Lézerrel kezelt szilícium felületek, valamint impulzuslézeres rétegépítéssel előállított amorf szilícium és Si_xC vékonyrétegek ellipszometriai vizsgálata

Doktori (PhD) értekezés

Hanyecz István

SZTE Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék

Fizika Doktori Iskola

Témavezető: Dr. Tóth Zsolt

tudományos főmunkatárs

SZTE Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék

Szeged

2014.

TARTALOMJEGYZÉK

BEVEZETÉS **1**

1 IRODALMI ÁTTEKINTÉS **2**

1.1 ALKALMAZOTT ANYAGOK 2
1.1.1 Szilícium *2*
1.1.2 Szilícium-karbid *5*
1.1.3 Szén *6*
1.2 KÍSÉRLETI MÓDSZEREK 7
1.2.1 Minták előállítása lézeres módszerek segítségével *7*
1.2.2 Spektroszkópiai ellipszometria *9*
1.2.3 Atomi erő mikroszkópia *21*
1.2.4 Pásztázó elektronmikroszkópia *22*
1.2.5 Visszaszórásos és rugalmas meglökési spektrometria *23*
1.2.6 Raman-spektroszkópia *25*
1.2.7 Röntgen-fotoelektron spektroszkópia *27*

2 CÉLKITŰZÉS **29**

3 A MINTÁK KÉSZÍTÉSE ÉS VIZSGÁLATA **31**

3.1 MINTÁK ELŐÁLLÍTÁSA 31
3.1.1 Szilícium felületek lézeres kezelése *31*
3.1.2 Hidrogénezett amorf szilícium rétegek készítése *32*
3.1.3 Különböző összetételű Si_xC rétegek készítése *34*
3.2 ELLIPSZOMETRIA 36
3.3 OPTIKAI MIKROSZKÓPIA 41
3.4 ATOMI ERŐ MIKROSZKÓPIA 41
3.5 PÁSZTÁZÓ ELEKTRONMIKROSZKÓPIA 41
3.6 VISSZASZÓRÁSOS ÉS RUGALMAS MEGLÖKÉSI SPEKTROMETRIA 42
3.7 RAMAN-MIKROSZKÓPIA 42
3.8 RÖNTGEN-FOTOELEKTRON SPEKTROSZKÓPIA 43

4 EREDMÉNYEK **45**

4.1 SZUBPIKOSZEKUNDUMOS ÉS NANOSZEKUNDUMOS KRF LÉZERREL KEZELT SZILÍCIUM FELÜLETEK VIZSGÁLATA 45
4.1.1 A szubps lézerrel kezelt területek ellipszometriai modellezése *45*
4.1.2 A ns lézerrel kezelt területek ellipszometriai modellezése *47*
4.1.3 Pásztázó elektronmikroszkópia *50*
4.1.4 Raman-mikroszkópia *51*
4.1.5 Diszkusszió *51*
4.1.6 Következtetések *55*
4.2 HIDROGÉNEZETT AMORF SZILÍCIUM RÉTEGEK SPEKTROSZKÓPIAI ELLIPSZOMETRIAI JELLEMZÉSE 57
4.2.1 A rétegek felszíne *57*
4.2.2 Optikai tulajdonságok *58*
4.2.3 Összetétel *61*
4.2.4 A Tauc–Lorentz-oszcillátor paraméterei *62*
4.2.5 Törésmutató- és oxigénkoncentráció-gradiens a rétegekben *63*
4.2.6 Diszkusszió *65*
4.3 KÜLÖNBÖZŐ ÖSSZETÉTELŰ SI_XC VÉKONYRÉTEGEK JELLEMZÉSE 67
4.3.1 A rétegek összetétele, és az összetétel kapcsolata a céltárgy felépítésével *67*
4.3.2 A rétegek fizikai tulajdonságainak és kötésszerkezetének vizsgálata *70*
4.3.2.1 A rétegek vastagsága 71
4.3.2.2 A rétegek sűrűsége 71
4.3.2.3 A rétegek optikai tulajdonságai 72
4.3.2.4 A rétegek kötésszerkezete 75
4.3.2.5 A rétegek szerkezetének és fizikai tulajdonságainak elemzése 77
4.4 A TAUC–LORENTZ- ÉS GAUSS-MODELLEK ÖSSZEHASONLÍTÁSA A SI_XC RÉTEGEK ELLIPSZOMETRIÁJÁN KERESZTÜL 81
4.4.1 Az alkalmazott ellipszometriai modellek *81*
4.4.2 Az illesztés jósága *82*
4.4.3 Az oszcillátor paraméterek érzékenység vizsgálata *83*

4.4.4 A paraméterek jelentése *84*
4.4.4.1 Az oszcillátorok pozíciója és szélessége 85
4.4.4.2 Az oszcillátorok amplitúdója 94
4.4.4.3 Külső amplitúdó 97
4.4.5 Az oszcillátor paraméterek és a kötéstípusok kapcsolata *98*

5 TÉZISSZERŰ ÖSSZEFOGLALÁS 100

6 ANGOL NYELVŰ ÖSSZEFOGLALÁS 103

7 PUBLIKÁCIÓK 106

8 KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS 107

9 IRODALOMJEGYZÉK 109

Bevezetés

A szilícium kétségtelenül a mai kor legfontosabb technológiai alapanyaga. A köztudatban alapvetően a szilícium félvezető eszközök ismertek. Ezek az alkalmazások a szilícium és a szilícium-oxid előnyös elektromos tulajdonságait használják fel. Napjainkban azonban a szilícium és a szilícium alapú anyagok optikai tulajdonságai is egyre fontosabbá válnak, egyrészt a napelem technológia révén, másrészt az elektronikai áramköröket optikai áramkörökkel kombináló (esetleg kiváltó) feltörekvő technológiák igényei miatt.

Annak ellenére, hogy a szilícium az egyik legjobban ismert anyag, a fejlődő alkalmazások továbbra is tág lehetőségeket biztosítanak a tudományos kutatások részére. Ezek egyrészt azt a célt tűzik ki, hogy megfelelő optikai és elektromos tulajdonságú anyagok legyenek előállíthatók, másrészt szükséges azon méréstechnikák fejlesztése is, amelyek az újonnan előállt anyagok és szerkezetek vizsgálatára jól alkalmazhatók.

A dolgozatomban olyan anyag-előállítási technikák vizsgálatával foglalkozom, amelyek a lézerek alkalmazásához kötődnek. Ez a Szegedi Tudományegyetem adottságaihoz kapcsolódik, hiszen itt több évtizedes múltra tekintenek vissza a lézeres kutatások és a lézerek anyagtudományi alkalmazásai. A lézerekkel előállított minták jellemzésére anyagvizsgálati módszerekre van szükség, amelyek így a lézeres kutatások nyomán szintén megjelentek az SZTE Természettudományi és Informatikai Karán. Az Optikai és Kvantumelektronikai Tanszéken 2003-tól működik egy Woollam 2000F típusú spektroszkópiai ellipszométer, amely lehetővé tette a lézerekkel előállított minták optikai tulajdonságainak és rétegek esetében a rétegvastagságok meghatározását. Az ellipszométeres mérés rendkívül gyors és nem károsítja a mintát, viszont a mérésből közvetlenül nem adódnak a makroszkopikus fizikai jellemzők, azokat egy modellezési folyamat során kaphatjuk meg. A kapott eredmények értelmezése és a helyes modell megtalálása szükségessé teszi az anyagok optikai tulajdonságait korrekt módon leíró függvények és módszerek pontos ismeretét. A dolgozatomban a kutatások hangsúlya a lézeres megmunkálással kapott minták ellipszometriai vizsgálatára és az ellipszometriai eredmények kritikus kiértékelésére, értelmezésére esett.

A szilícium alapú minták előállítása és vizsgálata, mint téma az SZTE Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék és a Semilab Félvezető Fizikai Laboratórium Zrt. hosszútávú együttműködéséhez kötődik. A Semilab Zrt. félvezető alapanyagokhoz metrológiai mérőműszereket állít elő és ezeket folyamatosan fejleszti. 2009-től kezdődően a Semilab spektroszkópiai ellipszométereket is gyárt, így az ellipszometria félvezető ipari

alkalmazásainak felderítése volt az együttműködés egyik témája. A PhD munkám során végzett kutatómunka is kapcsolódott ehhez a témához.

A dolgozatomban a szilícium felület lézerimpulzusok hatására történő megváltoztatását, strukturálását mutatom be először, majd a szilíciumot, mint céltárgyat felhasználó impulzuslézeres vékonyréteg építést és annak eredményeit részletezem. Az ellipszometrián túl több, Szegeden illetve Magyarországon elérhető vizsgálati módszerrel is jellemeztem a mintákat, amelyek segítették az ellipszometriával kapott információk kiegészítését és a minták tulajdonságait meghatározó lézeres megmunkálás folyamatainak a megértését. Tekintve azt, hogy az általam végzett munka az ellipszometriához kötődik leginkább, az irodalmi áttekintésnél, a kísérletek és eredmények leírásánál az ellipszometriai részek a hangsúlyosak.

1 Irodalmi áttekintés

1.1 Alkalmazott anyagok

1.1.1 Szilícium

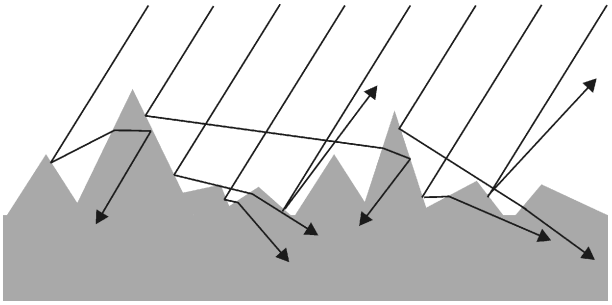
A szilícium a periódusos rendszer negyedik főcsoportjában található elem, a félfémek közé tartozik. A földkéreg második leggyakoribb eleme, de tiszta formában gyakorlatilag nem fordul elő, hanem szinte mindig oxigénnel együtt. Leggyakoribb vegyülete a kvarc (SiO_2). Szürkés színű, csillogó felületű anyag. Kristályrácsa a gyémántéhoz hasonló tetraéderes szerkezetű: minden szilícium atomhoz négy másik szilícium atom csatlakozik, amelyek egy tetraéder négy csúcsában helyezkednek el [1].

Indirekt típusú félvezető, tiltottsáv-szélessége 1,12 eV. Négy vegyértékelektronnal rendelkezik, így a vezetőképessége három (p típusú félvezető) vagy öt (n típusú félvezető) vegyértékelektronnal rendelkező szennyező atomok hozzáadásával megváltoztatható. Ennek köszönhetően az elektronikai eszközök alapját képező p-n átmenet egyazon anyagból elkészíthető. A szilícium további előnye, hogy felületén egyszerűen és jó minőségben növeszthető szilícium-dioxid, így a szilíciumból készült félvezető eszközök esetében a működéshez szükséges szigetelő réteg könnyen kialakítható [1]. Ezeknek köszönhetően a szilícium a mikroelektronikai és félvezető ipar legfontosabb alapanyaga, a napjainkban használt számtalan elektronikai eszköz (okostelefon, GPS, számítógép, stb.) szilícium alapú integrált áramkörökből épül fel. A felhasználási terület egyre bővül, manapság olyan mikroelektronikai eszközöket is készítenek szilíciumból, amelyek például mindenféle mechanikus alkatrész nélkül képesek gyorsulást mérni [2].

A szilícium előállítására és feldolgozására kiforrott technológiák állnak rendelkezésre. Ez az oka annak, hogy a szilícium a napelem iparban is nagyon elterjedt [3], noha optikai tulajdonságai alapján nem egy ideális napelem alapanyag. Legjelentősebb abszorpciója a látható tartomány kék oldalán van, míg a vörös és infravörös tartományban csaknem átlátszó, így a napsugárzás jelentős része gyakorlatilag nem kerül hasznosításra. Az elnyelt fény mennyiségének növelése érdekében növelni kell a napelem vastagságát, effektív napenergia hasznosításhoz legalább 50 μm vastag szilícium szelet szükséges [4]. Az alacsony abszorpció mellett további probléma a szilícium és a levegő törésmutató különbsége miatt fellépő jelentős reflexió, ami fényveszteséget okoz. (A szilícium reflexiója a legnagyobb abszorpció tartományában merőleges beesésnél nagyobb, mint 60%.)

Fekete szilícium

A fénybecsatolás hatásfoka növelhető, ha a szilícium felületén megfelelő struktúrát alakítanak ki. A struktúra méretének a fény hullámhosszánál nagyobbnak, mikronos méretűnek kell lennie, ekkor ugyanis a felületre eső fény többször visszaverődik, és így minden egyes visszaverődéskor újabb része tud elnyelődni (1. ábra).



1. ábra: A többszörös visszaverődés sematikus rajza

A felületi reflexió csökkentése a napelemeken kívül más gyakorlati alkalmazásokban is fontos lehet. Ilyenek pl. a szilícium alapú komplex fotonikai és elektronikai eszközök, amelyekben az elektromos áramkörök helyett optikai áramköröket lehet használni, és így gyorsabbá és biztonságosabbá válik az elektrooptikai eszközök működése [5]. További alkalmazást jelenthet érzékeny szenzorok kifejlesztése [6].

A felületi struktúrák létrehozására többféle módszert dolgoztak ki: nedves kémiai maratás, elektrokémiai maratás, és reaktív ionmaratás [6, 7]. Egyes módszerekkel a reflexió 4 % alá csökkenthető [7]. A felületi struktúra lézeres besugárzással is létrehozható. Ennek legfontosabb előnye, hogy tiszta és érintésmentes módszer [8, 9]. Az alkalmazott impulzushosszak a nanoszekundumos vagy a szubpikoszekundumos tartományba esnek [6, 10]. A kísérletekhez Nd:YAG [11, 12], nanoszekundumos excimer [13, 14, 15], szubpikoszekundumos excimer [16], és femtoszekundumos lézereket [8, 17, 18] használtak.

Számos kutatás kimutatta, hogy az így kezelt szilíciumból készített napelem hatásfoka valóban nagyobb, mint a „hagyományos” napelemé [19, 20, 21].

Amorf szilícium

Az amorf szilícium vékonyréteg napelemekben, vékonyréteg tranzisztorokban (TFT – Thin Film Transistor) használatos anyag [22, 23]. Az amorf szilíciumban nincs meg a hosszútávú rend, az anyagban belső rendezetlenség van, lógó kötések is előfordulnak, és így a kristályos szilíciumban tiltott optikai átmenetek is megengedetté válnak. Ennek következtében a látható tartomány vörös oldalán megnő az abszorpció, így az amorf szilícium jobb napelem alapanyag, mint a kristályos szilícium.

Másrészt viszont a kristályszerkezetben található nagyszámú hiba csökkenti a fény által keltett töltéshordozók élettartamát. Ez a napelem felhasználás szempontjából kedvezőtlen, mivel a töltéshordozók csapdázódnak illetve rekombinálódnak, mielőtt elérnék az elektromos kontaktusokat. Ezért a lógó kötéseket meg kell kötni. Erre a célra a legalkalmasabb anyag a hidrogén, mivel lényegesen nem módosítja az amorf szilícium réteg funkcionalitását [24]. Az így létrejövő anyag a hidrogénezett amorf szilícium, a-Si:H. Az a-Si:H napelemek előnye, hogy olcsóbbak, mint a kristályos szilícium napelemek, alacsony hőmérsékleten (200 °C) is előállíthatóak, így pl. műanyag hordozóra is felvihetőek, és a nagyobb abszorpció miatt vékonyabb anyag (1–2 μm) is elegendő, mint a kristályos szilícium esetében [4]. Hatásfokuk ugyanakkor elmarad a kristályos szilícium napelemek hatásfokától [25], továbbá az UV sugárzás hatására a hidrogénkötések egy része idővel felhasad, így csökken a napelem teljesítménye [26].

A hidrogénezett amorf szilíciumot leggyakrabban plazmával segített kémiai gőzfázisú leválasztással (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition – PECVD) állítják elő [3, 26, 27, 28]. Az amorf anyag SiH_4 bontásával képződik, a hordozó gáz hidrogén. Emellett porlasztással [3, 23, 29, 30], párologtatással [3] és kristályos szilícium ionbesugárzásával is állítottak elő amorf szilíciumot [29, 31]. Xia és munkatársai KrF lézerrel végzett impulzuslézeres vékonyréteg építéssel (Pulsed Laser Deposition – PLD) állítottak elő amorf szilícium rétegeket mikroelemekben használható anódanyagnak [32]. Yasuda és munkatársai különböző céltárgyak (c-Si, p-Si) felhasználásával, hidrogénkörnyezetben állítottak elő PLD-vel szilícium rétegeket [33]. A kísérletekhez KrF excimer lézert használtak. A rétegek amorfak lettek, kristályos szemcsékkel a felületen.

1.1.2 Szilícium-karbid

A szilícium-karbid (SiC) a szilícium és a szén vegyülete [34]. Tiszta állapotban színtelen, barna vagy fekete színt fémszennyezők okoznak. Kristályszerkezete olyan gyémánt szerkezetnek fogható fel, amelyben a szénatomok felét szilíciummal helyettesítjük [34], és a tetraéderes kötésekben minden szén atom csak szilícium, és minden szilícium atom csak szén atomokkal létesít kötést. Rendkívül kemény anyag, emiatt csiszolóporként használatos. Hőálló bevonatok készítésére alkalmas, kémiailag is igen ellenálló. Félvezetőként kék fényű LED-ekben (Light Emitting Diode – fényt emittáló dióda), nagyon gyors Schottky diódákban, MESFET-ekben (Metal Semiconductor Field Effect Transistor – fém félvezető térvezérlésű tranzisztor) és ultraibolya tartományban működő detektorokban használják. A széles tiltott sávnak köszönhetően, ami jó hővezető-képességgel is párosul, a szilícium-karbidból olyan nagyteljesítményű alkatrészek készíthetőek, melyek magas hőmérsékleten is használhatóak. Ilyen esetekben a SiC alkalmasabb alapanyag, mint a szilícium.

Szilícium-karbidot vékonyréteg formában számos módszerrel állítottak elő, pl. molekulanyaláb epitaxia, porlasztás, ionimplantáció [35]. A legelterjedtebb módszer a kémiai gőzfázisú leválasztás (Chemical Vapor Deposition – CVD) [36]. Legtöbbször kristályos réteg előállítása a cél, ezért fűtött hordozókat használnak. Utólagos kifűtéssel [35, 37] vagy lézeres kezeléssel is növelhető a réteg kristályossági foka [38]. Hidrogén bevezetésével, hasonlóan az amorf szilíciumhoz, stabilizálni lehet a szerkezetet a logó kötések megkötésével [39]. SiC vékonyrétegeket készítettek PLD-vel is sztöchiometrikus SiC céltárgyak fűtött hordozóra való leválasztásával [35, 36, 40–46]. A PLD-vel készített SiC rétegek előnye a sztöchiometrikus összetétel [36], ami a többi módszer esetében nem mindig teljesül. A kísérletekhez KrF excimer lézert [35], Ti:zafír lézert [42] és Nd:YAG lézert [47] használtak.

Sok esetben azonban éppen nem a sztöchiometrikus összetétel a cél, mert a szilícium és szén arányának változtatásával hangolhatóvá válik a réteg több tulajdonsága, például a tiltottsáv-szélessége vagy a törésmutatója [48]. Az ilyen változó összetételű rétegeknek is több alkalmazása lehet, pl. vékonyréteg tranzisztorok, napelemek, fotodetektorok [38, 48–51]. A nem sztöchiometrikus szilícium-szén rétegeket leggyakrabban PECVD-vel állítják elő [38, 39, 50, 52, 53]. A rétegek tulajdonságai a kísérleti paraméterek változtatásával szabályozhatók [38]. Más CVD alapú módszereket is használtak, pl. forró izzószálas [54] vagy foto-aktivált kémiai gőzfázisú leválasztás [55]. Maruyama és Mitani rádiófrekvenciás porlasztással állítottak elő a-$Si_{1-x}C_x$ rétegeket széles összetétel tartományban [56]. Az összetételt a grafit és szilícium céltárgyak méretének változtatásával állították. PLD esetében nem sztöchiometrikus

összetételt szilícium céltárgyak széntartalmú gázkörnyezetben való leválasztásával értek el [57].

1.1.3 Szén

Mivel munkám során a szilícium-szén rétegeket a teljes összetétel tartományban előállítottam, ezért tisztán szén rétegekkel is foglalkoztam. Így az amorf szénrétegek alapvető tulajdonságait is ismertetem röviden.

A szén a periódusos rendszer negyedik főcsoportjában található elem, a szilíciumhoz hasonlóan négy külső elektronnal rendelkezik. Kötések kialakításakor azonban a szilíciumtól eltérően viselkedik, mert az s és p pályák hibridizációjával molekulapályákat hoz létre [58]. Leggyakoribb kristályos módosulatai a gyémánt és a grafit.

A gyémántban sp^3 hibridizációjú szénatomok vannak: az egy szénatomhoz kapcsolódó négy szomszédos atom egy tetraéder csúcsaiban helyezkedik el. Az erős σ kötéseknek köszönhetőek a gyémánt rendkívüli tulajdonságai: pl. keménysége, magas törésmutatója, stb. Ezzel szemben a grafit sp^2 hibridizációjú szénatomokból épül fel. Minden szénatomhoz három szénatom kapcsolódik σ kötésekkel, ezek a szénatomok egy síkban helyezkednek el. A π kötések az így létrejövő síkokat kötik össze. A grafithoz hasonló anyag az üvegszerű szén (Glassy Carbon – GC), amely szintén sp^2 hibridizációjú szénatomokból épül fel, viszont a grafittól eltérően izotróp anyag.

Az amorf szenek nem pusztán egyfajta hibridizációjú szénatomokból állnak, hanem bennük általában keverednek az sp^2 és sp^3 hibridizációjú szénatomok [59]. Így a szénréteg tulajdonságait tulajdonképpen az sp^2 és sp^3 hibridizációjú szénatomok aránya határozza meg. A nagy sp^3 tartalmú rétegek a gyémántszerű szénrétegek (Diamond-Like Carbon – DLC) [60], míg a nagy sp^2 tartalmúak a grafitszerű szénrétegek (Graphite-Like Carbon – GLC).

Amorf szénrétegeket többféle módszerrel állítottak elő (pl. porlasztás, PECVD, PLD [59]). Impulzuslézeres rétegépítéshez többféle lézert használtak (Nd:YAG, KrF excimer, ArF excimer, CO_2, Ti:zafír), és nanoszekundumos valamint femtoszekundumos impulzus-hosszakat is [61–65]. A rétegek tulajdonságai tág határok között változtak. A nanoszekundumos lézerek közül az ArF excimer lézerrel sikerült a leginkább gyémántszerű szeneket előállítani [66].

Az amorf szénrétegek kialakulását a szubplantációs modell írja le [59]. Az elmélet szerint sp^3 hibridizáció eléréshez a réteget építő anyagfelhőnek nagy energiájú (~100 eV) C^+ ionokat kell tartalmaznia. Ezek az ionok szubplantálódva a rétegbe lokális sűrűségnövekedést okoznak, amely elősegíti az sp^3 C-C kötések létrejöttét. Ha azonban a C^+ ionok még nagyobb

energiával rendelkeznek, akkor a fölös energia hővé alakul, amely a réteg relaxációjához, és így a grafitos sp^2 C-C kötések kialakulásához vezet.

1.2 Kísérleti módszerek

1.2.1 Minták előállítása lézeres módszerek segítségével

A lézer anyag kölcsönhatást a lézer megjelenése óta intenzíven vizsgálják a kutatók. A lézeres anyagmegmunkálás tisztán, nagy pontossággal megvalósítható nagy intenzitású lézerek felhasználásával [67]. A megmunkálás során lejátszódhatnak fizikai, kémiai és élő szervezetek esetében biológiai folyamatok is. A fizikai illetve kémiai folyamatokat a fény abszorpciójából adódó hőmérsékletemelkedés képes elindítani. Ezek pl. a fizikai fázisátalakulások (olvasztás, párologtatás, plazmakeltés) vagy a kémiai reakciók, amelyek sebessége általában a hőmérséklet növelésével exponenciálisan gyorsul (arrheniusi reakciók). A megmunkálás hatékonyságát az is javíthatja, ha a lejátszódó kémiai folyamatok nem termikusak, hanem fotolitikusak: ekkor a megfelelő energiájú fotonok abszorpciója olyan elektrongerjesztést hoz létre, amely közvetlen molekula disszociációhoz vagy szintézishez vezet.

Az anyagok lézeres megmunkálásának sok gyakorlati alkalmazása van [68]. Használnak folytonos üzemű és impulzuslézereket, infravöröstől az ultraibolya hullámhosszakig. Doktori munkám során ultraibolya hullámhosszakon működő impulzuslézereket használtam, ezért a továbbiakban csak impulzuslézeres anyagmegmunkálásról lesz szó.

Az impulzus hatásának szempontjából fontos annak a térfogatnak a mérete, amely a fényelnyelés hatására felmelegszik. A térfogat laterális kiterjedését alapvetően a lefókuszált lézerfolt mérete adja, míg d mélységét az anyag abszorpciója és a hődiffúzió szabja meg:

$$d = \max(d_p, d_T), \tag{1}$$

ahol d_p az optikai behatolási mélység ((8) összefüggés), d_T pedig a hődiffúziós hossz, amely az anyag hődiffúzivitásától (D_T) és az impulzus hosszától (τ) függ:

$$d_T \approx 2\sqrt{D_T \cdot \tau}. \tag{2}$$

Az anyagban adott időtartamú lézerimpulzusok hatására bekövetkező változásokat döntően a lézer energiasűrűsége szabja meg. Ha az energiasűrűség elég nagy, akkor az anyag hőmérséklete olyan magas lehet, hogy elpárolog és így anyageltávozás történik. Ezt a folyamatot nevezik ablációnak. Az abláció küszöbfolyamat: egy bizonyos energiasűrűség alatt nem történik jelentős anyageltávozás. Ezt az energiasűrűséget nevezik ablációs küszöbnek.

Az ablációs küszöb függ az anyagtól, annak szerkezetétől, a fizikai vagy kémiai hibahelyek koncentrációjától, és a lézer paramétereitől, és a lövésszámtól is [67].

Ha az anyagot az ablációs küszöb alatti energiasűrűségű, egymást követő impulzusokkal világítjuk meg, akkor az anyag periodikusan felmelegszik, majd lehűl. Ez a periodikus folyamat az anyagban hibák megjelenéséhez, kötések felszakadásához vezet. A hőtágulás miatt az anyag felszíne is megrepedhet. A hibák környezetében megnő az abszorpció, ami lokálisan magasabb hőmérsékletek kialakulásához vezet. Összességében az újabb impulzusok hatására az anyag egyre jobban roncsolódik, ami felszíni struktúrák kialakulásához vezet. A felületi struktúrák miatt az anyag reflexiója csökken, ezért alkalmas a módszer szilícium felületek reflexiójának csökkentésére is [8, 9].

Ha a lézer energiasűrűsége meghaladja az ablációs küszöböt, akkor anyageltávozás történik, amely felhasználható vékonyréteg építésre. Ez a módszer az impulzuslézeres vékonyréteg építés (PLD) [69, 70]. Az eljárás során a lézer fényét lefókuszálják a vákuumban elhelyezett céltárgy felületére. A lézerfény elnyelődik a céltárgy kis térfogatában, ahol az anyag felmelegszik, megolvad, majd elpárolog. A céltárgy felületére merőlegesen elindul egy táguló anyagfelhő, amely magas hőmérsékletű (a hőmérséklet akár 10^5 K is lehet) plazmát, és a céltárgyból kiszakadt atomokat, molekulákat, kisebb-nagyobb klasztereket tartalmaz. A céltárggyal szemben – így az anyagfelhő útjában – helyezik el a hordozót, amelyen a vékonyréteget akarják növeszteni. A felhőt alkotó részecskék elérve a hordozó felületét ott réteget építenek. (A céltárgy felszíne ebben az esetben is roncsolódik, viszont itt nem a céltárgy felszínének megmunkálása, hanem a rétegépítés a cél.)

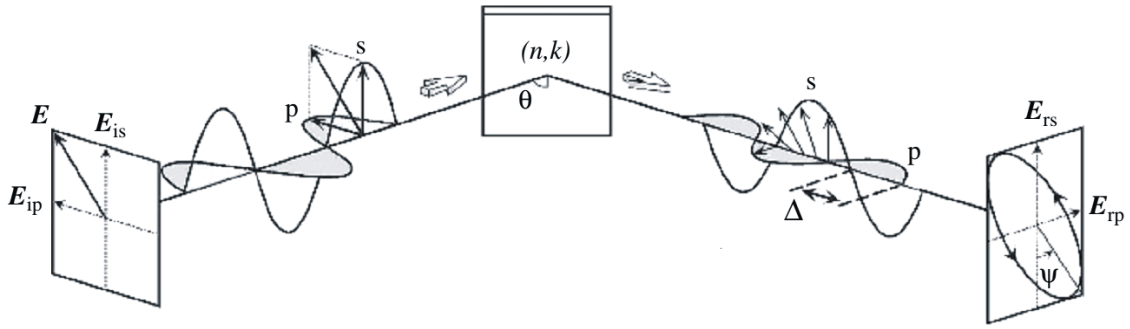
A PLD fontos előnye, hogy – megfelelően megválasztott leválasztási paraméterek esetén – megtartja a céltárgy sztöchiometriáját, ezért többkomponensű vékonyréteget a neki megfelelő összetételű céltárgy ablációjával elő lehet állítani. PLD-vel még bonyolult szerves anyagokból álló rétegeket is sikerült előállítani [71]. Ugyanakkor a technika egyszerű felépítésénél fogva nagyon flexibilis, így kiválóan alkalmazható egyedi tulajdonságú vékonyrétegek készítéséhez. Ezért kutatási célokra remekül alkalmazható. Például ha valamilyen nem inert gázt vezetünk a vákuumkamrába, akkor a gáz kémiai reakcióba lép a céltárgy anyagát tartalmazó plazmával, és így a hordozón a céltárgytól eltérő összetételű réteg épül. Ezt a módszert nevezik reaktív PLD-nek. Másrészt a hordozó hőmérsékletének változtatásával a készülő réteg kristályossági fokát lehet változtatni. A céltárgytól eltérő összetételű réteget reaktív PLD-vel, illetve kettő vagy több céltárgy felváltva történő ablációjával lehet előállítani [67].

A céltárgy sztöchiometriájának megtartásán és a flexibilitáson túl a PLD néhány további előnye: általában tömör, jól tapadó rétegeket eredményez, az impulzusok számával a kívánt vastagság beállítható. Hátránya viszont, hogy csak kis felületre építhető vékonyréteg, a réteg vastagsága inhomogén, és a réteg felületén a céltárgy anyagából képződött törmelékdarabok, cseppek jelennek meg [72].

1.2.2 Spektroszkópiai ellipszometria

Doktori munkám során a lézeres besugárzással, illetve PLD-vel előállított mintákat leginkább spektroszkópiai ellipszometriával jellemeztem. Ennek oka az ellipszometriai mérés gyorsasága, „mintabarátsága", és érzékenysége volt. Magam is megtapasztaltam, hogy az ellipszometriai mérés már akkor is jelzett felületi módosítást, amikor a mikroszkópiai megfigyelések még semmit sem mutattak. Emiatt az ellipszometria esetében bővebben fejtem ki az elméleti alapokat, mint a többi mérési módszer esetén.

Az ellipszometria egy optikai mérési módszer, amely a fény reflexiója során bekövetkező polarizációváltozást méri. A mérés során a vizsgálandó mintát ismert polarizációjú fénynyalábbal világítják meg, majd meghatározzák a mintáról visszavert fénynyaláb polarizációjának megváltozását. A polarizációs állapot változása kapcsolatban van a reflektáló felület minőségével, azaz a vizsgált minta fizikai szerkezetével, a mintát alkotó rétegek vastagságával, a rétegek optikai állandóival, a felszín érdességével, stb. [73].



2. ábra: A fény reflexiója közben történő változások: az *s* és *p* polarizált komponensek között lévő fáziskülönbség módosul, és az amplitúdójuk is eltérő mértékben változik meg. A fázisban fellépő változásokat a *Δ*, az amplitúdó változását a *Ψ* szög jellemzi. Ha a beeső fény lineárisan poláros, valamint *s* és *p* komponensének E_{is} és E_{ip} amplitúdója megegyezik, akkor *Ψ* és *Δ* az ábrán látható jelentéssel bír [74].

Az ellipszométer két szöget mér, *Ψ*-t és *Δ*-t (2. ábra). *Ψ* a reflexió során, a két polarizációs irány között bekövetkező relatív amplitúdó-változással, *Δ* a relatív fázisváltozással van kapcsolatban:

$$\Delta = (\delta_{rp} - \delta_{ip}) - (\delta_{rs} - \delta_{is}), \qquad (3)$$

$$tg\Psi = \frac{\frac{E_{rp}}{E_{ip}}}{\frac{E_{rs}}{E_{is}}}, \tag{4}$$

ahol p és s jelenti az elektromágneses tér beesési síkba eső, illetve arra merőleges komponensét, E_i és E_r az elektromágneses tér reflexió előtti illetve utáni amplitúdója, δ_i és δ_r pedig a beeső illetve a visszavert fény fázisa. Ezek a mennyiségek az ellipszometria alapegyenletén keresztül kapcsolódnak a rétegek fentebb említett tulajdonságaihoz:

$$tg\Psi \cdot e^{i\Delta} = \frac{\tilde{r}_p}{\tilde{r}_s}, \tag{5}$$

ahol $\tilde{r}_p$ és $\tilde{r}_s$ a felület p és s polarizált fényre vonatkozó komplex reflexiója. Tömbi anyag esetében $\tilde{r}_p$-t és $\tilde{r}_s$-t a Fresnel-formulák írják le, ilyenkor tehát az ellipszometriai szögek egyedül a tömbi anyag optikai tulajdonságaitól függenek. Ha azonban egy hordozón lévő vékonyrétegről van szó, akkor bonyolódik a helyzet, mivel a réteg aljáról és tetejéről visszaverődő sugarak interferálnak egymással. Rétegrendszerek esetén tehát a komplex reflexiós együtthatók függnek a hordozó, illetve a rétegek optikai tulajdonságaitól és ezek vastagságától is.

A legtöbb ellipszométer Ψ-t és Δ-t nem egy hullámhosszon, hanem egy széles hullámhossztartományban (pl. 200–1000 nm-ig) határozza meg. Ebben az esetben az (3)–(5) összefüggésekben szereplő mennyiségek is hullámhosszfüggőek lesznek. Az ilyen ellipszométert nevezik spektroszkópiai ellipszométernek. Továbbá a méréseket általában több beesési szögön végzik. A több szögön és széles spektrális tartományban végzett mérés elősegíti a rétegvastagságok és az optikai állandók pontosabb meghatározását.

Mivel Ψ-ből és Δ-ból közvetlenül csak speciális esetekben fejezhetők ki a keresett fizikai mennyiségek, ezért ezeket általában indirekt módon, egy illesztési folyamat eredményeképpen határozzák meg. Először készítenek egy modell rétegrendszert, amelyben a minta szerkezetére és optikai tulajdonságaira feltételezéseket tesznek, majd generálják az ehhez a modellhez tartozó Ψ és Δ függvényeket, és meghatározzák a mért Ψ-től és Δ-tól való eltérést. Ezután változtatnak a modell paraméterein, majd ismét generálják a Ψ és Δ adatokat, összevetik a méréssel, és így tovább. A modell paramétereinek változtatását egy illesztési algoritmus végzi, miközben figyeli a generált és mért ellipszometriai szögek közötti eltérést. Amikor az eltérés egy előre megadott értéknél kisebb, akkor megáll az illesztés, és a modell rétegrendszer aktuális adatait (rétegvastagságok, optikai tulajdonságok) tekintik a kiértékelés eredményének.

Ellipszometriai modellezés

A kiértékelési folyamat fontos lépése kiszámolni a modell rétegrendszer ellipszometriai szögeit. Ehhez azonban a rétegek vastagságán túl ismernünk kell a modellben található anyagok optikai tulajdonságait is. Ennek leírására az optikában kétféle mennyiség használatos, a dielektromos állandó (ε), és a komplex törésmutató (N). Mindkét mennyiség levezethető a Maxwell-egyenletekből, és megmutatható, hogy nem függetlenek egymástól, köztük a Maxwell reláció teremt kapcsolatot:

$$N = \sqrt{\varepsilon} \tag{6}$$

Mind a komplex törésmutató, mind a dielektromos állandó komplex mennyiségek. Így $N = n - ik$, ahol n a törésmutató, k pedig az abszorpciót jellemző extinkciós együttható, és hasonlóan $\varepsilon = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2$, ahol ε_1 és ε_2 a dielektromos állandó valós és képzetes része. Mindkét típusú optikai állandóra azt mondhatjuk, hogy a valós rész a fény fázisának változásával, míg a képzetes rész a fény intenzitásának változásával (abszorpció) kapcsolatos. Például egy anyagban terjedő elektromágneses síkhullám intenzitása x távolság megtétele után:

$$I(x) = I_0 e^{-\frac{4\pi k}{\lambda}x} = I_0 e^{-\alpha x}, \tag{7}$$

ahol I_0 a hullám kezdeti intenzitása. Ez a jól ismert Beer-Lambert törvény, az

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \tag{8a}$$

mennyiség pedig az abszorpciós együttható. Itt λ a vákuumbeli hullámhosszat jelöli. A

$$d_p = \frac{1}{\alpha} \tag{8b}$$

behatolási mélység igen szemléletes jelentéssel bír, azt a távolságot adja meg, amelyen belül a fény intenzitása e-ad részére csökken.

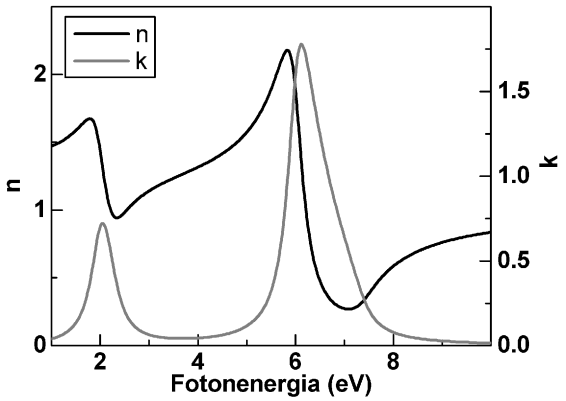
Az optikai állandók függenek a frekvenciától, ezt a jelenséget nevezzük diszperziónak. Így ezek a mennyiségek nem is állandóak, helyesebb az optikai függvények elnevezés. Az optikai függvények fontos tulajdonsága, hogy a valós és képzetes részük nem független egymástól. Megmutatható [74], hogy az optikai függvények valós és képzetes része közötti kapcsolatot a Kramers–Kronig-relációk adják meg. Eszerint pl. a dielektromos állandó valós és képzetes része között fennáll:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega',$$

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\varepsilon_1(\omega') - 1}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \tag{9}$$

ahol ω és ω' a fény körfrekvenciája, P az integrál főrészét jelöli. (A Kramers–Kronig-relációk a komplex törésmutatóra is érvényesek.) A Kramers–Kronig-relációk a kauzalitás elvéből következnek, ami azt jelenti, hogy a fény elnyelése az után következik be, hogy a fény belép az anyagba. Ezért ha az anyag optikai függvényeit valamilyen matematikai függvénnyel modellezzük, akkor a matematikai modell fizikai helyességéhez meg kell követelnünk a Kramers–Kronig-relációk teljesülését. Ha azok teljesülnek, akkor a modell Kramers–Kronig-konzisztens.

Az optikai állandók valós és képzetes része között fennálló kapcsolat miatt tehetünk néhány általános kijelentést az anyagok optikai függvényeire vonatkozóan. Ehhez tekintsük a sematikus 3. ábrát, amely egy fiktív anyag törésmutatóját és extinkciós együtthatóját mutatja a fotonenergia függvényében.



3. ábra: Egy fiktív anyag törésmutatója és extinkciós együtthatója a fotonenergia függvényében.

Az ábra szerint az anyagnak abszorpciója van 2 és 6 eV környékén, míg ezektől a helyektől távol az abszorpció közel nulla. Az abszorpciós helyektől távol (pl. 4 és 9 eV környékén) a törésmutató monoton növekszik a fotonenergiával. Ezt nevezzük normális diszperziónak. Ezzel szemben az abszorpció tartományában a törésmutató egészen máshogy viselkedik, közvetlenül az abszorpció maximumánál a növekvő fotonenergiával csökken. Ezt a viselkedést anomális diszperziónak nevezzük.

Az ábra alapján láthatjuk azt is, hogy a törésmutató diszperziójának normálisból anomálisba történő váltása kisebb fotonenergián jelentkezik, mint a változást előidéző abszorpciós csúcs maximuma. (Pl. az ábrán az előbbi kb. 5,8, míg az utóbbi kb. 6,1 eV-nál látható.) Ezt fontos figyelembe vennünk, ha a mérési tartományunkon kívül eső abszorpcióról akarunk következtetést levonni.

Az ellipszometriai modellben többféle forrásból származó optikai adatokat használhatunk. A legegyszerűbb megoldás irodalomból venni az optikai adatokat. Az irodalmi adatok előnye, hogy rendelkezésre állnak, és elég pontosak az ellipszometriai munkához, hátrányuk viszont, hogy jellegükből adódóan nem változtathatóak meg. Akkor használhatók eredményesen, ha a kiértékelendő rétegrendszerben található anyag pontosan megegyezik azzal az anyaggal, amelyről az irodalmi adatok rendelkezésre állnak. Munkám során a kristályos szilícium és a levegő modellezésére használtam irodalmi adatokat. A kristályos szilíciumra több mérési

adatsor áll rendelkezésre [75, 76], amelyek között az eltérés nagyon kicsi tekintettel arra, hogy a szilícium egykristály az egyik legtisztábban előállítható és a leginkább vizsgált anyag.

PLD-vel készített vékonyrétegek optikai adatainak modellezése azonban már általában nem lehetséges irodalmi adatokkal, mert szinte lehetetlen olyan irodalmi adatot találni, amely a miénkhez kellően hasonló vékonyrétegtől származik. Ebben az esetben valamilyen matematikai formulát kell használnunk. Számos ilyen formula (ún. diszperziós törvény) létezik, amelyeket a kutatók a különböző anyagtípusokhoz dolgoztak ki. A diszperziós törvények néhány paraméterrel jellemezhetők, és eredményül megadják egy adott fotonenergia-tartományra a komplex törésmutató vagy a dielektromos állandó diszperzióját.

Az egyik legegyszerűbb diszperziós törvény a Lorentz-modell [74, 77], amely a dielektromos állandót a következő formulával definiálja:

$$\varepsilon(E) = \frac{f}{E_0^2 - E^2 - i\Gamma E} \tag{10}$$

ahol E a fotonenergia (eV), f az oszcillátorerősség (amplitúdó, mértékegység nélkül), E_0 az oszcillátor pozíciója (eV), Γ a szélessége (eV), míg i az imaginárius egység.

A Lorentz-modell továbbfejlesztett változata a kifejezetten az amorf félvezetők és szigetelők leírására használatos Tauc–Lorentz-modell [78, 79]. A Lorentz-modellel definiált ε_2 görbe szimmetrikus, viszont az amorf anyagok mért ε_2-jére ez általában nem igaz. Az amorf anyagok dielektromos függvényét az abszorpciós él közelében Tauc vizsgálta, és a görbe alakjára egy négyzetes összefüggést kapott [80]. A Tauc–Lorentz-modell egy aszimmetriát visz az ε_2 görbébe oly módon, hogy az eredeti Lorentz-modell képzetes részét megszorozza a Tauc-féle formulával. Így a Tauc–Lorentz-modell szerint a dielektromos állandó képzetes része:

$$\varepsilon_{2_TL}(E) = \begin{cases} \left[\dfrac{A_{TL}\, E_{n_TL}\, B_{TL}(E - E_g)^2}{E\left(\left(E^2 - E_{n_TL}^2\right)^2 + B_{TL}^2 E^2\right)} \right] & E > E_g \\ 0 & E \le E_g \end{cases}, \tag{11}$$

ahol E a fotonenergia (eV), A_{TL} az oszcillátor amplitúdója (eV), E_{n_TL} a pozíciója (eV), B_{TL} a szélessége (eV) és E_g a tiltottsáv-szélesség (eV). A dielektromos állandó valós részére egy jóval bonyolultabb összefüggés érvényes, amelyet a Kramers–Kronig-integrálok alapján határoztak meg.

Egy másik, amorf szénrétegek leírására sikeresen használt [81] oszcillátor modell a Gauss-modell [82]. Ez a modell az ε_2-ben lévő abszorpciós sávot Gauss-függvénnyel írja le:

$$\varepsilon_{2_G}(E) = A_G e^{-\left(\frac{E-E_{n_G}}{\sigma}\right)^2} - A_G e^{-\left(\frac{E+E_{n_G}}{\sigma}\right)^2}, \qquad \sigma = \frac{B_G}{2\sqrt{\ln 2}}, \tag{12}$$

ahol E a fotonenergia (eV), A_G az amplitúdó (mértékegység nélkül), E_{n_G} a pozíció (eV) és B_G a szélesség (eV).

A vizsgált fotonenergia tartományon átlátszó anyagok (vagy a mérési tartományon kívüli abszorpciós csúcs ε_1-re gyakorolt hatásának) leírására egyszerűbb modelleket használhatunk, mert – lévén az abszorpció nulla – elegendő a törésmutatót vagy a dielektromos állandó valós részét modellezni [79]. Munkám során a Sellmeier-modellt használtam, amely tulajdonképpen egy nullaszélességű Lorentz-oszcillátor. A definíció szerint:

$$\varepsilon_1 = n^2 = \frac{A^* \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2}, \qquad \varepsilon_2 = 0, \tag{13}$$

ahol λ a hullámhossz (μm), A^* az oszcillátor amplitúdója (mértékegység nélkül) és λ_0 az oszcillátor pozíciója (μm). Mivel a Sellmeier-modell szinguláris a $\lambda = \lambda_0$ hullámhosszon, ezért az oszcillátort a vizsgált fotonenergia tartományon kívül kell elhelyezni.

Keverék rétegek modellezése

Alapesetben egy rétegrendszer ellipszometriai modellje párhuzamos módon elhelyezkedő rétegekből épül fel, ahol az egyes rétegek optikai tulajdonságai nem függenek a helytől. A valóságban azonban egy rétegrendszer nem feltétlenül így néz ki. Ha például az egyik réteg nem homogén módon nő, hanem szigetesen, akkor ha arra ráépül a következő réteg, lesz egy tartomány, ahol a két anyag együtt szerepel. Ellipszometriai szempontból a legfontosabb ilyen eset a felső réteg felszíne, amely általában nem teljesen sík, hanem érdes. Az ellipszometriai modellekben a felületi érdességet is rétegként kezeljük, amely a felület alatti anyag és a felület feletti levegő kevert rétegének tekinthető. Ez akkor tehető meg, ha az érdesség mértéke a mérőhullámhossznál jóval kisebb. Ekkor a fény és az érdes felület kölcsönhatás során nem lép fel a Mie-féle szóródás jelensége sem.

Az ilyen kevert rétegek modellezésére dolgozták ki az effektív közeg közelítés (Effective Medium Approximation – EMA) módszerét [83]. Ebben a közelítésben a kevert réteget egy homogén réteggel helyettesítjük az ellipszometriai modellben, és a homogén modellréteg optikai függvényei a keverékben szereplő anyagok optikai függvényeinek egyfajta átlagaként állnak elő. Az átlagolás módjára nézve többféle modell létezik (Maxwell–Garnett [83], Ping–Sheng [84], stb.). A legelterjedtebb modell a Bruggeman-modell [83], amely N számú anyag keverésekor a következő alakú:

$$\sum_{i=1}^{N} f_i \frac{\varepsilon_i - \varepsilon}{\varepsilon_i + 2\varepsilon} = 0 \quad , \tag{14}$$

ahol ε_i és f_i jelenti az i-edik összetevő anyag dielektromos függvényét és koncentrációját, ε pedig az átlag közeg dielektromos függvényét.

Az EMA modell a következő feltételek teljesülése esetén használható [74, 85]:

- A keverék anyagban szereplő egyes fázisok mérete az atomi méreteknél nagyobb, de kisebb, mint a hullámhossz 1/10-e.
- A fázisok dielektromos függvénye alak és irány független.

Az értekezésemben bemutatott modellekben a felületi érdesség modellezésére minden esetben a Bruggeman EMA modellt használtam. A felületi érdességnek megfelelő modellréteg a legfelső réteg és a levegő 50-50 %-os keverékeként állt elő [86].

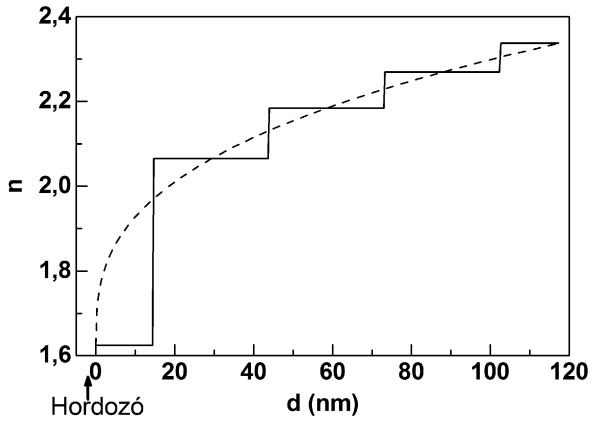
Gradiens réteg

Az ellipszometriában lehetőség nyílik olyan réteg modellezésére is, amelynél a réteg optikai tulajdonságai a réteg felszínére merőleges irányban helyfüggőek, vagyis a réteg alján és tetején eltérőek az optikai függvények, és a rétegen belül egy átmenet valósul meg a két eset között. Az ilyen rétegek optikai viselkedésének leírására az ellipszometriában számos modell létezik. Ezek közül a munkám során a Simple Grade (egyszerű gradiens) modellt használtam. Ez a modell a WVASE ellipszometriai kiértékelő szoftver része [87].

A modell a réteg felszínére merőleges irányú törésmutató-gradienst biztosít, feltételezve, hogy a törésmutató egy hatványfüggvény szerint változik a (réteg) mélységgel:

$$n(d) = n_0 \left(\frac{A_{variation}}{100} \left(\frac{d}{d_0} \right)^{B_{exponent}} - \frac{A_{variation}}{100\left(B_{exponent} + 1\right)} + 1 \right). \tag{15}$$

d a hordozó-réteg határfelülettől/a réteg aljától mért távolság, n_0 az átlagos törésmutató, d_0 a réteg vastagsága, $A_{variation}$ a réteg tetején és alján érvényes törésmutató közötti különbség %-ban kifejezve, míg $B_{exponent}$ a hatványfüggvény alakját meghatározó paraméter. Pozitív $A_{variation}$ érték esetén a réteg tetején nagyobb a törésmutató, mint a réteg alján. Az extinkciós együttható is a (15) függvénynek megfelelően változik a mélységgel.



4. ábra: Egy Simple Grade modellel modellezett törésmutató profil 5 alréteg esetén. A szaggatott vonal a (15) formulával számolt elméleti profilt mutatja.

A gyakorlatban a program nem folytonos törésmutató átmenettel számol, hanem alrétegekre bontja a réteget. Az alrétegek száma változatható, tipikusan 5–10 alréteget érdemes beállítani. Egy alrétegen belül a törésmutató állandó, viszont az alrétegek törésmutatója a (15) összefüggéssel definiált profilt követi (4. ábra). A kiindulásként használt modellréteg törésmutatója és extinkciós együtthatója (pl. egy diszperziós törvénnyel modellezve) lesz az egyszerű gradiens modell átlagos törésmutatója és átlagos extinkciós együtthatója (n_0 és k_0). Ha az ellipszometriai mérés több fotonenergián történt, akkor a (15) összefüggéssel definiált gradiens minden mért fotonenergián külön-külön érvényes.

Illesztés

Miután kiszámoltuk a modell rétegrendszerből az ellipszometriai szögeket, azokat össze kell vetnünk a mért szögekkel. A cél a köztük lévő eltérés minimalizálása a modell paramétereinek változtatásával. A mért és számolt adatok közötti eltérés minimalizálására leggyakrabban a Levenberg–Marquardt-eljárás használatos, én is ezt használtam [88].

A mért és a számolt adatok közötti eltérés számszerűsítésére többféle formula van használatban. Közös jellemzőjük, hogy hullámhosszanként meghatározzák a mért és a számolt mennyiségek közötti négyzetes eltérést, majd ezeket felösszegzik, és egy konstanssal normálják. Egy lehetséges definíció pl. a következő [74]:

$$\chi = \sqrt{\frac{1}{K-L-1}\sum_{i=1}^{K}\left(\left(\frac{\Psi_i^m - \Psi_i^g}{\sigma_i^\Psi}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_i^m - \Delta_i^g}{\sigma_i^\Delta}\right)^2\right)}, \qquad (16)$$

ahol Ψ_i és Δ_i az i. hullámhosszon mért Ψ és Δ szögek. σ_i^Ψ és σ_i^Δ a Ψ_i és Δ_i mérési pontok hibája. A mért és a generált értékeket m és g jelenti, K a mérési pontok, L pedig az illesztés során változtatott paraméterek száma. A munkám során használt két ellipszométert a 3.2

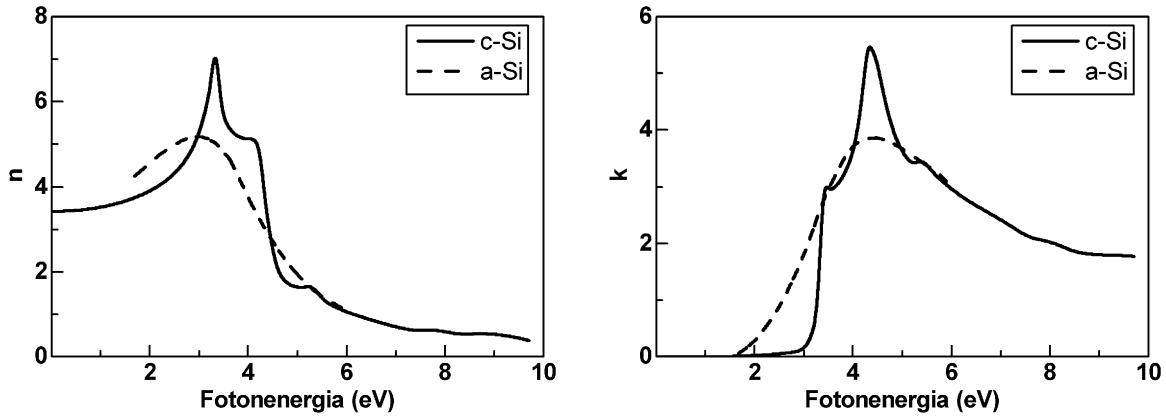
fejezetben mutatom be, és ott közlöm majd azokat a konkrét formulákat is, amelyeket a hozzájuk tartozó szoftverek használnak.

A Levenberg–Marquardt-algoritmus akkor működik megbízhatóan, ha az illesztés kezdetekor a paraméterek értékei nincsenek túl messze a globális minimumban érvényes értékektől. Ezért az illesztés kezdete előtt célszerű már „kézzel” nagyjából megtalálni a paraméterek helyes értékét. Egyszerűbb rétegrendszerek esetén az ellipszométeres szakember tapasztalata sokat segít e téren. Bonyolultabb modellek esetében, vagy ha keveset tudunk a mintáról, szükség lehet valamilyen módszer használatára, amivel közel juthatunk a paraméterek helyes értékéhez. Egyik ilyen megoldás a globális rács keresés (Grid Global Fit) módszer [89]. Ilyenkor minden paraméter esetén megadunk egy lehetséges értéktartományt, illetve az értéktartományon belül a próbapontok számát. Az algoritmus végighalad a próbapontokon, minden helyről indít egy illesztést, és néhány iteráció után megjegyzi a χ értékét. A legkisebb χ-hez tartozó próbapont van a legközelebb a globális minimumhoz, ezért az algoritmus a folyamat végén visszaugrik ebbe a próbapontba, majd onnan indítja a normál illesztést. Az algoritmus egyszerű, hátránya viszont, hogy nagyon időigényes lehet. Minél több próbapontot adunk meg ugyanis, annál biztosabb a globális minimum megtalálása, viszont a próbapontok emelkedő száma miatt ehhez hosszú futási idő tartozhat. A próbapontok számában ezért általában kompromisszumot kell kötni a futási idő javára.

A dolgozatomban vizsgált anyagok optikai tulajdonságai, ellipszometriája

A következőkben bemutatom a dolgozatomban használt anyagok optikai tulajdonságait, illetve röviden áttekintem, milyen módszerek használatosak az ellipszometriai modellezésükben.

A kristályos szilícium optikai tulajdonságait az 5. ábra folytonos görbéi mutatják [75]. Az anyag alacsony fotonenergiákon (infravörös tartomány) gyakorlatilag átlátszó, és a látható tartomány vörös oldalán is még alacsony abszorpcióval rendelkezik. A legjelentősebb abszorpciós sávjai a 3–5 eV (400–250 nm) tartományba esnek, majd magasabb fotonenergiákon (ultraibolya tartomány) fokozatosan gyengülő abszorpció a jellemző.



(a) (b)

5. ábra: A kristályos és az amorf szilícium optikai tulajdonságai [75].

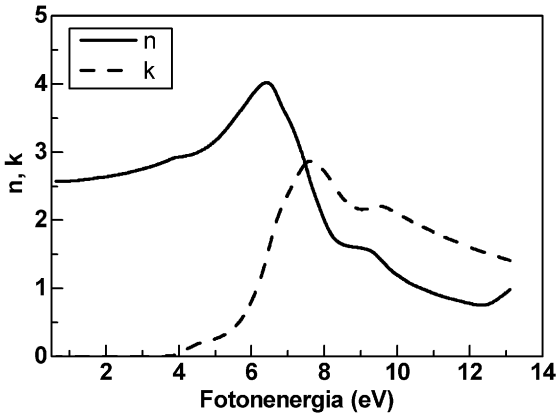
Az 5. ábrán az amorf szilícium optikai tulajdonságait is ábrázoltam. Bár az amorf szilícium optikai tulajdonságai változnak attól függően, hogy milyen módszerrel és milyen körülmények között állítják elő [90], jellegében mégis az ábrán láthatóhoz hasonló. A kristályos szilíciumra jellemző csúcsok elmosódnak, az abszorpciós sáv kiszélesedik, pozíciója viszont nem változik meg.

Az amorf szilícium ellipszometriai modellezésére többféle megközelítés használatos, a pontról pontra illesztéstől [29] kezdve a bonyolultabb, abszorpciós méréseket is felhasználó modellig [91]. A legelterjedtebb azonban a Tauc–Lorentz-modell használata [28, 30, 90]. Ha nem tisztán amorf fázis vizsgálata a cél, akkor EMA modelleket szokás alkalmazni [90]. Petrik és munkatársai amorf szilícium kristályosodását vizsgálták kifűtés hatására [92]. EMA modellt használtak c-Si és a-Si, valamint p-Si és a-Si keverésével. Tsunoda és munkatársai ionimplantációval hoztak létre különböző kristályossági fokú amorf szilícium rétegeket, és μc-Si és a-Si keverékéből álló EMA-t használtak a rétegek modellezésre [31]. Amorf vagy polikristályos szilícium rétegek lézeres kezelés hatására bekövetkezett kristályosodásának vizsgálatára is hasonló modelleket használtak [93–95]. Fried és munkatársai ionimplantált félvezetők felületi rétegének vizsgálatára dolgoztak ki EMA alapú ellipszometriai modelleket [96]. A különböző bonyolultságú modellekkel a roncsolódás mélységprofilját térképezték fel. Bár az egyszerűbb EMA modellek nem mindig adnak tökéletes illeszkedést, a megközelítés mégis elterjedt, mert robosztus, és mert a kristályos és amorf szilícium részaránya az EMA-ban jellemzi a réteg kristályossági fokát [85].

Több publikációban kimutatták a modellparaméterek kapcsolatát más fizikai mennyiségekkel. Ferlauto és munkatársai a Tauc–Lorentz-modellt fejlesztették tovább amorf szilícium alapú anyagok ellipszometriai modellezésére [91] és kimutatták, hogy az oszcillátor szélessége növekszik, ha a szilíciumba szenet vagy germániumot kevernek, mert ezáltal megnő az anyag rendezetlensége. Így a szélesség paraméter a szilícium-germánium rétegek

minőségét jellemző paraméter. Petrik és munkatársai elektrokémiai maratással létrehozott porózus szilíciumot vizsgáltak ellipszometriával. EMA és MDF (Model Dielectric Function) modelleket használtak, és többek között kimutatták, hogy az oszcillátor modell szélesség paramétere a nanokristályok méretével van összefüggésben [97]. Lee és munkatársai Tauc–Lorentz-modellt használtak PECVD-vel előállított amorf szilícium rétegek modellezésére [98]. Kimutatták, hogy a $<\varepsilon_2>$ és így a modell amplitúdó paramétere jellemzi a napelem minőségét (kitöltési tényezőjét és hatásfokát).

A 6H-SiC egykristály optikai tulajdonságait a 6. ábra mutatja [76]. A szilícium-karbid a látható tartomány jelentős részén átlátszó, 4–5 eV környékén kezd növekedni az abszorpciója. A legjelentősebb abszorpciós csúcs 7,5 eV környékén van, magasabb fotonenergiákon ismét az abszorpció csökkenése a jellemző.



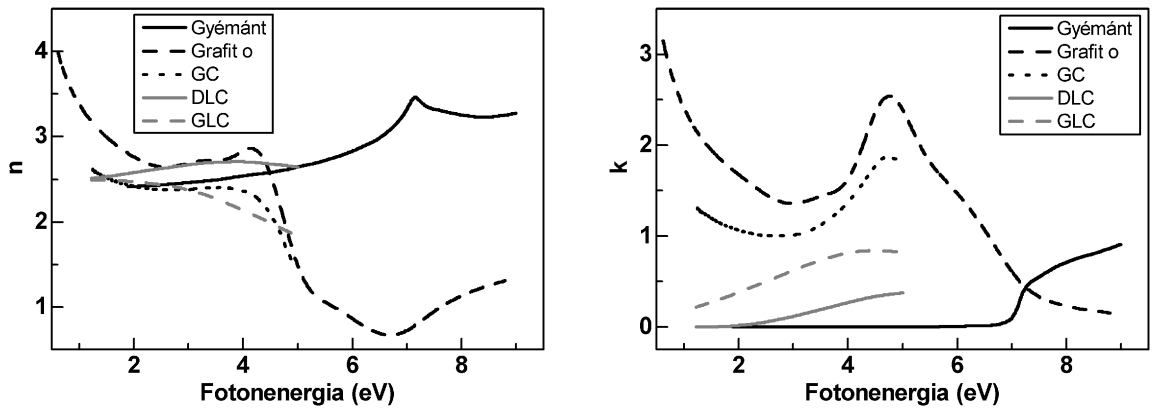
6. ábra: A kristályos 6H szilícium-karbid törésmutatója és extinkciós együtthatója [76].

Amorf esetben a szilícium-karbid optikai tulajdonságai hasonlóan változnak, mint a szilícium optikai tulajdonságai. Minél amorfabb a réteg, annál inkább megnő az abszorpciója a látható tartományban, és ennek megfelelően csökken a tiltottáv-szélessége [99, 100]. Mindehhez a törésmutató csökkenése társul [101].

Az ellipszometriát gyakran használják a szilícium-karbid illetve a szilícium-szén rétegek jellemzésére. Az ellipszometriai leírásra többféle modell használatos. Kristályos esetben a kis abszorpció miatt elegendő lehet Cauchy-modellt használni [46]. A leggyakrabban azonban oszcillátor modelleket használnak, pl. Lorentz-modellt [50], Forouhi–Bloomer-modellt [101], vagy Tauc–Lorentz-modellt [48, 50, 52, 55]. A publikációk nagy része a szilícium-szén rétegek tulajdonságait az összetételtől vagy a hőmérséklettől függően vizsgálja. Fujiwara és munkatársai egy adott összetételű réteg esetében kimutatták a Tauc–Lorentz-modell paramétereinek hőmérsékletfüggését [52]. Az eredmények alapján adott hőmérsékletre kiszámolható a réteg dielektromos függvénye. Basa és munkatársai a modellparaméterek

összetételfüggését vizsgálták, és a modell amplitúdó paraméterét a void tartalommal, míg a szélesség paramétert az Urbach-energiával és a rendezetlenséggel hozták kapcsolatba [48].

A szén két legelterjedtebb kristályos módosulata, a gyémánt és a grafit jelentősen eltérő optikai tulajdonságokkal rendelkezik (7. ábra). A gyémánt, amely sp^3 hibridizációjú szénatomokból áll, a látható tartományban átlátszó, indirekt tiltottsáv-szélessége 5,5 eV [102, 103], míg az első direkt tiltottsáv-szélessége 7,2 eV [76]. A σ-σ* átmenetekhez tartozó abszorpciós sáv 11,5 eV-nál található [104]. Mivel a látható tartományban átlátszó, ezért a törésmutatója normális diszperziót mutat. Ezzel szemben a grafitban sp^2 hibridizációjú szénatomok vannak, és mint láttuk anizotróp szerkezetű. A szerkezetből adódó anizotrópia a sávszerkezetében, és így az optikájában is megjelenik. A Brillouin-zóna határán a valencia és vezetési sávok összeérnek, míg a grafit direkt tiltottsáv-szélessége 6 eV [59]. A grafitban σ-σ* és π-π* átmenetek fordulnak elő. A hozzájuk tartozó abszorpciós sávok 14,5 illetve 4,5 eV-nál vannak [104]. (A gyémántban és a grafitban lévő σ kötések nem azonos erősségűek, ezért van más fotonenergiánál a hozzájuk tartozó abszorpció.) A 7. ábrán az üvegszerű szén optikai adatait is ábrázoltam. Az üvegszerű szén a grafithoz hasonlóan sp^2 hibridizációjú szénatomokból áll, ezért az optikai tulajdonságai is hasonlóak hozzá.



(a) (b)

7. ábra: A gyémánt [76], a grafit [76], az üvegszerű szén, valamint PLD-vel készített DLC és GLC [105] rétegek optikai adatai. A grafit esetében az ordinárius törésmutatót és extinkciós együtthatót ábrázoltam.

Az amorf szénrétegek optikai tulajdonságai széles tartományban változnak attól függően, hogy milyen az sp^3 és sp^2 hibridizációjú szénatomok aránya. Mivel a π-π* átmeneteknek alacsonyabb fotonenergia felel meg, ezért az amorf szénrétegek tiltottsáv-szélességét ezek az állapotok határozzák meg [106]. Minél nagyobb az sp^2 szénatomok aránya, annál kisebb a tiltottsáv-szélesség. A DLC rétegek tulajdonságai a gyémántéhoz hasonlóak: nagy tiltottsáv-szélesség (> ~2 eV [107]) és törésmutató jellemzi őket (7. ábra). Az sp^3 hibridizációjú szénatomok arányának csökkenésével együtt csökken a tiltottsáv-szélesség és törésmutató,

növekszik az extinkciós együtthatóban megjelenő abszorpciós sáv magassága, és egyre kisebb energiák felé tolódik el. Ezzel együtt jár, hogy a törésmutató egyre nagyobb tartományon mutat anomális diszperziót (7. ábra, GLC).

Az amorf szénrétegek ellipszometriájában többféle modellt használnak. DLC rétegeknél, ahol kicsi az abszorpció, Xiong és munkatársai Cauchy-modellt használtak [60]. Oszcillátormodellek közül sikeresen használták a Tauc–Lorentz-modellt [104, 105, 108] és a Gauss-modellt [81]. Az amorf szénrétegeket sp^2 és sp^3 hibridizációjú szénatomokból álló anyagok (pl. grafit és gyémánt) keverékeként is modellezték. Ezekben az esetekben EMA modellt használtak [105, 109, 110] Budai és munkatársai egy optikai fázisdiagramot szerkesztettek meg számos, különböző szerkezetű amorf szénréteg ellipszometriai mérési eredményeinek felhasználásával [105]. A maximális törésmutató érték, az ehhez tartozó fotonenergia, illetve a Tauc–Lorentz-modellből meghatározott tiltott sáv szélesség grafikonon az egyes szén módosulatok, illetve a hidrogénezett amorf szén módosulatok jól meghatározott tartományokba kerültek. Így az optikai fázisdiagram felhasználásával egy adott szén alapú réteg besorolása valamelyik csoportba könnyen és nagy biztonsággal elvégezhető az ellipszometriai mérés és kiértékelés elvégzése után.

1.2.3 Atomi erő mikroszkópia

Az atomi erő mikroszkóp (Atomic Force Microscope – AFM) a pásztázó szonda mikroszkópok közé tartozik [111]. Ezekkel a készülékekkel egy minta felszínéről háromdimenziós térképek készíthetők. Legfontosabb elemük a szonda, amelynek kimeneti jele a szonda és a minta távolságától függően változik. Kép készítésekor a szondával laterálisan végig pásztázzák a minta felszínét, miközben a szondát normális irányban úgy mozgatják, hogy a szonda jele állandó maradjon. Így a szonda háromirányú mozgása gyakorlatilag egy az egyben a minta felszínének a leképezése. A számítógép összegyűjti a szonda összetartozó laterális és normális koordinátáit, és ez alapján készíti el a háromdimenziós képet.

Az AFM esetében a szonda egy hegyes tű (a csúcs görbületi sugara tipikusan ~10 nm), amely egy rugólemez alsó részéhez csatlakozik. A szonda kimeneti jele a rugólemez elhajlása. Az elhajlás méréséhez a rugólemez felső oldalát lézerrel világítják meg, és a visszavert fényt egy négyszegmensű detektorral mérik. A szonda mozgatása piezo mozgató egységekkel történik.

Az AFM-ek többféle üzemmódban működhetnek. A leggyakrabban használt üzemmód a kontakt mód. Ebben az esetben a tű fizikai kontaktusban van a mintával, és a rugólemez elhajlása adja a szonda kimeneti jelét. Az üzemmód előnye, hogy egyszerű, és a legnagyobb

pásztázási sebesség is ebben az üzemmódban érhető el. Hátránya viszont, hogy ha a minta puha, akkor a tű oldalirányú mozgása a minta sérülését okozhatja.

A dinamikus üzemmódokban a tű a sajátfrekvenciájához közeli frekvenciájú kényszerrezgést végez. A legelterjedtebb változat az amplitúdó modulált dinamikus mód. Ebben az esetben a rugólemezt állandó frekvenciájú és amplitúdójú szinuszos jellel rezgetik. Ahogy a tű közeledik a felszínhez, egy ponton a rezgés amplitúdója csökkenni kezd. Ekkor a tű pályájának alsó pontján mechanikai kapcsolatba lép a felszínnel, és ez okozza az amplitúdó csökkenését. A tűt addig közelítik a felszínhez, amíg az amplitúdó egy előre meghatározott értékre nem csökken, majd a mérés során ezt az értéket tartják állandónak. Az üzemmód előnye, hogy nagyon csekély a minta és a tű közötti mechanikai kölcsönhatás, viszont a mérés bonyolultabb, mivel a rugólemez elhajlásából a rezgési amplitúdót meg kell határozni.

1.2.4 Pásztázó elektronmikroszkópia

Az elektronmikroszkópban az anyag elektronokkal való kölcsönhatását használják képalkotásra [112]. Megfelelő elektronoptikával az elektronnyalábot a mai elektron-mikroszkópokban kb. 1 nm-re lehet lefókuszálni, így a pásztázó elektronmikroszkópok (Scanning Electron Microscopy – SEM) feloldása kb. két nagyságrenddel jobb, mint az optikai mikroszkópoké.

A pásztázó elektronmikroszkópokban egy igen keskenyre fókuszált elektronsugárral pásztázzák végig a minta felszínét. Az elektronok a minta atomjaival többféle módon hathatnak kölcsön, és így elektronok és sugárzás hagyják el a megvilágított területet. Ezeket az elektronokat vagy a sugárzást megfelelő detektorral összegyűjtik. Ha a pásztázással azonos módon felrajzoljuk a képernyőre a detektor jelét, akkor megkapjuk a pásztázott terület elektron-, vagy röntgenképét.

A SEM sokféle üzemmódja közül leginkább háromfélét használnak képalkotásra: másodlagos elektron kép, visszaszórt elektron kép és karakterisztikus röntgentérkép. Másodlagos elektron akkor keletkezik, ha az anyagba belépő elsődleges elektron rugalmatlanul ütközik egy héjelektronnal, és energiájának egy részét átadja neki. Az így keletkező, kilökött másodlagos elektron általában kis energiájú (az elsődleges elektron energiájához képest), ezért csak akkor van esélye a felszínre, majd a detektorba jutni, ha a felszín közelében keletkezett. Ezért a másodlagos elektron képek a felszín közeli néhány nm-es rétegről hordoznak információt, és nagyon élesen mutatják a felszíni struktúrákat, pl. éleket, mivel az élek mentén több másodlagos elektron tud kilépni a felszínből.

Visszaszórt elektronok akkor keletkeznek, ha az anyagba belépő elsődleges elektronok az atommagokon rugalmasan szóródnak. A visszaszórt elektronok energiája összemérhető az

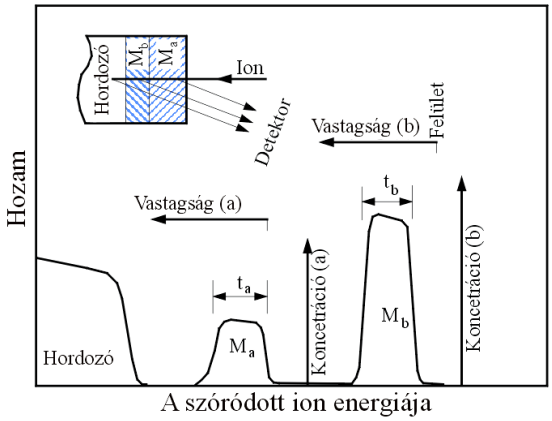
elsődleges elektronok energiájával, és általában nagyobb, mint a másodlagos elektronok energiája, ezért az anyag mélyebb rétegeiből is a felszínre tudnak jutni. A visszaszórt elektron kép a felszín közeli néhány száz nm-es rétegről hordoz információt. Ugyanakkor, minél nagyobb az anyagban lévő elem rendszáma, annál valószínűbb az elektronok rugalmas szóródása, ezért a kép a nagyobb rendszámú elemeket tartalmazó területen fényesebb lesz.

Ha az elsődleges elektron kiüt egy elektront az atom valamelyik belső héjáról, akkor az így ionizált alacsonyabb energiaszintű belső héjra egy külső héjról elektron lép át, és a folyamat során a héjak közti energiakülönbségnek megfelelő energiájú karakterisztikus röntgensugárzás keletkezik. A röntgensugárzás spektrumát feldolgozva megkaphatjuk, hogy milyen anyagból származik a sugárzás. Így olyan röntgentérkép készíthető, amely mutatja a megvilágított területen egy adott elem laterális eloszlását. Az elsődleges elektronok viszonylag nagy távolságot tehetnek meg az anyagban, míg annyira lecsökken az energiájuk, hogy már nem képesek karakterisztikus röntgensugárzást kelteni. Ezért az ilyen térképek laterális felbontása nemigen jobb 0,5 μm-nél, és mélységben is kb. ekkora térrészről adnak információt. Az elsődleges elektronok az atommagokkal való rugalmas kölcsönhatásuk során fékeződnek, amely fékezési röntgensugárzást hoz létre. A karakterisztikus csúcsok erre a folytonos spektrumú fékezési sugárzásra ülnek rá. A kiértékeléskor figyelembe kell venni a fékezési sugárzás megjelenését.

Mivel az elektronmikroszkópban vákuum van, ezért a vizsgálandó mintával szemben fontos követelmény, hogy vákuumba lehessen tenni. Továbbá, mivel a besugárzás elektronokkal történik, ezért a mintának vezetőnek kell lennie. Szigetelő minta vizsgálatakor a felület „töltődik”, vagyis a beérkező elektronok megmaradnak a felszínen, és egy idő után eltérítik a beérkező elektronokat, vagyis torzul a keletkező kép. Ezért szigetelő mintákat be szoktak vonni pár nm vastag vezető anyaggal, pl. arannyal a vizsgálat előtt.

1.2.5 Visszaszórásos és rugalmas meglökési spektrometria

A rétegek elemösszetételének meghatározására alkalmas módszerek egyike a visszaszórásos spektrometria (Backscattering Spectrometry – BS). A mérés során meghatározott energiájú α-részecskékkel bombázzák a vákuumtérbe helyezett mintát. Az α-részecskék a minta atomjairól rugalmasan szóródnak. A mérés során egy adott $\Theta > 90°$ szögben visszaszóródó részecskék energiáját detektálják, ahol Θ az a szög, amit az ionok eredeti és a szórás utáni iránya zár be. A minták összetételére a visszaszórt részecskék energia szerinti eloszlásából, az ún. energiaspektrumból következtetnek, amely függ a szóró atomok minőségétől, mélységi eloszlásától és mennyiségétől.



8. ábra: Sematikus BS spektrum az $M_b > M_a$ atomtömeg esetén.

Egy kétrétegű minta energiaspektrumát szemlélteti a 8. ábra. A kapott élek helye – a mélyben levő elemeknél a fékeződés figyelembevételével – jellemzi a rétegek anyagának M_a, M_b atomtömegét, a csúcsmagasság arányos a szóróatomok koncentrációjával, a t_a, t_b csúcsszélességek pedig az egyes rétegek d^{BS} vastagságát mondják meg.

A visszaszórásos analitika az egységnyi felületre eső atomok számát adja meg, egysége: at/cm^2. Ha más módszerrel (pl. esetemben ellipszometriával) meghatározzuk a réteg fizikai (optikai) vastagságát, akkor a két mennyiség ismeretében a réteg sűrűsége (g/cm^3) kiszámolható [113] a következő összefüggéssel:

$$\rho = \frac{\sum_i \frac{c_i}{100} \cdot M_i}{A_N} \cdot \frac{d^{BS}}{d^{SE}}, \tag{17}$$

ahol d^{BS} a réteg anyagában egységnyi területre eső atomok száma (at/cm^2), d^{SE} a réteg vastagsága spektroszkópiai ellipszometriával meghatározva (cm), M_i az i-edik elem moláris tömege (g/mol), c_i a koncentrációja atomszázalékban, A_N pedig az Avogadro-állandó ($6{,}022 \cdot 10^{23}$ at/mol).

Az ionok kölcsönhatnak a minta atomjaival, különféle ütközési folyamatok révén veszítenek energiájukból, azaz fékeződnek. Ez a fékeződés a rétegben való haladás során a visszaszóródás előtt és után is fellép, így az analizáló ion energiavesztesége annál nagyobb lesz, minél hosszabb utat tett meg az anyagban. Más szavakkal ez attól függ, hogy az ion milyen mélységből szóródott vissza. Szimulációs programokkal a fenti folyamatok nyomon követhetők, és így az egyes elemek mélységeloszlásai meghatározhatók.

Egyetlen mérés esetén bizonytalansághoz vezethet az, hogy ugyanakkora energiával rendelkezhet egy, a felülethez közeli könnyebb, illetve egy mélyebben fekvő nehezebb atomról visszaszórt ion. Ez a bizonytalanság megszüntethető, ha pl. a vizsgált mintát két különböző döntési szögnél is megmérjük.

A BS nem alkalmas a bombázó részecskénél kisebb tömegű elemek kimutatására, mivel a részecske nem szóródhat vissza egy nálánál kisebb tömegű magról. A módszer kombinálható viszont az ERD (Elastic Recoil Detection – rugalmasan meglökött atomok detektálása) módszerrel, ami a kilökött magok energiaspektrumából állapítja meg a könnyű elemek mélységeloszlását. A módszer alkalmazásánál a detektort előre irányban, tipikusan 10–30 fokos szögben helyezik el. Természetesen a mintát ekkor erősen dönteni kell, általában 75–85 fokos döntési szöget alkalmaznak, hogy a meglökött magok ki tudjanak jutni a mintából. Gondoskodni kell továbbá az ionnyaláb előre irányban szóródott részecskéi, illetve a kilökött könnyű magok megkülönböztetéséről. Ez legegyszerűbben úgy érhető el, hogy a detektor elé egy megfelelő vastagságú abszorber fóliát tesznek. Kihasználva azt, hogy az ionok fékeződése erősen függ az ion rendszámától és energiájuktól, az abszorbensben a mintáról szóródó analizáló ionok megállnak, míg a kilökött magok a detektorba jutnak, így háttérmentes mérés végezhető. A He-nyalábbal végzett ERD-t tipikusan hidrogéntartalom, illetve -koncentráció vizsgálatára használják.

A spektrumok kiértékelésénél az ellipszometriai kiértékeléshez hasonlóan először egy modellt állítanak fel, amiben feltételezéseket tesznek a réteg felépítésére vonatkozóan. Ezután szimulálják a modell spektrumát és összevetik a mért spektrummal. A modell paramétereit addig változtatják, amíg a szimulált és a mért spektrumok a lehető legjobban megegyeznek. A folyamat eredménye a minta rétegszerkezete lesz, amely azt tartalmazza, hogy a minta hány rétegből áll, mennyi az egyes rétegek vastagsága (d^{BS}), és mely elemek milyen arányban találhatóak meg bennük.

1.2.6 Raman-spektroszkópia

A Raman-spektroszkópia az anyagról rugalmatlanul szóródó fényt vizsgálja [112, 114]. A rugalmatlan szórás során a fény hullámhossza eltolódik, amiért a közeg valamilyen elemi gerjesztése a felelős (molekuláknál rezgési, forgási állapotok, szilárdtestekben fononok). A spektrum elemzésével ezért ezekről az elemi gerjesztésekről kaphatunk információt.

Ha fényt bocsátunk egy közegre, akkor a közeg által szórt fény spektrumában a gerjesztő fény hullámhosszán kívül annál kisebb illetve nagyobb hullámhosszú komponensek is megjelennek. Az azonos hullámhosszú komponens rugalmas szórással keletkezik, ezt nevezzük Rayleigh-szórásnak. A másik két eset tartozik a rugalmatlan szórások csoportjába. Ha a szóródott foton kisebb energiájú, mint a beeső foton, akkor Stokes-i, ellenkező esetben anti-Stokes-i folyamatról van szó.

Molekulák esetében rezgési energiaállapotok vesznek részt a folyamatban. A gerjesztő foton a molekula elektronját egy virtuális állapotba gerjeszti. A molekula ezután relaxálódik,

vagyis az elektron visszaugrik alacsonyabb energiaállapotba. Az alacsonyabb rezgési energiaállapot lehet a kiindulásival azonos (Rayleigh-szórás), annál magasabb (Stokes-i folyamat) vagy alacsonyabb energiájú (anti-Stokes-i folyamat). Az utóbbi két esetben a fény frekvencia-eltolódásának mértéke a molekula folyamatban résztvevő rezgési valamint az alapállapotának energiakülönbségéből adódik, ezért hordoz információt a szórási (Raman-) spektrum a rezgési állapotokról. Az anti-Stokes-i folyamat feltétele, hogy a molekula már eleve gerjesztett állapotban legyen, ezért ennek a folyamatnak a legkisebb a valószínűsége. Nagyobb valószínűségű a Stokes-i folyamat, és a legvalószínűbb a Rayleigh-szórás.

Szilárdtestek esetén rácsrezgések vesznek részt a rugalmatlan szórásban. Stokes-i folyamat esetén a beeső foton egy fonont kelt, így a kölcsönhatás eredménye egy új fonon, illetve egy kisebb energiájú foton. Anti-Stokes-i folyamat esetén egy fonon megsemmisül, vagyis a beeső foton és a fonon együttesen szolgáltatják a kölcsönhatást elhagyó foton energiáját és impulzusát. Ezért az új foton energiája nagyobb lesz, mint a beeső fotoné volt. A Raman-szórásban azonban nem minden rezgési állapot vesz részt, mert csak azok az átmenetek Raman-aktívak, amelyek során változik a közeg szuszceptibilitása. Továbbá, mivel a látható fény hullámszáma jóval kisebb, mint az első Brillouin-zóna mérete, ezért az impulzusmegmaradás csak akkor teljesülhet, ha a szórásban a Brillouin-zóna közepén található fononok vesznek részt.

A Raman-spektroszkópia alapvetően szerkezeti vizsgálati módszer [112]. A spektrum érzékeny az anyagban lévő kötések hosszára, erősségére, elrendeződésére, kristályos anyagok esetén a rácshibákra és a rendezetlenségre. Ha az anyagban feszültség van, ez is megváltoztatja a Raman-spektrumot, mivel változnak a Raman-szórásban résztvevő fononok tulajdonságai. A kristályban lévő feszültség a Raman-vonalak enyhe eltolódását, illetve szélesedését okozza [112].

Mivel a szórt foton frekvenciájának és a gerjesztő fény frekvenciájának különbsége nem függ a gerjesztő fény frekvenciájától, ezért a Raman-spektrumon a gerjesztő fény frekvenciájához képesti eltolódás függvényében szokás ábrázolni az intenzitást. Magát a mérést megvalósítani komoly kihívás, mivel a rugalmatlan szórásból származó fény intenzitása több (~5) nagyságrenddel kisebb, mint a Rayleigh-szórásból származó komponens intenzitása, hullámhosszban viszont közel esik hozzá. Az elkülönítést speciális szűrőkkel érik el, míg a spektrális bontást rácsos spektrográffal, monokromátorral, esetleg Fabry–Perot-interferométerrel végzik. Fényforrásként általában lézert használnak, a lézer keskeny sávszélessége és nagy intenzitása miatt. Általános szabályként elmondható, hogy érdemes minél kisebb hullámhosszú fényforrást használni, mert a Raman-szórás intenzitása a gerjesztő

fény hullámhosszának negyedik hatványával fordítottan arányos. Ugyanakkor a hullámhossz csökkentésével egyre erősebb fotolumineszcencia is fellép, amely a mérés hátterét jelentősen megemeli.

1.2.7 Röntgen-fotoelektron spektroszkópia

A röntgen-fotoelektron spektroszkópia (X-ray Photoelectron Spectroscopy – XPS) egy felület érzékeny spektroszkópiai technika, amely a minta felső néhány nm-es rétegében a kémiai összetétel, illetve az egyes elemek kötési energiájának meghatározására alkalmas. A módszer röntgen fotonok anyaggal való kölcsönhatásán alapszik, alapja a fotoionizáció: a beérkező röntgen foton eltávolítja az atom egyik belső elektronját [115]. A távozó elektron energiáját mérve meghatározható az elektron kötési energiája, a folyamat energiamérlege ugyanis a következő:

$$B.E. = h\nu - E_k - \Phi_{sp} - \Phi_f, \tag{18}$$

ahol *B.E.* az elektron kötési energiája, $h\nu$ a röntgen foton energiája, Φ_{sp} a spektrométer kilépési munkája, Φ_f pedig a minta feltöltődését jellemző mennyiség. (Ha a minta rossz vezető, akkor az elektronok távozásával a minta pozitívan töltődik fel, és így a távozó elektronoknak kisebb kinetikus energiája lesz, mint feltöltődés nélküli esetben.) Mivel az elektron kötési energiája változik attól függően, hogy milyen az atom oxidációs állapota, milyen atomhoz kötődik, milyen a kötés hibridizációja, stb., ezért az XPS segítségével a mintában lévő elemek kötésállapotáról kapunk információt.

Mivel a módszer nagyon felület érzékeny, ezért fontos, hogy a vizsgálat ideje alatt (fél–egy óra) a minta felülete ne változzon. Ezért a vizsgálat ultravákuumban történik ($p < 10^{-8}$ mbar). A röntgensugárzást megfelelően megválasztott anyagú anód elektronokkal való bombázásával állítják elő, az elektronok hatására ugyanis karakterisztikus röntgensugárzás keletkezik. A legtöbb készülékben Mg és Al anódot alkalmaznak. A spektrum felbontását döntően – de nem kizárólagosan – befolyásolja a röntgensugárzás sávszélessége, ezért pontosabb vizsgálatokhoz röntgen monokromátort is használnak. Másik fontos követelmény a sugárzás időbeli stabilitása.

A mintát elhagyó elektronok az elektron-analizátorba jutnak, amely energia szerint szeparálja az elektronokat, így létrehozva a spektrumot. A legelterjedtebb analizátor a 180°-os eltérítésű elektrosztatikus kettős félgömb analizátor. A félgömb belső oldala pozitív, míg külső oldala negatív potenciálon van, így az analizátorba jutó elektronok körpályára kényszerülnek. Viszont az alkalmazott feszültségkülönbségtől függően csak bizonyos energiájú elektronok haladnak pont a félgömbnek megfelelő sugarú körpályán, így csak ezek

jutnak el az analizátor végén található detektorhoz. A feszültség léptetésével megmérhető, hány darab adott energiatartományba eső elektron van, így jön létre a spektrum. A felbontás javítható a belépő rés méretének csökkentésével, továbbá ha az analizátorba lépés előtt csökkentjük az elektronok energiáját. Ezért megfelelő ellentér alkalmazásával az analizátorba lépés előtt vagy jelentősen csökkentik az elektronok energiáját egy adott értékkel (Fixed Analyser Transmission – FAT, vagy Constant Analyser Energy – CAE), vagy a kinetikus energiájuk adott részére (Fixed vagy Constant Retarding Ratio – FRR vagy CRR). A legtöbb XPS spektrum FAT módban készül. Ebben az esetben az energia-analizátorra kapcsolt feszültséget nem változtatják, ezért a spektrum felvételéhez az energia-analizátor előtti elektron optika lencséire kapcsolt feszültséget kell változtatni. A mintát elhagyó elektronok kis száma miatt szükség van elektronsokszorozóra a detektáláshoz. Erre leggyakrabban channeltronokat alkalmaznak, melyekkel 10^6–10^8-szoros erősítés érhető el. A spektrumfelvétel idejének csökkentése érdekében általában több detektort használnak, melyek jelét összegzik.

A spektrométer energiaskálájának linearitása pontosan ismert energiájú spektrumvonalak felvételével ellenőrizhető. A pontos méréshez azonban ismerni kell Φ_{sp} és Φ_f értékét is. Gyakran használt módszer az Au 4f vonalára kalibrálás. Mivel az arany vezető és nem oxidálódik, ezért a (18) egyenletben $\Phi_f = 0$, így a kinetikus energia mérésével Φ_{sp} megkapható. Rosszul vezető minta esetében a minta feltöltődése meghatározható például a következő módon: A mérés előtt a mintára igen vékony, nem összefüggő arany réteget párologtatnak. A mérés során az arany szigetek a mintával azonos mértékben töltődnek fel, így az Au $4f_{7/2}$ vonal eltolódásának mérésével (18) alapján Φ_f meghatározható.

A vizsgálat előtt bizonyos típusú minták felületét meg kell tisztítani. Erre a célra leggyakrabban magában a készülékben ionporlasztást használnak. Ennek során izzó katódról kilépő elektronokkal előállított argon ionokkal bombázzák a felszínt. Ha csak a felület tisztítása a cél, akkor rövid idejű porlasztásra van szükség. Lehetőség van azonban a minta szerkezetének mélységfüggő vizsgálatára is, ekkor a porlasztással szép lassan „lebontják” a mintát, és így mindig egyre mélyebb rétegek kerülnek felszínre. Porlasztás alkalmazásakor azonban problémát jelenthet, hogy maga a porlasztás megváltoztathatja a minta szerkezetét, kémiai összetételét.

2 Célkitűzés

Doktori munkám alapanyagául a szilíciumot választottam. Korunk egyik legfontosabb alapanyaga, az elektronikai eszközöktől a fényérzékelő detektorokig számos helyen találkozunk a szilíciummal, vagy szilícium alapú anyagokkal. Bár jól ismert anyag, az újabb alkalmazások megjelenése miatt napjainkban is intenzív kutatás folyik a szilícium alapú anyagok témájában. Az SZTE Optikai és Kvantumelektronikai Tanszéken, valamint a Kísérleti Fizikai Tanszéken több évtizedes hagyományra visszatekintő különböző lézeres anyagmegmunkálási módszerek mind a szilícium lézeres kezelését, mind szilícium alapú vékonyrétegek készítését lehetővé teszik. A lézerrel kezelt felületek és a rétegek vizsgálatára több módszer alkalmas. Közülük elsősorban az ellipszometriát használtam, mert ez a módszer gyors, és roncsolásmentes vizsgálatot tesz lehetővé, és rendkívül érzékeny a felület változásaira.

A szilícium felületének strukturálását gyakran használják a belőle készült detektor, vagy napelem hatásfokának növelésére. A felület besugárzása lézerimpulzusokkal egy tiszta és kontaktusmentes módszer erre a célra. A felületi struktúrák létrehozásához olyan kis lézerintenzitásokat használnak, hogy az első impulzusok hatására még ne történjen anyageltávozás. Az első néhány lézerimpulzus hatása szabja meg, hogy a folyamat a további impulzusok hatására hogyan folytatódik. Nagyon kis intenzitásoknál azonban a változások oly csekélyek lehetnek, hogy a mikroszkópiai technikák számára még láthatatlanok. *Így doktori munkám során célul tűztem ki szilícium felületek kis intenzitású szubpikoszekundumos és nanoszekundumos lézerimpulzusokkal való kezelését, és a folyamatok spektroszkópiai ellipszometriával való nyomon követését.*

Ha a szilícium felületét megfelelően nagy intenzitású impulzusokkal sugározzuk be, akkor anyageltávozás történik, és szilícium vékonyréteg készíthető. Ez az impulzuslézeres vékonyréteg építés alapja. Az amorf szilícium vékonyréteg formában pl. napelemekben használatos. A szerkezet stabilizáláshoz az amorf anyagban megjelenő lógó kötések hidrogénnel való lekötésére van szükség. *Munkám során célul tűztem ki hidrogénezett amorf szilícium vékonyrétegek szilícium és üveghordozóra történő előállítását impulzuslézeres vékonyréteg építéssel, és annak vizsgálatát, hogy a rétegek optikai tulajdonságai, valamint összetétele hogyan változik a hidrogénnyomás függvényében.*

Szilícium és szén keverékéből szilícium-szén vékonyrétegeket lehet előállítani. Az ilyen rétegek fontos tulajdonsága, hogy az összetétel változtatásával hangolható pl. a tiltottsáv-szélességük. A szilícium-szén rétegeket általában plazmával segített kémiai gőzfázisú

leválasztással állítják elő, azonban az impulzuslézeres vékonyréteg építés is alkalmas lehet előállításukra. *Ezért célul tűztem ki, hogy különböző összetételű Si_xC rétegeket készítsek impulzuslézeres vékonyréteg építéssel, eltérő nagyságú szilícium és szén lapokból álló céltárgyak ablációjával. Célom volt megvizsgálni, hogy a céltárgyak konfigurációja milyen kapcsolatban van a készülő réteg összetételével. Továbbá célom volt megvizsgálni, hogy a rétegek optikai tulajdonságai, sűrűsége és kötésszerkezete hogyan változik az összetétel változásával.*

A szilícium-szén rétegek ellipszometriai jellemzéséhez oszcillátor modelleket használtam. Az oszcillátor modellek paramétereit gyakran használják az anyag optikai tulajdonságainak leírására, és a látott változási tendenciák jellemzésére. Az anyag optikai tulajdonságait azonban az anyag összetétele és szerkezete határozza meg. Így az oszcillátor paraméterei kapcsolatban vannak a minta mikroszkopikus tulajdonságaival. A paraméterek változásából tehát következtetni lehet a minta mikroszkopikus tulajdonságaira is, ha a paraméterek jelentését és érzékenységét tisztázzuk. Mivel a szilícium-szén rétegsorozat mikroszkopikus tulajdonságai széles tartományban változnak, *ezért célul tűztem ki, hogy összehasonlítsam a Tauc–Lorentz- és a Gauss-modelleket az amorf szilícium-szén rétegsorozat ellipszometriai kiértékelésében, és megvizsgáljam a modellparaméterek összetételtől való függését, illetve a paraméterek érzékenységét.*

3 A minták készítése és vizsgálata

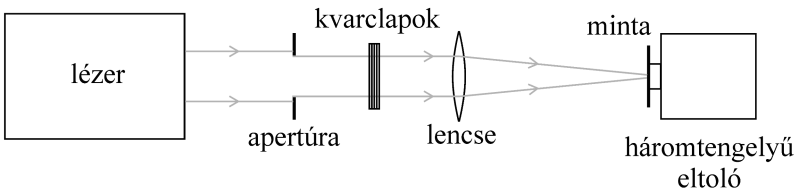
Ebben a fejezetben beszámolok a doktori munkámhoz felhasznált minták készítésének valamint azok különböző módszerekkel történő vizsgálatának részleteiről.

3.1 Minták előállítása

3.1.1 Szilícium felületek lézeres kezelése

A szilícium felületek kezelésére kétféle lézert használtam, így a kezelések is két helyszínen, két külön elrendezéssel történtek. Ugyanakkor, mivel a kísérletek nagyon hasonlóak voltak, ezért a következőkben egyben írom le azokat. Ahol szükséges, ott utalok az esetleges különbségekre.

Az egyik alkalmazott lézer egy KrF excimer lézer (LLG TWINAMP) volt, az ilyen lézereknél megszokott paraméterekkel: 248 nm hullámhossz, 30 ns félértékszélesség. Ez a lézer az Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék Ablációs Laboratóriumában található. A másik lézer egy hibrid festék-KrF excimer lézerrendszer [116], 480 fs impulzushosszal. A hullámhossz ebben az esetben is 248 nm. Ezt a lézerrendszert prof. dr. Szatmári Sándor fejlesztette ki, és a Kísérleti Fizikai Tanszék Nagyintenzitású Lézer Laboratóriumában található. A továbbiakban a rövidség kedvéért a két lézert ns illetve szubps lézernek fogom nevezni.



9. ábra: A szilícium felületek lézeres kezelésének sematikus ábrája.

A kezelendő minták mindkét lézernél <100> orientációjú kristályos szilícium szeletek voltak. Az elrendezések sematikus rajzát a 9. ábra mutatja. Mindkét esetben egy kvarclencsével gyűjtöttem össze a lézer fényét a kezelendő mintára, amit viszont nem a lencse fókuszpontjában, hanem annál közelebb helyeztem el. Ezzel egyrészt elértem, hogy a mintán kezelt terület kellően nagy legyen a későbbi ellipszometriai mérésekhez, másrészt a mintán jól körülhatárolt, minél homogénebb intenzitáseloszlású foltokat akartam létrehozni. Ez a lencse szférikus aberrációja miatt nem lehetséges, viszont a szférikus aberráció viselkedése olyan, hogy egy a fókuszpontnál közelebbi síkban kaphatunk élesebben határolt fényfoltot. A mintára eső fényfolt intenzitáseloszlását tovább javította a lencse előtt elhelyezett apertúra,

amely kivágta a nyaláb középső, viszonylag homogén részét. A lézerimpulzusok energiáját kvarcszűrők közbeiktatásával csökkentettem. A mintákra eső energiát a lencse után (a minta előtt) mértem a kezeléseket megelőzően. Magát a mintát egy háromtengelyű eltolóra szereltem, így az összes alkalmazott energiával és lövésszámmal kezelt terület egy szilíciumlapra kerülhetett. (A háromtengelyű eltoló további fontos szerepéről az ellipszometriai mérések leírásánál szólok.)

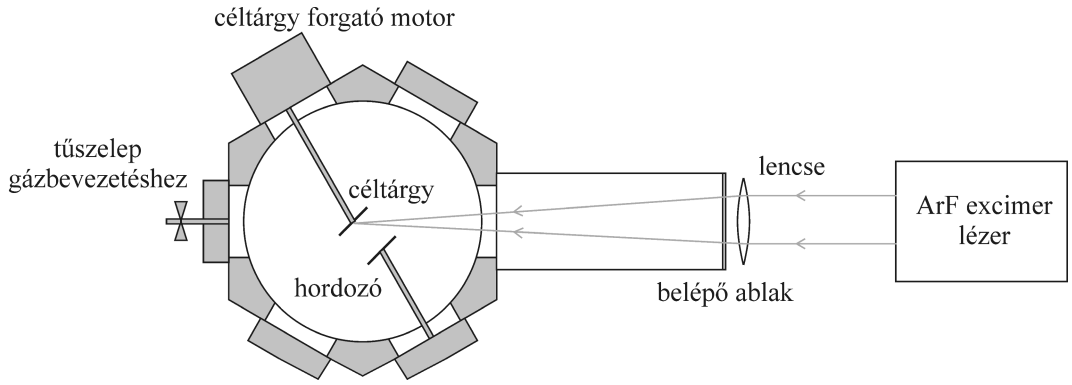
A szubps és a ns lézerek által megvilágított területek rendre ~2,25 mm^2 illetve ~2,14 mm^2 voltak, míg a mintákra eső energiát 1,37 és 3 mJ illetve 30 és 45 mJ közötti tartományban változattam. Mindkét lézer alkalmazásakor a mintákra különböző impulzusszámú lövéssorozatokat bocsátottam. A maximális lövésszámot úgy választottam meg, hogy ott már egyértelműen roncsolódott felületek jöjjenek létre. Ez a maximális lövésszám szubps esetben 8, míg ns esetben 200 volt. Különböző lézerenergiák mellett több mintasor készült, melyek közül a dolgozatban egyet-egyet mutatok be. A bemutatott minták esetében a lézerintenzitások $2{,}24 \times 10^{11}$ W/cm^2 és $6{,}7 \times 10^{7}$ W/cm^2 voltak a szubps és a ns esetekben.

3.1.2 Hidrogénezett amorf szilícium rétegek készítése

A hidrogénezett amorf szilícium rétegek illetve a Si_xC rétegek készítése PLD technikával történt. A két kísérletsorozathoz ugyanazt a PLD rendszert és ugyanazt a lézert is használtam, így a kísérletek nagyfokú hasonlóságot mutatnak. A leírást ezért a PLD rendszer általános bemutatásával kezdem.

A PLD rendszer felépítése

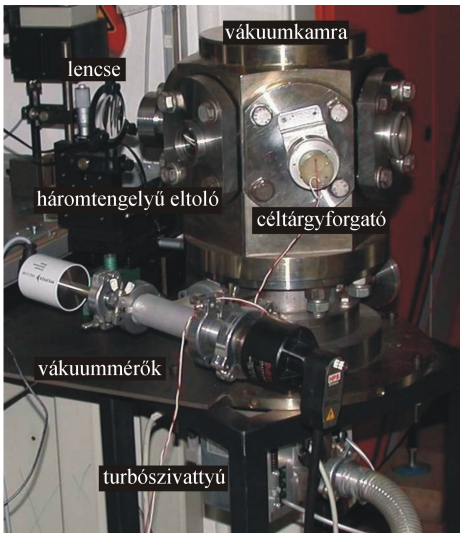
A minták készítéséhez használt PLD elrendezés az Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék Ablációs Laboratóriumában található. A rendszer két fő része a lézer, illetve a vákuumkamra (10. ábra).



10. ábra: A hidrogénezett amorf szilícium illetve a Si_xC minták készítéséhez használt PLD elrendezés sematikus rajza.

A kísérletekhez egy ArF excimer lézert használtam (LLG TWINAMP, hullámhossz 193 nm, impulzushossz 20 ns, ismétlési frekvencia 10 Hz). A lézerimpulzusok energiáját a kisülési csőre kapcsolt feszültség változtatásával állítottam be. A lézer fényét egy 40 cm fókusztávolságú kvarclencsével fókuszáltam a kamrában elhelyezett céltárgyra. A lencsét háromtengelyű eltolón rögzítettem, melynek segítségével mind a lencse és a céltárgy távolsága (z irány), mind a lefókuszált lézerfolt helyzete a céltárgyon (x-y irány) pontosan beállítható volt.

A vákuumkamra egy fémből készült hatszög alapú hasáb, melynek alsó alaplapjához csatlakozik a kísérletekhez szükséges alacsony nyomást biztosító turbómolekuláris (Pfeiffer TMU-071P) és rotációs (Kurt J. Lesker, 0.6 kW) szivattyú (11. ábra). Mivel a vákuumkamra a csatlakozási pontjainál gumitömítéssel rendelkezik, így a kamrában a nagyvákuum nyomástartományában lehet dolgozni. 1–2 óra szivattyúzással ~$2{,}5\cdot10^{-3}$ Pa nyomás érhető el. A durvavákuum tartományban egy Pfeiffer CMR 262 kapacitív vákuummérőt (mérési tartomány: 0,1 Pa – 100 Pa), míg a nagyvákuum tartományban egy Pfeiffer PKR 251 hidegkatódos vákuummérőt (mérési tartomány: 10^{-6} Pa – 1 Pa) használtam a nyomás ellenőrzésére.



11. ábra: A PLD vákuumkamra fényképe.

A kamra oldallapjain helyezkedik el a belépőablak, betekintő ablakok, valamint a céltárgy és hordozó tartó. A belépőablakon keresztül jut a lézer fénye a kamrába, ezért ez egy optikai minőségű plánparalel kvarclemez. Ezzel szemben a betekintő ablakok csupán a kísérlet megfigyelését szolgálják, ezért kvarc helyett üvegből készültek. A céltárgy tartó forgatható átvezetéssel rendelkezik: a kamra külső oldalán elhelyezett kisfeszültségű motor segítségével a céltárgy folyamatosan forgatható. Ezzel a megoldással elérhető, hogy a lézer a céltárgyat ne mindig ugyanazon a területen ablálja, hanem egy körgyűrű mentén. Ezáltal csökken az

abláció során keletkező kráter mélysége. Ha szükséges, akkor a kamrához egy finoman szabályozható tűszelepen (Pfeiffer EVN 116) keresztül tetszőleges gázpalack csatlakoztatható. A tűszelep segítségével beállítható a kamrába jutó gáz mennyisége. A hidrogénezett amorf szilícium rétegek készítésekor a kamrába nagytisztaságú hidrogéngázt vezettem (Linde, 99,995 % tisztaság).

A minták készítése

A vékonyrétegek készítéséhez szilícium céltárgyakat használtam (Montco Silicon, <100> orientációjú, p típusú, bórral szennyezett, 0,8 mm vastag). Hordozóként egyrészt ugyanilyen szilíciumot, másrészt pedig 4 mm vastag float üveget használtam. A kétféle alapanyagból összetett hordozókat készítettem: a 2×2 cm-es üveglapokat félig fedtem be az 1×2 cm-es szilícium lapokkal. Ezzel a megoldással elértem, hogy a rétegek egyidejűleg épüljenek a kétféle hordozón. A céltárgy-hordozó távolság 2 cm volt, ami lehetővé tette a rétegek viszonylag gyors elkészítését. A hordozókat szobahőmérsékleten tartottam a rétegépítés közben.

A kísérletsorozatban mintáról mintára változtattam a hidrogén háttérgáz nyomását a 0,0013 Pa (hidrogén nélkül a tiszta háttérnyomás) és 25 Pa közötti tartományban. Mivel a nyomás viszonylag magas volt a kamrában, ezért a turbószivattyút alacsonyabb fordulatszámon üzemeltettem. A nyomás beállításához egyrészt a finoman szabályozható tűszelepet, másrészt a turbószivattyú és a kamra közötti pillangószelepet használtam. Előbbi a kamrába jutó hidrogéngáz mennyiségét, utóbbi pedig a szivattyú szívósebességét szabályozta. A nyomás mérésére a Pfeiffer CMR 262 kapacitív vákuummérőt használtam, amely működési elvéből fakadóan a gáz anyagától függetlenül méri a nyomást.

A kísérletek során ~45 mJ volt a lézerimpulzusok energiája a céltárgyakon. Az energiasűrűség meghatározásához a 10 impulzussal készült ablációs gödrök mikroszkóppal meghatározott méretét vettem alapul. Az így kapott átlagos energiasűrűség 11,8 J/cm^2 volt.

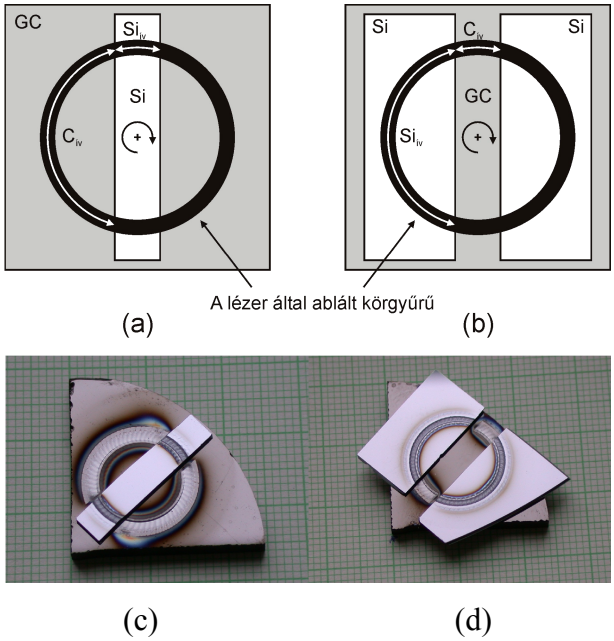
Mivel a háttérgáz nyomásának növekedésével csökken a leválasztási sebesség, ezért nagyjából azonos rétegvastagságok eléréséhez a nyomás növelésével növelnem kellett az impulzusok számát. Így az alkalmazott lézerimpulzusok számát 2000 és 5300 között változtattam.

3.1.3 Különböző összetételű Si_xC rétegek készítése

A Si_xC mintákat néhány különbségtől eltekintve ugyanazzal a PLD elrendezéssel (10. ábra) készítettem, mint a hidrogénezett amorf szilícium rétegeket. Ebben a kísérletsorozatban 20 cm fókusztávolságú lencsét használtam a lézerfény céltárgyra fókuszálásához, illetve nem

használtam háttérgázt, így a gázbevezetésre nem volt szükség. A háttérgáz hiánya miatt alacsonyabb nyomáson dolgozhattam, a két szivattyúval ~$2{,}5\cdot10^{-3}$ Pa nyomást hoztam létre a kamrában.

A rétegek összetételének változtatását háttérgáz használata helyett más módon, összetett céltárgyak használatával valósítottam meg. Az összetett céltárgyak üvegszerű szén (SIGRADUR G) lapokra rögzített különböző méretű szilícium szeletekből álltak. A céltárgyak sematikus rajzát, illetve két céltárgy fényképét a 12. ábrán láthatjuk.



12. ábra: A Si_xC vékonyrétegek készítéséhez használt összetett céltárgyak sematikus rajza (a) és (b), valamint fényképe (c) és (d). A céltárgyak üvegszerű szén korongokból és rájuk ragasztott szilícium szeletekből álltak. A tervezett szilícium tartalomtól függően egy - (a) és (c) - vagy két - (b) és (d) - szilícium szeletet használtam. Az összetett céltárgyakat forgattam, így a lézernyaláb azokat egy körív mentén ablálta. Az összetételt a szilícium szeletek méretének változtatásával változtattam. A két fehér körív (a) és (b) mutatja az ablált körív megfelelő céltárgyra eső hányadát ($Si_{ív}$ és $C_{ív}$).

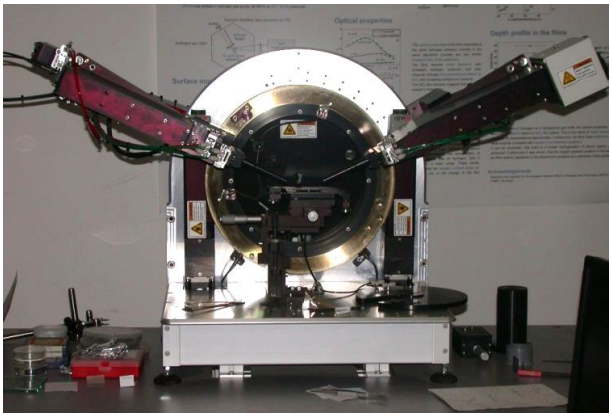
Az összetett céltárgyak a forgatható mintatartóra kerültek, így a céltárgyakat a lézer egy kb. 14 mm átmérőjű körív mentén ablálta. A céltárgyak forgatása nemcsak a mély kráterek kialakulását gátolta, hanem egyúttal lehetővé tette a készülő rétegek összetételének változtatását is. A lézer ugyanis, miközben a céltárgy forgott, felváltva a szenet és a szilíciumot ablálta, és a szilícium szelet méretétől függően az egyes minták készítésekor más és más volt az ablált szén illetve szilícium mennyiségének aránya. Azért, hogy a tiszta szén és a tiszta szilícium között bármilyen szén/szilícium arány előállítható legyen, kétféle céltárgy konfigurációt használtam. Kis szilícium tartalom eléréshez egy szilícium szeletet (12. ábra (a) és (c) rész), míg nagy szilícium tartalom eléréshez két szilícium szeletet (12. ábra (b) és (d) rész) rögzítettem az üvegszerű szén lapon. A tiszta széntől a tiszta szilíciumig összesen 12 féle céltárgy konfigurációt állítottam be, így 12 minta készült. A céltárgyak forgatási sebessége (kb. 10 fordulat percenként) lehetővé tette, hogy egyenletes összetételű rétegeket

készítsek szendvics struktúra helyett, mivel a céltárgy egy körülfordulása csak kb. egy atomsorral növelte a hordozón épülő réteg vastagságát.

A rétegek a céltárgytól 4 cm-re elhelyezett szilícium egykristály (<100>) hordozókra épültek. A kísérletek során szobahőmérsékletű hordozókat használtam. A foltméreteket a szén és szilícium céltárgyak pozícióiba elhelyezett szilícium szeleteken 10 lövéssel ablált foltokból határoztam meg. A lézer energiáját és a foltméreteket figyelembe véve az átlagos energiasűrűség 7,1 J/cm^2 és 6,1 J/cm^2 volt a szilícium szeleteken illetve az üvegszerű szén lapon. Mivel mindegyik minta azonos nyomáson készült, ezért nem volt szükség az impulzusszám változtatására. Az impulzusszám megválasztásánál egyetlen szempont az volt, hogy az ellipszometria számára kényelmesen mérhető vastagságú rétegek szülessenek. Ezért a minták 7000 impulzussal készültek.

3.2 Ellipszometria

Az ellipszometria mindegyik kutatási témámban kulcsszerepet játszott, így minden mintámon történt ellipszometriai mérés. A mérésekhez a laborunkban található mindkét ellipszométert felhasználtam.



13. ábra: A Semilab GES5E forgó polarizátoros ellipszométer.

Az egyik berendezés egy Semilab GES5E forgó polarizátoros spektroszkópiai ellipszométer (13. ábra). Az ellipszométer jobb oldali karjában található a fényforrás, egy 75W-os xenon kisülési lámpa. A lámpa fényét egy homorú tükör párhuzamosítja, majd egy síktükör irányítja a polarizátorra. A polarizátor után egy állítható íriszen keresztül jut a fény a mintára. Az írisz segítségével a mérőnyaláb átmérője ~1–4 mm között változtatható. A másik karban található az analizátor, ami fix szögben áll (általában 45° a beesési síkhoz képest). Az analizátort tartalmazó kar felépítése teljesen azonos a polarizátor karéval, azzal a különbséggel, hogy a lámpa helyén egy optikai szál van. Az optikai szál vezeti a mintáról visszaverődött fényt a CCD spektrográfba. A készülékkel az általam használt üzemmódban 250-től 990 nm-ig vehető fel az ellipszometriai spektrum. Mérés közben a polarizátor állandó

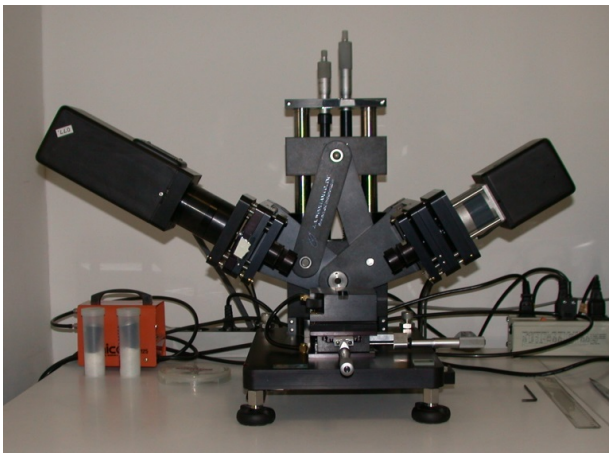
szögsebességgel forog, ami egy időben oszcilláló detektorjelet eredményez. A detektált intenzitás Fourier analízisével $\tan\Psi$ és $\cos\Delta$ értéke meghatározható.

Az adatok kiértékelése a készülékhez tartozó SEA szoftverrel történik. Az illesztés során minimalizált mennyiség az *RMSE* (Root Mean Squared Error):

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{2K-L-1}\sum_{i=1}^{K}\left(\left(\tan\Psi_i^m - \tan\Psi_i^g\right)^2 + \left(\cos\Delta_i^m - \cos\Delta_i^g\right)^2\right)}, \qquad (19)$$

ahol $\tan\Psi_i$ és $\cos\Delta_i$ az *i.* hullámhosszon mért $\tan\Psi$ és $\cos\Delta$. A mért és a generált értékeket *m* és *g* jelenti, *K* a hullámhosszak, *L* pedig az illesztés során változtatott paraméterek száma.

A másik berendezés egy Woollam M2000F forgó kompenzátoros spektroszkópiai ellipszométer. A készülék fényképe a 14. ábrán látható.



14. ábra: A Woollam M2000F spektroszkópiai ellipszométer.

Az ellipszométer bal oldali karjában található a fényforrás, ami a másik ellipszométerével teljesen azonos 75W-os xenon kisülési lámpa. A lámpa fényét egy lencse párhuzamosítja. Ugyanebben a karban helyezkedik el a polarizátor és a kompenzátor, amelyek segítségével tetszőleges polarizációjú fény állítható elő. A másik karban található az analizátor, mögötte pedig egy nyalábosztó, amely a nyaláb egy részét egy négyszegmensű szilícium detektorra csatolja ki. Ennek a detektornak a segítségével történik a minta dőlésszögének pontos beállítása. A fény másik része a nyalábosztó után egy optikai szálon keresztül a CCD spektrográfba kerül. A mérhető hullámhossztartomány 245 nm-től 1000 nm-ig terjed. A mérések során a kompenzátor állandó szögsebességgel forog, ezért a mintára jutó fény polarizációs állapota periodikusan változik. Így a detektorra is periodikus jel jut, melynek Fourier analízise révén határozható meg a Ψ és a Δ értéke.

Mind a mérés, mind az adatok kiértékelése a készülékhez tartozó WVASE32 szoftverrel történik. Az illesztés során az illesztés jóságának mérőszáma az *MSE* (Mean Squared Error):

$$MSE = \sqrt{\frac{1}{2K-L}\sum_{i=1}^{K}\left(\left(\frac{\Psi_i^m - \Psi_i^g}{\sigma_i^\Psi}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_i^m - \Delta_i^g}{\sigma_i^\Delta}\right)^2\right)}, \qquad (20)$$

ahol Ψ_i és Δ_i az i. hullámhosszon mért Ψ és Δ szögek. A Ψ_i és Δ_i mérési pontok hibája σ_i^{Ψ} és σ_i^{Δ}. A mért és a generált értékeket m és g jelenti, K a mérési hullámhosszak, L pedig az illesztés során változtatott paraméterek száma.

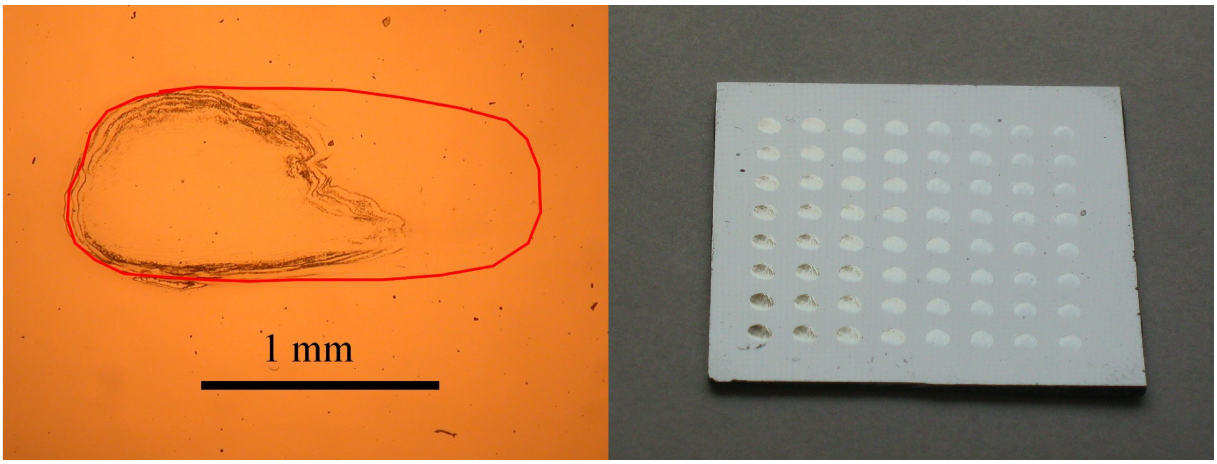
Mindkét ellipszométer kiegészíthető mikrofolt optikával. Ebben az esetben a karok végére egy-egy akromatikus lencserendszer kerül, amelyek a fény mintára való lefókuszálását, és az onnan visszaverődő fény összegyűjtését végzik. Ezzel a megoldással az alapesetben pár mm-es mérőfolt mérete jelentősen csökken, és így lehetővé válik kis területek mérése is. További előny, hogy a detektor oldalon használt gyűjtőlencse miatt szóró minta esetén megnő a fénybegyűjtés hatásfoka.

Lézerrel kezelt területek ellipszometriai mérése

A lézerrel kezelt szilícium felületeket a GES5E forgó polarizátoros ellipszométerrel mértem meg. Noha a Woollam ellipszométer egy korszerűbb működési elvű készülék, a mintákat azzal a készülékkel nem lehetett megmérni, mivel a szóró felületek miatt nem jutott elegendő fény a detektorba. Ezeknél a szóró mintáknál a forgó polarizátoros ellipszométer sokkal jobb fényhasznosítása jelentős előnynek bizonyult.

A minták készítésekor törekedtem a minél homogénebb lézer intenzitáseloszlás elérésére. Mivel a mintákat az ablációs küszöb környéki intenzitásokkal kezeltük, az ablált foltok alakja erősen függ az intenzitás kismértékű változásától. Ezért a kezelt területeken történt változások gyakran jelentős inhomogenitást mutattak a folton belül. Így a mérőfolt csökkentése érdekében szükség volt a mikrofolt optikára. Ezzel a megoldással az ellipszis alakú mérőfolt szélessége a rövidebb tengelyen ~270 μm.

Ezen túlmenően meg kellett oldanom, hogy a kezelt területeknek mindig ugyanazt a részét (pl. a közepét) mérjem, mert ellenkező esetben az ellipszometria eredményeit nemcsak a lövésszám, hanem a folton belüli intenzitásváltozás is befolyásolná. Ehhez nem elegendő csupán „szemmel” ráállni a kezelt területek közepére, mert pont az alkalmazott kis lézerintenzitások miatt az első lövések hatására egyáltalán nem, vagy csak a kezelt terület egy részén volt látható a felület megváltozása. Ennek a jelenségnek az illusztrálásához tekintsük a 15. (a) ábrát, ahol a KrF excimer lézerrel, 30 lövéssel kezelt terület mikroszkópos képét mutatom be. A piros terület jelzi a ténylegesen megvilágított területet. Feltűnő, hogy a folt kb. felén még nem látható makroszkopikus változás. Ha az ellipszometriai mérést a ténylegesen szemmel látható folt közepén végezném, akkor tulajdonképpen nem a kezelt terület közepét mérném.



(a) (b)

15. ábra: (a) A KrF excimer lézerrel, 30 lövéssel kezelt terület mikroszkópos képe. A piros terület jelzi a ténylegesen kezelt területet. Jól látszik, hogy a megvilágított terület csaknem felén még nem látható makroszkopikus változás. (b) A kezelés és az ellipszometriai mérés során használt x-y koordinátarendszer miatt a kezelt területek egy négyzetrács pontjaiban találhatóak.

A probléma méregfogát azzal húzhatjuk ki, ha a mintákat a kezelés során reprodukálható módon pozícionáljuk, mert akkor a minták az ellipszometriai mérés során is ugyanazokba a pozíciókba állíthatók. Ezért a minták a lézeres kísérletek és az ellipszometriai mérések során is háromtengelyű eltolóra voltak rögzítve. Az x-y irányok a minták síkjában voltak. A z irány a kezelések során a minta-lencse távolság, míg az ellipszometriai mérések során a mintamagasság beállítására szolgált. Az x-y eltolók segítségével a minták 3 vagy 4 mm beosztású négyzetrács mentén lettek kezelve (lásd 15. (b) ábra).

Az ellipszometriai mérés során a mintákat a nekik megfelelő beosztású négyzetrács mentén mértem végig. A pontos méréshez azonban további követelményeknek kellett megfelelni. Egyrészt a mintát úgy kellett forgatnom, hogy a rajta található négyzetrács párhuzamos legyen az ellipszométer x-y asztalával. Másrészt a mintának pontosan vízszintesen kellett állnia, hogy ha x vagy y irányban mozgatom a mintát, akkor ne változzon a magassága. Ezekhez a beállításokhoz egy webkamerát szereltem az ellipszométer mintaasztala fölé. A webkamera képét az ellipszométer számítógépén jelenítettem meg. A kamera a mintáról a monitoron nagyított képet hozott létre, így a beállítások és a mérések közben is kényelmesen ellenőrizhettem a mérőfolt aktuális helyzetét (16. ábra). Ez a megoldás jelentősen megkönnyítette a minták pontos beállítását. Mindent összevetve, az ellipszométerrel sikerült a kezelt területeket azonos pozíciókban, azonos körülmények között megmérni, így az

16. ábra: A KrF excimer lézerrel, 120 lövéssel kezelt terület, és az ellipszométer mérőfoltjának webkamerás képe.

ellipszometriai mérések különbözőségét valóban a lövésszámok különbözősége okozza, és nem a mérés pontatlansága, vagy a lézernyaláb inhomogenitása.

Az ellipszometriai spektrumokat 65°, 70° és 75° beesési szögeken vettem fel. A méréseket a SEA szoftverrel értékeltem ki, a $\tan\Psi$ és $\cos\Delta$ spektrumokra illesztve. Azért hogy meghatározzam az esetleges beesési szög hiba[1] és a mikrofolt optika miatt fellépő beesési szög szórás értékét, a mintákat először egy kezeletlen területen mértem meg. Ezeket a referenciaméréseket egy egyszerű kristályos szilícium hordozó – SiO_2 réteg modellel értékeltem ki. A kiértékelés során a SiO_2 réteg vastagsága mellett a beesési szög eltolódásra (angle of incidence shift) és a beesési szög szórásra (angular aperture) is illesztettem. Az így kapott beesési szög eltolódás és beesési szög szórás értékeket használtam a kezelt területeken mért spektrumok kiértékelésénél, akkor már nem illesztve azokra. (Ezt megtehettem, mivel a mérések között a mintát nem döntöttem, csak eltoltam az x-y eltoló segítségével.) A kapott beesési szög eltolódások 0,1° alatt maradtak, míg a beesési szög szórás 3,8° környékén volt, ami tipikus érték a használt mikrofolt optika esetében. Mivel a két lézerrel kezelt területeken felvett spektrumokat teljesen különböző modellel értékeltem ki, ezért a modelleket a kapott eredményekkel együtt mutatom be.

PLD-vel készített rétegek ellipszometriai mérése

A PLD-vel készített rétegek (hidrogénezett amorf szilícium illetve Si_xC rétegek) ellipszometriai méréseit a Woollam ellipszométerrel végeztem a rétegek viszonylag homogén vastagság eloszlású középponti részén. A PLD rétegek kiterjedéséhez képest (~1 cm) a készülék mérőnyalábjának átmérője lényeges kisebb (~1 mm) volt, így nem volt szükséges mikrofolt optikával csökkenteni a mérőfolt méretét. Mivel minden réteg külön hordozón van, ezért minden egyes mintát külön mértem meg gondos szintezés és pozícionálás után. A mérések azokon a területeken készültek, ahol a BS és ERDA, valamint a Si_xC rétegek esetén az XPS mérések is történtek. Négy beesési szögön vettem fel az ellipszometriai spektrumokat. A beesési szög tartományának kiválasztásánál a hordozó Brewster-szögét vettem alapul; a szilícium Brewster-szöge 75° míg az üvegé 57° környékén van. Így a választott beesési szögek szilíciumhordozó esetén 65–80° között, míg üveghordozó esetén 50–65° között 5°-onként voltak. A kiértékelésnél használt modelleket az eredmények bemutatásakor ismertetem.

[1] A minta pontos kiszintezése önmagában nem garantálja a beesési szög pontos ismeretét, mert ha a mikrofolt optikák beállítása nem tökéletes, akkor módosíthatják a fénynyaláb irányát az eredeti – mikrofolt optika nélküli – irányhoz képest.

3.3 Optikai mikroszkópia

A minták szemrevételezéséhez, felületük vizsgálatához és a lézerrel kezelt vagy ablált területek méretének meghatározásához az Optikai és Kvantumelektronikai Tanszéken található Nikon Optiphot 100 S optikai mikroszkópot használtam. A készülék többféle nagyítás mellett, világos és sötét látóterű reflexiós megfigyelést is lehetővé tesz. Ha további feldolgozásra is szükség volt (pl. kezelt területek méretének meghatározása), akkor a megfigyelés mellett fényképeket is készítettem a mikroszkópra szerelhető Nikon E995 fényképezőgéppel. A mikroszkóp tárgyasztalára helyezhető mikrométerskála lefényképezésével a mintákról készült képeken utólag hiteles távolság- és területmérést is végezhettem az ImagePro Plus illetve az ImageJ képfeldolgozó szoftverek használatával.

3.4 Atomi erő mikroszkópia

A hidrogénezett amorf szilícium rétegek felületi topográfiáját egy PSIA XE100 atomi erő mikroszkóppal vizsgáltam. Azért hogy csökkentsem a minta sérülésének kockázatát, amplitúdó modulált dinamikus üzemmódot használtam. A képek 1 μm × 1 μm-es területről készültek, a méretük 256×256 pixel. A mérés eredményei nyers képek, melyek a PSIA XEI szoftverrel dolgozhatók fel. A feldolgozás fontos lépése a szintezés, a minta felszíne ugyanis csaknem bizonyosan nem párhuzamos azzal a síkkal, amelyben a rugólemez laterális mozgása történik. Ugyancsak a szoftver készíti el a kész képek méretskáláját is.

3.5 Pásztázó elektronmikroszkópia

A lézerrel kezelt szilícium területek morfológiájának megjelenítéséhez nagy felbontású SEM képeket használtam. A méréseket témavezetőm, dr. Tóth Zsolt végezte az SZTE TTIK Hitachi S-4700 pásztázó elektronmikroszkópjával.

Az elektronmikroszkóp elektronforrása az elektronágyúban lévő téremissziós katód. A katódban egy hegyes volfrám csúcs található, melyre nagyfeszültséget kapcsolva az elektronok a csúcs közelében fellépő nagy elektromos térerősség hatására hidegemisszióval lépnek ki. Ezeket az elektronokat egy második anódra kapcsolt gyorsító feszültséggel gyorsítják. Az elektronok sebességét az alkalmazott gyorsító feszültség határozza meg, ennek értéke a vizsgálataink során 3 kV volt. Az elektronsugarat elektronlencsék segítségével ~1,5 nm nagyságúra lehet lefókuszálni. A mikroszkópot másodlagos elektron üzemmódban használtuk, az elektronok detektálása egy Everhart-Thornley elektrondetektorral történt.

3.6 Visszaszórásos és rugalmas meglökési spektrometria

A hidrogénezett amorf szilícium és a Si_xC rétegek összetételét BS és ERD technikákkal határoztam meg. A méréseket és a spektrumok kiértékelését Budapesten az MTA KFKI Részecske- és Magfizikai Kutatóintézetében (ma MTA Wigner Fizikai Kutatóközpont) dr. Szilágyi Edit végezte el. A méréseknél én is jelen voltam. A két kísérletet hasonló körülmények között, de különböző energián végeztük el.

A hidrogénezett amorf szilícium méréséhez 1600 keV energiájú $^4He^+$ nyalábot használtunk, amit egy 5-MeV-os Van de Graaff-gyorsító szolgáltatott. A nyaláb fókuszáló és eltérítő mágneseken és kollimátorokon áthaladva a szórókamrába jutott, ahol rendszerint 10^{-4} Pa a nyomás értéke. A nyaláb áramerősségét egy úgynevezett transzmissziós Faraday kalitkával mértük meg [117]. A mérések során az ionáram kb. 10 nA volt, és mérésenként 4 μC dózist használtunk. Az ionnyalábbal besugárzott terület 0,2×1 mm^2 volt, míg a visszaszórási és szórási szögeket 20°-ra és 165°-ra állítottuk. A mélységi feloldás növelése érdekében a spektrumok két döntési szögön (80° és 60°) lettek felvéve.

A visszaszóródott, illetve kilökött részecskék energiáit ORTEC felületi záróréteges detektorokkal mértük. Az előre szóródott $^4He^+$ ionok kiszűrésére egy 6 μm vastagságú Mylar fóliát használtunk az ERD detektor előtt. Egy adott mintán felvett BS és ERD spektrumok ugyanazzal a réteg struktúrával lettek szimulálva az RBX programban [118].

A Si_xC rétegek mérésekor a $^4He^+$ ionok energiája 3565 keV volt. A visszaszórási és szórási szögek 20° illetve 165° voltak, míg a döntési szögek 80° és 85°. Az ionnyaláb keresztmetszete 0,3×1,0 mm^2 volt. Egy méréshez ebben az esetben is 4 μC dózist használtunk. Az ionáram ~8 nA volt. Az előre szóródott $^4He^+$ ionok kiszűréséhez ebben az esetben 18 μm vastag Mylar fóliára volt szükség. A Si_xC mérésénél kihasználtuk azt a tényt, hogy ezen az energián a szén hatáskeresztmetszete lényegesen nagyobb a Rutherford-féle hatáskeresztmetszetnél és ez pontosabb szénkoncentráció, illetve szénmennyiség meghatározását teszi lehetővé.

3.7 Raman-mikroszkópia

A lézerrel kezelt szilícium felületek Raman-spektrumát az SZTE TTIK Ásványtani, Geokémiai és Kőzettani Tanszék Földtudományi Laborjában található Thermo DXR Raman-mikroszkóppal vettem fel. Fényforrásként 532 nm hullámhosszú lézert használtam, a lézer teljesítménye 5 mW volt. Mivel az általam vizsgált mintáknál a szilícium jellegzetes 520 cm^{-1} környéki Raman-csúcsának enyhe változásait akartam kimutatni, ezért a lehető legjobb felbontást lehetővé tevő rácsot választottam. Így a spektrumok az 50–1860 cm^{-1} tartományban

~3 cm^{-1} felbontással készültek. Az 532 nm hullámhosszú fény behatolási mélysége a szilíciumba ~1,4 μm, ami nagyobb, mint a lézer által módosított felszíni réteg vastagsága. Azért, hogy minél inkább csak a felszíni rétegből származzon a Raman-jel, a vizsgált térfogatot igyekeztem csökkenteni. Egyrészt, 50-szeres nagyítású objektívet használtam, ami a legnagyobb még kényelmesen használható nagyítás. Másrészt, a készülék fényútjába beépített apertúrák közül a legkisebbet, a 25 μm átmérőjűt használtam. Minden spektrum 3 db 20 s integrálási idejű mérés átlaga, így sikerült elfogadható jel/zaj viszonyt elérnem.

3.8 Röntgen-fotoelektron spektroszkópia

A Si_xC minták közül kiválasztott négy réteg kötésszerkezetének vizsgálatához az XPS módszerét használtam. A méréseket dr. Oszkó Albert végezte az SZTE TTIK Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszékén, viszont a spektrumok értelmezését a tanácsait figyelembe véve már magam végeztem.

A spektrumokat egy SPECS PHOIBOS 150 MCD 9 félgömb elektronenergia-analizátorral felszerelt készülékkel vettük fel. Röntgen forrásként a magnézium anód nem monokromatikus K_α sugárázását használtuk ($h\nu$ = 1253,6 eV). A röntgenágyú 150 W-on (12 kV, 12,5 mA) működött. A FAT módban működő energia-analizátor által kiválasztott elektron energia (pass energy) 20 eV volt, a spektrum felvétele közben a lépésköz 25 meV, míg a csatornánkénti adatgyűjtési idő 150 ms volt. Általában öt mérés átlagolásával állt elő egy spektrum. A vizsgáló kamrában $5 \cdot 10^{-7}$ Pa nyomás uralkodott. A vizsgálandó rétegek felületének kis részét egy magnetron porlasztó kamrában bevontuk egy vékony aranyréteggel, ugyanis az arany $4f_{7/2}$ kötési energiája (83,8 eV) volt az energia skála referenciapontja. Közvetlenül az XPS mérések előtt a rétegek felszínét He^+ ionokkal bombáztuk, hogy megtisztítsuk a szennyeződésektől. Az adatgyűjtés és feldolgozás gyári (SpecsLab2) és egyéb kereskedelmi programokkal (CasaXPS, Origin) történt.

4 Eredmények

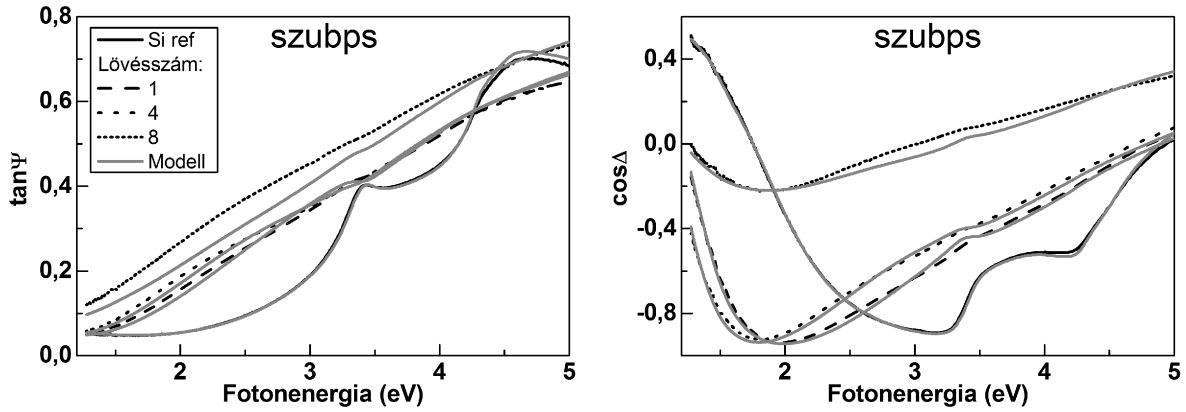
A minták készítésének és mérésének bemutatása után a dolgozatnak ebben a részében az elért eredményekről és azok diszkussziójáról számolok be. A sorrend az eddigieknek megfelelő: először a lézerrel kezelt szilícium felületek, majd a hidrogénezett amorf szilícium rétegek, végül a szilícium-szén rétegek vizsgálatával kapott eredmények következnek.

4.1 Szubpikoszekundumos és nanoszekundumos KrF lézerrel kezelt szilícium felületek vizsgálata

Mint ahogyan azt a minták készítésénél láttuk, a szilícium felületek kezeléséhez olyan kis lézerenergiát használtam, hogy az első impulzusok hatására még nem történt látható változás a felszínen. Így a kezelt területek ellipszométerrel mérhetőek maradtak, és az ellipszometria eredményeiből következtetni tudtam a mintában történt változásokra. Az ellipszometria eredményeit kiegészítettem elektronmikroszkópos vizsgálatokkal, Raman-mérésekkel, illetve a mintákban kialakuló hőmérséklet eloszlást modellező számításokkal. A különböző módszerek illetve a számítások eredményei összhangban álltak, és megerősítették az ellipszometriai modellezéssel kapott eredményeket.

4.1.1 A szubps lézerrel kezelt területek ellipszometriai modellezése

Először tekintsük a szubps lézerimpulzusokkal kezelt területek ellipszometriai eredményeit. A 17. ábrán a mért ellipszometriai spektrumokat hasonlíthatjuk össze. A különböző típusú fekete görbék kezeletlen, valamint 1, 4, és 8 db. szubps impulzussal kezelt területen mért $tan\Psi$ és $cos\Delta$ spektrumokat mutatnak. A kezelt területeken mért spektrumok jelentősen különböznek a kezeletlen területen mérttől. Már az első impulzus hatására komoly változás következik be, a spektrumból ugyanis láthatóan eltűnnek a kristályos szilíciumra jellemző csúcsok. Ez a változás arra utal, hogy a felszínen egy a kristályos szilíciumtól eltérő, abszorbeáló réteg keletkezett. Ez alapján a következő modellel próbálkoztam: kristályos szilícium hordozó – módosult réteg (Tauc-Lorentz–oszcillátorral modellezve) – felületi érdesség (18. ábra).



(a) (b)

17. ábra: 0, 1, 4 és 8 db. szubps-os lézerimpulzussal (τ = 480 fs, I = 2.24 × 10^{11} W/cm^2) kezelt minta mért és illesztett *tan Ψ* és *cosΔ* spektruma a fotonenergia függvényében. Az ábrázolt spektrumoknál a beesési szög 75° volt. A fekete görbék a mért, míg a szürke folytonos görbék az illesztett spektrumokhoz tartoznak.

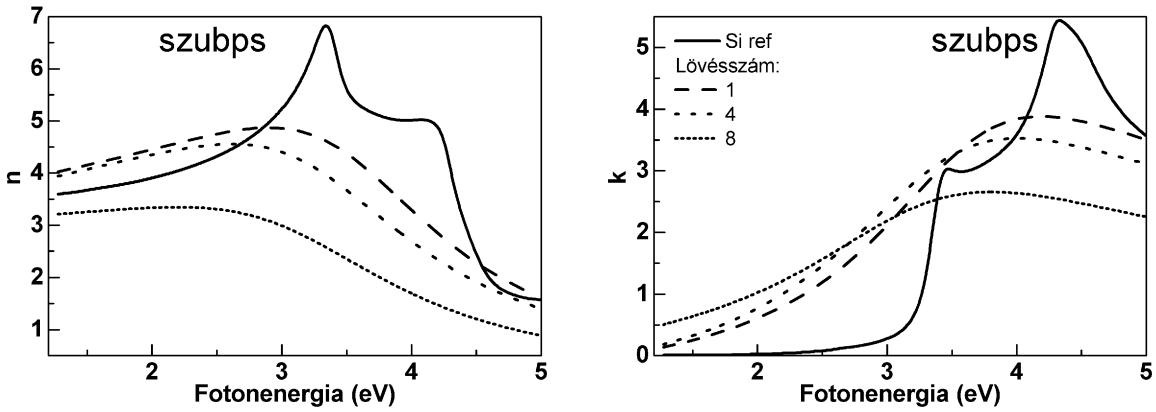
A modellből számolt spektrumokat szürke vonalakkal ábrázoltam a 17. ábrán. Jó illeszkedést az 5 lövéssel kezelt mintáig sikerült elérnem (RMSE < 0,015), míg 5 lövés felett az illeszkedés minősége romlott (0,026 < RMSE < 0,035). Az utóbbi minták esetében nem találtam olyan hagyományos – vagyis a depolarizációt nem figyelembe vevő – modellt, amivel jobb illesztést tudtam volna elérni. A modellezés eredménye alapján elmondhatjuk, hogy a kristályos szilícium felületén egy módosult réteg jön létre a kezelés hatására.

2 Felületi érdesség (EMA)	1,4 nm
1 Módosult réteg (Tauc–Lorentz-modell)	15,1 nm
0 Szilícium hordozó	1 mm

18. ábra: A szubps lézerrel kezelt minták ellipszometriai modellje. A feltüntetett vastagságértékek az 1 lövéssel kezelt mintára vonatkoznak.

A módosult réteg optikai tulajdonságai jelentősen különböznek a kristályos szilícium optikai tulajdonságaitól (19. ábra, szaggatott vonalak). A kapott törésmutató és extinkciós együttható értékek, valamint a spektrumok alakja amorf szilícium jelenlétére utalnak [119]. A kezelés hatására tehát a kristályos szilícium amorffá válik, a módosult réteg tulajdonképpen amorf szilícium. Az impulzusszám növekedésével az optikai adatok egyre távolabb kerülnek a kristályos szilícium optikai adataitól.

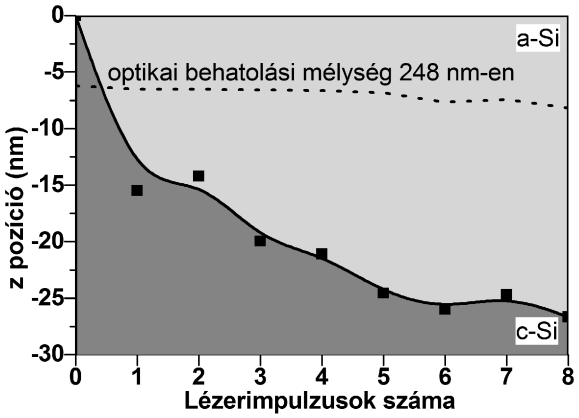
A modellben maximum 2 nm vastag felületi érdesség is megjelent az 1–4 lövéssel kezelt területek esetében. 5 impulzus felett a kiértékelés 0 nm felületi érdességet eredményezett, ami valószínűleg nem valós érték, hanem arra utal, hogy – ahogyan azt láttuk már az RMSE értékeken is – 5 lövés felett a modell alkalmazhatósága romlik. Emiatt a 8 lövéssel kezelt területen kapott optikai adatok megbízhatósága is kisebb, mint a kisebb lövésszámokkal kezelt területek esetén kapott adatoké.



(a) (b)

19. ábra: Az 1, 4 és 8 db. szubps-os KrF lézerimpulzussal készített módosult réteg, valamint a c-Si [76] törésmutatója és extinkciós együtthatója a fotonenergia függvényében.

Az amorf szilícium réteg vastagságát a lövésszám függvényében a 20. ábra mutatja. $z = 0$ a kristályos szilícium eredeti felszínének felel meg. Jól láthatóan az amorf szilícium réteg már az első impulzus hatására létrejön, és a további impulzusok hatására egyre vastagabb lesz. A legnagyobb alkalmazott lövésszámoknál a vastagság meghaladja a 25 nm-t. Szaggatott vonallal a 248 nm-en érvényes optikai behatolási mélységet is ábrázoltam. A behatolási mélységet a mérésekből számolt pszeudó extinkciós együtthatót felhasználva számoltam ki a (8) összefüggéssel. Láthatóan a lövésszám növekedésével lassan növekszik a behatolási mélység. Ez azt jelenti, hogy az újabb és újabb impulzusok hatására a fény az anyag egyre mélyebb rétegeibe tud behatolni, ezáltal növelve a következő impulzus által „elérhető" anyagvastagságot. Ez a folyamat kismértékben erősíti az amorfizálódott réteg vastagságának impulzusszámmal való növekedését.

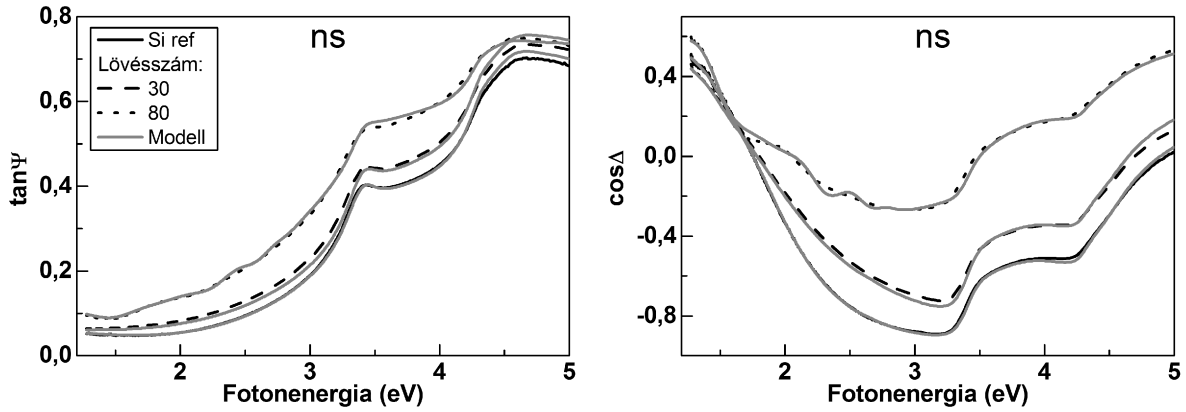


20. ábra: A szubps-os lézerrel kezelt mintasor rétegszerkezete a lövésszám függvényében. (A felületi érdességet nem ábrázoltam.) A szaggatott vonal az ellipszometriai mérésekből meghatározott, 248 nm-en érvényes optikai behatolási mélységet mutatja.

4.1.2 A ns lézerrel kezelt területek ellipszometriai modellezése

A ns lézerrel kezelt területek ellipszometriai spektrumai egészen más képet mutatnak. A 21. ábrán fekete görbékkel a mért $tan\Psi$ és $cos\Delta$ spektrumokat láthatjuk a kezeletlen terület,

valamint 30 és 80 db. lézerimpulzus esetében. A szubps lézerrel való kezeléssel összevetve azonnal feltűnik, hogy itt egy nagyságrenddel nagyobb lövésszámok vannak, és a spektrumok változása is más jellegű. Mindkét impulzusszám esetében láthatók a kristályos szilíciumra jellemző csúcsok a spektrumokon, ami arra utal, hogy a felület kötésszerkezete nem változott meg jelentősen. 30 lövés esetén a spektrumok enyhén változnak, pl. a *cosΔ* spektrum emelkedik, de alakja alig változik meg. Mindez egy vékony, gyengén abszorbeáló réteg megjelenésére utal. A 80 impulzussal kezelt minta esetében azonban egy interferencia-szerű, kis amplitúdójú oszcilláció is látható a spektrumok 3 eV alatti részén. Ez egy, a kristályos szilíciumtól enyhén különböző optikai tulajdonságokkal rendelkező, viszonylag vastag réteg jelenlétére utal. Mivel az oszcilláció csak alacsony energiákon látszik, ezért arra következtettem, hogy ez a réteg növekvő fotonenergiával egyre nagyobb abszorpcióval rendelkezik. 3 eV fölött már akkora abszorpciója van, hogy a réteg – kristályos szilícium hordozó határfelületről nem tér vissza fény, így nem látjuk az interferenciát.



(a) (b)

21. ábra: A kezelés nélküli c-Si, valamint a 30 és 80 db. ns-os impulzussal (τ = 30 ns, I = 6,7 × 10^7 W/cm^2) kezelt minta *tanΨ* and *cosΔ* spektruma a fotonenergia függvényében. Az ábrázolt spektrumokra a beesési szög 75° volt. A fekete görbék a mért, míg a szürke görbék az illesztett spektrumokhoz tartoznak.

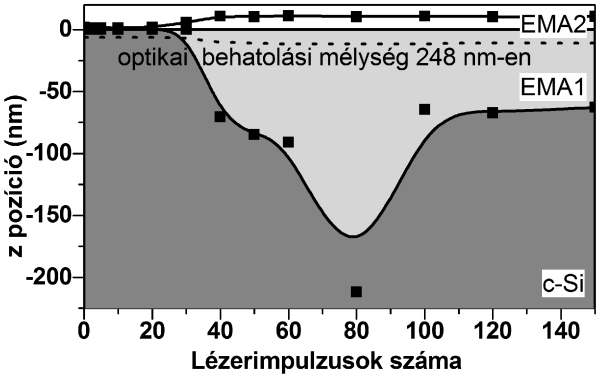
Mindezek alapján és kezdeti próbaillesztések után a következő, a változásokat jól leíró modellt használtam (22. ábra): c-Si hordozó – kevert c-Si és a-Si réteg (EMA1) a kristályos szilíciumétól enyhén eltérő optikájú réteg modellezéséhez [90] – szubsztöchiometrikus oxid réteg (EMA2) a felső vékony réteg modellezéséhez. Az EMA2 réteg az alatta lévő réteg (EMA1) és SiO_2 keverékeként állt elő [92, 120]. Az anyagok keverését Bruggeman típusú effektív közeg közelítéssel valósítottam meg, míg az a-Si összetevő optikai adatait Tauc–Lorentz-oszcillátorral modelleztem. A modell rétegrendszer tetejére próbáltam még felületi érdességet is tenni, de a legtöbb esetben vagy nem volt rá egyáltalán érzékeny a modell, vagy a vastagsága az EMA2 réteg vastagságával erős korrelációt mutatott. Így az egységesebb eredményt adó felületi érdesség nélküli modell használatánál maradtam. A 21. ábrán a szürke görbékkel jelölt illesztett ellipszometriai spektrumokat is bemutatom. Az illesztés minősége

150 impulzusig elfogadható (RMSE < 0,014), a számolt görbék jól leírják a mérteket. 150 impulzus fölött nem sikerült a mért görbéket megilleszteni ezzel a modellel.

2 EMA2 (86% SiO_2 + 14% EMA1)	10,5 nm
1 EMA1 (73% c-Si + 27% a-Si)	211,8 nm
0 Szilícium hordozó	1 mm

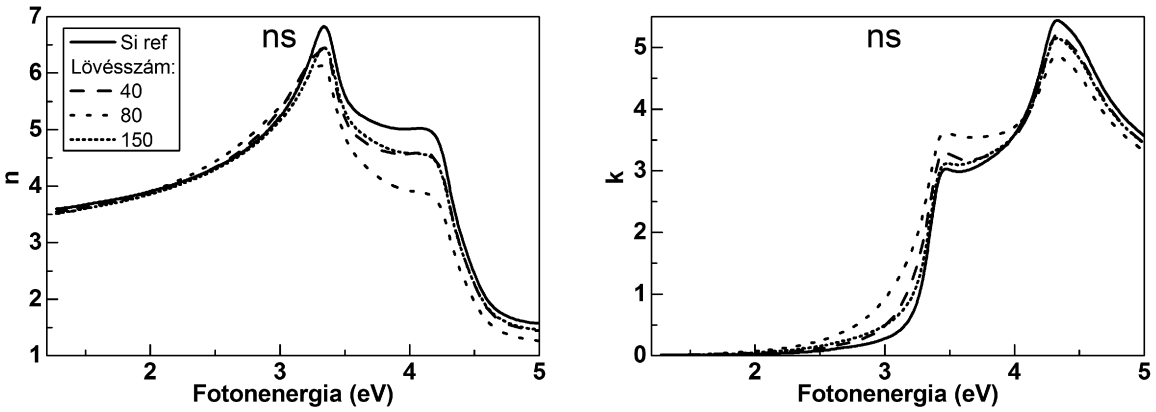
22. ábra: A ns lézerrel kezelt minták ellipszometriai modellje. A feltüntetett vastagság és koncentráció értékek a 80 lövéssel kezelt mintára vonatkoznak.

Az eredményül kapott rétegszerkezetet a 23. ábrán ábrázoltam a lövésszám függvényében. Láthatóan az első 20 impulzus nem változtatja meg számottevően a minta felszínét. 20 és 40 impulzus között a felső oxidréteg megvastagodása tapasztalható. A további impulzusok hatására ennek a rétegnek a vastagsága már nem változik. 40 és 80 impulzus között egy módosult szilícium réteg keletkezik az oxidréteg alatt. A réteg legnagyobb vastagságát (212 nm) 80 impulzusnál éri el, további impulzusok hatására vastagsága csökken. Az ábra a mért ellipszometriai adatokból közvetlenül számolt ((8) összefüggés) 248 nm-en érvényes optikai behatolási mélységet is tartalmazza. Az optikai behatolási mélységben a lövésszám emelkedésével enyhe növekedés tapasztalható.



23. ábra: A ns-os lézerrel kezelt mintasor rétegszerkezete a lövésszám függvényében. A szaggatott vonal az ellipszometriai mérésekből meghatározott, 248 nm-en érvényes optikai behatolási mélységet mutatja.

A módosult réteg (EMA1) optikai adatait a 24. ábra mutatja. Az első 30 impulzus nem változtatja meg a kristályos szilícium optikai tulajdonságait (így az ellipszométer számára nem is létezik ez a réteg), de a következő impulzusok már módosítják mind a törésmutatót, mind az extinkciós együtthatót. A változás arra utal, hogy a réteg egyre nagyobb arányban tartalmaz nem kristályos fázist. 3 és 5 eV között a legalacsonyabb törésmutató 80 impulzusnál mutatkozik. További impulzusok hatására a réteg optikai tulajdonságai ismét közelednek a kristályos szilícium optikai tulajdonságaihoz, és emelkedő lövésszámmal nem változnak jelentősen.

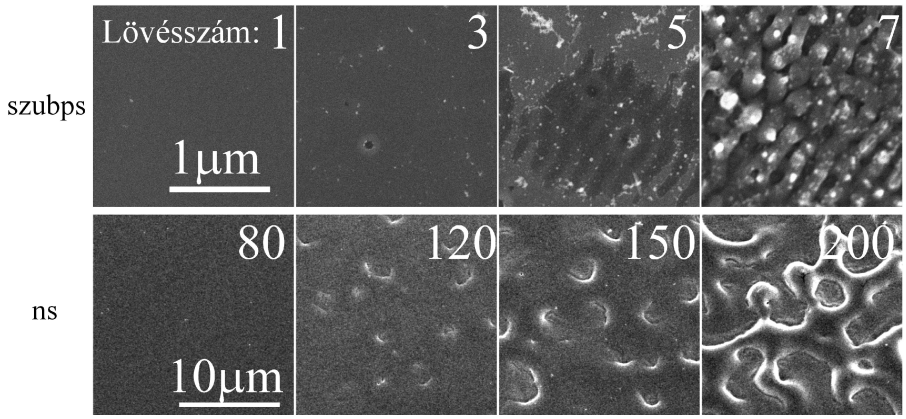


(a) (b)

24. ábra: A kezeletlen c-Si [76], valamint a 40, 80 és 150 db. ns-os lézerimpulzussal kezelt minta törésmutatója és extinkciós együtthatója a fotonenergia függvényében.

4.1.3 Pásztázó elektronmikroszkópia

A besugárzott területekről készült SEM képeken (25. ábra) jól látható a felületi struktúrák fejlődése, ahogy egyre több lézerimpulzus éri a felületet.



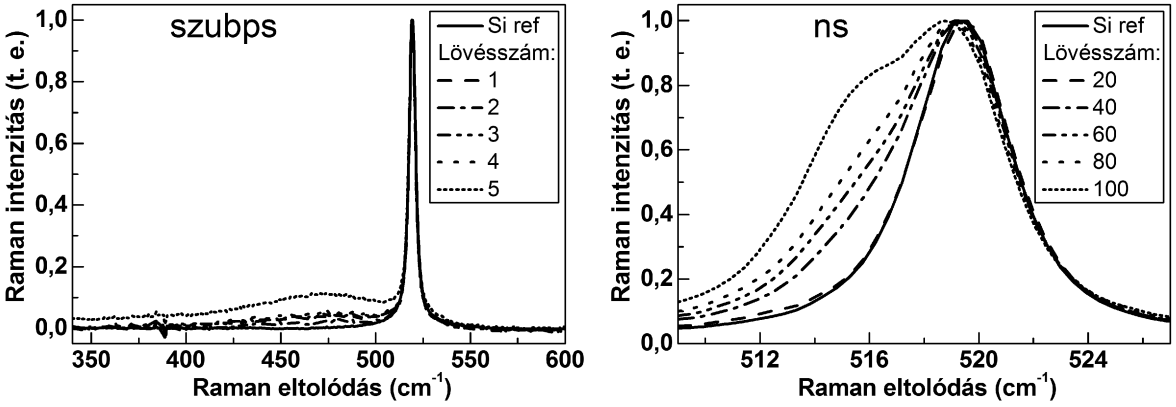
25. ábra: A szubps-os és a ns-os KrF lézerrel kezelt felületek SEM képei. (A két képsorozat méretskálája nem azonos.) Jól látható, hogyan fejlődnek a felületi struktúrák, ahogy egyre több lövés éri a felszínt.

A szubps lézerrel kezelt területeken a minta felszíne nem változik jelentősen az első 4 impulzus hatására. Nagyobb lövésszámoknál egy hullámos struktúra keletkezik, ami véletlenszerű struktúrává válik a legnagyobb lövésszámok esetén. A mintázat meghatározó mérete ~200 nm. Ez jól magyarázza, hogy a nem mintázatos felszínt feltételező ellipszometriai modell illesztési minősége miért romlik el a növekvő impulzusszámmal.

A ns-os kezelés esetében 80 impulzus alatt a SEM nem tudott kimutatni komolyabb felületmódosulást. 80 impulzus felett először pár mikrométeres méretű hullámszerű struktúrák jelennek meg a felszínen, amelyek azután növekvő impulzusszámmal egyre meghatározóbbakká válnak. Ez magyarázhatja a nagy lövésszámoknál tapasztalt romló ellipszometriai illesztést, mivel a szabályos visszaverődés feltételei elromlanak.

4.1.4 Raman-mikroszkópia

Az ellipszometria mindkét mintasor esetében szerkezeti változásokat mutatott ki a besugárzott szilícium felső rétegében. Ezt a megfigyelést alátámasztandó felvettem a kezeletlen és kezelt szilícium felületek Raman-spektrumát. A Raman-spektrumok fejlődése a növekvő impulzusszámmal a 26. ábrán látható. Az 520 cm^{-1}-nél lévő éles csúcs a kristályos szilíciumra jellemző [33]. A szubps-os impulzusok hatására emellett megjelenik egy széles csúcs is 480 cm^{-1} környékén (26. (a) ábra). A csúcs egyre dominánsabb a növekvő impulzusszámmal. Az irodalom alapján ez a Raman-csúcs az amorf szilíciumhoz köthető [33, 121]. A szubps-os lézerimpulzusok tehát azonnali amorfizációt okoznak a felső szilícium rétegben. A felület amorfizálódása összhangban van az ellipszometriai eredményekkel. Az, hogy a c-Si csúcs maradt a legdominánsabb a spektrumban, azt jelzi, hogy a módosult réteg vékonyabb, mint a gerjesztő lézer behatolási mélysége (532 nm hullámhosszon a behatolási mélység ~1,4 μm), és ezért a kristályos szilícium hordozóból is kapunk Raman-jelet.



(a) (b)

26. ábra: A c-Si, valamint a ns-os (a) és a szubps-os (b) lézerrel, különböző lövésszámmal kezelt minták Raman–spektruma. A spektrumok magassága a c-Si csúcs magasságához lett normálva.

A ns-os impulzusokkal kezelt minták Raman-spektruma a 26. (b) ábrán látható. Ebben az esetben nem tapasztaltam az amorf szilíciumra jellemző csúcs megjelenését. Ehelyett a lézerimpulzusok számának növelése az 520 cm^{-1}-es c-Si csúcs kisebb cm^{-1} értékek felé való eltolódását, illetve egy mellékcsúcs megjelenését okozza ~516 cm^{-1}-nél. Mindkét változás kezdődő feszültségre utal a kristályban. Ez a megjelenő kristályszerkezeti hibák következménye lehet, amelyek a periodikus olvadás–újrakristályosodás során jönnek létre [121, 122].

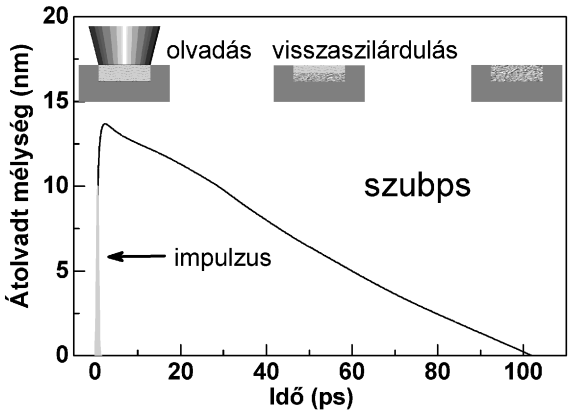
4.1.5 Diszkusszió

Az eredmények szerint markáns különbségek vannak a szubps-os és a ns-os lézerrel kezelt szilícium felületek között, hiszen az egyik esetben néhány nm vastag lényegében amorf, míg a

másik esetben több mint 100 nm vastag, de a kristályostól alig különböző szerkezetű réteg keletkezik a felszínen. Ahhoz hogy megértsük e különbségek természetét, a lézeres kezelés közben lezajló folyamatokat kell megvizsgálni. A kétféle lézeres kezelés közötti legfontosabb különbséget a lézerek impulzushosszában tapasztalható 5 nagyságrendnyi eltérés adja. Feltehetően a nagyon különböző időskála okozza az eltérő eredményeket. Így a bemutatott eredmények kiegészítéseként megvizsgáltam, hogy a kétféle impulzushossz esetén mekkora mélységben olvad meg a felület, és milyen fázisátalakulások történnek. A hőmérséklet eloszlások időfejlődésének valamint a megolvadt és elpárolgott fázisok vastagságának meghatározásához véges differenciák módszerén alapuló számításokat végeztünk. (A programkódot a témavezetőm készítette.) A számítások során a hővezetési együttható és a fajhő hőmérsékletfüggését is figyelembe vettük. A következőkben egy kvalitatív képet vázolok fel a kezelés során lezajló folyamatokról, és közben felhasználom a hőmérsékletszámítások eredményeit is.

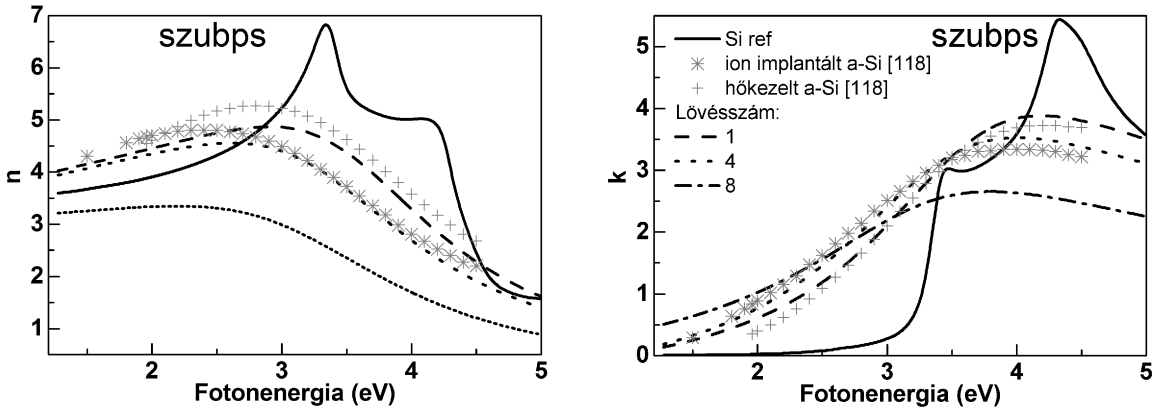
A szubps lézeres megmunkálás során lejátszódó folyamatok

A szilícium alacsony intenzitású szubps-os lézerrel való besugárzása esetén az elektron alrendszer pillanatszerű gerjesztése a kristályrácsban a kötések felszakadásához vezet. A lézerimpulzus ideje ugyanis nem elegendő az elektron-fonon csatolás létrejöttéhez, ezért egy magas hőmérsékletű szabadelektron gáz, és egy alacsony hőmérsékletű, kötések nélküli ionokat tartalmazó rács jön létre. Az elektrongáz és a kötések nélküli rács azonban 1 ps-on belül termodinamikai egyensúlyba kerül, és egy folyadékot képez. Ily módon az első lézerimpulzus a fenti, nem szokványos módon megolvasztja a kristályos szilícium felszín közeli rétegét. A megolvadt réteg vastagsága az idő függvényében a 27. ábrán látható. Az olvadt réteg maximális vastagsága 14 nm, ami jó egyezést mutat az egy impulzussal kezelt minta amorf szilícium rétegének ellipszometriával kapott vastagságával (v. ö. 47. oldal, 20. ábra). A vastagság értékek közel állnak az optikai behatolási mélység (6,1 nm 248 nm-en [76]) és a hődiffúziós hossz összegéhez. Szilíciumra $\tau = 480$ fs-al és a D_T szobahőmérsékleten érvényes értékével számolva (2) alapján $d_T = 13{,}2$ nm. Ha ezt az értéket hozzáadjuk az optikai behatolási mélységhez, akkor 19,3 nm-t kapunk, ami jó egyezésben van az első impulzus által módosított réteg ellipszometriával meghatározott vastagságával (15,5 nm). Továbbá, a lehűlés már 100 ps-on belül lezajlik, így a felső rétegnek nincs elegendő ideje újrakristályosodni. Ezért amorf szilícium réteg képződik a felszínen.



27. ábra: A megolvadt réteg vastagságának változása a c-Si minta egyetlen szubps-os KrF lézerimpulzussal történő besugárzása esetén. A lézerimpulzust a szürkével kitöltött görbe mutatja. A sematikus ábrák a lézer által gerjesztett olvadást, illetve a visszaszilárdulást illusztrálják az amorf és a kristályos formában.

Mivel már a legelső impulzus módosítja a mintát, ezért a második és következő impulzusok egy megváltozott mintával hatnak kölcsön. A lézer hullámhosszán érvényes optikai behatolási mélység lövésről lövésre kissé emelkedik (v. ö. 47. oldal, 20. ábra), ami hozzájárul az amorfizálódott réteg vastagságának növekedéséhez. A minta hőtani tulajdonságai szintén változnak. Ahhoz hogy a lézerimpulzusok és a módosult minták kölcsönhatását modellezzük, a megváltozott optikai tulajdonságok ismerete mellett a megváltozott hőtani adatok és a felszín hullámosodása miatt megváltozott fénybecsatolás ismerete is szükséges lenne. Egy ilyen modell viszont olyan sok kölcsönható paraméterrel rendelkezik, hogy annak korrekt kezelése meghaladja a téma kereteit.



(a) (b)

28. ábra: Az 1, 4 és 8 db. szubps-os KrF lézer impulzussal készített a-Si réteg, valamint a c-Si [76] törésmutatója és extinkciós együtthatója a fotonenergia függvényében. Összehasonlításképpen önimplantált a-Si (*) és hőkezelés során relaxált a-Si (+) adatait is feltüntettem a [119] hivatkozás alapján.

A felső réteg optikai tulajdonságainak diszperziója jelentősen változik, ahogy nő a lövésszám (28. ábra). A kristályos szilíciumra jellemző strukturált abszorpciós spektrum helyett egy széles abszorpciós sáv jelenik meg, amely növekvő lövésszámmal kisebb

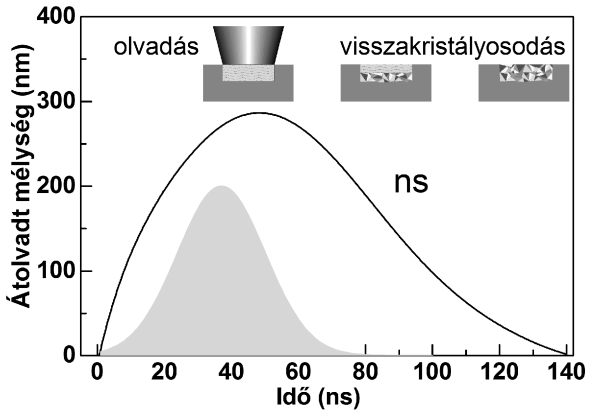
fotonenergiák felé tolódik el és csökken a maximuma. A nem strukturált abszorpciós sáv jellemző a szilícium amorf fázisára.

Fried Miklós és munkatársai mutattak be többféle típusú amorf szilíciumhoz tartozó optikai adatokat [119]. Kristályos szilícium ön-implantációjával hoztak létre olyan amorf szilícium rétegeket, amelyek szerkezete mechanikai feszültséggel rendelkezik. A rétegekben található feszültség hőkezelés hatására megszűnt. A feszültség megszűnése után az amorf szilícium extinkciós együtthatójának maximuma magasabb fotonenergiák felé tolódott el, vagyis az abszorpciós sáv közelebb került a kristályos szilícium abszorpciós sávjához. Emellett az abszorpciós sáv magassága is emelkedett kissé. A szerzők az optikai tulajdonságok ilyen változását a ponthibák relaxációjának tulajdonították.

Az implantált és hőkezelt minták n és k adatait szintén ábrázoltam a 28. ábrán. Az én amorf szilícium rétegeimre az a jellemző, hogy növekvő impulzusszámmal az abszorpciós sáv maximuma alacsonyabb fotonenergiák felé tolódik és magassága csökken. A [119] hivatkozás alapján a mechanikai feszültséggel rendelkező réteg abszorpciós sávjára jellemző ez a viselkedés. Az általam készített a-Si rétegek abszorpciós spektrumának változása tehát arra utal, hogy a szerkezet egyre inkább feszültséges lesz a növekvő impulzusszámmal. A 28. ábra elég szembetűnően mutatja, hogy az 1 és 4 szubps-os impulzussal készült amorf szilícium optikai adatai nagyon hasonlítanak az ionimplantációval készült feszültségmentes és a feszültséggel rendelkező amorf szilícium optikai adataira. (Habár a fenti szövegben az extinkciós együttható spektrumokat hasonlítottam össze, jól láthatóan a törésmutató spektrumokon ugyanúgy megvan a nagyfokú hasonlóság.)

A ns lézeres megmunkálás során lejátszódó folyamatok

A ns-os besugárzás esetében elég idő van az elektron-fonon energiacsatoláshoz, ezért az elnyelt fény hővé alakul. Ha az intenzitás az ablációs küszöb alatt van, akkor nem lép fel párolgás, csak olvadás. Mivel az impulzushossz nagyobb, ezért megnő a hődiffúziós hossz (d_T = 3,3 μm, ha τ = 30 ns, és D_T szobahőmérsékleten érvényes értékével számolunk), vagyis a hő mélyebben bejut a tömbanyagba. Így a lézerimpulzusok jóval mélyebben megolvasztják a felszínt. Az olvadt réteg vastagsága ~50 ns-al az impulzus kezdete után a legnagyobb (~300 nm, 29. ábra). Ez az érték nagyságrendileg egyezik a módosult réteg vastagságára ellipszometriával kapott értékkel (~100–200 nm, v. ö. 23. ábra). A legnagyobb olvadt réteg vastagság eléréséhez szükséges idő megegyezik az impulzus hosszával. A réteg visszaszilárdulása 140 ns-al az impulzus beérkezése után történik meg.



29. ábra: A megolvadt réteg vastagságának változása a c-Si minta egyetlen ns-os KrF lézerimpulzussal történő besugárzása esetén. A lézerimpulzust a szürkével kitöltött görbe mutatja. A sematikus ábrák a lézer által gerjesztett olvadást, illetve a visszaszilárdulást illusztrálják az amorf és a kristályos formában.

Ha összevetjük a lézer hullámhosszán érvényes abszorpciós behatolási mélységet az átalakult anyag vastagságával (23. ábra), akkor azt látjuk, hogy a megnövekedett hődiffúziós hossz miatt a módosult anyag vastagsága sokkal nagyobb, mint az optikai behatolási mélység. Mivel most sokkal több idő alatt hűl le az anyag, mint a szubps esetben, ezért a szilícium vissza tud kristályosodni. ns-os excimer impulzusokat rutinszerűen használnak amorf szilícium átkristályosítására [67]. Ugyanakkor, ahogy egyre több ns-os impulzus éri el a felszínt, a visszakristályosodás egyre tökéletlenebb lesz. Kristályhibákként különböző orientációjú nanokristályok jelenhetnek meg a megolvadt és újrakristályosodott tartományban. Ez jól látható a Raman-spektrum változásain. Ezek a szerkezeti változások az optikai tulajdonságokat is megváltoztatják, így a kristályos szilíciumétól enyhén eltérő törésmutatót és extinkciós együtthatót kapunk a módosult rétegben.

A többszörös impulzusokkal történő kezelés mindkét esetben egy bizonyos impulzusszám fölött ahhoz vezet, hogy a felület strukturált lesz (25. ábra). Ez helyi hibák keletkezésének a következménye lehet, ami a módosult felső réteg miatt az ablációs küszöb csökkenéséhez vezet. Továbbá, a felszíni mintázat megjelenése csökkentheti a reflexiót, mivel a struktúrákról történő többszörös reflexió fokozza a fény becsatolását. Ez, mivel növeli az energiabecsatolást a mintába, végeredményben csökkenti az ablációs küszöböt, és így tovább fokozza azokat a folyamatokat, amelyek a felület strukturálódásához vezetnek. Összességében ez az önszabályozó folyamat hozza létre a végső felületi mintázatot.

4.1.6 Következtetések

Az ellipszometriával, Raman-spektroszkópiával, pásztázó elektronmikroszkópiával és hőmérsékletszámításokkal kapott eredmények mindkét lézer alkalmazása esetében

egybehangzóan azt mutatják, hogy a felszín közeli rétegek megváltozása az ismétlődő olvadási és visszaszilárdulási folyamatok következménye. A két lézer által indított folyamatok főleg azért különböznek, mert a lézerek impulzushossza, és így a hődiffúziós hossz eltérő. A szubps hosszúságú impulzusra végzett számítások azt mutatják, hogy a felső ~15 nm vastag réteg 1 ps-on belül megolvad, majd gyorsan lehűl. A visszaszilárdulás során a nagy hűlési sebesség nem engedi a visszakristályosodást. Így egy amorf szilícium réteg marad a felszínen, ahogyan azt a Raman-spektroszkópia és az ellipszometria is megerősítette. A további impulzusok egyre inkább növelik a feszültséget az anyagban.

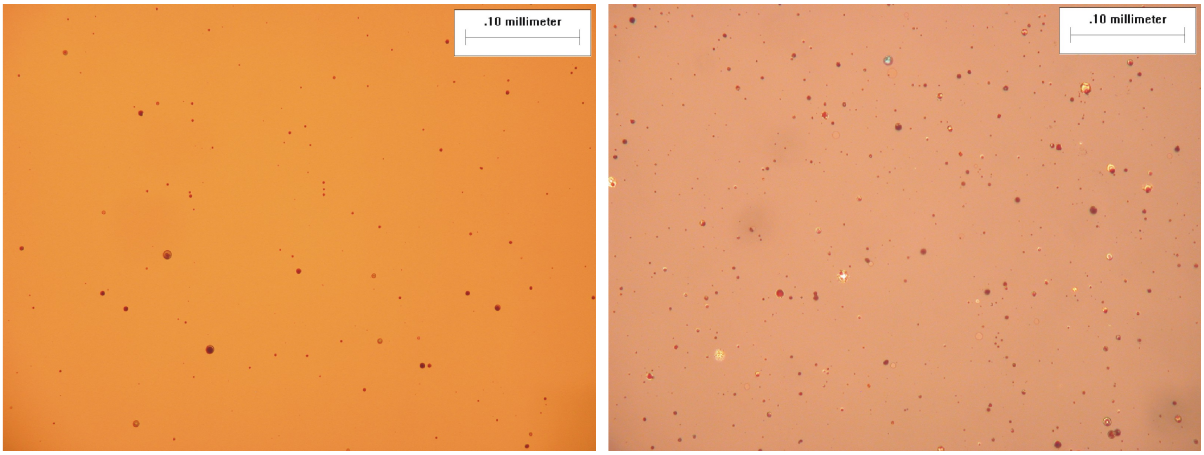
Az ablációs küszöb alatti intenzitású, ns hosszúságú impulzussal való besugárzás hatására a szilícium felső ~300 nm vastag része olvad meg, amelyet ebben az esetben is visszaszilárdulás követ. Ugyanakkor ellentétben a szubps-os esettel, a három nagyságrenddel kisebb hűlési sebesség miatt lehetségessé válik a majdnem tökéletes visszakristályosodás. A többszörös ns-os impulzusok a felszín ciklikus megolvadásához és visszakristályosodásához vezetnek. Ez a kristályszerkezet részleges torzulását okozza, amit mind a Raman-spektroszkópia, mind a spektroszkópiai ellipszometria képes detektálni. Ezek a fentebb leírt folyamatok a többszörös impulzusokkal való kezelés alatt hibák kialakulásához vezetnek. Ezek a hibák lokálisan módosítják a lézer által indított folyamatokat, ami inhomogén ablációhoz vezet. Végül, felületi szerkezetek jönnek létre önszabályozó folyamatok által.

4.2 Hidrogénezett amorf szilícium rétegek spektroszkópiai ellipszometriai jellemzése

Ebben a fejezetben a hidrogénezett amorf szilícium rétegek vizsgálati eredményeiről számolok be. Fő vizsgálati módszerem ebben az esetben is az ellipszometria volt, amellyel a rétegek optikai tulajdonságainak hidrogénnyomástól való függését vizsgáltam. Ugyanakkor a rétegek összetételét is meghatároztam BS és ERD segítségével. Ezután a két rétegjellemző módszer eredményeit elemeztem és hasonlítottam össze.

4.2.1 A rétegek felszíne

Először a rétegek felszínét vizsgáltam meg optikai mikroszkóp segítségével. A rétegek külső megjelenése a PLD rétegek tipikus tulajdonságait mutatja (30. ábra): a sima felszínen cseppek jelennek meg, amelyek a céltárgy abláció során megolvadt tartományából származnak [32, 67, 70]. A cseppek mérete a mikrométer törtrészétől a pár mikrométerig terjed. Az egységnyi felületre eső cseppek száma növekszik a hidrogénnyomás növekedésével. A cseppek a felszín több mint 95 %-át érintetlenül hagyják, ezért az ellipszometriai mérésre gyakorolt zavaró hatásuk elhanyagolható.

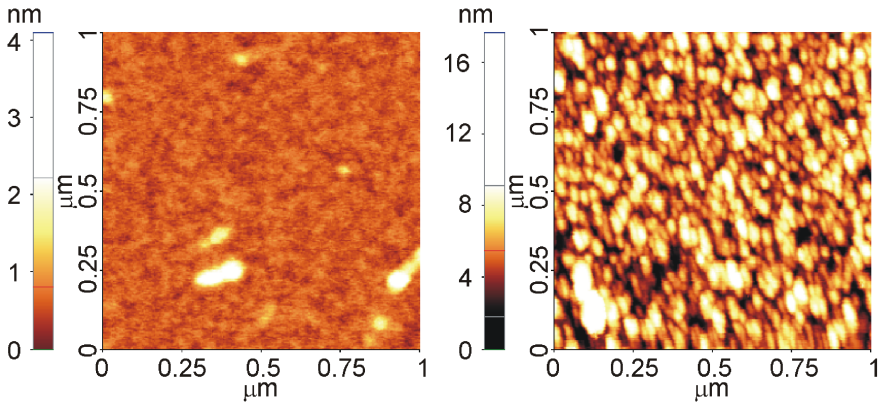


(a) 0,0013 Pa (b) 25 Pa

30. ábra: A vákuumban (a) és a 25 Pa nyomáson (b) készült minták optikai mikroszkópos képe. Mindkét minta üveghordozóra készült.

Kisebb mérettartományban atomi erő mikroszkópiát használtam a felszín vizsgálatára. A 31. ábrán látható két felvétel az optikai mikroszkópos felvételeken simának tűnő területeken készült. A vákuumban és alacsony nyomáson készült rétegek ebben a mérettartományban is simák. A hidrogéngáz nyomásának emelése azonban néhány tíz nanométer laterális méretű szemcsék kialakulásához és így a felület durvulásához vezetett. A szemcsék átlagos magassága ~1,5 nm és ~8 nm az 1 Pa illetve a 25 Pa nyomáson készült mintákon. Mivel a réteg készítése közben a kísérleti paraméterek nem változtak, így feltehető, hogy a réteg

mélyebb részeire is jellemző ez a szerkezet. Ez a szemcsézettség arra utal, hogy a rétegek a nagyobb nyomásokon porózussá váltak.



1 Pa 25 Pa

31. ábra: Az 1 Pa és 25 Pa hidrogénnyomáson szilíciumhordozóra készült minták AFM képei. A vizsgált terület mérete 1 x 1 µm.

4.2.2 Optikai tulajdonságok

A rétegek optikai tulajdonságait spektroszkópiai ellipszometriai mérések alapján határoztam meg. A mérések leírására három rétegből álló modellt használtam: hordozó – amorf szilícium réteg – felületi érdesség. A szilíciumhordozó optikai adatait az irodalomból [76] vettem, míg az üveghordozó optikai adatai saját spektroszkópiai ellipszométeres mérésből származtak.

Az amorf szilícium réteg komplex törésmutatójának leírásához a Tauc–Lorentz-modellt használtam. Ez a modell a legtöbb mintánál elfogadható illesztésekhez vezetett, néhány minta esetében azonban kevésnek bizonyult. Ezeknél a mintáknál próbáltam másik diszperziós modellt választani, de ez sem vezetett eredményre. Így fel kellett tételeznem, hogy a réteg anyaga nem homogén, és emiatt nem tudom az optikai tulajdonságait egy egyszerű homogén optikai tulajdonságú modellréteg használatával megkapni. Ezért az ellipszometriai modell finomítása érdekében bevezettem egy a minta felszínére merőleges irányú törésmutató gradienst a Simple Grade modell felhasználásával. A Simple Grade modellben a réteget 5 alrétegre bontottam. Ezzel a modellel már a problémásabb esetekben is sikerült jó illesztést elérnem. Az összes mintára kipróbáltam mindkét modellt, majd a kapott eredmények alapján (MSE érték, görbék illeszkedése, kapott gradiens mértéke) mérlegeltem, melyik modellt használjam. A következőkben azoknál a mintáknál, amelyeknél az egyszerű Tauc–Lorentz-modell (TL, 32. ábra (a)) elegendőnek bizonyult, ennek a modellnek az eredményeit mutatom be, míg a többi esetben a gradienst is tartalmazó modell (SGTL – Simple Graded Tauc–Lorentz, 32. ábra (b)) eredményeit fogom használni. A globális minimum elérése érdekében az illesztés során globális rács keresést használtam.

2 Felületi érdesség (EMA)	1,2 nm
1 a-Si:H réteg (TL modell)	87,1 nm
0 Hordozó (c-Si vagy üveg)	1 mm

(a)

2 Felületi érdesség (EMA)	3,2 nm
1 a-Si:H réteg (SGTL modell) TL modell	37,9 nm
0 Hordozó (c-Si vagy üveg)	1 mm

(b)

32. ábra: A hidrogénezett amorf szilícium minták ellipszometriai modellje. A feltüntetett vastagságértékek a 0,13 Pa, illetve a 0,0013 Pa hidrogénnyomáson, szilíciumhordozóra készült mintára vonatkoznak.

Az 1. táblázatban összefoglaltam az alkalmazott hidrogénnyomást és lövésszámot, a rétegvastagságot a réteg legvastagabb részén, illetve az alkalmazott ellipszometriai modellt a vizsgált rétegek esetén. A rétegek vastagsága a lövésszámtól és a háttérgáz nyomásától függően 38 és 186 nm között változott. Az ellipszometriai mérésekből meghatározott felületi érdesség nagysága néhány nm-től 10 nm-ig terjedt. Az AFM-ből meghatározott felületi érdesség értékei mutattak korrelációt az ellipszométeres érdesség változásával, de a lokális magas kiemelkedések miatt gyakran az ellipszométer által meghatározotthoz képest az AFM érdesség jelentősen nagyobb értékeket mutatott.

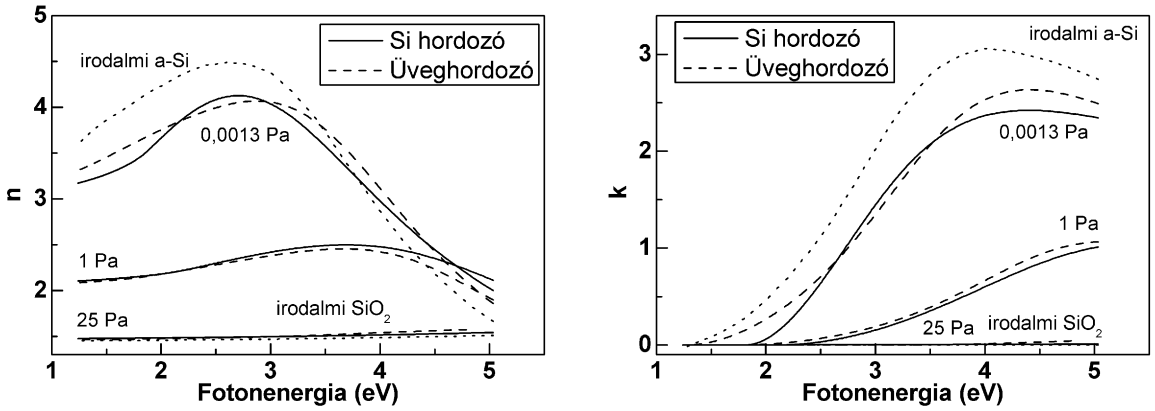
Hidrogénnyomás (Pa)	Lövésszám	Szilíciumhordozó		Üveghordozó	
		Vastagság (nm)	Használt modell	Vastagság (nm)	Használt modell
0,0013	2000	37,9	SGTL	44,9	SGTL
0,0067	2300	48,9	SGTL	55,1	SGTL
0,013	2500	51,9	TL	66,9	SGTL
0,067	2600	47,1	SGTL	71,9	SGTL
0,13	2800	87,1	TL	85,8	TL
1	3200	86,4	SGTL	109,3	SGTL
5	4000	117,3	SGTL	126,7	SGTL
10	4500	144,1	SGTL	120,5	SGTL
25	5300	186	TL*	127,8	TL*

1. táblázat: Az alkalmazott hidrogénnyomás és lövésszám, a rétegvastagság a rétegek legvastagabb részén, illetve az alkalmazott ellipszometriai modell a vizsgált rétegek esetén. *A Tauc–Lorentz-oszcillátor teljes egészében a vizsgált fotonenergia tartományon kívül van.

Az azonos hidrogénnyomáson/lövésszámmal készült rétegek esetében hol a szilíciumhordozóra, hol az üveghordozóra készült réteg a vastagabb. Ennek oka döntően az, hogy a PLD réteg legvastagabb része hol az szilícium-, hol az üveghordozóra esett. Fontos azonban látnunk azt is, hogy a szilíciumhordozóra készült rétegek modellezése pontosabb. Ennek egyik oka, hogy az üveg alacsonyabb reflexiója miatt az üveghordozóról, és az üvegre épült rétegekről készült mérések zajosabbak voltak, mint a szilíciumon készült mérések. (A méréseket a hordozó Brewster-szöge környékén végeztem, így üveg esetében kisebb beesési szögeken mértem, mint szilícium esetén. A kisebb beesési szöghöz kisebb reflexió tartozik.) Másrészt a Simple Grade modell olyan törésmutató profilt eredményezett, ahol a réteg alján kisebb a törésmutató, mint a réteg tetején. Ez azt jelenti, hogy több réteg esetében a réteg alján a törésmutató közel esett az üveg törésmutatójához (550 nm-en $n \approx 1{,}52$). Ebben az esetben a Simple Grade réteg vastagsága pontatlan lehet (magasabb, mint a tényleges érték), mert

ellipszometriai szempontból a réteg alja és a hordozó nem megkülönböztethető. (A vastagság pontatlan lehet akkor is, ha a réteg nem tartalmaz gradienst, viszont eleve közel esik a törésmutatója az üvegéhez.) A kétféle hordozó esetére készült modellek pontossága közötti különbség magyarázhatja azt is, miért nem azonos minden esetben a választott modell a szilícium-, illetve az üveghordozóra.

A 33. ábra néhány réteg valamint az amorf szilícium és a SiO_2 törésmutatóját (a) és extinkciós együtthatóját (b) mutatja a fotonenergia függvényében. Az utóbbi két anyag esetében irodalmi adatokat ábrázoltam [76]. A folytonos vonalak a szilíciumhordozóra, míg a szaggatott vonalak az üveghordozóra készített rétegekhez tartoznak. Az azonos hidrogénnyomáson (gyakorlatilag azonos időben) készített rétegek optikai tulajdonságai nagyon hasonlóak. Hogy mégsem teljesen azonosak, az a PLD réteg laterális inhomogenitása miatt van, illetve azért, mert a két hordozó nem pont azonos távolságra volt a céltárgytól. A nagyfokú hasonlóság miatt azonban mondhatjuk, hogy a réteg optikai adatai nem függenek a hordozótól. Ezért a továbbiakban a szilícium hordozóra készített rétegek eredményeit mutatom be.



(a) (b)

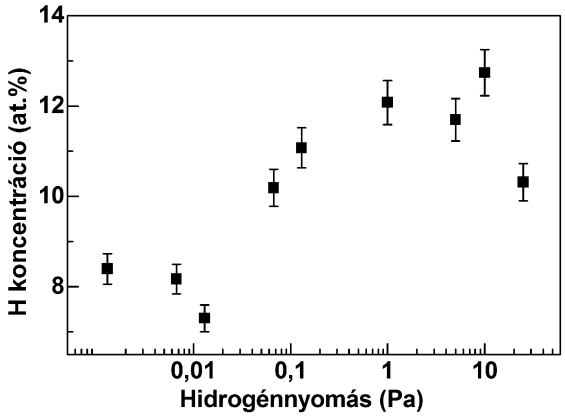
33. ábra: Három különböző hidrogénnyomáson készült vékonyréteg-pár törésmutatója (a) és extinkciós együtthatója (b). A folytonos vonalak a szilíciumhordozóra, míg a szaggatott vonalak az üveghordozóra készített rétegek optikai adatait mutatják. A pontozott vonalak az amorf szilícium és a SiO_2 irodalomból [76] vett optikai adatait jelzik.

A legalacsonyabb nyomáson (hidrogén bevezetése nélkül) készült rétegeknek magas törésmutatója és extinkciós együtthatója van. Az értékek megközelítik az amorf szilícium irodalomban található adatait [76] és az előző fejezetben bemutatott szubpikoszekundumos lézerrel amorfizált szilícium adatait (19. ábra), továbbá a nagyon hasonló kísérleti körülmények között készült amorf szilícium réteg optikai adataival is nagy a hasonlóság (46. a) ábra), Mindezek alapján a réteg amorf szilíciumnak mondható. Ahogy a hidrogénnyomás növekszik (lásd az 1 Pa-hoz tartozó görbéket), a törésmutató csökken és maximuma nagyobb fotonenergiák felé tolódik el, míg az extinkciós együttható is csökken. A legnagyobb

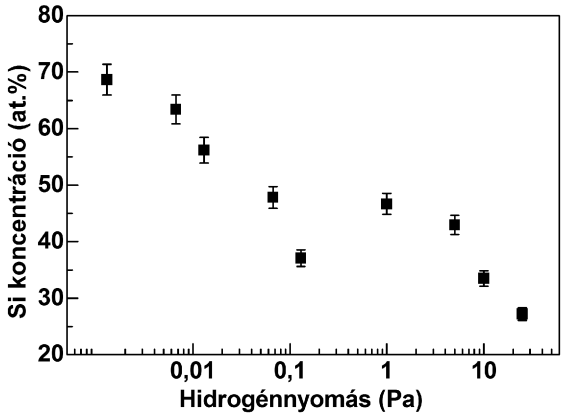
hidrogénnyomáshoz (25 Pa) tartozó rétegeknek még kisebb törésmutatója és extinkciós együtthatója van; az optikai adataik nagyon hasonlóak a SiO_2 optikai adataihoz [76]. Ezek az eredmények azt sugallják, hogy növekvő hidrogénnyomással a rétegek egyre inkább dielektrikummá válnak, és jellegük az amorf szilíciumtól a SiO_2-ig tolódik el.

4.2.3 Összetétel

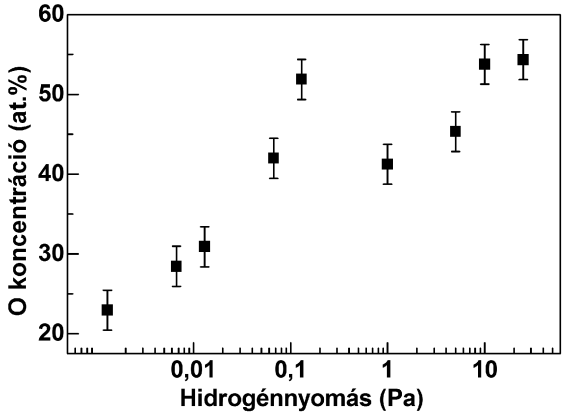
A minták optikai tulajdonságainál láttuk, hogy a legnagyobb nyomáson készült minta optikai tulajdonságai nagyon hasonlóak a SiO_2 optikai tulajdonságaihoz. Ez arra utal, hogy oxigén is beépülhetett a rétegekbe. A kérdés legkézenfekvőbben a rétegek összetételének meghatározásával vizsgálható meg. A mintasorból kiválasztottam a szilíciumra készült rétegeket, és azok összetételét meghatároztuk BS és ERD technikákkal.



(a)



(b)



(c)

34. ábra: A hidrogén- (a), szilícium- (b) és oxigénkoncentrációk (c) a hidrogénnyomás függvényében.

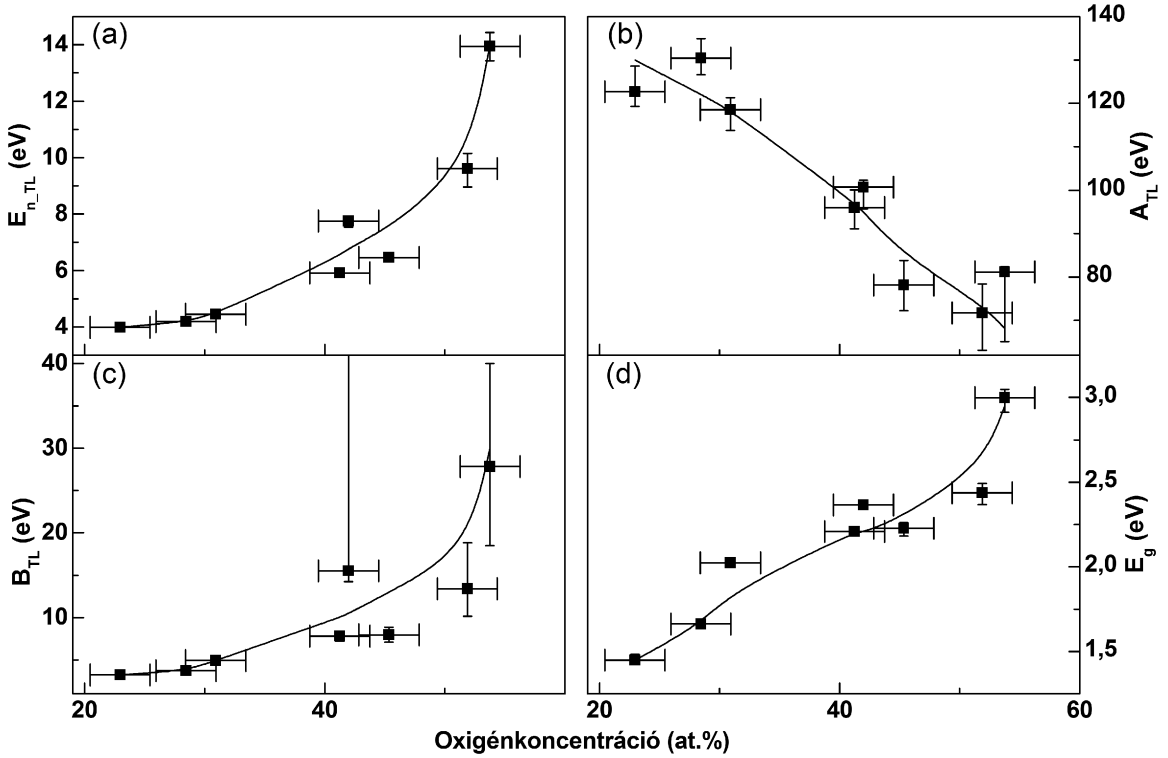
Az eredmények azt mutatták, hogy a rétegek szilíciumot, hidrogént, és oxigént tartalmaznak. Két minta némi szenet is tartalmaz, de a szén mennyisége még ezekben a mintákban is 8 at.% alatt marad. Az 34. ábra a hidrogén- (a), szilícium- (b) és oxigénkoncentrációkat (c) mutatja a hidrogénnyomás függvényében. Habár van némi ingadozás, mégis összességében megállapíthatjuk, hogy a hidrogén koncentrációja – a

várakozásoknak megfelelően – növekszik a hidrogénnyomás növekedésével (34. ábra (a) rész). Mennyisége 7 at.% és 13 at.% között változik. A szilíciumtartalom egyre kisebb a rétegekben, ahogyan nő a hidrogénnyomás (34. ábra (b) rész). Mennyisége tág határok között változik: a legkisebb nyomáshoz tartozó 68 at.%-tól a legnagyobb nyomáshoz tartozó 26 at.%-ig csökken. A harmadik összetevő, az oxigén mennyisége a hidrogénnyomással növekszik, 23 at.%-ról 55 at.%-ig. A koncentrációk monoton nyomásfüggésében látható ingadozásokat az excimer lézer paramétereinek (impulzusenergia, nyaláb eloszlás) rétegépítés közbeni, és két minta készítése közötti változása okozhatja.

Az összetétel vizsgálat legmeglepőbb eredménye a magas oxigéntartalom. Ugyan a hidrogén mennyisége is növekszik a hidrogénnyomással, de az oxigén mennyisége nagyobb mértékben nő, és tágabb határok között változik. Mivel a hidrogénnyomás növekedésével az oxigéntartalom nő és a szilíciumtartalom csökken, ezért egyre nagyobb az oxigén- és szilíciumkoncentráció aránya. Az arány a legnagyobb nyomáson készült minta esetében eléri a 2:1 arányt. Ez az eredmény is alátámasztja a réteg SiO_2-szerű jellegét.

4.2.4 A Tauc–Lorentz-oszcillátor paraméterei

Az eddigi eredmények alapján nyilvánvaló, hogy az oxigéntartalom fontos szerepet játszik a rétegtulajdonságok változásában. Ha a Tauc–Lorentz-oszcillátor paramétereit ábrázoljuk az oxigéntartalom függvényében (35. ábra), egyértelmű tendenciákat figyelhetünk meg. Mivel az ellipszometriai modell optikai függvényeit a Tauc–Lorentz-oszcillátor határozza meg, ezért annak paraméterei az optikai tulajdonságokról (a rétegek optikai tulajdonságairól) hordoznak információt [91, 123].



35. ábra: A Tauc–Lorentz-oszcillátor négy paramétere (pozíció (a), amplitúdó (b), szélesség (c), tiltottsáv-szélesség (d)) az oxigénkoncentráció függvényében, a szilíciumhordozóra készült rétegek esetében. A folytonos vonalak a tendenciát mutatják.

A 35. ábra alapján láthatjuk, ahogy az oxigénkoncentráció növekszik, az oszcillátor magasabb fotonenergiák felé tolódik el, amplitúdója csökken, szélessége növekszik, és a tiltottsáv-szélesség is növekszik. A pozíció eltolódása, az amplitúdó csökkenése és a tiltottsáv-szélesség növekedése mind azt mutatja, hogy a rétegek egyre kevésbé abszorbeálnak, vagyis egyre inkább dielektrikummá válnak.

Meg kell jegyeznem, hogy a legnagyobb hidrogénnyomáson készült réteg adatai nem szerepelnek a 35. ábrán. Ez a réteg – mint láttuk – SiO_2-szerű optikai tulajdonságokkal rendelkezik, melynek legfontosabb következménye, hogy az extinkciós együtthatója nulla a vizsgált fotonenergia tartományon. Az abszorpció hiánya miatt a réteg optikai tulajdonságainak leírásához szükségtelen a Tauc–Lorentz-modellt használni. Az egységesség érdekében mégis ezt a modellt használtam, de a nulla abszorpció eléréséhez az oszcillátort teljes egészében a vizsgált fotonenergia tartományon kívül kellett elhelyeznem. Így a minta leírására a Tauc–Lorentz-modell használata megfelel egy magas fotonenergián elhelyezett Sellmeier-oszcillátor modell használatának.

4.2.5 Törésmutató- és oxigénkoncentráció-gradiens a rétegekben

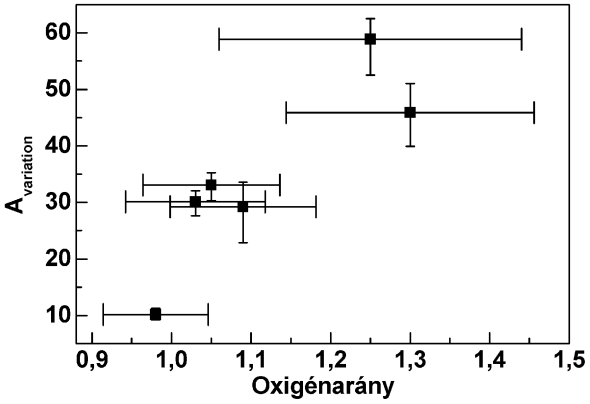
Mint ahogyan azt az optikai tulajdonságoknál láttuk, bizonyos minták esetében egy (komplex) törésmutató gradienst kellett feltételeznem az ellipszometriai modellben. Noha a

gradiens modell paraméterei és a hidrogénnyomás között nem sikerült egyértelmű kapcsolatot kimutatni, a modell minden esetben olyan gradienst eredményezett, melyben a réteg alján (a hordozó-réteg határ közelében) alacsonyabb a törésmutató, mint a réteg tetején.

Ha a rétegek optikai tulajdonságai mélységfüggést mutatnak, akkor várható, hogy ez az inhomogenitás a rétegek összetételében is megjelenik [96]. A következőkben tehát az összetétel mélységfüggését vizsgáltam meg. A BS és ERD szimulációban a minták nem egy réteggel voltak modellezve, hanem kettő vagy három alrétegre lettek bontva. Erre azért volt szükség, mert sok mintánál egy réteg feltételezésével nem sikerült a rétegek BS és ERD spektrumát szimulálni. A korábbi alfejezetben bemutatott összetételek meghatározásánál az alrétegek adatait összesítettem. Viszont megvizsgálva a modell alrétegek oxigéntartalmát külön-külön, sikerült az oxigénkoncentráció mélységfüggését kimutatnom a legtöbb réteg esetében. A mélységfüggés egy kivételtől eltekintve olyan irányú, hogy az oxigénkoncentráció növekedett a réteg tetejéről a réteg-hordozó határ felé haladva.

Mivel mind az optikai tulajdonságokban, mind az összetételben mélységfüggést találtam, ezért a következőkben ezt a két effektust hasonlítom össze. Ehhez szükség van egy-egy olyan mennyiségre, ami a két esetben számszerűen jellemzi a mélységfüggést. Az optikai tulajdonságoknál ez a mennyiség adott, ugyanis a Simple Grade modell $A_{variation}$ paramétere pont ezt a célt szolgálja. (Az $A_{variation}$ paraméter a réteg tetején és alján érvényes törésmutató közötti különbség %-ban kifejezve. Ha az $A_{variation}$ pozitív, akkor a réteg tetején nagyobb a törésmutató, mint az alján.)

Az oxigénkoncentráció gradiens számszerű jellemzésére egy hasonló mennyiséget vezettem be. Ez az *oxigénarány*, ami a réteg alján és a réteg tetején kapott oxigénkoncentrációk aránya. Értéke értelemszerűen akkor nagyobb 1-nél, ha a réteg alján több az oxigén, mint a tetején.



36. ábra: A Simple Grade modell $A_{variation}$ paramétere a BS eredmények alapján számolt *oxigénarány* függvényében.

A 36. ábrán a Simple Grade modell $A_{variation}$ paraméterét ábrázoltam az *oxigénarány* függvényében. Az ábra a viszonylag nagy hibák dacára is egyértelmű kapcsolatot mutat a két paraméter között: minél nagyobb az *oxigénarány*, annál nagyobb az $A_{variation}$ értéke. Vagyis a nagyobb oxigénkoncentráció gradiens nagyobb törésmutató gradiensként jelenik meg az ellipszometriai modellben. Az ábrán – a legalsó pontot kivéve – az oxigénarány 1-nél nagyobb, és az $A_{variation}$ pozitív, ami a mennyiségek definícióját végiggondolva azt jelenti, hogy rétegek alján nagyobb az oxigénkoncentráció és alacsonyabb a törésmutató, mint a rétegek tetején. Ez az eredmény arra utal, hogy a rétegek alján tapasztalt alacsonyabb törésmutatót (és extinkciós együtthatót) az ottani magasabb oxigénkoncentráció okozza.

4.2.6 Diszkusszió

A rétegek optikai tulajdonságai azt mutatják, hogy a vákuumban (háttérgáz nélkül) készített rétegek a vártnak megfelelően amorf szilícium rétegek. A rétegek – a rétegépítés közben hidrogéngáz bevezetésével előidézett – „hidrogénezése” egyre inkább dielektrikumos tulajdonságok megjelenését eredményezi. A legnagyobb hidrogénnyomáson készült rétegek törésmutatója megközelíti a SiO_2 törésmutatóját. A BS adatok szerint a dielektrikumos jelleg oxidképződés következménye lehet, mivel a dielektrikumos jelleg előretörésével párhuzamosan nő az oxigénkoncentráció.

Két lehetséges forrásból épülhet be oxigén a rendszerbe. Egyik lehetséges forrás a vákuumkamrában található szennyeződések. Ezekbe beletartoznak mikrolyukak, az olajkenéses szivattyúból származó szerves gőz, a céltárgy felületéről leablált natív oxid és a hidrogéngázba keveredett vízszennyezés. Másik lehetőség, hogy a rétegek a kamrából való eltávolítás után a szabad levegőn oxidálódtak, és az oxigén ekkor diffundált a rétegekbe. Az utóbbi folyamat természete a réteg anyagától és nanoszerkezetétől függ, amelyek azonban a hidrogén háttérgáz nyomásával vannak kapcsolatban [124]. Hasonló effektusokat észleltek már más céltárgy és háttérgáz esetében is [125].

Mind az ellipszometriai mind a BS eredmények arra utalnak, hogy a réteg-hordozó határ közeli régió SiO_2-szerű tulajdonságokkal bír. Ez a jelenség valószínűleg egy mintakészítési artifact, ami részben abból származik, hogy a lézer által keltett nagyenergiájú plazma a kamra falán adszorbeálódott vízgőzzel kölcsönhatásba lép, ami annak deszorpciójához vezet. Egy idő után a deszorpció csökken, ami kevesebb oxigén beépülését eredményezi. Ez a jelenség csökkenthető akkor, ha a hordozót kitakarjuk, és tisztító lövéssorozattal kezeljük mind a céltárgyat, mind a kamra falát. Sajnos ilyen kitakaró lemez az általam használt vákuumkamrában nem volt. A jobb eredmények eléréshez azonban ez sem elegendő, mert a vákuumban lévő olajgőzök jelenlétét ez még nem küszöböli ki. A tiszta kísérletek

elvégzéséhez tehát nem elegendőek a nagyvákuum körülmények hanem ultra- és olajmentes vákuum szükséges. Egy ilyen vákuumrendszert a munka elvégzése óta összeállítottam, tanulva e kísérletek eredményeiből. Természetesen a minta oxidációját a kamra levegőre nyitásával nem tudjuk megakadályozni, és az AFM képek szerint nagyobb fajlagos felületű, azaz nagyobb hidrogénnyomáson készült rétegek oxidációja nagyobb mértékben fog megvalósulni. Mindemellett a levegőben lévő vízgőz felületen történő adszorpciója is tovább növelheti a hidrogén és oxigén koncentrációt. A hidrogénezett szilícium előállítása szempontjából azt a fontos következtetést vonhatjuk le, hogy a hidrogén háttérgáz növelésével a beépített hidrogén mennyiség növelhető, viszont a rétegek tömörsége csökken, ami pl. a napelem alkalmazások szempontjából kedvezőtlen. Általánosságban is megfogalmazható tehát az, hogy gáztérfogatból leválasztott hidrogénezett szilícium rétegeknél a porozitást növelő háttérgáz nyomást csak egy megfelelő szintig szabad emelni, ami az elegendő mennyiségű hidrogén beépülését lehetővé teszi.

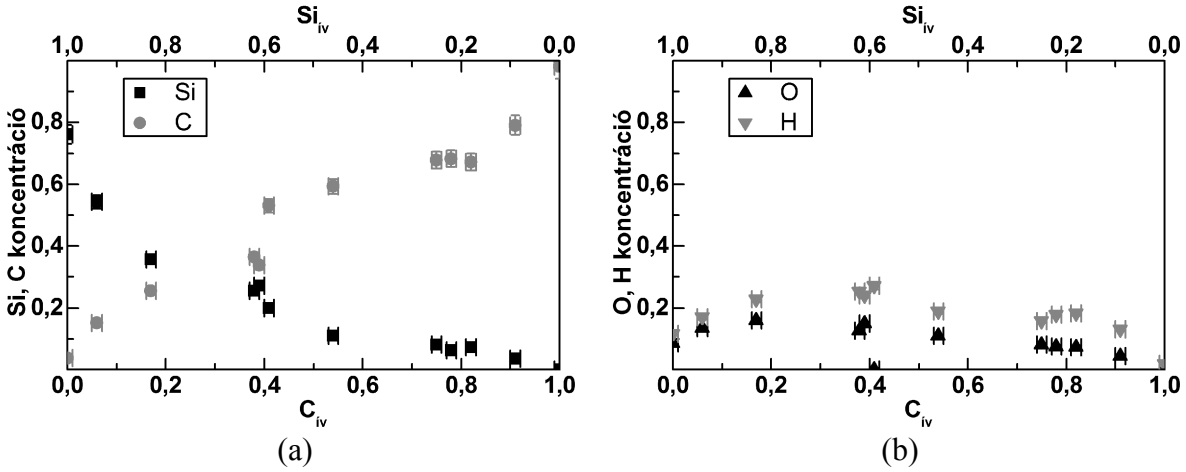
A munka eredményeként megállapíthatjuk, hogy az ellipszométeres mérések gyors és egyszerű lehetőséget adnak ilyen rétegek gyártás utáni minősítésére, és a gyártás során fellépő hibák kimutatására. A rétegekben fellépő gradiensek meghatározásával a rétegépítés során lejátszódó folyamatokra is lehet következtetni. Amennyiben in-situ ellipszometriával lehet követni a rétegnövekedést, akkor az esetleges hibaforrások már a rétegkészítés alatt is kiderülhetnek.

4.3 Különböző összetételű Si_xC vékonyrétegek jellemzése

Ebben a fejezetben a különböző összetételű szilícium-szén (Si_xC) vékonyrétegek jellemzéséről, és az elért eredményekről számolok be. A rétegeket spektroszkópiai ellipszometriával, BS-sel és ERD-vel, valamint XPS-el vizsgáltam, és így meghatároztam a rétegek optikai tulajdonságait, összetételét, sűrűségét, és kötésszerkezetét. Az eredmények ismeretében egy átfogó képet tudtam rajzolni, miként változnak a minták tulajdonságai az összetétel függvényében.

4.3.1 A rétegek összetétele, és az összetétel kapcsolata a céltárgy felépítésével

A 12 minta összetételét BS és ERD mérésekből határoztam meg. Az eredmények azt mutatták, hogy a vékonyrétegek szén, szilícium, hidrogén és oxigén atomokból állnak. Az egyes elemek meghatározott koncentrációit a 37. ábra mutatja az ablált kör szénre illetve szilíciumra eső hányadának függvényében.



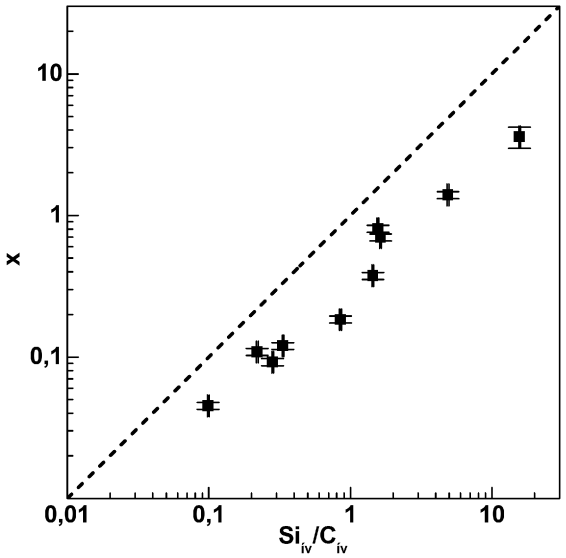
37. ábra: A szilícium és szén (a), valamint az oxigén és hidrogén (b) mért koncentrációja az ablált kör szénre illetve szilíciumra eső hányadának függvényében.

A szilícium és a szén koncentrációja a vártnak megfelelően változik, vagyis pl. ha növekszik az ablált kör szén céltárgy-részre eső hányada, akkor növekszik a réteg széntartalma és ezzel együtt csökken a szilíciumtartalma (37. ábra (a) rész). Ugyanakkor az is világosan látszik, hogy a kapcsolat nem lineáris. Például a szén és a szilícium koncentrációi nem a fele részben szilíciumot és fele részben szenet tartalmazó (C_{iv} = Si_{iv} = 0,5) céltárgy esetében egyeznek meg, hanem C_{iv} = 0,3 környékén. Meglepő módon a tisztán szilícium céltárgy felhasználásával készült rétegben is található szén (C_{iv} = 0, *C koncentráció* = 0,04). A szennyező szén forrása még nem tisztázott, feltételezésem szerint a szén forrása az olajkenéses elővákuum szivattyú olajgőze lehet.

A 37. (a) ábrán az is szembeötlő, hogy az egyes mintákban a szén és szilícium koncentrációk összege nem 1. Ez természetesen a mintákban még jelen lévő oxigén és hidrogén következménye. A 37. (b) ábra mutatja e két gáz koncentrációját a rétegekben az összetett céltárgy összetételének függvényében. Láthatóan a két anyag koncentrációja 10–20 % környékén mozog, és nemigen függ a céltárgy összetételétől. Az oxigén és a hidrogén koncentrációjának aránya a legtöbb mintában közel esik az 1:2 arányhoz. Ez az összetétel arra utal, hogy az oxigén és a hidrogén szennyeződés forrása feltehetően a kamrából deszorbeálódó vízgőz és a kamra nyitás után a levegő környezet páratartalma.

Mivel a rétegek alapvetően a szén és szilícium tartalomban térnek el, ezért a továbbiakban a rétegek jelölésében az ablált körön mérhető ívarányok, vagy valamely összetevő koncentrációja helyett áttérek a rétegek Si/C koncentráció arányára. Ezt a mennyiséget x-el jelölöm. Így látszólag elfeledkezem arról, hogy a rétegek nem csupán ebből a két elemből állnak, ugyanakkor az ellipszometriai illetve az XPS eredmények feldolgozásánál figyelembe vettem a szennyezők jelenlétét is.

A következőkben megvizsgáltam, hogy a rétegek tényleges összetétele (pontosabban a Si/C aránya) milyen kapcsolatban van a céltárgyak felépítéséből becsülhető összetétellel. Első közelítésben feltételeztem, hogy a rétegek Si/C arányát közvetlenül megadja a céltárgyakon a szilícium és szén céltárgy-részre eső ablált körívek aránya. A mért és az így becsült Si/C arányok viszonyát mutatja az 38. ábra. A vízszintes tengelyen a körívek aránya, míg a függőleges tengelyen a mért Si/C arány látható. A szaggatott vonal mutatja azt a tartományt, ahol a két mennyiség egybeesik. A mérési pontok egyértelműen alatta vannak a szaggatott vonalnak, vagyis a mért Si/C arány minden esetben alatta marad a becsültnek. Az eltérés iránya azt jelzi, hogy a rétegekben kevesebb szilícium (több szén) van annál, mint amit a körív arányok alapján várnánk. Ezt az eredményt már a 37. (a) ábra alapján is sejthettük. A mért és becsült elemarányok között tehát nem ilyen egyszerű az összefüggés.



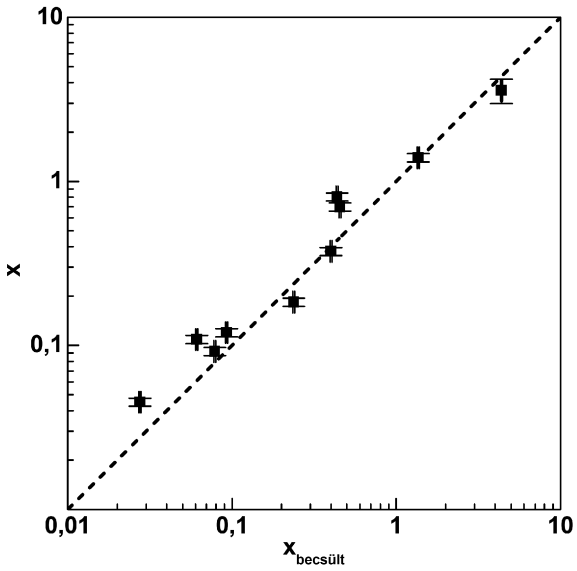
38. ábra: A rétegek mért Si/C aránya (*x*) az ablált kör szilíciumra és szénre eső részeinek arányának (*Si*$_{ív}$/*C*$_{ív}$) függvényében. A szaggatott vonal mutatja az egyenest, ahol a mért elemarányok és a körív arányok egybeesnének.

Azt továbbra is kézenfekvő feltételezni, hogy a réteg Si/C aránya arányos a szilícium és a szén céltárgy részeket abláló lézerimpulzusok számának arányával, viszont az arányossági tényező nem 1, ugyanis az összefüggés függ a két anyag leválasztási sebességétől (egységnyi felületre egy impulzus hatására épülő atomok száma) is. Az arányossági tényezőt legegyszerűbben a tisztán szilíciumból és tisztán szénből készült rétegek vizsgálatával deríthetjük ki. A két minta BS eredményeit felhasználva azt kaptam, hogy a szén leválasztási sebessége kb. 3,6-szor nagyobb, mint a szilíciumé. E jelentős különbség oka a két anyag optikai és hőtani tulajdonságai közötti, illetve az alkalmazott energiasűrűségek közötti különbségben keresendő.

Az arányossági tényező ismeretében a körív arányokból a következő összefüggéssel számolható becsült Si/C összetétel arány:

$$x_{becsült} = \frac{Si_{ív}}{3{,}6 \cdot C_{ív}}, \tag{21}$$

ahol $Si_{ív}$ és $C_{ív}$ a megfelelő céltárgyakon az ablált körgyűrű szilíciumra és szénre eső hányada (lásd 35. oldal, 12. ábra). A 39. ábra mutatja a mért (*x*) és a (21) alapján becsült ($x_{becsült}$) Si/C arányok közötti lineáris összefüggést. A (21) összefüggés kalibrációs egyenesként használható: segítségével megtervezhetőek a leválasztási körülmények egy adott összetétel eléréséhez. Természetesen ez az összefüggés az általam használt elrendezésre vonatkozik, vagyis ArF lézerre, és a használt céltárgyakra.



39. ábra: A rétegek mért Si/C aránya (x) a becsült Si/C arányok ($x_{becsült}$) függvényében. A mért arányokat a BS eredmények alapján határoztam meg, míg a becsülteket az összetett céltárgyak felhasználásával számoltam ki a leválasztási sebesség különbséget is figyelembe véve. A szaggatott vonal mutatja az egyenest, ahol a mért és becsült arányok egybeesnek.

A 39. ábrán a becsült koncentrációk jól láthatóan az 1 meredekségű egyenesre illeszkednek. Ezzel megmutattam, hogy a tiszta anyagokból meghatározott leválasztási sebességek elegendőek ahhoz, hogy a körívarányokból vagy pedig az adott céltárgyakra eső lövésszámokból meg tudjuk határozni a réteg összetételét. A pontos összetétel meghatározáshoz elengedhetetlen olyan módszer használata, amely az atomszám/felület „vastagságot” határozza meg (pl. BS). A vákuumtechnikában elterjedt „rétegvastagság” mérésre használt rezgőkvarcos tömegmérő eszköz (Quartz Crystal Microbalance – QCM) is használható ilyen célra. A fenti eljárás szerint a tiszta alkotóelemekből kell rétegeket növeszteni úgy, hogy a mérőfelület a későbbi hordozó pozíciójában legyen. A párologtatott tiszta rétegek tömegének meghatározásával adott tömegszázalékú (és atomszázalékra átszámolható koncentrációjú) rétegek lövésszámai szintén meghatározhatók. A tömegméréssel meghatározott atomszázalék értékek természetesen csak akkor lesznek pontosak, ha a céltárgyak anyagán kívül más komponensek nem épülnek be a rétegbe. Ez is mutatja, hogy mennyire fontos a nagy tisztaságú vákuum használata a reprodukálható eredmények elérése érdekében.

4.3.2 A rétegek fizikai tulajdonságainak és kötésszerkezetének vizsgálata

Miután megmutattam, hogy a céltárgy felépítése hogyan határozza meg az épülő réteg Si/C arányát, a következőkben azt vizsgálom, hogy a rétegek különböző tulajdonságai hogyan változnak a Si/C arány függvényében. A vizsgált tulajdonságok a sűrűség, optikai

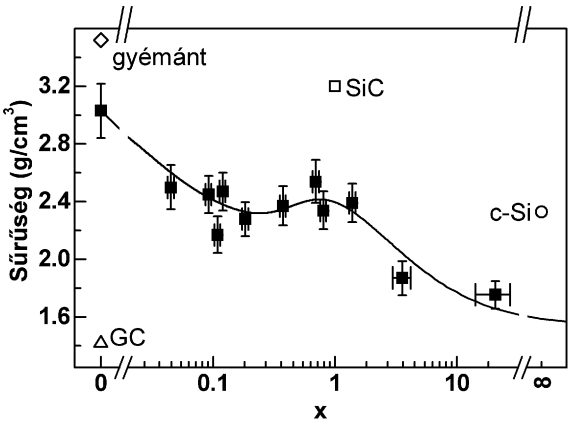
tulajdonságok és kötésszerkezet voltak. A fejezet végére látni fogjuk, hogy ezek a tulajdonságok egymással összhangban változnak. Az eredmények alapján végül négy jellemző összetétel tartományt sikerült elkülönítenem.

4.3.2.1 A rétegek vastagsága

Az ellipszometria a rétegek optikai tulajdonságai mellett azok vastagságát is megadja. Az ellipszometria eredményei alapján a rétegek központi vastagsága 58 és 76 nm között változott véletlenszerűen. A rétegek vastagságát nem terveztem változtatni, a mintakészítés fejezetben láttuk, hogy a mintákat igyekeztem azonos körülmények között készíteni. Így a vastagság ingadozásának legfontosabb oka, hogy a lézer energiája változott a leválasztások közben illetve között.

4.3.2.2 A rétegek sűrűsége

A rétegek sűrűségét az ellipszometria és a BS eredményeit felhasználva számoltam ki a (17) összefüggéssel. Az eredményt az x Si/C arány függvényében a 40. ábra mutatja. Az ábrán feltüntettem még bizonyos tömbi anyagok (gyémánt, üvegszerű szén, kristályos szilícium-karbid [126] és kristályos szilícium) adatait is, amelyek a megfelelő Si/C arányhoz tartozó rétegek tömbi megfelelői.



40. ábra: A Si_xC rétegek sűrűsége az x Si/C arány függvényében (■). Az üres szimbólumok mutatják a gyémánt (◊), az üvegszerű szén (SIGRADUR G, Δ), a 6H-SIC [126] (□) és a kritályos szilícium (○) sűrűségét. A folytonos vonal a tendenciát mutatja.

Láthatóan a sűrűség folyamatosan változik az összetétellel, a változás viszont nem monoton: bizonyos összetételeknél lokális minimuma illetve maximuma van. A tisztán szén céltárgyból leválasztott rétegnek (x = 0) van a legnagyobb, kb. 3 g/cm^3 sűrűsége. Ez az érték megközelíti a gyémánt sűrűségét (3,52 g/cm^3), és jelentősen meghaladja az üvegszerű szénét (1,42 g/cm^3). A szilícium tartalom növekedésével a sűrűség csökken és egy lokális minimumba jut x = 0,2 körül. Ezután a sűrűség növekedni kezd, és x = 1 környékén lokális maximumot ér el 2,4 g/cm^3 körüli értékkel. Ez a sűrűség kisebb, mint a kristályos SiC

sűrűsége (3,2 g/cm^3). A szilícium tartalom további növekedésével a sűrűség csökken, és 1,7 g/cm^3 környékén eléri minimumát. Ez az érték kisebb, mint a kristályos szilíciumra jellemző sűrűség érték (2,33 g/cm^3).

4.3.2.3 A rétegek optikai tulajdonságai

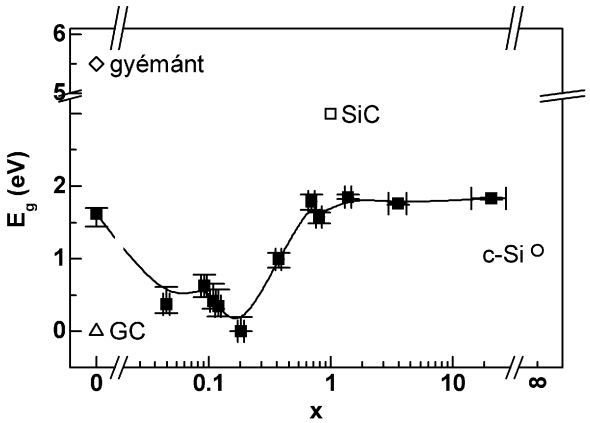
A rétegek optikai tulajdonságait ebben a kísérletsorozatban is spektroszkópiai ellipszometriával határoztam meg. Az ellipszometriai modell három rétegből állt: szilíciumhordozó – Si_xC réteg – felületi érdesség (41. ábra). A Si_xC réteg komplex törésmutatójának diszperzióját a Tauc–Lorentz-modellel írtam le. A szénalapú anyagoknak könnyen lehet abszorpciója a vizsgált fotonenergia tartományon kívül is (5 eV felett [50, 104]), amelynek jelentős hatása lehet a dielektromos függvény valós részére (ε_1) a mért fotonenergia tartományban is. Ezt az abszorpciót a modellben egy 11 eV-nál elhelyezett nullaszélességű oszcillátor (Sellmeier-modell) amplitúdójának illesztésével vettem figyelembe.

2 Felületi érdesség (EMA)	2,83 nm
1 Si_xC réteg (Tauc–Lorentz + Sellmeier-modell)	70,85 nm
0 Szilícium hordozó	1 mm

41. ábra: A Si_xC rétegek ellipszometriai modellje. A feltüntetett vastagságértékek az x = 0,09 Si/C arányú mintára vonatkoznak.

Tiltottsáv-szélesség

A 42. ábra a rétegek Tauc–Lorentz-oszcillátor modellből meghatározott tiltottsáv-szélességét mutatja. (Pontosabban az általam használt tiltottsáv-szélesség a Tauc–Lorentz modell egyik paramétere.) Az ábra összehasonlításképpen tartalmazza a fentebb említett tömbi anyagok adatait is [59, 127, 128].



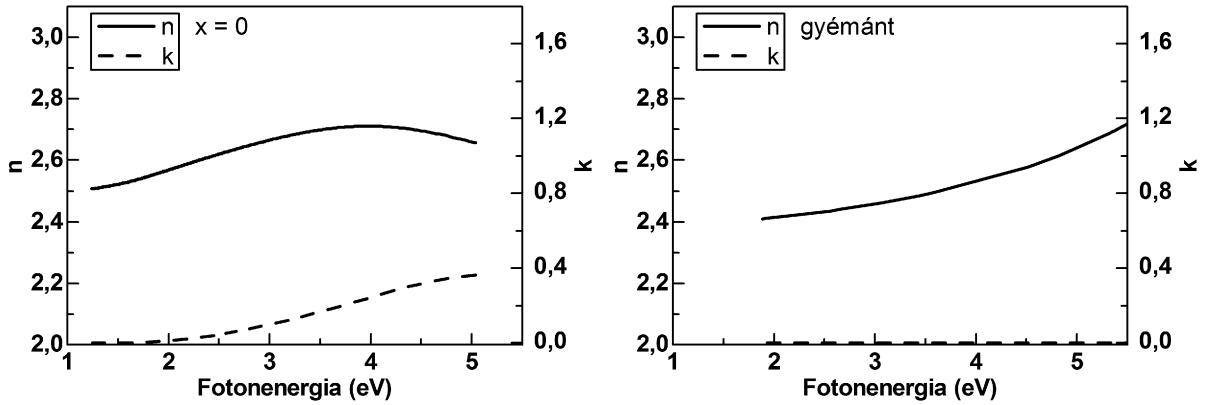
42. ábra: A rétegek tiltottsáv-szélessége az x Si/C arány függvényében (■). Az üres szimbólumok mutatják a gyémánt [59] (◊), az üvegszerű szén (SIGRADUR G, Δ), a 6H-SIC [127, 128] (□) és a kritályos szilícium (○) tiltottsáv-szélességét. A gyémánt és a SiC esetében a bemutatott tiltottsáv-szélesség értékek az indirekt megengedett átmenetekhez tartoznak. A folytonos vonal a tendenciát mutatja.

A sűrűséghez hasonlóan a tiltottsáv-szélesség is folyamatosan változik az összetétel változásával. A szénből készült vékonyréteg (x = 0) nagy tiltottsáv-szélességgel (~1,7 eV) rendelkezik. Némi szilícium hozzáadásával a tiltottsáv-szélesség drasztikusan megváltozik, csökkenni kezd, míg $x \approx 0{,}2$ Si/C aránynál egészen nullára esik az értéke. Figyelembe véve, hogy ezek a rétegek főleg szénből állnak, a nulla tiltottsáv-szélesség grafitos jellegre utal. További szilícium beépülésével a tiltottsáv-szélesség emelkedik. x = 1 körül ~1,8 eV értéket vesz fel, és nem változik jelentősen, míg az összetétel eléri a legnagyobb szilícium tartalmat.

A rétegek sűrűségében és tiltottsáv-szélességében látott változások alapján négy jellemző összetétel-tartomány különíthető el: az első tartozik a tiszta szén összetételhez ($x \approx 0$), a második a kis szilícium tartalomhoz ($x \approx 0{,}2$), a harmadik az azonos szén-szilícium tartalomhoz ($x \approx 1$), míg a negyedik a nagy szilícium tartalomhoz ($x \approx 20$). A további – részletesebb – vizsgálatokhoz ezekből a tartományokból választottam ki egy-egy jellemző mintát (így összesen négyet).

Törésmutató és extinkciós együttható

Az ellipszometriai kiértékelés legfontosabb eredményei az optikai függvények, vagyis a törésmutató és extinkciós együttható a fotonenergia függvényében. A következőkben a négy kiválasztott minta optikai függvényeit mutatom be, és összehasonlítom a sűrűségnél és a tiltottsáv-szélességnél látott tömbi anyagok optikai függvényeivel. A könnyebb összehasonlíthatóság érdekében a négy ábra közül az első három esetében (43–45. ábrák) a tengelyek skálája azonos.

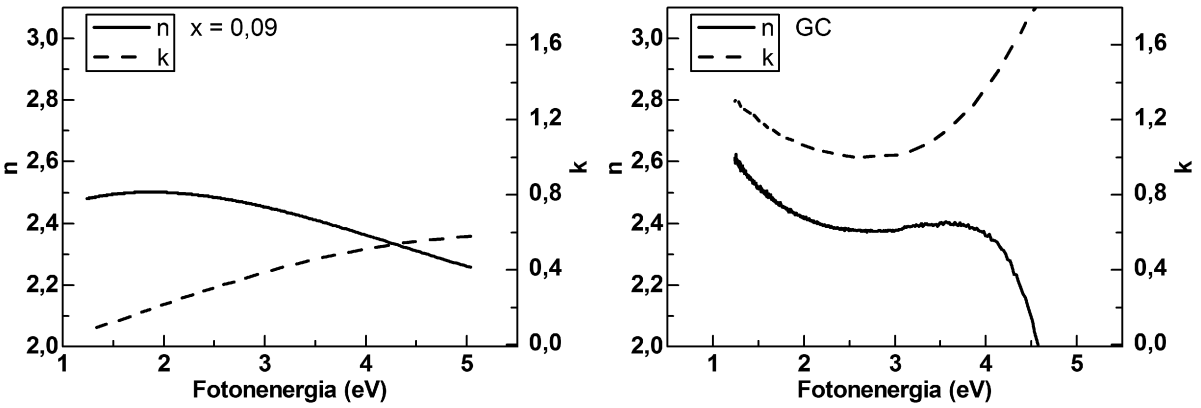


(a) (b)

43. ábra: (a) A tisztán szénből készült minta és (b) a gyémánt [76] törésmutatója (——) és extinkciós együtthatója (– –) a fotonenergia függvényében.

A tiszta szén céltárgyból készült rétegnek (43. (a) ábra) nagy törésmutatója (2,5–2,7) van a vizsgált fotonenergia tartományban, míg extinkciós együtthatója kicsi (0–0,4). Mindkét mennyiség normális diszperziót mutat a vizsgált fotonenergia tartomány legnagyobb részén,

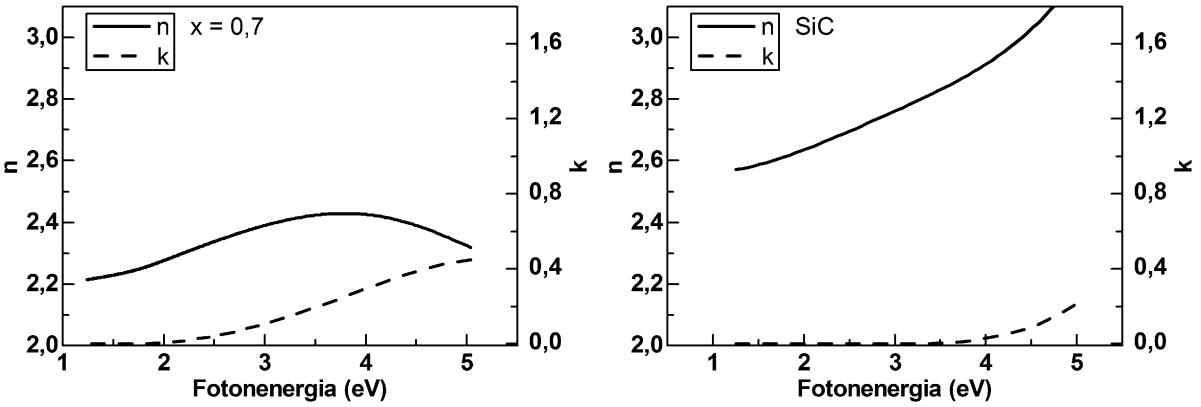
vagyis értékük növekszik növekvő fotonenergiával. Csupán a törésmutató esetén látható enyhe csökkenés 4 eV fölött. Mivel ez a réteg főleg szénatomokból áll, ezért kézenfekvő az optikai függvényeit a tömbi szén változatok – úgymint gyémánt, grafit vagy üvegszerű szén – optikai függvényeihez hasonlítani. A 43. (b) ábrán a gyémánt [76], míg a 44. (b) ábrán az üvegszerű szén optikai adatait ábrázoltam. Látható, hogy a minta optikai függvényei a kettő közül a gyémántéihoz hasonlítanak. Az értékek és a diszperzió is hasonló, eltekintve attól, hogy a rétegnek van némi abszorpciója 2 eV felett.



(a) (b)

44. ábra: (a) Az x = 0,09 Si/C arányú minta és (b) az üvegszerű szén törésmutatója (——) és extinkciós együtthatója (— —) a fotonenergia függvényében.

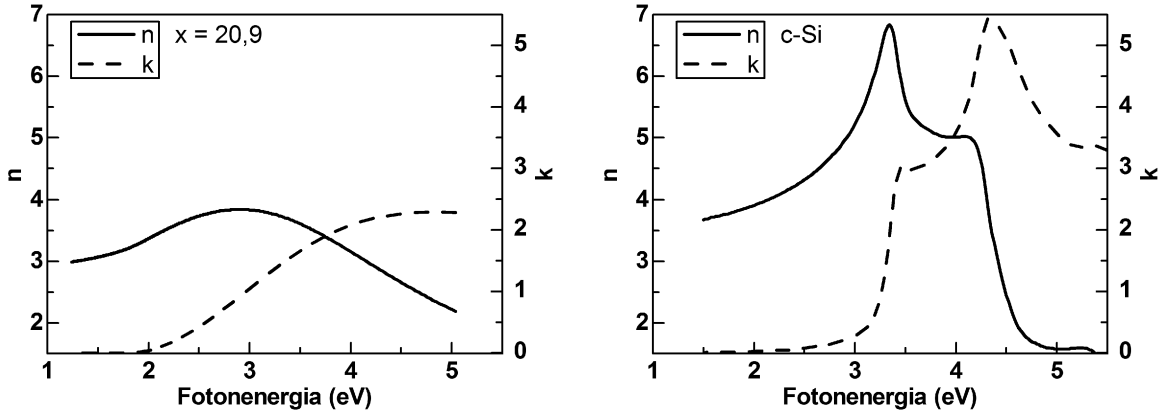
A 44. (a) ábra mutatja, milyen drasztikus hatása van az optikai függvényekre, ha a mintába kevés szilíciumot keverünk. A törésmutató diszperziója anomálissá válik: n a 2,2–2,5 értékek között maradva csökken a növekvő fotonenergiával. Az extinkciós együttható is jelentősen megváltozik: megnő az abszorpció alacsony fotonenergiákon és k értéke 0,1 és 0,6 között változik. Összevetve ezeket a görbéket az üvegszerű szén optikai függvényeivel (44. (b) ábra), hasonlóság fedezhető fel a törésmutató diszperzió jellegében. Az üvegszerű szén is anomális diszperziót és magas abszorpciót mutat a vizsgált fotonenergia tartományban.



(a) (b)

45. ábra: (a) Az x = 0,7 Si/C arányú minta és (b) a szilícium-karbid [76] törésmutatója (——) és extinkciós együtthatója (— —) a fotonenergia függvényében.

Közelítve a sztöchiometrikus Si/C arányhoz, x = 0,7-nél (45. (a) ábra) a görbék tovább változnak. A törésmutató diszperziója 4 eV alatt ismét normálissá válik, és a törésmutató értéke is csökken valamelyest (2,2–2,4). Az extinkciós együttható görbe hasonló a legnagyobb széntartalmú rétegnél látott görbéhez, k érteke nulla alacsony fotonenergián, és számottevő abszorpció ($k \approx 0{,}4$) csak magas fotonenergiákon jelentkezik. A réteg összetétele alapján a legközelebbi tömbi anyag a szilícium-karbid. Ennek az anyagnak is alacsony abszorpciója van, és a törésmutatója normális diszperziót mutat a vizsgált fotonenergia tartományban (45. (b) ábra [76]). Közel sztöchiometrikus, porlasztással alacsony hőmérsékleten előállított SiC esetén hasonló törésmutató értékeket publikáltak [101].



(a) (b)

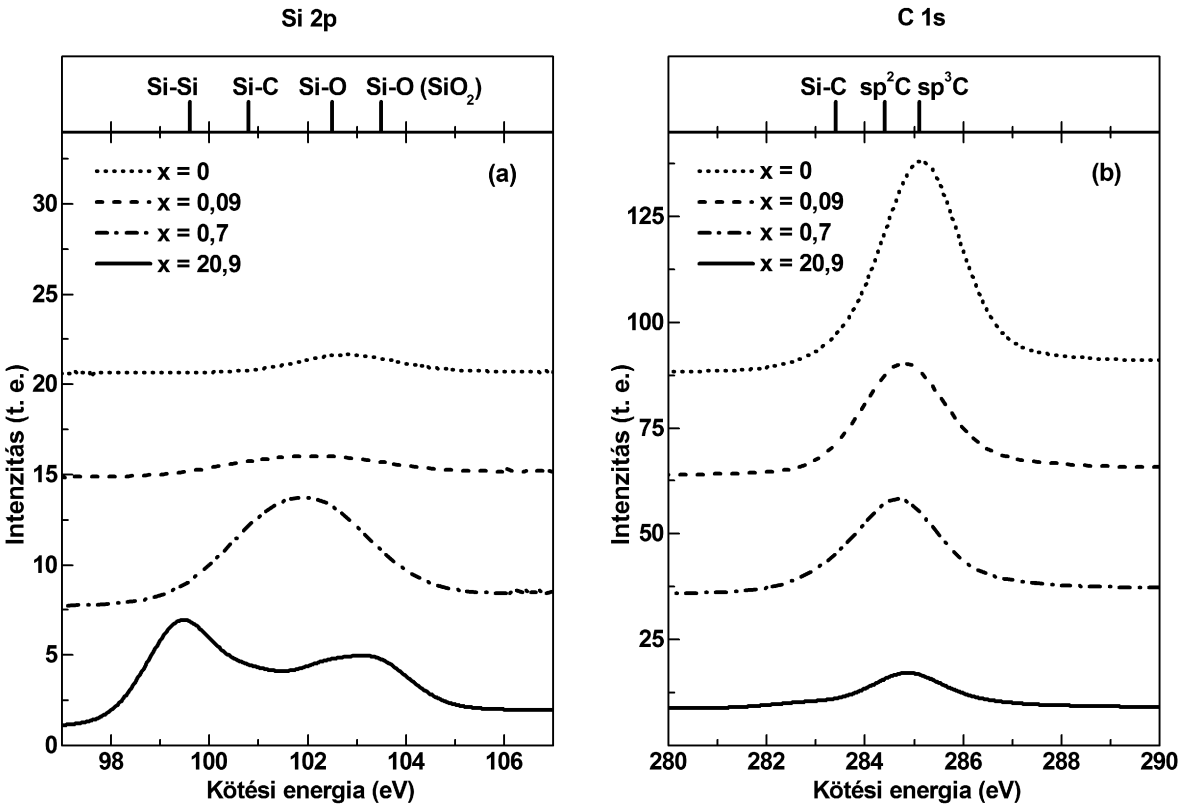
46. ábra: (a) Az x = 20,9 Si/C arányú minta és (b) a kristályos szilícium [76] törésmutatója (——) és extinkciós együtthatója (— —) a fotonenergia függvényében.

Ahogy tovább nő a rétegek szilíciumtartalma és a szilícium válik a fő összetevővé, a törésmutató értékek nőnek, és a normális diszperzió tartománya már csak 3 eV-ig tart (46. (a) ábra). Továbbá az extinkciós együttható értéke jelentősen megnő és eléri a 2,2-t magas fotonenergiákon. Mindkét mennyiség maximuma azon a fotonenergián van, ahol a kristályos szilícium esetében (46. (b) ábra [76]), ugyanakkor az értékek kisebbek, és a maximumok nem olyan élesek. (Az előző fejezetek alapján tudjuk, hogy az amorf szilícium optikai függvényeinek diszperziója hasonlít a 46. (a) ábrán látható görbékhez, azonban a vékonyrétegeken mért görbéket konzekvensen mindig a kristályos módosulathoz hasonlítottam.)

4.3.2.4 A rétegek kötésszerkezete

A négy kiválasztott réteg kötésszerkezetének vizsgálatához az XPS módszert használtam. A 47. ábra mutatja a négy réteg XPS spektrumának Si 2p (a) és C 1s (b) csúcsát. A különböző görbék a különböző összetételekhez tartoznak. Első pillantásra látszik, hogy a szilícium

tartalom növelésével a spektrum jelentős változásokon megy keresztül: megjelenik a Si 2p csúcs, míg a C 1s csúcs eltűnik.



47. ábra: A négy tipikus réteg XPS spektrumának (a) Si 2p és (b) C 1s csúcsa. Az intenzitásokat eltoltam, hogy a különböző rétegekhez tartozó görbék könnyebben összevethetők legyenek. Az ábra felső része az irodalom alapján szóba jöhető kötéstípusok pozícióját szemlélteti [35, 57, 129, 130-135].

A tisztán szénből készült réteg (·····) alacsony Si 2p csúccsal rendelkezik (47. ábra (a)), míg a C 1s csúcs ennél a rétegnél a legerősebb (47. ábra (b)). A szilícium csúcs helyzete és intenzitása egy kevés szilícium-oxid szennyeződésre utal a réteg felszínén [57]. (Mivel szilícium nem szerepelt a céltárgyban, ezért a szennyeződés a vákuumkamrában történt korábbi Si PLD kísérletekből származhat. A szilícium lézeres lepárologtatása megtörténhet a lézerfényt beengedő ablakról, illetve a nagyenergiájú szénplazma a kamra falából üthet ki korábban lerakódott szilícium atomokat. Ez a jelenség is mutatja az XPS rendkívüli érzékenységét.) A C 1s csúcs helyzete (285,1 eV) és intenzitása arra utal, hogy a réteg kötésszerkezetében az sp^3 hibridizációjú C-C kötések vannak túlsúlyban [35, 130].

Az *x* Si/C arányt 0-ról 0,09-re növelve a C 1s csúcs alacsonyabb kötési energiák felé tolódik el (47. ábra (b), - - -). Az eltolódást sp^2 hibridizációjú C-C vagy Si-C kötések megjelenése okozhatja, melyek kötési energiája 284,4 eV [131] illetve 283,4 eV [129, 132]. Azonban a Si-C kötések mennyisége nem lehet jelentős, mivel a megfelelő Si 2p csúcs (100,8 eV-nál [129], 47. ábra (a)) intenzitása alacsony marad. Ezért döntően a megjelenő sp^2-es C-C kötések okozzák a C 1s csúcs eltolódását.

Ahogy az *x* Si/C arány eléri a 0,7-et, a C 1s csúcs XPS spektruma ((47. ábra (b), **–·–**) kiszélesedik, és némileg aszimmetrikussá válik, míg a Si 2p csúcs intenzitása jelentősen megnő (47. ábra (a)). A C 1s csúcs aszimmetrikus kiszélesedését Si-C kötések jelenléte okozhatja, amelyek kötési energiája 283,4 eV [129, 132]. A széles Si 2p csúcs helyzete (~100–104 eV) két kötéstípus jelenlétére enged következtetni. Ezek a Si-C (100,8 eV) és Si-O (102,5 eV) kötések [35, 129]. Ugyanakkor az, hogy a csúcs ilyen széles, de nincs finomszerkezete, arra utal, hogy a mintában C, Si és O atomok között létrejött összetett kötési környezet van jelen. A Si-C kötések Si_xC ($x < 0,4$) formában lehetnek, míg a Si-O kötések egy része C-Si-O szerkezetekhez kötődhet [132, 133].

A legnagyobb szilícium tartalmú réteg XPS spektrumában (**——**) csupán csekély intenzitású C 1s csúcsot láthatunk (47. ábra (b)), míg a Si 2p csúcs két komponensre bontható (47. ábra (a)). Az első 99,6 eV-nál a Si-Si kötések [134, 135], míg a második 103,5 eV-nál a SiO_2-höz tartozó Si-O kötések következménye [57]. Az intenzitás a két csúcs között nem esik nullára, ami Si-C vagy Si-C-O kötések valószínű jelenlétére utal [132, 133].

4.3.2.5 A rétegek szerkezetének és fizikai tulajdonságainak elemzése

Az eredmények alapján a négy tipikus összetétel tartomány a következőképpen jellemezhető.

Gyémántszerű szén tartomány

A tisztán üvegszerű szénből készült rétegnek van a legnagyobb sűrűsége a rétegek között. Nagy tiltottsáv-szélesség és törésmutató, valamint kicsi abszorpció jellemzi, az optikai függvényei hasonlítanak a gyémántéihoz. Az XPS szerint főleg sp^3 hibridizációjú szén atomokból épül fel. Ezen tulajdonságai alapján a réteg gyémántszerű szén rétegnek mondható. A következtetés helyességét tovább erősíti, hogy a réteg olyan kísérleti körülmények között készült, amelyek az irodalom szerint DLC rétegeket eredményeznek [60, 113]. A réteg sűrűsége közel esik a gyémánt sűrűségéhez, és a nagy tiltottsáv-szélesség jellemző a DLC rétegekre [113, 79]. A DLC rétegek főként sp^3 hibridizációjú szénatomokból állnak, ezért az észlelt alacsony *k* értékek és a normális törésmutató diszperzió annak a következménye, hogy ezek az atomok 6,5 eV-nál nagyobb fotonenergián abszorbeálnak csupán [59]. Mivel azonban a réteg amorf és nem kristályos, ezért a gyémántra jellemző abszorpciós csúcsok kiszélesednek [60]. Ez magyarázza, hogy miért van már a látható tartományban kis kezdődő abszorpció. A nagy törésmutató értékek jó összhangban vannak az irodalomban publikált eredményekkel [59, 60, 113].

Grafitszerű tartomány

A kis szilíciumtartalmú rétegek (x = 0,1–0,3) sűrűsége kisebb, mint a DLC rétegé. Tiltottsáv-szélességük nulla vagy közel nulla, és így kis fotonenergián nagyobb az abszorpciójuk, valamint anomális a törésmutató diszperziójuk. Főleg sp^2 hibridizációjú szénatomokból épülnek fel. Ezek a tulajdonságok egyöntetűen arra utalnak, hogy a rétegek grafitszerűek.

A grafitszerű anyagokban előforduló sp^2-es szénatomoknak két abszorpciós sávjuk van, az első a látható tartományban 5 eV alatt a π-π^* átmenetek miatt, míg a második 5 eV felett a σ-σ^* átmenetek következményeként [59]. A rétegeim erősebb abszorpcióját a vizsgált fotonenergia tartományban és nulla tiltottsáv-szélességét a jelen lévő π-π^* átmenetek okozzák. Továbbá a π-π^* átmenetek helye (~4,5 eV [104]) magyarázza a törésmutató anomális diszperzióját, mivel anomális diszperzió mindig abszorpciós sávok közelében jelenik meg. A törésmutató értékek jellemzőek az sp^2 hibridizációjú szénből álló anyagokra, mint a grafit [136] vagy az üvegszerű szén. Az alacsony tiltottsáv-szélesség jellemző a grafitos kötésekkel rendelkező rétegekre [39]. A rétegek grafitos jellegét tovább erősíti a sűrűségben ezen az összetétel tartományon megjelenő lokális minimum, mivel az összes lehetséges tömbi megfelelő közül a grafitnak van a legkisebb sűrűsége.

A réteg gyémántszerű kötésszerkezetének kis mennyiségű szilícium hatására történő átalakulása leírható a szubplantációs elmélet segítségével (lásd 1.2.2 fejezet) [59]. Az elmélet szerint a gyémántszerű kötésszerkezet kialakulásához a réteget építő ionoknak megfelelő energiájú C^+ ionokat kell tartalmaznia. Ha a céltárgy anyagában szilícium is van, az önmagában még nem kellene, hogy megváltoztassa a szén részecskék plazmabeli energiáját és így továbbra is gyémántszerű rétegeknek kellene épülniük. Azonban, ahogy azt Cleayssens és munkatársai kimutatták [137], az általam használt energiasűrűség tartományban (6–7 J/cm^2) a Si ionok plazmabeli energiája jóval nagyobb, mint a C ionoké. Következésképpen a Si ionok okozhatják a réteg felszínének melegedését, és így a réteg grafitizálódását. Meg kell jegyezni, hogy a nagyobb Si atomok beépülése a szén mátrixba lokális sűrűségcsökkenéshez vezet a Si atomokhoz kapcsolódó C atomok környezetében. Ez a körülmény is befolyásolhatja a környező szénatomok között kialakuló kötésszerkezetet.

Szilícium-karbid szerű tartomány

x = 1 Si/C arány környékén a rétegek sűrűsége a DLC réteg és a grafitszerű rétegek sűrűsége közé esik, nagy a tiltottsáv-szélesség és így alacsony fotonenergiákon nincs

abszorpció. A C 1s csúcs kisebb kötési energiák felé tolódása a Si-C kötések megjelenését mutatja. Ezen eredmények alapján a rétegek szilícium-karbid szerű tulajdonságokat mutatnak.

Ugyanakkor a rétegek nem csak Si-C kötéseket, hanem Si-O és sp^2 hibridizált C-C kötéseket is tartalmaznak (47. ábra); a réteg törésmutatója 4 eV fölött anomális diszperziót mutat, míg a szilícium-karbid törésmutatója az egész látható tartományban normális diszperziójú (45. ábra (a)). Továbbá a rétegeknek nagyobb az abszorpciója (45. ábra (b)) és így kisebb a tiltottsáv-szélessége (42. ábra), mint a szilícium-karbidnak. A Si-C és Si-O kötéstípusok csak nagy fotonenergián abszorbeálnak, ez magyarázza az alacsony energiákon mért zéró extinkciós együtthatót. Ha azonban figyelembe vesszük a magas törésmutatót (~2,4), akkor a Si-C és Si-O kötéstípusok közül a Si-C kötések jelenléte a kézenfekvőbb, mert a Si-O tartalmú anyagok törésmutatója alacsony (~1,5) [76]. A magas törésmutató, és hogy az XPS felületi technika (csupán a felszín pár nm-es rétegét vizsgálja) együttesen azt sugallják, hogy a Si-O kötések inkább a felszín közelében vannak, míg a Si-C kötések az egész rétegben előfordulnak. A 4–5 eV környékén látott abszorpció és így a 4 eV fölött látott anomális törésmutató diszperzió az sp^2 hibridizációjú C-C kötések hatása.

Amorf szilícium tartomány

A tisztán szilíciumból leválasztott rétegnek van a legkisebb sűrűsége, nagy a tiltottsáv-szélessége, nagy az abszorpciója 2 eV fölött, nagy a törésmutatója, és főként Si-Si kötésekből épül fel. Ezek alapján a réteg amorf szilíciumnak mondható.

Az XPS spektrumok Si-Si és Si-O kötések jelenlétét mutatták ki (47. ábra (a)). Továbbá az n és k görbéken látható maximumok ugyanazon a helyen vannak, ahol a kristályos szilícium esetében (46. ábra), csak az értékek kisebbek, és a maximumok nem annyira élesek. Ezek az értékek az irodalom [76] és a korábban bemutatott eredményeim (19. ábra, 33. ábra) szerint jellemzőek az amorf szilíciumra. Ez az optikai viselkedés az XPS eredményeivel összhangban arra utal, hogy ez a réteg amorf szilíciumból áll. A következtetést tovább erősíti, hogy a réteg sűrűsége kisebb, mint a kristályos szilícium sűrűsége, ami szintén jellemző az amorf szilícium rétegekre [29].

4.4 A Tauc–Lorentz- és Gauss-modellek összehasonlítása a Si_xC rétegek ellipszometriáján keresztül

Ebben a fejezetben a Si_xC minták részletes ellipszometriai vizsgálatát mutatom be. Az ellipszometriai vizsgálatok elsődleges célja természetesen a minták optikai tulajdonságainak és azok összetételtől való függésének meghatározása volt. Ezt, és az elért eredményeket láthattuk az előző fejezetben. Ugyanakkor, mivel a minták összetétele tág határok között változik, ezért egy olyan mintasor állt rendelkezésemre, amelyben a minták mikroszkopikus és optikai tulajdonságai széles tartományban változnak. Ez lehetővé tette, hogy az alkalmazott ellipszometriai modellt részleteiben is megvizsgáljam, vagyis azt, hogy hogyan viselkednek a modell paraméterei ebben a széles összetétel tartományban. Két oszcillátor modellt, a Tauc–Lorentz- és a Gauss-modelleket használtam. A paraméterek összetételtől való függése mellett vizsgáltam azok érzékenységét is, illetve kapcsolatukat az ε_2 görbe tényleges paramétereivel (pozíció, szélesség, görbe alatti terület). A fejezet végére választ kapunk arra a kérdésre is, miért a Tauc–Lorentz-modellt használtam végül a minták optikai tulajdonságainak meghatározásakor.

4.4.1 Az alkalmazott ellipszometriai modellek

A méréseket leíró ellipszometriai modell három rétegből állt: szilíciumhordozó, Si_xC réteg és felületi érdesség. A Si_xC rétegek optikai diszperzióját leíró oszcillátor modellben vagy Tauc–Lorentz- (TL) vagy Gauss- (G) oszcillátort használtam (48. ábra). A közös oszcillátor paraméterek jelölésében az irodalomban megszokottól eltérően azonos betűket használtam: amplitúdó (A), pozíció (E_n), szélesség (B). A dolgozatomban egységesen ezt a jelölést használom (lásd 1.2.2 fejezet). A Tauc–Lorentz-oszcillátornál szereplő további paraméter a tiltottsáv-szélesség (E_g).

2 Felületi érdesség (EMA)	3,96 nm
1 Si_xC réteg (TL + Sellmeier-modell)	57,88 nm
0 Szilíciumhordozó	1 mm

(a)

2 Felületi érdesség (EMA)	4,3 nm
1 Si_xC réteg (G + Sellmeier-modell)	59,55 nm
0 Szilíciumhordozó	1 mm

(b)

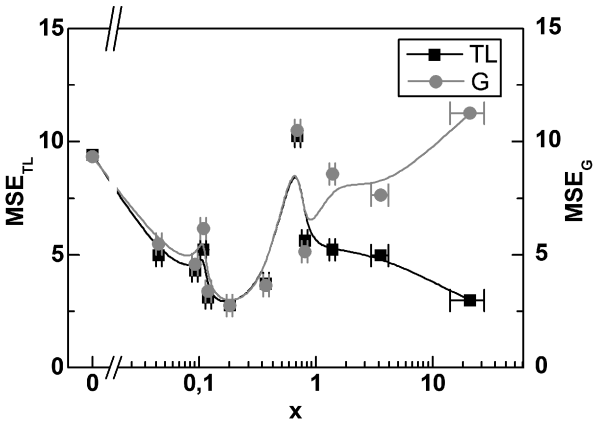
48. ábra: A Si_xC rétegek leírásához használt kétféle ellipszometriai modell. A feltüntetett vastagságértékek az x = 0,37 Si/C arányú mintára vonatkoznak.

Mivel a rétegek szénalapú anyagok, így a modellben a szén kötésszerkezete miatt figyelembe kellett vennem az esetleges vizsgált fotonenergia tartományon kívüli (5 eV feletti [59]) abszorpciót is. Ezt az abszorpciót a modellben egy 11 eV-nál elhelyezett nullaszélességű oszcillátor (Sellmeier-modell) amplitúdójának (A^*) illesztésével vettem figyelembe. Azért, hogy nehogy összekeverjük az oszcillátor modell amplitúdó paraméterével, az A^* paramétert

külső amplitúdónak neveztem el. (Az elnevezés arra utal, hogy egy tartományon kívüli oszcillátor amplitúdójáról van szó.) A kiértékelés során az oszcillátor paraméterek mellett a réteg és a felületi érdesség vastagságára is illesztettem. A globális minimum elérése érdekében globális rács keresést használtam.

4.4.2 Az illesztés jósága

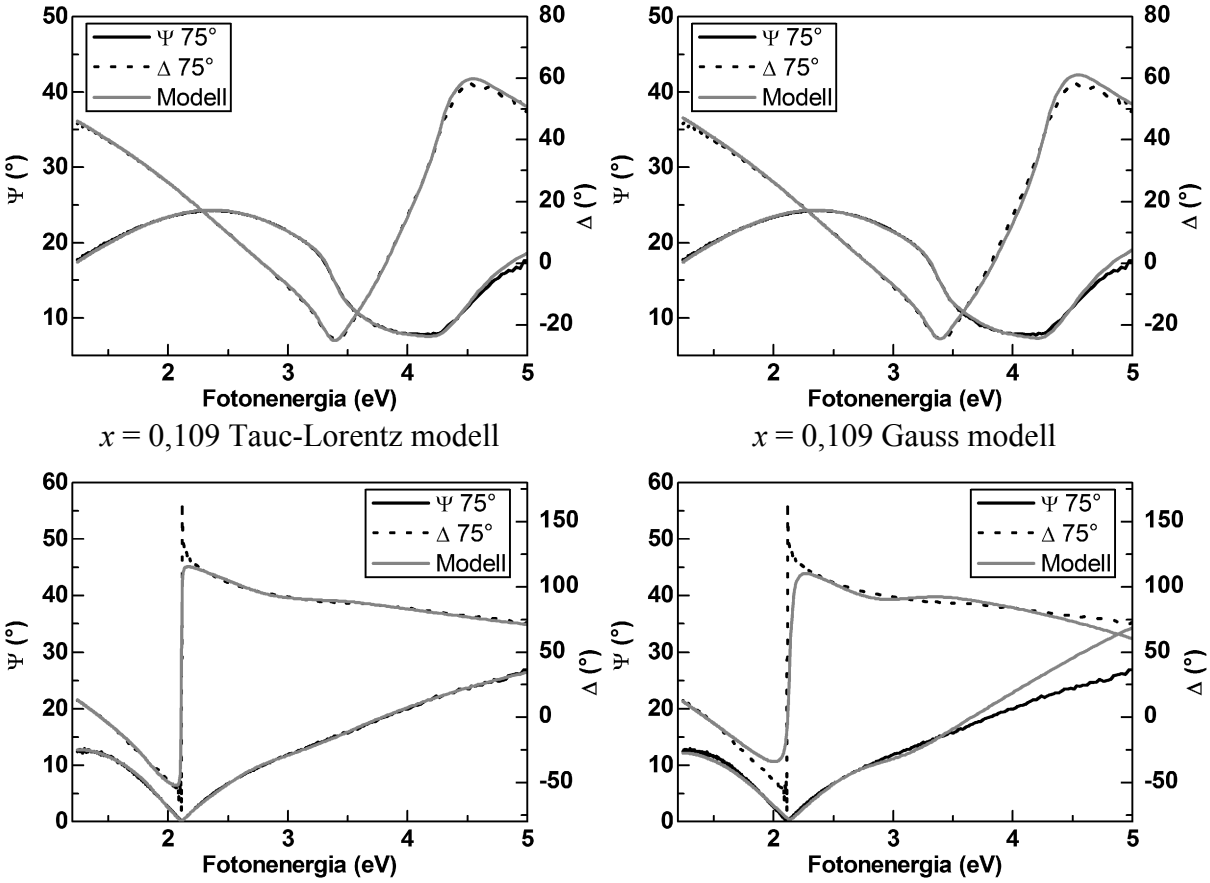
Mind a 12 minta esetében elvégeztem az ellipszometriai mérések illesztését mindkét oszcillátor modellel. Az illesztések jóságát jellemző MSE értékeket a 49. ábrán mutatom be az *x* Si/C arány függvényében.



49. ábra: A TL (■) és a G (●) alapú diszperziós modellekkel végzett illesztések MSE értékei a Si/C arány (*x*) függvényében. A folytonos vonalak a tendenciákat mutatják.

Az eredmények azt mutatják, hogy a két modellel közel azonos minőségű illesztést lehet elérni $x \approx 1$ Si/C összetétel arányig. A nagyobb szilíciumtartalmú rétegek modellezésénél a TL modell MSE értékei 5 alatt maradnak, viszont a G modellnél az illesztés romlását tapasztaltam.

Az 50. ábra példaillesztéseket mutat két jelentősen eltérő összetételű minta esetére mindkét oszcillátorral. (Az illesztéseket a négy beesési szögre párhuzamosan végeztem, de az ábrán az áttekinthetőség kedvéért csak a 75° beesési szöghöz tartozó adatokat ábrázoltam.) Jól láthatóan alacsony *x* értéknél a két modell hasonló illesztéseket ad, míg nagy *x* esetén a Gauss-modell pontatlanabbul írja le a mért görbéket. A spektrumokból kitűnik, hogy az illesztés legjobban a magas fotonenergiákon (UV irányban) romlik el. A magas szilíciumtartalmú mintáknál tapasztalt különbség okát a későbbi, külső amplitúdóról szóló fejezetben vizsgálom meg.



x = 0,109 Tauc-Lorentz modell

x = 0,109 Gauss modell

x = 20,9 Tauc-Lorentz modell

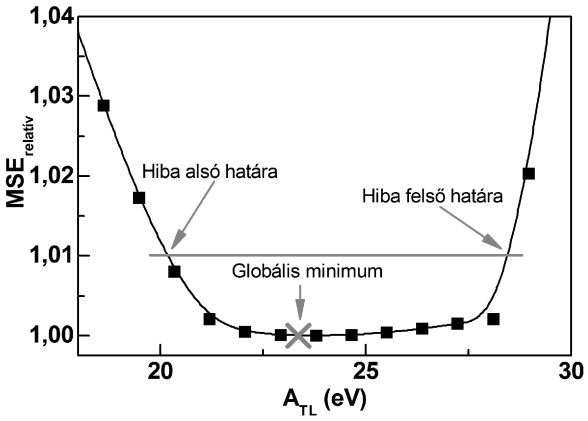
x = 20,9 Gauss modell

50. ábra: 75° beesési szögön mért *Ψ* és *Δ* spektrumok, valamint a rájuk illesztett TL és G modellből származó modellspektrumok két jelentősen eltérő összetételű minta esetén.

4.4.3 Az oszcillátor paraméterek érzékenység vizsgálata

A következő alfejezetekben az oszcillátor paraméterek összetételfüggését fogom bemutatni. Az ábrákon szereplő paraméterhibákat egy részletes paraméter érzékenység és paraméter csatolás analízis eredményeiből számoltam ki. Ennek során egyenként minden paraméternél kijelöltem egy tartományt a globális minimumhoz tartozó paraméterérték környezetében, majd a tartományt beosztottam egyenlő lépésközzel. Ezután az így kapott paraméter értékeken végighaladva illesztettem a többi paraméterre. Az eredményül kapott MSE értékeket feljegyeztem, és azokat a paraméter értékeket ábrázoltam hibasávként, melyeknél az MSE értéke 1%-al volt magasabb, mint a globális minimumhoz tartozó MSE érték. A módszert illusztrálandó az 51. ábrán az x = 0,37 Si/C összetétel arányú minta TL modelljéhez tartozó amplitúdó (A_{TL}) paraméter fenti módszerrel kapott relatív MSE értékeit ábrázoltam. Az adott A_{TL} értéknél végzett illesztés MSE-jének és a globális minimumhoz tartozó MSE értékének hányadosaként definiálom a relatív MSE értéket. A fentebb említett 1 %-os eltérés 1,01 relatív MSE-nek felel meg. Így a görbe y = 1,01 értékéhez tartozó x

helyek jelentik az adott paraméter hibasávjának alsó és felső határát. Az ábrán szürke X-el jelöltem a globális minimumot.



51. ábra: Példa az oszcillátor paraméterek hibájának meghatározására. Az ábra az x = 0,37 Si/C összetétel arányú minta TL modelljéhez tartozó amplitúdó (A_{TL}) paraméterhez tartozik.

Az ezzel a módszerrel kapott hibatartomány mérete jelzi, hogy az illesztés mennyire érzékeny az adott paraméterre. Nagy paraméterhiba arra utal, hogy a paraméter feltehetően korrelál egy másik paraméterrel (vagy többel), és ezért az illesztés kevésbé érzékeny rá [138]. A nagy hibasávok további oka lehet, hogy a minta abszorpciós sávjai szélesebbek, mint a mért fotonenergia tartomány. Ebben az esetben ugyanis az abszorpciós sávot leíró oszcillátor is szélesebb, mint a mért fotonenergia tartomány, így az oszcillátort leíró paraméterek bizonytalansága megnő.

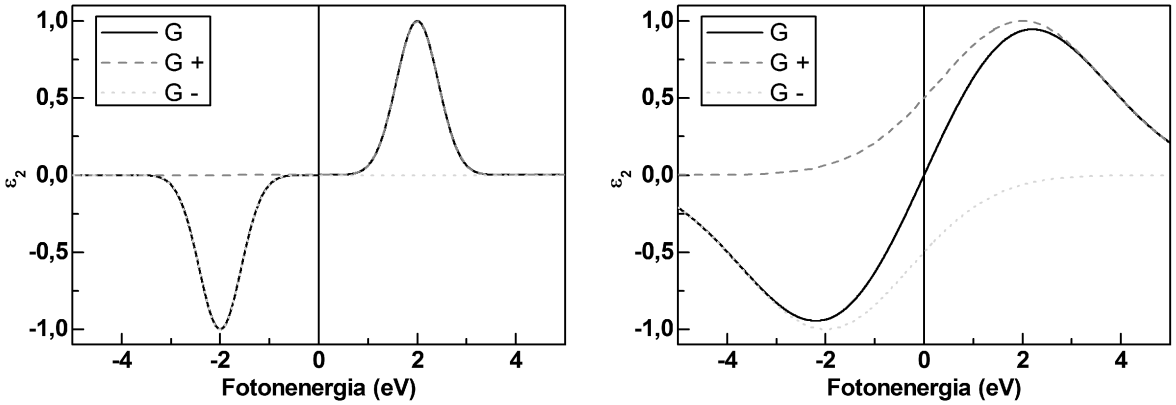
4.4.4 A paraméterek jelentése

A következőkben a két oszcillátor modell közös paramétereit hasonlítom össze. Mivel az oszcillátorok általában valamilyen abszorpciós sávot modelleznek, ezért kézenfekvő az oszcillátor helyzetét az abszorpciós sáv helyzetével, az oszcillátor magasságát az abszorpció erősségével és az oszcillátor szélességét pedig az abszorpciós sáv szélességével azonosítani. Először a TL és G modellek matematikai elemzését végeztem el. Ennek során vizsgáltam azt, hogy a fenti kézenfekvő feltételezések teljesülnek-e, azaz, hogy a modell paraméterek és az ε_2 függvény tényleges paraméterei (maximum helye, félértékszélesség, görbe alatti terület) milyen kapcsolatban vannak. A kapott számítási eredmények értelmezése gyakran nem triviális, a megfelelő függvények ábrázolásával mégis sikerült általánosabb következtetéseket is levonnom. Majd a munkám során azt is megvizsgáltam, hogy a modellparaméterek és az ε_2 görbe paramétereinek megfeleltetése milyen esetekben helytálló az általam vizsgált mintákra.

4.4.4.1 Az oszcillátorok pozíciója és szélessége

Egy oszcillátor pozíció paraméterét kézenfekvő úgy kezelni, hogy az megadja az oszcillátor által leírt abszorpciós sáv maximumának helyét. A következőkben a két modell matematikai formuláit felhasználva megvizsgáltam, hogy mennyire helytálló ez a feltételezés. Az oszcillátor pozíció paramétere adott, míg az abszorpciós sáv maximumának helye tulajdonképpen az a fotonenergia, ahol az oszcillátor által megadott ε_2 görbének maximuma van. Ezt a mennyiséget E_{max}-al jelöltem.

Elsőként tekintsük a Gauss-oszcillátort. A (12) definíció szerint a modell két Gauss-görbe összegéből áll elő. A két összetevő csupán előjelben tér el: az egyik E_{n_G} pozíciónál helyezkedik el pozitív amplitúdóval, míg a másik $-E_{n_G}$ pozíciónál negatív amplitúdóval. A két összetevőt és az összegüket az 52. ábrán szemléltetem kétféle oszcillátor szélesség esetében. Az ellipszometriai munka során természetesen csak pozitív fotonenergia fordulhat elő, így az oszcillátornak csak ezt a részét használjuk. Az ábra alapján világos, hogy ezt a részt alapvetően a pozitív pozíciójú összetevő határozza meg. Kis oszcillátor szélesség esetén a negatív összetevőnek gyakorlatilag nincs hatása (52. ábra (a)), viszont nagy oszcillátor szélességnél már befolyásolja az eredő görbe alakját (52. ábra (b)). Mivel az összetevők egyenként Gauss-görbék, ezért azok maximumának helye minden esetben megegyezik pozíciójukkal. Az eredő görbére viszont ez már nem igaz, vagyis annak maximuma nem esik egybe a pozitív összetevő pozíciójával. Az 52. (b) ábrán szemmel látható ez az eltolódás.



(a) B_G = 1 eV (b) B_G = 4 eV

52. ábra: A Gauss-oszcillátor (——) és annak pozitív (– – –) illetve negatív (- - - -) amplitúdójú összetevője kétféle oszcillátor szélesség esetén. Az oszcillátorok többi paramétere megegyezik: E_{n_G} = 2 eV, A_G = 1. (Az ellipszometriai munka során az oszcillátornak természetesen csak a pozitív energiás részét használjuk.)

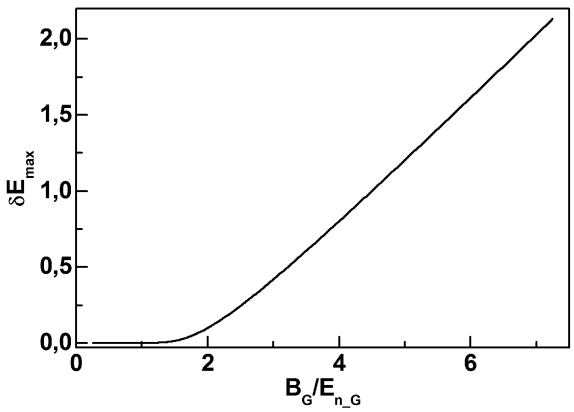
Az eltolódás mértékének megállapításához megvizsgáltam az oszcillátor matematikai formuláját. A számolások a Mathcad matematikai programmal történtek. Mint tudjuk, egy függvénynek azon a helyen van szélsőértéke, ahol az első deriváltja nulla. Így a formulát differenciáltam a fotonenergia szerint, és numerikus számolással megkerestem a kapott

függvény zérushelyét különböző oszcillátor paraméterek esetén. A maximumhelyek oszcillátor pozícióhoz viszonyított relatív eltolódását a következő összefüggéssel számoltam:

$$\delta E_{\max} = \frac{E_{\max}}{E_n} - 1, \tag{22}$$

ahol E_{max} a derivált függvény zérushelye (vagyis az ε_2 görbe maximumának helye), E_n pedig az oszcillátor pozíciója. Az eredmények szerint a maximum eltolódása nem függ az oszcillátor amplitúdójától, hanem csak az oszcillátor pozíciójától és szélességétől: azok egymáshoz viszonyított aránya határozza meg a maximum relatív eltolódását[2].

A kapott eredményt az 53. ábra mutatja, ahol a Gauss-oszcillátor maximumhelyének relatív eltolódását ábrázoltam az oszcillátor szélesség és pozíció hányadosának függvényében. A görbe menetéből azt látjuk, hogy a relatív eltolódás kis szélesség/pozíció arány esetén a legkisebb. Vagyis egy fix oszcillátor pozíciót feltételezve minél kisebb az oszcillátor szélessége, annál közelebb van az oszcillátor maximumhelye annak pozíciójához.

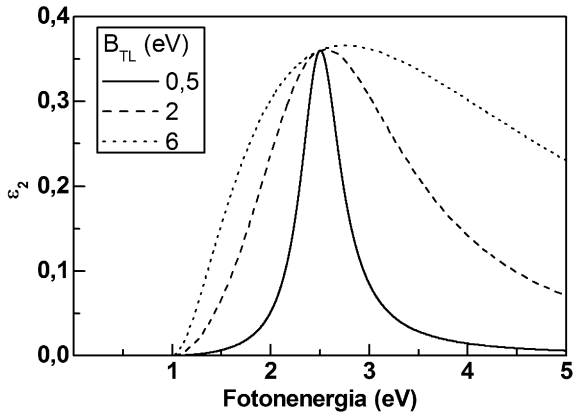


53. ábra: A Gauss-oszcillátor maximumhelyének relatív eltolódása az oszcillátor szélesség és pozíció hányadosának függvényében.

A Tauc–Lorentz-oszcillátor vizsgálatát hasonlóan végeztem, mint a Gauss-oszcillátorét. A modell (11) definíciójából kitűnik, hogy a tiltottsáv-szélesség (E_g) egy fontos paraméter: E_g-nél kisebb fotonenergián az oszcillátor értéke mindig nulla. Ezért a függvény vizsgálatát a tiltottsáv-szélesség feletti tartományon végeztem. Az 54. ábrán három különböző szélességű oszcillátort mutatok be. Az oszcillátorok pozíciója és tiltottsáv-szélessége azonos. Az oszcillátor alakja láthatóan aszimmetrikus, és az aszimmetria növekszik a szélesség növekedésével. Az oszcillátor maximuma is eltolódik ennek megfelelően. Az ábra alapján

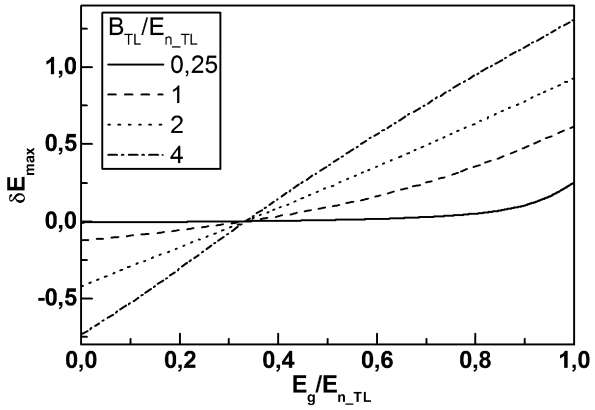
[2] A Gauss-oszcillátort bevezető publikáció [82] közöl egy iterációs formulát a Gauss-oszcillátor maximumhelyének meghatározására a paraméterek ismeretében. Az iterációs formulából is látható, hogy a maximum eltolódása nem függ az amplitúdótól, ugyanakkor a másik eredményem (miszerint a szélesség és a pozíció egymáshoz viszonyított aránya határozza meg a maximum relatív eltolódását) nem olvasható ki belőle azonnal. Ezért – mivel a TL modellnél mindenképpen numerikus számolásra volt szükség – a G modell esetében is ezt az utat választottam. Egy adott paramétercsoportra az iterációs formulával számolt eredmények teljes összhangban vannak az általam számolt és itt bemutatott eredményekkel.

sejthetjük, hogy a maximum helyzetére mind a szélességnek, mind a tiltottsáv-szélességnek hatása van.



54. ábra: Három különböző szélességű Tauc–Lorentz-oszcillátor. Az oszcillátorok pozíciója és tiltottsáv-szélessége azonos: E_{n_TL} = 2,5 eV, E_g = 1 eV. Az oszcillátorok amplitúdóját az összehasonlíthatóság miatt skáláztam a szélességnek megfelelően, vagyis az amplitúdók rendre: 0,5; 2 és 6 eV.

A numerikus számítások itt is azt mutatták, hogy az oszcillátor amplitúdója nincs hatással a maximum relatív eltolódására, azt a szélesség/pozíció illetve a tiltottsáv-szélesség/pozíció arányok határozzák meg. A tiltottsáv-szélesség és a szélesség hatásának bemutatására néhány megoldást az 55. ábrán mutatok be. Különböző B_{TL}/E_{n_TL} értékek esetén a maximum relatív eltolódását a tiltottsáv-szélesség/pozíció arány függvényében ábrázoltam. A legfeltűnőbb eredmény, hogy a görbék egy pontban metszik egymást. Valóban, ha E_g/E_{n_TL} = 1/3, akkor a derivált függvényből kiemelhető az (E–E_{n_TL}) tényező, amelynek megoldása $E = E_{n_TL}$. Vagyis ebben az esetben a szélesség/pozíció aránytól függetlenül az oszcillátor maximuma és pozíciója egybeesik. Ha a tiltottsáv-szélesség/pozíció arány 1/3-nál kisebb, akkor az oszcillátor maximuma az E_{n_TL} pozíciónál kisebb, míg ellenkező esetben nagyobb értékű lesz. Ha egy adott E_g/E_{n_TL} értéknél a függőleges tengely mentén haladunk, akkor az ábráról leolvashatjuk a B_{TL}/E_{n_TL} értéktől való függést: adott tiltottsáv-szélesség/pozíció aránynál az eltolódás annál jelentősebb, minél nagyobb a szélesség/pozíció arány.



55. ábra: A Tauc–Lorentz-oszcillátor maximumának relatív eltolódása (δE_{max}) a tiltottsáv-szélesség/pozíció arány függvényében. A különböző görbék különböző szélesség/pozíció arányokhoz tartoznak.

Meg kell jegyeznem, hogy az 55. ábrán látott eredmény a Lorentz-modell viselkedését is megadja, hiszen ha $E_g = 0$, akkor a Tauc–Lorentz-modell tulajdonképpen egy Lorentz-modellel egyenértékű. Ha $E_g/E_{n_TL} = 0$, akkor az oszcillátor maximuma minden esetben az E_{n_TL} pozíció alatt van, és az eltolódás annál nagyobb, minél nagyobb a szélesség/pozíció arány.

Ezeket az eredményeket összefoglalva tehát azt mondhatjuk, hogy az oszcillátorok maximumának az oszcillátor pozícióhoz képesti relatív eltolódását a szélesség/pozíció arány (TL és G modell esetén) valamint a tiltottsáv-szélesség/pozíció arány (TL modell esetén) határozza meg. Az oszcillátor maximuma akkor esik közelítőleg egybe az oszcillátor pozíciójával, ha

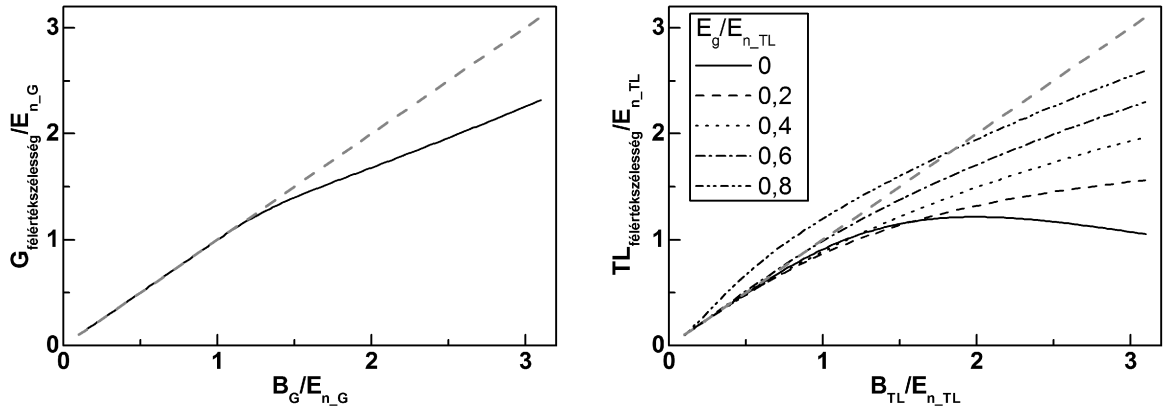
- a szélesség/pozíció arány kicsi Gauss-modell esetén,
- a szélesség/pozíció arány kicsi és a tiltottsáv-szélesség/pozíció arány 1/3 környékén van Tauc-Lorentz-modell esetén.[3]

Ettől eltérő esetekben az oszcillátorok pozíciója nem adja meg pontosan az abszorpciós sáv maximumának helyzetét.

Az oszcillátorok szélesség paraméterével kapcsolatos kezdeti feltételezésem az volt, hogy az abszorpciós sáv szélességével van közvetlen kapcsolatban. Hogy megtudjam, ez a feltételezés mennyire teljesül, megvizsgáltam a modellek formuláit. Mivel analitikus megoldást nem sikerült kapnom, ezért néhány paramétercsoport esetére numerikusan határoztam meg az oszcillátorok félértékszélességét. A pozíció vizsgálatánál látottakhoz hasonlóan az eredmények itt is azt mutatják, hogy az oszcillátorok félértékszélessége nem

[3] Az itt közölt eredmény kis mértékben eltér a kapcsolódó publikációmban [S4] közölttől. Ennek oka, hogy a vizsgálatok folytatásával pontosítani tudtam az eredményeket.

függ azok amplitúdójától. A szélességtől (G és TL modell) valamint a tiltottsáv-szélességtől (TL modell) való függést ez esetben is általánosan vizsgálhatjuk, ha a paraméterek konkrét értéke helyett azok pozícióval normált értékével számolunk.



(a) (b)

56. ábra: Az oszcillátor pozícióval normált félértékszélesség a szélesség/oszcillátor pozíció arány függvényében (a) G és (b) TL modell esetén. A TL modell esetén a különböző görbék különböző tiltottsáv-szélesség/oszcillátor pozíció arányokhoz tartoznak. A szürke szaggatott vonal jelzi azt a tartományt, ahol a *B* szélesség megegyezik az oszcillátor félértékszélességével.

A számítások eredményét az 56. ábrán mutatom be, ahol az oszcillátorok pozícióval normált félértékszélességét ábrázoltam a szélesség/pozíció arány függvényében mindkét modell esetén. A szürke szaggatott vonal azt az egyenest jelöli, ahol a félértékszélesség megegyezik a szélesség paraméter értékével. A G modell esetén (56. (a) ábra) azt látjuk, hogy kb. 1,2 szélesség/pozíció arányig az oszcillátor szélessége megegyezik a félértékszélességével, ezen a tartományon tehát a szélesség paraméter tökéletesen jellemzi az abszorpciós sáv szélességét. Magasabb szélesség/pozíció arányok esetén a G oszcillátor félértékszélessége kisebb lesz, mint a szélesség paraméter értéke. 1,2 szélesség/pozíció arány fölött a pozícióval normált félértékszélesség és szélesség közötti kapcsolat továbbra is jó közelítéssel lineáris marad:

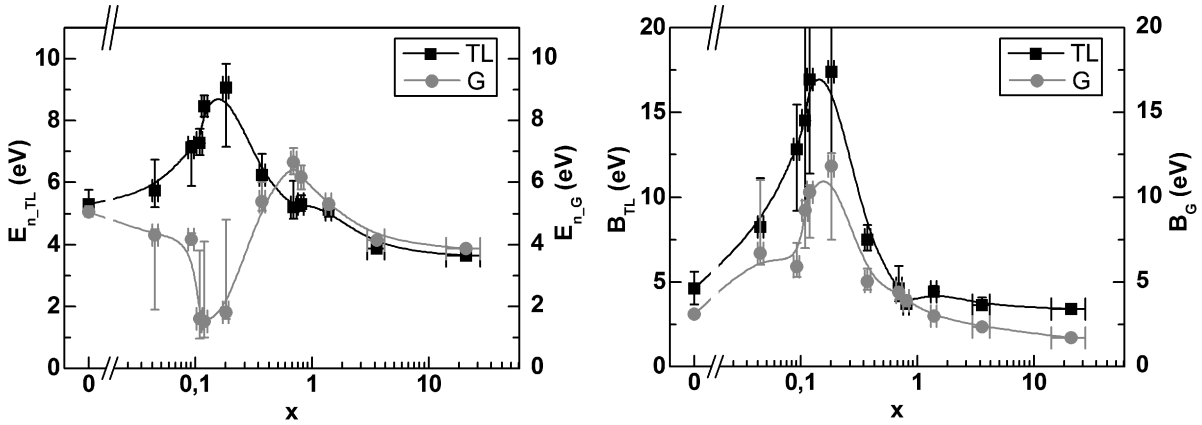
$$\frac{G_{félértékszélesség}}{E_{n_G}} = 0{,}67\frac{B_G}{E_{n_G}} + 0{,}11 \quad . \tag{23}$$

A kapott eredményt könnyen megérthetjük, ha visszagondolunk az 52. ábrára (85. oldal), ahol a G modellt alkotó negatív és pozitív energiákhoz tartozó oszcillátort láthattuk. Kis szélesség esetén a G modell negatív energiájú összetevőjének gyakorlatilag nincs hatása, így csak a pozitív energiájú komponens számít, ami viszont egy normál Gauss-görbe. A Gauss-görbe definíciója alapján viszont annak szélesség paramétere megegyezik a félértékszélességével. Nagy szélesség esetén azonban a negatív komponens hatása megnő, torzítva az eredő görbe alakját a 0 eV-hoz közeli tartományon. Emiatt az oszcillátor tényleges szélessége kisebb lesz, mint a szélesség paraméter értéke.

A TL modell esetében a helyzet a tiltottsáv-szélesség paraméter miatt „kissé” árnyaltabb, így az 56. (b) ábrán több görbe is szerepel. Mindegyik görbe más tiltottsáv-szélesség/pozíció arányhoz tartozik. Az ábra alapján nem tudunk olyan tartományt kijelölni, ahol a szélesség paraméter és a félértékszélesség pontosan megegyezne. Ha az E_g/E_{n_TL} tiltottsáv-szélesség/pozíció arány kisebb, mint 0,6, akkor elmondhatjuk, hogy kb. 1 B_{TL}/E_{n_TL} szélesség/pozíció arányig az eltérés nem jelentős. Ennél nagyobb szélesség/pozíció arányok esetében viszont az oszcillátor félértékszélessége egyre inkább alatta marad a szélesség paraméter értékének. A tiltottsáv-szélesség/pozíció arány növekedésével az eltérés csökken. 0,6 tiltottsáv-szélesség/pozíció arány felett a görbe kissé változik. Ebben az esetben az oszcillátor félértékszélessége kb. 1,9 szélesség/pozíció arányig nagyobb, míg fölötte kisebb, mint az oszcillátor szélesség paramétere. A görbe jellege hasonlít a kisebb tiltottsáv-szélesség/pozíció arányhoz tartozó görbék jellegéhez, vagyis a szélesség/pozíció arány növekedésével az oszcillátor félértékszélessége mindinkább alatta marad a szélesség paraméter értékének.

Összességében a két oszcillátor vizsgálata alapján azt mondhatjuk, hogy kis szélesség paraméter esetén (kb. 1 szélesség/pozíció arányig) a paraméter megfeleltethető a félértékszélességnek, míg nagyobb szélességek esetén a paraméter túlbecsli az oszcillátor félértékszélességét.

Ezek után nézzük meg, hogy a pozíció és a szélesség viselkedésére kapott eredmények hogyan jelennek meg a Si_xC minták ellipszometriai modelljeiben. Az 57. ábra (a) részén a TL és a G oszcillátor pozíció paraméterét ábrázoltam az x függvényében. A legnagyobb széntartalmú minta esetén ($x = 0$) mindkét oszcillátor kb. 5 eV-nál helyezkedik el. A szilícium tartalom növekedésével azonban a TL oszcillátor magasabb, míg a G oszcillátor alacsonyabb pozíciók felé tolódik el. $x = 0{,}2$ Si/C arány környékén a TL oszcillátor pozíciója kb. 9 eV, míg a G oszcillátoré csak kb. 2 eV. $x = 0{,}7$ Si/C arány környékén a két oszcillátor közel azonos pozícióba kerül, és ez a hasonló viselkedés megmarad a fennmaradó összetétel tartományban: mindkét oszcillátor pozíciója csökken a növekvő szilíciumtartalommal, míg végül 3,8 eV környékén állapodik meg.



(a) (b)

57. ábra: A TL (■) és a G (●) alapú diszperziós modellek (a) pozíció paramétere (E_n), (b) szélesség paramétere (B) az x (Si/C arány) függvényében. A folytonos vonalak a tendenciákat mutatják.

Az 57. (b) ábrán az oszcillátorok szélesség paraméterét ábrázoltam az x függvényében. A B paraméter a két modellben hasonló tendencia szerint változik: $x = 0$ Si/C aránynál 5 eV alatt van, majd növekedésnek indul, és kb. $x = 0{,}2$ Si/C aránynál éri el maximumát. Ezután csökken, és $x = 1$ Si/C aránytól kezdve ismét 5 eV alá kerül.

Az ábrák alapján két tartományt jelölhetünk ki az oszcillátor paraméterek viselkedése szempontjából. Az $x < \sim 0{,}04$ és $x > \sim 1$ tartományokon a két oszcillátor pozíció paramétere csaknem egyenlő, míg a szélességek kicsik. Ezzel szemben $\sim 0{,}04 < x < \sim 1$ tartományban az oszcillátorok pozíció paraméterében jelentős különbség van, és emellett az oszcillátorok szélesség paramétere nagy. A formulák vizsgálatával kapott eredményeket felhasználva ezt a következőképpen magyarázhatjuk.

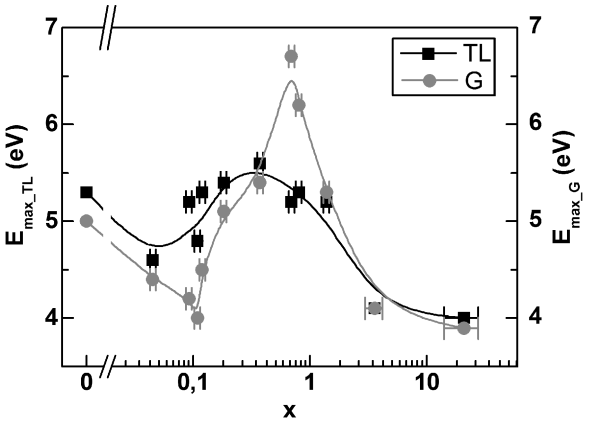
Az $x < \sim 0{,}04$ és $x > \sim 1$ tartományokon az oszcillátorok pozíciója 4–5 eV környékén van, míg szélességük 2–5 eV között. Ez azt jelenti, hogy a szélesség/pozíció arány 1-nél kisebb szám. A G oszcillátor esetén ez egyértelműen azt mutatja, hogy az oszcillátor pozíció paramétere jól közelíti az abszorpciós sáv tényleges helyét (53. ábra). A TL oszcillátor esetén figyelembe kell még azt is vennünk, hogy ezen az összetétel tartományon az E_g paraméter értéke 1,8 eV környékén mozog (72. oldal, 42. ábra), vagyis a tiltottsáv-szélesség/pozíció arány ~0,5. Ezeket az értékeket figyelembe véve az 55. ábra alapján azt mondhatjuk, hogy a TL oszcillátor pozíció paramétere is jól közelíti az abszorpciós sáv tényleges helyét. Az oszcillátorok pozíció paraméterei tehát csaknem azonosak, és egyben az abszorpciós sáv maximumának helyét is megadják.

Más a helyzet azonban a $\sim 0{,}04 < x < \sim 1$ tartományban. Itt a G oszcillátor pozíció paramétere 1,5–5 eV között mozog, míg szélesség paramétere 5–12 eV között. A szélesség/pozíció arány tehát 1–10 között változik. Az 53. ábrára visszatekintve ez azt jelenti, hogy az abszorpciós sáv maximumának helye akár többszöröse is lehet a pozíció értékének.

Különösen x = 0,1 környékén ad a pozíció paraméter rossz becslést, itt az abszorpció maximuma biztosan magasabb fotonenergián van.

A TL oszcillátor esetében fordított a helyzet. Ezen az összetétel tartományon a pozíció paraméter 5–9 eV között, míg a szélesség 5–17 eV között mozog, így a szélesség/pozíció arány 1–2 közé esik. Az E_g viszont nullához közeli (42. ábra), így a tiltottsáv-szélesség/pozíció arány nullához közeli szám. Az 55. ábra alapján ilyen esetekben a pozíció paraméter túlbecsli az abszorpciós sáv helyét, a legszélsőségesebb esetben csaknem 2-es szorzóval. Bár a helyzet jobb, mint a G modell esetében, de a TL pozíció paramétere sem ad kielégítő becslést az abszorpciós sáv maximumának helyzetére ebben az összetétel tartományban.

Az 58. ábrán az ε_2 görbe maximum pozíciókat (E_{max}) ábrázoltam az x függvényében mindkét oszcillátor esetére. Az ábra tanúsága szerint az E_{max} a két oszcillátor esetén hasonlóan viselkedik még abban az összetétel tartományban is, ahol az oszcillátor pozíciók jelentősen eltérőek. Ebben a tartományban $E_{max} \approx$ 5–6 eV, tehát valóban, a G oszcillátor pozíció paramétere alul, míg a TL oszcillátoré túlbecsülte annak értékét. Az x < ~0,04 és x > ~1 tartományokon pedig mind a két pozíció paraméter, mind E_{max} csaknem azonos értékűek.



58. ábra: A TL (■) és a G (●) alapú diszperziós modellek ε_2 maximumának pozíciója (E_{max}) a Si/C arány (x) függvényében. A folytonos vonalak a tendenciákat mutatják.

Nézzük most meg a szélesség paraméterek viselkedését a két összetétel tartományban. Az 57. (b) ábrán láthatóan a szélesség paraméter mindkét oszcillátor modell esetén hasonló tendenciát követ a teljes összetétel tartományban, így várhatóan itt nem lesznek akkora különbségek a G és a TL modell között.

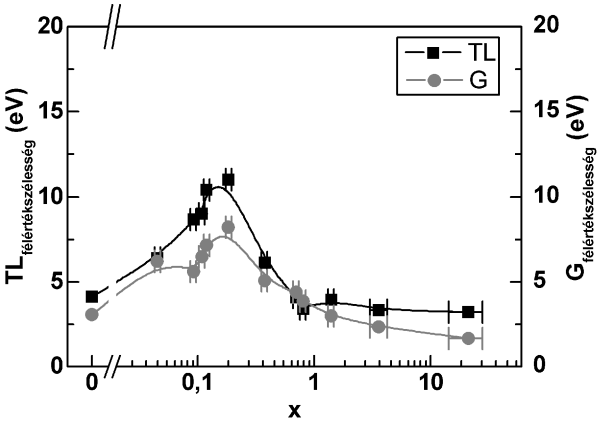
Láttuk korábban, hogy az x < ~0,04 és x > ~1 tartományokon mindkét oszcillátor esetén a szélesség/pozíció arány 1-nél kisebb szám, míg TL modell esetén a tiltottsáv-szélesség/pozíció arány ~0,5. Ekkor az 56. ábra alapján elmondhatjuk, hogy G modell esetén a szélesség paraméter és a félértékszélesség gyakorlatilag egyenlők, míg TL modell esetében

nagyon közel állnak egymáshoz. A szélesség paraméter tehát jól jellemzi az abszorpciós sáv szélességét.

A ~0,04 < x < ~1 tartományban a G oszcillátor esetében a szélesség/pozíció arány 1–10 között változik. Ez a tartomány az 56. (a) ábra azon részére esik, ahol a szélesség paraméter és a félértékszélesség nem esnek egybe: a szélesség paraméter túlbecsli a félértékszélességet. A legszélsőségesebb pontban B_G = 11,8 eV, E_{n_G} = 1,81 eV, így a (23) összefüggést felhasználva $G_{félértékszélesség}$ = 8,1 eV.

A TL oszcillátor esetében ezen az összetétel tartományon 1–2 körüli szélesség/pozíció arányokat, míg nullához közeli tiltottsáv-szélesség/pozíció arányokat láttunk. Az 56. (b) ábrán ezeket az eseteket legjobban a folytonos vonal közelíti. Ha a szélesség/pozíció arány 1 közelében van, akkor még jó az egyezés a szélesség paraméter és a félértékszélesség között. 1 szélesség/pozíció arány fölött a szélesség paraméter egyre inkább túlbecsüli a félértékszélességet.

Mindkét oszcillátorra hasonló eredményt kaptunk: az x < ~0,04 és x > ~1 tartományokon a szélesség paraméter gyakorlatilag megegyezik a félértékszélességgel, míg a ~0,04 < x < ~1 tartományon túlbecsli azt. Ez jól látható az 57. ábra (b) és az 59. ábra összehasonlításával. Az 59. ábrán az összetétel függvényében ábrázoltam a két modell esetére számolt félértékszélességeket.



59. ábra: A TL (■) és a G (●) oszcillátorok félértékszélessége a Si/C arány (x) függvényében. A folytonos vonalak a tendenciákat mutatják.

Ezeket az eredményeket jól kiegészíti az a megfigyelés, hogy az 57. ábrán a paraméterek hibasávja nagy szélességek esetén a legnagyobb. Ez azt jelenti, hogy ekkor az illesztés nem érzékeny a szélesség paraméterre. Ez különösen a TL modellnél jelentkezik. A nagy szélességek az x ≈ 0,1–0,5 tartományban jellemzőek. Az 58. ábrán láthattuk, hogy ebben az összetétel tartományban az oszcillátorok maximuma 5–5,5 eV környékére esik. Ez azt jelenti, hogy az oszcillátor maximuma a mérési tartományon kívül van, vagyis az oszcillátornak csak a kis energiájú oldala esik a mérési tartományba. Viszont széles TL oszcillátornál a görbe

magas energiájú oldala módosul leginkább, mert a kis energiájú oldalát köti a tiltottsáv-szélesség (lásd 54. ábra). Minél nagyobb az oszcillátor szélessége, annál kevésbé módosul a görbe kis energiájú oldala, ezért nagy szélességnél a görbe mérési tartományba eső (kis energiájú) része alig függ a szélességtől. Ez magyarázza, miért nem érzékeny a modell az oszcillátor szélességére nagy szélesség esetén.

4.4.4.2 Az oszcillátorok amplitúdója

Kezdeti feltételezésem szerint az oszcillátorok amplitúdója azt jellemzi, hogy milyen „erős” az abszorpciós sáv, amit az oszcillátor leír. A kapcsolat mélyebb felderítéséhez megvizsgáltam, hogy az oszcillátorok teljes abszorpciója milyen kapcsolatban van a paraméterek értékével. Az oszcillátor teljes abszorpciója tulajdonképpen egyenlő az ε_2 görbe alatti területtel.

A G oszcillátor esetében a modellt bevezető publikáció [82] tartalmaz egy formulát az ε_2 görbe alatti területre, ez a formula azonban sajtóhibás. Számításaim szerint a helyes formula a következő alakú:

$$A_{TA_G} = A_G B_G \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\ln(2)}} erf\left(2\sqrt{\ln(2)}\frac{E_G}{B_G}\right) \tag{24}$$

A görbe alatti területet (A_{TA_G}) az amplitúdó és a szélesség szorzata, egy konstans, valamint egy, a pozíció/szélesség aránytól függő tényező határozza meg. *erf* a Gauss-féle hibafüggvényt jelöli. Az összefüggést tekinthetjük egy konstans, egy A_G-től valamint egy B_G-től függő tényező szorzatának. Ebben az értelmezésben az összefüggés a következőképpen írható:

$$A_{TA_G} = C \cdot f(A_G) \cdot f(B_G) \text{, ahol} \tag{25}$$

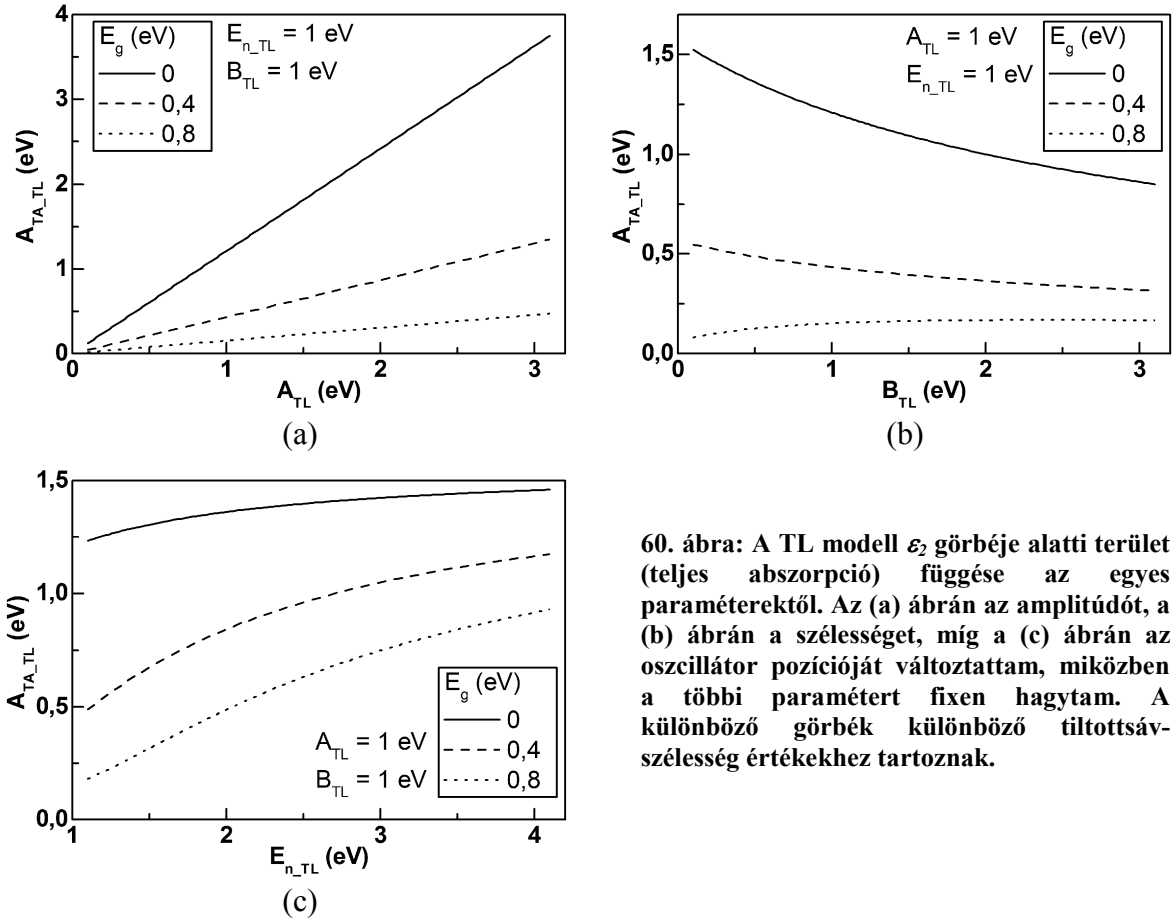
$$C = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\ln(2)}}, \qquad f(A_G) = A_G, \qquad f(B_G) = B_G erf\left(2\sqrt{\ln(2)}\frac{E_G}{B_G}\right)$$

Az teljesen világos, hogy az amplitúdótól való függés ($f(A_G)$) minden esetben lineáris. Vagyis az amplitúdó a paraméter értékétől függetlenül mindig ugyanannyira járul hozzá az ε_2 görbe alatti területhez. Nem így van azonban a szélesség esetében. A szélességtől függő tényezőben szerepel a Gauss-féle hibafüggvény, melynek értéke 0 argumentumnál 0, majd növekvő argumentumoknál, azaz csökkenő szélesség/pozíció arányoknál gyorsan közelít 1-hez. Másként: ha $B_G/E_G < 0{,}77$, akkor a hibafüggvény értéke nagyobb, mint 0,99, vagyis 1 % hibával 1-nek vehető. Ennél nagyobb szélesség/pozíció arányoknál azonban eltér 1-től.

Kis szélesség/pozíció arány esetén tehát $f(B_G) \approx B_G$, vagyis az ε_2 görbe alatti területet az oszcillátor amplitúdójának és szélességének szorzata határozza meg, nagyobb

szélesség/pozíció arány esetén azonban $f(B_G) < B_G$, tehát minél nagyobb a szélesség, annál inkább csak az amplitúdó értéke számít.

A TL modell esetén nem találtam analitikus megoldást az ε_2 görbe alatti terület kiszámítására. Ezért a görbe alatti terület egyes paraméterektől való függését numerikus számításokkal vizsgáltam. A 60. ábra néhány eredményt mutat be. Az ábrák függőleges tengelyén az ε_2 görbe alatti területet (teljes abszorpció), míg a vízszintes tengelyen az amplitúdó, szélesség, vagy pozíció paramétert ábrázoltam. A különböző görbék különböző tiltottsáv-szélesség értékekhez tartoznak.



60. ábra: A TL modell ε_2 görbéje alatti terület (teljes abszorpció) függése az egyes paraméterektől. Az (a) ábrán az amplitúdót, a (b) ábrán a szélességet, míg a (c) ábrán az oszcillátor pozícióját változtattam, miközben a többi paramétert fixen hagytam. A különböző görbék különböző tiltottsáv-szélesség értékekhez tartoznak.

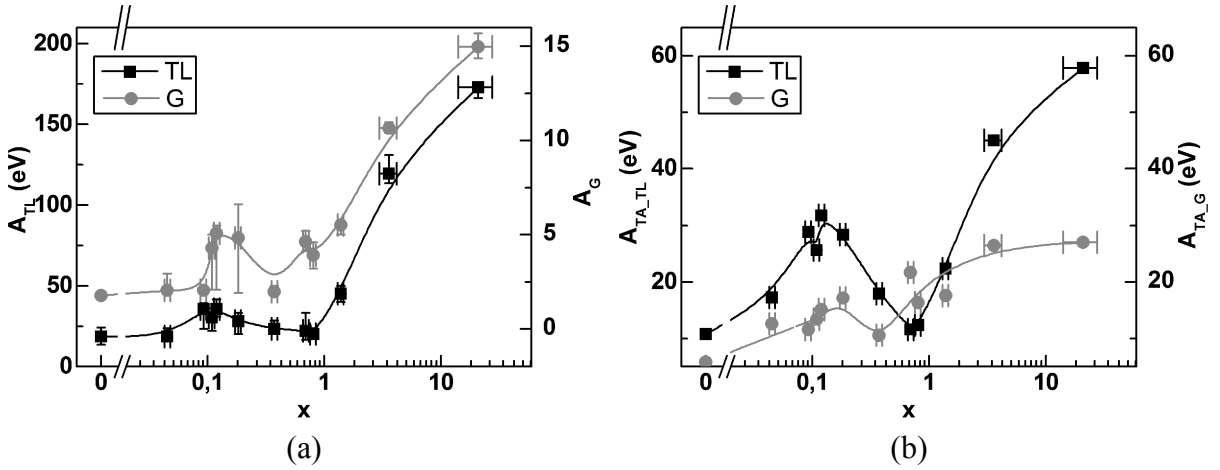
A 60. (a) ábra az amplitúdótól való függést mutatja. Világosan látszik, hogy a kapcsolat tiltottsáv-szélességtől függetlenül lineáris. Ha növekszik a tiltottsáv-szélesség, az egyenesek csökkenő meredekségéből azt is láthatjuk, hogy kisebb terület tartozik ugyanakkora amplitúdóhoz.

A szélesség paraméter hatása teljesen más (60. (b) ábra). Nulla tiltottsáv-szélesség esetén nemhogy a görbe alatti terület növekedését, hanem egyenesen csökkenését láthatjuk a szélesség növekedésével. Ahogy nő a tiltottsáv-szélesség, növekvő szélességnél a görbe alatti terület először stagnál, majd enyhén növekszik. Összességében azt mondhatjuk, hogy a terület alig függ a szélességtől, és a függés növekvő szélességgel tovább csökken.

A pozíció esetében (60. (c) ábra) azt látjuk, hogy növekvő pozícióval nő ugyan a görbe alatti terület, de egyre kisebb mértékben. A függés még a legmeredekebb szakaszon sem éri el azt a szintet, amit az amplitúdónál tapasztaltunk.

Összességében azt mondhatjuk, hogy a TL modell ε_2 görbéje alatti terület függ a modell minden paraméterétől, viszont az amplitúdótól való függés a legerősebb.

Ezek után nézzük meg, hogy a kapott eredmények hogyan jelennek meg a Si_xC minták ellipszometriai modelljeiben. A kétféle oszcillátor amplitúdó paraméterét a Si_xC minták esetében a 61. (a) ábrán mutatom be az x függvényében. Láthatóan a két amplitúdó paraméter hasonló tendencia szerint változik az összetétellel. Kis szilícium tartalom esetén (x = 0) viszonylag alacsony értékről indulnak, majd enyhe növekedés után egy lokális maximumot érnek el x = 0,1 Si/C arány környékén. Ezután ismét csökkennek, majd x = 1 után meredeken emelkednek, és a legnagyobb szilícium tartalomnál érik el maximumukat.

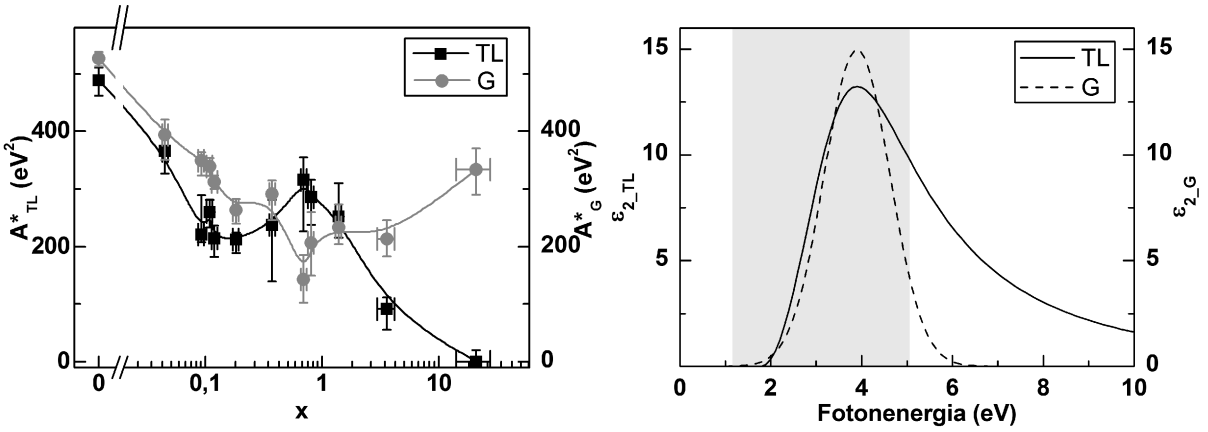


61. ábra: A TL (■) és a G (●) alapú diszperziós modellek (a) amplitúdó paramétere (A), (b) teljes abszorpciója (A_{TA}) a Si/C arány (x) függvényében. A folytonos vonalak a tendenciákat mutatják.

A 61. (b) ábrán a modellek teljes abszorpcióját ábrázoltam az x függvényében. Ennek kiszámolásához az ε_2-t integráltam a 0–200 eV fotonenergia tartományban. Mivel a mintákat leíró modellben csak a G vagy a TL oszcillátor okozott abszorpciót, ezért az általuk definiált ε_2-t használtam a számolásban. Ahogyan azt korábban láttuk, az integrál értékét nem csak az oszcillátorok amplitúdója, hanem G oszcillátor esetén a szélesség/pozíció arány, míg TL oszcillátor esetén az oszcillátor pozíció és a tiltottsáv-szélesség is befolyásolja, mégis az amplitúdó hatása a legdominánsabb. Valóban, a 61. (a) és (b) ábra összehasonlítása azt mutatja, hogy a teljes abszorpció változása az amplitúdó paraméterek változásához hasonlít.

4.4.4.3 Külső amplitúdó

Az utolsó illesztési paraméter, a külső amplitúdó (A^*) Si/C aránytól való függését a 62. (a) ábra mutatja. Kis szilíciumtartalomnál mindkét modellnél magas az A^* értéke. A TL alapú modellben a szilícium tartalom növekedésével az A^* értéke csökken, csupán $x = 1$ környékén van egy lokális maximum. A legnagyobb szilíciumtartalmú mintánál az A^* értéke egészen nulláig csökken. Ezzel szemben a G alapú modellben az A^* paraméter csökken $x = 1$-ig, míg a szilíciumtartalom további növekedésével enyhe emelkedés tapasztalható. Mivel a paraméter értéke egy 11 eV-hoz elhelyezett nullaszélességű oszcillátor amplitúdóját adja, mindez azt mutatja, hogy magas szilíciumtartalomnál az általam alkalmazott G alapú modell számol 5 eV feletti abszorpcióval, míg a TL alapú modell nem. Az 5 eV feletti abszorpció szilícium-szén alapú anyagokban C-C vagy Si-C kötések σ-σ* átmeneteiből származhat [59, 139, 140]. Így a TL modellnél kapott alacsony A^* értékek azt mutatják, hogy ezek a kötések nincsenek jelen, míg a G modellnél kapott magas A^* értékek arra utalnak, hogy jelen lehetnek.



(a) (b)

62. ábra: (a) A TL (■) és a G (●) alapú diszperziós modellek külső amplitúdó paramétere (A^*) az x függvényében. A folytonos vonalak a tendenciákat mutatják. (b) A legnagyobb szilíciumtartalmú (x = 20,9) réteg dielektromos függvényének képzetes része a fotonenergia függvényében TL (——) és G (– – –) modellel modellezve. A szürke terület a mért fotonenergia tartományt jelöli. Láthatóan a két dielektromos függvény nagyon hasonlít a mért fotonenergia tartományban, míg azon kívül jelentősen eltérnek.

A különbség okát megérthetjük a 62. (b) ábra segítségével, ahol a TL és a G modell ε_2 görbéjét ábrázoltam a legnagyobb szilíciumtartalmú minta esetére. Ennél a mintánál van a legnagyobb a különbség a modellekben az A^* paraméter értékében. A szürke terület jelzi a mérési tartományt. 5 eV alatt (vagyis a mérési tartományban) a két ε_2 görbe nagyon hasonló, azonban 5 eV felett a G által leírt ε_2 értéke gyakorlatilag nulla, míg TL modell esetében nem az. Ez a mérési tartományon kívüli nem nulla ε_2 azonban a Kramers-Kronig relációk miatt hatással van az ε_1 értékére (a mérési tartományban is). Ezért azonos ε_1 értékek eléréséhez a külső amplitúdó TL modell esetén lehet kicsi, míg G modell esetén relatíve nagy érték szükséges. Az előző fejezetben megmutattam, hogy ez a minta amorf szilícium, így nincs

abszorpciós sávja 5 eV felett, ami arra utal, hogy ebben az összetétel tartományban a TL modell fizikailag megalapozottabb, mint a G modell.

Mindemellett, ahogy azt a 49. ábrán láttuk, már a magas MSE értékek is mutatják, hogy a G modell nem képes jól leírni a magas szilíciumtartalmú minták optikai tulajdonságait. Ez a hiba a G oszcillátor fentebb részletezett magas energiás viselkedéséből származik. Ez a magyarázata annak, hogy miért a TL modell által szolgáltatott optikai tulajdonságokat használtam fel az előző, a Si_xC rétegek részletes leírásával foglalkozó fejezetben.

4.4.5 Az oszcillátor paraméterek és a kötéstípusok kapcsolata

Az eddigiekben láthattuk, hogy az oszcillátorok amplitúdója határozza meg leginkább az oszcillátor által leírt átmenet vagy átmenetek által okozott abszorpció nagyságát. Az abszorpciós sáv félértékszélessége és így az oszcillátor szélesség a rendezetlenségről és a kötéstípusok mennyiségéről hordoz információt. Kristályos, direkt átmenetű anyagok esetében a tiltottsáv-szélesség jelentése egyértelmű: a tiltottsáv-szélességnél alacsonyabb fotonenergián nincs abszorpció. Az indirekt átmenetű félvezetőknél és az amorf anyagoknál a sávél kevésbé meghatározott. A külső amplitúdó a mérési tartományon kívül, magasabb fotonenergiákon fellépő abszorpció erősségét jellemzi.

Az oszcillátor pozíciók vizsgálatakor láttuk, hogy az abszorpciós sávok maximumai az összes összetételű réteget figyelembe véve a 4–6,5 eV tartományra esnek (58. ábra). Mivel ilyen energián abszorpciós sávok szilícium-szén alapú anyagokban vagy Si σ-σ^* (~3–5 eV [59]) vagy C π-π^* (~4–6 eV [59, 104, 141-143]) elektronátmenetekből származhatnak, ezért az oszcillátorok paraméterei (amplitúdó, szélesség, tiltottsáv-szélesség) ezen abszorpciós sávok optikai járulékait jellemzik. A külső amplitúdó ezzel szemben vagy a C σ-σ^* (11–15 eV [104]) vagy a SiC σ-σ^* (7–8 eV) átmeneteiről hordoz információt.

Ezek után tekintsük át a Si_xC rétegek négy jellemző összetétel tartományát. A szövegben visszautalok a 61. (a), 57. (b), 42. és 62. (a) ábrákra, ahol a TL oszcillátor amplitúdóját (A_{TL}), szélességét (B_{TL}), tiltottsáv-szélességét (E_g), valamint a külső amplitúdót (A^*_{TL}) mutattam be az x függvényében.

A tisztán szén alapú vékonyrétegben (x = 0) csak C π-π^* vagy C σ-σ^* átmenetek történhetnek. Korábban láttuk azonban, hogy ez a réteg gyémántszerű. Ezért az alacsony amplitúdó és szélesség a kevés számú C π-π^*, míg a magas tiltottsáv-szélesség és külső amplitúdó a nagyszámú C σ-σ^* átmenetek következményei.

Ahogy az x értéke megnőtt kb. 0,1-re, az XPS mérések és az optikai tulajdonságok is azt mutatták, hogy grafitszerű rétegek épültek. Ezért az enyhén megnövő amplitúdó és szélesség

értékek valamint a csökkenő tiltottsáv-szélesség a C π-π^* vagy Si σ-σ^* átmenetek optikai tulajdonságokra gyakorolt hatásának következménye lehet. Mivel azonban a rétegek szilícium tartalma kicsi, ezért csak a C π-π^* átmenetek hatása lehet jelentős. Az A^*_{TL} csökkenését a C σ-σ^* átmenetek csökkenő mennyisége okozza. (Illetve jelen lehet még kevés számú SiC σ-σ^* átmenet is.)

Amikor elértük az $x \approx 1$ Si/C arányt, vagyis SiC-szerű rétegek készültek, az amplitúdó és a szélesség csökkent, míg a tiltottsáv-szélesség növekedett. Mindez azt mutatja, hogy a látható tartományba eső átmenetek száma lokális minimumot ért el, vagyis a rétegekben a szóba jöhető Si σ-σ^* és C π-π^* átmenetek száma alacsony. Ezzel szemben a megnövekedett A^*_{TL} paraméter teljes összhangban van azzal, hogy az XPS eredmények a Si-C kötések növekvő jelenlétét mutatták ki.

A legnagyobb Si/C arány ($x >> 1$) tartományában amorf szilícium rétegek készültek. A domináns kötéstípus és elektronátmenet a Si σ-σ^*, ez okozza a jelentősen megnövekedett amplitúdó értékeket. Továbbá, a C-C és Si-C kötések lényegében eltűnnek ezekből a mintákból, aminek következményeként az A^*_{TL} külső amplitúdó is lenullázódik. Ahogy a korábbiakban is megállapítottuk, a TL oszcillátor a mért fotonenergiák fölötti tartományban az abszorpció csökkenését jobban leírja, mint a G modell.

5 Tézisszerű összefoglalás

I. Kristályos szilícium szeletek az ablációs küszöbnél kisebb intenzitású szubpikoszekundumos és nanoszekundumos KrF lézerimpulzusok hatására bekövetkező változását vizsgáltam. A szubpikoszekundumos lézer esetében az ellipszometriai és a Raman-spektroszkópiai eredmények alapján kimutattam, hogy az első impulzus hatására egy ~15 nm vastag amorf szilícium réteg jön létre a felszínen, mely a további impulzusok hatására egyre vastagabb lesz, valamint egyre nagyobb belső mechanikai feszültséggel rendelkezik. A nanoszekundumos impulzusokkal való besugárzás esetében megmutattam, hogy a felszín ~250 nm-es mélységig változik meg, szerkezete azonban csaknem teljesen kristályos marad. A módosított réteg optikai adatainak torzulásából és a Raman-spektrumok eltolódásából arra következtettem, hogy a visszaszilárdulás során mechanikai feszültségek lépnek fel, ami visszavezethető a kristályosodás során fellépő hibákra. A növekvő impulzusszámmal a kumulálódó kristályhibák miatt a réteg szerkezete egyre inkább eltér a hordozóétól és ez válik detektálhatóvá az ellipszometria és a Raman-spektroszkópia számára. Hőmérséklet eloszlást modellező számításokkal megmutattam, hogy az impulzusok érkezése után az anyag 100 ps, illetve 140 ns alatt szilárdul vissza a szubpikoszekundumos és a nanoszekundumos esetben. A három nagyságrendnyi különbség magyarázza a módosult rétegek kötésszerkezetében tapasztalható különbségeket. Az elektronmikroszkópos képek, és az ellipszometriai illesztés romlása alapján megállapítottam, hogy a felszín szubpikoszekundumos impulzusok hatására 5 lövés, míg nanoszekundumos impulzusok hatására 100 lövés után válik strukturálttá. [S1]

II. Amorf szilícium rétegeket készítettem szilícium és üveg hordozókra hidrogén környezetben ArF lézerrel végzett impulzuslézeres rétegépítéssel. A rétegek tulajdonságait a hidrogénnyomás függvényében vizsgáltam. Az ellipszometria, valamint a visszaszórásos és rugalmas meglökési spektrometria eredményei alapján kimutattam, hogy a hidrogénnyomás növelésével a rétegekbe a hidrogén mellett egyre több oxigén is beépül, amely az abszorpció és a törésmutató csökkenését okozza. Ezzel együtt a rétegek felszíne feldurvul. Megmutattam, hogy a rétegekre mind az optikai tulajdonságokban, mind az oxigén koncentrációban mélységi gradiens jellemző: a rétegek alján tapasztalható alacsonyabb törésmutatót az ottani magasabb oxigén koncentráció okozza. Megállapítottam, hogy az optikai tulajdonságokban és az oxigén koncentrációban jelentkező gradiens nagysága egymással lineáris kapcsolatban van. [S2]

III. Különböző összetételű amorf szilícium-szén vékonyrétegeket állítottam elő ArF lézerrel végzett lézeres ablációval kétkomponensű (tiszta szilícium, illetve tiszta szén) céltárgyak felváltva történő felhasználásával. Megmutattam, hogy tetszés szerinti összetételű réteg előállítható a két céltárgy-rész méretének, vagyis az összegzett ablálási idejének változtatásával. A tisztán szilíciumból és tisztán szénből készült rétegek visszaszórásos spektrometriai eredményei alapján megállapítottam, hogy a szén leválasztási sebessége ~3,6-szor nagyobb, mint a szilíciumé. Ezt az eredményt felhasználva felállítottam egy kalibrációs egyenest, melynek segítségével megmondható, hogy az összetett céltárgyon milyen céltárgy-rész méret arányokat kell beállítani egy tervezett *x:* Si/C arány eléréséhez. [S3]

IV. ArF lézerrel végzett impulzuslézeres rétegépítéssel előállított szilícium-szén vékonyrétegek optikai tulajdonságait, sűrűségét és kötésszerkezetét vizsgáltam az *x:* Si/C összetétel arány függvényében. Az ellipszometria, a visszaszórásos és rugalmas meglökési spektrometria, valamint a röntgen-fotoelektron spektroszkópia eredményei alapján megmutattam, hogy a rétegek makroszkopikus és mikroszkopikus tulajdonságai folyamatosan változnak a Si/C arány változásával. A kapott eredmények alapján négy jellemző összetétel tartományt különítettem el:

- Tisztán szén céltárgy felhasználásával gyémántszerű szén réteg épül. A rétegnek nagy a sűrűsége, tiltottsáv-szélessége és törésmutatója, kicsi az abszorpciója, optikai függvényei hasonlítanak a gyémántéihoz, illetve főleg sp^3 hibridizációjú szénatomokból áll.
- Kis szilíciumtartalomnál a gyémántszerű jelleg grafitszerűvé vált át. A rétegek sűrűsége kisebb, mint a gyémántszerű szén rétegé, tiltottsáv-szélességük nulla vagy közel nulla, a kis fotonenergián nagyobb az abszorpciójuk, valamint anomális a törésmutató diszperziójuk. A réteg grafitizálódását a plazmabeli nagy energiájú szilícium ionok hatásával magyaráztam.
- $x = 1$ Si/C arány környékén szilícium-karbid szerű rétegek épülését mutattam ki. A rétegek sűrűsége a gyémántszerű réteg és a grafitszerű rétegek sűrűsége közé esik, a tiltottsáv-szélesség ismét nagy értéket vesz fel. A kötésszerkezetben a Si-C kötések dominánsak a C-C kötések mellett.
- A legnagyobb szilíciumtartalomnál amorf szilícium réteg készült. Ennek a rétegnek a legkisebb a sűrűsége, nagy a tiltottsáv-szélessége, nagy az abszorpciója 2 eV fölött, nagy a törésmutatója, és főként Si-Si kötésekből épül fel. [S3]

V. A Sellmeier-modellel kiegészített Tauc–Lorentz- és a Gauss-modelleket hasonlítottam össze különböző összetételű szilícium-szén rétegek ellipszometriai kiértékelésében. Megmutattam, hogy mindkét modell alkalmas a Si_xC minták optikai tulajdonságainak leírására, de $x > 1$ esetén a Tauc–Lorentz-modell jobbnak bizonyult. Ezt az oszcillátorok nagy fotonenergiás viselkedésében lévő különbséggel magyaráztam.

A modellek matematikai elemzésével megmutattam, hogy bizonyos feltételek teljesülése esetén lineáris kapcsolat van az ε_2 függvény tényleges paraméterei (maximum helye, félértékszélesség, görbe alatti terület) és az oszcillátor paraméterek között. Megmutattam, hogy az oszcillátor pozíciók jó becslést adnak az ε_2 görbe maximumának pozíciójára, ha az oszcillátor szélességek kicsik az oszcillátor pozícióhoz képest, és Tauc–Lorentz-modell esetén ha a tiltottsáv-szélesség kb. 1/3-a az oszcillátor pozíciójának. Kimutattam, hogy kis szélesség paraméter esetén a paraméter megfeleltethető az ε_2 görbe félértékszélességének, míg nagyobb értékek esetén túlbecsli azt. Az eredmények alapján megmutattam, hogy az $x < \sim 0{,}04$ és $x > \sim 1$ összetétel tartományokon az oszcillátorok pozíció, illetve szélesség paramétere jól jellemzi az ε_2 görbe maximumának helyét és félértékszélességét. A $\sim 0{,}04 < x < \sim 1$ tartományban azonban a Gauss-oszcillátor pozíció paramétere alul, míg a Tauc–Lorentz-oszcillátoré túlbecsli az ε_2 görbe maximumának helyét, a szélesség paraméterek pedig mindkét modell esetében túlbecslik a valódi szélességet.

Megmutattam, hogy az oszcillátorok teljes abszorpcióját (az ε_2 görbe alatti területet) leginkább az amplitúdó határozza meg, főleg növekvő oszcillátor szélességeknél. Ennek megfelelően a Si_xC rétegek a vizsgált fotonenergia tartományba eső teljes abszorpcióját jól jellemzi mindkét vizsgált oszcillátor amplitúdó paramétere.

A paraméterek érzékenység vizsgálatával kimutattam, hogy az oszcillátor paraméterek bizonytalansága megnövekszik nagy szélesség értékeknél. Megmutattam, hogy a paraméter érzéketlenség oka, hogy ezekben az esetekben az oszcillátorok maximuma a vizsgált fotonenergia tartományon kívül van.

A paramétereket kapcsolatba hoztam a mintákban jelen levő kötéstípusok különböző átmeneteivel. Megmutattam, hogy az amplitúdó, szélesség és tiltottsáv-szélesség paraméterek leginkább a Si σ-σ^* és C π-π^* elektronátmenetektől függenek, míg a Sellmeier-modell amplitúdó paramétere a C-C és Si-C kötések σ-σ^* átmeneteihez kapcsolható. [S4]

6 Angol nyelvű összefoglalás

I. The changes of crystalline silicon samples irradiated with subpicosecond and nanosecond KrF laser pulses having intensity below the ablation threshold were investigated. It was pointed out based on the ellipsometric and Raman spectroscopic results, that in case of the subpicosecond laser the first laser pulse causes the formation of a ~15 nm thick amorphous silicon layer and as a resulting effect of the subsequent pulses the layer becomes thicker and has higher mechanical stress. In case of the illumination with nanosecond laser pulses it was established, that the surface changes in ~250 nm depth, but its structure remains almost completely crystalline. Based on the distortion of the optical properties of the modified layer and the shifts of the Raman spectra it was concluded, that mechanical stress occurs during the re-solidification, which can originate in the defects of the crystallization. With increasing pulse number the structure of the layer is increasingly different from that of the substrate due to the cumulating crystal defects, and it can be detected by ellipsometry and Raman spectroscopy. Based on temperature distribution calculations it was established, that the material re-solidifies with 100 ps and 140 ns after the pulses in case of the subpicosecond and nanosecond pulses, respectively. The three order of magnitude difference explains the observed differences in the bonding structure of the modified layers. Based on the electronmicroscopic images and the decreasing of the ellipsometric fitting quality it was pointed out, that the surface becomes structured after 5 and 100 pulses, in case of the subpicosecond and nanosecond pulses, respectively. [S1]

II. Amorphous silicon films were prepared by pulsed laser deposition with ArF excimer laser onto silicon and glass substrates in hydrogen atmosphere. The properties of the films were investigated as a function of hydrogen pressure. Based on the results of the ellipsometry, backscattering spectrometry and elastic recoil detection it was pointed out, that with increasing hydrogen pressure not only hydrogen but oxygen incorporates into the films as well, which causes a decrease in absorption and refractive index. Besides, the surface of the films becomes rougher. It was established, that the films have depth gradient both in optical properties and oxygen concentration: the lower refractive index at the bottom of the films is caused by the lower oxygen concentration. A linear connection was found between the optical properties gradient and oxygen concentration gradient. [S2]

III. Amorphous silicon-carbon films with different compositions were prepared by pulsed laser deposition with ArF excimer laser alternately ablating the two parts of a combined target consisting of pure silicon and pure carbon parts of different sizes. It was established, that films with arbitrary composition can be prepared by changing the size – in fact the total ablation time – of the two target parts. It was pointed out based on the backscattering spectrometric results of the films deposited from pure silicon and pure carbon, that carbon has ~3.6 times higher deposition rate than silicon. Using this result a calibration line was established, which can be used to determine the appropriate target part size ratios in order to reach a planned *x*: Si/C ratio. [S3]

IV. The optical properties, density and bonding structure of the films created by pulsed laser deposition using ArF laser were investigated as a function of *x*: Si/C ratio. Based on the results of ellipsometry, backscattering spectrometry, elastic recoil detection and X-ray photoelectron spectroscopy it was pointed out, that the macroscopic and microscopic properties of the films change continuously with the variation of Si/C ratio. Based on the results four typical composition range were distinguished:

- Diamond like carbon film was deposited from the pure carbon target. The film has high density, high refractive index, wide band gap, small absorption, its optical functions are similar to those of diamond, and it consists of mostly sp^3-hybridized carbon atoms.
- The diamond like character turns to graphite like in case of small silicon content. These films have smaller density than the diamond like carbon film, their band gap is zero or close to zero, they have higher absorption at small photon energies and they have anomalous refractive index dispersion. The graphitization of the films was explained by the effect of the high energy silicon ions in the plasma.
- Around $x = 1$ Si/C ratio silicon-carbide like films were deposited. The density of the films falls between that of the diamond like carbon film and the graphite like films, the band gap is wide. The Si-C bonds are dominant in the bonding structure besides C-C bonds.
- By the highest silicon content amorphous silicon film was grown. This film has the smallest density, wide band gap, high absorption above 2 eV, high refractive index, and it contains mostly Si-Si bonds. [S3]

V. The Tauc–Lorentz and Gauss models accompanied with Sellmeier model were compared in the ellipsometric evaluation of silicon-carbon films with different composition. It was established that both models are capable of characterizing the optical properties of the Si_xC films, but in case of $x > 1$ the Tauc–Lorentz model performed better. This was explained by the difference in the high energy behavior of the oscillators.

It was established by the mathematical analysis of the models, that the model parameters and the actual parameters of the ε_2 function (position of the maximum, full width at half maximum – FWHM, area under the curve) are linearly connected if certain conditions are met. It was pointed out that the oscillator positions are good estimates of the ε_2 maximum position if the oscillator broadenings are small compared to the oscillator positions, and if the band gap is around 1/3 of the oscillator position in case of the Tauc–Lorentz model. It was established that in case of small broadening the parameter is a good approximate of the FWHM of ε_2, while in case of higher values overestimates it. It was pointed out based on the results, that the oscillator position and broadening parameters are good estimates of the ε_2 maximum position and its FWHM in the composition range of $x < \sim 0{,}04$ and $x > \sim 1$. However, in the composition range of $\sim 0{,}04 < x < \sim 1$ the position parameter of Gauss model underestimates, while that of Tauc–Lorentz model overestimates the maximum position of ε_2, and both broadening parameters overestimate its FWHM.

It was established that the total absorption of the oscillators (area under the ε_2 curve) are mainly determined by the amplitude parameter, especially with increasing broadening. Accordingly, the total absorption of the Si_xC films in the investigated photon energy range is well-characterized by both of the amplitude parameters.

By investigating the sensitivity of the parameters it was established, that the uncertainty of the oscillator parameters increases in case of high broadening values. It was pointed out, that the reason of the parameter insensitivity is that the maxima of the oscillators are out of the investigated photon energy range in these cases.

The oscillator parameters were correlated to the various types of chemical bonding present in the samples. It was established, that the amplitude, broadening and band gap values depend mainly upon the Si σ-σ* and C π-π* electronic transitions, whilst the amplitude parameter of the Sellmeier model is coupled to the σ-σ* transitions of C-C bonds or of Si-C bonds. [S4]

7 Publikációk

A tézispontokhoz kapcsolódó referált publikációk

[S1] Z. Toth, **I. Hanyecz**, A. Gárdián, J. Budai, J. Csontos, Z. Pápa, M. Füle: Ellipsometric analysis of silicon surfaces textured by ns and sub-ps KrF laser pulses, Thin Solid Films, közlésre elfogadva
Folyóirat impakt faktora 2012-ben: 1,604

[S2] **I. Hanyecz**, J. Budai, E. Szilagyi, Z. Toth: Characterization of pulsed laser deposited hydrogenated amorphous silicon films by spectroscopic ellipsometry, Thin Solid Films 519 (9) (2011) 2855-2858
Független hivatkozások száma: 3
Folyóirat impakt faktora 2011-ben: 1,89

[S3] **I. Hanyecz**, J. Budai, A. Oszko, E. Szilagyi, Z. Toth: Room temperature pulsed laser deposition of Si_xC thin films in different compositions, Applied Physics A 100(4) (2010) 1115-1121
Független hivatkozások száma: 4
Folyóirat impakt faktora 2010-ben: 1,76

[S4] J. Budai, **I. Hanyecz**, E. Szilagyi, Z. Toth: Ellipsometric study of Si_xC films: Analysis of Tauc-Lorentz and Gaussian oscillator models, Thin Solid Films 519 (9) (2011) 2985-2988
Független hivatkozások száma: 1
Folyóirat impakt faktora 2011-ben: 1,89

További referált publikációk

[5] M. Bereznai, J. Budai, **I. Hanyecz**, J. Kopniczky, M. Veres, M. Koós, Z. Toth: Ellipsometric study of nanostructured carbon films deposited by pulsed laser deposition, Thin Solid Films 519 (9) (2011) 2989-2993

[6] T. Csizmadia, B. Hopp, T. Smausz, J. Kopniczky, **I. Hanyecz**, Á. Sipos, M. Csete, G. Szabó: Possible application of laser-induced backside dry etching technique for fabrication of SERS substrate surfaces, Applied Surface Science 278 (2013) 234-240

[7] T. Csizmadia, B. Hopp, T. Smausz, Z. Bengery, J. Kopniczky, **I. Hanyecz**, G. Szabó: Fabrication of SERS active surface on polyimide sample by excimer laser irradiation, Advances in Materials Science and Engineering (2014) art. no. 987286

[8] Z. Pápa, J. Budai, **I. Hanyecz**, J. Csontos, Z. Toth: Depolarization correction method for ellipsometric measurements of large grain zinc-oxide films, Thin Solid Films, közlésre elfogadva

8 Köszönetnyilvánítás

A PhD értekezés megírásának különleges része volt, amikor számba vettem, kik voltak azok, akik nélkül ez a munka nem jöhetett volna létre. Bizony sok név előkerült, ami mutatja, hogy a kutatás mennyire nem egyszemélyes műfaj.

Elsőként természetesen témavezetőmnek, dr. Tóth Zsoltnak tartozom köszönettel. A közös munkával eltöltött 8 év alatt mind szakmailag, mind emberileg rengeteget tanultam tőle. Köszönettel tartozom munkatársaimnak, köztük elsősorban dr. Budai Juditnak. Ő tanított meg az ellipszometriára, ami végül dolgozatom fő vizsgálati módszere lett. A közös munka során a jó hangulat is mindig garantált volt. Köszönet illeti hallgató társaimat, Pápa Zsuzsannát, Csontos Jánost és Gárdián Anettet. Nagy segítségemre voltak, akár mintakészítésről, akár mérésről, akár közös gondolkodásról, akár közös kávéfőzésről volt szó.

Köszönöm dr. Szilágyi Editnek, hogy a közös munkáinkban az összetétel vizsgálatokat elvégezte. Emellett a kapott eredményeket, a publikációk szövegét is mindig kritikus szemmel fogadta, így javaslatai sokat emeltek az eredmények színvonalán. Köszönöm dr. Oszkó Albertnek az XPS mérésekben, és az eredmények értelmezésében nyújtott segítségét.

Köszönettel tartozom az SZTE Optikai és Kvantumelektronikai Tanszéknek, az SZTE Kísérleti Fizikai Tanszéknek, az SZTE Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszéknek és az MTA KFKI Részecske- és Magfizikai Kutatóintézetének, hogy a munkámhoz biztosították a feltételeket. Köszönöm dr. Hopp Bélának, dr. Smausz Kolumbán Tominak és dr. Kecskeméti Gabriellának, hogy a PLD rétegeimet elkészíthettem laborjukban, és köszönöm a munka közben nyújtott segítségüket is. Külön köszönet illeti dr. Szatmári Sándort, aki lehetővé tette, hogy a Kísérleti Fizikai Tanszék Nagyintenzitású Lézer Laboratóriumában dolgozhassak. Az ottani munkában nagy segítségemre volt dr. Füle Miklós.

Köszönettel tartozom a Semilab Zrt-nek, amiért munkatárs lehettem az SZTE és a Semilab Zrt. együttműködésében. Ez alatt a három év alatt rengeteget tanultam legfőképp az ellipszometriáról, és sok tapasztalatot szereztem. Köszönöm azt is, hogy doktori munkám során használhattam a Semilab GES5E ellipszométert. Az együttműködés során nyílt lehetőségem az 5. Nemzetközi Ellipszometriai Konferencián is részt venni. Köszönöm dr. Horváth Zoltánnak a közös programozói munkát. A vele való konzultáció mindig gyümölcsöző volt, lett légyen szó bármilyen témáról.

Köszönöm a jelenlegi munkahelyemnek, a Guardian Orosháza Kft-nek, hogy lehetővé tette a doktori munkám befejezését. Különösen hálával tartozom közvetlen feletteseimnek, Berencsi Istvánnak és dr. Adam Tokarz-nak, akik maximálisan támogattak a dolgozatírás

utolsó nehéz időszakában. Végül, de nem utolsó sorban köszönöm dr. Bereznai Miklósnak segítségét és hasznos tanácsait a dolgozat megírásához.

„Mert a mi Istenben láthatatlan, tudniillik az ő örökké való hatalma és istensége, a világ teremtésétől fogva az ő alkotásaiból megértetvén megláttatik;”

Római levél 1,20a.

9 Irodalomjegyzék

[1] William C. O'Mara, Handbook of Semiconductor Silicon Technology, Noyes Publications, (1990)

[2] Pavelka Tibor, A jövő anyaga: a szilícium, 2011. február 24., előadás az ELTE Természettudományi Kar Fizikai Intézetében

[3] J. Cárabe, J.J. Gandia, Opto-Electronics Review, 12 (1) (2004) 1–6.

[4] K. L. Chopra, P. D. Paulson, V. Dutta, Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 12 (2004) 69–92.

[5] A. Serpengüzel, A. Kurt, I. Inanç, J. E. Cary, E. Mazur, Journal of Nanophotonics, 2 (2008) 021770

[6] A.Y. Vorobyev, Chunlei Guo, Applied Surface Science 257 (2011) 7291.

[7] D. Muriasa, C. Reyes-Betanzoa, M. Morenoa, A. Torresa, A. Itzmoyotla, R. Ambrosio et al., Materials Science and Engineering B, 177 (2012) 1509–1513.

[8] T.-H. Her, R.J. Finlay, C. Wu, S. Deliwala, E. Mazur, Applied Physics Letters 73 (1998) 1673.

[9] C.H. Crouch, J.E. Carey, J.M. Warrender, M.J. Aziz, E. Mazur, F.Y. Genin, Applied Physics Letters 84 (2004) 1850.

[10] D.A. Zuev, O.A. Novodvorsky, E.V. Khaydukov, et al, Applied Physics B 105 (2011) 545.

[11] A.V. Karabutov, G.A. Shafeev, N. Badi, A.M. Nair, A. Bensaoula, Applied Surface Science 252 (2006) 4453–4456.

[12] X. Li, L. Changa, R. Qiua, C. Wena, Z. Li, S. Hu, Applied Surface Science 258 (2012) 8002–8007.

[13] K.L. Choo, Y. Ogawa, G. Kanbargi, V. Otra, L.M. Raff, R. Komanduri, Materials Science and Engineering A 372 (2004) 145–162.

[14] A.J. Pedraza, J.D. Fowlkes, D.H. Lowndes, Applied Physics A 69 [Suppl.], (1999) S731–S734.

[15] C. Yaddadene, A. Djemaa, Y. Belaroussi, T. Kerdja, N. Gabouze, A. Keffous, L. Guerbous, Optics Communications 284 (2011) 3308–3310.

[16] E. Skantzakis, V. Zorba, D.G. Papazoglou, I. Zergioti b, C. Fotakis, Applied Surface Science 252 (2006) 4462–4466.

[17] T.-H. Her, R.J. Finlay, C. Wu, E. Mazur, Appied Physics A 70 (2000) 383–385.

[18] M. Y. Shen, C. H. Crouch, J. E. Carey, E. Mazur, Applied Physics Letters 85 (2004) 23.

[19] M. Halbwax, T. Sarnet, Ph. Delaporte, M. Sentis, H. Etienne, F. Torregrosamet et al., Thin Solid Films 516 (20) (2008) 6791–6795.

[20] R. Torres, T.E. Itina, V. Vervisch, M. Halbwax, T. Derrien, T. Sarnet et al., AIP Conference Proceedings 1287 (2010) 576–581.

[21] M. Halbwax, T. Sarnet, Ph. Delaporte, M. Sentis, H. Etienne, F. Torregrosa et al., IEEE International Conference on Plasma Science, art. no. 3P32 (2004) 241.

[22] A. Goetzberger, J. Luther, G. Willeke, Solar Energy Materials & Solar Cells 74 (2002) 1.

[23] A. Matsuda, Journal of Non-Crystalline Solids 338–340 (2004) 1–12.

[24] E.L. Meyer, E.E. van Dyk, Renewable Energy 28 (2003) 1455.

[25] J. Meier, U. Kroll, E. Vallat-Sauvain, J. Spitznagel, U. Graf, A. Shah, Solar Energy 77 (2004) 983.

[26] Nemcsics Ákos: Vékonyrétegekről, nanostruktúrákról a napelem ürügyén, Fizikai Szemle 2006/9 293.

[27] A. H. Jayatissa, M. Suzuki, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka, Applied Surface Science 92 (1996) 300.

[28] D. Daineka, V. Suendo, P. Roca i Cabarrocas, Thin Solid Films 468 (2004) 298–302.

[29] M. J. A. de Dood, A. Polman, T. Zijlstra, E. W. J. M. van der Drift, Journal of Applied Physics 92 (2) (2002) 649–653.

[30] M. Serenyi, T. Lohner, P. Petrik, C. Frigeri, Thin Solid Films 515 (2007) 3559–3562.

[31] K. Tsunoda, S. Adachi, M. Takahashi, Journal of Applied Physics 91 (5) (2002) 2936–2941.

[32] H. Xia, S. Tang, L. Lu, Materials Research Bulletin 42 (2007) 1301–1309.

[33] S. Yasuda, T. Chikyow, S. Inoue, N. Matsuki, K. Miyazaki, S. Nishio, M. Kakihana, H. Koinuma, Applied Physics A 69 [Suppl.], (1999) S925–S927.

[34] Lengyel Béla, Proszt János, Szarvas Pál, Általános és szervetlen kémia, Tankönyvkiadó Budapest (1960)

[35] Y. S. Katharria, S. Kumar, R. Prakash, R. J. Choudhary, F. Singh, D. M. Phase, D. Kanjilal, Journal of Non-Crystalline Solids 353, (2007) 4660.

[36] Y. H. Tang, T. -K. Sham, D. Yang, L. Xue, Applied Surface Science 252 (2006) 3386.

[37] M. Tabbal, A. Said, E. Hannoun, T. Christidis, Applied Surface Science 253 (2007) 7050–7059.

[38] U. Coscia, G. Ambrosone, F. Gesuele, V. Grossi, V. Parisi, S. Schutzmann, D.K. Basa, Applied Surface Science 254 (2007) 984–988.

[39] D. K. Basa, Physica Status Solidi 195 (2003) 87–92.

[40] A. Keffous, K. Bourenane, M. Kechouane, N. Gabouze, T. Kerdja, Vacuum 81 (2007) 632–635.

[41] H. Muto, T. Kusumori, T. Nakamura, T. Asano, T. Hori, Applied Surface Science, 252 (2006) 4886–4896.

[42] C. Ghica, C. Ristoscu, G. Socol, D. Brodoceanu, L. C. Nistor, I. N. Mihailescu, A. Klini, C. Fotakis, Applied Surface Science 252 (2006) 4672–4677.

[43] V. Craciun, E. Lambers, N. D. Bassim, R. H. Baney, R. K. Singh, Journal of Vacuum Science & Technology A 19 (2001) 2691.

[44] T. Kusumori, H. Muto, M. E. Brito, Applied Physics Letters 84 (2004) 1272.

[45] J. S. Pelt, M. E. Ramsey, S. M. Durbin, Thin Solid Films 371 (2000) 72–79.

[46] M. Filipescu, G. Velisa, V. Ion, A. Andrei, N. Scintee, P. Ionescu, S.G. Stanciu, D. Pantelica, M. Dinescu, Journal of Nuclear Materials 416 (2011) 18–21.

[47] G. Monaco, D. Garoli, M. Natali, M.G. Pelizzo, P. Nicolosi, Applied Physics A 105 (2011) 225–231.

[48] D. K. Basa, G. Abbate, G. Ambrosone, U. Coscia, A. Marino, Journal of Applied Physics 107 (2010) 023502.

[49] F. Barreca, E. Fazio, F. Neri, S. Trusso, Thin Solid Films 433 (2003) 34–38.

[50] B. Akaoglu, K. Sel, I. Atilgan, B. Katircioglu, Optical Materials 30 (2008) 1257.

[51] B. Garcia, M. Estrada, K. F. Albertin, M. N. P. Careno, I. Pereyra, L. Resendiz, Solid-State Electronics 50 (2006) 241.

[52] H. Fujiwara, Joohyun Koh, C.R. Wronski, R.W. Collins, J.S. Burnham, Journal of Non-Crystalline Solids 227–230 (1998) 460–464.

[53] G. Ambrosone, U. Coscia, S. Lettieri, P. Maddalena, C. Minarini, S. Ferrero, A. Patelli, V. Rigato, Thin Solid Films 451–452 (2004) 274–279.

[54] T. Itoh, Y. Katoh, T. Fujiwara, K. Fukunaga, S.Nonomura, S. Nitta, Thin Solid Films 395 (2001) 240–243.

[55] S.Y. Myong, S.S. Kim, K.S. Lim, Thin Solid Films 455–456 (2004) 482–485.

[56] T. Maruyama, S. Mitani, Journal of Non-Crystalline Solids 319 (2003) 219–224.

[57] J. M. Lackner, W. Waldhauser, R. Ebner, A. Fian, G. Jakopic, G. Leising, T. Schöberl, Surface and Coatings Technology 177–178 (2004) 360–364.

[58] Furka Árpád, Szerves kémia,Tankönyvkiadó, Budapest (1991)

[59] J. Robertson, Materials Science and Engineering R 37 (2002) 129.

[60] F. Xiong, Y. Y. Wang, R.P.H. Chang, Phys. Rev. B 48 (1993) 8016.

[61] T. Witke, T. Schuelke, J. Berthold, C.F. Meyer, B. Schultrich, Surface and Coating Technology 116–119 (1999) 609.

[62] M. Tabbal, P. Merel, M. Chaker, M. A. El Khakani, E. G. Herbert, B. N. Lucas, M. E. O'Hern, Journal of Applied Physics 85 (1999) 3860.

[63] S. S. Roy, P. Papakonstantinou, R. McCann, J. McLaughlin, A. Klini, N. Papadogiannis, Applied Physics A 79 (2004) 1009.

[64] F. Qian, V. Craciun, R.K. Singh, S. D. Dutta, P. P. Pronko, Journal of Applied Physics 86 (1999) 2281.

[65] N. Jegenyés, Zs. Tóth, B. Hopp, J. Klebniczki, Zs. Bor, C. Fotakis, Applied Surface Science 252 (2006) 4667.

[66] J. Budai, M. Bereznai, G. Szakács, E. Szilagyi, Zs. Tóth, Applied Surface Science 253 (2007) 8235.

[67] D. Bäuerle, Laser Processing and Chemistry, Springer Berlin (2000)

[68] P. Schaaf, Laser Processing of Materials, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2010)

[69] D. B. Chrisey, G. K. Hubler, Pulsed laser deposition of thin films, John Wiley & Sons, Inc. (1994)

[70] R. Eason: Pulsed Laser Deposition of Thin Films: Applications-Led Growth of Functional Materials, John Wiley & Sons, Inc. (2007)

[71] Kecskeméti Gabriella, Szerves vékonyrétegek impulzuslézeres leválasztása, doktori értekezés, Szeged (2009)

[72] Q. Bao, C. Chen, D. Wang, Q. Ji, T. Lei, Applied Surface Science 252 (2005) 1538–1544.

[73] R. M.A. Azzam, N.M. Bashara, Ellipsometry and polarized light, North-Holland Physics Publishing (1987)

[74] H. Fujiwara, Spectroscopic Ellipsometry, Principles and Applications, John Wiley & Sons, Inc. (2007)

[75] Woollam WVASE ellipszometriai adatbázis

[76] E. D. Palik, Handbook of Optical Constants of Solids, Academic Press, Inc., Orlando, Florida, (1985)

[77] E. Hecht, Optics, Addison Wesley (2002)

[78] G. E. Jellison, Jr., F. A. Modine, Applied Physics Letters 69 (1996) 371.

[79] G.E. Jellison Jr., V.I. Merkulov, A.A. Puretzky, D.B. Geohegan, G. Eres, D.H. Lowndesa, J.B. Caughman, Thin Solid Films 377–378 (2000) 68–73.

[80] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, Physica Status Solidi 15 (1966) 627.

[81] Füle Miklós, Fotolumineszcencia és optikai elnyelés a sávhatárok közelében amorf szén vékonyrétegekben, doktori értekezés, Szeged (2006)

[82] D. De Sousa Meneses, M. Malki, P. Echegut, Journal of Non-Crystalline Solids 352 (2006) 769.

[83] D. E. Aspnes, Thin Solid Films 89 (1982) 249.

[84] P. Sheng, Physical Review Letters, 45 (1980) 60.

[85] P. Petrik, Characterization of Nanocrystals Using Spectroscopic Ellipsometry (S. Neralla Nanocrystals - Synthesis, Characterization and Applications, Chapter 2, Open Access Book (2012))

[86] R.W. Collins, I. An, H. Fujiwara, J. Lee, Y. Lu, J. Koh, P.I. Rovira, Thin Solid Films 313 (1998) 18.

[87] Woollam WVASE szoftver felhasználói kézikönyv

[88] K. Levenberg, Quarterly of Applied Mathematics, 2 (1944) 164; D. W. Marquardt, Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics 11 (1963) 431.

[89] P. Petrik, O. Polgár, M. Fried, T. Lohner, N. Q. Khánh, J. Gyulai, Journal of Applied Physics 93 (2003) 1987.

[90] S. Adachi, H. Mori, Physical Review B 62 (2000) 10158.

[91] A. S. Ferlauto, G. M. Ferreira, J. M. Pearce, C. R. Wronski, R. W. Collins, X. Deng, G. Ganguly, Journal of Applied Physics, 92 (2002) 2424.

[92] P. Petrik, W. Lehnert, C. Schneider, T. Lohner, M. Fried, J. Gyulai, H. Ryssel, Thin Solid Films 383 (2001) 235–240.

[93] I. Hsieh, S. Lien, D. Wuu, Thin Solid Films 473 (2005) 169.

[94] M. Losurdo, M.M. Giangregorio, A. Sacchetti, P. Capezzuto, G. Bruno, L. Mariucci, G. Fortunato, Thin Solid Films 515 (2007) 7508.

[95] A.H. Jayatissa, M. Suzuki, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka, Appl. Surf. Sci. 92 (1996) 300.

[96] M. Fried, T. Lohner, Journal of Applied Physics 71 (1992) 2835.

[97] P. Petrik, M. Fried, E. Vázsonyi, T. Lohner, E. Horváth, O. Polgár, P. Basa, I. Bársony, J. Gyulai, Applied Surface Science 253 (2006) 200–203.

[98] S. Lee, J. Shim, D. You, S. Ahn, H. Lee, Solar Energy Materials & Solar Cells 95 (2011) 142–145.

[99] G. Monaco, D. Garoli, M. Natali, F. Romanato, P. Nicolosi, Crystal Research and Technology 46 (2011) 784 – 788.

[100] T. Rajagopalan, X. Wang, B. Lahlouh, C. Ramkumar, P. Dutta, S. Gangopadhyay, Journal of Applied Physics 94 (2003) 5252.

[101] S. Kerdiles, R. Madelon, R. Rizk, Applied Surface Science 184 (2001) 150–155.

[102] B. Rand, S. P. Appleyard, M. F. Yardim, Design and Control of Structure of Advanced Carbon Materials for Enhanced Performance, Nato Science Series, Kluwer Academic Publisher, Hollandia (1998)

[103] W. Saslow, T. K. Bergstresser, M. L. Cohen, Physical Review Letters 16 (1966) 354.

[104] M. Gioti, S. Logothetidis, Diamond and Related Materials 12 (2003) 957.

[105] Budai Judit, Hidrogénezett amorf szénrétegek előállítása impulzuslézeres rétegépítéssel és ellipszometriai vizsgálatuk, doktori értekezés, Szeged (2008)

[106] J. Robertson, Journal of Non-Crystalline Solids 198–200 (1996) 615.

[107] C. Casiraghi, A. C. Ferrari, J. Robertson, Physical Review B 72 (2005) 085401.

[108] M. Gioti, D. Papadimitriou, S. Logothetidis, Diamond and Related Materials 9 (2000) 741.

[109] J. C. Lee, R. W. Collins, V. S. Veerasamy, J. Robertson, Diamond and Related Materials 7 (1998) 999.

[110] W. S. Guo, S. P. Wong, Y.H. Yu, Nuclear Instruments and Methods B 169 (2000) 54.

[111] Kokavecz János, Atomi erő mikroszkóp dinamikus és statikus üzemmódjának vizsgálata, doktori értekezés, Szeged (2004)

[112] C. R. Brundle, C. A. Evans Jr., S. Wolson, Encyclopedia of Materials Characterization, Butterworth-Heinemann (1992)

[113] J. Budai, Z. Tóth, A. Juhász, G. Szakács, E. Szilágyi, M. Veres, M. Koós, Journal of Applied Physics 100 (2006) 043501.

[114] J. R. Ferraro, K. Nakamoto, C. W. Brown, Introductory Raman Spectroscopy, Second Edition, Academic Press (2002)

[115] Bertóti I., Marosi Gy., Tóth A., Műszaki felülettudomány és orvosbiológiai alkalmazásai, B+V (Medical & Technical) Lap- és Könyvkiadó Kft. Budapest (2003)

[116] S. Szatmári, Applied Physics B 58 (1994) 211.

[117] F. Pászti, A. Manuaba, C. Hajdu, A. A. Melo, M. F. Da Silva, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B 47 (1990) 187.

[118] E. Kótai, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B 85 (1994) 588.

[119] M. Fried, T. Lohner, W.A.M. Aarnink, L.J. Hanekamp, A. van Silfhout, Journal of Applied Physics 71 (1992) 5260.

[120] M. Wakagi, H. Fujiwara, R.W. Collins, Thin Solid Films 313 (1998) 464.

[121] M. Araya, D.E. Díaz-Droguett, M. Riberio, K.F. Albertin, J. Avila, V.M. Fuenzalida, R. Espinoza, D. Criado, Journal of Non-Crystalline Solids 358 (2012) 880.

[122] J.M. Owens, D. Han, B. Yan, J. Yang, K. Lord, S. Guha, Materials Research Society Symposium Proceedings 762 (2003) 339.

[123] A.S. Ferlauto, J. Koh, P.I. Rovira, C.R. Wronski, R.W. Collins, G. Ganguly, Journal of Noncrystalline Solids 266 (2000) 269.

[124] I. Umezu, A. Sugimura, T. Makino, M. Inada, K. Matsumoto, Journal of Applied Physics 103 (2008) 024305.

[125] P. Boher, E. Fogarassy, T. Szörényi, F. Antoni, Surface and Coating Technology 151/152 (2002) 144.

[126] G. L. Harris, Properties of Silicon Carbide, Institution of Engineering and Technology London (1995)

[127] M. Levinshtein, S. L. Rumyantsev, M. S. Shur, Properties of Advanced Semiconductor Materials GaN, AlN, SiC, BN, SiC, SiGe, John Wiley & Sons, Inc. New York (2001)

[128] C. Persson, U. Lindefelt, Journal of Applied Physics 82 (1997) 11.

[129] A. Santoni, R. Frycek, P. Castrucci, M. Scarselli, M. De Crescenzi, Surface Science 582 (2005) 125.

[130] H. Sabbah, S. Ababou-Girard, A. Zebda, D. David, et al., Diamond and Related Materials 18 (2009) 1074.

[131] F. Atchison, T. Brys, M. Daum, P. Fierlinger, A. Foelske, M. Gupta et al., Diamond and Related Materials 16 (2007) 334.

[132] N.K. Huang, D.Z. Wang, Q. Xiong, B. Yang, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B 207 (2003) 395.

[133] I. Kusunoki, Y. Igari, Applied Surface Science 59 (1992) 95.

[134] Z.-W. Deng, R. Souda, Diamond and Related Materials 11 (2002) 1676.

[135] I. Montero, L. Galan, E. de la Cal, J.M. Albella, J.C. Pivin, Thin Solid Films 193 (1990) 325.

[136] N. Savvides, Journal of Applied Physics 59 (1986) 4133.

[137] F. Claeyssens, S.J. Henley, M.N.R. Ashfold, Journal of Applied Physics 94 (2003) 2203.

[138] H. G. Tompkins, E. A. Irene, Handbook of Ellipsometry, William Andrew Inc, Springer (2005)

[139] Y. Baba, T. Sekiguchi, I. Shimoyama, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B 194 (2002) 41.

[140] Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, vol. 22, John Wiley & Sons Inc, Hoboken, NJ (2007)

[141] S. Waidman, M. Knupfer, J. Fink, B. Kleinsorge, J. Robertson, Journal of Applied Physics 89 (2001) 3783.

[142] F. Demichelis, C.F. Pirri, A. Tagliaferro, Physical Review B 45 (1992) 14364.

[143] J. Fink, Th. Müller-Heinzerlinger, J. Pflüger, B. Scheerer, B. Dischler, P. Koidl, A. Bubenzer, R.E. Sah, Physical Review B 30 (1984) 4713.