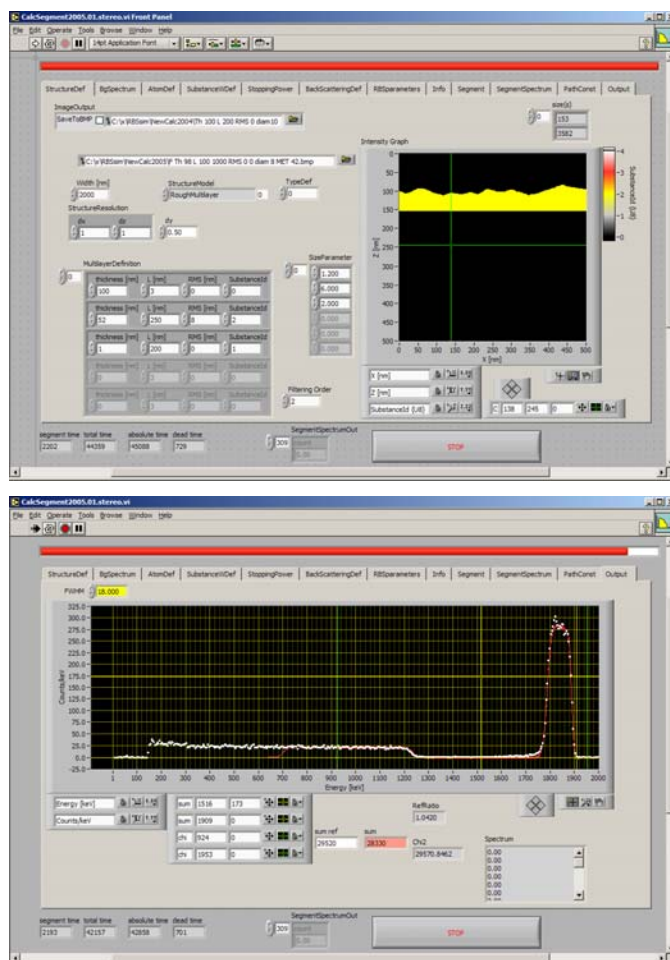


1. RBSsim szoftver: virtuális RBS kísérlet

Elkészítettünk egy tetszőleges felületi topográfiát és nanoszerkezetet mutató, tetszőleges anyagú mintán végzett RBS mérés során előálló spektrumok kiszámítására alkalmas számítógépes szoftvert. Az így előállt „virtuális RBS berendezés” (RBSsim) erőssége, hogy nem ütközik a szokásos spektrumszimulációs szoftverek legfőbb korlátjába, vagyis a réteg abszolút egyenletességének feltételébe. Szoftverünk korrekten kezeli a felületi durvaság, a porozitás, a voidok és precipitátumok eseteit.

A projekt futamideje során a szoftver fokozatosan fejlődött a határfelületi durvasággal jellemzett egyatomos rétegek rendszerétől a valódi három dimenziós nanoszerkezeteken át a tetszőleges kémiai összetételű és geometriai szerkezetű rétegek RBS-spektrumainak számításáig, az egyes elemek izotópjait is figyelembe véve. A szimulációs szoftvert „körülvettük” a rétegszerkezetek matematikai modelljeit generáló szoftverelemekkel, melyek felületi durvaságot, voidokat, precipitációkat helyeznek el a rétegben előírt geometriai és statisztikai jellemzőkkel, bizonyos esetekben a rétegépítés jellegzetességeit is követik (irányérzékeny vagy diffúzív rétegvastagodás) illetve makroszkopikus szerkezeteket (cseppek, a mikroelektronikában jellegzetes felületi szerkezetek, stb.) helyeznek el a felszínen.



1. ábra. A virtuális RBS berendezés egyik adatbeviteli és kimeneti rétegének tipikus megjelenése

A virtuális RBS berendezésben, a debreceni kísérleti fejlesztést követve, utóbb két detektort alkalmaztunk, miáltal még egyértelműbben tudtuk különválasztani a

spektrumok geometriai eredetű jellegzetességeit a kémiai összetétel változásától származóktól.

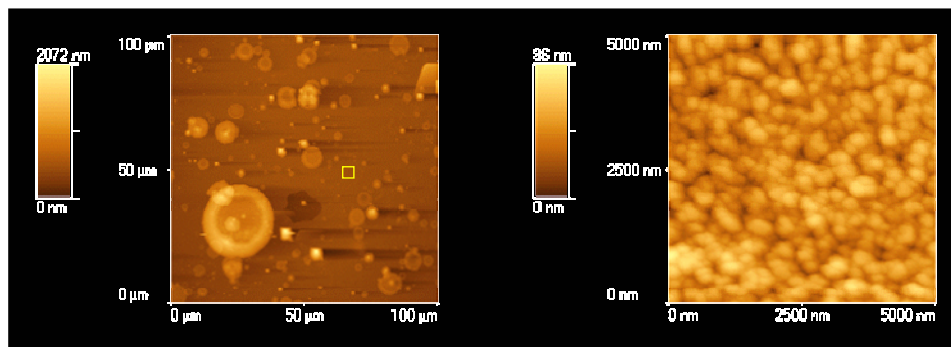
Az RBSsim szoftver hiányossága, hogy nem veszi figyelembe a többszörös szórás és a stragglings hatását, ez azonban a szoftver legfőbb alkalmazási területén, a leginkább felszín-közeli rétegekből érkező spektrális jelek analízisében nem jelent gátat. Szoftverünk az eddig elérhetőnél pontosabb spektrumalakot számol olyan esetekben is, amikor a visszaszórt részecskék detektálásának iránya laposabb szögben van, mint a felszín mikroszkopikus értelemben vett érintői. Az eddig kezelt gyakorlati esetekben a szoftverrel igen jó spektrumillesztéseket sikerült készíteni.

A szoftvert több szinten, az adatábrázolás és adatfeldolgozás aktuálisan alkalmasabb platformját választva LabVIEW alkalmazásfejlesztő rendszerben és C++ nyelven készítettük el. A szimuláció során a szoftver folytonosan ellenőrzi és jellemzi a spektrum illeszkedését az előre megadott, valódi RBS mérésből származó adatsorra.

2. Nanoszerkezetes felszínek vizsgálata pásztázó fókuszált ionnyalábbal

2.1. Lézeres elgőzölögtetéssel készített $Si_{1-x}Ge_x$ vékonyréteg analízise

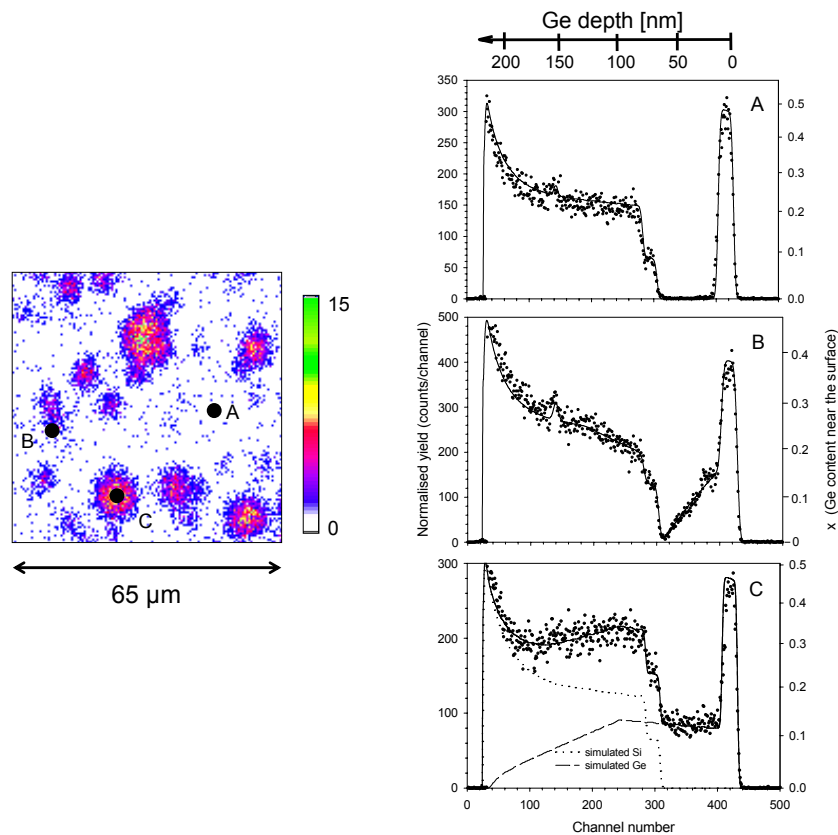
Impulzuslézeres elgőzölögtetéssel (PLD) épített $Si_{1-x}Ge_x$ vékonyréteget jellemeztünk RBS mikroszondával. A felszínről készült tipikus AFM képeket a 2. ábra mutatja. A Ge elemterképek alapján meghatározhatók azok a helyek, ahol a PLD melléktermékeként jelentkező cseppek jelenlétére kell számítanunk, valamint azok a területek, ahol csak a ténylegesen készíteni kívánt plazmából kondenzált vékonyréteg található (3. ábra).



2. ábra. Impulzuslézeres elgőzölögtetéssel (PLD) épített $Si_{1-x}Ge_x$ vékonyréteg atomierő-mikroszkópos képe. A jobb oldali ábra a bal oldalon megjelölt területről készült nagyítás.

A kiválasztott cseppmentes helyen pontspektrumot mérve a vékonyrétegről kapott jelet az RBSsim szoftverrel elemeztük, és a szimulált görbét a mérési adatokra illetve meghatároztuk a SiGe vékonyréteg összetételét, érdességének mértékét és laterális léptékét. Megjegyzendő, hogy az utóbbi paraméter fontosságát a szakirodalmi közlések eddig vagy lebecsülték, vagy a kísérleti feltételeket korlátozták úgy, hogy ez a paraméter ne befolyásolhassa a méréseket.

A cseppek és cseppmentes területek analízisével kimutattuk a vékonyréteg összetételének szisztematikus megváltozását az eredeti target összetételéhez viszonyítva, és hipotézist állítottunk fel a cseppek keletkezésének és leválasztásának mikéntjére.

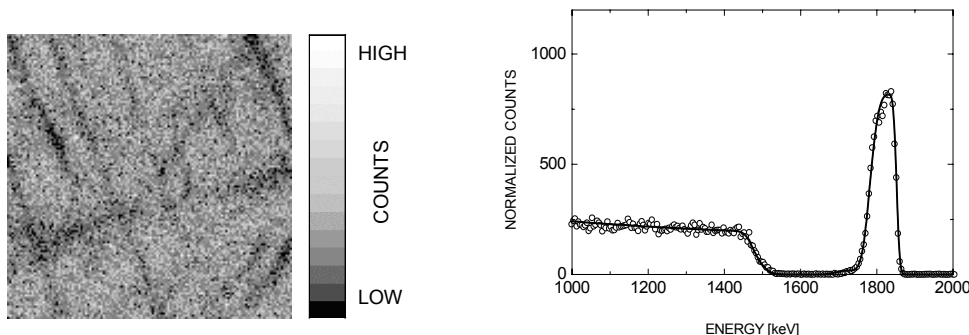


3. ábra. PLD során kondenzált Si–Ge vékonyréteg és cseppek azonosítása az elemtérkép alapján (balra), valamint a megjelölt pontokon végzett gyűjtés során mért pontspektrumok (jobbra).

2.2. Elektrokémiai úton készített aranyréteg analízise

Vizsgáltuk elektrokémiai úton nikkell szubsztrátra leválasztott aranyréteg spektrumát.

Pásztázó mikronyaláb segítségével feltérképeztük az arany laterális eloszlását (4. ábra). Az elem laterális eloszlásából nyilvánvaló, hogy a hagyományos RBS réteganalízis az egyenletlenség miatt nem szolgáltat korrekt összetétel-értékeket. Pontspektrumokat rögzítettünk az RBS mikroszondával, majd szimulált mérésekből származó spektrumokat illesztve meghatároztuk az aranyréteg és az alatta lévő szubsztrát érdességi paramétereit. A kísérlet fontossága abban áll, hogy megmutattuk, hogy mikronyaláb alkalmazásával technikai tárgyakra leválasztott bevonatok paramétereit is jó eséllyel vizsgálhatók, aminek nagy jelentősége van a leválasztási eljárások optimalizálásában.



4. ábra. Balra: az arany eloszlását jellemző elem térkép egy $130 \times 130 \mu\text{m}^2$ -es területen. Jobbra: pontspektrum (kör) és az RBSsim szoftverrel, felületi durvaságát figyelembe véve illesztett spektrum (vonal).

2.3. Nanoklaszter-réteg analízise

Abláció, LCVD, LCLD

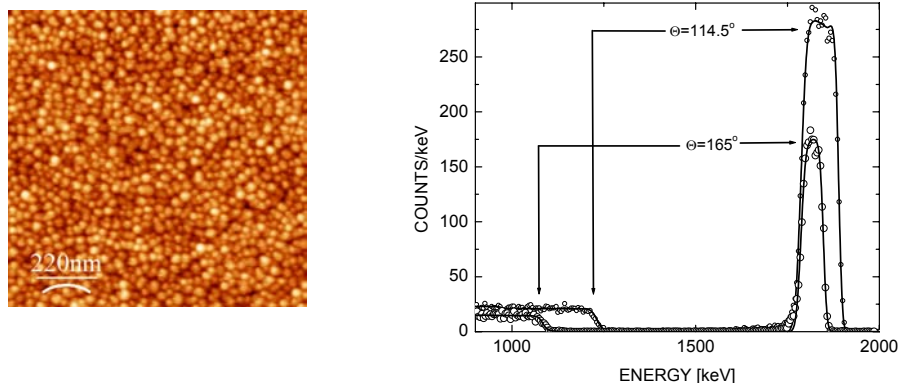
Impulzuslézeres abláció, lézeres gőzfázisú kémiai leválasztás (LCVD) és indukciós párologtatás révén keletkező nanoklaszterek (szén, arany, volfrám, volfrám-oxid) méreteloszlását és termikus sugárzási spektrumát vizsgáltuk. Arany és volfrám-oxid esetére számítógépes szimulációval kerestünk olyan paramétercsoportokat, amelyekben a mikronyalábbal végzendő RBS-mérések alkalmasak az épülő nanoklaszter-rétegek analízisére. Szimulációval kimutattuk, hogy vékony nanoklaszter-rétegek esetén az RBS, hagyományos módon alkalmazva és eltérve a sima réteg feltételezésével szimulált spektrumok illesztési hibáit, hibás értékeket szolgáltat WO_x -rétegek oxigéntartalmára, holott ez a jellemző fontos szerepet tölt be bizonyos gyakorlati alkalmazásokban (pl. „intelligens ablak”). A grafit excimer lézeres ablációjának kezdeti fázisát firtató kísérletek egyben a csatornázási kísérletek mintáinak előkészítését is szolgálták.

Elemeztük a lézeres kémiai gőzfázisú leválasztás (LCVD) és az impulzuslézeres abláció (PLA) során keletkező W ill. WN_x nanorészecskék méreteloszlását, amiből a képződés kémiai és fizikai folyamataira következtettünk.

Homogén kondenzáció

Inert gázban indukciósan hevített arany gőzéből homogénean kondenzált nanorészecskékből szilícium felszínen vékonyrétegeket építettünk. Mivel a speciális eljárással rendkívül tiszta, homogén méreteloszlású ultrafinom (8–20 nm átmérőjű) részecskéket tartalmazó réteg készül, a rétegek kiváló modellként szolgálnak a mikronyalábos RBS modellezéséhez is. A rétegek vizsgálatát pásztázó nukleáris mikroszondás Rutherford-visszaszórásos spektrometriával, valamint atomerő-mikroszkóppal (AFM) végeztük. RBS-modellezéseink érvényességéhez szükséges az arany nanoréteg (általában: a modellezés tárgyát képező nanoszemcsés rétegek) szerkezetének igen szabatos ismerete, ezért külön hangsúlyt fektettünk a nanostrukturált felszínek AFM jellemzésének fejlesztésére is.

Feltételezve, hogy a rétegben az arany gömbszerű monodiszperz szemcsékbe tömörülve van jelen, az RBSsim szoftverrel a spektrum illesztésével megállapítottuk, hogy a szemcsék közötti tér nagy mennyiségű (70–80 v%) vizet kell tartalmazzon, amit hasonló módon készített WO_x rétegek esetén más módszerrel már kimutattak.



5. ábra. Balra: homogén kondenzációs eljárással készített arany nanoklaszter-rétegről készült AFM felvétel. Jobbra: különböző visszaszórási szög mellett felvett RBS spektrumok és a legjobb szimultán illesztés.

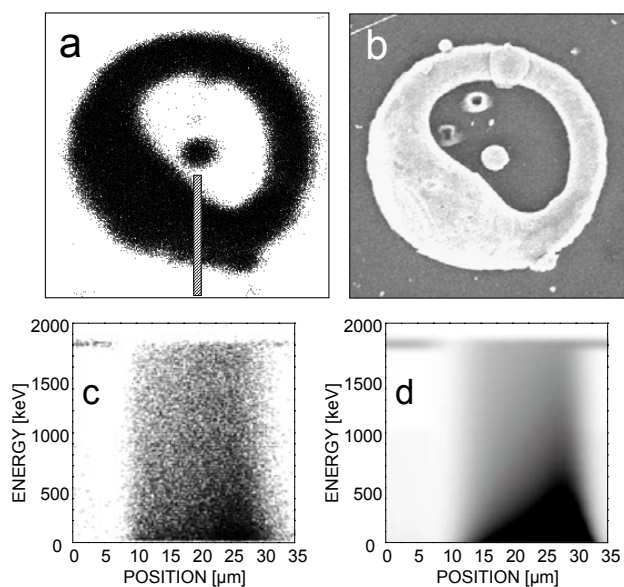
Hangsúlyoznunk kell, hogy a réteg szerkezetére és az elemek eloszlására vonatkozó hipotézisek ellenőrzésekor különösen nagy hasznát vettük a két detektorral szimultán végzett adatgyűjtésnek, így különbséget tudtunk tenni a felületi durvasággal kombinált vegyületképződés és a nanoszemcsés szerkezet hatása között akkor is, ha egy detektorállásnál valamely spektrumra szinte bármelyik szerkezet megfelelő „méretezésével” igen jó illesztéseket tudunk kapni (5. ábra).

2.4. Lézeres leválasztású bór-karbid vékonyrétegekben az elemösszetétel és a bór izotóparány eloszlásának meghatározása nagy laterális feloldással.

Impulzuslézeres elgőzöltetéssel létrehozott 100-300nm vastag bór-karbid vékonyrétegekben nagy felületi feloldással meghatároztuk az összetevő elemek laterális és mélységi eloszlását a mikro-RBS technikával. Az eredmények azt mutatták, hogy szubpikoszekundumos lézerimpulzussal B_4C targetből sikeresen hoztak létre bór-karbid réteget. Azonban a nagy felületi feloldású mérések megmutatták, hogy a B/C hányados nem állandó, hanem az a hely függvényében változik. A bórtartalom legnagyobb a réteg közepén, ahol B_3C a sztöchiometria, és a réteg széle felé egyenletesen BC-vé csökken. A rétegvastagság a bórtartalommal korrelál, míg a többi összetevő koncentrációja a hely függvényében állandó. Eredményeink azt mutatják, hogy szubpikoszekundumos lézerrel lehetővé válik az ipari felhasználás szempontjából is fontos bór-karbid vékonyréteg előállítása. A mérések kivitelezése és az eredmények kiértékelése az RBS technika csúcshintű alkalmazását kívánta meg. A kutatást hazai- és nemzetközi együtt működésben valósítottuk meg.

3. RBSsim: Tomográfia

Az RBSsim szoftvert alkalmassá tettük olyan felületeken történő számításokra, melyeken a struktúrák magassága sokszorta nagyobb, mint az RBS-mérés mintavételezési mélysége. A szoftver, opcióként, előállítja az RBS mérés során kapható tomográfiai képet, azaz az RBS-spektrum helyfüggését. Ez lehetővé tette a PLD során keletkező cseppeken végzett méréseink széleskörűbb kiértékelését, a felületi struktúrák alakjának pontosabb megadását a tomográfiai képek alapján. A szoftverrel egyebek mellett újraszámoltuk a PLD-vel készített bizmutréteg korábban már kezelt esetét (6. ábra).



6. ábra. (a) Bizmut elem térkép (terület: $80 \times 80 \mu\text{m}^2$). (b) A bizmut vékonyrétegben elhelyezkedő kráter formájú bizmutcsepp elektronmikroszkópos képe. A falának átlagos külső átmérője $68 \mu\text{m}$, az (a) ábrán megjelölt metszet mentén a struktúra szélessége kb. $20 \mu\text{m}$, magassága $16 \mu\text{m}$. (c) Az RBS gyűjtésből származó tomográfiai kép. (d) Az RBSsim szoftverrel szimulált tomográfiai kép.

4. Mérés optimalizálás

A mikronyalábos RBS mérések egyik nehézsége azoknak a kis területeknek, pontoknak a lokalizálása, amelyekben a felvett pontspektrum (álló ionnyaláb mellett felvett spektrum) a mintát, a területszelektív (pl. lézeres) eljárással módosított felszíndarabot. A mérési pont kijelölése ugyanis sokszor a nagyobb területen, de legalább egy vonal mentén mozgó nyaláb által mintavételezett terület gyűjtött elem térképek (vizuális) kiértékelésén alapul. Ilyenkor hosszú időn át kell gyűjtést végezni, miközben az adatok zömét felhasználás nélkül eldobjuk.

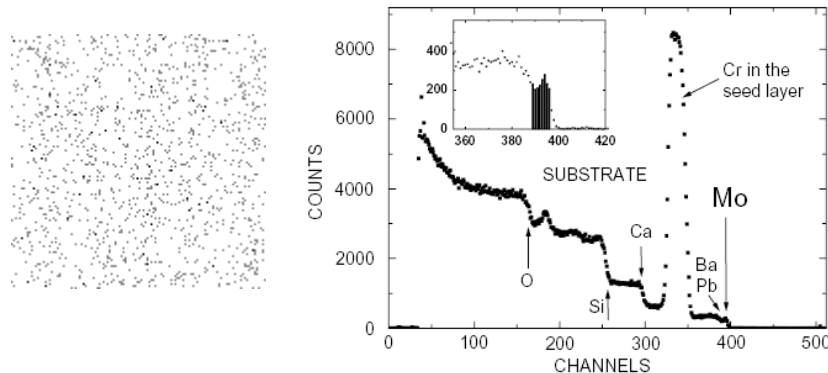
4.1. Nagyorientáltságú grafiton végzett csatornázott RBS mérésekkel kapcsolatos számítások

Az egy kristallitra csatornázott mérés egyik várható legfőbb nehézsége a kristallit megtalálása. A csatornázás mértékét a visszaszórás hozam csökkenése jellemzi. Grafit (tehát szén) esetén a kis szórás hatáskeresztmetszet egy további fontos problémát vet fel: igen kis beütésszámot a mérési adatsorokban. Kidolgoztunk egy olyan, nemlineáris dekonvolúciós eljárást alkalmazó matematikai eljárást, amely felületen végzett pásztázó méréseknél alkalmas igen korlátozott beütésszámok esetén is az akár kevéssé különböző hozamú területrészek elkülönítésére, azaz a kristallithatárok megbízható megállapítására. Az eljárás működtetésére egy számítógépes szoftvert készítettünk (SREM), mely nemcsak a valós RBS-kísérletek előkészítésében, optimalizálásában kaphat szerepet, hanem a hosszú idejű mérések nyomonkövetésében és irányításában is.

4.2. Lézeres direktírással készült felületi struktúra

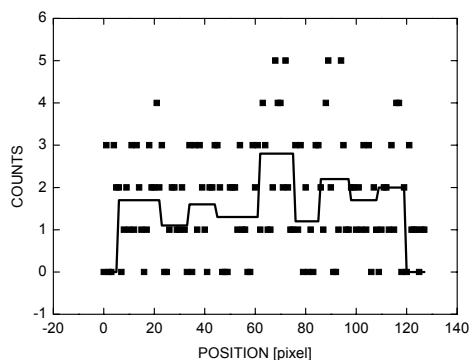
„Melléktermékként”, az algoritmus segíthet más típusú mintákon kis beütésszámú ún. elem térképek alapján való tájékozódásban jóval azelőtt, hogy az elem térképek vizuálisan jól kiértékelhetővé válnának. SREM szoftverünket, melynek elsődleges célja a mikroszondás RBS mérések során a polikristályos minta különböző

mértékben csatornázott kristallitjainak megkülönböztetése, továbbfejlesztettük: példaként mutatjuk be lézeres direktírással készült vékonyréteg-mintázatok igen alacsony kontrasztú RBS elemtérképeinek kiértékelését.



7. ábra. Jobbra: nagy területen ($240 \times 240 \mu\text{m}^2$) 7 órás gyűjtéssel rögzített RBS spektrum. A csíkok struktúrájú Mo réteget egy boroszilikát hordozón lévő krómrétegre lézeres direktírással választottuk le. Balra: a Mo elemtérképe a spektrumban neki tulajdonított beütések alapján. A fekete pontok egyes beütéseket jeleznek.

$\text{Mo}(\text{CO})_6$ alkoholos oldatából folytonos üzemű lézeres direktírással, Cr réteg felületére igen vékony Mo csíkokat választottunk le. A 7. ábrán a Mo elemtérképe nem alkalmas a leválasztott szerkezeten mérési pont kijelölésére. Algoritmusunk az elemtérképen végzett előfeldolgozás (összegzés) után kapott egy dimenziós adatsor alapján képes volt a pásztázott területen lévő 5 csík kimutatására, így pontspektrumok mérési tervének optimalizálására.



8. ábra. Az elemtérképből előállított adatsor (négyzetek) kiértékelése a SREM szoftver segítségével. A vonallal kihúzott eredmény a Mo felületi sűrűségére utal. A vizsgált területen 5 Mo csík található, az eredménynek megfelelően.

5. Vastagréteg technológiák

5.1. Direktírással létrehozott Cu rétegek jellemzése

A Dr. Joachim Steinke-vel (Imperial College, London, Anglia) és Dr. Chris Jeynes-szel (University of Surrey, Guildford, Anglia) informális együttműködés keretében végzett kutatómunka során tintasugaras direktírással létrehozott Cu rétegek jellemzését végeztük el fókuszált ionnyalábbal. A vizsgálat metodikája lényegében

azonos azzal, amit a lézeres direktírás vizsgálatához is alkalmazunk. A kutatás motivációját az adja, hogy a jövőben a mikroelektronikai iparban a félvezető eszközök miniatürizálásához és a működési sebességük továbbá az egységnyi felületen található egységek számának a növeléséhez alumínium helyett rezet fognak alkalmazni. A jelenlegi kutatások pedig az integrált áramkörök direktírásos technikával történő előállításának az irányába mutatnak. Az ilyen módon előállított Cu réteg elemösszetétele és annak laterális és mélységi eloszlása mellett fontos információ a leválasztás egyenletessége és hely szerinti definiáltsága az előállítás minősége szempontjából. Eddigi eredményeink azt mutatják, hogy a Cu réteg szerkezete és minősége erősen függ a Cu-prekurzor összetételétől. Utóbbi időkben vizsgálatainkat polimer alapú ligandumokkal végezzük az előállítási módszer optimalizálása céljából.

5.2. Vezetőréteg írása és megmunkálása

Alumínium-oxid kerámia és üveg felszínére felvitt és beszárított vezető szuszpenzió lokális diódalézeres hőkezelését végeztük. Megmutattuk, hogy még olyan érzékeny felszínen is, mint az üveg, jól tapadó vezető mintázat alakítható ki a szubsztrát kimutatható károsodása nélkül.

Szub-pikoszekundumos lézerral sikeresen végeztük kerámia felületén hagyományos eljárással (szitázás, szinterelés) készült vezetőréteg nagy precizitású megmunkálását, meredek falú szerkezet kialakítását

6. Kísérleti fejlesztések

6.1. A részecskedetektálás fejlesztése

Az OTKA által biztosított forrásból az ATOMKI nukleáris mikroszkópia kamrájában fejlesztéseket végeztünk a mikro-RBS mérések pontosságának a növelése és a lehetséges mérési feladatok kiterjesztése érdekében. Ennek keretében három darab új részecskedetektort installáltunk, amelyek elengedhetetlenek a jó feloldású mérésekhez. Megvalósítottuk a szimultán RBS méréseket. Egy detektor a szokásos 165° -os visszaszórási szögben helyezkedik el, mivel itt nagy a szórási hatáskeresztmetszet és a legnagyobb a várható hozam. Azonban egy másik detektort 120° -ban helyeztünk el, amely az ionok nagyobb fékeződése miatt nagyobb érzékenységet jelent a felületi topográfiára és a vékonyrétegek vizsgálatára. Beszerzésre és alkalmazásra került a „Datafurnace”, világszínvonalú illesztőprogram az RBS spektrumok kiértékelésére. A szimultán mért RBS spektrumok egyidejű illesztésével így a kapott elemösszetétel és rétegszerkezetre vonatkozó eredmények egyértelműek és megbízhatóak. A részecskedetektálást kiterjesztettük a transzmisszióra is (Scanning Transmission Ion Microscopy), főként vékony (biológiai) minták vizsgálatára. Ugyancsak a detektálás fejlesztéséhez járult hozzá, hogy nagy laterális feloldással vizsgáltuk a kölcsönhatás helyét az LSO szintillátor kristályban a PET (Pozitron emissziós tomográfia) helyfeloldásának növelése céljából.

6.2. Si PIN diódák alkalmazásának lehetőségei

Napjainkban a szilícium fotodiódák széles körben alkalmazott félvezető eszközök. Viszonylagosan alacsony árakat tekintve sugárzásdetektorként történő alkalmazásuk a magfizikában egyre elterjedtebb. Mivel ilyen irányú felhasználásnál a gyors jelfelfutás és az alacsony elektronikus zaj alapvető követelmény, az ún. pin diódák jöhetnek elsősorban számításba. Azonban a töltött részecskék roncsolhatják is

a Si pin fotodiódákat, ezért azok detektorként való alkalmazásának előnyeit és korlátait vizsgáltuk. Ennek keretében mikroszinten feltérképeztük és értelmeztük a töltéstranszportot, meghatároztuk a töltésbegyűjtés hatékonyságát továbbá a hibahelyeket és azok keletkezési okát. Eljárást dolgoztunk ki a Si pin detektorok spektroszkópiai tulajdonságainak az optimális kiaknázására a detektorok felhasználásának a függvényében.

6.3. Röntgenanalitikai technikák

Összehasonlító tanulmányt készítettünk nagy laterális (mikrométeres) feloldású röntgenanalitikai technikák pontosságára, megbízhatóságára és analitikai képességére vonatkozóan. A vizsgálatban résztvevő módszerek: fókuszált ionnyalábbal végzett részecske által indukált röntgenemisszió (mikro-PIXE), szinkrotronsugárzás által indukált röntgenfluoreszcencia (SRXRF) és energiadiszipatív röntgenemisszió (EDX). Eljárást dolgoztak ki arra vonatkozóan, hogy multieleemes minta esetén milyen módszerrel optimális az analízis, másrészt, hogy milyen módon lehet a különféle módszerekkel meghatározott eredményeket megbízhatóan összehasonlítani. A vizsgálatokat az EU5 NAS-MICRO-XRF már lezárult projekthez kapcsolódó nemzetközi együttműködésben valósítottuk meg.