

A fedélzeten található négyből egy sajnos felmondta a szolgálatot 2012 nyarán, egy további pedig idén májusban hibásodott meg, így az űreszköz alkalmatlanná vált a nagy pontosságú fényességmérés folytatására. A NASA szakemberei többszöri kísérletet tesznek a hiba kijavítására, illetve alternatív megfigyelési stratégiák kidolgozása is folyamatban van.

A Kepler már eddigi eredményeivel is beírta magát a következő generációk tankönyveibe. Reméljük, hogy ez a folyamat a technikai problémák megoldása

után folytatódhat, a közérdeklődésre számot tartó eredményekről pedig időről időre a *Fizikai Szemle* hasábjain is beszámolunk.

Irodalom

NASA Science News 2011.12.20.

NASA Kepler News 2013.02.20.

S. Charpinet, G. Fontaine, P. Brassard és mtsai., *Nature* 480 (2011) 496–499.

F. Fressin, G. Torres, D. Charbonneau és mtsai., *Astrophysical Journal* 766 (2013) 81.

HIDROGÉNTARTALMÚ AMORF SZILÍCIUM/GERMÁNÍUM MULTIRÉTEG STRUKTURÁLIS STABILITÁSA – II. RÉSZ

Serényi Miklós – MTA TTK MFA

Csík Attila – MTA Atomki, Debrecen

Írásunk első részében röntgendiffrakciós kísérleti eredményekre alapozva ismertettük, hogyan befolyásolja a hidrogén a Si és Ge vékonyrétegekben a különböző atomok diffúziós viselkedését. A továbbiakban a hidrogéntartalom, valamint a H-Si és a H-Ge kötési állapotok meghatározására irányult mikroszkópos, ionszórásos és infravörös spektroszkópiai vizsgálataink eredményeit mutatjuk be.

Mikroszkópos vizsgálatok

A minták egyik csoportját tekintve (400 °C, H₂ = 0,8 és 1,5 ml/perc) megállapítottuk, hogy a hőkezelések során a minta felületén csak csekély mértékben figyelhetünk meg buborékképződést; a diffúziós keveredés kinetikája lassabb a hidrogénmentes mintákhoz viszonyítva. Magasabb hőmérsékleten történő hőkezelés hatására a multiréteg hidrogéntartalma felszabadul, felülete felhólyagosodik (mint a piskótatészta), a leválasztott réteg tönkremegy.

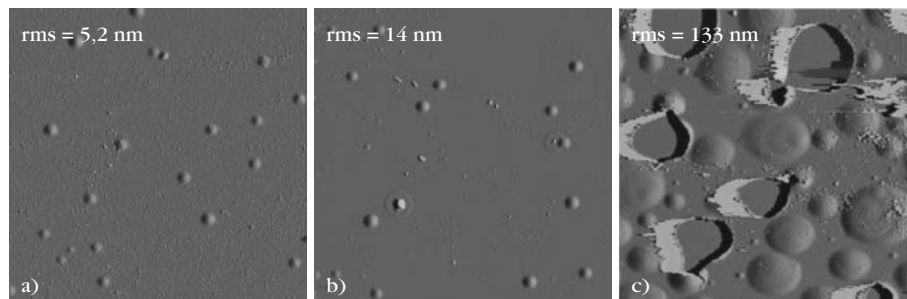
A növesztés, majd az azt követő hőkezelés paramétereit illetően határvonalat szükséges húznunk: a maximum 1,5 ml/perc hidrogéntartalmú plazmával katódporlasztott multirétegek 400 °C-ig hőkezelhetők úgy, hogy a szerkezet megőrzi termikus stabilitását. Azokon a mintákon, ahol a felület felhólyagosodása figyelhető meg, a diffrakciós vizsgálatokból kvalitatív következtetést nem tudunk levonni. Célszerűnek látszik a felület morfológiai változását (buborék-, illetve kráterképződés) AFM és TEM segítségével megvizsgálni.

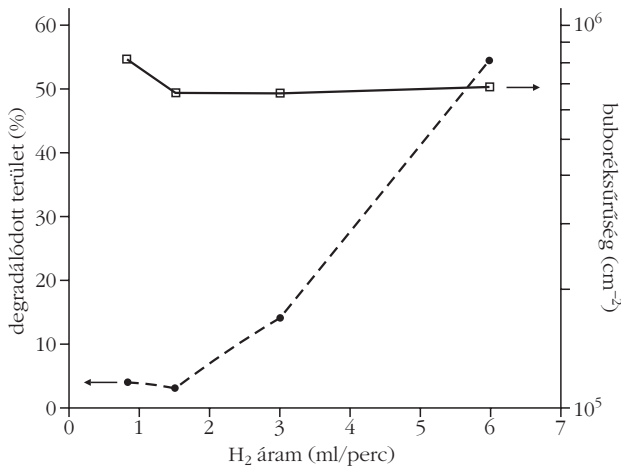
Példaként néhány hőkezelt a-Si/Ge:H multiréteg 50×50 μm² felületéről készült AFM felvételt a 6. ábrán láthatunk.

Az AFM felvételek készítésére használt berendezés lehetővé tette a felvételeken látható jellegzetes alakzatok méreteinek statisztikus kiértékelését. Azt a megállapításunkat, hogy a felületi elváltozások – buborékok, kráterek – mértéke arányos a porlasztáshoz használt gázkeverékbe történő H₂ áramlás sebességével, a 7. ábrával illusztrálhatjuk. A 400 °C feletti hőmérsékleten hőkezelt minták degradált felülete a teljes felület több mint felét teszi ki, ha a H₂ beáramlás sebessége 6 ml/perc, azaz a plazma hidrogéntartalma meghaladja a 6%-ot. A jelentős mennyiségű hidrogén ellenére éles, sima határatmenetekkel rendelkező szerkezet növeszthető szobahőmérsékleti körülmények között. A nagy mennyiségű hidrogént tartalmazó rétegek AFM vizsgálata egy érdekes eredménnyel is szolgált: a felületi elváltozások – buborékok, kráterek – egységnyi területre eső száma (sűrűsége) független a hidrogén mennyiségétől, értéke 6–8·10⁵ cm⁻².

Érdeemes bemutatni a buborékok és egy kráter AFM szoftvere által analizált képét. A 8. ábra a 450 °C-on,

6. ábra. A hőkezelt multirétegekről készült AFM felvétel különböző hidrogén beáramlási sebesség, valamint hőkezelési hőmérséklet mellett: a) H₂ = 0,8 ml/perc és 350 °C; b) H₂ = 1,5 ml/perc és 400 °C; c) H₂ = 6 ml/perc és 450 °C. Az AFM felvételeken a felületi érdességet jellemző négyzetes középérték, az RMS van feltüntetve.



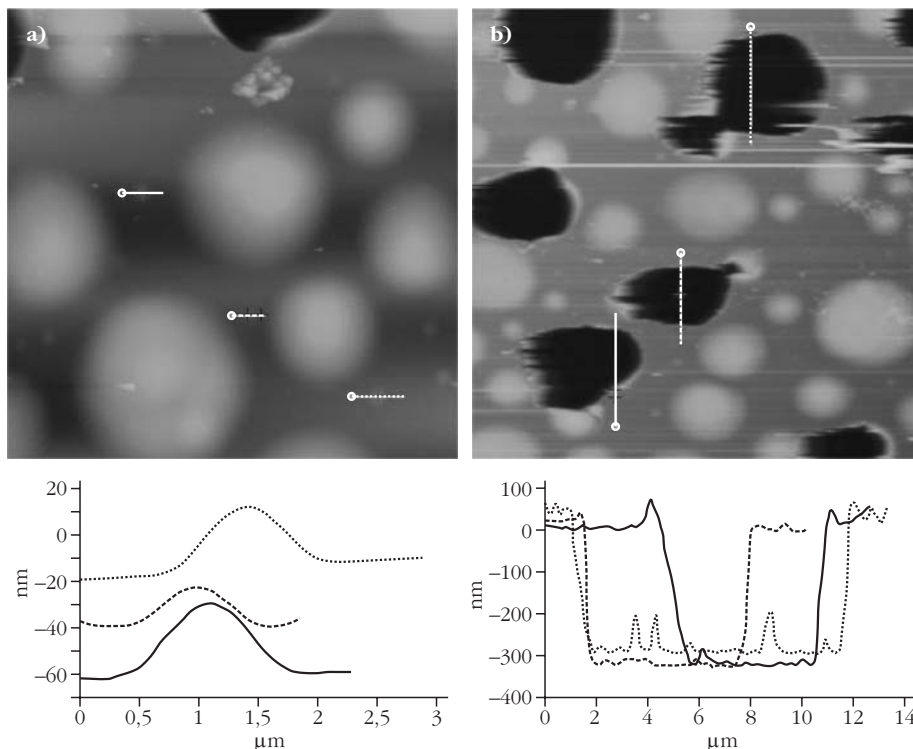


7. ábra. A degradálódott felület nagysága és a buboréksűrűség a növesztésnél használt hidrogénáramlás függvényében.

5 óráig hőkezelt minta ($H_2 = 6 \text{ ml/min}$) $25 \times 25 \mu\text{m}^2$ -os részletét mutatja be. A 300 nm mély (ez az eredeti multiréteg vastagsága) kráter alján jól látszik a szubsztrát sík felülete.

A rétegek degradációja ellenére a hőkezelés közben elvégezhető *in-situ* SAXRD mérések (5. ábra) arra utaltak, hogy a degradáció és diffúzió ellenére a minta megőrzi réteges szerkezetét. Az 9. ábrán a 350 °C-os hőkezelésnek kitett, 6 ml/perc hidrogénáramban porlasztott minta HAADF felvétele látható. Megfigyelhető, hogy a Si- és Ge-rétegek a hőkezelés után is jól elkülönülnek egymástól, az energiaszelektív EDX detektor Ge jele határozottabb amplitúdójú periodicitást mutat a Si jelhez képest. Az 5. és 9. ábrák eredményeinek össze-

8. ábra. 450 °C-on, 5 órán keresztül hőkezelt minta. a) buborékok és b) egy kráter az AFM szoftverrel, a világos vonalak mentén analizált képe.

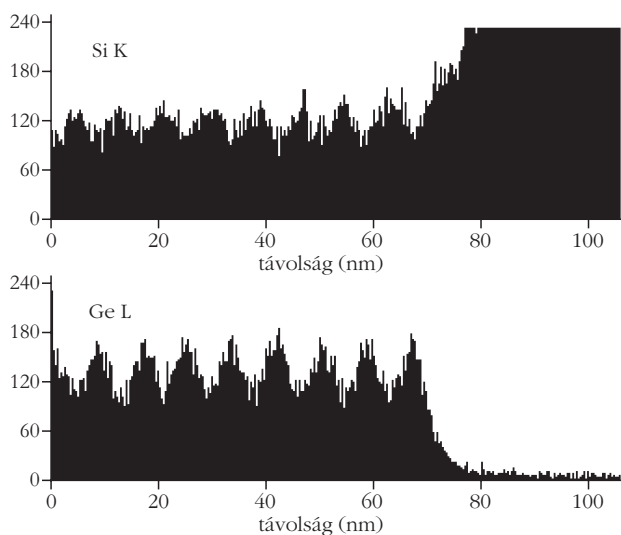
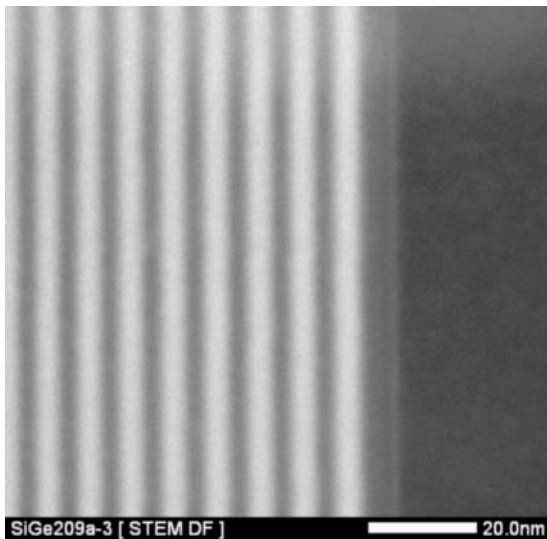


vetéséből választ kaphatunk a hidrogén szerepére a diffúziós mechanizmusban. A hidrogén jelenléte az a-Si/Ge:H multirétegben a felszakadt kötések számának csökkentése révén lassítja a két anyag diffúziós keveredését és a korábban bemutatott [3] aszimmetrikus diffúziót feltételező modellnek megfelelően a Ge-atomok gyakorlatilag nem képesek behatolni a Si-mátrixba, míg a határfelület közelében levő Si-atomok könnyebben bediffundálnak a Ge-rétegbe.

Az irodalmi adatok alapján valószínűsíthető, hogy a hőkezelés termikus energiájának hatására először a Ge-H kötések szakadnak fel, mivel kötési energiájuk kisebb, mint a Si-H kötésé (2,99 eV szemben a 3,29 eV-tal). További energiajárulékot adhat a termikusan gerjesztett töltéshordozó párok rekombinációja, ami a rétegszerkezet inhomogén tilossáv-eloszlásának minimumhelyein valószínű. Ha feltételezzük, hogy a H-eloszlás a rétegszerkezetben a hőkezelés elején inhomogénné válik, akkor több H-kötés felszabadulására számíthatunk a gázkepződés környezetében, tekintve, hogy a kisebb H-tartalmú tartományokban a tiltott sáv is kisebb. Ez az összetett mechanizmus lehet a magyarázata az intenzív H_2 buborékképződésnek, amivel kapcsolatban több kísérleti evidenciát az infravörös abszorpció (IR) mérés ad.

A hidrogéntartalom meghatározása

A hidrogéntartalmú plazmában növesztett rétegek – a porlasztáshoz használt gázkeverék hidrogéntartalmától függetlenül – sima, tükrös felületű, jól tapadó rétegek. A hidrogén tényleges beépüléséről először csak közvetett módon bizonyosodhattunk meg. Ezek közül az első a galvanomágneses mérések eredménye volt, ami bebizonyította, hogy a magasabb hidrogéntartalmú SiGe-ötvözet vezetőképessége kisebb. Ebből azt a következtetést vonhattuk le, hogy a H-atomok passzíválják a szabad kötések egy részét [5]. Sokáig nem sikerült igazolni azt, hogy ténylegesen mennyi, és a hidrogén beáramlásával arányos mennyiség építhető-e be a gázkeverékben történő porlasztással. Ez a magyarázata annak, hogy egy réteg H-tartalmának jellemzésére a gázáram sebességének ml/perc-ben mért mérőszámát használtuk. 2010-ben N. Q. Khanb (MFA) a He⁺ rugalmas ütköztetése által kilökött hidrogénatomok számát ERD (*Elastic Re-*

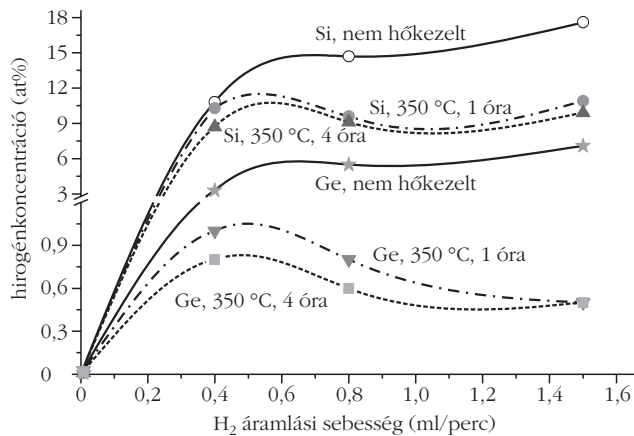


9. ábra. 350 °C-on hőkezelt a-Si/Ge:H multiréteg ($H_2 = 6$ ml/perc). HAADF kép (fölül), a Si-substrát a kép jobb oldalán látható. Alul az EDX vonal menti analízis a bemutatott részleten, fent a Si, alatta a Ge.

coil Detection) spektrum mérésével határozta meg [6]. Az erre a célra porlasztott, 40 nm vastag szilícium- és Ge-rétegekben a beépült hidrogéntartalmat a porlasztáshoz használt argon alapú gázkeverék H_2 gázáramának függvényében a 10. ábrán mutatjuk be. Látható, hogy a ténylegesen beépült H-tartalom monoton nő és 0,8 ml/perc áram érték után erősen telítődő jellegű mutat. Ebből azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a korábban leírt katódporlasztási technológia – csupán a plazma hidrogéntartalmának növelésével – nem alkalmas több hidrogén bevitelére.

A Ge-rétegek a hőkezelés hatására jelentősen több H-t veszítenek, mint a Si-réteg: a hidrogéntartalom 5,5%-ról 0,8% atomi százalékra csökken, míg a Si-nál ez a változás csupán a hőkezeletlen tartalom 35%-a. Ez annak tulajdonítható, hogy a hőkezelés termikus energiájának hatására a Ge-H kötések könnyebben szakadnak fel, mivel kötési energiájuk kisebb, mint a Si-H kötésé.

Érdekes megfigyelni, hogy azonos porlasztási körülmények több hidrogén beépülését eredményezik a



10. ábra. Si- és Ge-réteg hidrogéntartalma a porlasztáshoz használt H_2 gázáram függvényében.

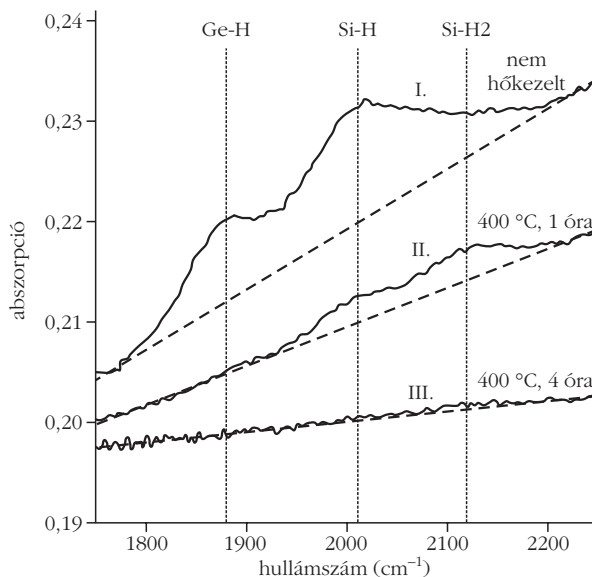
Si-ba a Ge-hoz képest. Ennek magyarázata, hogy a mintakészítés alatt diffúziójuk során a H-atomok a gyenge Si-Si kötések bonthatók, ezáltal növekszik a telítetlen kötések száma. Ugyanez a mechanizmus a Ge-ban nem játszik jelentős szerepet; az amorf mátrixban a nagyobb Ge-atomok egymáshoz közelebb helyezkednek el, ezért a H-atomok rácsközi diffúziója nem bontja a Ge-Ge kötések.

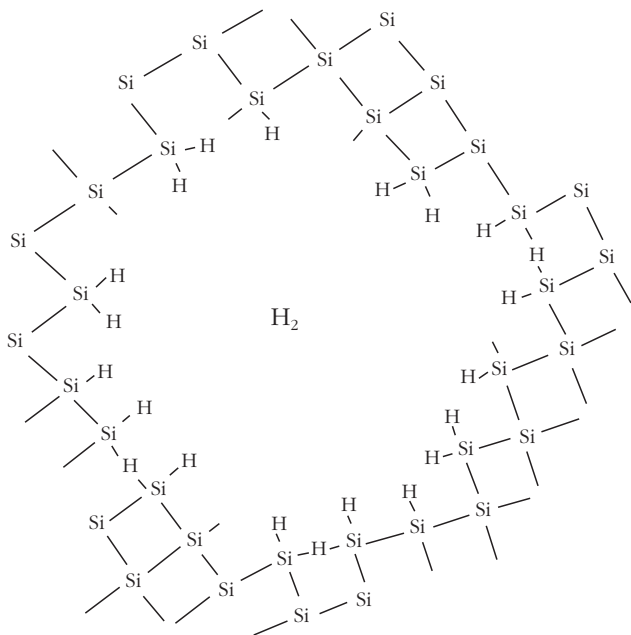
Infravörös spektroszkópia alkalmazása

A 11. ábra egy a-Si/Ge:H multiréteg tipikus IR abszorbancia spektrumát mutatja be a hullámszám függvényében. A spektrumok a 0,8 ml/perc H_2 áramlási sebességgel növesztett mintákhoz tartoznak: a I. spektrum hőkezelés nélküli, a II. 400 °C-on 1 órá, míg a III. 4 órá keresztül hőkezelt minta.

A I. spektrumnak két csúcsa 1880 és a 2010 cm^{-1} hullámszámmal jellemezhető, ezek az H-Ge, illetve H-Si monohidrid kötések abszorpciós vonalai. A

11. ábra. Amorf Si/Ge:H multiréteg tipikus IR abszorbancia spektruma.





12. ábra. Lehetséges kötési konfigurációk sematikus ábrája.

spektrum alakja jelzi, hogy a Si-H csúcs több elnyelési vonal szuperpozíciója, a mellékmaximum körülbelül 2140 cm^{-1} -nél van. Az irodalom szerint a 2100 cm^{-1} elnyelési vonal $(\text{Si-H}_2)_n$ polihidridek jelenlétére, továbbá a hidridek oxigén által szennyezett komplexére utal. Ez utóbbi szennyeződés a porlasztó vákuumrendszeréből származik [7]. A Ge-H csúcs magasabb hullámhosszú oldalán a Ge polihidrid csúcs nem azonosítható. A II. spektrum 2140 cm^{-1} -nél található csúcsa a Si-H₂ kötések abszorpciójának tulajdonítható. A H-koncentráció hőkezelés hatására létrejövő változása nyomon követhető az ábráról, ugyanis az abszorpciós csúcs magassága (pontosabban az általa lefedett terület) arányos a kötések koncentrációjával. Hőkezelés hatására a 1880 és a 2010 cm^{-1} hullámszámú H-Ge, illetve H-Si monohidrid kötések száma csökken, a négyórás hőkezelés után gyakorlatilag eltűnik. Ez a következtetés összecseng az ERD mérés eredményével, de az IR abszorpciós mérés többtinformációt is hordoz: a hőkezelés hatására H-Si-H kötések (di-hidrid) száma a hőkezelés első fázisában átmenetileg jelentősen növekszik úgy, hogy a tényleges H atomi koncentráció csökken.

Az IR mérés alapján a buborékképződés mechanizmusára modellt alkothatunk. Feltételezhetjük, hogy a H-Si, továbbá a kötésben nem lévő H a hőkezelés hatására a mikro- és nanoüregek falán és a háttérfelületeknél dúsul fel, hiszen itt a „-Si-” gyökök előfordulása valószínűbb (12. ábra). További energiajűlékot adhat a termikusan gerjesztett töltéshordozó párok rekombinációja, ami a rétegszerkezet inhomogén tilossáv-eloszlásának minimumhelyein valószínű. Ha feltételezzük, hogy a H-eloszlás a rétegszerkezetben a hőkezelés elején inhomogénné válik, akkor több hidrogénkötés felszabadulására számíthatunk a gázképződés környezetében, tekintve, hogy a kisebb H-tartalmú tartományokban a *tilos*

sáv is kisebb. Ez az oka a H utánpótlásának, vagy – másképp fogalmazva – elegendő hidrogén gyűlhet össze az üregek környezetében. Ez az összetett mechanizmus lehet a magyarázata az intenzív buborékképződésnek: a hőkezelés hatására a H energetikailag kedvezőbb molekuláris állapotba kerül, mert a H-Si-H kötések energiája nagyobb, mint a két hidrogén molekula és a Si-Si kötési energiája együttesen. Ha az üreg hidrogén gázzal akkumulálódik, akkor melegítés hatására nyomása megnő, buborék keletkezik. A további növekedés pedig a már jól ismert kráterek kialakulásához vezet.

Amint láttuk, a magasabb hőmérsékleten történő hőkezelés hatására a multiréteg hidrogéntartalma felszabadul, felülete felhólyagosodik, a leválasztott réteg tönkremegy. A jelenséget látva felmerül, hogy a folyamat hasznosítható rétegleválasztás-technológiai (*Smart-Cut*ként ismert) lépésként [8]. Szilícium alapú szerkezetek szigetelő rétegre történő integrálásának (*Silicon On Insulator*, SOI) ismert eljárása a H⁺ implantációját alkalmazza. A hőkezelés előtt a rétegszerkezetre szigetelő vagy oxidréteggel bevont szilíciumszeletet (direkt vagy köztes réteg segítségével) kötve, megfelelő hőkezelés után, a porlasztott szerkezet egy másik hordozóra vihető át. Így lehetne a szélsőséges porlasztási paraméterek hatására létrejött folyamatokat igényes technológiai lépéssé tenni.

Írásunk a klasszikus vékonyréteg-technológiával készíthető napelemek élettartam-problémájának természetes határait vizsgálta a fizika, az anyagtudomány eszközeivel. Megpróbáltuk megkeresni a határokat, amelyeken belül stabil a-SiGe:H alapanyagú rétegek, illetve szerkezetek készíthetők. Reméljük, hogy sikerült érzékeltetni az olvasóval egy ilyen és hasonló probléma összetettségét. Ezek után a megfelelő piskótatészta receptjére is más szemmel nézhetünk, amelyben ugyan kevés vizsgálat, de rengeteg konyhai tapasztalat van felhalmozva. És mindig vannak jobb receptek.

Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönetüket fejezik ki *Beke Dezső*, *Gyulai József*, *Nqwen Khanb*, *Janckóné Rózsa Mária* kollégáknak a munkák során nyújtott támogatásukért és segítségükért, *C. Frigerinek*, *L. Nasinak* a TEM, AFM felvételekért. A kutatás egy része a TAMOP 4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0036 pályázat támogatásával valósult meg.

Irodalom

- A. Csik, G. A. Langer, et al., *J. Applied Physics* 89/1 (2001) 804; http://jap.aip.org/resource/1/japiau/v89/i1/p804_s1?isAuthorized=no
- M. Serényi, J. Betko, et al., *Microelectronics Reliability* 45/7-8 (2005) 1252; <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026271405000648>
- N. Q. Khánh, M. Serényi, A. Csik, C. Frigeri, *Vacuum* 86 (2012) 711; <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0042207X11002971>
- M. Serényi, C. Frigeri, et al., *Nanoscale Research Letters* 8 (2013) 84; <http://www.nanoscalereslett.com/content/8/1/84>
- G. Taraschi, Z. Y. Cheng, et al.: Relaxed SiGe on insulator fabricated via wafer bonding and layer transfer: etch-back and smart-cut alternatives; <http://sauvignon.mit.edu/fitz/papers/2001/Gianni-ECS-2001-Conf.pdf>