

Czigány Zsolt

AMORF ÉS POLIKRISTÁLYOS MULTIRÉTEGEK
SZERKEZETE ÉS MORFOLÓGIAI TULAJDONSÁGAI

PhD értekezés

Témavezető: Dr. Radnóczy György

MTA
MŰSZAKI FIZIKAI ÉS ANYAGTUDOMÁNYI
KUTATÓINTÉZET
1999

Tartalomjegyzék	1
Bevezetés	2
1. Irodalmi áttekintés	5
1.1 Multirétegek és alkalmazásaik	5
1.2 Rétegelőállítás egyenáramú magnetron porlasztással	8
1.3.1 Mintakészítés transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálatokhoz	10
1.3.2 Keresztmetszeti TEM minták készítése ionsugaras vékonyítással	11
1.3.3 Az ionsugaras vékonyítás során keletkező műtermékek.	13
1.4 Transzmissziós elektronmikroszkópia	15
1.4.1 Az elektronmikroszkóp felépítése	15
1.4.2 A mintatartóval szemben támasztott követelmények	17
1.4.3 A TEM képalkotása	17
1.4.4 Blendék szerepe a képalkotásban	18
1.4.5 Az elektronmikroszkópos képek kontrasztja	18
1.4.6 Az elektronmikroszkóp felbontóképessége	19
1.4.7 A TEM korláti és műtermékei	20
1.5 Multirétegek vizsgálata kisszögű röntgenszórással	22
2. Amorf Si/Ge multirétegek tulajdonságai	23
2.1 Az ionbombázás hatása a Si/Ge multirétegek szerkezeti tulajdonságaira	23
2.1.1 Előfeszítés nélkül előállított amorf Si/Ge multirétegek oszlopszerkezete	24
2.1.2 Előfeszítés nélkül előállított amorf Si/Ge multirétegek réteghatárainak (és rétegeinek) hullámosodása	28
2.1.3 A hordozó felületi morfológiájának hatása a multirétegek morfológiájára	30
2.1.4 Ionbombázás hatása az amorf Si/Ge multirétegek réteghatárainak és rétegeinek hullámosodására	32
2.1.5 Az ionbombázás hatása a réteghatárok kiszélesedésére	35
2.2 Si/Ge multirétegek keveredése és kristályosodása - hőkezelési kísérletek.	43
2.2.1 A hőkezelt szimmetrikus Si/Ge multirétegek szerkezete	43
2.2.2 Amorf Si/Ge multirétegek és ötvözetek kristályosodási hőmérséklete, mint az összetétel függvénye.	48
2.2.3 A hőkezelt szendvics multiréteg tulajdonságai - a Si diffúziós együtthatójának becslése kristályos Ge rétegekben	52
3. Polikristályos Ag/Cu multirétegek tulajdonságai	54
3.1 Ag/Cu multirétegek szerkezeti tulajdonságai	54
3.2 Az Ag/Cu multirétegek határfelületeinek hullámossága - a hullámosság kapcsolata az oszlopszerkezettel	58
4. Polikristályos és amorf multirétegek általános tulajdonságai	61
4.1 Az alacsony hőmérsékletű növekedés modelljei	65
4.2 Szemcseméret függése a rétegvastagságtól	69
Összefoglalás	74
Az értekezés új tudományos eredményei (tézispontok)	75
A tézispontokhoz és a disszertáció témájához kapcsolódó közlemények	79
Egyéb közlemények	80
Summary	81
Köszönetnyilvánítás	83
Irodalomjegyzék	84

Bevezetés

A multirétegek, vagyis a több rétegből álló rétegrendszerek, szerkezete iránti érdeklődést az alkalmazási lehetőségek mellett az is indokolja, hogy a rétegek periodikus ismétlődése miatt, a valódi háromdimenziós kristályoktól különböző, mesterséges egydimenziós periodicitású kristálynak tekinthetők (angol nyelvű irodalomban használatos a "one dimensional superlattice" kifejezés). A multirétegek kutatása a vékonyrétegek kutatás témakörébe tartozik, melynek a hordozóra növesztett vékony rétegek szerkezetének és növekedésének megértése a célja. A multirétegekben előforduló rétegek vastagsága 1-2 nm-től a néhány száz nanométerig terjed.

A multirétegek különböző anyagi összetételű vékonyrétegekből állnak. Az előállítás körülményeitől, valamint az alkotó rétegek anyagától és a hordozótól függően a multiréteg lehet amorf és polikristályos rétegek kombinációja [1-35], vagy egykristály is [36-45]. Periodikus multirétegek esetében szokás beszélni a multiréteg periódusáról (Λ), ami az ismétlődő rétegpár együttes vastagságát jelenti.

Bár a multirétegek kutatása több, mint 60 éves múltra tekint vissza [46-48], a multirétegek kutatása, sokoldalú alkalmazhatóságuknak köszönhetően, napjainkban is időszerű. A multirétegekben jelen levő nagy számú réteghatárnak és a mesterséges periodicitásnak köszönhetően, valamint mivel az egyes rétegek rendkívül kis vastagságuk miatt alacsony dimenziójú rendszernek tekinthetők, a multirétegek új fizikai tulajdonságokat mutathatnak a homogén tömbi anyaghoz képest. A multirétegek a mesterségesen előállított nanoszerkezetek új osztályát képezik az alkalmazások szempontjából is, mivel a rétegrendszerek a kívánt különleges fizikai tulajdonságnak megfelelően tervezhetők (az adott tulajdonsághoz kapcsolódó fizikai jelenségek megfelelő szintű megismerése után).

Az alkalmazásoknál éles réteghatárokkal elválasztott egyenletes vastagságú rétegekből álló multirétegek előállítása a cél. Amorf és polikristályos rétegrendszerekben azonban gyakori, hogy oszlopos növekedési szerkezet alakul ki [1-35], esetenként egyedi növekedési hibák [3,5,35,49,37,50,51], úgynevezett növekedési göcök, jelennek meg. (Hasonló oszlopszerkezet epitaxiális egykristály multirétegekben is megfigyelhető, akár kumulatív [36-40], vagy nem kumulatív [42-44] jelleggel, amit a rétegekben ébredő feszültségekkel [52], valamint a rétegek anyagainak egymást nedvesítő jellegével [42]

magyaráznak. Az egykristály multirétegek azonban e dolgozat témáján kívül esnek.) Ezért a multirétegek iránti érdeklődés kettős indíttatású. Egyfelől az alkalmazások által támasztott követelmények kielégítése, másfelől az alapvető növekedési folyamatok megértése a cél.

Az amorf és polikristályos rétegek növesztése általában a szóban forgó anyag olvadáspontjához képest alacsony hőmérsékleten történik többnyire az olvadáspont harmada alatt. Az alacsony hőmérsékletű növekedés egyik jellegzetessége az adatomok kis mozgékonyága. Ennek a folyamatnak a legegyszerűbb leírását a ballisztikus modellek [53,54] valósítják meg, melyekben a növekvő felületre érkező atomok a megérkezés helyén beépülnek a rétegbe. A ballisztikus modellek visszaadják a szerkezeti zónamodellekben [55-60] I zónának nevezett alacsony hőmérsékletű tartomány számos jellegzetességét, mint pl. a porózus oszlopszerkezet és a hordozó felületén lévő részecskékből kiinduló egyedi kinövések kialakulását. A kontinuum modellek [61-64] egyaránt figyelembe veszik a felületi diffúzió kisimító hatását, valamint az atomok véges méretének és/vagy az árnyékolási jelenségeknek a hatását. Leginkább az utóbbi két jelenséget tartják felelősnek az oszlopszerkezet kialakulásáért [53, 61-64].

Néhány esetben a multirétegek réteges szerkezetét használták fel a növekedés nyomkövetésére [5]. A rétegrendszer vékony rétegei és réteghatárai kirajzolják a réteg felületének alakját egy adott pillanatban. A réteghatárok jelenléte azonban egyben befolyásolhatja is a rétegnövekedést. A rétegek változtatott felvitelével minden réteghatáron lejátszódik a rétegnövekedés kezdetére jellemző magképződés (nukleáció) és az egymással érintkező magok összenövése (koaleszcencia). Ezért az egyes rétegek szemcséinek ill. oszlopainak alakja befolyással lehet az azt követő rétegek növekedésére.

E dolgozatban a multirétegek szerkezeti és morfológiai tulajdonságainak vizsgálatához az amorf Si/Ge és polikristályos Ag/Cu multirétegeket használtuk modell anyagokként. A multirétegeket mindkét anyagrendszer esetén katódporlasztással állítottuk elő. Fő vizsgálati módszer a keresztmetszeti transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM) volt, amit kiegészítő röntgendiffrakcióval is kiegészítettünk.

Si/Ge multirétegeken demonstráltuk a növekedési mechanizmusok hatását különféle hordozófelületeken történő rétegnövesztéssel [35]. Részletesen elemeztük a hordozó előfeszítésével előidézett ionbombázás hatását a rétegrendszer növekedésére [3]. Az ionbombázás az adatomok felületi mozgékonyágára gyakorolt hatásán keresztül befolyásolja a rétegek növekedését. A Si/Ge multirétegeken végrehajtott hőkezelési

kísérletekkel a nagyon vékony (1.5-6 nm) amorf Si és Ge keveredéséről és kristályosodásról kaptunk új információkat [65].

Az Ag/Cu multirétegek a rétegek szemcseszerkezetének és a határfelületek morfológiájának kapcsolatára világítottak rá [9]. Vizsgáltuk a multiréteget alkotó rétegek vastagságának és az oszlopos szerkezetnek, valamint a réteghatárok hullámosságának összefüggéseit. Az adatokat összevetve a Si/Ge multirétegek adataival és számos (az irodalomban megjelent, multirétegekről készült, felvételen végzett) méréssel, az amorf és polikristályos multirétegek növekedésére általánosan jellemző tendenciákat, törvényszerűségeket sikerült megállapítani [35].

1. Irodalmi áttekintés

1.1 Multirétegek és alkalmazásaik

Multirétegek előállításáról szóló első beszámoló a 30-as évekből származik. 1930-ban Deubner [46] elektrolízissel előállított Ag/Au multiréteget, és a rétegrendszer meglétét röntgendiffrakcióval igazolta. Vákumpárologtatást Dumond és Youtz [47] alkalmaztak először multirétegek Cu/AuCu előállítására: a rezet és az aranyat együtt párologtatva az arany párologtató forrás áramát modulálva állítottak elő multiréteget. Később (1940) ugyanezek a szerzők röntgendiffrakciós módszerrel a rétegrendszer periodicitásának megfelelő csúcsok intenzitásának és a rétegek keveredésének összefüggését vizsgálták ugyanilyen típusú rétegeken [66]. Ezt a néhány korai publikációt követő évtizedekben nem mutatkozott számottevő érdeklődés a multirétegek iránt, majd a hatvanas évek végétől illetve a hetvenes évek elejétől megélénkült mind az elméleti, mind a kísérleti kutatás, amit különféle fizikai jelenségek multirétegekben tapasztalható anomális viselkedése inspirált. A kutatásnak újabb lökést adott az, hogy egyes tulajdonságok gyakorlati alkalmazásokban is felhasználhatók, amint azt a következő bekezdések bemutatják az egyes jelenségek ismertetése kapcsán.

A multirétegek alkalmazására irányuló első próbálkozások között tarthatjuk számon a röntgentükrök előállítására irányuló erőfeszítéseket. A nagy reflektivitású röntgentükrök működése az egymást követő rétegek eltérő törésmutatója miatt a rétegek határáról visszaverődött hullámok interferenciáján alapul. Például merőleges beesés esetén, ha a rétegek optikai vastagsága a beeső hullámhossz negyede, a rétegrendszer a sugárzást visszaveri. A tükrök reflexiós tényezője elméletileg a rétegek törésmutatójának eltérésétől, és a rétegek számától függ. A röntgensugarak kis hullámhossza miatt szükséges, hogy a rétegek vastagsága a nanométeres tartományba essen, ezért lényeges gyakorlati probléma, hogy hogyan készíthető nagy számú, kívánt vastagságú réteg, párhuzamos réteghatárokkal. Ezért az első röntgentükör céljára előállított Pb/Mg multiréteg [67] elkészülése óta napjainkban is aktív kutatás folyik a rétegnövekedési folyamatok megértése érdekében [28-31,68].

Hasonló elven készíthetők tükrök és szűrők az ultraibolya és látható tartományban is [69]. Az ultraibolya tartományba eső hullámhosszra tervezett tükrök széles körű alkalmazást nyertek például az excimer lézerekben [70]. Az ilyen típusú alkalmazások miatt felmerült

az igény olyan bevonatokra, melyek ellenállóak a nagy intenzitású besugárzással szemben ezért a kutatók érdeklődése a multirétegek szerkezete [71,72], valamint a nagy intenzitású sugárzás és a multirétegek kölcsönhatása felé irányult [24,70,73,74].

A periodikus multirétegekben a rétegrendszer elektromos tulajdonságait a rétegek anyagi minősége mellett a kis méretek is befolyásolják, amennyiben a rétegvastagság közel esik az elektronok szabad úthosszához. Mivel a félvezetőkben az elektronok szabad úthossza (~100 nm) jelentősen nagyobb az atomi méreteknél, félvezetők esetén ez a feltétel könnyen teljesíthető. A réteges szerkezet miatt megjelenő mesterséges periodicitás módosítja az rétegrendszer sávszerkezetét [75,76] és fotoelektromos tulajdonságait [77] új - a rétegrendszer periódusának megfelelő - redukált Brillouin zónát hozva létre. Ezen alapul számos félvezető eszköz működése, mint pl. fotodetektorok, bipoláris rezonáns alagúttranzisztorok, a nagy elektronmozgékonyosságú tranzisztorok és a többszörös kvantum-potenciálgödör lézerek [41,78-83].

A multirétegek mechanikai tulajdonságai szintén eltérnek a tömbi anyagétól. A 70-es évektől kezdve számos publikáció jelent meg fém [84-87], valamint kerámiarétegeket tartalmazó [88-92] multirétegeken végzett mechanikai mérésekről, amelyek periódusa 100 nm-nél kisebb. Általános tapasztalat, hogy a rétegek keménysége a periódus csökkenésével maximumot mutat, amit az elméleti megfontolások [93-96] részben a kisebb szemcsemérettel, részben a réteghatárok diszlokációmozgásra gyakorolt hatásával, valamint a rétegek eltérő rácsparamétere miatt beépült feszültséggel magyarázzák. A réteges szerkezet keménységnövelő hatását fel lehet használni kopásálló bevonatok, hosszabb élettartamú szerszámélek készítésére. A keménység további növelésére irányuló erőfeszítések egyik ígéretes területe mind az egy- ill. polikristályos [36,97], mind a nanokristályos ill. amorf [98] multirétegek kutatása.

A multirétegekkel foglalkozó anyagtudomány számára érdeklődésre tartanak számot azok a rendszerek, amelyek alkalmasak lehetnek informatikai adathordozók létrehozására az információs technológiában. Az adattárolásban elterjedt módszer a magnetooptikai adatrögzítés, ami a magnetooptikai Faraday ill. Kerr effektust használja fel. E jelenségek abban mutatkoznak meg, hogy a mágneses anyagon átmenő (Faraday), ill. arról visszavert (Kerr) fény polarizációja elfordul. Az adattárolásra használt közegbe fókuszált lézernyalábbal írják be az információt. Rövid időre a Curie pontja fölé hevítve a réteg megőrzi a beírás pillanatában rákapcsolt mágneses teret [99] a lézerimpulzus után is. A magnetooptikai adatrögzítésben vezető szerepet játszanak a Co/Ni [100,101] és a Co/Pt

[102,103] multirétegek. Az erre alkalmas multirétegekkel szemben követelmény az erős telítési mágnesszettség és a nagy koercitív erő. Ennek eléréséhez több módszer is lehetséges, pl. új anyagkombinációk keresése [101], az anyag mikroszerkezetének módosítása a rétegnövekedés során [23, 106], valamint új modulációjú rétegszerkezet kialakítása [107]. Mágneses ellenállásváltozáson alapuló adatkiolvasáshoz szintén felhasználhatók a multirétegek, mivel a ferromágneses/nem mágneses multirétegeknek jelentősen nagyobb lehet a mágneses ellenállásváltozása [104-105], mint a ferromágneses ötvözeteknek (pl. permalloy = Fe/Ni ötvözet).

A mesterségesen rétegzett szupravezetők iránti érdeklődés a 70-es években kezdődött, mivel a számos fém/félvezető rétegtől különleges illetve magashőmérsékletű szupravezetést reméltek [108]. Később, ahogy a rétegelőállítási módszerek a rétegvastagság egyre pontosabb szabályozását tették lehetővé, a multirétegek modellrendszerűl szolgáltak [108] a szupravezetés és egyéb tulajdonságok, mint például a mágnesség és elektron lokalizáció kölcsönhatásának, valamint a rétegszerkezetnek a szupravezető kritikus áramára és kritikus terére gyakorolt hatásának vizsgálatához. Szupravezető eszközökben a szupravezető-szigetelő-szupravezető (Josephson) átmenet megvalósítható vékonyréteg technológiával, ezért napjainkban a kutatás leginkább a magashőmérsékletű szupravezetőkön folyik [109], melyeknél a gyakorlati alkalmazásoknál megkívánt kritikus áramsűrűség (10^6 A/cm²) egykristály szupravezetőkön érhető el. További követelmény, hogy a rétegek közötti átmenet éles legyen, ne legyen kémiai reakciótermék a réteghatáron, valamint, hogy a szigetelőréteg összefüggő legyen. A heteroepitaxiás magashőmérsékletű szupravezető/szigetelő multirétegek ideális lehetőséget kínálnak a szupravezető rétegszerkezetek növekedési mechanizmusának [110-111], réteghatárok [110] ill. azok simaságának [112], a rétegek keveredésének [111] és magashőmérsékletű szupravezető tulajdonságainak [111-114] megismerésére.

1.2 Rétegelőállítás egyenáramú magnetron porlasztással

A magnetronos katódporlasztás a félvezetőipartól kezdve a dekoratív bevonatokig az egyik legelterjedtebb vákuumtechnikai eljárás vékonyréteg-bevonatok létrehozására. Elterjedtségét indokolja viszonylagos olcsósága mellett, hogy nagy felületű egyenletes réteg előállítására alkalmas, bonyolult alakú hordozók esetében is.

A katódporlasztás történetében a magnetron elődje a nagyfeszültségű (500-1000 V) plazmakisülés volt, ahol a réteg előállításához használt nyersanyag (target) a forrás katódja, ami előtt helyezkedik el a gyűrű alakú anód. A vákuumkamrába semleges gázt (nemesgázokat, nitrogént, legelterjedtebben argont) vezetnek, amiben a nagyfeszültségű térrel kisülést hoznak létre. A kisülés plazmájából a katódra csapódó ionok atomokat, esetleg atomcsoportokat (klasztereket), ütnek ki a katódból, amelyek a katóddal szemben elhelyezett hordozóra jutva hozzák létre a réteget. Ennek továbbfejlesztett változata a magnetron típusú porlasztóforrás, ahol a nagyfeszültségű térrel létrehozott ionizált plazma elektronjait a forrás mágneses tere csapdába ejti. Így a csapdába ejtett, körpályára kényszerített elektronok hatékonyabbá teszik az ionizációt a plazmában, aminek hatására a magnetron plazmája a mágneses tér nélküli kisülésekre jellemző 1-10 Pa üzemi nyomásnál 1 (speciális magnetronoknál 2) nagyságrenddel kisebb nyomású gázban fenntartható, valamint a magnetronok kisülésének jellemző feszültsége is jelentősen kisebb: 300-500 V. A kisülés folyamán a vákuumtér rossz hővezetése miatt a katód jelentősen melegszik, ezért a katód és a mögötte elhelyezett (többnyire állandó-) mágnesek védelme érdekében a magnetron forrásokat vízhűtéssel látják el. Gyakorlatban a magnetronok katódja többnyire kör alakú. Az ipari célokra általában nagyobb 10-20 cm átmérőjű magnetronokat használnak, laboratóriumokban gyakoribbak a kisebb, 5-10 cm átmérőjűek. A magnetronok tipikus üzemi paramétere: 300-500 V feszültség, 40 W/cm² maximális teljesítménysűrűség, 0,5-1 Pa nyomás a vákuumtérben. A porlasztási paraméterek függvényében (nyomás, áram, target-hordozó távolság) a réteg növekedési sebessége 0,1-2 nm/s tartományban szabályozható.

A katódporlasztásos módszernél a kisülés létrehozásához használt gáz jelenléte jelentős hatással van az épülő rétegre. A katód felől a hordozó felé tartó target atomok és a porlasztáshoz használt gáz targetről visszaverődött semleges atomjai a gáz atomjaival ütközhetnek, aminek hatására eltérülhetnek, illetve energiát veszítenek. Az ütközések csökkentik mind a hordozóig eljutó atomok hozamát, mind a beérkező atomok energiáját,

így az adatok felületi mozgékonyágát is, Megnövelik viszont annak a tartománynak a térszögét, ahonnan atomok érkehetnek egy adott pontba. A rétegnövekedés szempontjából lényeges paraméter tehát, hogy a hordozó és a target távolsága hogyan viszonyul a munkagáz szabad úthosszához, amit mind a munkagáz nyomása, mind a forrás és a hordozó távolsága befolyásol. A túlságosan kis energiájú atomok az érkezési pontba épülnek be, teret hagyva az üregképződésnek, a nagy energiával érkező atomok viszont képesek behatolni a növekvő réteg felületébe, ami a réteghatárokon a rétegek keveredéséhez és a réteghatárok elmosódásához vezet.

A felületet érő bombázás növeléséhez alkalmazható megoldás, hogy a hordozóra negatív feszültséget (0-500V) kapcsolnak, hogy az elektromos tér a porlasztóforrás plazmájából ionokat szakítson ki, és a hordozó felé gyorsítsa azokat. Gyorsítófeszültség beállításával hangolható az érkező ionok energiája az ideális értékre. Hagyományos magnetronok esetén nehézséget okoz, hogy elegendő ion vonható-e ki a plazmából, mivel a plazma a target közelében koncentrálódik, hogy ott fokozza az ionizációt. A mágneses tér módosításával azonban a plazma kiterjeszthető a hordozó irányába. A mágneses tér kiterjesztésére alkalmas az a multirétegek előállításához alkalmazható elrendezés, amely az 1.1 ábrán látható.



1.1 Ábra *Csatolt mágneses terű magnetronok. A plazma kiterjed a két magnetron közötti térre.*

Ebben az elrendezésben a hordozótól egyenlő távolságra elhelyezett két magnetron a hordozó felé mutat. A magnetronokat egyidejűleg üzemeltetik, és egy számítógéppel vezérelt takarólemez-rendszer segítségével a kívánt rétegrendszer állítható elő. A mágneses tér kiterjesztését úgy érik el, hogy a forrásokat gyenge központi és erős szélső mágnesekkel látják el, ezért az erővonalak kialakításban a külső mágnesek lesznek meghatározók. Az egymáshoz közel helyezett magnetronok mágneses tere kölcsönhat és kiterjed a magnetronok közötti térre is. A két magnetron ellentétes polaritással beépített mágnesének csatolt tere erős mágneses teret és sűrű plazmát hoz létre a hordozó közelében.

1.3.1 Mintakészítés transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálatokhoz

Ahhoz, hogy egy minta transzmissziós elektronmikroszkóppal vizsgálható legyen elég vékonynak kell lennie ahhoz, hogy a néhány 100 keV energiájú elektronok veszteség nélkül átmenjenek rajta. Hagyományos TEM munkához többnyire elegendő, ha a minta 100 nm-nél vékonyabb, kis rendszámú anyagoknál 200 nm vastagságú is alkalmas lehet a leképezésre. Nagyfeloldású munkához szükséges, hogy a minta vastagsága kisebb legyen, mint az anyagra jellemző extinkciós hossz, ami többnyire 10-50 nm tartományba esik.

A TEM mintakészítés egyik lehetséges módja, hogy olyan vékony réteget növesztenek, ami az elektronnyaláb számára átlátszó (≤ 100 nm). Ebben az esetben szükség van vékony hordozóra, amire a vizsgálni kívánt réteg felvihető. Hordozóként leggyakrabban 10-20 nm vastag amorf C vagy SiO_x ($x=1-2$) réteget használnak. A hordozóval szemben a legfontosabb követelmény, hogy tiszta, öntartó, és elektromosan vezető legyen. Más esetekben a réteget leválasztják a hordozóról (pl. NaCl hordozó kioldásával) és mikrostélyra helyezik a kezelhetőség érdekében.

Vastag mintákat vékonyítással lehet vizsgálhatóvá tenni. A vékonyítás menetének első lépése a minta előkészítése mechanikai csiszolással 50-200 μm vastagságig csiszolópapíron vagy más csiszolóanyagon pl. gyémánt, SiC vagy Al_2O_3 poron, vagy pasztán. Ha a minta szerkezetére is kíváncsiak vagyunk, nem csak fázisanalízist kívánunk végezni, célszerű a mintát vastagabbra hagyni a további vékonyításhoz, mint az előkészítő csiszolás által okozott deformáció mélységének a kétszerese.

A mintakészítés utolsó fázisában a mintát kémiai, elektrokémiai vagy ionsugaras marással vékonyítják egészen lyukadásig. Ideális esetben a TEM-mel vizsgálható vékonyságú terület a lyuk peremén levő 5-10 μm szélességű sávban található.

Kémiai és elektrokémiai módszernél a legfontosabb paraméterek: a maráshoz használt oldatok összetétele, hőmérséklete, az áraműrűség és az elektróda anyagok. Ezek sok anyagra tapasztalati úton meghatározhatók, illetve elektrokémiai és elektronmikroszkópos könyvekben megtalálhatók [115].

Ionsugaras vékonyításnál az ionágyúban létrehozott plazmából nagyfeszültségű tér gyorsítja az ionokat a minta felé a katód és a fókuszáló Wehnelt henger nyílásán keresztül. Az ionsugaras vékonyításhoz többnyire nemesgázokat használnak, legelterjedtebb az Ar használata. A mintán előállított foltméret az ionágyú típusától függően 0,5-1 mm. Az ionforrások alkalmazott gyorsítófeszültsége 3-10 kV, átlagos vékonyítási sebesség 3-10 $\mu\text{m}/\text{óra}$.

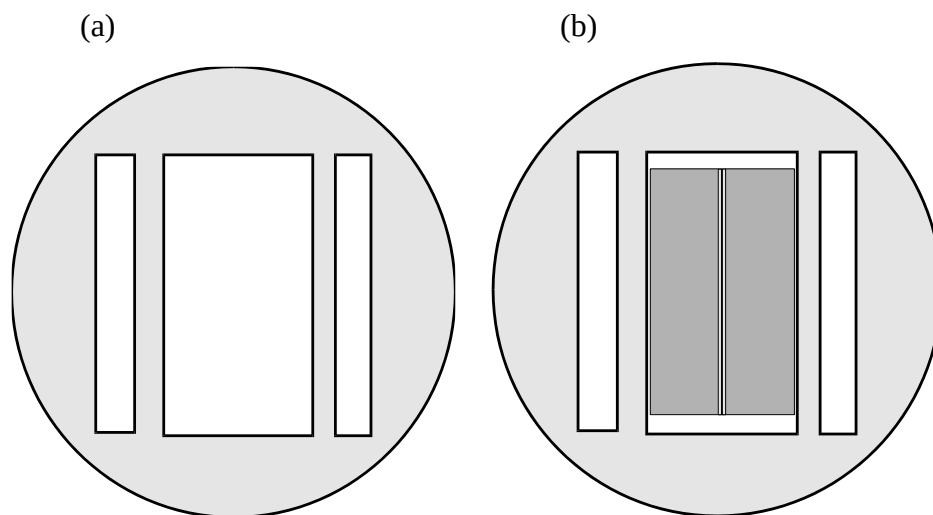
Vékonyítás közben a minta szélét védeni kell a túlzott vékonyodástól a minta kezelhetősége és mechanikai stabilitása érdekében. Kémiai és elektrokémiai módszereknél lakkal vagy takarólemezzel (pl. Pt, Ti, Ta, teflon) védik a minta szélét. Ionsugaras vékonyításnál a mintát Ti fészekbe süllyesztve vékonyítják, ezáltal árnyékolják a minta élét, valamint a minta közepe azért is gyorsabban vékonyodik, mint a széle, mert az ionágyúk által a mintán létrehozott foltméret, ami az ágyú típusától függően 0,5-1 mm, kisebb a vékonyítandó minta 3mm-es átmérőjénél.

1.3.2 Keresztmetszeti TEM minták készítése ionsugaras vékonyítással

Vékonyréteg-minták esetén kitüntetett irány a rétegnövekedés iránya, ezért gyakran hasznos információt nyújt a rétegek keresztmetszeti TEM vizsgálata. Információ nyerhető a rétegek felületének simaságáról, vagy érdességéről, valamint a réteg növekedésének időbeli fejlődéséről. Ez utóbbira tipikus például szolgálnak a multirétegek, ahol a különböző összetételű rétegek vonalai kirajzolják a réteg felületét a növekedés egy adott pillanatában. Mivel a multirétegek ill. a réteg és a hordozó általában eltérő anyagból vannak, a keresztirányú metszetek vékonyításához legalkalmasabb módszer az ionsugaras vékonyítás. Különbőféle anyagok porlódási sebessége ugyan eltér, de ez az eltérés viszonylag kicsi,

többnyire csak 2-3-szoros, szélsőséges esetben 10-szeres, szemben a kémiai és elektrokémiai eljárásokkal, ahol ez az arány több nagyságrendnyi is lehet.

A keresztmetszeti minták készítésekor a csiszolási és vékonyítási folyamatot megelőzi egy olyan munkadarab előállítása, amiben a rétegek a csiszolási felületre merőlegesen vannak beállítva. Ennek előállításához az 1.2 ábrán látható 3 mm átmérőjű Ti korongot használunk, melynek középső nyílásába a minta darabjai beágyazhatók. A beágyazáshoz a többnyire 0,3-0,5 mm vastag hordozóból 0,5x1,5 mm-es darabokat vágunk ki. Két ilyen darabot a vizsgálandó réteggel borított felületével egymás felé fordítva a Ti korong középső nyílásába helyezünk, majd a két oldalsó nyílás felől a nyílás falát deformálva beszorítjuk. A két oldalsó nyílást, valamint a mintadarabok között és körül maradt réseket ragasztóval töltjük ki. Elterjedt a Ciba-Geigy AT-1 160 °C-on 1 óra alatt polimerizálódó, Araldit típusú ragasztója. A ragasztót célszerű apróra őrölt grafitporral keverni, ami egyrészt javítja a ragasztó vezetőképességét, másrészt a ragasztót ellenállóbbá teszi az ionsugárral szemben.



1.2 Ábra (a) a ionsugaras vékonyításhoz használt 3 mm átmérőjű Ti korong (b) a hordozó réteggel borított felületével egymás felé fordított darabjai a Ti korongba helyezve

A minta mechanikus csiszolása csiszolópapíron történik. Célszerű 2-3 féle, egyre finomabb szemcseméretű csiszolóanyagot használni, a legutolsó lépésben 1 μm -es szemcseméretű polírpasztát (vagy port) alkalmazva. A mintát 50 μm vastagságig vékonyítjuk mindkét oldaláról csiszolva és polírozva.

Ezt követi a minta ionsugaras vékonyítása. A felület feldurvulásának elkerülése érdekében a mintát úgy porlasztjuk az ionsugárral, hogy az ionnyaláb kis szöget ($\leq 4^\circ$) zárjon be a minta felületével. Az ionsugaras vékonyítás első lépésében a mintát hőérzékenységtől és ionsugár-érzékenységtől függően, 8-10 keV-es ionokkal bombázzuk, miközben a minta forog. Szintén a minta érzékenységeinek megfelelően az ionáram is szabályozható. Ezután a mintát billegtetjük a körül a pozíció körül, amelyben a rétegek vonala merőleges az ionnyalábra, jobbra-balra mintegy $\pm 60^\circ$ -os szögben. A billegtetéses szakasz szerepe, hogy a rétegek vonalán a forgatás közben feldurvított területet a rétegekről eltávolítsa [116]. Ezt az eljárást kell alkalmazni a minta mindkét oldalán, a második oldalról egészen a minta lyukadásáig, addig, amíg a lyuk széle a rétegeket eléri.

A billegtetéses szakasz végén kisebb energiájú (≤ 3 keV) ionbombázást alkalmazunk, az ionbombázás felületet roncsoló hatásának mérséklésére. Az ionbombázás felületet roncsoló hatása főként a felületen okozott amorfizációban és keveredésben jelentkezik. A ionbombázás roncsoló hatása a bombázó ionok energiájának (E), valamint az ionsugár felülettől mért beesési szögének (θ) csökkentésével csökken. A keveredési mélységre Auger mélységi-profil analízissel $E^{1/2}\cos\theta$ jellegű függést határoztak meg [117]. Ezzel összhangban Barna és Menyhárd [118] tapasztalatai megerősítik a bombázás energiájától való gyökös függést és alig mérhető szögfüggésről számolnak be a $\theta = 1-10^\circ$ tartományban. Ezért a roncsolt tartomány vastagságának atomi léptékűre csökkentésére (az alacsony beesési szög alkalmazása mellett) a gyorsítófeszültség néhány 100 Voltra csökkentése nyújt lehetőséget [119,120]. Példaként az amorfizált réteg vastagsága 3 keV-os Ar^+ ionokkal bombázott Si-on 5 nm, míg 0,25 keV-al bombázva csupán 1 nm [120]. A legelterjedtebb ionágyuk a 3-10 keV tartományban üzemelnek, de a legmodernebb fűtött katódú ionágyúkkal 100 eV is elérhető [121].

1.3.3 Az ionsugaras vékonyítás során keletkező műtermékek.

A felületet érő ionsugár hatására nemkívánatos jelenségek is fellépnek. Az egyik ilyen nemkívánatos jelenség, hogy a vékonyítási folyamat közben a minta melegszik. Figyelembe véve, hogy az ionsugaras vékonyítás több órás művelet, a melegedés hatására egyes komponensek elpárologhatnak, összekeveredhetnek, valamint fázisátalakulás is

végbemeget. A minta melegedése az ionáram és a gyorsítófeszültség csökkentésével, alacsonyabb porlasztási szög alkalmazásával, illetve (folyékony nitrogénnel) hűthető mintatartó alkalmazásával csökkenthető.

A felületet bombázó ionok nem csak melegítik a mintát, hanem nagy energiájuk révén sugárzási károsodást is okozhatnak. Ilyen károsodás pl. az ionsugár által a minta felületén létrehozott amorfizálódás és/vagy keveredés. Ez a hatás csökkenthető a gyorsítófeszültség csökkentésével. E műtermék kiküszöbölésére szolgál az ionsugaras vékonyítási folyamat végén alkalmazott kis energiájú (≤ 3 keV) ionbombázás.

Zavaró tényező lehet a minta felületének durvasága is, aminek megjelenését a polírozás hiányosságain kívül a minta összetevőinek eltérő porlódási sebessége is fokozza. A minta felületi durvaságának csökkentése érdekében az ionsugárral kis beesési szögben ($< 4^\circ$) vékonyítjuk a mintát, ami eltávolítja a beesési szögnél meredekebb kiemelkedéseket. Ugyanennek a tényezőnek a kiküszöbölése szolgál a vékonyítási eljárás billegtetési szakasza, amikor a felület nem csak mélyül, hanem a felületből kis szögben kiemelkedő apró egyenetlenségek odébb mozdulnak a felületen, mintha az ionsugár tolná őket. Ezért a vékonyítás billegtetési szakaszában az ionsugár eltolja a rétegekről a forgatásos szakaszban keletkezett árkot [118].

1.4 Transzmissziós elektronmikroszkópia

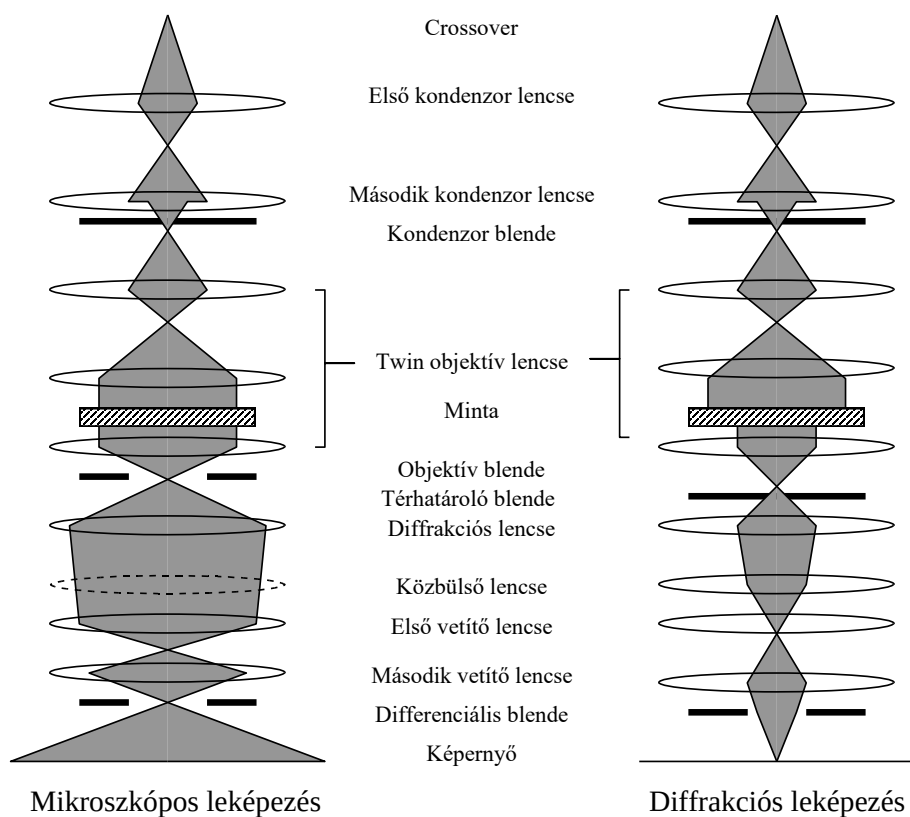
Történelmileg a transzmissziós elektronmikroszkópot azzal a célkitűzéssel fejlesztették ki, hogy meghaladják a fénymikroszkópok felbontásának korlátait, amit a látható fény hullámhossza korlátoz. 1925-ben de Broglie jósolta meg elméletileg az elektron hullámtermészetét, amit két évvel később Davisson és Germer, valamint Thomson és Reid kísérletileg is igazoltak elektrondiffrakció létrehozásával. A döntő lépést Knoll és Ruska (1932) tette meg az elektronok leképezésére alkalmas elektromágneses lencse kifejlesztésével. Az első elektronmikroszkópról szóló publikáció megjelenése után egy évnek sem kellett elteltie, és sikerült meghaladni a fénymikroszkópok felbontóképességét. Az ezt követő fejlődés során az elektronmikroszkóp az elektrondiffrakció és nagy felbontású leképezés mellett új analitikai anyagvizsgálati módszerekkel is szolgál, mint például, az energia- ill. hullámhosszdiszperzív röntgen analízis, elektronenergia-veszteségi spektrometria. A felhasználhatóság sokfélesége vezetett a speciális célokra kifejlesztett elektronmikroszkópok sokféleségéhez, mint pl. a nagyfeloldású-, analitikai-, pásztázó- stb. TEM. Ebben a fejezetben az elektronmikroszkóp felépítésének, felbontóképességének és a nyerhető információnak ismertetésére kerül sor, hangsúlyt fektetve a dolgozat eredményeihez használt leképezési módokra.

1.4.1 Az elektronmikroszkóp felépítése

Az elektronmikroszkópban a tárgy leképezésére szolgáló elektromágneses lencsék leképezése megfelel a domború lencse optikában megszokott leképezésének. Így az elektronmikroszkóp működési elve megfeleltethető az optikai mikroszkópénak. Ennek megfelelően az elektronmikroszkóp fő részei a megvilágító rendszer, a mintatartó, a leképezést végző objektívlencse, valamint a vetítőlencsék, melyek a képet egy fotolumineszcens ernyőre vetítik (1.3 ábra). A keletkezett kép rögzítése többnyire hagyományos fotografikus úton történik, de napjainkban egyre inkább elterjedőben van a CCD kamerával történő digitális képrögzítés is.

A mikroszkóp megvilágító rendszere az elektronágyúból és a kondenzorrendszerből áll. Az elektronforrás elektromosan fűtött volfrámszál vagy LaB₆ csúcs, esetleg fűtés nélkül üzemelő téremissziós katód. Az anyagtudományban alkalmazott mikroszkópok esetében a

gyorsítófeszültség általában 100-400 kV. A kondenzorrendszer feladata a minta (tárgy) nagy fényerejű, koherens elektronnyalábbal való megvilágítása, valamint a megvilágított terület és az intenzitás változtatása. A minta alatt (egyes konstrukcióknál, mint pl. a Philips CM20, a minta alatt és fölött) helyezkedik el a leképezés legkritikusabb eleme, az objektívlencse. Az objektívlencse hátsó fókuszsíkjaiban helyezkedik el az objektívblende, a hátsó képsíkban pedig a térhatároló blende. A vetítőrendszer alkalmas mind a hátsó képsík, mind a fókuszsík ernyőre vetítésére. Előbbi esetben nagyított képről, utóbbi esetben elektrondiffrakcióról beszélünk (ld. még 1.4.3, 1.4.4 fejezetekben).



1.3 Ábra A Philips CM20 transzmissziós elektronmikroszkóp sugármenete
(a) mikroszkópos (b) diffrakciós üzemmódban.

1.4.2 A mintatartóval szemben támasztott követelmények

Az elektronmikroszkóp mintatartójában helyezkedik el a 3 mm átmérőjű körlap alakú minta. Hogy a minta egész felülete vizsgálható legyen a mintatartó finoman mozgatható. Fontos, hogy mechanikailag stabil legyen, stabilitása legyen jobb, mint 0,1nm/s, és ugyanakkor ütdés és rázkódásmentes is legyen, hogy az érzékeny vékony metszetek ne hogy eltörjenek a ki- és behelyezés közben. A minta síkjában való mozgás mellett általános igény, hogy a minta dönthető ill. forgatható legyen. E célra készülnek a két tengely körül dönthető, valamint egy tengely mentén dönthető és (a minta középpontja körül a minta síkjában) forgatható goniométerek. A minta és a tartó közt jó elektromos és termikus kontaktusra van szükség, ellenkező esetben a minta töltődése miatt mozoghat, illetve melegedhet.

1.4.3 A TEM képalkotása

A mikroszkóp működése szempontjából a objektívlencse feloldóképessége a döntő, hisz a többi lencsének már csak az objektívlencse által előállított nagyított képét kell tovább nagyítania az ernyőre. Az objektívlencse nagyítása 25-50 szeres, ezért a következő lencse feloldóképessége akár 20-szor gyengébb is lehet, mint az objektívlencséé.

Az elektronmikroszkópban, az optikai mikroszkóptól eltérően, két különböző leképezési módot használunk, nevezetesen a mikroszkópos és a diffrakciós leképezést. A két leképezési mód a vetítőrendszer eltérő használatával hozható létre. A mikroszkópos leképezésnél az objektívlencse képsíkját vetítjük le az ernyőre ill. a filmre, diffrakciós leképezésnél pedig az objektívlencse hátsó fókusz síkját. A két leképezési mód között a vetítőrendszer állításával lehet váltani, miközben az objektívlencse és a megvilágítórendszer beállítása változatlan marad. Helyesen fókuszált leképezésnél a tárgysík egy pontjából kiinduló sugarakat az objektívlencse egy pontba képezi le a képsíkban. Mikroszkópos leképezéskor ezt a képet nagyítjuk tovább az optikai mikroszkóphoz hasonlóan. Ugyanilyen objektívlencse-beállítás mellett az objektívlencse a tárgyon egymással párhuzamos irányba szóródott elektronokat egy pontba képezi le a fókusz síkban. Az így kapott intenzitáseloszlást nevezzük elektrondiffrakciónak. Diffrakciós üzemmódban ezt az intenzitáseloszlást képezi le a vetítőrendszer.

1.4.4 Blendék szerepe a képalkotásban

Az objektívlencse hátsó fókusz síkjában helyezkedik el az objektívblende, melynek segítségével kiválaszthatjuk hogy a leképezésben mely irányba szórt sugarak vegyenek részt. Az objektívblende alapvetően meghatározza a leképezés kontrasztját, ezért kontrasztblendének is nevezik. Ha csak a központi nyalábot engedjük át világos látóterű képről beszélünk, ha csak egy szórt nyalábot, akkor sötét látóterű képről beszélünk. Világos látóterű képnél az erősen szóró tárgy részletek sötétek lesznek, a lyukak egyáltalán nem szórnak, ezért azok a legvilágosabbak. Sötét látóterű képen a kiválasztott irányba szóró részletek világosak lesznek, minden egyéb részlet, így a lyukak is, sötétek lesznek. Nagyfeloldású felvételek készítésénél a felbontás növelése érdekében szükséges a leképezésben részt vevő nyalábok nyílásszögének növelése (ld. még 1.4.6 fejezet), ezért ilyenkor olyan objektívblendét használnak, amelyek több elektronnyalábot is átengednek (a központi nyaláb körül szimmetrikusan).

Az objektívlencse képsíkjában helyezkedik el a térhatároló blende, ezért mikroszkópos leképezésnél a tárgy képével együtt az ernyőn élesen látható. A térhatároló blende alkalmas arra, hogy az általa eltakart területekről érkező sugarakat kizárja a leképezésből. Mivel a képsíkban kiválasztott terület megfeleltethető a tárgy oda leképezett területének, a térhatároló blende lehetővé teszi, hogy a képsíkban válasszuk ki a tárgynak azt a területét, amelyről a diffrakciós felvételt akarjuk készíteni (1.2 ábra).

1.4.5 Az elektronmikroszkópos képek kontrasztja

Az elektronok áthatoló képessége a minta tömegvastagságától (sűrűség és geometriai vastagság szorzata) függ, ezért az elektronmikroszkópos kép kontrasztja függ a minta vastagságától. A vastagságkülönbségből eredő kontrasztot vastagsági kontrasztnak nevezzük. A vastagsági kontraszt az objektívblende növelésével csökken, mivel egyre több szórt elektron vehet részt a leképezésben. Amorf minták esetén a mintán a vastagsági kontraszt szerepe meghatározó.

Kristályos minták esetén, ahol az egyes szemcsék meghatározott irányokba szórnak, a szemcse kontrasztja attól is függ, hogy a leképezéshez az objektívblendével kiválasztott irányba szór-e elektronokat a szemcse. Ha a szemcse orientációja olyan, hogy nagy

valószínűséggel szórja ki az elektronokat az objektívblendével kiválasztott irányból, a szemcse világos látótérben sötét lesz. A leképezéshez olyan reflexiót kiválasztva, amely a szemcsén szóródott, sötét látótérben ugyanez a szemcse világos lesz. Az így előálló kontrasztot hívjuk diffrakciós kontrasztnak.

A leképezéshez több sugarat is felhasználva a kép kontrasztjának növeléséhez hozzájárul a szórt elektronok fáziseltérése, ami a mintán való szóródásból és az eltérő megtett úton bekövetkező fáziseltolódásból áll össze. Az ilyen, a képsíkban újra találkozónyalábok interferenciájaként létrejövő kép kontrasztját fáziskontrasztnak nevezzük. Nagyfelbontású felvételekhez használható vékony minták esetében szinte kizárólag a fáziskontraszt jelenik meg a képen.

A kép minden esetben az objektívblendén átengedett elektronnyalábok interferenciájaként áll elő, ezért a leképezés defókuszálásakor Fresnel gyűrűk jelennek meg a képen látható objektumok és a mintában található lyukak képe körül. Aláfókuszált esetben a gyűrűk világosak, föléfókuszálva sötétek, fókuszált esetben eltűnnek. A fókuszált beállítás egyben a legkisebb kontrasztot szolgáltatja, ezért kontrasztszegény mintákon (pl. amorf anyagok, biológiai minták) a defókuszálást (többnyire aláfókuszálást) fel lehet használni a kontraszt növelésére.

1.4.6 Az elektronmikroszkóp felbontóképessége

Fény- és elektronhullámokra egyaránt igaz, hogy kisméretű tárgy szélén elhajlanak, emiatt egy pont képe egy elmosódó korong lesz. Ez az elhajlási jelenség korlátozza az elektronmikroszkóp feloldását (r), amit az $r = 0,61 \lambda / \sin \alpha$ képlet ad meg, ahol λ az alkalmazott hullám hullámhossza, α az objektívlencse fél nyílásszöge. Fénymikroszkópok felbontását elsősorban a leképezéshez használt fény hullámhossza határozza meg, mivel készíthetők olyan jó minőségű optikai lencsék, ahol a kis lencsehiba miatt megengedhető, hogy az α szög közel 90° legyen. Ily módon a legjobb fénymikroszkópok felbontása megközelíti az alkalmazott megvilágítás hullámhosszát. Az elektronok esetében sajnos nem ilyen kedvező a helyzet. Az elektronmikroszkópokban a megvilágító elektronok hullámhossza 100 kV-os gyorsítófeszültség esetén 0,0037 nm, ami jelentősen kisebb, mint az atomok jellemző mérete (0,1-0,3 nm). TEM-ek esetén azonban a feloldást nem kizárólag ez a tényező határozza meg, hanem az, hogy nem készíthetők tökéletes elektronlencsék. A

lencsehibák miatt az α szög (amit az objektívblende méretével állíthatunk be) nem növelhető néhány fok fölé. Az alkalmazható maximális α szöget az objektívlencse minősége határozza meg, ily módon korlátozva az elérhető felbontást. A 70-es évek közepe óta kerültek kereskedelmi forgalomba atomi feloldásra képes mikroszkópok, vagyis amelyek vékony mintákon képesek felbontani az elektronnyalábbal párhuzamos atomi síkokat ill. oszlopokat. A korszerű 300-400kV-os TEM-ek pontfeloldása eléri a 0,14 nm-t. A legjobb, 0,1 nm-es, pontfelbontást egy 1200 kV-os (nem sorozatgyártású) elektronmikroszkóppal érték el, ami a fémek magasabb *hkl* indexű síkjainak felbontására is alkalmas.

1.4.7 A TEM korlátai és műtermékei

A TEM előbb vázolt előnye, vagyis a jó feloldóképesség egyben maga után vonja azt a hátrányát, hogy a megvizsgált terület nagyon kicsi, még akkor is, ha nem kimondottan nagyfeloldású munkát végzünk. Figyelembe véve, hogy a TEM speciálisan előkészített mintát igényel, nem csak az adott nagyításban éppen látszó terület, de a levékonyított mintának a használható része szintén kicsi. A TEM lokalitását jellemzi az a becslés, mely szerint a TEM feltalálása óta a megvizsgált térfogat nem haladja meg az 1 mm³-t.

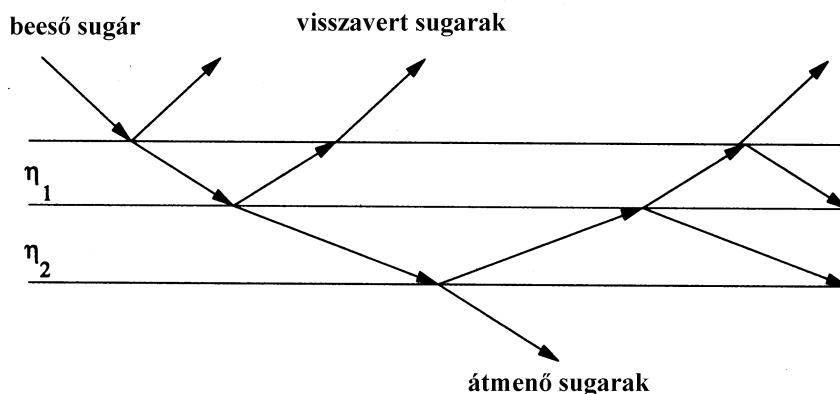
Mivel a TEM módszer megkívánja, hogy a minta vékony legyen, vagyis áthatolható az elektronok számára, a vizsgálandó anyagot csak mintakészítés után helyezhetjük az elektronmikroszkópba. A mintakészítés, mely abból áll, hogy kellő vékonyságú mintát állítunk elő akár mechanikus, kémiai, vagy ionsugaras úton (többnyire ezek kombinációjával), jelentős beavatkozás lehet a minta szerkezetébe ill. kémiai összetételébe, különösen az erre érzékeny anyagoknál. Ezért lényeges a vékonyítási módszer megválasztása az adott anyaghoz. (Az ionsugaras mintakészítésről és műtermékeiről már esett szó a 1.3.3 fejezetben.)

A minta tulajdonságait befolyásolhatja maga az elektronmikroszkóp elektronnyalábja is. A nagyenergiájú elektronok hatása részben a minta melegeedéséből, részben az ionizációs képességükből eredő sugárkárosodásából tevődik össze. Az elektronnyaláb mintát roncsoló hatása a gyorsítófeszültség növelésével és az elektronintenzitás csökkentésével korlátozható az erre érzékeny anyagoknál, illetve bizonyos anyagok (pl. egyes polimerek) nem vizsgálhatók elektronmikroszkóppal.

Ezenkívül a nagyenergiájú elektronnyaláb a vákuumtérben levő maradékgázban előforduló szénhidrogén molekulák krakkolásával szénatomok lerakódását idézi elő a minta felületén, ami szintén zavarja a leképezést. Ezért lényeges a mintatérben uralkodó vákuum, melynek szénhidrogéntartalma folyékony nitrogénnel hűtött csapdával kifagyasztható.

1.5 Multirétegek vizsgálata kisszögű röntgenszórással

A multirétegek periodikusan elhelyezkedő rétegein szóródó röntgensugarak, a kristályok periodikus atomsíkjain való Bragg szóráshoz hasonlóan, diffrakciós csúcsokat hoznak létre a röntgendiffraktogramon. A csúcsok szélessége, a felharmonikusok száma és intenzitásaránya információt szolgáltat arról, hogy a multiréteg szerkezete mennyire közelíti meg az ideális réteges szerkezetet. A réteghatárok vastagodása a felharmonikusok intenzitásának csökkenéséhez vezet, a rétegek oszlopszerkezettel együtt megjelenő görbültsége a periodicitás romlását, következésképpen a csúcsok kiszélesedését eredményezi. Mivel a rétegrendszerek periódusa nagyobb az atomi síkok távolságánál, a multiréteg periodicitásából eredő csúcsok a kisszögű tartományban (10° alatt) jelennek meg. A kisszögű röntgenszórást leíró dinamikus modellben [122] figyelembe kell venni, hogy a röntgensugár a rétegek eltérő törésmutatója következtében a réteghatáron visszaverődhet, vagy megtörve továbbhaladhat (1.4 ábra), ill. a rétegek belsejében elnyelődhet. Többszörös szórás abból ered, hogy a röntgensugár visszaverődése/megtörése mindannyiszor bekövetkezik, valahányszor réteghatárhoz érkezik, akár megtört, vagy visszavert sugárról van szó. Ennek a folyamatnak a szimulálására dolgozták ki a Philips GIXA (grazing incidence x-ray analysis) programot [123], mely tartalmazza az elemek törésmutatóját és abszorpciós együtthatóját. Megadva a rétegrendszer rétegeinek vastagságát és összetételét, a program kiszámítja a szórási szöghöz tartozó intenzitást. A réteghatárok durvaságát egy olyan Debye-Waller durvasági tényezővel veszi figyelembe, ami formailag az atomok hőmozgása miatt fellépő diffúz szórás leírására használt Debye-Waller faktorhoz hasonló.



1.4 Ábra Kis szögben beeső röntgensugaraknak a multiréteg réteghatárain továbbhaladó és visszavert sugarai.

2. Amorf Si/Ge multirétegek tulajdonságai

2.1 Az ionbombázás hatása a Si/Ge multirétegek szerkezeti tulajdonságaira

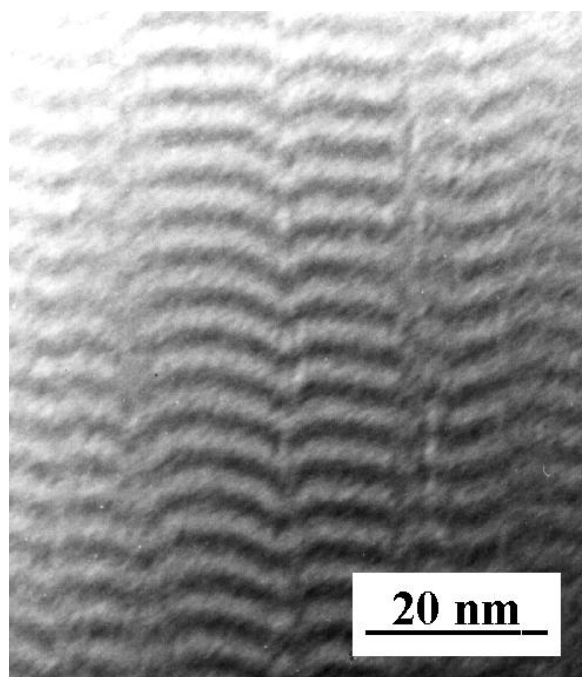
Az amorf Si/Ge multirétegeket egyenáramú katódporlasztással állítottuk elő [3,65] természetes oxiddal borított Si[100] hordozóra szobahőmérsékleten. A periodikus multirétegek megközelítőleg azonos vastagságú szilícium és germánium rétegeket tartalmaztak, névleges periódusuk 3 ill. 6 nm, a rétegek összvastagsága 300 nm. Periodikus multirétegek különböző nyomáson (0,67 Pa, 1,2 Pa) és előfeszítéssel (0, 140, 450 V) készültek szobahőmérsékleten. Ezenkívül készültek olyan multirétegek is, amelyekben a hordozó előfeszítését változtattuk. Az így készült rétegekben egy hordozón több periodikus multiréteg helyezkedik el egymás fölött, melyeket 10 nm-es Si rétegek választanak el. Ezen periodikus multirétegek mindegyike 15 db 1,5 nm vastag szilícium-, és 1,5 nm vastag germániumréteget (illetve a $P_{Ar} = 1,67$ Pa, $V_s = 0-140$ V paraméterű mintáknál 15 db 2 nm szilícium-, és 2 nm germániumréteget) tartalmazó periódusból áll. Az egymást követő multirétegekben az előfeszítést 20 V-os lépésekben változtattuk. Ezek az egymásra rétegzett multirétegek lehetőséget nyújtottak a réteg növekedésének vizsgálatához a hordozó előfeszítésének függvényében, azonos egyéb előállítási körülmények mellett. A réteg előfeszítése (negatív potenciál) növeli a rétegbe csapódó ionok energiáját, ezen keresztül alakítja a réteg szerkezetét.

Az előfeszítés nélkül előállított rétegekre jellemző oszlopos szerkezet kvantitatív jellemzéséhez az előzőeken kívül vastagabb multirétegek is készültek [35]. Nevezetesen 12, 20 és 24 nm periódusú, egyenlő vastagságú rétegeket tartalmazó (*szimmetrikus*) multirétegek, valamint, eltérő vastagságú rétegeket tartalmazó (*aszimmetrikus*) Si(7nm)/Ge(14nm), a Si(5nm)/Ge(20nm) és Si(45nm)/Ge(30nm) multirétegek. Ezek a multirétegek 50 periódusból álltak. Az alacsony hőmérsékletű növekedési mechanizmusok, valamint a hordozó hatásának demonstrálása céljából készült a Si(140nm)/Ge(140nm) multiréteg durva felületű hordozóra. Ebben a kísérletben Si szelet felületét 260nm átmérőjű latex gömböket tartalmazó szuszpenzió rászárításával mesterségesen durvítottuk.

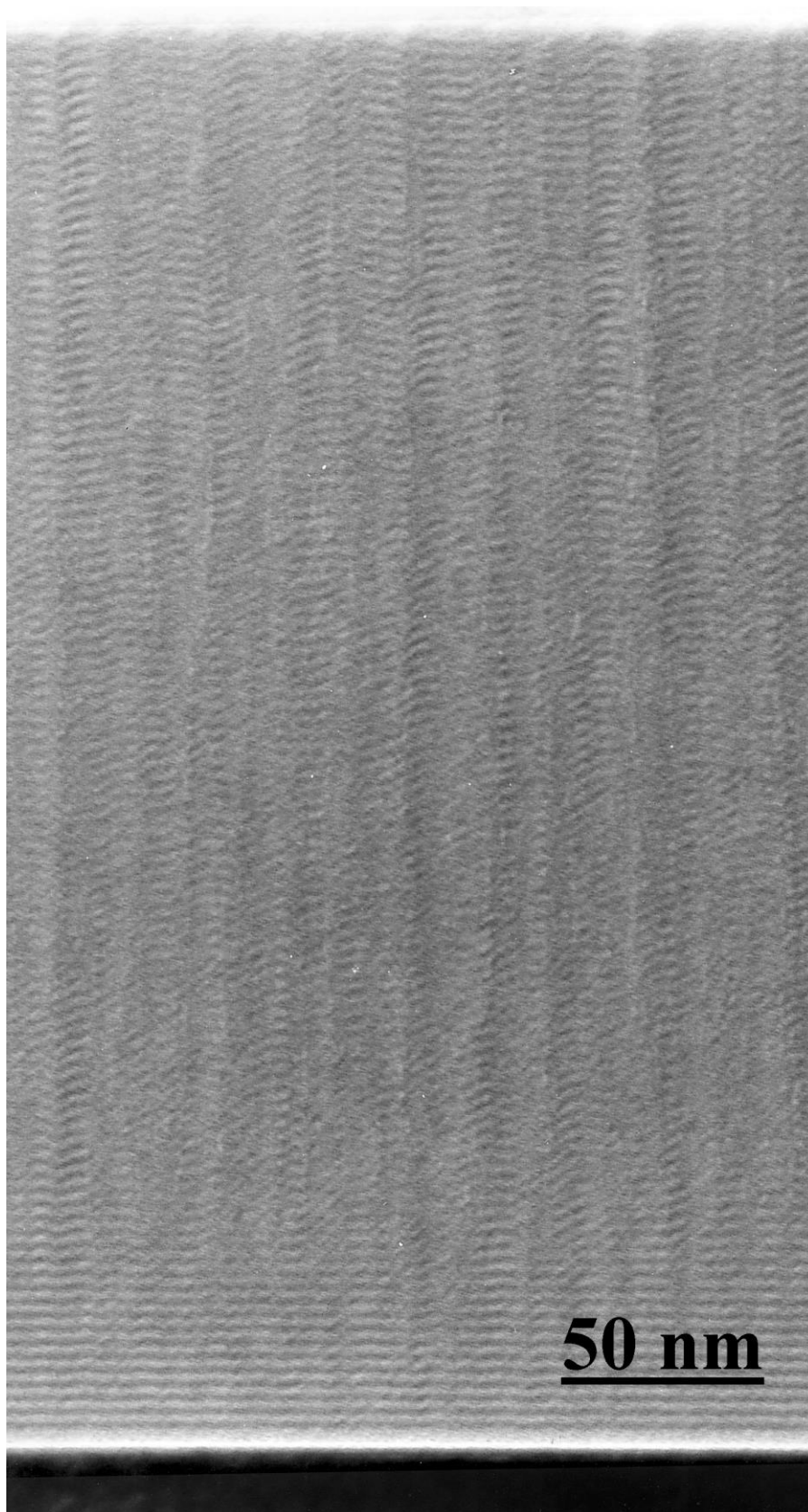
Az amorf Si/Ge multirétegek szerkezetének vizsgálatát alapvetően a keresztmetszeti TEM felvételekre alapoztuk, amit a multirétegeken végzett kisszögű röntgendiffrakciós felvételekkel is kiegészítettünk.

2.1.1 Előfeszítés nélkül előállított amorf Si/Ge multirétegek oszlopszerkezete

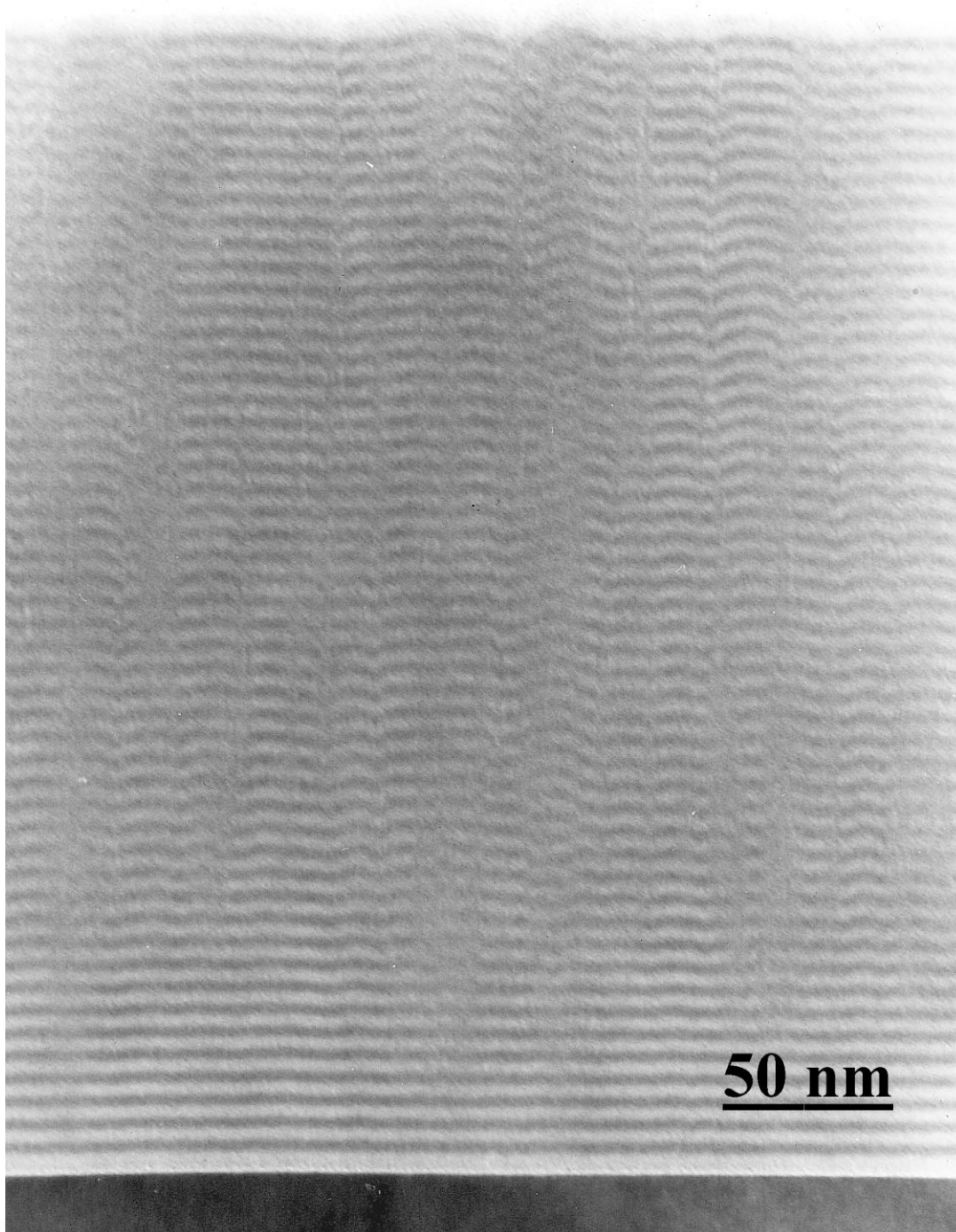
A 2.1 és 2.2 ábrán bemutatott 0,67 Pa Ar nyomás mellett előállított, 6 ill. 3 nm névleges periódusú Si/Ge multirétegek elektronmikroszkópos keresztmetszeti vizsgálataiból megállapítható, hogy a rétegek csak a hordozó közelében simák, attól távolodva fokozatosan egyre hullámosabbá válnak. Emellett a rétegek oszlopos szerkezetűek, az oszlopok hossza a réteg teljes vastagságának felel meg. Az oszlopok merőlegesek a hordozóra, jellemzően 10-20 nm átmérőjűek. Az oszlopok között porózus tartományok figyelhetők meg. A pórusok vastagsága 1-2 nm, 5-20 nm hosszan húzódnak az oszlopfalak mentén. Összehasonlítva a 0,67 és 1,2 Pa nyomáson készült multirétegeket, az előbbiben a rétegek jobban felismerhetők, a pórusok száma és mérete is kisebb [3]. Az oszlopos növekedésre jellemző, hogy az oszlopok közepe gyorsabban növekszik, mint a széle (erről a 4.1 fejezetben még részletesebben lesz szó). Ennek megfelelően az oszlopokon belül a rétegszerkezet megmarad, de a rétegek kupola-szerű alakot vesznek fel. Ennek következtében a rétegek hullámosak, helyenként akár 45°-os szöget is bezárhatnak a hordozóval, valamint az oszlopfalaknál a rétegek keveredése léphet fel (2.1 ábra).



2.1 Ábra A $\lambda = 6 \text{ nm}$ ($p_{\text{Ar}} = 0.67 \text{ Pa}$, $V_s = 0 \text{ V}$) szimmetrikus amorf Si/Ge multiréteg részlete. Az oszlopokat porózus réteghatárok választják el.



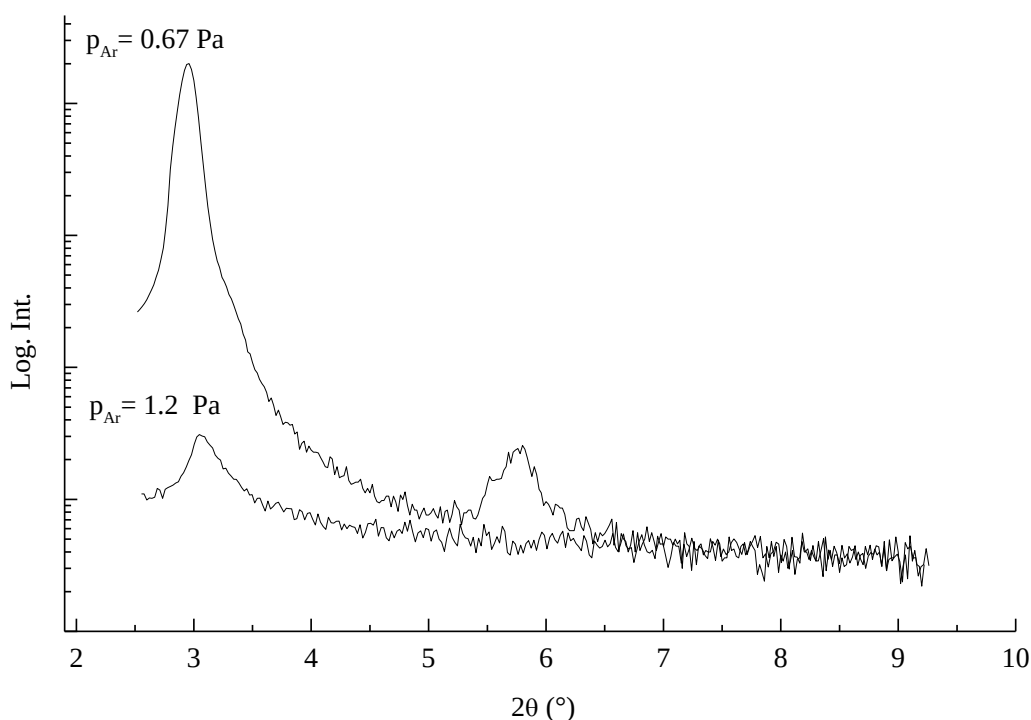
2.2 Ábra $\Lambda = 3 \text{ nm}$ ($p_{\text{Ar}} = 0.67 \text{ Pa}$, $V_s = 0 \text{ V}$) szimmetrikus amorf Si/Ge multiréteg keresztmetszeti TEM felvétele.



2.3 Ábra $\Lambda = 6 \text{ nm}$ ($p_{Ar} = 0.67 \text{ Pa}$, $V_s = 0 \text{ V}$) szimmetrikus amorf Si/Ge multiréteg keresztmetszeti TEM felvétele.

Nagyobb periódusú (6 nm) multirétegben (2.3 ábra) jobban megfigyelhető a rétegek kupolaszerű alakja, az oszlopokon belül a réteges szerkezet még jobban megmarad, és a rétegek ferdesége is kisebb az oszlopfalak közelében, mint az a 3 nm periódusú multirétegben tapasztalható.

A Si/Ge multirétegek keresztmetszeti felvételeiből leszűrhető tapasztalatokkal összhangban vannak a kisszögű röntgendiffrakciós mérések eredményei is. A 0 V-os előfeszítéssel porlasztott 3 nm periódusú minták diffraktogramjai láthatók a 2.4 ábrán. Az 1,2 Pa nyomáson előállított multirétegen mindössze egy széles diffrakciós csúcs mérhető, melynek helyzete megfelel a multiréteg 3 nm-es periodicitásának. A kisebb (0,67 Pa) nyomáson előállított rétegrendszer réteghatárai élesebbek. Ennek köszönhető, hogy az elsőrendű csúcs élesebbé válik, és a második felharmonikus is megjelenik.



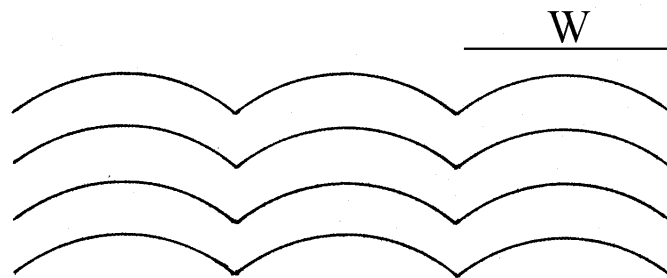
2.4 Ábra $p_{Ar} = 0.67 \text{ Pa}$ és a $p_{Ar} = 1.2 \text{ Pa}$ nyomáson, előfeszítés nélkül előállított $\Lambda = 3 \text{ nm}$ periódusú, szimmetrikus multirétegek kisszögű röntgendiffraktogramjai.

A keresztmetszeti TEM és a kisszögű röntgendiffrakciós felvételek alapján az előfeszítés nélkül előállított multirétegekről megállapíthatjuk, hogy az alacsonyabb nyomáson porlasztott multirétegek rétegei élesebbek, és kevésbé porózusak. Ez a különbség a felületet bombázó részecskéknek a gázban bekövetkező eltérő energiavesztésével magyarázható. Alacsony nyomású gázban a targettól a hordozóig jutva a target atomok és a porlasztáshoz használt argon gáz atomjai és ionjai kevésbé szóródnak, ezért a hordozóig eljutó részecskék alacsony nyomáson kevésbé veszítenek energiájukból. Ez vonatkozik mind a porlasztott atomokra, mind a targetról a hordozóra visszaszóródott argon atomokra, illetve ionokra.

TRIM (Transport of Ions in Matter) Monte-Carlo szimuláció alapján, az argon atomokra 500 eV becsapódási energiát feltételezve a target felületén, a targetból kilépő Ge és Si atomok kilépési energiájára 11 ill. 16 eV adódik [3]. Ar^+ ion visszaszóródás Si target esetén gyakorlatilag nincs, Ge esetén az Ar^+ ionok mintegy 4%-a verődik vissza átlagosan 32 eV energiával. A növekvő réteg felületéhez érkező 1,2 Pa nyomáson a porlasztott Ge és Si atomok energiája 0,9 ill. 1,5 eV-ra csökken, míg 0,67 Pa nyomáson 3,2 ill. 4,8 eV [3]. Ez az energiatöbblet vezet a kisebb nyomáson létrejövő tömörebb és élesebb rétegszerkezethez, azonban kevés ahhoz, hogy az oszlopos szerkezet kialakulását megakadályozza.

2.1.2 Előfeszítés nélkül előállított amorf Si/Ge multirétegek réteghatárainak (és rétegeinek) hullámosodása

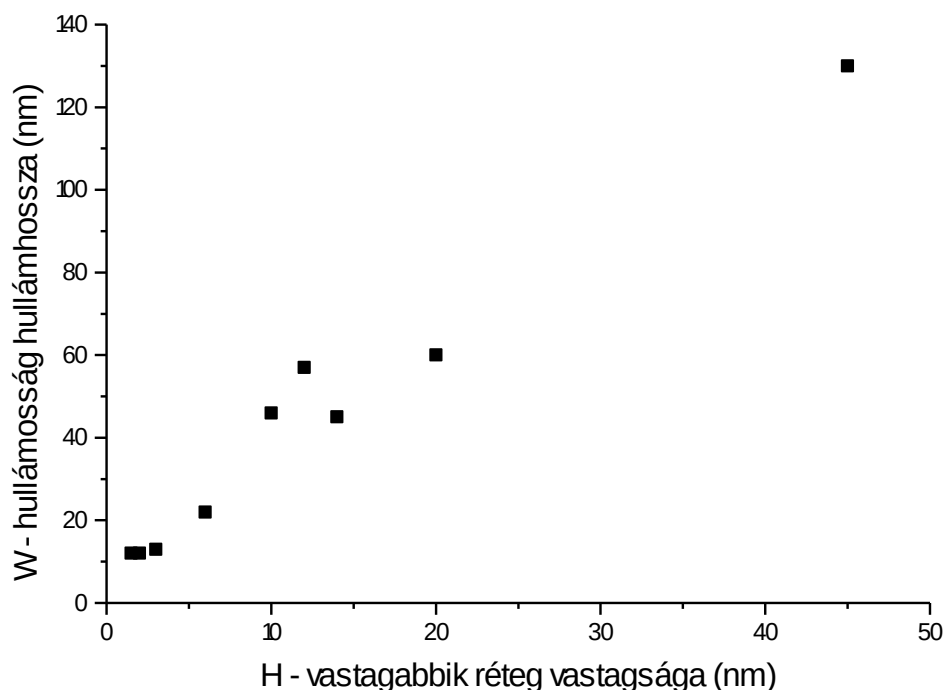
A multirétegek keresztmetszeti TEM felvételein megfigyelhető, a multirétegek morfológiáját jellemző, tulajdonsága az egyes réteghatárok (rétegek) hullámossága. Az oszlopon belül a rétegek domborúak (2.5 ábra), az oszlopok határán pedig befűződések (angol irodalomban *cusp*) jönnek létre a határfelületen.



2.5 Ábra A multirétegek réteghatárainak és rétegeinek hullámos morfológiája. Az oszlopok határán befűződések keletkeznek. A hullámosságot jellemző hullámhossz (W) a befűződések átlagos távolsága.

Az egymást követő rétegek nem csak lemásolják az alattuk levő réteg felületének alakját, hanem az egyenetlenségek egyre növekvő amplitúdóval jelennek meg. A réteghatárok hullámosságának azt a tulajdonságát, hogy a hullámok korreláltak, és a növekedés során halmozódva jelennek meg, *kumulatív* hullámosságnak nevezzük. A réteghatárok hullámos morfológiájának leírására bevezettük a hullámhossz (W) fogalmát, mint a réteghatárok minimumpontjainak átlagos távolságát, mivel a befűződéseknel elhelyezkedő

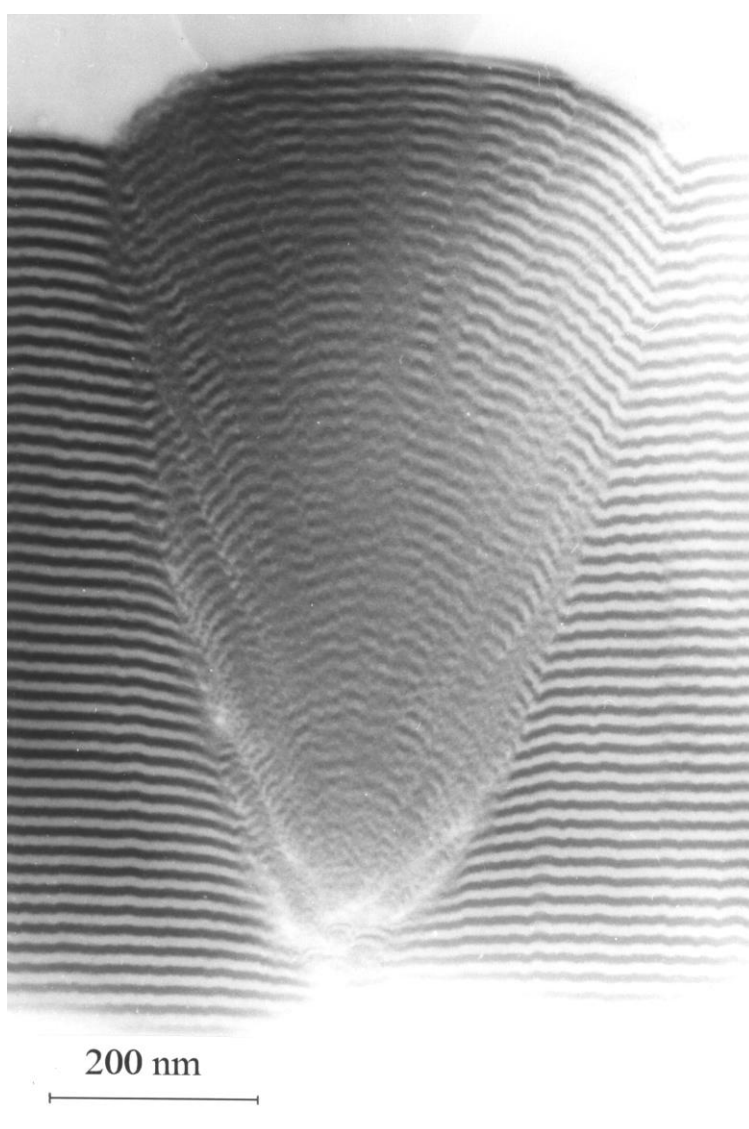
minimumpontok általában élesebbek, mint a maximumpontok (2.5 ábra). Az oszlophatároknak és a réteghatárok minimumainak egybeesése miatt amorf Si/Ge multirétegekben az oszlopátmérő és a hullámhossz megegyezik. A Si/Ge multirétegek morfológiájának további vizsgálata azt mutatta, hogy a multirétegek hullámosságára jellemző hullámhossz függ az alkotó rétegek vastagságától. A 3, 4, 6, 12, 20 ill. 24 nm periódusú szimmetrikus multirétegekben a hullámhossz rendre 12, 13, 15, 22, 46 ill. 57 nm volt. A Si(7nm)/Ge(14nm), a Si(5nm)/Ge(20nm) és a Si(45nm)/Ge(30nm) aszimmetrikus multirétegek hullámosságára jellemző hullámhosszak pedig rendre 45, 60, és 130 nm voltak. A hullámhossz, szimmetrikus és aszimmetrikus multirétegekben egyaránt, növekvő tendenciát mutat a multiréteget alkotó vastagabbik réteg vastagságának (H) függvényében. A réteghatárok egyenetlenségére meghatározott hullámhosszat a 2.6 ábrán ábrázoltuk a multirétegben előforduló nagyobbik rétegvastagság függvényében. W H-tól való lineáris függése arra utal, hogy a multirétegek hullámosodását a multiréteget alkotó rétegek, különösképpen a vastagabbik réteg, oszlopos szerkezete idézi elő.



2.6 Ábra *Periodikus amorf Si/Ge multirétegek hullámos réteghatárainak és rétegeinek hullámhossza (W) a multiréteget alkotó vastagabbik réteg vastagságának függvényében.*

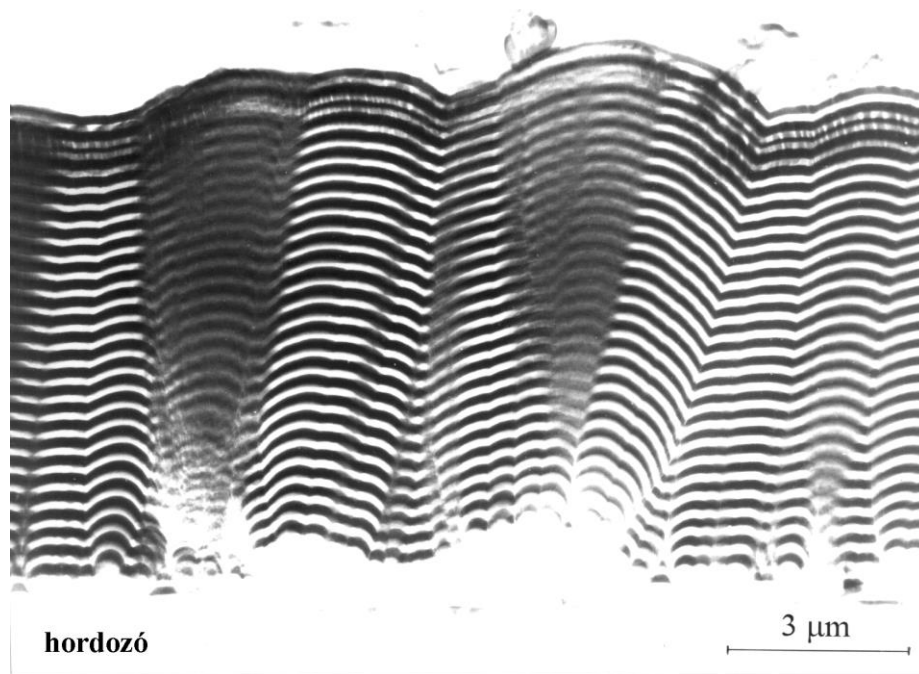
2.1.3 A hordozó felületi morfológiájának hatása a multirétegek morfológiájára

A 2.7 ábrán a Si(10nm)/Ge(10nm) multirétegnek egy területe látható, ahol egy az egész rétegrendszerre kiterjedő, paraboloid szerű alakzat figyelhető meg, amelyben a rétegek kupolaszerűen helyezkednek el. Az alakzat, melyet a továbbiakban növekedési gócnak fogok nevezni, méreteit és alakját tekintve egyaránt az oszlopoktól eltérő szerkezetet mutat (angol nyelvű szakirodalomban a *node* kifejezést használják, míg az oszlopokat *column*-nak nevezik). Az alakzat növekedése a hordozó felületének lokális egyenetlenségéből indul ki, növekedése során egyre szélesedő paraboloid szerű alakot vesz fel.



2.7 Ábra A $\Lambda = 20$ nm, ($p_{Ar} = 0.67$ Pa, $V_s = 0$ V) szimmetrikus amorf Si/Ge multiréteg keresztmetszeti TEM felvétele. A felvételen egy parabolikus keresztmetszetű növekedési góc (*node*) látható, amelynek növekedése a hordozó felületének egyedi egyenetlenségén indult el.

A növekedési góc átmérője a hordozótól távol az oszlopátmérő sokszorosát éri el. Átmérőjének aránya a rétegrendszer tetején, felénél ill. a negyedénél $11/7,8/5,5$. A $11/7,8$ és a $7,8/5,5$ arányok közel esnek a $\sqrt{2}$ értékhez, ami arra utal, hogy a kinövés metszete jó közelítéssel parabolikus. A növekedési szerkezet fontos jellemzője, hogy a kinövés szintén oszlopos szerkezetű, az oszlopok az egyre szélesedő kinövésben legyezőszerűen helyezkednek el.



2.8 Ábra *A 260 nm átmérőjű latex gömbökkel borított, $\Lambda = 280$ nm ($p_{Ar} = 0.67$ Pa, $V_s = 0$ V), szimmetrikus amorf Si/Ge multiréteg keresztmetszeti TEM felvétele.*

A latex gömbökkel borított hordozóra növesztett 280 nm periódusú szimmetrikus Si/Ge multiréteg (2.8 ábra) esetében a latex gömbök felvitelével az egyedi növekedési gócokéhoz hasonló kezdeti feltételeket hoztunk létre a növekedés számára. Itt azonban számos gömb helyezkedik el véletlenszerűen a hordozón, mindegyikük egy-egy, a 2.7 ábrán látható jellegű, alakzat kiindulópontjául szolgál. A növekedési gócok a növekedés során hamar elérik egymást és versengve növekednek tovább. Egy részük egyre szélesebb lesz, más részük egyre keskenyebb, míg végül eltűnik. Az alakzatok fejlődése egyre növekvő laterális skálán zajlik.

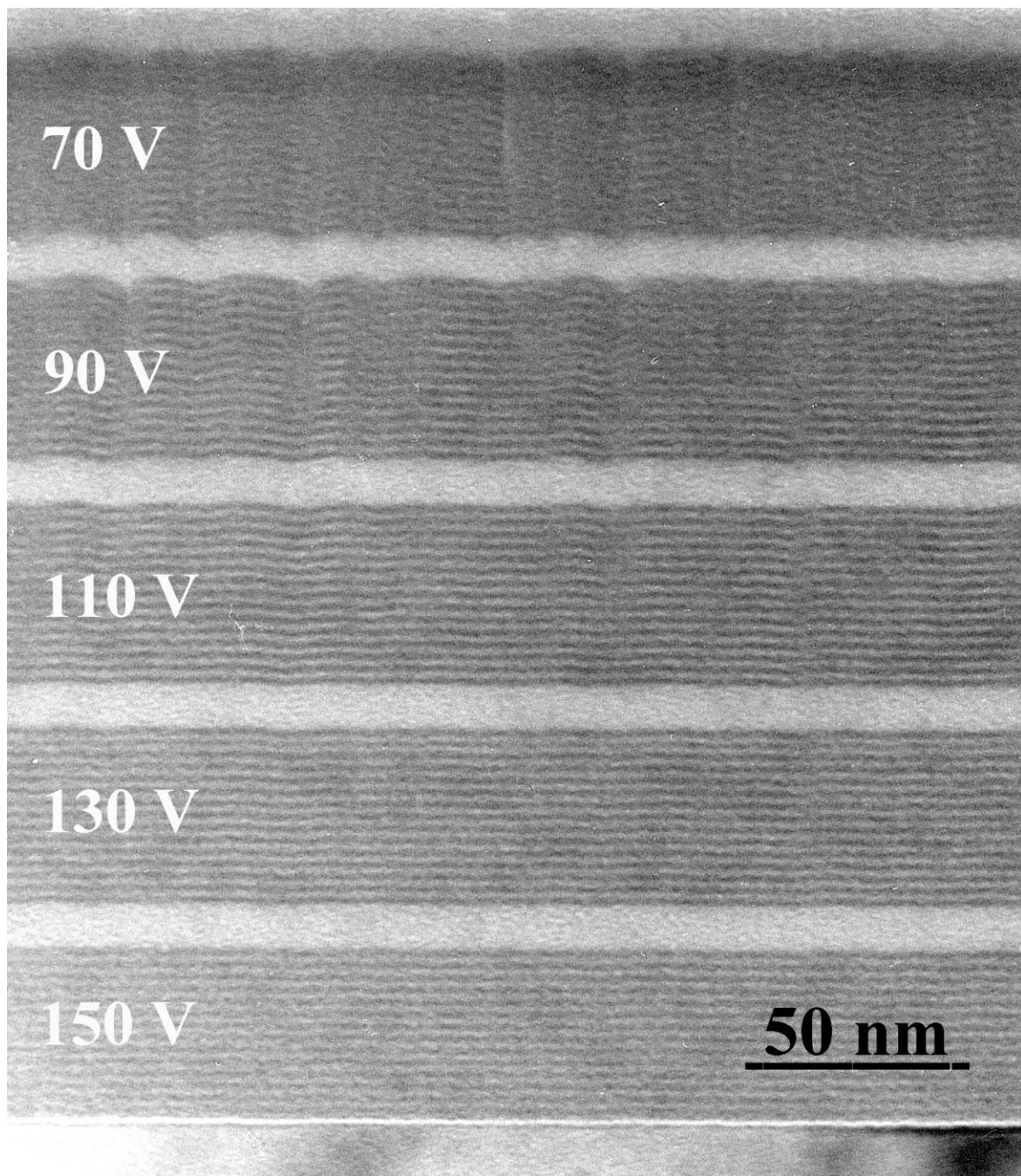
Az egyedi kinövések parabolikus jellegéről és a latex gömbökkel borított hordozóra növesztett 280 nm periódusú multiréteg morfológiájáról bővebben a növekedési folyamatok kapcsán a 4.1 fejezetben lesz szó.

2.1.4 Ionbombázás hatása az amorf Si/Ge multirétegek réteghatárainak és rétegeinek hullámosodására

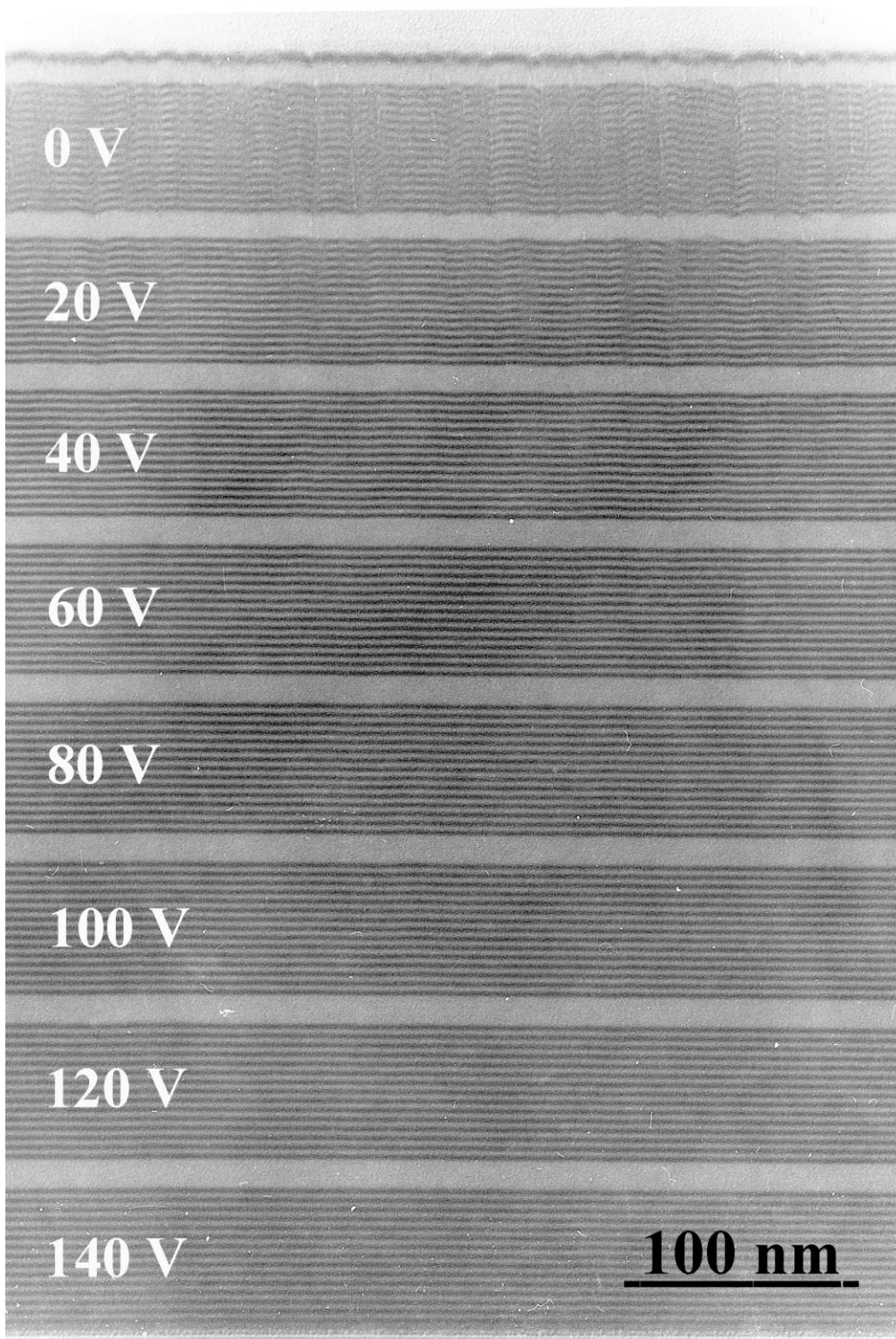
A hordozó és a forrás közé negatív feszültséget kapcsolva a hordozót érő ionbombázás hatását megnövelhetjük. A kis energiájú ionbombázás hatását az 2.9 és a 2.10 ábrák szemléltetik. Az 2.9 ábrán az 1,2 Pa nyomáson előállított öt multiréteg látható, melyek előfeszítése a minta aljától a teteje felé haladva rendre 150, 130, 110, 90 és 70 V. Hasonlóan 2.10 ábrán a 0,67 Pa nyomáson előállított 8 multiréteg előfeszítése a minta aljától a teteje felé haladva rendre 140, 120, 100, 80, 60, 40, 20, és 0 V. A multirétegeket elválasztó 10 nm vastag Si rétegek a réteget követő multiréteg előfeszítésével készültek. A multirétegrendszerben a növesztés 140 ill. 150 V előfeszítéssel kezdődött (ezzel a feszültséggel mindkét nyomáson sima rétegek növeszthetők), hogy minél inkább kiküszöböljük a morfológiai elemek növekedés során történő felhalmozódásának zavaró hatását, lehetővé téve annak a feszültségnek a meghatározását, amikor az ionbombázás magakadályozza az oszlopszerkezet kialakulását.

A változó előfeszítéssel előállított multirétegek keresztmetszeti TEM felvételei az mutatják, hogy az előfeszítéssel az oszlopos növekedés megszüntethető. Az 1,2 Pa nyomáson a 150V-os előfeszítéssel előállított multiréteg határfelületei simák és a réteg nem tartalmaz oszlopokat az ionbombázásnak köszönhetően. A feszültséget 130 V-ra csökkentve a multiréteg határfelületeinek hullámosodása megkezdődik, míg a 110 V-on előállított multirétegben a hullámosodás jelei minden rétegen jól láthatók. A 90 V-nál nagyobb előfeszítés mellett csak a határfelületek hullámosodása figyelhető meg, a 90 V-nál kisebb előfeszítés mellett az oszlopos növekedés jelei egyértelműen detektálhatók. A 0,67 Pa nyomáson a 140 és 80 V közötti előfeszítéssel előállított multirétegek simák, tehát az oszlopos növekedés elnyomásához 60-80 V is elegendő, bár a rétegek enyhe hullámossága a 60 V-os multirétegben már tapasztalható.

A változó előfeszítéssel előállított Si/Ge multirétegeken (2.9 és 2.10 ábrák) az előfeszítés csökkenésével a rétegek hullámosodásának üteme egyre növekszik az egyes multirétegekben. Viszont a réteghatárok hullámosságára jellemző hullámhossz az alkalmazott előfeszítéstől itt is függetlennek bizonyult, és nem különbözött az azonos nyomáson állandó előfeszítéssel előállított több periódusból álló multirétegektől. A 0,67 és 1,2 Pa nyomáson (előfeszítés nélkül) előállított $\Lambda = 3\text{nm}$ multirétegeken mért hullámhossz szintén megegyezik: 12 nm. A Λ paraméter ionbombázástól való függetlenségét



2.9 Ábra A változó előfeszítéssel $p_{Ar} = 1.2$ Pa nyomáson előállított $\Lambda = 3$ nm szimmetrikus amorf Si/Ge multirétegek keresztmetszeti TEM felvétele. Az egyes multirétegek $V_s = 150, 130, 110, 90$ és 70 V előfeszítéssel készültek. A multirétegeket elválasztó 10 nm-es amorf Si rétegek előfeszítése megegyezik az alattuk elhelyezkedő multirétegével.



2.10 Ábra *A változó előfeszítéssel $p_{Ar} = 0.67$ Pa nyomáson előállított $\Lambda = 4$ nm szimmetrikus amorf Si/Ge multirétegek keresztmetszeti TEM felvétele. Az egyes multirétegek $V_s = 140, 120, 100, 80, 60, 40, 20$ és 0 V előfeszítéssel készültek. A multirétegeket elválasztó 10 nm-es amorf Si rétegek előfeszítése megegyezik az alattuk elhelyezkedő multirétegével.*

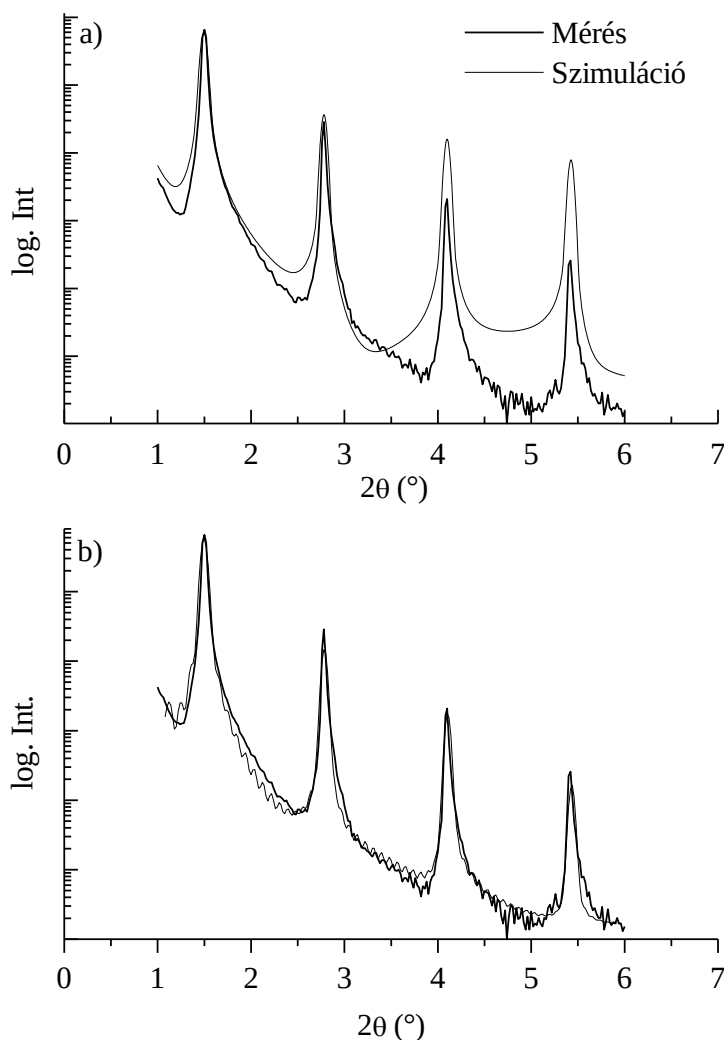
figyelhetjük meg egyéb multirétegekben is, pl. Stearns és társainak [29] Mo(2,7nm)/Si(4nm) multirétegeiben, melyeknek előállításakor az ionbombázást a porlasztógáz nyomásával befolyásolták a 0.33-2.7 Pa tartományban. A 0.33 Pa nyomáson készült multirétegükben W nem mérhető, a 0.66-2.7 Pa nyomáson készültekben 14-18 nm közötti értékeket mértem. Ezek a tapasztalatok arra utalnak, hogy az ionbombázás szerepe a hullámosodás folyamatában a folyamat sebességére korlátozódik. W-nak a 2.1.2 fejezetben bemutatott H-tól való függéséből arra a következtetésre jutottunk, hogy a multirétegek hullámosodását a vastagabbik réteg oszlopos szerkezete idézi elő.

A 140 V-nál kisebb előfeszítéssel előállított multirétegekről a keresztmetszeti TEM felvételek alapján megállapíthatjuk, hogy a $V_s > 0$ V előfeszítéssel porlasztott multirétegek rétegei élesebbek, és kevésbé porózusak, mint az előfeszítés nélkül készült rétegekéi. Az előfeszítés növelésével egyre kevésbé jelennek meg az oszlopos növekedésre jellemző morfológiai sajátságok, és meghatározható egy optimális feszültségérték, ahol a rétegek és határfelületeik egyenesek lesznek. Ez az optimális előfeszítés függ a porlasztó gáz nyomásától is. Esetünkben 1,2 Pa nyomáson 140 V, 0,67 Pa nyomáson 80 V bizonyult optimálisnak. Ez a különbség a porlasztó gáznak a felületet bombázó részecskék energiáját befolyásoló hatásával magyarázható. Alacsony nyomású gázban a részecskék szabad úthossza nagyobb ezért a porlasztott atomok és a targetról a hordozóra visszaszóródott argon atomok illetve a negatív potenciállal gyorsított argon ionok a target és a hordozó közötti úton kevésbé veszítenek energiájukból. Ezzel magyarázható, hogy 0,67 Pa nyomáson 80 V előfeszítés is elegendő volt, míg 1,2 Pa nyomáson 140 V előfeszítés volt szükséges.

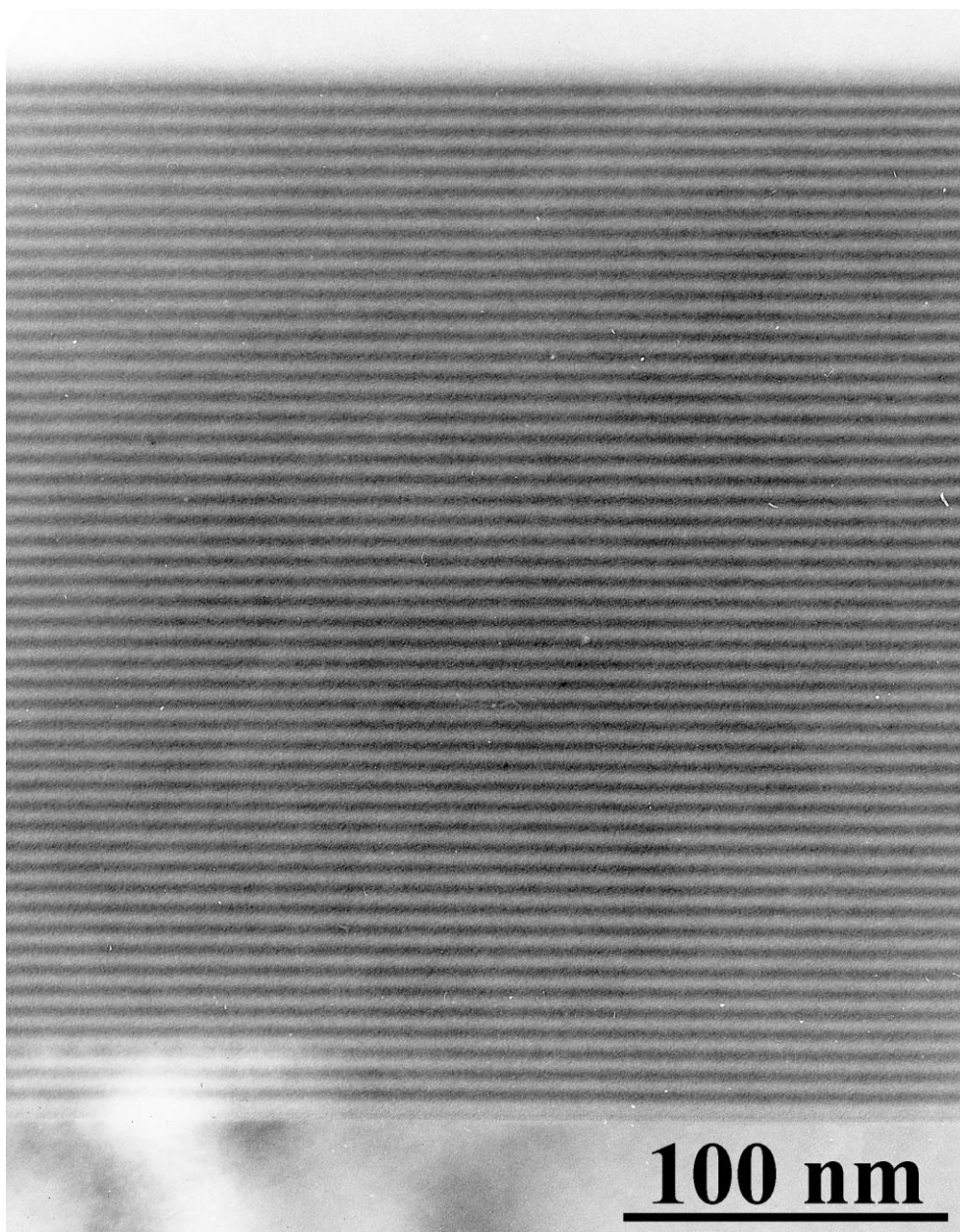
2.1.5 Az ionbombázás hatása a réteghatárok kiszélesedésére

Az előző fejezetben ismertetett kísérletek alapján az előfeszítéssel előidézett felületbombázás alkalmas arra, hogy növelve a felületen az adatomok mozgékonyását, elnyomja az oszlopos növekedést és tömörebb szerkezetű réteg növekedét segítse elő. Az ionbombázás hatása azonban nem csak az oszlopos szerkezet kialakulásának megakadályozásában nyilvánul meg, hanem a bombázó atomok/ionok bizonyos, mélységben behatolnak a növekvő rétegbe, ezzel a rétegek keveredését is előidézik a réteghatároknál. E keveredés mértékét határoztuk meg kisszögű röntgendiffrakciós

vizsgálatokkal és a diffraktogramok modellezésével, amihez a Philips cég GIXA nevű programját [123] használtuk. A kisszögű röntgendiffrakciós felvétel (2.11 ábra) a 0,67 Pa nyomású argon gázban, 140V-os előfeszítés mellett készült 6,4 nm névleges periódusú multirétegről készült, amelyről a keresztmetszeti TEM felvételek alapján tudjuk, hogy az egyes Si és Ge rétegek jól elkülönülnek, a rétegek határai simák (2.12 ábra).



2.11 Ábra A $p_{Ar}=0.67\text{ Pa}$ nyomáson $V_s = 140\text{V}$ előfeszítéssel előállított $\Lambda = 6,4\text{ nm}$ névleges periódusú, szimmetrikus multirétegek mért, és a GIXA programmal számolt, kisszögű röntgendiffraktogramjai. Illesztési paraméterek (a) a rétegek vastagsága. (b) a Si és Ge rétegek vastagsága, valamint a réteghatárok szélessége.



2.12 Ábra $A_{pAr}=0.67\text{ Pa}$ nyomáson $V_s = 140\text{V}$ előfeszítéssel előállított $\Lambda = 6,4\text{ nm}$ periódusú szimmetrikus amorf Si/Ge multiréteg keresztmetszeti TEM felvétele.

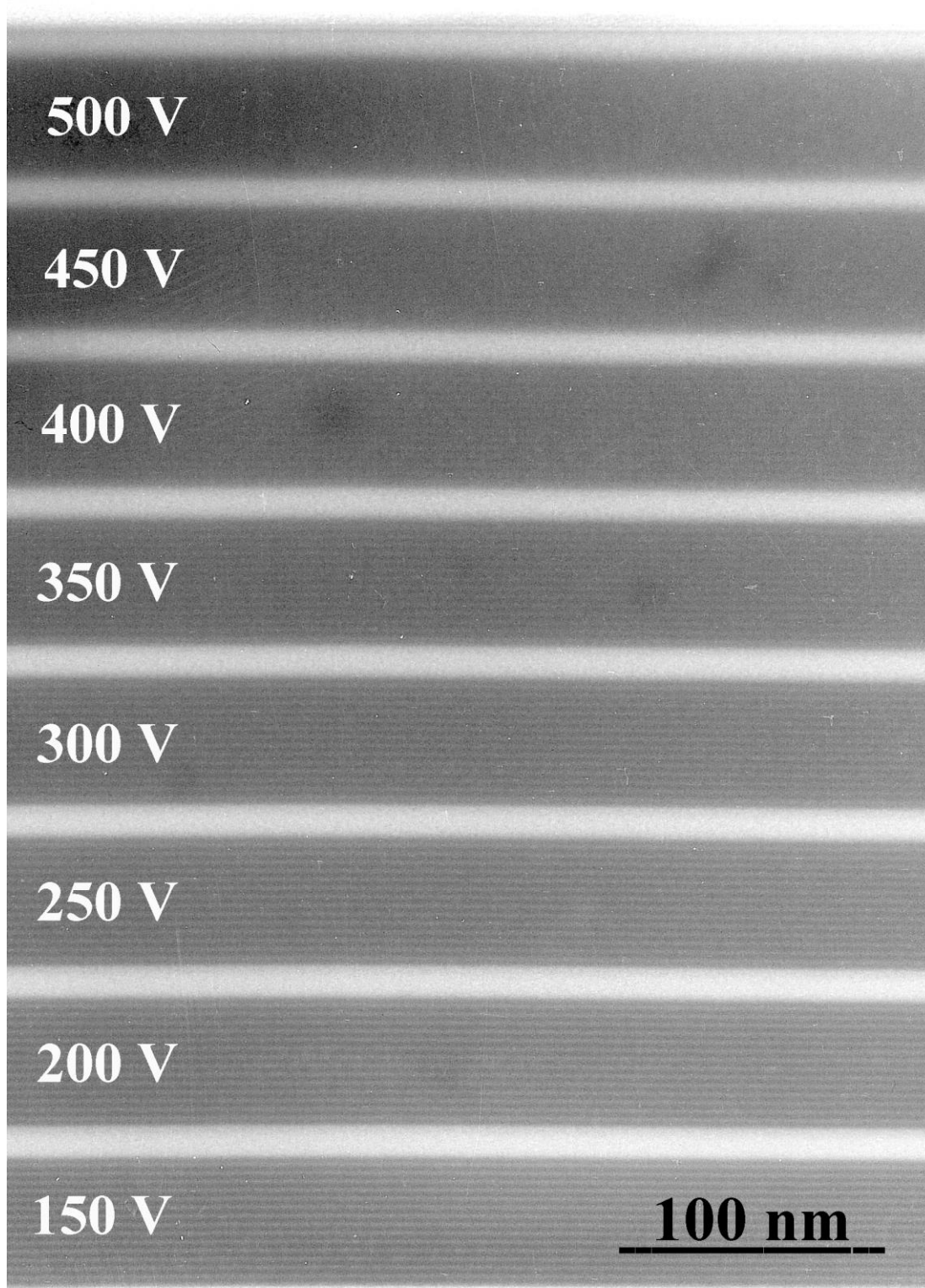
A kisszögű röntgendiffrakciós felvételen (2.11 ábra) négy éles és erős csúcs is megjelenik a $0-6^\circ$ tartományban, igazolva, hogy a réteges szerkezet élesebb, mint az azonos paraméterek mellett előfeszítés nélkül előállított multirétegekben. Az 2.11/a ábrán látható szimulált röntgendiffrakciós görbén a szimulációban csak a rétegvastagságokat használtuk, mint illesztési paramétert. Legjobb illeszkedés a $d_{Si}=3,8$ és a $d_{Ge}=2,8$ paraméterekkel adódott, közel a névleges $d_{Si}=3,7$ és a $d_{Ge}=2,7$ értékekhez. Kézenfekvő kibővítése a modellnek, hogy az illesztendő paraméterek halmazát kiegészítjük a réteghatárok elkentségét leíró

paraméterrel, amit egy Debye-Waller durvasági paraméter bevezetésével tettünk meg. A durvasági paraméter mérési eredményekhez való illesztése az előzőekben kapott rétegvastagság paraméterek felhasználásával történt (2.11/b ábra). A szimuláció szerint a Si rétegen növekvő Ge rétegek határának (Ge/Si réteghatár) átlagos vastagsága 0,85 nm, míg a Ge rétegen növekvő Si réteg határának (Si/Ge réteghatár) átlagos vastagsága 0,45 nm, vagyis a Si rétegre növesztett Ge réteg határa megközelítőleg kétszerese a Ge-on növekvő Si rétegekének. Ugyanez a következtetés vonható le az azonos nyomáson, 140V előfeszítés mellett előállított 3,2 nm periódusú rétegek kisszögű röntgendiffrakciójának elemzéséből is.

A Si/Ge és Ge/Si határfelületek élességének eltérése részben adódhat abból, hogy a növekvő réteg felületét bombázó részecskeáram átlagenergiája a Si és Ge esetében eltérő. Abból, hogy a Ge target felől érkező visszaszórt Ar atomok fluxusa és átlagos energiája nagyobb, mint a Si target felől érkezőké, következik, hogy a Si rétegre növesztett Ge rétegek határfelületén erőteljesebb a bombázás által előidézett keveredés, mint a Ge rétegre növesztett Si rétegek határfelületén.

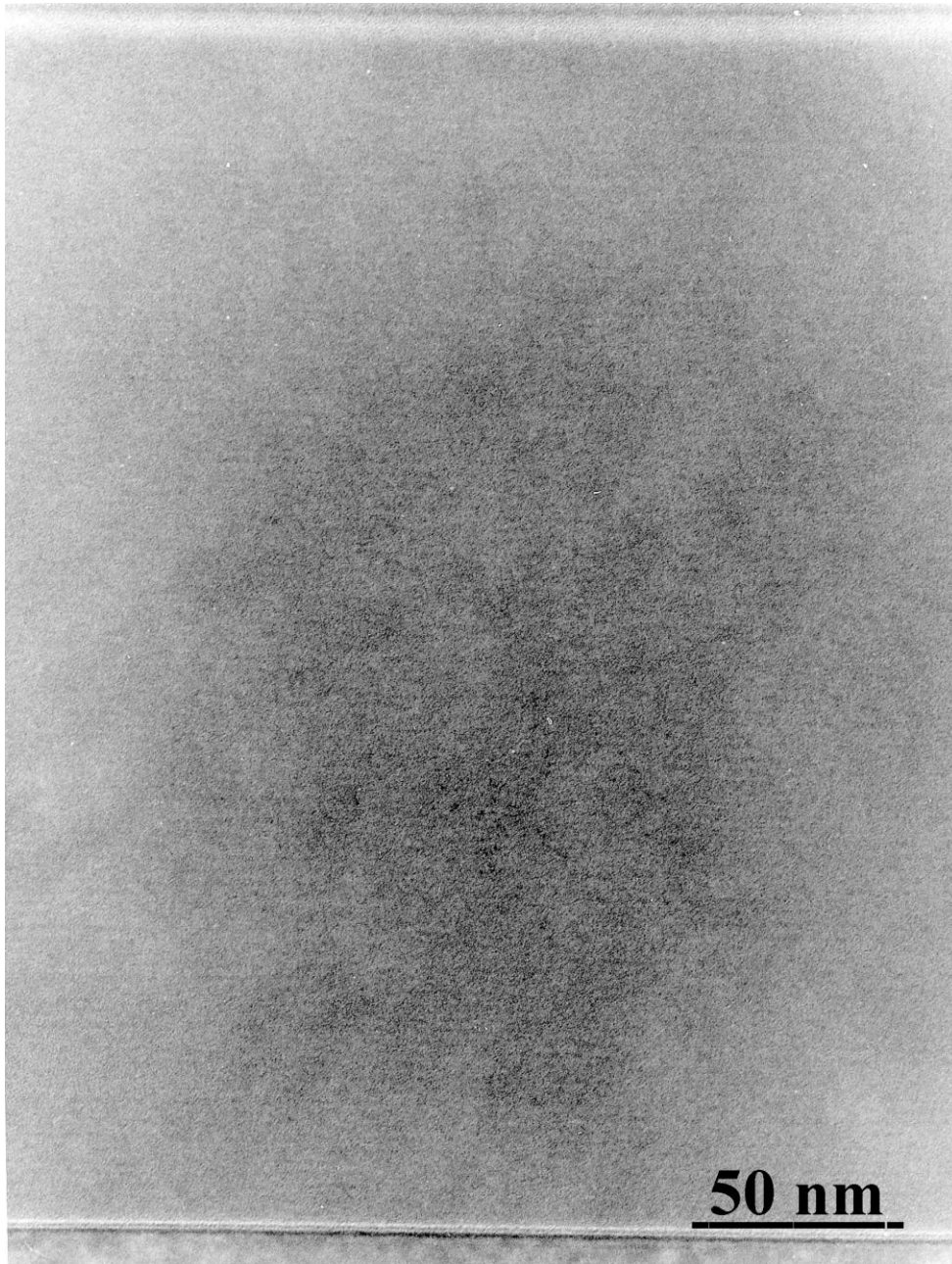
A Si és Ge eltérő keveredésén túl egyéb jelenségek is hozzájárulhatnak a réteghatárok mért kiszélesedésének eltéréséhez. A diffrakciós modellbe bevezetett Debye-Waller durvasági paraméter ugyanis a határfelületek elkentségét makroszkopikusan jellemzi. Ezért a réteghatárok vastagságának Debye-Waller faktorról való modellezése nem teszi lehetővé, hogy különbséget tegyünk a között, hogy a réteghatár vastagsága a réteghatáron bekövetkező keveredés vagy a határfelület élességének következménye. Ezért a határfelületek kiszélesedéséhez a növekedésből eredő morfológiai tényezők is hozzájárulhatnak. Ezeknek a határfelületi morfológiai elemek laterális kiterjedése azonban olyan kicsi is lehet, hogy azt a TEM keresztmetszeti minták vastagsága (jellemzően 20-50 nm) jelentősen meghaladhatja. Ezért a TEM felvételeken is ugyanolyan módon jelenik meg, mint a keveredés: a határfelület elkentségét okozza. Így sem a kisszögű röntgenszórás szimulációjával, sem a TEM-el nem lehet a két hatást megkülönböztetni.

Az ionok energiáját megnövelve, azaz a multirétegek növekedése szempontjából 1,2 Pa nyomáson ideálisnak talált 140 V-nál nagyobb előfeszítés alkalmazásával, a rétegek egyre erősebb keveredését tapasztaltuk. Ezt a jelenséget mutatja a 2.13 ábra, melyen egy 1,2 Pa nyomáson készült, változó előfeszítésű multirétegrendszer keresztmetszeti TEM képe látható. A 8 db 3 nm periódusú multiréteg előfeszítése rendre 150 200, 250, 300, 350, 400, 450 ill. 500V. Az alsó multiréteg 150 V-on készült, ahol sima rétegek növeszthetők.

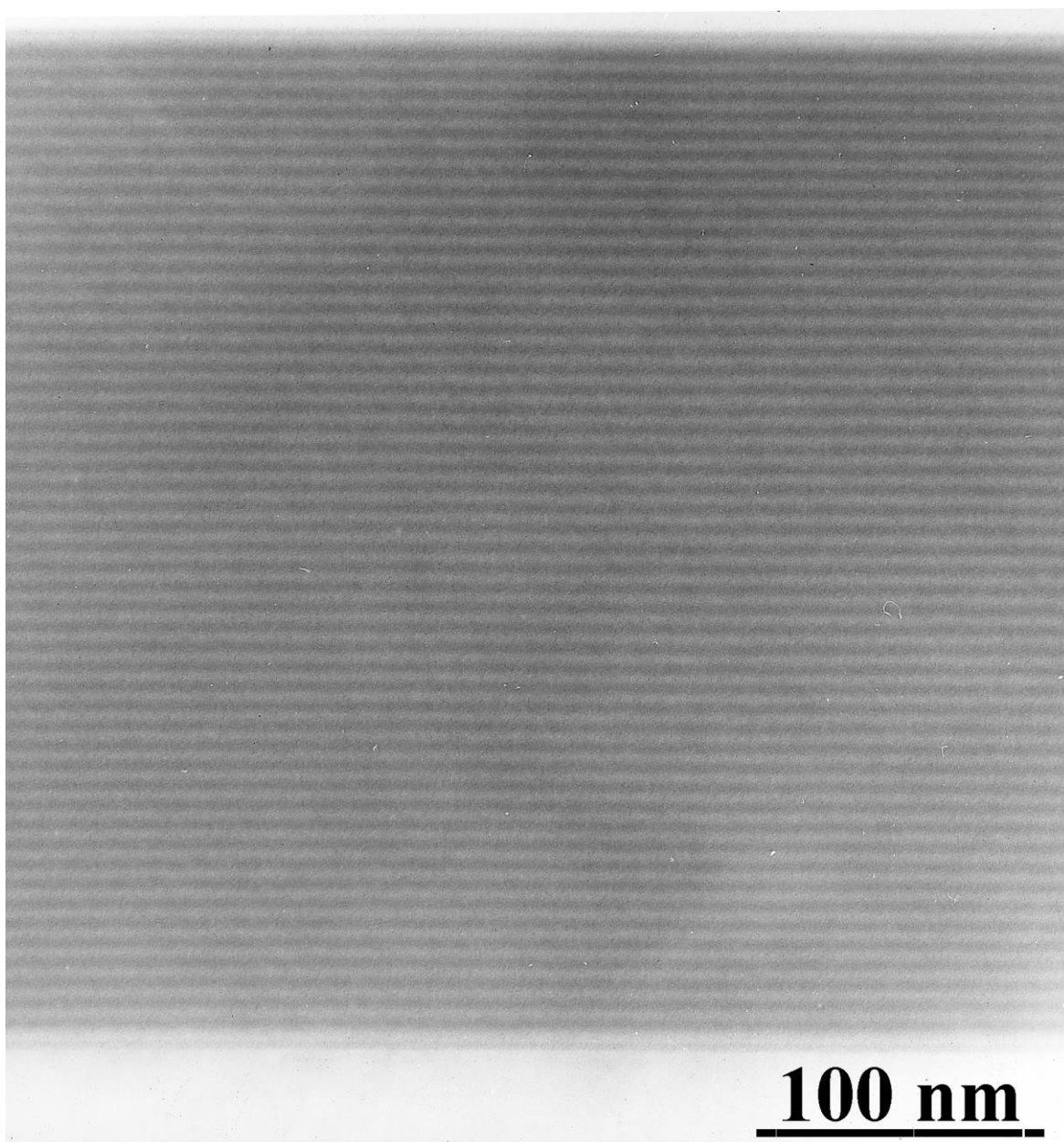


2.13 Ábra *A változó előfeszítéssel $p_{Ar} = 1.2$ Pa nyomáson előállított $\Lambda = 3$ nm szimmetrikus amorf Si/Ge multirétegek keresztmetszeti TEM felvétele. Az egyes multirétegek $V_s = 150, 200, 250, 300, 350, 400$ és 450 V előfeszítéssel készültek. A multirétegeket elválasztó 10 nm-es amorf Si rétegek előfeszítése megegyezik az alattuk elhelyezkedő multirétegével.*

A feszültség növelésével a rétegek keveredése miatt a TEM felvételeken a rétegek egyre elmosódottabbá válnak, 500 V-on a réteges szerkezet már egyáltalán nem látható. Hasonló eredményeket tapasztaltunk több rétegből álló multirétegeken is. A 0,67 Pa nyomáson, 450V feszültséggel készült 3 nm periódusú multiréteg rétegei alig ismerhetők fel (2.14 ábra), az ugyanilyen paraméterekkel előállított 6 nm periódusú multiréteg rétegei a keveredés ellenére valamivel jobban elkülönülnek (2.15 ábra).



2.14 Ábra A $p_{Ar} = 0.67$ Pa nyomáson $V_s = 450V$ előfeszítéssel előállított $\Lambda = 3$ nm periódusú szimmetrikus amorf Si/Ge multiréteg keresztmetszeti TEM felvétele.



2.15 Ábra A $p_{Ar} = 0.67 \text{ Pa}$ nyomáson $V_s = 450 \text{ V}$ előfeszítéssel előállított $\Lambda = 6 \text{ nm}$ periódusú szimmetrikus amorf Si/Ge multiréteg keresztmetszeti TEM felvétele.

A 3 nm periódusú multirétegben tapasztalt keveredés mértékével összhangban a 450 V előfeszítéssel előállított multirétegek kisszögű röntgendiffrakciós felvételein a 3 nm-es periódusú mintában csak egy gyenge elsőrendű csúcs mérhető, a 6 nm-es periódusú mintában viszont a másodrendű reflexió is megjelent, mivel a 6 nm-es multirétegben az ionbombázás hatására a réteghatáron bekövetkező keveredés kevésbé közelítette meg a rétegek vastagságát.

A 150 V-nál nagyobb előfeszítés mellett porlasztott Si/Ge multirétegek esetében kapott eredmények alapján megállapíthatjuk, hogy a nagy energiájú ionok hatása nem csak közvetlenül a növekvő réteg felületét érinti, hanem kiterjed az alatta fekvő néhány atomi rétegre is. Ezért a 150 V-ot meghaladó előfeszítés már kedvezőtlen multirétegek növekedése szempontjából. A kísérletek alapján megbecsülhetjük azt a mélységet, ameddig az ionbombázás atomi átrendeződést idéz elő. A 3 nm periódusú multirétegben a 450 V-os előfeszítés által előidézett ionbombázás majdnem teljesen összekeveri a rétegeket (2.14 ábra). Viszont a 6 nm periódusú multirétegben a nagy mértékű keveredés ellenére a rétegek a 450 V-os előfeszítés ellenére is elkülönülnek (2.15 ábra), vagyis ez esetben a keveredett határfelület vastagsága kisebb a rétegek vastagságánál. Következésképpen 450 V-os előfeszítés mellett, amihez 0,67 Pa nyomáson megközelítőleg 450 eV energiájú Ar^+ ion bombázás tartozik, a rétegek keveredése következtében a határfelületek vastagsága megközelíti a 1,5 nm-t. Összehasonlításként TRIM szimulációval 450 eV Ar^+ ion becsapódási energiát feltételezve az argon ionok behatolási tartománya (projected range) germániumban 1,7 nm, szilíciumban ill. 2,3 nm [3]. A rétegek keveredésére vonatkozó TRIM szimuláció eredményeink egyezése a TEM felvételekből levonható tapasztalatokkal kielégítő.

2.2 Si/Ge multirétegek keveredése és kristályosodása - hőkezelési kísérletek.

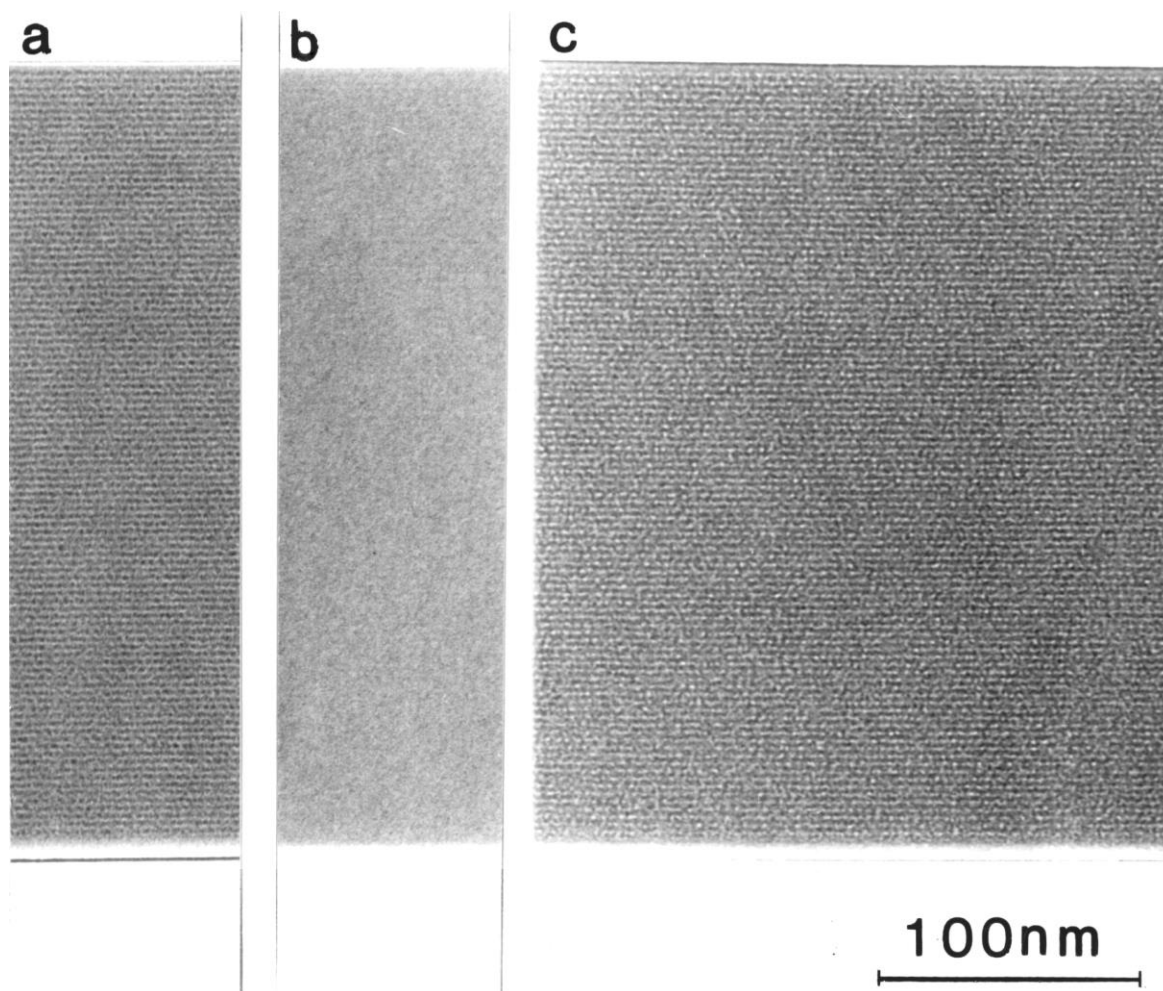
Az amorf Si/Ge multirétegek kristályosodását megelőző keveredés és a kristályosodási hőmérséklet összetételtől való függésének meghatározásához periodikus multirétegeken hőkezelési kísérleteket végeztünk. A 3 és 6 nm periódusú szimmetrikus, valamint a 9,6 nm periódusú aszimmetrikus multirétegek 0,67 Pa nyomáson készültek, 120 V-os előfeszítés mellett. Az aszimmetrikus multiréteg Si és Ge rétegeinek vastagsága: $d_{\text{Si}} = 2,2 \text{ nm}$, $d_{\text{Ge}} = 7,4 \text{ nm}$. A multirétegeken kívül a multirétegek összvastagságával megegyező vastagságú (300 nm) tiszta Si, Ge és a multirétegekkel megegyező átlagos összetételű Si-Ge ötvözet-rétegek is készültek, utóbbiak a két anyag egyidejű felvitelével.

Annak a kérdésnek a tisztázására, hogy a hőkezelés során a rétegek milyen mélységig keverednek, egy összetettebb szerkezetű rétegrendszerrel porlasztottunk, amelynek első 7 rétegében 3 vékony (1,5, 3 és 6 nm) Ge réteg helyezkedik el 4 vastag (20 nm) Si réteg között, majd a következő 7 rétegben 3 vékony (1,5, 3 és 6 nm) Si réteg helyezkedik el 4 vastag (20 nm) Ge réteg között (a továbbiakban e rétegrendszerre az egyszerűbb hivatkozás kedvéért a *szendvics multiréteg* elnevezést használom). Az aszimmetrikus multirétegeket és a nem periodikus rétegeket ill. rétegrendszereket szintén $V_s = 120 \text{ V}$ ionbombázás mellett állítottuk elő. A hőkezelések kvarc csőkályhában történtek formálógáz átáramoltatása közben. A hőmérséklet stabilitása $\pm 2^\circ\text{C}$, a hőkezelések időtartama 10 perc volt. A hőkezelés hőmérsékletét a Si/Ge multirétegek és ötvözet rétegek kristályosodása szempontjából érdekes 450-750°C tartományban 25°C-os lépésekben változtattuk.

2.2.1 A hőkezelt szimmetrikus Si/Ge multirétegek szerkezete

Ebben a fejezetben a 600°C ill. 700°C-on hőkezelt szimmetrikus Si/Ge multirétegek szerkezetének ismertetésére kerül sor. A 600°C-os hőmérséklet kicsivel alacsonyabb, mint a szimmetrikus multirétegek kristályosodásának kritikus hőmérséklete, a 700°C viszont magasabb annál. Előbbi esetben a rétegek kristályosodást megelőző keveredését, utóbbiban a létrejött kristályos állapot tulajdonságait figyelhettük meg.

A 600°C-os hőkezelés hatására a Si/Ge multirétegekben jelentős keveredés zajlott le. Az eredetileg meglevő rétegszerkezetnek megfelelő periodicitást a 3 és 6 nm periódusú multirétegekben egyaránt csak a kép kontrasztjának növelésével lehetett kimutatni, amit az elektronmikroszkópos kép defókuszálásával sikerült elérni [65] (2.16 ábra).



2.16 Ábra A 600C-on 10 percig hőkezelt ($p_{Ar} = 0.67 \text{ Pa}$, $V_s = 120V$) előállított $\Lambda = 3 \text{ nm}$ periódusú szimmetrikus amorf Si/Ge multiréteg
 (a) aláfókuszált (b) fókuszált (c) föléfókuszált keresztmetszeti TEM felvétele. A defókuszált felvételeken (a és c) a rétegesen elhelyezkedő világos pontok Kirkendall üregek.

Ez a jelentős mértékű keveredés amorf állapotban zajlott le. A rétegek keveredésének eredményeként üregek fedezhetők fel a rétegekben a defókuszált felvételeken [65] (2.16/a és c ábrák). Az üregek az eredeti rétegszerkezetnek megfelelő rétegekben helyezkednek el. Mivel a periodikus multirétegek első és utolsó rétege Si réteg, azt is sikerült megállapítani, hogy az üregek a Si rétegek eredeti helyén sorakoznak. Az üregek mérete a rétegek eredeti helyzetére merőlegesen 1,5 nm, azzal párhuzamosan 1,5-6 nm. Az üregek méretében nem tapasztalható számottevő eltérés a 3 és 6 nm periódusú minták között [65].

A 3 és 6 nm periódusú szimmetrikus multirétegekben az üregek keletkezése a Si és Ge rétegek diffúziós keveredésével hozható összefüggésbe. Ha a diffúzióval keveredő anyagok egymásban való diffúziós együtthatója eltérő, a gyorsabb diffúziójú anyag másik

anyagba diffundált atomjai üregeket hagynak maguk mögött. Az így keletkezett térfogathiányt a lassabban diffundáló anyag atomjai nem pótolják. Ezeket az üregeket Kirkendall üregeknek nevezzük. A multiréteg eredeti réteges szerkezetének megfelelően elhelyezkedő Kirkendall üregekről számolnak be Holloway és társai [124] Ti/Si multirétegekben, ahol az intenzív keveredés kémiai reakcióval és szilárdfázisú amorfizációval jár együtt. Ismerteink szerint Si/Ge multirétegekben eddig nem figyelték meg Kirkendall üregek keletkezését.

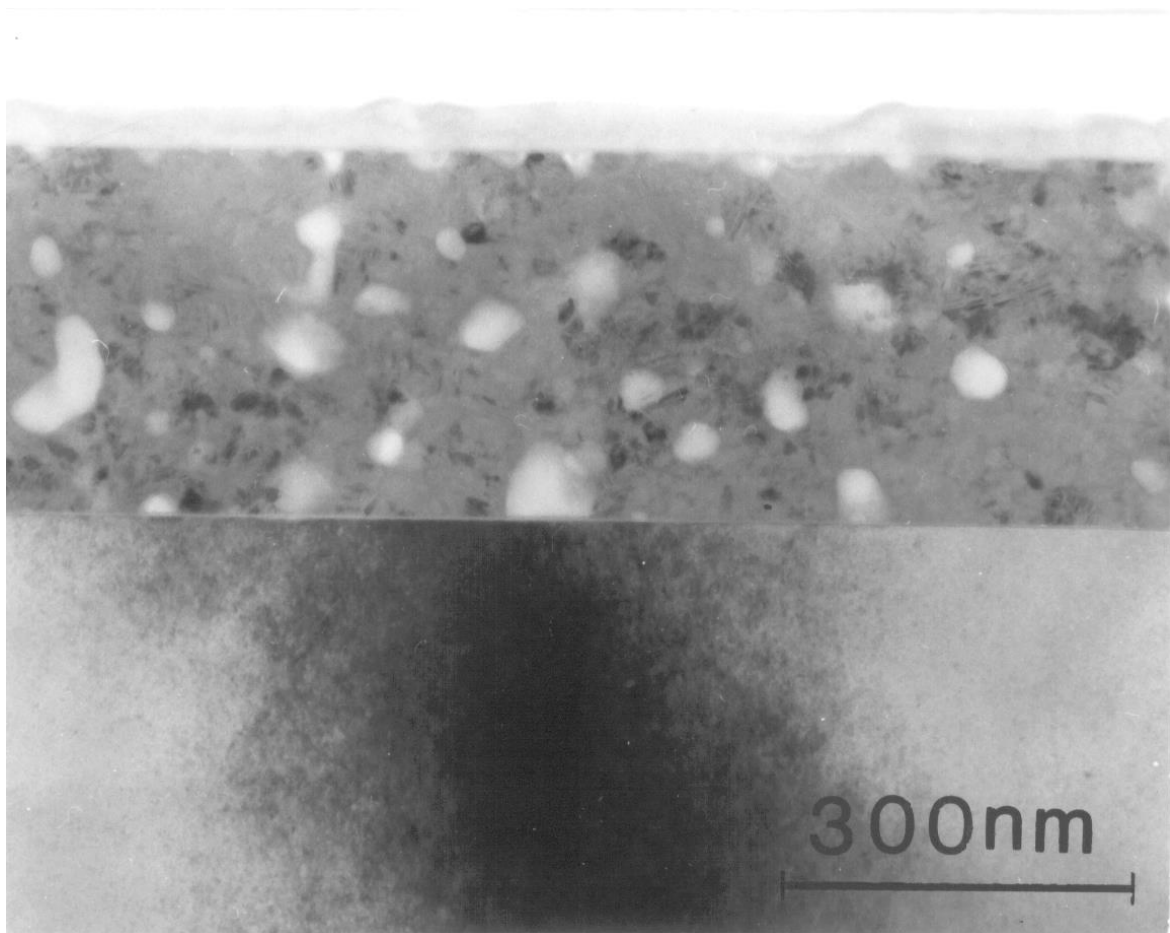
Porlasztott amorf Si/Ge rendszerben a rétegek keveredését eredményező diffúziós folyamatot Prokes és Spaepen [125] vizsgálták a multiréteg periodicitásából eredő Bragg csúcsok intenzitásának csökkenését mérve a hőkezelési idő függvényében. Az általuk meghatározott kölcsönös diffúziós együtthatóval 600°C-on 10 perces hőkezelési idővel a diffúziós hossza 12 nm adódik, ami alapján a 3 és 6 nm periódusú multirétegek teljes keveredése várható. Theiss és társai [126] megvizsgálták, szintén a multiréteg periodicitásából eredő Bragg csúcsok intenzitását mérve, a diffúzió sebességét a nyomás függvényében. A nyomást növelve a keveredés egyre gyorsabban zajlik le, amit negatív aktivációs térfogattal magyaráztak. A jelenség nyomásfüggéséből meghatározott aktivációs térfogatra a Si atomi térfogatának 0.25-ad része adódott. Mindebből arra következtettek, hogy diffúziós folyamatban jelentős szerephez jutnak az amorf félvezetőkben a kovalens kémiai kötések deformációja következtében nagy számban jelen levő nem egyensúlyi ponthibák. Mivel az amorf fázisban kisebb az atomok pakolási sűrűsége, az amorf Si és Ge térfogata mintegy 2%-al nagyobb, mint a kristályos fázisé [127]. Theiss és társai az általuk mért gerjesztési térfogatot a ponthibák okozta többlettérfogattal hozzák összefüggésbe: a diffúziós folyamatot a ponthibák, az üregképződést pedig a hozzájuk tartozó térfogat vándorlása hozza létre. Ezt a magyarázatot támogatja, hogy a 3 és 6 nm periódusú ($p_{Ar} = 0,67 \text{ Pa}$, $V_s = 120 \text{ V}$) szimmetrikus multirétegekben 600°C-os hőkezelés során Kirkendall üregek keletkeznek [65] (2.16 ábra). A ponthibák üregképződésbenjátszott szerepét támasztja alá, hogy az üregek keletkezése megakadályozható alacsony ($1.8 \times 10^7 \text{ Pa}$) hidrosztatikai nyomással [128], ami a ponthibák sűrűségének csökkenését idézi elő. Következésképpen a ponthibák vándorlásához térfogatvándorlás is tartozik. A ponthibák vándorlásához kapcsolódó térfogatvándorlás a gyorsabb diffúziójú atomokkal ellentétes irányú. Mivel az üregek főként a Si rétegek eredeti helyén jelentek meg, arra következtethetünk, hogy a Si diffúziója a Ge-ban gyorsabb, mint a Ge-é a Si-ban. A Si atomok gyorsabb diffúziója a germániumban a kristályos Si-ra és Ge-ra vonatkozó diffúziós

mérések alapján is valószínűsíthető [129]. Räisänen és társai méréseiből extrapolálva 600°C-on a Si diffúziós együtthatójára Ge-ban $D(\text{Si} \rightarrow \text{Ge}) = 10^{-21} \text{ m}^2/\text{s}$, míg a Ge diffúziós együtthatójára Si-ban $D(\text{Ge} \rightarrow \text{Si}) = 10^{-27} \text{ m}^2/\text{s}$ adódik. A Si és Ge amorf fázisban zajló diffúziós folyamataira ilyen részletes mérések nem állnak rendelkezésre, de amorf Si/Ge multirétegeken végzett diffúziós mérések azt támasztják alá, hogy a Si diffúziója amorf Ge-ban gyorsabb, mint a Ge-é amorf Si-ban [130].

Si/Ge multirétegek hőkezelése során keletkező Kirkendall üregek közvetlen megfigyelésével az irodalomban nem találkoztunk, de Zeballos-Velasquez és Fantini [131] kisszögű röntgendiffrakciós eredményei alapján arra következtethetünk, hogy az ő multirétegeikben is hasonló üregképződés játszódhatott le. E cikkben a szerzők a 300°C-on 30 percig hőkezelt kis periódusú (<10 nm) Si/Ge multirétegekben, a periodikus szerkezetből eredő, gyenge elsőrendű csúcsot tapasztaltak, míg az ugyanezen a hőmérsékleten hőkezelt >10 nm multirétegekben a réteges szerkezet nem volt észlelhető, amiből a vékonyabb rétegek nagyobb stabilitására következtettek. A vékony rétegekből álló multirétegek mérsékelt keveredése a mi kísérleteink alapján nem reális, viszont lehetséges, hogy a rétegek keveredése során Zeballos-Velasquez és Fantini kísérleteiben is periodikusan elhelyezkedő Kirkendall üregek keletkeztek, és az ebből eredő sűrűségingadozást mérték kisszögű röntgendiffrakcióval.

A 3 és 6 nm periódusú szimmetrikus Si/Ge multirétegekben a 600°C-os hőkezelés eredményeként a Si és Ge rétegek összekeveredtek, és az ezzel együttjáró jelentős anyagmozgás ellenére amorfok maradtak [65] (2.16 ábra). Ugyancsak amorf állapotban lezajló keveredést észleltek Si/Ge multirétegekben Raman spektroszkópiás [132-134] ill. kisszögű röntgendiffrakciós [131] mérésekkel. Hasonló jelenséget, vagyis amikor jelentős anyagmozgás ellenére nem következett be az amorf anyag kristályosodása, amorf Ge nanorészecskéken is tapasztaltunk [135]. Az a tapasztalat, hogy a rétegek keveredése lezajlik a kristályosodást megelőzően, annak ellenére, hogy a rétegek keveredéséből és kristályosodásából származó energianyereség (0,11 eV/atom ill. 0,13 eV/atom [65]) nem tér el jelentősen, a kristályosodási és keveredési folyamat eltérő mechanizmusára vezethető vissza. A kristályosodás kollektív folyamat, a kritikus méretet meghaladó kristályos mag létrejöttét igényli, míg a keveredés egyedi atomi ugrásokon keresztül valósul meg.

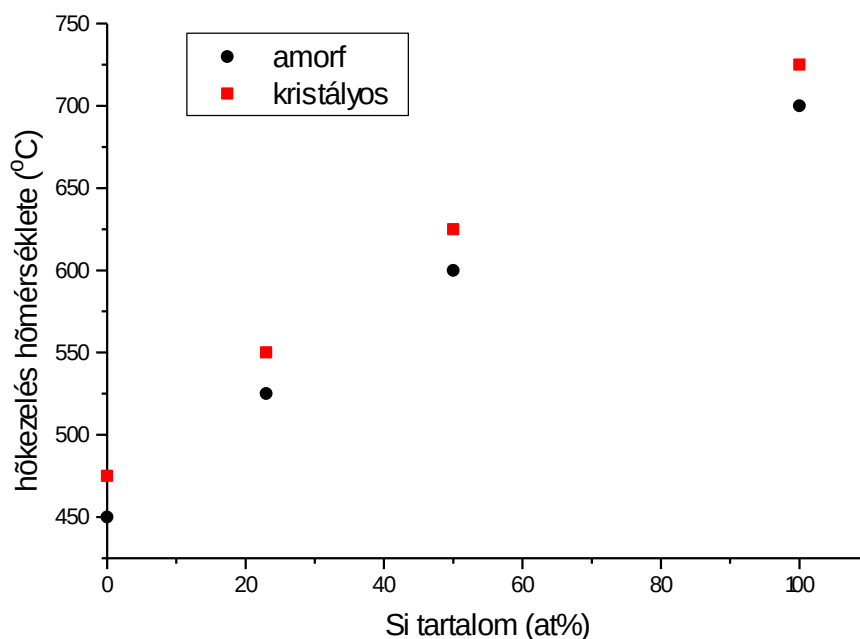
A 700°C-on hőkezelt $\Lambda = 3$ és 6 nm periódusú ($V_s = 120V$) szimmetrikus Si/Ge multirétegek kristályosodtak, semmit se őrizve meg az eredeti réteges szerkezetből. Viszont meglehetősen nagy, 20-50 nm-es átmérőjű, üregek keletkeztek a kristályosodás során [65] (2.17 ábra). A 700°C-on hőkezelt multirétegekben az átlagos szemcseméret 50 nm volt. A 20-50 nm-es átmérőjű üregek keletkezését azzal magyarázzuk, hogy a rétegek keveredése során keletkezett Kirkendall üregek a kristályos magok növekedési frontja mentén nagyobb üregekké rendeződtek.



2.17 Ábra A 700 °C -on 10 percig hőkezelt Si/Ge multiréteg ($p_{Ar} = 0.67$ Pa, $V_s = 120V$, $\Lambda = 3$ nm) keresztmetszeti TEM felvétele. A multiréteg a hőkezelés hatására kristályosodott, a réteges szerkezet nem ismerhető fel. A kristályos rétegben 20-50 nm átmérőjű üregek figyelhetők meg.

2.2.2 Amorf Si/Ge multirétegek és ötvözetek kristályosodási hőmérséklete, mint az összetétel függvénye.

Az amorf Si/Ge multirétegek és ötvözet rétegek, valamint amorf Si illetve Ge rétegek kristályosodási hőmérsékletére vonatkozó kísérletek eredményei az 2.18 ábrán láthatók. A hőkezelt amorf Si/Ge minták TEM felvételein nem találtunk olyan területeket, ahol az amorf rétegben megjelentek a kristályos magok: a vizsgált minták vagy teljes egészében amorfok maradtak az adott hőmérsékleten, vagy teljes térfogatukban kristályosodtak a hőkezelés időtartama alatt. A 2.18 ábrán kör jelöli azt a legmagasabb hőmérsékletet, ahol a hőkezelés után a réteg még amorf maradt, négyzet azt a legalacsonyabb hőmérsékletet, ahol a kristályosodás már bekövetkezett. A tiszta Ge és Si réteg kristályosodási hőmérséklete 450-475°C illetve 700-725°C tartományba esik. A 23 valamint 50 at% szilíciumot tartalmazó multirétegek és ötvözetek 525-550°C, illetve 600-625°C között kristályosodnak. A kristályosodási hőmérséklet a Si tartalom növekedésével együtt nő, a mérések pontosságát is figyelembe véve, a Vegard szabályt követi, azaz lineárisnak tekinthető.

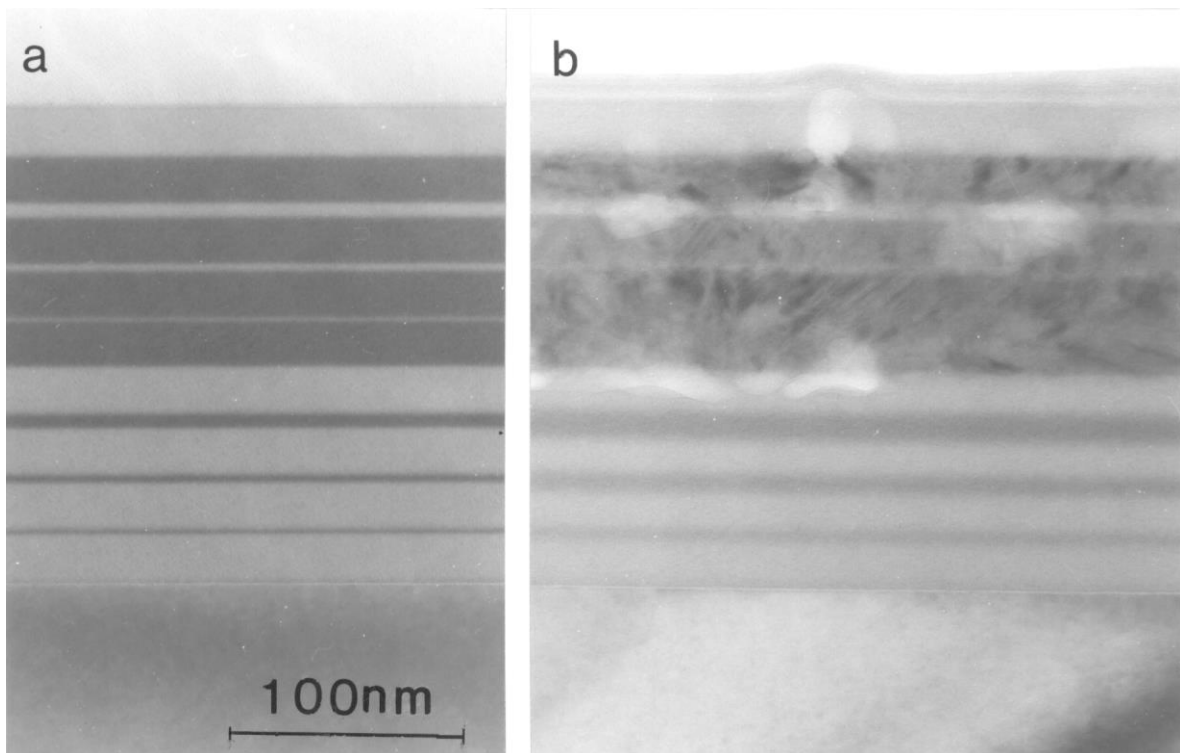


2.18 Ábra Az amorf Si/Ge multirétegek és Si-Ge ötvözetek kristályosodási hőmérséklete a Si tartalom függvényében. Az ábrán kör jelöli azt a legmagasabb hőmérsékletet, ahol a multirétegek és ötvözetek amorfok maradtak, négyzet jelöli azt a legalacsonyabb hőmérsékletet, ahol kristályosodtak.

A kísérletek tanúsága szerint az amorf multirétegek és a velük megegyező névleges összetételű amorf ötvözetrétegek kristályosodási hőmérséklete a hőkezelés lépésközénél, vagyis 25°C-nál nagyobb mértékben, nem tér el, ami a szimmetrikus Si/Ge rétegek TEM eredményeivel együtt arra utal, hogy a multirétegek kristályosodása egy olyan közbülső amorf állapotban zajlott le, melyben a Si és Ge rétegek összekeveredtek. Ebben a kevert állapotban a létrejött Si/Ge ötvözet összetétele határozza meg a kristályosodási hőmérsékletét. A tiszta Ge és Si réteg kristályosodási hőmérséklete 450-475°C illetve 700-725°C tartományba esik. A 23 valamint 50 at% szilíciumot tartalmazó multirétegek és ötvözetek 525-550°C, illetve 600-625°C között kristályosodnak. Általános tendencia, hogy a Si tartalom növekedésével az átalakulás hőmérséklete is emelkedik. A kristályosodási hőmérséklet összetételtől való függése, a mérések pontosságát is figyelembe véve, a Vegard szabályt követi. A mérési eredményeket összevethetjük Fan és Anderson [136] eredményeivel, akik Si-Ge ötvözetek kristályosodási hőmérsékletét határozták meg differenciális kalorimetria (DSC) alkalmazásával. Tiszta Ge-ra 490°C, Si-ra 740°C-ot adtak meg, kicsivel az általunk mért 450-475°C és 700-725°C tartományok fölött. 50%-os összetételű ötvözet rétegre megadott 600°C viszont kissé alacsonyabb, mint az általunk mért 600-625°C. Ennek ellenére az eredmények között nincs ellentmondás, hiszen az eltérő kísérleti módszer eltérően definiálja kristályosodást. A mi méréssorozatunkban a hőkezelés végeredményét láttuk, míg a DSC módszer az átalakulás egész folyamatát követi, ami a fűtési sebességtől is jelentősen függ, mint ahogy a szerzők utalnak is rá a cikkben. Eszerint az általuk mért T_c 10-15°C-ot csökkent vagy növekedett, amikor a fűtési sebességet 10°C/perc-ről 5 ill. 20°C/percre változtatták [136].

Szintén összhangban van az általunk mért T_c értékekkel de Zeballos-Velasquez és Fantini [131] azon megállapítása, miszerint a Si/Ge ($c_{Si} > 50\%$) multirétegek 600°C fölötti hőmérsékleten kristályosodnak. Viszont a kísérleti tapasztalatainknak ellentmond az a megállapításuk, hogy a vékonyabb rétegekből álló multirétegek magasabb hőmérsékleten kristályosodnak. Azonban a T_c általunk meghatározott c_{Si} függésével megmagyarázhatók Zeballos-Velasquez és Fantini eredményei is. Az általuk készített multirétegekben a Si és Ge rétegek vastagságának aránya nem azonos: minden multirétegben $d_{Si} > d_{Ge}$, valamint a periódus csökkenésével d_{Si}/d_{Ge} arány egyre növekszik. Ezért a kis periódusú (<10 nm) multirétegek magasabb kristályosodási hőmérsékletét tévesen tulajdonítják a multirétegek kis periódusának. A vékonyabb rétegekből álló multirétegek magasabb T_c -je a magasabb Si tartalommal magyarázható.

A 3 és 6 nm periódusú szimmetrikus multirétegek (50 at% Si) esetében alkalmazott 600°C-os hőkezelési hőmérséklet jóval fölötté van a tiszta Ge rétegek kristályosodási hőmérsékletének, ugyanakkor jelentősen alatta a Si-énak (2.18 ábra). Ez alapján azt várhatnánk, hogy a multirétegekben a Si rétegek amorfok maradnak, míg a Ge rétegek kristályosodnak, mint ahogy ez be is következett a 600°C-on hőkezelt szendvics multirétegek vastag (20 nm-es) Ge rétegeiben (2.19 ábra). Viszont nem következett be a kristályosodás 600°C-on sem a szendvics multiréteg vékony (<6 nm) Ge rétegeiben, sem a 3 és 6 nm periódusú szimmetrikus Si/Ge multirétegekben [65] (2.16 ábra).



2.19 Ábra Az amorf Si/Ge szendvics multiréteg ($p_{Ar} = 0.67$ Pa, $V_s = 120$ V) keresztmetszeti TEM felvétele: (a) hőkezeletlen (b) 600 °C-on 10 percig hőkezelt állapot.

A hőkezelés kezdetén, amikor rétegek még nem keveredtek, a Ge rétegek kristályosodását a kis rétegvastagság korlátozza. Az amorf anyag kristályosodásához kristályos magoknak kell létrejönni. A kristályos mag csak akkor tud növekedni, ha a mérete meghalad egy bizonyos kritikus méretet [137]. A kritikus magméret a kristályos mag alakjától, az amorf-kristályos határfelület energiájától, valamint az amorf-kristályos átalakulás térfogati energianyereségétől függ. Ha létrejön egy kritikus méretet meghaladó mag, folytatódhat a növekedése, mivel ezzel a rendszer szabadenergiája csökken. Ge esetén a kristályosodáshoz szükséges kritikus magméret 3-5 nm [138-140]. Ha a rétegvastagság ennél kisebb, a kritikus méretű mag kialakulását a határfelületek közelsége korlátozza [135, 138]. Williams és társai [141] Ge/SiO_x multirétegekben megállapították, hogy a multiréteg vékony Ge rétegeinek kristályosodási hőmérséklete a rétegvastagság csökkenésével növekszik, a 3 nm-nél vékonyabb rétegeké meghaladhatja a 600 °C-ot.

A Si/Ge multirétegekben a Ge kristályosodási hőmérsékletét meghaladó hőmérséklet ellenére a vékony (<6 nm) Ge rétegek amorfok maradnak. Megindul viszont a Si és Ge rétegek között a diffúzió, ami a rétegek szinte teljes keveredéséhez vezet. Az itt ismertetett kísérleteken kívül más szerzők tapasztalatai is azt mutatják, hogy amorf Si/Ge multirétegekben a rétegek kristályosodását jelentős keveredés előzi meg [131-137]. Ha a rétegek keveredése amorf állapotban lezajlik, a kristályos átalakulás hőmérsékletét a létrejött keverék összetétele határozza meg. Ez megmagyarázza azt a tapasztalatot is, hogy az amorf Si/Ge multirétegek kristályosodási hőmérséklete megegyezik az azonos összetételű ötvözet Si-Ge rétegekével. Éppen a Si és Ge rétegek kristályosodást megelőző jelentős keveredése teszi lehetővé, hogy egyáltalán beszélhetünk a multirétegek kristályosodási hőmérsékletéről.

2.2.3 A hőkezelt szendvics multiréteg tulajdonságai - a Si diffúziós együtthatójának becslése kristályos Ge rétegekben

A szendvics multiréteget 600°C-on hőkezeltük, ami a tiszta Ge és a Si kristályosodási hőmérséklete által meghatározott tartomány közepére esik. Ennek megfelelően a vastag (20 nm) Ge rétegek kikristályosodtak, a vastag (20 nm) Si és vékony (1,5-6 nm) Si és Ge rétegek pedig amorfok maradtak (2.19 ábra). Nem kristályosodtak viszont a vastag Si rétegek közé beágyazott vékony (< 6 nm) Ge rétegek. A szimmetrikus multirétegekhez hasonlóan a vastag Si rétegek és a vékony (< 6 nm) Ge rétegek határfelületein jelentős mértékű keveredés zajlott le amorf állapotban. Ennek következtében a réteghatárok elmosódottabbá váltak. Ugyanígy jelentős mértékű keveredés zajlott le a vastag Ge és a közéjük ágyazott vékony Si rétegek közt is. Mivel a 600°C-os hőkezelési hőmérséklet jelentősen meghaladja a Ge kristályosodási hőmérsékletét, valószínű, hogy a Ge rétegek a hőkezelés kezdetén gyorsan kikristályosodtak, és a keveredési folyamat során a Ge rétegek már kristályos állapotban voltak. A vékony Si rétegek megőrizték amorf szerkezetüket, tehát a Ge rétegek szemcséinek növekedésekor az amorf-kristályos fázishatár nem hatolt be a Si rétegekbe. A rétegek keveredése során a vékony Si rétegek vastagsága csökkent, az 1.5 nm vastag Si réteg a hőkezelt mintában nem is látható.

A 600°C-on hőkezelt szendvics multirétegben a 20 nm vastag Ge rétegek kristályosodtak, ellenben a 6 nm-es és annál vékonyabb rétegek amorfok maradtak a kis rétegvastagságnak a kristályosodásra gyakorolt hatása miatt (2.2.2 fejezet). Szintén amorfok maradnak a vastag Ge rétegek közé ágyazott Si rétegek. Tehát a vastag Ge rétegből induló kristályosodási front a Si rétegekbe érve megállt, csupán a legvékonyabb (1,5nm) Si rétegen hatolt át. A 3 és 6 nm-es Si rétegek esetében a kristályos/amorf határ a magasabb kristályosodási hőmérsékletű Si rétegeken nem haladt keresztül. Ebből az következik, hogy az olyan összetételű Si-Ge ötvözetben, amelynek a kristályosodási hőmérséklete magasabb az alkalmazott hőkezelési hőmérsékletnél, nemcsak a kristályos magok keletkezése, de a növekedése is erősen korlátozott. Ellenben, mint ahogy azt a vastag (300 nm) Si-Ge ötvözetrétegeknél láttuk, olyan összetételű ötvözetekben, ahol a magképződés lehetséges, a rétegek teljes térfogatukban kikristályosodtak a hőkezelés időtartama alatt, vagyis ezekben a rétegekben a kristályosodást nem korlátozza a szemcsenövekedés, tehát a rétegek kristályosodásának folyamatát legfőképpen a magképződés határozza meg. Mivel a 600°C-os hőkezelési hőmérséklet jelentősen magasabb, mint a vastag Ge rétegekre jellemző

kristályosodási hőmérséklet (450-475°C), a réteghatáron zajló keveredés alatt a Ge kristályos állapotban van. Feltételezhetjük, hogy a szendvics multirétegekben a Ge-ban a növekvő szemcsék kristályos-amorf fázishatára a keveredett Ge/Si réteghatár felé haladva azon a ponton nem tud továbbhaladni, ahol a Si koncentráció olyan magas, hogy a Si/Ge keverék nem kristályosodik az adott hőmérsékleten (2.18 ábra). E feltételezést felhasználva abból a tapasztalatból, hogy az 1,5 nm-es Si réteggel elválasztott Ge rétegek között nem marad amorf fázis, arra következtethetünk, hogy az 1,5 nm-es Si rétegben nem maradt olyan összetételű tartomány, melyben $T_c > 600^\circ\text{C}$. A $T_c = 600^\circ\text{C}$ -hoz tartozó Si koncentráció a 2.18 ábra alapján $c_{\text{Si}} = 46 \pm 4 \text{ at\%}$. A Si eloszlási profilja megadható a diffúziós egyenlet felhasználásával. Szögletes kezdeti profilból kiindulva és a Si réteg körül mindkét oldalról félvégtelen Ge réteget feltételezve ($c_{\text{Si}}=1$ a Si rétegben, $c_{\text{Si}}=0$ a Si rétegen kívül) a Si koncentráció a réteg közepén $c_{\text{Si}} = \Phi[(d/2)/\sqrt{4Dt}]$ [65/Appendix], ahol d a Si réteg vastagsága, D a Si diffúziós együtthatója kristályos Ge-ban, t a hőkezelés időtartama. $c_{\text{Si}} \leq 46 \pm 4 \text{ at\%}$ feltétel felhasználásával alsó becslést adhatunk a Si diffúziójára kristályos Ge-ban: $D \geq 10^{-21} \text{ m}^2/\text{s}$ [65]. Az így meghatározott diffúziós állandó jó egyezést mutat Räisänen és társai radioaktív nyomjelzős méréseiből [129] extrapolált $D = 10^{-21} \text{ m}^2/\text{s}$ értékkel.

3. Polikristályos Ag/Cu multirétegek tulajdonságai

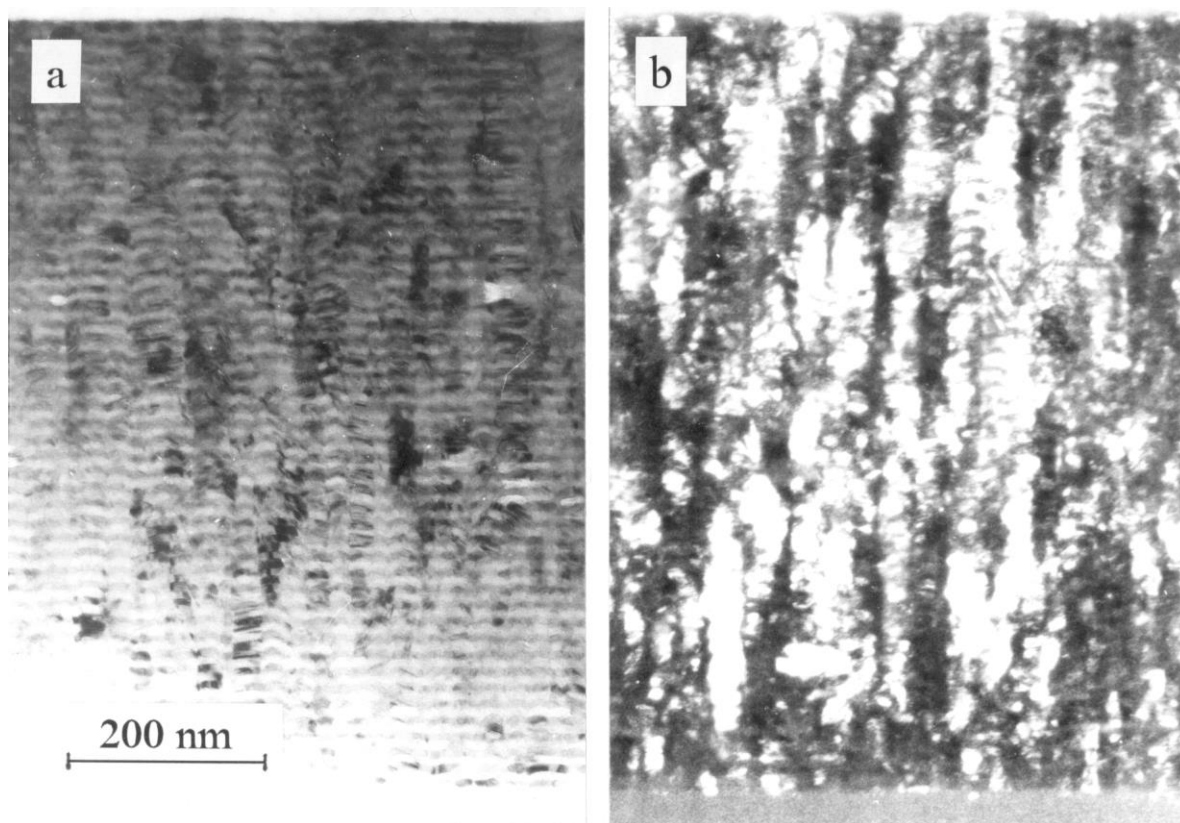
A polikristályos, periodikus Ag/Cu multirétegeket egyenáramú katódporlasztással állítottuk elő [9,35] természetes oxiddal borított Si[100] hordozóra szobahőmérsékleten. A multirétegek egységesen 50 periódusból álltak, porlasztásuk 0,67 Pa nyomáson történt. Többségük megközelítőleg azonos vastagságú ezüst és réz rétegeket tartalmazott, névleges periódusuk 6, 13, 32 ill. 92 nm volt. Készült olyan multiréteg is, amelyben az ezüst és réz rétegek vastagsága nagy mértékben eltért: $d_{\text{Ag}} = 16 \text{ nm}$, $d_{\text{Cu}} = 4 \text{ nm}$ volt. Az Ag/Cu multirétegek szerkezetének vizsgálata, az amorf Si/Ge multirétegekhez hasonlóan, alapvetően a keresztmetszeti TEM felvételekre alapul.

Polikristályos Ag/Cu multirétegeken megfigyeltük, hogy az alacsony hőmérsékleten előállított vékonyrétegek növekedésére jellemző oszlopos szerkezet milyen módon jelenik meg multirétegekben. Elemeztük a rétegrendszernek az oszlopszerkezet megjelenéséhez kapcsolódó morfológiai tulajdonságait is, ami a réteghatárok és a rétegek alakjának hullámosodásában nyilvánul meg. Vizsgáltuk, hogy a multiréteg rétegeinek vastagsága hogyan befolyásolja a fenti morfológiai jellemzőket. Az oszlopszerkezet és a hullámos határfelületek kialakulásának kapcsolatát a szemcsenövekedési folyamatokkal, valamint az Ag/Cu multirétegekben a rétegek közötti epitaxiával magyaráztuk.

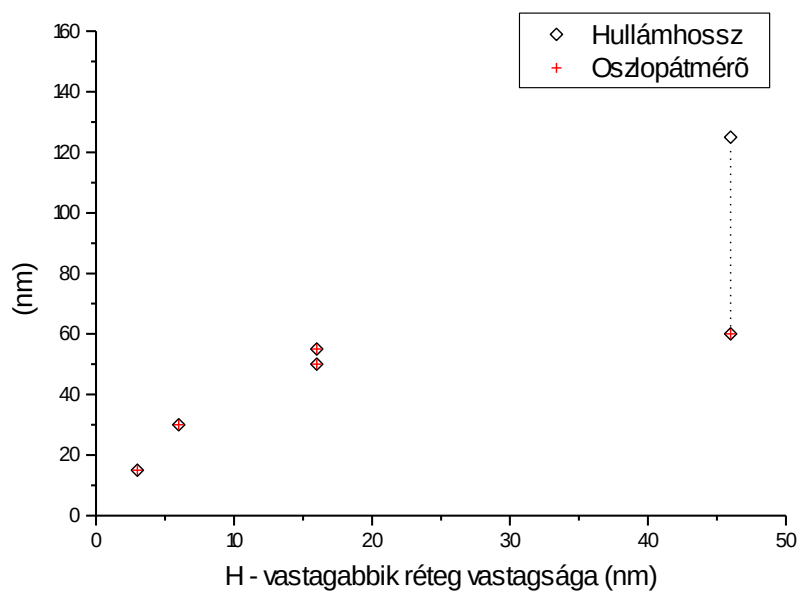
3.1 Ag/Cu multirétegek szerkezeti tulajdonságai

A szobahőmérsékleten előállított Ag/Cu multirétegek polikristályos szerkezetűek, textúrát nem mutattak. A szemcsék laterális irányban elnyúlt alakúak (3.1 ábra). A rétegek oszlopos szerkezetűek. Az oszlopok merőlegesek a hordozóra, az oszlopfalak közel párhuzamosak egymással. Az oszlopok többnyire a hordozóra merőleges irányban az egész rétegrendszerre kiterjednek.

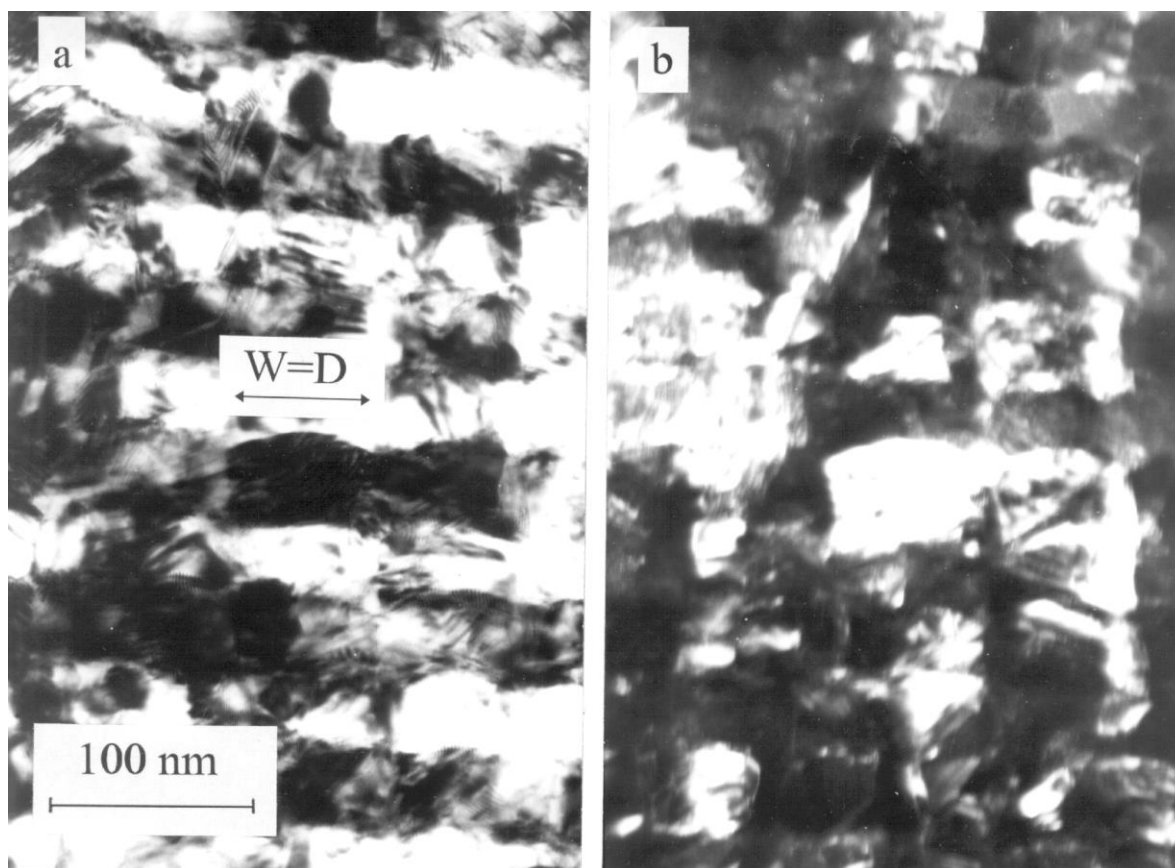
Az oszlopokon belül a rétegek epitaxiálisan egymásra növe követik egymást. Ennek köszönhető, hogy a sötét látóterű TEM felvételeken (3.1/b ábra) az oszlopokon belül a váltakozó ezüst és réz rétegek azonos kontraszttal jelennek meg. Tehát az oszlopfalak nagyszögű szemcsehatárok az adott réteg szemcséi között, az oszlopok átmérője pedig megegyezik a rétegen belüli szemcsemérettel. Ebben az értelemben az általunk leírt oszlopok megegyeznek a szerkezeti zónamodellek [55-58] egyedi rétegekre definiált



3.1 Ábra $\Lambda = 12 \text{ nm}$ periódusú szimmetrikus polikristályos Ag/Cu multiréteg keresztmetszeti TEM felvétele. (a) világos látóterű (b) sötét látóterű felvétel.



3.2 Ábra Periodikus polikristályos Ag/Cu multirétegek oszlopátmérője és a hullámos réteghatárok és rétegek hullámhossza a multiréteget alkotó vastagabbik réteg vastagságának függvényében. A $H = 46 \text{ nm}$ -nél szereplő 60 illetve 125 nm értékek a hordozó közelében, ill. attól távol mért értékek.

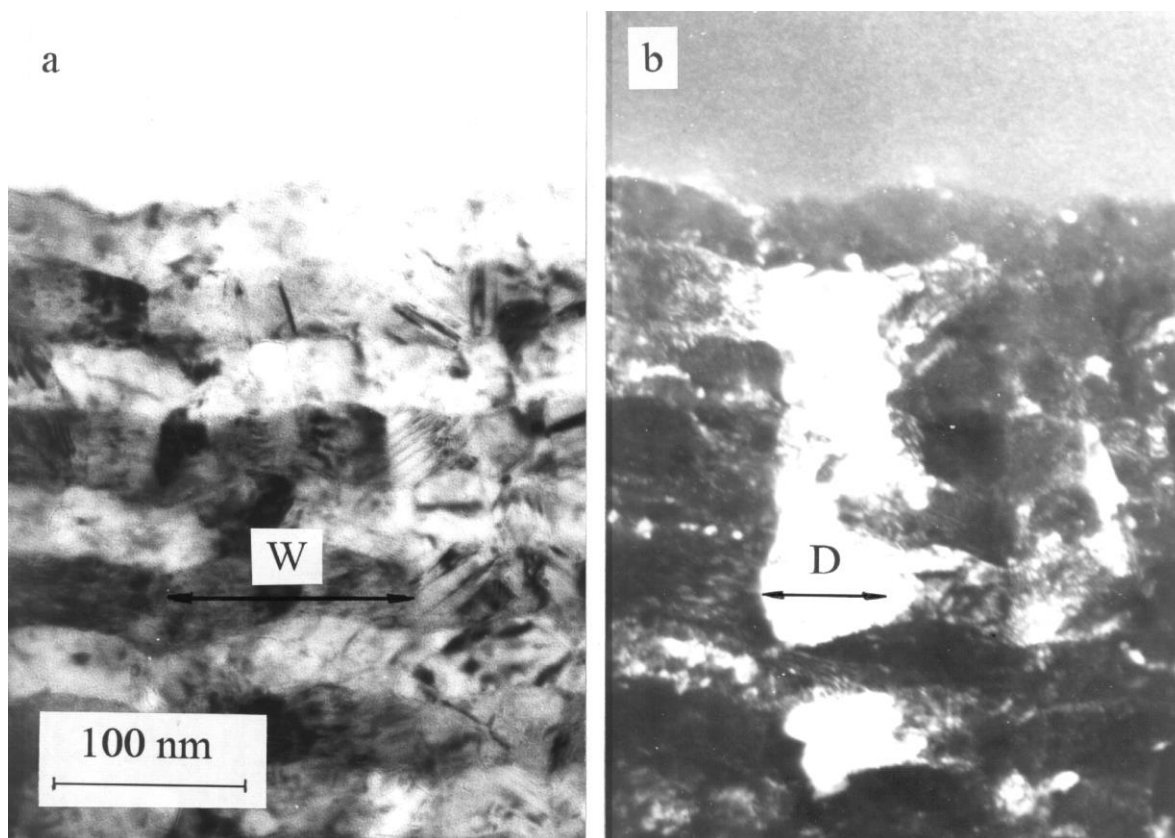


3.3 Ábra $\Lambda = 92 \text{ nm}$ periódusú szimmetrikus polikristályos Ag/Cu multiréteg szerkezete a hordozó közelében. A réteghatárok morfológiáját jellemző hullámhossz (W) megegyezik az oszlopátmérővel (D).

oszlopaival, ahol az egyes oszlopok szintén egykristályok, az oszlopfalak pedig nagyszögű szemcsehatárok.

Bár az oszlopok vastagsága kis mértékben változik a mintában a szomszédos oszlopok rovására, a TEM felvételeken meghatározható egy átlagos oszlopátmérő (D , laterális szemcseméret). Az oszlopok vastagságingadozásai ellenére a meghatározott oszlopátmérő a hordozótól távolodva nem változik számottevően.

Az oszlopok átmérője függ a multirétegek rétegeinek vastagságától. Szimmetrikus Ag/Cu multirétegekben az átlagos oszlopátmérő a 6, 13, 32 és 92 nm periódusú rétegekben rendre 15, 30, 55 és 55 nm. Az Ag(16nm)/Cu(4nm) aszimmetrikus multirétegek átlagos oszlopátmérője 50 nm, akárcsak az Ag(16nm)/Cu(16nm) multirétegeké. Mindebből arra következtethetünk, hogy a Si/Ge multirétegekhez hasonlóan az Ag/Cu periodikus multirétegekben is a vastagabbik réteg vastagsága (H) a meghatározó az oszlopátmérő



3.4 Ábra $\Lambda = 92 \text{ nm}$ periódusú szimmetrikus polikristályos Ag/Cu multiréteg szerkezete a hordozótól távol. A réteghatárok morfológiáját jellemző hullámhossz (W) mintegy kétszerese az oszlopátmérőnek (D).
(a) világos látóterű (b) sötét látóterű keresztmetszeti TEM felvétel.

szempontjából. (Mint majd a 4. fejezetben látni fogjuk, a vastagabbik rétegnek oszlopszerkezet és a morfológiai tulajdonságok kialakulására gyakorolt meghatározó szerepe a multirétegekre általánosabban is igaznak bizonyult.) Ezért a 3.2 ábrán az átlagos oszlopátmérőt a multirétegben előforduló nagyobbik rétegvastagság függvényében ábrázoltuk.

A 3.2 ábra alapján az oszlopátmérőnek a multirétegben előforduló nagyobbik rétegvastagságtól való függésében az alábbi tendencia figyelhető meg. Kis rétegvastagságok ($H \leq 16 \text{ nm}$) esetén az Ag/Cu multirétegek átlagos oszlopátmérője a vastagabbik réteg vastagságával növekszik. Az oszlopátmérő növekedése ebben a tartományban jó közelítéssel lineáris. Az adatokra egyenest illesztve az oszlopátmérő $3H+7\text{nm}$, ahol H a vastagabbik réteg vastagsága. Ahol a rétegek vastagsága meghaladja a 16 nm -t az oszlopátmérő már nem növekszik tovább, $50\text{-}60 \text{ nm}$ -es értékkel állandósul.

Mivel az oszlopok átlagos átmérőjét a Si/Ge multirétegekhez hasonlóan az Ag/Cu multirétegekben is a multiréteg vastagabbik rétegének vastagsága határozza meg, joggal feltételezhetjük, hogy a multirétegek oszlopos szerkezete az egyes polikristályos rétegek oszlopos szerkezetének következménye. Azonos körülmények közt előállított egyrétegű rendszerekben a szemcseméret függ a rétegvastagságtól [142, 143]: vastagabb rétegben nagyobb a szemcseméret. A szemcsék méretének kialakulásában a növekedési folyamat kezdeti szakaszára jellemző magképződési sűrűség és koaleszcencia, valamint a réteg összefüggővé válását követő szemcsehatár mozgás (szemcsenövekedés) játszanak szerepet. Éppen ezért várható, hogy a réteg vastagságának növelésével, azonos egyéb előállítási körülmények mellett, a szemcseméret is nő. Ag/Cu multirétegekben a rétegek közül a vastagabbik a meghatározó, mivel abban a szemcsék nagyobbak, és a rétegek közötti epitaxia következtében a vékonyabbik réteg átveszi a vastagabbik orientációját, ezért abban is ugyanakkorák lesznek a szemcsék.

Nagyobb rétegvastagság ($H \geq 16$ nm) esetében, az oszlopátmérő (szemcseméret) nem növekszik számottevően a vastagság növelésével, mivel a szemcsék méretének növekedésével csökken a szemcsehatárok mozgását előidéző hajtóerő [140], valamint az adott hőmérsékleten mozgásra képes nagyenergiájú szemcsehatárok felülete a szemcsenövekedés során csökken. Ezen kívül a rétegben levő szennyezők a szemcsenövekedés során a szemcsehatárokon felhalmozódnak [145, 146], ami szintén korlátozza a szemcsenövekedést.

3.2 Az Ag/Cu multirétegek határfelületeinek hullámossága - a hullámosság kapcsolata az oszlopszerkezettel

A polikristályos Ag/Cu multirétegek réteghatárai (rétegei) a rétegek számának növekedésével az amorf Si/Ge multirétegekhez hasonlóan hullámossá válnak. A határfelületek minimumpontjai a Si/Ge multirétegekben tapasztalt jellegű befűződések, melyek minden esetben oszlophatáron (amik a polikristályos rétegekben egyben szemcsehatárok) jelennek meg. A minimumpontok között a határfelületek az oszlopon belül domborúak. A Si/Ge multirétegekhez hasonlóan az egymást követő rétegek nem csak lemásolják az alatta levő réteg felületének alakját, hanem az egyenetlenségek egyre

növekvő amplitúdóval jelennek meg, vagyis a hullámosság az Ag/Cu multirétegekben is *kumulatív* jellegű.

A réteghatárok hullámos morfológiájának leírására Ag/Cu multirétegekben is meghatároztuk a 2.1.2 fejezetben definiált hullámhosszat (W). A hullámhosszat szintén feltüntettük a 3.2 ábrán ugyancsak a multirétegben előforduló nagyobbik rétegvastagság (H) függvényében.

Kis rétegvastagságok ($H \leq 16$ nm) esetében a hullámosság az oszlopos szerkezettel egyértelmű kapcsolatban van: a réteghatárok hullámainak minimumai egybeesnek az oszlopok falaival (3.1 ábra). Ezért a $H \leq 16$ nm tartományban az Ag/Cu multirétegek réteghatárainak egyenetlenségét jellemző hullámhossza az átlagos oszlopátmérővel azonosan növekszik.

Nagyobb rétegvastagság ($H = 46$ nm) esetén ugyanez a kapcsolat fennáll a hordozóhoz közeli rétegekben, vagyis a réteghatárok minimumai egybeesnek az oszlopok falaival (3.3 ábra). A multirétegek réteghatárainak egyenetlenségét jellemző hullámhossz és az átlagos oszlopátmérő egyaránt 60 nm. A hordozótól távolabb azonban a hullámok jellemző mérete az oszlopátmérőnek mintegy kétszerese. Gyakori, hogy egy hullám több oszlopot is magába foglal (3.4 ábra).

A rétegek és határfelületeik hullámosságának kialakulása szoros kapcsolatban van az oszlopos szemcsenövekedési szerkezettel. Ezt igazolja, hogy a 3.2 ábrán ábrázolt hullámosság és az oszlopátmérő értékek megegyeznek a kis rétegvastagságok ($H \leq 16$ nm) tartományában. A kis rétegvastagságú multirétegekhez hasonlóan a hordozóhoz közel a vastagabb ($H=46$ nm) rétegekből álló multirétegre is igaz ugyanez a szoros kapcsolat a hullámosság és az oszlopátmérő értékek közt (3.3 ábra). Mivel az Ag/Cu multirétegek oszlopai az Ag és Cu rétegek epitaxiálisan egymásra rétegzett szemcséi, az oszlopátmérő egybeesik a rétegek laterális szemcseméretével. Következésképpen a réteghatárok hullámossága a szemcsék növekedésével és felületük alakjával hozható kapcsolatba. Az oszlop- és szemcse határoknál megjelenő szemcsehatár árkok a rétegek és réteghatárok hullámosságának kiindulópontjai. Ilyen módon a szemcseméret rétegvastagságtól való függése és az oszlopokon belüli epitaxia miatt a vastagabbik réteg vastagsága határozza meg a multirétegek morfológiai tulajdonságait.

Az oszlopokon belül az Ag és Cu rétegek közti epitaxia következtében az egymást követő rétegekben a szemcsehatárok is egymás fölött helyezkednek el, ezért a réteghatárok hullámossága korrelációt mutat. A növekedési felületen a szemcsehatároknál szemcsehatár

árkok jelennek meg, részben a szabad felület és szemcsehatárok felületi energiái miatt kialakuló egyensúly, részben a szennyezők felületi szegregációja miatt [60, 147]. Ezek a szemcsehatár árkok válnak a hullámos növekedés kiindulópontjává. Ezeket a kis egyenetlenségeket emelik ki az adatok kis mozgékonyága miatt érvényesülő geometria tényezők, melyekről a 4.1 fejezetben lesz szó.

A 46 nm-es rétegeket tartalmazó multirétegben a réteghatárok hullámosságának és az oszlopszerkezetnek a korrelációja csak a hordozó közelében teljesül. A hordozótól távol azonban megjelennek olyan hullámok is, melyek több szemcsét is magukba foglalnak. Azonban a hordozótól távol is igaz, hogy a réteghatárok minimumai szemcsehatárnál helyezkednek el (3.4 ábra), viszont csak a szemcsehatárok egy részénél keletkeznek árkok. Ilyen szemcsehatárok lehetnek a kis energiájú szemcsehatárok (pl. ikerhatárok), melyeknek felülete a kisebb mozgékonyáguk miatt kevésbé csökken a szemcsenövekedés során, mint a nagyobb energiájúaké, ezért a szemcsemeret növekedésével a szemcsehatárok egyre nagyobb részét teszik ki. A kisenergiájú szemcsehatároknál csökken a szemcsehatár árkok képződése, és ezek a határok a növekedési lépcsők kiindulópontjaként szolgálhatnak [148].

4. Polikristályos és amorf multirétegek általános tulajdonságai

Az alacsony hőmérsékleten előállított polikristályos Ag/Cu és amorf Si/Ge multirétegek növekedésére egyaránt jellemző az oszlopos növekedés és a réteghatárok hullámosodása. Oszlopos szerkezet kialakulása számos egyéb multirétegben megfigyelhető [1-35], és számos anyagrendszer morfológiai tulajdonságai mutatnak közös vonásokat. Az összehasonlítás során azt tapasztaltuk, hogy a multirétegekben általános tulajdonság a réteghatárok hullámosodásának kumulatív jellege, valamint a réteghatárok közötti korreláció. Amorf és polikristályos rétegekben egyaránt befűzödések jelentek meg a határfelületeken az oszlophatároknál. Célszerűnek tűnt a Si/Ge és Ag/Cu multirétegek morfológiájának metrikus jellemzőit, mint pl. az oszlopátmérő és a határfelületek hullámainak hossza, összevetni egymással, valamint az irodalomban megjelent TEM felvételek elemzésének adataival. Az irodalomból összegyűjtött megfigyelések feldolgozásával megmutattuk, hogy az Ag/Cu multirétegek növekedési morfológiára vonatkozó eredményei általánosíthatók a multirétegek széles körére. Az összefüggések egyaránt érvényesek amorf/polikristályos szerkezetű multirétegekre, a multirétegben előforduló anyagok, valamint az előállítási paraméterek széles körére. Az általánosíthatóság feltételeit tárgyalja ez a fejezet.

Az Ag/Cu és Si/Ge multirétegekben, és a többi multirétegben mért hullámhossz értékeket 1. táblázat tartalmazza. Az Ag/Cu és Si/Ge multirétegekhez hasonlóan a hullámhossz értékeket a vastagabbik réteg vastagságának függvényében ábrázoltuk a 4.1 ábrán. A amorf Si/Ge multirétegek és egyéb amorf multirétegek adatai a mérés hibahatárán belül egy egyenesre esnek az Ag/Cu multirétegek adataival, és a multirétegek többségének adatai mutatják az Ag/Cu és Si/Ge multirétegekben tapasztalt tendenciát, vagyis a vastagabbik réteg vastagságával együtt növekszik a réteghatárok hullámainak hossza is.

Azokban a multirétegekben, amelyekben az oszlopátmérő és a hullámosság hullámhosszának egybeesése az egész rétegrendszerre teljesül (többnyire $H < 16\text{nm}$), W növekedésének tendenciáját jól írja le a $W = aH + b$ egyenletű egyenes $a = 3 \pm 0.5$ és $b = 7 \pm 2$ nm paraméterekkel. Az egyenestől való eltérések is előfordultak, de ezekben az esetekben is mindig igaznak bizonyult, hogy a hullámok hossza a hordozó közelében megegyezik az oszlopok átmérőjével.

Az Ag/Cu multirétegekhez hasonlóan más polikristályos multirétegekben is előfordult, hogy az oszlopok átmérője elmaradt a $3H + 7\text{nm}$ értéktől [13,14,17,24], és a

hordozótól távol a réteghatárok hullámosságának hullámhossza nagyobb volt az oszlopátmérőnél. Az ilyen multirétegek többsége a nagyobb rétegvastagságok tartományába ($H > 16$ nm) esett [14,17,24].

A hordozó közelében a réteghatárok betüremkedései a kis és nagy rétegvastagságok tartományában egyaránt a multiréteget alkotó vastagabbik réteg szemcsehatárainál helyezkedtek el (ahol a szemcsék a TEM felvételeken láthatók [6-9,11,15,16,18,20,22-24]). A szemcsehatárok és a betüremkedések egybeesése miatt feltételezhetjük, hogy a réteghatárok (rétegek) hullámosodása szempontjából a vastagabbik réteg szemcsemérete a meghatározó.

Az összehasonlított multirétegek közt előfordultak párologtatott [1,22-27], porlasztott [2-4, 9-22, 27-34], és egyéb módszerekkel (pl. molekulásugaras párologtatással vagy reaktív porlasztással) előállított [5-8] rétegek. A növekedési sebesség 0.01-2 nm/s, a vákuumrendszer végvákuuma 10^{-4} - 10^{-8} Pa tartományba esett. A rétegek növesztése általában szobahőmérsékleten történt, de a hordozó hőmérséklete, kevés kivétellel [6,7,24], nem haladta meg az anyag olvadáspontjának harmadát.

A porlasztott rétegek közt előfordultak előfeszítéssel [2,3,30] különböző gáznyomáson [2,3,27,29,31], valamint különböző porlasztógázzal [16] felvitt multirétegek. E paraméterekkel szabályozható a felületi bombázás, ezért alkalmasak a kialakuló felületi morfológia befolyásolására [2,3,16,27,29,30,31]. Meghatározhatók az optimális ionbombázás feltételei, melyekkel a réteghatárok hullámosodása megszüntethető [2,3,27,29,31], de az alkalmazott nyomás [2,3,27,29] ill. előfeszítés [2,3,30] hatása a felületi hullámok amplitúdóját érinti. A felületi hullámok hossza (azon paraméterek mellett, ahol észlelhető) a bombázástól függetlennek bizonyult.

A megállapított általános tulajdonságok egyaránt érvényesek porlasztott és párologtatott amorf-amorf [1-4], polikristályos-polikristályos [5-25] valamint polikristályos-amorf [25-34] multirétegekre is az előállítási paraméterek egy széles tartományában, függetlenül az előállítási módszertől és a multiréteget alkotó anyagoktól.

A tapasztalt jelenség magyarázatát a rétegnövekedést befolyásoló növekedési mechanizmusok és a polikristályos rétegek szemcseszerkezetének kialakulásában kerestük.

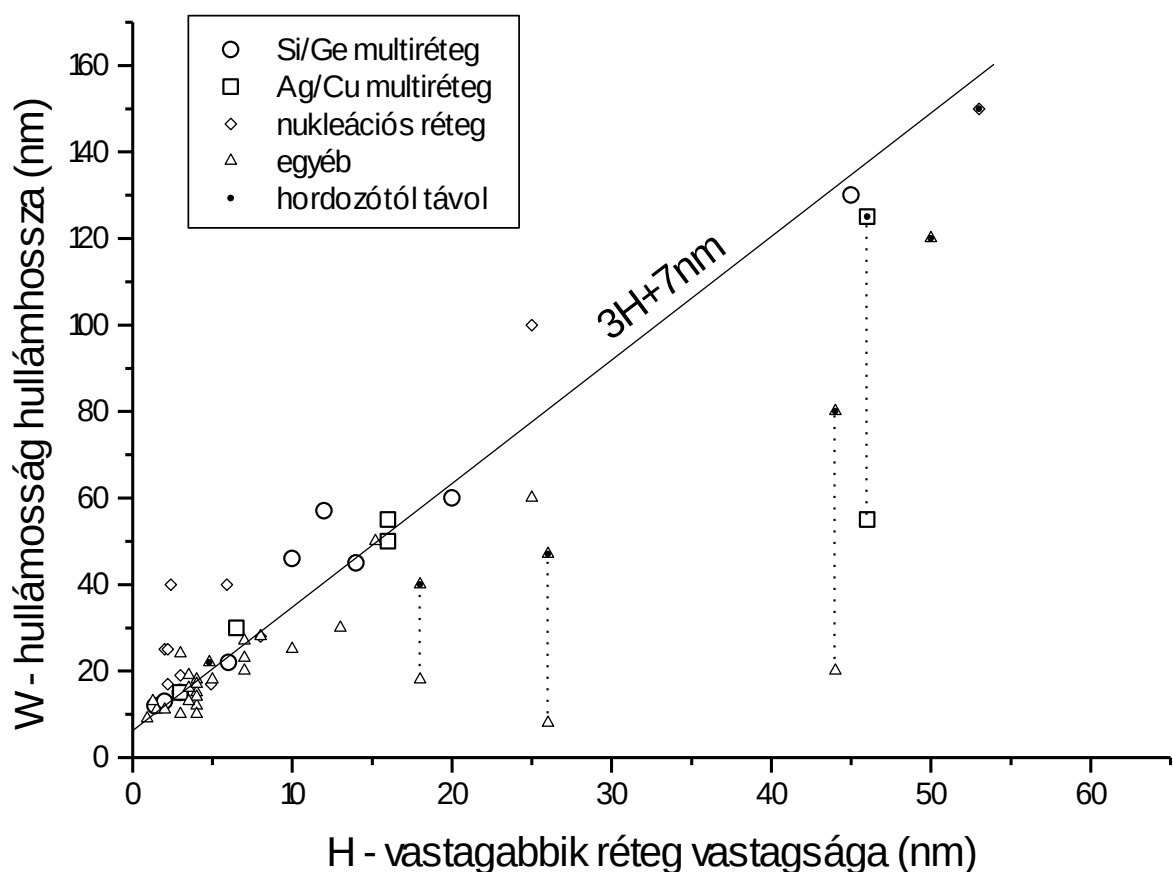
I. Táblázat

multiréteg szerkezete	előállítási módszer	T (K)	R (nm/s)	nukleációs réteg	H (nm)	D (nm)	W _{alja} (nm)	W _{teteje} (nm)	Hivatk.
p-Ag(3nm)/p-Cu(3nm)	porlasztás Ar 0.7 Pa	300	0.7-1.5		3	15	15		9,39
p-Ag(6nm)/p-Cu(6nm)					6	30	30		
p-Ag(16nm)/p-Cu(16nm)					16	55	55		
p-Ag(16nm)/p-Cu(4nm)					16	50	50		
p-Ag(46nm)/p-Cu(46nm)					46	60	60	125	
a-Si(1.5nm)/a-Ge(1.5nm)	porlasztás Ar 0.7 Pa	300	0.2-0.5		1.5		12		2, 3, 39
a-Si(2nm)/a-Ge(2nm)					2		13		
a-Si(3nm)/a-Ge(3nm)					3		15		
a-Si(6nm)/a-Ge(6nm)					6		22		
a-Si(10nm)/a-Ge(10nm)					10		46		
a-Si(12nm)/a-Ge(12nm)					12		57		
a-Si(7nm)/a-Ge(14nm)					14		45		
a-Si(5nm)/a-Ge(20nm)					20		60		
a-Si(45nm)/a-Ge(30nm)					45		130		
a-TiO ₂ (4nm)/a-SiO ₂ (4nm)	elektronsugaras p.	538	0.9		4		17		1
a-Ge(25nm)/a-C(6.2nm)	porlasztás	470	0.04-0.06		25		60		4
p-NbN(3nm)/p-AlN(2nm)	porlasztás	570	2		3	8	8		5
p-NbN(26nm)/p-AlN(2nm)					26	8	8	47	
p-MgF ₂ (10nm)/p-NdF ₃ (2nm)	molekulasugaras p.	573	0.03-0.05		10	25	25		6
p-MgF ₂ (10nm)/p-NdF ₃ (1nm)	molekulasugaras p.	425	0.03-0.05		10	25	25		7
p-ZnS(13nm)/p-ZnSe(13nm)	molekulasugaras p.	300	-		13	30	30		8
p-Co(2nm)/p-Cu(2nm)	porlasztás	300	0.1	Cu	2	25	25		10
p-Ta(2nm)/p-Cr(3nm)	elektronsugaras p.	300	1		3	24			11
p-Ni(4.3nm)/p-Ti(4.8nm)	porlasztás	300	-		4.8	8		22	13
p-Al(10.2nm)/a-Si(15.2nm)/p-Y(10.4nm)	porlasztás	300	0.15		15.2		50		12
p-Ni(18nm)/p-Ti(8nm)	porlasztás	320	0.1-0.3		18	18	18	40	14
p-Cu(50nm)/p-Zr(20nm)	porlasztás	300	-		50	50-120	-	120	15
p-Co(0.3nm)/p-Pt(1.25nm)	porlasztás	300	0.1-0.3		1.25	13	13		16
p-Nb(19nm)/p-Al(53nm)	porlasztás	300	-	200 nm Cu	53	20	-	150	17,18
p-Fe(4.6nm)/p-Pt(5.9nm)	porlasztás	375	-	10 nm Pt	5.9	40	40		19
p-CoCrNi(25nm)/p-Cr(11nm)	porlasztás	475	-	300 nm Cr	25	40		100	20
p-FeNi(5nm)/p-Ag(2.5nm)	porlasztás	300	-		5	-	18		20
p-Co(0.4nm)/p-Au(2.4nm)	párolgatatás	300	0.02-2	Au	2.4		40		22
p-Co(0.4nm)/p-Pd(2.2nm)	párolgatatás	475		Pd	2.2	25	25		
p-Co(0.8nm)/p-Pd(2.2nm)	párolgatatás	300		Pd	2.2	17	17		
p-Co(1.6nm)/p-Cu(4.9nm)	porlasztás	300		Cu	4.9	17	17		
p-Fe(3nm)/p-V(1.6nm)	párolgatatás	300		-	3	19	19		
p-Co(0.6nm)/p-Pt(0.9nm)	elektronsugaras p.	300	0.1-0.2		0.9	9	9		23
p-LaF ₃ (37nm)/p-MgF ₂ (44nm)	párolgatatás	623	1-1.5		44	20	20	80	24
p-Ni(18nm)/p-Ti(8nm)	porlasztás	300	0.1-0.3		18	18	18		25
p-Mo(3.5nm)/a-Si(3.5nm)					3.5		13		
p-Ti(2nm)/a-Si(2nm)	elektronsugaras p.	280	0.08		2	-	11		26
a-Si(7nm)/p-Mo(6nm)	porlasztás	300	0.2-0.25		7		27		27
a-Si(7nm)/p-Mo(6nm)	párolgatatás	420	0.05-0.1		7		23		
p-Mo(4nm)/a-Si(4nm)	párolgatatás	300	0.1-0.3		4		12		28
p-Mo(2.7nm)/a-Si(4nm)	porlasztás	300	0.3-0.6		4		16		29
p-Mo(3nm)/a-Si(4nm)	porlasztás	300	0.3-0.6		4		10		30

a táblázat a következő oldalon folytatódik

multiréteg szerkezete	előállítási módszer	T (K)	R (nm/s)	nukleációs réteg	H (nm)	D (nm)	W_{alja} (nm)	W_{teteje} (nm)	Hivatk.
p-Nb(3.5nm)/a-Si(3nm)	porlasztás	300	-		3.5	19	19		31
p-Fe(1.5nm)/a-B(1.2nm)	párolgatás	77	0.1		1.5	-	11		32
p-Fe(3.5nm)/a-B(2.8nm)					3.5	16	16		
p-Ti(4nm)/a-Si(8nm)	RF porlasztás	300	-		8		28		33
p-Ta(7nm)/a-Si(4nm)	porlasztás	300	0.5		7		20		34

1. Táblázat *A multirétegekben a réteghatárok hullámosságát jellemző hullámhossz értékek: W_{alja} a hordozó közelében, W_{teteje} a hordozótól távol (amennyiben eltér). Az első oszlopban p ill. a jelöli a polikristályos ill. amorf rétegeket. T a rétegelőállítás hőmérséklete, R a rétegnövekedés sebessége. H a vastagabbik réteg vastagsága, D a vastagabbik réteg szemcsemérete polikristályos multirétegekben.*

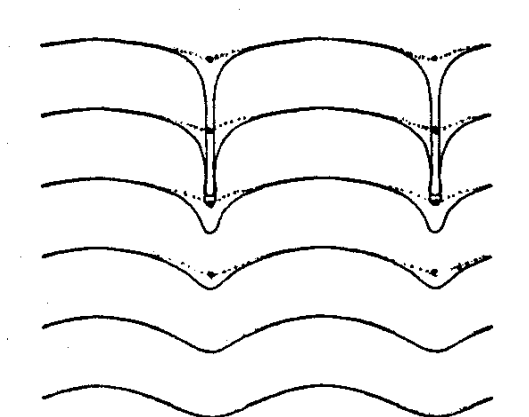


4.1 Ábra. *A réteghatárok hullámosságát jellemző hullámhossz a multiréteget alkotó vastagabbik réteg vastagságának függvényében különféle amorf-amorf, polikristályos-polikristályos és amorf-polikristályos multirétegekben. Kör ill. négyzet jelöli az amorf Si/Ge és polikristályos Ag/Cu multirétegeken mért adatokat. Rombusz ill. háromszög jelöli a nukleációs rétegre illetve nukleációs réteg nélkül növesztett egyéb multirétegek adatait. Pont található azokhoz az W értékekhez tartozó jelek belsejében amelyek nagyobbak az oszlopátmérőnél. Az azonos multirétegben a hordozó közelében és attól távol mért értékeket (amennyiben eltérnek) szaggatott vonal köti össze.*

4.1 Az alacsony hőmérsékletű növekedés modelljei

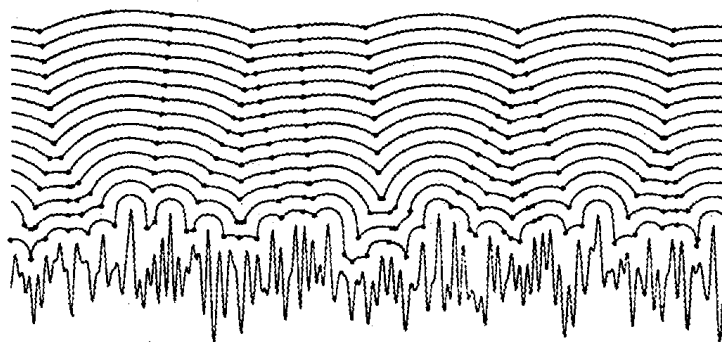
Az alacsony hőmérsékleten növesztett rétegek felületi morfológiáját főként az árnyékhatások és az adatomok felületi mozgékonyasága határozza meg [61-64]. A felületi diffúzió kisimítja a felületnek az adatomok felületi szabad úthosszánál kisebb méretű kezdeti egyenetlenségeit, az árnyékolás pedig a kiemelkedések domború tetején nagyobb növekedési sebességet eredményez a mélyebben fekvő területekhez képest [62-64], ezzel felnagyítja a felületnek a növekedés kezdetén meglévő, vagy a növekedés során keletkező egyenetlenségeit. A kiemelkedő részek gyorsabb növekedésének egyik oka az atomok véges mérete, ami miatt az adott felületelem növekedési sebessége függ a lokális görbülettől és a beérkező részecskeárammal bezárt szögétől [64]. A másik lehetséges ok, hogy a felület magasabb részei a mélyebben fekvő területeket árnyékolják [62], következésképpen ezeket az árnyékolt területeket kisebb fluxus éri. Az atomok véges mérete lényegesebb olyan esetekben, amikor a forrás pontszerű (pl. párologtatás), míg az árnyékolási jelenségek főként olyan esetekben jutnak szerephez, amikor az adatomok széles térszögből érkeznek a hordozóra (pl. porlasztás, kémiai gázfázisú leválasztás). A kontinuum modellek a kiemelkedések és bemélyedések eltérő növekedését, valamint az atomok véges méretéből eredő hatást a felület lokális görbületétől függő tag bevezetésével írják le [62,64]. Ez a tag felelős a kezdeti egyenetlenségek kumulatív fejlődéséért.

A 4.2 ábrán folytonos vonallal Bales és Zangwill [149] által, porlasztási folyamatot leíró modellben, kis felületi szabad úthosszal numerikusan számolt felületalak látható szinuszos kezdeti profilból indulva. A kialakult szerkezet két jellegzetes része a domború felszínű oszlopok lassan változó morfológiájú széles teteje, és mély és keskeny árkok, melyeknek a szélessége a felületi szabad úthossz nagyságrendjébe esik. Ha a szomszédos oszlopoktól származó árnyékoló hatást elhanyagoljuk, a felület alakja úgy fejlődik, mintha minden pontjában állandó sebességgel növekedne a felületi normális irányában [63]. Ez a növekedés analóg az optikában a hullámok haladásának leírására alkalmazott Huygens elvvel [63]. A 4.2 ábrán Tang és társainak a Huygens elv alapján számolt felületalakja látható (szaggatott vonallal) ugyanabból a szinuszos kezdeti felületről indulva. A Huygens elv alapján számított felület az oszlopok tetején visszaadja Bales és Zangwill szimulációját, az oszlopok közötti mély árkok helyett befűződéses jelennek meg a növekvő felületen. A befűződéses kialakulása után a felület növekedési frontja a befűződéseket megőrizve nő tovább.



4.2 Ábra Szinuszosan modulált kezdeti felület fejlődése: Folytonos vonal: árnyékolást figyelembe vevő növekedési model szerint (Bales-Zangwill [149]); Szaggatott vonal: Huygens elv szerint (Tang és társai [63])

A Bales és Zangwill féle szimulációkban az oszlopok közti mély árkok megjelenése a multirétegekben általában nem jellemző, de az árkok megfeleltethetők egyes multirétegekben előforduló porózus oszlopfalaknak. Ilyen porózus oszlophatárokat találhatunk például az előfeszítés nélkül előállított, porlasztott Si/Ge multirétegekben, ahol a pórusok vastagsága az oszlophatáron 1-2 nm nagyságrendű. A porózus oszlopfalak megjelenése sokkal jellegzetesebb a magasabb nyomáson (1,2 Pa) előállított rétegben, mint alacsony nyomáson (0,67 Pa) előállítottban. Az előfeszítés nélkül előállított Si/Ge multirétegek növekedésére jellemző, hogy a porlasztó gáz atomjaival való ütközések miatt a felületre kis energiával érkeznek meg a porlasztott atomok és az Ar^+ ionok, ezért kicsi az atomok mozgékonyasága a felületen. A felületre érkező atomok gyakorlatilag azon a ponton épülnek be a felületbe, ahova megérkeznek. A növekedési felületen keletkező 1-2 nm-es nagyságrendű laterális egyenetlenségek már nem egyenlítődnek ki, ezért alakulnak ki az 1-2 nm-es vastagságú porózus oszlophatárok. A porózus oszlophatárok megjelenése az összefüggő mély árkok helyett a Si/Ge multirétegekben annak köszönhető, hogy a felületre nagy térszögből érkeznek a porlasztott atomok, ezért az oszlop nem csak magasabb lesz a növekedés során, hanem lassan szélesedik is, egészen addig, amíg a szomszédos oszlopot el nem éri. Így az árok záródik, és a Huygens elvre alapozott modellhez hasonlóan befűződés jön létre az oszlophatároknál. Ezzel magyarázható a Si/Ge multirétegek határfelületeinek az alakja is.



4.3 Ábra Folytonos vonal: Véletlenszerű durva kezdeti felület fejlődése a Huygens elv szerint. Pontok jelölik a befűződéseket. (Tang és társai [63])

A Huygens elv (egyenletes sebességű növekedés a felületi normális irányába) sikeresen alkalmazható makroszkopikus növekedési alakzatok [63] és a növekedési gócok növekedésének leírására. A latex gömbökre növesztett Si(140nm)/Ge(140nm) multiréteg (2.8 ábra) réteghatárainak alakja megegyezik a véletlenszerű durva felület Huygens elv alapján számolt fejlődésével (4.3 ábra). A rétegek görbülete a kis periódusú porlasztott Si/Ge multirétegek növekedési gócaiban szintén jó egyezést mutat a Huygens elv által jósolt értékekkel [3]. A Huygens elv alapján a hordozó felületén levő gömb alakú magon paraboloid alakú növekedési góc képződik, mivel a paraboloid az a geometriai felület, amely egyenlő távolságra helyezkedik el a hordozó síkjától és a mag középpontjától. A Si(10nm)/Ge(10nm) multirétegben keletkezett növekedési góc metszete parabolikus, és hasonló alakú növekedési gócok találhatók más porlasztott multirétegben is [3,5]. Növekedési gócok keletkezése megfigyelhető más módszerekkel előállított multirétegekben is. Növekedésük kezdődhet a legkülönbözőbb magokon, pl. a hordozóra hullott idegen részecskéken, vagy a hordozón nukleálódott magokon [49]. A növekedési góc növekedésének kiindulópontjául szolgáló részecskéket szolgáltathatja a rétegnövesztéshez használt forrás is, ezért a kinövések közül néhány a réteg belsejében kezdi el a növekedését, mint pl. a $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}/\text{Ti}_{1-y}\text{Nb}_y\text{N}$ [37] ZnO/WS_2 [51] ill. $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ [50] multirétegekben. Ezekben az esetekben a rétegek előállításához és lézerimpulzusos [51], elektronbombázásos [51] illetve elektromos ívvel [37] való párologtatást alkalmaztak. Ezeknél a módszereknél a párologtatandó anyag tömbjét lézernyaláb illetve elektronnyaláb melegíti a párologtatáshoz szükséges hőmérsékletre. Mivel besugárzás hatása a forráson lokálisan jelentkezik, elképzelhető, hogy a forrás felhevített pontjából klaszterek vagy apró cseppek válnak le és jutnak el a hordozóig [37,50]. A párologtatott multirétegekben a felületi normális irányába

történő egyenletes növekedés (Huygens elv) nem reális feltételezés, mivel a részecskeáram kis térszög-tartományból érkezik. Ezért párologtatott rétegekben a kinövés alakja a balisztikus modellek [53] eredményeihez hasonlóan inkább kúpos, mint paraboloid [50,51].

A multirétegekben általánosan tapasztalható oszlopos szerkezet, a felületen lévő egyedi részecskéken, valamint a latex gömbökkal mesterségesen durvított felületen tapasztalt növekedési jelenségnek ugyanannak a növekedési mechanizmusnak köszönhetik kialakulásukat és fennmaradásukat. A réteg(rendszer) morfológiáját a kiindulási feltétel határozza meg. Az e dolgozatban részletesebben elemezni kívánt oszlopszerkezet az a szerkezet, ami eredetileg sima felületen növesztett rétegekben is megjelenik, kialakulásában a növekvő rétegek felületi egyenetlenségei játszanak szerepet. Polikristályos multirétegekben ilyen felületi egyenetlenségeket szolgáltatnak a polikristályos rétegek szemcséi. A szemcsék felszíne enyhén domború, a szemcsehatárokon pedig befűződés (pl. szemcsehatár árkok) alakulhatnak ki, így a rétegek felülete eleve tartalmaz olyan jellegű betüremkedéseket, mint amik a Bales–Zangwill-féle és a Huygens elvre alapozott növekedési modellek szerint kialakulnak (4.2 ábra). Ezek az alsó rétegeken még kicsi egyenetlenségek lehetővé teszik hogy az árnyékolási jelenségek érvényesüljenek, és a multiréteg növekedése során felerősödnek. A befűzések akkor is kialakulnak a növekvő felületen, amikor a felület eredetileg csak lassan változó szinuszhullámokat tartalmaz (4.2 ábra), ezért ez a morfológiai tulajdonság a multirétegek réteghatárainak alakjára általánosan jellemző [1-35].

Mint a 2.1.2 és a 3.1.2 fejezetekben láthattuk a laterális szemcseméret a vastagabbik réteg vastagságától függ, ezért a multiréteg morfológiai tulajdonságait is az határozza meg. A polikristályos Ag/Cu multirétegek speciális tulajdonsága, hogy rétegek szemcséi epitaxiálisan nőnek rá az alatta levő réteg szemcséire. Ennek köszönhető a réteghatárok alakjának nagyfokú korrelációja. Azokban a multirétegekben, melyekben a rétegek egymáshoz képest epitaxiálisak [3,6-9,11,19,22] az oszlopok számos rétegre (gyakran az egész rétegrendszerre) kiterjednek, ezért az egyes rétegekben a laterális szemcseméret megegyezik még akkor is, amikor a rétegek vastagsága különböző. A rétegek közötti epitaxia azonban nem teljesül tetszőleges anyagrendszerben. Ilyen esetekben is mutat korrelációt a határfelületek hullámossága az árnyékolásos növekedési folyamat felületalakot és a befűzések megőrző jellege miatt (4.2 ábra). A multirétegben a réteghatárok hullámosságának kialakításában ekkor is az várható, hogy a vastagabbik rétegnek meghatározó a szerepe, mivel abban általában nagyobb a laterális szemcseméret, és

mélyebbek a szemcsehatárokon kialakuló árkok. A rétegnövekedés során a nagyobb hullámhosszú morfológiai elemek maradnak fenn, a vékonyabb réteg kisebb szemcséi által okozott kisebb léptékű hullámok a következő vastagabb réteg nagyobb szemcséinek növekedése során kiátlagolódnak. Ezért a réteghatárok hullámosságára jellemző hullámhosszat (W) a durvább szemcseméretű réteg határozza meg.

4.2 Szemcseméret függése a rétegvastagságtól

Polikristályos multirétegekben az oszlopszerkezet kialakulásához a felület egyenetlenségeit, az egyes rétegek szemcséinek oszlopos alakja szolgáltatja. Az esetek többségében a TEM felvételeken mért hullámhossz megegyezik a nagyobbik szemcseméretű réteg laterális szemcseméretével. Ezért célszerű a hullámok hosszának a vastagabbik réteg vastagságától való függését a szemcseméret rétegvastagságtól való függésével kapcsolatba hozni. Egykomponensű vékonyrétegekre általános tapasztalat, hogy azonos körülmények között előállítva a vastagabb rétegben a szemcsék laterális mérete is nagyobb [142,143]. A rétegben kialakuló szerkezetet legfőképpen a növekedési hőmérséklet befolyásolja. A felületre érkező adatomok felületi mozgékonyágát, a szemcsehatár menti diffúziót és a szemcsehatárok mozgását egyaránt meghatározza, hogy az energia, amellyel az atomok az adott hőmérsékleten rendelkeznek, hogyan viszonyul az atomok kötési energiájához. Ez volt az alapgondolata a klasszikus szerkezeti zónamodelleknek [55-59], melyekben a rétegnövekedés leírására szolgáló paraméter a homológ hőmérséklet $\tau = T/T_M$, ahol T_M az anyag olvadáspontja. Ezzel a paraméterválasztással a kialakuló szerkezet nem függ attól, hogy konkrétan melyik anyagról van szó. Az első szerkezeti zónamodell három [55], a későbbi változatok négy [56-59] növekedési zónát különböztetnek meg az első zónamodell II zónáját T és II zónára bontva. Az I zónában, az olvadáspont 0,1-e alatt, az atomok energiája olyan kicsi, hogy még a felületen való mozgás aktiválására se elegendő, a rétegben vékony oszlopokból álló szerkezet, úgynevezett szálszerkezet alakul ki. Ilyen alacsony homológ hőmérséklet a gyakorlatban ritkán fordul elő [32]. Az 1. táblázatban felsorolt multirétegek (melyeket általában alacsony hőmérsékleten növesztett rétegeknek neveznek, mivel a rétegnövesztés során a hordozót nem fűtik) az előállítási hőmérséklet alapján a zónamodellek T és II

zónájába esnek. A T zónának nevezzük az olvadáspont 0,1 és 0,3 közötti tartományt. Ebben a zónában a réteg felületére érkező atomok energiája elegendő ahhoz, hogy képesek legyenek a felületen mozogni. A felületi diffúzió révén a felületi energia anizotrópiája miatt az egyes kristálytani felületek nem egyenletesen növekszenek, ezért V alakú szemcsék alakulnak ki. A II zóna a $\tau = 0,3-0,5$ tartomány, ahol a szemcsék szemcsehatármozgással is növekedhetnek. Ebben a zónában a hordozóra merőleges szemcsehatárok a jellemzőek.

A szerkezeti zónamodelleket főként vastagabb (néhány μm) rétegek szerkezetének leírására dolgozták ki, ahol ezek a jellegzetességek jól megfigyelhetők. Gyakorlatban az 50 nm alatti rétegvastagságok esetén, ahol a szemcsék laterális mérete gyakran nagyobb, mint a rétegvastagság, a T és a II zóna gyakran nem különböztethető meg, mivel a V alakú szemcsék határai csak kis mértékben dőlnek a merőlegeshez képest. Ez magyarázatot ad arra, hogy a számos összehasonlított rétegrendszer miért hasonlít egymásra abban a tekintetben, hogy a rétegeiket oszlopos szemcsék alkotják. Ebben a tekintetben a szerkezeti zónamodellekben összegzett tapasztalatok hozzásegítenek a multirétegekben tapasztalt morfológia kvalitatív megértéséhez.

Viszont a szerkezeti zónamodellek nem határozzák meg, hogy a szemcseméret egy adott hőmérsékleten hogyan függ a rétegvastagságtól, mivel a szemcsék mérete rengeteg más tényezőtől is függ. Az egyik ilyen tényező a hordozó, mely a réteg növekedésének kezdetén, a nukleáció és koaleszcencia során befolyásolja a szemcsenövekedést. Lényeges szerepet játszanak a szemcsenövekedésben a szennyezők, amelyek nagyon kis koncentrációban is jelentős hatással lehetnek a rétegnövekedésre [60]. Szennyező alatt itt mindazok az idegen anyagok értendők, amit a rétegelőállításához használt nyersanyag már eredetileg is tartalmaz, valamint azok a szennyezők is, amelyek a rétegelőállítás során a vákuumtérből kerülnek a rétegbe (oxigén, szén). E miatt a szennyezőkoncentráció és annak hatása a szemcseméretre nehezen meghatározható. A szennyezések általános hatása, hogy a szennyezők kiválásai, valamint a szemcsehatárokon való koncentrálódása [141,142] gátolják a szemcsehatármozgást, így a rétegben kisebb szemcsék alakulnak ki.

A szemcseméret növekedése egy anyagban a rétegvastagság (és ezzel együtt a szemcseméret) növekedésével lelassul egyrészt azért, mert az átlagos szemcseméret növekedésével csökken a szemcsehatármozgást előidéző hajtóerő, másrészt ehhez a hatáshoz hozzájárul, hogy a szennyezők koncentrálódnak a szemcsehatárokon a szemcsenövekedés (szemcsehatár mozgás) során [145, 146]. A szemcseméret

növekedésének lelassulása az Ag/Cu rétegekben drasztikusan jelentkezik 16 nm-es rétegvastagság fölött, ahol a laterális szemcseméret növekedése 50-60 nm-es érték körül megáll. Ez az 55 nm-es érték értelmezhető Grovenor és társai [58,59] szerkezeti zónamodelljéhez kapcsolódó mérései alapján, sőt ebben a hőmérséklettartományban a szemcseméret növekedésének letörése más anyagoknál is e körül az érték körül várható. Grovenor és társai [58,59] számos fémre megmérték a rétegekben a maximális szemcseméretet a hőmérséklet függvényében. Eredményeik szerint a $0,13T_M$ alatti hőmérsékleten a maximális szemcseátmérő nem függ a hőmérséklettől, értéke 20 nm körüli, $0,25T_M$ -nél eléri az 50 nm-t, $0,3 T_M$ -nél 200 nm körüli értékhez tart.

A 16 nm alatti tartományban viszont a szemcseméret és a rétegvastagság között nem csak az általános tendencia érvényesül, hogy egy anyag azonos körülmények között előállított rétegeiben a vastagabb rétegben a szemcsék laterális mérete is nagyobb, hanem az is, hogy a szemcsék laterális mérete jó közelítéssel a rétegvastagság háromszorosa (4.1 ábra). Ez a szabályszerűség anyagtól, előállítási módszertől és hőmérséklettől függetlenül érvényesnek bizonyult. Ez az eredmény egyezik azzal a várakozással, ami a szemcsehatár árkok szemcsehatármozgást gátló hatásából adódik, mi szerint ha a szemcseméret eléri a rétegvastagság háromszorosát, a szemcsehatár árkok gátolják a szemcsehatármozgást [147,150]. A laterális szemcseméret rétegvastagságtól való függésének pontosabb leírását adja a $3H+7\text{nm}$ összefüggés (4. fejezet). Az additív tag a kis rétegvastagságok (1-5 nm) esetén jelentős. Szükségessége azzal magyarázható, hogy ebben a vastagságtartományban még közel vagyunk a folytonos réteg kialakulásához, ezért a hordozó felületén lezajló nukleáció és koaleszcencia még jelentős tényező a szemcseméret kialakításában. Az illesztett egyenes 7 nm-es tengelymetszete nagyságrendileg megfeleltethető a növekvő réteg folytonossá válásakor a felületen nukleálódott magokból koaleszcenciával kialakuló szemcsék méretének.

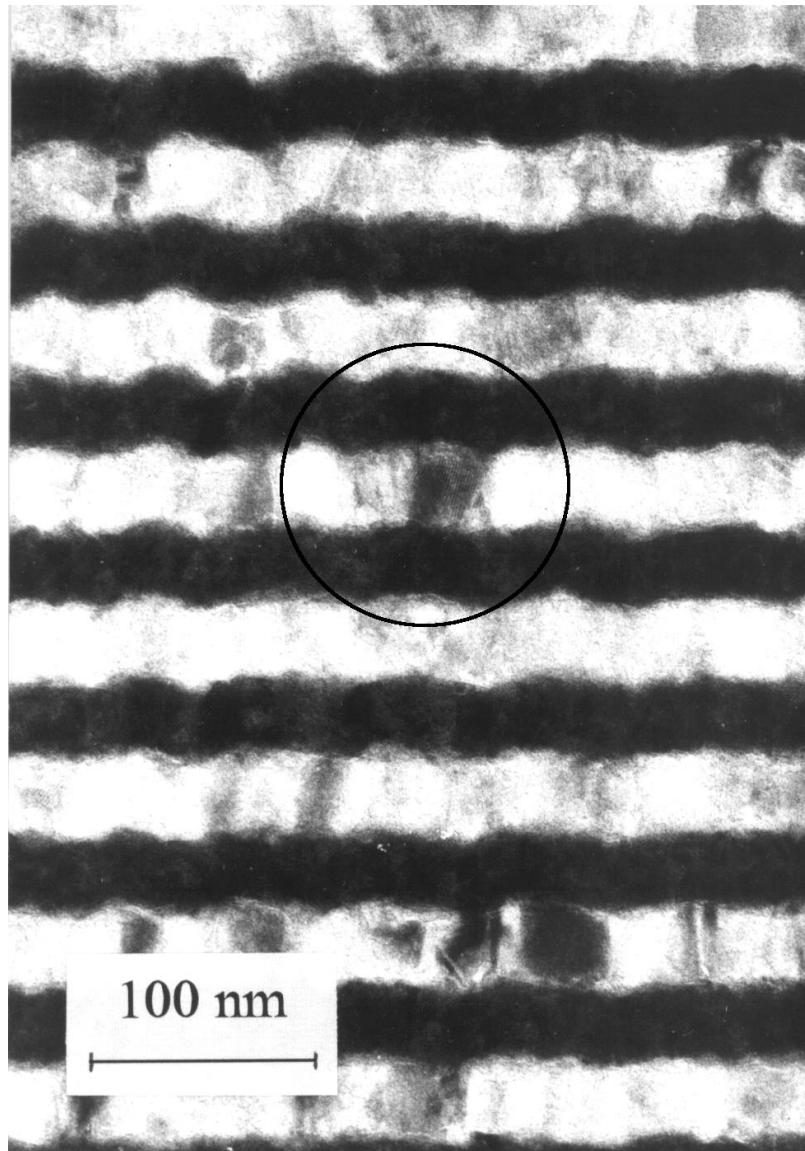
Egyes esetekben a multiréteg növesztésekor az első réteg nukleációjának megkönnyítésére a hordozóra ún. nukleációs réteget (szakirodalomban buffer/seed layer kifejezést használják) visznek fel [10,17-20,22]. A nukleációs rétegnek többnyire olyan anyagot választanak, amire a rávitt multiréteg epitaxiálisan nő, sőt többnyire az anyaga az egyik alkotó rétegével megegyezik. Ilyen esetekben a szemcseméret kialakításában nem a rétegek vastagsága, hanem a nukleációs réteg lesz a meghatározó. A nukleációs réteg általában vastagabb a multiréteg rétegeinél, esetenként magasabb hőmérsékleten viszik fel,

ezért a nukleációs réteg szemcsemérete, és ennek következtében a multirétegben tapasztalható oszlopátmérő, nagyobb lehet, mint amit a multiréteget alkotó rétegek vastagsága alapján várhatnánk. Az 1. táblázatban és a 4.1 ábrán ábrázolt multirétegek közül csak azok közt fordul elő, hogy az oszlopátmérő jelentősen nagyobb, mint amit a $3H+7$ nm képlet jósol (Co(2nm)/Cu(2nm) [10], Co(2,4nm)/Au(0,4nm) [22], Co(0,4nm)/Pd(2.2nm) [22], Fe(4,6nm)/Pt(5,9nm) [19]), ahol a multiréteget nukleációs rétegre növesztették.

Hasonlóan, vannak olyan rétegek is, ahol a szemcseméret jelentősen kisebb [5,13,14,17,24], mint a hasonló vastagságú rétegekben. Ezekben az esetekben valószínűsíthető, hogy a szemcsehatármozgást nem a szemcsehatár árkok korlátozták, hanem a kialakult kisebb szemcseméret a szennyezők hatásának tulajdonítható. Pl. MgF_2/LaF_3 multirétegek [24] 44 ill. 37 nm vastag rétegeiben a szemcseátmérő 20 nm körüli. Mademann és társai mérései szerint [151] a fluorid rétegekbe könnyen beépül a vákuumtérből a szén és az oxigén. A szén kiválik a szemcsehatárra ezzel korlátozva a szemcsenövekedést. Ezért még a 300 nm vastag MgF_2 rétegek szemcséinek átmérője sem haladta meg a 40 nm-t a magas hordozóhőmérséklet ($\tau = 0.4$) ellenére sem. A Nb(19nm)/Al(53nm) [17], a Ni(4,3nm)/Ti(4,8nm) [13] és a Ni(18nm)/Ti(8nm) [14,25] multirétegek kis szemcsemérete valószínűleg az Al, Ni, Ti oxigén szennyezésre való érzékenységevel magyarázható.

A szemcseméret és a hullámhossz egyenlősége 16 nm-nél nagyobb rétegvastagságokra is igaz marad a hordozó közelében. Kis számban azonban az Ag(46nm)/Cu(46nm) [9] multirétegen kívül is előfordulnak olyan multirétegek, melyekben a hordozótól távolodva a szemcseméretnél nagyobb hullámok is megjelennek, pl. az AlN(2nm)/NbN(26nm) [5], $LaF_3(37nm)/MgF_2(44nm)$ [24], Ni(4,3nm)/Ti(4,8nm) [13], Ni(18nm)/Ti(8nm) [14,25] és Nb(19nm)/Al(53nm) [17] multirétegekben. Ezekben a multirétegekben a vastagabbik réteg vastagsága általában nagy (>16 nm), és az Ag(46nm)/Cu(46nm) multirétegektől eltérően e multirétegek mindegyikének vastagabbik rétegében jól felismerhetők a T zónára jellemző V alakú szemcsék. A szemcsék versengő növekedése miatt a szemcsék tetején különféle dőlésű kristálylapok megjelenése is hozzájárul a felület hullámosodásának kialakulásához, és előfordul, hogy több szemcse együttesen alkot egy hullámot (4.4 ábra). Ezenkívül a hullámhossznak a szemcseméret fölé növekedésében szerepet játszhatnak a 3.2 fejezetben taglalt kisenergiájú szemcsehatárok is, amivel az Ag(46nm)/Cu(46nm) multirétegekben értelmeztük ugyanezt a jelenséget. Az

Ag(46nm)/Cu(46nm) multirétegekben azonban csak a kisenergiájú szemcsehatárok szerepére hivatkozhatunk, mivel az Ag/Cu multirétegek a II zónára jellemző módon a szemcsehatárok párhuzamosak.



4.4 Ábra A polikristályos $\text{LaF}_3(37\text{nm})/\text{MgF}_2(44\text{nm})$ multiréteg szerkezete a hordozótól távol, ahol a réteghatárok morfológiáját jellemző hullámhossz (W) meghaladja az oszlopátmérőt (D). A felvétel közepén a MgF_2 rétegben a réteghatár hulláma két szomszédos V alakú szemcsét tartalmaz.

Amorf multirétegekre ugyancsak jellemző az oszlopos növekedés, a rétegek hullámossága és a rétegvastagsága között ugyanaz az összefüggés áll fenn, mint a polikristályos multirétegekre. Ez a hasonló viselkedés a kristályos anyagok szemcséi és az amorf anyagok oszlopai [152] közötti analógiával magyarázható. A réteg nukleációja során keletkező szomszédos magokban, melyekből később az oszlopok lesznek a növekedés

során, az atomi szerkezetek nem illeszkednek egymáshoz hibátlanul az érintkezési felületen, ezért az érintkezési felület hasonlóan viselkedik, mint a kristályos anyagokban a szemcsehatár.

Összefoglalás

E dolgozatban a multirétegek szerkezeti és morfológiai tulajdonságainak vizsgálatával kapcsolatos kísérleti eredményeimet, valamint az eredmények értelmezését foglaltam össze. A vizsgálatokhoz az amorf Si/Ge és polikristályos Ag/Cu multirétegek szolgáltak modell anyagokként. A multirétegeket mindkét anyagrendszer esetén egyenáramú katódporlasztással állítottam elő. Fő vizsgálati módszer a keresztmetszeti transzmissziós elektronmikroszkópia volt, amit a Si/Ge multirétegek esetében kisszögű röntgendiffrakciós mérések is kiegészítettek. A saját kísérleti eredmények mellett az irodalomban megjelent egyéb multirétegek adatait is feldolgoztam.

Megvizsgáltam Si/Ge multirétegeken a növekedési mechanizmusok hatását sima és mesterségesen durvított hordozófelületen történő multiréteg növesztéssel. Meghatároztam a multiréteget alkotó rétegek vastagsága, és a multiréteg oszlopszerkezete, valamint réteghatárok hullámosodása közt fennálló kapcsolatot. Elemeztem az adatok felületi mozgékonyságának a rétegek növekedésére gyakorolt hatását, ami a porlasztási folyamatban a hordozóra kapcsolt negatív feszültséggel és a porlasztógáz nyomásával befolyásolható. A Si/Ge multirétegeken és ötvözeteken végrehajtott hőkezelési kísérletekkel a nagyon vékony (1.5-6 nm) amorf Si és Ge keveredéséről és kristályosodásról kaptam új információkat. Az Ag/Cu multirétegek vizsgálatával a rétegek szemcseszerkezetének és a határfelületek morfológiájának kapcsolatára világítottam rá. Meghatároztam a multiréteget alkotó rétegek vastagságának, valamint az oszlopos szerkezetnek és a réteghatárok hullámosságának összefüggéseit. A polikristályos Ag/Cu és az amorf Si/Ge multirétegek adatait számos (az irodalomban megjelent multiréteg TEM-felvételen végzett) méréssel összevetve rámutattam a multiréteget alkotó rétegek belső szerkezete és a multirétegek morfológiai tulajdonságai közötti kapcsolatokra. Az amorf és polikristályos multirétegek növekedésére általánosan jellemző tendenciákat, törvényszerűségeket határoztam meg.

A dolgozathoz kapcsolódó kutatási eredményekből öt közlemény jelent meg referált nemzetközi folyóiratokban, további kettőt fogadtak el közlésre. A dolgozat új tudományos eredményeit az alábbi tézispontokban foglaltam össze.

Az értekezés új tudományos eredményei (tézispontok)

1. Amorf Si/Ge multirétegek tulajdonságai

1.a Megállapítottam, hogy a szobahőmérsékleten előfeszítés nélkül porlasztott Si/Ge multirétegekben oszlopos szerkezet alakul ki, ahol az oszlopokat 1-2 nm vastag porózus határok választják el. Az oszlophatároknál a határfelületeken befűződések (angol nyelvű szakirodalomban *cusp*) keletkeznek és az oszlopokon belül a réteghatárok domborúak. Ennek következtében a réteghatárok és a rétegek hullámosak. A réteghatárok hullámainak laterális mérete megegyezik az oszlopok átmérőjével. A réteghatárok hullámosságát jellemző hullámhosszat (W) a multiréteget alkotó vastagabbik réteg vastagsága (H) határozza meg a $H < 50$ nm tartományban, ami arra utal, hogy a multirétegek oszlopszerkezetének kialakulásában a vastagabbik réteg belső oszlopos szerkezete játsza a legnagyobb szerepet. (2.1.1-2.1.3 fejezetek; T2, T6, T7 közlemények)

1.b Meghatároztam az egyes gáznyomásokhoz tartozó ideális előfeszítés értékeit. A rétegek növekedése és szerkezete kedvezően befolyásolható a felületet érő ionbombázással. Az ionbombázás energiáját a porlasztáshoz használt Ar gáz nyomásával, valamint a hordozó és a forrás közé kapcsolt feszültséggel (előfeszítés) változtattam. Adott gáznyomáshoz meghatározható az előfeszítés ideális értéke (esetünkben 0,67 Pa nyomáson 80V, 1,2 Pa nyomáson 140 V), ahol az oszlopszerkezet kialakulása megakadályozható, jól definiált sima rétegek növeszthetők. Az ionbombázás energiáját tovább növelve a rétegek keveredése rontja a réteghatárok élességét. 450 V-os előfeszítés 0,67 Pa nyomáson a réteghatárok szélessége eléri a 1,5 nm-t, ami a 3 nm periódusú multirétegben a réteges szerkezet megszűnéséhez vezet.. Amennyiben az alkalmazott ionbombázás nem elegendő az oszlopszerkezet és a hullámosodás elnyomásához, az ionbombázás simító hatása csak a réteghatárok hullámainak amplitúdóját érinti, a hullámhosszát nem. (2.1.4-2.1.5 fejezetek; T2, T7 közlemények)

2. Si/Ge multirétegek keveredése és kristályosodása hőkezelés során

2.a Megállapítottam, hogy a vékony rétegekből álló amorf Si/Ge multirétegek kristályosodási hőmérsékletét a rétegek összetétele határozza meg. A nagyon vékony (1,5-6 nm vastagságú) Ge rétegekben a Si/Ge réteghatárok közelsége miatt a magképződés korlátozott. A Si/Ge multirétegek kristályosodását a rétegek intenzív keveredése előzi meg amit az is megerősít, hogy a multirétegek kristályosodási hőmérséklete megegyezik az azonos átlagos összetételű Si-Ge ötvözetekével. A kristályosodási hőmérséklet a tiszta Ge ($T_C = 450-475^\circ\text{C}$) és a tiszta Si ($T_C = 700-725^\circ\text{C}$) kristályosodási hőmérséklete között a Vegard szabályt követve lineárisan változik a Si tartalom függvényében. (2.2.2-2.2.3 fejezetek; T3 közlemény)

2.b Megállapítottam, hogy a Si diffúziója az amorf Ge-ban intenzívebb mint a Ge-é az amorf Si-ban. A 600°C -on hőkezelt 3 és 6 nm periódusú szimmetrikus (egyenlő vastagságú Si és Ge rétegeket tartalmazó) amorf Si/Ge multirétegek keveredése amorf állapotban zajlott le. A hőkezelt multirétegekben a keveredés következtében a Si rétegek helyén Kirkendall üregek jelennek meg, ami arra utal, hogy a Si diffúziója az amorf Ge-ban, intenzívebb mint a Ge-é az amorf Si-ban. A Kirkendall üregek keletkezése alacsony (1.8×10^7 Pa) hidrosztatikai nyomással megakadályozható. (2.2.1 fejezet; T1 és T3 közlemények)

3. Ag/Cu polikristályos multirétegek tulajdonságai

3.a Megállapítottam, hogy a szobahőmérsékleten porlasztással előállított polikristályos Ag/Cu multirétegek oszlopos szerkezetében az oszlopok a hordozóra merőlegesek, az oszlophatárok közel párhuzamosak. Az oszlopokon belül a rétegek epitaxiálisak, az oszlophatárok pedig nagyszögű szemcsehatárok a rétegek szemcséi között. Következésképpen a multirétegben az egyes rétegek oszlopátmérője azonos. (3.1 fejezet; T5, T7 közlemények)

3.b Megállapítottam, hogy az oszlopok laterális méretét a multiréteget alkotó vastagabbik réteg vastagsága (H) határozza meg a $H < 50$ nm tartományban. A $H \leq 16$ nm tartományban az oszlopátmérő (D) H növelésével lineárisan nő 16 nm fölött viszont az oszlopátmérő növekedése jelentősen lelassul. A $H = 16$ nm és a $H = 46$ nm multirétegekben az adott előállítási körülmények között az oszlopátmérő egyaránt az 50-60 nm tartományba esik. (3.1 fejezet; T5, T7 közlemények)

3.c Az oszlopok határán kialakuló befűződések a multirétegek növekedése során a Si/Ge multirétegekhez hasonlóan a réteghatárok (és a rétegek) hullámosodásához vezetnek. A hordozó közelében a réteghatárok befűződései minden multirétegben egybeesnek az oszlophatárokkal. Kis rétegvastagságú ($H \leq 16$ nm) Ag/Cu multirétegekben a réteghatárok befűződéseinak és az oszlophatároknak a korrelációja az egész rétegrendszerre kiterjed. A vastagabb rétegeket tartalmazó ($H = 46$ nm) multirétegekben azonban a hordozótól távol csak az oszlophatárok egy részénél keletkeznek befűződések: megjelennek olyan réteghatár-hullámok is, amelyek mérete meghaladja az oszlopátmérőt. (3.2 fejezet; T5, T7 közlemények)

4. Oszlopszerkezet és a réteghatárok hullámossága amorf és polikristályos multirétegekben

4.a Az amorf Si/Ge és a polikristályos Ag/Cu multirétegeken végzett méréseket számos más anyagrendszeren végzett méréssel összevetve megállapítottam, hogy a rétegek hullámainak laterális mérete (W) szempontjából a multirétegben előforduló vastagabbik réteg vastagságának (H) ill. a vastagabbik réteg oszlopátmérőjének (D) meghatározó szerepe általánosítható az amorf és polikristályos multirétegek azon széles körére, ahol a rétegelőállítás hőmérséklete nem haladja meg a szóban forgó anyag olvadáspontjának 0,3-ét, és az adatok mozgékonyaságát nem növelték mesterségesen ionbombázással és a multiréteg nem epitaxiális a hordozóval. W és D H -tól való függése a multirétegek anyagától, előállítási módszertől és annak paramétereitől függetlenül teljesül a $H < 50$ nm tartományban. Az erre vonatkozó megfigyeléseimet a 4.b pontban tárgyalom részletesen. (4. fejezet; T2, T4, T5 és T7 közlemények)

4.b Amorf és polikristályos multirétegekben a hordozó közelében $W=D$. Azokban a multirétegekben, melyekben a réteghatárok befűződéseinek és a vastagabbik réteg oszlophatárainak egybeesése az egész rétegrendszerben teljesül (a $H \leq 16$ nm tartományban mindig) a rétegek hullámosságára, ami ebben a tartományban egybeesik az oszlopátmérővel, teljesül az általam meghatározott $D = W = 3H + 7$ nm összefüggés. Polikristályos multirétegekben a képletben szereplő arányossági tényező a szemcsehatárokon megjelenő árkok szemcsehatármozgást gátló hatásával magyarázható. Az egyenes 7 nm-es tengelymetszete a vékony rétegeknél még jelentős szerepet játszó magképződésnek és koaleszcenciának tulajdonítható. A $3H + 7$ nm összefüggéstől való eltérések a hordozó és a multiréteg közötti epitaxiális kapcsolattal ill. a szennyezők hatásával magyarázhatók. (4. és 4.1 fejezet; T7 közlemény)

4.c Az ionbombázás nélkül előállított rétegekre jellemző oszlopos szerkezet és a hordozón levő egyenetlenségeken keletkező növekedési gócok (angol nyelvű szakirodalomban *node*) kialakulásában egyaránt a geometriai tényezők, nevezetesen az árnyékolási jelenségek, valamint az adatomok alacsony felületi mozgékonyysága játszanak szerepet. A kialakult morfológiák közötti különbség magyarázata a növekedés eltérő kezdeti feltételeiben keresendő. A növekedési gócok növekedése a hordozó felületén levő egyedi egyenetlenségekből indul ki. Az oszlopos szerkezet kialakulását a multiréteget alkotó rétegek belső oszlopos szerkezetéből eredő egyenetlensége idézi elő. Ezt igazolja az a tapasztalat, hogy a multirétegekben az oszlopátmérő a rétegek vastagságától függ: egyenesen arányos a vastagabbik réteg vastagságával. (4.1 fejezet; T6, T7 közlemények)

A tézispontokhoz és a disszertáció témájához kapcsolódó közlemények

- T1 Daróczi, D. L. Beke, G. Langer, G. Radnóczy, Zs. Czigány: Effects of low hydrostatic pressures on the solid state reactions. *Journal of Magnetism és Magnetic Materials* 156 (1996) 417-418
- T2 K. Järrendahl, G. Radnóczy, Zs. Czigány, I. Ivanov, J.-E. Sundgren, J. E. Greene: Microstructure evolution in amorphous Ge/Si multilayers grown by magnetron sputter deposition. *Journal of Materials Research* 12 (1997) 1806-1815
- T3 Zs. Czigány, G. Radnóczy, K. Järrendahl, J.-E. Sundgren: Annealing induced interdiffusion and crystallization in sputtered amorphous Si/Ge multilayers. *Journal of Material Research* 12 (1997) 2255-2261
- T4 Zs Czigány, M. Adamik, N. Kaiser: 248 nm interaction studies on $\text{LaF}_3/\text{MgF}_2$ optical coatings by cross sectional transmission electron microscopy. *Thin Solid Films* 312 (1998) 176-181
- T5 Zs. Czigány, I. Kovács, G. Radnóczy: Growth and microstructure of sputtered Ag/Cu multilayers. *Thin Solid Films* 317 (1998) 266-269
- T6 Zs. Czigány, G. Radnóczy: Columnar growth structure and evolution of wavy interface morphology in amorphous multilayered thin films. *Thin Solid Films* 343-344 (1999) 5-8
- T7 Zs. Czigány, G. Radnóczy: Columnar growth structure and evolution of wavy interface morphology in amorphous and polycrystalline multilayered thin films. *Thin Solid Films* 347 (1999) 133-145

Egyéb közlemények

Zs. Czigány, G. Radnóczy: Formation of a-Ge nanoparticles and their behaviour during annealing. *Journal of Non-Crystalline Solids* 175 (1994) 228-237

Zs. Czigány, G. Radnóczy: Formation of a-Ge nanoparticles and their behaviour during annealing. *Key Engineering Materials* 103 (1995) 235-238

Zs. Czigány, M. Adamik, N. Kaiser: 248 nm interaction studies on $\text{LaF}_3/\text{MgF}_2$ optical coatings by cross sectional transmission electron microscopy. *Proc. SPIE*. 2966 (1997) 187-193

Zs. Czigány, D. Mademann, P. Weissbrodt, E. Hacker: Investigations regarding structure and optical properties of HfO_2 films. *Solid State Phenomena* 56 (1997) 233-238

Zs. Czigány, H. Sjöström, G. Radnóczy, L. Hultman: Hardness and structure of Ag/Cu and Ag/Al polycrystalline multilayers. *Proc. of 7th Joint Vacuum Conference of Hungary, Austria, Croatia and Slovenia, Debrecen* (1997) 81-82

C. N. L. Edwardsson, U. Helmersson, L. D. Madsen, Zs. Czigány, L. Ryen, E. Olsson: Formation of secondary phases in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}/\text{SrTiO}_3$ multilayers. *Physica C* 304 (1998) 245-254

Summary

1. Microstructure of Amorphous Si/Ge Multilayers

1.a In amorphous Si/Ge multilayers, grown under low ion irradiation conditions a columnar structure developed with low density regions at the column boundaries typical for growth in the limited adatom mobility regime. Formation of cusp like depressions at the column boundaries was observed leading to a wavy interface morphology. The wavelength (W) of the interface waves depends on the thickness of the thicker component layer (H) in the range of $H < 50$ nm, indicating that columnar structure is an inherent property of the multilayer: its formation is originated on the columnar structure of the component layers especially that of the thicker layer.

1.b By increasing the ion irradiation (controlled by an applied negative substrate bias and sputtering pressure), structures with smooth and well defined layers could be grown. This was achieved at bias voltages at 80 and 140 V at sputtering gas pressure of 0.67 and 1.2 Pa, respectively. As the energy of the ion irradiation is further increased, ion induced intermixing broadens the layer interfaces. With 450 V substrate bias the interface widths are in the range of 1.5-2 nm at 0.67 Pa. However, if ion bombardment is insufficient to suppress development of columnar structure and interface waviness ion bombardment does not effect W.

2. Annealing Induced Interdiffusion and Crystallisation in Amorphous Si/Ge Multilayers

2.a Crystallite nucleation is inhibited in thin layers of Ge (1.5-6 nm) in Si/Ge multilayers above the crystallisation temperature of thick Ge layers by the boundary conditions imposed by the layer interfaces. The crystallisation temperature (T_c) of amorphous Si/Ge multilayers does not differ from that of Si-Ge alloys with the same composition, implying that intermixing of the layers precedes crystallisation. As the layers are intermixed the crystallisation temperature is governed by the alloy composition. T_c versus Si content follows Vegard's law.

2.b In short period Si/Ge multilayers annealed at 600°C (below the crystallisation temperature of symmetric Si/Ge multilayers) formation of Kirkendall voids was observed. Since these voids are found in the region of the original Si layers the results indicate that diffusion of Si atoms is faster in amorphous Ge than that of Ge atoms in amorphous Si. During the intermixing the multilayers preserved their amorphous state. No Kirkendall voids were observed in (Si/Ge) multilayers annealed at 600°C at 1.8×10^{-7} Pa.

3. Microstructure of Polycrystalline Ag/Cu Multilayers

3.a The Ag/Cu multilayers sputtered at room temperature were polycrystalline exhibiting columnar structure. The columns are perpendicular to the substrate, and have almost parallel walls. Columns were epitaxial sequences of Ag and Cu grains in their nature. This involves that column walls coincide with high angle grain boundaries between grains in the same layer.

3.b It was observed that the diameter of columns (D) depend on the thickness of the thicker component layer (H). There is a linear relationship between D and H in multilayers where H does not exceed 16 nm. The D values of H = 16 nm and H = 46 nm multilayers are in the range of 50-60 nm indicating that D saturates with a value of 50-60 nm at the applied deposition conditions.

3.c Formation of cusp like depressions at the column boundaries was observed. In the vicinity of the substrate interface cusps correlated with column boundaries in all multilayers. In multilayers where H does not exceed 16 nm the coincidence of the interface depressions and column walls is maintained throughout the multilayer system. In the H = 46 nm multilayers cusps form only at a part of the column walls and interface waves longer than the column diameter appear.

4. Columnar Growth Structure and Evolution of Wavy Interface Morphology in Amorphous and Polycrystalline Multilayered Thin Films

4.a The microstructure and morphology of amorphous Si/Ge and polycrystalline Ag/Cu multilayers was compared with that of several amorphous and polycrystalline multilayers deposited with low adatom mobility conditions, i.e. grown below $0.3T_M$ (T_M is the melting temperature of the material) with no additional ion bombardment and with no epitaxial relationship between the multilayer and the substrate. The compared multilayers were different both in the component elements and preparation methods. In comparison with other experimental results, the observation that wavelength of the interface waves is determined by H through the column diameter (D) of the thicker component layer, proved to be a general property of the growth of multilayers in the range of $H < 50$ nm. Relationships between W, D and H is summarised in 4.b.

4.b In the vicinity of the substrate, interface waves are always located at column boundaries of the thicker layer. In multilayers where $W=D$ is maintained throughout the multilayer system (mostly $H < 16$ nm) a linear relationship was obtained between H and D of the thicker layer (and W due to the coincidence of W and D in this range): $D = W = 3H + 7\text{nm}$. In polycrystalline multilayers the proportionality factor of 3 is attributed to the grain boundary stagnation due to surface grooves formed at the grain boundaries, when $D=3H$. The additional 7 nm corresponds to the average lateral size of the grains, measured at the moment when the layer becomes continuous. Some exceptions are explained by the effects of contamination and epitaxial relation between the film and the substrate.

4.c It was shown that the phenomena of geometrical effects and low adatom mobility lead to the formation of different morphologies like columnar structure and morphological features developed on irregularities at the substrate surface. The difference can be explained by the difference of the initial conditions, which was demonstrated by the dependence of W on H in several multilayers grown on smooth substrates and with the morphology of an a-Si/Ge multilayer grown on an artificial rough initial surface.

Köszönetnyilvánítás

Köszönetemet szeretném kifejezni témavezetőmnek, Dr. Radnóczy Györgynek, azért a lelkiismeretes irányító munkájáért, amellyel tevékenységemet a Vékonyréteg Osztályon való munkába állásom óta figyelemmel kíséri. Figyelme arra is kiterjedt, hogy tapasztalataimat a rétegelőállítás, a TEM, valamint a hozzá kapcsolódó mintakészítés szakmai fogásai mellett külföldi tanulmányutak és konferenciákon való részvételek során is gyarapíthassam. Sokat tanultam tőle az eredmények értelmezése, valamint a kéziratok és a doktori értekezés készítése közben felmerült kérdések megvitatása során.

Szeretném köszönetemet kifejezni az MTA Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Kutatóintézet (1998 előtt MTA Műszaki Fizikai Kutatóintézet) munkatársainak, különösképpen közvetlen munkatársaimnak, a mindennapi munkában és az értekezés elkészítéséhez nyújtott segítőkész támogatásért. Név szerint is szeretném kiemelni Dr. Radnóczy Györgyöt, Adamik Miklóst és Kovács Istvánt, akik publikációimban társszerzők voltak, valamint Glázer Ferencnét, aki a TEM felvételekkel kapcsolatos fotolabor munkákat végezte. Megköszönöm Dr. Barna Péter és Dr. Pécz Béla segítségét is, akik a dolgozat házi bírálóiként tettek hasznos észrevételeket.

Köszönetemet fejezem ki a debreceni Kossuth Lajos Tudományegyetemről Dr. Beke Dezsőnek, Dr. Daróczy Lajosnak és Dr. Langer Gábornak, akik egy Si/Ge multiréteg nagynyomású hőkezelését végezték el. Hasonlóképpen köszönetemet fejezem ki külföldi kollégáimnak is, név szerint Dr. Kenneth Järrendahlnak és Dr. Jan-Erik Sundgrennek (Linköpingi Egyetem, Svédország), valamint Dr. Norbert Kaisernak (Fraunhofer Institut, Jéna, Németország), akik az amorf Si/Ge multirétegek, illetve a $\text{LaF}_3/\text{MgF}_2$ multirétegek kutatásában működtek együtt.

- [1] K. Yu-Zhang, G. Boisjolly, J. Rivory, L. Kilian, C. Colliex, Thin Solid Films 253 (1994) 299
- [2] K. Järrendahl, J. Birch, L. Hultman, R. L. Wallenberg, G. Radnóczy, H. Arwin, J.-E. Sundgren in *Amorphous Silicon Technology - 1992* edited by M. J. Thompson, Y Hamakawa, D. G. LeComber, A. Madan és E. A. Schiff, (Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 258, Pittsburg, PA, 1992) 571
- [3] K. Järrendahl, G. Radnóczy, Zs. Czigány, I. Ivanov, J.-E. Sundgren, J. E. Greene, Journal of Materials Research 12 (1997) 1806
- [4] T.-M. John, P. Veit, R. Anton, T. P. Drüsedau, Thin Solid Films 296 (1997) 69
- [5] D.J. Miller, K. E. Gray, R. T. Kampwright, J. M. Murduck Europhys. Lett. 19 (1992) 27
- [6] M. Adamik, G. Sáfrán, P. B. Barna, U. Kaiser, S. Laux, W. Richter, Proc. SPIE 2776 (1996) 310
- [7] U. Kaiser, M. Adamik, G. Sáfrán, P. B. Barna, S. Laux, W. Richter, Thin Solid Films 280 (1996) 5
- [8] K. L. Lewis, I. T. Muirhead, A. M. Pitt, A. G. Cullis, N. G. Chew, A. Miller és T. J. Wyatt-Davies Appl. Optics 28 (1989) 2785
- [9] Zs. Czigány, I. Kovács, G. Radnóczy, Thin Solid Films 317 (1998) 266
- [10] K. Y. Kok, J. A. Leake, Thin Solid Films 275 (1996) 210
- [11] A. G. Dirks, R. A. M. Wolters, A. E. M. De Veirman, Thin Solid Films 208 (1992) 181
- [12] C. Alford, F. Serduke, D. Makowieczi, A. Jankowski, M. Wall, Thin Solid Films 206 (1991) 306
- [13] O. Elsenhans, P. Böni, H. P. Friedli, H. Grimmer, P. Buffat, K. Leifer, J. Söchtig, I. S. Anderson, Thin Solid Films 246 (1994) 110
- [14] A. F. Jankowski, M. A. Wall, Thin Solid Films 181 (1989) 305
- [15] T. P. Weihs, T. W. Barbee, M. A. Wall, J. Mat. Res. 11 (1996) 1403
- [16] P. F. Carcia, Z. G. Li, H. W. Kesteren, Thin Solid Films 246 (1994) 126
- [17] K. Barmak, J. M. Rickman, C. Michaelsen, J. of Electronic Materials 26 (1997) 1009
- [18] K. Barmak, C. Michaelsen, S. Vivikenand, F. Ma, Phil. Mag. A 77 (1998) 167
- [19] M. R. Visokay, B. M. Lairson, B. M. Clemens, R. Sinclair, J. Mag. Mat. 126 (1993) 136
- [20] M. R. Visokay, M. Kuwabara, H. Saffari, H. Hayashi, R. Sinclair, Y. Onishi Mat. Res. Symp. Proc. 343 (1994) 381
- [21] E. Rosenberg, J. Pelleg, M. P. Dariel, D. Mogilayski, V. Ezersky, G. Sade Thin Solid Films 310 (1997) 171
- [22] A. E. M. De Veirman, F. J. G. Hakkens, A. G. Dirks, Ultramicroscopy 51 (1993) 306
- [23] Y. G. Li, P. F. Carcia, J. Appl. Phys. 71 (1992) 842
- [24] Zs. Czigány, M. Adamik, N. Kaiser, Thin Solid Films 312 (1998) 176
- [25] A. F. Jankowski, Thin Solid Films 220 (1992) 166
- [26] D. Brasen, R. H. Willens, S. Nakahara, T. Boone, J. Appl. Phys. 60 (1986) 3527

- [27] J. M. Slaughter, D. W. Schulze, C. R. Hills, A. Milone, R. Stalio, R. N. Watts, C. Tarrio, T. B. Lucatorto, M. Krumrey, P. Mueller, C. M. Falco, J. Appl. Phys. 76 (1994) 2144
- [28] M. B. Stearns, C-H. Chang, D. G. Stearns J. Appl. Phys. 71 (1992) 187
- [29] D. G. Stearns, R. S. Rosen, S. P. Vernon J. Vac. Sci. Technol. A 9 (1991) 2662
- [30] S. P. Vernon, D. G. Stearns, R. S. Rosen, Appl. Opt. 32 (1993) 6969
- [31] E. E. Fullerton, J. Pearson, C. H. Sowers, S. D. Bader, Phys. Rev. B48 (1993) 17432
- [32] J. Balogh, L. Bujdosó, T. Kemény, T. Pusztai, L. Tóth, I. Vincze, Appl. Phys. A 65 (1997) 23
- [33] S. Logothetidis, I. Alexandrou, N. Vouroutzis, Thin Solid Films 275 (1996) 44
- [34] H. L. Meyerheim, H. E. Göbel, Thin Solid Films 199 (1991) 343
- [35] Zs. Czigány, G. Radnóczy Thin Solid Films 347 (1999) 133
- [36] M. Shinn, L. Hultmann, S. A. Barnett, J. Mat. Res. 7 (1992) 901
- [37] I. Petrov, P. Losbichler, D. Bergstrom, J. E. Greene, W.-D. Münz, T. Hurkmans, T. Trinh, Thin Solid Films 302 (1997) 179
- [38] S. Nahm, L. Salamanca-Riba in *Layered Structures-Heteroepitaxy, Superlattices, Strain és Metastability*, edited by B. W. Dodson, L. J. Schowalter, J. E. Cunningham, F. H. Pollak, (Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 160, Pittsburg, PA, 1990) 209
- [39] R. C. Bowman, P. M. Adams, C. C. Ahn, J. Chang, V. Arbet, K. L. Wang in *Layered Structures-Heteroepitaxy, Superlattices, Strain és Metastability*, edited by B. W. Dodson, L. J. Schowalter, J. E. Cunningham, F. H. Pollak, (Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 160, Pittsburg, PA, 1990) 101
- [40] M. Dynna, G. C. Weatherly J. of Crystal Growth 142 (1994) 315
- [41] H. Presting, Thin Solid Films 321 (1998) 186
- [42] J. Birch, L. Hultman, J-E. Sundgren, G. Radnóczy, Phys. Rev. B. 53 (1996) 8114
- [43] T. D. Moustakas, J. Y. Koo, A. Ozekcin, J. Scanlon, J. Appl. Phys. 65 (1989) 4256
- [44] B. C. de Cooman, C. B. Carter, G. W. Wicks, T. Tanoue, L. F. Eastman Thin Solid Films 170 (1989) 49
- [45] C. N. L. Edwardsson, U. Helmersson, L. D. Madsen, Zs. Czigány, L. Ryen, E. Olsson, Physica C 304 (1998) 245
- [46] W. Duebner, Annin. Phys. 5 (1930) 261
- [47] J. W. M. DuMond, J. P. Youtz, Phys. Rev. 48 (1935) 703
- [48] B. Y. Jin, J. B. Ketterson, Advances in Physics 38 (1989) 189
- [49] L. Wang, P. Fricoteaux, K. Yu-Zhang, M. Troyon, P. Bonhomme, J. Douglade, A. Metrot, Thin Solid Films 261 (1995) 160
- [50] A. Bodemann, N. Kaiser, M. Kozlowski, E. Pierce, C. Stolz, SPIE 2714 (1996) 395
- [51] S. D. Walck, J. S. Zabinski, N. T. McDevitt, J. E. Bultman, Thin Solid Films 305 (1997) 130
- [52] N. Sridhar, J. M. Rickman, D. J. Srolovitz J. Appl. Phys. 82 (1997) 4852
- [53] P. Ramanlal, L. M. Sander Phys. Rev. Lett. 54 (1985) 1828
- [54] F. Family, T. Vicsek J. Phys. A 18 (1985) L.75
- [55] B. A. Movchan, A. V. Demchishin, Fizika Metall. 28 (1969) 83
- [56] J. A. Thornton, Ann. Rev. Mat. Sci. 7 (1977) 239
- [57] R. Messier, A. P. Giri, A. R. Roy, J. Vac. Sci. Technol A2 (1984) 500
- [58] C. R. M. Grovenor, H. T. G. Hentzell, D. A. Smith, Acta. Met. 32 (1984) 773
- [59] C. R. M. Grovenor, H. T. G. Hentzell, D. A. Smith, J. Vac. Sci. Tech A2 (1984) 218

- [60] P. B. Barna, M. Adamik, in F. C. Matarotta és G. Ottaviani (ed.), *Science és Technology of Thin Films*, (Word Scientific Publishing Co. Ltd. Pte.Singapore,1995) 1
- [61] M. Kardar, G. Parisi, Z-C. Yhang Phys. Rev. B. 56 (1986) 889
- [62] G. S. Bales, A. Zangwill J. Vac. Sci. Technol. A 9 (1991) 145
- [63] C. Tang, S. Alexander és R. Bruinzman Phys. Rev. Lett. 64 (1990) 772
- [64] D.J.Srolovitz, A. Mazor, B.G. Bukiet J. Vac. Sci. Technol. A6 (1988) 2371
- [65] Zs. Czigány, Gy. Radnóczy, K. Järrendahl, J.-E. Sundgren, Journal of Materials Research 12 (1997) 2255
- [66] J. W. M. DuMond, J. P. Youtz, J. Appl. Phys. 11 (1940) 357
- [67] K. Dinklage, R. Frerichs, J. Appl. Phys. 34 (1963) 2633
- [68] T. W. Barbee Jr., MRS Bulletin Vol. XV, No. 2 (1990) 37
- [69] Sh. A. Furman, A. V. Tikhonravov, *Optics of multilayer systems*, (Editions frontiers, 1992)
- [70] N. Kaiser, Proc. SPIE 2253 (1994) 722-730
- [71] U. Kaiser, N. Kaiser, P. Weissbrodt, D. Mademann, E. Hacker, Proc. SPIE 1782 (1992) 426-434
- [72] A. Duparré, N. Kaiser, S. Jakobs, Proc. SPIE 2114 (1994) 394-404
- [73] N. Kaiser, H. Uhlig, U. B. Schallenberg, B. Anton, U. Kaiser, K. Mann, E. Eva, Thin Solid Films 260 (1995) 86
- [74] A. Bodemann, N. Kaiser, L. Raupach, P. Weissbrodt, E. Hacker, Proc. SPIE 2714 (1996) 405-415
- [75] L. Esaki, R. Tsu, IBM J. Res. Develop. 14 (1970) 61
- [76] L. Esaki, IEEE J. Quantum Electronics 22 (1986) 1611
- [77] T. Katsuyama, S. M. Bedair, J. Appl. Phys, 63 (1988) 5098
- [78] G. Bauer, H. Krenn Contemporary Physics 32 (1991) 383
- [79] M. J. Kearney, M. J. Kelly, in *Handbook of semiconductors*, edited by T. S. Moss, C. Hilsum, (North Holland, Amsterdam, 1993) 1075
- [80] S. Luryi, S. M. Sze, in *Silicon Molecular Beam Epitaxy*, edited by E. Kasper, J. C. Bean, (CRC Press, Boca Raaton, 1987) 181
- [81] M. J. Kelly, in *Heterojunction Transistors*, edited by M. Willander, (Studentlitteratur/Chartwell-Bratt, Lund, 1992) 235
- [82] C. Weisbuch, in *Physics és Applications of Quantum Wells és Superlattices*, Edited by E. E. Mendez, K. Von. Klitzing, Nato ASI Series B, Physics 170 (Plenum,1987) 261
- [83] F. Capasso, K. Mohammed, A. E. Cho, IEEE J. Quantum Electron, QE-22, (1992) 1853
- [84] C. O. A. Hennig, F. W. Boswell, J. M. Corbett, Acta Met. 23 (1975) 193
- [85] R. F. Bunshah, R. Nimmagadda, H. J. Doerr, B. A. Movchan, N. I. Grechanuk, E. V. Dabizha, Thin Solid Films 72 (1980) 261
- [86] S. L. Lehoczky, J. Appl. Phys., 49 (1978) 5479
- [87] S. L. Lehoczky, Phys. Rev. Lett, 41 (1978) 1814
- [89] B. A. Movchan, A. V. Demchishin, G. F. Badilenko, R. F. Bunshah, C. Sans, C. Deshpandey, H. J. Doerr, Thin Solid Films 97 (1982) 215
- [89] R. W. Springer, D. C. Catlett, Thin Solid Films 54 (1970) 197
- [90] R. W. Springer, D. C. Hosford, J. Vac. Sci. Technol, 20 (1982) 462
- [91] R. F. Bunshah, C. Deshpandey, H. J. Doerr, B. A. Movchan, A. V. Demchishin, G. F. Badilenko, Thin Solid Films 96, (1982) 59

- [92] R. W. Springer, N. L. Ott, D. C. Catlett, J. Vac. Sci. Technol, 16 (1979) 878
- [93] E. O. Hall, Proc. Phys. Soc. London, B64 (1951) 747
- [94] N. J. Petch, J. Iron Steel Inst., 174 (1953) 25
- [95] J. S. Koehler, Phys. Rev. B2 (1970) 547
- [96] J. W. Cahn, Acta Met. 11 (1963) 1275
- [97] X. Chu, M. S. Wong, W. D. Sproul, S. L. Rohde, S. A. Barnett, J. Vac. Sci. Technol., A10 (1992) 1604
- [98] S. Veprek, S. Reiprich, Thin Solid Films, 268 (1995) 64
- [99] M. Kaneko, K. Aratani, M. Ohta, Jpn. J. Appl. Phys., 31 (1992) 568
- [100] J. F. A. den Broeder, H. W. Kesteren, W. Hoving, W. B. Zeper, Appl. Phys. Lett., 61 (1992) 1468
- [101] G. H. O. Daalderoop, P. J. Kelly, J. F. A. den Broeder, Phys. Rev. Lett. 68 (1992) 682
- [102] P. F. Carcia, J. Appl. Phys, 63 (1988) 5066
- [103] P. F. Carcia, W. B. Zeper, H. W. van Kesteren, B. A. J. Jacobs, J. H. M. Spruit, J. Magn. Soc. Jpn, 15, S1 (1991) 151
- [104] S. S. P. Parkin, Appl. Phys. Lett., 60 (1992) 512
- [105] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chaselas, Phys. Rev. Lett., 61 (1988) 2472
- [106] S. Honda, H. Tanimoto, J. Ago, M. Nawate, T. Kusuda, J. Appl. Phys., 70 (1991) 6047
- [107] Y. Maeno, H. Yamane, K. Sato, M. Kobayashi, Appl. Phys. Lett., 60 (1992) 510
- [108] I. K. Schuller, J. Guimpel, Y. Bruynseraede, MRS Bulletin Vol. XV. No.2 (1990) 29
- [109] *Applications of High Tc Superconductivity*, MRS Bulletin Vol. XVII. No.8 (1992)
- [110] M. W. Denhoff, P. D. Grant, és J. P. McCaffrey, Can. J. of Phys. 70 (1992) 1124-1132
- [111] S. J. Pennycook, M. F. Chisholm, D. E. Jesson, D. P. Norton, D. H. Lowndes, R. Feenstra, H. R. Kerchner, és J. O. Thomson, Phys. Rev. B 67 (1991) 765-768
- [112] J. P. Contour, D. Ravelosona, C. Sant, C. Frétny, C. Dolin, J. Rioux, P. Auvray, és J. Caulet, J. Cryst. Growth 141 (1994) 141
- [113] J. D. Budai, M. F. Chisholm, R. Feenstra, D. H. Lowndes, D. P. Norton, L. A. Boatner, és D. K. Christen, Appl. Phys. Lett. 58 (1991) 2174
- [114] P. Lerch, F. Marcenat, P. Jacot, D. Ariosa, J. Perret, C. Leemann, P. Martinoli, M. Cantoni, és H. R. Ott, Physica C 242 (1995) 30
- [115] J. W. Eddington, *Practical Electron Microscopy in Materials Science*, Van Nostard Reinhold, New York, (1976)
- [116] Á. Barna, *Specimen Preparation for Transmission Electron Microscopy of Materials III*, R. Anderson, B. Tracy és J. Bravman (Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 254, Pittsburgh, PA, 1992) 3-20
- [117] P. C. Zalm, C. J. Vrizema, Inst. és Meth. Phys. Res. B67 (1992) 495
- [118] Á. Barna, M. Menyhárd, M. Phys. Stat. Sol. a. 154 (1994) 263
- [119] Á. Barna, *Low angle és low energy ion beam etching for TEM sample preparation*. Proceedings of 3rd Multinational Congress on Electron Microscopy, (1997) 277
- [120] Á. Barna, B. Pécz, M. Menyhárd, Ultramicroscopy 70 (1998) 161
- [121] Á. Barna, D. Szigethy, Word Patent (1996) N° PCT/HU96/00054
- [122] D. K. G. de Boer, Phys. Rev. B 44 (1991) 498
- [123] P. V. de Weier, D. K. G. de Boer, Philips J. Research 47 (1993) 247

- [124] K. Holloway és R. Sinclair, *Journal of Applied Physics*, 61 (1987) 1359
- [125] S. M. Prokes és F. Spaepen *Appl. Phys. Lett.*, 47, 243 (1985)
- [126] S. D. Theiss, S. Mitha, F. Spaepen, M. J. Aziz, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 321 (1994) 59
- [127] A. F. Ruppert, P. D. Persans, G. J. Hughes, K. S. Liang, B. Abeles, W. Lanford, *Phys. Rev. B.*, 44 (1991) 11381
- [128] Daróczi, D. L. Beke, G. Langer, Gy. Radnóczy, Zs. Czigány, *Journal of Magnetism és Magnetic Materials* 156 (1996) 417
- [129] J. Räisänen, J. Hirvonen, A. Anttila, *Solid State Electronics*, 24 (1981) 333
- [130] C. Janot, A. Bruson, G. Marchal, *J. Physique* 47 (1986) 1751
- [131] E. L. Zeballos-Velasquez, M. C. A. Fantini *J. Non-Crystalline. Solids* 209 (1997) 175
- [132] S. Kumar, H. J. Trodahl, *J. Appl. Phys.*, 70 (6) (1991) 3088
- [133] S. Kumar, A. Bittar, *Solid State Comm.*, 81 (5) (1992) 391
- [134] S. Kumar, H. J. Trodahl, *J. Appl. Phys.*, 70 (1) (1991) 508
- [135] Zs. Czigány, G. Radnóczy, *Journal of Non-Crystalline Solids* 175 (1994) 228
- [136] J. C. C. Fan és C. H. Anderson, *Journal of Applied Physics*, 52 (1981) 4003
- [137] J. H. Brophy, R. M. Rose, J. Wulff, *The structure és Properties of Materials Vol II.* (John Wiley & Sons, Inc. New York, London, Sydney, 1966) 101
- [138] G. Radnóczy és B. Pécz, *Thin Solid Films*, 232 (1993) 68
- [139] T. Okabe, Y. Kagawa, S. Takai, *Philos. Mag. Lett.*, 63 (1991) 5492
- [140] A. Fujita *Ultramicroscopy*, 39 (1991) 369
- [141] C. W. M. Williams, A. Bittar, H. J. Trodahl *J. Appl. Phys.* 67 (1990) 1874
- [142] G. Radnóczy, P. B. Barna *Acta Universitatis Wratislaviensis No. 937 Matematyka, Fizyka, Astronomia XLVIII* (1986) 105
- [143] R. Abermann, H. P. Martinz, *Thin Solid Films*, 115 (1984) 185
- [144] M. Hillert *Acta Met.* 13 (1965) 227
- [145] M. Menyhárd, L. Uray *Phys. Stat. Sol.* 84 (1984) 65
- [146] L. Uray M. Menyhárd, *Scripta Met.* 17 (1983) 1195
- [147] H. J. Frost, C. V. Thompson, D. T. Walton *Acta Met. Mater.* 38 (1990) 1455
- [148] P. B. Barna, G. Radnóczy, F. M. Reicha *Vacuum* 38 (1988) 527
- [149] G. S. Bales, A. Zangwill *Phys. Rev. Lett.* 63 (1989) 692
- [150] J. E. Palmer, C. V. Thompson, H. I. Smith *J. Appl. Phys.* 62 (1987) 2492
- [151] D. Mademann, L. Raupach, P. Weissbrodt, E. Hacker, U. Kaiser, N. Kaiser *Fraseneus J. Anal. Chem.* 346 (1993) 173
- [152] R. Messier. J. E. Jehoda *J. Appl. Phys.* 58 (1985) 3739