

Sáfrán György

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

MTA DOKTORI ÉRTEKEZÉS

Budapest 2021

TARTALOMJEGYZÉK

	Bevezetés	1
1.	ÚJ MÓDSZEREK ÉS MŰSZAKI MEGOLDÁSOK VÉKONYRÉTEGEK HATÉKONY ELŐÁLLÍTÁSÁRA ÉS TEM VIZSGÁLATÁRA	1
1.1	Módszer törekeny hordozós vékonyréteg minták TEM síkvékonyítására	2
	Klasszikus síkvékonyítás	3
	Új, törésbiztos megoldás TEM minták síkvékonyítására	3
	Fokozott hatékonyságú "kettő az egyben" síkvékonyítás	6
1.2	Mintatartó konstrukció TEM lamellák fókuszált ionsugaras megmunkálására	8
	Új konstrukció FIB-TEM rostély befogására	9
	A találmány leírása	9
1.3	Mikrokombinatorikus módszer és m szaki megoldás vékonyrétegek összetételfügg tulajdonságainak TEM vizsgálatára	12
	A találmány leírása	12
	Összefoglalás: 1.1, 1.2, 1.3 Tézis	14
	Irodalomjegyzék	15
2.	WOLFRAM VÉKONYRÉTEG SZUPRAVEZETŐ FÁZISÁTMENET RÉSZECSEDETEKTOROK FEJLESZTÉSE	18
2.1	WIMP kimutatására alkalmas szupravezető fázisátmenet részecske-detektorok fejlesztése	19
	Saját kísérletek célja	22
	A W réteg túlhűtési problémája	23
	Elvárások a detektorban használt W rétegekkel szemben	24
	Szupravezető W rétegek összehasonlító TEM vizsgálata	25
	CO ₂ gázbeeresztéssel módosított W-rétegek	29
2.2	W rétegek szupravezető fázisátmenetének mérése szupravezető Ti vékonyréteg kapcsolók alkalmazásával	30
	Új szupravezető kapcsoló konstrukció és hatékony áramköri megoldás	30
	W vékonyréteg minták szupravezető fázisátmenetének mérése az új megoldással	32
	Kitekintés	33
2.3	Röntgendetektorok fejlesztése összehasonlító TEM vizsgálatokkal	33
	Szupravezető fázisátmenet termométer (SPT) Rtg. detektorok	34
	Detektor kialakítási koncepció	34
	Tesztmérések Rtg-fotonokkal	35
	Kémiai maratással kialakított "A" detektor TEM vizsgálata	36
	Ar-ionmarással kialakított rétegek TEM vizsgálata	37
	B-detektor tesztelése ⁵⁵ Fe lágy Rtg-fotonokkal	38
	Fokozott hatékonyságú Rtg. detektor konstrukció	39
	Összefoglalás: 2.1, 2.2, 2.3 Tézis	40
	Irodalomjegyzék	42

3.	KÉT- ÉS HÁROMALKOTÓS VÉKONYRÉTEGEK ÖSSZETÉTEL-FÜGG TULAJDONSÁGAINAK VIZSGÁLATA EGYMINTA ELVŰ MIKROKOMBINATORIKÁVAL	45
	A kombinatorikus kémia módszere	45
	Kombinatorikus megoldások az anyagtudományi- és vékonyrétegtudományban	46
	Vékonyrétegek mikroszkópos vizsgálatában alkalmazott kombinatorikus módszerek	47
	Barna-féle egyminta elvű kombinatorikus elrendezés TEM-re	48
	Saját egyminta elvű módszer: Mikrokombinatorika	49
3.1	Mn _{1-x} Al _x vékonyréteg rendszer összetételfüggő mikroszerkezete	51
	Mintakészítés	51
	Eredmények	52
3.2	Al _{1-x} Mg _x vékonyrétegszisztéma összetételfüggő mikroszerkezete és mechanikai tulajdonságai	55
	Mintaelőállítás és mérés	56
	Eredmények	57
3.3	Amorf szilícium-germánium vékonyréteg rendszer összetételfüggő tulajdonságai	61
3.3.1	Amorf Si _{1-x} Ge _x vékonyrétegek szerkezetének TEM vizsgálata	62
	Mintaelőállítás és mérés	63
	SAED-del mért szomszédos atomtávolságok a Si-Ge összetétel függvényében	65
	Diszkusszió	66
3.3.2	Amorf Si _{1-x} Ge _x vékonyrétegek összetétele és optikai tulajdonságai	66
	Kombinatorikus a-Si _{1-x} Ge _x réteg elemeloszlásának RBS és EDS mérése	67
	Hidrogénezett a-Si _{1-x} Ge _x rendszer optikai tulajdonsága az elemi összetétel-, hullámhossz- és H-tartalom függvényében	67
	a-Si _{1-x} Ge _x :H minták előállítása	68
	a-Si _{1-x} Ge _x :H minták összetétele a mintán mért pozíció függvényében	69
	A minták H-tartalma	69
	Ellipszometriás mérések, és az optikai tulajdonságok adatbázisa	70
	Diszkusszió	73
	A dielektromos függvény koncentrációfüggése	73
	n és k lineáris változása a Si-Ge összetétel függvényében	74
	A H-beépülés Si-Ge koncentrációfüggése	75
3.4	A mikrokombinatorika kiterjesztése RF-porlasztott Me-oxinitrid rétegek vizsgálatára	77
	Önszabályzó gázbeeresztő rendszer	78
	A gázbeeresztés modellje	79
	Mikrokombinatorikus Hf-oxinitrid minta előállítása	80
	A HfON minta jellemzése EDS- és ellipszometriás mérésekkel	81
	Eredmények	81
	Összefoglalás: 3.1, 3.2, 3.3.1, 3.3.2, 3.4 Tézis	82
	Köszönetnyilvánítás	84
	Az eredmények hasznosítása	85

	Irodalomjegyzék	85
	Az értekezés új eredményeihez tartozó saját közlemények	91
	Az értekezés új eredményeihez közvetve tartozó saját közlemények	92
F	FÜGGELÉK	94
F.1	szabadalmi okiratok	94
	A 230 423 lsz. szabadalmi okirat	94
	A 230 965 lsz. szabadalmi okirat	95
F.2	Felhasznált fontosabb mérési módszerek, és berendezések	95
	Transzmissziós elektronmikroszkópok	95
	TEM mintapreparáló berendezések	
	Nanoindentáció	96
	Spektroszkópiai ellipszometria	96
	Mérési elrendezés	98
	Eszköz	98
	Ionsugaras Analízis (IBA): Rutherford Back Scattering (RBS)	98
	Irodalomjegyzék	98

VÉKONYRÉTEGEK ELŐÁLLÍTÁSA ÉS VIZSGÁLATA INNOVATÍV MÓDSZEREKKEL, KÜLÖNÖS TEKINTETTEL AZ EGYMINTA ELVŰ MIKROKOMBINATORIKÁRA

Bevezetés

A vékonyrétegek szerteágazó tulajdonságaiknak köszönhetően életünk minden területén jelen vannak, kezdve az esztétikai, élelmiszeripari, hitechnikai és keménybevonatoktól a számítógépes, és optikai alkalmazásokon keresztül az újtechnológiáig, a világegyetem kutatásáig. A vékonyrétegek kutatása a tudományos érdeklődésen, anyagtulajdonságok és más kötési mechanizmusok feltárásán túl új módszerek és technológiák fejlesztésére irányul. A kutatás és a technológia, egymás fejlődését kölcsönösen feltételezi, és elősegíti. A fő cél a kutatási eredmény létrehozása, de ma már az eléréséhez szükséges erőfeszítés, idő, költség, vagyis a kutatómunka hatékonysága is kiemelkedő 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 más szakmai fejlesztéseimnek köszönhetek. Az eredmények szerteágazó tudományterületeken születtek, de közös bennük a vékonyréteg és a hatékonyságra való törekvés, a "kutatástechnológia" fejlesztése. Az 1. fejezetben új módszertani ill. más szakmai megoldásaimat 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 háromkomponens vékonyrétegrendszerek összetétel-függő tulajdonságainak feltárásában, a mikrokombinatorikus vizsgálati módszerrel elért kutatási eredményeket mutatom be.

1. ÚJ MÓDSZEREK ÉS MŰSZAKI MEGOLDÁSOK VÉKONYRÉTEGEK HATÉKONY ELŐÁLLÍTÁSÁRA ÉS TEM VIZSGÁLATÁRA

Az anyagtudományi kutatásokban elterjedten alkalmazott Transzmissziós Elektronmikroszkópos (TEM) vizsgálatokhoz vékony, elektronokkal átvilágítható minta szükséges. Ha tömbanyagot, vagy vastag hordozón levő vékonyréteget szeretnénk vizsgálni, akkor a mintát vékonyítani kell. A TEM-célú mintákat hagyományosan mechanikus és argon ionsugaras technikák kombinációjával vékonyítjuk [1, 2, 3]. Újabban elterjedt a fókuszált ionsugaras eljárás (FIB) [4, 5] is, amit 2~30 keV-os gallium ionokkal végeznek, rendszerint dedikált pásztázó elektronmikroszkópban. A vizsgálandó

mintát természetesen készíthetjük eleve átvilágítható vékonyságúra (vékonyréteg), pl. fizikai- vagy kémiai leválasztással. A vékonyréteg lehet önhordó, de felvihetjük átvilágíthatóan vékony hordozóra is. A vékonyréteg minta előállítási módszere, illetve a mintavékonyítás meghatározzák az elkészült minta jellemzőit, a TEM-mel kinyerhető információk mennyiségét, minőségét és a vizsgálat hatékonyságát. Mindez jelentősen befolyásolja a kutatás eredményességét.

Kutatómunkámban kezdettől fogva meghatározó szerepe van a praktikus megközelítésnek, a mérnöki szemléletnek, miszerint hatékony kutatási módszerekkel és eszközökkel több és jobb eredményt lehet elérni. Ennek szellemében foglalkozom a vékonyrétegek előállítását és vizsgálatát egyszerűbbé, hatékonyabbá tevő módszerek és eszközök kidolgozásával, fejlesztésével. Olyan megoldásokat dolgoztam ki, mint: “Micropol” csiszoló-polírozó berendezés TEM minták mechanikus vékonyítására (szabadalom) [6], vízben oldódó hordozóra növesztett vékonyrétegek keresztmetszeti TEM preparálási módszere [7], valamint szénszennyezés-mentes mintarögzítés ionsugaras vékonyító berendezésben, újgenerációs-TEM vizsgálatokhoz [8]. Ezek a műszaki megoldások a kandidátusi disszertációmban szerepeltek, ill. az utóbbira ipari hasznosítási szerződés vonatkozik, ezért nem használom fel őket jelen doktori értekezésemben.

Az alább ismertetendő, kutatási módszertani fejlesztések viszont már téziseimhez tartoznak.

A fejezet első részében rideg, törékeny minták TEM-síkvékonyítására kidolgozott új, törésbiztos preparálási módszert írok le. A másodikban szabadalmazott műszaki megoldást mutatok be TEM lamellák fókuszált ionsugaras (FIB) preparálásánál előnyösen használható mintatartóra. A harmadikban pedig változó összetételű, kétkomponensű vékonyréteg minták mikrokombinatorikus előállítására és vizsgálatára szabadalmazott módszert és eszközt ismertetek. E módszerek és eszközök használata a kutatómunkámban jelentősen hozzájárult a tudományos eredményeim eléréséhez.

1.1 Módszer törékeny hordozós vékonyréteg minták hatékony TEM síkvékonyítására

A vékonyrétegek TEM vizsgálatát keresztmetszetben (oldalnézet) vagy síkirányban (felülnézet) végezhetjük. A keresztmetszeti mintapreparációra jól kidolgozott hagyományos módszerek vannak [9, 10]. Emellett gyakran van szükség átvilágíthatatlanul vastag hordozóra növesztett vékonyrétegek fölülnézeti TEM vizsgálatára is, amelyhez síkirányú mintapreparáció szükséges: a hordozót el kell távolítani a réteg alól ill. olyan mértékben vékonyítani a hátoldalról, hogy a vizsgálandó minta (a vékonyréteg önmagában-, esetleg a hordozó felső rétegeivel együtt) átvilágíthatóvá váljék. Egyes esetekben a vékonyréteg vízzel vagy marószerezrel leúszatható a hordozóról, és TEM rácstra helyezve síkirányban, vagy esetleg további preparációval keresztmetszetben vizsgálhatóvá válik [7]. Kémiai- vagy elektrokémiai marás is alkalmazható a hordozó hátoldaláról [11, 12, 13, 14]. Sajnos, a marószerez legtöbbször a vizsgálandó vékonyréteget is megtámadja ezért a maratás kivételes esetekben alkalmazható megoldás. Az egyre elterjedtebb FIB technika kiválóan használható keresztmetszeti TEM lamellák preparálására, de síkvékonyításra csak korlátozottan alkalmas. Jól működik amikor hordozófelszín alatti, eltemetett struktúrákat kell feltárni [15, 16, 17], vagy a felületből kiálló oszlopos szerkezeteket – nanoszálakat – kell a hordozó síkjával párhuzamosan eltemeteni [18]. FIB-bel tömbi hordozó felületén levő vékonyrétegből vagy felületi struktúrából síkirányú mintát készíteni azonban csak nagyon nehézkes, komplikált eljárással lehet [19, 20].

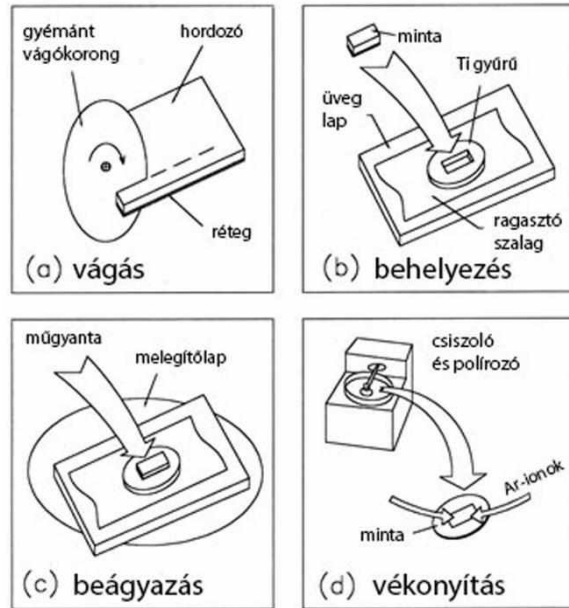
Klasszikus síkvékonyítás

Tömbi hordozón levő vékonyréteg minta felülnézeti TEM vizsgálatához a minta hátoldala felől mechanikus és Ar^+ - ionsugaras technikákkal kivitelezett síkvékonyítás szükséges [21, 22]. Ez csak akkor lehet sikeres, ha a minta, ill. a hordozó törés nélkül elviseli a preparálást. A hagyományos síkvékonyítási eljárás során a mintából pl. ultrahangos kivágóval - a TEM mintatartóba illeszkedő - 3 mm átmérőjű korongot vágunk, és azt mechanikus csiszolással-polírozással vékonyítják kb. 50 μm -ig, majd argon ionsugárral lyukadásig. Ez kiválóan működik deformálható, szívós, rugalmas mintáknál (fémek). Rideg, törékeny hordozós (MgO , Al_2O_3 , gyémánt, üveg, Si, stb) mintáknál azonban gyakori, hogy azok preparálás közben, vagy azt követően, vékonyított állapotukban – pl. a mikroszkóp mintatartójába helyezéskor - eltörnek, emiatt használhatatlanná válnak. Ilyenkor meg kell ismételni a preparálást, ami további munkával és költséggel jár, és a TEM vizsgálatot is késlelteti. Törékeny mintáknál tehát a hagyományos síkvékonyítási módszer nem elég biztonságos és hatékony.

Új, törésbiztos megoldás TEM minták síkvékonyítására

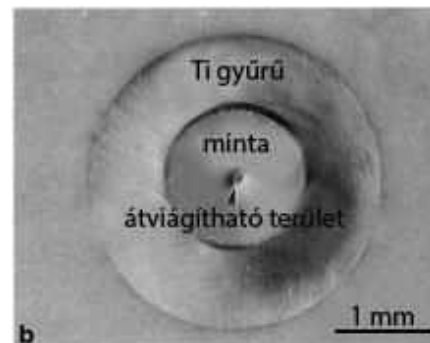
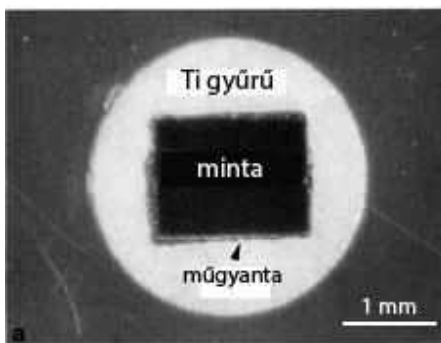
Törékeny hordozón levő vékonyréteg minták TEM célú síkvékonyítására új, biztonságos preparálási módszert dolgoztam ki [23]. Lényege, hogy a mintából a szokásos 3 mm átmérő helyett kisebb darabot vágunk ki (pl. 1.2x1.4 mm-es lapka, ill. 1.2-1.6 mm átmérőjű korong), és azt egy 3 mm átmérőjű Ti-korongban kiképzett ablakba beágyazva vékonyítjuk. A megoldás előnye, hogy egyrészt a kisméretű, rugalmasan beágyazott lapkában kisebb lesz a vékonyításnál fellépő mechanikai feszültség, másrészt a kész minta kezelésénél, és vizsgálatánál nem maga a lapka, hanem a stabil Ti-korong kerül kontaktusba a különböző eszközökkel (csipesz, TEM mintatartó). Fentieknek köszönhetően elhanyagolható a minta törésének, a sikertelen preparációnak a veszélye, ami a módszert igen hatékonyá teszi. A törésbiztos mintapreparálás lépéseit az 1.1. ábra mutatja.

A mintából gyémántfűrészsel kisméretű lapkát vágunk (1.1.a. ábra). A beágyazáshoz a Ti-korongot, majd annak ablakában a lapkát a vékonyréteg felőli felületével öntapadó poliimid (kapton) fóliára ragasztjuk (1.1.b. ábra). A fólia biztosítja egyrészt, hogy a minta- és a Ti korong felülete egy síkba kerüljön, másrészt a ragasztás alatt a vizsgálandó vékonyréteg védve legyen, ne érintkezzen a beágyazó műgyantával (pl. GATAN G1), amellyel kitöltjük a lapka és a Ti-korong közti rést (1.1.c. ábra).



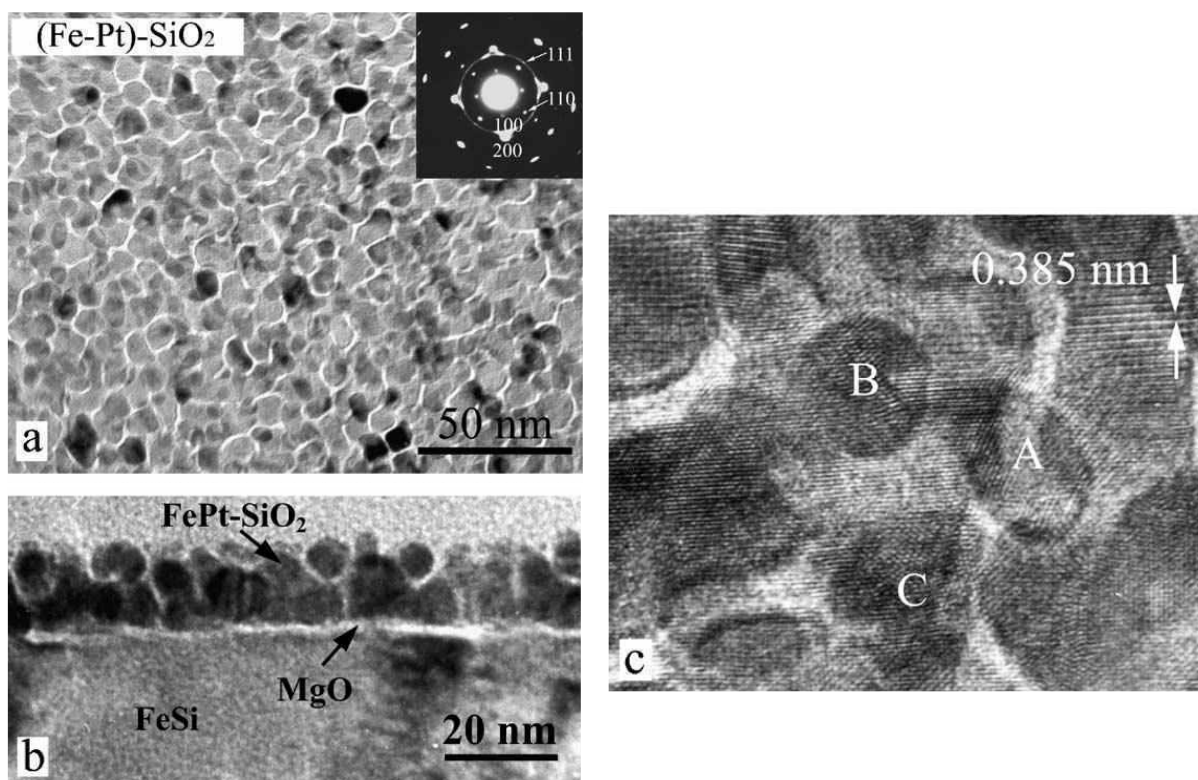
1.1. ábra. Törékeny hordozón levő vékonyréteg minta TEM síkvékonyításának lépései: (a) a mintából kisméretű lapkát vágunk, (b) a Ti-korongot, és annak ablakában a lapkát, vékonyréteggel lefelé öntapadós kapton fóliára (ragasztó szalag) tapasztjuk. (c) A lapkát múgyantával beágyazzuk a Ti-korongba, majd az öntapadó fóliát eltávolítjuk. (d) A hátoldáról vékonyítunk mechanikus csiszolással, végül Ar^+ ionnyalábbal, amíg a minta elektronokkal átvilágíthatóvá nem válik.

A gyanta kikeményedése után az öntapadó fóliát eltávolítjuk, és ezzel az egy-síkban levő minta- és titánkorong felülete szabaddá válik. Ez az a sík, amihez képest a mintavastagságot mérjük, és vékonyítás közben ellenőrzés alatt tartjuk. Innentől a preparálás a szokott módon történik (1.1.d. ábra): A Ti-korongot a beágyazott mintával hőre lágyuló viasszal felragasztjuk a csiszolószerszám tuskójára, majd a hátoldal felől mechanikus csiszolással síkban vékonyítjuk $\sim 50 \mu\text{m}$ maradék vastagságig. Ezután, “dimplerrel” 15-20 μm mély gödröt csiszolunk- és polírozunk a közepébe. Melegítéssel leválasztjuk a tuskóról, és leoldjuk róla a viasz maradékát. Befejezésül 10kV-os Ar^+ -ionokkal bombázzuk, (a mintát közben forgatjuk, majd billegtetjük) amíg a minta elektronokkal átvilágítható -TEM-mel vizsgálható- nem lesz. Az 1.2. ábrán zafírra, ill. üvegre növesztett, az új módszer szerint titán korongba ágyazott (a) téglalap- ill. (b) kör alakúra vágott minták láthatók. Jól megfigyelhető a lapka körüli keskeny - beágyazó múgyantával kitöltött- rés.



1.2. ábra. Az új síkvékonyítási módszer [23] szerint Ti-korongba ágyazott zafír hordozós (törékeny) minták TEM vizsgálat céljára: a mintából akár (a) téglalap-, akár (b) kör alakú lapka is kivágható, és a Ti korongba való beágyazás után, a törés veszélye nélkül vékonyítható, ill. vizsgálható.

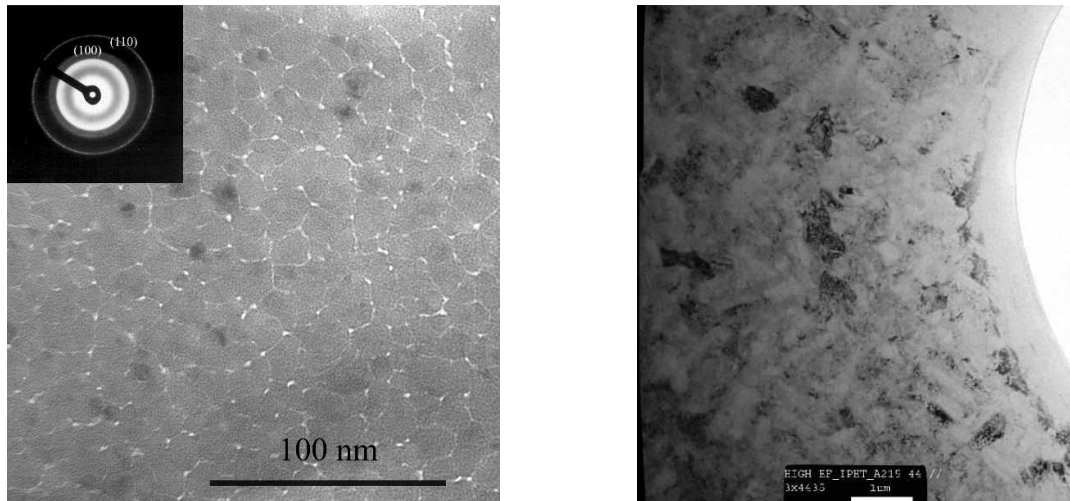
Az itt ismertetett síkvékonyítási módszer [23] többek között a következő laboratóriumokban került alkalmazásba: Energiatudományi Kutatóközpont Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Intézet (MFA) Vékonyrétegfizika Laboratóriuma, Akita Institute of Advanced Technology AIT, Akita, Japan, TU Wien, Austria, Anorganisch-Chemisches Institut, Universität Zürich Switzerland, Max Planck Institut für Physik, München, Németország. Itthon is nagyszámú mintát preparáltunk, és vizsgáltunk vele külső laboratóriumok számára. Alább kiragadott példákat mutatok az új vékonyítási módszer alkalmazására különböző kutatási projektekből.



1.3. ábra. FePt – SiO₂ kompozit mágneses adathordozó medium. A TEM (a) felülnézet a lekerekített FePt szemcséket ábrázolja, amelyeket amorf SiO₂ fázis választ el. Az SAED inzert epitaxiális (001) fct FePt fázist továbbá az (111) gyűrűt mutatja, ami random orientált szemcséktől ered. A (b) keresztmetszet az epitaxiális oszlopos FePt-t mutatja a hordozón és amellet a gömb alakú FePt szemcséket amelyek ismételt magképződéssel nőttek az oszlopos FePt réteg tetején. (c) A HREM (001) fct (L10) FePt szuperrácsot ($d_{100} = 0,385$ nm) mutat. Az A, B és C ismételt nukleációval képződött szemcséket jelöl.

Az 1.3.a ábra a Japán AIT és az MFA együttműködésében teljesített újgenerációs merőleges mágnesezésű media fejlesztési projektben az új síkvékonyítási módszerrel TEM-preparált, SiO₂-el együtt porlasztott FePt réteg szerkezetét és morfológiáját mutatja [24]. Az 1.3.b keresztmetszeti TEM felvétel szerint az epitaxiális FePt növekedése az elején oszlopos, ahol az oszlopokhatárokat SiO₂ borítja. Az amorf oxiddal szeparált oszlopok jól láthatók felülnézetben a síkmintában is (1.3.a). A növekedés egy adott fázisában a 001 orientált oszlopok tetejét is lefedte az amorf SiO₂, amin azután a gömb alakú FePt szemcsék véletlenszerű orientációval nőttek. A SiO₂-val borított oszlopok tetején

ismételt magképződés történt [25]. Az 1.3.c ábra a HREM képet mutatja be, miszerint a FePt – SiO₂ kompozit réteg (001) orientált L10 FePt szuperrács (d100 = 0,385 nm). Az A, B és C-vel jelölt ismételt nukleáció során képződött szemcsék véletlenszerű orientációban állnak. Ez a morfológia modellként szolgált az egy szemcse – egy domén felépítésű mágneses adathordozók kialakításához.



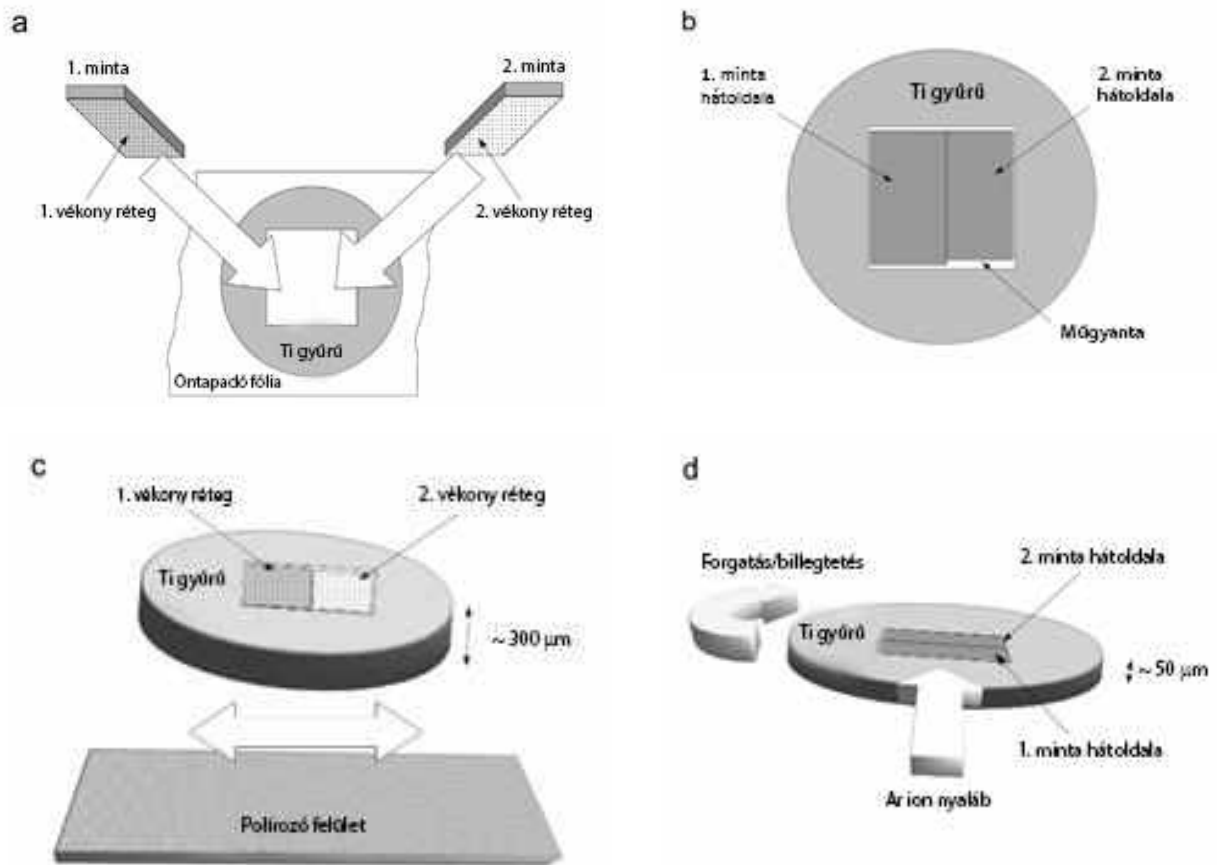
1.4. ábra. Üveghordozóra növesztett (a) CoPd merőleges mágnesezésű adathordozó (Akita, Japán), ill. (b) napelem-célú poli-szilícium réteg (High EF európai projekt), új módszer szerint Ti-korongba ágyazva preparált vékonyréteg síkmintáinak TEM felvétele.

Az 1.4. ábrán a saját módszerrel [23] Ti-korongba ágyazva preparált vékonyréteg síkminták TEM képe látható: baloldalon az új generációs merőleges mágnesezésű merevlemez speciális üvegre növesztett CoPd adathordozó rétege (AIT Akita, Japán) [26]. Jobboldalon az üveg hordozón amorf szilíciumból lézerral kristályosított poli-Si napelem aktív rétege látható (High EF európai napelemfejlesztési projekt) [27, 28]

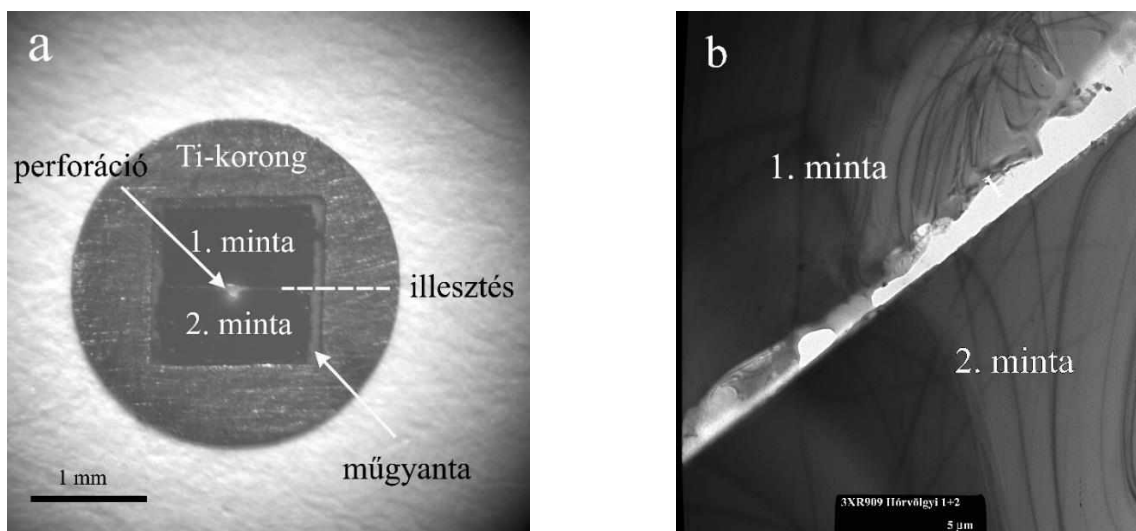
Fokozott hatékonyságú “kettő az egyben” síkvékonyítás

A fent ismertetett vékonyítási módszerre alapozva kétszeres hatékonyságú síkvékonyítási módszert dolgoztam ki kollégáimmal együtt, amely törekeny hordozón levő vékonyrétegek mechanikus és argon-ionsugaras TEM mintakészítésénél alkalmazható [29]. Így egy vékonyítási folyamatban – egyetlen közös Ti-korongba ágyazva- két mintát készíthetünk, amit egyszerre zsilipelünk be, és vizsgálunk a TEM-ben. Az eljárás lépéseit az 1.5. ábrán követhetjük végig: 2 db különböző mintából kivágott pl. 0.7x1.4 mm-es lapkát (a) ágyazunk be egymás mellé a Ti korong ablakába úgy, hogy egyik élükkel szorosan illeszkedjenek (b). Itt is alkalmazzuk a fent ismertetett öntapadó hóálló poliimid fóliát, amely biztosítja, hogy a két lapka- ne mozdulhasson el egymástól és hogy azok a Ti-korong felületével azonos síkban legyenek. Ennek köszönhetően a felsorolt elemeknek a teljes vékonyítási folyamat alatt ellenőrzés alatt tarthatjuk a vastagságát. A két - közös Ti korongba beágyazott - mintán együtt végezzük a fent részletezett mechanikus (c) és ionsugaras (d) vékonyítást, ami jelentős idő-, energia- és költségmegtakarítást jelent a két külön mintapreparáláshoz képest.

Nem csak a preparálás, de a TEM vizsgálat is egyszerűsödik, hiszen egy zsilipeléssel, egy Ti korongon belül két minta kerül a mikroszkópba, és egy menetben mindkettő megvizsgálható, és közvetlen összehasonlítható.

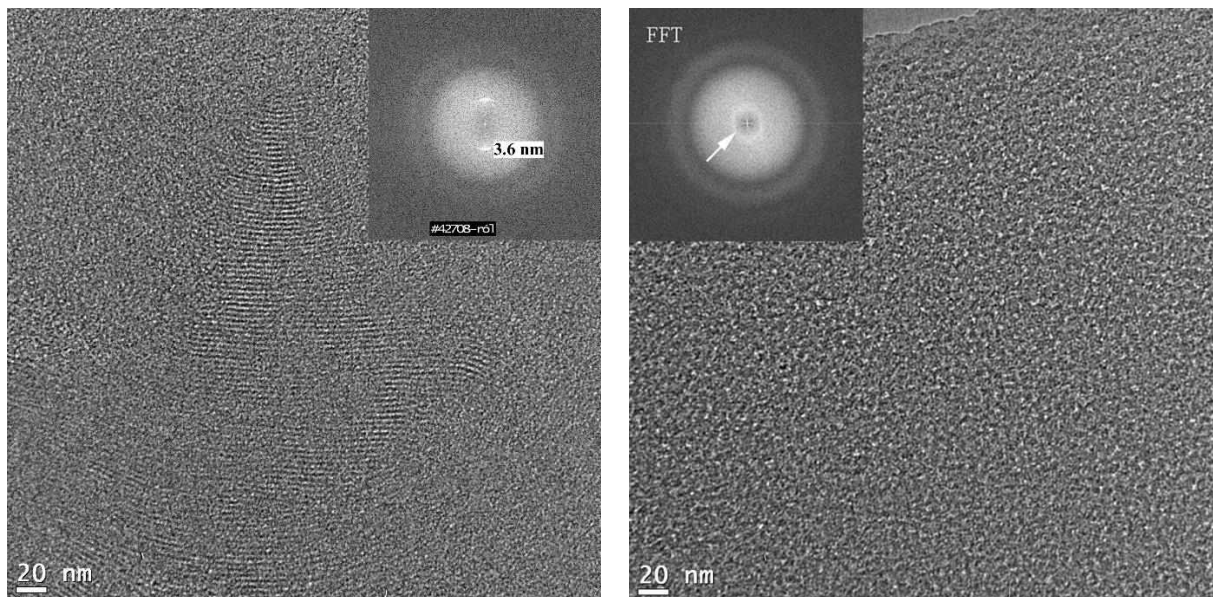


1.5. Ábra. „kettő az egyben” mintapreparálás lépései. (a) A két különböző mintából kivágott lapka beillesztése a Ti korongba, úgy, hogy vékonyréteggel lefelé ráragasztjuk a hőálló kapton fóliára (b) a minták beágyazása hőre keményedő műgyantával és az öntapadós fólia eltávolítása, (c) mechanikus vékonyítás a hátoldaltól 50 μm maradék vastagságig és (d) Ar-ionsugaras vékonyítás a minta lyukadásáig.



1.6. ábra A „kettő az egyben” síkvékonyítással készült TEM minta képe (a) a Ti-korong ablakában látszik a két egyszerre beágyazott minta, (b) kiszáradt TEM felvétel a két minta találkozási területéről. A görbületi kontúrok jelzik a minta vékonyságát.

Az 1.6. ábrán mutatom be a „kettő az egyben” síkvékonyítással [29] készült TEM minták optikai mikroszkópos képét (a) amelyen jól látszik a Ti-korong ablakában a két egyszerre beágyazott minta, és (b) a kiszélesített TEM felvétel a két elvékonyított minta illeszkedési területéről.



1.7. ábra. „kettő az egyben”-ben módszerrel síkvékonyított SiOx minták TEM képe a beinértált FFT-vel. A SiOx-ben a bekevert CTAB (balra) makromolekulák képezte pórusok rácsba rendeződtek, 3.6 nm rácsávolsággal, míg Pluronic adalékolás (jobbra) esetében a pórusok random helyezkednek el 7 nm átlagos távolsággal.

Az 1.7. ábrán „Kettő az egyben” síkvékonyítással készült porózus szilika rétegek képe látható, és jól összehasonlítható a világoslátóterű HRTEM felvételen. A beillesztett képen látható a felvételek gyors Fourier transzformáltja (FFT). A CTAB makromolekulákkal adalékolt SiOx-ban a kiégetéskor létrejött pórusok rácsba rendeződtek, 3.6 nm rácsávolsággal, míg Pluronic makromolekulák adalékolása esetében a pórusok random helyezkednek el 7 nm átlagos távolsággal [30].

A példák alapján nyilvánvaló, hogy a „kettő az egyben” megoldás egyrészt hatékony, mert két minta egyidejű preparációját és TEM vizsgálatát teszi lehetővé, másrészt a tökéletesen azonos preparálási körülmények miatt kiváló, közvetlen összehasonlítást tesz lehetővé az egyszerre vékonyított minták szerkezete morfológiája, és kémiai összetétele között.

1.2. Mintatartó konstrukció TEM lamellák fókuszált ionsugaras megmunkálására (szolgálati találmány)

A TEM mintaelőkészítésben a hagyományos mechanikus ill. Ar-ionsugaras mintavékonyítás mellett széleskörűen elterjedt technika a fókuszált ionsugaras (FIB) TEM minta- ún lamella preparálás [31, 32]. A FIB TEM lamella készítésnél a vizsgálandó mintából, Pt védőbevonat leválasztása után, 1~30kV-os Ga-ionokkal lamellát vágnak ki, majd mikromanipulátor segítségével átvizik a

munkasztalon (stage) rögzített FIB TEM rostélyra. Ott a lamellát a TEM rostély egyik „ujjára” Pt leválasztással rögzítik, majd transzparenciáig továbbvékonyítva befejezik a preparációt. A FIB TEM rostély (1.8.a ábra) megfogására korábban precíziós, miniatűr „satut” (1.8.b ábra) használtak. Ez a kereskedelemben kapható mintabefogó drágán előállítható- és nehezen kezelhető “finommechanikai remekmű”, amelynek a működtető csavarja oldalról érhető el, emiatt a szerszám (imbuszkulcs) a sztereomikroszkóp alatt nehezen illeszthető be. Emellett időigényes a minta rögzítése, mert a miniatűr satut a menetes orsó több fordulatával kell nyitni-zárni. A csavaros rögzítés miatt a mintára kifejtett szorítóerő nincs korlátozva, a kezelőre van bízva, hogy ne erőltesse túl.



1.8. ábra. (a) FIB-TEM mikrostély és (b) a korábban alkalmazott, kereskedelemben kapható - bonyolult konstrukciójú, miniatűr satuszerű - mikrostély befogó.

Új konstrukció FIB-TEM rostély befogására

A nehezen kezelhető, bonyolult megoldás helyett egyszerű felépítésű, olcsón, könnyen gyártható és kezelhető FIB TEM-rostély befogót konstruáltam és szabadalmaztattam kollégáimmal együtt [33]. Az új a konstrukcióban a FIB-TEM rostélyt rugalmas nyelv rögzíti, ezért a szorítóerő célszerűen korlátozott. A rögzítés egyszerűen, fölülről, jól láthatóan, és elérhetően, excenter kisszögű elfordításával zárható ill. oldható. A műszaki megoldást röviden ismertetem a szabadalmi leírás alapján.

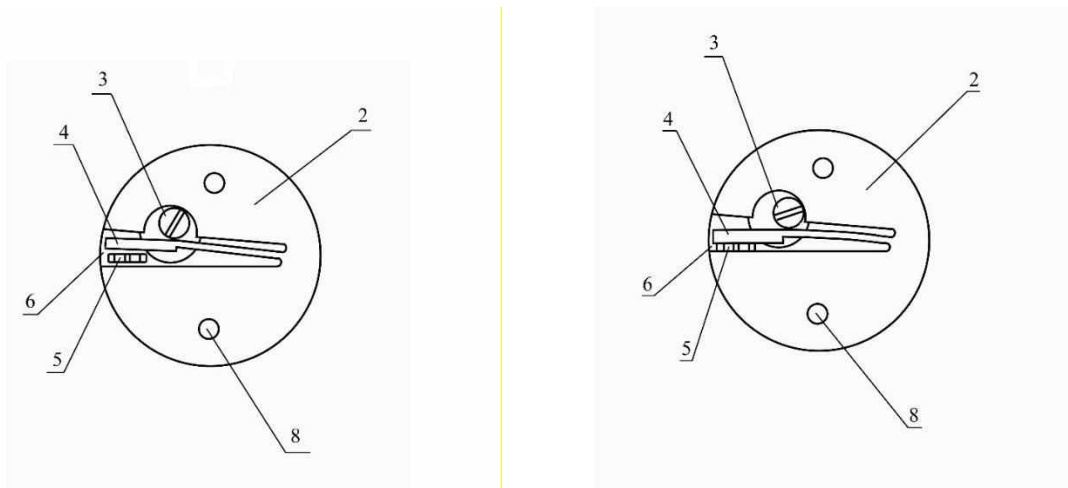
A találmány leírása

A találmány tárgya mikrostély befogó, elsősorban transzmissziós elektronmikroszkópos minták, ill. mikrostélyok rögzítésére fókuszált ionsugaras (FIB) megmunkáláshoz, amely eszköz felépítése folytán a minták rögzítése egyszerű, gyors és biztonságos.

A találmány alkalmazási területét mindazok a kutatási- fejlesztési-, anyagvizsgálati helyek jelentik, ahol elektronmikroszkópos vizsgálatokat végeznek, ill. transzmissziós elektronmikroszkópos mintákat preparálnak fókuszált ionsugaras (FIB) technikákkal. Az eszköz FIB mintákat, ill. mikrostélyokat tart stabil helyzetben, forgathatóan (bármilyen azimuth szög mellett). Egy teljes-, vagy ún. fél (FIB) TEM mikrostély (8.a ábra), vagy különböző alakú vékony minta rögzíthető benne in situ vagy ex situ FIB lift-out technikával történő mintapreparálás céljára. Emellett a tartó befogad pl.

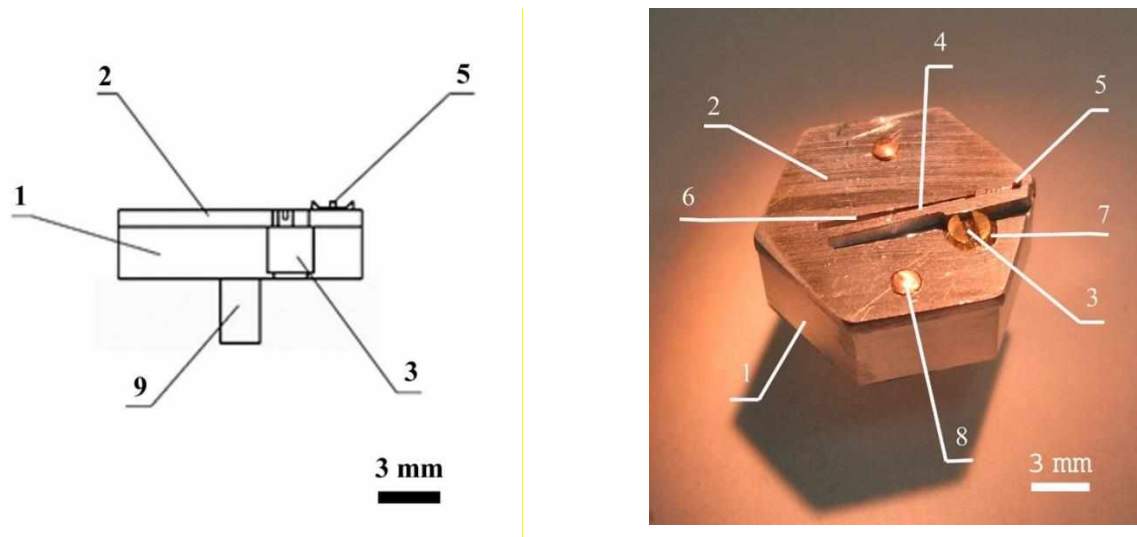
3 mm-es korong, vagy téglatest alakú mintát az un. H-bar preparáció céljára [34]. A tartó alján kiképzett csap lehetővé teszi a pásztázó elektronmikroszkópokban szokásos rögzítési rendszerhez való csatlakoztatást.

A találmány célja a korábban ismert megoldások hiányosságainak kiküszöbölésével egyszerű, könnyen gyártható és kezelhető szerkezet kialakítása. A találmány szerinti megoldás előnyös, mert csupán 3 fő alkatrészből áll. Egyik alkatrésze -a nyelv- több feladatot is ellát: a rugalmassága folytán határolja a szorítóerőt, és rögzítéskor a szükséges irányba is beáll, így biztosítja a párhuzamos befogást. A szerkezet olcsón gyártható, a körhagyó (excenter) nyitása-zárása fölülről történik, ezért a szerszám beillesztése jól kontrollálható. A körhagyó alkalmazásával a minta megfogása, ill. elengedése kis szögelfordulással, egyetlen mozdulattal elvégezhető. A találmány szerinti mikrostély befogó szerkezetet rajzokon, ill. fényképen keresztül ismertetem részletesebben, ahol az 1.9. a. ill. b. ábrán a találmány szerinti szerkezet a behelyezett mikrostéllyal együtt felülnézeti rajzon nyitott, ill. zárt helyzetben, míg a 10.a. ábrán keresztmetszeti rajzon, valamint a 10.b. ábrán felülnézeten, fényképen látható.



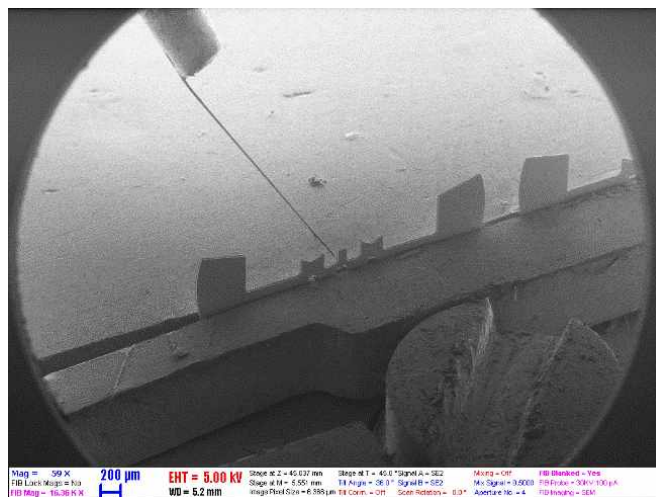
1.9. ábra. Fölülnézeti rajz a találmány szerinti mikrostély befogóról benne a TEM rostéllyal, (a) a 4 nyelv nyitott állapotában, (b) a 3 excenter óramutató járása szerinti elfordítása után pedig a 4 nyelv zárt állapotában, ahogyan rögzíti az 5 mikrostélyt.

Az 1.9. és 1.10. ábrán jól megfigyelhető az egyszerű konstrukció: A mintabefogó csupán 3 fő alkatrészből áll: test (1), fedlap (2), és excenter (3). További elemek az ábrán: a fedlapból kialakított nyelv (4), FIB TEM rostély (5), rés (6), szegecs (8).



1.10. ábra Mikrocsip befogó, benne a FIB-TEM rostéllyal (5) (a) keresztmetszete (b) fényképe. Test (1), fedlap (2), excenter (3), nyelv (4).

Az 1.11. ábrán a TEM mikrocsip befogó átnézeti SEM képét mutatjuk FIB TEM lamella preparálása közben, a LEO pásztázó elektronmikroszkóp munkaterében. Az ábrán előtérben látható az excenter a szerszám részére kiképzett horonnyal, mögötte a nyelv, és az élére állítva rögzített 2 db FIB-TEM rostély. A baloldalinak a középső „ujjára” közelít a „Kleindieck Nanotechnik” mikromanipulátor tűje a kivágott TEM lamellával (a lamella csak néhány mikrométer nagyságú ezért ebben a nagyításban nem látszik).



1.11. ábra. (a) FIB mikrocsip-befogó SEM képe TEM lamella preparálás közben a LEO SEM-ben. Előtérben az excenter horonyolt fejrésze, mögötte középen az élén állva rögzített FIB-TEM rostély látható. A középső „ujjára” közelít rá a „Kleindieck” mikromanipulátor tűje a kivágott TEM lamellával (utóbbi olyan kicsi, hogy itt nem látszik).

A FIB mikrocsip befogóval a 2010-2020 időszakban a Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Intézet munkatársai a LEO SEM pásztázó elektronmikroszkópban több száz FIB-TEM lamellát, illetve

Mikro-elektromechanikai rendszer (MEMS) mintát készítettek. Az egyszerű konstrukció nyújtotta könnyű kezelhetőség és rugalmas befogás emellett alkalmasnak bizonyult sérülékeny minták biztonságos szállítására is. A szolgálati találmány [33] főbb adatai, valamint a Szellemi Tulajdon Nemzeti Hivatala által kiadott Isz. 230 423 szabadalmi okirat másolata a Függelékben az F.1. ábrán látható.

1.3. Mikrokombinatorikus módszer és műszaki megoldás vékonyrétegek összetételügg tulajdonságainak TEM vizsgálatára (szolgálati találmány).

A kétkomponensű anyagrendszerek fizikai-kémiai, szerkezeti tulajdonságait alapvetően meghatározza az összetevőik aránya. Tömbanyagoknál a kétösszetevős egyensúlyi fázisok szinte teljes adatbázisa rendelkezésünkre áll az ún. fázisdiagramokban [35]. A vékonyrétegek viszont nem egyensúlyi rendszerek, bennük a tömbanyagokhoz képest jóval több - köztük nem egyensúlyi, metastabil és instabil - fázis létezhet. A vékonyrétegekről még nincsenek adatbázisaink.

A kétkomponensű vékonyrétegek tulajdonságainak koncentráció függését hagyományosan úgy vizsgálják, hogy A- és B komponensből egyedi kísérletekben eltérő összetételű mintákat szintetizálnak és ezeket egyenként mérik. Ez rendkívül alacsony hatékonyságú, rengeteg kísérleti munkát és gépidőt igénylő költséges megoldás, emiatt különösen vékonyrétegeknél, szinte kilátástalan feladat a lehetséges fázisok azonosítása és a fizikai-kémiai tulajdonságokat a teljes összetétel-tartományban leíró adatbázisok összeállítása.

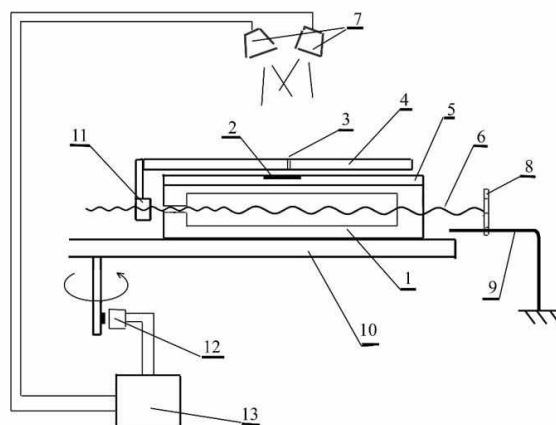
A kémiai, biológiai, anyagtudományi vizsgálatok hatékonyságának fokozására igen elterjedt módszer az ún. „kombinatorikus kémia”. Alapelve, hogy egy kísérletben, valamely paraméter változtatásával, nagyszámú, eltérő tulajdonságú mintát szintetizálnak. Ez a többminta-elvű technika ugyan hatékonyra teszi a mintaelőállítását, de a vizsgálatokat nem, hiszen minden egyes mintát külön kell megvizsgálni. Ez fokozottan problémás a gondos mintaelőkészítést igénylő, drága és időigényes TEM méréseknél.

A kétkomponensű vékonyrétegek összetételüggő tulajdonságainak hatékony TEM vizsgálatára kifejlesztettem az egyminta elvű mikrokombinatorika (μ -kombinatorika) módszerét [36, 37]. Ennek lényege, hogy egyetlen, változó összetételű vékonyréteg mintát szintetizálunk a mérési módszerhez tervezett méretben, a teljes összetétel-tartományt átfogó koncentrációmenettel. Az így előállított mintát azután egyetlen mérési folyamatban vizsgáljuk. Ez a megoldás mind a mintaelőállítását, mind a vizsgálatot nagyon hatékonyra teszi. A módszer, a TEM mellett, egyéb analitikai vizsgálatok (ellipszometria, nanoindentáció, RBS, ERDA, SEM stb.) hatékonyságának növelésére is jól bevált. A mikrokombinatorikus módszerről ill. műszaki megoldásról benyújtott szabadalmat a Szellemi Tulajdon Nemzeti Hivatala 2019-ben elfogadta, és bejegyezte [38]. Alább röviden ismertetem a találmányt. Külön fejezetben tárgyalom a mikrokombinatorika felhasználási lehetőségeit, és a módszerrel elért kutatási eredményeket.

A találmány leírása

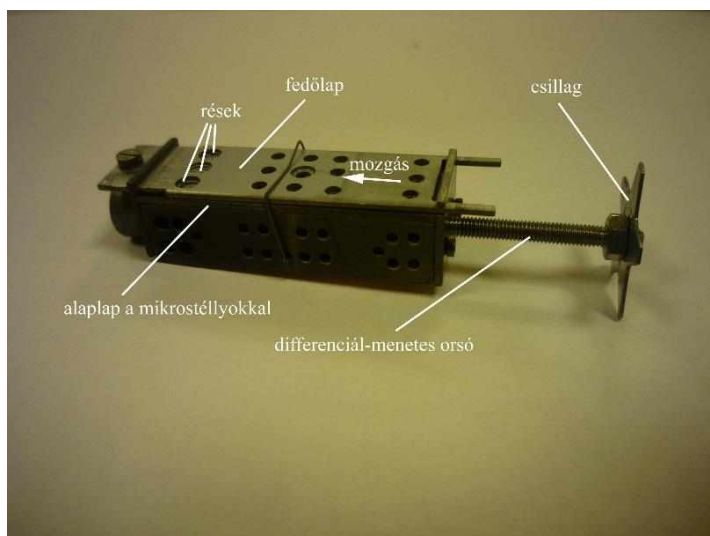
A találmány tárgya berendezés vékonyrétegek mikrokombinatorikus növesztésére, amellyel vékonyrétegek valamely előállítási paraméter-függő anyagszerkezeti, fizikai, kémiai tulajdonságait a hagyományos módszereknél hatékonyabban és jobb felbontással lehet vizsgálni. A találmány alkalmazási területét azok a tudományos kutatási- és technológia fejlesztési tevékenységek jelentik,

ahol vékonyrétegek összetétel- és egyéb paraméterfüggő (maradék-gáz, adalékanyag mennyiség, növesztési sebesség, hőmérséklet, stb.) tulajdonságait vizsgálják TEM, ill. egyéb analitikai módszerekkel. A μ -kombinatorikus berendezés elvi vázlatát az 1.12. ábra mutatja: A 10 forgó alapon (asztal) rajta rögzített szerkezetet minden fordulatánál a 8 csillagon keresztül 9 menesztő csap hajtja. A 8 csillag 6 differenciálmenetes orsó elfordításával $20\mu\text{m}$ -es lépésekben mozgatja a 4 fedőlapot a 3 réssel. 12 érzékelő érzékeli a 3 rés mozgását (asztal fordulatát), amivel szinkronban 13 mikroprocesszoros vezérlő szabályozza a 7 források teljesítményét, ill anyagfluxusát.



1.12. ábra. Mikrokombinatorikus berendezés sematikus működési vázlata a szabadalmi leírás alapján [38]: 1 test, 2 hordozó, 3 rés, 4 fedőlap, 5 lemez, 6 differenciál-menetes orsó, 7 források, 8 menesztő csillag, 9 menesztő csap, 10 forgó alap, 11 transzfer elem, 12 érzékelő, 13 vezérlő.

Megjegyzem, hogy a fenti forgó asztal meghajtású változat mellett, közvetlen léptetőmotoros meghajtású eszköz is készült. Előbbi előnye, hogy csatlakozóvezetékek nélkül, egyszerűen bezsilipelhető, és m ködtethet a vákuumrendszerben, utóbbi pedig olyan vákuumrendszerbe is beépíthető, amiben nincs forgó asztal.



1.13. ábra A szerkezet egyik megvalósítása TEM minták mikrokombinatorikus előállítására képes.

Az 1.13. ábrán látható szerkezettel 3 mm átmérőjű mintákat lehet készíteni TEM vizsgálat céljára. A konstrukció egy másik kivitele 25 mm x 12 mm-es minták előállítására alkalmas, egyéb analitikai vizsgálatok céljára.

ÖSSZEFOGLALÁS

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 [23, 29 (S1, S2)]. A mintából a szokásos 3 mm átmérőjű korong helyett kisebb lapkát (pl. 1.4x1.4 mm) vágunk, amelynek 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, akkor a határvonalukra centrálva végezzük a vékonyítást. Két minta együttes preparálása és mikroszkópba zsilipelése sokkal 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 használtuk itthon és külföldi kutatóhelyeken [K1, K2, K3, K4, K5 (24-28)].

1.2 Tézis

FIB-TEM lamella készítéséhez egyszerű, könnyen kezelhető, a mintához kíméletes mintabefogót terveztem és szabadalmaztattam [33 (S3)]. A bonyolult satuszerű konstrukciókkal szemben az új műszaki megoldásban a FIB-TEM rostélyt, vagy mintát, rugalmas nyelv 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 elektron-mikroszkópjánál. Számos kutatási projektben, többszáz FIB-TEM lamella, és MEMS készült vele.

1.3. Tézis

Kétkomponens vékonyrétegek összetételüktől függő tulajdonságainak hatékony TEM vizsgálatára egyminta elvű ún. mikrokombinatorikus módszert dolgoztam ki. A műszaki megoldást szabadalmaztattam, és a TEM mellett egyéb anyagvizsgálati technikákra - EDS, XRD, ERDA, RBS, ellipszometria, nanoindentáció stb. - is alkalmazhatóvá tettem [36, 37, 38 (S4, S5, S6)]. A módszer lényege, hogy egyetlen mintában állítjuk elő és vizsgáljuk a kétkomponensű A_xB_{1-x} vékonyréteget, amelynek összetétele a teljes ($0 \leq x \leq 1$) 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 rétegösszetétel- a rés mozgásával szinkronban szabályozzuk. Az új megoldás hatékonyabb a sokminta elvű (kombinatorikus kémia) technikáknál, mert

nemcsak a rétegel állítást, de a vizsgálatot is egyetlen mintán belül végezhetjük el. Emellett a mintaméret és a koncentrációprofil a mérési módszerhez igazítható: TEM vizsgálathoz 3 mm-es mikrostélyra, 0.1%/μm koncentrációgradiensű réteget növesztünk, SEM, XRD, ERDA, RBS ellipszometriás ill. nanoindentációs méréshez pedig 25x10 mm-es hordozót és 0.005%/μm 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 összetételfüggő tulajdonságainak akár teljes adatbázisa.

Irodalomjegyzék

- [1] Hauffe W "Thesis B, Technical University of Dresden, Dresden (1978)
- [2] Hauffe W, DDR Patentschrift DD218954 Bl, 29 (September 1982)
- [3] Hauffe W, "Ion Beam Microtome for Preparation of TEM Samples." Proc EUREM 1984, 1, pp 105-106 (1984).
- [4] J. Orloff; M. Utlaut; L. Swanson (2003). High Resolution Focused Ion Beams: FIB and Its Applications. Springer Press. ISBN 978-0-306-47350-0.
- [5] L.A. Giannuzzi; F.A. Stevens (2004). Introduction to Focused Ion Beams: Instrumentation, Theory, Techniques and Practice. Springer Press. ISBN 978-0-387-23116-7.
- [6] Sáfrán György, Reisinger György Berendezés minták csiszolására és/vagy polírozására 203695 , Benyújtás éve (szabadalom): (1988) , NSZO: B24B 7/00 , Ügyszám: 553/88 , Benyújtás országa: Magyarország
- [7] Safran, G; Panine, P. A novel method for the cross-sectional TEM preparation of thin films deposited onto water-soluble substrates, MICROSCOPY RESEARCH AND TECHNIQUE 25 : 4 pp. 346-349. (1993)
- [8] MTA EK – Technoorg Linda Kft know how szerződés (2019)
- [9] J.C. Bravman, R. Sinclair Journal of Electron Microscopy Technique 1:53-61 ()1984
- [10] Barna, Á. Mat Res Soc Simp Proc Ser, 254:3 1991
- [11] Goodhew PJ. 1985. In Glavert AM, editor. Pract. methods in electron microscopy, Vol. 11, p 51.
- [12] Thompson-Russell K.C., Edington J.W. (1977) Electron Microscope Specimen Preparation Techniques in materials Science. In: Electron Microscope Specimen Preparation Techniques in Materials Science. Philips Technical Library (Monographs in Practical Electron Microscopy in Materials Science). Palgrave, London
- [13] Yao, B., Petrova, R. V., Vanfleet, R. R., Coffey, K. R., 2006. A modified back-etch method for preparation of plan-view high-resolution transmission electron microscopy samples, J. Electron Microsc. 55, 209.
- [14] Yao, B., Coffey, K. R., 2008. Back-etch method for plan view transmission electron microscopy sample preparation of optically opaque films, J. Elec. Microsc. 57, 47.
- [15] S. McKernan, Y. Zhu, and J Xie Site-Specific Plan-View Sample Preparation in the FIB, Microsc. Microanal. 16 (Suppl 2), 2010
- [16] T. M. C. Dinh, A. Barnabe, T. M. A. Bui, C. Josse, T. Hungria, C. Bonningue, L. Presmanes and Ph. Tailhades, Cryst. Eng. Comm, 2018, DOI: 10.1039/C8CE01186A.
- [17] F. A. Stevie, R. B. Irwin, T. L. Shofner, S. R. Brown, J. L. Drown, and L. A. Giannuzzi Plan view TEM sample preparation using the focused ion beam lift-out technique, AIP Conference Proceedings 449, 868 (1998);
- [18] 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

-
- [19] 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
- [20] 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
- [21] Eberg, E., Monsen, A. F., Tybell, T., van Helvoort, A. T. J., Holmestad, R., Comparison of TEM specimen preparation of perovskite thin films by tripod polishing and conventional ion milling, *J. Elec. Microsc.* 57, 175 (2008)
- [22] McCaffrey, J. P., Phaneuf, M. W., Madsen, L. D., Surface damage formation during ion-beam thinning of samples for transmission electron microscopy, *Ultramicroscopy* 87, 97. (2001)
- [23] 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. 308-314. (2002)
- [24] Safran, G ; Suzuki, T ; Ouchi, K ; Barna, PB ; Radnoczi, G, Nano-structure formation of Fe-Pt perpendicular magnetic recording media co-deposited with MgO, Al₂O₃ and SiO₂ additives, *THIN SOLID FILMS* 496 : 2 pp. 580-584. , 5 p. (2006)
- [25] P.B. Barna, A. Adamik, J.L. Lábár, L. Kövér, J. Tóth, A. Dévényi, R. Manaila, *Surf Coat Technol* 125 (2000) 147.
- [26] 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/10.1063/1.1736324>
- [27] 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, The european project HIGH-EF: Multicrystalline silicon thin film solar cells on glass. 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (24th EU PVSEC), Sep 2009, HAMBOURG, Germany. Proc. pp. 2341-2343. {hal-00445806}
- [28] 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 CRYSTALLISED SEED LAYERS AND SUBSEQUENT SOLID PHASE EPITAXY. 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (25th EU PVSEC), Sep 2010, valencia, Spain. Proc. pp. 3573-3576. {hal-00596819}
- [29] Sáfrán, G ; Szász, N ; Sáfrán, E: Two-in-one sample preparation for plan-view TEM *MICROSCOPY RESEARCH AND TECHNIQUE* 78 : 7 pp. 599-602. (2015)
- [30] Albert, E., Cotelan, N., Nagy, N., Sáfrán, G., Szabó, G., Mureşan, L.-M., Hórvölgyi, Z. (2015). Mesoporous silica coatings with improved corrosion protection properties. *Microporous and Mesoporous Materials* 206 (2015) 102–113
- [31] Kirk ECG; Cross-sectional transmission electron microscopy of precisely selected regions from semiconductor devices. *Inst. Phys. Conf. Ser.* 100, 501-506, (1989)
- [32] Sugijama Masaaki , Sigesato Genichi, A review of focused ion beam technology and its applications in transmission electron microscopy , *J. Electron. Mater.* 53(5), 527-536, (2004)
- [33] Sáfrán György, Illés Levente, Tóth Attila, Mikrostély tartó transzmissziós elektronmikroszkópos minták fókuszált ionsugaras megmunkálására, 230 965, Ügyszám: P 10 00683, benyújtás éve (szabadalom): (2010), elfogadva (2016/06/15) Benyújtás országa: Magyarország
- [34] P.Castany, M.Legros, *Materials Science and Engineering: A* Vol 528, Issue 3, pp 1367 (2011)
- [35] ASM Alloy Phase Diagrams

[36] G. Sáfrán: A micro-combinatorial TEM method for phase mapping of thin two-component films. European Microscopy Congress 2016: Proceedings, Lyon, France : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, (2016) pp. 483-484. , 2 p. <https://doi.org/10.1002/9783527808465.EMC2016.6952>

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

[38] Sáfrán György: Berendezés vékonyrétegek mikrokombinatorikus növesztésére anyagtudományi -elsősorban transzmissziós elektronmikroszkópos- vizsgálatokhoz, ügysz.: P1500500, benyújtás éve (szabadalom): (2015), elfogadva (2019/07/15), Benyújtás országa: Magyarország

2. WOLFRAM VÉKONYRÉTEG SZUPRAVEZETŐ FÁZISÁTMENET RÉSZECSEDETEKTOROK FEJLESZTÉSE

A galaxisok mozgása nem írható le a világegyetemben látható tömeg alapján, ami az ehhez szükséges ösztömegnek csak mintegy 10%-át teszi ki. Ha csak a látott anyag létezne, akkor a galaxisok a jelenleginél sokkal gyorsabban távolodnának egymástól. Még ha ide számítjuk a fekete lyukak képviselte tömeget, ami újabb 10% –ot képvisel, akkor is további jelentős mennyiségű rejtett anyagnak kell léteznie. Zwicky vetette fel először [1, 2], hogy a hiányzó anyagot az ősrobbanás óta fennmaradt, galaktikus sebességgel mozgó gyengén kölcsönható tömeggel bíró részecskék (Weakly Interacting Massive Particles, WIMP) képviselhetik [3, 4]. Becslések szerint a WIMP tömege $100\text{GeV}/c^2$, és 3000 részecske található 1 m^3 térfogatban. További tulajdonságait részletesen tárgyalja az [5] dolgozat. A gyenge kölcsönhatás miatt mindenén áthatol, és ezért nehezen detektálható. A WIMP kimutatására a részecskék atommaggal való ütközésekor kerülhet sor, ami anyagtól függően fononokat gerjeszthet, fénykibocsajtást (scintilláció) okozhat, vagy ionizálhat [6]. A WIMP-et világszerte két fő kísérleti módszerrel próbálják megtalálni: cseppfolyós nemesgáz (Xe, Ar) scintillációjával, vagy kriogenikus detektorral [7]. Utóbbi tipikusan 100 mK alatti hőmérsékleten működik és a hőenergiát detektálja, amit a részecske a kristályos abszorberrel való ütközésekor fononokat keltve lead. Ezzel a módszerrel dolgoznak a CDMS, EDELWEISS, EURECA mellett a CRESST projektben is. A CRESST (Cryogenic Rare Event Search with Superconducting Thermometers) projektben a WIMP detektálására szupravezető kalorimétert használnak [8, 9]. Működési elve, hogy a részecske kölcsönhat a szilárdtest abszorberrel, abban rácsrezgéseket – fononokat- kelt, amelyek bejutnak a felületén lévő, szupravezető fázisátmenet hőmérsékletén tartott pl. W vékonyrétegbe, és termalizálják azt. A hőimpulzussal járó ellenállásváltozás SQUID-del (superconducting quantum interference device) és gyors elektronikával mérhető [10, 11].

1998-99 évben a Max Planck Institute für Physikben (MPI) dolgoztam Münchenben, ösztöndíjasként. A nemzetközi CRESST projekt keretében vettem részt a sötét anyag kutatásában. A szupravezető W-vékonyréteg kaloriméter detektorok fejlesztése volt a feladatom. Megjegyzem, hogy emellett más elven működő, "Tunnel Junction" alapú szupravezető detektorokon is végeztem mikroszerkezeti TEM vizsgálatot [12], amit itt nem részletezek.

Jelen fejezetben a sötét anyag kimutatására alkalmas vékonyréteg szupravezető fázisátmenet (termokaloriméter) detektorok fejlesztésénél felmerült számos probléma közül hárommal foglalkozom. Az első a W-réteg szupravezető átmeneténél jelentkező túlhűtés, a második az általam növesztett W-rétegek szupravezető fázisátmenetének hatékonyabb tesztelése új áramköri megoldással, és a harmadik a pozícióérzékeny röntgendetektorok fejlesztése a rétegszerkezet és morfológia TEM vizsgálatán keresztül.

2.1 WIMP kimutatására alkalmas szupravezető fázisátmenet részecske-detektorok fejlesztése

A termokaloriméterrel végzett részecske-detektálás érzékenysége annál nagyobb, minél kisebb a detektor hőkapacitása. Az anyag hőkapacitása kriogenikus hőmérsékleteken igen alacsony, ami a termikus zaj ($\sim T^{-1/2}$ -vel arányos) csökkentésén túl növeli a detektor érzékenységét. Ez az oka, hogy a méréseket kriosztátban, néhány mK (milliKelvin) hőmérsékleten végzik.

Peter Debye 1912-ben dolgozta ki elméletét a szilárd anyag fajlagos hőjéhez való fonon-hozzájárulás meghatározására. Az atomrács (hő) rezgéseit egy doboz fononjaként kezeli, ellentétben az Einstein-moddal, amely a szilárd anyagot megannyi egyedi, nem kölcsönhatásban lévő kvantumharmonikus oszcillátorral kezeli. A módusok számának limitálásához Debye maximálisan megengedett fonon frekvenciát vezetett be, a Debye frekvenciát (ω_D).

$$T_D = \frac{h\omega_D}{k}$$

Kriogenikus körülmények között a fajhő a T_D Debye hőmérséklettel kifejezve [13]:

$$C_V = \frac{12\pi^4}{5} N_A k \left(\frac{T}{T_D} \right)^3$$

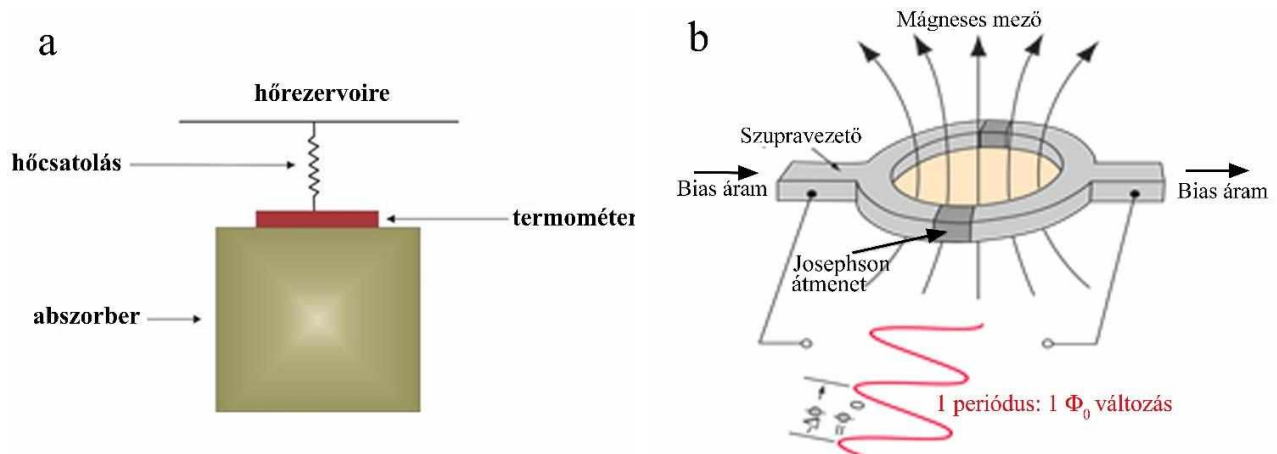
Kristályos dielektrikumban (szilícium, zafír, stb) a fajhő az aktuális hőmérséklet és a Debye-hőmérséklet hányadosának köbével arányos, és így az a Debye hőmérséklet alatt szinte tetszőlegesen kicsinnyé tehető. Ennek következtében egyetlen részecske elnyeléséből származó hő is jelentősen megemelheti a hőmérsékletét, amit alkalmas "hőmérővel" észlelnek. A nagy érzékenysége mellett, ennek a detektornak a keV energiatartományban tanúsított felbontóképessége 2 eV körül van, ami több, mint egy nagyságrenddel jobb minden más detektorénál.

A 2.1. ábrán a Max Planck Institut Müncheneri laboratóriumában felszerelt egyik $^3\text{He}/^4\text{He}$ kriosztátja látható nyitott állapotban. Ezt a berendezést a sötét anyag detektor vékonyrétegek teszteléséhez használtuk. Alaphőmérséklete 8 mK°. Az üzemszerű WIMP-méréseket pedig Olaszországban a Gran Sasso hegy alatti alagútba telepített laboratóriumban végezték kollégáim, a kozmikus háttérsugárzás kizárásával, 1400 m szikla alatt,.



2.1. ábra. CRESST projekt, Max Planck Institut München. $^3\text{He}/^4\text{He}$ kriosztát, nyitott állapotban, melyet a detektor-rétegek teszteléséhez használtunk. Alaphőmérséklete: 8 mK.

A kriogenikus szupravezető kaloriméter (detektor) szigetelő (dielektrikum) abszorberből és egy vele hőkonaktusban álló hőérzékelőből áll, amely gyengén-csatolt a hőrezervoárhoz – a kriosztáthoz. Végletekig egyszerűsített modellben a detektort C hőkapacitású abszorbernek tekinthetjük. Egy részecske által leadott energia δE az abszorberben a detektor δT hőmérsékletemelkedésével jár: $\delta T = \delta E / C$, ami aztán az egyensúlyi értékére relaxálódik a hőtartályon keresztül. Ennélfogva, a hőmérsékletemelkedés mértéke a bevitt energia közvetlen függvénye.



2.2. ábra. (a) szupravezető termokaloriméter elvi vázlata. Az abszorber 262 g tömegű zafír egykristály, a termométer W vékonyréteg, aminek a hőmérsékletét a szupravezető fázisátmenet közepén stabilizálják (munkapont). (b) Szupravezető kvantum interferencia eszköz (SQUID), ami mágneses fluxus kvantum (Φ_0) akár egyenkénti mérésére alkalmas.

A CRESST kísérletben a sötét anyag részecskéit masszív kriogenikus detektorokkal detektáljuk [14]. A detektor egykristály zafír abszorberből, és az arra párologtatott szupravezető W-vékonyrétegből (hőmérő) áll. A 2.2. ábrán balra a szupravezető termokaloriméter elvi felépítése látható. Az abszorber 262 g tömegű zafír egykristály kocka, az arra fölpárologtatott W vékonyréteg pedig a termométer. A tömbi W kritikus hőmérséklete (T_c) 14 mK, a vékonyréteg $W \ll T_c$ –je a tapasztalat szerint ettől eltérhet. A detektort ill. a W réteg termométert a szupravezető átmenet hőmérsékletén stabilizált munkapontban kell tartani, amire kollégáimmal együtt egy előnyös megoldást javasoltunk [15]. A részecske kölcsönhatásakor a nemtermális ill. termális fononoknak köszönhetően egy rövid- és egy hosszú lecsengésű komponensből álló jelet mérhetünk 1,5 ms ill. 30~60 ms lecsengéssel. Az abszorberrel kölcsönható részecske nagyfrekvenciájú, nemtermális fononokat kelt, amelyek végighaladnak a zafír kristályon, átlépnek a W-réteg termométerbe amelynek elektronjait termalizálják, és a termométer megmelegszik. Ez adja a gyors lecsengésű impulzust. A nemtermális fononok termalizációja pedig magát az abszorbert melegíti, és ez adja a lassú hőkomponenst. Viszonylag magas működési hőmérsékleteken ($T \sim 80$ mK) a lassú komponens amplitúdóját az abszorber hőkapacitása határozza meg. Alacsonyabb hőmérsékleteken a gyors komponens dominál. A lassú komponens jelentős elnyomása a termométerben, az elektronok és fononok gyenge termális csatolásának köszönhető. A termométerben a nagymeredekségű fázisátmenet miatt a munkapontban a kölcsönhatással járó rövid időtartamú, kis hőmérsékletemelkedés ellenállásváltozással jár (csúcs), amit SQUID-del és a csatolt mérőrendszerrel mérnek [16]. Az impulzus gyenge, ezért használjuk az igen érzékeny SQUID-det (szupravezető quantum interferencia device), ami lényegében fluxus- feszültség átalakító. A SQUID két- vagy több egymáshoz gyengén csatolt szupravezető hurok, amelyek monorétegni oxiddal vannak elválasztva (Josephson átmenet). Egyik, a Josephson átmenettel kapcsolatos felfedezés, hogy a mágneses fluxus kvantált, és az elemi kvantum így írható fel:

$$\Phi_0 = \frac{2\pi\hbar}{2e} \cong 2.0678 \times 10^{-15} \text{ tesla} \cdot \text{m}^2$$

Ahol h a Planck állandó és e az elektron töltése.

Josephson volt aki először feltételezte, hogy nemcsak a normálvezető elektronok, de a szupravezető állapotban előálló Cooper párok is képesek tunnelezésre, ami a SQUID működésének az alapja. A kritikus (szupravezető) hőmérséklet alá lehűtve a mágneses fluxus csapdába esik a szupravezető hurokban. A szuperáram (i_{supra}) miatt a mágneses fluxus a Φ_0 többszöröse. Amikor Φ_0 változik a szupravezető hozzáigazítja i_{supra} -t a teljes fluxus kompenzálására, de I_{supra} nem képes kompenzálni a külső mágneses tér Φ_{extern} nagy változásait. Amikor az átmenet áramváltozása meghaladja a kritikus I_c -értéket a szupravezetés lokálisan megszűnik, és egy fluxuskvantum léphet be vagy távozhat a

szupravezető gyűrűből. Ezt a változást energiadisszipáció kíséri, mivel az átmenet rezisztív állapotban van, és ezt nagyon érzékenyen lehet detektálni.

A kritikus hőmérséklet alatti tartományban közvetlenül kiszámolható, hogy az átfolyó áramsűrűség

$$j = h\kappa/m|A||B|\sin(\delta B - \delta A),$$

Az egyenlet érdekes összefüggést mutat a két oldalról hozott kvantummechanikai fázisok különbsége és az átalagutató áram között. Ennek közvetlen kísérleti megjelenését tapasztalhatjuk a Josephson-effektusban (1962), ahol két szupravezető közötti oxidrétegen – ún. Josephson-átmeneten – elektronpárok alagutaznak át, és ezt árammérővel lehet mérni. Amíg az átfolyó áram a kritikus $h\kappa/m|A||B|$ érték alatt marad, ellenállás nélkül folyik át a Josephson-átmeneten, csak a $\delta B - \delta A$ kvantummechanikai fáziskülönbség hangolódik hozzá az áram nagyságához. Amint azonban a fenti maximumnál nagyobb áramot akarunk áthajtani, a szupravezetés megszűnik, az átmenet ellenállása véges értékre ugrik, a két oldal között feszültségesés lép fel. Még érdekesebb, amikor az oxidréteg egy zárt vezető hurkot szakít meg, amelyben mágneses fluxust hozunk létre: ilyenkor a körbezárt fluxus elhangolja a hullámfüggvény fázisát, amely az összefüggésnek megfelelően az alagutató áram periodikus változásához vezet. Ez ampermérővel mérhető, és így rendkívül érzékeny magnetométereket lehet készíteni.

A 2.2. ábrán (b) látható a SQUID felépítése, amely a mágneses tér akár egyetlen fluxus quantumját is képes mérni. Igen érzékeny eszköz, ahogy az alábbi összehasonlítás is mutatja, élőlények szerveinek működésével járó kis áramok- ill. az általuk keltett mágneses tér mérésére is alkalmas:

Szív mágneses tere: 10^{-10} T

Agy mágneses tere: 10^{-13} T

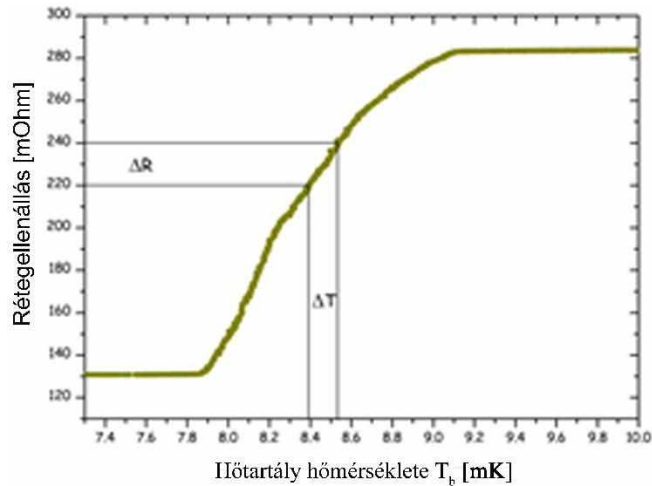
SQUID érzékenysége: 10^{-14} T

A SQUID lényegét jelentő Josephson átmenet felfogható feszültség-frekvencia átalakítóként is, pl.: 70 GHz frekvencián 145 μ V feszültségugrás (Saphiro step) mérhető rajta. A frekvenciamérés pontossága atomórával biztosítható, így a feszültségmérés is pontos. Mára elterjedtté vált a kvantummechanikai standard “Josephson voltage standard” amit a feszültség alapegységének a V-nak a definiálásához és méréséhez használnak. Ehhez integrált áramkörü technológiával többezer-, ill. több tízezer Nb/Al-oxid/Nb Josephson átmenet összeintegrálásával (Josephson array) 1 V ill. 10 V szabványos feszültségű eszközt hoznak létre, amelynek a stabilitásában újabban 10^{-19} pontosságot is elértek [17].

Saját kísérletek célja

A termokaloriméter elvén működő wolfram vékonyréteg detektorok fejlesztési munkái során az első céloom olyan W réteg kifejlesztése volt, termométer céljára, amely biztonsággal szupravezető

állapotba vihető az MPI 8 mK bázishőmérsékletű kriosztátjában. Ehhez TEM-mel vizsgáltam a W rétegek növekedési mechanizmusát és az egyes adalékok, szennyezők hatását a szerkezeti, morfológiai, valamint szupravezető tulajdonságokra. A második cél az volt, hogy a kriosztátban végzett szupravezető fázisátmenet tesztmérésekben meghatározzuk a zafír hordozóra készített W vékonyrétegek szupravezető állapotba való átmenetének elektromos ellenállás görbét (lásd 2.3 ábra), mert az dönti el, mennyire alkalmasak detektor készítésre. A harmadik cél az egyes detektor koncepciók összehasonlítása és működésének vizsgálata volt. Ehhez tesztméréseket végeztünk úgy, hogy mesterséges forrásból (^{55}Fe) származó lágy röntgen fotonokat detektálunk velük. Ide tartozik még a detektor rétegrendet ill. geometriát kialakító maratási technikák - kémiai és Ar-ionsugaras plazmamarás - a rétegek morfológiájára és orientációjára gyakorolt hatásának, valamint a litografált határátmeneteknek a TEM vizsgálata. Az eredmények alapján lehetővé vált a leghatékonyabb detektorkoncepció kiválasztása, továbbfejlesztése és megvalósítása.



2.3. ábra. A W-detektor réteg normal állapotból – szupravezető állapotba való fázisátmenetének tipikus görbéje.

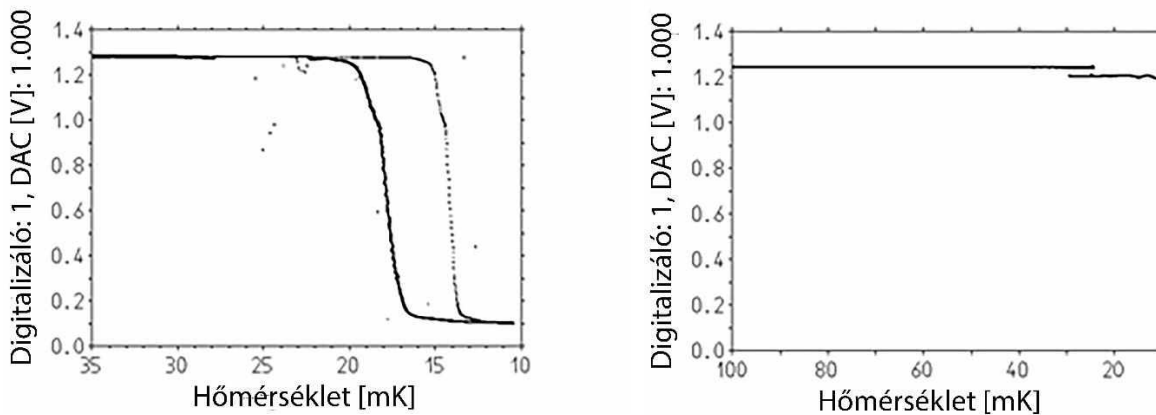
A W réteg túlhűtési problémája

A 2.3. ábrán a W-réteg normál vezető állapotból a szupravezető állapotba való fázisátmenet tipikus görbéje látható, amelyen a réteg hőmérsékletének kis változása markáns ellenállásváltozással jár, amit SQUID-del mérhetünk.

Tapasztaltuk, hogy noha a tömbi W kritikus hőmérséklete (T_c) 14 mK, és a kriosztátunk bázishőmérséklete 8 mK, gyakran mégsem sikerült elérni a réteg szupravezető fázisátmenetét. A 2.4. ábrán balra egy sikeresen végigvitt mérés szupravezető fázisátmeneti hiszterézise látszik, míg a jobboldali diagramon nem ment végbe a fázisátmenet a kriosztát bázishőmérsékletén. Ennek oka a túlhűtés, a normál állapotú fémekben a szupravezető fázis nukleációjával szembeni energiagát. Okozhatja néhány ppm magnészes (Ni, Fe, Co) szennyező jelenléte, kristályhibák hiánya, a nagy doménméret, illetve a hordozó - réteg közti misfit miatti feszültségtér energia [18, 19]. A túlhűtés megszüntetésének egy lehetőségét javasolta és kísérletileg igazolta a Holm-Meissner-féle

“proximity” effektus [20, 21] felhasználásával - W rúdhoz ponthegesztett Ti lemezzel - Buhrman és Halperin [22]. A túlhűtés tipikus jelenség az olyan I-es típusú szupravezetőknél, amelyeknek a T_c -je 100 mK alatt van. Az ilyen fémre - mint a wolfram is - jellemző alacsony kritikus mágneses tér H_c és extrém kicsi Ginzburg-Landau paraméter hozzájárul a túlhűtéshez [23].

A túlhűtés elkerülésének lehetőségei: (i) a helyi mágneses tér csökkentése, (ii) mágneses szennyezők eliminálása (iii) kristályhibák – mint a szupravezető fázis magképződési helyei – létrehozása és (iv) proximity effektus kihasználása, vagyis magasabb T_c -jű szupravezetővel való jó elektromos kontaktus létrehozása. Munkám során a fenti lehetőségek közül a vékonyrétegeknél alkalmazható hatékony megoldást kellett találnom a túlhűtés problémájára.

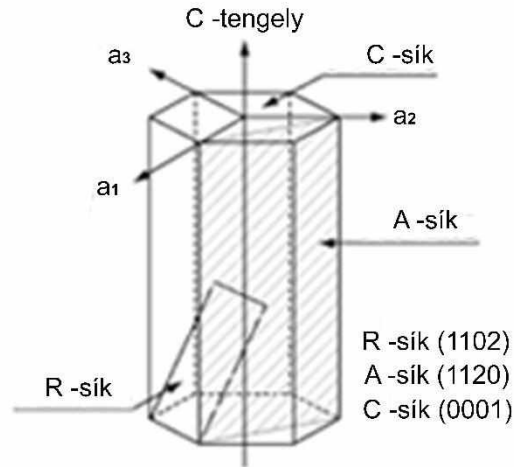


2.4. ábra (balra) W réteg szupravezető fázisátmenete hűtési-fűtési ciklusban. Jobbra, W réteg nem végbement fázisátmenete a bázishőmérsékletig hűtött kriosztátban. Az ok túlhűtés, a kristályhibák hiánya, kismennyiségű mágneses szennyező jelenléte, vagy zavaró mágneses tér jelenléte.

Elvárások a detektorban használt W rétegekkel szemben

Elvárások a detektor szupravezető W rétegével szemben: (i) a kritikus hőmérséklete T_c kevéssel fölötté legyen a kriosztát alaphőmérsékletének; (ii) a T_c -je a lehető legalacsonyabb legyen, mert alacsonyabb hőmérsékleten a detektor abszorber hőkapacitása kisebb, az érzékenység pedig nagyobb lesz; (iii) a rétegszerkezet, stabil legyen, hogy a detektor geometria kialakítása után, a többször ismételt szupravezető fázisátmenet következtében se változzék meg a T_c -értéke és meredeksége. Számításba kell itt vennünk a W rétegben a bcc mellett esetleg jelenlévő kismennyiségű A15 fázist is. Rosnagel és szerzőtársai [24] szerint a metastabil A15 (β -wolfram) szerkezetet szennyezők – elsősorban oxigén – stabilizálják, és erre alkalmasnak találták az oxigén-, vagy vízgőz bevitelt a W-réteg növesztése közben. Szisztematikus vizsgálatában Veeraseskera [25] egyrészt megmutatta, hogy a szobahőmérsékleten előállított β -wolfram idővel (6 hónap alatt) szobahőmérsékleten is átalakul a stabil α -wolframmá. Másrészt, UHV körülmények között a W getterhatására alapozva, folyamatos növesztés közben eljutott a β -wolfram rétegtől a kétfázisú $\alpha+\beta$ keveréken keresztül a tiszta α -wolframhoz, annak köszönhetően, hogy közben a vákuumrendszerből kitisztult az oxigén.

A hordozónak is meghatározó szerepe van a W-réteg mikroszerkezetére és szupravezető tulajdonságaira. A wolfram Al_2O_3 -on és Si-on eltérő orientációval és morfológiával növeszthető. Az 2.5. ábra a zafír ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) elemi celláját mutatja, amelynek r- síkján a wolfram megfelelő körülmények ($T > 400\text{ C}$) között epitaxiálisan növeszthető. A W- Al_2O_3 epitaxiánál a W-atomok helyettesítik az Al atomokat, és az oxigénhez kapcsolódnak, így alakul ki az első réteg, ami alapja a további orientált növekedésnek [26].



2.5. ábra. Zafír ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) elemi cellája. Az R -síkon a W epitaxiálisan növeszthető.

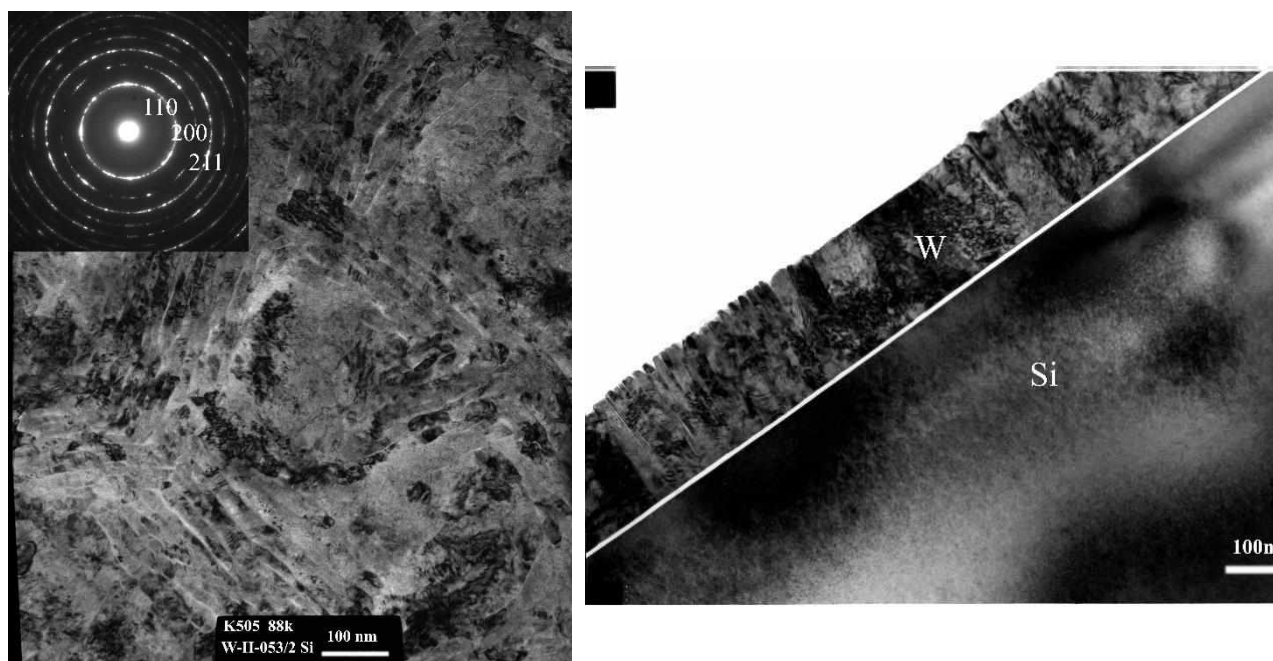
A misfit 10%, ami a 9%-os kritériumnál [27] ugyan nagyobb, tapasztalat szerint mégis megvalósítható az epitaxia.

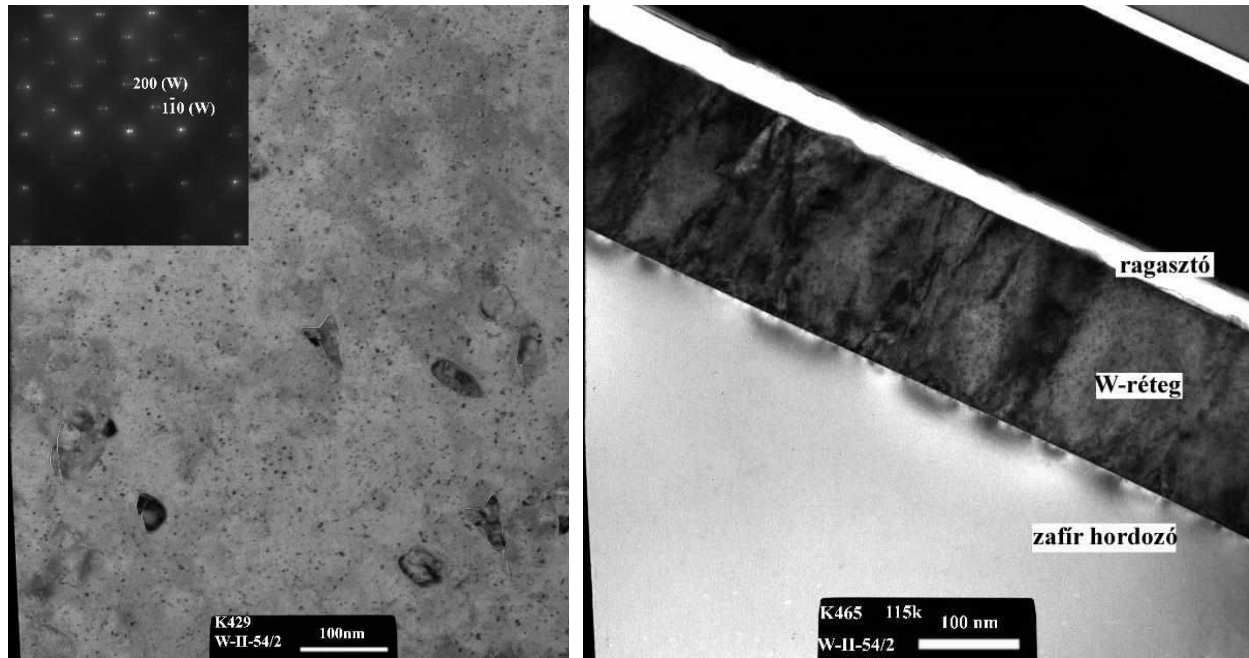
A szilícium és a W elemi cellánál ($a_{\text{Si}} = 0.543\text{ nm}$) ill. ($a_{\text{W}} = 0.3166\text{ nm}$) a misfit 42%, ami túl nagy illesztetlenség az epitaxia létrehozásához. Hasonlóan nagy, tehát messze van az ideálistól a zafír c-sík és a wolfram (111) rácsillesztetlensége.

Szupravezető részecskedetektor rétegek összehasonlító TEM vizsgálata

A szupravezető hődetektor célú W vékonyrétegeket elektronbombázásos párologtatással növesztettem UHV berendezésben $400\text{-}600\text{ °C}$ -on egykristály Si és Al_2O_3 (zafír) hordozóra. A Si hordozót natív oxid fedte. Szupravezető fázisátmenet csak a Si hordozóra növesztett W-rétegekben volt mérhető $\sim 14\text{ mK}$ hőmérsékleten, a zafír hordozóra növesztett rétegben viszont nem, le egészen $\sim 10\text{ mK}$ -ig. Amikor nem érhető el a szupravezető fázisátmenet, az vagy mágneses szennyező jelenlétére, vagy túlhűtésre utal. Az okok közül a mágneses szennyezőt kizártuk, mert total reflection X-rays fluorescence (TXRF) analízissel a zafíron levő mintán egyáltalán nem volt mérhető ilyen szennyező, míg a Si-hordozós mintán (amelyik átvihető volt szupravezető állapotba) igen kismennyiségű felületi szennyezést mértünk: Fe ($\sim 1 \times 10^{11}/\text{cm}^2$) és Cu ($\sim 2.5 \times 10^{11}/\text{cm}^2$). Tudvalevő,

hogy az ún. teljes reflexiós Rtg. fluoreszcens analízis (TXRF) ultra-kismennyiségű részecske, maradvány, ill. szennyeződés kimutatására szolgáló analitikai módszer sima felületeken. A nagyon kis vizsgálati szög miatt igen kevés, vékony szennyeződés is mintegy kumuláltan detektálható. A TXRF eredmény egyértelművé tette, hogy nem mágneses anyaggal való szennyeződés gátolja a szupravezető átmenetet. Maradt tehát a túlhűtés lehetősége, ami - mint fent kifejtettem - a doménmérettel (szemcsehatárok hiánya ill. jelenléte) és a határfelületi misfit energiával függ össze. Ennek tisztázására, a rétegek morfológiájának és szerkezetének meghatározására, keresztmetszeti és síkírányú TEM mintákat készítettem. Megjegyzem, hogy a törékeny hordozóra (zafír, Si) növesztett W-vékonyréteg síkmintákat jelen dolgozat módszertani fejezetében leírt vékonyítási módszerrel preparáltam [28].

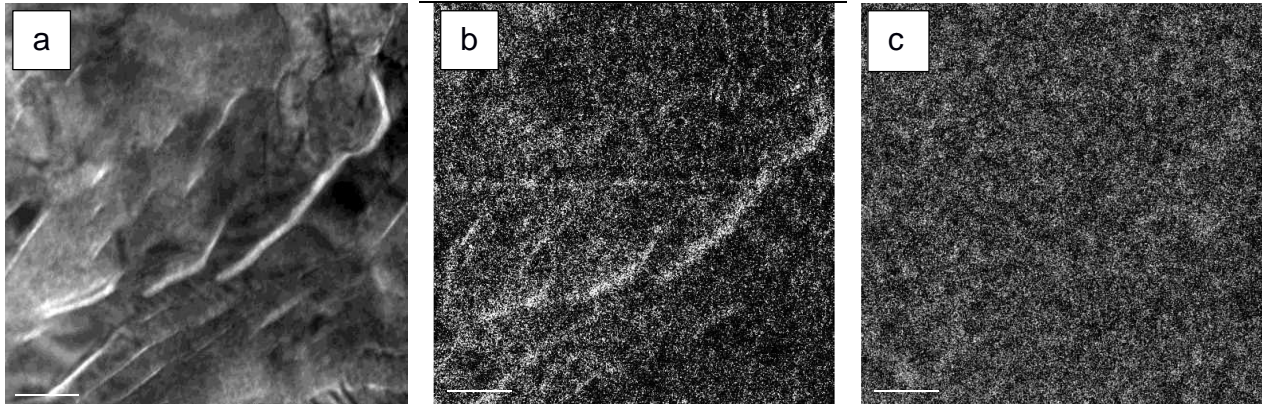




2.6. ábra. CO_2 beeresztés nélkül növesztett W-rétegekről készült TEM felvételek és határolt területű elektrondiffrakciók (SAED): fölül szilíciumra növesztett W réteg - balra síkírányú metszet ill. jobbra keresztmetszet -, amely keskeny lamellákkal határolt nagyobb szemcsékből áll. Alul balra epitaxiális egykristály bcc W-réteg síkírányú-, jobbra keresztmetszet zafíron, kevés eltérően orientált zárvánnyal. Az Al_2O_3 / W határon felfűződött, ívelt deformációs kontrasztsor egyértelműen mutatja jelentős misfit feszültség jelenlétét.

A 2.6. ábra $600\text{ }^\circ\text{C}$ -on ultravákuumban két különböző -Si, ill. Al_2O_3 - hordozóra adalékolatlanul növesztett W-rétegről készült síkírányú- és keresztmetszeti TEM felvételeket mutatja. Látható, hogy a kristályorientációt és a morfológiát alapvetően meghatározza a hordozó: natív oxiddal fedett szilíciumon (fent) polikristályos réteg alakult ki, amely lamellákkal körülvett nagyobb szemcsékből áll. Al_2O_3 -on (lent) epitaxiális bcc fázisú (α -wolfram) réteg nőtt, kevés mizorientált zárvánnyal. Tudjuk, hogy a Si hordozón nőtt lamellás, polikristályos W réteg szupravezető fázisátmenete végbement - a túlhűtés nem jelentkezett. Ennek magyarázatánál a következőket vettem figyelembe: a lamellákkal szabdaltnak polikristályos rétegben a doménméret jelentősen lecsökken, ami többek közt a misfit energiát csökkenti, adályozva ezzel a túlhűtést és elősegítve a szupravezető fázisátmenetet. Továbbá az irodalomból ismert, hogy az egykristályra és a nagyobb szemcsékre a bcc W, a lamellák a kristályhibák határait, valamint a szemcsehatárokat pedig az A15-ös W szerkezet jellemző [29, 30, 31]. A bcc W (α -W) szupravezető fázisátmeneti hőmérséklete $T_c=14\text{ mK}$, míg az A15 szerkezetű β -wolframé jóval magasabb, $T_c=3.2\text{ K}$. A 2.6. ábrán fent látható, valószínűleg A15-öt is tartalmazó kevert fázisú szerkezet eredő kritikus hőmérséklete a proximity effektus miatt is magasabb lehet a kristályhibamentes bcc wolframénál. A 2.6. ábra SAED felvétele csak bcc W fázist mutatott, annak alapján nem sikerült kimutatni az A15-ös szerkezetet. Az esetleges kismennyiségű A15 jelenlétének kimutatására (EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy)) technikát alkalmaztam,

amivel a lamellák határán várhatóan kimutatható az A15-öt stabilizáló oxigén jelenléte.



2.7. ábra a, b, c képen lamellás szerkezetű W-réteg ugyanazon területe látható különböző EELS üzemmódokban felvéve. (a) „zero-loss” EFTEM felvétel; (b) EELS oxigén elemtérkép az O_{532} eV veszteségi csúccsal készítve az (a) területről. A világosabb kontraszthoz nagyobb oxigén koncentráció tartozik: egyértelműen oxigén feldúsulás látható a szemcsehatárokon; (c) Szén elemtérkép a C_{284} eV veszteségi csúccsal készítve. C-dúsulás nem volt kimutatható a mintában.

A 2.7. (a) ábra síkirányú TEM felvételt mutat a Si-ra növesztett lamellás szerkezetű wolfram rétegről, illetve (b) oxigén elemtérképet ugyarról a területről az O_{532} eV EELS veszteségi csúccsal készítve. Az O- elemtérképen a szemcsehatárok mentén világos kontrasztú sáv húzódik, ami egyértelműen oxigénfeldúsulást mutat. Ahogy korábban tárgyaltuk a β -W fázist szennyezők pl. az oxigén stabilizálja, tehát a jelenléte közvetett bizonyítéknak tekinthető és valószínűsíti a kismennyiségű A15 wolfram fázis jelenlétét a szemcsehatáron. Ugyanakkor a C_{284} eV veszteséggel készített C- elemtérképen (2.8. c ábra) világos kontrasztú terület, vagyis kimondhatjuk, hogy szénfeldúsulás nincs a szemcsehatárokon.

A fenti összehasonlító TEM vizsgálat eredménye rávilágít arra, hogy kristályhibák, szemcsehatárok ill. egy esetleges második fázis jelenléte szükséges ahhoz, hogy végbemenjen a szupravezető fázisátalakulás, ill. elkerüljük a túlhűtést.

A detektorkészítéshez dielektrikum Al_2O_3 (zafír) abszorberre és az arra növesztett W rétegre volt szükségünk. A célom tehát olyan, zafírra növesztett W réteg előállítására volt, amelyben kristályhibák, szemcsehatárok vannak, és esetleg az α -wolfram mellett minimális mennyiségű β -wolfram is jelen van a szemcsehatárokon. Ilyen mikroszerkezet létrehozható a réteg növesztése során pl. szennyezők bevitelével, amelyek hibákat, szemcsehatárokat képeznek. A W getter-anyag, az oxigénaffinitása igen nagy. Emiatt a nehezen szabályozható-, igen kismennyiségű oxigén adalékolása is túl erős hatást – fokozott oxidációt – váltott volna ki. Ezért tiszta oxigén helyett egyéb adalékot kerestem. A wolfram és CO_2 reakcióját és W-oxid képződését tapasztalta Cardillo és kollégája magas hőmérsékleten vákuumban [32]. Ugyancsak W és CO_2 reakcióját mutatták ki 400- ill.600°C-on, ami W-oxid képződéssel és CO gáz felszabadulással jár, és ez arra utal, hogy a szén nem épül be a rétegbe

[33]. A mikroszerkezet módosítására néhányszor 10^{-8} mbar parciális nyomású CO_2 beeresztését találtam a legalkalmasabb megoldásnak a W réteg párologtatása közben. A CO_2 beeresztéssel módosított rétegben tehát várhatóan nemcsak a generált kristályhibák, szemcsehatárok, lamellák jelenléte (lévén ezek a szupravezető fázisátalakulás kiinduló helyei), de akár a CO_2 -ből származó oxigénnel stabilizált β -W (A15) proximity effektusa is kedvező hatású lehet a túlhűtés megakadályozásában.

CO_2 gázbeeresztéssel módosított W-rétegek

A W-rétegeket ultravákuumban növesztettem elektronsugaras párologtatással, egykristály zafír (-1 1 0 2) (r-sík) hordozóra. A hordozókat előkészítés - foszforsavas és királyvizes tisztítás - után a W párologtatás céljára dedikált UHV kamrában Ta-lapkályhára rögzítettem, majd a vákuumrendszer evakuációját elindítottam. 24-óra / 200°C -os kályházás, és a cseppfolyós nitrogénes csapda behűtése után a kamra nyomása tipikusan 8×10^{-11} és 4×10^{-10} mbar között volt. A hordozókat a Ta-lapkályhán átfolyó árammal 600°C -ra fűtöttem. Ezt követően túszelepen keresztül 2×10^{-8} mbar parciális nyomású CO_2 gázt vezettem a kamrába, majd elektronbombázásos forrásból 200 nm vastag W-réteget párologtattam a 600°C -os hordozóra 0.2–0.3 nm/s sebességgel [34].

A CO_2 adalékolás hatását a zafíron nőtt W-réteg mikroszerkezetére jól szemlélteti a 2.8. ábra. A minta azonos területének (a) világos- és (b) sötétlátóterű keresztmetszeti TEM felvételén jól látszik, hogy a módosított W réteg különböző orientációjú ~ 200 nm nagyságú szemcsékből áll, és polikristályos, szemben a 2.6. ábra alsó két képén bemutatott CO_2 gázbeeresztés nélkül készült egykristály W réteggel.



2.8. ábra. Al_2O_3 hordozón CO_2 beeresztés mellett növesztett W-réteg azonos területének (a) világos- és (b) sötétlátóterű keresztmetszeti TEM felvétele. A zafír tetején jól látható a különböző orientációjú kb 200 nm méretű szemcsékből álló, polikristályos W réteg.

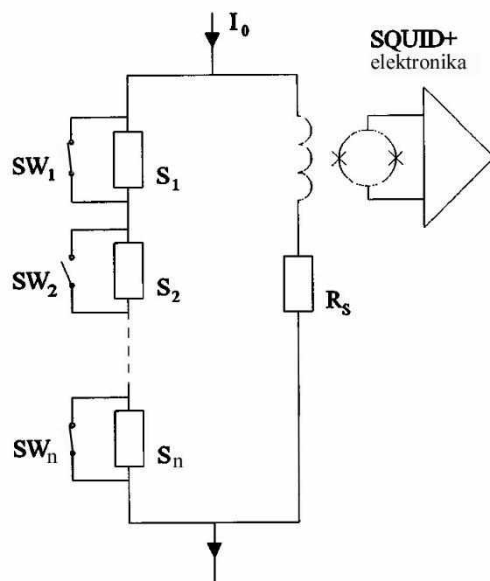
Az elektromos méréseink szerint a 2.8 ábrán látható, CO₂ adalékolással előállított polikristályos W rétegekben már biztonsággal létre tudtuk hozni a normál-szupravezető fázisátmenetet a 8 mK alapőmérsékletű kriosztátban (alább a 2.10 ábrában megmutatjuk), ezért a továbbiakban ezt az adalékolási technikát alkalmaztuk a zafír abszorberre növesztett szupravezető W-rétegek előállítására [34].

2.2 W rétegek szupravezető fázisátmenetének hatékony mérése szupravezető Ti vékonyréteg kapcsolók alkalmazásával

A detektorfejlesztés fontos lépése volt, annak megállapítása, hogy az elkészült egyes W rétegek mennyire alkalmasak termométer célra; milyen a normál- szupravezető-átmenet görbékük. A W vékonyrétegek szupravezető fázisátmenetét a MPI dedikált kriosztátjában (8mK alaphőmérséklet) SQUID-del mértük. Mivel abban az id ben még különleges eszköznek számított, a rétegek tesztelésére szánt kriosztátba csak egyetlen SQUID volt beépítve. A minta beszerelése, a kriosztát lehűtése, a mérés, majd a szobahőmérsékletre visszafűtés 3-napot vett igénybe. Elfogadhatatlannak találtam, hogy az egyszerre növesztett 4 db W-minta fázisátmenetének meghatározására nagyjából 12 munkanapra – több, mint két hétre volt szükség.

Új szupravezető kapcsoló konstrukció és hatékony áramköri megoldás

A mérés hatékonyságának fokozására, az irodalomban elsőként új, Ti réteg szupravezető kapcsoló készítését, és arra alapuló áramköri megoldást javasoltam, és alkalmaztam [35]: a SQUID mérőkörében több W mintát kapcsoltunk sorba, melyek mindegyikét szupravezető kapcsolóval hidaltuk át, és a kapcsolók beállításával kiválaszthattuk a mérni kívánt mintát. A szupravezető kapcsoló úgy készült, hogy Si ill. kapton hordozóra Ti vékonyréteget porlasztottunk, amiből fotolitográfiaival meandert alakítottunk ki és hőkontaktusban levő, elektromosan elszigetelt NiCr fűtőelemet szereltünk a hátoldalára. Normál vezető állapotában a Ti fajlagos ellenállása $54 \mu\Omega\text{cm}$, a kritikus hőmérséklete pedig $T_c = 400\text{mK}$. Ez a kritikus hőmérséklet a 8 mK bázishőmérsékletű kriosztátban kényelmesen kezelhető. Az egyszerű, árammal vezérelhető Ti-vékonyréteg szupravezető kapcsolókat a kriosztát hőcserélő egységére szereltük amelynek 200-300 mK közötti üzemi hőmérséklete ideális hőrezervoire-t jelentett, és a kapcsolót szupravezető állapotban tartotta. A Ti-meander átbillentésére a szupravezetőből a nagyellenállású normálvezető állapotba (átkapcsolás) a hátoldalán, vele hőkontaktusban, levő NiCr vékonyréteg fűtőelemet átfolyó árammal fűtöttük meg. Az új mérési elrendezés elvi kapcsolási rajza a 2.9. ábrán látható. A SQUID bemenő tekercsével sorbakapcsolt wolfram minták (S1, S2...Sn) mindegyikével egy-egy Ti-meander szupravezető kapcsolót (SW 1, SW2...SWn) kötöttünk párhuzamosan. A kapcsolók alapesetben “be” állásban (szupravezető állapotban) vannak, és söntölik a mintákat. A mérésre kiválasztott minta kapcsolóját “ki” állásba kapcsolva (fölfűtés 400 mK fölé, normálvezető állapotba) az áthidalás gyakorlatilag megszűnik és a minta mérhetővé válik (az ábrán S2). Megemlítem, hogy a kapcsoló “ki” állapotú vezetése elhanyagolható mérési hibát okoz, amelynek meghatározásához a következőket kell figyelembe venni: Az 500 nm vastag Ti vékonyréteg meander (kapcsoló) szobahőmérsékletű ellenállása zafíron $R > 450 \Omega$ míg kapton fólián $R > 800 \Omega$ volt.

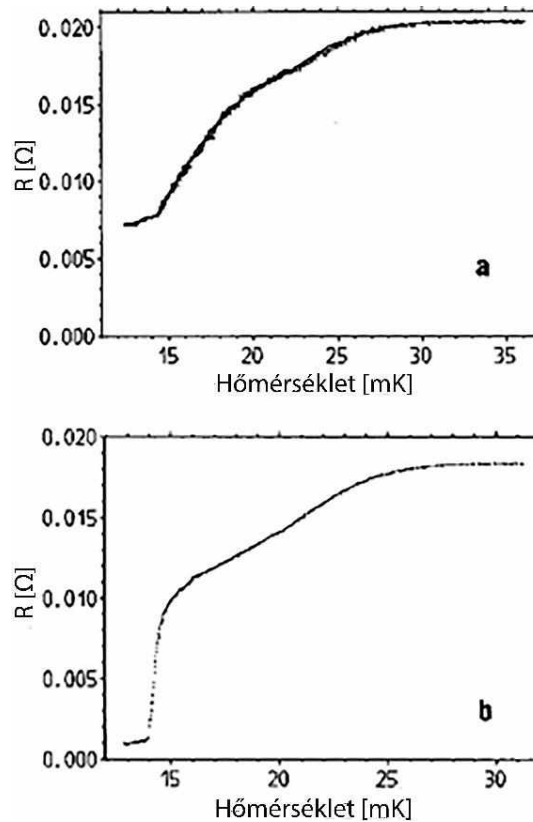


2.9. ábra. Saját mérési elrendezés több W vékonyréteg minta ($S_1 \dots S_n$) szupravezető átmenetének mérésére, egyetlen SQUID-del. A SQUID bemenő tekercsével sorbakapcsolt minták mindegyikére egy-egy szupravezető kapcsoló ($SW_1 - SW_n$) van kötve párhuzamosan. A kapcsolók alapesetben “be” állásában vannak (szupravezető állapot, 0 ellenállás), és söntölik a mintákat. A mérni kívánt minta kapcsolóját - jelen esetben SW_2 - Joule hővel melegítve “ki” állásba kapcsoljuk (normál vezető állapot, nagy ellenállás), a söntölés gyakorlatilag megszűnik és a minta - itt S_2 - mérhetővé válik.

A zafír hordozón levő Ti-meander mért maradék ellenállás aránya (Residual Resistivity Ratio) $RRR=6.7$ volt, míg kapton hordozón $RRR=2$ volt. Az RRR meghatározását 4-pontos méréssel, AC ellenálláshíddal végeztük úgy, hogy a mintákat folyékony héliumba merítettük, és a szobahőmérsékleti ellenállást elosztottuk a 4K-hőmérsékleten mért értékkel. A mérés szerint fenti kapcsolók (zafíron ill. kaptonon) ellenállása 4K-en 67Ω ill. 400Ω volt. Ezek a konkrét kapcsolók (SW_1 ill. SW_2) voltak párhuzamosan kötve S_1 ill. S_2 mintával a szupravezető fázisátmenet méréseknél. A két kapcsolónk közül SW_1 fűtőelemét $60 \mu A$ -, SW_2 fűtőelemét pedig $80 \mu A$ árammal fűtve tudtuk átvinni őket szupravezetőből normálvezető állapotba. Ez teljesen elhanyagolható hőterhelést okozott a kriosztátban. $20 m\Omega$ mintaellenállást figyelembe véve, a párhuzamosan kötött 67Ω -os normálvezető Ti meander miatt (ez a rosszabbik eset a 400Ω -hoz képest) az ellenállás mérés szisztematikus hibája – a párhuzamos kapcsolásból számolva - maximum $6 \mu\Omega$. Ez kevesebb mint 0.3 ezrelék hibát okoz a mérésben, ami elhanyagolható. Megjegyzem, hogy későbbi méréseknél ezt a mérési hibát is tovább tudtuk csökkenteni; kisebb Ti rétegvastagságot és finomabb meandert alkalmazva jóval nagyobb, $850-950 \Omega$ -os, ill. $1.8-2.1 k\Omega$ -os- ellenállású kapcsolókat készítettünk zafír- ill. kapton hordozón.

W vékonyréteg minták szupravezető fázisátmenetének mérése az új megoldással

Az új megoldás hatékonyságát, a szupravezető kapcsolókkal (SW1 és SW2) ellátott mérőkör működését, két W-vékonyréteg minta (S1) és (S2) szupravezető fázisátmenet-görbéjének mérésével demonstráltuk. A méréshez (S1) és (S2) mintákat egymással (és a SQUID-del) sorba kapcsoltuk, és velük párhuzamosan egy-egy Ti-vékonyréteg szupravezető kapcsolót kötöttünk. Ha SW2 kapcsoló szupravezet (zárt állapotú) és SW1 normálvezet (“nyitott állapotú”), ahogyan a 2.13. ábra mutatja, akkor S1 minta mérhető, a kapcsolók fordított állásánál pedig S2 minta mérhető. A két (a) és (b) minta hűlés közben mért, szupravezető fázisátmenetének görbéje a 2.10.a ill. b ábrán látható.



2.10. ábra. Az új áramköri megoldással mért szupravezető fázisátmeneti görbék zafír hordozóra párologtatott 200 nm vastag W vékonyréteg mintákon. Az S1 (a) és S2 (b) mintát egyazon kriosztát ciklusban, egyetlen SQUID-del, két szupravezető Ti-kapcsoló felhasználásával mértük.

A diagramból kiolvasható, hogy az S1 minta (a) elektromos ellenállása normál vezető állapotban kevéssel 20 mΩ fölött-, míg S2-é (b) kevéssel 18 mΩ fölött volt. Mindkét átmenet 30 mK hőmérséklet körül indul, és 14mK körül fejeződik be. Az ellenállásuk 0-fölötti értéke a Pb–Ag nyomókontaktus maradék ellenállásának, és a mintatartó vezetékai maradék ellenállásának tulajdonítható. S2 minta S1-nél meredekebb fázisátmenetet mutatott (2.10. b. ábra), ami 14 mK-nél gyakorlatilag teljesen lezajlott (a tömbi W átmeneti hőmérséklete 14~15 mK). Mindkét átmeneti

görbének van egy kevésbé és egy erősebben meredek tartománya, ami előnyösen kihasználható lehet, mert a W rétegből készített detektor munkapontja a célnak megfelelő meredekségű szakaszon választható meg.

Fentiek alapján megállapíthatjuk, hogy a javasolt szupravezető kapcsoló ill. áramköri megoldás a W vékonyréteg minták szupravezető fázisátmenetének a hagyományosnál jóval hatékonyabb tesztelését teszi lehetővé. Tudomásom szerint ez az első eset, hogy fűtőelemmel működtethető szupravezető kapcsolót készítettek, és arra használták, hogy egy kriosztát ciklusban, egyetlen SQUID-del egynél több minta szupravezető fázisátmeneti görbéjét mérjék meg.

A CO₂ beeresztéssel módosított szerkezettel, 262 g-os (kb 6 cm oldalú) zafír egykristály kockára növesztett CO₂-vel módosított W-rétegből kollégáim 1998-ban SPT detektort készítettek, és azt Gran Sasso-hegy alatti CRESST laboratóriumban üzembe állították a gyengén kölcsönható részecskék (WIMP) detektálására [36]. Ennek kivitele igen egyszerű volt, masszív Al₂O₃ abszorberből és a felületére vitt szupravezető W réteg termométerből állt, ahogyan azt a 2.2 a ábrán láthattuk.

Kitekintés

A sötét anyag mérésére szolgáló SPT detektorfejlesztés következő lépése volt az Al₂O₃ abszorber lecserélése CaWO₄-re, aminek megvalósítására már a müncheni ösztöndíjas időszakom után került sor. A kalcium wolframát szcintillátor kristály, ugyanis, a részecske abszorpciójakor a szupravezető termométer ellenállásváltozásának és a társult fényjelenségnek szimultán mérése lehetővé teszi a különböző részecskékölcsönhatások szétválogatását (pl. a neutronhátter és a WIMP egyszerű megkülönböztetését) [37]. Itt jegyzem meg, hogy a CRESST projekt első CaWO₄ abszorberkristályát javaslatomra Magyarországon a KFKI-ban növesztették, ahol a 90-es években magas színvonalú kristálynövesztési kapacitás állt rendelkezésre.

2.3 Röntgendetektorok fejlesztése összehasonlító TEM vizsgálatokkal

A WIMP kimutatására szolgáló szupravezető fázisátmenet detektorok mellett kétféle elven működő, összesen 3 fajta röntgendetektort vizsgáltam, kollégáimmal együtt.

- Al szupravezető alagútátmenet (Superconducting Tunnel Junction (STJ)) detektor.
- Fononkollektorral kiegészített szupravezető fázisátmenet termométer (Superconducting Phase Transition thermometer SPT) detektorok, azon belül kétféle ("A" és "B") rétegszerkezettel.

Az alumínium szupravezető alagútátmenet (Al-STJ) röntgendetektor fejlesztésében, a CRESST kísérlet keretében, a Müncheni Műszaki Egyetem Fizikai Intézetével együttműködve TEM vizsgálatokat végeztem és az eredményekről közös publikáció jelent meg [38]. A munkám gerincét képező szupravezető fázisátmenet (SPT) detektoroktól eltérő mérési elv (STJ) miatt azonban ennek

a munkának a részleteit jelen értekezésben nem tárgyalom. A következőkben röntgenfotonok detektálására alkalmas SPT detektorok fejlesztési munkáit ismertetem.

Szupravezető fázisátmenet termométer (SPT) Rtg. detektorok

A WIMP kimutatására szánt detektorral nem állt meg az eszközök fejlesztése, mert a részecskedetektáláson túl a szupravezető fázisátmenet termométer alapú detektor más célokra is felhasználható, célszerűen kisebb tömegű zafir-lapka abszorberrel. Ilyen a röntgensillagászatnál alkalmazható képalkotó röntgendetektálás úgy, hogy a fókuszterületet egyedi pixel detektorokkal, vagy ami kifinomultabb megoldás, nagyobb területű szupravezető fononkollektorral kombinált helykorrelált érzékelőkből álló detektorokkal fedik le. A Rtg. foton által a dielektrikum abszorberben keltett kvázirészecskék (nem termális fononok) ájutnak a termométerbe és energiájukat átadva a szabad elektronoknak, termalizálják azt. A termométerek jelét –a beérkezési időkülönbséget figyelembe véve- kombinált jelfeldolgozással helykorrelált adatként rögzítjük. Ez utóbbi koncepció előnye az érzékelők és a kiolvasó elektronikus csatornák számának csökkenése.

Jelen fejezetben az utóbbi koncepción alapuló helyérzékeny röntgendetektor fejlesztéséről lesz szó. Szupravezető kaloriméter detektor célra, a hőkapacitások, valamint a termikus- és elektromos zajok csökkentése érdekében nagyon alacsony kritikus hőmérsékletű szupravezetőt használunk: W ($T_c = 15$ mK). A Rtg. fotonok elnyelődnek a szupravezető rétegben és kvázirészecskéket keltenek, amelyeket az SPT-k detektálnak. Az alábbi detektor koncepció megköveteli a lehető legtöbb, nem termikus fonon összegyűjtését a termométerben anélkül, hogy azok az abszorberben termalizálódnának.

Detektor kialakítási koncepció

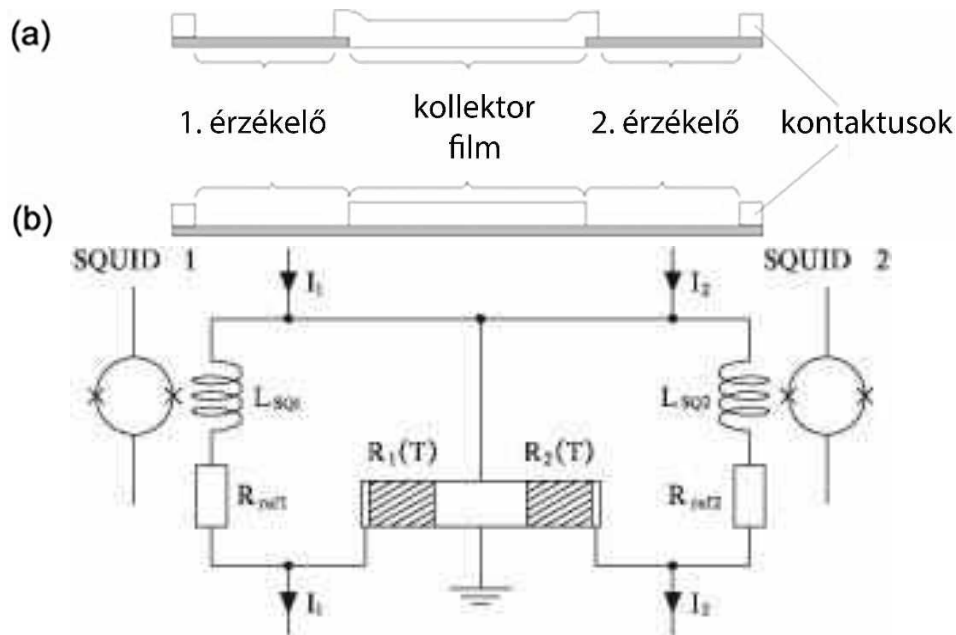
A fonongyűjtés időállandója fordítottan arányos a gyűjtőterülettel, ezért mérésre alkalmasabb a viszonylag nagy termométer, ugyanakkor a hőkapacitása befolyásolja a jelamplitúdót, emiatt pedig előnyös a méretének a csökkentése. Ez az ellentmondás feloldható úgy, hogy egy kis termométert nagy felületű, magasabb kritikus hőmérsékletű szupravezető fononkollektorral (Al ill. W-Al réteg) kombinálunk. A kollektorban a nagyenergiájú Rtg fononok hatására a Cooper-párok erősen gerjesztett kvázirészecskékre szakadnak. A kvázirészecskék - nagyfrekvenciás fononokat kibocsátva - nagyon gyorsan relaxálnak. Amíg e fononok energiája meghaladja a szupravezető energiagát kétszeresét, új kvázirészecskéket hoznak létre. A gát fölötti maradék gerjesztés miatt a kvázirészecskék csoportsebessége nem nulla, így diffúz módon terjednek a rétegben. Amint eléri a termométert, amelynek energiagátja eltűnik az átmeneti hőmérsékleten, átadják energiájukat a termométer szabad elektronjainak, és ezzel hőmérsékletemelkedést okoznak.

A hatékony részecskedetektor kifejlesztésére kétféle, fononkollektorral ellátott, detektor-felépítést javasoltunk, és hasonlítottunk össze, amelyeket fotolitográfiával alakítottunk ki. Ezek alkalmasak a fonon gyűjtőfelület növelésére anélkül, hogy növelnénk a termométer hőkapacitását és egyúttal a kölcsönhatás helykorrelált mérésére is alkalmasak [39, 40].

A részecskedetektor első "A" változata (9.a ábra) a hordozóra vitt téglalap alakú $1 \mu\text{m}$ alumínium diffúziós vékonyréteg tartományból áll, amihez kétoldalt szupravezető W-réteg termométerek

csatlakoznak. A 2.11. (a) ábra mutatja, hogy az $1\ \mu\text{m}$ vastag Al-filmet néhányszor $10\ \mu\text{m}$ hosszon átlapoltuk a termométerekkel így biztosítva a kvázirészecskék átjutását az alumíniumból a wolfram termométerbe. A 2.11. (b) ábrán a második “B” detektor felépítése látható. Itt a folytonos W réteg középső tartományát $1\ \mu\text{m}$ vastag Al kollektorréteg fedi. A keletkezett W/Al kettősréteg kritikus hőmérséklete a proximity effektus miatt kb. 1K (Al $T_c = 1.75\text{K}$), így szupravezető állapotban van, és diffúziós réteggént funkcionál. Ennélfogva csak a kettősrétegen kívüleső fedetlen W területek a termométerek, amelyek Al, vagy Au kontaktussal vannak ellátva.

Jelen fejezetben ezt a két detektorkonceptiót hasonlítjuk össze. Az Al réteg felvitele előtt a W-réteget kisenergiás Ar $-$ ionbombázással oxidmentesítettük és a geometriát fotolitográfiával és kémiai ill. ionsugaras maratással alakítottuk ki.



2.11. ábra. Korrelált impulzusok mérésére alkalmas kétféle (a), és (b) (“A”, ill. “B”) detektor koncepció vázlata, és alul (c) a mérési elrendezés kapcsolási rajza látható a két- mérőcsatorna illesztőtekerccseivel és a két SQUID-del.

Tesztmérések Rtg-fotonokkal

A szupravezető termométer Rtg-detektorok tesztmérései során a diffúziós réteget és vele a termométer egy kis részét besugároztuk ^{55}Fe Rtg-forrással. Az ^{55}Fe azon kevés radioaktív izotóphoz tartozik, amelyek bomlása lágy Rtg foton kibocsájtással jár és nem jár együtt γ -sugárzással. A bomlásakor K-elektron befogással (6 keV) stabil ^{55}Mn izotóp jön létre [41]. Amikor a viszonylag kisenergiájú röntgenfoton magában az Al ill. W/Al kollektor (diffúziós) rétegben abszorbeálódik helyi kvázirészecske populációt kelt, amely végigdifundál a rétegen a két termométerbe, és ott korrelált hőimpulzusokat vált ki. Az a Rtg-foton pedig, amelyik áthalad a diffúziós rétegen az alatta levő hordozóban elnyelődve nem-termikus fononokat kelt, amelyeket a diffúziós réteg gyűjt be. A

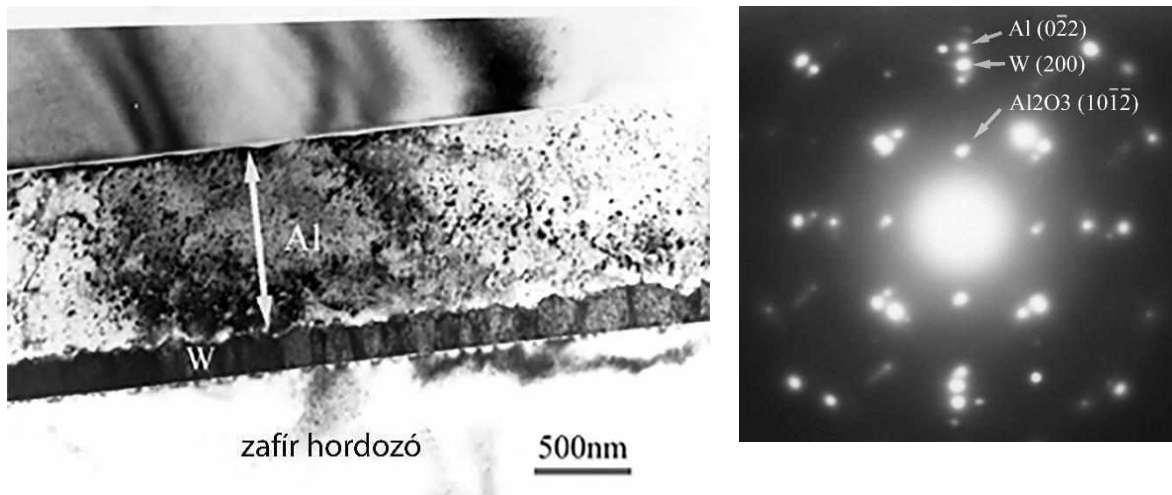
termométereket a két SQUID „olvassa” ki, a diffúziós réteg pedig mindkét termométer közös földkontaktusaként működik. A hőcsatolás úgy van megoldva, hogy a hordozó aranyozott hátoldala neki van szorítva a réz tartónak. A kvázirészecskék a keltési helytől (becsapódás) függően eltérő távolságról, időkülönbséggel jutnak el a termométerekig, amit a két SQUID mérőkörei külön mérnek, és helykorrelált adatként rögzítenek.

A két detektor hatékonyságát a tesztmérésekben eltérőnek találtuk. Egyrészt, a csak egyrétegű Al diffúziós rétegben a kvázirészecskék élettartama (0.1ms) nagyon rövid volt az elérhető leghosszabbhoz (9 ms) képest [39, 40]. Másrészt, a 2.11. a. ábrán mutatott két detektoroldal érzékenységét is eltérőnek találtuk. Az okok felderítésére a detektort felépítő W- ill. Al rétegeken, célzottan kiválasztott helyeken, ideértve a maratott detektor széleket is sík- és keresztmetszeti TEM vizsgálatot végeztem, és meghatároztam szerkezetüket és morfológiájukat a zafir-Al ill. W/Al határátmenetknél is [34].

Kémiai maratással kialakított “A” detektor TEM vizsgálata

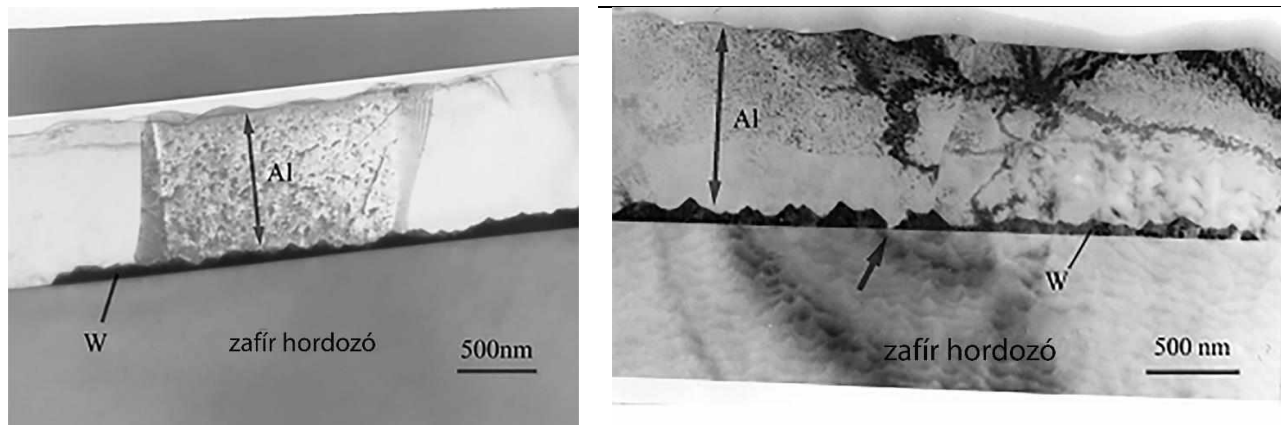
A keresztmetszeti TEM vizsgálatok rámutattak a detektor-geometria kialakítására használt maratási eljárás- és annak eredményeként az előállított diffúziós- és detektor réteg közti határátmenet minőségének, mikroszerkezetének fontosságára [34]:

A 2.12. ábrán a detektor központi részének TEM keresztmetszeti képe, és SAED-je látható, amely a W- és az egykristály Al réteg epitaxiális felfekvését mutatja: $(200) \text{Al} \parallel (020) \text{W} \parallel (01-12) \text{Al}_2\text{O}_3$, ill. $[0-22] \text{Al} \parallel [200] \text{W} \parallel [10-1-2] \text{Al}_2\text{O}_3$. A W-réteg felületi durvasága – ami növekedési morfológiának tudható be - elfogadható mértékű, tehát a termométer (W) és az abszorber (Al) réteg határátmenete jó minőségű, és fölötté az Al egykristályos. A W/Al kettősrétegben emiatt nem kell tartani jelentős kvázirészecske szóródástól, ill. jelvesztéségtől. Ugyanakkor az Al_2O_3 felületen az Al réteg polikristályos, 1 μm körüli szemcsemérettel, ahogyan a 2.13 ábrán látható.



2.12. ábra A detektor nem maratott részének TEM keresztmetszeti képe, és a hozzá tartozó SAED az egykristály Al réteg epitaxiális felfekvését mutatja a W-on. A W felületi érdessége a növekedési morfológiának tudható be.

A 2.13. ábrán az “A” verzió szerint kialakított baloldali- és jobboldali szupravezető W-detektor keresztmetszeti (XTEM) képe látható az átlapoló Al kollektorral együtt. A nedveskémiai maratással végzett litográfia következtében a W-réteg szabálytalanul – fűrészfogszerűen - maródott, helyenként meg is szakadt, ahogyan a nyíl mutatja a jobboldali képen.



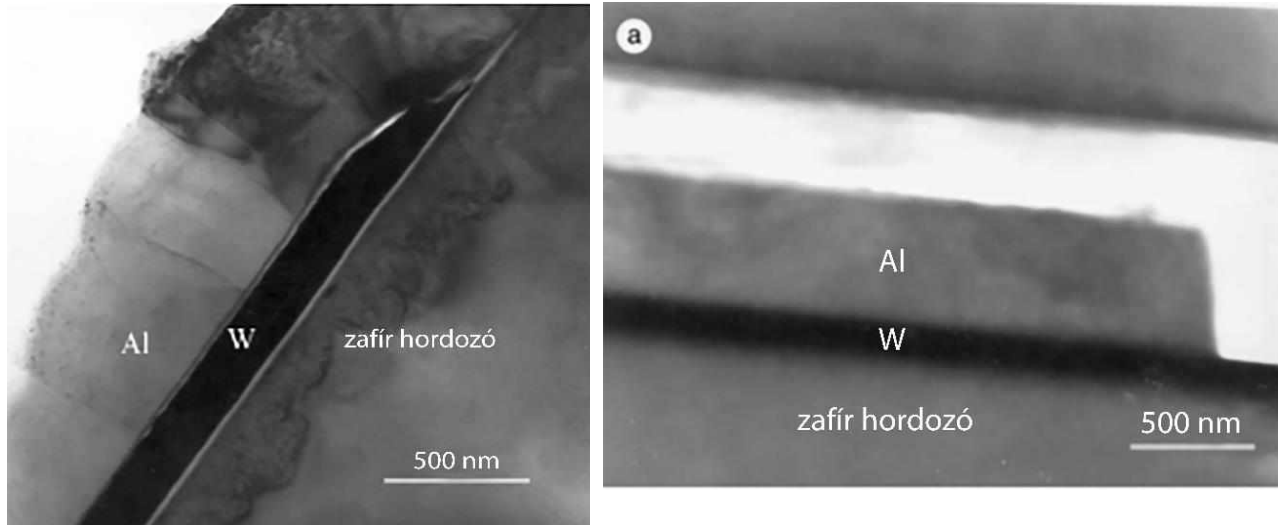
2.13. ábra. Szupravezető zafír/W/Al/ Rtg. detektor baloldali- ill. jobboldali W detektorának XTEM képe, a W/Al átlapolás tartományában. Tisztán látszik, hogy a nedveskémiai marás következtében a W-réteg a széleken cikkcakkosan maródott, sőt meg is szakadt (nyíllal jelölve a jobboldali képen).

Az erre a cikk-cakkos felületű W-ra növesztett Al kollektor réteg pedig – ellentétben az intakt W-ra növesztett réteggel - polikristályos. Ez a két detektoroldal a W/Al határfelületeken eltérő mértékű szóródást okozva lerontja a kvázirészecskék áthaladását, ami azután a korrelált jelben intenzitáscsökkenést és aszimmetriát okoz.

Ar-ionmarással kialakított rétegek TEM vizsgálata

A nedveskémiai marás mellett az Ar-ionmarás hatását is teszteltük a detektor-geometria kialakítására. A W réteg megőrzendő területeit fotorezisztivel borítottuk és a minta felületét Ar ionokkal bombáztuk 30° beesési szögnél. A W elporlódott a fedetlen területekről. Ezután lift off maszkon keresztül vittük fel az Al réteget. A 2.14. ábra XTEM képe mutatja, az ionmarással litografált W/Al átmenetet az “A” detektorban: (a) maga az Al réteg széle határozott, meredek éllel végződik, és (b) a W/Al határátmenet a W-réteg szélén sokkal jobb minőségű, egyenletesebb és meredekebb rézsűt mutat, mint azt fent a nedves kémiai maratásnál tapasztaltuk. Egyértelmű, hogy az ionmarással jobban kontrollálható az Al abszorber szélének és a W/Al határátmenetnek a kialakítása, és ezzel a megoldással kevésbé zavart, jól reprodukálható kvázirészecske transzport biztosítható a

határátmeneteken keresztül. A W-réteg eredeti (nem mart) felületén növesztett epitaxiális Al (2.12. jobboldali ábra) nyilvánvalóan megfelelő határfelületet biztosít a kvázirészecskék áthaladásához.

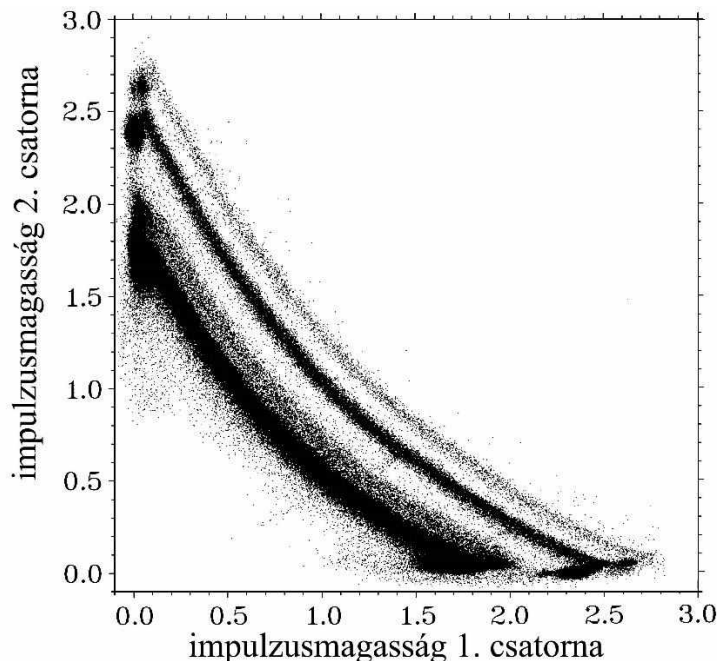


2.14. ábra. balra: Ionmarással litografált Al-W átlapolás XTEM képe az „A” típusú detektorban: A W/Al interfész a W-réteg szélén meredek és sima, de fölötte az Al réteg polikristályos. A jobboldali ábrán a „B” típusú detektor középső részén az ionmarással kialakított Al kollektor-széle látható. Az Al réteg egykristályos, ahogyan a 2.12. ábrán is láttuk.

A helykorrelált jelet adó szupravezető termométer detektorokon végzett TEM vizsgálattal megmutattam, hogy az ionmarással rézsűzött, símább és meredekebb W-szakasz sokkal kedvezőbb a kvázirészecske áthaladás szempontjából a kémiai martnál. A TEM eredmények önmagukban is egyértelműen a B-típusú detektor alkalmazása mellett szólnak.

B-detektor tesztelése ^{55}Fe lágy Rtg-fotonokkal

Az „A” detektor Rtg. besugárzásos méréseinél (itt nem közlöm) a kvázirészecske élettartama $\tau=0.1$ ms volt, ami meglepően kis érték. Ennek okát a detektor rétegszisztéma fenti transzmissziós elektronmikroszkópos, valamint reflexiós nagyenergiájú elektrondiffrakciós (RHEED) vizsgálatával sikerült megállapítani [34]: az Ar bombázás során a zafirfelület amorfizálódik, de a W-réteg nem, ezért a W-rétegen egykristályos Al nő, míg a zafír hordozón polikristályos lesz az Al, tipikusan $1\ \mu\text{m}$ körüli szemcsemérettel. Mindez a rövid W/Al átlapolás problémáival együtt a kvázirészecskék diffúzióját és W/Al határátmeneten való áthaladását akadályozza. A „B” detektornál ezzel szemben, a W-réteg folytonos az Al alatt és ezek a problémák nem jelentkeznek. Következésképpen a „B” detektorváltozat alkalmasabb konstrukció a rétegszisztéma, a határátmenetek és a rétegek minősége szempontjából.

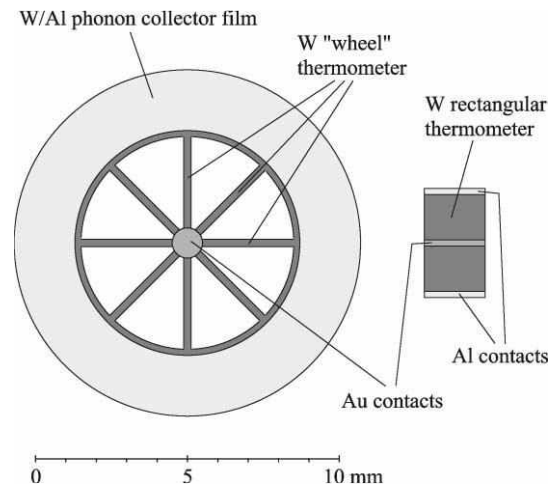


2.15. ábra. ^{55}Fe lágy Röntgenforrásból érkező fotonok keltette korrelált impulzusok csúcsmagasságai a 2.11. ábra szerinti kapcsolásban a „B” detektorral, két csatornán, SQUID 1 és SQUID 2-vel mérve.

A 2.15. ábra a korrelált impulzusmagasságok szórásdiagramját mutatja a „B” detektornál. A detektornál 2 mm hosszúságú W- Al kettősréteget használtunk diffúziós réteggént. A diagramban a nagyobb energiáknál látható két vonal az Mn $K\alpha$ és $K\beta$ röntgensugarak abszorpciójának tulajdonítható a W/Al kettősrétegben, a kisebb energiájú vonalak pedig a hordozó abszorpciójának. A vonalak görbülete tükrözi a kvázirészecske veszteségeket, amíg eljutnak a W-termométerbe. A veszteségek a nagynak számító 2 mm diffúziós távolságot figyelembe véve meglehetősen kicsik. A helykorrelált jelek impulzusmagasságaiból kiszámítható az egyes események energiája és helyzete [42]. A csík közepén levő 0,25 mm hosszú szakaszon belül 149 eV (FWHM) energiafelbontást kaptunk 6 keV röntgensugárzásnál W/Al rétegben, ami megfelel 50 μm térbeli felbontásnak. A diagram közel konstans vonalszélességeiből következik, hogy az energiafelbontás közel állandó a sáv teljes hosszán. A korrelált impulzusok szórásképéből további paraméterek is meghatározhatók, úgymint a kvázirészecske diffúziós hossza, diffúziós állandója, és élettartama. Ezek számításait kollégáim végezték, a részletes leírásuk ezekben a közleményekben található: [39, 40].

Fokozott hatékonyságú Rtg. detektor konstrukció

A TEM vizsgálati- és a lágy rtg. foton kölcsönhatás mérési eredményeinek alapján konstruáltuk a 2.16. ábrán baloldalon látható, kerék alakú W/Al kettősréteg kollektorral növelt gyűjtőfelületű detektor- geometriát, amelyben a W-termométer összfelülete 6 mm^2 [40].



2.16. ábra. A kétféle teszt-detektor felépítése: A termométerek sötétszürkén vannak ábrázolva. A bal oldali detektorban a küllők és a kerék belső pereme jelenti a termométert, amelyet a W/Al fonon kollektor vesz körül amely - mivel szupravezető - homogén potenciált biztosít a kerék teljes területén. A termométer területe (6 mm^2) megegyezik a jobboldali téglalap alakú termométerével. A kerékszerkezet teljes területe, beleértve a fonon-kollektort is a 10-szerese a téglalapénak.

Az így elkészített detektort ^{55}Fe lágy Rtg-nel sugároztuk be. A mérési eredmények szerint 18-szoros jelamplitudó növekedést értünk el a 2.16. ábrán jobboldalon látható szintén 6 mm^2 felületű “hagyományos” W-termométerhez képest. Ez igazolta a koncepciót, hogy kis termométert nagy felületű, magasabb kritikus hőmérsékletű szupravezető fononkollektor réteggel érdemes kombinálni. A kvázirészecske élettartama és a diffúziós állandó megkerülhetetlen paraméterek, amelyek meghatározzák a detektor fejlesztés lehetőségeit. A W szupravezető fázisátmeneti termométert használva szenzorként és W/Al kettős réteget diffúziós réteggént, 2 mm-t meghaladó kvázirészecske diffúziós hosszát, és $D = 2,5 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ diffúziós állandót, valamint $\tau = 9 \text{ ms}$ kvázirészecske élettartamot mértünk [39, 40]. Ez ismereteink szerint a valaha megfigyelt leghosszabb kvázirészecske élettartam, ami nagyon előnyös a nagyfelületű kollektorral ellátott detektorok alkalmazásánál.

ÖSSZEFOGLALÁS

2. 1 Tézis

A világegyetemben feltételezett “Sötét Anyag” nagyenergiájú (0.7-1.5 MJ), gyengén külsönható, tömeggel rendelkező részecskéinek (WIMP) kimutatására zafír abszorberre vitt wolfram vékonyréteg szupravezető fázisátmenet (SPT) detektorokat fejlesztettem. A W szupravezető fázisátmenetét gátló túlhűtés elkerülésére, rétegnövesztés közben, CO_2 gázbeeresztéssel módosítottam a W-réteg mikroszerkezetét. A túlhűtést okozó misfit

feszültségtér energia lecsökkent, a fázisátmenet végbement, ami biztosította az eszköz működését [34 (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 –csúcsotkelt. 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 zafir 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 [43, 44]. 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 részecskedetektort 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 [35 (S8)]. A méréshez Ti vékonyréteg meander alapú szupravezető kapcsolót készítettem, ami hátoldali fűtőelemmel a szupravezető állapotba ki-be billenthető ($T_c = 400\text{mK}$). 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 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 fázisátmenet részecskedetektorok 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, a hatékonyabb detektálás érdekében, szupravezető Al, ill. W/Al diffúziós kettősréteg alkalmazásával megnövelhető a R_{tg}. fotonok gyűjtőfelülete anélkül, hogy megnövelnénk 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 [38, 34, 39, 40 (K6, S7, S9, S10)]. M kódés közben a ⁵⁵Fe forrásból érkező lágy R_{tg}. fotonok abszorbeálódnak a zafir 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 rétegtrendtől és az alkalmazott maratási technikától függően. Keresztmetszeti TEM vizsgálattal 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 rétegnak. Az eredmények alapján továbbfejlesztett W/Al kettősréteg fononkollektorral felszerelt SPT detektorunkkal az azonos területű hagyományos W termométerhez képest 18-szoros jelintenzitást értünk el.

Irodalomjegyzék

- [1] Zwicky, F. (1933), "Die Rotverschiebung von extragalaktischen Nebeln", *Helvetica Physica Acta*, **6**: 110–127
- [2] Zwicky, F. (1937). "On the Masses of Nebulae and of Clusters of Nebulae". *The Astrophysical Journal*. **86**: 217.
- [3] de Swart, J. G.; Bertone, G.; van Dongen, J. (2017). "How dark matter came to matter". *Nature Astronomy*. **1** (59): 0059.
- [4] Trimble, V. (1987). "Existence and nature of dark matter in the universe" : *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*. **25**: 425–472
- [5] G. Bertone, *Particle Dark Matter* (Cambridge University Press, Cambridge, 2010)
- [6] Bogdan Povh, Klaus Rith, Christoph Scholz, Frank Zetsche, Werner Rodejohann: *Particles and Nuclei*, Series ed: Sadri Hassani Illinois, USA, W.J. Munro Kanagawa Japan, Richard Needs Cambridge, UK, William T. Rhodes Florida, USA, Martin Stutzman Garching, Germany, Andreas Wipf Jena, Germany (2017) © Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1995, 1999, 2002, 2004, 2006, 2008, 2015, ISBN 978-3-662-46320-8, DOI 10.1007/978-3-662-46321-5
- [7] Gaitskell, Richard J. (2004). "Direct Detection of Dark Matter". *Annual Review of Nuclear and Particle Science*. **54**: 315–359.
- [8] <https://www.cresst.de/>
- [9] https://en.wikipedia.org/wiki/Cryogenic_Rare_Event_Search_with_Superconducting_Thermometers
- [10] Clarke, John, "SQUIDS", *Scientific American* 271, #2, August 1994, p 46.
- [11] <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/Solids/solref.html#rohlf>
- [12] 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. , 16 p. (2001)
- [13] Debye, Peter (1912). "Zur Theorie der spezifischen Waerme". *Annalen der Physik (in German)*. **39** (4): 789–839. Bibcode:1912AnP...344..789D. doi:10.1002/andp.19123441404.
- [14] M. Sisti et al., *Nucl. Instr. and Meth. A* 444 (2000) 312.
- [15] Meier, O; Bravin, M; Bruckmayer, M; Di Stefano, P; Frank, T; Loidl, M; Meunier, P; Probst, F; Safran, G; Seidel, W et al.: Active thermal feedback for massive cryogenic detectors, *NUCLEAR INSTRUMENTS & METHODS IN PHYSICS RESEARCH SECTION A-ACCELERATORS SPECTROMETERS DETECTORS AND ASSOCIATED EQUIPMENT* 444 : 1-2 pp. 350 (2000)
- [16] F. Pröbst, *et al. J. Low Temp. Phys.*, 100 (1995), p. 69
- [17] E.O. Göbel, U. Siegner: *Quantum metrology: Foundation of units and measurements*, 2015 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA Boschstr.12 69469 Weinheim, Germany

-
- [18] 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
- [19] 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
- [20] Holm, R.; Meissner, W. (1932). "Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium. XIII". *Z. Phys.* 74 (11–12): 715.
- [21] Meissner, H. (1960). "Superconductivity in contacts with interposed barriers". *Phys. Rev.* 117 (3): 672–680. Bibcode:1960PhRv..117..672M. doi:10.1103/physrev.117.672.
- [22] R. A. Buhrman and W. P. Halperin: The Elimination of Supercooling in Superconductors by the Proximity Effect: New Bounds on T_c for Mg, Ag, and Au, *Journal of Low Temperature Physics*, Vol. 16, Nos. 5/6, 1974
- [23] De Trey, P., Gygax, S., & Jan, J.-P. (1973). Anisotropy of the Ginzburg-Landau parameter κ in NbSe₂. *Journal of Low Temperature Physics*, 11(3-4), 421–434. doi:10.1007/bf00656561
- [24] Rosnagel, Noyan, and Cabral, Jr.: Phase transformation of thin sputter-deposited tungsten films at room temperature, *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. 20, No. 5, 2002
- [25] Weerasekera, I. A., Shah, S. I., Baxter, D. V., & Unruh, K. M. (1994). Structure and stability of sputter deposited beta-tungsten thin films. *Applied Physics Letters*, 64(24), 3231–3233.
- [26] Souk, J. H., O'Hanlon, J. F., & Angillelo, J. (1985). Characterization of electron-beam deposited tungsten films on sapphire and silicon. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 3(6), 2289–2292.
- [27] R.W. Vook Epitaxy and misfit dislocations in large misfit systems *Thin Solid Films* 64,91 (1979)
- [28] 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. 308-314. (2002)
- [29] Hartmann, H., Ebert, F., & Bretschneider, O. (1931). Elektrolysen in Phosphatschmelzen. I. Die elektrolytische Gewinnung von alpha- und beta-Wolfram. *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 198(1), 116–140.
- [30] Kiss, A. B. (1998). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 54(3), 815–824.
- [31] Arita, M., & Nishida, I. (1993). Tungsten Films with the A15 Structure. *Japanese Journal of Applied Physics*, 32(Part 1, No. 4), 1759–1764. doi:10.1143/jjap.32.1759
- [32] Cardillo, M. J., & Look, Y. (1977). The reaction of tungsten with CO₂ and D₂O at high temperatures and low pressures. *Surface Science*, 66(1), 272. doi:10.1016/0039-6028(77)90412-5
- [33] *Avances in Catalysis and Related Subjects Volume V.* ed.: W.G. Frankenburg, Academic Press New York, London (1953)
- [34] 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
- [35] 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, 2815-2817. (1999)
- [36] Angloher, G., Bruckmayer, M., Bucci, C., Bühler, M., Cooper, S., Cozzini, C., et al (2002). Limits on WIMP dark matter using sapphire cryogenic detectors. *Astroparticle Physics*, 18(1) 43-55.
- [37] M. BRAVIN ET AL: THE CRESST DARK MATTER SEARCH *ASTROPARTICLE*

PHYSICS VOLUME 12, ISSUES 1–2, OCTOBER 1999, 107-114

- [38] 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. , 16 p. (2001)
- [39] 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 & METHODS IN PHYSICS RESEARCH SECTION A-ACCELERATORS SPECTROMETERS DETECTORS & ASSOCIATED EQUIPMENT* 444: 1-2 pp. 293-295. (2000)
- [40] Loidl, M., Cooper, S., Meier, O., Pröbst, F., Sáfrán, G., Seidel, Uchaikin, S. (2001). Quasiparticle diffusion over several mm in cryogenic detectors. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 465(2-3), 440–446.
- [41] Danilin, L. D., Lobov, S. I., Pavlova-Verevkina, A. I., & Tsukerman, V. A. (1966). Radioactive soft x-ray source for physical research, technology, and medicine. *Soviet Atomic Energy*, 21(2), 745
- [42] P. Colling et al., *Nucl. Instr. and Meth. A* 354 (1995) 408.
- [43] 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
- [44] 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

3. KÉT-ÉS HÁROMALKOTÓS VÉKONYRÉTEGEK ÖSSZETÉTELFÜGGŐ TULAJDONSÁGAINAK VIZSGÁLATA EGYMINTA ELVŰ MIKROKOMBINATORIKÁVAL

Ebben a fejezetben bemutatom a saját ötlet alapján Transzmissziós Elektronmikroszkópos (TEM) ill. egyéb analitikai-spektroszkópai technikákra kidolgozott és szabadalmaztatott egyminta elvű mikrokombinatorikus vékonyréteg-vizsgáló módszert, továbbá ismertetem az alkalmazási lehetőségeit és a vele elért főbb eredményeket.

A kombinatorikus kémia módszere

A kombinatorika a véges halmazokkal kapcsolatos elmélet, (szó szerinti jelentése „kapcsolástan”) a matematikának az az ága, amely egy véges halmaz elemeinek bizonyos szabályok szerinti kiválasztásának, csoportosításának sorbarendezésének lehetőségeit tanulmányozza [1].

A kombinatorikus megoldások fontos szerepet töltenek be mindennapi életünkben, lépten nyomon, ösztönösen is, alkalmazzuk őket azért, hogy egyszerűbben, időt-, fáradságot-, költséget kímélve oldjuk meg a feladatainkat. A kombinatorika átgondolt alkalmazásával lecsökkenthetjük a céljaink eléréséhez szükséges erőfeszítést, időt és költséget; eredményesebbé tehetjük a kutatómunkát -lásd kombinatorikus kémia.

A kombinatorikus kémia alapelve, hogy nagyszámú eltérő tulajdonságú vegyületet (minták halmaza, vagy “gyűjtemény”) állítunk elő, majd ebből kiválogatjuk a számunkra előnyös tulajdonságúakat [2, 3]. A gyűjtemény létrehozása akkor hatékony, ha a minták sokaságát egyetlen kísérletben, valamilyen szisztéma szerint változó előállítási paraméterrel szintetizáljuk. Előnyös, ha a “gyűjteményből” a hasznosakat megfelelő, hatékony technikával - pl. csoportosítással, automatikus méréssel, stb. - válogatjuk ki. A kombinatorikus kémia módszereit számos tudományágban lehet alkalmazni. Ezzel az orvostudományban, gyógyszerkutatásban és vegyészetben igen elterjedt technikával egy kísérletben nagyszámú mintát készítenek különböző összetétellel. Hátránya, hogy az esetenként szintetizált akár 40000 vegyület túlnyomó része haszontalan, és a hasznosak kiválogatása sziszifuszi feladatot jelenthet [4].

Az első publikált, gyakorlatban alkalmazott kombinatorikus megoldás a Dorfman javasolta csoportosított tesztelés volt 1943-ban, amit a II. Világháborúban a besorozandó USA katonák tízezeinek vizsgálatánál alkalmaztak [5]. Ki akarták szűrni a populációban csupán néhány tízezreléknyi gyakorisággal előforduló szifiliszes egyedeket. Ahelyett, hogy egyenként végigmérték volna, százasaival összeöntötték a levett vérmintákat, így első körben tízezer helyett csak 100 mérést kellett elvégezni. Az ismerten alacsony előfordulás miatt csupán néhány mintacsoportban volt jelen az antigén, és második körben csak ezen érintett csoportokba tartozó 100-100 emberrel kellett egyenként is elvégezni a tesztet. A kombinatorikus megoldással, tehát tízezer helyett néhány százra redukálták a mérések számát, mégis minden fertőzött egyedre kiszűrtek. Ez óriási idő- és költségmegtakarítást jelentett. A példában az adathalmaz létrehozása egyedi gyűjtéssel (vérvétel), az érdekes minták hatékony kiválogatása a gyűjteményből tudatos csoportosítással (group testing) történt. Dorfman érdeme, hogy meghatározta az optimális csoportosítás mértékét. Munkája jól példázza a kombinatorikus megoldás előnyét a kutatómunkában amivel a hagyományos, egyedi

vizsgálatokhoz képest akár 1-2 nagyságrenddel kevesebb költséggel és erőfeszítéssel érhetjük el a kívánt eredményt.

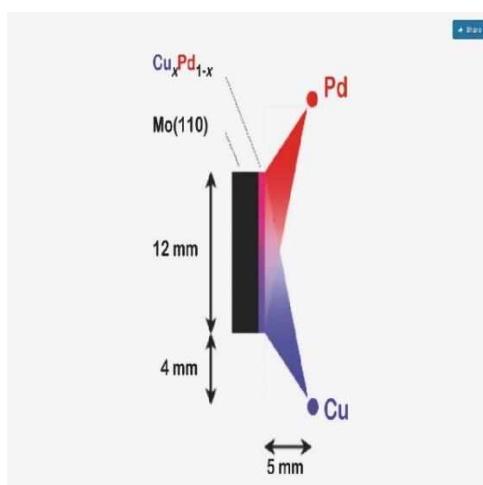
Kombinatorikus megoldások az anyagtudományi- és vékonyrétegekutatásban

A kombinatorikus módszerek fejlődését, az anyagtudományon belül, a vékonyrétegek transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) vizsgálata szempontjából tekintem át. Habár a kombinatorikus megoldások alkalmazhatók számos rétegelőállítási paraméter (hőmérséklet, maradékgáz nyomás, növekedési sebesség, stb.) hatásának a vizsgálatára is, itt elsősorban a kétkomponensű vékonyréteg rendszerek tulajdonságainak összetétel-függését tárgyalom.

A kétkomponensű anyagrendszerek fizikai-kémiai, szerkezeti tulajdonságait, a bennük fellelhető fázisokat alapvetően meghatározza az alkotóik aránya. Tömbanyagok esetében az egyensúlyi fázisdiagramok szinte teljes adatbázisa rendelkezésünkre áll, ami tartalmazza az összetétel és hőmérséklet függvényében előálló fázisokat [6]. A vékonyrétegek viszont nem egyensúlyi rendszerek, bennük az egyensúlyi fázisokon túl számtalan nem egyensúlyi-, metastabil-, és instabil-fázis létezhet. Ezeknek eddig a töredékét sem azonosították; rájuk vonatkozó adatbázisok nem léteznek.

A kémiai összetételnek a kétkomponensű rendszerek – köztük vékonyrétegek - tulajdonságaira gyakorolt hatását hagyományosan úgy vizsgálják, hogy A és B komponensből, egyedi kísérletekben, eltérő összetételű mintákat szintetizálnak, majd ezeket egyenként vizsgálják. Ez alacsony hatékonyságú, rengeteg kutatómunkát, és időt igénylő, költséges megoldás. Vékonyrétegekben különösen kilátástalannak tűnő feladat, az ha az anyagtulajdonságok széles összetétel-tartományra kiterjedő teljes adatbázisát szeretnénk összeállítani.

Az egyedi mintaelőállításnál lényegesen hatékonyabb megoldást javasolt Hanak 1970-ben; az ún. “többs minta elvű” (multiple-sample concept) kombinatorikus mintakészítést [7], ami voltaképpen a kombinatorikus kémia anyagtudományi adaptációja. Itt ahelyett, hogy minden egyes mintát külön kísérletben szintetizálnának, valamely paraméter változtatásával nagyszámú, eltérő tulajdonságú egyedi mintát állítanak elő egyetlen kombinatorikus kísérletben. Ez nyilvánvalóan megnöveli a mintaelőállítás hatékonyságát, de sajnos nem növeli meg a vizsgálatokét.



3.1. ábra Az eltolt pozícióban lévő Pd- ill. Cu forrás anyagárama változó összetételű Pd-Cu réteget hoz létre a Mo hordozón (Gellman nyomán). TEM vizsgálati szempontól ez “többs minta elvű” megoldás.

Jellegzetes kombinatorikus anyagtudományi példa Gellman és munkatársai munkája (3.1. ábra) amelyben 1.2 x 0.5cm-es Mo hordozón változó összetételű Cu-Pd vékonyréteg mintát növesztettek [8]. A hordozó átellenes végei közelében elhelyezett két forrás anyagfluxusa a forrásoktól mért távolságtól függően változó koncentrációt hoz létre a hordozó mentén lerakódó rétegben. Így egyszerre sokféle összetétel jelenik meg, és lesz vizsgálható egy mintán belül. Megjegyzem, hogy bár a mintaelőállítás hatékony, a “gyűjtemény” kezelése, mérése nehézkes, a minta felépítése nem “felhasználóbarát”: TEM vizsgálat szempontjából Gellman módszere “többminta elvű” megoldás, hiszen csak számos egyedi mintára bontva, sok mintapreparálás után vizsgálható. A kísérleti elrendezésből fakadóan nehéz meghatározni a koncentráció-változás profilját, ami megnehezíti a mérést, és mivel a források átszórnak a hordozó átellenes végére is, a minta nem fogja át a teljes összetétel-tartományt. Emellett biztosan hiányzik a tiszta Pd ill Cu. Ezért a teljes vizsgálathoz a hiányzó koncentráció tartományokat lefedő további mintákat kell készíteni. A fenti fogyatékoságok megnehezítik a különböző analitikai módszerek – különösen a TEM - alkalmazását a minta koncentrációfüggő tulajdonságainak meghatározásában.

Vékonyrétegek mikroszkópos vizsgálatában alkalmazott kombinatorikus módszerek

A modern elektronikus eszközök, integrált áramkörök, mikroprocesszorok, számítógépek túlnyomórészt vékonyrétegekből épülnek fel, amelyek tulajdonságaiban meghatározó tényező a komponenseik aránya - az összetétel. Ugyanez érvényes a mechanikai, a korrózióvédő, vagy az optikai célú vékonyrétegekre is. Mindez a vékonyrétegek hatékonyabb előállítására, szerkezeti-fizikai-kémiai tulajdonságainak mérésére, összetétel-függésének feltárására és az adatbázisba gyűjtésére ösztönzi a kutatókat. A vékonyrétegek tulajdonságait elsősorban az elemi összetételük és mikroszerkezetük határozza meg, amelyek mérése jellemzően mikroszkópos technikákkal lehetséges.

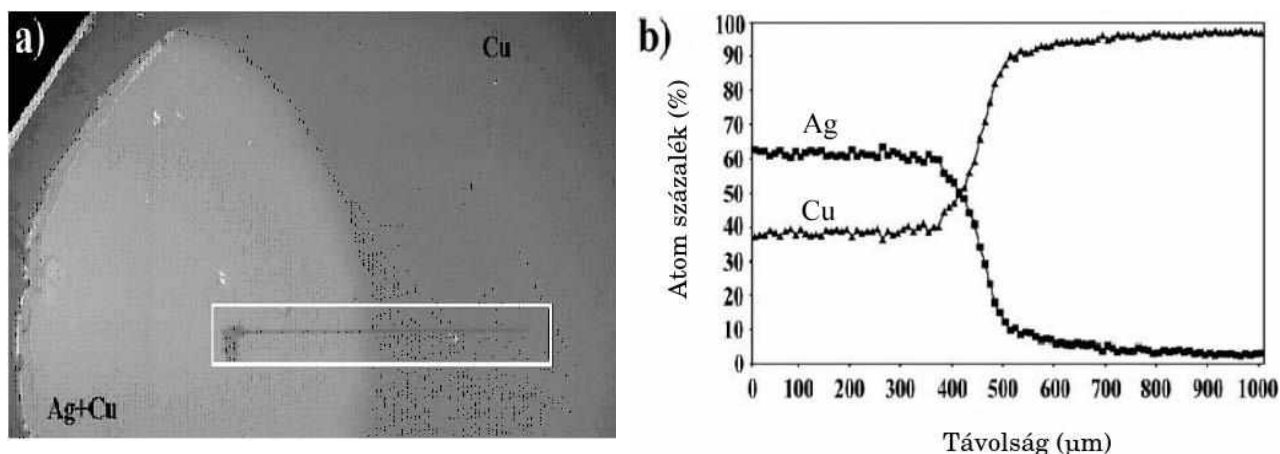
A transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM) az egyik leghatékonyabb módszer a vékonyréteg (és tömbi) minták összetételének, morfológiájának és kristályszerkezetének - akár atomi felbontású - meghatározására. Kifinomult, aprólékos vizsgálati technika, amihez drága berendezés, és jól képzett személyzet szükséges. Fontos tehát, hogy a TEM-et a lehető leghatékonyabban használjuk fel, amire kiváló lehetőség a kombinatorikus módszerek alkalmazása.

Az első vékonyrétegeken alkalmazott, mikroszkópos célú kombinatorikus megoldásokat a 90-es években publikálták, és azóta lankadatlan az érdeklődés irántuk. A módszerekben, az alkalmazott technikákban jellemzően a kombinatorikus kémiából ismert többminta elv érvényesült: P. G. Schultz többlépcsős maszkon keresztül különböző összetételű, 200x200 μm^2 -es, diszkrét magas hőmérsékletű szupravezető mintákat vitt fel RF porlasztással, 10000 minta /in² sűrűséggel, amelyeket hőkezeléses homogenizálás után pásztázó szuszceptibilitás és örvényáramú méréssel, ill. rugóterhelésű kontaktus technikákkal vizsgált [9]. K.E. Roskov kombinatorikus megoldással polimer mintákat állított elő különböző összetétellel, diszkrét TEM gridekre [10]. Olk és Haddad 64 diszkrét mintát növesztett $\text{Al}_x\text{Si}_{1-x}$ ötvözet vizsgálatára. Az összetétel a porlasztóforrásoktól való távolsággal változott, a minták tulajdonságait atomerő mikroszkóppal és röntgendiffrakcióval vizsgálták [11]. Rack munkatársaival 2 - 4 targetből porlasztással növesztett változó összetételű mintákat több cm-re kiterjedő hordozóra, és számítógéppes szimulációval határozta meg adott helyeken az elemi összetételt [12]. Julthongpiput kollégáival fokozatos hidrofíli- hidrofób átmenettel készített organoszilán mintákat, amelyeken kontakt szög mérést, ill. AFM és automatizált optikai mikroszkópiás vizsgálatokat végzett [13].

A fenti kombinatorikus megoldásoknál az eltérő tulajdonságú vékonyréteg minták előállítása hatékonyan, egyetlen kísérletben történik. A méréseket viszont a sok diszkrét mintán egyenként kellett elvégezni, ami különösen TEM-vizsgálatnál, nagyon hosszadalmas és fáradtságos. Levonhatjuk a következtést, hogy a vékonyrétegek TEM vizsgálatánál a többminta elvű kombinatorikus módszerek csak részben hatékonyak; a mintakészítésben igen, a vizsgálatokban nem. Következésképpen, a mérést is nagyban megkönnyítené, ha a változó tulajdonságú vékonyréteget egyetlen TEM mintán belül, célszerű elrendezésben állítanánk elő.

Barna-féle egyminta elvű kombinatorikus elrendezés TEM-re

Nemcsak a mintaelőállítást, de a TEM vizsgálatot is hatékonyabbá tévő kombinatorikus megoldást Barna és munkatársai publikáltak először [14, 15]. A lényege egyszerű statikus kísérleti elrendezés, amellyel félárnyékot hoznak létre a 3 mm átmérőjű TEM rostély fölé helyezett takaró lemezbe fűrt parányi lyuk pereménél a két elkülönült párologtató forrás eltérő irányból érkező anyagáramában. A félárnyékban helyről-helyre változik a hordozóra lerakódó komponensek aránya, és vele a minta összetétele. A 3.2. ábrán az általuk előállított változó összetételű Ag-Cu kombinatorikus TEM minta képe (a) ill. a félárnyékban mért vonalmenti koncentráció profilja (b) látható.



3.2. ábra Barna-féle [14, 15] kísérleti elrendezéssel TEM rostélyra növesztett Ag-Cu réteg (a) átnézete a félárnyékos tartományban, (b) TEM-ben EDS-sel mért Ag- ill. Cu koncentráció vonalmenti változása a félárnyékban.

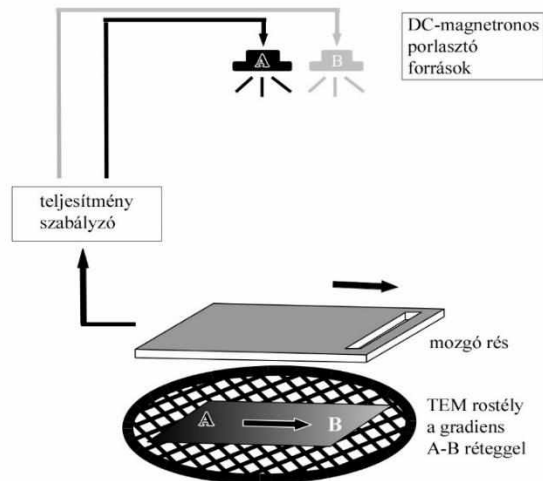
A fenti kísérleti elrendezéssel egyminta elvű kombinatorikus megoldást valósítottak meg, hiszen különböző összetételű mintarészeket egyetlen mikrostélyon belül állítottak elő, és vizsgáltak. Ez fontos, előremutató lépés a TEM vizsgálatok hatékonyságának növelésében. Előnye, hogy a többféle (pl. $\text{Cu}_x\text{-Ag}_{1-x}$) összetétel egy menetben állítható elő, és egy mikroszkópos mérési folyamatban vizsgálható. Hátránya viszont, hogy a félárnyékban előállt változó összetételű tartomány hiányos, túlságosan rövid (100-150 μm), a koncentráció változás túl meredek és nem lineáris (2.b ábra). Emiatt nem vizsgálható a teljes kétkomponensű rendszer, a különböző összetételű fázisok egymásra torlódhatnak, nehezen szétválaszthatók, ill. a mintán belül nehéz megtalálni egy bizonyos összetételt. Ezenfelül, a kísérleti elrendezés, ill. a mintakészítés nehezen reprodukálható.

Saját egyminta elvű módszer: Mikrokombinatorika

A kétkomponensű vékonyréteg rendszerek összetételfüggő tulajdonságainak hatékony TEM vizsgálatára, a korábbi kombinatorikus megoldások hátrányainak kiküszöbölésére, saját módszert fejlesztettem ki -az egyminta elvű ún. mikrokombinatorika (továbbiakban μ -kombinatorika) módszerét [16, 17]. Ez a módszer, a TEM-en túl, alkalmasnak bizonyult egyéb analitikai- és spektroszkópiai vizsgálatok (RBS, ERDA, SEM nanoindentáció, ellipszometria, stb.) hatékonyságának növelésére is. A műszaki megoldás leírása az 1.3 fejezetben található [18].

Az egyminta elvű μ -kombinatorika lényege, hogy a különböző összetelű vékonyrétegek előállítására és vizsgálatára egyetlen - a méréshez igazodó geometriájú, és felépítésű - mintában valósul meg, úgy, hogy az összetevők koncentrációja, a minta hosszában előre megtervezett profil szerint változik. A mintakészítés vákuumban történik, a kombinatorikus vékonyréteg komponenseit két külön vezérelt DC magnetronos porlasztó forrásból, keskeny, mozgó résen keresztül választjuk le a hordozóra.

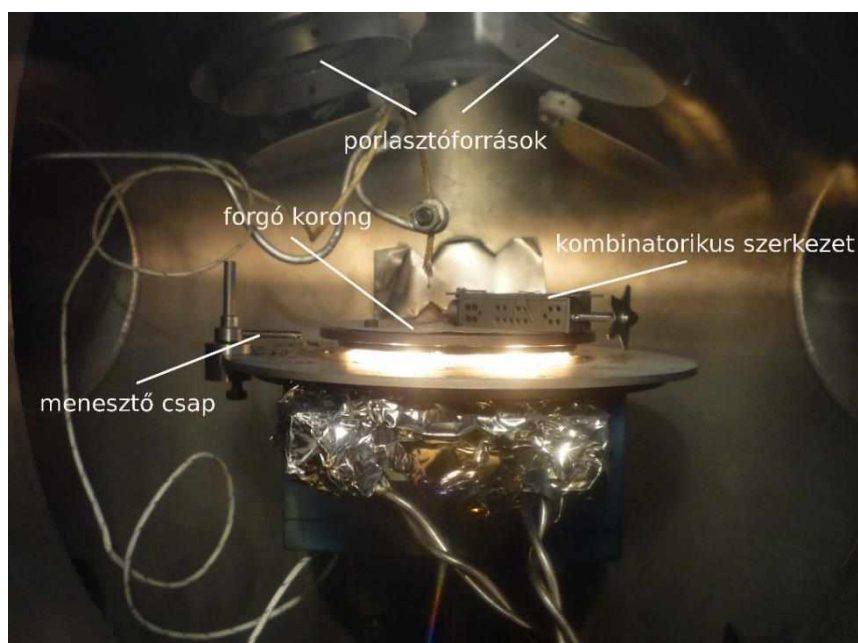
A μ -kombinatorikus eszköz TEM mintakészítésre kidolgozott változatát a 3.3. ábra mutatja. A minta fölött elvonuló fedlapot, a benne kialakított réssel, finommechanika mozgatja. A vezérlő elektronika a rés előrehaladásával szinkronban vezérli a porlasztó források teljesítményét és ezzel együtt az anyagfluxusuk arányát. Az egyminta elven túl további előny, hogy a hordozó mentén állandó koncentrációgradiensű vékonyréteget hozunk létre, ami tartalmazza a teljes összetétel tartományt (0 -100%). Az első szakaszban célszerűen az "A" komponens van jelen, ezt követi az A és B összetevők változó összetelű (gradiens) tartománya, majd a sávot a "B" komponensből álló szakasz zárja. Ez az elrendezés lehetővé teszi a tiszta „A” és „B” komponens mellett az ezekből képezhető valamennyi összetétel TEM vizsgálatát. A vizsgálat hatékonyságát nagymértékben növeli az adott vizsgálati módszerhez illeszkedő, tudatosan megválasztott mintaméret és koncentráció-profil: TEM célra, szokásos 3 mm-es mikrostélyt használunk, amire 1000 μm széles, 1200~2000 μm hosszú sávban tipikusan 0.1 %/ μm gradiensű réteget növesztünk, XRD, RBS, ellipszométeres, stb. méréshez pedig 25x10 mm-es hordozót 0.005 %/ μm gradienssel. Ezek a méretek, és elrendezések jól igazodnak a különböző vizsgálati módszerek laterális felbontásához és a mintával szemben támasztott egyéb követelményekhez. Ráadásul az egy mintában megvalósított programozott koncentrációmenet megteremti a számítógéppel vezérelt, automatizált mérés lehetőségét is. Az egyminta elv természetesen biztosítja a reprodukálhatóságot és a különböző mintarészek közvetlen összehasonlítását. Az eltérő tulajdonságú rétegeket ugyanabban a kísérletben, egyazon hordozón, egymás mellett növesztjük; így a kísérleti körülmények – a tudatosan változtatott előállítási paramétertől eltekintve - azonosak. Ez nagyban megkönnyíti, hogy a kiválasztott paraméter hatását kontrolláltan, egyéb befolyásoló tényezők kizárásával vizsgáljuk. A mikrokombinatorikus technika jelentősen megkönnyíti a kétkomponensű vékonyréteg rendszerek összetételfüggő fizikai-kémiai, valamint mikroszerkezeti tulajdonságainak komplex vizsgálatát. Leegyszerűsödik a vékonyrétegeknél eddig csak töredékeiben kidolgozott kétkomponensű fázistérképek, fázisdiagramok összeállítása, akár egyetlen mintából kinyerhető a koncentráció-függő tulajdonságok teljes adatbázisa.



3.3. ábra Egyminta elvű mikrokombinatorikus mintaelőállítás elvi vázlata. Az A és B magnetronos porlasztó források szabályozott anyagárama az elvonuló résen keresztül érkezik a TEM hordozóra. A források aktuális teljesítményének megfelelő anyagösszetételt a mozgó rész képezi le a minta mentén, "A", "A-B" és "B" tartományt hozva létre. Nyíl jelöli a változó összetételű (gradiens) "A-B" tartományt.

A 3.4. ábrán a μ -krokombinatorikus berendezés fényképe látható a DC-magnetronos porlasztóberendezés vákuumkamrájában: a forgó korongra szerelt kombinatorikus szerkezeten a csillag (jobbra) a korong forgása minden periódusában találkozik a menesztő csappal (balra) és elfordítja a differenciálménetes orsót, amely 20 μm -es lépésekben továbbítja a mintát takaró fedőlapot a réssel. A porlasztóforrások legfölül láthatók.

A mintát DC magnetronos porlasztással állítjuk elő vákuumban, vékony C- vagy SiO_x hordozóval fedett TEM rostélyon, ill. 25x10 mm-es Si-lapkán: A hordozót behelyezzük a μ -kombinatorikus készülékbe, amit bezsilipelünk a vákuumrendszerbe.



3.4. ábra. Mikrokombinatorikus szerkezet rétegnövesztési kísérlet közben, UHV DC-magnetronos porlasztóberendezés vákuumkamrájában.

Az MFA-ban használatos rendszer végvákuuma $\sim 3 \times 10^{-8}$ mbar, a porlasztásnál alkalmazott Ar-porlasztógáz nyomása 3×10^{-3} mbar. Ahogy már említettem a mintát egy - a hordozó fölött elvonuló – takaró keskeny résén keresztül növesztjük a hordozóra a két külön szabályozható (A és B) porlasztóforrásból, melyek teljesítményét a rés mozgásával szinkronban, programozottan változtatjuk. Az összetétel-változást a mozgó rés három szakaszban (A, A-B, és B) képezi le a hordozó felületére: az első szakaszban kizárólag az “A” komponenst választjuk le. Ezt követi a második, változó összetételű (A-B) szakasz növesztése $0.1 \text{ \%}/\mu\text{m}$ - ill. $0.067\%/ \mu\text{m}$ koncentráció gradienssel, majd a sávot a kizárólag “B” komponensből álló szakasz zárja. Az elkészült mintát a kombinatorikus eszközzel együtt kizsilipeljük a vákuumrendszerből.

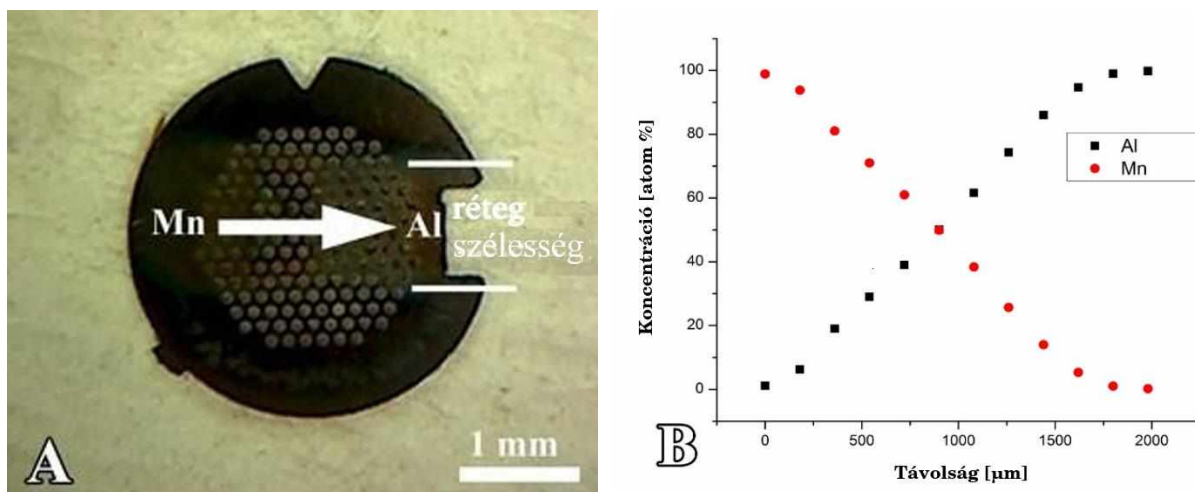
Az egyminta elvű mikrokombinatorikus kísérleti technikát alkalmaztam számos, alább ismertetendő, két- ill. háromkomponensű vékonyréteg-rendszer összetétel-függő fizikai-kémiai tulajdonságainak átfogó vizsgálatára. A mintaösszetételt és a mikroszerkezetet, kollégáimmal együtt, TEM-, SAED-, EDS-, RBS, 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, eredményeket a teljes összetétel-tartományt átfogó diagramba, ill. adatbázisba, foglaltam.

3.1 Mn_{1-x}Al_x vékonyréteg rendszer összetétel-függő mikroszerkezete

A Mn/Al rendszer tudományos és technológiai szempontból egyaránt érdekes, a megfelelő összetételeknél jelentkező kvázikristályos [19, 20, 21], illetve mágneses fázisai miatt. Jelen munkában a drága Pt kiváltásának gondolatával választottuk ki vizsgálatra a Mn-Al vékonyréteg rendszert ($L1_0$ fázisának koercitivitása ~ 4500 Oe). A merőleges mágnesezésű vékonyréteg média céljára, ugyanis, nagy koercitív erejű mágneses - tipikusan Pt-tartalmú CoPt (~ 9000 Oe), ill. FePt (~ 12500 Oe) - rétegeket alkalmaznak. Tömbanyagban ismeretes, hogy 50~60 % összetételű MnAl-ban martenzites átalakulás hozható létre az ϵ (fcc) fázisból a metastabil ferromágneses τ lapcentrált tetragonális (fct) $L1_0$ fázisba [22]. Ennek a lehetőségnek a tanulmányozására vékonyréteg esetében, ill. az fct MnAl fázis optimális összetételének feltárására alkalmaztuk a mikrokombinatorikus módszert, és a TEM vizsgálatot.

Mintakészítés

Az AlMn μ -kombinatorikus vékonyréteg mintát szobahőmérsékleten, SiO_x hártával fedett molibdén TEM mikrostrélya növesztettük (3.5. ábra). A kétkomponensű gradiens Mn-Al szakasz hossza $1500 \mu\text{m}$ volt, az azt közrezáró tiszta Mn- ill. Al szakasz hossza pedig $500-500 \mu\text{m}$. A gradiens nagysága $0.067 \text{ at\%} / \mu\text{m}$, és a minta átfogta a teljes 0-100% koncentráció tartományt. A kombinatorikus mintát előállítás után vékony SiO_x hártával fedtük le azért, hogy megóvjuk az oxidációtól.

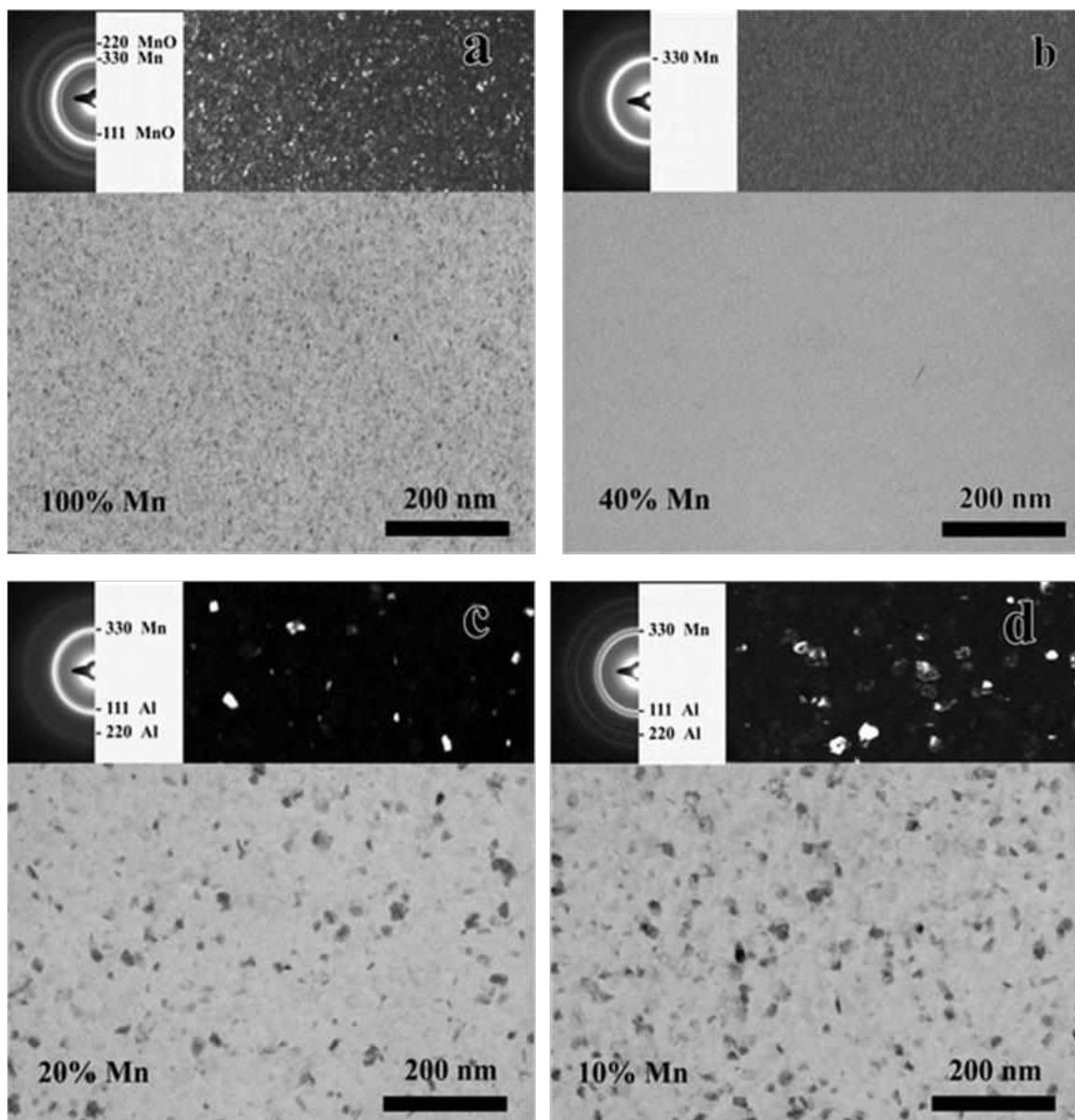


3.5. ábra. Két külön vezérelt forrásból, DC magnetronos porlasztással készített mikrokombinatorikus TEM minta (a) átnézeti képe, (b) EDS-sel mért Mn ill. Al koncentráció profilja a távolság függvényében. Nyíl jelöli a gradiens “Mn-Al” tartományt.

A mintát 200 kV-os Philips CM20 TEM-ben vizsgáltuk világos (BF)- és sötétlátóterű (DF) leképezéssel, határolt területű elektrondiffrakcióval (SAED) és energia diszperzív röntgenspektrometriával (EDS).

Eredmények

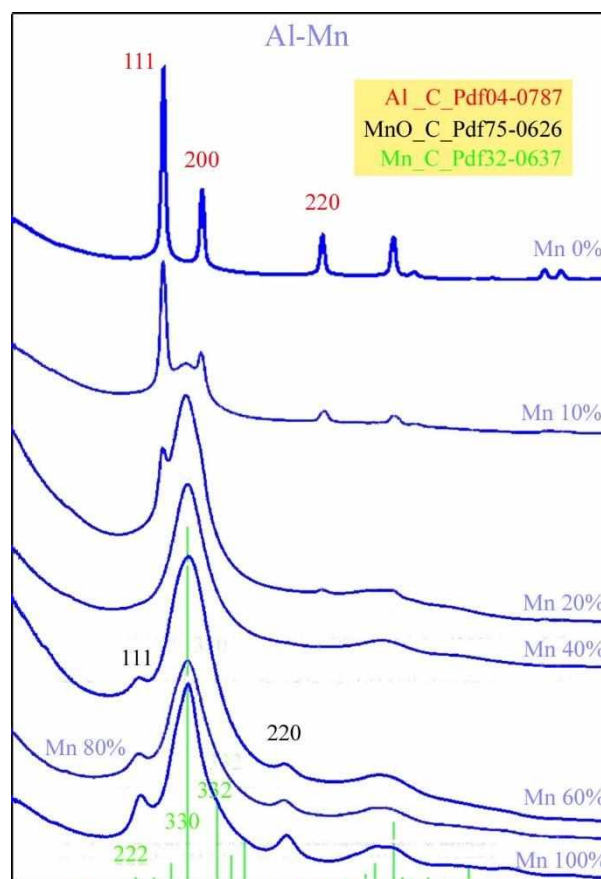
A 3.5. (a) ábrán két külön (Mn- ill. Al) forrásból DC magnetronos porlasztással Mo TEM-rácsra előállított MnAl kombinatorikus minta optikai mikroszkópos képe látható. A változó Mn_x-Al_{1-x} összetételű (gradiens) tartományt nyíl jelzi. A 3.5. (b) ábra a minta EDS-sel mért Al ill. Mn koncentráció profilját mutatja, amely a gradiens szakaszban lineáris elemeloszlást mutat a távolság függvényében, eltekintve a szakasz két végén (átmenet az egykomponensű tartományba) mért görbülettől, ami a mintát leképező rés nem nulla szélességének tudható be.



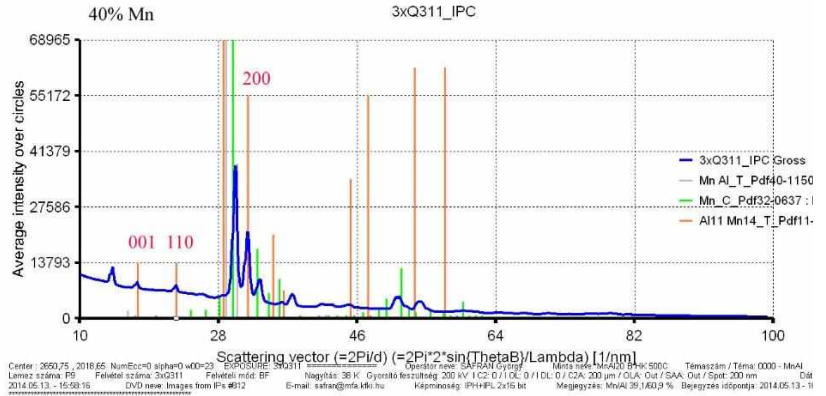
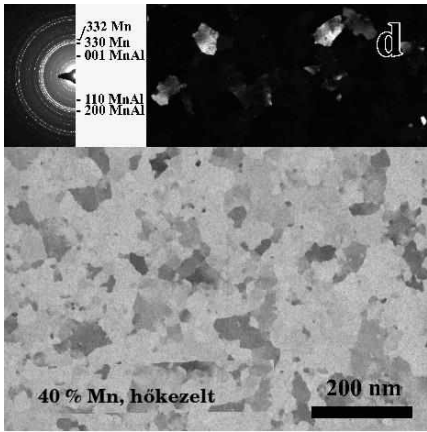
3.6. ábra. A Mn–Al μ -kombinatorikus vékonyréteg minta TEM felvételei (a) 100%, (b) 40% (c) 20% és (d) 10% Mn koncentrációnál amelyek rendre finomszemcsés köbös Mn + Mn-oxid, amorf Mn(Al), amorf Mn(Al) + fcc Al és amorf Mn(Al) + fcc Al. Inzertek: SAED- ill. sötétlátóterű felvételek.

A 3.6. ábra az AlMn minta jellegzetes mikroszerkezetét mutatja néhány kiválasztott összetételnél -100%, 40%, 20% és 10% Mn tartalomnál. A 100 at % Mn-tartalmú rétegre finomszemcsés köbös Mn fázis jellemző kevés köbös MnO-dal. Ez a mikroszerkezet fennmarad amíg a Mn-tartalom kb 50%-ra csökken. Az 50%-10% Mn-koncentráció tartományban amorf szilárd oldat Mn(Al) van jelen, ami nagyon sok Al-ot képes beoldani. Ezért az fcc Al fázis csak 20% Mn-tartalomnál (80% Al) jelenik meg először (3.6.c ábra). Az Al fázis szemcsemérete és mennyisége fokozatosan nő ahogy a Mn tartalom 10%-ra, (6.d ábra) majd 0% -ra csökken, az Al tartalom pedig 100%-ra nő. Megjegyzendő, hogy itt szobahőmérsékleten létrejött kétkomponensű fázisokról beszélünk, de magas hőmérsékleten kialakuló fázisok is tanulmányozhatók jelen módszerrel: vagy közvetlenül a kívánt hőmérsékleten előállítva, vagy a szobahőmérsékleten való növesztést követő hőkezeléssel.

dc_1840_207. ábra bemutatja az Al-Mn elemi összetétel függvényében, határolt területű elektrondiffrakcióval (SAED), azonosított fázisokat a μ -kombinatorikus TEM minta SAED intenzitáseloszlás diagramjainkeresztül. Az ábrán alulról fölfelé haladva jól követhetők a mikroszerkezeti változások, amelyek az előző (3.6.) ábra világos ill. sötétlátóterű TEM felvételein is láthatók: A 100%, 80%, és 60% mangán- tartalmú mintára a finomszemcsés köbös α -Mn fázis (Pdf 32-0637) jellemző, amelynek széles 222, 330 és 332 csúcsai mellett a köbös MnO (Pdf 75-0621) 111 és 220 csúcsa van jelen [23]. A 60% Mn- tartalmú mintánál a 330 csúcs még jobban kiszélesedik, diffúzabbá válik, ami folyamatos szemcseméret csökkenésre –amorfizációra utal. Amikor a Mn tartalom 40%-ra csökken, teljessé válik az amorfizáció és amorf Mn(Al) szilárd oldat van jelen. Egyúttal eltűnik a MnO-fázis két csúcsa, mert a magas Al-tartalmú réteg kevésbé hajlamos az oxidációra. Megjegyzem, hogy a 3.6. (b) ábra is az amorf Mn(Al) jelenlétét igazolja 40% Mn tartalomnál. Az Al-tartalom növekedésével, 20% Mn tartalomnál az amorf mellett külön fázisként megjelenik az fcc Al (Pdf 04-0787) (3.7. és 3.6. c és d ábra), és a réteg növekvő méretű kristályos Al szemcsékkel tűzdelt köbös amorf Mn(Al) + fcc Al fázist mutat. A 3.7. ábrán a 20%, 10%, ill. 0% Mn tartalomhoz tartozó görbéken fokozatosan elenyész a Mn(Al) szilárd oldathoz tartó csúcs és eljutunk az 111, 200 és 220, csúcsokkal reprezentált tiszta fcc Al fázisig (A zöld, fekete, ill. piros indexek jelölik, rendre, a köbös Mn, MnO és Al fázisokhoz tartozó csúcsokat).



3.7. ábra. μ -kombinatorikus AlMn TEM minta SAED intenzitáseloszlásai az Al-Mn elemi összetétel függvényében. Jól követhetők a mikroszerkezeti változások a finomszemcsés köbös 100% Mn fázistól a 60% alatti Mn tartalomnál megjelenő amorf Mn(Al)-on át a 10-20% Mn tartalmú réteg növekvő méretű kristályos Al szemcsékkel tűzdelt köbös Mn + fcc Al fázisáig, majd a tiszta fcc Al fázisig. A zöld, fekete, ill. piros indexek jelölik, rendre, a köbös Mn, MnO és Al fázisok csúcsait.



3.8. ábra μ -kombinatorikus AlMn TEM minta 40 at% Mn tartalmú területe 500C / 0.5h Ar gázban végzett hőkezelés után (a) világos és sötét látóterű TEM- ill. SAED felvételek, (b) a SAED felvételtől készült radiális intenzitáseloszlás a keresett MnAl lapcentrált tetragonális fázis 001, 110, és 200 csúcsaival.

A szobahőmérsékletű MnAl fázisok feltérképezése után a kombinatorikus TEM mintát hőkezelésnek vetettük alá, 400, 500, és 600 C°-on, Ar+H₂ gázban. Ennek célja volt, hogy meghatározzuk a magas hőmérsékleteken előálló Mn-Al fázisokat [24] ill. hogy a bevezetőben említett tetragonális (fct) fázist és a hozzá tartozó Mn-Al összetételt megtaláljuk. A 3.8. ábra a μ -kombinatorikus AlMn TEM minta 40 at% Mn tartalmú részéről készült 500C° / 0.5h hőkezelés után. A 3.8 (a) ábra SAED inzertje és annak radiális intenzitáseloszlása a 3.8 (b) ábrában egyértelműen mutatja a keresett L1₀ lapcentrált tetragonális fázist (pdf 40-1150) amelyet az 001, 110, 200 csúcsai alapján azonosítottam elektrondiffrakción alapuló fázisanalízis módszerrel [25].

Fenti példa jól illusztrálja a mikrokombinatorikus technika hatékonyságát kétalkotós rendszerek TEM vizsgálatánál. Hagyományos módszerrel a MnAl vékonyréteg rendszer összetételfüggő szerkezeti tulajdonságainak feltárására és a keresett L1₀ fázis megtalálására – hosszas kísérleti munkával – különböző összetételű minták tucatjait kellett volna egyenként előállítanunk és vizsgálnunk. A mikrokombinatorikus módszert alkalmazva elegendő volt egy hőkezeletlen és egy hőkezelt minta előállítása ill. vizsgálata, a hagyományos technikához képest töredék idő- és energia ráfordítással.

3.2 Al_{1-x}Mg_x vékonyréteg rendszer összetételfüggő mikroszerkezete és mechanikai tulajdonságai

Az egyminta elvű mikrokombinatorika az összetétel és szerkezet TEM vizsgálata mellett a vékonyrétegek mechanikai tulajdonságainak, és az ezek közti összefüggések hatékony vizsgálatára is alkalmazható. Jelen fejezetben az iparban széles körben elterjedt AlMg ötvözetek mikrokombinatorikus vizsgálatát ismertetem.

Kis súlyukhoz képest nagy szilárdságuknak köszönhetően az AlMg ötvözeteknek fontos technológiai szerepük van, elsősorban az autó- és a repülőgépiparban. A tömbi AlMg ötvözetek mechanikai tulajdonságai jól ismertek, ami nem mondható el a vékonyrétegekről.

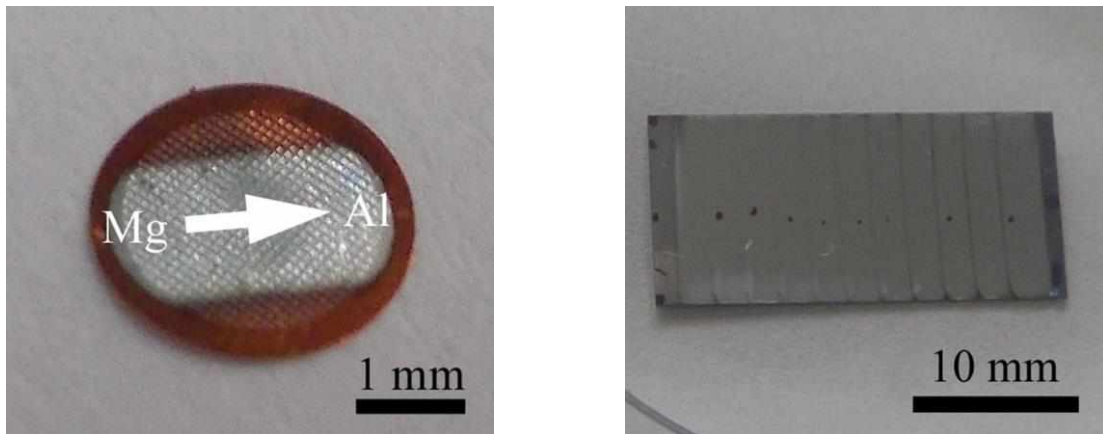
Célunk a vékonyréteg Al-Mg rendszer összetételfüggő –szerkezeti, morfológiai és mechanikai-tulajdonságainak és ezek összefüggéseinek meghatározása volt, különös tekintettel a Mg-tartalom szemcseméretre és keménységre gyakorolt hatására.

A Hall–Petch egyenlet [26 , 27] a fémötvözetek szilárdságát leíró legfontosabb összefüggés. Kimondja, hogy a polikristályos anyagok folyásához és plasztikus deformációjához szükséges folyási feszültség (σ_y) a (d) szemcseméret függvénye:

$$\sigma_y = \sigma_0 + A \cdot d^{-1/2} \quad (1)$$

ahol (σ_0) a surlódási feszültség, az (A) pozitív anyagkonstans pedig a diszlokációk tevékenységének a szomszédos szemcsékre való áttérjedéséhez szükséges feszültségre jellemző érték. Az (1) egyenlet azt fejezi ki, hogy a folyási feszültség -és a keménység- a szemcseméret csökkenésével nő. Ez a felismerés motiválja a fémek- és ötvözetek szemcseméretének finomítását célzó kutatásokat [28, 29, 30, 31, 32].

A rétegek tulajdonságait a technológiai szempontból érdekes 0-30 at % Mg tartományban vizsgáltuk TEM-mel és nanoindentációval, hogy megállapítsuk a szerkezetüket, morfológiájukat és keménységüket az Al-Mg összetétel függvényében [33]. Hagyományos kutatási módszerrel ehhez nagyszámú -különböző összetételű- minta előállítására és vizsgálatára lett volna szükség. A mikrokombinatorikus módszerrel egy TEM- és egy nanoindentációs minta elegendő volt a teljeskörű vizsgálathoz [17].



3.9. ábra. (a) mikrokombinatorikus MgAl TEM minta képe, amelyen nyíllal jelöltük a koncentrációgradiens irányát, (b) nanoindentációs mérési célra Si-lapkára növesztett minta, egymás mellett elhelyezkedő, 2mm széles, különböző összetételű Al-Mg sávokkal.

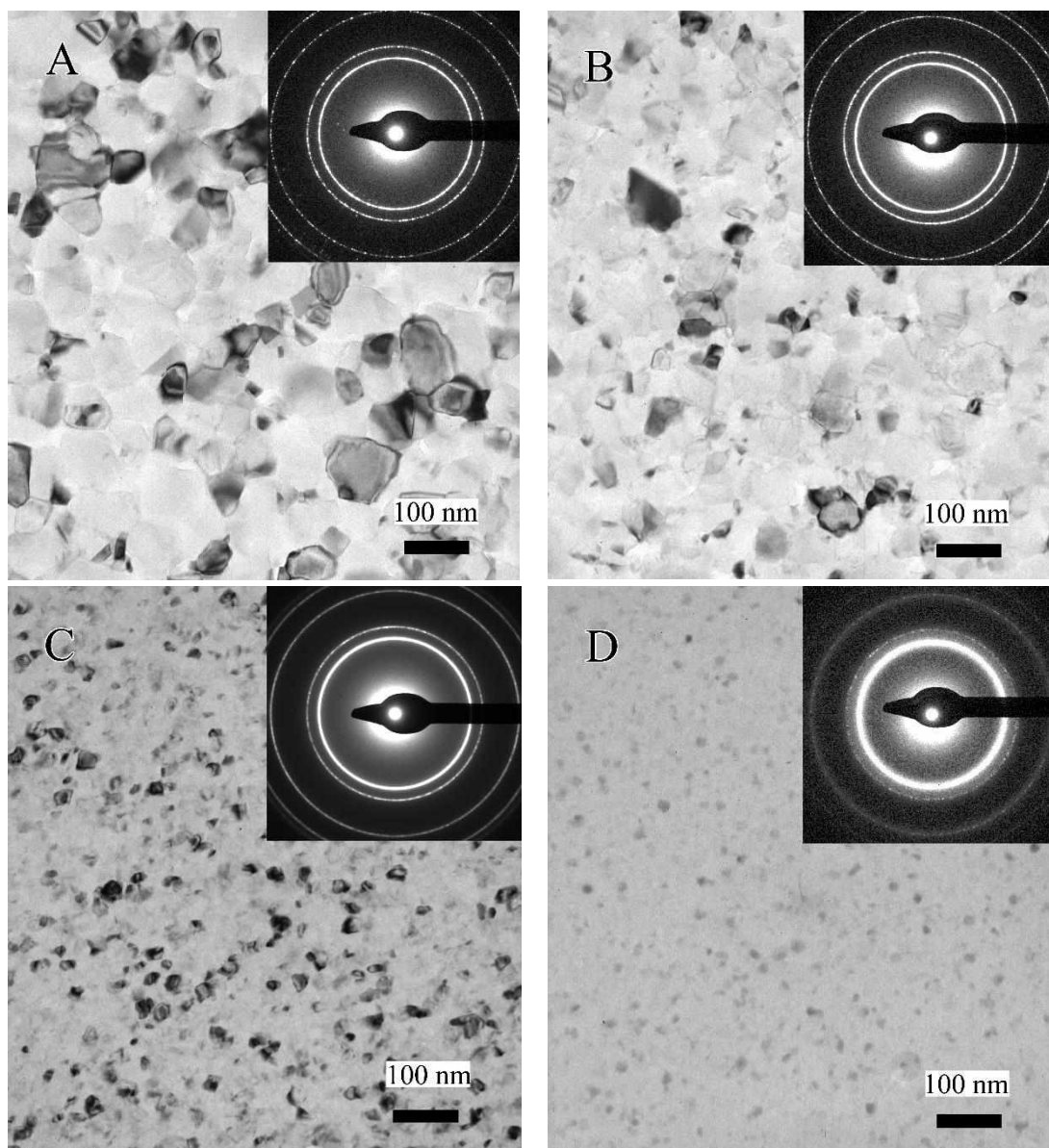
Mintaelőállítás és mérés

A mikroszerkezeti vizsgálatra 40 nm vastag mintát növesztettünk a szokásos 3 mm-es TEM mikrostélyra külön Al és Mg targetből, magnetronos porlasztással, a minta két szélé között változó Al_xMg_{1-x} összetételben, ahol $0 \leq x \leq 1$. A TEM minta lefedte a teljes 0-100 at% Mg koncentráció tartományt. A nanoindentációs mérésre (és egyéb analitikai vizsgálatokra) nagyobb méretű (12 x 25 mm) mintát, és annak előállítására alkalmas kombinatorikus eszközt terveztem. Az eszközzel, igény szerint folytonosan- vagy sávosan változó összetételű mintákat lehet növeszteni. Az AlMg réteget 2 mm széles sávokban, 1~1.5 μ m vastagságban növesztettük a Si-lapkára (b). A sávokban a Mg koncentráció 0-30% tartományon belül, diszkrét lépésekben változott. A 3.9. ábrán a TEM- (a) és a nanoindentációs (b) mérésre készített AlMg minta fényképe látható. A TEM vizsgálatot, beleértve a

SAED ill. EDS mérést is, 200kV-os PHILIPS CM 20 TEM-mel, valamint 300kV-os JEOL 3010) HRTEM-mel végeztük. Előbbi Bruker QX 200 Energia Disperzív Röntgenspektrométerrel (EDS)-sel, utóbbi GATAN TRIDIEM EELS berendezéssel volt felszerelve. A nanokeménységet UMIS (Australia) berendezéssel mértük, piramis (Vickers) indentorral, max.10 mN, -egyes esetekben max. 50 mN- terheléssel. A réteg keménységét (H) a mért adatokból az Oliver–Pharr módszerrel határoztuk meg [34, 35].

Eredmények

Az AlMg réteg mikroszerkezetének változását a Mg-koncentráció (súly%) függvényében a 3.10. ábra TEM felvételei reprezentálják: (a) tiszta Al, (b) Al-1% Mg (c) Al-10% Mg és (d) Al-30% Mg. A világos látóterű felvételek a határolt területű elektrondiffrakciós (SAED) inzertekkel együtt, a szemcseméret markáns csökkenését mutatják a Mg-tartalom növekedésével.

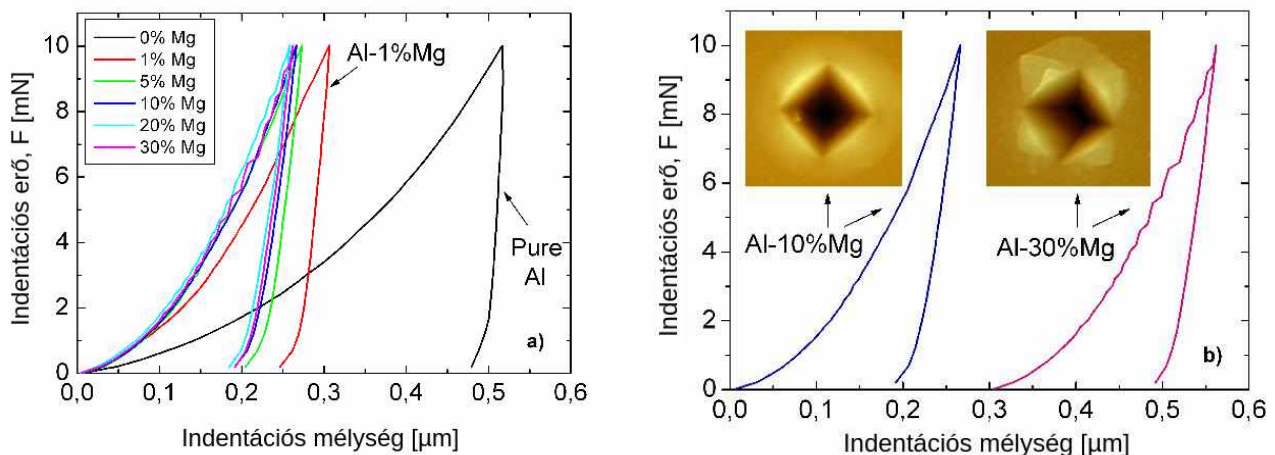


3.10. ábra Világos látóterű TEM felvételek SAED inzertekkel (a) tiszta Al, (b) Al-1% Mg (c) Al-10% Mg és (d) Al-30% Mg rétegről, amelyek a szemcseméret markáns csökkenését mutatják a Mg-tartalom növekedésével. 30% Mg-nál pedig az amorf mátrix mellett 5-10nm-es Al_3Mg_2 szemcsék találhatóak. A rétegek szerkezetére mindegyik összetételnél az fcc Al(Mg) fázis jellemző.

A tiszta Al réteg (a) jellemző szemcsemérete 70 nm és 120 nm közé esik 110 nm átlagértékkel, 1% (b) ill. 10% (c) Mg-koncentrációnál az átlagos szemcseméret 70 ill. 40 nm volt. 30% Mg-nál (d) a mátrix amorf, és amellett 5-10 nm-es szemcsék találhatók a rétegben. A SAED szerint 0%, 1% és 10% Mg tartalomnál egyfázisú fcc szilárd oldat van jelen. Az Al-30%Mg összetételű rétegben pedig az amorf mátrix mellett található 5-10 nm-es szemcséket Al_3Mg_2 fázisként azonosítottunk.

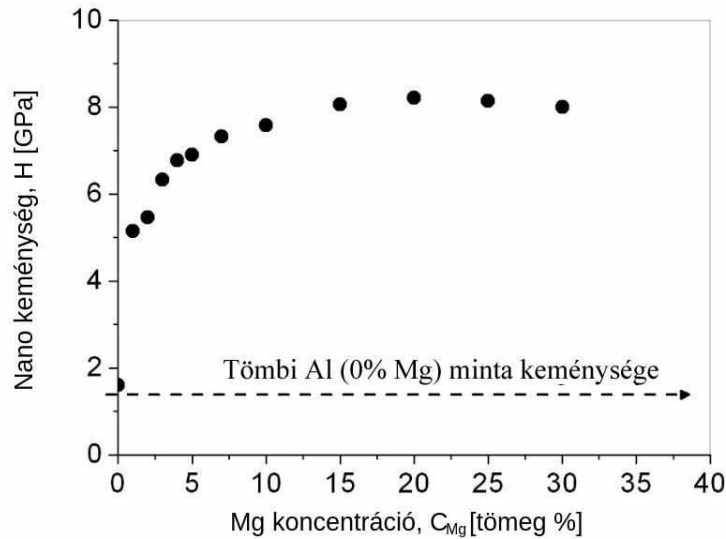
Megjegyzem, hogy az Al-Mg egyensúlyi fázisdiagram [36] szerint tömbanyagban szilárd oldat 17% Mg tartalomig alakulhat ki afölött pedig különböző fázisok és/vagy eutektikum képződik.

Említésre méltó, hogy a vékonyrétegekben mért szemcseméretetek lényegesen kisebbek, mint amelyek pl. tömbi anyagnál, a különböző szemcseméret finomítási eljárásokkal elérhetők. Ilyen az azonos csatorna-keresztmetszetű saroknyomás "equal-channel angular pressing" (ECAP) [37,38,39] vagy a nagynyomású torzió "high pressure torsion" (HPT) [40,41]. Az ECAP alkalmazása tiszta tömbi Al-ban tipikusan 1100-1300 nm-es átlagos szemcseméretet eredményez [42], Al-1%Mg-ban pedig átlagosan 450 nm-t [43]. A vékonyréteg igen finom szemcsemérete pedig, mint alább látni fogjuk, erősen kihat a mechanikai tulajdonságokra.



3.11. ábra. Benyomódási mélység - terhelés (h - F) diagrammok (0, 1, 5, 10, 20, és 30 at% Mg tartalomnál. (b) az Al-10%Mg és az Al-30%Mg diagramok kiemelve a hozzájuk tartozó felületi benyomódások AFM képeivel együtt, amelyek kétféle deformációs mechanizmust tükröznek (az Al-30%Mg minta h - F görbáját $0.5 \mu\text{m}$ -rel jobbra eltolva ábrázoltuk).

A 3.11. a ábra a Si lapkára készült mintán nanoindentációs méréssel kapott benyomódási mélység-terhelés (h - F) profilokat mutatja a különböző Mg tartalmú rétegekben. A 3.11. b ábrában -eltérő jellegük miatt - kiemeltük a 10% ill. 30% Mg tartalomhoz tartozó görbéket: 10% Mg tartalomig, a terhelési görbe (11.b ábra baloldalt) sima lefutású, ami kristályos anyag deformációjára jellemző. Ezt támasztja alá a benyomódásról készült AFM felvétel is (b. ábra, inzert), ami sima, folytonosan változó deformációs térfogatot mutat. Ezzel szemben 30% Mg tartalomnál a terhelési görbe (3.11.b ábra jobboldalt) lépcsős lefutású, ami üvegszerű, amorf anyag deformációjára utal. Ezzel jól egybevág a benyomóról készült AFM felvétel, ahol az érintett térfogat körül ismétlődő deformációs sávok fejlődtek ki.



3.12. ábra MgAl vékonyréteg nanokeménysége a Mg koncentráció függvényében.

A 3.12. ábra a MgAl vékonyrétegek nanokeménységet mutatja a Mg tartalom (tömeg %) függvényében. Jól látható, hogy a H keménység növekszik a Mg-tartalommal, és telítésbe megy kb. 20% Mg-nál. Figyelemre méltó, hogy már 1% Mg hozzáadása (Al-1%Mg) közel 3-szorosára, 1.8-ról 5.2 GPa-ra, növeli a réteg keménységét a tiszta Al-éhoz képest, 20% Mg tartalomnál pedig közel 5-szörösére nő és 8.5 GPa-lal tetőzik.

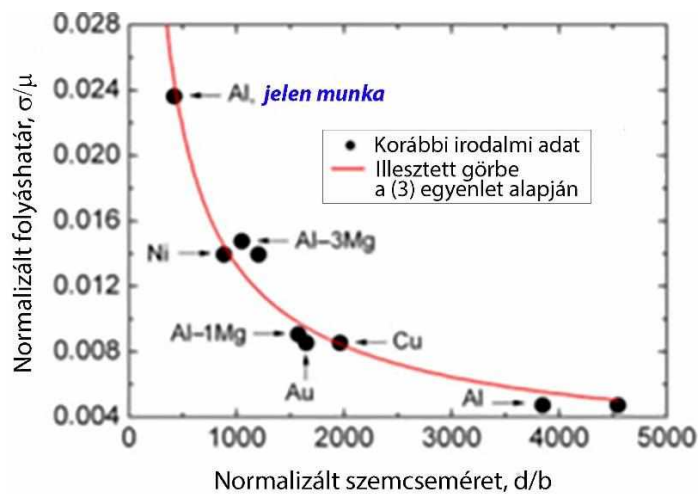
A vékonyrétegek mindegyik összetételnél nagyobb szilárdságot mutattak a hagyományos tömbi Al-Mg ötvözetekhez képest. Az Al, az Al-1%Mg ill. az Al-10%Mg szilárd oldatú vékonyrétegek 110, 70, 40 nm jellemző szemcseméreténél a folyáshatárára 600, 1700 ill. 2600 MPa-t kaptunk. Ezek a tömbi anyagokhoz képest lényegesen magas értékek. Az eredmények alapján levonhatjuk a következtetést, hogy a tiszta Al- és az Al-Mg ötvözet vékonyrétegek kis szemcseméretük folytán lényegesen keményebbek a tömbi AlMg-nál. Ezért potenciálisan felhasználhatók mechanikai védőbevonat céljára pl. tömbi Al-, ill. Al-Mg felületén.

A gyakorlati alkalmazás lehetőségén túl a Chin et al javasolta módosított Hall-Petch összefüggés [44] érvényességét is megvizsgáltuk. Ez egységesen írja le azon ultrafinom szemcseméretű lapcentrált köbös (fcc) fémek és szilárd oldataik keménységét, amelyekre deformációkor közel azonos Poisson tényező ($\nu \approx 1/3$) jellemző. A javasolt modell szerint a diszlokációk a Frank-Read forrásokban keletkeznek, majd befogódnak a d méretű szemcsék szemcsehatárain. A főlhalmozódás hatását figyelembe véve a megfelelő nyírési modulusszal a (σ_y/μ), normált folyási feszültség megadható a Burgers vektor b értékével normált szemcseméret d függvényeként (d/b) a következő képlet szerint:

$$\frac{\sigma_y}{\mu} = \frac{\sigma_0}{\mu} + A^* \left(\frac{b}{d}\right)^\lambda \quad (2)$$

ahol A^* konstans. Nagyméretű szemcséknél $d > 1000$ nm, $\lambda = -0.5$, amely visszadja a (2.) egyenletben szereplő szokásos Hall–Petch összefüggést. Nagyon kis szemcseméretnél ($d \approx 10 \sim 100$ nm) λ értéke -1 .

Elméletileg, ez a két feltétel az egyes szemcsékben a teljes multi-slip ill. az egy-slip aktivációval jellemezhető. Ultrafinom $d \approx 100 \sim 1000$ nm-es szemcseméretnél λ értéke -1 és -0.5 között várható. Az ultrafinom fcc fémek, úgymint tömbi Al [45, 46], Au [47], Cu [48, 49], Ni [50, 51] és tömbi szilárd oldatok Al–1%Mg, Al–3% Mg [52] valamint az Al vékonyrétegek szilárdságát - a normált folyási feszültség normált szemcseméret függését - a 13. ábrán az ún. módosított Hall–Petch diagramban tüntették fel.



3.13. ábra. A módosított Hall–Petch összefüggés ultrafinom szemcseméretű fcc fémekre és ötvözeteikre. Jelen munka Al vékonyrétegre vonatkozó eredménye nagyon jól illeszkedik a számolt szemcseméret - folyási feszültség görbére.

Az adatok elemzése megerősíti a (3). egyenletben λ -ra érvényes -0.77 ± 0.03 értéket. Az Al rétegre kapott eredményünk - lásd a 3.13. ábrán a görbére tökéletesen illeszkedő pontot - egyértelműen alátámasztja a módosított Hall–Petch összefüggést a 100-1000 nm szemcseméret tartományban:

$$\frac{\sigma_y}{\mu} = \frac{\sigma_0}{\mu} + A^* \left(\frac{b}{d}\right)^{-0.77} \quad (3)$$

Összefoglalva: Meghatároztuk az AlMg bináris vékonyréteg rendszer összetételfüggő mikroszerkezeti és nanomechanikai tulajdonságait, feltártuk a köztük levő összefüggéseket, és az egyes koncentráció tartományokban működő deformációs mechanizmusokat. Megmutattuk, hogy az Al/0~30%Mg vékonyréteg rendszer ultrafinom szemcseméretéhez tartozó kimagasló szilárdsága alátámasztja az fcc fémötvözetek szilárdságát általánosan leíró módosított Hall-Petch összefüggést. A μ -kombinatorikus megközelítés hatékonyságát itt is bizonyítja, hogy a fenti összetett anyagtudományi probléma megválaszolásához mindössze két darab kombinatorikus minta előállítására és vizsgálatára volt szükség.

3.3 Amorf szilícium-germánium vékonyréteg rendszer összetételfüggő tulajdonságai

A szilícium (Si) és a germánium (Ge) a teljes összetétel tartományban, korlátlanul oldódik egymásban. Mivel azonban a szolidusz és a likvidusz fázishatár az egyensúlyi fázisdiagramban [53, 54] igen távol van egymástól, gyakorlatilag lehetetlen jó minőségű –elfogadható radiális, és axiális homogenitású- SiGe egykristályt növesztetni, ha az összetétel néhány at%-nál jobban eltér a tiszta Si-től ill. Ge-től.

A SiGe rendszer kínálta előnyös félvezető-, optikai-, és optoelektronikai tulajdonságok kihasználására intenzív az érdeklődés az amorf, és a nanokristályos $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ [55, 56, 57] iránt amelyekből –szemben az egykristállal - tetszőleges összetételű pl. $x=0, 0,1 0,2 0,5, 1$ vékonyrétegek, ill. eszközök készíthetők [58].

Az amorf SiGe (a-SiGe) rétegek kutatását széles technológiai felhasználásuk – napelem, vékonyréteg tranzistor, Schottky dióda, termikus érzékelő, bolométer- indokolja, különösen az eddig alkalmazottaknál nagyobb Ge-koncentráció tartományban. Az a-SiGe tiltott sáv szélessége 1.4 - 1.7 eV között változhat a Ge részaránytól függően, ami alkalmazhatóvá teszi pl. multi-junction vékonyréteg napelemek [59, 60] intrinsic abszorber rétegeknek, a zöldtől a vörösig terjedő színtartományban [61, 62, 63]. Ugyanakkor a SiGe/Si heteroátmenet a Si-eszközöknél nagyobb sebességű integrált áramkörök készítését teszi lehetővé [64, 65], és a Ge-tartalom változtatásával különösen ígéretes lehetőség nyílik az anyagtulajdonságok - tiltott sáv szélesség, törésmutató - finomhangolására [66]. A SiGe rendszer működési tartománya kiterjeszhető legalább 8 μm hullámhosszig (a Si abszorpció belépéséig), vagy 14 μm -ig, a Ge transzparencia levágási hullámhosszáig, mindezt az az alacsony Si-tartalmú anyagoknál [67, 68]. A Ge-nak a Si-hoz képest fokozott nemlineáris tulajdonságainak köszönhetően, a Ge-ban gazdag szerkezetek alkalmasak lehetnek a közép-IR tartományú nemlineáris optikai eszközök készítésére [69].

Az amorf Si- ill. SiGe napelemeket viszonylag alacsony konverziós hatások jellemzi, de a Si-Ge összetétel és a hidrogéntartalom (a-SiGe:H) változtatásával, ill. multi-junction konstrukcióval az optoelektromos tulajdonságok optimalizálhatók [70]. Az alacsony intrinsic hatások elsősorban a rendezetlen tetraéderez szerkezetben lekövetlenül maradt páratlan elektronok vagy “szabad kötések” (dangling bonds) jelenlétével magyarázható. Ezek rekombinációs centrumként viselkednek, de hidrogénnel passzíválva koncentrációjuk $10^{20} - 10^{22}$ –ról 10^{15} –re csökkenthető [71]. Napelemekben az a-Si:H és a-SiGe:H kezdeti öregedést mutat [72] az ún. Stabler-Wronski (SW) effektus miatt, ami az eszköz hatásfokának 10~30%-os degradációját okozza a működés első 6 hónapjában [73]. Fény hatására ugyanis, egyes Si-H, ill. Ge-H kötések felbomlanak és ismét passzívátlan lógó kötésekéget hagyva maguk után lerontják a SiGe:H vezetőképességét.

Az a-SiGe itt leírt hátrányai miatt fokozódó érdeklődés van a nanokristályos (nc) SiGe iránt [74] is. A nc-SiGe előnyei az a-SiGe-vel szemben: (i) kristályszerkezet stabilitás, mert a kevesebb hidrogén folytán nem lép föl a SW effektus, (ii) kristályosságából fakadó nagyobb elektronmozgékonyosság, és (iii) fokozott abszorpció a vörös és infravörös hullámhossz tartományban, ami tandem napelemben alkalmazva különösen előnyös.

Az amorf $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ vékonyrétegek természetes módon illeszkednek a jól bevált szilícium technológiába, ezért gond nélkül bevezethetők az integrált áramköri alkalmazásokba is. Ezeknél a SiGe kombináció

igazi erőssége, hogy lehetővé teszi az analóg-, az RF- és a digitális technológia integrálását [75, 76, 77] egyetlen chipben, és az eszköz extrém környezeti feltételek mellett is jól működik.

Jelen fejezet az amorf SiGe vékonyrétegek kémiai összetétel-függő szerkezeti-, fizikai-kémiai tulajdonságainak vizsgálatáról szól. Azért, hogy a SiGe tulajdonságait a teljes összetétel tartományban hatékonyan, egy mérési folyamatban megmérhessük, az adott analitikai módszerhez illeszkedő, a TEM- és nanoindentációs vizsgálatoknál már bevált, mikrokombinatorikus technikát alkalmaztuk [16, 17, 18].

3.3.1 Amorf Si_{1-x}Ge_x vékonyrétegek szerkezetének TEM vizsgálata

A TEM- ill. EDS vizsgálat célja a DC magnetronos porlasztással előállított mikrokombinatorikus amorf Si_{1-x}Ge_x vékonyréteg minta koncentrációmenetének, anyagszerkezetének és szomszédos atomtávolságainak meghatározása volt. Nemkristályos (amorf, folyadék) anyagok fontos szerkezeti jellemzője az atomjaik (részecskék, molekulák) távolságát leíró radiális eloszlás- vagy másként párkorrelációs függvény. Ez a legközelebbi atomszomszédok jellemző távolságát adja meg, ami nem fix érték mint a kristályban, hanem egy eloszlásfüggvény. Amorf anyagokban a jellemző atomtávolságok (radiális eloszlásfüggvény, vagy párkorrelációs függvény) meghatározása igen hasznos lehet, mert a Kirkwood-Buff (K-B) elmélet alapján többkomponensű rendszerekben egyes termodinamikai mennyiségeket lehet levezetni belőle [78]. Jól felhasználható molekuláris szimulációknál, de akár biológiai rendszerek leírásánál is [79, 80].

$g(r)$ párkorrelációs függvény megadja, hogy egy kiszemelt részecskétől r távolságra lévő helyen milyen mértékben tér el a részecske előfordulási valószínűsége az átlagostól [81]. Ha az átlagos részecskesűrűség

$$\bar{n} = \frac{N}{V} \quad (4)$$

(ahol N jelöli a részecskeszámot és V a térfogatot), akkor az r helyen a lokális sűrűség:

$$n(r) = g(r) \cdot \bar{n} = g(r) \cdot \frac{N}{V} \quad (5)$$

Ha egy adott mikrokörnyezetben a lokális sűrűség megegyezik az átlagossal, akkor $g(r) = 1$.

A párkorrelációs függvény menete a molekulák (atomok) térkitöltésétől függ. $g(r)$ meghatározásához nem kell mást csinálnunk, mint meghatározni egy kiszemelt molekulától r távolságban lévő térrészben a többi molekula $N(r)$ számát. Ezek a molekulák egy Δr vastagságú vékony gömbhéjban helyezkednek el, amelynek térfogata $4r^2\pi \cdot \Delta r$.

A lokális koncentráció:

$$n(r) = \frac{N(r)}{4r^2\pi \cdot \Delta r} \quad (6)$$

A pátkorrelációs függvényt úgy kapjuk meg, hogy nagyon sok molekula körül megszámloljuk az r távolságban lévő részecskéket, majd képezzük $n(r)$ átlagát.

$$g(r) = \frac{\langle n(r) \rangle}{n} \quad (7)$$

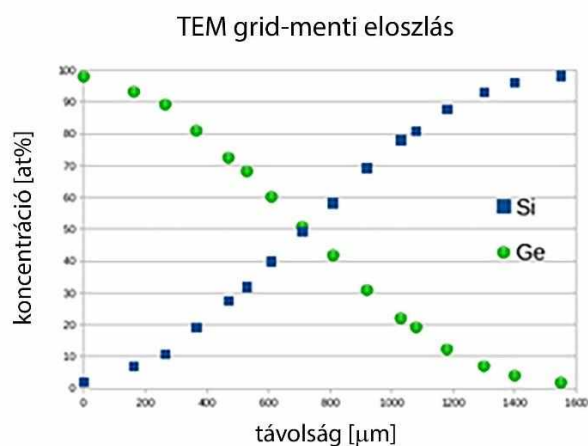
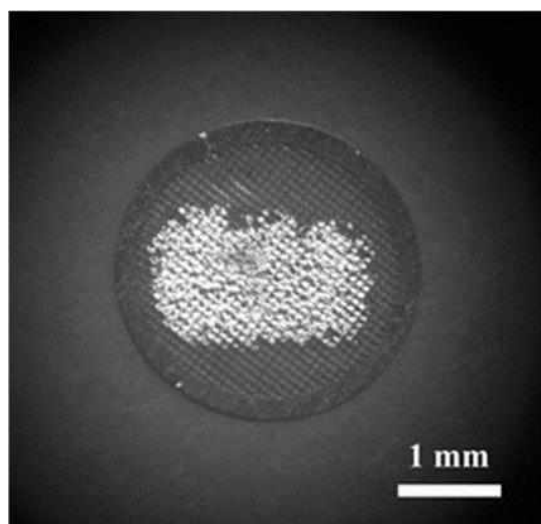
A (7)-es összefüggésben $\langle \rangle$ sokaság szerinti átlagolást jelent. Megjegyzendő, hogy csak teljesen rendezetlen esetben egyezik meg a lokális átlag a globálissal.

A pátkorrelációs függvény, ill. az atomszomszédok távolsága elméleti módszerekkel és szórás (neutron, RTG, elektron) kísérletekkel, egyaránt meghatározható. Az tiszta amorf Si-ban ill. Ge-ban ennek tipikus értéke az anyagra jellemző kötэшosszak miatt az amúgy kristályos állapotú Si-ra ill. Ge-ra jellemző rácstávolság. Ha Ge-ot keverünk az amorf Si-hoz, az megváltoztatja az atomszomszédok átlagos távolságát, nyilvánvalóan a Ge koncentrációtól függő mértékben. Az alábbiakban az amorf SiGe példáján szeretném megmutatni, hogy a mikrokombinatorika jól alkalmazható a legközelebbi atompárok távolságának kísérleti meghatározására, elektrondiffrakciós méréssel, a teljes Si-Ge összetétel tartományban.

Mintaelőállítás és mérés

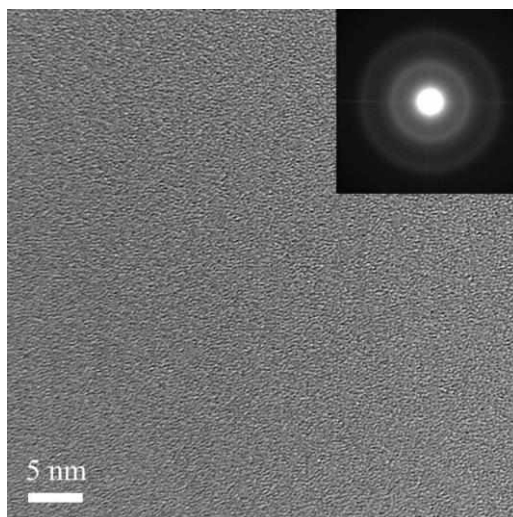
A TEM vizsgálatra 8 nm vastag folyamatosan változó összetételű mikrokombinatorikus $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($0 \leq x \leq 1$) mintát porlasztottunk Czochralsky-növesztésű NaCl hordozóra, majd onnan, desztillált vízben, molibdén TEM rostélyra úsztattuk le. Ez az igen vékony, önhordó réteg (3.14 a. ábra) a szokásos TEM szerkezeti-morfológiai vizsgálaton túl alkalmas volt, zavaró hordozóháttér nélküli SAED mérésekre [82].

A SiGe kombinatorikus minta morfológiáját és szerkezetét a Philips CM20 200 kV-os TEM-ben, világos látóterű leképezéssel ill. SAED-del, a koncentráció-menétét pedig a mikroszkóphoz csatolt Bruker QX 200 Energia Disperzív Röntgenspektrométerrel (EDS) határoztuk meg. További TEM vizsgálatokat a JEOL 3010 (300kV, (0.17nm pontfelbontású, GATAN TRIDIEM EELS-szel felszerelt HRTEM-mel, valamint FEI TITAN THEMIS Cs-korrigált TEM/STEM-mel (0.90 nm/1.6 nm felbontás) végeztünk. Az atomszomszédok távolságát ill. annak összetételfüggését a gradiens SiGe mintán végzett határolt területű elektrondiffrakciós (SAED) mérésekből számításal határoztuk meg. A helyi Si-Ge összetételt minden egyes vizsgált pontban megmértük EDS-sel.



3.14. ábra. (a) NaCl-ra növesztett és Mo-TEM rostélyra leúztatott ultravékony (8 nm) μ -kombinatorikus SiGe minta áttekintő képe, és (b) a Si-Ge koncentráció EDS-sel mért változása a minta hossza mentén.

A TEM rostélyra úztatott μ -kombinatorikus SiGe minta képe a 14.a ábrán, a minta hossza mentén EDS-sel mért koncentráció-menet a 14.b. ábrán látható, ami a két szélső tartománytól eltekintve jó közelítéssel lineárisnak mondható.

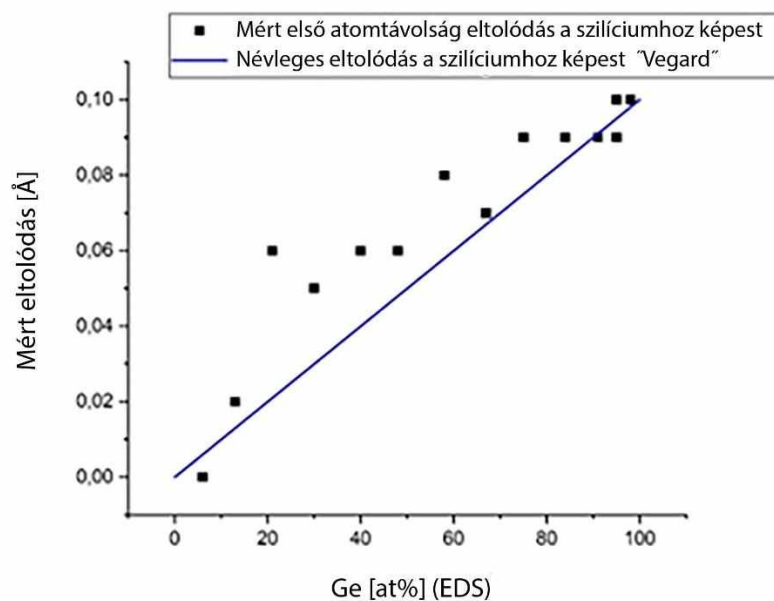


3.15. ábra. 8 nm vastag mikrokombinatorikus SiGe minta 50/50 at% összetételű helyen készült TEM képe, SAED inzerttel. A SiGe réteg szerkezete a teljes összetétel tartományban amorf.

A 3.15. ábra 50/50 at% SiGe mintarészen készült világos látóterű TEM felvétel kontrasztmintázata és a beinzerált határolt területű elektrondiffrakció diffúz gyűrűi egyértelműen amorf szerkezetet mutatnak. Amorf szerkezetet találtunk az összes Si-Ge összetételnél.

SAED-del mért szomszédos atomtávolságok a Si-Ge összetétel függvényében

A kristályos Si és Ge egyaránt fcc gyémántrácsot alkot, a rácsparaméterük, Si: 0.5392 nm [83], Ge: 0.5657 nm [84]. A Vegard szabályt ($a(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x) = (1-x)a(\text{Si}) + xa(\text{Ge})$) alkalmazva, meghatároztuk az amorf SiGe-re a legközelebbi szomszédos atomok feltételezett névleges távolságának Ge-koncentráció függését. A 3.16. ábra folytonos egyenese mutatja a Vegard szabály szerint számított atomszomszéd-távolságokat a Si-ból kiindulva, a Si-Ge összetétel függvényében. A 3.14. ábrán bemutatott változó összetételű minta SAED méréseiből meghatározott szomszédos atomtávolságok eltéréseit a Si-étől négyzetekkel jelöltük. Mint láthatjuk, a négyzetek a tartomány tiszta Si- és tiszta Ge végén jó közelítéssel a számított Vegard-egyenésre esnek, míg a kettő közötti tartományban (vegyes összetételnél) jellemzően az egyenes fölé. A mért értékek, tehát “előresietnek” a számítottéhoz képest, vagyis a vártnál magasabb Ge koncentrációnak megfelelő atomtávolságot mutatnak.



3.16. ábra. 8 nm vastag μ -kombinatorikus a-SiGe mintában a Ge tartalom függvényében SAED mérésből meghatározott első atomszomszédok távolsága (■) eltérést mutat a Vegard szabály alapján számítottól (—).

Diszkusszió

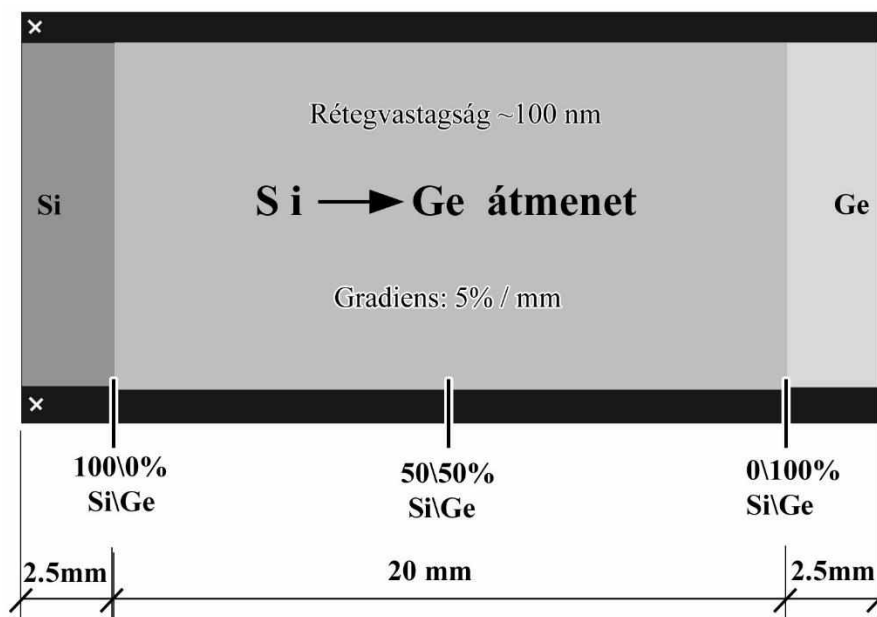
A Vegard-egyenés és a kísérleti eredmény közti eltérés megértéséhez figyelembe kell vennünk a két elem, a Si és Ge, eltérő oxidációs affinitását. Amorf SiGe kevert rétegek termikus oxidációjánál tapasztalták, hogy a felületen először kizárólag SiO_2 képződik, ami a Si-nak a felületre való transzportjával és az oxid alatti Ge feldúsulással jár. A Ge oxidációjára csak a teljes Si mennyiség oxidációja “elfogyása” után került sor [85]. A szelektív oxidációs mechanizmusnak technológiai vonzata is van: CMOS-SOI technológiában javasolták alkalmazni ultravékony eltemetett Ge-dús tartomány kialakítására SiGe rétegben [86, 87, 88]. Tudjuk, hogy a felületi SiO_x normál környezeti feltételek (levegő, szobahőmérséklet) mellett is létrejön (natív oxid). Kézenfekvő a következtetés, hogy a vizsgált kombinatorikus SiGe vékonyréteg mintában is végbemegy a Si szelektív felületi oxidációja. A képződött SiO_x -be beépült Si miatt az elemi (reagálatlan) Si/Ge arány Ge-dús irányba tolódik. Nyilvánvalóan ez okozza a mért eredmény eltérését a Vegard szabálytól (3.16. ábra). Tény,

hogy az EDS mérés 20%-ot is elérő oxigénmennyiséget mutatott a rétegben. Könnyű belátni, hogy az ultravékony, csupán 8 nm vastag minta két szabad felületén képződött néhány atomsornyi natív SiO_x a Si jelentős hányadát leköti, ezzel Ge-dús irányba módosítja a reagálatlan Si / Ge arányt és a hozzátartozó első atomtávolságot.

Összefoglalva: a kombinatorikus mintában a Si-Ge összetétel függvényében mért atomtávolság tendenciájában követi a Vegard szabályt, de a Si szelektív felületi oxidációja miatt a diagram előresiet a Ge-dús összetételre jellemző értékek felé.

3.3.2 Amorf $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ vékonyrétegek összetétele és optikai tulajdonságai

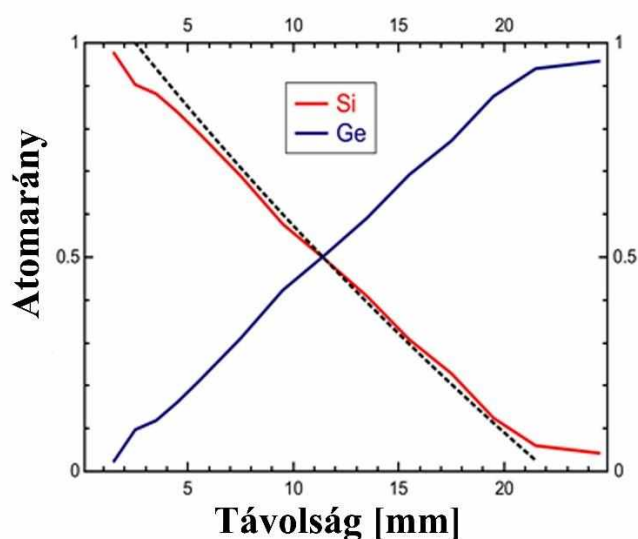
A SiGe vékonyrétegek mikrokombinatorikus SEM-EDS, XRD, RBS, ERDA és ellipszometriás vizsgálatához a TEM mikrostélynál lényegesen nagyobb homogén, szilárd hordozóra volt szükségünk: A változó összetételű mintát 10 x 25 mm-es Si lapkára növesztettük ~100 nm-es rétegvastagságban, ahogy a 3.17. ábra illusztrálja. A Si-Ge koncentrációmenet három szakaszból áll: a minta két végén 2.5 – 2.5 mm-es tiszta Si-, ill. tiszta Ge tartomány- középen pedig 20 mm hosszú változó koncentrációjú “gradiens” szakasz van, amelynek meredeksége 0.005% / μm (5% / mm). A mintaelőállítás részletei megtalálhatók jelen fejezet elején, ill. a [16, 17, 33] közleményekben.



3.17. ábra. EDS, RBS-, XRD-, és ellipszometriás mérésre alkalmas mikrokombinatorikus SiGe minta elvi felépítése. A 10 x 25 mm Si egykristály hordozóra növesztett mintában 2.5 mm-es tiszta Si-, 20 mm-es gradiens SiGe-, és 2.5 mm-es tiszta Ge szakasz követi egymást. A minta vastagsága tipikusan 80~120 nm.

Kombinatorikus a-Si_{1-x}Ge_x réteg elemeloszlásának RBS és EDS mérése

A 3.17. ábrán vázolt 100 nm vastag, 25 x 10 mm-es mikrokombinatorikus SiGe minta koncentráció-eloszlását Rutherford visszaszórásos spektrometriával (RBS) határoztuk meg. Az RBS analízist 5-MV-os EG -2R Van de Graaff gyorsítóhoz csatolt mérőkamrában a mintát kéttengelyű goniométerbe helyezve végeztük, a minta középvonala mentén. A berendezés jellemzőit és a mérési körülmények részletes leírását lásd a korábbi közleményekben [89, 90]. A 3.18. ábrán látható RBS koncentráció-profil igen jó közelítéssel lineáris, és egybevág a FEI Scios pásztázó elektronmikroszkópban (SEM) EDS-sel mért vonalmenti koncentráció görbével, amit szaggatott vonallal ábrázoltunk. Jól látható tehát, hogy a 3 mm átmérőjű mikrokombinatorikus TEM mintához hasonlóan a 25x10 mm-es mintában is sikerült kialakítani a megfelelő, lineárisan változó koncentráció menetet. Ez megkönnyíti az automatizált ellipszometriás mérést és a kiértékelést.



3.18. ábra. Si és Ge atomarány RBS-sel mért változása (–) a távolság függvényében 100 nm vastag, 10 x 25mm-es amorf mikrokombinatorikus mintában. A koncentráció-változás igen jó közelítéssel lineáris, és egybevág a pásztázó elektronmikroszkópban EDS-sel mért koncentráció profillal (---).

Hidrogénezett a-Si_{1-x}Ge_x rendszer optikai tulajdonságai az elemi összetétel-, hullámhossz- és H-tartalom függvényében

A kísérleti munka első szakaszában nem hidrogénezett amorf szilícium-germánium (a-Si_xGe_{1-x}) vékonyrétegeken végeztünk és publikáltunk ellipszometriás méréseket [91, 92]. Ezeket az alább ismertetendő, különböző mértékben hidrogénezett a-SiGe mintákon végzett, vizsgálatokkal együtt tárgyalom.

Az amorf SiGe optikai tulajdonságai (**n** törésmutató és **k** extinkciós tényező) hidrogén adalékolással kedvezően befolyásolhatók: Az amorf anyagban a négyes koordináció helyett három szomszédal rendelkező atomok lekötetlen lógó kötése (dangling bonds) hibahelyek az atomok random hálózatában, és a töltéshordozókat csapdába ejtve lokalizált állapotokként lerontják azok mozgékonyosságát. A lógó kötések hidrogén bevitelével semlegesíthetők, passzíválhatók, amivel a vezetőképesség, ill. napelemnél a konverziós hatásfok javítható. Mivel félvezető tulajdonságai jobbak,

hibasűrűsége nagyságrendekkel alacsonyabb, elektromos- és optikai vezetőképessége magasabb a nem hidrogénezett SiGe-nél a gyakorlati, technológiai alkalmazásokban szinte kizárólag hidrogénezett a-SiGe-t (a-SiGe:H) használnak.

Tudományos és technológiai fontossága miatt célul tűztük ki a különböző mértékben hidrogénezett amorf SiGe rendszer optikai tulajdonságainak feltérképezését az elemi összetétel, a hullámhossz és a hidrogénbevitel függvényében.

Az RBS és EDS mérések tanúsága szerint az ellipszometriás mérésre készített 25x10 mm-es mikrokombinatorikus a-SiGe:H mintában sikerült kialakítani a lineáris Si-Ge koncentráció menetet amely lefedi a teljes összetétel-tartományt. Ezzel lehetővé vált az optikai tulajdonságok teljes koncentrációfüggő adathalmazának (adatbázis) kinyerése egyetlen mintából. A vizsgálatokhoz a Fotonika Laboratórium Woollam M-2000DI forgó kompenzátoros Spektroszkópiai Ellipszométerét használtuk, számítógép-vezérelt pásztázó jellegű mérési- és kiértékelési üzemmódban. Az a-Si_{1-x}Ge_x:H rendszer optikai tulajdonságait négyféle hidrogénbevitel mellett a 190-1700 nm hullámhossz- és a teljes Si-Ge összetétel-tartományt (x= 0...1) átfogva vizsgáltuk, az eredményeket adatbázisban foglaltuk össze, és publikáltuk [93]. A munka részleteit alább ismertetem.

a-Si_{1-x}Ge_x:H minták előállítása

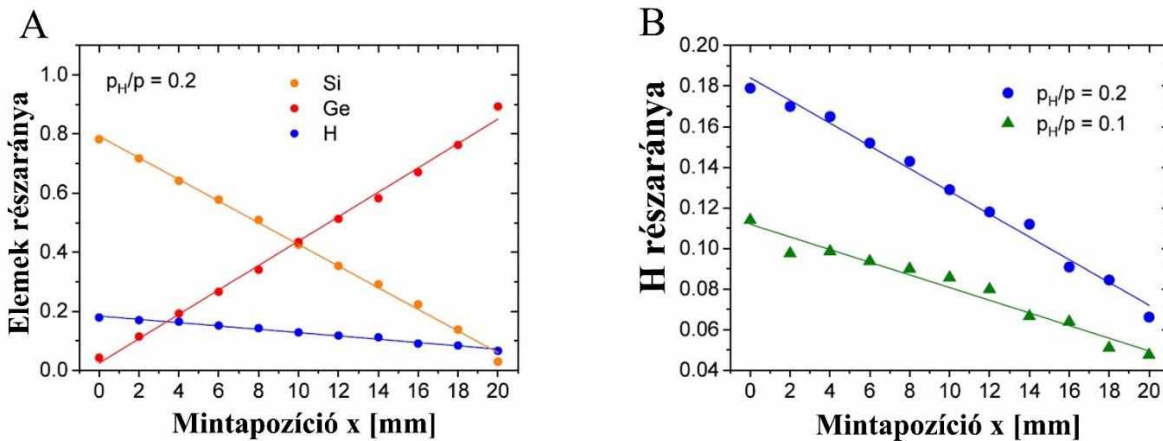
Az a-SiGe:H rendszer átfogó vizsgálatára 4 db különböző mértékben hidrogénezett, 25x10 mm-es mikrokombinatorikus mintát (A, B, C, D) készítettem Si hordozó lapkára, DC magnetronos porlasztással. A minták felépítése a 3.17. ábrán látható. A hidrogén részaránya a 3x10⁻³ mbar össznyomású (p_H) argon-hidrogén porlasztógázban (p_H/p₀) 0%, 5%, 10% és 20% volt. A porlasztó források maximális teljesítményét P⁰_{Si} = 310W és P⁰_{Ge} = 86W-értékre választottam, amelyek mellett a porlasztási (rétegnövekedési) sebesség mindkét anyagra 0.4 nm/s volt. A minták Si/Ge összetétele a 25x10 mm-es hordozón belül 20 mm hosszú gradiens szakaszon változott. A mintaelőállítási adatokat a 3.1. táblázat mutatja: P⁰_{Si}, P⁰_{Ge}; p_H/p₀; rétegvastagság (d); (n) törésmutató. A táblázat utolsó oszlopában szerepelnek a 100% Si-ra, ill. Ge-ra vonatkozó, 633 nm hullámhosszon mért n törésmutató értékek.

3.1 táblázat. A mintaelőállítás paramétereit: (p_H/p₀) a hidrogén parciális nyomása a porlasztógáz össznyomásához p₀ képest. P⁰_{Si} és P⁰_{Ge} a porlasztó források maximális teljesítménye, d rétegvastagság és n törésmutató 633 nm hullámhosszon a hordozó Si- ill. a Ge végén. A porlasztási sebesség maximuma minden mintánál 0.4 nm/s volt.

Minta	p _H /p ₀	P ⁰ _{Si} [W]	P ⁰ _{Ge} [W]	d (Si,Ge) [nm]	n (Si,Ge) @ 633 nm
A	0.00	310	86	(100.27 ± 0.03, 104.19 ± 0.02)	(4.65, 5.08)
B	0.05	310	86	(125.15 ± 0.05, 139.73 ± 0.03)	(4.63, 5.03)
C	0.10	310	86	(100.48 ± 0.06, 102.98 ± 0.03)	(4.31, 5.04)
D	0.20	310	86	(101.66 ± 0.11, 99.31 ± 0.03)	(4.11, 5.00)

a-Si_{1-x}Ge_x:H minták összetétele a mintán mért pozíció függvényében

A minták helyi Si és Ge összetételét 1.6 MeV He⁺ RBS spektrumokból, a H-tartalmat pedig 1.6 MeV He⁺ ERDA spektrumokból határoztuk meg, az RBX software segítségével [94]. Az RBS/ERDA mérési módszerről további részletek a fejezet végén találhatóak. A "D" mintán mutatom be a ($p_H/p_0 = 0,2$) Si, Ge ill. H részarányának változását a minta hosszán mért távolság függvényében a 3.19. a. ábrán. A mért koncentrációváltozás mindhárom komponensre nézve nagyon jó közelítéssel lineáris. A diagram szerint a Si atomarány 0.8-ról 0-közeli- a Ge atomarány 0-közeli-ről 0.9-re változik a 20 mm-es gradiens mintahosszon. Eközben a H-atomarány 0.2-ről 0.1-re csökken. Ezekből két lényegi következtetés vonható le: 1.) A Si- ill. Ge koncentráció mért lineáris hosszmenti változása (koncentráció gradiens) a tervezettnak megfelelő: a Si- és Ge koncentráció 0-100% között változik, és lineárisan. Ezért a helyi SiGe koncentráció és a minta mentén mért távolság egyértelműen megfeleltethetők egymással. 2.) A hidrogéntartalom a teljes Si_{1-x}Ge_x összetétel tartományban egyértelmű összefüggést mutat a Si/Ge aránnyal, ami a két összetevő különböző hidrogénmegkötő-képességére utal. Ugyanez jellemző a $p_H/p_0 = 0.1$ hidrogén-tartalmú Ar-H gázban porlasztott "C"-mintára, ahogyan azt a 3.19. b. ábrán láthatjuk.



3.19. ábra. Hidrogénezett amorf (a-SiGe:H) rétegek elemi összetétele a mintákon mért pozíció (0-20mm) függvényében. (a) "D" minta ($p_H/p_0 = 0.2$) RBS-sel mért Si, Ge, H atomarányai. (b) "C", ill. "D" minta ($p_H/p_0 = 0.1$, ill. 0.2) H-részarányai ERDA szerint. A folytonos vonal a mért adatok lineáris illesztése.

A minták H-tartalma

A H tartalom lineáris változását tapasztaltuk minden hidrogénezett mintánál, a Si-Ge összetétel (minta pozíció) függvényében ahogy a 3.19. (b) ábra mutatja két kiemelt ("C" $p_H/p_0 = 0.1$ ill. "D" $p_H/p_0 = 0.2$) mintánál. A grafikonok szerint magasabb Si/Ge aránynál magasabb H tartalom jellemző, ami egybevág az irodalomban $x = 0,6$ Ge-koncentrációig közölt adatokkal [95]. A (b) ábrában a "D" mintához tartozó (kék) diagram meredeksége észrevehetően nagyobb a "C" mintáénál (zöld diagram), mert előbbi nagyobb H parciális nyomáson lett porlasztva.

A legmagasabb H beépülést –aminek értéke közel azonos a porlasztógáz névleges H-részarányával – a minta Si végén mértük (0 mm pozíciónál), és ehhez képest a H mennyisége a Ge oldalon (20 mm

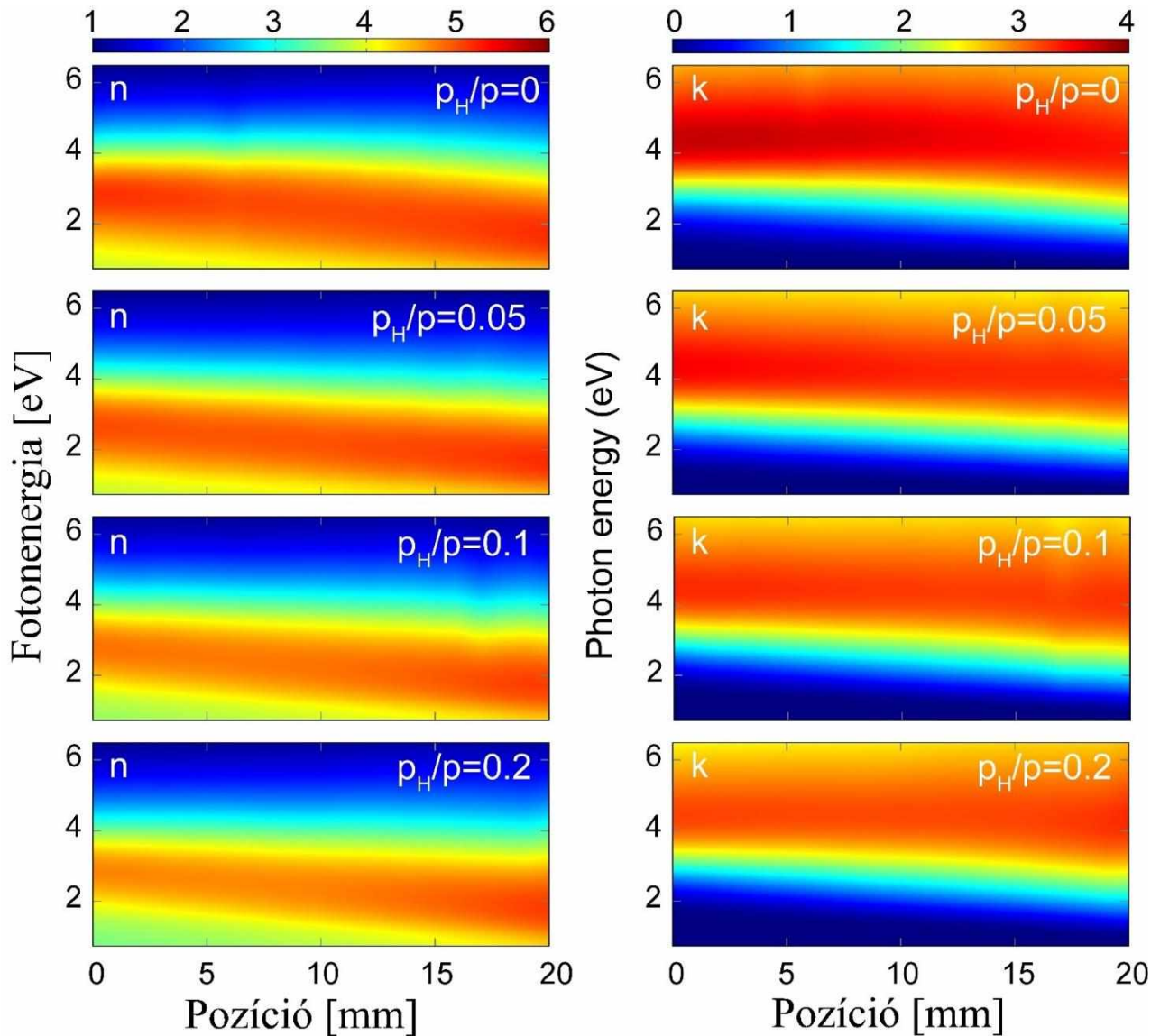
pozícionál) a 2.2-ed ill. 2.5-ed részére csökkent a 'C' ill. 'D' mintában. A H beépülés Si-Ge koncentrációfüggésének háttérét alább a "Diszkusszióban" tárgyalom.

Ellipszometriás mérések, és az optikai tulajdonságok adatbázisa

Az amorf SiGe rendszer optikai tulajdonságait leíró dielektromos függvény valós része az n törésmutató és képzetes része a k extinkciós-, vagy kioltási tényező, ami arányos az optikai abszorpcióval.

Az n és k meghatározására a 25 mm \times 10 mm-es μ -kombinatorikus mintát M-2000DI forgó kompenzátoros ellipszométerrel (Woollam Co. Inc., Lincoln, NE, USA) mértük a teljes Si-Ge összetétel tartományban. A mérő fényaláb a minta hossz tengelye mentén haladt, a beesési síkja párhuzamos volt a rövidebb éllel. Minden mérési pontban három beesési szöget, 60°, 65°, 70°-ot alkalmaztunk. Az ennek megfelelő foltméret 0.3 mm széles és 0.6–0.9 mm hosszú volt. A mérőnyaláb hullámhosszát széles tartományban, 190-1700 nm között változtattuk. A mérési idő minden pontban és beesési szögnél néhány másodperc volt. A fenti pásztázó-jellegű ellipszometriás mérési technikával, ill. paraméterekkel a pozíció (elemi összetétel)- és hullámhosszfüggő spektrumokat elfogadható idő (kb 3 óra) alatt végig lehetett mérni a 25 mm-es minta teljes hosszában. A mérési feltételek részletes leírása, az előzetes mérési eredmények, és a mért adatok interpretálásához szükséges optikai modell megtalálható a közleményeinkben [91, 92, 93].

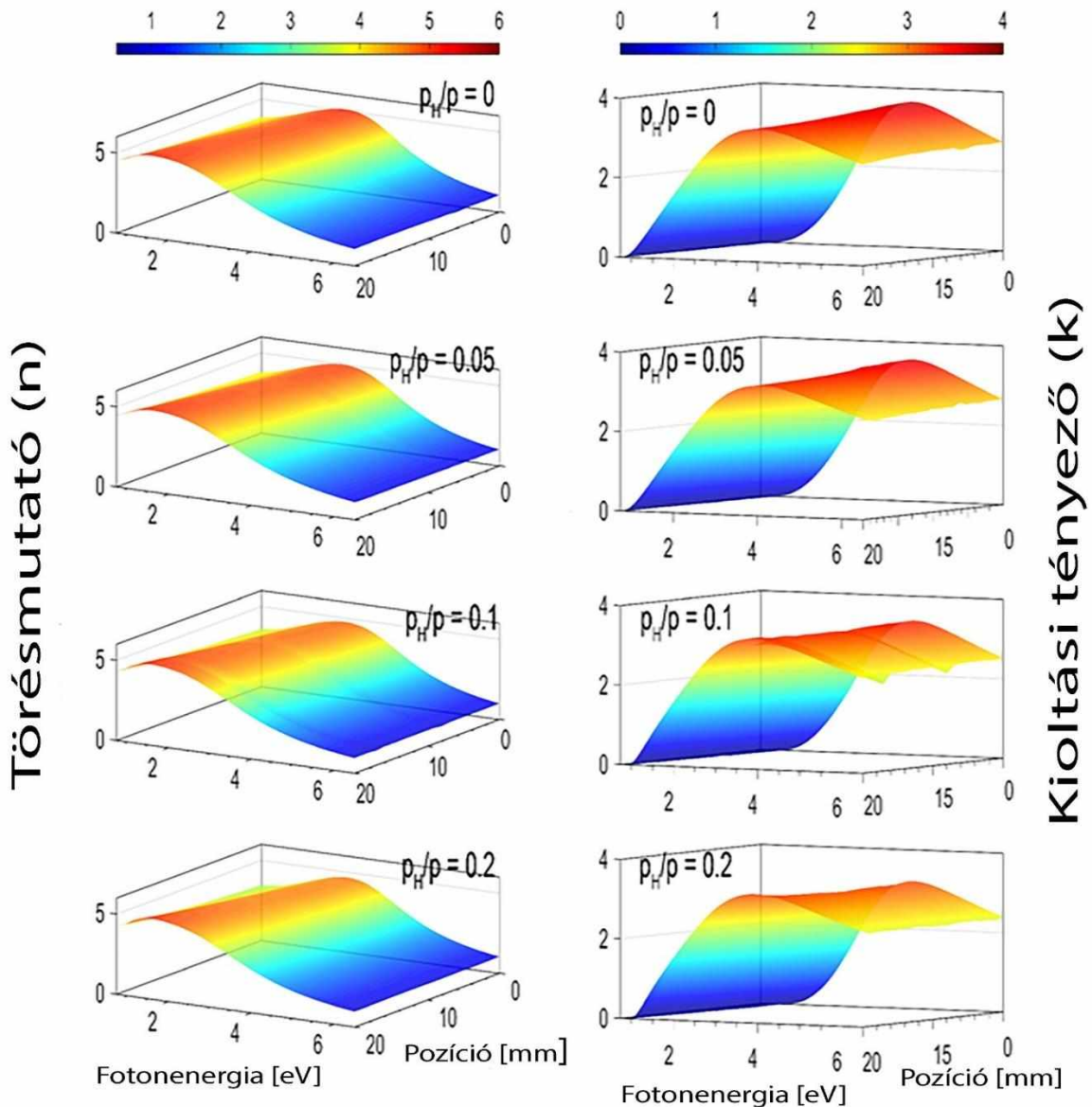
A mikrokombinatorikus a-SiGe:H minta ellipszometriás mérésének és az interpretációnak eredményeként nagyfelbontású, és nagy pontosságú adathalmazt (adatbázis) kaptunk. Az adatbázist közleményben publikáltuk, és itt szinkódolt térképekbe foglalva mutatom be [93]. Az eredmények a közlemény kiegészítésében (supplementary) számadatokkal kifejezve, táblázatos formában is hozzáférhetőek.



3.20. ábra. Hidrogénezett amorf SiGe n törésmutatója (balra), és k extinkciós tényezője (jobbra) szinkódolt térképen ábrázolva az elemi összetétel (a gradiens szakaszon mért pozíció), és a hullámhossz (foton energia 0,7-6,5 eV) függvényében, négy különböző hidrogén parciális nyomásnál (0%, 5%, 10%, és 20% hidrogén/argon) porlasztott mintában. Az elemi összetétel 0-100% Ge között változik lineárisan; a 0 mm a minta Si-végének, a 20 mm a Ge-végének felel meg. Fönt, bal- és jobboldalt látható az n -, ill. k - értékek színskálája.

A 3.20. ábra bemutatja a hidrogénezett a-SiGe:H vékonyréteg rendszer n törésmutató és k extinkciós tényező értékeinek változását, szinkódolt térképen, az elemi összetétel (gradiens szakasz-menti pozíció 0 \rightarrow 20mm), és a hullámhossz (1700-190 nm, ill. foton energia 0.7 \rightarrow 6.5 eV) függvényében, a négy különböző hidrogén tartalmú (0%, 5%, 10%, és 20% hidrogén/argon) gázkeverékben porlasztott mintában. Az elemi összetétel 0-100% Ge között változik lineárisan, a 0 mm 100% Si-nak a 20 mm pedig 100% Ge-nak felel meg. A baloldali oszlop tetején az n -, a jobboldali tetején a k -értékek színskálája, alattuk pedig a négy különböző H-parciális nyomáson porlasztott mintában mért n - és k -adatok szinkódolt térképei láthatók.

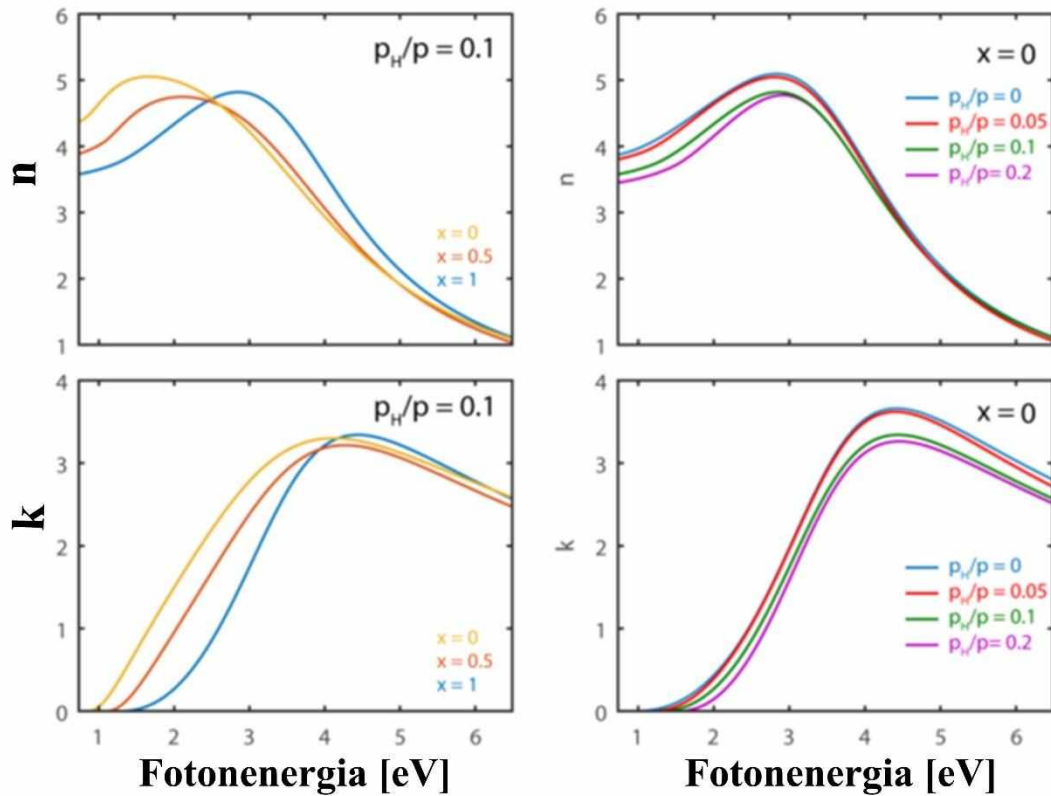
A szemléletesség kedvéért a fenti szinkódolt térképeket axonometrikus ábrázolásban is bemutatom a 3.21. ábrán.



3.21. ábra. Hidrogénezett amorf SiGe ($a\text{-SiGe:H}$) optikai adatbázisa axonometrikus ábrázolásban. A teljes Si-Ge koncentráció tartományra kiterjedő szinkódolt térképek bemutatják az n törésmutató (balra), és a k extinkciós tényező (jobbra) változását az elemi összetétel (pozíció), és a foton energia (0,7-6,5 eV) függvényében, négy különböző hidrogén tartalmú (0%, 5%, 10%, és 20% hidrogén/argon) gázban készült mintában. A 0 mm a gradiens szakasz Si-végének, a 20mm pedig a Ge-végének felel meg.

A 3.22. ábra a komplex refraktív index n valós- és k képzetes részét ábrázolja az $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{H}$ rendszerben: baloldalon $p_H/p = 0.1$, különböző Si-Ge összetételekre ($x = 0, 0.5, 1$) és jobboldalon különböző H-tartalomra ($p_H/p = 0, 0.05, 0.1, 0.2$) vonatkozóan. A 3.20-, 21-, 22-, és 24. ábra alapján n és k lineáris függést mutat a minta menti pozícióval vagyis a Si-Ge összetétellel, amit alább a “Diskusszióban” tárgyalok. A törésmutató csökken a hidrogéntartalom függvényében. Az amorf félvezetőkre jellemző széles abszorpciós csúcs egyértelműen azonosítható mindegyik térképen. Az

abszorpció maximuma a magasabb foton energiák felé tolódik, ahogy az elemi összetétel a Si-tól a Ge irányába változik (0 →20 mm). Ugyancsak észrevehető csúcstelódás tapasztalható a hidrogénkoncentráció-változás függvényében a nagyobb tiltott sáv szélesség (band gap) felé, amellyel együtt jár a csúcs kiszélesedése és amplitudójának csökkenése.



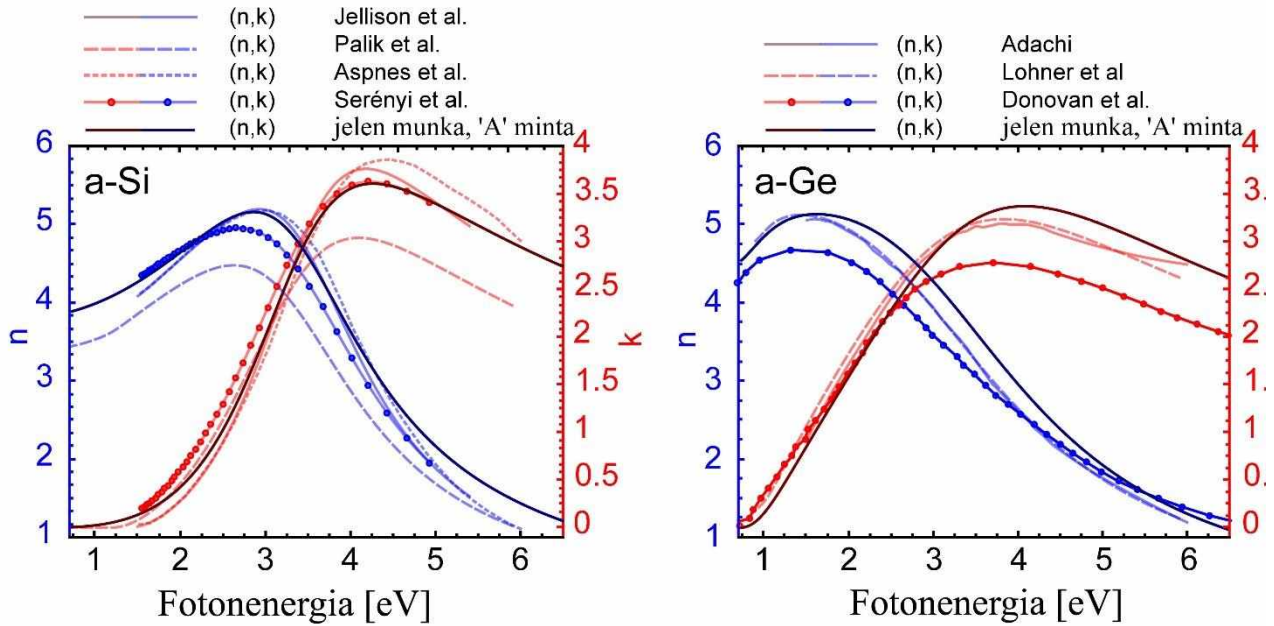
3.22. ábra A komplex refraktív index n valós- és k képzetes része az $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ rendszerben: baloldalon $pH/p = 0.1$, különböző Si-Ge összetételekre ($x = 0, 0.5, 1$) és jobboldalon különböző H-tartalomra ($pH/p = 0, 0.05, 0.1, 0.2$)

Diszkusszió

A dielektromos függvény koncentrációfüggése

A jelen kísérletekben szobahőmérsékleten, adalékolatlan targetekből porlasztással előállított amorf $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ötvözet intrinszc félvezetőnek tekinthető. Az $a\text{-Si}$ -ban ill. $a\text{-Ge}$ -ban az atomok - kovalens kötésben - 4 elektronnal osztoznak a szomszédos atomokkal. Az atomok koordinációja tetrahédres, de csak rövidtávú rend van az anyagban; az atomok folytonos random hálózatot alkotnak. Az amorf szerkezetben hibahelyek – szabad, “lógó” kötések – vannak. Amorf félvezetőkben a lógó kötések energiája a sávközépen található. Mivel a lógó kötés pozíciók viszonylag távol vannak egymástól, a hozzárendelt hullámfüggvények nem fedik egymást, így az elektronok ezeken a sávközépi állapotokon lokalizáltak (Anderson lokalizáció [96]). Az amorf $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ szigetel, hiszen a sávközép-közeli elektronok nem mobilak a rácsban. A hidrogénezés passziválja a lógó kötések, ennélfogva csökkenti a lokalizált állapotok számát. Ezért az optikai abszorpciót leíró ϵ_2 függvény monoton csökken a beépült hidrogénmennyiség függvényében [97]. Az $a\text{-Si:H}$ klasszikus analizisét

adja O’Leary közleménye [98]. Fentiek alapján arra a következtetésre juthatunk, hogy hasonló mechanizmus játszik szerepet az a-Si_{1-x}Ge_x ötvözetek dielektromos függvényének formálásában is.



3.23. ábra a-Si (balra) és a-Ge (jobbra) komplex törésmutatójának összehasonlítása a fotonenergia függvényében. Az adatok a következő munkákból származnak: Jellison et al.[99], Palik et al.[100], Aspnes et al. [101], Serényi et al.[102], Adachi [103], Lohner et al. [91] and Donovan et al. [104], ill. jelen munka, 'A' minta (hidrogénezetlen) [93].

A 3.23. ábrán az a-Si (balra) és a-Ge (jobbra) komplex törésmutatójának (n, és k) különböző irodalmi adatainak és a saját 'A'-minta (—) mérési eredményeinek összehasonlítása látható. A mért görbék eltérései, változatos lefutása a rétegek különböző előállítási módszereinek tudható be, ezzel együtt az "A" mintát reprezentáló folytonos fekete görbék láthatóan jól illeszkednek az irodalmi adatokhoz.

n és k lineáris változása a Si-Ge összetétel függvényében

Az RBS és EDS mérések (3.18. ábra) megmutatták, hogy az összetétel lineárisan változik a mintán mért x hossz (mintapozíció) függvényében. Az ellipszometriás eredmények szerint pedig az n törésmutató, és a k abszorpció is széles tartományban, lineárisan változik a mintán mért x pozícióval. A kettő összekapcsolásából következik a fenti adatokból kiolvasható egyik legfontosabb felismerés, hogy az n törésmutató, és k extinkciós tényező lineárisan -Vegard szabály-szerűen- változik a Si-Ge összetétellel, ami kifejezhető az alábbiak szerint:

$$n_{\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x}(x) = (1-x) n_{\text{Si}} + x n_{\text{Ge}} \quad (1)$$

és

$$k_{\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x}(x) = (1-x) k_{\text{Si}} + x k_{\text{Ge}}, \quad (2)$$

Az (1), és (2) összefüggések paramétereit a 2.sz táblázat tartalmazza:

3.2. táblázat Vegard-szerű viselkedése ($n\text{Si};n\text{Ge}$) és ($k\text{Si};k\text{Ge}$) paramétereit 1.96 eV és 3.14 eV fotonenergiáknál

Minta	pH/p = 0	pH/p = 0.05	pH/p = 0.1	pH/p = 0.2
(nSi;nGe) @ 1.96eV	(4.93;5.15)	(4.94;5.15)	(4.75;5.10)	(4.66;5.10)
(kSi;kGe) @ 1.96eV	(0.87;1.38)	(0.93;1.44)	(0.79;1.38)	(0.68;1.26)
(nSi;nGe) @ 3.14eV	(4.69;4.29)	(4.45;4.09)	(4.39;4.08)	(4.39;4.17)
(kSi;kGe) @ 3.14 eV	(2.59;2.92)	(2.68;2.99)	(2.48;2.91)	(2.39;2.82)

Az optikai tulajdonságok tehát mind a fotonenergia, mind az összetétel függvényében jó közelítéssel lineáris változást mutatnak a 2.8 to 4.5 eV fotonenergia tartományban. Ezt jól szemlélteti a 21. ábra, amelyen a háromdimenziós k és n felületek palástja a mintapozíció mentén haladva nagyon jó közelítéssel egyenes, és mint tudjuk, a mintapozíció itt ekvivalens a SiGe összetétellel [93].

A H –beépülés Si-Ge koncentrációfüggése

Az amorf Si-ban és Ge-ban -mint általában az amorf anyagokban- nano- és mikroüregek vannak. Ismert, hogy az üregek továbbra is egyik fő hibahelyei a hidrogénezett a-SiGe-nek is. Üres terek lévén sűrűségcsökkenést okoznak és befolyással vannak a törésmutatóra, az elektromos tulajdonságokra. A hidrogénezés előnyösen hat az a-SiGe minták optikai tulajdonságaira, ezért lényeges kérdés, hogyan, és mennyi hidrogén épül be a mintába.

Magnetronos porlasztásnál a rétegnövekedési sebesség alapvetően a hordozóhőmérséklet-, a forrás-hordozó távolság- és a porlasztási teljesítmény függvénye, de hatással van rá a porlasztógáz nyomása és összetétele is. Az itt tárgyalt saját kísérleteinkben a hordozóhőmérséklet, a forrás-hordozó távolság és a porlasztógáz-keverék nyomása állandó volt. A sebesség (R) Si-ra ill. Ge-ra a következő:

$$R_{\text{Si}} = A f(P_{\text{Si}}) f(p_{\text{H}}); \quad (1)$$

$$R_{\text{Ge}} = B g(P_{\text{Ge}}) g(p_{\text{H}}); \quad (2)$$

ahol $f(P_{\text{Si}})$, ill. $g(P_{\text{Ge}})$ a sebesség teljesítményfüggését, míg $f(p_{\text{H}})$ and $g(p_{\text{H}})$ a porlasztógázhoz kevert hidrogén hatását reprezentálja. Ezek a tényezők nem teljesen függetlenek egymástól, de a hatásmechanizmusaik alapján elkülöníthetők. A porlasztás (rétegnövesztés) során a két magnetronos forrás teljesítményét úgy szabályoztuk, hogy a növekedési sebességek összege $R_{\text{Si}} + R_{\text{Ge}} = 0.4$ nm/s legyen és a hordozó hossza (x) mentén lineárisan változó Si-Ge koncentráció profilt hozzunk létre.

$$f(P_{\text{Si}}) = x P_{\text{Si}}^0; \quad (3)$$

$$g(P_{\text{Ge}}) = (1 - x) P_{\text{Ge}}^0 \quad (4)$$

DC porlasztásnál a porlódási sebesség – és ezzel a rétegnövekedés sebessége- lecsökken, növekvő hidrogén jelenlétében a porlasztógázban.

$$f(\text{pH}) / f(\text{pH} = 0) < 1; \quad (5)$$

$$g(\text{pH}) / g(\text{pH} = 0) < 1: \quad (6)$$

Ugyanakkor magnetronos porlasztásnál a porlódási sebesség kevésbé érzékeny kis koncentrációjú hidrogén jelenlétére a porlasztógázban, ami a porlódási sebességet magasan tartja, és lecsökkenti az amorf Si- és amorf Ge mátrixba beépülő hidrogén mennyiségét. A hidrogénezés (H-beépülés) történhet a molekuláris hidrogén ionizációjával, majd a gáztérben vagy a hordozó felületen lezajló reakcióval [105] továbbá a target atomjai- és a reaktív porlasztógáz reakciójával, ami a target felületén az atomok egy részét vegyületté alakítja [106]. Vagy a hidrogénezés eredendően a hidrogén ionokból, vagy atomi hidrogénből történik (a H⁺ ionok egy része ugyanis a katód felé gyorsulva semlegesítődik és onnan visszaszóródik a hordozóra). Bármelyik modellt is vesszük számításba, közös bennük, hogy a beépült hidrogén mennyisége arányos a hidrogén parciális nyomásával és a plazmaárammal. Az áram viszont a targetre adott teljesítmény négyzetgyökével arányos. A beépült H-koncentrációja a tiszta szilíciumra, ill. tiszta germániumra vonatkozó C_H(Si), ill. C_H(Ge) mennyiségekkel írható le

$$\frac{C_H(\text{Si})}{C_H(\text{Ge})} = \sqrt{\frac{P_{\text{OSi}}}{P_{\text{OGe}}}} \approx 2 \quad (7)$$

jól egyezően az RBS eredményekkel.

A beépült hidrogén mennyisége arányos a H parciális nyomásával a plazmagázban, és a plazmaárammal, ami a targeteken átfolyó áramok összege. Mivel a Si porlódási sebessége mintegy negyede a Ge-ének, azonos növekedési sebességhez a Ge-hoz képest ~ 4-szeres Si targetteljesítmény, ill. ~ √4 –szeres (~2) Si targetáram szükséges. A Si magasabb targetárama magyarázza tehát, hogy az a-SiGe:H rétegben magasabb Si-koncentrációhoz magasabb H-koncentráció tartozik. Ez nagyon fontos információ, ahhoz hogy befolyásolni tudjuk a beépült hidrogén mennyiségét. Kérdés persze, hogy a H-beépülést milyen mértékben befolyásolja a targetáram ill. a Si és a Ge eltérő kötési hajlama a hidrogénhez. Ennek a tisztázására jelenleg is folynak kísérletek és a részleteket tárgyaló publikációra is sor kerül [107].

Összefoglalva: A 3.20. ábrán bemutatott színekódolt térképek és azok 3D-szerű megjelenítése (3.21. ábra) a kétkomponensű amorf SiGe vékonyréteg rendszer **n** törésmutatójának és **k** extinkciós tényezőjének a teljes összetétel-tartományban és igen széles H-tartalom-, valamint hullámhossz-tartományban érvényes adatbázisát jelentik. Az a-Si_{1-x}Ge_x:H vékonyrétegek összetétel-, hullámhossz- ill. H-tartalomfüggő optikai tulajdonságai (**n** és **k**), tehát tetszés szerint meghatározhatók ezekből a színekódolt diagramokból, vagy a fenti lineáris összefüggések ((1), (2)) alkalmazásával. Ilyen átfogó adatbázist az a-SiGe:H rendszerről az irodalomban elsőként publikáltunk. **n** és **k** értékei a színes térképek mellett számszerűen is rendelkezésre állnak a vonatkozó közlemény kiegészítésében [93]. Az adatbázis a tudományos kutatásban és a technológiában egyaránt hasznos információval szolgálhat az a-Si-Ge:H rendszer alkalmazhatóságai tartományairól, a rétegek

jellemzőiről, viselkedéséről, az előállítási paraméterek és optikai tulajdonságok közti összefüggésekről.

3.4 A mikrokombinatorika kiterjesztése RF-porlasztott Me-oxinitrid rétegek vizsgálatára

A fém-oxinitrid (Me-ON) vékonyrétegeket széles körben alkalmazzák a mikroelektronikában és különböző optikai eszközök, intelligens ablakok, lézerdiódák hullámhossz-szelektív bevonataként (Me : lehet Al, Ti, Hf, Si, stb) [108]. A jelen munkában vizsgált Hf-ON rendszerből a Hf-oxidot pl. a SiO₂ –nél 4~6-szor nagyobb dielektromos állandója miatt alkalmazzák DRAM kondenzátorokban, és újgenerációs MOSFETek gate-jének szigetelésére [109, 110, 111]. A dielektromos állandó, és az optikai tulajdonságok az előállítási módszertől, a szerkezettől és összetételtől –főleg a N-tartalomtól– függenek. A törésmutatójuk (n) jól hangolható az oxid ill. nitrid összetevőik részarányával. A Me-ON rétegek tipikusan reaktív rádiófrekvenciás (RF) porlasztással állíthatók elő. Célunk széles oxigén/nitrogén koncentráció tartományban változó összetételű, kombinatorikus Me-oxinitrid minta előállítása volt azért, hogy hatékonyan, pásztázó ellipszometriás ill. EDS mérésekkel, meghatározhassuk az optikai tulajdonságaik (n, k) összetétel-függését.

Jelen kísérletekkel azt kívántuk megmutatni, hogy az egyminta elvű kombinatorikus vizsgálati technika a DC magnetronos eljárás mellett rádiófrekvenciás (RF) porlasztással előállított mintákra is alkalmazható. Ha a Me-oxinitrid vékonyrétegek összetétel-függő tulajdonságainak ilyen vizsgálat is lehetővé válik az fontos előrelépést jelent a hatékony μ -kombinatorikus módszer továbbfejlesztésében és alkalmazásában, hiszen ezek a rétegek már 3-komponensű rendszert képviselnek.

A mikrokombinatorikus módszerrel [16, 17] alapesetben kétösszetevős mintát készítünk DC magnetronos porlasztással, két Me-targetból, külön szabályozott porlasztóforrásokból. Az oxinitrid minták pedig RF-porlasztással állíthatók elő, egyetlen targetból, állandó teljesítménnyel, úgy, hogy porlasztás közben a reaktív porlasztógáz (plazmagáz) oxigén-nitrogén arányát változtatjuk.

A fémek affinitása az oxigénhez jellemzően erősebb, mint a nitrogénhez. Ezért az oxinitrid porlasztásához használt Ar-O-N plazmagázban az oxigén parciális nyomása nagyságrendekkel alacsonyabb kell legyen a nitrogénénél. A vákuumrendszerünkben nitrid réteg porlasztására használatos plazmagáz nyomása tipikusan $2.5 \cdot 10^{-2}$ mbar az Ar/N arány pedig 1/10. Ebből következően a N nyomása kb $2.3 \cdot 10^{-2}$ mbar. Tapasztalatunk szerint 1×10^{-4} mbar oxigén jelenléte a plazmagázban már teljesen oxidált réteget eredményez. Következésképpen, ha az oxid és a nitrid közötti széles összetétel-tartományt átfogó kombinatorikus réteget akarunk növeszteni, akkor az oxigén parciális nyomását jóval 1×10^{-4} mbar alatt kell változtatni. Ehhez az adott vákuumrendszerben 0.1 sccm (standard cubic centimeter) alatti gázbeeresztés szükséges. Sajnos a szokásos gázszabályzók nem képesek sem néhány tized sccm-alatti gázmenyiség beeresztésére, sem a szabályozására. Megoldásként felmerülhet szokásos gázszabályzó használata egy utána kapcsolt rövid mikrocsővel [112, 113] vagy hosszú kapillárisal [114], ami csillapíthatja ugyan a gázáramlást, de egyéb itt nem részletezendő problémákat vetne fel.

Önszabályzó gázbeeresztő rendszer

A feladat teljesítésére egyszerű műszaki megoldást, alacsony átbocsajtású önszabályozó gázbeeresztő rendszert javasoltam az irodalomban először, és azt kollégáimmal együtt alkalmaztuk [115, 116]. Ennek lényege, hogy az oxigént véges térfogatú tartályból (fiola), perisztaltikus szivattyú szállítja a porlasztókamrába. Könnyű belátni, hogy a perisztaltikus szivattyú működése közben a tartályban az oxigén fogy, és nyomása fokozatosan csökken. Ha a szivattyúzás állandó térfogati sebességgel történik egy csökkenő nyomású fiolából, akkor az időegység alatt szállított gázmennyiség (tömeg) is csökken. Emiatt az oxigén parciális nyomása a porlasztókamrában fokozatosan csökkenni fog és hogy a rendszer végvákuumát mennyire közelíti meg, az a fiola térfogatától, a kezdeti nyomástól, a szivattyúzás sebességétől és időtartamától függ. Az önszabályozó gázbeeresztést felhasználhatjuk változó összetételű réteg növesztésére: miközben a kamrába beeresztett oxigén parciális nyomása folyamatosan csökken, az Ar és N (magasabb) parciális nyomását hagyományos gázadagolóval (esetünkben túszelep) állandó értéken tartjuk. Az Ar-O-N plazmagáz oxigénjének fokozatos kiürülésével változni fog a porlasztott réteg O-N összetétele. Ez teszi lehetővé változó összetételű kombinatorikus minta előállítását. Előkísérleteink szerint a gázbeeresztő rendszernek az oxigén parciális nyomását 1×10^{-4} és 1×10^{-5} mbar között kell szabályoznia ahhoz, hogy a porlasztott réteg lefedje a hafnium oxid (HfO) és hafnium nitrid (HfN) közötti összetétel-tartományt. Dedikált kísérletben megvizsgáltuk, hogy ez a nyomástartomány átfogható-e a perisztaltikus szivattyús önszabályozó gázbeeresztő rendszerrel:

A Leybold Z400 típusú porlasztókamrára csatolt önszabályozó gázbeeresztő rendszert alkotó perisztaltikus szivattyú és beállítható térfogatú gáztartály (fecskendő) fényképe a 3.24. ábrán látható.



3.24. ábra. A kombinatorikus minta reaktív RF porlasztásánál használt berendezés fényképén balra a porlasztókamra, jobbra az önszabályozó gázbeeresztő rendszer perisztaltikus szivattyúja és előtérben az O₂ gázt tartalmazó fecskendő látható.

Az elvi elrendezést pedig a 3.25. (a) ábra mutatja. A 48 cm³ –es fecskendőt (fiola) 1 bar nyomású oxigénnel töltöttük, dugattyúját rögzítettük. A perisztaltikus szivattyút 1 cm³/min (1 sccm) térfogati szállításra állítottuk be.

Amint az evakuáció során a porlasztóberendezés elérte a 6×10^{-7} mbar (végvákuum) értéket, a perisztaltikus szivattyút bekapcsoltuk és az szállítani kezdte az oxigént. Az oxigén megjelent a vákuumrendszerben, a nyomás hirtelen 9×10^{-5} mbar-ra szökött, majd fokozatosan lecsengett, ahogy a fecskendő kiürült. A kamra nyomásváltozását mérésrel követtük, amíg elérte az 1×10^{-5} mbar-t. Az eltelt idő 110 perc volt.

A kamra nyomásának az idő függvényében mért változását (●) a 3.26. b ábra grafikonján ábrázoltuk. Látható, hogy az O_2 nyomása 9×10^{-5} és 1×10^{-5} mbar között változott. Ez az oxigén nyomásváltozás tartomány, mint említettük elegendő a változó összetételű kombinatorikus oxinitrid minta előállításához.

A gázbeeresztés modellje

A fenti kísérlet mellett modelleztük a perisztaltikus szivattyú és a fokozatosan kiürülő tartály alkotta rendszer viselkedését, az általános gáztörvény ismételt alkalmazásával. Legyen p_n a fecskendő gáznyomása az n -edik percben, mert 1 sccm az O_2 szállítás:

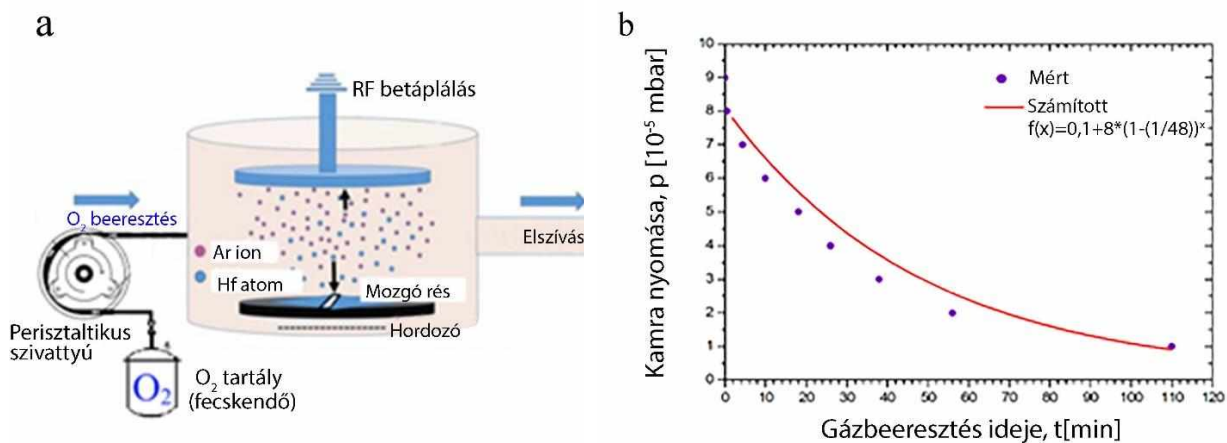
$$p_n = p_0(1 - v/V)^n \quad (1)$$

ahol p_0 a V -térfigatú fiola nyomása és v az egy perc alatt szállított O_2 gáz térfogata. A p_{O_2} parciális nyomásának változását – 1 sccm O_2 szállítás mellett – mértük a fenti dedikált kísérletben. A $8 \cdot 10^{-5}$ mbar-t tekintettük kezdeti nyomásnak. A rendszer végső nyomásának pedig a 10^{-6} mbar ($= 0.1 \times 10^{-5}$ mbar) értéket választottuk, kis elhanyagolással véve figyelembe, hogy a porlasztó végvákuuma $6 \cdot 10^{-7}$ mbar. Az értékeket behelyettesítve p_{O_2} a következőképpen számolható:

$$p_{O_2} = 0.1 + 8(1 - 1/V)^n \quad (2)$$

(n az eltelt idő [min]-ban)

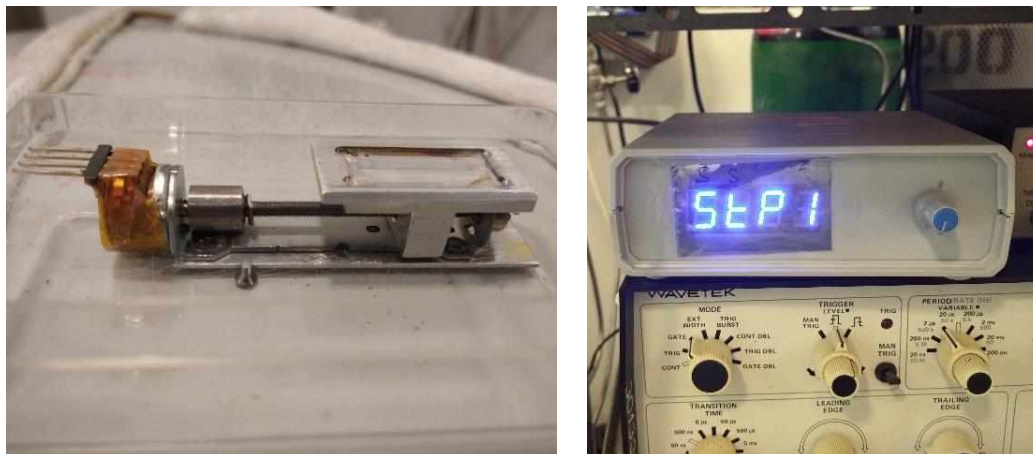
A (2) egyenlet szerint modellezett O_2 parciális nyomásváltozást az 26.b ábrán folytonos vonallal ábrázoltuk. A peremfeltételeknek megfelelően a görbe $8 \cdot 10^{-5}$ mbar-ról indulva aszimptotikusan csökken az $1 \cdot 10^{-6}$ mbar végvákuum felé. Az $1 \cdot 10^{-5}$ mbar értékre csökkenés ideje 110 min. A számolt görbe (–), összevetve a mért görbével (●) a modellt, és a kísérlet nagyon jó egyezését mutatja. Az önszabályozó gázbeeresztő rendszeren mérésrel- ill. modellezéssel meghatározott nyomásdiagramok, tehát bizvást használhatók a reaktív RF porlasztás gázbeeresztési paramétereinek megválasztásánál.



3.25. ábra. Önszabályozó gázadagoló rendszer: (a) A perisztaltikus szivattyú a 48 cm³-térogatú, 1 bar kezdeti nyomású fiolából 1 sccm-mel szállítja az oxigént a kamrába. (b) A fiola fokozatos kiürülésével a nyomása- és azzal a szállított O₂ mennyisége csökken. Az önszabályozó gázadagolásnál a kamrában mért (●), ill. a (2) képlet szerint számolt (—) nyomásváltozás.

Mikrokombinatorikus Hf-oxinitrid minta előállítása

A kombinatorikus Hf oxi-nitrid mintát a fenti porlasztóberendezésben, reaktív RF porlasztással készítettük. A változó összetételű Hf-O-N réteget 25x10 mm² germánium lapkára választottuk le a takarólemez keskeny (d=1 mm) részén keresztül. A hordozót léptetőmotoros mechanika mozgatta a rés alatt, miközben a porlasztógáz összetétele változott. A mikrokontrollerrel vezérelt egyszerű mechanika 25 μm / lépés felbontással továbbítja a hordozót. A 3.26. ábrán balra a mintamozgató mechanika a léptetőmotorral, jobbra a vezérlő egység fényképe látható.



3.26. ábra. A léptetőmotoros mintamozgató mechanika, és a vezérlő egység fényképe.

A lépésidő néhány msec. és 1 min. között változtatható, így a hordozó haladási sebessége a réshez képest széles tartományban beállítható. A turbomolekuláris szivattyúval szívott kamra végvákuuma $6 \cdot 10^{-7}$ mbar volt. A Hf target a 13.56 MHz-en működő RF generátorhoz volt csatlakoztatva. A porlasztáshoz a $2,5 \cdot 10^{-2}$ mbar állandó nyomású nagytisztaságú (99.995%) argon-nitrogén keveréket (N/Ar = 10 / 1) hagyományos tűszelepen keresztül eresztettük be a kamrába. A targeten 1500 V DC-t állítottunk be. 10 perces előporlasztás után indítottuk a perisztaltikus szivattyút, és ezzel megkezdődött az O₂ gáz

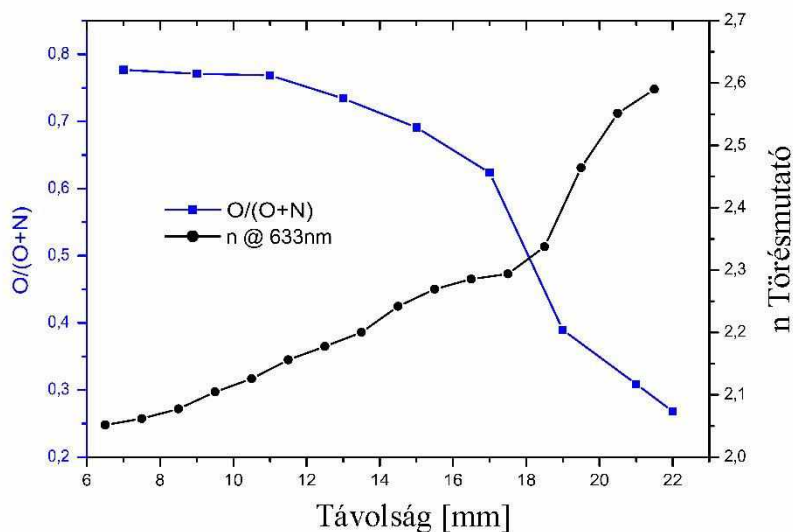
porlasztókamrába szállítása a 48 cm^3 térfogatú 1 bar kezdeti nyomású fiolából. A perisztaltikus szivattyút 110 percig működtettük $1 \text{ cm}^3 / \text{min}$ (1sccm) állandó térfogati szállítással, ami változatlan Ar és N parciális nyomás mellett a fiola fokozatos kiürülésével és az O_2 gáz parciális nyomásának folyamatos csökkenésével járt. A hordozó mozgása a rés alatt az O_2 nyomásának változásával szinkronban történt, úgy, hogy a 25 mm hosszú 110 perc alatt pásztázta végig. Belátható, hogy a Hf fokozatosan csökkenő oxigéntartalmú Ar-O-N reaktív gázkeverékben való porlasztása az O/N arány csökkenésével jár a lerakódott HfON rétegben. A csökkenő oxigéntartalmú réteget a mozgó rés a hordozó hossza mentén képezi le, és létrejön a Hf-oxidtól a Hf-oxinitriden át a Hf-nitridig terjedő összetételű kombinatorikus minta.

A HfON minta jellemzése EDS- és ellipszometriás mérésekkel

A kombinatorikus HfON mintán EDS- és ellipszometriás méréseket végeztünk, hogy meghatározzuk a változó oxigénbeeresztés hatását a réteg összetételére, és törésmutatójára. Az EDS mérést FEI Scios pásztázó elektronmikroszkópban végeztük 3 keV-os, 13 nA-es nyalábbal. A réteget a minta középvonala mentén 2 mm-enként mérve meghatároztuk a Hf, O, N összetevők koncentrációját. A kombinatorikus HfON minta optikai tulajdonságait spektroszkópiai ellipszometriával, forgó kompenzátoros konfigurációban (Woollam-2000DI) határoztuk meg. A mérést 300 - 1690 nm hullámhossz tartományban, pontonként három beesési szögnél (60° , 65° and 70°) végeztük. A jó laterális felbontás érdekében fókuszált megvilágítást alkalmaztunk amelynek foltmérete - beesési szögtől függően $-0.3 \text{ mm} \times 0.6-0.9 \text{ mm}$, a mérési pontok közti távolság pedig 1 mm volt.

Eredmények

Az elvégzett gázbeeresztési kísérlet és annak modellezése megmutatta, hogy a kombinatorikus minta előállításához szükséges 9×10^{-5} - 1×10^{-5} mbar oxigén parciális nyomásváltozás megvalósítható a perisztaltikus szivattyúból és véges nagyságú tartályból (fecskendő) álló önszabályzó gázbeeresztő rendszerrel. Lehetővé vált a változó összetételű kombinatorikus Hf-O-N minta elkészítése, és az optikai tulajdonságainak mérése. A porlasztógáz összetétele-, a rétegösszetétel-, és a hozzátartozó törésmutató változását a 3.27. ábrán mutatom be a mintán mért távolság függvényében.



3.27. ábra. Ar-O-N plazmagázban oxigén kiürülés mellett RF porlasztással előállított Hf-oxinitrid kombinatorikus minta EDS-sel mért O/(O+N) összetétele (■), és ellipszometriával 632.8 nm hullámhosszon mért n törésmutatója (●) a mintán mért távolság függvényében.

Az EDS-sel mért, rétegösszetételre jellemző O/(O+N) görbe (■) monoton csökkenést mutat a mintamenti pozíció függvényében. Ez jól korrelál az Ar-N-O plazmagázban a porlasztás közben csökkenő tendenciát mutató oxigén mennyiséggel. Az O/(O+N) arány 0.78 - 0.27 közti változása egyértelműen mutatja, hogy a kombinatorikus mintában a HfON réteg igen széles összetétel-tartományt fog át. Az összetétel-változáshoz tartozó - ellipszometriával mért és a [117, 118] irodalomban részletezett módszer és paraméterek szerint kiértékelt és a 3.27. ábrán látható törésmutató görbe (●) monoton átmenetet mutat $n = 2.05 - 2.6$ között. Ez a változás lényegében átfogja az irodalomból ismert sztöchiometrikus HfO₂-től [119, 120] a HfN-ig [121, 122] terjedő törésmutató tartományt. Jelen fejezetben megmutattam, hogy a duális DC magnetronos porlasztásra kidolgozott egyminta elvű mikrokombinatorika módszere kiterjeszhető a reaktív RF-porlasztással előállítható rétegek vizsgálatára is [115]. A Hf-ON rendszeren elért eredmény, a mintában EDS-sel ill. ellipszometriával mért összetétel- és törésmutató változás egyértelművé teszi, hogy a kidolgozott gázbeeresztési technikával a reaktív RF porlasztással előállítható számos Me (Al, Si, Sc, Zr, Y, stb) -oxinitrid vékonyrétegrendszer összetétel-függő tulajdonságainak kombinatorikus vizsgálata is lehetővé válik.

A Hf-ON rétegek törésmutatójának összefüggései a plazmagáz- valamint a réteg összetételével konkrét tudományos-technológiai fontosságú eredmények. Egyúttal el revetítik a lehet ségét a 3-komponens Me-ON vékonyrétegek összetétel-függő tulajdonságai hatékony feltárásának. A jelen munkában felhasznált fontosabb analitikai, és preparációs módszereket, eszközöket és berendezéseket a FÜGGELÉK 3. pontjában ismertetem.

ÖSSZEFOGLALÁS

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 hőkezelés utáni vizsgálatával pedig meghatároztam az előállítási paramétereit a technológiai jelentőségű keménymágneses MnAl L10 fázisnak, amely alkalmas lehet Pt-mentes mágneses adathordozó céljára [16, 17, 18, 24 (S4-S6, 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. Egyetlen mikrokombinatorikus minta hőkezelésével és TEM vizsgálatával meghatároztam a nagykoercitivitású lapcentrált tetragonális L1₀ fázis előállítási paramétereit (500 °C / 0.5h, 40/60 at% Mn/Al), amely alkalmas lehet Pt-mentes mágneses adathordozó média céljára.

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 [33 (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 működik: 15 at% Mg-alatt a finomszemcsés, polikristályos anyagokra jellemző sima, egyenletes lefolyású deformáció-, míg 15 % Mg fölött az amorf, üvegszerű anyagokra jellemző, hullámokban zajló "pileup" típusú deformáció működik. Az eredmények alátámasztják az ultrafinom szemcseméretű fcc fémötvözetek szilárdságát általánosan leíró módosított Hall-Petch összefüggést [44].

3.3.1 Tézis

Az egyminta elvű mikrokombinatorikus technikával 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 [82 (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 rácsparaméterével (Si: 0.5392, Ge: 0.5657 nm) összefüggésben 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 a rétegben Ge-dús irányba módosítja az elemi Si/Ge arányt.

3.3.2 Tézis

Különböző mértékben hidrogénezett amorf szilícium-germánium ($a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$, $0 \leq x \leq 1$), vékonyrétegek összetételfüggő tulajdonságait vizsgáltam a mikrokombinatorikus kísérleti technikával. Az eredmények alapján, az irodalomban elsőként sikerült összeállítani a hidrogénezett amorf szilícium-germánium vékonyrétegenszer optikai tulajdonságainak (n és k) teljes adatbázisát a hullámhossz-, a Si-Ge elemi összetétel-, és a hidrogéntartalom függvényében [91, 92, 93 (S14-S16)]. A 25x10 mm-es Si hordozóra, 0.005 at%/ μm gradienssel, változó összetétellel porlasztott, különböző mértékben hidrogénezett ($p_{\text{H}/\text{Ar}}=0, 0,05, 0,1, 0,2$) $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 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- 1800 nm hullámhossz tartományban végzett

ellipszometriás mérési eredmények alapján megmutattam az a-Si_{1-x}Ge_x:H törésmutatójának (n), és extinkciós tényezőjének (k), változásait a teljes (x=0...1) összetétel tartományban. 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 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 [115, 116 (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 HfO₂ -tól a HfN-ig terjedő tartományt. A feltárt összefüggésekkel lehetőség nyílik a hullámhossz-szelektív fém-oxinitrid vékonyrétegek ill. eszközök porlasztási paramétereinek széles tartományú beállítására, optikai tulajdonságainak fejlesztésére. Az önszabályozó gázadagoló rendszer bevezetésével, ugyanakkor, a mikrokombinatorikus technikát kiterjesztettem a kétkomponensű vékonyrétegekről a háromkomponensű fém-oxinitridek összetételfüggő tulajdonságainak vizsgálatára is.

Köszönetnyilvánítás

A legnagyobb tiszteletemet és hálás köszönetemet fejezem ki feleségemnek Kelenczés Ilonának, és Családomnak, a türelemért és támogatásért amit az értekezésem munkálatai alatt tanúsítottak! Köszönetemet fejezem ki az MFA korábbi igazgatóinak, Gyulai Józsefnek és Bársony Istvánnak, az inspiráló eszmecsereért. nagyon sokat köszönhetek jelenlegi igazgatóknak Pécz Bélának a kutatómunkám anyagi forrásainak megszerzéséhez- a műszaki fejlesztéseimhez- és szabadalmaztatásukhoz nyújtott támogatásért. Ugyancsak hálásan köszönöm a támogatását Barna Péternek, Radnóczy Györgynek, Lábár Jánosnak, Balácsi Katalinnak, akik vezetőként, illetve kollégaként, társszerzőként támogatták a munkámat. Nagyon sok köszönettel tartozom közvetlen kollégáimnak Barna Árpádnak, Tóth Lajosnak, Geszti Tamásnének, Cora Ildikónak, akikkel számtalanszor konzultáltam vékonyréteges és mikroszkópos problémákról. Hálás vagyok Kis Viktóriának Czigány Zsoltnak, Radnóczy György Zoltánnak, Fogarassy Zsoltnak, Dódy Erzsébetnek, Hajagos Nagy Klárának, Szívós Jánosnak, Menyhárd Miklósnak, Sulyok Attilának akik a munkában együttműködésükkel támogattak, továbbá Kovács Andornak, aki a berendezések elektronikus fejlesztéseiben, javításaiban-, Szász Noéminak, aki a TEM-preparációs módszerfejlesztésben, EDS mérésekben vett részt, és a FIB-TEM preparálásokat végezte, Jakab Andreának a TEM rostélyok, és minták preparálásáért, valamint Varga Viktornak a műszaki-technikai támogatásért. Sok köszönet illeti Dobrik Gergelyt a kombinatorikus berendezés vezérlőelektronikájának kidolgozásáért. Köszönettel tartozom a Fotonika Labor vezetőjének és kutatóinak Petrik Péternek, Fried Miklósnak, Serényi Miklósnak, Lohner Tivadarnak, Kalas Benjáminnak az inspiráló konzultációkért, az intenzív közös munkáért. Köszönettel tartozom Zolnai Zsoltnak, Agócs Emilnek az RBS és ERDA mérésekért, Nguen Chin-nek a nanoindentációs mérésekért és az értekezésem elkészítéséhez nyújtott bátorításáért.

A szupravezető fázisátmenet detektorok vizsgálatát és fejlesztési munkáit post doc. ösztöndíjasaként, a CRESST (Cryogenic Rare Event Search with Superconducting Thermometers) projekt keretében végeztem a Münchener Max-Planck Institut für Physik-ben. Köszönet illeti MPI-t és a német kollégákat a kutatómunkám támogatásért.

A mikrokombinatorikus berendezés fejlesztési munkáit támogatta: az Európai Strukturális és Befektetési Alap: VEKOP-2.3.3-15-2016-00002, a Magyar Kormány Gazdaság-fejlesztési és Innovációs Operatív Programja: GINOP 2.1.7-15, az MTA EK MFA és a TECHNOORG-LINDA kft közti kétoldalú fejlesztési szerződése, valamint a Nemzeti Fejlesztési Ügynökség: OTKA K115852, és K129009 projektje.

Az eredmények hasznosítása

Doktori értekezésemben szerteágazó tudományterületeken használatos vékonyréteg rendszerek tulajdonságainak vizsgálatával elért eredményeimet, valamint a kutatómunka hatékonyságát növelő módszertani, technikai fejlesztéseimet mutatom be. A klasszikus- és FIB TEM mintapreparálásra kidolgozott technikák elősegítik a vékonyrétegek mikro- és nanoszerkezetének hatékony TEM vizsgálatát. A szupravezető W-rétegek mikroszerkezetének jellemzése és javítása, valamint a normálvezető-szupravezető fázisátmenet hatékony méréséhez kifejlesztett kapcsolóeszköz és áramköri megoldás a világegyetemben feltételezett sötét anyag kutatására szolgáló részecske-detektorok fejlesztésében hasznosítható. Az amorf Si-Ge:H rendszer összetétel-függő tulajdonságainak tudományos- technológiai fontosságú feltárása a napelemek és optoelektronikai eszközök széles skálájának fejlesztéséhez járulhat hozzá. A duális DC magnetronos porlasztáson alapuló egyminta elvű mikrokombinatorikus vizsgálati módszer és annak kiterjesztése reaktív RF porlasztásra 1 revetíti további két- és háromkomponensű vékonyréteg rendszerek összetétel-függő tulajdonságainak feltérképezését és adatbázisba gyűjtését. Az amorf Si-Ge:H rendszert az irodalomban elsőként leíró átfogó adatbázis a kutatásban és a technológiában egyaránt hasznos információval szolgál az a-Si-Ge:H rendszer alkalmazhatósági tartományairól, a rétegek jellemzőiről, viselkedéséről, az előállítási paraméterek és optikai tulajdonságok közti összefüggésekről. A mikrokombinatorikus szabadalomra alapozva az ITM, a Technoorg kft és az 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 alapkutatói ismeretek pedig hozzájárulnak a vékonyréteg-technológia fejlődéséhez.

Irodalomjegyzék

-
- [1] Bakos Ferenc: Idegen szavak és kifejezések szótára, szerk.: Bakos Ferenc, Fábrián Pál, Akadémiai Kiadó Budapest, 1976
- [2] Furka Árpád, Tanulmány gyógyászatiilag hasznosítható peptidek szisztematikus felkutatásának lehetőségeiről, ELTE Budapest, 1982
- [3] Á. Furka, Combinatorial Chemistry, Published by Árpád Furka in electronic form Budapest 2007, © Árpád Furka, 2007
- [4] Bill Bryson: A short story of nearly everything, Copyright Bill Bryson, 2003

- [5] Dorfman, Robert. The Detection of Defective Members of Large Populations. *Ann. Math. Statist.* 14 (1943), No. 4, 436-440.
- [6] ASM Alloy Phase Diagrams
- [7] J.J. Hanak, *J. Mater. Sci* 5 (1970) 964–971 .
- [8] Priyadarshini, D., Kondratyuk, P., Picard, Y. N., Morreale, B. D., Gellman, A. J., & Miller, J. B. (2011). High-Throughput Characterization of Surface Segregation in CuPd_{1-x} Alloys. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(20), 10155–10163.
- [9] X.D. Xiang, X. Sun, G. Briceño, Y. Lou, K.A. Wang, H. Chang, W.G. Wallace-Freedman, S.W. Chen, P.G. Schultz, *Science* (1995) Vol. 268 no. 5218 pp. 1738-1740
- [10] K.E. Roskov: *J. Comb. Chem.* (2008) 10, 966–973
- [11] C.H. Olk and D.B. Haddad, *J. Mater. Res.*, Vol. 21, No. 5, May 2006
- [12] P.D. Rack, J.D. Fowlkes, Y. Deng, *Microsc. Microanal.* 10 (S02) (August 2004) 58–59
- [13] D.Julthongpiput, W. Zhang and M. J Fasolka *Microscopy and Microanalysis / Vol 10 / Issue S02 / August 2004*, pp 1108-1109
- [14] A. Kovacs, P.B. Barna , *Solid State Ionics* 141–142 (2001) 105 .
- [15] F. Misják, P.B. Barna, A.L. Tóth, T. Ujvári, I. Bertóti, G. Radnóczy, *Thin Solid Films* 516 (2008) 3931–3934.
- [16] G. Sáfrán: A micro-combinatorial TEM method for phase mapping of thin two-component films. *European Microscopy Congress 2016: Proceedings Lyon, Franciaország : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*, (2016) pp. 483-484. , 2 p. <https://doi.org/10.1002/9783527808465.EMC2016.6952>
- [17] G. Sáfrán: "One sample concept" micro-combinatory for high throughput TEM of binary films. *Ultramicroscopy* 187 (2018) 50–55.
- [18] Sáfrán György: Berendezés vékonyrétegek mikrokombinatorikus növesztésére anyagtudományi -elsősorban transzmissziós elektronmikroszkópos- vizsgálatokhoz, ügysz.: P1500500, benyújtás éve (szabadalom): (2015) Benyújtás országa: Magyarország
- [19] 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)
- [20] 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. 365-371, 7 p. (2002)
- [21] 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)
- [22] H. Kono, *J. Phys. Soc. Jpn*, 13(12) 1444-1451 (1958)
- [23] PCPDFWIN powder diffraction files ver. 2.01, November 1998
- [24] 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.
- [25] Labar, JL ; Adamik, M ; Barna, BP ; Czigany, Z ; Fogarassy, Z ; Horvath, ZE ; Geszti, O ; Misjak, F ; Morgiel, J ; Radnoczi, G et al. Electron Diffraction Based Analysis of Phase Fractions and Texture in Nanocrystalline Thin Films, Part III: Application Examples *MICROSCOPY AND MICROANALYSIS* 18 : 2 pp. 406-420. , 15 p. (2012)
- [26] E.O. Hall: The deformation and ageing of mild steel: III discussion of results. *Proc. Phys. Soc., London, Sect. B* 64, 747 (1951).
- [27] N.J. Petch: The cleavage strength of polycrystals. *J. Iron Steel Inst.* 174, 25 (1953).
- [28] R.Z. Valiev, Y. Estrin, Z. Horita, T.G. Langdon, M. Zehetbauer, and Y.T. Zhu: Producing bulk ultrafine-grained materials by severe plastic deformation. *JOM* 58, 33 (2006).
- [29] Y. Iwahashi, Z. Horita, M. Nemoto, and T.G. Langdon: An investigation of microstructural evolution during equal-channel angular pressing. *Acta Mater.* 45, 4733 (1997).
- [30] R.Z. Valiev: Nanostructuring of metals by severe plastic deformation for advanced properties. *Nat. Mater.* 3, 511 (2004).

-
- [31] A.P. Zhilyaev and T.G. Langdon: Using high-pressure torsion for metal processing: fundamentals and applications. *Prog. Mater. Sci.* 53, 893 (2008).
- [32] T.G. Langdon: Twenty-five years of ultrafine-grained materials: achieving exceptional properties through grain refinement. *Acta Mater.* 61, 7035 (2013).
- [33] 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)
- [34] G.M. Pharr, W.C. Oliver, and F.R. Brotzen: On the generality of the relationship among contact stiffness, contact area and elastic modulus during indentation. *J. Mater. Res.* 7, 613 (1992).
- [35] W.C. Oliver and G.M. Pharr: An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J. Mater. Res.* 7, 1564 (1992).
- [36] ASM Alloy Phase Diagrams
- [37] R.Z. Valiev, Y. Estrin, Z. Horita, T.G. Langdon, M. Zehetbauer, and Y.T. Zhu: Producing bulk ultrafine-grained materials by severe plastic deformation. *JOM* 58, 33 (2006).
- [38] 4. Y. Iwahashi, Z. Horita, M. Nemoto, and T.G. Langdon: An investigation of microstructural evolution during equal-channel angular pressing. *Acta Mater.* 45, 4733 (1997).
- [39] R.Z. Valiev: Nanostructuring of metals by severe plastic deformation *Nat.Mater.* 3 511 (2004).
- [40] A.P. Zhilyaev and T.G. Langdon: Using high-pressure torsion for metal processing: fundamentals and applications. *Prog. Mater. Sci.* 53, 893 (2008).
- [41] T.G. Langdon: Twenty-five years of ultrafine-grained materials: achieving **vol. 9**, 3 (2019) 1111 properties through grain refinement. *Acta Mater.* 61, 7035 (2013).
- [42] Y. Iwahashi, Z. Horita, M. Nemoto, and T.G. Langdon: The process of grain refinement in equal-channel angular pressing. *Acta Mater.* 46, 3317 (1998).
- [43] H. Hasegawa, S. Komura, A. Utsunomiya, Z. Horita, M. Furukawa, M. Nemoto, and T.G. Langdon: Thermal stability of ultrafine-grained aluminum in the presence of Mg and Zr additions. *Mater. Sci. Eng. A* 265, 188 (1999).
- [44] 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).
- [45] Y. Iwahashi, Z. Horita, M. Nemoto, and T.G. Langdon: The process of grain refinement in equal-channel angular pressing. *Acta Mater.* 46, 3317 (1998).
- [46] 14. H. Hasegawa, S. Komura, A. Utsunomiya, Z. Horita, M. Furukawa, M. Nemoto, and T.G. Langdon: Thermal stability of ultrafine-grained aluminum in the presence of Mg and Zr additions. *Mater. Sci. Eng. A* 265, 188 (1999).
- [47] J. Gubicza, N.Q. Chinh, P. Szommer, A. Vinogradov, and T.G. Langdon: Microstructural characteristics of pure gold processed by equal-channel angular pressing. *Scr. Mater.* 56, 947 (2007).
- [48] A. Vinogradov, T. Suyuki, S. Hashimoto, K. Kitagawa, A. Kuynetsov, and S. Dobatkin: Structure and mechanical properties of submicrocrystalline copper produced by ECAP to very high strains. *Mater. Sci. Forum* 503–504, 971 (2006).
- [49] B. Hadzima, M. Janecek, R.J. Hellmig, Y. Kutnyakova, and Y. Estrin: Microstructure and corrosion behaviour of ultrafine-grained copper. *Mater. Sci. Forum* 503–504, 883 (2006).
- [50] A.P. Zhilyaev, J. Gubicza, G. Nurislamova, Á Révész, S. Surinnach, M.D. Baró, and T. Ungár: Microstructural characterization of ultrafine-grained nickel. *Phys. Status Solidi A* 198, 263 (2003).
- [51] K. Neishi, Z. Horita, and T.G. Langdon: Grain refinement of pure nickel equal-channel angular pressing. *Mater. Sci. Eng. A* 325, 54 (2002).
- [52] Y. Iwahashi, Z. Horita, M. Nemoto, and T.G. Langdon: The process of grain refinement in equal-channel angular pressing. *Acta Mater.* 46, 3317 (1998).
- [53] ASM Alloy Phase Diagrams
- [54] 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).
- [55] Wei Cui, Shi Lu Xu, Ping Li, Ting Ma, Yong Hui Yang: A novel amorphous SiGe material used in CMOS device *Advanced Materials Research* (Vols. 291-294) pp. 465 (2011)

- [56] Chao-Chun Wang, Dong-Sing Wu, Shui-Yang Lien, Yang-Shih Lin, Chueh-Yang Liu, Chia-Hsum Hsu, and Chia-Fu Chen, Characterization of Nanocrystalline SiGe Thin Film Solar Cell with Double Graded-Dead Absorption Layer Hindawi Publishing Corporation, International Journal of Photoenergy, Volume 2012, Article ID 890284, 6 pages, doi:10.1155/2012/890284
- [57] Kosarev, A. et al. Silicon-germanium films deposited by low-frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition: Effect of H₂ and Ar dilution. *J. Mater. Res.* 21, 88–104 (2006).
- [58] Liu, Y. & Dalal, V. L. Properties of amorphous silicon-germanium films and devices deposited at higher growth rates. *MRS Proc.* 715, A18.3 (2002).
- [59] Yang, J., Banerjee, A. & Guha, S. Triple-junction amorphous silicon alloy solar cell with 14.6% initial and 13.0% stable conversion efficiencies. *Appl. Phys. Lett.* 70, 2975–2977 (1997).
high-efficiency triple-junction solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 62, 89 – 95 (2000).
- [60] Deng, X., Liao, X., Han, S., Povolny, H. & Agarwal, P. Amorphous silicon and silicon germanium materials for high-efficiency triple-junction solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 62, 89 – 95 (2000).
- [61] Yang, J., Banerjee, A. & Guha, S. Amorphous silicon based photovoltaics—from earth to the “final frontier”. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 78, 597 – 612 (2003).
- [62] R. L. Stolk, H. Li, R. H. Franken et al., “Improvement of the efficiency of triple junction n-i-p solar cells with hotwire CVD proto- and microcrystalline silicon absorber layers,” *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 5, pp. 736–739, 2008.
- [63] R. E. I. Schropp, H. Li, R. H. J. Franken et al., “Nanostructured thin films for multibandgap silicon triple junction solar cells,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93, no. 6-7, pp. 1129, 2009.
- [64] Washio, K. (2003). "SiGe HBT and BiCMOS technologies for optical transmission and wireless communication systems". *IEEE Transactions on Electron Devices.* 50 (3): 656–668.
- [65] Schäffler, F. (1997). High-mobility Si and Ge structures. *Semiconductor Science and Technology*, 12(12), 1515–1549.
- [66] Cressler, J. D.; Niu, G. *Silicon-Germanium Heterojunction Bipolar Transistors*. Artech House. (2003), p. 13.
- [67] Brun, M.; Labeye, P.; Grand, G.; Hartmann, J.M.; Boulila, F.; Carras, M.; Nicoletti, S. Low loss SiGe graded index waveguides for mid-IR applications. *Opt. Express* 2014, 22, 508–518.
- [68] Ramirez, J.M.; Vakarín, V.; Frigerio, J.; Chaisakul, P.; Chrastina, D.; Le Roux, X.; Ballabio, A.; Vivien, L.; Isella, G.; Marris-Morini, D. Ge-rich graded-index Si_{1-x}Ge_x waveguides with broadband tight mode confinement and flat anomalous dispersion for nonlinear mid-infrared photonics. *Opt. Express* 2017, 25, 6561–6567.
- [69] Carletti, L.; Sinobad, M.; Ma, P.; Yu, Y.; Allioux, D.; Orobtschouk, R.; Brun, M.; Ortiz, S.; Labeye, P.; Hartmann, J.M.; et al. Nonlinear optical response of low loss silicon germanium waveguides in the mid-infrared. *Opt. Express* 2015, 23, 8261–8271.
- [70] Sayama, K. et al. Control of a-SiGe:H film quality with regard to its composition. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 34, 423–429 (1994).
- [71] W. Luft and Y. Tsuo, *Hydrogenated Amorphous Silicon Alloy Deposition Processes*, Marcel Dekker, Inc., New York (1993)
- [72] X. Liao, H. Povolny, P. Agarwal, and X. Deng, “Raman and IR study of narrow bandgap A-SiGe and μ C-SiGe films deposited using different hydrogen dilution,” in *Proceedings of the 29th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, pp. 1150–1153, May 2002.
- [73] Staebler, D. L.; Wronski, C. R. (1977). "Reversible conductivity changes in discharge-produced amorphous Si". *Applied Physics Letters.* 31 (4): 292.
- [74] Twisha Tah, Ch. Kishan Singh, K. K. Madapu, S. R. Polaki, S. Ilango, C. David, S. Dash, and B. K. Panigrahi : Formation of nanocrystalline SiGe in polycrystalline-Ge/Si thin film without any metal induced crystallization, *AIP Conference Proceedings* Vol. 1832, Issue. 1 080015 (2017)
- [75] J.D. Cressler and G.F. Niu, *Silicon-Germanium Heterojunction Bipolar Transistors*, Artech House, January 2003 (589 pages).

- [76] Y. Shi* and G. Niu, "Vertical Profile Design and Transit Time Analysis of Nano-Scale SiGe HBTs for Terahertz fT," Proceedings of IEEE Bipolar/BiCMOS Circuits and Technology Meeting (BCTM), pp. 213–216, Montreal Canada, Sept. 13th-14th, 2004.
- [77] X. Wei, T. Zhang, G. Niu, M. Varadarajaperumal, J. D. Cressler, and P. W. Marshall, "3-D Mixed Mode Simulation of Single Event Transients in SiGe HBT Emitter Followers and Hardening Guidelines," IEEE Trans. on Nuclear Science, vol. 55, no. 6, pp. 3360-3366, Dec. 2008.
- [78] Kirkwood, JG; Buff, FP. (1951). "The Statistical Mechanical Theory of Solutions. I". J. Chem. Phys. **19** (6): 774–777.
- [79] Weerasinghe, S.; Bae Gee, M.; Kang, M.; Benteñitis, N.; Smith, P.E. (2010). "Developing Force Fields from the Microscopic Structure of Solutions: The Kirkwood–Buff Approach.". Modeling Solvent Environments: Applications to Simulations of Biomolecules. Wiley-VCH. pp. 55–76.
- [80] Pierce, V.; Kang, M.; Aburi, M.; Weerasinghe, S.; Smith, P.E. (2008). "Recent Applications of Kirkwood–Buff Theory to Biological Systems". *Cell Biochem Biophys.* **50**: 1–22.
- [81] Zrínyi Miklós, A fizikai kémia alapjai, Semmelweis Kiadó Budapest, (2015) ISBN 978-963-331-367-1
- [82] 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) 44 p. pp. 26-30. 5 p.
- [83] PCPDFWIN powder diffraction files ver. 2.01, November 1998, #PDF 80-0018
- [84] PCPDFWIN powder diffraction files ver. 2.01, November 1998, #PDF 04-0545
- [85] Xue, Z. Y., Di, Z. F., Ye, L., Mu, Z. Q., Chen, D., Wei, X., ... Wang, X. (2014). Study of Ge loss during Ge condensation process. *Thin Solid Films*, 557, 120–124.
- [86] Tezuka, T.; Sugiyama, N.; Mizuno, T.; Suzuki, M.; Takagi, S.-i. A Novel Fabrication Technique of Ultrathin and Relaxed SiGe Buffer Layers with High Ge Fraction for Sub-100nm Strained Silicon-On-Insulator MOSFETs. *Jpn. J. Appl. Phys.* 2001, 40, 2866–2874.
- [87] Lim, Y. S.; Jeong, J. S.; Lee, J. Y.; Kim, H. S.; Shon, H. K.; Kim, H. K.; Moon, D. W. A Study of the Oxidation Behavior and the Postannealing Effect in a Graded SiGe/Si Heterostructure. *J. Electron. Mater.* 2002, 31, 529–534.
- [88] Riley, L. S.; Hall, S. X-Ray Photoelectron Spectra of Low Temperature Plasma Anodized Si_{0.84}Ge_{0.16} Alloy on Si(100): Implications for SiGe Oxidation Kinetics and Oxide Electrical Properties. *J. Appl. Phys.* 1999, 85, 6828–6837.
- [89] Kotai, E. Computer methods for analysis and simulation of RBS and ERDA spectra. *Nucl. Inst. Meth. B* 85, 588–596 (1994).
- [90] Zolnai Z, Toporkov M, Volk J, Demchenko DO, Okur S, Szabó Z, Özgür Ü, Morkoç H, Avrutin V, Kótai E, Nondestructive atomic compositional analysis of BeMgZnO quaternary alloys using ion beam analytical techniques, *APPLIED SURFACE SCIENCE* 327: 43 (2015)
- [91] 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
- [92] Sáfrán, György ; Kalas, Benjámín ; Serényi, Miklós: Determination of the optical properties of a-Si_xGe_{1-x} facilitated by micro-combinatory AIP CONFERENCE PROCEEDINGS 2186 Paper: 170027 , 4 p. (2019)
- [93] Benjamin Kalas, Zsolt Zolnai, György Sáfrán, Miklós Serényi, Emil Agocs, Tivadar Lohner, Attila Nemeth, Miklós Fried, and Peter 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](https://doi.org/10.1038/s41598-020-74881-5), (2020) 10 19266, <https://doi.org/10.1038/s41598-020-74881-5>
- [94] Kótai, E., "Computer methods for analysis and simulation of RBS and ERDA spectra," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 85 (1-4), 588–596 (1994).

- [95] Fedala, A., Cherfi, R., Aoucher, M. & Mohammed-Brahim, T. Structural, optical and electrical properties of hydrogenated amorphous silicon germanium ($a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x$) deposited by DC magnetron sputtering at high rate. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 9, 690–693 (2006).
- [96] Solomon, I. Disordered semiconductors: the Mott-Anderson localisation. *J. Optoelectronics Adv. Mater.* 4, 429–423 (2002).
- [97] Davis, E. A. & Mott, N. F. Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors. *Philos. Mag.* 22, 903–922 (1970).
- [98] O’Leary, S. K., Zukotynski, S. & Perz, J. M. Semiclassical density-of-states and optical-absorption analysis of amorphous semiconductors. *Phys. Rev. B* 51, 4143–4149 (1995).
- [99] Jellison, G. E., Chisholm, M. F. & Gorbatskin, S. M. Optical functions of chemical vapor deposited thin-film silicon determined by spectroscopic ellipsometry. *Appl. Phys. Lett.* 62, 3348 (1993). URL <http://doi.org/10.1063/1.109067>. DOI 10.1063/1.109067.
- [100] Palik, E. D. (ed.) *Handbook of Optical Constants of Solids* vol. 1 (Academic Press, Boston, 2012).
- [101] Aspnes, D. E., Studna, A. A. & Kinsbron, E. Dielectric properties of heavily doped crystalline and amorphous silicon from 1.5 to 6.0 eV. *Phys. Rev. B* 29, 768–779 (1984). URL <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.29.768>. DOI 10.1103/PhysRevB.29.768.
- [102] Serényi, M., Lohner, T., Petrik, P. & Frigeri, C. Comparative analysis of amorphous silicon and silicon nitride multilayer by spectroscopic ellipsometry and transmission electron microscopy. *Thin Solid Films* 515, 3559–3562 (2007). URL <http://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.10.137>. DOI 10.1016/j.tsf.2006.10.137.
- [103] Adachi, S. *Optical Constants of Crystalline and Amorphous Semiconductors* (Springer Nature, 1999).
- [104] Donovan, T. M., Spicer, W. E., Bennett, J. M. & Ashley, E. J. Optical properties of amorphous germanium films. *Phys. Rev. B* 2, 397–413 (1970). URL <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.2.397>. DOI 10.1103/PhysRevB.2.397.
- [105] Webb, J. B. Effect of hydrogen on the deposition rate for planar rf magnetron sputtering of hydrogenated amorphous silicon. *J. Appl. Phys.* 53, 9043–9048 (1982).
- [106] Berg, S. & Nyberg, T. Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes. *Thin Solid Films* 476, 215–230 (2005).
- [107] Nikolett Hegedüs, Riku Lovics, Miklós Serényi, Péter Petrik, Katalin Balázsi, Csaba Balázsi: Interpretation of hydrogen incorporation into amorphous silicon by reactive sputtering mechanism ICTF-JVC 2020 / November 22–26, 2020 / Budapest, Hungary Book of Abstracts, pp.129
- [108] M. Serényi, M. Rácz, T. Lohner, Refractive index of sputtered silicon oxynitride layers for antireflection coating, *Vacuum* 61(2-4) (2001) 245 [https://doi:10.1016/s0042-207x\(01\)00124-5](https://doi:10.1016/s0042-207x(01)00124-5)
- [109] 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
- [110] Wilk G. D., Wallace R. M., Anthony J. M. (2001). "High- κ gate dielectrics: Current status and materials properties considerations". *Journal of Applied Physics*. 89 (10): 5243–5275. Bibcode:2001JAP....89.5243W. doi:10.1063/1.1361065
- [111] Intel (11 November 2007). "Intel's Fundamental Advance in Transistor Design Extends Moore's Law, Computing Performance".
- [112] E. H. Hirsch, Gas flow in a short micro-tube. *Vacuum*, 108 (2014) 1–5. <https://doi:10.1016/j.vacuum.2014.04.027>
- [113] Titarev, V. A., Shakhov, E. M., & Utyuzhnikov, S. V. (2014). Rarefied gas flow through a diverging conical pipe into vacuum. *Vacuum*, 101, 10–17. doi:10.1016/j.vacuum.2013.07.030
- [114] L. Gao, J. Hu, J. Du, B. Li, Dynamic response characteristics of vacuum pressure measurement system with pneumatic long-thin tube. *Vacuum* 171 (2020) 108995. <https://doi:10.1016/j.vacuum.2019.108995>
- [115] György, Sáfán ; 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.) Proceedings of Anyagtudományi Szimpózium Budapest, Magyarország: Óbudai Egyetem (2020) pp. 41-44. , 4 p.

[116] 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>

[117] D.A.G. Bruggeman, "Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen," Ann. Phys. 416(8) (1935) 665–674.

[118] T.N. Nunley, N.S. Fernando, N. Samarasingha, J.M. Moya, C.M. Nelson, A.A. Medina, S. Zollner, Optical constants of germanium and thermally grown germanium dioxide from 0.5 to 6.6 eV via a multisample ellipsometry investigation, J. Vac. Sci. Technol. B 34, (2016) 061205, <https://doi:10.1116/1.4963075>

[119] <https://refractiveindex.info/?shelf=main&book=HfO2&page=Wood>

[120] J. Sancho-Parramon, M. Modreanu, S. Bosch, M. Stchakovsky, Optical characterization of HfO₂ by spectroscopic ellipsometry: Dispersion models and direct data inversion. Thin Solid Films, 516(22), (2008) 7990–7995. <https://doi:10.1016/j.tsf.2008.04.007>

[121] <https://ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.nasa.gov/19820013457.pdf>

[122] H. Gueddaoui, S. Maabed, G. Schmerber, M. Guemmaz, J. C. Parlebas, Structural and optical properties of vanadium and hafnium nitride nanoscale films: effect of stoichiometry, The European Physical Journal B, 60(3), (2007) 305–312. <https://doi:10.1140/epjb/e2006-00350-9>

Az értekezés új eredményeihez tartozó saját közlemények

[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. 308-314. (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 ügysz.: 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 pp. 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. 293-295. , 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 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 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 micro-combinatory *AIP Conference Proceedings* 2186 Paper: 170027, 4 p. (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 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ for the entire range of compositions towards a database for optoelectronics: [www.nature.com/Scientific Reports](https://doi.org/10.1038/s41598-020-74881-5), (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.) *Proceedings 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 közlemények

- [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, Al₂O₃ 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/10.1063/1.1736324>
- [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**, The european project HIGH-EF: Multicrystalline silicon thin film solar cells on glass. 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (24th EU PVSEC), Sep 2009, HAMBOURG, Germany. Proc. pp. 2341-2343. {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 European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (25th EU PVSEC), Sep 2010, valencia, Spain. Proc. pp. 3573-3576. {hal-00596819}

-
- [K5] Albert, E., Cotolan, N., Nagy, N., **Sáfrán, G.**, Szabó, G., Mureşan, 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. , 16 p. (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)

FÜGGELÉK

1. Szabadalmi okiratok

A 230 423 sz. szabadalmi okirat [1]

Bejelentő:

Magyar Tudományos Akadémia,
Műszaki Fizikai és Anyagtudományi
Kutatóintézet 1121 Budapest, Konkoly-
Thege u. 29–33.

Feltalálók:

Sáfrán György 80%,

Tóth Attila Lajos 10%,

Illés Levente 10%

Bejelentés napja: 2010. december 22.

Megadás napja: 2016. június 15.

Szabadalmi oltalom kívánt területe:
Magyarország



F.1. ábra. „Mikrostély tartó transzmissziós elektronmikroszkópos minták, ill. mikrostélyok rögzítésére fókuszált ionsugaras (FIB) megmunkáláshoz” c.szolgálati találmány adatai, és az lsz. 230 423 sz. szabadalmi okirat másolata.

A 230 965 lsz. szabadalmi okirat [2]

Bejelentő:

Magyar Tudományos Akadémia,
Energiatudományi Kutatóközpont
1121 Budapest, Konkoly-Thege u.
29–33.

Feltaláló:

Sáfrán György

Bejelentés napja: 2015. október 22.

Megadás napja: 2019. július 16.

**Szabadalmi oltalom kívánt
területe:** Magyarország



F.2. ábra. “Berendezés vékonyrétegek mikro-kombinatorikus növesztésére anyagtudományi célú transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálatokhoz” c. szolgálati találmány adatai, és a 230 965 lsz. szabadalmi okirat másolata:

2. Felhasznált fontosabb analitikai-, mérési-, preparációs módszerek, és berendezések

Transzmissziós elektronmikroszkópok

- PHILIPS CM 20 (200kV), a hozzátartozó Bruker QX 200 Energia Disperzív Röntgenspektrométerrel (EDS), hagyományos TEM, és SAED elemzésre.
- JEOL 3010 (300kV) HRTEM (0.17nm pontfelbontás) felszerelve GATAN TRIDIEM EELS berendezéssel, nagyfelbontású (HRTEM) TEM vizsgálatokra és EELS elemterképezésre.

- FEI Titan Themis 200 kV gömbi-hiba (Cs) korrigált TEM 0.09 nm HRTEM és 0.16 nm STEM felbontással felszerelve 4 Thermofischer “Super X G1” EDS detektorral “spectrum-leképezésre” (spectrum imaging).

- FEI Scios pásztázó elektronmikroszkóp EDS-sel, és fókuszált ionsugaras (FIB) lamella preparálásra alkalmas Ga-forrással ill Pt-réteg növesztésére alkalmas GIS-sel felszerelve.

Szoftverek

TEM vezérlő, képfeldolgozó és EDS, EELS mérés-kiértékelő szoftverek: Gatan Digital Micrograph, FEI Velox, BRUKER.

Határolt területű elektrondiffrakció kiértékelő szoftver: ProcessDiffraction

TEM mintapreparáló berendezések

Minták sík- és keresztmetszeti TEM vékonyításához használatos eszközök, berendezések

-Mechanikus vékonyító eszközök

-Micropol csiszoló-polírozó berendezés, Gatan dimpler, Microsaw gyémánttárcsás fűrész.

Ionsugaras vékonyítók

-Technoorg-Linda gyártmányú IV3, IV4, és kisenergiás Gentle Mill berendezés.

Ar-ionnyaláb energia IV3-, IV4-nél 3-10kV, kisenergiás eszköznél 0.2 – 2 kV.

Nanoindentáció

A nanokeménységet UMIS (Australia) berendezéssel mértük, piramis (Vickers) indentorral, max.10 mN, -egyres esetekben max. 50 mN- terheléssel. A réteg keménységét (H) a mért adatokból az Oliver–Pharr [3, 4] módszerrel határoztuk meg.

Spektroszkópai Ellipszometria (SE)

Az ellipszometria a rendszer komplex visszaverődési arányát (ρ) méri, amelyet Ψ -vel és Δ -val paramétereznek. A fény polarizációs állapota felbontható s és p komponensekre (az s komponens a beesési síkra merőlegesen oszcillál és párhuzamos a minta felületével, a p komponens a beesési síkkal párhuzamosan oszcillál. A visszaverődés és normalizálás után az s és p komponensek amplitúdói Ψ - és Δ -szögek a következőképpen viszonyulnak az amplitúdó arányhoz és a p- ill. s-polarizált fény fáziskülönbségéhez.

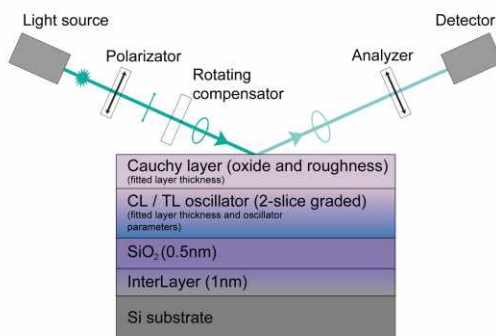
$$\rho = \tan\Psi \exp(i \Delta); \quad (8)$$

ahol $\tan(\Psi)$ a reflexió amplitúdó-aránya, és Δ a fáziseltolódás (különbség).

Mivel az ellipszometria két érték arányát méri (abszolút értékek helyett), azért igen pontos és reprodukálható eljárás. Meglehetősen érzéketlen szórásra és fluktuációkra és nem igényel szabványos mintát vagy referenciasugarat. Az ellipszometria indirekt módszer, azaz általában a mért Ψ és Δ nem konvertálható közvetlenül a mintát jellemző optikai állandókra, általában modell analízist kell elvégezni. A Ψ és Δ közvetlen konverziója csak izotróp és homogén egyszerű esetekben lehetséges, végtelenül vastag rétegeknél. Minden más esetben ún. réteg modellt kell létrehozni, amely figyelembe veszi az optikai konstansokat (törésmutató és a dielektrikus függvény tenzor) és a vizsgált minta vastagsági paramétereit. Az ismeretlen optikai konstansok iterációjával és a vastagsági paraméterek változtatásával Ψ és Δ értékei számíthatók, a Fresnel-egyenletek felhasználásával.

Mérési elrendezés

A 25 mm x 10 mm mintát a hossz tengelyével párhuzamosan, a középvonalán pásztáztuk végig a fókuszált fényfolttal. A pásztázó nyaláb beesési síkje párhuzamos volt a minta rövid élével, a beesési szög $60 - 70^\circ$ között változott. Ennek megfelelően a fókuszált fényfolt 0.3 mm széles és 0.6 – 0.9 mm hosszú volt. A mérési idő néhány sec volt pontonként és beesési szögenként a teljes 191 – 1690 nm hullámhossz (0.7 – 6.5 eV fotonenergia) tartományban. Ezzel a technikával elfogadható idő alatt (kb. 3 óra) az optikai tulajdonságok nagyfelbontású, nagy pontosságú térképét gyűjtöttük az összetétel (mintapozíció), a beesési szög és a hullámhossz függvényében (28. ábra).



F.3. ábra. Az ellipszometriás mérés optikai modellje és a sematikus mérési elrendezés.

Eszköz

Woollam M-2000DI forgó kompenzátoros *Spektroszkópiai Ellipszométer*. Hullámhossz tartomány: 191-1690 nm (foton energia: 0.7-6.5 eV), Automatikus pásztázás mikrofókuszu ($d < 0.3$ mm) nyalábbal. Beesési szög: 45-75 fok között változtatható. Mérési idő $t = 1$ sec pontonként, nagyfelbontású, nagy pontosságú térkép gyűjtése akár 15x15 cm nagyságú területen elfogadható idő alatt.

Nagy területű vizsgálatnál (30x30 cm) új, saját fejlesztésű térképezési technikát alkalmazunk; nem-kollimált (nem párhuzamos, többségében diffúz) megvilágítás beesési szög-érzékeny pinhole kamera detektor rendszer amely nem szokványos leképező ellipszométerként működik. A jelen kombinatorikus mérések a minták tengelyvonalmenti pásztázásával történtek.

Ionsugaras Analízis (IBA): Rutherford Back Scattering (RBS)

Rutherford backscattering spectrometria (RBS) analízis egy ún. szórókamrában történik (vákuum: 10^{-4} Pa) mérőrendszer részei: kéttengelyű goniometer, 5 MV EG-2R Van de Graaff gyorsító amely az MTA Wigner RMI-ben található. He⁺ ion energia: 0.6-3.5 MeV, nyaláb foltméret: 0.5×0.5 mm², nyaláb széttartás: 0.06° alatt. Térképezett terület: 10x10 cm 0.5 mm felbontással. A minta összetétele széles atomtömeg tartományban mérhető pl. C, O, Si, Al, Mg, Mn, Fe, Ge, stb. Hidrogén szintén mérhető rugalmas visszaszórásos analízissel (Elastic Recoil Detection Analysis, ERDA), kapton fólia referencia mintával. Könnyű elemek (C, O) fokozott pontosságú méréséhez a Si hordozó csatornázási effektusa és számítógépes szimulálás is használható. A mért adatok kiértékelése az RBX spektrum szimulációs kóddal [5] történik. Az ionsugaras analízis (IBA) technikák hatékonyságát többkomponensű vékonyrétegek elemi összetételvizsgálatára kollégáim számos munkájukban bizonyították [6, 7].

Irodalomjegyzék

-
- [1] Sáfrán György, Illés Levente, Tóth Attila, Mikrostély tartó transzmissziós elektronmikroszkópos minták fókuszált ionsugaras megmunkálására, 230 965, Ügyszám: P 10 00683, benyújtás éve (szabadalom): (2010), elfogadva (2016/06/15) Benyújtás országa: Magyarország
- [2] Sáfrán György: Berendezés vékonyrétegek mikrokombinatorikus növesztésére anyagtudományi -elsősorban transzmissziós elektronmikroszkópos- vizsgálatokhoz, ügysz.: P1500500, benyújtás éve (szabadalom): (2015), elfogadva (2019/07/15), Benyújtás országa: Magyarország
- [3] G.M. Pharr, W.C. Oliver, and F.R. Brotzen: On the generality of the relationship among contact stiffness, contact area and elastic modulus during indentation. *J. Mater. Res.* 7, 613 (1992).

-
- [4] W.C. Oliver and G.M. Pharr: An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J. Mater. Res.* 7, 1564 (1992).
- [5] Kótai, E., “Computer methods for analysis and simulation of RBS and ERDA spectra,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 85 (1-4), 588–596 (1994).
- [6] M Toporkov, D O Demchenko, Z Zolnai, J Volk, V Avrutin, H Morkoç, Ü Özgür: Lattice parameters and electronic structure of BeMgZnO quaternary solid solutions: Experiment and theory, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 119 (9): 095311 (2016)
- [7] Chandrappan J, Murray M, Kakkar T, Petrik P, Agocs E, Zolnai Z, Steenson DP, Jha A, Jose G, Target dependent femtosecond laser plasma implantation dynamics in enabling silica for high density erbium doping, *SCIENTIFIC REPORTS* 5: 14037 (2015)].