

HIDROGÉNTARTALMÚ AMORF SZILÍCIUM/GERMÁNium MULTIRÉTEG STRUKTURÁLIS STABILITÁSA – I. RÉSZ

Serényi Miklós – MTA TTK MFA
Csík Attila – MTA Atomki, Debrecen

Az anyagtudomány egyik, az utóbbi időben intenzíven kutatott területe a néhány nanométer vastag vékonyrétegek fizikai tulajdonságainak vizsgálata. Bármilyen gyakorlati alkalmazásuk szempontjából alapvető a jó minőségű vékonyrétegek előállítás, de a több hasonló réteget (multiréteget) tartalmazó eszközök hosszú távon kifogástalan működése az összetett szerkezet időbeli stabilitását is megköveteli. A megbízhatóságot alapvetően az anyagban végbemenő diffúziós folyamatok korlátozzák. Jelen írásunkban szeretnénk bemutatni, hogy ezen egyszerű kijelentés mögött egy egész sor, nagy értékű műszeren és berendezésen végzett vizsgálat által feltárt, az eredeti struktúrát megbontó elemi folyamat rejtőzik.

Az amorf anyagok közül az amorf szilícium-germánium (a-SiGe) ötvözet a napelemek számára történő felhasználása kiemelkedően fontos; a Ge-tartalom növelésével a cellák abszorpciós profilja a hosszabb hullámhosszak felé tolható és a hagyományos a-Si napelemeknél nagyobb hatásfok érhető el. Az a-SiGe vékonyrétegek készítésének egyik általánosan elterjedt technológiája a SiGe targetból történő katódporlasztás.¹ A másik lehetőség, hogy 5 nm-nél vékonyabb a-Si és a-Ge rétegekből álló multiréteget (a-Si/Ge) állítanak elő, majd azt hőkezeléssel „összelegyítik”.

Ismeretes, hogy az amorf rétegek számos hibahelet, valamint szabad kötéseket is tartalmaznak, amelyek jelenléte ronthatja azok optikai és elektromos tulajdonságait. Ha a rétegleválasztás során hidrogént építünk az amorf rétegbe, csökkenthetjük a szabad kötések számát és így a leválasztott anyag fizikai paraméterei előnyösen megváltoznak. Az irodalomban főleg a hidrogénezett a-Si (a-Si:H) réteg vizsgálatával kapcsolatosan találunk eredményeket, mivel ez a napelemcellák fő komponense [1]. Ugyanakkor keveset tudunk arról, hogy az a-Si/Ge multirétegben a diffúziós folyamatokat hogyan befolyásolja a hidrogén beépülése, hogyan változik egy ilyen rétegszerkezet termikus stabilitása, élettartama. Összefoglaló jellegű írásunk célja bemutatni a hidrogént tartalmazó a-Si/Ge rendszerek termikus stabilitását és szerkezeti változásait befolyásoló paraméterekkel kapcsolatos kutatási tevékenységünket, amelynek eredménye kulcsfontosságú az eszközök élettartamának előrevetítése szempontjából.

¹ katódporlasztás: a ritkított térben létrehozott önfenntartó kisülés (katódkisülés) során létrejövő pozitív ionok a katódba (*target*) csapódva porlasztják annak felületét; a leporlódott atomok a bevonandó felületre épülnek, a target összetételével azonos kémiai összetételben.

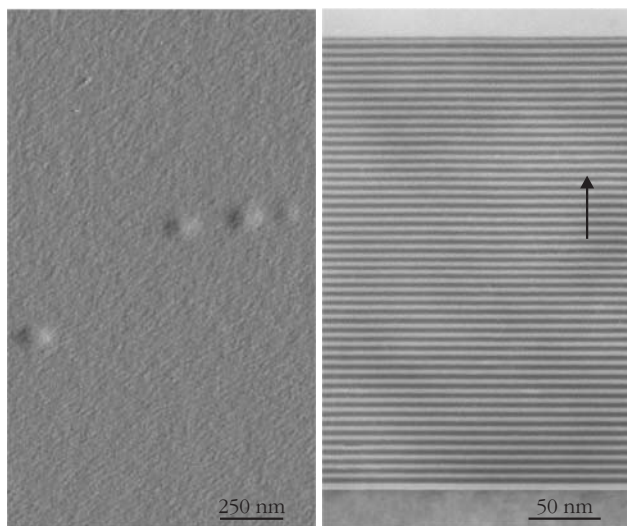
Jelen vizsgálataink előzményének tekinthető az a munka, amelyet a Debreceni Egyetem Szilárdtest Fizikai Tanszékén a hidrogénmentes a-Si/Ge multirétegekkel kapcsolatosan végeztek. A kitűzött vizsgálati cél elsősorban alacsonyszögű röntgendiffrakációs technika alkalmazásával a magnetronos porlasztással előállított sík és éles határátmenetekkel rendelkező Si/Ge multirétegekben hőkezelések hatására történő diffúziós keveredés tanulmányozása volt. A kísérleti eredmények igazolták a korábban kidolgozott nanométeres skálán lejátszódó diffúziós folyamatok leírására szolgáló diszkrét (atomisztikus) modell helyességét [2, 3]. A diffúziós egyútható koncentráció-függésének figyelembevételével igazolható volt a modellszámolások azon eredménye, amely szerint a keveredés során – a folyamat kezdeti szakaszában – a határfelületek elmosódása helyett, azok éles eltolódása figyelhető meg. Az eltolódás oka, hogy a Si-atomok diffúziója nagyságrendekkel gyorsabb a Ge-mátrixban, mint a Ge-atomoké a Si-ban. Ennek következménye, hogy a Ge-atomok a Si-mátrixban csak lassan képesek haladni, míg a határfelület közelében levő Si-atomok gyorsan eloszanak a Ge-ban. Következésképpen, a Si atomi tisztasága megmarad, csupán vékonyodik, míg a Ge egyre inkább feltöltődik Si-atomokkal és SiGe szilárd oldatot alkotva megvastagszik. Az aszimmetrikus diffúziót feltételező modell helyességét kollégáink Auger mélységi profilanalízis segítségével kísérletileg is igazolták [4].

A hidrogén tartalmú a-Si/Ge:H multirétegek

Az amorf rétegeket a hűtött mintatartóra helyezett polírozott szilícium szubsztrátra Si- és Ge-targetból növesztettük úgy, hogy porlasztáshoz nagy tisztaságú argonból és hidrogénből álló keveréket használtunk, amelynek együttes nyomása 2 Pa volt. Az argon gázt precíziós tűszelepen, a hidrogénadalékot pedig 0,4–6,0 ml/perc sebességgel,² digitális áramlásmérővel szabályozott szelepen keresztül juttattuk a vákuumtérbe.

A Si-targeton a 240 W, a Ge-on pedig a 180 W rádiófrekvenciás (RF) teljesítmény 1500 V-os katód feszültséget hozott létre. Mivel a berendezés csupán egy RF forrással rendelkezik, minden egyes réteg növesztése után – az RF generátor teljesítményének visszavétele után – a másik targetre kell átkapcsolni. Így egyszerre csak egy

² A plazma gázösszetételének jellemzésére ml/perc-ben adjuk meg a hidrogén beáramlási sebességét. Tájékoztatóul, az adott beáramlás hatására a hidrogén parciális nyomása a teljes nyomás 0,38–6,12 százaléka.

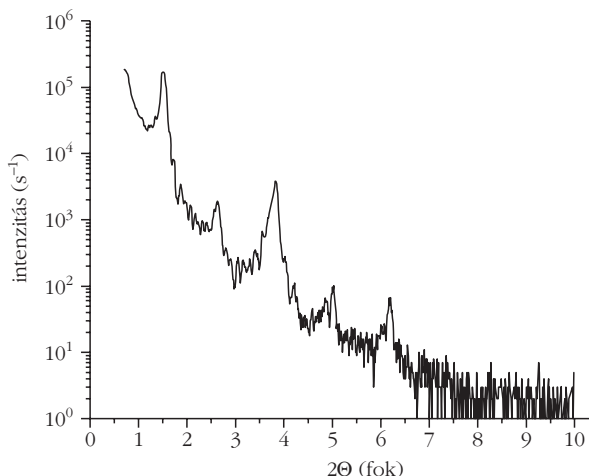


1. ábra. A hőkezeletlen a-Si/Ge:H multirétegek tipikus AFM (RMS = 0,193 nm) és TEM felvételei. A nyíl a minta tetejére mutat, a sötét tartomány a Si-, a világos a Ge-réteg.

target porlad, ezért a két anyag keveredése kizárt. A leválasztott réteg növekedési sebessége a szilícium esetében 6, a germániumnál pedig 13,5 nm/perc volt. Az a-Si/Ge:H rendszer váltakozva 3 nm egyedi rétegvastagságú 50 Ge- és 50 Si-réteget tartalmazott.

Az elkészült minták hőkezelése az MTA Atomki Anyagtudományi Laboratóriumában található hőkezelő kemencében történt, 150–450 °C-os hőmérsékleti tartományban különböző ideig. Az átkristályosodás megelőzése érdekében a kísérleteket alacsony hőmérsékleten (maximum 450 °C) kellett elvégezni, tudomásul véve, hogy ilyen körülmények között a diffúziós folyamatok lefolyása nagyon lassú. A kis diffúziós együtthatók ($\sim 10^{-27}$ m²/s) mérésére multirétegek esetében a már korábban is alkalmazott és az egyik legalkalmasabb módszert, az alacsonyszögű röntgendiffrakciós vizsgálatot alkalmaztuk (Small Angle X-Ray Diffraction, SAXRD). A hőkezelések által létrejövő strukturális változások nyomon követésére atomerő (AFM) és transzmissziós (TEM) mikroszkóp-vizsgálatokat végeztünk a *Cesare Frigeri* által vezetett pármái IMEM labo-

2. ábra. A hőkezeletlen a-Si/Ge multiréteg SAXRD spektruma.



ratóriumban. A TEM energiadiszerzív mikroanalízisre (EDX) is alkalmas, HAADF (High Angle Annular Dark Field) detektorával pedig az atomok tömegszám szerinti szétválasztása végezhető el (a detektor jele a tömegszám négyzetével arányos).

A kísérletek során előállított, hőkezeletlen, 100 rétegből álló a-Si/Ge:H szerkezetek tipikus atomerő mikroszkópos (AFM) és TEM felvételeit az 1. ábrán mutatjuk be. Az AFM felvételen a felületi érdességet jellemző négyzetes középérték, az RMS = 0,193 nm a felvételt kiértékelő szoftver tanúsága szerint. Azokon a mintákon, amelyek nem tartalmaztak hidrogént, a különböző, tetszőleges idejű hőkezelések után (maximum 350 °C) gyakorlatilag az 1. ábrával azonos TEM felvételek készültek. Megállapítható, hogy az éles, sima határátmenetekkel rendelkező szerkezetet egyenletesen vastag rétegek alkotják. A minta felülete sima, a rétegszerkezet nem hullámos, amit az alacsonyszögű röntgendiffrakció is alátámaszt. Amorf rétegek esetén igen ritkán kapunk ötödrendű Bragg-csúcsig mérhető spektrumot (2. ábra), ami a rétegszerkezet kiváló minőségére utal.

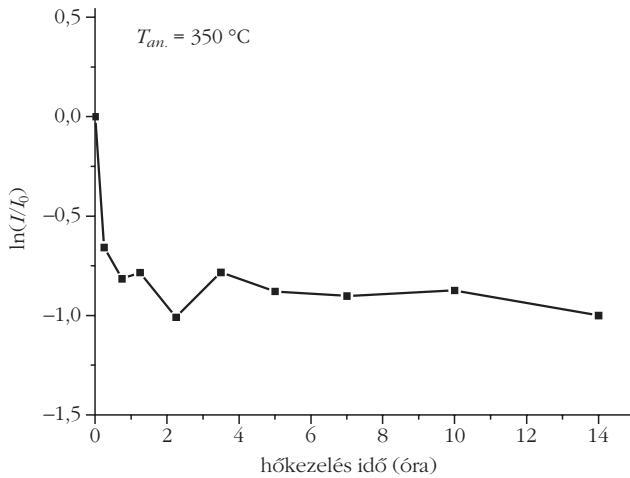
A spektrum Bragg-csúcsainak intenzitása közvetve függ a határfelületek élességétől, és ez alkalmassá teszi a multirétegekben végbemenő diffúziós folyamatok vizsgálatára. Ha a multirétegen belüli éles határfelületeket a diffúziós folyamat elmossa, akkor a kezdetben meglévő nagy elektronsűrűség-különbség csökken; ami a csúcsok intenzitáscsökkenését eredményezi. Tehát a spektrum csúcsainak intenzitását a hőkezelés ideje alatt nyomon követhetjük, következtetni lehet a multirétegekben végbemenő diffúziós folyamatokra. Az elsőrendű Bragg-reflexió intenzitása (I) és a kölcsönös diffúziós együttható (D) kapcsolatát – feltéve, hogy a D független a koncentrációtól – a következő összefüggés írja le [3]:

$$\frac{d}{dt} \ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\frac{8\pi^2}{\lambda} D,$$

ahol λ a multiréteg modulációs hossza (egy Si- és egy Ge-réteg együttes vastagsága), I_0 a mintán mért intenzitás a hőkezelés előtt.

Elsőként a hidrogén nélkül porlasztott multirétegek elsőrendű Bragg-csúcsa intenzitásváltozását vizsgáltuk meg. A vizsgálat 350 °C-on, közvetlenül (*in situ*) a 10 órás hőkezelés közben történt. Ezen idő alatt az elsőrendű csúcs intenzitásváltozásának logaritmusát ábrázolva lényegében nem tapasztalunk változást, azaz a hőkezelés ideje alatt a rétegek között diffúziós keveredés nem történt. Az egymást követő, alacsonyszögű röntgendiffrakciós spektrumokban (itt nem bemutatott) is csak annyi változást látni, hogy a hőkezelés végén az ötödik csúcs eltűnik, amit a szerkezet hőkezelés alatti relaxációjának tulajdoníthatunk.

Ezzel szemben, a hidrogénnel porlasztott minták hasonló hőmérsékleten történt hőkezelése során, az $\ln(I/I_0)$ – idő görbéken lényeges változás figyelhető meg. A 3. ábrán jól látható, hogy az első két hőkezelés alatt az elsőrendű Bragg-csúcs intenzitása jelentő-

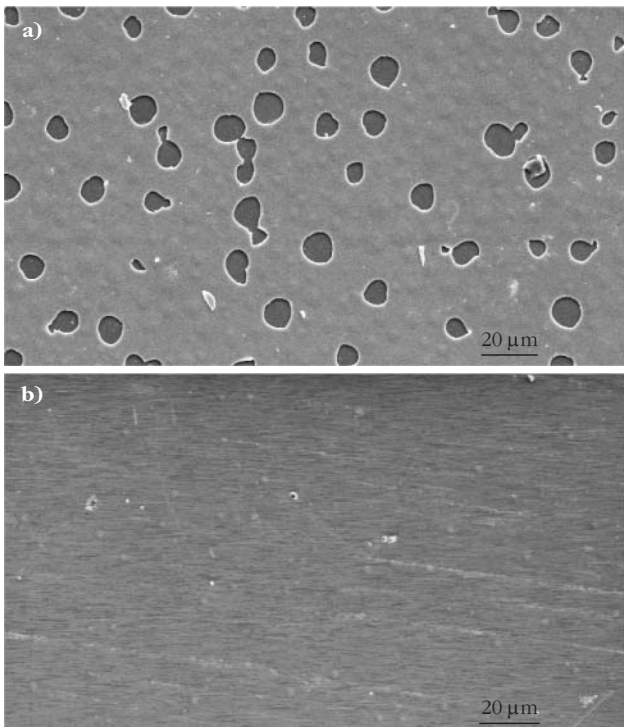


3. ábra. 350 °C-on hőkezelt a-Si/Ge:H multirétegekben az elsőrendű röntgendiffrakciós csúcs időbeni változása. H₂ = 6 ml/perc.

sen csökken. Mivel ezen a hőmérsékleten a nem hidrogénezett mintákban diffúziós keveredést nem tapasztaltunk, az intenzitáscsökkenés a hidrogén jelenlétével hozható kapcsolatba. Feltételezésünk szerint a hőkezelés első órája során megindul a mintába beépült hidrogén egy részének „kiszökése”, ami a határfelületek kis mértékű elmosódását és így a diffrakciós csúcs intenzitásváltozását eredményezi.

A magasabb hőmérsékletű (450 °C) hőkezelések után a minták eredeti sima felülete láthatóan feldurvult, így a további kísérletek előtt alaposabb mikroszkópos vizsgálatokra volt szükség. Azok a minták, amelyek a magasabb, 3 és 6 ml/perc hidrogéntartalom mellett készültek ezen a hőmérsékleten felszakadoztak, felületükön buborékok alakultak ki (4.a ábra). Ez a degra-

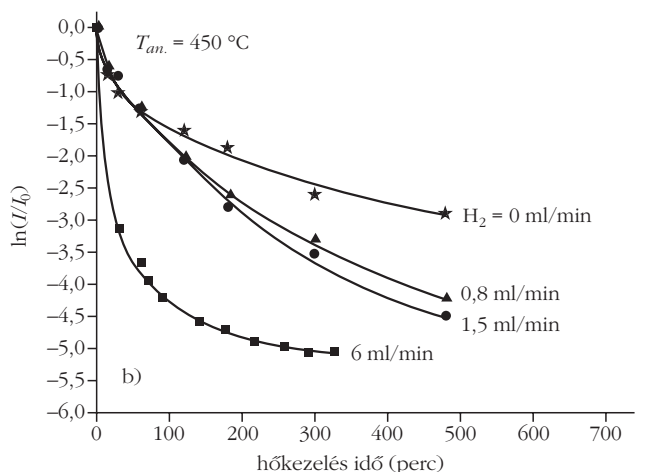
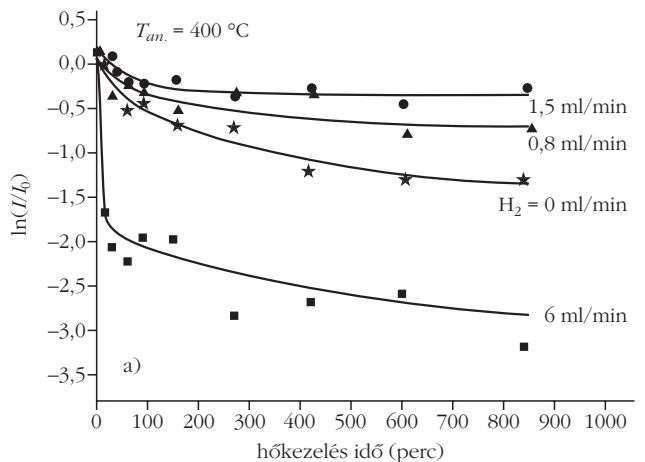
4. ábra. 6 ml/perc (a) és 1,5 ml/perc (b) hidrogént tartalmazó minta SEM képe 8 órás 450 °C-os hőkezelés után.



dáció gyakorlatilag már a 250–450 °C-os hőkezelés első 5 perce után bekövetkezett. A további hőkezelés során ehhez képest jelentősebb változás nem figyelhető meg. Az alacsonyabb 0,8–1,5 ml/perc hidrogént tartalmazó mintáknál a SEM felvételek alapján megállapítottuk, hogy a buborékképződés csak a legmagasabb, a 450 °C-os hőkezelés hatására következik be. 400 °C-on a minta felülete, a kismértékű buborékképződéstől eltekintve, sokáig sima marad (egyes mintáknál 5–6 órás hőkezelés után is), a réteg felszakadozása egyáltalán nem volt megfigyelhető (4.b ábra).

A magas H-tartalom, vagy a magas hőkezelési hőmérséklet hatására a multiréteg hidrogéntartalma felszabadul; a felület felhólyagosodik, buborékok alakulnak ki. Ezek a buborékok a további, intenzív növekedésük során „felrobbannak”, helyükön piciny kráterek keletkeznek. Meglepő, hogy a felület degradációja ellenére, a hőkezelés közben elvégezett *in-situ* SAXRD mérések (5. ábra), valamint a hőkezelés után készített TEM felvételek azt mutatják, hogy a minta „épen maradt része” megőrzi réteges szerkezetét! Mivel a minta felületének sérülése a röntgendiffrakciós mérések során jelentős bizonytalanságot eredményez, a diffúziós kinetikára vonatkozóan számszerű következtetéseket levonni nem tudunk; viszont az $\ln(I/I_0)$ görbék lefutása kvalitatív módon összehasonlítható.

5. ábra. a) 400 °C és b) 450 °C-on hőkezelt a-Si/Ge:H multirétegekben az elsőrendű röntgendiffrakciós csúcs időbeni változása.



A 5. ábrán bemutatott röntgendiffrakciós eredményeket vizsgálva azt mondhatjuk, hogy a hidrogén távozása a mintából a felületi degradáción túl, befolyással van a diffúziós keveredésre is. A 400 °C-os hőkezeléseknél mért $\ln(I/I_0)$ görbék meredekebb esése a multiréteg gyorsabb degradálódására utal (vesd össze 3. ábrával), míg az alacsonyabb hidrogéntartalmú mintáknál ($H_2 = 0,8; 1,5$ ml/perc) ez a degradáció lassabbnak adódik, sőt azt is mondhatjuk, hogy a hidrogénmentes ($H_2 = 0$) mintánál is lassabb. Ugyanakkor a 450 °C-on végzett hőkezelés esetén mért diffrakciós görbék lefutási jellege arra is utal, hogy a rétegszerkezet degradálódása valamennyi hidrogéntartalmú mintánál felgyorsul.

A hidrogén beépülése jelentősen csökkenti a belső feszültségből adódó szabad kötések (*dangling bond*) számát. Feltételezhetjük tehát, hogy a hidrogén, amíg a mintában van, passzíváló hatása miatt lassítja a diffúziót, de távozásával (450 °C) a több szabad kötés és szerkezeti hiba miatt a hidrogénezett minták termikus stabilitása gyengébb lesz a hidrogénmentes mintákéhoz képest. Az alacsony hidrogéntartalmú minták 400 °C-on végzett hőkezelése során felvett $\ln(I/I_0)$ görbék tekintve megállapíthatjuk, hogy a hidrogén jelenléte, a Si/Ge multirétegekben a felszakadt kötések szá-

mának csökkentése révén, lassítja a két anyag diffúziós keveredését. Az 1,5 ml/perc adalékolásnál nagyobb H-koncentráció egyben minőségi változást is jelent: az oldott, rácsközi (*intersticiális*) hidrogénfelesleg diffúziója során bontja a gyenge Si-Si kötések, így a multiréteg degradációja felgyorsul. Magasabb hőmérsékleten a szabad gyökök és a felszakadt kötések számának növekedésével megnyílnak a diffúziós utak, ezzel a két anyag keveredése jelentősen megnő.

A röntgendiffrakciós vizsgálatok néhány, az eredeti Si/Ge struktúrát megváltoztató fizikai folyamat részletére világítottak rá. Adósak maradtunk egy sokakat izgató kérdés megválaszolásával, ami azzal függ össze, hogy a porlasztási folyamat során a hidrogén beáramlási sebessége ésszerű határok között tetszőlegesen választható. A minták első látásra azonosnak tűnnek, de mennyi hidrogént sikerült ténylegesen a multirétegbe beépíteni?

Irodalom

1. J. Kanicki: *Optoelectronic devices*. Artech, London, 1991.
2. Csik A.: Multirétegek mint speciális nanostruktúrák. *Fizikai Szemle* 53 (2003) 207.
3. Beke D., Erdélyi Z., Langer G.: Keveredés nanoskálán. *Fizikai Szemle* 66 (2006) 258; <http://www.wold.kfki.hu/fszemle/archivum/fsz0608/FizSzem-200608.pdf>

ÖTVEN ÉVES AZ ELSŐ MAGYAR LÉZER

Csillag László
KFKI

Maiman [1] 1960 augusztusában adta hírül a *Nature* folyóiratban az első, 694 nm-es vörös fényimpulzusokat sugárzó rubin lézer¹ sikeres megvalósítását, Javan, Bennett és Herriott [2] 1961. februárban a *Physical Review Letters*ben közölte a folytonos üzemű, 1,15 µm infravörös hullámhosszon sugárzó hélium-neon gázlézer elkészítését.

A mi számunkra 1963. december 6-a lett jelentős dátum, e napon kezdett működni hazánkban az első hazai lézer: az utóbbihoz hasonló infravörös fényű, folytonos üzemű He-Ne gázlézer.

Az első lépést kétségtelenül Marx György tette meg, amikor 1961 nyarán felkért arra, hogy sürgősen fordítsam le magyarra A. L. Schawlow cikkét az optikai maserekről, amely a *Scientific American* 1961. júniusi számában jelent meg. Ezt a cikket a *Fizikai Szemle* 1961. szeptemberi számában már le is közölte

[3]. A nagyszerűen megírt cikk szinte minden fontosat leírt a lézerek működéséről és alkalmazási lehetőségeiről (szerzője később Nobel-díjat kapott lézerspektroszkópiai munkásságáért), ma is érdemes elolvasni.

További előrelépést jelentett, hogy a Központi Fizikai Kutató Intézet (KFKI) két kutatócsoportja – egyik az optikai spektroszkópia, másik a fizikai optika területén dolgozott – élénken érdeklődni kezdett a téma iránt. Az előbbi csoport korábban Mátrai Tibor vezetése alatt komoly tapasztalatokat szerzett az atom- és molekulaszpektrumok kísérleti és elméleti vizsgálatában, az utóbbi Jánossy Lajosnak a fény természetével kapcsolatos kutatásaihoz kapcsolódó kísérleti munkákat végezte Náray Zsolt vezetése alatt, jelentős optikai mérés-technikai és elméleti felkészüléssel és eszközparkkal. A lézerek működésének elvi alapjairól, a lézertípusokról és ezek alkalmazási lehetőségeiről Bakos József kollégámmal előadást tartottunk az Eötvös Loránd Fizikai Társulatban 1963. május 13-án és 20-án; mindkét előadás még abban az évben megjelent a *Fizikai Szemlé*ben [4, 5].

Az előtanulmányok alapján világossá vált, hogy mindkét lézertípus elkészítésére megvannak a tudományos feltételek. A rubin lézernél a mechanikai alkatrészeket és a tápegységet a KFKI-ban el tudják készíteni, de megfelelő rubinkristályt és hozzá való tükröket, vala-

¹ Kezdetben az optikai maser elnevezést használták utalva arra, hogy a mikrohullámok tartományában sugárzó, az 1954-ben felfedezett maser elve alapján, de az optikai tartományban működő eszközről van szó. (A MASER betűszót a Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation kifejezés szavainak első betűiből alkották.) Később a nemzetközi irodalomban általánossá vált a LASER betűszó, ahol a első betű a „light”-ra utal. Hazánkban kezdetben a laser, lázer, lézer szavakat egyaránt használták, de később a lézer elnevezés vált általánossá – bár vannak, akik ma is ragaszkodnak a laser írásmódhoz.