes dózissal implantált minta esetében a felső $\approx 45 \text{ nm}$ -es kristályos rétegben viszonylag kevés, míg az alatta $\approx 200 \text{ nm}$ mélységig tartó implantált rétegben sokkal több kiterjedt kristályhiba tapasztalható.
- 22 ábra (c): A legnagyobb, $2 \times 10^{15} \text{ Al/cm}^2$ dózissal implantált minta esetében a kristályos, de a hordozótól eltérő szerkezetű réteg $\approx 220 \text{ nm}$ vastag. Ebben a

rétegben a felületről lefelé húzódó nagy szemcsék találhatók leginkább 3C köbös kristályszerkezettel. A sötét látóterű TEM felvételek alapján jól elkülöníthetők a 3C kristályszemcsék, ezek átlagos mennyisége a rétegben eléri a 30%-ot.

- 23. ábra: Nagyobb felbontásban vizsgálva az egyik, köbös szemcsét is tartalmazó tartományban látható két 3C szemcse V alakban egymás mellett, ez jó példa az ikerkristályok kialakulására. A környezetükben hexagonális szerkezetű részek tapasztalhatók. A kristályos részekben is sok kristályhiba látható.



23. ábra: Nagyfelbontású TEM kép a 2×10^{15} Al/cm² dózissal implantált minta a hőkezelés során visszakristályosodó tartományáról.

3.5.5 A mérési eredmények értékelése

Az RBS, SE és TEM eredményeket a 6. táblázatban foglalom össze. A minta implantált mélységében a relatív rácskárosodás meghatározható az RBS esetében, mint a csatornázott spektrum és a véletlen irányban felvett görbe hozamának aránya. SE mérésben a mért értékekhez feltételezett struktúrákkal kiszámolt görbéket illesztünk. A modell megalkotásakor a Bruggeman effektív anyag közelítést alkalmaztuk [52], eszerint az roncsolt réteg az egykristályos és az amorf SiC optikai paramétereinek súlyozott átlagával vehető figyelembe. A roncsoltságot az amorf/kristályos arány adja.

Fölmerül a kérdés, hogy ezek a kristályszerkezetre érzékeny mérési módszerek miért mutatnak eltérő roncsoltságot ugyanazokon a mintákon. Melyik módszer alkalmas az amorfizálás és a visszakristályosodás követésére? Melyik mért érték felel meg leginkább a valóságnak?

Minta		Relatív roncsoltság		
Ion dózis $\times 10^{15}$ Al/cm ²	Hőkezelés 1100°C, N ₂ , 1h	RBS + csatornahatás	SE	TEM
0.4	Nem	100%	60%	Nem vizsgált
0.4	Igen	9%	11%	Egykristály diszlokációs hurkokkal
1	Nem	100%	76%	100% amorf réteg
1	Igen	76%	13%	Nagyon sok hiba kiterjedt kristályhiba
2	Nem	100%%	100%	Nem vizsgált
2	Igen	95%	12%	Nagyméretű 3C-SiC szemcsék, hibás hexagonális részek

6. táblázat: Összefoglalás a 150 keV-es Al ionokkal implantált 4H-SiC mintákon végzett vizsgálatok legfontosabb eredményeivel. A felsorolás tartalmazza az egyes módszerekkel mért rácskárosodás mértékét, illetve jellegét [66].

A válaszhoz figyelembe kell vennünk, hogy az egyes módszerek mit is mérnek tulajdonképpen. A csatornahatással kiegészített RBS esetében a vizsgáló ionok viszonylag nagy utat tesznek meg az anyagban, sorozatos ütközések során vesznek el fokozatosan az energiájukat. Az egykristályban a rendezett atomok által kialakított csatornába repülve pedig szinte kölcsönhatás nélkül haladnak az ionok az anyagban. Ehhez *hosszútávú rendezettségnek* kell lennie az anyagban, minden a rendezettségtől való eltérés hangsúlyosan jelentkezik a mért görbékben.

Az *ellipszometria* esetében a fotonok és az anyagot alkotó atomok elektromos tere között van kölcsönhatás. Viszont ebben az esetben *csak a rövidtávú rend számít*, a hosszútávú rend nem befolyásolja a lokális elektromos teret.

Az RBS és a SE esetében is makroszkópikus nyalábbal - az első esetben ionokkal, a második esetben fénysugárral - vizsgáljuk a mintát. A kölcsönhatás az ionok és a fotonok mérettartományában történik, de minden a nyaláb által megvilágított felületen

lejátszódó eseményt integrálva rögzítünk a mérésben. Ezek a módszerek tehát nagy felületről átlagolt információt szolgáltatnak.

A TEM módszer azonban csak *nagyon kis felületről* mutat, igaz, *atomi felbontású* képet. A hosszútávú rendről viszont nem mond semmit, sőt abban sem lehetünk biztosak, hogy az adott kis felületről mutatott kép jellemző egy nagyobb tartományra, vagy akár az egész mintára.

Összegezve a fentieket a következőket állapíthatjuk meg a SiC implantációjakor fellépő rácskárosodásról:

- Az implantált ionok elsődlegesen ponthibákat okoznak a kristályszerkezetben, a beimplantált ionok kimozdíthatják a rácspontokban helyet foglaló atomokat és rácsközi térben állnak meg. Kis dózisoknál a keletkezett ponthiba sűrűség viszonylag kicsi. A dózis növelésével a ponthiba koncentráció is rohamosan emelkedik, szomszédos ponthibák hibaklasztereket, kiterjedt hibákat alkothatnak.
- A hőkezelés során a rácspontból kimozdított és az intersticiális atomok is törekednek rácspontba kerülni. Ha a hibasűrűség kicsi, akkor a hosszútávú rend még megmarad, az eredeti kristálystruktúra még tudja a mintát szolgáltatni és visszakaphatjuk a tökéletes szerkezetet.
- Nagyobb ponthiba-sűrűség esetében rövidtávú rend még nem sérül véglegesen, de a ponthibák kölcsönhatnak egymással is. Energetikailag lehet, hogy kedvezőbb kiterjedt hibák, hibaklaszterek, diszlokációs hurkok képződése, mint a kristálystruktúra helyreállása. Ebben az esetben a roncsoltság részben megmarad.
- Még nagyobb dózisok esetében már olyan nagyszámú ponthiba keletkezik, hogy nem marad mintául szolgáló szerkezet, mert a hosszútávú és rövidtávú rend is sérült. A hőkezelés alatt mégis kialakulhatnak egykristályos szemcsék. De a szemcsék sem szerkezetükben sem orientációjukban nem fognak a hordozóhoz hasonlítani. Rácshibák, ikerkristályok és amorf, vagy nagy hibasűrűségű területek is megfigyelhetők a TEM képeken.

Az itt bemutatott eredményeimet a [67]-ben foglaltam össze.

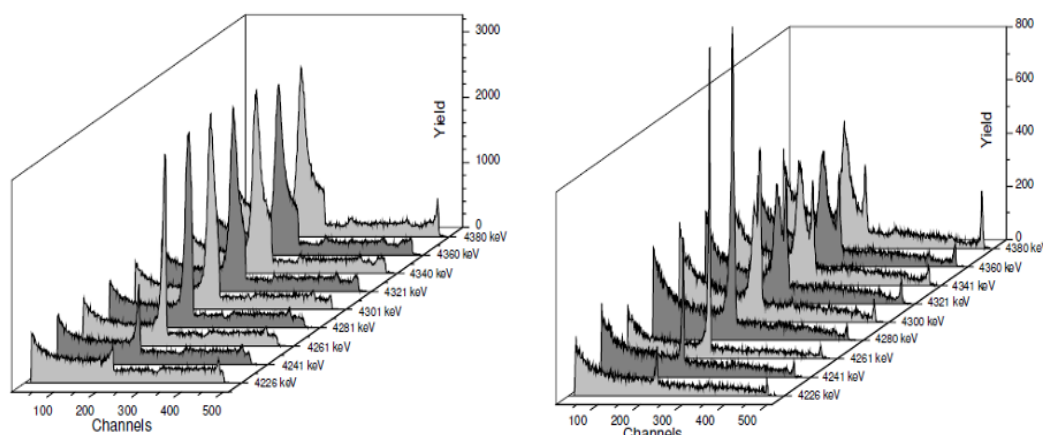
A SiC ion implantációs adalékolásáról az irodalomban található eredmények eléggé szóródnak, sokszor ellentmondásosak. Nagyon sokféle SiC kristálytípuson, többféle SiC szeleten sokféle ionnal végeztek kísérleteket különféle ion energiákkal, dózissal és ion áramsűrűséggel. Ezért nehéz a közölt eredményeket összehasonlítani a méréseinkkel.

Többen bemutatták, hogy ha az implantáció közben a minta hőmérséklete 400-600°C tartományban van, akkor a kialakuló hibaszerkezet, rácstroncsoltság lényegesen kisebb ugyanolyan dózisok esetében is, mint hideg hordozó esetében. Másképpen ugyanolyan rácskárosodás csak egy-másfél nagyságrenddel nagyobb implantált dózissal lehet elérni a meleg minta esetében, mint a hideg mintán [68]. Gyakorlati alkalmazás szempontjából ez azért fontos, mert az eszközökben elvárt adalékkoncentrációkhoz az implantált dózissal a 10^{16} ion/cm² tartományba kell esnie úgy, hogy az eredeti kristályszerkezet megmaradjon. A jelenség magyarázata az implantáció közben, az egyidejű hőkezeléssel kapcsolatos. A beütköző ionok az energiájuk elvesztésével lokálisan melegítik az anyagot. Ha a minta eleve magasabb hőmérsékleten van, akkor az ionnyom hőmérséklete még nagyobb lehet. Az ion fékeződésekor keletkező ponthibákat az ugyanott és ugyanakkor létrehozott magasabb hőmérséklet azonnal ki is hőkezelem, nem engedve, hogy a hosszútávú rend felbomlása után a rövidtávú rend is teljesen eltűnjön. Az implantációt követő magashőmérsékletű kezelés a maradék rácskárosodást is megszünteti.

3.5.6 Az implantáció közben alkalmazott ionáram-sűrűség hatásának vizsgálata

A saját kísérleteinkből is látszik, hogy az implantáció során alkalmazott ionáram-sűrűségnek is nagy szerepe van a kialakuló hibaszerkezetben. Alacsonyabb ionárammal végezve az implantációt ugyanolyan dózis esetében is javulnak az esélyek a visszakristályosításra. Ezt a jelenséget egy másik ionsugaras mérési módszerrel vizsgáltam: a $^{12}\text{C}(\alpha, \alpha)^{12}\text{C}$ magreakció hatáskeresztmetszetében egy nagy rezonancia csúcs tapasztalható 4.26 MeV energiánál [69]. Kis lépésekkel növelve a He⁺ ionok energiáját végig pásztázható a szén mennyisége a mintában. Ha a vizsgáló ionok csatornairányban érkeznek a mintába, akkor a méréssel az implantáció hatására kimozdult szénatomok mélységi koncentrációját határozhatjuk meg. A mérések kiértékeléséhez a 4226-4380 keV energiatartományban pontosan meghatároztam a Si és a C hatáskeresztmetszetét. A 24. ábrán mutatom be a tiszta SiC egykristályon véletlen és csatornairányban felvett görbesereget. Az energia növelésével a szén

hatáskeresztmetszetben lévő csúcs „betolódik” a minta mélyebb rétegeibe végigpásztázható vele a szén mennyisége a mélység függvényében.



24. ábra: SiC mintáról véletlen (bal) és csatornairányban (jobb) felvett spektrumok 4.226 – 4380 MeV energiatarományban. A 250 csatornaszám környékén jelenik meg a $^{12}\text{C}(\alpha, \alpha)^{12}\text{C}$ magreakciós rezonancia nagy csúcsa [70].

Ezzel az igen érzékeny ionsugaras módszerrel csak a szén alrácsban bekövetkező károsodást lehet feltérképezni.

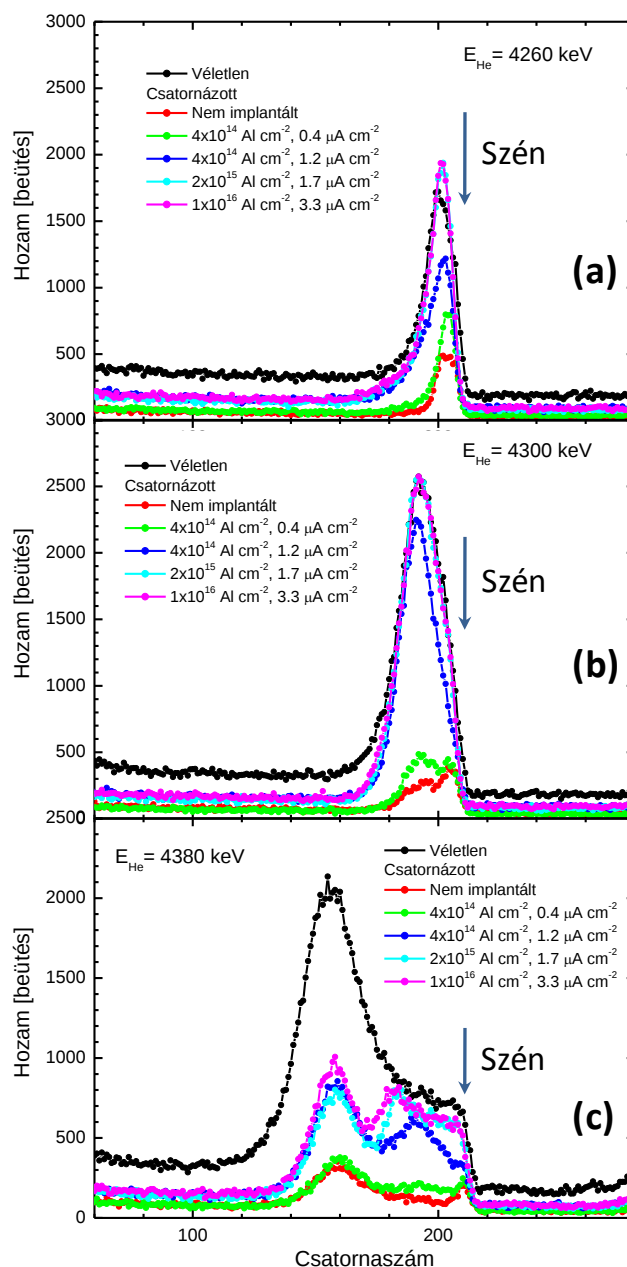
3.5.7 A C-alrács roncsoltsága

SiC mintákat ismét 150 keV-es Al ionokkal implantáltunk, de most az Al ion-áramsűrűsége is változtattuk. Az ion implantációkor alkalmazott szokásos áramsűrűség-tartomány 0.4-3.3 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

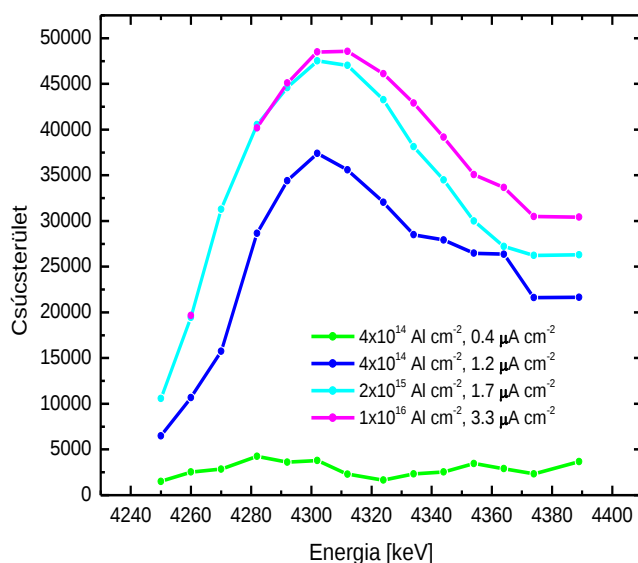
A 25. ábrán három különféle energiánál láthatók a felvett spektrumok. (A teljes spektrumnak csak a szénre jellemző részét mutatom itt.) Jól látható, ahogy a $^{12}\text{C}(\alpha, \alpha)^{12}\text{C}$ reakció hatáskeresztmetszetében lévő csúcs miatti nagyobb hozam hogyan „tolódik” a mintába a felülettől befelé. A csatornázott spektrumokon a görbe alatti terület arányos a csatornába kimozdult szén atomok mennyiségével, ezért meghatároztam és a 26. ábrán ábrázoltam azt a 100-220 csatornák közötti spektrumrészekből.

A mérés szépen mutatja az implantáció közben alkalmazott ion-áramsűrűség és dózis hatását a minta roncsoltságára, ebben az esetben a kimozdult szén atomok mennyiségére. Kis dózis és kis áramsűrűség esetében az implantáció által okozott rácskárosodás is kicsi (4×10^{14} Al/cm², 0.4 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$). Ugyanez a dózis nagyobb áramsűrűség (1.4 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) esetében nagyobb rácskárosodást okozott. Megjegyzem,

hogyan az előzőleg ismertetett kísérletsorozatban ugyanez a dózis $2.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ áramsűrűséggel implantálva már amorfizálta a minta felületi rétegét (19. ábra). Még nagyobb dózisinál és áramsűrűségnél az amorfizálás teljes, az amorfizált réteg szélessége $\approx 10\%$ -kal növekszik meg az $1 \times 10^{16} \text{ Al}/\text{cm}^2$, $3.3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ implantáció esetében.



25. ábra: 150keV Al implantált SiC mintákon felvett RBS + csatornahatás spektrum részek (a) 4260 keV, (b) 4300 keV és (c) 4380 keV He^+ energiákon. A $^{12}\text{C}(\alpha, \alpha)^{12}\text{C}$ reakció hatáskeresztmetszetében 4260 keV energián található csúcs az energia növelésével egyre mélyebben (kisebb csatornaszámoknál) jelenik meg a görbéken. A felületi él 215 csatornánál van.



26. ábra: Az egyre növekvő energiákon felvett, a 25. ábrán bemutatott görbékhez hasonló spektrumok a 100-220 csatornák közötti görbe alatti területe a vizsgáló nyaláb energiájának függvényében.

3.5.8 Kérdések a SiC implantációs adalékolásában

A SiC eszköztechnológiában, amennyiben ion implantációs adalékolási technológiát kívánunk alkalmazni nem csak a szükséges ion dózist, de a megfelelő ion-áramsűrűséget is meg kell határozni. Nagy dózisok és/vagy áramsűrűségek esetében az implantációt követő hőkezelés nem állítja helyre az eredeti kristályszerkezetet. Ponthibák, diszlokációk, ikerkristályok, eltérő orientációjú és politípusú réteg marad a felület közelében [71]. A hőkezelés hőmérsékletének emelése sem oldja meg a problémát, mert 1500°C fölötti hőmérsékleteken jelentőssé válik a Si szublimációja a SiC felületéről. Ezek miatt a gyakorlatban lehetetlen teszi a SiC ionsugaras adalékolását.

Még egy lehetőség van az implantáció közbeni rácskárosodás csökkentésére: a mintát magas hőmérsékleten tartva hajtjuk végre az implantációt. Saját kísérleteinkben - melyekben Ni ionokat implantáltunk SiC-ba spintronikai célokra - megmutattuk [72], hogy, ha a minta hőmérséklete 500°C az implantáció során, akkor hozzávetőlegesen egy nagyságrenddel nagyobb dózisok okoznak hasonló rácskárosodást, mint a szobahőmérsékletű minták esetében. A jelenség magyarázata a rácshibák implantáció közbeni lokális kihőkezelésével magyarázható. Az implantált ionok sorozatos ütközésekkel fokozatosan veszítik el energiájukat és eközben a hordozó az ion pályája mentén lokálisan melegedik. Az emelt hőmérsékletű hordozóban lokálisan az ion pályája

mentén a hőkezeléshez szükséges magas hőmérsékletek alakulhatnak ki és abban a térrészben kisebb lesz az okozott rácskárosodás. Több csoport is folytatott intenzív kutatásokat a SiC magas hőmérsékleten való implantációjára, de egyrészt az okozott rácskárosodások, másrészt az implantált ionok kis részének aktiválása miatt a gyakorlatban nem terjedt el ez a módszer sem.

3.6 Az elért eredmények hasznosítása

Kutatásaimban elsősorban az ion implantáció által okozott rácsrendezetlenség és hibastruktúra kialakulásával, valamint ezek magas hőmérsékletű hőkezeléssel történő megszüntetésével foglalkoztam. Az adalékolás valódi feladata azonban a félvezető vezetési tulajdonságainak lokális megváltoztatása. Az itt bemutatott munkáimban nem vizsgáltam a SiC elektromos tulajdonságainak változását.

A fenti kísérletekből is megállapíthatjuk, hogy a SiC az implantált ionfajtáktól függetlenül már kis dózisok – $< 1 \times 10^{15}$ ion/cm² – és ion-áramsűrűségek – < 1 μA/cm² – esetében is jelentős rácskárosodást szenvednek; a tökéletes kristályszerkezet konvencionális $\leq 1100^\circ\text{C}$ hőkezeléssel nem állítható helyre.

A SiC lokális adalékolása ion implantációval továbbra sem megoldott. A gyakorlatban minden gyártó saját technológiai sort, receptet dolgoz ki a jó elektromos tulajdonságok eléréséhez. Az alkalmazott implantáció energiája, a beimplantált adalékatomok mennyisége, az alkalmazott ionáram valamint a hőkezelés paraméterei titkosak, a publikációkban sem jelennek meg releváns műveleti sorok. A kézenfekvő megoldás a SiC gőzfázisú epitaxiás növesztése közbeni adalékolás. Ezzel a módszerrel viszont nem lehet helyi módosítást elérni, csak eltérő tulajdonságú rétegek készíthetőek, pl. MESA struktúrákban kiválóan alkalmazhatók.

Munkámban rámutattam, hogy azokra a technológiai paraméterekre, amelyek alapvetően befolyásolják a kialakult adalékolt réteg struktúráját. Megadtam, hogy milyen paraméterterben képzelhető el egyáltalán eszközzempontból is használható implantációs technológia a SiC lokális adalékolására. Mindezek hozzájárulhatnak a hibrid és elektromos autók vezérlésében egyre nagyobb szerepet játszó SiC alapú teljesítményelektronika fejlődéséhez.

3.7 A SiC implantációjához kapcsolódó tézisek

- B/1** Kísérletileg megmutattam, hogy SiC félvezető egykristály akceptor típusú adalékolása 150 keV-es Al ionok implantációjával már a 10^{14} - 10^{15} ion/cm² dózis-tartományban nagyfokú rácskárosodást okoz. A minta felületi rétege elveszti kristályos tulajdonságait, gyakorlatilag amorffá válik. Az implantált ionok által okozott rácskárosodás nem csak az ionok mennyiségétől (dózis, fluxus) hanem az ütközések gyakoriságától (ionáram-sűrűség) is nagymértékben függ - azonos dózissal kisebb mértékű rácskárosodás lépett fel 0.4 μ A/cm² Al ion áramsűrűséggel, mint > 1 μ A/cm² ionáram-sűrűség esetében. A kialakult rácsroncsoltság a kis áramsűrűséggel implantált SiC minták esetében nagyobb valószínűséggel szüntethető meg 1100°C-os hőkezeléssel [67; 62; 66].
- B/2** 1100°C hőmérsékletű hőkezelés hatására a roncsolt réteg alatt található egykristályos réteg felől szilárdfázisú epitaxiával megindul a kristályszerkezet visszaalakulása. Megmutattam, hogy a 150 keV-es implantáció során, ha az Al adalék dózisa $< 10^{15}$ ion/cm² a felület közelében egy kevésbé károsodott réteg marad, amely szintén mintául szolgál a visszakristályosodáshoz. Az eredeti kristályszerkezet tökéletesen azonban csak nagyon kis, $< 10^{14}$ ion/cm² dózis esetében állítható vissza [67; 70].
- B/3** Megmutattam, hogy a SiC 150 keV-es Al implantálása után $> 10^{15}$ ion/cm² dózisok esetében a szilárdfázisú epitaxia során nem áll vissza az eredeti (esetemben 6H hexagonális) kristályszerkezet. Az 1100°C-os kezelés során kialakuló eltérő kristályszerkezetű és orientációjú szemcsék sok kiterjedt rétegződési hibát, ikerkristályokat és diszlokációkat tartalmaznak. Az ion implantált SiC kristályrács roncsoltságára, azonos minták esetében is eltérő eredményt adott a csatornahatással kiegészített ion visszaszórás, a spektroszkópiai ellipszometria és az atomi felbontású transzmissziós elektronmikroszkópia. Ennek oka az, hogy az ionsugaras módszer a kristályszerkezetben lévő hosszútávú rendre, a spektroszkópiai ellipszometria viszont a rövidtávú rendre érzékeny, a nagyfelbontású TEM pedig csak nagyon lokális képet mutat meg a minta egy kis térrészéről. [67].

4. Szilícium karbid nanokristályok SiO₂/Si határfelületen

4.1 Motiváció

A SiC nagyon stabil, kiváló mechanikai tulajdonságokkal rendelkező szenzoralkalmazásokra is előnyös félvezető anyag [73]. A mikroelektronikai alkalmazások mellett orvos-biológiai érzékelők is készíthetők ennek a biokompatibilis anyagnak a felhasználásával [74; 75]. Nagyon kis szemcseméretetek esetében, a kvantumbezártság jelensége miatt fotolumineszcenciás tulajdonsággal is rendelkezik [76; 77]. A kisméretű SiC nanoszemcsék előállítása, a lehetséges alkalmazások szempontjából is érdekes feladat. A SiO₂-dal borított egykristályos Si szeleten CO-ban történő magashőmérsékletű hőkezelés során a Si határfelületen SiC nanoszemcsék keletkeznek, melyek jellemző mérete a 20-50 nm tartományba esik [78; 79; 80]. Az így előállított SiC nanoszemcsék kínálják magukat opto-elektronikai eszközökben vagy bioérzékelőkben való alkalmazásokra.

4.2 Célkitűzés

A munkám célja a SiC nanorészecskék CO-ban történő hőkezeléssel való előállítása közben lejátszódó atomi transzport folyamatok megértése, a kialakuló nanoszemcsék jellemzése és esetleges alkalmazásuk kutatása. PhD hallgatómmal, Pongrácz Anitával együtt a vizsgáltam a SiC nanoszemcsék szerkezetét, a leválasztási paraméterektől való méretfüggésüket, izotóp-jelöléses kísérleteket végeztünk, hogy a meghatározó fizikai folyamatokat feltárjuk és megértsük.

Vékony egykristályos SiC réteg előállítása olcsó Si hordozón CVD vagy MBE technológiákkal nehezen kivitelezhető az eltérő rácsállandók miatt. A SiC nanokristályok viszont alkalmas magképző helyek lehetnek epitaxiás SiC növesztéséhez. A mai, egyre nagyobb tömegben előállított fehér fényű LED-ek GaN félvezetőből készülnek. A jelenlegi technológia GaN epitaxiás réteg növesztése SiC egykristály hordozóra [81]. *Munkám során együttműködő partnereimmel megvizsgáltuk, hogy lehetséges-e SiC*

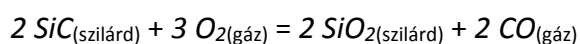
epitaxiás réteg növesztése az orientált nanokristályokat tartalmazó Si hordozón, ami olcsó alapstruktúra lehet a későbbi GaN növesztéshez.

4.3 Bevezetés

A SiC amorf formában a rendkívüli keménységét és a fizikai és kémiai behatásokkal szembeni ellenállóképességét lehet kihasználni. Ezért alkalmazzák csiszolóanyagként, de magas hőmérsékleten működő szerkezeti elemeket is készítenek belőle. Egykristályos formában a félvezető-tulajdonságai a meghatározóak, amint bemutattam az 5. táblázatban. Több mint 180 különféle egykristályos politípusa ismert, de technikai alkalmazásokban ezek közül csak a köbös 3C és a hexagonális 4H vagy 6H politípust alkalmazzák.

4.4 Előzmények

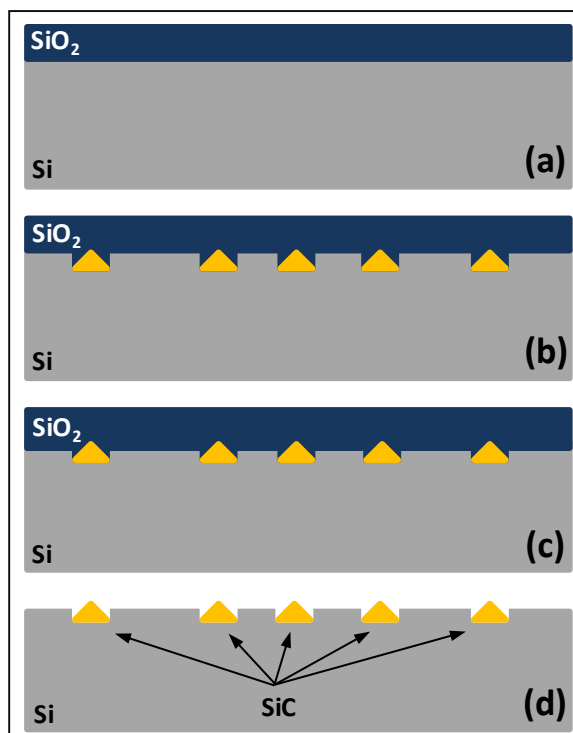
A SiC nagy előnye pl. a GaAs-del szemben, hogy van természetes oxidja és ez a SiO₂. Kutatócsoportunk az MFA-ban széles hazai és nemzetközi együttműködésben tanulmányozta az egykristály SiC oxidációs tulajdonságait [62; 82; 83]. A poláros 4H és 6H SiC egykristályok Si és C oldalain a magashőmérsékletű oxigénben történő hőkezelés hatására eltérő kinetikával épül ki a SiO₂ réteg. A SiC oxidációjának mechanizmusa nagyon hasonló ahhoz, ahogy a Si oxidálódik: az oxigén molekulaformában diffundál keresztül a SiO₂/SiC határfelületig és ott játszódik le a kémiai reakció. Mindkét oldalon az oxidréteg növekedését a Si oxidációjára kidolgozott Deal-Grove modell [15] módosításával lehet leírni [84]. A lejátszódó folyamatot többek között izotóp-jelöléses módszerrel vizsgáltuk és meghatároztuk az oxidáció közben lejátszódó anyagtranszport tulajdonságait. A határfelületen lejátszódó reakciónak a Si-mal összehasonlítva van széntartalmú reakcióterméke is. Felmerült, hogy a szén a SiO₂/Si határfelületen összegyűlik és grafitszerű precipitátumokat alkot. Kísérleteink során sem a nagyfelbontású keresztmetszeti TEM felvételek, sem a határfelületet jellemző elektromos mérések nem igazolják ezt a feltevést. A határfelületen valószínűleg lejátszódó kémiai reakció szerint az oxidáció mellékterméke az igen illékony CO, ami nagy mozgékonyssággal tud keresztüldiffundálni a felületi SiO₂ rétegen.



A CO a felületi SiO₂ rétegen keresztüli diffúziójának vizsgálatára terveztük azt a kísérletet, amelyben SiO₂-vel borított Si mintát az oxidáció hőmérsékletének megfelelő magas hőmérsékleten CO gázban kezeltük. Feltételezésünk szerint, ha van grafitszerű szén kiválás a SiO₂/Si határfelületen, akkor az ebben a kísérletben is meg kellett volna találnunk. Az első vizsgálatok alapján azonban megállapítottuk, hogy a CO-s hőkezelés hatására 900°C felett a SiO₂/Si határfelületen szubmikronos SiC kristályszemcsék alakulnak ki. A folyamat és a nanokristályos SiC szemcsék tanulmányozása témában több tudományos folyóiratcikk és a különféle kutatási irányok eredményeivel három PhD értekezés is született: Krafcsik Olga (témavezetők: Dr. Deák Péter, Vargáné dr. Josepovits Katalin) [78], Makkai Zsolt (témavezetők: Dr. Pécz Béla, Dr. Deák Péter) [79], Pongrácz Anita (témavezetők: Battistig Gábor, Vargáné dr. Josepovits Katalin) [80].

4.5 Kísérleti leírás

A SiC nanokristályok előállításának egy egyszerű módszerét javasoltuk és valósítottuk meg az MFA Mikrotechnológiai laboratóriumában. 75 mm vagy 100 mm átmérőjű Si egykristály hordozó felületén először termikus SiO₂ rétegek alakítottunk ki 50 nm – 1000 nm vastagságtartományban. Ezután a mintákat 900°C-nál magasabb hőmérsékleten, leggyakrabban 1100°C-on kezeltük 5% CO + Ar vagy 100% CO atmoszférában légköri nyomáson, horizontális kvarc csöves, háromzónás kályhában. A legrövidebb kezelési idő kb. 15 perc volt, biztonsági okokból ennél rövidebb idejű kezeléseket nem tudtunk végezni. A CO gyulladáspontja 605°C, alsó robbanási határértéke (ARH, LEL) 12,5 térfogat%, felső robbanási határértéke (FRH, UEL) 74 térfogat% [85]. Szigorúan oxigénmentes környezetben az ARH-nál kisebb illetve a FRH nagyobb koncentrációk alkalmazhatók magas hőmérsékleteken is. A kvarc hőkezelő csövek felfűtése közben víz- és oxigénmentes N₂ gáz öblítette a csövet, majd a minták behelyezése után engedték csak be a rendszerbe a CO tartalmú gázt. A hőkezelő cső másik oldalán egy vékony csövön távozott a folyamatosan beáramló gáz, itt egy fűtött Pt szál segítségével azonnal elégettük a CO gázt és az égésterméket az elszívón keresztül elvezettük. A CO-s kezelés befejeztével ismét N₂ gázzal öblítettük a rendszert és csak ezután tudtuk a fűtött zónából kihúzni a szeleteket. A SiC nanokristályok kialakítása után általában még egy alacsony hőmérsékletű (< 900°C) utóoxidációt is végrehajtottunk azért, hogy a SiO₂ réteg eltávolítása után a SiC nanokristályok kiemelkedjenek a felületből (27. ábra).



27. ábra: A nanokristályos SiC minták előállításának lépései Si hordozón:
 (a) termikus SiO_2 növesztése, (b) CO magashőmérsékletű kezelése,
 (c) a minta tovább oxidálása, (d) a minta felületéről a SiO_2 lemarása
 HF-ben.

Érdeemes itt megjegyezni, hogy a Si oxidációs mechanizmusa magas hőmérsékleten 100%-os száraz O_2 gázban, valamint az oxidáció közben lejátszódó anyagtranszport egy jól feltárt folyamat, amit a Deal-Grove modell [15] ír le. Eszerint két alapvető folyamat különböztethető meg: az oxigén molekula formában diffundál keresztül a felületi már kialakult SiO_2 rétegen, majd a SiO_2/Si határfelületen disszociál és lép reakcióba a felületi Si atomokkal. A SiO_2 réteg növekedése a kezelési idővel először lineárisan nő, majd parabolikussá válik. Az első, csak nagyon vékony (< 5 nm) oxidréteg kialakulásakor megfigyelt tartomány esetében a felületi kémiai reakció, míg a parabolikus szakaszban (hosszabb kezelési idő, vastagabb SiO_2 réteg) a SiO_2 rétegben az O_2 molekula diffúziója határozza meg a folyamat sebességét [86].

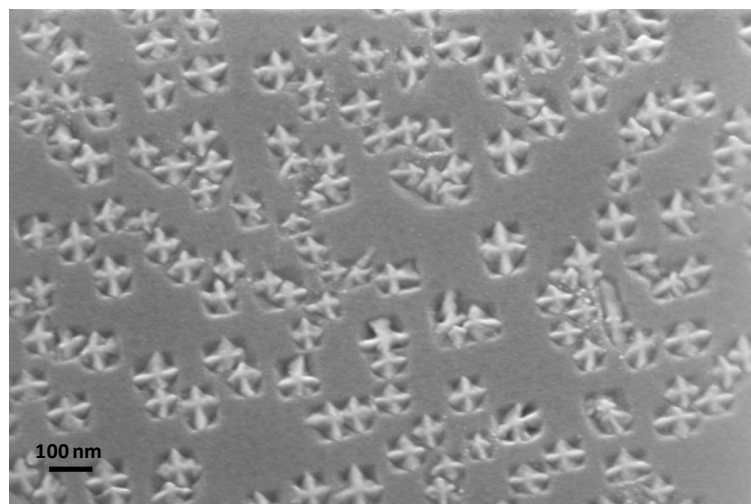
A mintákat különböző anyagvizsgálati módszerrel vizsgáltam. Az alapvetőek a különféle elektronmikroszkópos módszerek, amelyekkel a SiC nanoszemcsék méretéről, alakjáról, lokális kristályszerkezetéről kapunk nagyon lokális, de atomi felbontású információt. A felülnézeti képek felvétele előtt lemartuk pufferelt HF oxidmaróban a felületi SiO_2 réteget, míg a keresztmetszeti képekhez mintavékonyításra volt szükség. A felülnézeti

képek az alacsony gyorsítófeszültségű téremissziós LEO 1540 XB (Gemini lencserendszer és in-lens detektor) pásztázó elektronmikroszkópban (FESEM) készültek. A FESEM berendezés 1kV gyorsítófeszültségű nyalábja kis térfogatot gerjeszt csak a minta felületén, ezért nagyon jó laterális felbontást (≈ 5 nm) érhetünk el a szubmikronos objektumok vizsgálatakor. A nagyfelbontású keresztmetszeti vizsgálatokat pedig a 300 kV-os JEOL 3010 elektronmikroszkópban végeztük. A szükséges mintavékonyítást kis energiájú Ar⁺ ionbombázással fejeztük be a lehető legkisebb felületkárosítás elérése érdekében. A minták felületi struktúráját tapogató módon működő atomerő mikroszkóppal tanulmányoztuk (Nanoscope IIIa, tapping mode).

A SiC nanokristályok tanulmányozására használtunk még fotóelektron spektroszkópiát (X-ray Photoelectron Spectroscopy – XPS), röntgendiffrakciós (X-ray Diffraction – XRD), tömegspektrometriás (Secondary Ion Mass Spectroscopy – SIMS), ionsugaras (Ion Beam Analysis – IBA) és elektromos (Capacitance-Voltage – CV) minősítő módszereket.

4.6 SiC nanokristályok előállítása CO-ban történő hőkezeléssel

A SiO₂/Si határfelületen CO-t tartalmazó gázban 900°C feletti hőmérsékleteken végzett kezelések hatására köbös SiC nanokristályok keletkeznek [79; 78; 80]. Nanokristálynak azért neveztük el ezeket a képződményeket, mert jellemző laterális méretük a < 100 nm mérettartományba esik. A SiC kristályok epitaxiásan, orientálódva nőnek a Si-ba. A SEM vizsgálatok szerint a kristályoknak meghatározott alakjuk van, ezek a Si fő kristálytani irányjaival orientáltak. A 28. ábrán (100) orientációjú Si hordozóra 1190°C-on 5% CO + Ar gázban 20 óra hosszáig növesztett kristályok láthatóak. Azonnal szembeötlő, hogy a kristályok mérete nagyon hasonló, nem láthatóak sem nagyon kicsi sem nagyon nagyméretű szemcsék. A kristályok alakja is szinte kivétel nélkül azonos. A szemcsék körül bemélyedéseket, gödröket látunk. Miután a felvétel a minta felületét borító oxidréteg eltávolítása után készült (27. ábra, (d)) és a SiO₂/Si határfelület eredetileg sima volt, feltételezhetjük, hogy a CO-s kezelés hatására ezekben a nanoszemcsék körül megjelenő gödrökben is SiO₂ képződik.

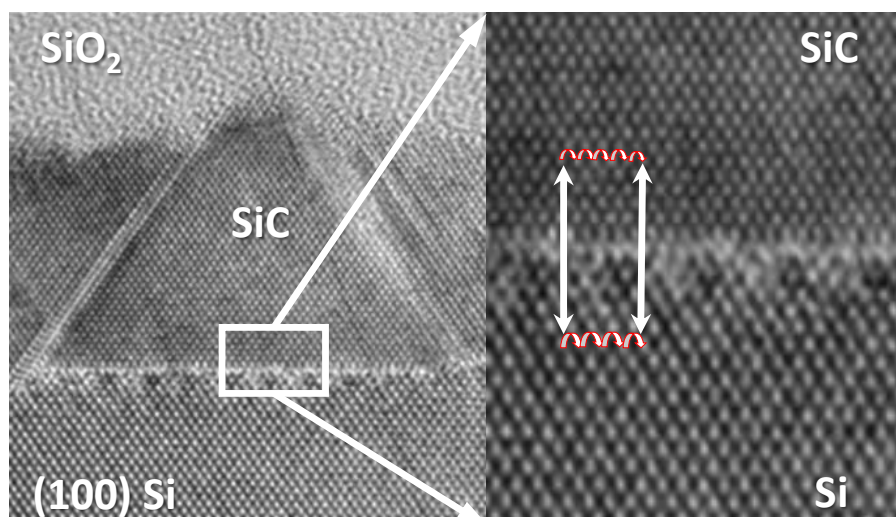


28. ábra: (100) Si felület SEM képe CO-s kezelés után. A felületi oxidréteget a felvétel előtt HF-es oxidmaróban lemartuk.

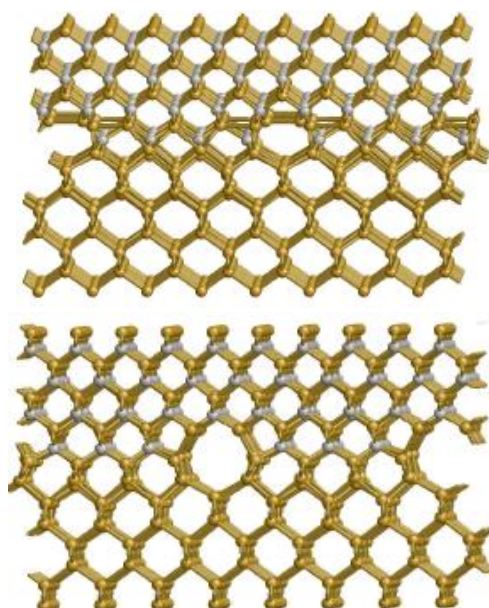
A szemcsék horizontális méretét és az elhelyezkedésüket a Si hordozóba keresztmetszeti TEM képeken vizsgálhatjuk. A 29. ábrán egy atomi felbontású felvételt és annak SiC/Si határfelületet mutató nagyított képét láthatjuk. Sok fontos megállapítást tehetünk már ennek az egy felvételnek az alapján is:

- A SiC nanoszemcse egykristályos;
- Az egykristályos SiC szemcse epitaxiásan növekszik a Si-ba, a SiC kristály 3C köbös szerkezetű, [100] iránya párhuzamos a Si [100] irányával;
- Nem figyelhető meg amorf, pl. SiO₂ vagy grafitszerű réteg a határfelületen;
- Nem figyelhetők meg üregek a SiC/Si határfelületen;
- A SiC rácsállandója $\approx 20\%$ -kal kisebb ($4.63 \text{ \AA}$), mint a Si-é ($5.43 \text{ \AA}$), de a kristálysíkok illeszkednek, tökéletes heteroepitaxia játszódik le;
- Rétegződési hibákat látunk a SiC kristályszemcsén a határfelületi hibákból kiindulva a határfelületen beépülő mechanikai feszültség relaxációjaként.
- A SiC kristályszemcse magassága (felületre merőleges dimenziója) 15-25 nm, kb. egy harmada a laterális méretének;

Több, hasonló módon, rövidebb vagy hosszabb ideig illetve 100% CO-ban kezelt minta esetében is nagyon hasonló képeket kaptunk, ezért a fenti megállapítások általánosan érvényesek a Si felületén kialakuló SiC nanokristályokra.



29. ábra: Atomi felbontású Transzmissziós Elektronmikroszkópos felvétel a SiO_2/Si határfelület $(100)\text{Si}$ oldalán kialakuló SiC nanokristályról. Az ábra jobb oldalán nagyított kép látható a SiC/Si határfelület tökéletes, üregmentes illeszkedéséről. Négy Si atomsor távolsága felel meg öt SiC atomsor távolságának.

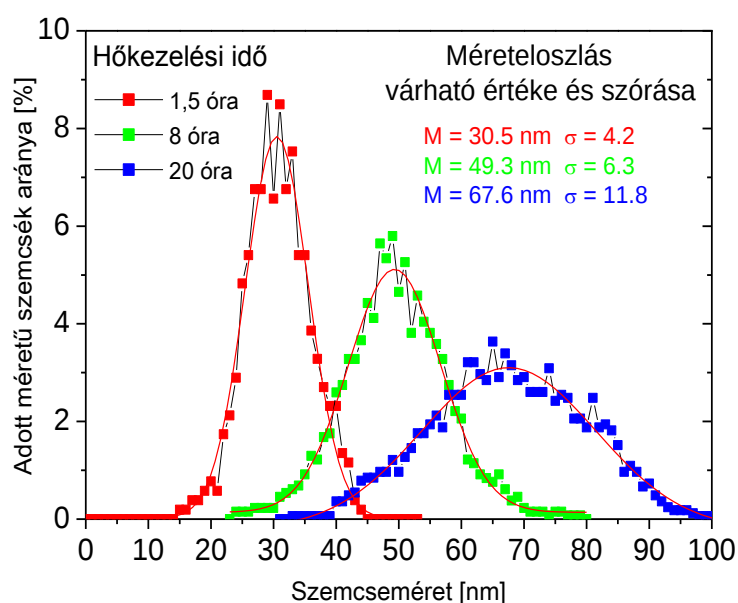


30. ábra: Az elméleti modellezés alapján a relaxált SiC/Si struktúra csatorna-szerű alakzatok szabályos hálózatát mutatja, hasonlóan az éldislokációk indulásához. (a) $[110]$ irányú nézet és (b) $[1-10]$ irányú nézet [87].

A határfelületen és közelében kialakuló komplex kovalens kötések ab-initio modellezésén alapuló számítások is hasonló elrendezést mutatnak, mint amelyet a TEM felvételeken sikerült megfigyelni (30. ábra) [87; 88]. A Si és a SiC rácsállandói között 20%

a különbség, ezért kristályhibák, diszlokációk jönnek létre a SiC kristályban, illetve a SiC-vel borított határfelületbe mechanikai feszültség épülhet be.

Nagyon fontos tulajdonsága a nanokristályos SiC - Si rendszernek, hogy nem jelennek meg üregek a két kristálystruktúra között, üregmentes a két réteg közötti határfelület. Általában SiC heteroepitaxia során üregek, ún. féreglyukak keletkeznek a Si hordozó oldalon. A SiC kialakulásához a Si a hordozóból diffundál ki, ennek a folyamatnak a során képződnek üregek. Később a 4.9 fejezetben erre a jelenségre még visszatérek.



31. ábra: Az (100) Si felületen kialakuló SiC nanoszemcsék méreteloszlása különböző idejű CO-s hőkezelések után (1190°C, 5% CO + Ar). A folytonos vonalak illesztett Gauss eloszlások, várható értéküket és szórásukat az ábrán megadom.

Különböző idejű kezelések (1190°C, 5% CO + Ar) kialakuló SiC nanokristályok felületegységre eső részecskeszámát és átlagos laterális méretét határoztuk meg SEM felvételek alapján. Az eredményeket a 31. ábrán mutatom be a 1.5 órás, a 8 órás és a 20 órás minták esetében. Az eloszlások várható értékéből és szórásából szintén fontos következtetéseket vonhatunk le:

- Adott idő alatt csak egy szűk mérettartományba eső kristályszemcsék keletkeznek.
- A kezelési idő növekedésével nem nő a részecskeszám, hanem a méreteloszlásuk szélesedik.

Az SiC nanokristályok kialakulása közben lejátszódó atomi transzport folyamatok feltárása szükséges a nanoszemcsék tervezett előállításához és a lehetséges alkalmazások szempontjából is.

4.7 A lejátszódó atomi folyamatok

A Si egykristály termikus oxidációja közben lejátszódó folyamatok feltártak és kísérleti eredmények alapján az oxidáció elmélete is jól kidolgozott. A SiC természetes oxidja a SiO₂, így sok hasonlóság van a Si és a SiC termikus oxidációja között. Korábbi munkáinkban munkatársaimmal elsősorban ionsugaras analitikai módszerekkel vizsgáltuk a SiC termikus oxidációját, nagy hasonlóságot találtunk a Si oxidációjával, elméleti leírása is hasonló [84; 82; 83; 89], de ezek az eredményeink, csakúgy, mint az izotópjelöléses minta-előállítási módszerek [90], valamint a magreakciós mérési eljárások [91; 92] nem tárgya ennek a dolgozatnak.

A SiC oxidációját feltáró munkákban és a CO-s kezelés közben lejátszódó atomi folyamatok tisztásában is a vizsgálati módszer az izotóp jelöléses minta-előállítás és az izotóp-specifikus ionsugaras analitikai volt [93]. Az oxigénnek két természetes stabil izotópja van, a 18-as és a 17-es tömegszámú. Ezek gyakorisága a természetes oxigén gázban ¹⁸O - 0.2% és ¹⁷O - 0.04%. Kémiai szempontból nincs különbség az izotópok között, mindegyik izotóp ugyanúgy vesz részt a reakcióban. Ha követni lehet valamilyen izotóp-specifikus mérési módszerrel az adott izotóp mozgását, elhelyezkedését a folyamat közben, vagy annak végállapotában akkor jellemezni tudom a lejátszódó atomi folyamatokat.

A Si és SiC esetében oxidációs kísérletekben ¹⁸O-ban 96% - 98%-ra dúsított oxigén gázt vagy vizet használtam. A kis energiájú magreakciós rezonancia módszer egy nagy mélységfelbontóképességű ionsugaras analitikai módszer adott izotópok nyomkövetésére. Az ¹⁸O(p,α)¹⁵N magreakció hatáskeresztmetszetében 151 keV-nál egy keskeny ($\Gamma \leq 100\text{eV}$), de intenzív rezonancia található [92]. A jóval korábban általam is kifejlesztett és oxidációs kísérletekben alkalmazott módszer lényege ennek a rezonanciának a felhasználása ¹⁸O izotóp felületközeli helyzetének meghatározására. Az ezen a téren elért eredményeinket részletesen ismertettük: az ¹⁸O(p,α)¹⁵N magrezonanciás módszerrel [91], az izotópban dúsított anyagok kezelésével [94], a Si és

SiC egykristályok oxidációjának kutatásával foglalkozó publikációkban [84; 82; 83; 89]. Az izotópokban dúsított gázok kezelésére és a szükséges magashőmérsékletű műveletekre a speciális kísérleti összeállítások az Institut des NanoSciences de Paris, Université Pierre et Marie Curie-Paris 6, SAFIR laborjában voltak hozzáférhetőek. Ugyanitt, a labor 2.5 MV-os Van de Graaff iongyorsítóján folytak a kis energiájú speciális ionsugaras mérések.

A jelen dolgozatban azokat az eredményeket ismertetem, amelyeket az izotópjelölés és a magreakciós ionsugaras analitikai módszerekkel kaptam az amorf SiO₂-vel borított Si minta CO-ban történő hőkezelésének esetében. Ezek a kísérletek tárták fel részleteiben, hogy hogyan zajlik le CO diffúziója, eközben melyek a mozgó részecskék, hol történik a kémiai reakció, végső soron hol és hogyan alakul ki az egykristályos SiC nanoszemcse.

Az erős analógia és a hasonlóan lejátszódó transzportfolyamatok miatt röviden ismertetem a Si oxidációja közben lejátszódó folyamatokat. Si egykristály magashőmérsékletű száraz oxigénben történő oxidációjakor két mechanizmus figyelhető meg izotópjelöléses módszerrel [86]:

- O₂ molekula a mátrixban elhelyezkedő atomok közötti térben mozogva intersticiálisan diffundál a már kialakult SiO₂-n keresztül és reagál a Si-mal a SiO₂/Si határfelületen.
- O atomok lépésről lépésre történő mozgása a SiO₂ rétegen keresztül a határfelületig.

Az első folyamat a domináns 5nm-nél vastagabb SiO₂ esetében, míg az oxidáció kezdeti szakaszában, nagyon vékony SiO₂ esetében a második folyamat a meghatározó. H₂O jelenlétében az oxidációt szintén az első folyamat jellemzi, csak ekkor a H₂O molekula diffundál keresztül a SiO₂ rétegen a határfelületig. Nagyon vékony SiO₂ esetében azonban a folyamat leírása nehezebb.

A Si oxidációjának elfogadott leírása a Deal-Grove teória [15], amely az oxigén oxidon keresztüli diffúziójára és a határfelületi reakcióra alapul. Ezt az elméletet támasztják alá a kísérleti izotópjelöléses mérések is. A SiO₂/Si rendszerben a koncentrációk és részecskeáramok leírásából a növekedés kinetikája az következő egyenlettel jellemezhető:

$$x^2 + Ax = B(t + \tau) \quad \text{máshogy kifejezve} \quad \frac{x^2}{k_p} + \frac{x}{k_L} = t + \tau$$

$$\text{ahol } A = 2 \frac{D}{k_e}, \quad B = 2 \frac{D}{N_i} C^*, \quad \tau = \frac{x_0^2 + Ax_0}{B}, \quad k_p = B = 2 \frac{D}{N_i} C^*, \quad k_L = \frac{k_e}{N_i} C^*.$$

x : a t idejű oxidáció során kialakuló SiO₂ réteg vastagsága, τ : az oxidáció kezdetekor meglévő oxidréteg vastagságával equivalens idő, A, B konstansok, k_L : lineáris állandó, k_p : parabolikus állandó, D : oxigén diffúziós állandója a SiO₂-ben, k_e : a reakciósebesség, C^* : oxigén oldékonysága a SiO₂-ben, N_i : egységnyi térfogatú SiO₂ keletkezéséhez szükséges oxigén atomok száma ($= 2.25 \times 10^{22} \text{ O/cm}^3$).

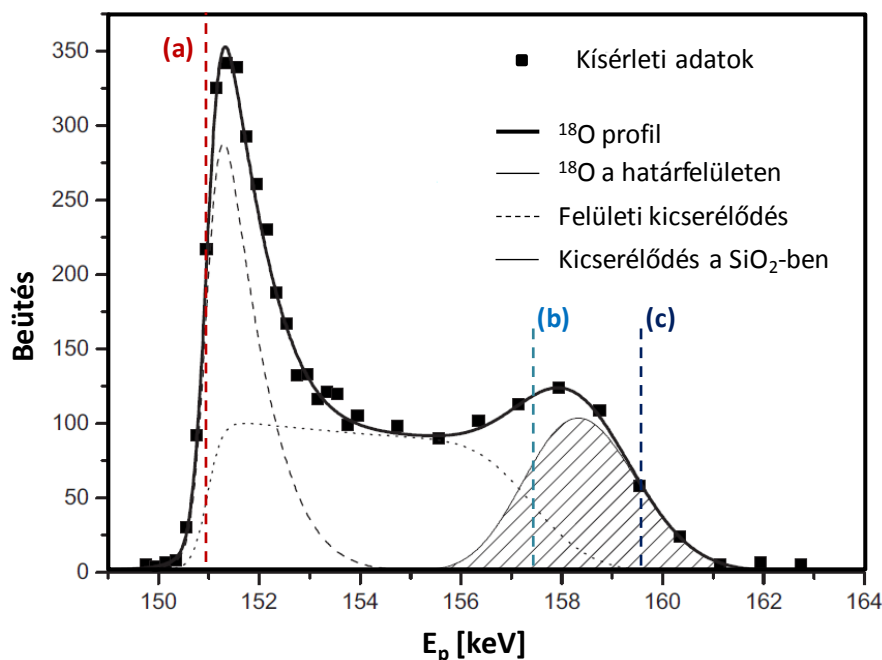
Nagyon vékony oxidok esetében a növekedés lineáris, míg $\approx 5 \text{ nm}$ feletti vastagságok esetében parabolikus. A folyamat a kezdeti, lineáris szakaszban reakció kontrollált, míg 5nm felett az oxigén molekulák diffúziója határozza meg a folyamat sebességét. Az oxidáció hőmérséklete és az oxigén gáz nyomása befolyásolják a folyamat sebességét az A és B vagy k_p és k_L konstansokon keresztül, de a folyamat jellegét, a lejátszódó atomi mozgásokat nem változtatják meg.

A magashőmérsékletű CO-s kezelések esetében olyan gázt használtunk, ami ¹³C izotópban 99%-ra és ¹⁸O izotópra 95%-ra dúsított volt. A kezeléseket egy zárt, állandó gáztérrel működő (az izotóp-dúsított gáz elvesztésének elkerüléseért a kezelés időtartama alatt sem elszívás, sem gázbeeresztés nem lehetséges) kvarccsöves kályhában végeztük, azért, mert az izotóp-dúsított igen drága gázból nem állt nagy mennyiség a rendelkezésünkre. Az 1100°C –ra felfűtött csövet először 10⁻⁶ mbar nyomásig leszártuk vákuumra, majd ide engedték be az 50-350 mbar nyomású ¹³C¹⁸O gázt. A hőkezelés után a ¹³C¹⁸O gáz legnagyobb része visszanyerhető volt. A kályha és az alkalmazott kezelés részletes leírása [80]-ban megtalálható.

A minták izotópokban dúsított CO-s kezelése után ionsugaras módszerekkel mértem az egyes atomi összetevők mintában lévő összes mennyiségét, illetve, az ¹⁸O izotóp mélységi eloszlását:

- ¹⁶O mennyiségét a ¹⁶O(d,p₁)¹⁷O magreakcióval 850 keV energián,
- ¹⁸O mennyiségét a ¹⁸O(p,α)¹⁵N magreakcióval 730 keV energián,
- ¹²C mennyiségét a ¹²C(d,p₁)¹³C magreakcióval 950 keV energián,
- ¹³C mennyiségét a ¹³C(d,p₀)¹⁴C magreakcióval 1100keV energián,

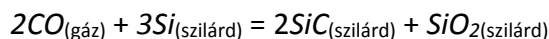
- ¹⁸O mélységi eloszlását a mintában pedig a ¹⁸O(p,α)¹⁵N magreakció 151 keV-es keskeny rezonanciájának alkalmazásával határoztam meg.



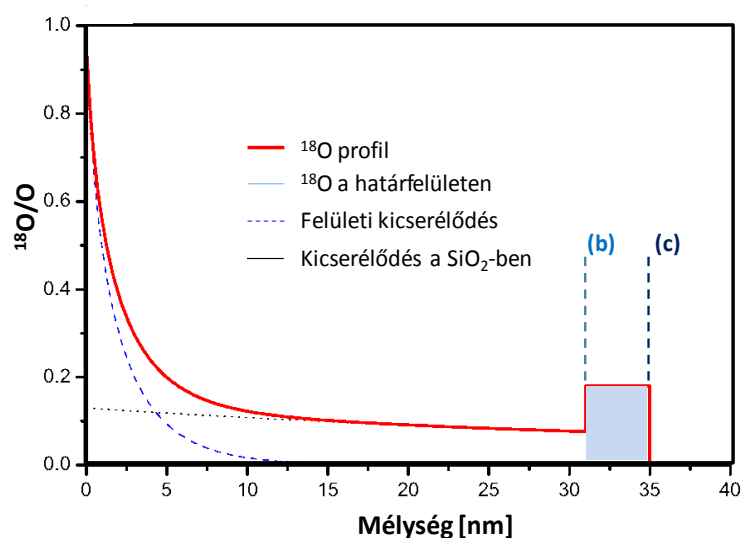
32. ábra: Az ¹⁸O(p,α)¹⁵N magreakciós rezonanciával felvett gerjesztési görbe. A minta 31 nm vastag SiO₂ réteg (100)Si hordozón, hőkezelve 1100°C-on 350 mbar ¹³C¹⁸O gázban 90 percig. Az (a) vonal a minta felszínét, a (b) az eredeti SiO₂/Si, míg a (c) a CO-s kezelés utáni SiO₂/Si határfelület helyzetét jelöli.

A 32. ábrán bemutatok egy gerjesztési görbét, amit a 151 keV-es magrezonancia alkalmazásával vettem fel. A 31 nm vastag SiO₂ réteggel borított mintát ¹³C¹⁸O izotóp-dúsított gázban hőkezelttem. A mérés során csak a mintába lévő ¹⁸O izotóp ad beütést, így a kapott görbe arányos a kezelés során a mintába beépült ¹⁸O koncentrációjával. Az energiaskála pedig az ionok fékeződése révén a felülettől számított távolsággal arányos. A 151 keV-es proton fékeződési energiavesztesége a SiO₂-ben 475 keVmg⁻¹cm⁻², ami 2.21 g/cm³ sűrűséggel számolva 105 eV/nm-nek felel meg. A méréskor a mélységfelbontóképesség növelése érdekében a mintát 60°-kal elforgattam a beeső proton nyalábhoz képest, így 1 keV energiaveszteség megfelel 4.8 nm SiO₂ vastagságnak. Tehát a minta fizikai felülete az energiaskálán 151 keV-nél, míg az eredeti 31 nm SiO₂/Si határfelület 157.5 keV-nél található.

Feltételezésünk szerint a CO hasonló módon reagál a SiO₂/Si rendszerrel, mint az oxigén: a CO molekula formájában diffundál keresztül a felületi SiO₂ rétegen keresztül, majd a határfelületen disszociál és lép reakcióba a Si-mal.



Ha a fenti egyenlet szerinti reakció játszódik le, akkor a ¹³C¹⁸O gázból a mintába beépülő összes ¹⁸O-t a SiO₂/Si határfelületén, 159 keV környékén kellene megtalálnunk. A mért eloszlás azonban mutat egy nagy csúcsot a minta felületén, majd egy völgyet a SiO₂ rétegben és ¹⁸O feldúsulást a határfelületen. A gerjesztési görbe szimulációját az energiavesztés sztochasztikus tulajdonságait figyelembevevő SPACES programcsomag [95] segítségével végeztem el. A legjobb egyezést akkor kaptam a kísérleti pontok és a szimulált gerjesztési görbe között, amikor három különböző réteg szuperpozícióját szimuláltam. A számolásokban alkalmazott ¹⁸O koncentrációprofilokat a 33. ábrán mutatom be.



33. ábra: A 32. ábrán látható gerjesztési görbéből számított ¹⁸O koncentráció a mélység függvényében. (b) ismét az eredeti SiO₂/Si, míg a (c) a CO-s kezelés utáni SiO₂/Si határfelület helyzetét jelöli.

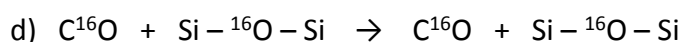
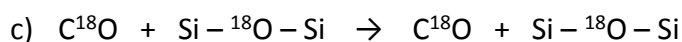
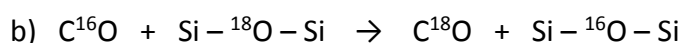
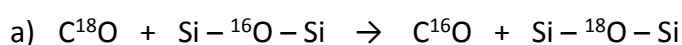
Három különböző folyamatot különböztethetünk meg a kísérleti és szimulációs eredmények alapján:

- Oxidáció a SiO₂/Si határfelületen, a 32. és 33. ábrán (b) és (c) markerek között;
- Felületi kicserélődés – ezt a folyamatot a Si oxidációjának vizsgálatakor szintén tapasztaltuk. A ¹⁸O tartalmú gáznemű közegben magas hőmérsékleten egy

fizikai kicserélődési folyamat játszódik le a gáztérben található és a szilárd minta felületközeli oxigénatomjai között. A folyamat eredményeként komplementer hibafüggvénnyel (erfc) leírható ¹⁸O koncentráció eloszlást találunk a minta felületének közelében, a kezelési idő növelésével lineárisan növekszik az ebben a tartományban található ¹⁸O mennyisége.

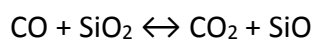
- Kicserélődés a SiO₂/Si határfelület felé diffundáló ¹³C¹⁸O molekulák és a SiO₂ mátrix oxigén atomjai között.

A harmadik folyamat, a kicserélődés közben az alábbi kölcsönhatások játszódhatnak le a diffundáló CO molekulák és a mátrix SiO₂ molekulái illetve atomjai között:



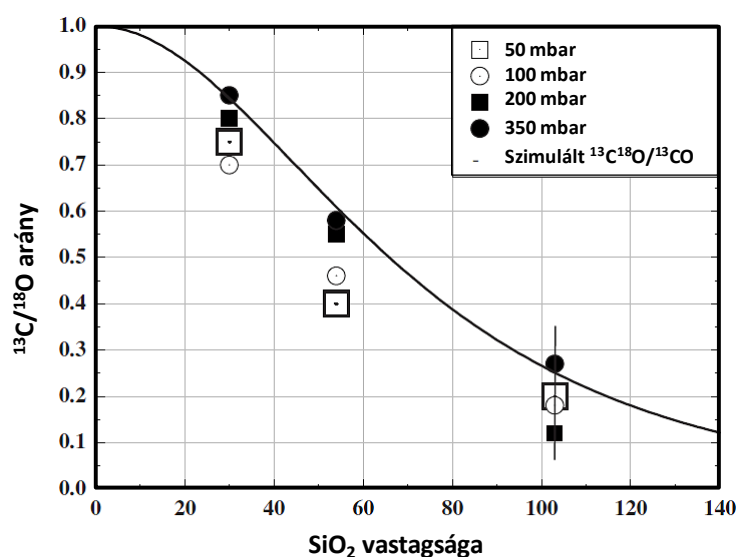
Az a) és b) folyamatok eredményeként ¹⁸O izotóp található a SiO₂ rétegben is, nemcsak a határfelületnél. A kicserélődés hatására a gáztérből érkező ¹⁸O izotópban majdnem 100%-ra dúsított CO molekulák a diffúzió során veszítenek a ¹⁸O dúsítottságukból, határfelületet elérő CO molekulák között már keverve lesz ¹⁶O és ¹⁸O izotóp. Tehát a határfelületen növekvő új oxidréteg ¹⁸O tartalma kisebb lesz, mint a gáztérben a ¹⁸O koncentrációja. A c) és d) folyamat is biztosan lejátszódik, de mérésünkben ezek nem láthatóak, hiszen nem történik izotópcseré a mátrix és a diffúzáns atomjai között.

Izotóp-nyomkövetéses kísérletek szerint a Si oxidációjakor a SiO₂ rétegbe történő kicserélődés nem jelentkezik. Ennek oka az lehet, hogy az O₂ molekula nem lép kémiai kölcsönhatásba a SiO₂ mátrixszal, a CO esetében erre van esély. Az irodalomból is ismert, hogy a CO redukálja a SiO₂-t, CO₂, oxigén-vakancia és SiO keletkezhet:



A CO₂ diffúziós állandója jóval kisebb, mint a CO-é, ezért csak CO formában tud a SiO₂/Si határfelület felé mozogni. Az oxigén izotópok kicserélődése ezen a metastabil folyamaton keresztül történhet, a tényleges atomi folyamatok tisztázása, leírása még várat magára.

Kísérleteinkben különböző kezdeti SiO₂ vastagságú mintákat használtunk, a magashőmérsékletű CO kezelés paraméterei közül pedig csak a CO nyomását változtattuk 50-350 mbar tartományban. A mintákban mért teljes ¹⁸O mennyiségéből figyelembe véve a fent leírt folyamatokat megállapítottuk a CO molekula diffúziós állandóját SiO₂-ben 1100°C hőmérsékleten: $D_{CO} = 2 \pm 0.3 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$. Ezen a hőmérsékleten a CO molekula közel azonos sebességgel diffundál a SiO₂-ben, mint a N₂ molekula ($D_{N_2} \approx 2 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$) és kb. egy nagyságrenddel lassabban, mint az O₂ molekula ($D_{O_2} \approx 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$).



34. ábra: A mintákban a SiO₂/Si határfelületen mért ¹³C/¹⁸O arány a felületet borító SiO₂ réteg vastagságának függvényében. A minták 50, 100, 200 és 350 mbar nyomású ¹³C¹⁸O gázban 1100°C-on 90 percig készültek. Folytonos vonal a SiO₂ rétegben történő ¹⁸O/¹⁶O kicserélődés figyelembevételével szimulált arány.

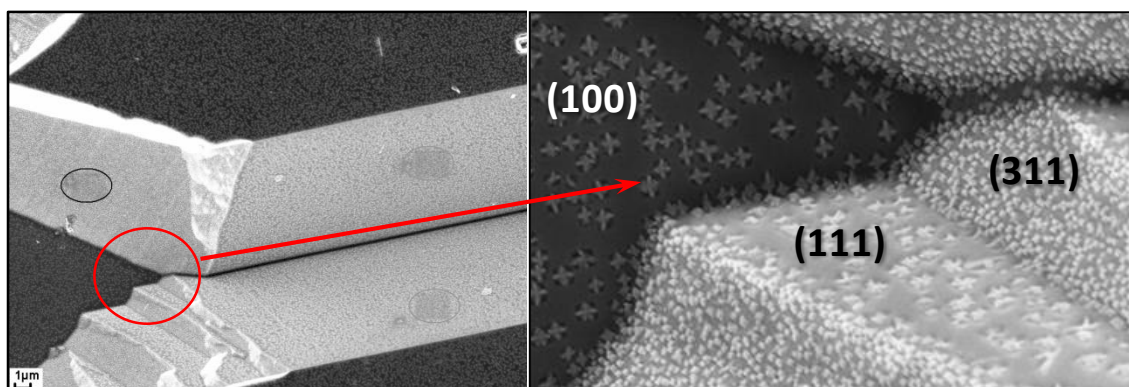
A mintákban mérve a teljes ¹⁸O és ¹³C mennyiséget, a 32. ábrán mutatott módon meghatározva a SiO₂/Si határfelületen a ¹⁸O mennyiségét felrajzolhatjuk a határfelületen a ¹³C/¹⁸O arány a felületet borító SiO₂ réteg vastagságának függvényében (34. ábra). Korábbi SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) mérések alapján tudjuk, hogy a SiO₂ rétegben nem található szén még a nagyon hosszú idejű CO-s kezeléseket után sem, a mintákba beépülő összes szén a SiO₂/Si határfelületen koncentrálódik [80]. A 34. ábrán láthatjuk, hogy a határfelületen található ¹³C/¹⁸O arány csökken a felületi SiO₂ réteg vastagságával. Figyelembe véve, hogy a SiO₂/Si határfelületet elérő CO izotóp-összetétele a SiO₂ rétegen való áthaladása alatt a kicserélődés miatt változik, csökken a

¹³C¹⁸O és növekszik a ¹³C¹⁶O molekulák száma, modellezhetjük a ¹³C/¹⁸O arányt a határfelületen. A mért izotóp mennyiségekből és a kicserélődés szimulációjából megállapítható, hogy a SiO₂/Si határfelületen ugyanannyi szén épül be, mint amennyi oxigén, tehát a határfelületet elérő CO molekula lép reakcióba a Si-mal és képez egyrészt SiC másrészt SiO₂ kötéseket. Az izotóp jelöléses kísérleteink egyik legfontosabb eredménye, hogy a határfelületen egyszerre keletkezik SiC és SiO₂ és a beépülő C és O atomok aránya egy [96].

4.8 A kialakuló szerkezet vizsgálata – a Si hordozó orientációjától függő morfológia

Mint a 28. és 29. ábrán is látható a kialakuló SiC nanoszemcsék szerkezete valamilyen speciális képet mutat, a felülnézeti képen szabályos csillag-szerű alakzatok, míg a keresztmetszeti képen piramisszerű szemcsék figyelhetők meg. Az epitaxiális növekedés rács-illeszkedést kíván meg, ez viszont a köbös Si és SiC esetében is orientációfüggő. Ezért kezdtem vizsgálni, hogy hogyan növekednek a SiC nanoszemcsék és milyen szemcseszerkezet alakul ki különböző orientációjú Si hordozókon.

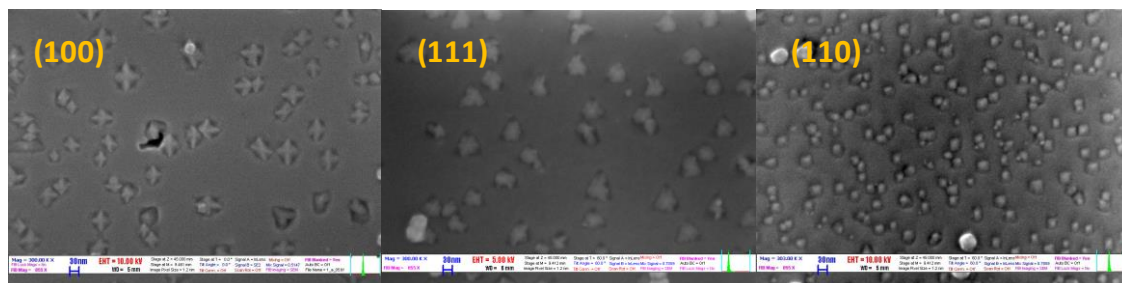
Az első demonstrációs vizsgálatainkat olyan Si szelettel végeztem, amelyen kémiai marással különféle orientációjú síkokkal határolt alakzatokat alakítottam ki. A 35. ábrán látható, hogy különböző orientációjú Si felületeken is megjelennek a SiC kristályos szemcsék, de eltérő alakokkal és sűrűséggel.



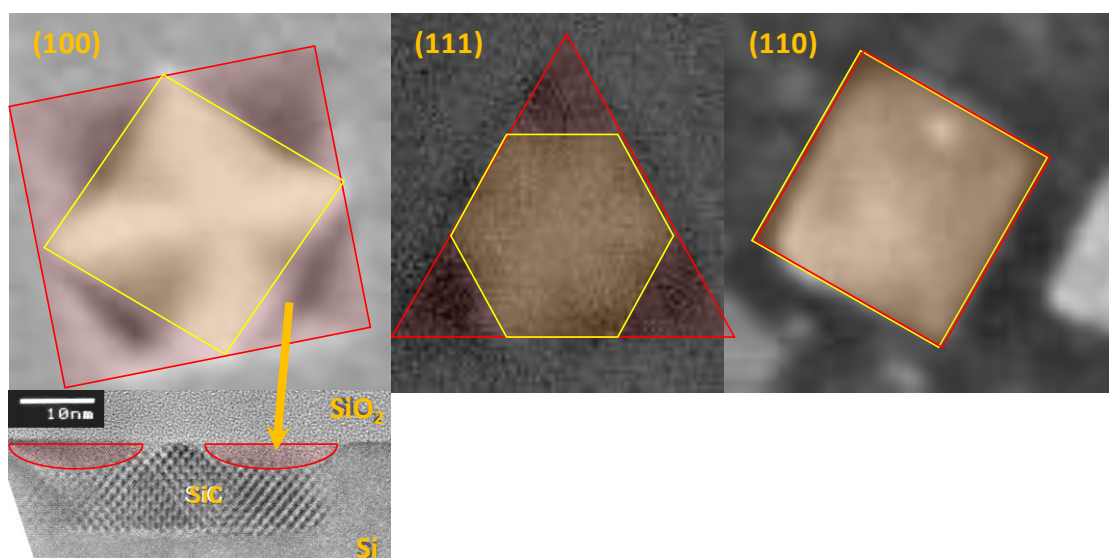
35. ábra: SiC kristályok különféle irányítású Si felületeken amelyeket (100)Si nedves kémiai marásával alakítottunk ki. A jobboldali kép, a baloldali egy részletének nagyítása, (100), (311) és (111) Si felületek is láthatóak. A SEM felvétel készítése előtt a felületi SiO₂ rétegek HF-ben lemartuk.

A különféle orientációsú Si felületeken növekedő nanokristályos SiC szemcsék tanulmányozására (100), (111) és (110) Si szeletekkel végeztem kísérleteket. A 100 nm

SiO₂-vel borított Si szeleteket 5.4% CO + Ar atmoszférában 1190°C hőmérsékleten 8 óráig kezeltük, majd az oxidréteget eltávolítva SEM-mel, XTEM-mel és AFM-mel vizsgáltam. SEM képek láthatók a 36. ábrán, a nanoszemcsék eltérő alakja és felületi sűrűsége tisztán kivehető.



36. ábra: SiC nanokristályok (100), (111) és (110) Si felületeken.



37. ábra: A 36. ábrán bemutatott mintákon található SiC szemcsék képe nagy nagyításban. Az (100)Si-n kialakuló szemcse XTEM képe is látható. (Periódikus Moiré struktúra jelentkezik az XTEM felvételen.)

A nagyobb nagyítású SEM képeken (37. ábra) a különbségek tisztán kivehetőek. Az (100) felületen csillag alakú kétfogású szimmetriát mutató szemcsék alakulnak ki. A szemcsék (sárga négyzettel közelítve) a Si-ban egy közel négyzetes „üregben” (piros négyzettel jelölve) helyezkednek el. A szemcse körül a Si-ban üregek alakulnak ki. A XTEM képen is ez látható, a SiC nanokristály körül SiO₂ réteg alakul ki, ami a SEM képek felvétele előtti kémiai maráskor kioldódik, így marad vissza az üreg a SiC szemcse körül. A szemcse és az üreg is határozott alakú, irányítottasága a Si alapszelet fő kristálytani irányával párhuzamos. Az (111)Si-n kialakuló kristályok alakja háromfogású szimmetriát mutat,

ilyen az (111)Si felületi atomjainak szimmetriája is. Itt is megfigyelhetjük az üregek kialakulását a SiC szemcse körül egy háromszögletű területen. Négyszögletű, kisebb méretű SiC nanoszemcse keletkezik a (110)Si-n a magashőmérsékletű CO kezelés hatására. Ez a szemcse is kétfogású szimmetriájú, de üregképződés nem figyelhető meg. Ebből a SEM képsorozatból már világos, hogy a SiC nanoszemcsék alakját az alap Si egykristály orientációja határozza meg [97].

A CO-s kezelés közben SiC szemcsék körül SiO_2 részek is kialakulnak. Ennek magyarázata ugyanaz, mint amit az előző fejezetben bemutattam: a SiO_2/Si határfelületre diffúzióval érkező CO molekula ott lép reakcióba a hordozó Si-mal, SiC-t és annak közelében SiO_2 -t hoz létre.

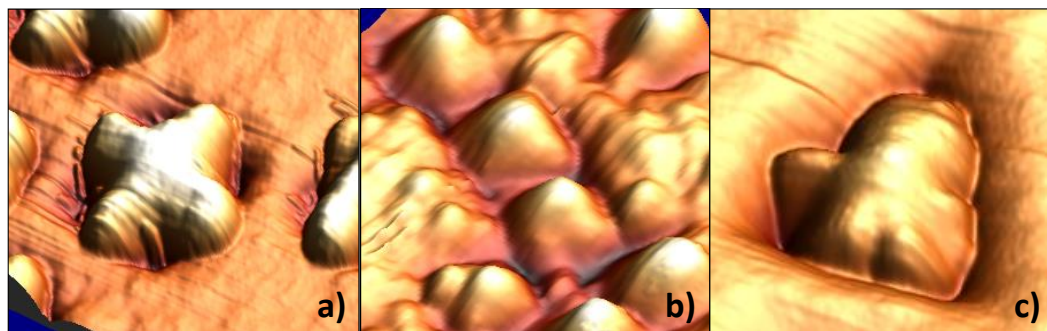
A háromféle orientációjú Si szeleten létrehozott SiC nanoszemcsék átlagos méretét és az adott felületegységre eső szemcseszámot (nukleációs sűrűség) a 7. táblázatban foglalom össze. Az átlagos kristálméretet a SEM és AFM mérésekből, az átlagos nukleációs sűrűséget pedig a SEM kiértékelésével határoztam meg. Érdeemes megjegyezni, hogy a SiO_2/Si határfelületen kialakuló SiC nanoszemcsék nukleációs sűrűsége, $\approx 10^9 - 10^{10} / \text{cm}^2$, hasonló nagyságrendben van, mint a határfelületi állapotok száma. A legnagyobb nukleációs sűrűséget és a legkisebb szemcseméretet az (110) orientációjú Si szeleten tapasztaltam. A másik két eltérő orientációjú hordozón lényegesen nagyobb szemcsék kisebb sűrűséggel nukleálódnak.

A minták az AFM vizsgálatokhoz is a 27. ábrán mutatott módon készültek. A felületi SiO_2 réteg lemarása után a nanoszemcsék kissé kiállnak a felületből. A 38. ábrán látható AFM képek is alátámasztják a nanoszemcsék közvetlen közelében lejátszódó oxidációs folyamatot. A szemcsék eléggé szabályos alakja is figyelemreméltó.

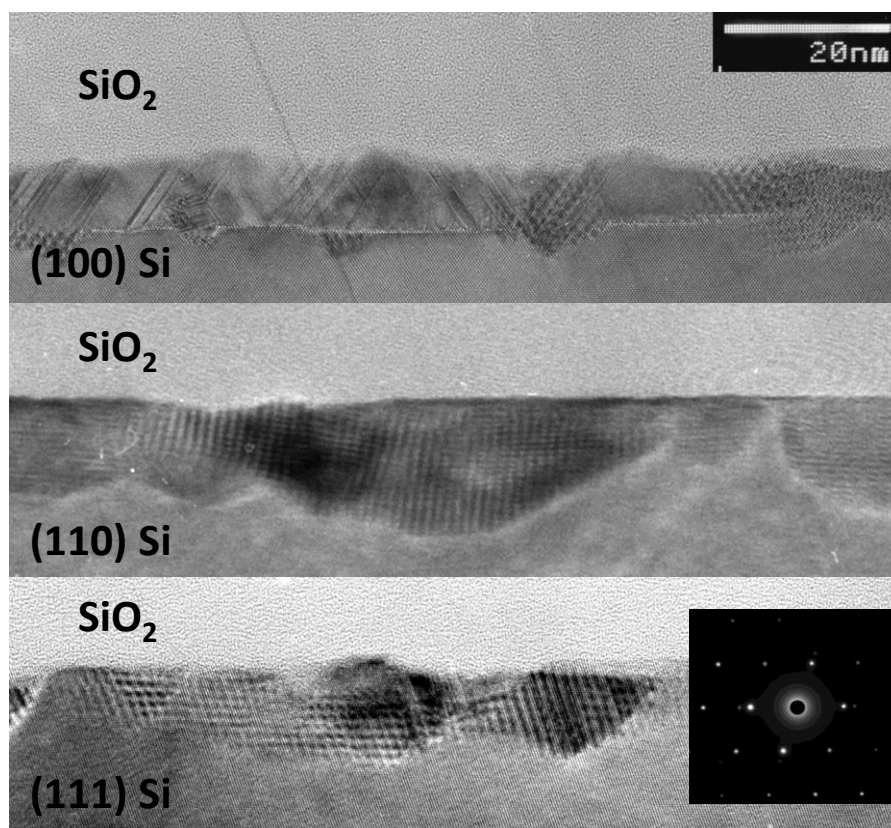
Hordozó Si orientációja	(100)	(110)	(111)
SiC szemcse átlagos területe [nm ²]	2074 ± 567	968 ± 401	2623 ± 593
SiC nanoszemcse átlagos laterális mérete [nm]	63 ± 8	42 ± 8	63 ± 7
Nukleációs sűrűség [$\times 10^9$ /cm ²]	4.4 ± 0.7	19 ± 2	4.6 ± 0.4
Átlagos borítottság (SiC/Si arány)	0.09126	0.18392	0.12065

7. táblázat: A különféle orientációjú Si hordozón keletkező SiC nanoszemcsék szemcseméretének és nukleációs sűrűségének összehasonlítása. A mintákat 5.4% CO + Ar-ban 1190°C-on 8 óráig kezeltük, majd a SEM mérések előtt a felületi SiO₂ réteget HF tartalmú oldatban lemartuk.

A SiO₂/Si határfelületen kialakuló köbös SiC nanokristályok keresztmetszetét keresztmetszeti transzmissziós elektronmikroszkópiával tanulmányoztuk. Mint a 29. ábrán már látható volt egy példa, a SiC/(100)Si határfelület éles, heteroepitaxiás növekedés figyelhető meg üregek kialakulása nélkül. A nanokristály növekedésének fő iránya laterális, ahol mindig rendelkezésre áll a SiO₂/Si határfelület. A SiC- keresztüli diffúzió gyakorlatilag elhanyagolható a CO-s kezelés hőmérsékletén (1000-1200°C), így a SiC/Si határfelületére nem jut el a CO. A 39. ábrán (100), (110) és (111) hordozóra növesztett SiC nanokristályok keresztmetszeti mikroszkópiás felvételei láthatók. A legszabályosabb szerkezetet az (100)Si-n kapjuk, míg az (110) és (111) Si-n kissé eltérő alakokat fedezhetünk fel. A felülettel párhuzamos SiC/Si határfelület, ami az (100)Si esetében jellemző, a másik két esetben nem látható. Mindhárom esetben a SiC nanokristályok epitaxiás viszonyban vannak a Si kristállyal, de az eltérő orientáció miatt eltérő irányú növekedések preferáltak. A felvételeken Moiré struktúrák is láthatóak, amik a SiC és Si eltérő rácsállandójú periodikus struktúráinak interferenciás képe. A SiC szemcsék körül minden esetben kialakul SiO₂, de üregképződés egyik esetben sem tapasztalható.



38. ábra: AFM felvételek egyes SiC nanoszemcsékről (a) (100), (b) (110) és (c) (111) orientációjú Si hordozón. A fedő SiO_2 réteget HF-ben leoldottuk. A nanoszemcsék mérete és alakja különböző a különböző orientációjú hordozón. A CO-s kezelés közben a SiC nanoszemcsével együtt kialakuló SiO_2 réteget szintén eltávolítottuk, az üregek a nanoszemcsék körül így alakultak ki.



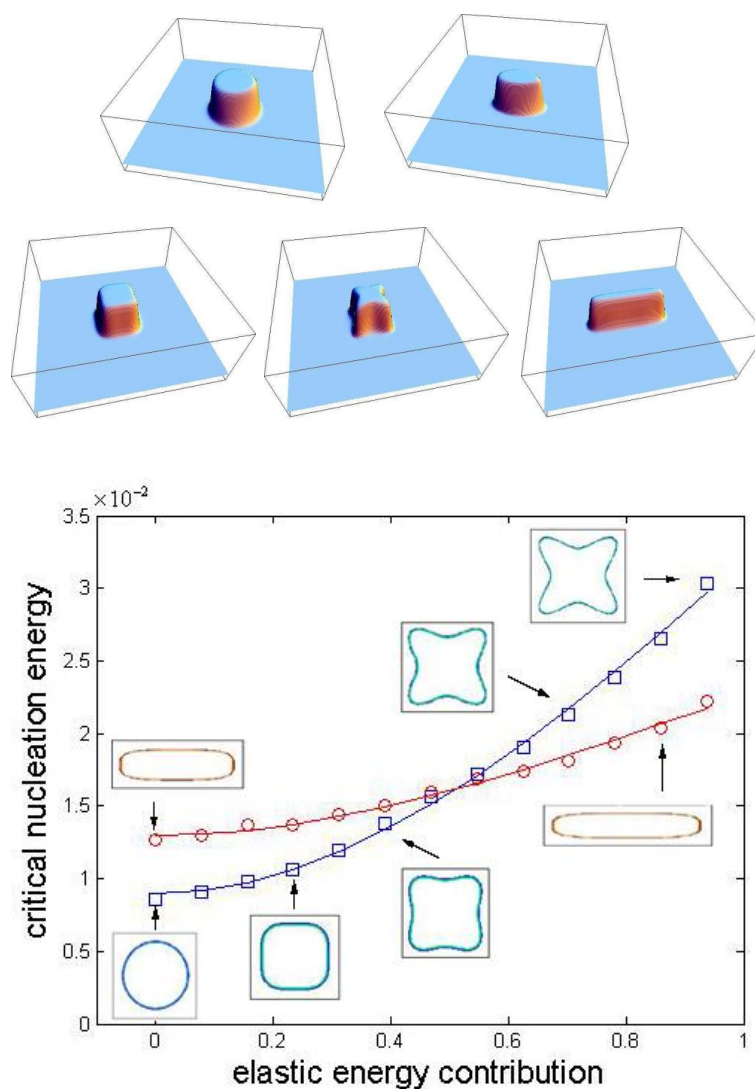
39. ábra: Nagy felbontású XTEM felvételek (100), (110) és (111) Si hordozóra növesztett SiC nanokristályokról. A mintákat 1100°C hőmérsékleten 2 óráig kezeltük 100% CO-ban. Az elektron diffrakciós kép (csak az (111) minta esetében ábrázolva) mutatja, hogy a SiC nanokristályok epitaxiásan növekednek az egykristályos Si hordozóba.

A XTEM képek alapján megállapíthatjuk, hogy sík 3C-SiC/Si határfelület gyakorlatilag csak az (100)Si hordozón alakul ki, gyakorlati alkalmazások szempontjából ez a hordozó

orientáció jöhet számításba. Felülnézeti SEM és AFM vizsgálatok megmutatták a hordozó orientációjától függő eltérő SiC nanoszemcse-alakokat.

A szemcsék alakja a köbös 3C-SiC és a Si rácsállandójának kb. 22%-os eltérésére vezethető vissza. A kétféle anyag hőtágulási együtthatójában is van 8% különbség. A magashőmérsékletű CO-s kezelés és a SiC kristályszemcsék kialakulása közben rugalmas feszültség épül be a két fázis közé. A szemcsenagyság növekedésével a rendszer igyekszik minimalizálni a rugalmas feszültséget például diszlokációk kialakulásával a koherens határfelületre. Ezzel viszont a határfelületi szabadenergia növekszik. Teljesen a határfelületi hibák nem tudják kompenzálni a beépülő rugalmas feszültséget [98], a maradék rugalmas feszültség befolyásolja a szemcse morfológiáját, a kialakuló alakját.

Brener és szerzőtársai [99] azt találták, hogy a szilárdtestekben a növekvő részecske igyekszik ellipszoid alakot felvenni. Energetikailag ez kedvezőbb, mert ezzel is csökken a rendszerbe beépülő rugalmas feszültség. Zhang és társai szilárd testek esetében tárgyalják a rugalmas feszültség és a határfelületi energia hatását a részecskék morfológiájára [98]. Megmutatták, hogy erős beépülő rugalmas feszültségek hatására a kritikus részecskeméretek esetében köbös, elnyújtott lapos, lencse alakú, sőt konkáv felületekkel határolt szemcsék is kialakulhatnak (40. ábra).



40. ábra: Kritikus szemcsealakok a beépülő rugalmas feszültségektől függően [98].

A jelen esetben a SiC/Si rendszerben a heteroepitaxiás növekedés közben kialakuló rugalmas és határfelületi feszültségek nagyban függenek a rácsállandó különbségektől, tehát közvetlenül a Si hordozó kristályorientációjától. Konkáv felületű köbös SiC kristályos nanoszemcsék a (100) és (111) orientációjú Si alapszeleten is kialakulnak. A nukleáció folyamatának és a kialakuló szemcse alakok részletes megértésére és leírására a magképződés és a heteroepitaxiás növekedés részletkérdéseit feltáró további kutatómunka szükséges.

4.9 A nanokristályok alkalmazásának néhány lehetséges területe

4.9.1 Magképző helyek

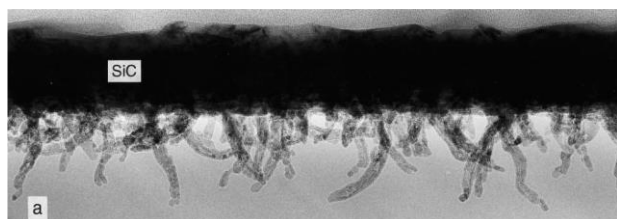
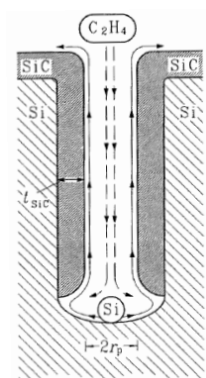
A SiC mint félvezető alapanyag nemcsak tömbi formában érdekes, hanem egykristályos vékonyréteggént megvalósítva számos előnyt kínál:

- A SiC egykristály csak nagyon magas hőmérsékleten ($> 2000^{\circ}\text{C}$) szublimációs eljárással állítható elő, a hibamentesség csak a folyamat teljes ellenőrzésével és szabályzásával valósítható meg.
- Az elektronikai eszközök szempontjából legelőnyösebb 3C kristálytípus nem, csak a 4H és 6H hexagonális típusok gyakorlati előállítása lehetséges napjainkig.
- A gyakorlati alkalmazásokban egyre fontosabbá váló fehér fényt kibocsátó szilárdtest fényforrások (LED-k) GaN félvezető többréteges szerkezetek. GaN egykristály rétegek molekulásugár epitaxiával növeszthetők SiC alapkristályra, ezért jelentősen növekedik az ipari igény SiC egykristályra, mint hordozóra is.
- Ha SiC egykristályos vékonyréteggént előállítható olcsó, pl. Si hordozón, akkor csak a működés szempontjából fontos rész, a szelet felületközeli része áll a drága anyagból, lényegesen olcsóbbá téve a felhasználást.

Régóta folynak kísérletek szilícium egykristály hordozóra történő epitaxiás SiC növesztésére [100]. Azonban a rácsállandók $\approx 20\%$ -os eltérése miatt tökéletes réteg nem készíthető. A kísérletekben legtöbbször szén szilíciumba való implantációjával [101] vagy különféle kémiai gőzfázisú és molekulásugaras leválasztási technológiákat (CVD, MBE) használnak [102]. A SiC kialakulásához szükséges szén általában valamilyen széntartalmú, de oxigénmentes szénhidrogén vegyület biztosítja, mint például a metán (CH₄) vagy az etilén (C₂H₄) [103]. A SiC képzéshez szükséges Si atomokat legtöbbször a gáztérbe adagolt szilánnal (SiH₄) próbálják biztosítani.

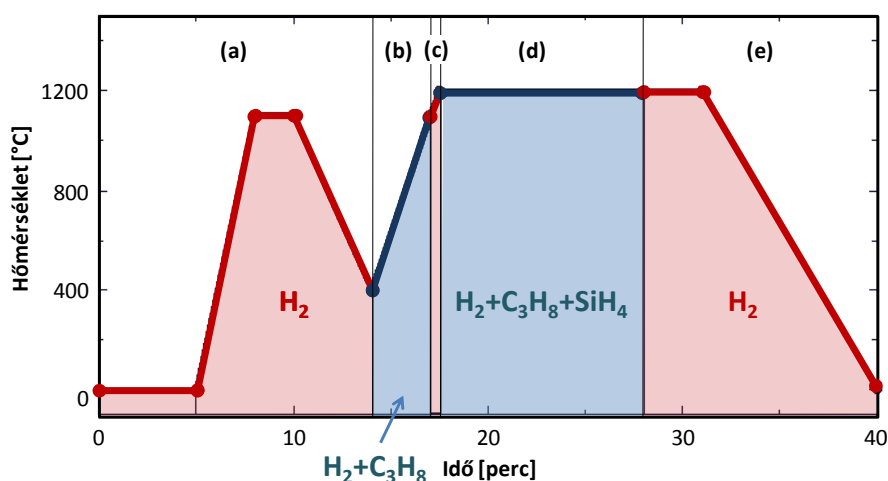
Az epitaxiás eljárásokkal növesztett SiC rétegek azonban nem egybefüggő, hibamentes egykristályos szerkezetűek, hanem kisebb-nagyobb szemcseméretű polikristályos rétegek, amelyekben az egyes szemcsék politípusa sem azonos. Fellép egy másik, az alkalmazást megakadályozó jelenség is: a SiC kialakulása közben a Si hordozóból Si atomok diffundálnak a felületre és lépnek reakcióba. A folyamat eredményeként lyukak, üregek, csövek (micropipes) és ún. féreglyukak maradnak vissza a Si közvetlen felület

alatti részében. A jelenség magyarázata lehet, hogy mindenféle diffúzió a már kialakult SiC rétegen keresztül erősen gátolt (még nagy hőmérsékleteken is a diffúzió rendkívül lassú), ezért egy felületi diffúzióknak kell biztosítania a résztvevő atomok helyszínre juttatását. A 41. ábrán ennek a folyamatnak egy sematikus képe látható.



41. ábra: A felületen képződő SiC réteghez a Si anyagtranszport történik a Si felől a réteg felé, ezért üregek, ún. féreglyukak alakulnak ki a SiC réteg alatt a Si hordozó felületén. A jobboldali XTEM képen jól kivehetők a visszamaradó csövek, üregek [104].

A korábbi XTEM felvételeken is bemutattuk, hogy a CO-s hőkezeléssel előállított SiC nanokristályok határfelülete a Si hordozó felé heteroepitaxiás, üregek, vagy amorf átmeneti réteg nem tapasztalható. Ezért merült fel a kérdés, hogy alkalmazhatók-e a Si felületén kialakított SiC nanoszemcsék magképző helyekként a további epitaxiás SiC rétegnövesztés számára.



42. ábra: A VPE SiC növesztés folyamatábrája

A 42. ábrán a gőzfázisú epitaxiás (VPE – Vapour Phase Epitaxy) rétegnövesztő módszerrel történő SiC rétegnövesztés egy tipikus folyamatábráját láthatjuk. Az öt meghatározó alfolyamat a következő:

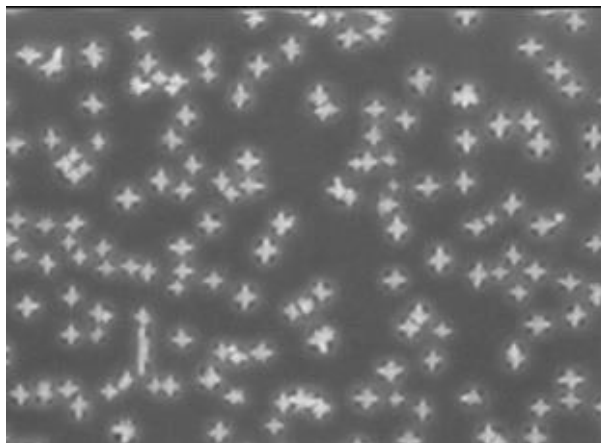
- (a) H₂ atmoszférában a hordozó Si felmelegítése és rövididejű magas hőmérsékleten való tartása. Ebben a lépésben a Si felületéről minden esetleges szennyező, illetve a felületet borító oxigén eltávozik, szabad kötések és így nagyon reaktív felület alakul ki.
- (b) Ebben a lépésben a felületi szabad kötésekkel a H₂+C₃H₈ gáztérben SiC magok keletkeznek, amelyek egyrészt nukleációs helyekként szerepelnek a (d) SiC növesztési fázisban, másrészt diffúziós gátként viselkednek a Si diffúziójával szemben.
- (c) H₂ atmoszférában a minta hőmérsékletének emelése a SiC réteg leválasztásához
- (d) SiC réteg növekedése a (b) folyamatban kialakult SiC magokból indulva.
- (e) A minta visszahűtése H₂ atmoszférában, a rétegbe beépült rugalmas feszültség relaxációja.

A VPE (több szerzőnél a módszer kisnyomású kémiai gőzfázisú leválasztásnak, LPCVD – Low Pressure Chemical Vapour Deposition néven jelenik meg) módszerrel általában nem sikerül üregmentes SiC/Si határfelületet készíteni, gyakran üregek, lyukak alakulnak ki a SiC réteg alatt. A SiC réteg polikristályos, többféle kristályszerkezetű, köbös 3C és többféle hexagonális fázisú szemcsék keverékéből áll. A szemcséken belül is sok kristályhiba, ikresedés és rétegződési hiba tapasztalható. A szemcsék a határfelülettől indulnak és szélesednek a külső felület felé.

Felmerült a kérdés, hogy a CO-s kezelés hatására a Si felületi rétegében előállított SiC nanoszemcsék megfelelő kiindulási kristályosodási magok lehetnek-e VPE SiC növesztés esetében. Sikerült egy együttműködést kialakítani az IMEM-CNR, Parma, Olaszország, gőzfázisú epitaxiás csoportjával, akik hosszabb ideje foglalkoznak SiC heteroepitaxia megvalósításával. Az általuk épített VPE berendezésben történt a SiC növesztés C₃H₈ és C₃H₈+SiH₄ közegben a 42. ábrán bemutatott folyamat szerint.

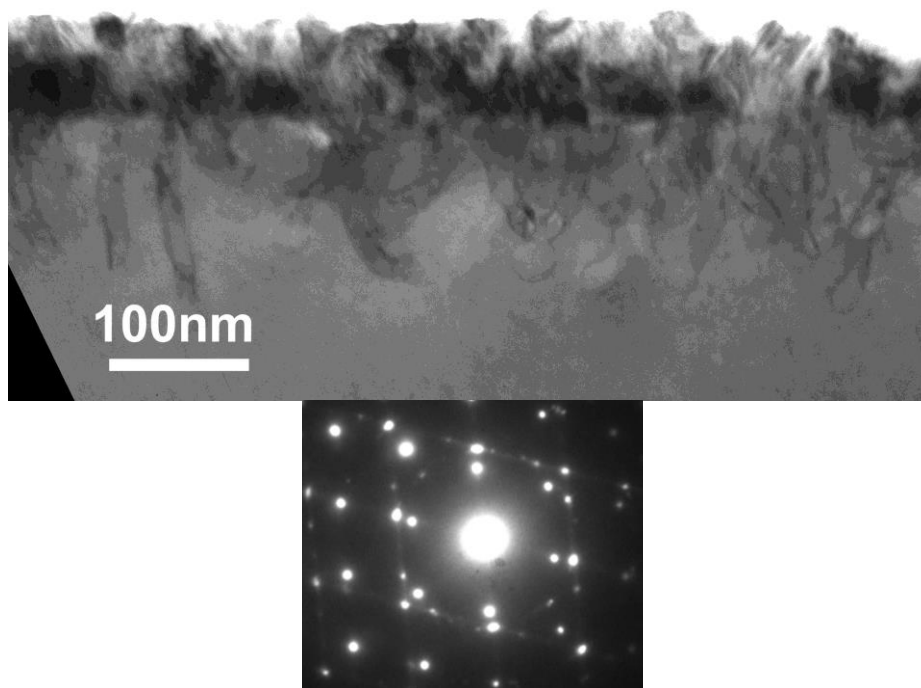
100% CO-ban 1150°C hőmérsékleten 90 perces hőkezeléssel a 100 nm SiO₂-vel fedett (100) Si szelet határfelületén a 43. ábrán látható felületi sűrűségű SiC nanoszemcsés rétegek készítettünk. A SiO₂ réteg lemarása után erre a hordozóra történt a VPE

rétegnövesztés az olasz partnerünknél. A leválasztás 1000-1200°C hőmérséklettartományban történt, a folyamatban a H₂ áramlási sebessége, a H₂/C₃H₈ valamint a H₂/C₃H₈/SiH₄ arányok beállítása a korábbi optimális rétegépüléshez szükségessel volt azonos.



43. ábra: 100% CO-ban 1100°C-on 90percig kezelt 100 nm SiO₂-vel borított (100)Si felületén kialakuló SiC nanoszemcsék. A kristályszerkezet felületi sűrűsége kicsi.

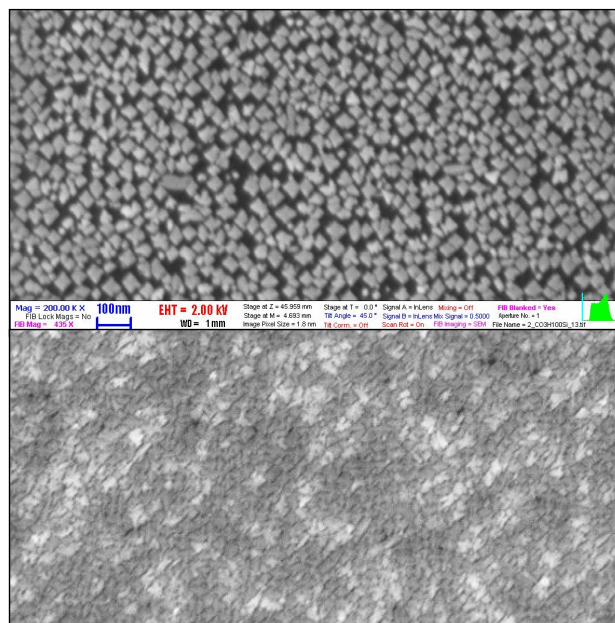
Az elkészült rétegeket az MFA 200 kV-os Philips CM20 transzmissziós elektronmikroszkópjával vizsgáltuk. A felvételeken, 44. ábra, jól láthatóak a felületen keletkezett 70 nm vastag polikristályos SiC réteg és alatta a Si hordozóban az ún. féreglyukak, azok az anyagihiányok, amelyek a SiC képződés közbeni Si kifelé irányuló diffúziójának eredményei. A jobb oldali elektron diffrakciós ábra mutatja, hogy a kialakuló polikristályos SiC réteg közel azonos orientációjú többségében köbös SiC szemcsékből áll. A kapott réteg, illetve az alatta lévő hibastruktúra nem tér el lényegesen a tiszta Si felületén kapott szerkezettől, mint amilyen látható a 41. ábrán. A SiC réteg külső felülete sem sík, a szemcsék eltérő orientációja és a hibás növekedés miatt egy szemcsézett, tagolt felület keletkezik.



44. ábra: Az VPE SiC növesztés eredménye keresztmetszeti TEM képen. Ebben az esetben a határfelületen a 43. ábra szerinti SiC nanokristályos borítás volt.

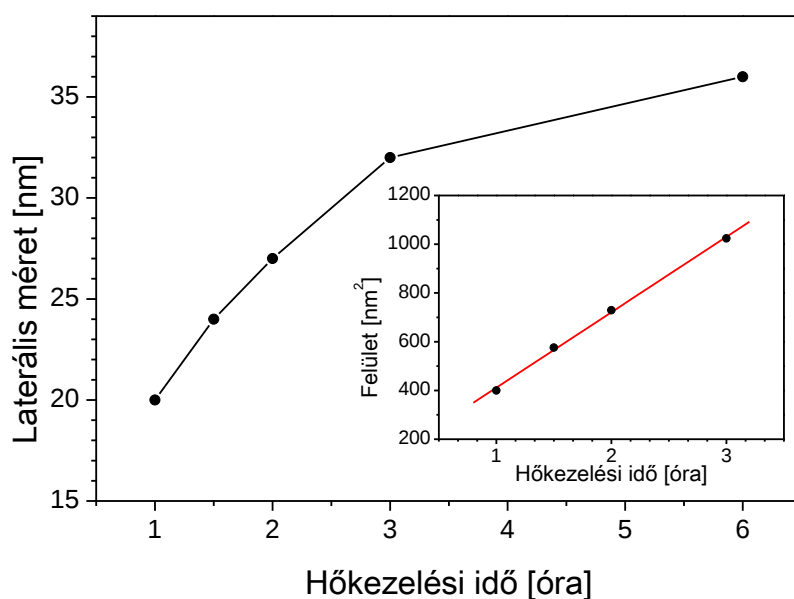
Feltételezésem szerint a CO kezeléssel előállított SiC nanoszemcsék a Si hordozó csak nagyon kis felületét borította, nagyon ritkán helyezkedtek a hatásos magképzéshez. Ezért lényegesen nagyobb felületi borítottság elérése volt a következő célunk.

A korábbi vizsgálatainkból már tudtam, hogy 100% CO gázban történő rövidebb idejű kezelés eredményez hasonló SiC szemcsesűrűséget, mint az 5% CO + Ar keverékében történt hosszúidejű növesztés. Ezért 100% CO-ban 1100°C és 1150°C hőmérsékleteken végeztem különböző idejű növesztési kísérleteket. A 45. ábrán olyan minták SEM felvételeit mutatom, amelyek 3 és 6 óra hosszát voltak 100% CO-ban kezelve. A felület borítottsága a fenti képen (3 óra) is lényegesen nagyobb, mint az előző kísérletekben. A 6 órás minta felületét szinte egybefüggően lefedi a nagyszámú SiC nanoszemcse. Fontos megjegyezni, a SiC szemcsék közel azonos méretűek (bár kisebb szemcsék is kialakulnak), de nem jellemző a szemcsék összenövése, nagyobb szigetek kialakulása. Még a 6 órás mintán is jól kivehetők az egymás melletti szemcsék, a kezelési idő növekedésével a szemcsék száma növekszik, de az átlagos szemcseméret alig változik.

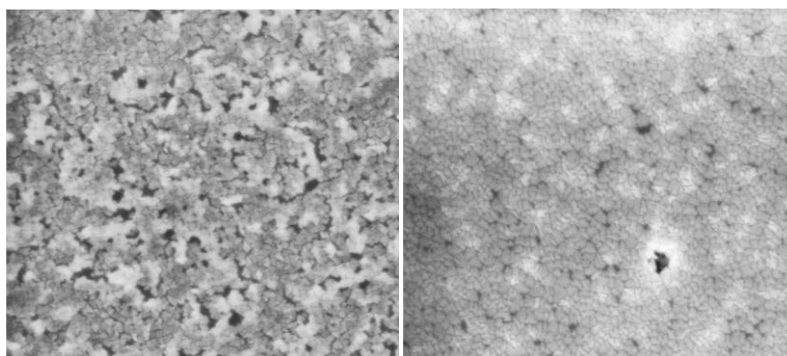


45. ábra: Felülnézeti SEM képek SiC nanokristályokkal borított Si felületről. A minták a fenti képen 3 óráig, a lentin 6 óráig 1100°C hőmérsékleten voltak kezelve 100% CO -ban. A lenti képen a borítottság közel teljes.

Felrajzolva a különböző idejű növesztésekben kapott átlagos szemcseméretet a 46. ábrán látható görbét kapjuk. A növekedés idő függése a kezdeti időben inkább lineáris, majd lelassul. Hosszabb idejű kezelések már összefüggő réteget eredményeznek, ezekben az esetekben a részecskeméret meghatározás már nem volt lehetséges. A közel összefüggő rétegre látható példa a 47. ábrán, ebben az esetben a közel teljes borítottság elérése céljából a mintákat 100% CO -ban 1150°C hőmérsékleten 8 óráig kezeltem. Meg kell jegyezni, hogy a keresztmetszeti TEM képek szerint a szemcsék vastagsága nem növekedett, 20 nm tartományban maradt.



46. ábra A SiC nanokristályok laterális méretének növekedése a hőkezelési idő függvényében (1100°C, 100% CO). A kis ábrán a nanokristályok átlagos felületének változása látszik szintén a hőkezelés idejének a függvényében. A közelítő egyenes paraméterei: $S_{100\%} = a + b \cdot t = 102 + 310 \cdot t$, korrelációs együttható 0.9992.

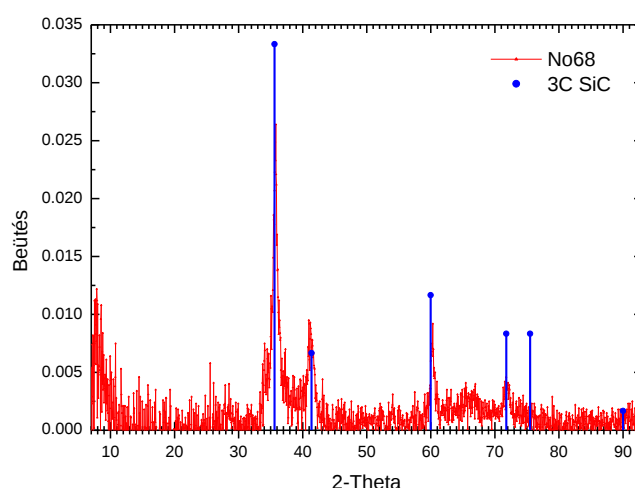


47. ábra: Hasonló felvétel, mint a 45. ábrán, csak 8 órás, 1150°C-os 100%-os CO-ban történt hőkezelés után. A jobboldali kép a baloldali egy részletének nagyobb nagyítású része.

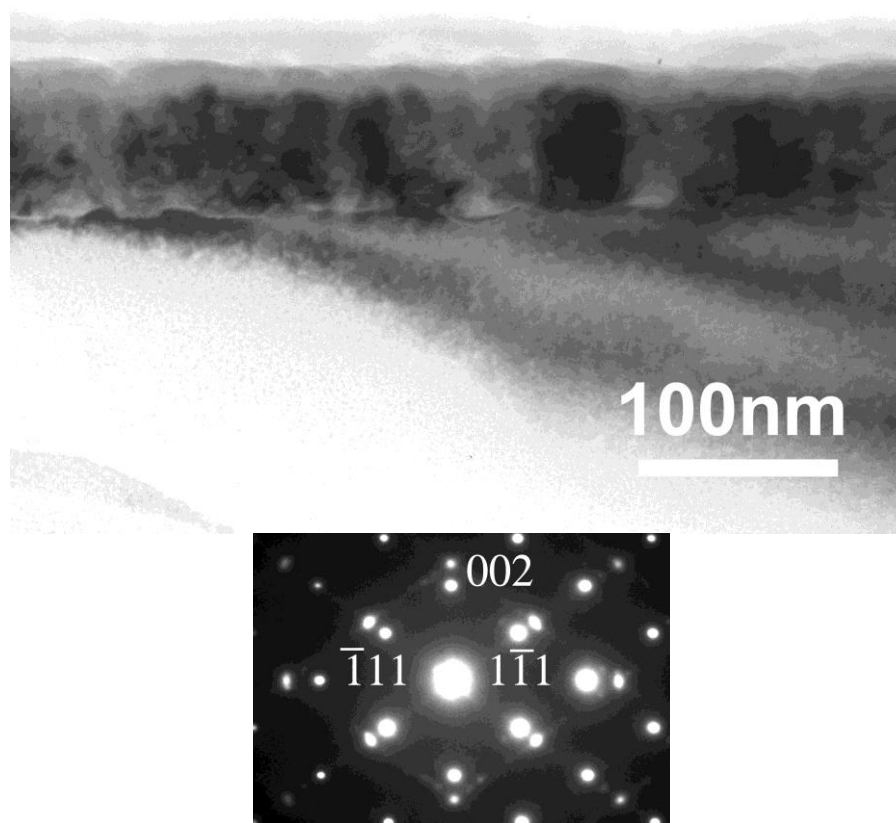
SiC rétegnövesztési kísérleteket folytattunk VPE módszerrel a 47. ábrán látható mintákon. Az elkészült rétegeket XTEM és Röntgen diffrakciós mérésekkel vizsgáltuk, a legfontosabb eredményeket a 48. és a 49. ábrán mutatom be. A röntgen diffrakciós és az elektron diffrakciós vizsgálatok is azt mutatják, hogy a növesztett kb. 80 nm vastag SiC rétegben többségében 3C köbös SiC kristályszemcsék találhatók. Az XTEM képeken látható, hogy a SiC réteg alatt nem keletkeznek üregek, lyukak, a felületet borító SiC

nanoszemcsék diffúziós gátként hatnak a Si atomok hordozóból történő, a felület felé irányuló diffúziójával szemben. A H₂-C₃H₈-SiH₄ gázban történő kezelés során a felületet borító SiC nanoszemcsék epitaxiásan növekednek tovább, a szükséges Si atomokat a gáztér szolgáltatja. A kialakuló polikristályos réteg szemcseszerkezete is rendezettebb, a külső felülete és SiC/Si határfelülete is homogénebb, mint a 44. ábrán bemutatott esetben. Sötét látóterű felvételek alapján is elmondhatjuk, hogy a második esetben nagyobb méretű egykristályos szemcsék alakulnak ki, az egyes szemcsék kristálytani irányítottsága kevésbé tér el egymástól.

A réteg felületének relatív simasága és a nagyméretű kristályszemcsék esélyt adnak további epitaxiás kísérletekhez is: az általunk Si hordozón kialakított SiC polikristályos vékonyréteg megfelelő kiindulási felület és kristályszerkezet lehet GaN epitaxiás rétegnövesztésekhez. GaN rétegnövesztést eddig nem sikerült még a mintáinkon végezni, ehhez megfelelő nemzetközi partner bevonása szükséges.



48. ábra: XRD mérés tisztán mutatja a köbös 3C SiC egykristály szemcsék megjelenését. Kékkel jeleztük a 3C kristályszerkezethez tartozó elméleti diffrakciós vonalakat.



49. ábra: VPE módszerrel készített SiC réteg XTEM képe (bal) és a kristályszerkezetére jellemző elektrondiffrakciós kép (jobb). A hordozó a 47. ábrán mutatott volt. A növesztés ugyanolyan paraméterekkel történt, mint a 44. ábrán mutatott minta esetében.

Egy másik lehetséges alkalmazási terület a MEMS eszközök felületi passziválása SiC nanoszemcsés felületi bevonat segítségével. Si alapú mikroelektronikai technológiákkal kialakított érzékelők, mikromechanikai eszközök sokszor nem ideális körülmények között működnek, veszélyes környezeti hatásoknak, súrlódásnak, nagy hőmérsékleteknek vannak kitéve. A MEMS eszközök alkalmazása szempontjából fontos a mikroméretű szerkezeti elemek felületi passziválása, a környezetnek jobban ellenálló bevonatok készítése. A polikristályos, gyakorlatilag összefüggő, rendkívül vékony (néhányszor tíz nanométer) SiC nanokristályos bevonat előnyös tulajdonságokkal rendelkezik: nagy keménység, ellenáll a környezeti hatásoknak, még magasabb hőmérsékleteken sem lép reakcióba és Si felületekre viszonylag egyszerűen, CO-s hőkezeléssel kialakítható. Ezért kutatásainkat tovább folytatjuk ezen a területen.

A SiC nanoszemcsék dielektrikumba ágyazva töltéstárolásra is alkalmasak. Korábbi munkáinkban bemutattuk, hogy a MOS kapacitások dielektrikum rétegében

elhelyezkedő SiC nanokristályok jelentősen befolyásolják az eszköz CV jelleggörbáját, hiszterézis észlelhető a CV görbében, ami töltéstárolást feltételez a SiC nanoszemcsékben, vagy a SiC/SiO₂ határfelületen kialakuló hibahelyeken [80]. A SiC nanokristályokban történő töltéstárolás alapja lehet egy nem felejtő memóriaeszköznek, ahol a lebegő kapuelektroda lenne a SiC nanoszemcsés réteg, amelyet nagy áramimpulzussal tölteni, illetve kisütni lehet. Miután a töltések sok, egymástól elszigetelt részecskében tárolódnak egy memória cellán belül is, ezért az esetleges szivárgásokkal szemben is ellenállóbb az eszköz. Ilyen típusú töltéstárolás demonstrációját is tervezzük az MFA Mikrotechnológiai laborjában.

4.10 A SiC nanokristályok néhány lehetséges hasznosítása

Egy újfajta, köbös szerkezetű egykristály SiC nanoszemcse előállítási technológiát vizsgáltam különféle módszerekkel. Magashőmérsékletű CO-ban történő hőkezelés hatására a SiO₂/Si határfelületen epitaxiásan növekszenek a SiC nanoszemcsék. Megállapítottam, hogy a Si alapszelet kristálytani orientációja meghatározza a kialakuló SiC szemcsék alakját. Izotópjelöléses módszerrel meghatároztam a magashőmérsékletű CO-s kezelés közben lejátszódó atomi transzportfolyamatokat: a CO molekulaformában diffundál keresztül a SiO₂ rétegen a SiO₂/Si határfelületig, ott disszociál és reakcióba lépve a Si-mal SiC képződik. Ugyanakkor a CO-val odaérkező oxigén SiO₂-t képez ugyanott. A folyamatot izotópkicserélődés is követi a CO és a SiO₂ között. A SiC nanoszemcsékkel borított Si jó hordozó lehet további gőzfázisú epitaxiás SiC növesztéshez. A SiC szemcsék nemcsak kristályosodási magként viselkednek, hanem meggátolják a Si hordozó felől Si atomok diffúzióját a növekvő SiC réteg felé. A SiC nanoszemcsék alkalmazása több területen is ígéretes, ezeket a lehetőségeket a jövőben tovább vizsgáljuk.

Együttműködésben vizsgáltuk, hogy a szén szilíciumba való implantálásával létrehozott eltemetett SiC kristályszemcsék mérete tovább növelhető-e CO-s hőkezeléssel. A kísérletek biztatóak, de további vizsgálatok szükségesek [105; 106].

Talán az egyik legígéretesebb alkalmazási terület az epitaxiás SiC rétegnövesztés. A fehérfényű szilárdtest fényforrások GaN félvezető alapúak. Ennek az egykristályos anyagnak tömbben és így szeletben való előállítása nem lehetséges, legtöbbször

MOCVD-vel, illetve molekulásugár epitaxiával növesztik költséges SiC hordozóra, hiszen a köbös GaN és a hexagonális SiC rácsállandója csak minimálisan tér el egymástól. A GaN alapú LED-ek gyártási költségeit jelentősen csökkenteni lehet, ha a SiC egykristály alapszelet kiváltható egy olcsó hordozóval. A SiC nanokristályokkal sűrűn borított Si már alkalmas arra, hogy rajta gőzfázisú epitaxiával polikristályos SiC réteget lehessen növesztetni. Kísérleteim mutatják, hogy a SiC nanokristályok segítségével jó minőségű, nagy szemcseméretű polikristályos SiC réteg állítható elő Si felületén anélkül, hogy nagy hibák, üregek (féreglyukak) alakulnának ki a SiC/Si határfelületen.

Közös kísérleteinket folytatjuk az IMEM-CNR, Parma csoporttal ebben a témában. A növesztési paraméterek alkalmas megválasztásával olyan eljárást dolgozunk ki, amely alkalmas ipari felhasználásra is.

4.11 A téziseim a SiO₂/Si határfelületen növesztett szilícium karbid nanokristályok témakörben

- C/1** Elsőként vizsgáltam izotóp jelöléssel majd izotóppérezékeny ionsugaras analitikai módszerekkel a szénmonoxid SiO₂-n keresztül történő diffúzióját. Az izotópdúsított ¹³C¹⁸O gázban végzett kísérletek alapján egyértelműen megállapítottam, hogy a molekula formában a határfelületig diffundált CO ott disszociál, a reaktív C és O a SiO₂/Si határfelületen egymás közelében reagál a hordozó Si atomjaival, ezáltal ott SiC és SiO₂ keletkezik [93; 96].
- C/2** Megmutattam, hogy a képződő köbös kristályos SiC nanoszemcsék alakja a hordozó Si kristály orientációjától függ. (100)Si hordozón kétfogású szimmetriát mutató, csillag alakú, a Si hordozóhoz atomosan tiszta határfelülettel kapcsolódó nanokristályok fejlődnek ki. (111)Si hordozón a nanokristály alakja háromfogású szimmetriával rendelkezik, míg (110)Si-on hasáb alakú kristályszerkezet nőnek [97].
- C/3** Elsőként készítettem közel teljes felületi borítottsággal SiC nanokristályos réteget, amely SiC gőzfázisú epitaxiás továbbnövesztéshez mintát adó nukleációs réteggé szolgál. Megmutattam, hogy az epitaxia során ez a réteg megakadályozza a Si kidiffúzióját a hordozó felől, így a polikristályos SiC réteg alatt a Si hordozó üreg- és hibamentes marad.

5. Záró megjegyzések

A félvezető ipar és technológia fejlődése folyamatos apró lépések sorozatán keresztül valósul meg. A világon sokan foglalkoznak ilyen jellegű kutatásokkal, mégis az ipar nagyon koncentrált, ma már csak kevés nagy világcég képes az igen drága technológiai fejlesztést saját erőből finanszírozni. Az ipari kutatások zárt világán kívül a félvezető ipar minden szegmensére kiterjedő új ötletek sokasága jelenik meg a tudományos publikációkban, illetve a kapcsolódó nemzetközi tudományos konferenciákon. Azonban ezek töredéke jut csak el az ipari megvalósításig. Nagy részük esetleg hasznosul valamilyen kapcsolódó területen, pl. a szenzorikában, az igen gyorsan fejlődő orvosi-biológiai fejlesztésekben, de a nagy részük nem jut el a felhasználásig. Mint sok más területen, a mikroelektronikában is ez a jellemző innovációs folyamat.

A dolgozatomban három kutatási témában elért eredményeimet foglaltam össze. Mindegyik kapcsolódik a félvezetők gyártástechnológiájához, ezért akár ipari alkalmazásuk is lehetséges. Tudományos jelentőségüket pedig a kapcsolódó nemzetközi publikációk mutatják.

A félvezető eszközök elemsűrűsége, az egy lapkán megvalósítható kapcsoló eszközök száma változatlanul a Moore törvény szerint növekszik. Ez együtt jár az eszközben alkalmazott a jellemző méretek csökkenésével. A mikrotechnológiai eljárásoknak követniük és kiszorgálniuk kell a felmerülő igényeket. A jelenlegi 14 nm-es, vagy ennél is kisebb vonalszélességű technológiákban már tulajdonképpen atomi szinteken kell helyileg előre eltervezett módon alakítani a hordozó Si egykristály különféle fizikai tulajdonságait. A technológia során az eszközbe beépülő hibák, a már egy-két atomi szintű hiba is teljesen tönkre teheti a nagybonyolultságú félvezető eszköz teljes működését. Ezért is folyamatosan nagy figyelmet fordítanak a különféle technológiai lépések előtti felülettisztítási eljárásokra. Az általam bemutatott deutériumos felülettisztítási eljárásnak nagy előnye az, hogy a Si felület jobb passziválásával az azon készített kapuelektroda alatti szigetelő dielektrikum az eszközműködés szempontjából

jobb fizikai tulajdonságokkal rendelkezik, a Si-dielektrikum határfelületén kialakuló hibahelyek száma lecsökken. Az ipari alkalmazásnak még gátat szab a szükséges nehézvíz korlátozott hozzáférhetősége és magas ára. A gőzfázisú tisztítás megvalósítása és a folyamat végén az alkalmazott anyagok visszanyerése mégis utat nyithat az eljárás gyártásban való alkalmazásának.

A SiC, mint egy ígéretes félvezető anyag fontos szerepet játszhat a teljesítményelektronikák alkatrészeinek gyártásában, alkalmazásuk pedig például az elektromos járművek megjelenésével válhat tömegessé. A technológia jellegű kutatások eredményei – ilyen az ion implantáció hatásainak vizsgálata a SiC egykristály szerkezetére – fokozatosan és tulajdonképpen láthatatlanul beépülnek, a tömeggyártásba, a gyártósorokba és az alkalmazott eljárásokba. Így történt és történik ez a szilícium esetében is, de a talán még követhetlenebbül, hiszen hatalmas piaci érdekek állnak az iparág mögött.

A SiC nanokristályok előállításának vizsgálata kitekintés a nanotechnológia felé is, hiszen olyan mérettartományban sikerült létrehozni SiC egykristály szemcséket, ahol már a méreteffektusok miatt a tömbi anyaghoz képest változhatnak a jellemző fizikai tulajdonságok. Fontos ipari hasznosítási terület lehet a GaN vékonyrétegek epitaxiális előállítása SiC nanokristályokkal borított Si hordozón. A GaN alapú fényforrások, LED-k válthatják a jövőben a hagyományos fényforrásokat jelentős globális energiamegtakarítást eredményezve.

Remélem, hogy munkámmal tudományosan érdekes kérdéseket sikerült feltennem és azokra kielégítő válaszokat sikerült adnom. A munka értékét az adja majd meg, ha valamelyik javasolt eljárás beépül a félvezetők gyártástechnológiájába.

6. Köszönetnyilvánítás

Az elmúlt évtizedekben a munkám során nagyon sok kollégával dolgoztam együtt itthon és külföldön egyaránt, lehetetlen mindegyikőjüket felsorolnom. A teljesség igénye nélkül köszönöm a sok ösztönzést és támogatást Gyulai József akadémikusnak, az MFA volt, és Bársony István akadémikusnak, a jelenlegi igazgatójának. Köszönöm a kiváló közös munkákat, kísérleteket és az adott téma megvitatásával töltött izgalmas órákat az MFA-ban dolgozó összes kollégáimnak, mindenféle sorrend nélkül, Dücső Csabának, Fürjes Péternek, Pap Andrea Editnek, Mohácsi Tibornak(+), Ádám Antalnénak, Vázsonyi Évának(+), Hajnal Zoltánnak, Zolnai Zsoltnak, N.Q. Khánhnak, Lohner Tivadarnak, Fried Miklósnak, Petrik Péternek, Pécz Bélának, Tóth Attila Lajosnak, Biró László Péternek, és a Mikrotechnológiai osztály összes munkatársának.

Pongrácz Anitának, aki PhD hallgatóm volt, külön köszönöm a lelkes hozzáállását, amellyel könnyűvé tette elérni azokat a szép tudományos eredményeket, amelyeket részben ebben az értekezésemben is bemutatok.

Az ionsugaras analitika területén sok közös kísérletet végeztünk, Szilágyi Edittel, Kótai Endrével, Manuaba Ashramával(+) és Pásztai Ferencsel(+) az MTA Wigner RMI munkatársaival, köszönöm mindig aktív segítőkészségüket, amivel munkámban támogattak. Köszönet illeti az FTIR vizsgálatokban nyújtott igen hasznos együttműködésért Kamarás Katalint és munkatársait (Wigner KK, SZFI).

A hosszabb külföldi tanulmányutjaim mindig erős lökést adtak tudományos munkáimnak. A Franciaországban eltöltött hosszú idő alatt prof. Georges Amsel vezetett be az alacsonyenergiájú magreakciós rezonanciák izgalmas világába és irányította figyelmemet a speciális nagy mélységfelbontóképességű ionsugaras analitikai módszerek felé. Szintén itt ismertem meg és dolgoztam sokat együtt Ian Vickridge-dzsel, aki az ionsugaras mérési módszerek elméletének és technikájának is nagy mestere. Hálás vagyok sok francia kollégának, hiszen lehetővé tették, hogy az izotópjelöléses kísérleteket elvégezhessem laborjaikban.

Utoljára, de nem utolsó sorban szeretnék köszönetet mondani a családomnak, elsősorban feleségemnek és leányomnak mindazért a támogatásért és türelemért, amivel elősegítették és lehetővé tették, hogy az elmúlt években az itt bemutatott tudományos eredményeim megszülessenek.

7. Irodalomjegyzék

- [1] Intel Products, www.intel.com.
- [2] International Technology Roadmap for Semiconductor, 2009, Process integration, devices and structures, www.itrs.net/Links/2009ITRS/2009Chapters_2009Tables/2009_PIDS.pdf.
- [3] Papadopoulos C, Solid-State Electronic Devices, (2014) Springer, ISBN 978-1-4614-8835-4.
- [4] Sze SM, Lee MK,. Semiconductor Devices, Physics and Technology. ISBN 978-0470-53794-7 John Wiley & Sons, Inc. (2012).
- [5] Handbook of Semiconductor Manufacturing Technology, Second Edition, eds: Doering R, and Nishi Y,. ISBN-13: 978-1-57444-675-3, CRC Press (2007).
- [6] Ion Implantation - Science and Technology, 2006, ed: J.F. Ziegler, IIT Press (2006).
- [7] Fundamentals and Applications of Microfluidics, eds: N.-T. Nguyen, S.T. Wereley, Artech House, 2006.
- [8] www.semiconductors.org/clientuploads/directory/DocumentSIA/ITRS_2011ExecSum.pdf.
- [9] Battistig G, PhD dolgozat (2002) BME VIK.
- [10] Huang AP, Yang ZC, Chu PK (2010). Advances in Solid State Circuit Technologies. Paul K Chu (Ed.), ISBN: 978-953-307-086-5.
- [11] www.mattson.com/thermal.asp.
- [12] Rapid Thermal Processing of Semiconductors, Eds: Borisenko V, Hesketh PJ, Springer Science & Business Media (2013).
- [13] Wampler WR, Myers SM, Follstaedt DM,. Surface silicon-deuterium bond energy from gas-phase equilibration. Phys. Rev. B 48 (1993) 4492.
- [14] Foley ET, Kam AF, Lyding JW, Avouris Ph,. Cryogenic UHV-STM Study of Hydrogen and Deuterium Desorption from Si(100). Phys. Rev. Lett. 80 (1998) 1336.
- [15] Deal BE, Grove AE,. General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon. J. Appl. Phys. 36 (1965) 3770.
- [16] en.wikipedia.org/wiki/RCA_clean.
- [17] Li F, Balazs MK, Presented in the 21st Annual Semiconductor Pure Water and Chemical Conference (SPWCC), Santa Clara, California, USA, (2002).
- [18] Kawase K, Tanimura J, Kurokawa H, Wakao K,. XPS Study of H-Terminated Silicon Surface under Inert Gas and UHV Annealing. J. Elchem. Soc.152 (2005) G163.
- [19] Cheng K, Lee J, Zhi Chen, Shah SA, Hess K, Leburton J-P, Lyding JW,. Fundamental connection between hydrogen/deuterium desorption at silicon surfaces in ultrahigh vacuum and at oxide/silicon interfaces in metal–oxide–semiconductor devices. J. Vac. Sci. Technol. B 19 (2001) 1119.

- [20] Kubo A, Ishii Y, Kitajima M,. Abstraction and desorption kinetics in the reaction of H + D/Si (100) and the relation to surface structure. *The Journal of Chemical Physics* 117 (2002) 11336.
- [21] Vázsonyi É, Szilágyi E, Petrik P, Horváth ZE, Lohner T, Fried M, Jalsovszky G,. Porous silicon formation by stain etching. *Thin Solid Films* 388 (2001) 295.
- [22] Vázsonyi É, Battistig G, Horváth ZE, Fried M, Kádár Gy, Pásztai F, Cantin JL, Vanhaeren D, Stalmans L, Poortmans J,. Pore Propagation Directions in P+ Porous Silicon. *Journal of Porous Materials* 7 (2000) 57.
- [23] Vázsonyi É, Koós M, Jalsovszky G, Pócsik I,. The role of hydrogen in luminescence of electrochemically oxidized porous Si layer. *Journal of Luminescence* 57 (1993) 121.
- [24] Pap AE, Battistig G, Ducso Cs, Barsony I, Kamaras K, Nenyai Z, Dietl W, Kirchner C,. Sacrificial Deuterium Passivation For Improved Interface Engineering In Gate Stack Processing. 15th IEEE International Conference on Advanced Thermal Processing of Semiconductors - RTP2007.
- [25] Theiss W, Grosse P, Münder H, Lüth H, Herino R, Ligeon M,. Chemical composition of porous silicon layers studied by IR spectroscopy. *Appl. Surf. Sci.* 63 (1993) 240.
- [26] Habuka H, Ishiwari S, Kato H, Shimada M,. Airborne Organic Contamination Behavior on Silicon Wafer Surface. *J. Elchem. Soc.* 150 (2003) G148.
- [27] Gladden JR. Thermal desorption spectroscopy study of the initial oxidation of Si(111). *Theses* (1993).
- [28] Pap AE, Battistig G, Dücső C, Bársony I and Kamaras K, 15th IEEE Int. Conf. on Advanced Thermal Processing of Semiconductors. Catania, Olaszország 2007.
- [29] Pap AE, Nényei Zs, Kamaras K, Battistig G, Bársony I,. Silicon surface preparation and passivation by vapor phase of heavy water. 9th International Symposium on Ultra Clean Processing of Semiconductor Surfaces. Brugge, Belgium, (2008) 138.
- [30] Pap AE, Petrik P, Pécz B, Battistig G, Bársony I, Szekrényes Zs, Kamaras K, Schay Z and Nényei Zs,. Si surface preparation and passivation by vapor phase of heavy water. RTP2008 Las Vegas, USA (2008) 209.
- [31] Pap AE, Dücső C, Kamaras K, Battistig G, Bársony I,. Heavy Water in Gate Stack Processing. *Materials Science Forum* 573-574, (2008) 119.
- [32] www.cree.com, <http://www.cree.com/LED-Chips-and-Materials/Materials>.
- [33] www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/SiC/.
- [34] Song Y, Dhar S, and Feldman LC, Chung G, Williams JR,. Modified Deal Grove model for the thermal oxidation of silicon carbide. *J. Appl. Phys.* vol 95 (2004) 4953.
- [35] Hallén A, Nipoti R, Saddow SE, Rao S, Svensson BG, in: Saddow SE, Agarwal A (Eds.), *Advances in Silicon Carbide Processing and Applications*, Artech House, 2005.
- [36] Kubiak A and Rogowski J. Boron and aluminum diffusion into 4H-SiC substrates. *Materials Sci. and Engineering B* 176 (2011) 297.
- [37] Capano MA, Ryu S, Melloch MR, Cooper JA, Buss MR. Dopant activation and surface morphology of ion implanted 4H- and 6H-silicon carbide. *J. of Electronic Materials*, Vol 27 (1998) 370.

- [38] Eichhorn F, Schell N, Matz W, Kögler R, Silicon implanted with carbon ions: SiC crystallite formation, Report Jan. 1998-June 1999, Project-Group ESRF-Beamline (ROBL-CRG), FZR-275, Sept. 1999.
- [39] Kuhudzai RJ, van der Berg NG, Malherbe JB, Hlatshwayo TT, Theron CC, Buys AV, Botha AJ, Wendler E, Wesch W,. Near-surface recrystallization of the amorphous imlanted layer of ion implanted 6H-SiC. Nuclear Instruments & Methods B332 (2014) 251.
- [40] Malherbe JB, van der Berg NG, Botha AJ, Friedland E, Hlatschwayo TT, Kuhudzai TJ, Wendler E, Wesch W, Chakraborty P, da Silveira EF,. SEM analysis of ion implanted SiC. Nuclear Instruments & Methods B315 (2013) 136.
- [41] Kimoto T, Inoue N,. Nitrogen Ion Implantation into α -SiC Epitaxial Layers. Physica Status Solidii A 162 (1997) 263.
- [42] Troffer T, Schadt M, Frank T, Itoh H, Pensl G, Heindl J, Strunk HP, Maier M,. Doping of SiC by Implantation of Boron and Aluminum. Physica Status Solidii A 162 (1997) 277.
- [43] Heera V, Panknin D, Skorupa W,. p-Type doping of SiC by high dose Al implantation - problems and progress. Applied surface Science, 184 (2001) 307.
- [44] Wendler E, Schöppe Ph, Bierschenk Th, Milz St, Wesch W, van der Berg NG, Friedland E, Malherbe JB,. Damage formation in SiC ion implanted at 625 K. Nuclear Instruments & Methods B286 (2012) 93.
- [45] Debelle A, Backman M, Thomé L, Nordlund K, Djurabekova F, Weber WJ, Monnet I, Pakarinen OH, Garrido F, Paumier F,. Swift heavy ion induced recrystallization in cubic silicon carbide. Nuclear Instruments & Methods B326 (2014) 326.
- [46] Kummari VC, Reinert T, Jiang W, McDaniel FD, Rout B,. Characterization of defects in n-type 4H-SiC after high-energy N ion implantation by RBS-channeling and Raman spectroscopy,. Nuclear Instruments & Methods B332 (2014) 28-32.
- [47] Wendler E, Schilling M, Wendler L,. Low-temperature damage formation in ion-implanted SiC and its correlation with primary energy deposition. Vacuum 105 (2014) 102.
- [48] Morilla Y, García López J, Battistig G, Cantin JL, Cheang-Wong JC, von Bardeleben HJ, Respaldiza MA,. RBS-Channeling and EPR Studies of Damage in 2 MeV Al²⁺-implanted 6H-SiC Substrates. Materials Science Forum 483-485 (2005) 291.
- [49] Zolnai Z, Ster A, Khanh NQ, Kotai E, Posselt MH, Battistig G, Lohner T, Gyulai J,. Ion Beam Analysis and Computer Simulation of Damage Accumulation in Nitrogen Implanted 6H-SiC. Materials Science Forum 483 (2005) 637.
- [50] Lopez JG, Morilla Y, Cheang-Wong JC, Battistig G, Zolnai Z, Cantin JL,. Dynamic annealing study of SiC epilayers implanted with Ni ions at different temperatures. Nuclear Instruments & Methods 267 (2009) 1097.
- [51] Ion Beams for Materials Analysis, ed. Bird JR and Williams JS, Academic Press 1986.
- [52] Handbook of Ellipsometry, ed. H.G. Tompkins and E.A. Irene, Springer 2005.
- [53] Fried M, Lohner T, Petrik P, in Nalwa HS (Ed.), Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials: Solid Thin Films and Layers, Academic Press, San Diego, CA, 2001, p. 335 (Chapter 6).

- [54] www.mfa.kfki.hu/en/photonics.
- [55] www.mfa.kfki.hu/en/node/246.
- [56] Barna A. Specimen Preparation for TEM of Materials-III. MRS Conf. Ser. Vol. 254 (1992) 3.
- [57] Szilagyi E, Khanh NQ, Horvath Z E, Lohner T, Battistig G, Zolnai Z, Kotai E, Gyulai J,. Ion bombardment induced damage in Silicon Carbide studied by Ion Beam Analytical methods. Materials Science Forum 353 (2001) 271.
- [58] The Stopping and Range of Ions in Solids, by Ziegler JF, Biersack JP and Ziegler MD, www.SRIM.org (2008).
- [59] Weber WJ, Jiang W, Zhang Y, Hallen A,. Damage evolution and recovery in 4H and silicon carbide irradiated with aluminum ions. Nuclear Instruments & Methods B191 (2002) 514.
- [60] Kótai E. Computer methods for analysis and simulation of RBS and ERDA spectra. Nuclear Instruments & Methods B85 (1994) 588.
- [61] Petrik P, Shaaban E R, Lohner T, Battistig G, Fried M, Lopez J G, Morilla Y, Polgar O, Gyulai J,. Ion implantation-caused damage in SiC measured by spectroscopic ellipsometry. Thin Solid Films 455 (2004) 239.
- [62] Petrik P, Szilagyi E, Lohner T, Battistig G, Fried M, Dobrik G, Biro LP,. Optical models for ultra-thin oxides on Si-terminated and C-terminated faces of thermally oxidized SiC. J. of Applied Physics 106 (2009) 123506.
- [63] Zollner S, Chen JG, Duda E, Wetteroth T, Wilson SR, Hilfiker JN,. Dielectric functions of bulk 4H and 6H SiC and spectroscopic ellipsometry studies of thin SiC films on Si. J. Appl. Phys. 85 (1999) 8535.
- [64] Lohner T, Zolnai Z, Petrik P, Battistig G, Garcia Lopez J, Morilla Y, Koós A, Osváth Z, Fried M,. Complex dielectric function of ion implantation amorphized SiC determined by spectroscopic ellipsometry. Physica Status Solidi C 5 (2008) 1374.
- [65] Persson POA, Hultman L, Janson, MS, Hallén A, Yakimova R, Panknin D, Skorupa W,. On the Nature of Implantation-Induced Dislocation Loops in 4H-Silicon Carbide. J. Appl. Phys. 92 (2002) 2501.
- [66] Battistig G, Lopez JG, Morilla Y, Khanh NQ, Lohner T, Petrik P, Ramos AR,. Effect of ion current density on damage in Al ion implanted SiC. Nuclear Instruments & Methods 219 (2004) 652.
- [67] Battistig G, Khanh NQ, Petrik P, Lohner T, Dobos L, Pecz B, Lopez JG, Morilla Y,. A view of the implanted SiC damage by Rutherford backscattering spectroscopy, spectroscopic ellipsometry, and transmission electron microscopy. J. Appl. Phys, 100 (2006) 093507.
- [68] Wendler E, Heft A, Wesch W,. Ion-beam induced damage and annealing behaviour in SiC. NIM B141 (1998) 105.
- [69] Gurbich A, IBANDL database, www-nds.iaea.org/ibandl/.
- [70] Battistig G, Lopez JG, Khanh NQ, Morilla Y, Respaldiza MA, Szilagyi E,. High sensitivity ion beam analytical method for studying ion implanted SiC. Materials Science Forum 433-436 (2003) 625.
- [71] Li BS, Du YY, Wang ZG,. Recrystallization of He-implanted 6H-SiC upon annealing. Nuclear Instruments & Methods B345 (2015) 53.

- [72] Zolnai Z, Ster A, Khanh NQ, Battistig G, Lohner T, Gyulai J, Kotai E, Posselt M,. Damage accumulation in nitrogen implanted 6H-SiC: Dependence on the direction of ion incidence and on the ion fluence. *J. Applied Physics* 101 (2007) 023502.
- [73] Wright NG and Horsfall AB. SiC sensors: a review. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 (2007) 6345.
- [74] Yakimova R, Petoral RM Jr, Yazdi GR, Vahlberg C, Lloyd Spetz A, Uvdal K,. Surface functionalization and biomedical applications based on SiC. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 (2007) 6435.
- [75] Wu XL, Xiong SJ, Zhu J, Wang J, Shen JC and Chu PK,. Identification of Surface Structures on 3C-SiC Nanocrystals with Hydrogen and Hydroxyl Bonding by Photoluminescence. *Nano Letters*, vol. 9 (2009) 4053.
- [76] Wu XL, Fan JY, Qiu T, Yang X, Siu GG, Chu PK,. Experimental Evidence for the Quantum Confinement Effect in 3C-SiC Nanocrystallites. *Phys. Rev. Letters* 94 (2005) 026102.
- [77] Wang J, Siong SJ, Wu XL, Li TH, Chu PK,. Glycerol-Bonded 3C-SiC Nanocrystal Solid Films Exhibiting Broad and Stable Violet to Blue-Green Emission. *Nano Letters*, 10 (2010) 1466.
- [78] Krafcsik Olga PhD disszertáció, Budapest, 2002.
- [79] Makkai Zsolt, PhD disszertáció, Budapest, 2005.
- [80] Pongrácz Anita, PhD disszertáció, Budapest, 2010 .
- [81] Nitride semiconductor light- emitting diodes (LEDs), Materials, technologies and applications. eds: JianJang Huang JJ, Kuo H-C, Shen S-C,. Woodhead Publishing Limited (2014).
- [82] Szilagyi E, Petrik P, Lohner T, Koos A, Fried M, Battistig G,. Oxidation of SiC investigated by ellipsometry and Rutherford backscattering spectrometry. *J. of Applied Physics* 104 (2008) 014903.
- [83] Trimaille I, Ganem JJ, Vickridge IC, Rigo S, Battistig G, Szilagyi E, Baumvol IJ, Radtke C, Stedile FC,. Thermal oxidation of 6H-SiC studied by oxygen isotopic tracing and narrow nuclear resonance profiling. *Nuclear Instruments & Methods* 219-220 (2004) 914.
- [84] Vickridge I, Ganem JJ, Hoshino Y, Trimaille I,. Growth of SiO₂ on SiC by dry thermal oxidation: mechanisms. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 (2007) 6254.
- [85] www.airliquide.hu/file/otherelement/pj/szen_monoxid_sds_clp_co_clp-014_v245211.pdf.
- [86] Rigo S. in *Instabilities in Silicon Devices: Silicon passivation and related instabilities*, eds: G. Barbottin and A. Vapaille, Elsevier Science Publishers, 1986.
- [87] Hajnal Z, Pongracz A., Battistig G,. Poster presentation at First International Workshop on Semiconductor Nanocrystals, SEMINANO2005, (2005).
- [88] Cicero G, Pizzagalli L, Catellani A,. Ab initio Study of Misfit Dislocations at the SiC/Si(001) Interface. *Phys. Rev. Lett.* 89 (2002) 156101.
- [89] Vickridge IC, Ganem JJ, Battistig G, Szilagyi E,. Oxygen isotopic tracing study of the dry thermal oxidation of 6H-SiC. *Nuclear Instruments & Methods* 161-163 (2000) 462.

- [90] Amsel G, Battistig G, Samuel D, Ortega C, Ganem JJ, Rigo S, Trimaille I,. Handling, purification and recovery of isotopically enriched water or gases for isotopic tracing experiments with ion beam analysis in electrochemistry and physics. *Nuclear Instruments & Methods B255* (2007) 423.
- [91] Battistig G, Amsel G, d'Artemare E and Vickridge I,. A very narrow resonance in $^{18}\text{O}(\text{p},\alpha)^{15}\text{N}$ near 150 keV: Application to isotopic tracing. II. High resolution depth profiling of ^{18}O . *Nuclear Instruments & Methods* 66 (1992) 1.
- [92] Battistig G, Amsel G, d'Artemare E, Vickridge I,. A very narrow resonance in $^{18}\text{O}(\text{p},\alpha)^{15}\text{N}$ near 150 keV: Application to isotopic tracing. I. Resonance width measurement. *Nuclear Instruments & Methods* 61 (1991) 369.
- [93] Pongracz A, Hoshino Y, D Angelo M, Cavellin CD, Ganem J-J, Trimaille I, Battistig G, Josepovits KV, Vickridge I,. Isotopic tracing study of the growth of silicon carbide nanocrystals at the SiO_2/Si interface by CO annealing. *J. of Applied Physics* 106 (2009) 024302.
- [94] Amsel G, Battistig G, Samuel D, Ortega C, Ganem J-J, Rigo S, Trimaille I. Handling, purification and recovery of isotopically enriched water or gases for isotopic tracing experiments with ion beam analysis in electrochemistry and physics. *Nuclear Instruments and Methods B 255* (2007) 423.
- [95] Vickridge I, Amsel G,. SPACES: A PC implementation of the stochastic theory of energy loss for narrow-resonance depth profiling. *Nuclear Instruments & Methods B 45* (1990) 6.
- [96] Cavellin CD, Trimaille I, Ganem JJ, D Angelo M, Vickridge I, Pongracz A, Battistig G,. An ^{18}O study of the interaction between carbon monoxide and dry thermal SiO_2 at 1100 °C. *J. of Applied Physics* 105 (2009) 033501.
- [97] Battistig G. Orientation dependent growth of SiC nanocrystals at the SiO_2/Si interface. *Thin Solid Films* 520 (2012) 1973.
- [98] Zhang L, Chen L-Q, Du Q,. Morphology of Critical Nuclei in Solid-State Phase Transformations. *Phys. Rev. Lett.* 98 (2007) 265703.
- [99] Brener EA, Iordanskii, Marchenko VI,. Elastic Effects on the Kinetics of a Phase Transition. *Phys. Rev. Lett.* 82, (1999) 1506.
- [100] Masri P. Silicon carbide and silicon carbide-based structures: The physics of epitaxy. *Surface Science Reports* 48 (2002) 1.
- [101] Frey L, Stoemenos J, Schork R, Nejim A, and Hemment PLF,. Synthesis of SiC by High Temperature C^+ Implantation into SiO_2 . The Role of Formula Interface . *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 4314.
- [102] Attolini G, Bosi M, Rossi F, Watts B E, Salviati G, Battistig G, Dobos L, Pécz B,. SiC Epitaxial Growth on Si(100) Substrates Using Carbon Tetrabromide. *Materials Science Forum* 645-648 (2010) 139.
- [103] Dufour G, Rochet F, Stedile FC, Poncey Ch, De Crescenzi M, Gunnella R, Froment M,. SiC formation by reaction of Si(001) with acetylene: Electronic structure and growth mode. *Phys. Rev. B* 5(1997) 4266.
- [104] Scholz R, Gösele U, Niemann E, Wischmeyer F,. Micropipes and voids at $\beta\text{-SiC}/\text{Si}(100)$ interfaces: an electron microscopy study. *Appl. Phys. A* 64 (1997) 115.

- [105] Pécz B, Stoemenos J, Voelskow M, Skorupa W, Dobos L, Pongrácz A, Battistig G, J. of Applied Physics 205 (2009) 083508.
- [106] Pécz B, Stoemenos J, Voelskow M, Skorupa W, Dobos L, Pongrcz A, Battistig G, Journal of Physics 209 (2010) 12045.