

Sáfrán György

Vékonyrétegek előállítás és vizsgálata innovatív
módszerekkel, különös tekintettel az egyminta elvű
mikrokombinatorikára

MTA DOKTORI ÉRTEKEZÉS
TÉZISEI

Energiatudományi Kutatóközpont Műszaki Fizikai
és Anyagtudományi Intézet

Budapest 2021

BEVEZETÉS

A vékonyrétegek szerteágazó tulajdonságaiknak köszönhetően életünk minden területén jelen vannak, kezdve az esztétikai, élelmiszeripari, hőtechnikai és keménybevonatoktól a számítógépes, és optikai alkalmazásokon keresztül az űrtechnológiáig, a világegyetem kutatásáig. A vékonyrétegek kutatás a tudományos érdeklődésen, anyagtulajdonságok és működési mechanizmusok feltárásán túl új módszerek és technológiák fejlesztésére irányul. A kutatás és a technológia, egymás fejlődését kölcsönösen feltételezi, és elősegíti. A cél a kutatási eredmény létrehozása, de ma már az eléréséhez szükséges erőfeszítés, idő, költség, vagyis a kutatómunka hatékonysága is alapvető fontosságú. Az eredményhez kutatói habitus, a hatékonysághoz innovatív megközelítés és mérnöki megoldások szükségesek. Ennek jegyében törekszem a kutatási módszereket megújítani, hatékonyabb stratégiát és kísérleti technikát kidolgozni és alkalmazni.

Doktori értekezésemben a vékonyrétegek előállítására, kialakulási mechanizmusai és fizikai-kémiai tulajdonságai problémakörben elért válogatott kutatási eredményeimet mutatom be amelyeket jelentős részben a módszertani és műszaki fejlesztéseimnek köszönhetek. Az eredmények szerteágazó tudományterületeken születtek, de közös bennük a vékonyréteg és a hatékonyságra való törekvés, a “kutatástechnológia” fejlesztése.

Az 1. fejezetben új műszaki-módszertani fejlesztéseimet ismertetem, amelyeket sikeresen alkalmaztam jelen értekezés feladatainak megoldásában is. A 2. fejezetben a világegyetem keletkezésének kutatásában, a “Sötét Anyag” kimutatására kidolgozott wolfram vékonyréteg szupravezető fázisátmenet részecske-detektorok fejlesztésének kérdéseit tárgyalom. A 3. fejezetben pedig a két- és háromkomponensű vékonyrétegrendszerrel összetételfüggő tulajdonságainak feltárásában, a mikrokombinatorikus vizsgálati módszerrel elért kutatási eredményeimet mutatom be.

1. TÉZISCSOPORT

Új módszerek és műszaki megoldások vékonyrétegek hatékony előállítására és TEM vizsgálatára

A vékonyréteggutató alapvető vizsgálati módszere a transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM). A sikeres TEM vizsgálatához elengedhetetlen az elektronokkal átvilágítható vékony minta, amit vagy közvetlenül vékonyréteg formájában állítunk elő pl. fizikai- ill. kémiai gőzfázisú leválasztással, vagy tömbi- ill. tömbi hordozós minta vékonyításával. A TEM mintákat hagyományosan mechanikus, és argonionsugaras technikákkal vékonyítjuk, újabban pedig egyre elterjedtebb a fókuszált Ga⁺-ionsugaras (FIB) TEM-lamella készítés. A vékonyréteg-előállítási módszer, a mintavékonyítás színvonala meghatározza az elkészült mintából kinyerhető információk mennyiségét és minőségét, egyszóval a TEM vizsgálat hatékonyságát. A TEM mintakészítés továbbá képzett személyzetet, kifinomult módszereket, eszközöket, és sok időt igénylő költséges tevékenység. Következésképpen, a réteg-előállítási- és vékonyítási módszerek, és eszközök fejlesztése kulcsfontosságú a vékonyréteggutatóban.

1.1 Módszer törékeny hordozós vékonyréteg minták TEM síkvékonyítására

A FIB technika nagyon hatékony a TEM minták (lamellák) keresztmetszeti preparálására, de síkvékonyításra csak korlátozottan alkalmas. Jól működik amikor hordozófelszín alatti struktúrákat kell feltárni, vagy a felületből kiálló oszlopos szerkezeteket, nanoszálakat a felülettel párhuzamosan elmeteszünk [1, 2, 3]. Tömbi hordozó tetején levő vékonyrétegből síkirányú mintát FIB-bel készíteni viszont csak nagyon komplikált eljárással lehet [4, 5].

Emellett FIB megmunkálásnál a nehéz Ga^+ -ionok roncsoló hatása miatt gyakori a műtermékképződés -amorfizáció. Ezért ma is alapvető fontosságú a hagyományos TEM mintapreparálás, amit mechanikus- és Ar^+ -ionsugaras vékonyítás kombinációjával végzünk. A hagyományos síkirányú mintakészítésnél viszont gyakori, hogy a rideg, törékeny tömbanyagból (ZnO , Al_2O_3 , MgO , InP , Ge , Si , üveg) ill. az ilyen hordozón levő vékonyrétegből preparált minta vékonyítás közben, vagy azután a TEM mintatartóban eltörik. Ezért újabb fáradtsággal és költséggel meg kell ismételni a preparálást. A problém megoldására kollégáimmal együtt, törésbiztos síkirányú TEM mintavékonyítási módszert dolgoztam ki.

1.1 TÉZIS

Rideg, törékeny hordozóra növesztett vékonyréteg minták síkirányú TEM vizsgálatára törésbiztos vékonyítási módszert dolgoztam ki, amellyel igény szerint egy, vagy két minta preparálható egyszerre [S1, S2].

A mintából a szokásos 3 mm átmérőjű korong helyett kisebb lapkát (pl. 1.4×1.4 mm) vágunk, amelynek vizsgálandó felületét öntapadós poliimid fóliával lefedjük, majd műgyantával 3 mm átmérőjű titán korongban kiképzett ablakba ágyazzuk. A műgyanta kikeményedése után, a fóliát eltávolítva, a preparálást a hagyományos mechanikus- és Ar^+ -ionsugaras vékonyítással folytatjuk a hátoldaltól, amíg a minta TEM-mel átvilágítható nem lesz. A Ti keret megvéd a mechanikai behatásoktól, a kis méret, és rugalmas beágyazás minimálisra csökkenti a lapkában fellépő feszültséget és a törésveszélyt. Amikor a Ti-korongba két különböző mintából kivágott lapkát ágyazunk be, a határvonalukra centrálva végezzük a vékonyítást. Két minta együttes preparálása és mikroszkópba zsilipelése hatékonyabbá teszi a TEM vizsgálatot, és kiváló lehetőség az összehasonlító elemzésre.

A két technikát az MFA TEM laboratóriumában rendszeresítettük és jelen értekezésem túl is számos vékonyréteges probléma megoldására alkalmaztuk itthon és külföldi kutatóhelyeken [K1, K2, K3, K4, K5].

1.2 Mintatartó konstrukció TEM lamellák és MEMS minták FIB-megmunkálására (szabadalom).

Az egyre elterjedtebb fókuszált ionsugaras (FIB) TEM mintakészítésnél a mintából 1~30 kV-os Ga⁺-ionokkal lamellát vágnak ki, azt mikromanipulátorral átviszik és Pt-leválasztással rögzítik a FIB TEM rostélyra, ahol befejezik a vékonyítást. A FIB TEM rostély megfogására vagy „mikro-elektromechanikai rendszer” (MEMS) minták rögzítésére korábban miniatűr precíziós “satut” használtak. Ez a “finommechanikai remekmű” nehezen gyártható, és drága. A minta rögzítése nehézkes, mert a szerszámot oldalról, rosszul láthatóan kell beilleszteni és több fordulattal működtetni. A rugalmatlan befogás pedig a minta törését okozhatja. A problémák kezelésére kollégáimmal együtt új műszaki megoldást dolgoztam ki.

1.2 TÉZIS

FIB-TEM lamella készítéséhez egyszerű, könnyen kezelhető, a mintához kíméletes mintabefogót terveztem és szabadalmaztattam [S3].

A bonyolult satuszerű konstrukciókkal szemben az új műszaki megoldásban a FIB-TEM rostélyt, vagy mintát, rugalmas nyelvv rögzíti, ami kíméletes megfogást biztosít. A rögzítés egyszerűen, excenter elfordításával zárható ill. nyitható. A konstrukció a TEM mintapreparálás mellett felhasználható mikro-elektromechanikai rendszer (MEMS) elemeinek FIB megmunkálására és minták biztonságos szállítására. Az eszköz 2010- óta van használatban az EK MFA 30kV-os LEO

pásztázó elektronmikroszkópjánál. Számos kutatási projektben, többszáz FIB-TEM lamella, és MEMS készült vele.

1.3 Mikrokombinatorikus módszer, és műszaki megoldás kétalkotós vékonyrétegek összetételfüggő tulajdonságainak TEM vizsgálatára (szabadalom)

A kétkomponensű tömbanyagok egyensúlyi fázisdiagramjai szinte minden anyagpárra nézve rendelkezésünkre állnak a fázisokat, szerkezetet, morfológiát, fizikai-kémiai tulajdonságokat leíró adatbázisokban [6]. A vékonyrétegek azonban nem egyensúlyi rendszerek, amelyek a tömbi anyagokhoz képest számtalan metastabil és instabil fázist is tartalmazhatnak. Emiatt a kétkomponensű vékonyrétegekre adatbázisok nem állnak rendelkezésünkre, csupán korlátozott összetétel-tartományokra vonatkozó irodalmi adatok. A vékonyrétegek egyik legfontosabb vizsgálati módszere a transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM). Kifinomult anyagvizsgálati technika, ahol a mérendő vékonyrétegek előállítása, preparálása, a vizsgálatok elvégzése magasszintű tudást és sok időt igényel. Kétkomponensű rendszer széles koncentrációtartományát átfogó vizsgálat céljára, vagy teljes adatbázis létrehozására, diszkrét mintákból álló összetételsort előállítani és TEM-mel egyenként megvizsgálni akár években mérhet feladat lehet. Az amúgy hatékonynak ismert sokminta elvű kombinatorikus módszerek (kombinatorikus kémia) is csak a minták előállítását könnyítik meg, a vizsgálatokat nem, mert azokat a minták sokaságán, egyenként kell elvégezni [7, 8]. Célul tűztem ki, olyan kombinatorikus technika kidolgozását, ami a mintaelőállítást és a vizsgálatot egyaránt megkönnyíti és hatékonyabbá teszi.

1.3 TÉZIS

Kétkomponens vékonyrétegek összetétfüggő tulajdonságainak hatékony TEM vizsgálatára egyminta elvű mikrokombinatorikus módszert dolgoztam ki; szabadalmaztattam, és a TEM mellett egyéb anyagvizsgálati technikákra - EDS, XRD, ERDA, RBS, ellipszometria, nanoindentáció - is adaptáltam [S4, S5, S6].

A módszer lényege, hogy egyetlen mintában állítjuk elő és vizsgáljuk a kétkomponensű A_xB_{1-x} vékonyréteget, amelynek összetétele a teljes ($0 < x < 1$) koncentráció tartományt átfogva változik a hordozó mentén. A mintát a hordozó fölött elhaladó résen keresztül választjuk le két DC magnetronos porlasztóforrásból, amelyek teljesítményét (anyagfluxusát) -ezáltal a rétegösszetételt- a rés mozgásával összhangban szabályozzuk. Az új megoldás hatékonyabb a sokminta elvű (kombinatorikus kémia) technikáknál, mert nemcsak a rétegelőállítást, de a vizsgálatokat is egyetlen mintán belül végezhetjük el. Emellett a mintaméret és a koncentrációprofil a mérési módszerhez igazítható: TEM vizsgálathoz 3 mm-es mikrostélyra $0.1 \text{ \%}/\mu\text{m}$ koncentrációgradiensű réteget növesztünk, SEM, XRD, ERDA, RBS, ellipszometriás ill. nanoindentációs méréshez pedig $25 \times 10 \text{ mm}$ -es hordozót és $0.005 \text{ \%}/\mu\text{m}$ gradienst használunk. Az egyminta elv és a programozott koncentrációmenet a hatékonyság és reprodukálhatóság mellett a mérés automatizálását is lehetővé teszi; egyetlen mintából, egyetlen mérési folyamatban kinyerhető a kétkomponensű vékonyrétegrendszer összetétfüggő tulajdonságainak akár teljes adatbázisa.

2. TÉZISCSOPORT

Wolfram vékonyréteg szupravezető fázisátmenet részecskedetektorok fejlesztése

Csillagászok megállapították, hogy a világegyetemben látható égitestek összömege a fekete lyukakkal együtt is csak kb. 20 %-a annak, amivel megmagyarázhatnánk a galaxisok mozgását; ha csak a látható tömeg és annak gravitációja létezne, a világegyetem a jelenleginél sokkal gyorsabban tágulna. Zwicky vetette fel először [9, 10], hogy a hiányzó tömeg a fekete lyukak mellett jórészt a “Sötét Anyagnak” (Dark Matter) nevezett galaktikus sebességgel mozgó, nagyenergiájú (0.7-1.5 MJ), gyengén kölcsönható részecskékben (Weakly Interacting Massive Particles, “WIMP”) van jelen [11, 12]. Az energiával és tömeggel rendelkező részecskék kimutatására az egyik lehetőség a szupravezető fázisátmenet detektoros (SPT) mérés, amit masszív abszorberre növesztett szupravezető vékonyréteg detektorral, kriogenikus körülmények között, néhány mK hőmérsékleten végeznek. A WIMP kutatására indított “Cryogenic Rare Events Search with Superconducting Thermometers” (CRESST) projektben, a Max Planck Institut für Physik, München ösztöndíjával SPT részecskedetektorok fejlesztésében vettem részt német kollégáimmal együtt. Detektor célra UHV kamrában elektronbombázásos forrásból W-vékonyrétegeket növesztettem; a szerkezetüket, morfológiájukat, és szupravezető tulajdonságaikat vizsgáltam, és javítottam. A W-vékonyrétegek szupravezető fázisátmenetének tesztméréseit, kollégáimmal együtt, kriosztátban szupravezető quantum-interferencia eszközzel (SQUID) végeztem. A 8 mK bázishőmérsékletű kriosztát 3 napos hűtési ciklusa szűk keresztmetszetet jelentett a W-rétegek szupravezető fázisátmenetének mérésében, ezért a hagyományosnál hatékonyabb mérési megoldást dolgoztam ki.

A WIMP detektorok mellett röntgenfotonok ill. röntgensillagászat céljára szupravezető Al alagútátmenet-, valamint megnövelt hatékonyságú W/Al fononkollektoros SPT detektorokat is fejlesztettem összehasonlító TEM- és elektromos vizsgálatokkal.

2. 1 TÉZIS

A világegyetemben feltételezett “Sötét Anyag” nagyenergiájú (0.7-1.5 MJ), gyengén kölcsönható, tömeggel rendelkező részecskéinek (WIMP) kimutatására zafír abszorberre vitt W-vékonyréteg szupravezető fázisátmenet (SPT) detektorokat fejlesztettem. A W szupravezető fázisátmenetét gátló túlhűtés elkerülésére, rétegnövesztés közben, CO₂ gázbeeresztéssel, módosítottam a réteg mikroszerkezetét. A túlhűtést okozó misfit feszültségtér energia lecsökkent, a fázisátmenet végbement, ami biztosította az eszköz működését [S7].

Az SPT detektorban a masszív dielektrikum abszorberre vitt W-réteg szenzor hőmérsékletét a szupravezető átmeneten belüli munkapontban stabilizálják. Az abszorberrel kölcsönható részecske energiája keltette fononok termalizálják a W szabad elektronjait, ami SQUID-del (Superconducting Quantum Interference Device) mérhető ellenállásváltozást -csúcsot- kelt. Elektromos mérésekkel és TEM vizsgálatokkal megállapítottam, hogy míg a Si-ra növesztett polikristályos W-réteg a kriosztát 8 mK bázishőmérsékletén átvihető szupravezető állapotba, addig a zafír hordozóra készült egykristály W réteg nem, pedig a tömbi W kritikus hőmérséklete 14 mK. Rámutattam, hogy ennek oka túlhűtés, amit a hordozó és az egykristály W-réteg közti misfit feszültségtér energia okoz [13, 14]. Megoldásként, növesztés közben 3×10^{-8} mbar CO₂-beeresztéssel módosítottam a rétegszerkezetet; az immár polikristályos W rétegben lecsökkent a doménméret, emellett, magasabb

kritikus hőmérsékletű A15 W-fázis is megjelenhetett a szemcsehatárokon. Az új mikroszerkezetű, polikristályos W-ban már biztonsággal végigvihető volt a szupravezető fázisátmenet. A 262 g tömegű zafir egykristály abszorberre növesztett módosított W-rétegből készült SPT részecske-detektort az Olaszországi Gran Sasso hegy alatti CRESST laboratóriumban üzembe állították a WIMP detektálására.

2. 2 TÉZIS

A szupravezető W vékonyrétegek hatékony tesztelésére az irodalomban először javasoltam szupravezető kapcsoló konstrukciót és áramköri megoldást, amellyel a kriosztát egy hűtési ciklusában egyetlen SQUID-del több minta szupravezető fázisátmeneti görbéje mérhető meg [S8].

A méréshez Ti vékonyréteg meander alapú szupravezető kapcsolót készítettem, ami hátoldali fűtőelemmel a szupravezető állapotba ki-be billenthető ($T_{cTi}=400$ mK). A SQUID bemenő körében több mérendő mintát kötöttem sorba úgy, hogy ezeket egy-egy párhuzamos Ti kapcsoló hidalta át. A mérésre kiválasztott minta söntölő kapcsolóját normálvezető állapotba hozva, míg a többi minta kapcsolóját szupravezető állapotban tartva a W-mintákat sorban, egymás után meg lehetett mérni. Ezzel a hatékony megoldással a W-rétegek szupravezető fázisátmeneti görbéjének mérése többé nem jelentett szűk keresztmetszetet a szupravezető kaloriméter részecske-detektorok fejlesztésében.

2. 3 TÉZIS

Röntgensillagászat céljára Al alagútátmenet-, továbbá helykorrelált mérésre alkalmas W-vékonyréteg szupravezető fázisátmenet (SPT) röntgenfoton detektort fejlesztettem összehasonlító TEM vizsgálatokkal. Megállapítottam, hogy az SPT W termométernél szupravezető Al, ill. W/Al diffúziós kettősréteg alkalmazásával megnövelhető a Rtg. fotonok gyűjtőfelülete anélkül, hogy megnövelnék magát a W termométert és ezzel a szenzor hőkapacitását. A TEM vizsgálat alapján optimalizált eszköz érzékenysége több mint egy nagyságrenddel meghaladta az egyszerű W detektorét [K6, S7, S9, S10].

Működés közben a ^{55}Fe forrásból érkező lágy-röntgen fotonok abszorbeálódnak a zafír hordozóban az Al réteg alatt, és nagyenergiájú fononokat keltenek. A fononok belépnek a szupravezető Al-, vagy W/Al diffúziós rétegbe, ott a Cooper-párokat kvázirészecskékre szakítják, amelyek diffúzióval haladva, majd a két W termométerbe átjutva termalizálják annak vezetési elektronjait, és korrelált termikus jeleket generálnak. A detektorok hatékonysága különbözőnek bizonyult a felépítéstől, a rétegrétegtől és az alkalmazott maratási technikától függően. Keresztmetszeti TEM vizsgálatokkal feltártam ezek összefüggéseit: az Al réteg felvitele előtti ionsugaras oxidmentesítés amorfizálta a zafír hordozót, de a W réteg felületét nem károsította. Ennélfogva a zafíron polikristályos, a W-rétegen pedig egykristályos Al réteg nőtt. Utóbbi alkalmasabbnak bizonyult kvázirészecske diffúziós rétegnek. Az eredmények alapján továbbfejlesztett W/Al kettősréteg fononkollektorral felszerelt SPT detektorunkkal az azonos területű hagyományos W termométerhez képest 18-szoros jelintenzitást értünk el.

3. TÉZISCSOPORT

Két- és háromalkotós vékonyrétegek összetételfüggő tulajdonságainak átfogó vizsgálata egyminta elvű mikrokombinatorikával

Az egyminta elvű mikrokombinatorikus kísérleti technikát alkalmaztam, két - ill. háromkomponensű vékonyréteg-rendszerek összetételfüggő fizikai-kémiai tulajdonságainak átfogó vizsgálatára. A mintaösszetételt és a mikroszerkezetet, kollégáimmal együtt, TEM-, SAED-, EDS-, RBS, és ERDA vizsgálatokkal, a mechanikai és optikai tulajdonságokat nanoindentációs, ill. ellipszometriás mérésekkel határoztam meg. Feltártam a köztük levő összefüggéseket, és egyes anyagrendszerek esetében a mért adatokat a teljes összetétel tartományt átfogó diagramba, ill. adatbázisba foglaltam.

3.1 Mn-Al vékonyrétegrendszer összetételfüggő mikroszerkezete

A $Mn_{1-x}Al_x$ vékonyréteg rendszer tudományos és technológiai szempontból egyaránt érdekes a kvázikristályos, és mágneses fázisai miatt [K7, 15, 16]. A Mn-Al rendszert a Pt kiváltásának szándékával vizsgáltam merőleges mágnesezésű média céljára, amire általában CoPt ill FePt rétegeket alkalmaznak. Tömbanyagban ismeretes, hogy 50~60 % összetételű MnAl-ban martenzites átalakulás hozható létre az (fcc) fázisból a metastabil ferromágneses lapcentrált tetragonális (fct) $L1_0$ fázisba, mely 4500 Oe koercitivitásával alkalmas lehet a Pt kiváltására [17]. A Mn-Al vékonyréteg fázisok feltérképezésére, a keménymágneses fct MnAl fázis megtalálására a mikrokombinatorikus módszert alkalmaztam.

3.1 TÉZIS

A mikrokombinatorikus kísérleti technikát alkalmazva 3 mm-es TEM rostélyra, DC-magnetronos porlasztással, lineárisan változó összetételű Mn-Al vékonyréteget növesztettem, és vizsgáltam. A módszer hatékonyságának köszönhetően, egyetlen minta TEM, SAED és EDS mérésével meghatároztam a Mn_xAl_{1-x} vékonyrétegrendszer teljes összetétel tartományra kiterjedő szerkezeti-morfológiai tulajdonságait. A minta h kezelés utáni vizsgálatával pedig meghatároztam az előállítási paramétereit a technológiai jelentőségű keménymágneses MnAl L_{10} fázisnak, amely alkalmas lehet Pt-mentes mágneses adathordozó céljára [S4, S5, S11]. Megállapítottam, hogy a 100 at% Mn-tartalmú rétegre finomszemcsés köbös Mn fázis jellemző, kevés köbös MnO-dal. Az Al részarány fokozatos növelésével ez a mikroszerkezet fennmarad 50% Mn-tartalomig, ahol a szemcseméret drasztikusan lecsökken és a Mn-oxid eltűnik. Az 50%-10% Mn koncentráció tartományban amorf Mn(Al) szilárd oldat van jelen. Az amorf fázis mellett, 20/80% Mn/Al-tartalomnál fcc Al fázis jelenik meg, amelynek a szemcsemérete, és részaránya fokozatosan nő a tiszta fcc Al réteggig, ahogyan az Al tartalom 100%-ra nő. A minta hőkezelésével és TEM vizsgálatával meghatároztam a nagykoercitivitású lapcentrált tetragonális L_{10} fázis előállítási paramétereit (500 °C / 0.5h, 40/60 at% Mn/Al), amely alkalmas lehet Pt-mentes mágneses adathordozó média céljára.

3.2 AlMg vékonyréteg rendszer összetételfüggő mikroszerkezete és mechanikai tulajdonságai

Kis súlyuk és jó mechanikai tulajdonságaik miatt az Al-Mg ötvözeteket széleskörben alkalmazzák a modern ipari technológiákban, a repülő- és

autógyártásban. Összetételfüggő tulajdonságaik vékonyrétegekben kevésbé ismertek, feltárásuk tudományos és technológiai szempontból egyaránt fontos. A vizsgálatokra, kollégáimmal együtt, az egyminta elvű kombinatorikus kísérleti módszert, valamint a TEM- és a nanoindentációs mérési technikát alkalmaztam.

3.2 TÉZIS

Mikrokombinatorikus TEM-mel és nanoindentációval vizsgáltam, és meghatároztam az AlMg bináris vékonyréteg rendszer összetételfüggő mikroszerkezeti és mechanikai tulajdonságait. Megmutattam, hogy a Mg tartalomtól függően csökken a szemcseméret, nő a keménység, ill. kétféle deformációs mechanizmus különböztethető meg [S12].

TEM rostélyon 40 nm-, Si hordozó lapkán 1000-1500 nm vastagságban növesztettem AlMg mintát a technológiai fontosságú Al/0~30% Mg összetétel-tartományban. TEM, SAED és nanoindentációs mérésekkel megmutattam, hogy az Al réteg szemcsemérete már 1 súly% Mg-tartalomnál jelentősen lecsökken. A Mg koncentráció növelésével a méretcsökkenés folytatódik és 30 % Mg-nál a réteg amorf szerkezetet mutat. Ezzel párhuzamosan a réteg keménysége már 1% Mg-nál a tiszta Al-réteghez képest 3-szorosára (1.8-ról 5.2 GPa-ra), a Mg-koncentráció további növelésével pedig fokozatosan közel 5-szörösére (8.5 GPa) nő és 20% Mg-nál telítésbe megy. Az AlMg rendszerben kétféle deformációs mechanizmus különböztethető meg: 15 at% Mg-alatt a finomszemcsés, polikristályos anyagokra jellemző sima, egyenes lefolyású deformáció-, míg 15 % Mg fölött az amorf, üvegszerű anyagokra jellemző, hullámokban zajló "pileup" típusú deformáció m ködik. Az eredmények alátámasztják az ultrafinom szemcseméretű fcc fémötvözetek szilárdságát általánosan leíró módosított Hall-Petch összefüggést [18].

3.3 Amorf SiGe:H vékonyréteg rendszer összetételfüggő tulajdonságai; a törésmutató és optikai abszorpció teljes adatbázisa

Az amorf szilícium-germánium (a-SiGe) és a hidrogénezett amorf SiGe (a-SiGe:H) rétegek összetételfüggő tulajdonságainak kutatását széleskörű technológiai felhasználásuk indokolja. A Si és Ge a teljes összetétel-tartományban korlátlanul oldódik egymásban. Mivel azonban a szolidusz és a likvidusz határ a fázisdiagramban igen távol van egymástól, gyakorlatilag lehetetlen elfogadható homogenitású SiGe egykristályt növeszteni, amennyiben az összetétel néhány at%-nál jobban eltér a tiszta Si-tól, vagy Ge-től [19]. Előnyös félvezető-, optikai- és optoelektromos tulajdonságai, egyszerű előállítása miatt intenzív az érdeklődés az amorf $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ rétegek iránt, amelyekből tetszőleges összetétellel készíthető napelem, tranzisztor, Schottky dióda, termikus érzékelő, bolométer [20]. A Ge-tartalom változtatásával módosulnak a legközelebbi atomtávolságok, és az anyagtulajdonságok - tiltott sáv szélesség, optikai abszorpció, törésmutató- finomhangolhatók. Az amorf Si- ill. a-SiGe napelemek viszonylag alacsony konverziós hatásfoka, ill. optoelektromos tulajdonságai a Si- Ge összetétel és hidrogéntartalom változtatásával, ill. multi-junction megoldással optimalizálhatók. Az a-SiGe vékonyréteg jól illeszkedik a bevált szilícium technológiába, lehetővé téve az analóg-, az RF- és a digitális technológia integrálását egyetlen chipben. A SiGe/Si heteroátmenet a Si-eszközökénél gyorsabb integrált áramkörök készítését teszi lehetővé. Az a-SiGe:H vékonyrétegeket eddig csak korlátozott, diszkrét összetétel-tartományokban vizsgálták. Jelentős fejlemény, hogy élve a mikrokombinatorikus technika lehetőségeivel, a rendszer szerkezeti és optikai tulajdonságait, kollégáimmal együtt, a teljes összetétel-tartományt átfogóan tudtuk jellemezni.

3.3.1 TÉZIS

Az egyminta elvű mikrokombinatorikus technikával, változó összetételű amorf szilícium-germánium ($a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x$) vékonyrétegek szerkezetét és morfológiáját vizsgáltam, a 0-100% Ge-koncentráció tartományban. Megállapítottam, hogy a legközelebbi atomszomszédok távolsága alapvetően a Vegard szabályt követve változik. Az attól való eltérést a Si szelektív oxidációja okozza [S13]. Magnetronos porlasztással TEM mikrostélyra növesztett ultravékony (8 nm) változó összetételű mintában TEM-, SAED-, és EDS vizsgálatokkal megmutattam, hogy a réteg a teljes összetétel tartományban amorf szerkezetű, és a Si ill. Ge eltérő rácsparamétere (Si: 0.5392, Ge: 0.5657 nm) miatt a Ge tartalom növekedésével változik az első atomszomszédok távolsága, de a Vegard egyenestől Ge-dús irányú eltéréssel. Az eltérést a Si szelektív oxidációjával magyaráztam, amit alátámaszt a mintában EDS-sel mért 20 at% oxigén. Az ultravékony minta két szabad felületén preferáltan képződő natív SiO_x ugyanis leköti a Si jelentős hányadát, és Ge-dús irányba módosítja az elemi Si/Ge arányt.

3.3.2 TÉZIS

Különböző mértékben hidrogénezett amorf szilícium-germánium ($a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$, $0 < x < 1$), vékonyrétegek összetételfüggő tulajdonságait vizsgáltam a mikrokombinatorikus kísérleti technikával. Az eredmények alapján, az irodalomban elsőként sikerült összeállítani a hidrogénezett amorf szilícium-germánium vékonyrétegrendszer optikai tulajdonságainak (n és k) teljes adatbázisát a hullámhossz-, a Si-Ge elemi összetétel-, és a hidrogéntartalom függvényében [S14, S15, S16].

A 25×10 mm-es Si hordozóra, 0.005 at%/ μm gradienssel, változó összetétellel porlasztott, különböző mértékben hidrogénezett ($p_{\text{H/Ar}} = 0, 0.05, 0.1, 0.2$) $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ vékonyrétegek TEM, EDS, RBS, ERDA és ellipszometriás vizsgálata alapján megállapítottam, hogy a rétegbe beépült hidrogén mennyisége arányos egyrészt a H_2 parciális nyomásával a plazmagázban, másrészt a Si/Ge aránnyal, ami a két összetevő különböző hidrogénmegkötő képességére utal. A $400\text{-}1800$ nm hullámhossz tartományban végzett ellipszometriás mérési eredmények alapján megmutattam az $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ törésmutatójának (n), és extinkciós tényezőjének (k), változásait a teljes ($x=0\text{...}1$) összetéltartományban. A réteg optikai tulajdonságai mind a fotonenergia, mind a Si-Ge összetétel függvényében lineáris, Vegard szabály-szerű, változást mutatnak a 2.8 to 4.5 eV fotonenergia tartományban. Csúcseltolódás tapasztalható a hidrogénkoncentráció növekedésével a nagyobb tiltott sáv szélesség felé, amellyel együtt jár a csúcs kiszélesedése és amplitudójának csökkenése. A törésmutató csökken a hidrogéntartalom növekedésével.

3.4 Önszabályozó gázbeeresztési rendszer háromkomponensű kombinatorikus Me-oxinitrid minták reaktív porlasztásához

A fém-oxinitrid (Me-ON) vékonyrétegeket széles körben alkalmaznak optikai eszközökben, intelligens ablakok, lézerdiódák hullámhossz-szelektív bevonataként (Me : Al, Ti, Hf, Sc, Si, Zr stb) [21]. A törésmutatójuk jól hangolható az oxid- ill. nitrid összetevők arányával. A HfO₂-ot a SiO₂-nál 4~6-szor nagyobb dielektromos állandója miatt alkalmazzák újgenerációs MOSFET-ek gate-jének szigetelésére [22, 23]. A dielektromos- és optikai tulajdonságok az előállítási paraméterektől, a szerkezettől és összetételtől -köztük az O- ill. N- tartalomtól- függenek. Célunk változó összetételű Me-oxinitrid minták előállítása volt reaktív rádiófrekvenciás (RF) porlasztással azért, hogy EDS és ellipszometriás mérésekkel meghatározzuk az optikai tulajdonságaikat a Me-oxidtól a Me-nitridig terjedő koncentrációtartományban. A változó összetételű Me-oxinitrid rétegeket egyetlen targetből RF-fel porlasztjuk a porlasztógáz oxigén- nitrogén arányának változtatása mellett. Az O ill. N eltérő reakcióképessége miatt a gázkeverékben nagyságrendekkel kevesebb oxigénre van szükség, mint nitrogénre. A minta porlasztásakor a 2.5-10² mbar össznyomású Ar-O-N plazmagázban az oxigén parciális nyomását 1x10⁻⁴ - 1x10⁻⁵ mbar tartományban kell változtatni, amire a szokásos gázáramlás szabályozók nem alkalmasak. A kombinatorikus kísérlethez ill. az átfogó vizsgálathoz szükséges kismennyiségű oxigéngáz beeresztésére és nyomásszabályozására új megoldást dolgoztam ki.

3.4 TÉZIS

Az irodalomban elsőként javasoltam perisztaltikus szivattyúval összekapcsolt kistérfogatú tartályból álló önszabályozó gázadagoló rendszert 1×10^{-4} mbar alatti, folyamatosan változó gáznyomás megvalósítására. A rendszert sikeresen alkalmaztam változó összetételű Hf-oxinitrid minták reaktív RF porlasztására, a plazmagáz- és a Hf-oxinitrid összetétele közti összefüggések, ill. a réteg O/O+N aránytól függő optikai törésmutatójának meghatározására [S17, S18].

Az $O/(O+N) = 0.78$ és 0.27 között változó értéke a Hf-oxinitrid rétegek széles összetétel tartományát fogja át. A törésmutató görbe monoton átmenetet mutat $n = 2.05$ és 2.6 között, ami lefedi a sztöchiometrikus HfO_2 -tól a HfN-ig terjedő tartományt. A feltárt összefüggésekkel lehetőség nyílik a hullámhossz-szelektív fém-oxinitrid vékonyrétegek ill. eszközök porlasztási paramétereinek széles tartományú beállítására ill. optikai tulajdonságaik fejlesztésére. Az önszabályozó gázadagoló rendszer bevezetésével, ugyanakkor, a mikrokombinatorikus technikát sikerült kiterjeszteni a kétkomponensű vékonyrétegekről a háromkomponensű fém-oxinitridek összetétel-függő tulajdonságainak vizsgálatára is.

AZ EREDMÉNYEK HASZNOSÍTÁSA

Doktori értekezésemben szerteágazó tudományterületeken használatos vékonyréteg rendszerek szerkezeti, fizikai-kémiai tulajdonságainak széleskörű vizsgálatával elért eredményeimet, valamint a kutatómunka hatékonyságát növelő módszertani-, technikai fejlesztéseimet mutatom be. A klasszikus- és FIB TEM mintapreparálásra kidolgozott technikák megkönnyítik a vékonyrétegek mikro- és nanoszerkezetének hatékony

TEM vizsgálatát. A szupravezető W-rétegek anyagszerkezetének jellemzése, és javítása, valamint a normálvezető-szupravezető fázisátmenet hatékony méréséhez kifejlesztett kapcsolóeszköz és áramköri megoldás a világegyetemben feltételezett sötét anyag kutatására szolgáló részecske-detektorok tesztelésében hasznosítható. Az amorf Si-Ge:H rendszer összetételfüggő tulajdonságainak tudományos- és technológiai fontosságú feltárása a napelemek és optoelektronikai eszközök széles skálájának fejlesztéséhez járul hozzá. A duális DC magnetronos porlasztáson alapuló egyminta elvű mikrokombinatorikus vizsgálati módszer és annak kiterjesztése reaktív RF porlasztásra, nagymértékben megkönnyíti a két- és háromkomponensű vékonyréteg rendszerek összetételfüggő tulajdonságainak feltárását és adatbázisba gyűjtését. A módszer alkalmazásával összeállított az amorf Si-Ge:H rendszert az irodalomban elsőként leíró- átfogó adatbázis a tudományos kutatásban és a technológiában egyaránt hasznos ismereteket nyújt az a-Si-Ge:H előállítási paraméterei és optikai tulajdonságai közötti összefüggésekre. A mikrokombinatorikus szabadalomra alapozva az ITM, a Technoorg kft és az EK MFA 2018-2019-ben 80 MFt összértékű prototípusfejlesztési projektet (GINOP 2.1.7-15) valósított meg.

Munkámban a kutatás és technológia előnyös kölcsönhatását igyekszem erősíteni; a vékonyrétegek hatékonyabb előállítására és vizsgálatára kidolgozott módszertani- és műszaki megoldásaim a kutatás technológiájában jelentenek előrelépést, az így megszerzett alapkutatási ismeretek pedig hozzájárulnak a vékonyréteg-technológia fejlődéséhez.

AZ ÉRTEKEZÉS ÚJ EREDMÉNYEIHEZ TARTOZÓ SAJÁT PUBLIKÁCIÓK

[S1] **Safran, G.** Grenet, T: Novel method for the plan-view TEM preparation of thin samples on brittle substrates by mechanical and ion beam thinning, *Microscopy Research and Technique* 56 : 4 pp. 308314. (2002)

[S2] **Sáfrán, G.**, Szász, N., Sáfrán, E. Two-In-one sample preparation for plan-view TEM. *Microscopy Research and Technique*, 78(7), 599-602.(2015)

[S3] **Sáfrán György**, Illés Levente, Tóth Attila, Mikrostély tartó transzmissziós elektronmikroszkópos minták fókuszált ionsugaras megmunkálására, 230 965, Ügyszám: P 10 00683, (szabadalom): (2010) Benyújtás országa: Magyarország

[S4] **G. Sáfrán**: A micro-combinatorial TEM method for phase mapping of thin two-component films. *European Microsc. Cong. 2016: Proceedings* <https://doi.org/10.1002/9783527808465>. EMC2016.6952.

[S5] **G. Sáfrán**: "One sample concept" micro-combinatory for high throughput TEM of binary films. *Ultramicroscopy* 187 (2018) 50-55.

[S6] **Sáfrán György**: Berendezés vékonyrétegek mikrokombinatorikus növesztésére anyagtudományi -elsősorban transzmissziós elektronmikroszkópos- vizsgálatokhoz; szabadalom ügyiratszama: P1500500, benyújtás éve: (2015) Benyújtás országa: Magyarország

[S7] **Safran, G ; Loidl, M ; Meier, O ; Seidel, W ; Probst, F**: Cross-sectional TEM study of the microstructure of superconducting X-ray detectors based on thin W-Al layers, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions With Materials and Atoms*, VOL. 192, ISSUE 4, JUNE 2002, 407-414

[S8] **Safran, G** ; Loidl, M ; Meier, O ; Angloher, G ; Probst, F ; Seidel, W: Switching device for the superconducting phase transition measurements of thin W films using a single superconducting quantum interference device, Review of Scientific Instruments 70:6, 2815 (1999)

[S9] Loidl, M ; Bravin, M ; Bruckmayer, M ; Di Stefano, P ; Frank, T ; Meier, O ; Meunier, P ; Probst, F ; **Safran, G** ; Seidel, W et al.: Diffusion of long-lived quasiparticles over long distances, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A-Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment 444 : 1-2 pp. 293295. , 3 p. (2000)

[S10] Loidl, M., Cooper, S., Meier, O., Pröbst, F., **Sáfrán, G.**, Seidel, W., ... Uchaikin, S. (2001). Quasiparticle diffusion over several mm in cryogenic detectors. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 465(2-3), 440-446.

[S11] **G. Sáfrán**, J. Szívós, M. Németh, A. Horváth: Phase mapping of thin Mn-Al layers by combinatorial TEM. In: Ágnes, Kittel; Béla, Pécz (szerk.) 12th Multinational Congress on Microscopy : MCM 2015, Budapest, Magyarország : Akadémiai Kiadó, (2015) pp. 559-560. 2 p.

[S12] Chinh, Nguyen Q., **Sáfrán, György**: High strength of ultrafine-grained Al-Mg films and the relevance of the modified Hall-Petch-type relationship MRS Communications, vol. 9, issue 3, pp. 1111-1114, (2019), ISBN 978-963-05-9653-4

[S13] Ildikó, Cora; János, L. Lábár ; **György, Sáfrán**: Concentration dependent pair-correlation in amorphous Si_{1-x}Ge_x layers revealed by micro-combinatorial TEM, In: Miklós, Fried (szerk.) Proceedings of Anyagtudományi Szimpózium, Budapest, Magyarország: Óbudai Egyetem (2020) pp. 26-30. 5 p.

[S14] T. Lohner, B. Kalas, P. Petrik, Zs. Zolnai, M. Serényi, **G. Sáfrán**, Refractive Index Variation of Magnetron-Sputtered a-Si_{1-x}Ge_x by “One-Sample Concept” Combinatory Appl. Sci. 2018, 8, 826

[S15] **Sáfrán, György**; Kalas, Benjámín; Serényi, Miklós: Determination of the optical properties of a-Si_{1-x}Ge_x facilitated by microcombinatory AIP Conference Proc. 2186 Paper: 170027, (2019)

[S16] B. Kalas, Zs. Zolnai, **G. Sáfrán**, M. Serényi, E. Agocs, T. Lohner, A. Németh, M. Fried, P. Petrik: Micro-combinatorial sampling of the optical properties of hydrogenated amorphous Si_{1-x}Ge_x for the entire range of compositions towards a database for optoelectronics: www.nature.com/Scientific Reports, (2020) **10** 19266, | <https://doi.org/10.1038/s41598-020-74881-5>

[S17] **György, Sáfrán** ; Noémi, Szász ; Gergely, Dobrik ; Benjámín, Kalas ; Miklós, Serényi Self-regulating gas dosage for reactive RF sputtering of composition spread Hf oxy-nitride combinatorial layers In: Miklós, Fried (szerk.) Proc. of Anyagtudományi Szimpózium

[S18] **G. Sáfrán**, N. Szász, G. Dobrik, B. Kalas, M. Serényi, Smart gas dosage by a peristaltic pump for reactive RF sputtering of composition spread combinatorial hafnium-oxy-nitride layers. Vacuum (2020), <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109675>

AZ ÉRTEKEZÉS ÚJ EREDMÉNYEIHEZ KÖZVETVE TARTOZÓ SAJÁT PUBLIKÁCIÓK

[K1] **Safran, G** ; Suzuki, T ; Ouchi, K ; Barna, PB ; Radnoczi, G, Nano-structure formation of Fe-Pt perpendicular magnetic recording media co-deposited with MgO, AEOs and SiO₂ additives, THIN SOLID FILMS 496 : 2 pp. 580-584, (2006)

[K2] Kawaji, J., Asahi, T., Hashimoto, H., Hokkyo, J., Osaka, T., Matsunuma, S., **Safran, G.**, Ariake, J., Ouchi, K. (2004). Microstructure and magnetic properties of a Co/Pd multilayer on a controlled Pd/Si seed layer for double-layered perpendicular magnetic recording media, *Journal of Applied Physics* 95, 8023 (2004); <https://doi.org/10.1063/Z1.1736324>

[K3] F. Falk E. Ose G. Sarau, SH Christiansen, J. Schneider, N. Lichtenstein B. Valk R. Lewandowska F. Antoni, A. Slaoui, É. Fogarassy, J. Michler, X. Maeder, AS Dehlinger JL. Lábár, **G. Sáfrán**, 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (24th EU PVSEC), Sep 2009, HAMBOURG, Germany. Proc. pp. 23412343. (hal-00445806)

[K4] Schneider, J; Dore, J; Christiansen, S ; Falk, F ; Lichtenstein, N ; Valk, B ; Lewandowska, R ; Slaoui, A ; Maeder, X ; Lábár, J. **Sáfrán, G.** Werner, M. Naumann, V. Hagendorf, C., *Solar Cells from Crystalline Silicon on Glass Made by Laser Crystallized Seed Layers and Subsequent Solid Phase Epitaxy.* (25th EU PVSEC), Sep 2010, Valencia, Spain. Proc. pp. 3573-3576. (hal-00596819)

[K5] Albert, E., Cotolan, N., Nagy, N., **Sáfrán, G.**, Szabó, G., Muresan, L.-M., Hórvölgyi, Z. (2015). Mesoporous silica coatings with improved corrosion protection properties. *Microporous and Mesoporous Materials* 206 (2015) 102-113

[K6] Angloher, G ; Huber, M ; Jochum, J ; von Feilitzsch, F ; Mossbauer, RL ; **Safran, G**: Effects of quasiparticle recombination and photoelectron escape in Al-superconducting tunnel junction detectors, *Journal of Low Temperature Physics* 123 : 3-4 pp. 165-180. (2001)

[K7] Grenet, T ; Giroud, F ; Loubet, K ; Bergman, A ; **Safran, G** ; Labar, J ; Barna, P ; Joulaud, JL ; Capitan, M: Fabrication and transport properties of thin films of quasicrystals, *Journal of Alloys and Compounds* 342 : 1-2 pp. 2-6. , 5 p. (2002)

IRODALOMJEGYZÉK

[1] S. McKernan, Y. Zhu, and J Xie Site-Specific Plan-View Sample Preparation in the FIB, *Microsc. Microanal.* 16 (Suppl 2), 2010

[2] T. M. C. Dinh, A. Barnabe, T. M. A. Bui, C. Josse, T. Hungria, C. Bonningue, L. Presmanes and Ph. Tailhades, *CrystEngComm*, 2018, DOI: 10.1039/C8CE01186A.

[3] Filip Lenrick,* Martin Ek, Daniel Jacobsson, Magnus T. Borgström, and L. Reine Wallenberg. FIB Plan and Side View Cross-Sectional TEM Sample Preparation of Nanostructures, *Microsc. Microanal.* 20, 133-140, 2014

[4] O'Shea, K.J., McGrouther, D., Ferguson, C.A., Jungbauer, M., Hühn, S., Moshnyaga, V., and MacLaren, D.A. Fabrication of high quality plan-view TEM specimens using the focused ion beam. *Micron*, 66 . (2014) pp. 9-15. ISSN 0968-4328

[5] Lan-Hsuan Lee, Chia-Hao Yu, Chuan-Yu Wei, Pei-Chin Lee, Jih-Shang Huang,

Cheng-Yen Wena, Plan-view transmission electron microscopy specimen preparation for atomic layer materials using a focused ion beam approach, *Ultramicroscopy* 197 (2019) 95-99

[6] ASM Alloy Phase Diagrams

[7] Furka Árpád, Tanulmány gyógyászatilag hasznosítható peptidek szisztematikus felkutatásának lehetőségeiről, ELTE Budapest, 1982

[8] Á. Furka, Combinatorial Chemistry, in electronic form Budapest © Árpád Furka, 2007.

- [9] Zwicky, F. (1933), "Die Rotverschiebung von extragalaktischen Nebeln" *Helvetica Physica Acta*, **6**: 110-127
- [10] Zwicky, F. (1937). "On the Masses of Nebulae and of Clusters of Nebulae" *The Astrophys. Journ.* **86**: 217.
- [11] de Swart, J. G.; Bertone, G.; van Dongen, J. (2017). "How dark matter came to matter". *Nature Astronomy*. **1** (59): 0059.
- [12] Trimble, V. (1987). "Existence and nature of dark matter in the universe" : *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*. **25**: 425-472
- [13] Triplett, B. B., Phillips, N. E., Thorp, T. L., Shirley, D. A., & Brewer, W. D. (1973). Critical field for superconductivity and low-temperature normal-state heat capacity of tungsten, *Journal of Low Temperature Physics*, **12**(5-6), 499-518. doi:10.1007/bf00654953
- [14] Faber, T. E. (1957). The Supercooling Effect in Superconductors Close to the Transition Temperature. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **241**(1227), 531-546. doi:10.1098/rspa.1957.0144
- [15] R, Manaila ; G, Alexe ; P B, Barna ; C, Giusca ; A, Devenyi: Energetics of nucleation for the icosahedral Al-Mn phase in HTSD-deposited thin films, *Structural Chemistry* **13** : 3-4 pp. 365 (2002)
- [16] Popescu, R ; Barna, PB ; Constantin, M ; Dévényi, A ; Manaila, R Icosahedral Al/Mn phases in diffusion-limited conditions: a structural model, *Thin Solid Films* **360** : 1-2 pp. 46-51. (2000)
- [17] H. Kono, *J. Phys. Soc. Jpn*, **13**(12) 1444-1451 (1958)
- [18] N.Q. Chinh, J. Gubicza, and T.G. Langdon: Characteristics of face-centered cubic metals processed by equal-channel angular pressing. *J. Mater. Sci.* **42**, 1594 (2007).

- [19] Abrosimov, N. V., Rossolenko, S. N., Thieme, W., Gerhardt, A. & Schröder, W. Czochralski growth of Si- and Ge-rich SiGe single crystals. *J. Cryst. Growth* 174, 182-186 (1997).
- [20] Liu, Y. & Dalal, V. L. Properties of amorphous silicon-germanium films and devices deposited at higher growth rates. *MRS Proc.* 715, A18.3 (2002).
- [21] M. Serényi, M. Rácz, T. Lohner, Refractive index of sputtered silicon oxynitride layers for anti-reflection coating, *Vacuum* 61(2-4) (2001) 245-249. [https://doi:10.1016/s0042-207x\(01\)00124-5](https://doi:10.1016/s0042-207x(01)00124-5)
- [22] H. Zhu; C. Tang; L. R. C. Fonseca; R. Ramprasad (2012). "Recent progress in ab initio simulations of hafnia-based gate stacks". *Journal of Materials Science.* 47 (21): 7399-7416. Bibcode:2012JMatS..47.7399Z. doi:10.1007/s10853-012-6568-y
- [23] Intel (11 November 2007). "Intel's Fundamental Advance in Transistor Design Extends Moore's Law, Computing Performance".

