

Óbudai Egyetem

Anyagtudományok és Technológiák Doktori Iskola

Rádiófrekvenciás porlasztással előállított szilícium és szilíciumnitrid vékonyrétegek vizsgálata

PhD értekezés

Hegedüs Nikolett

Témavezetők:

Dr. Balázs Csaba, DSc

Dr. Balázs Katalin, Phd



Budapest, 2023

Köszönetnyilvánítás

Mindenekelőtt köszönöm Témavezetőimnek, Dr. Balázi Csabának és Dr. Balázi Katalinnak, hogy lehetővé tették számomra az e témával való foglalkozást. Mindig nagy türelemmel, odaadással és rugalmassággal segítették munkámat, valamint a PhD-képzéshez kötődő tevékenységeim és munkahelyi feladataim összehangolását.

Köszönöm Dr. Serényi Miklósnak, hogy bevezetett az RF porlasztás rejtelmébe, és hasznos ötleteivel, tanácsaival folyamatosan segítette munkámat. Köszönettel tartozom Dr. Lovics Rikunak az SiN_x és $\text{SiN}_x\text{:H}$ vékonyrétegek elkészítésében és vizsgálatában való segítségéért. Köszönöm Dr. Petrik Péternek, hogy bővítette tudásomat az ellipszometriai modellezés témakörében, és segített a munkámhoz kapcsolódó ellipszometriai mérésekben. Köszönetemet fejezem ki továbbá Dr. Mihály Judith-nak az FTIR vizsgálatokért, Dr. Zolnai Zsoltnak az RBS/ERDA mérésekért, Illés Leventének a morfológiai vizsgálatokért, Dr. Sáfrán Györgynek, Dr. Kolonits Tamásnak és Olasz Dánielnek az SiO_xN_y vékonyrétegek leválasztásában és vizsgálatában nyújtott segítségükért, és Zagyva Tamásnak a tribológiai mérésekért.

Köszönöm a Guardian Orosháza Korlátolt Felelősségű Társaságnak, elsősorban Dr. Kis Sándor és Farkas Dezső volt és jelenlegi ügyvezető igazgatónak, valamint Károlyi Józsefnek, az orosházi süküveggyár volt termelésvezetőjének, egykori közvetlen vezetőmnek, hogy biztosították a szükséges feltételeket a PhD-képzés munka melletti elvégzéséhez. Külön köszönöm Dr. Vikor György, Szirbik István, Bártfai Erika, Szegfű Bálint, Farkas Mátyás és Felházi Zoltán volt és jelenlegi kollégáimnak, hogy vállalták a kutatómunkához, illetve a képzéshez kötődő távolléteim okozta többletmunkát.

Végül, de nem utolsósorban köszönöm családomnak, szüleimnek, nagyszüleimnek, testvéremnek és barátaimnak a sok-sok szeretetet és biztatást. Külön köszönöm párom, András Zoltán támogatását, aki mindig önzetlenül tolerálta szabadidőm jelentős részének feláldozását a munka oltárán, és a legnehezebb időszakokban is kitartott mellettem.

Tartalomjegyzék

Alkalmazott rövidítések	6
1. Bevezetés	8
2. Irodalmi áttekintés	10
2.1. Szilíciumnitrid alkalmazási területei és rétegtulajdonságai	10
2.1.1. Nem sztöchiometrikus (SiN_x) és hidrogénezett szilíciumnitrid ($\text{SiN}_x\text{:H}$) vékonyrétegek	10
2.1.2. Szilíciumoxinitrid (SiO_xN_y) vékonyrétegek	14
2.2. A rétegek leválasztási technológiái	16
2.2.1. Kémiai gőzfázisú leválasztás (CVD)	19
2.2.2. Fizikai gőzfázisú leválasztás (PVD)	20
2.3. Nanoméretű üregek hidrogénezett amorf anyagokban	24
3. Célkitűzések	25
4. Vékonyrétegek előállítása, mérési és elméleti módszerek	26
4.1. Vékonyrétegek előállítása RF katódporlasztással	26
4.2. Spektroszkópai ellipszometria vizsgálatok	26
4.3. Fourier transzformációs infravörös spektroszkópia (FTIR) vizsgálatok	31
4.4. Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM) mérések	32
4.5. Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM) vizsgálatok	34
4.6. Rutherford visszaszórásos spektrometria (RBS)/ Rugalmasan aktivált atommagok detektálása (ERDA) vizsgálatok	35
4.7. Aktiválási energia vizsgálat	37
4.8. A reaktív porlasztás leírására használt Berg-modell	39
4.8.1. A reaktív porlasztás különböző módjai, céltárgymérgezés	39
4.8.2. A reaktív porlasztás mechanizmusa	41

5. Kutatási eredmények.....	46
5.1. Hidrogénezett szilíciumnitrid vékonyrétegek vizsgálata	46
5.1.1. Vékonyrétegek előállítása.....	46
5.1.2. Szerkezeti vizsgálatok.....	47
5.1.3. Ellipszometria vizsgálatok eredményei	50
5.1.4. Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia mérések eredményei	56
5.1.5. Rutherford visszaszórásos spektrometria és rugalmasan aktivált atommagok detektálásának mérési eredményei és kiértékelésük.....	62
5.1.6. Hőkezelés hatására történő hidrogén diffúzió vizsgálata.....	65
5.2. A hidrogén Si:H vékonyrétegbe való beépülésének értelmezése	70
5.2.1. A reaktív porlasztást jellemző anyagi állandók meghatározása a Berg-modell alapján.....	70
5.2.2. Si:H vékonyrétegek reaktív porlasztását jellemző anyagi állandók meghatározása.....	72
5.2.3. Si:H vékonyrétegek ERDA/RBS mérési eredményei.....	76
5.3. Kombinatorikus SiO _x N _y vékonyrétegek vizsgálata	80
5.3.1. SiO _x N _y vékonyrétegek előállítása.....	80
5.3.2. SiO _x N _y vékonyrétegek kémiai összetétele	82
5.3.3. SiO _x N _y vékonyrétegek Berg-modell eredményei	83
6. Összefoglalás	88
7. Summary.....	90
8. A tudományos eredmények hasznosulása.....	92
9. Tézisek	94
10. Saját publikációk listája	98
11. Irodalomjegyzék	101

Alkalmazott rövidítések

Si_3N_4	sztochiometrikus szilíciumnitrid
$\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}$	szinóita
SiN_x	nem sztochiometrikus szilíciumnitrid
$\text{SiN}_x\text{:H}$	hidrogénezett szilíciumnitrid
SiO_x	nem sztochiometrikus szilíciumoxid
SiO_xN_y	szilíciumoxinitrid
SRN	szilíciumban gazdag nitrid
Si:H	hidrogénezett szilícium
Ge:H	hidrogénezett germánium
Ar	Argon
Si	Szilícium
Ge	germánium
H	Hidrogén
N	Nitrogén
O	Oxigén
He	Hélium
Ne	Neon
[X]	X atom koncentrációja
O_2	oxigén gáz
N_2	nitrogén gáz
H_2	hidrogén gáz
NH_3	Ammónia
SiH_4	Szilán
DCS	diklórszilán
SiI_4	szilícium-tetraiodid
MCT	higany-kadmium-tellurid
PVD	fizikai gőzfázisú leválasztás
CVD	kémiai gőzfázisú leválasztás
PE-CVD	plazmával segített kémiai gőzfázisú leválasztás
HW-CVD	izzószállal segített kémiai gőzfázisú leválasztás
RPE-CVD	távoli plazmával segített kémiai gőzfázisú leválasztás
ECR-CVD	elektron ciklotron rezonancia kémiai gőzfázisú leválasztás

sccm	köbcentiméter/perc (térfogatáram egység, alapállapotú gáz esetén)
DC	egyenáramú
RF	rádiófrekvenciás
SSP	egyoldalasan polírozott
DSP	kétoldalasan polírozott
FTIR	Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia
IR	infravörös
NIR	közeli infravörös
MIR	közép infravörös
ATR	gyengített teljes visszaverődés
DR	diffúz visszaverődés
SNR	jel/zaj arány
TEM	transzmissziós elektronmikroszkóp
SEM	pásztázó elektronmikroszkóp
STEM	pásztázó transzmissziós elektronmikroszkóp
HAADF	nagyszögű gyűrűs sötét látóterű
SE	spektroszkópai ellipszometria
EMA	effektív közeg közelítés
MSE	átlagos négyzetes eltérés
RBS	Rutherford visszaszórásos spektrometria
ERDA	rugalmasan aktivált atommagok detektálása
EDS	energiadiszperzív röntgenspektrometria
XRD	röntgendiffraktometria
RMM	véletlenszerű keverékmodell
RBM	véletlenszerű kötésmodell
SOC	egylapkás rendszer (system on chip)
ARC	fényvisszaverődést csökkentő bevonat
LowE	alacsony emisszivitású
IGU	hőszigetelő üvegszerkezet
MEMS	mikroelektromechanikai rendszer

1. Bevezetés

Vékonyrétegeknek azokat a hordozóra (pl.: üvegre vagy szilícium szeletre) leválasztott anyagokat nevezzük, melyek vastagsága néhány nm-től 500 nm-ig terjed [1]. A vékonyréteg technológia mára életünk nélkülözhetetlen részévé vált, hiszen a modern vékonyrétegek a legkülönbözőbb területeken segítik mindennapjainkat a tükröződésálló szemüveglencsétől kezdve, a kopásálló mágneses adattároló eszközökön keresztül a hőszigetelő ablaküvegekig.

A szilíciumnitrid (SiN_x) és hidrogénezett szilíciumnitrid ($\text{SiN}_x\text{:H}$) vékonyrétegek napjainkban kiemelt tudományos érdeklődésnek örvendenek. Ennek oka az optikai és mechanikai tulajdonságaik széleskörű hangolhatósága, ezzel alkalmassá téve őket a legkülönbözőbb felhasználási területekre (pl. optoelektronikai eszközök, mikroelektromechanikai rendszerek, üvegbevonat). A rétegek legelterjedtebb előállítási módszere a kémiai gőzfázisú leválasztás (CVD) és annak különféle módosulatai. A CVD hátránya, hogy az előállított SiN_x rétegek mindig tartalmaznak kis mennyiségű hidrogént a prekursor gázok hidrogéntartalma miatt. A módszer másik hátránya, hogy a kamrában lévő hidrogén mennyisége közvetlenül nem, csak a prekursor gázok arányán keresztül szabályozható. A rádiófrekvenciás (RF) porlasztás a felsorolt hátrányok kiküszöbölésére alkalmas előállítási módszer. Előnye a hidrogénmentes SiN_x leválasztás lehetősége, a hidrogéntartalom szabályozhatósága, illetve a költséghatékonyság. Az RF porlasztás további erőssége, hogy nem igényli toxikus gázok (pl.: ammónia vagy szilán) használatát, és könnyen felskálázható ipari méretekre.

A hidrogénezett szilícium (Si:H) vékonyrétegek esetében kísérleti tapasztalat, hogy a rétegekbe beépült hidrogén mennyisége a kamrába adagolt H_2 áram helyett a plazmaárammal arányos. Ennek az összefüggésnek a háttere azonban még nem tisztázott. A kutatásaimban céлом volt a Si:H vékonyrétegek leválasztásának Berg-moddellel történő leírása, a modellben szereplő anyagállandók meghatározása.

Az SiN_x vékonyrétegek tulajdonságai tovább javíthatók, amennyiben a leválasztás során hidrogén helyett oxigént adagolunk a kamrába. Az oxigén hatására szilíciumoxinitrid (SiO_xN_y) vékonyréteg alakul ki. Az oxigén-tartalmú SiN_x vékonyrétegek főbb tulajdonságai elemi összetételüktől, vagyis a Si mátrixba ágyazott oxigén és nitrogén atomok koncentrációjától függ. A rétegek elemi összetétele a leválasztási paraméterek függvénye, ezért a közöttük lévő kapcsolat megértése elengedhetetlen. A reaktív porlasztás esetében széleskörűen alkalmazott modell a Berg-modell,

amely egy elterjedt módszer a leválasztási technológia és annak kimenetelének modellezésére. Jelenlegi szakirodalmi ismereteink szerint a Berg-modell alkalmazhatóságának feltétele, hogy a céltárgyon csak egy vékony (a modell feltételezése szerint egy molekulasornyi) vegyületréteg alakul ki. Ennek következtében a Berg-moddal az SiO_xN_y vékonyréteg porlasztása csupán egy szűk reaktív gázáram tartományban írható le. Kutatómunkámban a lehető legszélesebb elemi összetételt lefedő kombinatorikus SiO_xN_y vékonyrétegek vizsgálatával, a leválasztásuk Berg-moddal való leírásával foglalkoztam, és a feltárt összefüggésekből új tudományos eredményeket fogalmaztam meg.

A PhD értekezésemben a kutatómunkámat négy fejezetben mutatom be. Az alkalmazott rövidítések jegyzékét és a bevezetést követő első fejezetben a témához kapcsolódó legfontosabb szakirodalmi háttérrel foglalom össze. A második fejezetben megfogalmazom munkám fő célkitűzéseit, majd a harmadik fejezetben bemutatom az általam alkalmazott mintakészítési, mérési és elméleti módszereket. A negyedik fejezet a kutatási eredményeimre öszpontosít három alfejezetre bontva; az $\text{SiN}_x\text{:H}$, az Si:H és az SiO_xN_y vékonyrétegekhez kapcsolódóan. Értekezésem záró fejezetében a legfontosabb eredményeimet tézispontokban foglalom össze.

2. Irodalmi áttekintés

Ebben a fejezetben áttekintem a különféle szilíciumnitrid (SiN_x , $\text{SiN}_x\text{:H}$ és SiO_xN_y) vékonyrétegek tulajdonságaihoz, alkalmazási területeihez, illetve azok előállításához kapcsolódó szakirodalmat. A rendelkezésre álló publikációk nagy mennyisége miatt a munkához szorosabban kapcsolódó eredményeket foglalom össze. Először a rétegek legfontosabb tulajdonságait és az azokhoz kapcsolódó főbb alkalmazási területeket mutatom be, majd a rétegek előállításához használt eljárásokkal foglalkozom. Végül a fejezetet a hidrogénezett amorf anyagokban lévő nanoméretű üregek kialakulására és hőtágulására vonatkozó szakirodalom áttekintésével zárom. Ezek az ismeretek az általam vizsgált vékonyrétegek tulajdonságainak és a bennük végbemenő folyamatok értelmezésének alapját képezik.

2.1. Szilíciumnitrid alkalmazási területei és rétegtulajdonságai

2.1.1. Nem sztöchiometrikus (SiN_x) és hidrogénezett szilíciumnitrid ($\text{SiN}_x\text{:H}$) vékonyrétegek

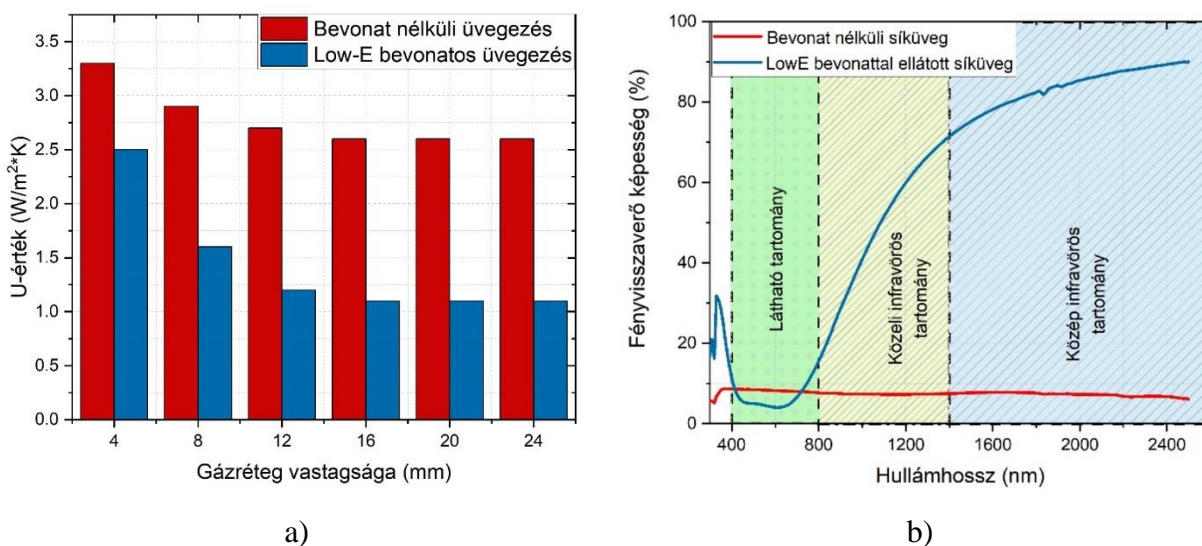
A szilíciumnitridet (Si_3N_4) először az 1800-as években állították elő mesterségesen tömbi anyagként, majd ipari felhasználása az 1950-es években hőálló anyagként indult. A természetben kis mennyiségben, meteoritokban fordul elő [2]. 1950-ben azonosították először röntgendiffraktometria (XRD) segítségével a kétféle kristálytani módosulatát; a hexagonális szerkezetű, ekvixiális felépítést mutató kb. 1000 °C-ig stabil $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ fázist, illetve a szintén hexagonális szerkezetű, azonban jellemzően tű alakú krisztalitokból álló kb. 1000 °C felett kialakuló $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ -et [2]. A Si_3N_4 kerámiákat széles körben alkalmazzák a járműipartól [3] kezdve, a fémmegmunkáláson [4] keresztül egészen a mozgásszervi- [5], illetve fogászati implantátumokig [6].

A tömbi Si_3N_4 -hez hasonlóan a SiN_x , illetve $\text{SiN}_x\text{:H}$ vékonyrétegek is növekvő tudományos érdeklődésnek és egyre bővülő alkalmazási területeknek örvendenek kiváló optikai, mechanikai és optoelektronikai tulajdonságaiknak köszönhetően [7] [8]. A SiN_x vékonyrétegek előállításához napjainkban leggyakrabban CVD-eljárásokat használnak. Az előállítás során a prekursor gázok hidrogéntartalma miatt a leválasztott SiN_x vékonyrétegekbe minden esetben hidrogén is beépül bizonyos mennyiségben, melynek következtében a SiN_x és $\text{SiN}_x\text{:H}$ rétegek szakirodalma nem különül el egymástól élesen.

A rétegek alkalmazási területe az integrált áramköri technológiákban széles spektrumot ölel fel. Elsősorban mikroprocesszorokban, továbbá egylapkás rendszerekben (SOC), flashmemóriákban, valamint az úgynevezett háromdimenziós integrált áramkörökben használják, ahol egyetlen szilícium lapka hordozón egymás alatt és fölött több rétegben helyezkednek el az integrált áramkörök, hagyományos társaikhoz képest jóval nagyobb teljesítmény elérését biztosítva töredék áron [9].

A SiN_x vékonyrétegek jelentős alkalmazási területét a fotovoltai eszközök alkotják, melyek esetében a rétegek hangolható optikai tulajdonságuknak köszönhetően legtöbbször fényvisszaverődést csökkentő bevonatként (ARC) működnek. Az egyetlen rétegből álló megoldások kiválóan alkalmasak az optikai veszteségek minimalizálására egy kiválasztott hullámhosszon. Több, egymásra helyezett réteg segítségével a hullámhossztartomány, melyen az antireflexiós hatás megjelenik, kiszélesíthető. Az antireflexiós tulajdonság eléréséhez minden esetben a réteg törésmutatójának és vastagságának finomhangolása szükséges a maradék reflexió csökkentése érdekében, így az elérhető szakirodalom jelentős része a rétegek törésmutatójának karakterizációjára fókuszál. Az alacsony nyomású kémiai gőzfázisú leválasztás (LPCVD) és plazmával segített kémiai gőzfázisú leválasztás (PECVD) eljárásokkal készített rétegek összehasonlításából kiderült [10], hogy, amíg az LPCVD-vel előállított SiN_x rétegre 2,01-es törésmutató érték jellemző, addig a PECVD technológia esetében a szilán/ammónia (SiH_4/NH_3) prekursor gáz arányának csökkentésével a réteg Si/N atom aránya 0,92-ről 0,7-re csökken. Ezzel párhuzamosan törésmutatója is 1,96-ről 1,8-re csökken. A korrelációt más szakirodalmi munkák is megerősítik. [11]. Egyéb vizsgálatok [12] rámutattak arra, hogy a rétegek sztöchiometriája (Si/N atom aránya) mellett a hordozó leválasztás során jellemző hőmérséklete, továbbá az RF teljesítménysűrűség is szerepet játszik a törésmutató kialakításában. A hordozó hőmérsékletének $250\text{ }^\circ\text{C}$ -ról $350\text{ }^\circ\text{C}$ -ra történő növelése a törésmutató 1,91-ről 1,98-ra való változását eredményezte. A teljesítménysűrűség $0,5\frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ -ről $1,5\frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ -re történő változtatása állandó $350\text{ }^\circ\text{C}$ -os hordozó hőmérséklet mellett a törésmutató még szélesebb tartományban, 1,98 és 2,09 közötti hangolását tette lehetővé [12]. A hordozó hőmérséklete és a törésmutató kapcsolatához hasonló korreláció mutatkozott a leválasztási hőmérséklet és a törésmutató között. A kísérletek során $300\text{ }^\circ\text{C}$ -ról $500\text{ }^\circ\text{C}$ -ra változtatva a leválasztási hőmérsékletet, a törésmutató 2,05-ről 2,11-ra nőtt [13].

A fotovoltaikus eszközökön kívül a SiN_x vékonyrétegeket gyakran alkalmazzák alacsony emisszivitású (LowE) üvegbevonatok gyártásához. Az ilyen típusú üvegtérmekek nélkülözhetetlen elemei az építőiparban egyre elterjedtebb hőszigetelő üvegszerkezeteknek (IGU) [14]. Ez az alkalmazási terület azért is különösen aktuális, mert az energiafelhasználás minimalizálása napjainkban az építőiparban (is) elsőszámú prioritást élvez. A költséghatékonyság szempontjából kulcsszerepet játszik az épületek hőveszteségének, azaz az épületek hőátteresztőképességének (U-értékének [15]) minimalizálása. Az épületek hőveszteségének mintegy 30-50 %-áért az ablakok felelősek [16], így az utóbbi időben kiemelt figyelmet szenteltek az ablaküvegezés hőszigetelő képességének javítására [17]. Ezt a célt szolgálják az IGU szerkezetek, melyek két vagy három, egymástól távtartókkal elválasztott üveglapból állnak, az üveglapok közötti térbe pedig inert, rossz hővezető képességű gázt, legtöbbször argont (Ar), esetleg gázkeveréket töltenek.



2.1. ábra. LowE üvegezés paraméterei. a) az üvegezésben lévő gágréteg vastagságának hatása az U-értékre bevonat nélküli és LowE bevonatos üveglapok esetén; b) bevonat nélküli és LowE bevonattal ellátott síkűveg spektrális fényviszaverő képessége [S5].

Az üvegezés U-értékének változását mutatja az alkalmazott távtartó méretének, vagyis a gágréteg vastagságának függvényében bevonat nélküli, illetve LowE bevonattal ellátott üvegtáblákra vonatkozóan a 2.1.a. ábra. [S1]. A gágréteg vastagságának növelésével az U-érték monoton csökken, azonban egy kritikus vastagságnál eléri minimumát (2.1.a. ábra). Az üvegezés hőszigetelő képessége valamennyi távtartó méret esetén jelentősen javítható bevonatos üvegtáblák alkalmazásával. A 2.1.a. grafikon alapján 12 mm és nagyobb vastagságú gágréteg esetén a

hőáteresztőképesség felére csökkenthető, ha bevonat nélküli üveg helyett LowE bevonatos üveglapokat használunk. Az ilyen LowE üvegbevonat funkciós rétege általában egy vékony fémréteg [18], mely alatt és felett védőrétegek, illetve dielektrikumrétegek találhatóak [19]. Ilyen típusú szendvicsszerkezetben gyakran alkalmaznak SiN_x vékonyrétegeket dielektrikumréteggént. Ezek a rétegek ugyanis hozzájárulnak a termék előnyös optikai tulajdonságaihoz (pl. nagy fényáteresztőképességéhez), és a bevonat mechanikai hatásoktól való védelméhez. [20]. Az SiN_x felső dielektrikum vékonyréteget tartalmazó LowE bevonattal ellátott 4 mm vastag síküveg, illetve ugyancsak 4 mm vastag bevonat nélküli síküveg spektrális fényvisszaverő képességét mutatja az 2.1.b. ábra. A funkciós réteg hatására a LowE bevonatos üveg fényvisszaverő képessége a közeli infravörös (NIR), illetve a közép infravörös (MIR) tartományban jelentősen megnő, ugyanakkor köszönhetően az SiN_x vékonyréteg antireflexiós hatásának, a látható tartományban a LowE bevonatos üveg fényvisszaverő képessége kisebb, mint a bevonat nélküli síküvegé (2.1.b. ábra).

Az SiN_x vékonyrétegek optikai tulajdonságainak hangolása a fenti módszereken kívül lehetséges a rétegek hidrogéntartalmának változtatása segítségével. Mivel az RF porlasztás lehetőséget nyújt a leválasztókamrában lévő hidrogén mennyiségének pontos szabályozására, ugyanakkor az RF porlasztással előállított hidrogénezett SiN_x vékonyrétegek optikai tulajdonságainak és a kamrában lévő hidrogén parciális nyomásának kapcsolata a szakirodalomból nem ismert, ezért a dolgozatban bemutatott munka egyik célja a különböző hidrogénáramok mellett porlasztott SiN_x és $\text{SiN}_x\text{:H}$ rétegek szerkezetének, törésmutatójának, elnyelési együtthatójának és leválasztási sebességének jellemzése az alkalmazott H_2 áram függvényében.

Az SiN_x vékonyrétegek kiemelkedő mechanikai tulajdonságai lehetővé teszik mikroelektromechanikai rendszerekben (MEMS) való felhasználásukat [21]. Ezen alkalmazási területeknél bebizonyosodott, hogy a réteg belső feszültsége közvetlenül befolyásolja az eszköz teljesítményét és megbízhatóságát. LPCVD-vel előállított SiN_x vékonyrétegek vizsgálata azt mutatta [22], hogy a diklórszilán (DCS) és NH_3 prekursor gázok arányát 4,5 és 8,7 között, a leválasztási hőmérsékletet 813 °C és 876 °C között, a kamrában lévő gázelegy teljes nyomását pedig 208 mTorr-tól 615 mTorr-ig változtatva, a felépülő rétegek szakítószilárdsága 135-235 MPa tartományban változott. A Berkovich-féle nanokeménység vizsgálatok eredménye szerint a rétegek keménysége a leválasztási paraméterektől (a rétegek szakítószilárdságától függetlenül) $28,0 \pm 2,3$ GPa-nak bizonyult. Taylor és munkatársai [23] 16,1 GPa-ról 19,8 GPa-ra változó keménységet tapasztaltak a rétegek Si/N atomarányának 1,04-ről 1,53-ra való növelése esetén. A CVD-

technikákkal leválasztott SiN_x vékonyrétegek a prekursor gázok hidrogéntartalma miatt mindig tartalmazznak valamennyi hidrogént. A réteg keménységének alakulásában a fent említett Si/N atomarány mellett a rétegben lévő hidrogén kötési konfigurációja is szerepet játszik. A vonatkozó szakirodalmi adatok alapján az N-H kötések sűrűségének növekedése a $0,8 - 2 \cdot 10^{22} \frac{1}{\text{cm}^3}$ tartományon hozzájárul a keménység növekedéséhez, míg az Si-H kötéssűrűség növelése a $0,5 - 1,2 \cdot 10^{22} \frac{1}{\text{cm}^3}$ tartományon a keménység csökkenését okozza [24].

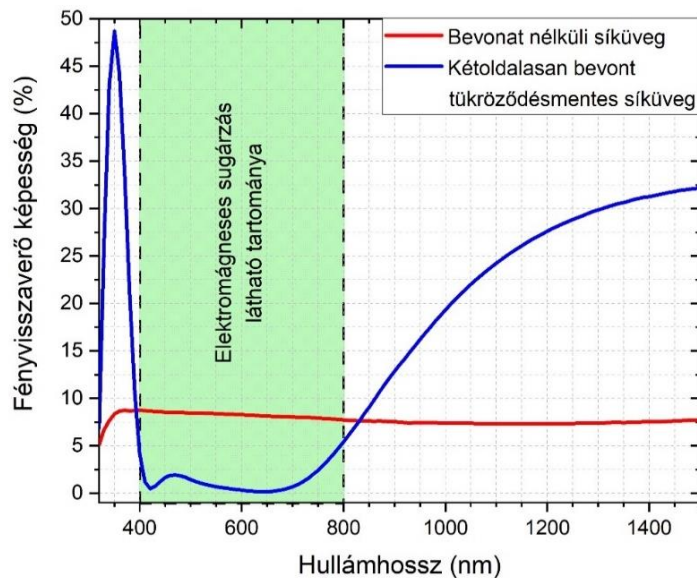
2.1.2. Szilíciumoxinitrid (SiO_xN_y) vékonyrétegek

Az SiO_xN_y vékonyrétegeket széles körben alkalmazzák az optoelektronika területén elsősorban mint gradiens törésmutatójú anyagokat [25] [26], valamint hullámvezetőket [27] [28] és felületi passzíváló rétegeket [29] [30]. Számos előnyös tulajdonságuk közül kiemelendő széles körűen hangolható törésmutatójuk [31]. Az SiO_xN_y vékonyrétegek esetében a belső feszültségük, illetve keménységük az elemi összetételük segítségével szabályozható [32] [33] [34]. Az utóbbi időben az SiN_x és SiN_x:H rétegekhez hasonlóan az SiO_xN_y rétegeket is gyakran használják orvosi alkalmazásokban, elsősorban kiváló hemokompatibilitásuk és jó mechanikai tulajdonságaik miatt [35] [36].

Tömbi anyagként a Si-O-N rendszernek egyetlen termodinamikailag stabil formája létezik [37] [38]; a színóita (Si₂O₂N) nevű ritka, a természetben meteoritokban fellelhető ásvány [39]. Az amorf, nem sztöchiometrikus SiO_xN_y vékonyrétegek szerkezetét a vonatkozó szakirodalom alapvetően kétféle modellel írja le; a véletlenszerű keverékmodellel (RMM) és a véletlenszerű kötésmodellel (RBM) [40] [41]. A két megközelítés közötti alapvető különbség, hogy míg az RMM modell az SiO_xN_y réteget különálló SiO₂ és Si₃N₄ fázisok keverékének tekinti, addig az RBM modell alapján az SiO_xN_y rétegekben lévő Si atomok véletlenszerűen alakítanak ki kötések Si, O, illetve N atomokkal [40] [41].

A SiO_xN_y vékonyrétegek tulajdonságai elsősorban a Si mátrixban lévő O, illetve N atomok koncentrációjától függ. Ez a koncentráció reaktív porlasztás során elsősorban az O₂, illetve a N₂ reaktív gázáramok arányára, míg CVD-technikák során a prekursor gázok arányával szabályozható. A szakirodalmi adatok szerint a rétegek törésmutatója 633 nm-en SiO₂ esetében ~1,5-től a Si₃N₄-nél szokásos ~2,0-ig változtatható az O- és N-atomok arányának szabályozásával. [25] [26]. Más

vizsgálatok szerint Si-ban gazdag SiO_xN_y rétegek 633 nm-en jellemző törésmutatója a Si_3N_4 -re jellemző értékről egészen az amorf Si-nál tapasztalt ~ 4 -ig növelhető az O és N atomok koncentrációjának csökkentésével [42] [43] [44]. A rétegbe épült O és N atomok száma a törésmutató mellett az elnyelési együttható értékét is jelentősen befolyásolják. Sztöchiometrikus réteg esetében a látható tartományon az elnyelés 0-nak bizonyult, míg az O és N atomok koncentrációjának csökkentése a fényelnyelés növekedését eredményezte, egészen az amorf Si-ra jellemző $\sim 0,2$ -ig [43] [44]. A SiO_xN_y vékonyrétegek törésmutató, illetve elnyelési együttható tulajdonságát alkalmazzák többek között nagy felületű tükröződésmentes üvegbevonatoknál [45]. A rétegszerkezetekben alacsony ($\sim 1,5$ @ 550 nm) és magas ($\sim 2,35$ @ 550 nm) törésmutatójú rétegek váltakozásával, illetve a rétegek vastagságának pontos beállításával az egyes réteghatárokról visszaverődő fény destruktív interferenciája következtében egy adott hullámhosszon (több réteg esetén hullámhossz-tartományon) a termék maradék fényvisszaverő képessége lecsökken. Bevonat nélküli 4 mm vastag síkűveg, valamint egy fent említett tükröződésmentes rétegszerkezettel mindkét oldalán bevont, szintén 4 mm vastag síkűveg spektrális fényvisszaverő képességét mutatja a 2.2. ábra [S6]. A rétegszerkezetben az alacsony törésmutatójú réteg szerepét nitrogénben szegény, SiO_2 -szerű SiO_xN_y vékonyréteg játssza.



2.2. ábra. 4 mm vastag, kétoldalasan bevont tükröződésmentes síkűveg és bevonat nélküli síkűveg spektrális fényvisszaverő képessége [S6]

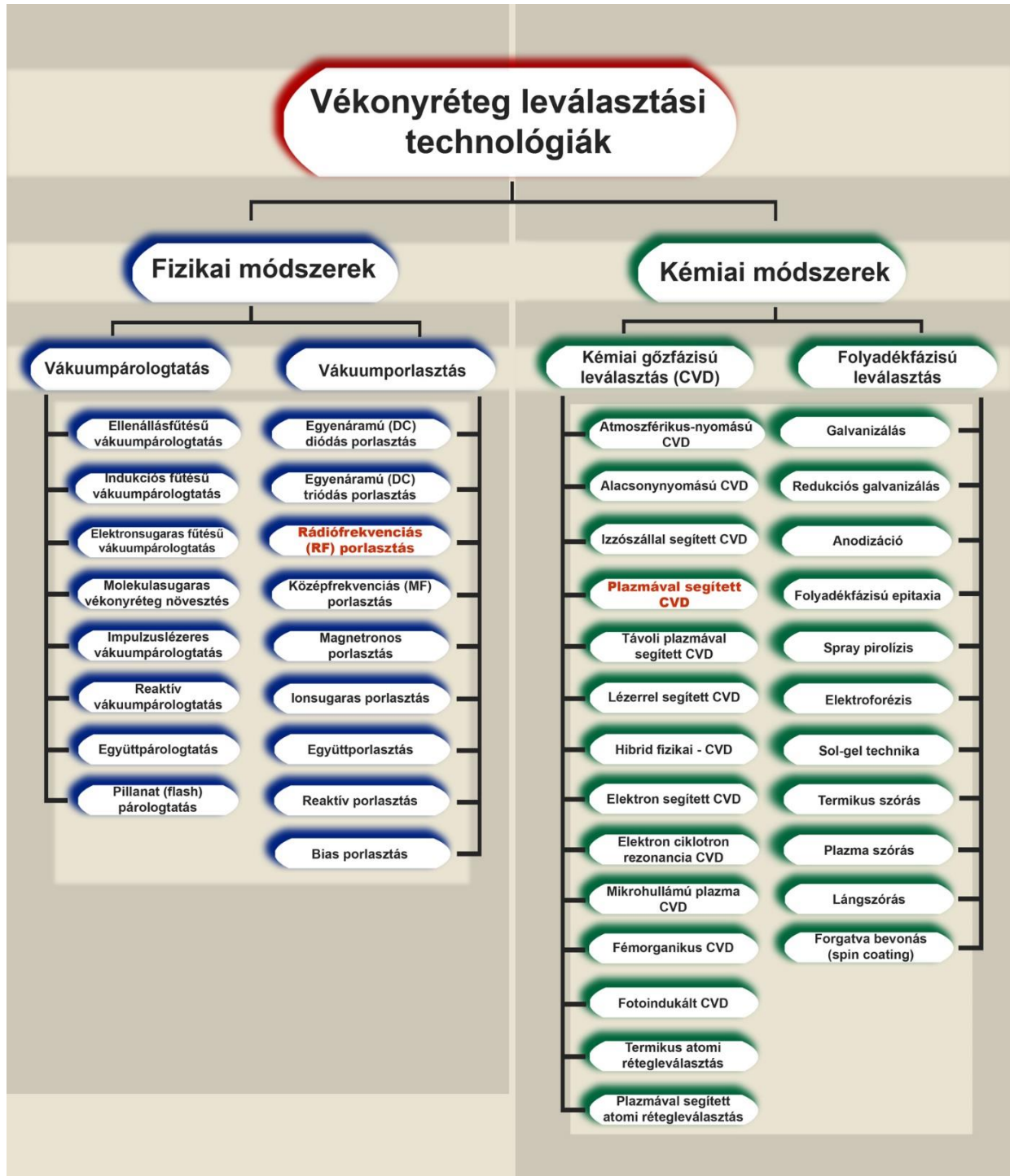
A 2.2. ábra alapján látható, hogy az említett tükröződésmentes rétegszerkezettel az üveglap mindkét oldalát bevonva a fényvisszaverő képesség a bevonat nélküli üvegre jellemző ~8 %-ról tipikusan 1 % alá csökkenthető a látható tartományon, 4 mm-es üvegvastagság esetén. A rétegek sűrűsége, belső feszültsége és keménysége tekintetében a rétegek O és N atomkoncentrációinak aránya bizonyult elsődleges befolyásoló tényezőnek. Az SiO_xN_y vékonyrétegek sűrűsége az SiO_2 -re jellemző $\sim 2,1 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ -tól egészen az Si_3N_4 -nél szokásos $\sim 3,0 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ értékig változhat a rétegbe épült O- és N-atomok számától függően [46] [47]. Alayo és munkatársai plazmával segített kémiai gőzfázisú leválasztással (PE-CVD) készített SiO_xN_y vékonyrétegek vizsgálatánál azt tapasztalták, hogy a rétegek N-koncentrációját 0%-ról 45%-ra növelve a rétegekben nyomófeszültség ébred [34]. Ennek nagysága a N koncentráció függvényében monoton csökkenést mutat, majd ~45%-nál előjelet vált. A N tartalom további növelése hatására a rétegben ébredő húzófeszültség nagysága is monoton növekedést mutat. Más tudományos munkák szerint a rétegek keménysége és Young-modulusa szintén növekvő tendenciát mutat a rétegek nitrogéntartalma függvényében, előbbi ~9 GPa-ról ~17 GPa-ra, míg utóbbi ~70 GPa-ról ~160 GPa-ra nő, amennyiben a rétegekre jellemző $[\text{O}]/([\text{O}]+[\text{N}])$ arány 0-ról 100-ra változik [48] [32]. Ahogyan az SiO_xN_y vékonyrétegekre vonatkozó szakirodalmi áttekintésből láthatjuk, a rétegek tulajdonságainak szabályozása elsősorban a rétegek sztöchiometriájának hangolásán keresztül lehetséges. Ennek következtében célul tűztük ki egy olyan Berg-modellezési módszer kidolgozását, mely alkalmas a különböző sztöchiometriájú SiO_xN_y vékonyrétegek épülésének leírására, illetve a leválasztási paraméterek és a réteg sztöchiometriája közötti kapcsolat feltárására.

2.2. A rétegek leválasztási technológiái

A különböző típusú vékonyrétegek leválasztására vonatkozóan számos technológiai eljárás került kifejlesztésre [49] [50]. Ilyen irányú kutatások napjainkban is zajlanak. A vékonyrétegek előállítására alkalmas eljárásokat a bennük szereplő folyamatok, reakciók szerint alapvetően két nagy csoportba sorolhatjuk; a fizikai- és a kémiai módszerek csoportjaiba (2.3. ábra).

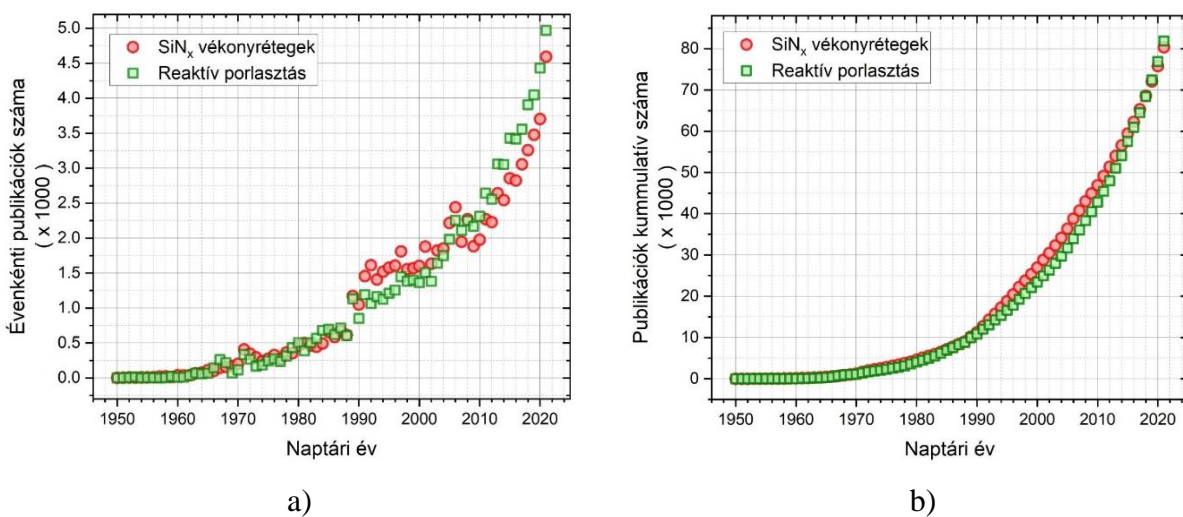
A fizikai módszerek csoportjába tartoznak a különböző formában megvalósított vákuumpárologtatásos, illetve vákuumporlasztásos előállítási technológiák. A kémiai módszerek területén a leggyakoribb a különböző típusú kémiai gőzfázisú leválasztás, illetve a folyadékfázisú leválasztás. Néhány eljárásban mind fizikai, mind kémiai reakciók fontos szerepet játszanak, így a fizikai és a kémiai módszerek között éles határvonal nem húzható [51].

Az SiN_x és $\text{SiN}_x\text{:H}$ vékonyrétegre vonatkozóan a leggyakoribb leválasztási technológiák a különböző, elsősorban plazmával segített CVD, illetve az egyes vákuumporlasztásos módszerek, különösen az RF porlasztás.



2.3. ábra. Vékonyréteg leválasztási technológiák csoportosítása

A reaktív porlasztással leválasztott SiN_x vékonyrétegek, illetve a reaktív porlasztás mint kutatási terület aktualitása és jövője szempontjából célszerű az e témában a korábbi évek, évtizedek során megjelenő publikációk számát vizsgálni. A tudománymetria módszertanából ismert, hogy az évenkénti kumulatív publikációszám a naptári évek függvényében exponenciális vagy lineáris viselkedésű növekedési, illetve telítődési szakaszokat mutat, jelezve, a kutatási terület iránt tanúsított tudományos érdeklődés intenzitásának változását az évek során. [52] [53] A 2.4. ábrán a ScienceDirect adatbázis és a kapcsolódó keresőfelület segítségével lekérdezett publikációszámok láthatók 1950-től 2021-ig. A 2.4. a) ábra az egyes naptári években megjelenő publikációk számát, míg a b) ábra 1950-től az adott naptári év végéig megjelent publikációk számát mutatja be. Az adatok azon publikációk számára vonatkoznak, melyek címe, kivonata (absztraktja) vagy kulcsszavai az SiN_x vékonyrétegek témája esetén a “silicon nitride thin films”, míg a reaktív porlasztás esetében a “reactive sputtering” kifejezést tartalmazzák a keresőszolgáltatás eredményei alapján.



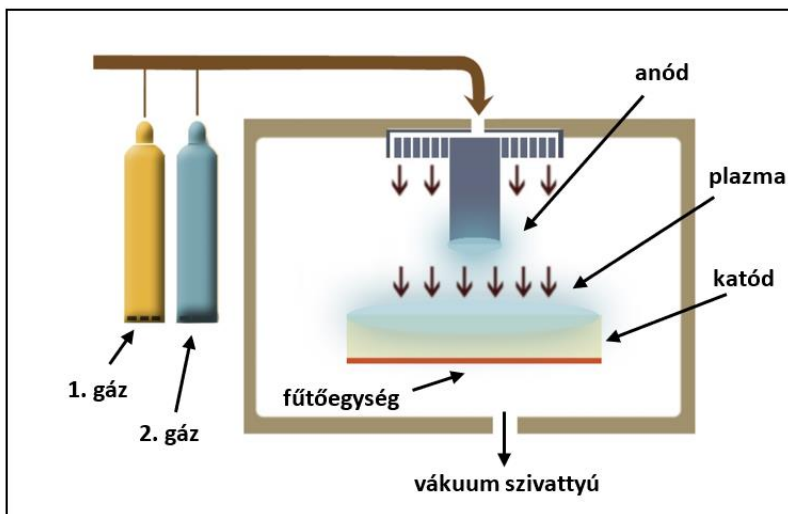
2.4. ábra. Az SiN_x vékonyrétegekhez és a reaktív porlasztáshoz kapcsolódó tudományos publikációk száma a) évenkénti bontásban b) kumulatív formában [83].

Mind az SiN_x vékonyrétegek, mind a reaktív porlasztás témájában megjelent publikációk száma a mai napig exponenciális növekedést mutat, bizonyítva ezzel mindkét kutatási terület aktualitását. Az egyre növekvő tudományos érdeklődés háttérében a SiN_x vékonyrétegek esetében minden bizonnyal a rétegek fent bemutatott kedvező és viszonylag széles tartományon hangolható tulajdonságai állnak. A reaktív porlasztás iránti egyre növekvő igény pedig elsősorban a technológia

költséghatékonyságának, illetve ipari méretekre való könnyű felskálázhatóságának köszönhető. [54]

2.2.1. Kémiai gőzfázisú leválasztás (CVD)

A CVD egy népszerű, vákuum környezetet igénylő leválasztási módszer vékonyrétegek előállítására. A kívánt réteget a prekursor gázok között fellépő kémiai reakciók hozzák létre a hordozó felületén. A CVD technológiának számos változata ismert, amelyek közül a SiN_x és $\text{SiN}_x\text{:H}$ vékonyrétegek leválasztására az izzószállal segített kémiai gőzfázisú leválasztás (HW-CVD) [55], távoli plazmával segített kémiai gőzfázisú leválasztás (RPE-CVD) [56], elektron ciklotron rezonancia kémiai gőzfázisú leválasztás (ECR-CVD) [57] és PE-CVD [58] típusok a legelterjedtebbek. A 2.5. ábra egy tipikus PE-CVD reaktor sematikus felépítését mutatja be.



2.5. ábra. PE-CVD reaktor sematikus rajza.

A folyamat első szakaszában a hordozót a leválasztási hőmérsékletre, tipikusan 500 - 1000 °C-ra felmelegítik. Az ezt követő második szakaszban a leválasztókamrába beengedik a gáz halmazállapotú kiindulási anyagokat (prekursor gázokat), melyek a hordozó felületén egymással reakcióba lépnek, és a reakciótermékek egy része a felületen megkötődve vékonyréteget alkot. Ezzel párhuzamosan a többi reakcióterméket, illetve a felületről deszorbeálódó anyagot a rendszerből elszívják.

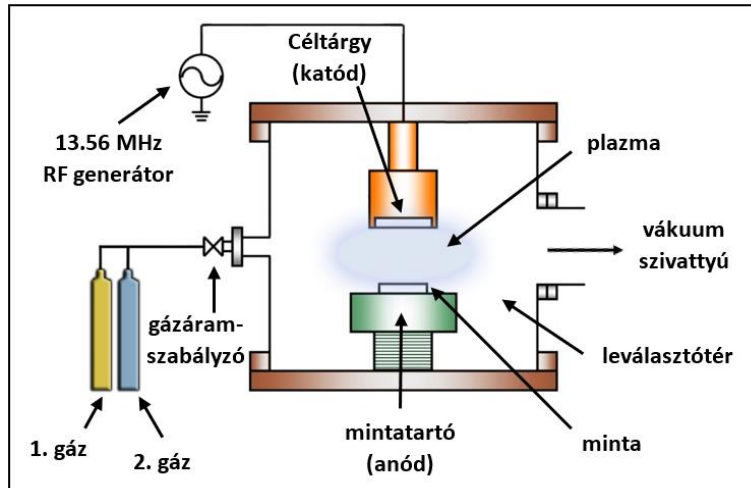
A különböző CVD módszerekkel leválasztott SiN_x vékonyrétegek általános tulajdonsága, hogy mindig tartalmaznak bizonyos mennyiségű hidrogént a prekursor gázok, leggyakrabban NH_3 és

SiH₄ hidrogéntartalma miatt [59]. A kialakuló vékonyréteg hidrogéntartalmát több tényező együttesen határozza meg, melyek közül az egyik legfontosabb a leválasztási hőmérséklet. Alacsonyabb hőmérséklet mellett a kialakuló SiN_x réteg több, akár 20 at. % H-t is tartalmaz. A magasabb leválasztási hőmérsékletek tipikusan alacsonyabb H tartalomhoz vezetnek [60]. A rétegek Si és N tartalmával kapcsolatban több, egymástól független tudományos munka [61] [62] [63] alátámasztotta, hogy amennyiben a kamrában az SiH₄ és NH₃ gázáramok aránya 1-nél kisebb, vagyis $1 > R = [\text{SiH}_4]/[\text{NH}_3]$, úgy a leválasztott réteg nitrogénben gazdag, míg $R > 1$ arány esetén szilíciumban gazdag lesz. Ez utóbbi esetben egy kritikus R érték felett Si nanostruktúrák megjelenését is megfigyelték a vékonyrétegben.

Prekursor gázként az NH₃ és SiH₄ mellett más gázok is alkalmazhatók a leválasztáshoz, azonban magasabb kötési energiájú gázok, például N₂ esetén nagyobb leválasztási hőmérséklet szükséges [64] [61] [65] [66], míg az alacsonyabb kötési energiájú gázok (pl. NH₃, SiI₄) használata alacsonyabb hőmérsékletű leválasztást tesz lehetővé [67].

2.2.2. Fizikai gőzfázisú leválasztás (PVD)

A PVD eljárások közös tulajdonsága, hogy a kezdetben jellemzően szilárd vagy folyékony anyag először gőzfázisba, majd a hordozó felületén újra szilárd állapotba kerül. A PVD technikák 2 fő alcsoportjához - a vákuumpárolgathoz és a vákuumporlasztáshoz - tartozó módszerek (2.3. ábra) közül a dolgozatban szereplő valamennyi vékonyréteg RF porlasztással készült, így a következőkben ezen eljárással foglalkozom részletesebben. A 2.6. ábra [S1] sematikusan mutatja be egy tipikus RF porlasztó kamra felépítését.



2.6. ábra. Rádiófrekvenciás porlasztó kamra sematikus rajza [S1]

Az RF porlasztó berendezésnél kis nyomású gázban elhelyezkedő két elektróda (anód és katód) közé elektromos feszültséget kapcsolnak. A leválasztókamrában a semleges gázrészecskék mellett mindig jelenlévő ionok és elektronok a felépülő elektromágneses tér hatására a katód, illetve az anód felé gyorsulnak. Amennyiben a kamrában lévő nyomás elég alacsony, akkor a gyorsuló ionok két egymást követő ütközés között elegendő mozgási energiára tesznek szert ahhoz, hogy ütközési ionizációt váltsanak ki. Az ionizáció következtében újonnan kialakuló pozitív töltésű ionok (atom- illetve molekulatörzsek) láncreakciószerűen újabb és újabb ütközési ionizációt váltanak ki. Ezek eredményeképpen a leválasztókamrában lévő gáz plazmaállapotba kerül. A plazmában lévő pozitív töltésű ionok a katód felé gyorsulva a céltárgyba csapódnak. Amennyiben mozgási energiájuk nagyobb, mint a céltárgy részecskéinek kötési energiája, akkor a céltárgy felületéből atomokat, atomcsoportokat szakítanak ki. A távozó, többnyire semleges céltárgy részecskéi a pozitív vagy földelt anódként funkcionáló mintatartóra helyezett hordozó felületén megkötődnek és felépítik az előállítandó vékonyréteget. Az RF porlasztás során leggyakrabban 13,56 MHz frekvenciát alkalmaznak, melynek hatására a céltárgy másodpercenként néhány milliószor pozitív potenciálú lesz, így ezekben az időintervallumokban a pozitív töltésű ionok helyett a plazmában lévő elektronok gyorsulnak a céltárgy felé. Ennek gyakorlati haszna, egyben az RF porlasztás nagy előnye, hogy az így megvalósuló elektronárammal félperiódusonként semlegesítjük a céltárgy felületén esetlegesen felhalmozott pozitív töltést, melynek következtében akár szigetelő céltárgyak is porlaszthatók.

Az RF porlasztás és általában a katódporlasztás egyes altípusait különböző szempontok szerint csoportosíthatjuk, melyek közül a dolgozatban bemutatott munka tekintetében relevánsakat a következőkben tárgyalom. Az egyik fontos csoportosítási szempont az, hogy reaktív vagy nem reaktív porlasztásról van szó. Nem reaktív porlasztás esetén a leválasztókamrába kizárólag inert gázt, legtöbbször Ar-t adagolnak. Az inert gáZRészecskék céltárgyrészecskékkel való reakciójának alacsony valószínűsége miatt a gáZRészecskék nem, vagy csak nagyon kis mértékben (~0,01 – 0,15 at.%) épülnek be a leválasztott rétegbe [68], így nem reaktív porlasztás esetén a hordozón felépülő vékonyréteg a céltárggyal azonos kémiai összetételűnek tekinthető.

A reaktív porlasztás során a leválasztótérbe inert gáz helyett, inert gázba keverve egy vagy többféle reaktív gázt (pl.: O₂-t, N₂-t) adagolnak, melynek segítségével az elemi céltárgy vegyületei állíthatók elő. A beadagolt reaktív gáz molekulái a nemesgáZRészecskékhez hasonlóan ionizálódnak és a céltárgy atomjaival reakcióba lépve beépülnek a hordozó felületén kialakuló vékonyrétegbe. A reaktív porlasztás egy rendkívül összetett folyamat, melynek alapja a reaktív gáz- és a céltárgyrészecskék közötti reakció. A vizsgálatok szerint e reakció hatáskeresztmetszete a céltárgy felületén a legnagyobb, ugyanakkor a hordozó felületén és a gáztérben is létrejöhet [69].

A reaktív porlasztásnak számos előnye van a nem reaktív porlasztással szemben;

- 1) lehetőség nyílik fém céltárgy segítségével az adott vegyület nagyobb porlasztási hozam melletti leválasztására,
- 2) a leválasztott réteg összetételét nem kizárólag a céltárgy anyaga határozza meg, hanem az a leválasztótérbe adagolt reaktív gáz mennyiségével széles skálán szabályozható az egyes alkalmazási területek igényeinek megfelelően.

Az SiN_x rétegek előállításánál során a porlasztás legnagyobb előnye a különböző CVD eljárásokkal szemben a leválasztókamrában lévő hidrogén mennyiségének közvetlen szabályozása, illetve teljesen hidrogénmentes SiN_x réteg előállításának lehetősége. A porlasztott rétegek tulajdonságai és a leválasztási sebességük az alkalmazott tápegység típusától is függhetnek. Dergez és munkatársai egyenáramú (DC) és RF porlasztással előállított SiN_x rétegek jellemzése során azt találták, hogy az alkalmazott 300 W és 900 W DC teljesítmény között a leválasztási sebesség egyenesen arányos a teljesítménnyel [70] [71]. A leválasztókamrába adagolt N₂ gáz nyomásának 0,3 Pa-ról 0,9 Pa-ra való növelése a normalizált leválasztási sebesség csökkenését okozza $\sim 0,041 \frac{nm}{min \cdot W}$ -ról

$\sim 0,037 \frac{nm}{min \cdot W}$ -ra. A nagyobb gázáram mellett a kamrában lévő részecskék, így a céltárgyról leváló atomok és molekulák szabad úthossza kisebb, ezért a gyakrabban történő ütközések következtében a rétegépülés sebessége kis mértékben csökken. A leválasztási sebesség és teljesítmény, valamint a N_2 nyomás között RF porlasztás esetén is a fentiekhez hasonló összefüggéseket találtak. A leválasztási sebesség értéke pedig RF porlasztásnál 1,5 - 2-szer kisebbnek bizonyult, mint DC porlasztásnál [72] [73] [74]. Kiseleva és munkatársai DC, illetve 100 kHz és 134 kHz frekvenciájú pulzáló egyenáramú porlasztás hatását vizsgálták az SiN_x réteg leválasztására és a rétegtulajdonságokra vonatkozóan [75]. A leválasztási sebesség és a N_2 gázáram szempontjából a vizsgált PVD típusoknál a fent említettel megegyező korrelációt tapasztaltak. Az alkalmazott PVD-eljárások továbbá a rétegek törésmutatójában sem okoztak kimutatható eltérést. A N_2 gázáram 4,5 sccm-ről 10,5 sccm-re való növelése minden esetben a törésmutató monoton csökkenését eredményezte 2,7-ről 1,9-re. Ezzel szemben a rétegek morfológiája lényeges eltérést mutatott a vizsgált PVD típusoknál. A DC teljesítménnyel leválasztott rétegek felületén cseppszerű struktúrát fedeztek fel, míg a pulzáló egyenárammal leválasztott rétegek ilyen képződményektől mentesek voltak. A jelenség hátterében a céltárgy felületén történő szikrakisülés áll, melynek következtében a céltárgyról atomok és molekulák helyett nagyobb anyagdarabok válnak le, melyek a hordozóra hullva rontják a vékonyréteg tulajdonságait és teljesítményét.

A katódporlasztással előállított SiN_x vékonyrétegeknél néhány alkalmazási terület az optimális rétegtulajdonságok elérése érdekében megkívánja a különböző típusú tápegységek és/vagy céltárgy típusok együttes használatát, melyet a szakirodalom együtt-porlasztásnak (co-sputtering) nevez [76]. A dielektrikum mátrixba ágyazott Si nanokristályok az optoelektronikai alkalmazások és az adattárolás területén egyre növekvő tudományos érdeklődésnek örvendenek [77] [78], a fotovoltaiikus alkalmazások területén pedig nagyobb határfokuknak köszönhetően a napelemek új generációjaként szolgálnak [79]. Bár a SiO_2 dielektrikumként is használható [80] [81], a szakirodalom szerint előnyösebb, ha a nanokristályok SiN_x mátrixba ágyazódnak [82] [83] [84]. Ebben az esetben a hordozón egy szilíciumban gazdag nitrid (SRN) és Si_3N_4 vékonyrétegek váltakozásából álló multiréteg szerkezetet alakítanak ki [85]. Az SRN réteg a Si nanokristályok növekedésének helyszínéül szolgál, míg a Si atomokra vonatkozó alacsony diffúziója miatt az Si_3N_4 réteg mint határréteg funkcionál, szabályozva a Si nanokristályok növekedését. A multirétegeket a legelőnyösebb egy DC teljesítménnyel porlasztott Si céltárgyból és egy RF

teljesítménnyel porlasztott Si_3N_4 céltárgyból az együtt-porlasztás technológiájával létrehozni [85]. A DC teljesítmény segítségével az SRN rétegek Si tartalma közvetlenül szabályozható, míg az RF porlasztással leválasztott Si_3N_4 határrétegek kiváló passzíváló tulajdonságaiknak köszönhetően növelik az eszköz teljesítményét.

2.3. Nanoméretű üregek hidrogénezett amorf anyagokban

Az amorf vékonyrétegek egyik legjelentősebb hibája a rétegben lévő különböző méretű és számú üregek [86] [87] [88]. Hidrogénezett szilícium vékonyrétegekre vonatkozóan ismert jelenség, hogy a rétegben lévő nanoméretű üregekben felgyűlő molekuláris hidrogén hőkezelés hatására a réteg felületén hólyagok, illetve kráterek kialakulását eredményezi [89]. A nanoméretű üregektől a felület hólyagosodásáig vezető folyamat mechanizmusát a szakirodalom is megfogalmazza [89]. A leválasztott vékonyrétegben a H monohidrid (SiH) formában, illetve az üregek belső felülete mentén dihidrid láncként $(\text{SiH}_2)_n$ van jelen. Hőkezelés előtt a rétegben lévő SiH -k száma dominál. A hőkezelés hatására az SiH kötések egy része felszakad, és újabb SiH_2 csoportok képződnek. Tekintve, hogy az $(\text{SiH}_2)_n$ polimerek az üregek belső felületén alakulnak ki [90], [91], [92], [93], az SiH -k sűrűségének csökkenése, illetve az SiH_2 csoportok sűrűségének növekedése az üregek méretének növekedését jelenti. A hidrogén kötési energiája az $(\text{SiH}_2)_n$ polimerekben kisebb, mint az SiH monohidridekben [94], így a hőkezelés előrehaladtával a polimerek hidrogénkötései felszakadnak. Ennek a folyamatnak következtében a felszabaduló hidrogénatomok az üregek belsejébe kerülnek, és ott hidrogénmolekulákat alkotnak. Az üregekben kialakuló hidrogéngáz ezután a közölt hő hatására kitágul. Ez a folyamat az üregek méretének további növekedését, illetve esetlegesen több üreg egyesülését eredményezi. Az üregek megnövekedett belső felülete még több $(\text{SiH}_2)_n$ polimer képződését teszi lehetővé, és tovább növeli a hidrogéntranszportot az üreg belsejében lévő molekuláris állapot felé. Az így kialakuló öngerjesztő folyamat az üregek méretének folyamatos növekedését eredményezi. Amikor az üregek már elég nagy méretűek a réteg megemeléséhez, a felület hólyagosodása, illetve a hólyagok kipukkanása esetén kráterek megjelenése következhet be. A nanoméretű üregek és a felületen megjelenő hólyagok között hasonló összefüggés bizonyított hidrogénezett germánium vékonyrétegekre is [95]. $\text{SiN}_x\text{:H}$ vékonyrétegek esetében a fentiekhez hasonló jelenség leírása még nem található a szakirodalomban, ezért célkitűzéseink között szerepel az $\text{SiN}_x\text{:H}$ rétegek hidrogéntartalmának és kötési konfigurációjának, továbbá a rétegek hőkezelésre adott reakciójának vizsgálata.

3. Célkitűzések

A PhD munkám egyik célkitűzése az RF porlasztással előállított különböző szilíciumnitrid (SiN_x és $\text{SiN}_x\text{:H}$) vékonyrétegek tulajdonságainak vizsgálata a porlasztási paraméterek függvényében. Kutatómunkám másik célkitűzése az Si:H és SiO_xN_y vékonyrétegek épülésének Berg-modellezése.

A fentiek alapján a következő konkrét kutatásai célokat fogalmaztam meg:

- a leválasztott SiN_x és $\text{SiN}_x\text{:H}$ rétegek szerkezetének, törésmutatójának, elnyelési együtthatójának és leválasztási sebességének jellemzése az alkalmazott H_2 áram függvényében,
- az $\text{SiN}_x\text{:H}$ rétegek hidrogéntartalmának és kötési konfigurációjának vizsgálata, különös tekintettel a hidrogénkötésekre és a hidrogénatomok rezgési módusaira,
- a leválasztott $\text{SiN}_x\text{:H}$ rétegek viselkedésének vizsgálata a hőkezelés hatására,
- a reaktív porlasztást leíró Berg-modell kidolgozása a Si:H rétegekbe beépült hidrogén leírásához, valamint a különböző sztöchiometriájú SiO_xN_y vékonyrétegek rétegépülésének értelmezéséhez.

4. Vékonyrétegek előállítása, mérési és elméleti módszerek

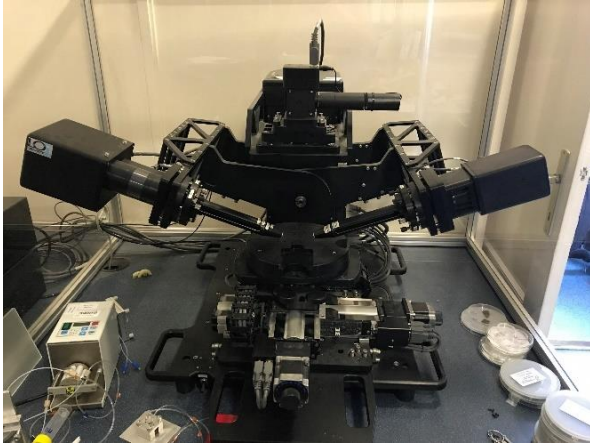
4.1. Vékonyrétegek előállítása RF katódporlasztással

A PhD értekezésben bemutatott SiN_x , $\text{SiN}_x\text{:H}$, Si:H és SiO_xN_y vékonyrétegeket RF katódporlasztással állítottuk elő egy Leybold Z400 típusú porlasztóberendezés segítségével. (2.6. ábra). Céltárgyként 99,99% tisztaságú, 75 mm átmérőjű Si korongot használtunk. A rétegeket (100) sík mentén szeletelt 0,5 mm vastagságú 7 mm x 7 mm méretű Si hordozókra, valamint Ge hordozókra növesztettük. Emellett, hordozóként a Guardian Orosháza Kft. által gyártott, úsztatott eljárással készült, 4 mm névleges vastagságú és 50 mm x 50 mm méretű kalcium-nátrium síküvegeket is használtunk. A mérések szempontjából két típusú polírozást alkalmaztunk az Si szeleteknél; kétoldalas (DSP) és egyoldalas polírozást (SSP).

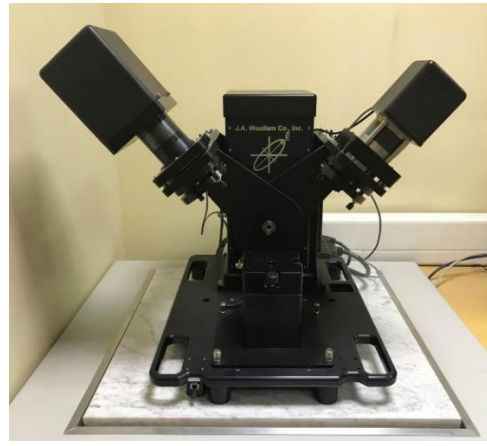
A Fourier transzformációs infravörös spektroszkópia (FTIR) méréseket abszorbancia módban végeztem, így ezeknél a vizsgálatoknál fontos volt a hordozó áteresztőképességének biztosítása az infravörös (IR) tartományban. Ennek következtében az FTIR méréseknek alávetett vékonyrétegeket DSP Si szeletekre választottam le. Minden más esetben a Si szeletek SSP típusúak voltak. A porlasztás előtt valamennyi hordozó felületét négyfázisú tisztítási folyamatnak vettem alá. Az első fázisban a felületeket detergens segítségével lemostam, majd vízzel leöblítettem. A második fázisban a felületet háromszor folyóvízzel öblítettem le. Az eljárás harmadik fázisában szőszmentes szűrőpapírral szárazra töröltem a hordozókat, végül a negyedik fázisban acetonban 3 percig forraltam őket. Az egyes mintasorozatok gyártásához használt leválasztási paramétereiket az „5. Kutatási eredmények” fejezet megfelelő alfejezetei tartalmazzák.

4.2. Spektroszkópiai ellipszometria vizsgálatok

A spektroszkópiai ellipszometria (SE) a mikroelektronikában, a vékonyréteggégyártás számos területén (pl.: napelemgyártás, bevonatos üvegyártás) széleskörűen alkalmazott mérési eljárás. Az ellipszometria mint vizsgálati módszer a fény polarizációs állapotában a mintáról való visszaverődés során bekövetkező változások detektálását és értelmezését jelenti. Mivel a fény polarizációs állapotának változása a minta szerkezetétől, a minta „alkotóelemeinek” (hordozó, különböző rétegek) optikai paramétereitől, továbbá a felület minőségétől (érdességétől) is függ, így az ellipszometria lehetőséget nyújt a minta ezen tulajdonságainak vizsgálatára.



a)

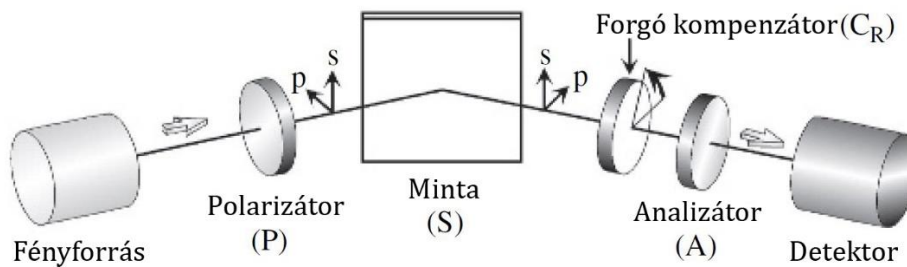


b)

4.1. ábra. A spektroszkópiai ellipsometriai vizsgálatokhoz használt berendezések.

a) M2000DI, b) M2000U típusú ellipszométer.

A mérési elrendezés az adott ellipszométer típusára jellemző. A vizsgálataimhoz M2000DI és M2000U típusú ellipszométereket használtam (4.1. ábra). Mindkét műszer a forgókompenzátoros ellipszométerek családjába tartozik. A berendezés fő részeit és mérési elvét a 4.2. ábra mutatja be [96].



4.2. ábra. A forgókompenzátoros ellipszométer főbb részei [96].

A fényforrás által kibocsátott és a polarizátor (P) által polarizált elektromágneses hullám a mintát elérve arról visszaverődik, majd annak szabályosan visszaverődött része a (C_R) forgókompenzátoron és az (A) analizátoron keresztül a detektorba jut. Az ellipszométer közvetlenül a minta komplex reflexiók együtthatóját méri, mely a fény polarizációs állapotának megváltozására hagyományosan használt két mennyiséggel, a ψ és Δ ellipszometriai szögekkel a következőképpen fejezhető ki:

$$\bar{\rho} = \frac{\bar{r}_p}{\bar{r}_s} = \text{tg}\psi \cdot e^{i\Delta} \quad (4.2.1)$$

ahol $\bar{\rho}$, \bar{r}_p , \bar{r}_s rendre a komplex reflexiók együttható, a p irányú (a beesési síkkal párhuzamos) és az s irányú (a beesési síkra merőleges) polarizációs irányok reflexiók szögei.

A forgókompenzátor miatt a polarizációs állapot időben periodikusan változik. Ebből következően a detektorba jutó jel is időben periodikus változást mutat. E periodikus detektorjel Fourier-analízisével a fent említett ψ és Δ mennyiségek mint mérési adatok meghatározhatók. Az ellipszometriai adatok kiértékelésének alapelve a vizsgált minta ellipszometriai modellezése. A kiértékelő szoftver a felépített modell alapján meghatározza az azt jellemző ψ^{Mod} és Δ^{Mod} függvényeket. Ezt követően összeveti azokat a mért, valódi ψ^{Exp} és Δ^{Exp} értékekkel. A modell szabad paramétereinek változtatása révén egy illesztési eljárással megkeresi a szabad paraméterek azon értékeit, melyek mellett ψ^{Mod} és Δ^{Mod} a legjobb egyezőséget mutatják ψ^{Exp} és Δ^{Exp} -vel. Ezen illesztési eljárás során a program az átlagos négyzetes eltérés (MSE) minimalizálására törekszik. Az MSE értékének meghatározásához a program a mért és a számolt (modellezett) értékek négyzetes eltérését számítja ki minden pontban, majd átlagolja a következő összefüggésnek megfelelően: [96]

$$\text{MSE} = \sqrt{\frac{1}{2N - M} \sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{\psi_i^{\text{Mod}} - \psi_i^{\text{Exp}}}{\sigma_{\psi,i}^{\text{Exp}}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta_i^{\text{Mod}} - \Delta_i^{\text{Exp}}}{\sigma_{\Delta,i}^{\text{Exp}}} \right)^2 \right]} \quad (4.2.2)$$

ahol N a ψ és Δ pontpárok számát, M a szabad paraméterek számát, ψ_i^{Mod} , ψ_i^{Exp} , Δ_i^{Mod} , Δ_i^{Exp} rendre az i -edik ψ modellezett, az i -edik ψ mért, az i -edik Δ modellezett, az i -edik Δ mért pontot, $\sigma_{\psi,i}^{\text{Exp}}$ és $\sigma_{\Delta,i}^{\text{Exp}}$ pedig rendre az i -edik mért ellipszometriai ψ és Δ szögek szórását jelölik.

Az ellipszometriai modellezés sikeressége, egyben az elérhető legkisebb MSE értéke nagyban függ a választott modell típusától és paramétereitől. Amennyiben ismert a vizsgálandó anyag optikai viselkedése, akkor az arra vonatkozó adatsorok úgynevezett anyagkönyvtárakból felhasználhatók az illesztés során. A PhD értekezésben tárgyalt vékonyrétegek esetében a legtöbb kutatási feladathoz nem ismertek az adott anyag optikai viselkedését leíró diszperziós függvények. Ennek következtében a mérési adatok kiértékelésének első lépéseként minden esetben választanom kellett egy, a vizsgált anyag típusának megfelelő, paraméteres diszperziós modellt. A dolgozatban

bemutatott vékonyrétegekhez kapcsolódó ellipszometriai vizsgálatok során az Urbach-nyúlvánnyal kiegészített Cauchy-modellt, a Tauc-Lorentz-modellt, illetve az effektív közeg közelítés (EMA) paraméteres diszperziós modelleket használtam. A látható tartományban átlátszó dielektrikumok esetén a Cauchy-modell az anyag törésmutató és elnyelési együttható spektrumait a következő paraméteres formulával közelíti [96]:

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \dots \quad (4.2.3)$$

$$k(\lambda) = 0 \quad (4.2.4)$$

ahol λ a hullámhossz, $n(\lambda)$ és $k(\lambda)$ a törésmutatót és az elnyelési együtthatót jelöli a hullámhossz függvényében, A , B és C továbbá szabad paraméterek. A Cauchy-modell alapvetően konstans nulla elnyelési együtthatót feltételez (4.2.4. egyenlet), ugyanakkor a tiltott sáv szélesség (E_g) alatt a modell kiegészíthető az abszorpciót leíró Urbach-nyúlvánnyal a következő módon [96]:

$$k(E) = \alpha e^{\beta(E-E_g)} \quad (4.2.5)$$

ahol k az elnyelési együtthatót, E a foton energiáját, E_g a tiltott sáv szélességét jelöli, α és β pedig rendre az amplitúdót és az exponenciális faktort jellemző paraméterek.

A hidrogén amorf szilíciumrétegbe való beépülésének Berg-moddellel történő értelmezéséhez kötődő ellipszometriai mérések során a félvezetőket és amorf dielektrikumokat egyaránt jól leíró Tauc-Lorentz-modellt [97] használtam. A modell lényege, hogy a réteg komplex dielektromos állandójának ε_2 képzetes részét a fotonenergia függvényében két függvény konvolúciójaként írja le. Az első függvény (Lorentz-tag) ε_2 Lorentz-féle leírása, a második függvény pedig az úgynevezett Tauc-él:

$$\varepsilon_2(E) = \begin{cases} \frac{AE_0C(E - E_g)^2}{(E^2 - E_0^2)^2 + C^2E^2} \cdot \frac{1}{E} & \text{ha } E > E_g \\ 0 & \text{ha } E \leq E_g \end{cases} \quad (4.2.6)$$

ahol E , A , E_0 és E_g rendre a foton energiáját, az amplitúdót, a csúcs maximális energiáját, és a tiltott sáv szélességét jelöli eV egységben.

A dielektromos függvény $\varepsilon_1(E)$ valós része az $\varepsilon_2(E)$ Kramers-Kronig integráljával határozható meg. Az ε_1 és ε_2 mennyiségek ismeretében az n törésmutató és a k elnyelési együttható a következő összefüggésekkel számolható:

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (4.2.7)$$

$$\varepsilon_2 = 2nk \quad (4.2.8)$$

Az EMA modell alkalmazása során különböző dielektromos függvényű komponensekből álló összetett anyag dielektromos függvényét származtatjuk. Az effektív közeg egy olyan képzeletbeli homogén közeg, amely ugyanolyan makroszkópikus optikai viselkedést mutat, mint a valóságos (modellezendő) inhomogén közeg. Ennek következtében a valódi közeg dielektromos függvényét az effektív közeg dielektromos függvényével azonosítjuk. Két (a és b) komponenst feltételezve az effektív közeg dielektromos függvényét a következőképpen származtatjuk a komponensek dielektromos függvényeiből:

$$\frac{\bar{\varepsilon} - \bar{\varepsilon}_h}{\bar{\varepsilon} + 2\bar{\varepsilon}_h} = f_a \frac{\bar{\varepsilon}_a - \bar{\varepsilon}_h}{\bar{\varepsilon}_a + 2\bar{\varepsilon}_h} + f_b \frac{\bar{\varepsilon}_b - \bar{\varepsilon}_h}{\bar{\varepsilon}_b + 2\bar{\varepsilon}_h} \quad (4.2.9)$$

ahol $\bar{\varepsilon}$, $\bar{\varepsilon}_h$, $\bar{\varepsilon}_a$, $\bar{\varepsilon}_b$, rendre az effektív közeg, a hordozó közeg, az „a”, illetve a „b” komponens dielektromos függvényét jelöli, f_a és f_b pedig rendre az „a” és a „b” anyag térfogatarányát jelenti. A „b” fázis elhanyagolható térfogataránya esetén a fenti képletből $\bar{\varepsilon}_h = \bar{\varepsilon}_a$ helyettesítéssel kapjuk a Maxwell-Garnett effektív közeg közelítés kifejezést [96]:

$$\frac{\bar{\varepsilon} - \bar{\varepsilon}_a}{\bar{\varepsilon} + 2\bar{\varepsilon}_a} = f_b \frac{\bar{\varepsilon}_b - \bar{\varepsilon}_a}{\bar{\varepsilon}_b + 2\bar{\varepsilon}_a} \quad (4.2.10)$$

Amennyiben az egyik közeg térfogataránya sem hanyagolható el a másikhoz képest (nincs kitüntetett közeg), úgy ((4.2.9)-ből $\bar{\varepsilon}_h = \bar{\varepsilon}$ helyettesítéssel megkapjuk a Bruggeman-féle effektív közeg közelítés összefüggését [96]:

$$0 = f_a \frac{\bar{\varepsilon}_a - \bar{\varepsilon}}{\bar{\varepsilon}_a + 2\bar{\varepsilon}} + f_b \frac{\bar{\varepsilon}_b - \bar{\varepsilon}}{\bar{\varepsilon}_b + 2\bar{\varepsilon}} \quad (4.2.11)$$

Az EMA modell jól alkalmazható SiN_x és $\text{SiN}_x\text{:H}$ vékonyrétegek optikai jellemzésére. Asinovsky és munkatársai három fázisú (Si_3N_4 , Si és H_2) Bruggemann EMA modellt alkalmaztak SiN_x vékonyrétegek optikai függvényeinek meghatározásához [98]. Boulesbaa és munkatársai PE-CVD

technikával leválasztott $\text{SiN}_x\text{:H}$ rétegek optikai tulajdonságait és kémiai összetételét, továbbá a hőkezelés ezen tulajdonságokra gyakorolt hatását vizsgálták Maxwell-Garnett típusú Si_3N_4 , Si és H_2 fázisokból álló EMA modellel, valamint infravörös spektroszkópiával [99]. A dolgozatban bemutatott EMA ellipszometriai modellezések minden esetben a szimmetrikus, (4.2.11) egyenlettel leírt Bruggeman-féle modellel történtek.

4.3. Fourier transzformációs infravörös spektroszkópia (FTIR) vizsgálatok

A FTIR egy olyan analitikai mérési módszer, amely során a mintára IR sugárzást bocsátunk. A sugárzás a minta molekuláinak rezgési és forgási energiaszintjeit gerjeszti. A gerjesztés során az anyag az adott energiaátmenetnek megfelelő hullámhosszúságú sugárzást elnyeli. Ennek megfelelően az elnyelési IR spektrum elemzésével információt kaphatunk a vizsgált anyag felépítéséről, elsősorban az anyagot alkotó kémiai kötésekről. A mérési elrendezésnek fontos része a Michelson-interferométer, melynek fő alkotóeleme egy mozgatható tükör. A tükör segítségével az interferométer optikai úthosszát folyamatosan változtatva a műszer végigpásztázza a mérendő hullámhossz tartományt. Leggyakrabban a mért tartomány 400 cm^{-1} -től 4000 cm^{-1} -ig terjed. A mért adatokból (interferogramból) Fourier-transzformációs algoritmus segítségével kaphatjuk meg a vizsgálandó spektrumot. A mérés során különböző detektortípusokat használhatunk. A gyengített teljes visszaverődésű (ATR) detektort elsősorban erősen elnyelő anyagok esetén alkalmazzák, míg a diffúz visszaverődésű (DR) detektor leginkább porok vagy más szemcsés anyagok vizsgálatára alkalmas. A SiN_x és $\text{SiN}_x\text{:H}$ vékonyrétegeket az FTIR méréseknél leggyakrabban használt, abszorbancia detektorral vizsgáltam. A mérések során a rögzített elnyelési spektrumok megfelelő kiértékelésével feltérképeztem a vékonyrétegeket alkotó kötések típusait. A kötések koncentrációira vonatkozó becslés kizárólag a spektrumok alapján általában nem lehetséges. Ennek oka, hogy az elnyelési spektrumon megjelenő csúcsok területe nemcsak a mintában lévő, adott csúcshoz tartozó kötés koncentrációjától, hanem az IR sugárzás és a megfelelő kötéstípus kölcsönhatását jellemző hatáskeresztmetszettől is függ. Amennyiben erre vonatkozó kalibrációs adatok rendelkezésre állnak, úgy az adott csúcshoz tartozó kötéstípus koncentrációja megbecsülhető. Lanford és Rand a $\text{SiN}_x\text{:H}$ rétegekben lévő H kötésekre (Si-H és N-H kötéstípusokra) meghatározta a kalibrációs faktorokat [100]. Ezek segítségével a megfelelő csúcsok

területének ismeretében lehetőségünk nyílik a mintát alkotó Si-H és N-H kötések C_{Y-H} koncentrációjának számszerű becslésére:

$$C_{Y-H} = \frac{A_{Y-H}}{\sigma_{Y-H} * d} \quad (4.3.1)$$

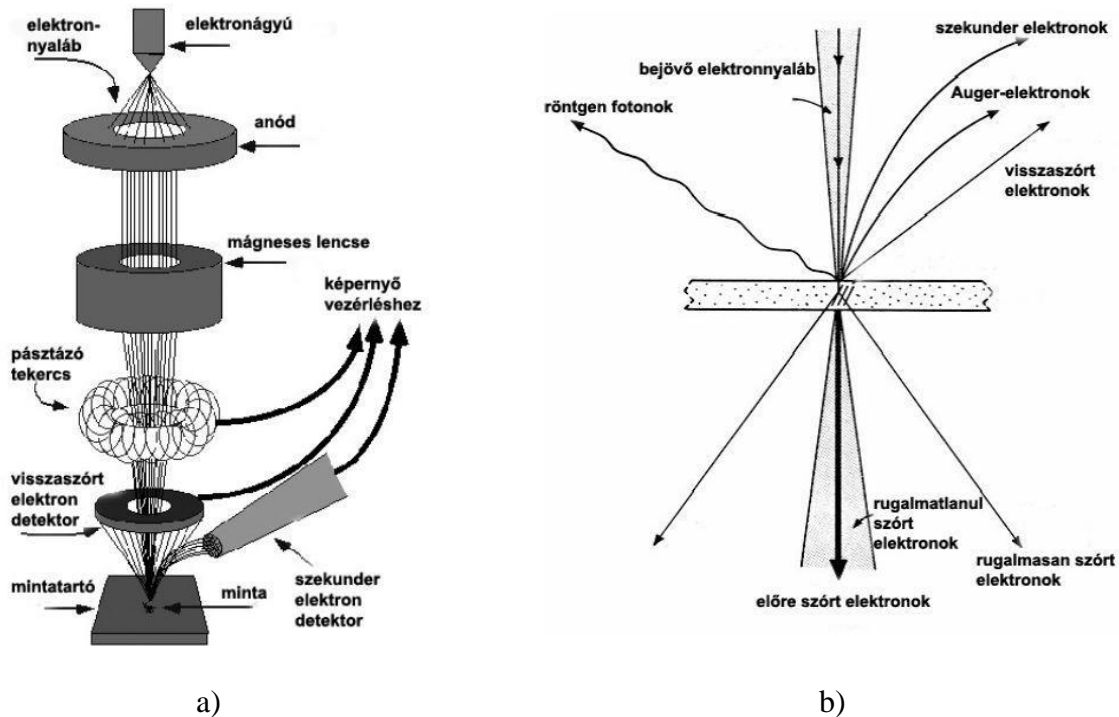
ahol Y az Si, illetve N atomot jelenti, továbbá A_{Y-H} , σ_{Y-H} , és d pedig rendre az adott Y-H vegyértékrengéshez tartozó csúcs normalizált területe, az Y-H kötéshez tartozó elnyelési hatáskeresztmetszet és a rétegvastagság.

Mivel a H atom egyvegyértékű, a fenti módszer segítségével a vékonyréteg teljes, kötött formában lévő $C_{H,bound}$ H tartalma megbecsülhető a Si-H és N-H kötések koncentrációinak összegeként:

$$C_{H,bound} = C_{N-H} + C_{Si-H} \quad (4.3.2)$$

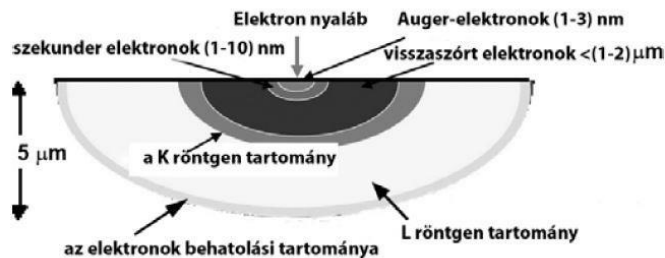
4.4. Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM) mérések

A SEM (4.3. ábra) napjaink egyik legelterjedtebb technikája vékonyrétegek felületének vizsgálatánál. Az elektronnyaláb előállítását a termikus elektronforrás biztosítja. A belőle kilépő elektronok az elektromos tér, tipikusan néhány kV-tól néhány 10 kV-ig terjedő feszültség hatására felgyorsulnak (4.3.a. ábra) [101]. Az elektronnyaláb fókuszálásáért a Lorentz-erő alapján működő elektromágneses lencse felelős, melynek fókusz távolsága az áramával szabályozható. A nyaláb felszínen történő fókuszálását az objektív lencse végzi, melynek asztigmatikus hibáját a korrekciós mágnesek korrigálják. Az elektronnyaláb a pásztázó tekercsek segítségével pontról pontra végigpásztázza a mintát. Az elektronnyaláb és a minta kölcsönhatásakor különböző termékek keletkeznek (4.3.b. ábra) [101], melyek vizsgálatával lehetőség nyílik a minta felületéről való képalkotásra, illetve egyéb, a mintát jellemző információ gyűjtésére.



4.3. ábra. Páztázó elektronmikroszkóp [101]. a) sematikus felépítése, b) az anyag (minta) és elektron közötti kölcsönhatás termékei.

Az elektronsugár hatására belső héjon kialakult vakancia betöltődésével keletkezett röntgenfotonok detektálásával (EDS) vizsgálható a minta kémiai összetétele néhány mikrométer mélységben. A minta felületközeli (1-3 nm mélységű) részeire vonatkozó információt szolgáltatnak az Auger-elektronok. A SEM vizsgálatok során képalkotásra a minta és az elektronnyaláb kölcsönhatásakor keletkezett visszaszört elektronok, illetve az úgynevezett másodlagos elektronok használhatók. Előbbiek az eredeti elektronsugárból nagy szög alatt (rugalmasan és rugalmatlanul) szóródott elektronok, míg utóbbiak a minta elektronnyaláb felőli oldalán keletkeznek. A visszaszört elektronok intenzitása rendszámfüggő, a másodlagos elektronok intenzitása nem érzékeny a mintát alkotó elemek típusára. A felületi morfológia vizsgálatára a másodlagos elektronok által szolgáltatott kép használata előnyösebb.

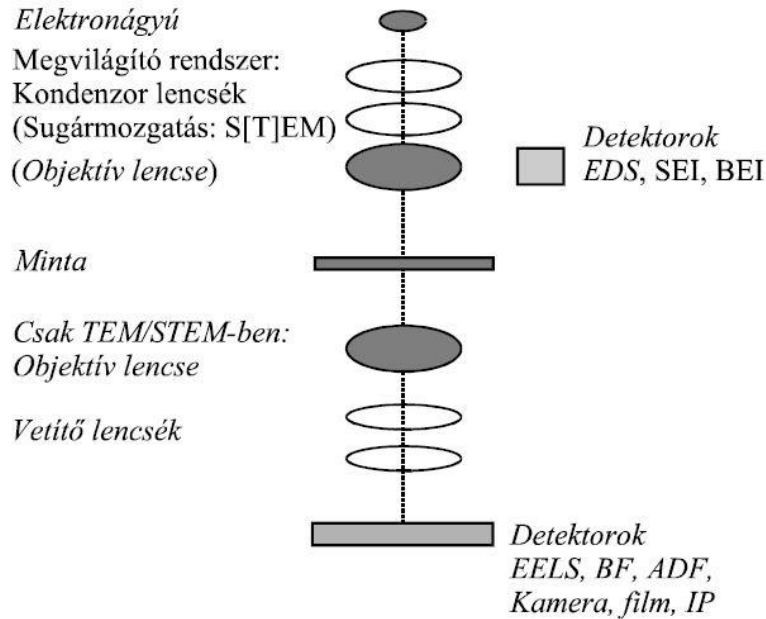


4.4. ábra. A különböző anyag-elektron termékek kölcsönhatási térfogatai [101].

A szekunder elektronok kölcsönhatási térfogata jellemzően két nagyságrenddel kisebb, mint a visszaszórt elektronoké (4.4. ábra), amely szekunder elektronkép esetén sokkal jobb felbontást eredményez. Ennek következtében az általam porlasztott vékonyrétegek vizsgálatához a szekunder elektron képalkotást használtam. Az értekezésben bemutatott vékonyrétegek felületi morfológiáját LEO 1540 XB típusú SEM berendezéssel vizsgáltam 5 kV gyorsító feszültség mellett.

4.5. Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM) vizsgálatok

A TEM különféle anyagok szerkezetének vizsgálatához használandó mérési módszer. A TEM sematikus felépítését a 4.5. ábra mutatja. Az elektronágyúból kilépő elektronokat elektromágneses tekercsekkel fókuszálják és terítik szét egy adott méretű folton belül a vékony mintán. Az elsődleges leképezést végző objektív lencse képét a vetítő rendszer további lencségei közvetítik a képrögzőre. A TEM két alapvető üzemmódja a képi és a diffrakciós üzemmód, melyeket az különböztet meg egymástól, hogy képi üzemmódban az objektív lencse képsíkját, diffrakciós üzemmódban pedig az objektív lencse hátsó fókuszíkját vetítik a képrögzőre. A kontrasztot az apertúra (vagy más néven blende) tudatosan választott elhelyezésével növelik és változtatják meg.



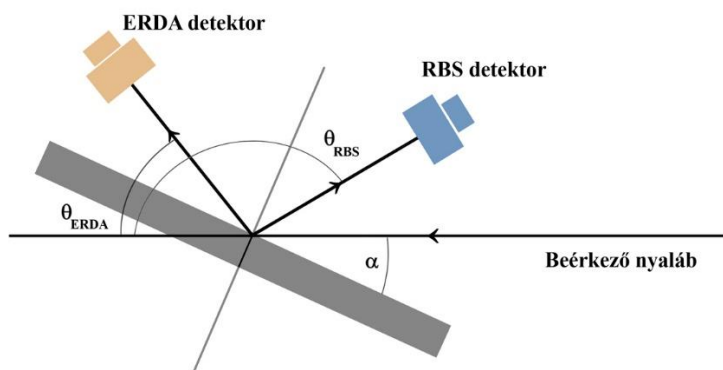
4.5. ábra. TEM sematikus felépítése [101].

A PhD értekezéshez kapcsolódó vizsgálatokat Philips CM20 TEM és Cs-korrigált FEI Themis STEM készülékekkel végeztük. Mindkét berendezésnél 200 kV gyorsítófeszültséget alkalmaztunk. A TEM-vizsgálatok minden esetben minta előkészítést (vékonyítást) igényelnek. A szilícium hordozóra porlasztott vékonyrétegeket ionsugaras argon vékonyítás segítségével készítettük elő a szerkezeti vizsgálatokra. Kézi/mechanikai csiszolást 50 μm vastagságig alkalmaztunk, melyet az argon ionbombázás követett 3 eV energiával. Az argon nyaláb bombázása hatására keletkezett lyuk mentén, ahol a vékonyréteg vastagsága csupán néhány tíz nanométer, végeztük a TEM vizsgálatokat.

4.6. Rutherford visszaszórásos spektrometria (RBS)/ Rugalmasan aktivált atommagok detektálása (ERDA) vizsgálatok

Az RBS a minta minőségi és mennyiségi elemösszetételének, illetve az összetétel mélységi változásának meghatározására alkalmas vizsgálati módszer. Ha egy szilárdtest mintát részecskékkel bombázunk, a részecskék egy része a mintát alkotó atommagokról visszaszóródik, ami az RBS mérés alapja. Mivel a visszaszórt részecskék energiája a szóró atom tömegétől és a mintában lévő helyzetétől is függ, így a visszaszórt részecskék energiájának ismeretében következtethetünk a

mintát alkotó (szóró) atomok tömegére és mélységbeli elhelyezkedésére. A hatáskeresztmetszet ismeretében továbbá a mintát alkotó atomok koncentrációja is meghatározható a szóródott ionok számából. Az RBS mérések során a mintát vákuumkamrába helyezük, majd meghatározott fajtájú és energiájú (általában 4He^+) ionnyalábbal adott szög alatt besugározzuk (4.6. ábra). A mintáról a különböző energiával rendelkező visszaszóró részecskék számát adott szóródási szög mellett rögzítjük félvezető detektor segítségével. Az energiaspektrum egy-egy csúcsának helye a szóró atom típusáról, a csúcs magassága az adott atom koncentrációjáról, míg a csúcs szélessége az atom mélységbeli helyzetéről hordoz információt. Az RBS módszer a besugárzó ionnál nehezebb atomok detektálására alkalmas. A mintára bocsátott ionoknál kisebb tömegű atomok vizsgálatára az ERDA módszert alkalmaztuk. A besugárzó ionnál kisebb tömegű részecskék az ionnal való ütközés következtében nagy sebességgel elhagyják a mintát és az előreszórás irányában elhelyezett ERDA detektorba jutva analízálásra kerülnek.



4.6. ábra. RBS/ERDA mérési elrendezés sematikus felépítése

A PhD értekezésben bemutatott RBS/ERDA mérések során a vékonyrétegeket $1,6\text{ MeV}$ energiájú 4He^+ ionokkal sugároztuk be. Az ionok gyorsítása a vákuumkamrához csatlakoztatott 5 MV EG-2R Van de Graff gyorsítóval történt. Az ionnyalábot $0,2\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ -re kollimáltuk négy szegmenses rések segítségével. A nyaláb divergenciája nem haladta meg a $0,6^\circ$ -ot. A vákuumkamra jellegzetes nyomása 10^{-4} Pa volt. Az RBS mérések bizonytalanságához vezethet, hogy a felülethez közeli, könnyebb atomról, illetve egy másik, mélyebben fekvő, nehezebb atomról való szóródás ugyanolyan ionenergiát eredményezhet. Ennek kiküszöbölésére a vékonyrétegeket két különböző szög, 7° és 80° alatti ionbesugárzás mellett vizsgáltuk az RBS mérések esetében és 80° besugárzás alatt az ERDA mérések esetében. A vizsgálatokhoz ORTEC Si felületi záróréteges, megközelítőleg

20 keV felbontóképességű detektorokat alkalmaztunk. A 4.6. ábra jelölései alapján RBS mérés esetén a detektor $\Theta_{\text{RBS}} = 165^\circ$ visszaszórási, míg ERDA-mérés esetén $\Theta_{\text{ERDA}} = 20^\circ$ előreszórási szögnek megfelelő pozícióban helyezkedett el. A szóródott 4He^+ ionok csapdázása az ERDA detektor előtt 0,6 μm vastag Mylar-fólia segítségével történt.

4.7. Aktiválási energia vizsgálat

Egy adott kémiai reakció esetében az Arrhenius-egyenlet egyszerű, áttekinthető formulaként szolgál a reakciósebességi állandó hőmérsékletfüggésének leírásában [102]. Az Arrhenius-egyenlet általános alakja a reakciósebességi állandó és a hőmérséklet között logaritmikus összefüggést ír le az alábbi formában:

$$r(T) = A e^{-\frac{E_a}{k_B T}} \quad (4.7.1)$$

ahol r , T , A , E_a , és k_B rendre a reakciósebességi állandót, az abszolút hőmérsékletet, az adott reakcióra jellemző preexponenciális tényezőt, az aktiválási energiát, illetve a Boltzmann-állandót jelöli. A (4.7.1) egyenlet mindkét oldalának természetes alapú logaritmusát véve jutunk el a linearizált Arrhenius-egyenlethez:

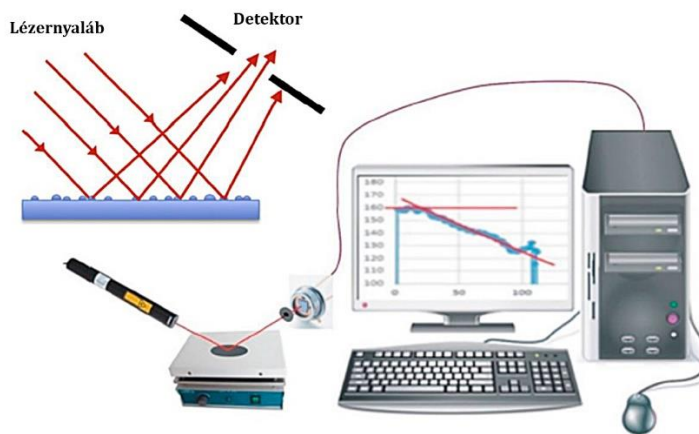
$$\ln r(T) = \ln A - \frac{E_a}{k_B T} \quad (4.7.2)$$

A (4.7.2) egyenlet értelmében, amennyiben a reakciósebességi állandó természetes alapú logaritmusát ábrázoljuk az abszolút hőmérséklet reciprokának függvényében, akkor egy egyenest kapunk, melynek y tengelymetszete $\ln A$, míg meredeksége $-\frac{E_a}{k_B}$ lesz. Ebből következően, ha egy adott reakcióra vonatkozóan megvizsgáljuk a reakciósebességet különböző abszolút hőmérsékleteken, majd az összetartozó $\ln r(T)$ és $\frac{1}{T}$ pontokra egyenest illesztünk, akkor annak meredekségéből meghatározhatjuk E_a értékét, míg tengelymetszetéből A értékét. A fent leírt módszerrel vizsgáltam a $\text{SiN}_x\text{:H}$ vékonyrétegek felületi morfológiáját megváltoztató, hőkezelés során fellépő reakció aktiválási energiáját. Az r reakciósebességi állandót az alábbi összefüggésből

határoztam meg, ahol t a hőkezelés kezdetétől a felületi morfológia megváltozásának kezdetéig eltelt időt jelöli:

$$r = \frac{1}{t} \quad (4.7.3)$$

A hőkezelést és a hőmérséklet mérését elektromos főzőlappal végeztem, t értékét pedig optikai úton, az 4.7. ábrán bemutatott kísérleti elrendezéssel [103] vizsgáltam.



4.7. ábra. A reakciósebességi állandó meghatározásához használt kísérleti elrendezés. [103]

A főzőlappra helyezett minta felületére egy 3mW teljesítményű, 3 mm átmérőjű He-Ne lézernyalábot irányítottam 60° beesési szög alatt, mely a minta felületén egy ellipszis alakú, megközelítőleg 3 mm x 6 mm méretű lézerfényfoltot eredményezett. A minta felületéről visszaverődött lézerfényt PIN detektorral észleltem. A felület morfológiájának megváltozása a lézerfény visszaverődését egyre inkább diffúzzá teszi, ami a detektált fény intenzitásának csökkenését eredményezi. A (4.7.3) egyenletben szereplő t értékét a hőkezeléshez használt hőmérséklet stabilizálódása és a detektorjel hirtelen csökkenése közötti idő mérésével határoztam meg.

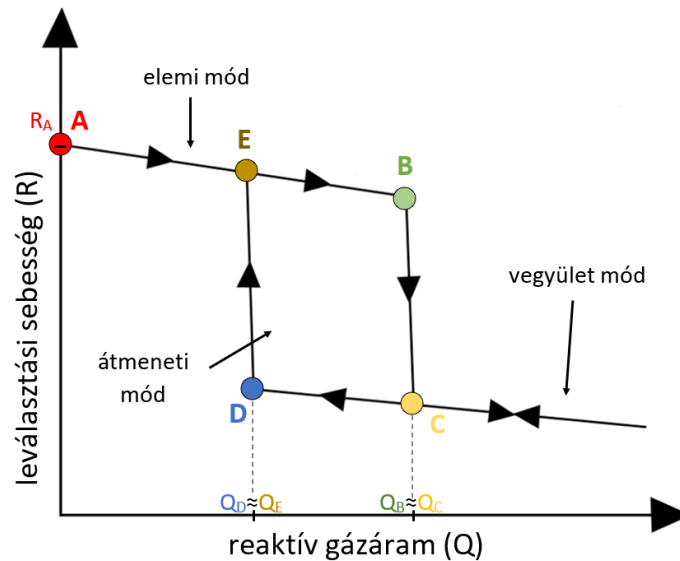
4.8. A reaktív porlasztás leírására használt Berg-modell

A 4.1. alfejezetben bemutatott reaktív porlasztás egyik legnagyobb előnye, hogy a különböző leválasztási paraméterek, különösen a kamrába adagolt reaktív gáz mennyiségének változtatásával az előállított vékonyrétegek kémiai összetétele, és ennek következtében számos egyéb (pl.: optikai, mechanikai) tulajdonsága széles tartományon változtatható. A különböző alkalmazási területek szempontjából mind laboratóriumi, mind ipari méretekben nagyon fontos, hogy a vékonyréteg kívánt tulajdonságát a leválasztási paraméterek segítségével tudjuk ellenőrizni, melyet kétféleképpen közelíthetünk meg; 1) szisztematikus kísérletsorozatok paraméterei és az eredményül kapott vékonyrétegek jellemzése segítségével feltárjuk a leválasztási paraméterek és a rétegtulajdonságok közötti kapcsolatot; 2) a leválasztás során végbemenő lényeges jelenségek kiemelésével létrehozunk egy modellt, melynek segítségével a vékonyréteg tulajdonságai a leválasztási paraméterek ismeretében modellezhetők. A reaktív porlasztásra vonatkozóan egy ilyen, utóbbi megközelítést megvalósító, széleskörűen alkalmazott modell a Berg-modell [69].

4.8.1. A reaktív porlasztás különböző módjai, céltárgymérgezés

A reaktív porlasztás során a leválasztókamrába vezetett reaktív gáz az ionizációt követően kémiai reakcióba lép a céltárgy anyagával, kialakítva egy vékony vegyülréteget a céltárgy felületén. A plazmában lévő ionok (beleértve az inert gáz és a reaktív gáz ionjait) a céltárgy felé gyorsulva és a felületébe csapódva atomokat, molekulákat ütnek ki a felületi vegyülrétegből, illetve a céltárgyból. Ezek a hordozó felületére hullanak. A vékonyréteg leválasztási eljárások során a hordozón kívül a kamra falán is lerakódik az előállított vékonyréteg. A Berg-modellben a hordozó elnevezés helyett a gyűjtőfelület kifejezést használjuk, és a porlasztás mechanizmusát leíró valamennyi összefüggés nem pusztán a hordozón, hanem a gyűjtőfelületen való rétegépülésre vonatkozik. Ugyanakkor feltételezzük, hogy a porlasztás során valamennyi felületre (beleértve a hordozót és a kamra falát is) leválasztott vékonyréteg minden tulajdonságában megegyezik, ezért a modellezés során a gyűjtőfelületen felépülő réteg valamennyi tulajdonságát azonosnak tekintjük a hordozón felépült réteggel. A gyűjtőfelületen való rétegépülés sebességét az R leválasztási sebességgel, vagy másnéven porlasztási sebességgel szokták jellemezni. Az R mennyiség értéke természetesen döntően a leválasztásban részt vevő anyagoktól függ. Valamennyi reaktív porlasztás

során R értéke a kamrába adagolt Q reaktív gázáram függvényében hiszterézis jelenséget mutat, melyet a 4.8. ábra demonstrál.

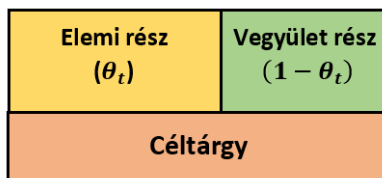


4.8. ábra. Az R leválasztási sebesség változása a Q reaktív gázáram függvényében

A rétegépülés sebessége pusztán a kamrába adagolt reaktív gáz ismeretében nem határozható meg egyértelműen. Az R értéke a reaktív gáz mennyisége mellett a rendszer előéletétől is függ (4.8. ábra). Amennyiben $Q = 0$, akkor $R = R_A$, amely megfelel a nem reaktív porlasztásnak. Ezt követően Q növelése mellett R értéke csökken. Ennek oka az, hogy a növekvő reaktív gázáram hatására a céltárgy felületének egyre nagyobb részén alakul ki vegyület, ugyanakkor a porlasztást okozó ionok a céltárgy atomjait nagyobb hatékonysággal porlasztják, mint a vegyület molekuláit, így mindez a leválasztási sebesség csökkenéséhez vezet. A porlasztás ezen szakaszát elemi módú reaktív porlasztásnak nevezzük, mely nem azonos a nem reaktív porlasztással. Míg utóbbi esetben a leválasztás reaktív gáz nélkül történik, így csak a céltárgy anyagát porlasztjuk, addig az elemi módú reaktív porlasztásnál reaktív gázt is adagolunk a kamrába és ennek következtében a céltárgy részecskéit és a céltárgy felületén kialakult vegyület részecskéit egyaránt porlasztjuk. Egy meghatározott reaktív gázáram mellett, a B pontban a Q_B gázáramnál, R értéke hirtelen lecsökken (4.8. ábra). Ezen a ponton a céltárgy felületét teljes egészében beborító vegyületréteg alakul ki. A porlasztás rövid időn belül a B pontból a C pontba tér át. Ettől a ponttól fogva a porlasztást vegyület módú reaktív porlasztásnak nevezzük. Ha a C-pontból indulva Q értékét tovább növeljük, a leválasztási sebesség további csökkenést mutat. A hiszterézis abban mutatkozik, hogy amennyiben

a C pontot elhagyva elkezdjük Q-t újra csökkenteni, akkor az R értékében való ugrásszerű növekedés nem a Q_C gázáramnál, hanem $Q_D (< Q_C)$ -nél fog bekövetkezni. A leválasztás vegyület módból elemi módba tehát más reaktív gázáramnál fog váltani, mint ahol elemi módból vegyület módba váltott. Ennek a jelenségnek az oka elsősorban az, hogy a kamrába beadagolt gáz nemcsak a céltárggyal lép reakcióba, hanem egy része elnyelődik a kamra falában. Ennek következtében a vegyület mód felől az elemi mód felé közeledve először a reaktív gázrészecskék deszorpciójának kell bekövetkeznie a kamra falából. A leválasztás csak ezek után tér vissza elemi módba. Hasonlóan, amikor az elemi mód felől közelítünk, és folyamatosan növeljük a reaktív gázáram mértékét, akkor a vegyület mód elérése előtt megtörténik a reaktív gáz egy részének abszorpciója a kamra falában. Így csak a reaktív gázáram mértékének további növelése hatására vált a leválasztás elemiről vegyület módra.

A Berg-modell egyik legfontosabb előnye a reaktív porlasztás technológiai szempontból is lényeges mechanizmusának leírása. A modellben a reaktív porlasztásra jellemző céltárgymérgezés mértékét, mely a reaktív porlasztás módját definiálja, a θ_t mennyiséggel írjuk le. Ez azt mutatja meg, hogy a céltárgy teljes felületének hányad része vegyület (4.9. ábra).



4.9. ábra. A céltárgy felületén kialakult vegyület és elemi rész sematikus ábrázolása.

Ennek megfelelően, ha $Q = 0$, akkor $\theta_t = 0$, ami nem reaktív porlasztást jelent. Továbbá $0 < \theta_t < 1$ érték elemi módú reaktív porlasztásra utal, végül vegyület módú reaktív porlasztásnál $\theta_t = 1$. A valóságban természetesen a céltárgy felületén az elemi és vegyület részek egymással keveredve, a céltárgyat jó közelítéssel egyenletesen beborítva helyezkednek el.

4.8.2. A reaktív porlasztás mechanizmusa

A kamrába vezetett reaktív gáz molekulái a rendelkezésre álló felületeket, így a céltárgyat, illetve a gyűjtőfelületet egyenletesen bombázzák. A molekulák F fluxusa megmutatja az egységnyi felületre egységnyi idő alatt érkező reaktív molekulák számát:

$$F = \frac{p}{\sqrt{2kT\pi m}} \quad (4.8.1)$$

ahol p , k , T és m rendre a reaktív gáz parciális nyomását, a Boltzmann-állandót, a kamrában lévő abszolút hőmérsékletet és a reaktív gázmolekula tömegét jelöli.

A reaktív gázmolekulák és a céltárgy atomok közötti reakció következtében fellépő céltárgymérgezettség mértékét a 4.8.1. alfejezetben definiált θ_t paraméterrel mérem. A leválasztás során a céltárgy teljes felületét (a θ_t vegyület részt és az $(1 - \theta_t)$ elemi részt) folyamatosan porlasztjuk. Mivel a Berg-modell feltételezi, hogy a céltárgymérgezés folyamata csak a céltárgy felületének legfelső atomsorát érinti, ezért, amennyiben a céltárgy felületének egy bizonyos vegyület része porlódik, úgy a távozó vegyületmolekulák helyén a céltárgyrészecskék maradnak. Ennek megfelelően a céltárgy θ_t részének porlasztása a θ_t értékének folyamatos csökkenéséhez vezet. Másrészt a céltárgy $(1-\theta_t)$ részének a reaktív gáz molekulákkal való reakciója során a céltárgy felületén újabb és újabb vegyület részek alakulnak ki, ami a θ_t értékének növekedését okozza. A céltárgy egyensúlyi állapotában a fent említett két folyamat sebessége egyenlő. Egyetlen reaktív gázmolekula kettő vegyületmolekula létrehozására képes, amennyiben a használt reaktív gázok (H_2 , N_2 , O_2) kétatomos molekulákból állnak. Ennek következtében a céltárgy egyensúlyi állapotát a következő összefüggéssel írrom le:

$$\frac{J}{q} Y_c \theta_t = \alpha 2F(1 - \theta_t) \quad (4.8.2)$$

ahol J , q , Y_c és α rendre a céltárgy felületét érő ionáramsűrűséget, az elemi töltést, a porlasztó ionoknak a vegyület molekuláira vonatkozó leválasztási hozamát és a reaktív gázmolekulák és a céltárgy atomok közötti kémiai reakció valószínűségét jelentik.

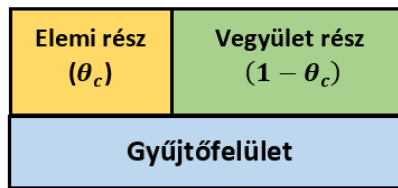
A (4.8.2) egyenletből θ_t a következőképpen fejezhető ki:

$$\theta_t = \frac{2\alpha F}{\frac{J}{q} Y_c + 2\alpha F} \quad (4.8.3)$$

Majd felhasználva a (4.8.1) egyenletet:

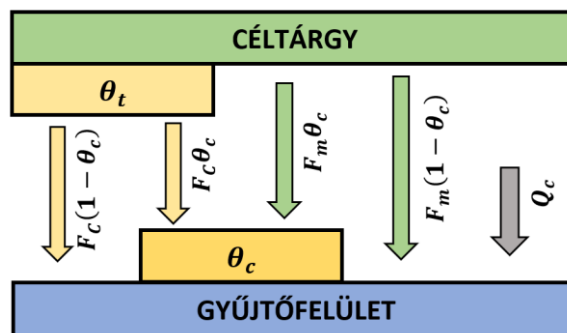
$$\theta_t = \frac{2\alpha \cdot \frac{p}{\sqrt{2kT\pi m}}}{\frac{J}{q} Y_c + 2\alpha \cdot \frac{p}{\sqrt{2kT\pi m}}} \quad (4.8.4)$$

A gyűjtőfelületre leválasztott réteg a céltárgy felületéhez hasonlóan, elemi és vegyület részből épül fel. Arányuknak és a leválasztott réteg sztöchiometriájának jellemzése a θ_c paraméterrel történik (4.10. ábra), a θ_t -vel analóg módon. Ennek megfelelően a θ_c paraméter megmutatja, hogy a gyűjtőfelületen felépülő réteg hányad része vegyület. A céltárgyhoz hasonlóan a gyűjtőfelület esetében is az elemi és a vegyület részek a valóságban egymással egyenletesen elkeveredve jelennek meg, a Berg-modell egyenleteiben azonban azokat kettéválasztva, a θ_c vegyület, illetve az $1 - \theta_c$ elemi részbe rendezve kezeltem.



4.10. ábra. A leválasztott réteg vegyület és elemi részének sematikus ábrázolása.

A θ_c paraméter származtatásához első lépésként azokat a folyamatokat vizsgálom meg, illetve írom le, melyek a gyűjtőfelületen kialakuló réteg növekedéséhez hozzájárulnak (4.11. ábra).



4.11. ábra. A gyűjtőfelületre porlasztott réteg felépítésében résztvevő anyagáramok sematikus ábrája. (Megjegyzés: Az anyagáramok magyarázata az ábrát követő szövegben található)

A céltárgy felületéről leporlasztott anyagot két csoportba osztom; a céltárgy felületének θ_t vegyület részéről, illetve $1 - \theta_t$ részéről távozó anyagok csoportjába. Feltételezem, hogy valamennyi anyag a gyűjtőfelület teljes területén egyenletes eloszlásban rakódik le. A céltárgy θ_t vegyület részének egységnyi felületéről egységnyi idő alatt leváló F_c -vel jelölt anyagmennyiséget a következő összefüggéssel határozom meg:

$$F_c = \frac{J}{q} Y_c \theta_t A_t \quad (4.8.5)$$

ahol A_t a céltárgy teljes felületét jelöli.

Hasonlóan a céltárgy $1 - \theta_t$ részének egységnyi felületéről egységnyi idő alatt leváló anyagmennyiséget F_m -mel jelölöm és a következőképpen számítom:

$$F_m = \frac{J}{q} Y_m (1 - \theta_t) A_t \quad (4.8.6)$$

ahol Y_m a porlasztó ionok céltárgyatomokra vonatkozó leválasztási hozamát jelenti.

A céltárgy minden részéről levált anyag a gyűjtőfelület teljes területén egyenletes eloszlásban rakódik le, így az F_c anyagmennyiség $F_c \theta_c$ része a gyűjtőfelület θ_c részére, míg a fennmaradó $F_c(1 - \theta_c)$ anyag a gyűjtőfelület $(1 - \theta_c)$ részére fog kerülni. Hasonlóan, az F_m anyagmennyiség $F_m \theta_c$ része a gyűjtőfelület θ_c részén, míg $F_m(1 - \theta_c)$ része a gyűjtőfelület $(1 - \theta_c)$ részén fog a rétegépüléshez hozzájárulni. A kamrába adagolt reaktív gáz Q_c része pedig a gyűjtőfelület $(1 - \theta_c)$ részével reakcióba lépve vegyületet alakít ki annak felületén. A reakcióban részt vevő Q_c gázmennyiség az alábbi módon származtatható:

$$Q_c = \alpha F (1 - \theta_c) A_c \quad (4.8.7)$$

ahol A_c a teljes gyűjtőfelület nagyságát jelenti.

A gyűjtőfelületen kialakuló réteg épüléséhez hozzájáruló, ötféle anyagáram közül egyesek megváltoztatják a réteg sztöchiometriáját, vagyis a θ_c értékét (4.11. ábra), míg mások nem. Az $F_c \theta_c$ anyagáramnál a céltárgy felületének vegyület részéből származó anyag rakódik a gyűjtőfelület vegyület részére, így ez nem fogja megváltoztatni a gyűjtőfelületen lévő vegyület és elemi részek arányát. Az $F_m(1 - \theta_c)$ anyagáram következtében sem fog változni a θ_c értéke, mivel ebben az esetben a céltárgy elemi állapotú részéről kerül anyag a gyűjtőfelület elemi állapotú részére. Ellenben az $F_c(1 - \theta_c)$ anyagáram esetében a céltárgy vegyület részéről porlódik anyag a

gyűjtőfelület elemi állapotú részére, mely folyamat a gyűjtőfelület állapotát az érintett területen elemiről vegyületre fogja változtatni, megnövelve ezáltal a θ_c értékét. Hasonlóan, az $F_m\theta_c$ anyagáram esetében a céltárgy felületének elemi részéből válik le anyag, és rakódik a gyűjtőfelület vegyület részére, csökkentve ezzel θ_c értékét. A gyűjtőfelületet ért Q_c reaktív gázáram a gyűjtőfelület céltárgyatomokat tartalmazó részének atomjaival reakcióba lépve vegyületet eredményez, növelve ezáltal θ_c értékét.

Egyensúlyban lévő reaktív porlasztási rendszer esetében θ_c értéke időben állandó. Ennek következtében a rendszer egyensúlyának feltétele a θ_c értékét növelő anyagáramok összegének egyezése a θ_c értékét csökkentő anyagáramok összegével. Mindez matematikai formában, figyelembe véve, hogy egyetlen kétatomos reaktív gázmolekula két céltárgyatommal képes reakcióba lépni, a következőképpen írható:

$$2Q_c + F_c(1 - \theta_c) = \theta_c F_m \quad (4.8.8)$$

Felhasználva a (4.8.5) – (4.8.8) egyenleteket θ_c -t a következő alakban íróm:

$$\theta_c = \frac{2\alpha F A_c + \int \frac{Y_c \theta_t A_c}{q}}{2\alpha F A_c + \int \frac{A_t (Y_m + \theta_t \cdot (Y_c - Y_m))}{q}} \quad (4.8.9)$$

5. Kutatási eredmények

A következőkben a kutatómunka eredményeit három alfejezetre bontva mutatom be. Az első részben a SiN_x és $\text{SiN}_x\text{:H}$ vékonyrétegek vizsgálatára vonatkozó eredményekkel foglalkozom. A második alfejezetben az RF katódporlasztással leválasztott Si rétegbe való hidrogénbeépülés modellezésének eredményeit tárgyalom. A harmadik részben a kombinatorikus SiO_xN_y vékonyrétegek vizsgálatával kapcsolatos eredményeket foglalom össze.

5.1. Hidrogénezett szilíciumnitrid vékonyrétegek vizsgálata

5.1.1. Vékonyrétegek előállítása

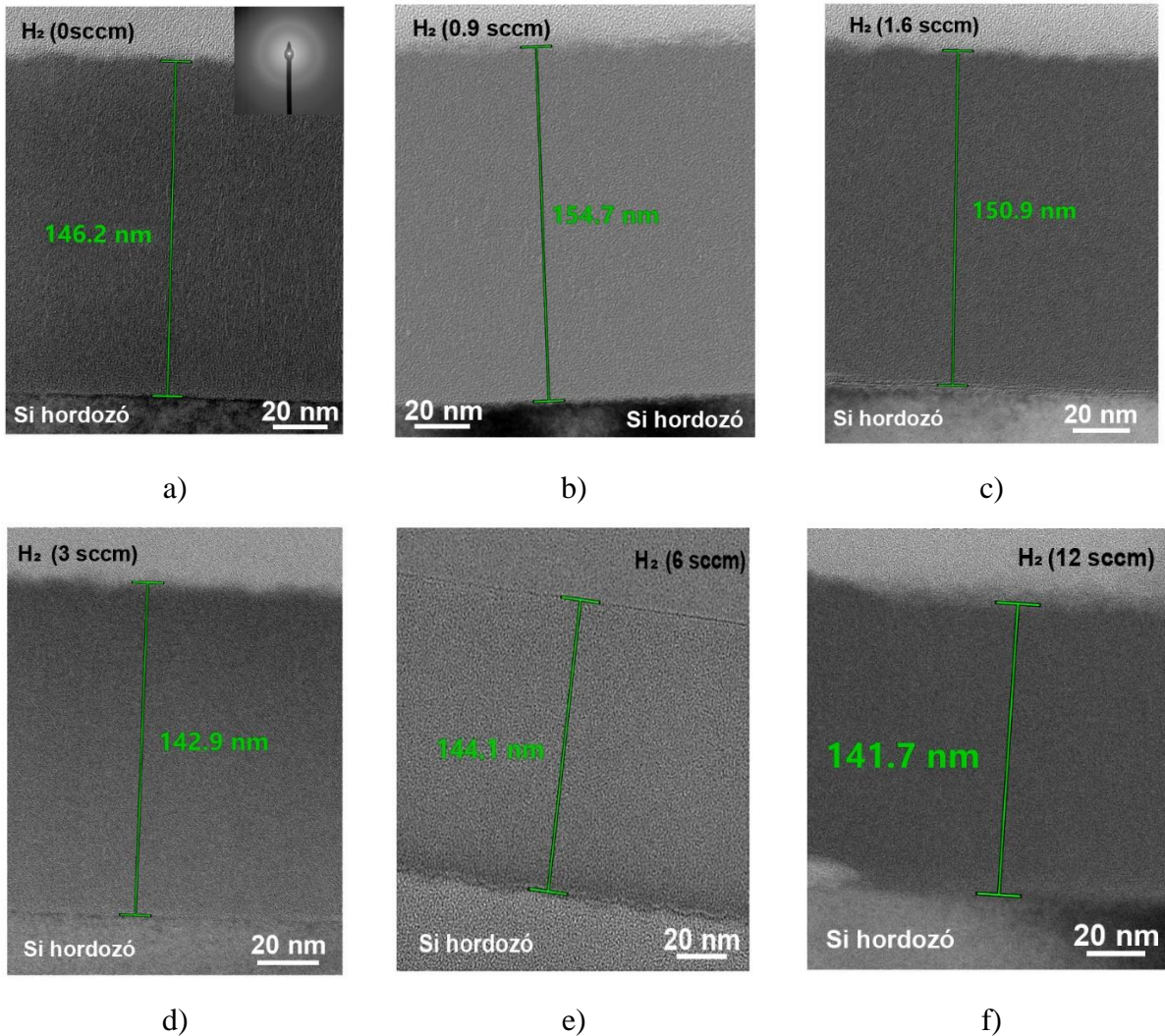
A hidrogénezés SiN_x vékonyrétegek épülésére, illetve azok tulajdonságaira gyakorolt hatásának feltérképezése érdekében szisztematikus kísérletsorozatot végeztem. A sorozat elemeit képező vékonyrétegek RF porlasztással történő leválasztása során a vákuumkamrába különböző mennyiségű H_2 gázt adagoltam, miközben az összes többi leválasztási paramétert állandó értéken tartottam. Az egyes porlasztásoknál alkalmazott leválasztási paramétereket és a hordozók típusát az 5.1.1. táblázat foglalja össze. A SiN_x és a $\text{SiN}_x\text{:H}$ rétegnövesztések során a porlasztó feszültség értéke 2 kV, míg a teljes kamranyomás $2,5 \cdot 10^{-2}$ mbar volt.

Minta	Vékonyréteg	H_2 gáz- áram (sccm)	P_{H_2} (10^{-4} mbar)	P_{H_2} a teljes kamra- nyomás százalékában (%)	Porlasztási idő (min)	Hordozó
R1	SiN_x	0	0	0	30	SSP, üveg
R2	SiN_x	0	0	0	80	SSP, DSP, üveg
S1	$\text{SiN}_x\text{:H}$	0,9	0,5	0,2	30	SSP, üveg
S2	$\text{SiN}_x\text{:H}$	1,6	0,8	0,32	30	SSP, üveg
S3	$\text{SiN}_x\text{:H}$	3	1,5	0,6	30	SSP, üveg
S4	$\text{SiN}_x\text{:H}$	6	3,3	1,32	30	SSP, üveg
S5	$\text{SiN}_x\text{:H}$	12	7,9	3,16	30	SSP, üveg
S6	$\text{SiN}_x\text{:H}$	6	3,3	1,32	80	SSP, DSP, üveg

5.1.1. táblázat: A SiN_x és a $\text{SiN}_x\text{:H}$ vékonyrétegek leválasztásának paraméterei

5.1.2. Szerkezeti vizsgálatok

A szerkezeti vizsgálatokat ionsugaras bombázással vékonyított mintákon végeztük transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM, Philips CM20 és gömbi hiba korrigált FEI Themis 200) segítségével. A vizsgálatok másodlagos célja a keresztmetszeti minták segítségével a vékonyrétegek vastagságának pontos meghatározása volt. Az eredmények alapján az R1 hidrogénmentes és az S1-S5 különböző H_2 árammal leválasztott vékonyrétegek vastagsága ~142 és ~155 nm közötti (5.1. ábra).



5.1. ábra: Keresztmetszeti TEM felvételek különböző H_2 áram mellett porlasztott SiN_x és $SiN_x:H$ vékonyrétegekről: a) 0 sccm (R1), b) 0,9 sccm (S1), c) 1,6 sccm (S2), d) 3 sccm (S3), e) 6 sccm (S4) és f) 12 sccm (S5)

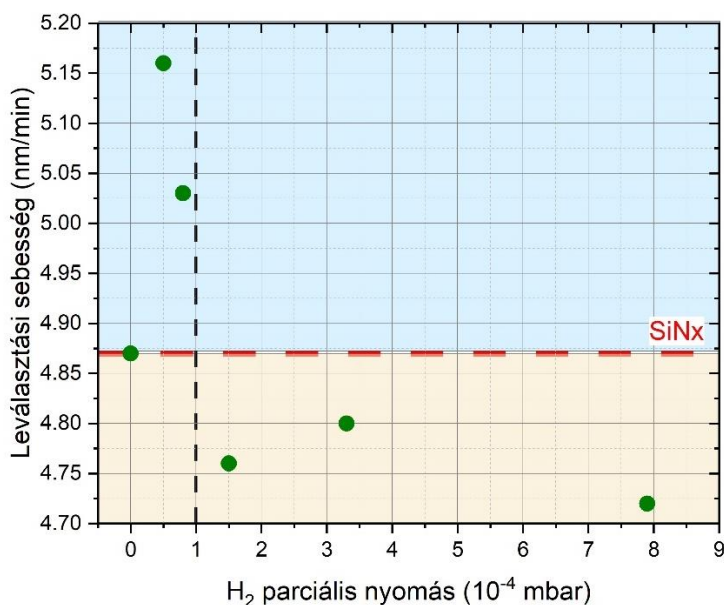
A meghatározott rétegvastagság adatokból és a porlasztás hosszából kiszámítottam az egyes porlasztásokat jellemző leválasztási sebességeket (5.1.2. táblázat).

Minta	Vastagság (nm)	Leválasztási sebesség (nm/min)
R1	146,2	4,87
S1	154,7	5,16
S2	150,9	5,03
S3	142,9	4,76
S4	144,1	4,8
S5	141,7	4,72

5.1.2. táblázat: a vékonyrétegek vastagságai és a leválasztási sebességek értékei az egyes növesztések során

A kapott adatokat a H_2 áram függvényében vizsgálva (5.2. ábra) igazoltam, hogy a H_2 parciális nyomásának kisebb értéke ($< \sim 10^{-4}$ mbar) mellett a leválasztási sebesség megnő a hidrogénmentes leválasztáshoz képest, ugyanakkor nagyobb H_2 parciális nyomás ($> \sim 10^{-4}$ mbar) mellett a leválasztási sebesség jellemzően kisebb a hidrogénmentes porlasztás sebességénél. A leválasztási sebesség fent leírt módon való függését a H_2 parciális nyomástól két folyamat szuperpozíciójával magyarázom. Egyrészt, ahogyan az 5.1.3. fejezetben látni fogjuk, a rétegek porozitása hidrogénezés hatására megnő, ezáltal sűrűségük csökken. Másrészt, a reaktív porlasztásra jellemző (4.8.1. alfejezetben tárgyalt) összefüggés értelmében, a leválasztó kamrába adagolt reaktív gáz (H_2) mennyiségének növelése a porlasztó gáz (N_2) ionizációs határfoka, és ezáltal a leválasztási sebesség csökkenéséhez vezet [104]. A legkisebb, $0,5 \cdot 10^{-4}$ mbar parciális H_2 nyomás melletti leválasztás sebessége a hidrogénmentes porlasztásénál nagyobb, mely a SiN_x réteg porozitásának hidrogénezés hatására történő növekedésével magyarázható. Az 5.1.3. alfejezetben bemutatott ellipszometriai eredmények szerint a réteg porozitása a H_2 gáz parciális nyomása függvényében közel monoton nő, így ezek alapján a leválasztási sebesség további növekedése várható a H_2 gáz parciális nyomásának növelése hatására. Az 5.1.2. táblázatban és az 5.2. ábrán bemutatott eredmények alapján ugyanakkor a $0,5 \cdot 10^{-4}$ mbarnál nagyobb H_2 parciális nyomások mellett a leválasztás sebessége csökkent. Ez a jelenség azzal magyarázható, hogy a

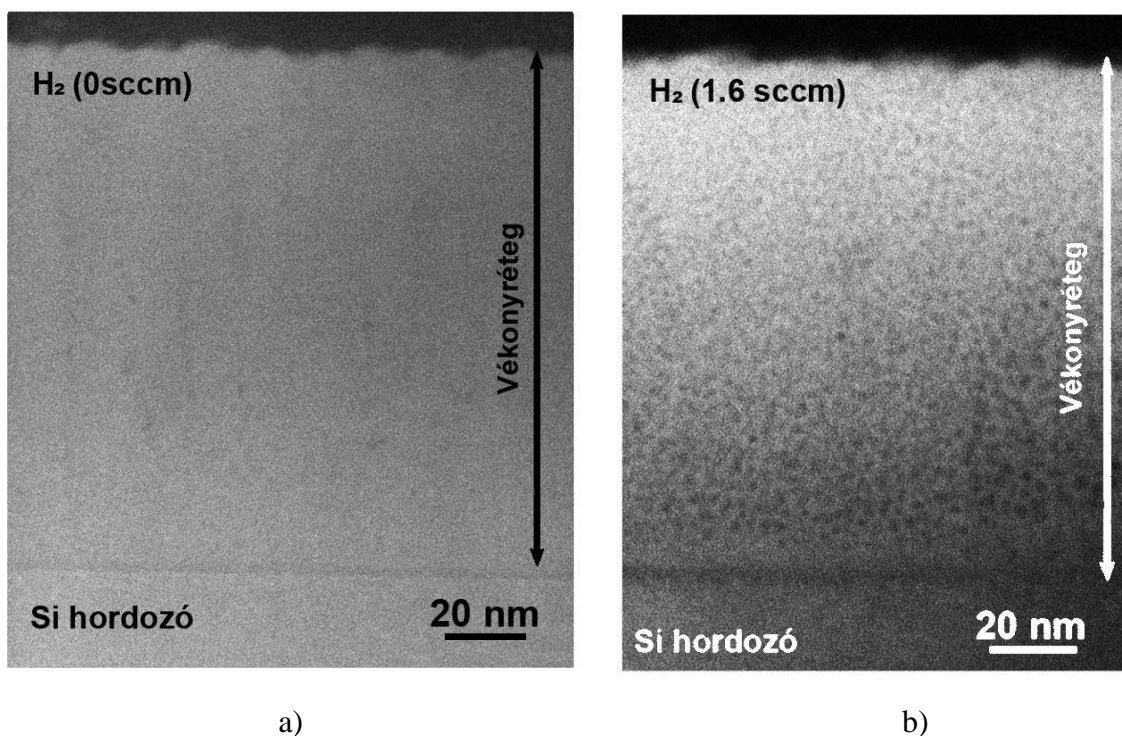
kamrába adagolt H_2 gáz parciális nyomásának növelése hatására lecsökkent a porlasztó N_2 gáz ionizációs hatásfoka, így, bár a hordozón porózusabb szerkezetű vékonyréteg épült fel, a porlasztóionok kisebb koncentrációja a leválasztási sebesség csökkenéséhez vezetett. Állításunkat a reaktív porlasztásra vonatkozó szakirodalmi tény [104] is alátámasztja, mely szerint tetszőleges céltárgy, illetve porlasztó és reaktív gáz melletti porlasztás esetében a reaktív gáz parciális nyomásának növelése a leválasztási sebesség csökkenéséhez vezet. E jelenségen kívül az általunk készített $SiN_x:H$ vékonyrétegek lassabb leválasztásához az is hozzájárult, hogy a vékonyrétegépítés során az 5.1.1. fejezetben leírtak szerint a kamrában lévő teljes nyomást állandó értéken tartottuk. Ennek megfelelően a H_2 gáz parciális nyomásának növelésével párhuzamosan a N_2 gáz parciális nyomását csökkentettük, ezáltal a porlasztásért, és annak sebességéért felelős N_2 gáz ionizációs hatásfokán kívül annak mennyisége is csökkent a kamrában.



5.2. ábra: A rétegleválasztási sebesség a kamrában lévő H_2 parciális nyomásának függvényében

A szerkezetvizsgálatok segítségével a vékonyrétegek mikroszerkezete mellett porozitásukat is vizsgáltam. Az 5.3.a. ábra eredménye alapján az R1 hidrogénmentes minta esetében tömör, míg a hidrogénezett minták esetében (5.3.b. ábra) porózus szerkezetet igazoltam. Utóbbi esetben egyenletes eloszlást mutató nanométer nagyságú pórusok láthatók, melyek a vékonyréteg egészére kiterjednek. A megnövekedett porozitás háttérében a H vékonyrétegbe való beépülésének összetett

folyamata áll. Ahogyan az 5.1.4. fejezetben bemutatott eredmények alapján látni fogjuk, a hidrogén döntően dihidrid polimerek formájában épül be a rétegekbe. Mivel a szakirodalom szerint a dihidrid polimerek a mindenkori üregek belső felülete mentén képződnek [90] [91] [92] [93], az 5.3.b. ábrán látható porózus szerkezetet a rétegekbe beépülő dihidrid polimerek jelenlétével magyarázom. A rétegbe beépült hidrogén mennyisége és a réteg sűrűsége közötti összefüggést az a szakirodalmi tény is alátámasztja, mely szerint gőzfázisú kémiai leválasztással előállított hidrogénezett SiN_x vékonyrétegek esetén minél nagyobb a rétegbe épült H mennyisége, annál kisebb a réteg sűrűsége és nagyobb a porozitása [105].

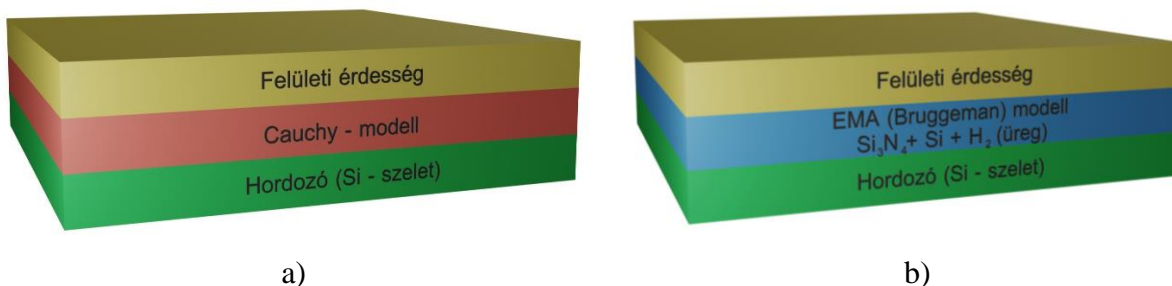


5.3. ábra: HAADF-STEM felvételek a) SiN_x rétegről (R1), b) $\text{SiN}_x\text{:H}$ rétegről (S2)

5.1.3. Ellipszometria vizsgálatok eredményei

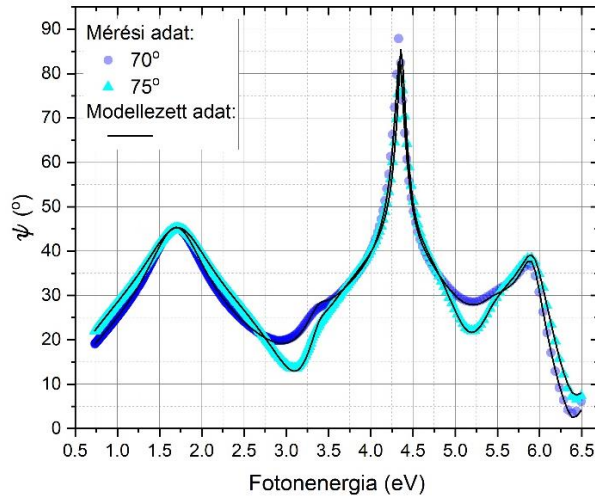
A spektroszkópiai ellipszometriai vizsgálatokat Woollaam M2000DI forgókompenzátoros, változtatható beesési szögű ellipszométer segítségével végeztem. A mérés során az ellipszometriai szögek spektrumait 20 Hz kompenzátor frekvencia mellett rögzítettem a 0,74-6,5 eV foton energia tartományon. Tekintve, hogy a rögzített adatokból nem lehetséges a minta optikai jellemzőinek közvetlen meghatározása, a mérés kiértékelése ellipszometriai modellezés segítségével, a felépített

modell szabad paramétereinek illesztésével történt. Annak érdekében, hogy az illesztés során rendelkezésre álló adatmennyiséget és a modellezés pontosságát növeljem, valamennyi mintát két beesési szög (70° és 75°) alatt mértem. Az ellipszometriai modellezés és illesztés során alkalmazott rétegszerkezetek felépítését az 5.4. ábrán mutatom be. A hordozóként használt szilícium szeletek jól definiált szilárdtesteknek tekinthetők, így azok diszperziós függvényei felhasználhatók a kiértékelő szoftver anyagkönyvtárából, ezzel is csökkentve a modell szabad paramétereinek számát. A leválasztott SiN_x vékonyrétegek vizsgálatához az 4.2. fejezetben bemutatott Cauchy-modellt használtam. A hidrogénezett rétegek ($\text{SiN}_x\text{:H}$) ellipszometriai viselkedését ugyanakkor három fázisból - Si_3N_4 , c-Si és üregek - álló Bruggeman-típusú EMA-moddellel írtam le. A törésmutató file-ok forrása minhárom fázis esetében a WVASE32 kiértékelő program anyagkönyvtára volt. A minták felületi érdességét az ellipszometriai modell legfelső EMA rétegével reprezentáltam, a vékonyréteg anyagának és a levegőnek 50 - 50 % arányú keverékét feltételezve. Ezek alapján a vékonyrétegek felületi érdessége a legfelső EMA-réteg illesztett rétegvastagságával megegyezőnek tekinthető.

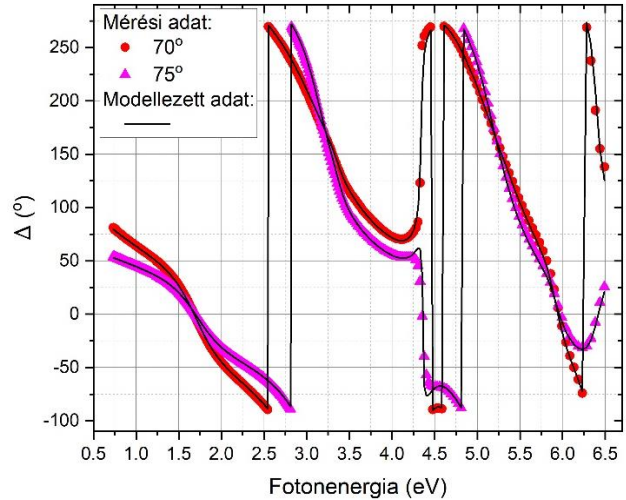


5.4. ábra: Az leválasztott vékonyrétegek ellipszometriai modellezéséhez használt rétegszerkezetek a) SiN_x rétegek esetén, b) $\text{SiN}_x\text{:H}$ rétegek esetén

A leírt ellipszometriai modellek segítségével a kísérleti adatokat nagyon jó pontossággal tudtam rekonstruálni. Az illesztést jellemző MSE érték valamennyi minta esetében alacsony volt (tipikusan 10 és 20 közötti). Az illesztés sikerességét grafikus formában mutatom be az 5.5. ábrán, az S3 minta kísérleti és modellezett ψ - és Λ - spektrumai segítségével.



a)



b)

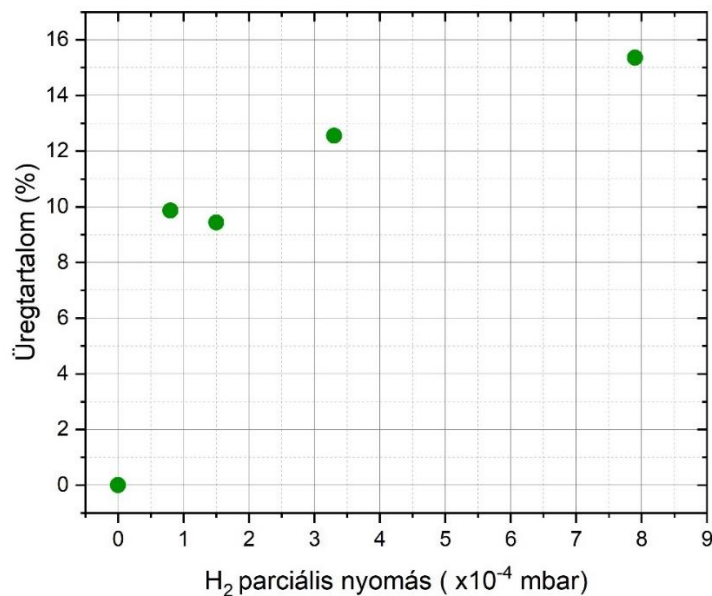
5.5. ábra: Az ellipszometriai szögek illesztett és modellezett spektrumai az S3 minta esetében, 70° és 75° beesési szög mellett: a) ψ spektruma, b) Δ spektruma, MSE = 12,83

Az egyes rétegek vastagságeredményei az ellipszometriai modellezés, illetve a szerkezeti vizsgálatok alapján az 5.1.3. táblázatban láthatók. A két mérési módszerrel kapott vastagságadatok között néhány nm eltérés látható, mely egyrészt a mérések hibájából (SE módszer esetén $\pm 0,2$ nm, TEM módszer esetén $\pm 0,3$ nm), másrészt a rétegek felületi érdességéből adódik. A két módszer eredményei közötti különbséghez továbbá hozzájárult a rétegek laterális inhomogenitása, ugyanis a két típusú mérés ugyanabból a porlasztásból származó, de különböző Si-szeletre leválasztott vékonyrétegeken történt. Az 5.1.3. táblázat adatai, illetve az alacsony (<20) MSE értékek együttesen bizonyítják az ellipszometriai modellezés helyességét.

Minta	Vastagság - TEM (nm)	Vastagság - SE (nm)
R1	146,2	138,8
S1	154,7	163,4
S2	150,9	154
S3	142,9	148,6
S4	144,1	137,4
S5	141,7	144,2

5.1.3. táblázat: A SiN_x és SiN_x:H vékonyrétegek vastagságai az ellipszometriai modellezés és a TEM vizsgálat alapján

Az 5.4.b. ábrán szereplő EMA-modell illesztett üreg-koncentrációjának változása az alkalmazott H₂ áram függvényében az 5.6. ábrán látható.

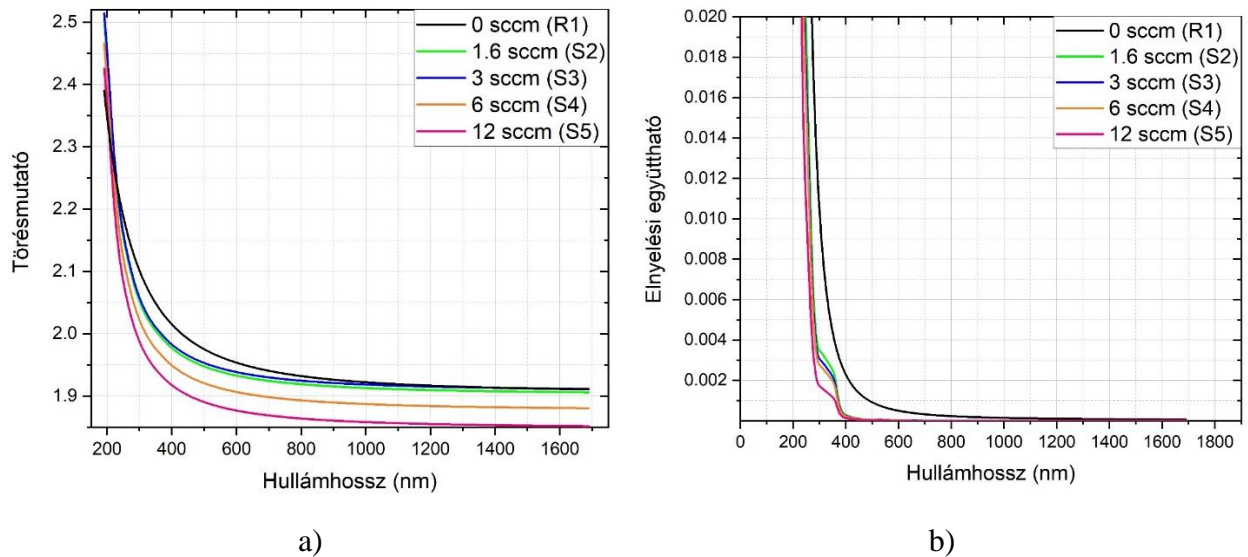


5.6. ábra: Az 5.4.b. ábrán szereplő EMA-modell illesztett üregkoncentrációi a H₂ áram függvényében

A vékonyrétegek üregtartalmának a H₂ parciális nyomásával szembeni növekvő trendje a rétegek hidrogénezés hatására való növekvő porozitására utal. Ez a jelenség az 5.1.2. fejezet TEM-

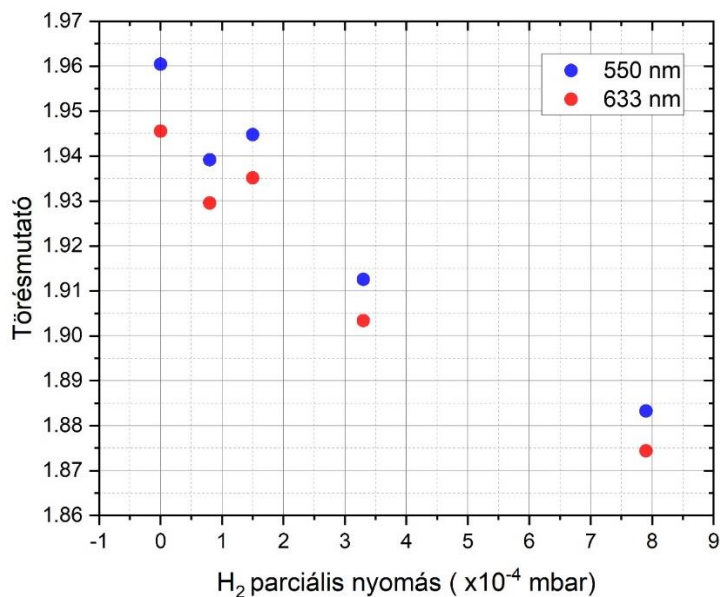
eredményeinek értelmezésénél használt gondolatmenettel összhangban, illetve az 5.1.6. táblázatban később látható ERDA/RBS adatok alapján azzal magyarázható, hogy a H_2 parciális nyomásának növelése hatására megnő a rétegbe épülő dihidrid polimerek sűrűsége, mely a rétegben lévő üregek belső felületének növekedése, ezáltal a teljes üregtartalom emelkedése mellett lehetséges.

Az illesztési eredmények alapján származtatott törésmutató valós és képzetes részének diszperziós görbéit a leválasztáskor alkalmazott különböző H_2 áramok függvényében az 5.7. ábrán mutatom be.



5.7. ábra: SiN_x és $SiN_x:H$ vékonyrétegek a) törésmutatójának és b) elnyelési együtthatójának diszperziós görbéi a kamrába beáramló H_2 mennyiségének függvényében

Az eredményekből látható, hogy a hidrogénmentes és a hidrogénezett vékonyrétegek normális diszperziót mutatnak, a törésmutató a mért 190-1690 nm hullámhossztartományon valamennyi réteg esetében az 1,85 és 2,54 közötti tartományon változik. A vizsgált teljes fotonenergia, illetve hullámhossz-tartományon a törésmutató értéke csökkenő jelleget mutat az egyre növekvő H_2 árammal szemben. Az 5.8. ábra a törésmutató értékeit egyrészt a szilícium napelemcellák szempontjából fontos 633 nm [106], másrészt az üvegipari felhasználási területek vizsgálatánál alkalmazott 550 nm [107] hullámhosszon mutatja be a különböző hidrogén parciális nyomások függvényében.



5.8. ábra: A vékonyrétegek törésmutatójának valós részének értékei a hidrogén parciális nyomásának függvényében 550 nm és 633 nm hullámhosszon

Az 5.8. ábrán mindkét kiválasztott hullámhosszra vonatkozóan megfigyelhető a növekvő H₂ parciális nyomások mellett a csökkenő törésmutató tendencia. A szakirodalom szerint a Si napelem cellákhoz használt, általánosan elterjedt PE-CVD-vel előállított egyetlen SiN_x:H rétegből álló antireflexiós bevonat optimális törésmutató értéke 633 nm-en 1,92 [108]. Az eredmények alapján $0,8 \cdot 10^{-4}$ mbar H₂ parciális nyomás mellett 1,9296 a SiN_x:H rétegek törésmutatója, mely nagyon jól megközelíti a fenti szakirodalmi értéket. A nagyobb H₂ áramok melletti törésmutató csökkenés alapján a H₂ parciális nyomásának $0,8 \cdot 10^{-4}$ és $3,3 \cdot 10^{-4}$ mbar közötti finomhangolásával az 1,92 törésmutató érték megközelítése tovább javítható. A low-E ablaküvegek és a laminált szélvédőüvegek gyártására vonatkozó egyik szabadalom adatai szerint [107] a fényáteresztési veszteségek csökkentése szempontjából az üvegbevonatot alkotó SiN_x réteg optimális törésmutatója 550 nm-en 1,9 és 2,0 közötti. Az 5.8. ábra eredményei alapján 0 – $3,3 \cdot 10^{-4}$ H₂ áram mellett porlasztott SiN_x:H rétegek törésmutatója 550 nm-en ebbe a tartományba esik 1,91 és 1,96 értékek között változva. Amennyiben tehát a leválasztókamrába vezetett H₂ áram mértéke a fent megjelölt H₂ áram tartományba esik, akkor a leválasztott réteg optikai szempontból alkalmas a low-E üvegbevonat fényáteresztő-képesség növelő, illetve fényvisszaverőképesség csökkentő funkciójának betöltésére.

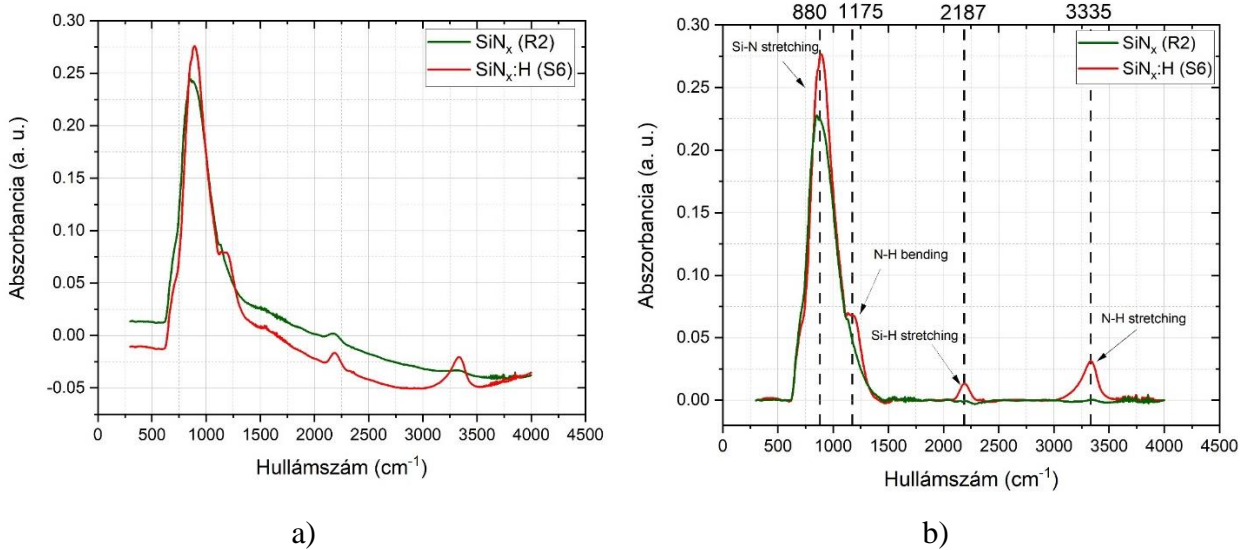
Az elnyelési együttható a törésmutatóhoz hasonlóan csökken az egyre növekvő H_2 áram mellett (5.7.b. ábra). A Si napelemeknél és a low-E üvegbevonatoknál minél kisebb, ideális esetben 550 nm-en legfeljebb 0,02 elnyelési együttható az ideális [107]. Magasabb értékek esetén ugyanis a megnövekedett fényelnyelés miatt a bevonat fényáteresztési veszteségeket minimalizáló hatása romlik [108]. Az általam leválasztott vékonyrétegek elnyelési együtthatója a megjelölt két alkalmazási területet jellemző 633 nm és 550 nm referencia hullámhosszakon nagyon alacsony (633 nm-en $1,34 \cdot 10^{-5}$ és $1,05 \cdot 10^{-3}$, 550 nm-en $2,18 \cdot 10^{-5}$ és $1,74 \cdot 10^{-3}$ között változik), praktikusán 0-nak tekinthető.

A törésmutató és az elnyelési együttható együttes csökkenése alapvetően két jelenség hatásának tulajdonítható (5.7. és 5.8. ábra). Az egyik tényező a hidrogénezés hatására történő növekvő porozitás, melyet az EMA-modell illesztett üregtartalom eredményei (5.6. ábra) és a szerkezeti vizsgálatok (5.3. ábra) is alátámasztanak. A csökkenő n és k értékek háttérben álló másik hatás pedig a réteg sztöchiometriája. Az RBS/ERDA mérési eredmények az SiN_x -vékonyrétegnél Si-ban gazdag összetételt igazoltak (5.1.6. táblázat). A kamrába vezetett H_2 áram növelésével a rétegben lévő nitrogén és szilícium atomok aránya közelít a sztöchiometrikus rétegre jellemző 4:3 N:Si atom arányhoz, nagyobb H_2 áramok mellett pedig meghaladja azt, N-ben gazdag összetételt igazolva (5.14. ábra). Tekintve, hogy a szakirodalom szerint [108] az $SiN_x:H$ vékonyrétegek Si-tartalmának csökkenése mind a törésmutató, mind az elnyelési együttható csökkenéséhez vezet, így az 5.7. és 5.8. ábrán bemutatott optikai paraméterek változásának háttérben húzódó másik jelenség a vékonyrétegek sztöchiometriájának változása a Si-ban gazdag összetétel felől a N-ben gazdag állapot felé az egyre növekvő H_2 áram hatására.

5.1.4. Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia mérések eredményei

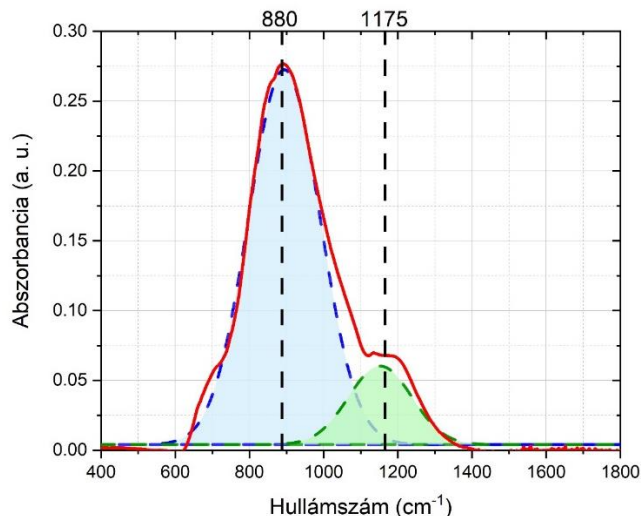
Az FTIR méréseket a két hosszabb porlasztási idővel készült, ennek következtében vastagabb (kb. 350 nm) vékonyrétegeken (R2 és S6 minták) végeztük. A spektrumokat egy higany-kadmium-tellurid (MCT) detektorral felszerelt, Varian 7000 típusú FTIR készülékkel rögzítettük a $400\text{ cm}^{-1} - 4000\text{ cm}^{-1}$ hullámszám tartományon. A méréseket, illetve a minta pozicionálását egy, a készülékhez kapcsolt UMA 600 infravörös mikroszkóp segítette. A mérés spektrális felbontása 4 cm^{-1} volt, míg a mérésre jellemző jel/zaj arány (SNR) javítása érdekében minden mérésnél 256 spektrumot átlagoltunk. A spektrumok kiértékelését, beleértve a polinomiális illesztéssel való alapvonal korrekciót, illetve az egyes csúcsok analízisét a 64-bit-es, 9.6.5.169. verziószámú Origin

2019b szoftverrel végeztük. Az 5.9. ábrán mutatom be a SiN_x (R2 minta) és a $\text{SiN}_x\text{:H}$ (S6 minta) vékonyrétegek abszorbancia spektrumait az alapvonal korrekció előtt (5.9.a) és után (5.9.b).



5.9. ábra: Az SiN_x (R2) és $\text{SiN}_x\text{:H}$ (S6) vékonyrétegek a) nyers és b) alapvonal korrigált abszorbancia spektrumai

A mérések mindkét minta esetében igazolják a 880 cm^{-1} helyen megjelenő, Si-N kötés vegyértékrezgését reprezentáló csúcsot (5.9b. ábra) [109]. A két mintában lévő Si-N kötések számának összevetését nehezíti az S6 minta spektrumában az 1175 cm^{-1} -nél elhelyezkedő N-H kötés deformációs rezgéséhez tartozó csúcs részleges átfedése. Ennek feloldása érdekében az összetett csúcson dekonvolúciót hajtottam végre és szétválasztottam azt a 880 cm^{-1} , valamint az 1175 cm^{-1} helyen egy-egy Gauss-komponenst feltételezve (5.10. ábra).



5.10. ábra: Az S6 minta dekonvolúció utáni, egy-egy 880 cm⁻¹-nél és 1175 cm⁻¹-nél elhelyezkedő Gauss-komponenssel illesztett spektruma a 600 cm⁻¹ – 1500 cm⁻¹ tartományon

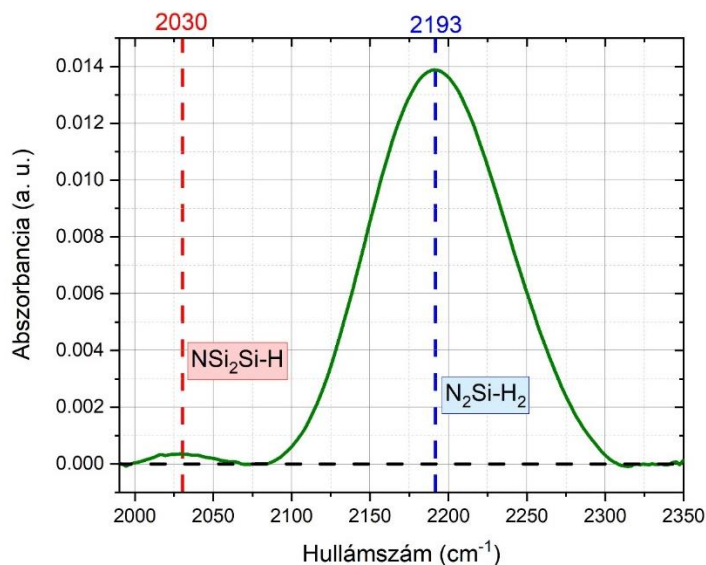
Az R2 minta spektrumán 880 cm⁻¹-nél megjelenő csúcs, illetve az S6 mintához tartozó (5.10. ábra) illesztés eredményeként kapott 880 cm⁻¹-nél lévő Gauss-komponens területének integrálásával a két mintában lévő Si-N kötések számát az 5.1.4. táblázatban hasonlítom össze.

Minta	880 cm ⁻¹ -nél lévő csúcs területe (tetszőleges egység)
R2	74,8
S6	64,9

5.1.4. táblázat: a 880 cm⁻¹-nél lévő Si-N kötések reprezentáló csúcs területe az R2 és S6 minta esetében

A 880 cm⁻¹-nél lévő csúcs területei (5.1.4. táblázat) azt mutatják, hogy hidrogénezés hatására a leválasztott vékonyrétegben a kialakuló Si-H, illetve N-H kötések miatt lecsökken a Si-N kötések száma a hidrogénmentes (referencia) mintához képest. Az R2 minta spektrumán a 880 cm⁻¹-nél megjelenő csúcs mellett más csúcs nem látható (5.9.b. ábra), vagyis az R2 hidrogénmentes referenciaminta az Si-N kötésekön kívüli egyéb kötések legfeljebb az FTIR-mérés kimutathatósági határánál (tipikusan ~2% [110]) kisebb mértékben tartalmaz.

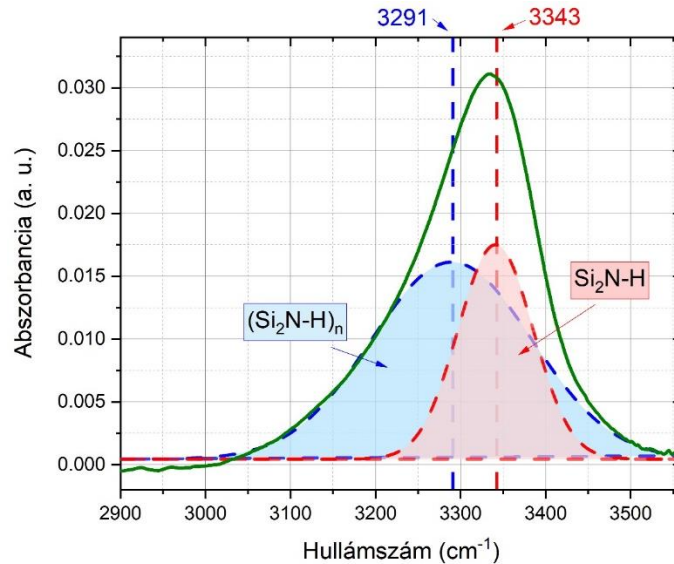
Az S6 minta spektrumán a Si-N kötés vegyértékrezgéséhez, valamint az N-H kötés deformációs rezgéséhez tartozó csúcsokon kívül jól láthatók a 2187 cm^{-1} , valamint 3335 cm^{-1} körül megjelenő csúcsok (5.9.b. ábra), melyek rendre az Si-H, illetve az N-H kötések különböző módú vegyértékrezgéseit képviselik. [111]. A 2000 cm^{-1} és 2350 cm^{-1} közötti tartományt alaposabban vizsgálva két csúcs figyelhető meg 2030 cm^{-1} -nél és 2193 cm^{-1} -nél, melyek a szakirodalom szerint [112] rendre az $\text{NSi}_2\text{Si-H}$, illetve az $\text{N}_2\text{Si-H}_2$ rezgési módoknak felelnek meg.



5.11. ábra: Az Si-H kötések rezgési módjai a 2000 cm^{-1} – 2350 cm^{-1} tartományon

Az $\text{NSi}_2\text{Si-H}$ -hoz tartozó csúcs azonosítható ugyan, annak területe sokkal kisebb, mint az $\text{N}_2\text{Si-H}_2$ -hoz tartozó csúcsé, ami arra utal, hogy a rétegekben lévő H a Si atomokhoz döntő többségében dihidrid formájában kötődik (5.11. ábra).

Az N-H kötésekhez tartozó csúcson két Gauss-komponenst feltételezve dekonvolúciót hajtottam végre, melynek eredménye az 5.12. ábrán látható. Az illesztett Gauss-komponensek területe az $(\text{Si}_2\text{N-H})_n$ -hoz, illetve az $\text{Si}_2\text{N-H}$ -hoz tartozó csúcs esetében 3,71, illetve 1,88. Ebből arra következtethetünk, hogy az N-H kötések monohidridben való jelenléte sokkal gyakoribb, mint az Si-H kötések esetében, azonban a N-hez kötődő H atomokra is igaz, hogy többségükben polimer molekulák formájában létesítenek kötések.



5.12. ábra: Az N-H kötések rezgési módjai a 2900 cm^{-1} – 3550 cm^{-1} tartományon

A Lanford-Rand-módszer (4.3. alfejezet) segítségével az Si-H, illetve az N-H kötés vegyértékrezgéseit reprezentáló csúcsok területeinek, illetve az egyes kötésekhez tartozó elnyelési hatáskeresztmetszeteknek és a minta vastagságának birtokában megbecsülhető a mintában lévő hidrogén kötések száma a(4.3.1. összefüggés segítségével). (5.1.5. táblázat)

Az 5.1.5. táblázat eredményei alapján a hidrogénezett S6 mintában, kötött formában jelenlévő H túlnyomó többségben N-atomokhoz, kisebb részben pedig Si-atomokhoz kötődik. A H-atomok Si- vagy N- atomokkal való kötések kialakítására vonatkozó hajlama, ezáltal a rétegben lévő N-H és Si-H kötések aránya döntően a vékonyréteg kémiai összetételétől, elsősorban a réteg sztöchiometriájától függ. A szakirodalomban fellelhető, Si-Si, Si-N, Si-H, N-H és H-H kölcsönhatások leírására kifejlesztett Tersoff-féle függvények, illetve a vonatkozó Monte Carlo szimulációk azt mutatják [113], hogy minél nagyobb az $\text{SiN}_x\text{:H}$ réteg sztöchiometriáját jellemző, a vékonyréteget alkotó N- és Si-atomok koncentrációjának hányadosával definiált $x = [\text{N}]/[\text{Si}]$ paraméter értéke, a vékonyrétegben annál inkább az N-H kötések dominálnak az Si-H kötések helyett. Ezt az elméleti eredményt számos kísérleti szakirodalmi adat is alátámasztja [114].

Kötés	A_{Y-H}	$\sigma_{Y-H} (10^{-18} \text{ cm}^{-2}) [100]$	$C_{Y-H} (10^{20} \text{ cm}^{-3})$
N-H	0,066	5,3	3,49
Si-H	0,016	7,4	0,61

5.1.5. táblázat: Az S6 mintában lévő N-H és Si-H kötések számának becslése a Lanford-Rand-módszer alapján

Tekintve, hogy a H egyvegyértékű atom, a N-H és Si-H-kötések koncentrációjának összegével megbecsülhető a rétegben kötött formában lévő teljes H-tartalom: $\sim 4,1 \cdot 10^{20} \frac{1}{\text{cm}^3}$ (az 5.1.5. táblázat adataiból).

A kötött H-tartalom FTIR elnyelési spektrumból való meghatározása a szakirodalomban elterjedt eljárás ugyan, az így kapott értékek azonban minden esetben csak egyfajta becslésnek tekinthetők. Ennek hátterében az áll, hogy bár tetszőleges kötés típusra igaz, hogy az FTIR elnyelési spektrumának az adott kötéshez tartozó csúcsának területe arányos a rétegben lévő kötések koncentrációjával, a csúcs területe és kötéskoncentráció közötti arányossági tényező (effektív hatáskeresztmetszet) Si-H és N-H kötésekre vonatkozó értékével kapcsolatban jelen tudásunk szerint nincs teljes egyetértés a szakemberek között [115]. Kutatómunkám során az általánosan elterjedt Lanford-Rand-módszert [100] használtam, azonban tekintettel az effektív hatáskeresztmetszetek fent említett bizonytalanságára, az eredményeket a kötött hidrogéntartalom becslésének tekintem.

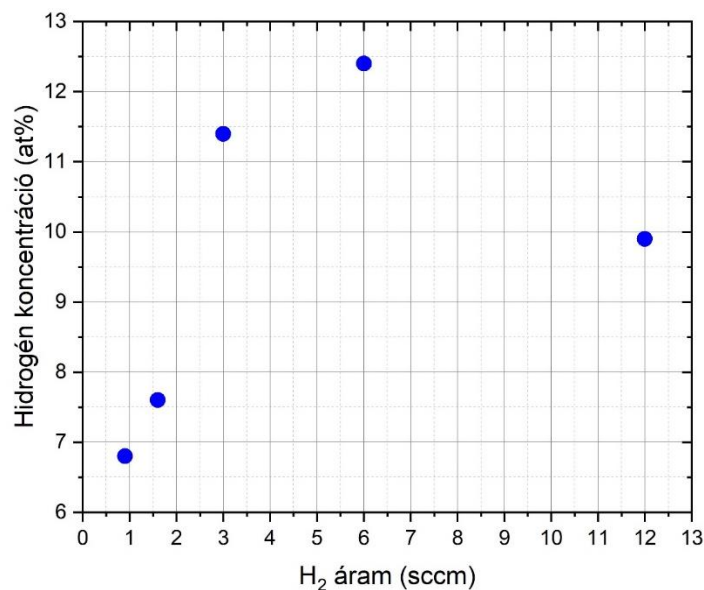
5.1.5. Rutherford visszaszórásos spektrometria és rugalmasan aktivált atommagok detektálásának mérési eredményei és kiértékelésük

Az egyes vékonyrétegek Si, N és H koncentrációját, az ERDA/RBS mérési eredményekből és az 5.1.2. fejezetben szereplő szerkezeti (TEM) vizsgálatokból származó vékonyrétegvastagság adatokból számított atomi rétegsűrűség eredményeket az 5.1.6. táblázat foglalja össze.

H ₂ áram (sccm)	Rétegvastagság (nm) TEM mérésből	Atomi rétegsűrűség (10 ²² at/cm ³)	Si		N		H	
			at.%	(10 ²² at/cm ³)	at.%	(10 ²² at/cm ³)	at.%	(10 ²² at/cm ³)
0,9	154,7	6,8	43,2	2,94	50	3,4	6,8	0,46
1,6	150,9	6,25	40,4	2,53	52	3,25	7,6	0,47
3	142,9	6,6	43,3	2,86	45,3	2,99	11,4	0,75
6	144,1	4,9	35,2	1,72	52,4	2,57	12,4	0,61
12	141,7	6	33,1	1,99	57	3,42	9,9	0,59

5.1.6. táblázat: A leválasztott rétegek atomi rétegsűrűsége, illetve a Si, N és H atomok koncentrációja

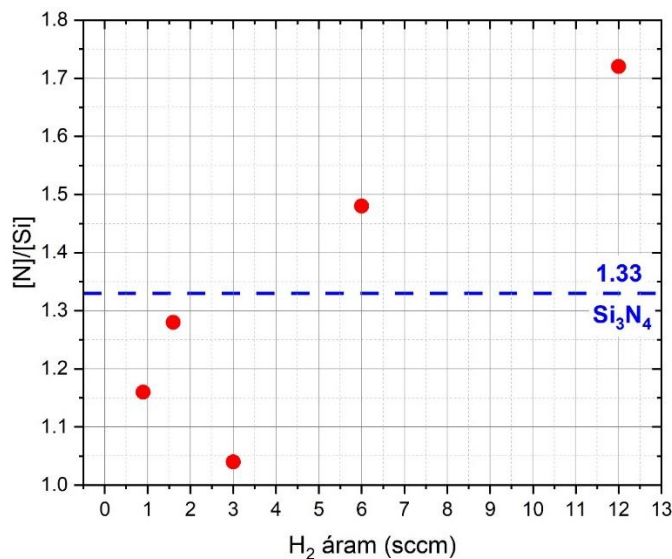
A fenti táblázat eredményei alapján megállapítottam, hogy a vékonyrétegek hidrogéntartalma a leválasztókamrába vezetett H₂ áram függvényében a 0,9 – 6 sccm tartományon folyamatosan nő (5.13. ábra). Kivételt a 12 sccm H₂ áramot reprezentáló pont képez, mely jelenséget az 5.1.6. fejezetben magyarázom.



5.13. ábra: A réteg H koncentrációja a H₂ áram függvényében

A 0,9 sccm H₂ áram mellett leválasztott réteg (S1) atomi rétegsűrűsége a legnagyobb, $6,8 \cdot 10^{22}$ at/cm³. Nagyobb H₂ áram esetén az atomi rétegsűrűség a H₂ áram mértékétől függetlenül ennél alacsonyabb, $4,9 \cdot 10^{22}$ at/cm³ és $6,6 \cdot 10^{22}$ at/cm³ között változik. A H₂ áram és az atomi rétegsűrűség között ugyan monoton összefüggés nem látható, összességében elmondható, hogy a nagyobb H₂ áram melletti porlasztás tipikusan kisebb atomi rétegsűrűséghez vezetett. Ez az összefüggés, azzal magyarázható, hogy a növekvő H₂ áram mellett leválasztott rétegekbe épült nagyobb H-tartalom a monohidriddel szemben domináló dihidrid forma miatt a rétegben lévő üregek belső felületének, ezáltal a üregek térfogatának növekedését okozta, melynek következtében a réteg sűrűsége csökkent.

Az $x = [N] / [Si]$ sztöchiometriai paraméter 5.1.6. táblázat eredményeiből számított értékeit a H₂ áram függvényében az 5.14. ábra mutatja be.



5.14. ábra: A leválasztott vékonyrétegek [N]/[Si] sztöchiometriai paraméterei a H₂ áram függvényében

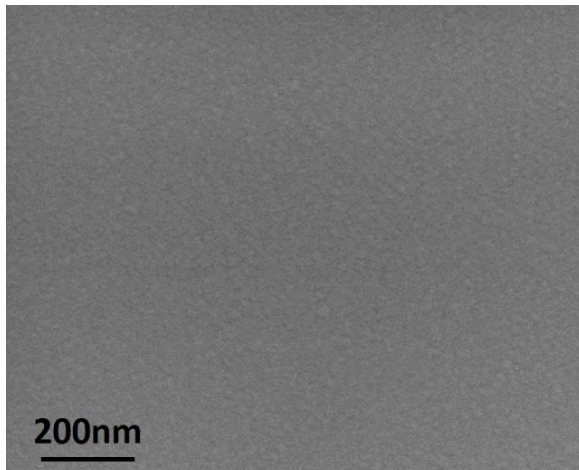
A Si₃N₄-et jellemző $x \approx 1,33$ értékhez legközelebb az 1,6 sccm H₂ árammal porlasztott vékonyréteg sztöchiometriai paramétere áll 1,28 értékkel. A SiN_x, illetve a 3 sccm H₂ áram mellett porlasztott SiN_x:H rétegek Si-ban gazdag, míg a magasabb (6 és 12 sccm) H₂ árammal porlasztottak N-ben gazdag összetételt mutatnak. A sztöchiometrikus paraméter 5.14. ábrán bemutatott változása a növekvő H₂ áram függvényében magyarázatul szolgál a rétegek törésmutatójának és elnyelési együtthatójának (5.7. és 5.8. ábra) egyre növekvő H₂ áramok mellett jellemző csökkenésére.

A SiN_x vékonyrétegbe beépülő H állapotára az FTIR és az RBS/ERDA eredmények összevetéséből következtethetünk, mivel az FTIR mérési módszer csak a kötött formában lévő H atomjait érzékeli, ugyanakkor az RBS/ERDA vizsgálati eljárás a teljes H tartalom kimutatására alkalmas. Az FTIR-spektrumok összehasonlítása (5.1.4. fejezet), a Lanford-Rand-módszer segítségével megbecsült kötött H-mennyiség (az 5.1.5. táblázat alapján $\sim 4,1 \cdot 10^{20} \frac{\text{atom}}{\text{cm}^3}$) és az RBS/ERDA-mérésekből származó teljes H-tartalom (az 5.1.6. táblázat alapján $\sim 6 \cdot 10^{21} \frac{\text{atom}}{\text{cm}^3}$) alapján megállapítottam, hogy a leválasztott SiN_x:H vékonyrétegekben lévő H jelentős része molekuláris formában van jelen. Mivel az FTIR elnyelési spektrumából meghatározott kötött H-tartalom (5.1.4. fejezetben) nem pontos, az erre vonatkozó eredmény csupán becslésnek tekinthető. Ettől függetlenül a fenti megállapítás, miszerint a vizsgált vékonyréteg H-tartalmának számottevő része molekuláris formában van jelen, helytálló. Ezt alátámasztja, hogy az ERDA-mérésekből meghatározott teljes-

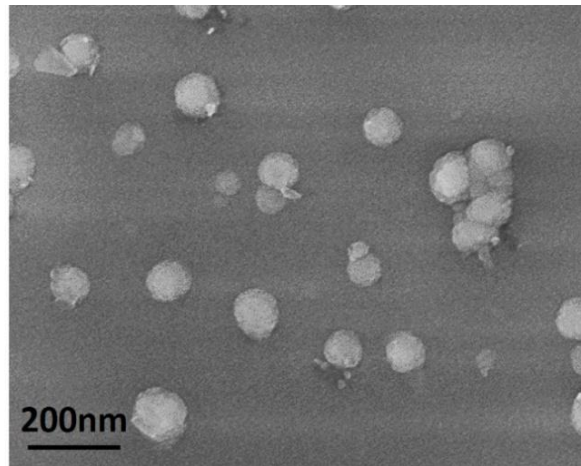
és az FTIR elnyelési spektrumból számított kötött H-tartalom közötti különbség lényegesen nagyobb, mint az N-H és Si-H kötések és az IR-sugárzás közötti kölcsönhatást jellemző effektív kölcsönhatási keresztmetszet bizonytalanságából származó hiba mértéke [115].

5.1.6. Hőkezelés hatására történő hidrogén diffúzió vizsgálata

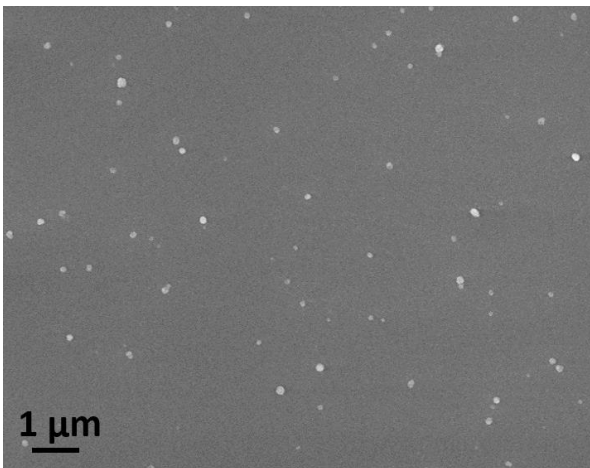
A $\text{SiN}_x\text{:H}$ vékonyrétegeket leválasztás után gyakran hőkezelik, melynek hatására a vékonyrétegben lévő H (részben) távozik a rétegből [116]. A hordozóba diffundáló H ezután passziválja a hibákat, illetve szemcsehatárokat [117]. A Si:H [89] és hidrogénezett germánium (Ge:H) [95] vékonyrétegekre vonatkozóan ismert, hogy a rétegben lévő nanoüregekben felgyűlő H_2 hőkezelés hatására a réteg felületén hólyagok, illetve kráterek kialakulását eredményezi. A jelenség $\text{SiN}_x\text{:H}$ vékonyrétegeknél való vizsgálata érdekében a rétegeket 320 K és 330 K között négy különböző hőmérsékleten hőkezelttem. A rétegek felületén hőkezelés előtt, illetve után morfológiai vizsgálatokat végeztem, melyek közül az S4 és S5 felületi morfológiájának változását az 5.15. ábrán mutatom be.



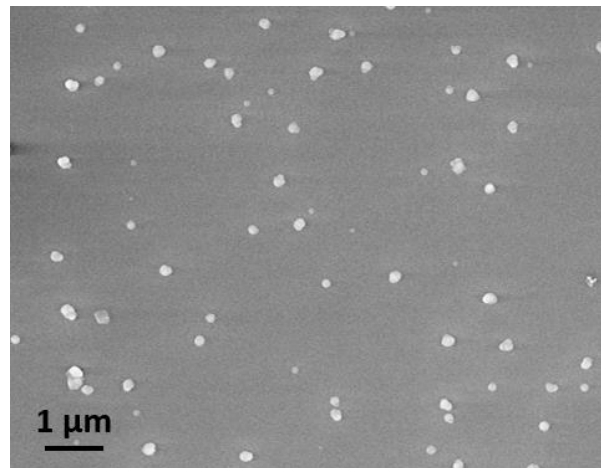
a)



b)



c)



d)

5.15. ábra: SEM vizsgálatok az S4 mintáról a) hőkezelés előtt és b) 330 K-en való hőkezelés után, továbbá az S5 mintáról c) hőkezelés előtt és d) 330 K-en való hőkezelés után

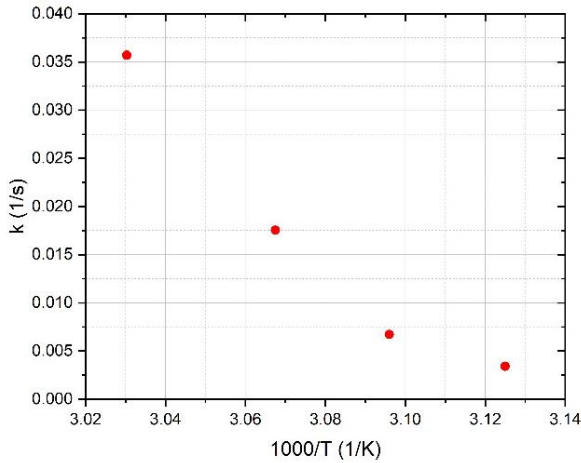
A morfológiai vizsgálatokkal igazoltam, hogy a 6 sccm-nél nem nagyobb H_2 áram mellett készült rétegek felülete (S4 minta az 5.15 a) és b) ábrán) hőkezelés előtt hólyagoktól mentes, azonban 330 K-en való hőkezelés hatására a felületükön tipikusan 60-70 nm nagyságrendű hólyagszerű képződmények jelennek meg. A 12 sccm H_2 árammal készült S5 réteg felületén már a hőkezelés előtt látható néhány buborék, melyek mérete és száma a kifűtés hatására nő (5.15 c) és d) ábra). Ez utóbbi megállapítás azt jelenti, hogy a 12 sccm H_2 árammal készült réteg (S5 minta) esetében a rétegbe épült H egy része már a porlasztás során távozott. Ezt a megállapítást alátámasztja az a kísérleti tapasztalat (5.13. ábra) is, miszerint az S5 minta mért H-tartalma nem követi a többi

mintánál tapasztalt H₂-áram függvényében növekvő tendenciát. A morfológiai vizsgálatok a hőkezelés előtt és után igazolják, hogy a hőkezelés hatására történő felületi hólyagképződés SiN_x:H rétegek esetén, 0,9 – 6 sccm H₂ áram mellett ~ 330 K-en történő hőkezelés hatására, 12 sccm H₂ áram mellett pedig részben már a leválasztás során bekövetkezik. Hasonló eredményeket mutattak ki Si:H és Ge:H vékonyrétegek esetében is ([89], [95]). A jelenség hátterében álló reakció vizsgálata érdekében az 4.7. ábrán bemutatott mérési elrendezéssel az egyes mintákra vonatkozóan megvizsgáltam a hőmérséklet stabilizálódása és a felület morfológiájának megváltozása, vagyis a H rétegből való távozásának kezdete között eltelt időtartamokat. Az egyes összetartozó hőmérséklet és idő mérési pontokat az 5.1.7. táblázat tartalmazza.

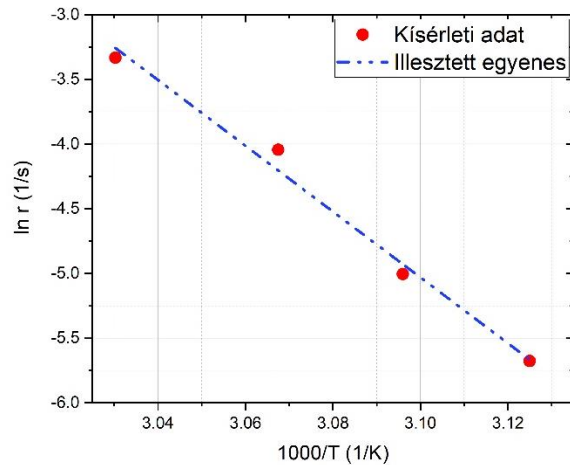
Hőmérséklet (K)	Idő (s)
320	292
323	149
326	57
330	28

5.1.7. táblázat: Az S4 minta összetartozó hőkezelési hőmérsékletei és időtartamai

Az Arrhenius-módszer segítségével az 5.1.7. táblázatban szereplő adatok felhasználásával meghatároztam a SiN_x:H vékonyréteg hőkezelése következtében fellépő felületi hólyagosodás aktivációs energiáját. Az S4 minta összetartozó hőkezelési hőmérsékletei és időtartamaiból (5.1.7. táblázat) számolt reakciósebességek értékei a hőmérséklet reciprokának 1000-szerese függvényében láthatók az 5.16.a. ábrán. A linearizált Arrhenius-egyenlettel meghatározott egyenes meredekségéből az aktivációs energia E_{exp} kísérleti értékére $E_{exp} = 2,19 \pm 0,17 \text{ eV}$ -ot kaptam (5.16.b. ábra), mely kisebb, mint a N-H (3,25 eV) és a Si-H (3,09 eV) kötési energiák.



a)

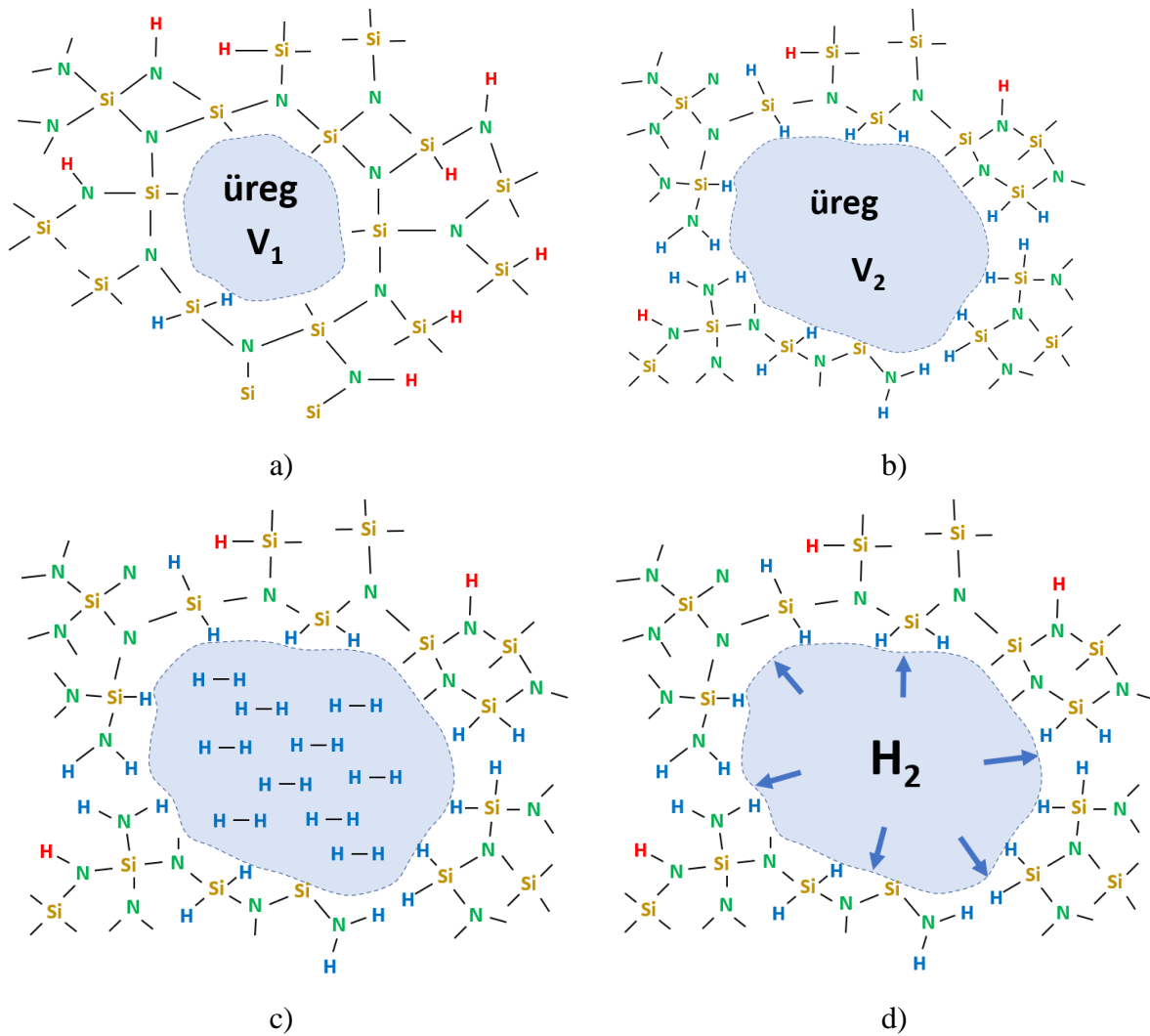


b)

5.16. ábra: Az S4 számú SiN_x:H vékonyréteg Arrhenius-grafikonja. a) kísérleti adatok, b) illesztett egyenes

A felület hőkezelés hatására történő felhólyagosodásának hátterében a rétegekben lévő H kötési konfigurációjának megváltozása áll. A hőkezelés hatására a rétegben lévő monohidrid kötések (NSi₂Si-H és Si₂N-H) egy része felszakad és helyettük új dihidrid kötések ((N₂Si-H₂)_n és (Si₂N-H₂)_n) alakulnak ki (5.17. ábra). A kötési konfiguráció vizsgálatával igazoltam, hogy a folyamat részben, az Si-H kötésekre vonatkozóan szinte teljes egészében már a leválasztás közben megtörténik (5.9. - 5.12. ábrák). Mivel a dihidrid kötések elsősorban az üregek belső fala mentén képződnek, a fenti folyamat az üregek méretének növekedésével jár (az 5.17. ábra jelöléseivel V₂ > V₁). Ezt az összefüggést támasztja alá az 5.2.3. fejezetben szereplő ERDA-, az 5.1.2. fejezetben bemutatott szerkezeti vizsgálat, valamint az 5.1.3. fejezetben látható ellipszometriai mérések eredményei együttesen. A vizsgálatok szerint ugyanis a növekvő H₂ árammal porlasztott vékonyrétegek teljes H-tartalma és üreg-koncentrációja növekedik. Az üregek felületén felgyülemplő dihidrid kötések közül a H atomok az üregek belsejébe kerülnek, ahol H₂ képződik (5.17.c. ábra). E folyamat (részben a leválasztás során történő) végbemenetelét bizonyítja a bemutatott FTIR eredményekből becsült kötött- (5.1.4. fejezet), és az ERDA-méréssel meghatározott teljes H-tartalom összevetése (5.1.5. fejezet), mely szerint a rétegben lévő H egy része már a leválasztás után molekuláris formában van jelen. A hőkezelés hatására az üregek belsejében képződött H₂ tágulni kezd, ami az üregek méretének további növekedését okozza, elősegítve ezzel további monohidrid-kötések felszakadását és dihidrid kötések kialakulását az üregek belső felületén (5.17.d. ábra). Mindez újabb és újabb H₂ molekulák képződéséhez vezet. Egy kritikus ponton a H₂-vel töltött

buborékok elhagyják a réteget, a felület hólyagosodását okozva. Ez a folyamat a 0,9 – 6 sccm H₂ áram mellett porlasztott rétegeknél a N-H és Si-H kötések energiájánál kisebb, $2,19 \pm 0,17 \text{ eV}$ aktivációs energia hatására végbemegy, mely szintén igazolja a H távozásának fent leírt, illetve az 5.17. ábrán bemutatott folyamatának helyességét. 12 sccm H₂ áram esetén a felület hólyagosodása már a leválasztás során megtörténik, amelyet az 5.15. c) és d) ábrák igazolnak.



5.17. ábra: A nanoüregektől a felületi hólyagképződésig vezető folyamat lépései SiN_x:H vékonyrétegeknél

5.2. A hidrogén Si:H vékonyrétegbe való beépülésének értelmezése

A következőkben az RF porlasztás során a H Si:H vékonyrétegekbe való beépülését a Berg-modell segítségével értelmezem. Megmutatom, hogy különböző reaktív porlasztások kísérleti adataiból és a Berg-modell egyenleteiből meghatározhatók a Si:H rétegek porlasztását jellemző anyagi állandók.

5.2.1. A reaktív porlasztást jellemző anyagi állandók meghatározása a Berg-modell alapján

A Berg-modell (4.8.5) és (4.8.6) egyenletei alapján egy reaktív gázzal történő porlasztás során a céltárgy felületéről egységnyi idő alatt leporlasztott atomok és molekulák R számát a következő összefüggéssel határozom meg:

$$R = \frac{J}{q} A_t [Y_m (1 - \theta_t) + Y_c \theta_t] \quad (5.2.1)$$

ahol A_t a céltárgy felületének nagyságát jelenti.

Figyelembe véve, hogy a Berg-modell megközelítésében a céltárgy felületén lévő vegyületréteg egyetlen molekulája egy elemi céltárgy atomból és egy reaktív gáz atomból áll, a céltárgy felületéről egységnyi idő alatt leporlasztott atomok R' számát (5.2.1)-ből az alábbi formában írom:

$$R' = \frac{J}{q} A_t [Y_m (1 - \theta_t) + 2Y_c \theta_t] \quad (5.2.2)$$

A Berg-modellben a gyűjtőfelületen egységnyi idő alatt felépülő vékonyréteg anyagát egyrészt a céltárgy felületéből egységnyi idő alatt leváló atomok és molekulák, valamint a gyűjtőfelület $(1 - \theta_c)$ részével reakcióba lépő, a leválasztókamrába vezetett reaktív gázáram Q_c részének atomjai alkotják (4.11. ábra). Ennek megfelelően a D_{tot} leválasztási sebesség (a gyűjtőfelületen egységnyi idő alatt felépülő vékonyréteget alkotó atomok száma) az alábbi egyenlettel számítható:

$$D_{tot} = R' + Q_c \quad (5.2.3)$$

Felhasználva az (4.8.7), (5.2.2) és (5.2.3) összefüggéseket, D_{tot} az alábbi alakban írható:

$$D_{tot} = \frac{J}{q} A_t [Y_m (1 - \theta_t) + 2Y_c \theta_t] + \alpha F (1 - \theta_c) A_c \quad (5.2.4)$$

A θ_t -re vonatkozó (4.8.3), illetve a D_{tot} -ra felírt (5.2.4) összefüggésekből ezután az alábbi egyenlet származtatható:

$$Y_c \cdot D_{\text{tot}} \frac{J}{q} + \alpha \cdot 2FD_{\text{tot}} - Y_m Y_c \cdot \frac{J^2}{q^2} A_t - \alpha Y_c \cdot \left(4F \frac{J}{q} A_t + F(1 - \theta_c) A_c \frac{J}{q} \right) + \quad (5.2.5)$$

$$-\alpha^2 \cdot F^2 (1 - \theta_c) A_c = 0$$

Alkalmazva a

$$z = 4F \frac{J}{q} A_t + F(1 - \theta_c) A_c \frac{J}{q} \quad (5.2.6)$$

helyettesítést, (5.2.5) az alábbi egyszerűbb formában írható:

$$Y_c \cdot D_{\text{tot}} \frac{J}{q} + \alpha \cdot 2FD_{\text{tot}} - Y_m Y_c \cdot \frac{J^2}{q^2} A_t - \alpha Y_c \cdot z - \alpha^2 \cdot F^2 (1 - \theta_c) A_c = 0 \quad (5.2.7)$$

Amennyiben az (5.2.7) egyenletet három különböző leválasztási feltételek mellett történő porlasztásra írjuk fel, és az α , Y_m és Y_c paramétereket ismeretlenek tekintjük, akkor az alábbi, három háromismeretlenes másodfokú egyenletből álló egyenletrendszert kapjuk (az ismeretleneket pirossal jelöltem):

$$\begin{cases} Y_c \cdot D_{\text{tot},n} \frac{J_n}{q} + \alpha \cdot 2F_n D_{\text{tot},n} - Y_m Y_c \cdot \frac{J_n^2}{q^2} A_t - \alpha Y_c \cdot z_n - \alpha^2 \cdot F_n^2 (1 - \theta_{c,n}) A_c = 0 \\ n = 1, 2, 3 \end{cases} \quad (5.2.8)$$

ahol $D_{\text{tot},n}$, J_n , F_n , $\theta_{c,n}$ az n-edik porlasztást jellemző leválasztási sebességet, ionáramsűrűséget, a reaktív gázmolekulák fluxusát, valamint a gyűjtőfelületre leválasztott réteg vegyület részének arányát jelölik, továbbá:

$$z_n = 4F_n \frac{J_n}{q} A_t + F_n (1 - \theta_{c,n}) A_c \frac{J_n}{q} \quad (5.2.9)$$

Mivel a céltárgy és a gyűjtőfelület mérete, valamint az α , Y_m és Y_c anyagi állandók nem függenek a leválasztási paramétereiktől, ezért értékük az (5.2.8)-ban szereplő mindhárom egyenletben ugyanannyi.

Az (5.2.8) háromismeretlenes egyenletrendszer megoldásával α , Y_m és Y_c értéke meghatározható.

5.2.2. Si:H vékonyrétegek reaktív porlasztását jellemző anyagi állandók meghatározása

Az előző fejezetben bemutatott módszerrel a következőkben meghatározom a Si:H vékonyrétegekre vonatkozó α , Y_m és Y_c paraméterek értékeit három, különböző H_2 árammal porlasztott Si:H vékonyréteg kísérleti adatai segítségével.

5.2.2.1. A Si:H vékonyrétegek leválasztása

A Si:H vékonyrétegek előállításához Si céltárgyat, Ar és H_2 atmoszférát használtunk. A kamrába vezetett H_2 mennyiségén kívül a leválasztás minden egyéb paramétere mindhárom minta esetén megegyezett. A három különböző porlasztás legfontosabb paramétereit az 5.2.1. táblázat tartalmazza.

Minta	Kamranyomás (Pa)	H_2 áram (sccm)	H_2 parciális nyomás (10^{-3} Pa)	Porlasztási idő (s)	Áramerősség (mA)
R1	2	0,4	1,6	420	15
R2	2	0,8	3,2	420	15
R3	2	1,5	6	420	15

5.2.1. táblázat: az Si:H vékonyrétegek leválasztási paramétereit

A J_n ionáramsűrűséget a

$$J_n = \frac{I_n}{A_t} \quad (5.2.10)$$

összefüggés segítségével számítottam, ahol I_n az n-edik porlasztás áramerősségét jelöli.

A reaktív gázmolekulák F_n fluxusát a (4.8.1) egyenlet segítségével határoztam meg, felhasználva az egyes porlasztásokra jellemző, 5.2.1. táblázatban szereplő H_2 parciális nyomás értékeket.

A fentiek alapján a leválasztásokat jellemző J_n és F_n eredményeket az 5.2.2. táblázat foglalja össze.

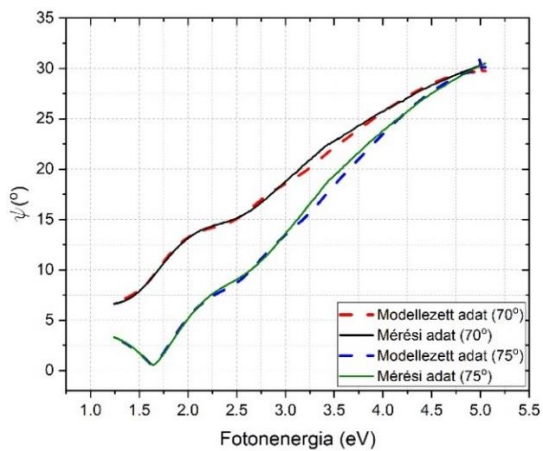
Minta	$J \left(\frac{A}{m^2} \right)$	$F \left(10^{20} \frac{1}{s \cdot m^2} \right)$
R1	3,41	1,49
R2	3,41	2,98
R3	3,41	5,58

5.2.2. táblázat: Az ionáramsűrűség és a reaktív gázmolekulák fluxusára vonatkozó kísérleti eredmények

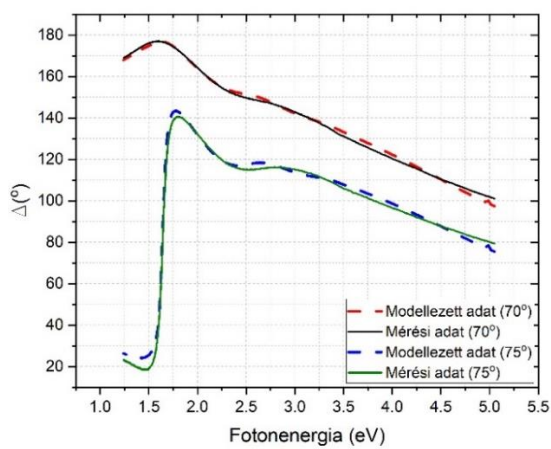
A $D_{tot,n}$ és a $\theta_{c,n}$ paraméterek kísérleti értékeit az SE, illetve az ERDA/RBS-mérések adatai alapján határoztuk meg, melyre vonatkozó eredményeket a következő két alfejezetben mutatom be.

5.2.2.2. Si:H vékonyrétegek spektroszkópiai ellipszometria vizsgálatai

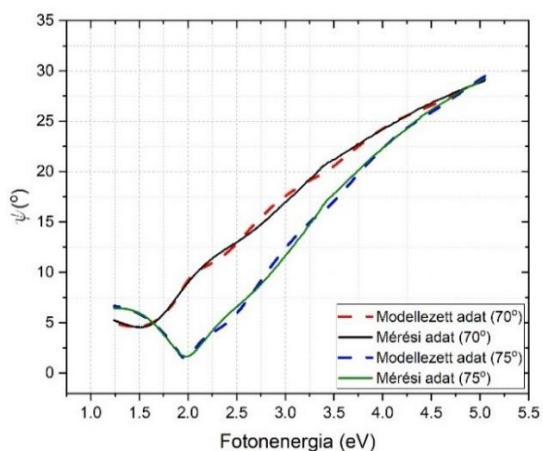
A S:H vékonyrétegek ellipszometriai vizsgálatát 1,24 és 5 eV közötti fotonenergia tartományban végeztem. A kiértékelés során a ψ és Δ ellipszometriai szögek modellezése, egyúttal az illesztési folyamat során a leválasztott vékonyrétegek optikai viselkedésének leírása Tauc-Lorentz- és Gauss-modell kombinációjával történt az (4.2.6) és (4.2.9) összefüggés alapján. A kísérleti és modellezett ψ és Δ ellipszometriai szögek spektrumain (5.18. ábra) látható, hogy a Tauc-Lorentz és Gauss-modell keverékével jól tudtam reprezentálni a kísérleti ψ és Δ spektrumokat. Az illeszkedés pontosságát jellemző MSE értéke 18,05 és 18,9 között változott a kiértékelés során.



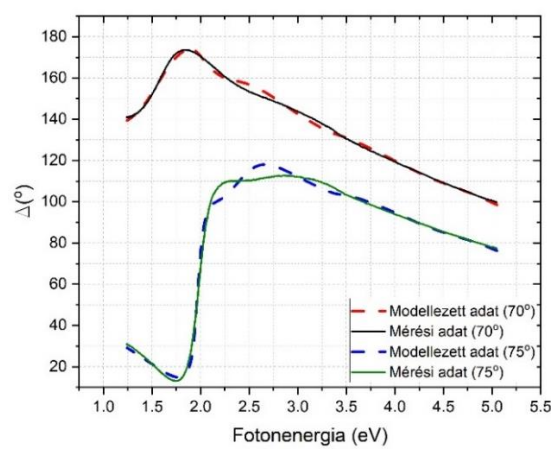
a)



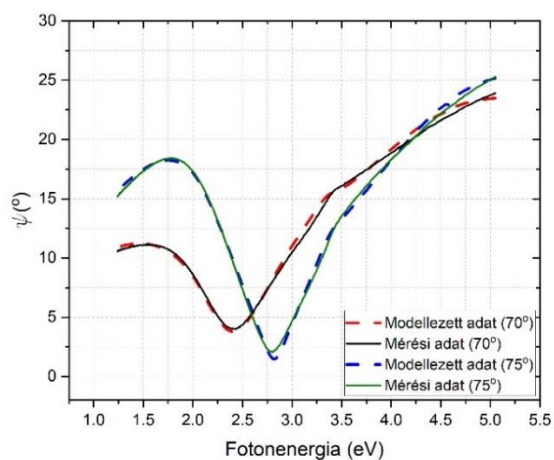
b)



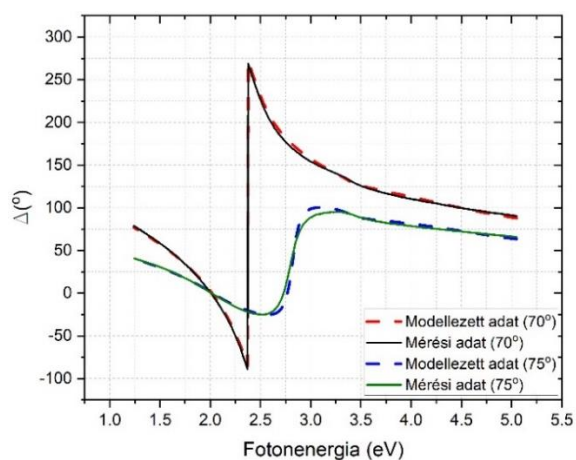
c)



d)



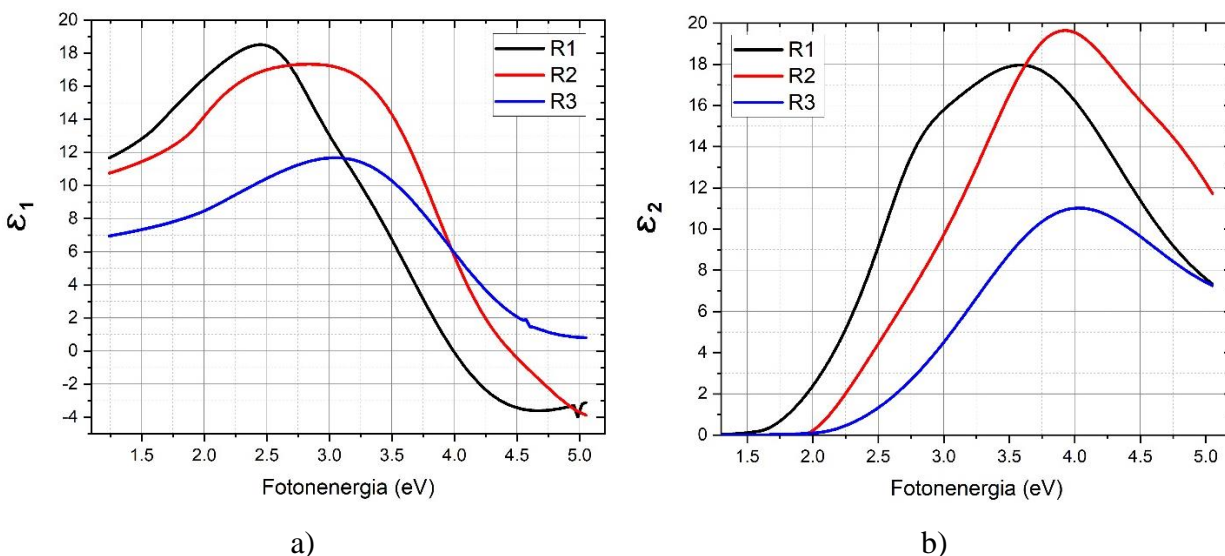
e)



f)

5.18. ábra: Kísérleti és illesztett ψ és Δ spektrumai a)-b) az R1, c)-d) az R2, valamint e)-f) az R3 mintára vonatkozóan

Az illesztés eredményéből származtatott, a minták komplex dielektromos állandóinak ϵ_1 valós és ϵ_2 képzetes részének spektrumai az 5.19. ábrán láthatók.



5.19. ábra: Az R1, R2 és R3 minták illesztett komplex dielektromos állandójának képzetes (a) és valós (b) részének spektruma

A legkisebb H_2 áram mellett leválasztott R1 minta ϵ_2 spektrumán egy széles csúcs látható, melynek maximuma $\sim 3,6$ eV fotonenergia környékén helyezkedik el. Ezt az értéket Kanneboina és társai jellegzetesnek találták az Si:H vékonyrétegekre vonatkozóan [118]. A magasabb H_2 árammal porlasztott R2 és R3 minták esetében szintén megtalálható ez a csúcs az ϵ_2 spektrumon, azonban annak maximuma a magasabb fotonenergiák felé ($\sim 3,8$ eV és $\sim 4,0$ eV) tolódik. Ez a viselkedés az egyre magasabb H_2 áramok hatására bekövetkező Si-Si kötések egy részének Si-H kötésekre való lecserélődésével magyarázható. A vonatkozó szakirodalom [119] szerint ugyanis minél nagyobb az a-Si:H vékonyrétegek hidrogéntartalma, a csúcs maximum értéke annál magasabb fotonenergiák felé tolódik. Valamennyi vizsgált Si:H vékonyréteg ϵ_1 spektrumán egy széles csúcs látható, melynek maximuma az ϵ_2 spektrumánál tapasztaltakhoz hasonlóan a H_2 áram növelése mellett az egyre nagyobb fotonenergiák felé tolódik. E jelenség hátterében a rétegek porozitásának és H-tartalmának változása áll. (5.2.4. táblázat). Az Si:H vékonyrétegek optikai viselkedése és H-tartalma, valamint porozitása közötti kapcsolat megértésére Mui és munkatársai [120] kifejlesztették a tetrahedron modellt. E megközelítés egyik előnye, hogy lehetővé teszi a réteg H-tartalmának és üregkoncentrációjának, vagyis porozitásának optikai tulajdonságokra gyakorolt

hatásának különválasztását. A tetrahedron modell szerint ugyanis Si:H vékonyrétegek esetében az ϵ_1 spektrum $\sim 2,5$ eV környékén lévő csúcsának maximumértéke csökken, amennyiben a vékonyréteg porozitása nő, melynek következtében a réteg sűrűsége csökken. Ugyanakkor a vékonyréteg H-tartalmának növekedése az említett csúcs helyének magasabb fotonenergia felé való tolódását okozza. Ezen korrelációk értelmében az 5.19.b. ábra eredményeiből arra következtettem, hogy az egyre növekvő H₂ árammal leválasztott Si:H vékonyrétegek H-tartalma növekvő, míg sűrűsége csökkenő jelleget mutat. Ezt a megállapítást a következő alfejezetben bemutatott ERDA/RBS mérési eredmények is igazolták (5.2.4. táblázat).

Az SE-mérésekből a fent részletezett komplex dielektromos állandón kívül a leválasztott vékonyrétegek vastagságait is meghatároztam (5.2.3. táblázat).

Minta	Vastagság (nm)
R1	48
R2	51
R3	56

5.2.3. táblázat: A Si:H vékonyrétegek SE-mérésekből meghatározott vastagságai

Az egyre nagyobb H₂ áramok egyre vastagabb rétegek leválasztását eredményezték, mely azzal magyarázható, hogy a növekvő H₂ árammal szemben a vékonyrétegek porozitása nő. Ezt a jelenséget a ϵ_1 -spektrumokon megjelenő csúcsok helyzetei (5.19. ábra) és az ERDA/RBS mérési eredmények (5.2.4. táblázat) is alátámasztják.

5.2.3. Si:H vékonyrétegek ERDA/RBS mérési eredményei

A Si:H vékonyrétegek H-tartalmára vonatkozó ERDA/RBS mérési eredményeket, valamint a vékonyrétegek vastagság adatainak (5.2.3. táblázat) felhasználásával számított sűrűség értékeket az 5.2.4. táblázatban mutatom be.

Minta	H koncentráció (at%)	Rétegsűrűség $\left(\frac{\text{atom}}{\text{cm}^3}\right)$
R1	10,8	$5,21 \cdot 10^{22}$
R2	14,7	$4,90 \cdot 10^{22}$
R3	17,6	$4,46 \cdot 10^{22}$

5.2.4. táblázat: A Si:H vékonyrétegek H-tartalma és rétegsűrűsége

A növekvő H₂ áram mellett a vékonyrétegek H-koncentrációja növekvő, míg rétegsűrűsége csökkenő tendenciát mutat (5.2.4. táblázat). A rétegek előállításakor a H₂ áram növelése tehát H-ben gazdagabb, ugyanakkor kevésbé sűrű, porózusabb rétegeket eredményeztek. Ezt az összefüggést a tetrahedron modell alapján az SE eredmények is alátámasztják. (5.2.2.2 fejezet)

5.2.3.1. A gyűjtőfelület θ_c része és a leválasztási sebesség meghatározása

A gyűjtőfelület θ_c részének meghatározásához feltételeztem, hogy a leválasztott réteg vegyület része olyan molekulákból áll, melyekben egy Si atom egy H atommal létesít kötést. A Si atom négyvegyértékű, vagyis egyszerre több H atommal is képes kötést kialakítani, ezért a fenti feltételezés nem mindig helyes. Ugyanakkor a szakirodalom szerint [119] ~20 at% H-tartalom alatt a Si-Si₂H₂, valamint a Si-SiH₃ típusú kötések jelenlétének valószínűsége gyakorlatilag 0-val egyenlő. A vizsgált három minta közül egyik H-tartalma sem éri el a 20 at%-ot (5.2.4. táblázat), így annak feltételezése, hogy a leválasztott vékonyréteg θ_c részében minden Si atom pontosan egy H atommal létesít kötést, a valóságot nagyon jó közelítéssel leíró feltevés. A tetrahedron modell értelmében továbbá az SE-vizsgálatainkból (5.19.a. ábra) csúccsal rendelkező ε_2 spektrum alakja olyan Si:H vékonyrétegre jellemző, melyekben egyetlen Si atom legfeljebb egy H atommal létesít kötést, ugyanis Si-Si₂H₂ kötések tartalmazó vékonyrétegek esetében az ε_2 spektrum monoton növekvő jelleget mutatna. A fentiek és a θ_c definíciója következtében a θ_c értékét oly módon határoztam meg, hogy az ERDA/RBS vizsgálat eredményeül at% egységben kapott hidrogénmennyiséget megszoroztam kettővel és elosztotam 100-zal.

A D_{tot} leválasztási sebesség értékét az alábbi összefüggés segítségével számítottam:

$$D_{tot} = \frac{N \cdot A_c \cdot d}{t} \quad (5.2.11)$$

ahol N a réteg sűrűségét (egységnyi térfogatra eső atomok számát), A_c gyűjtőfelület méretét, d a leválasztott vékonyréteg vastagságát, t pedig a porlasztás időtartamát jelöli. A_c értékét a

leválasztókamra belső felületének geometriai paramétereiből számítottam ki, értékére $\sim 220 \text{ cm}^2\text{-t}$ kaptam.

A fentiek értelmében, az 5.2.3. és az 5.2.4. táblázatokban bemutatott rétegvastagság és rétegsűrűség eredmények, továbbá az 5.2.1. táblázatban szereplő porlasztási idők felhasználásával számított θ_c és D_{tot} értékeket az 5.2.5. táblázat tartalmazza.

Minta	θ_c	$D_{tot} \left(\frac{\text{atoms}}{s} \right)$
R1	0,216	$1,31 \cdot 10^{17}$
R2	0,294	$1,31 \cdot 10^{17}$
R3	0,352	$1,31 \cdot 10^{17}$

5.2.5. táblázat: Az egyes porlasztásokra számított θ_c és D_{tot} értékek

Az egyre növekvő H_2 áram hatására a leválasztott réteg H-tartalma nőtt, ezáltal a réteg kémiai összetétele változott (5.2.5. táblázat). Az egységnyi idő alatt a gyűjtőfelületre leválasztott atomok száma, vagyis a leválasztási sebesség azonban mindhárom porlasztás esetében ugyanannyi. Ez a jelenség a magasabb H_2 áram mellett mutatott nagyobb rétegvastagsággal, nagyobb H tartalommal és kisebb rétegsűrűséggel magyarázható.

5.2.3.2. Az anyagi állandók illesztett eredményei

A $D_{tot,n}$, J_n , F_n , $\theta_{c,n}$ ($n = 1,2,3$) mennyiségekre vonatkozó, fenti alfejezetekben részletezett kísérleti eredmények segítségével az (5.2.8) egyenletrendszer megoldható az α , Y_m és Y_c ismeretlenekre. Az egyenletrendszernek két valós megoldása van, melyet az 5.2.6. táblázat foglal össze.

	Y_m	Y_c	α
1. megoldás	0,98	0,51	0,003
2. megoldás	0,99	1,15	0,002

5.2.6. táblázat: Az (5.2.8) egyenletrendszert kielégítő két, Y_m , Y_c és α értékét jelentő számhármas

A „2. megoldás”-ként szereplő számhármas matematikailag kielégíti az (5.2.8) egyenletrendszert, fizikailag azonban értelmetlen. A porlasztó (ez esetben Ar) ionok vegyületmolekulákra, vagyis a Berg-modell szóhasználatával a céltárgy θ_t -részére vonatkozó Y_c értéke ugyanis valamennyi anyag

esetében alacsonyabb, mint az adott céltárgy $1-\theta_t$ részére vonatkozó Y_m érték [121]. Ez az összefüggés a reaktív porlasztásra általában jellemző, 4.8.1. fejezetben, illetve 4.8. ábrán bemutatott leválasztási sebesség – gázáram függvény alakján is megfigyelhető. Ennek következtében az α , Y_m és Y_c paraméterek eredményeinek az 5.2.6. táblázatban szereplő „1. megoldás” adatait tekintjük. Az Y_m -re kapott 0,98 eredmény jó egyezést mutat a szakirodalomból ismert, Ar-atomok Si-céltárgyra vonatkozó porlasztási hozamával (0,99) [122], mely igazolja a modellezés helyességét. Az Y_c paraméter eredményeként kapott 0,51 érték összemérhető a szokásos reaktív gázok (pl.: O_2 , N_2) esetében jellemző, általában 0,5–0,7 közötti szakirodalmi adatokkal [123]. Az α paraméter 0,003 értéke jelentősen alacsonyabb, mint az O_2 -re, illetve N_2 -re vonatkozó, tipikusan 0,2–0,6 reakcióvalószínűségi érték [124]. Mindez jó egyezést mutat a szakirodalomból ismert ténnyel, miszerint minél kisebb a kérdéses részecske rendszáma, annál alacsonyabb a részecske és a céltárgy atomjai között fellépő reakció valószínűsége [124]. Munkám ezen eredménye egyúttal magyarázatként szolgál a hidrogén szilícium vékonyrétegbe való korlátozott beépülésére.

5.3. Kombinatorikus SiO_xN_y vékonyrétegek vizsgálata

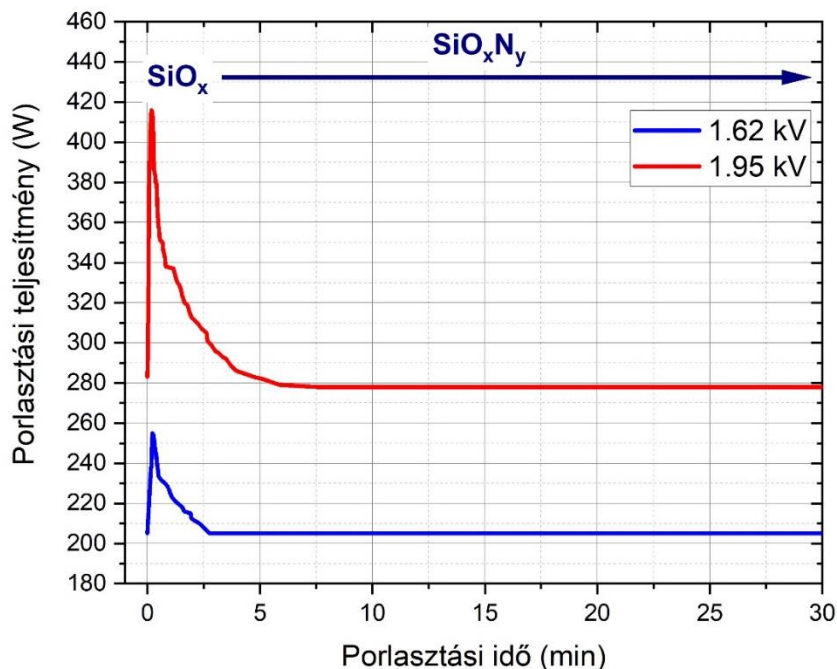
A kombinatorikus porlasztás egy olyan porlasztási eljárás, mely során egyetlen leválasztási folyamat alatt a porlasztási paraméterek egy részét előre meghatározott tartományon ellenőrzött módon változtatjuk. Eközben a hordozó alkalmas maszkolásával elérjük, hogy egyszerre a hordozó felületének folyamatosan változó, de mindig csak egy előre meghatározott, kicsiny részét érje a céltárgyról származó anyagáram. Ennek eredményeképpen a hordozón felépülő kombinatorikus réteg tulajdonságai laterális irányban folyamatosan változnak. A kombinatorikus porlasztás egyik megvalósítási módja a leválasztásban részt vevő egy- vagy több gáz egységnyi idő alatt a kamrába jutó mennyiségének meghatározott tartományon való folyamatos változtatása. A porlasztás során a hordozó fölött programozottan mozgó vékony rés segítségével biztosítjuk, hogy az adott időpillanatban jellemző leválasztási paraméterek (gázmennyiségek) által meghatározott vékonyréteg csupán a hordozó kicsiny, a rés aktuális pozíciója által kijelölt szeletén épüljön fel. Az eljárás eredményeképpen a hordozóra leválasztott vékonyréteg tulajdonságai a laterális síkban, a rés mozgásával párhuzamos irányban folyamatosan változnak. A módszer előnye, hogy ismerve az idő függvényében a kombinatorikus porlasztás leválasztási paramétereinek értékét és a rés pozícióját, egyetlen kombinatorikus minta vizsgálatával feltárhatjuk a meghatározott tartományon változtatott leválasztási paraméterek (gázmennyiségek) és a réteg tulajdonságainak kapcsolatát. Az RF porlasztással előállított SiO_xN_y vékonyrétegek tulajdonságainak és a leválasztási paraméterek kapcsolatának feltérképezése érdekében kombinatorikus SiO_xN_y vékonyrétegeket készítettünk és vizsgáltunk, melyre vonatkozó eredményeket ebben az alfejezetben mutatom be.

5.3.1. SiO_xN_y vékonyrétegek előállítása

Négy mintából álló kombinatorikus SiO_xN_y vékonyréteg sorozatot választottunk le 13,56 MHz frekvenciájú RF porlasztás segítségével, 1,5, 1,62, 1,8 és 1,95 kV gyorsítófeszültséget alkalmazva. Céltárgyként Si-t (Kurt J. Lesker, 99,99%-os tisztaság), míg porlasztó és reaktív gázként Ar-t, N₂-t és O₂-t használtunk. Hordozóként mind a négy porlasztás esetében egy-egy 25 x 10 mm méretű Ge-szelet szolgált, melyet egy árnyékoló lemez mögé helyeztünk el. A porlasztás kombinatorikus jellegét a lemezen lévő 1,5 mm szélességű rés léptető motorral történő mozgatásával értük el, miközben a leválasztókamrába áramoltatott O₂ mennyiségét folyamatosan változtattuk.

A leválasztás előtt a céltárgy felületének tisztítása céljából 30 percig tartó előporlasztást végeztünk N₂ és Ar keveréke segítségével, ahol a teljes nyomás 2,6 Pa, míg a N₂ és Ar gáz parciális nyomásának aránya 10:1 volt. Az előporlasztás után az Ar és N₂ mennyiségét változatlanul hagyva elindítottuk az O₂ kamrába való bevezetését egy perisztaltikus szivattyú segítségével. Ezzel egyidőben megkezdtük a kombinatorikus vékonyréteg leválasztását. A perisztaltikus szivattyú [125] hatására a kezdetben 1 atmoszféra nyomású 48 cm³ térfogatú ampullából 100 percen keresztül 1 cm³/min sebességgel áramlott az O₂ a kamrába, melynek következtében az ampulla fokozatosan kiürült, ezáltal a kamrában lévő O₂ parciális nyomása $8 \cdot 10^{-3}$ Pa-tól $3 \cdot 10^{-4}$ Pa-ig folyamatosan csökkent, miközben az Ar és N₂ parciális nyomását az előporlasztásnál meghatározott, rögzített értékeken tartottuk. Mivel a réteg mintán való végigpásztázásának idejét az O₂-beadagolás időtartamával szinkronizáltuk, valamennyi kombinatorikus vékonyréteg tartalmazza a réteg anyagi minőségének teljes átmenetét a SiO_x-tól kezdve a SiO_xN_y-en keresztül a SiN_x-ig.

A feszültség állandó értéken tartása érdekében az RF teljesítményt a leválasztás teljes ideje alatt manuálisan szabályoztuk. A porlasztási teljesítmény változása az idő függvényében 1,62 kV és 1,95 kV feszültség mellett az 5.20. ábrán látható.

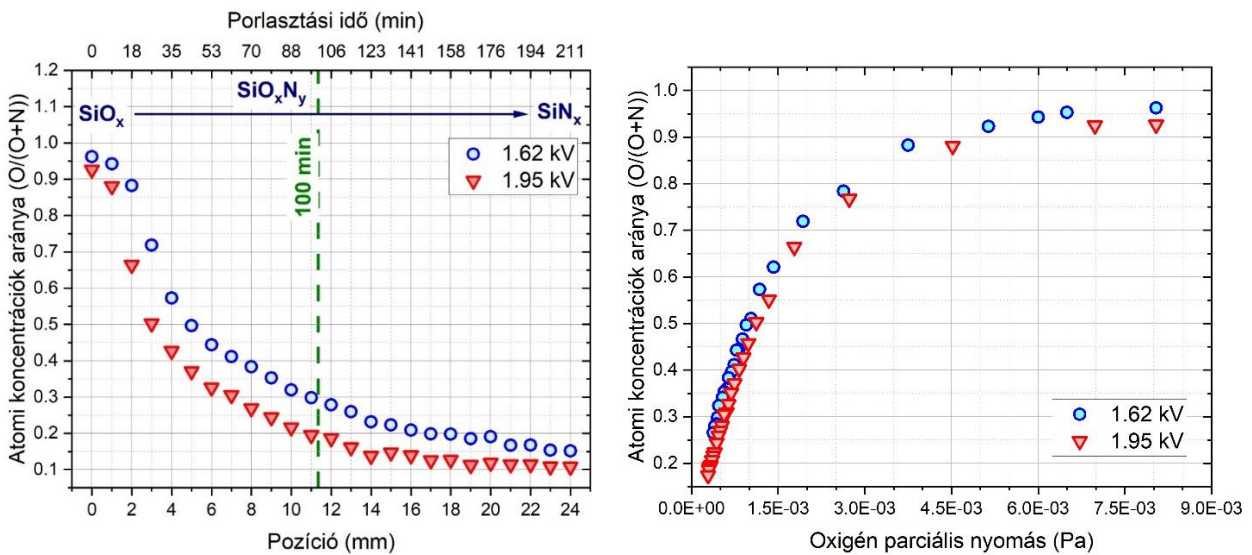


5.20. ábra: A porlasztási teljesítmény változása a leválasztási folyamat kezdetén, 1,62 kV és 1,95 kV feszültség mellett

Az O₂ áramoltatás és egyúttal a kombinatorikus réteg leválasztásának kezdetén az RF teljesítmény hirtelen megnő, majd fokozatosan lecsökken (5.20. ábra). Ennek hátterében az áll, hogy a perisztaltikus szivattyú beindítása hatására a kamrában ugrásszerűen megnő az O₂ parciális nyomás. A töltéshordozók számának növekedése a plazma impedanciájának csökkenését, illetve a céltárgyra szuperponálódott feszültség csökkenését okozza. Ez utóbbi kompenzációja érdekében, egyúttal a feszültség állandó értéken tartása miatt az RF teljesítmény növelése szükséges.

5.3.2. SiO_xN_y vékonyrétegek kémiai összetétele

A leválasztott vékonyrétegek kémiai összetételét elemösszetétel mérés segítségével vizsgáltuk a laterális síkban a réis mozgásával párhuzamos vonalon 0,5 mm-ként rögzítve a spektrumot, összesen 49 pontban. Egy adott mérési pont helyét a minta porlasztás kezdetének megfelelő pontjától (szélétől) mért távolsággal azonosítottuk.



5.21. ábra: A vékonyréteg sztöchiometriáját jellemző, az EDS vizsgálatokból meghatározott $[O]/([O]+[N])$ atomi koncentrációk arányának változása a) a laterális síkban, a réis mozgásával párhuzamos irányban, az 1,62 és 1,95 kV feszültséggel porlasztott minták esetében. A szaggatott vonal a 100 perc porlasztási időtartam végét jelzi, b) az O₂ gáz parciális nyomásának függvényében

Az egyes pontokban felvett EDS spektrumokból meghatároztuk a minta adott pontjában jellemző Si, Ge, Ar, N és O atomkoncentráció értékét. Az 1,62 kV és 1,5 kV feszültség mellett leválasztott réteg sztöchiometriáját jellemző, $[O]/([O]+[N])$ atomkoncentráció hányadosának változását a

mérési pozíció függvényében az 5.21. ábra mutatja be. A mért adatok alapján megállapítottam, hogy a porlasztások során a feszültség értékétől függetlenül a leválasztás előrehaladtával a mintába épülő [O] folyamatosan csökkent. Ennek hátterében a perisztaltikus szivattyú által a kamrába adagolt O₂ gáz mennyiségének, és ezáltal az O₂ gáz parciális nyomásának folyamatos csökkenése áll. Megfigyelhető továbbá, hogy az 1,95 kV-tal porlasztott rétegbe épült [O] minden mérési pontban kisebb, mint az 1,62 kV-tal porlasztott minta esetében. A jelenség azzal magyarázható, hogy a nagyobb porlasztó feszültség mellett ugyanolyan összetételű gázelegyből kialakuló plazmában kisebb a pozitív töltésű oxigénionok koncentrációja. [126]

5.3.3. SiO_xN_y vékonyrétegek Berg-modell eredményei

A kombinatorikus SiON vékonyrétegek leválasztását a Si:H vékonyrétegekhez hasonlóan a Berg-modellel értelmeztem. Két alapvető célkitűzésem a SiO_xN_y vékonyrétegek porlasztását jellemző anyagi állandók meghatározása, valamint a leválasztási hőmérséklet és az O₂ parciális nyomásának illesztése. Az eredeti Berg-modell egy fontos feltételezése, hogy a céltárgy felületén egy vékony, mindössze egyetlen molekulasornyi vegyületsztréteg alakul ki. A kombinatorikus SiO_xN_y rétegek leválasztása során az előporlasztástól kezdve a rétegépítés végéig mindössze 10% Ar-t tartalmazó, N₂-ben dús atmoszférában porlasztottunk, így a Berg-modell fenti feltételezése sérült. Ennek következtében a modellezés során egy újfajta megközelítést alkalmaztam, mely alapján a valóságban Si céltárgyból, N₂ és O₂ reaktív gáz segítségével leválasztott réteg épülését a Berg-modellben SiN_x céltárgy O₂ reaktív gáz melletti porlódásának következményeként írtam le.

5.3.3.1. Az anyagi állandók meghatározása SiO_xN_y vékonyrétegek esetében

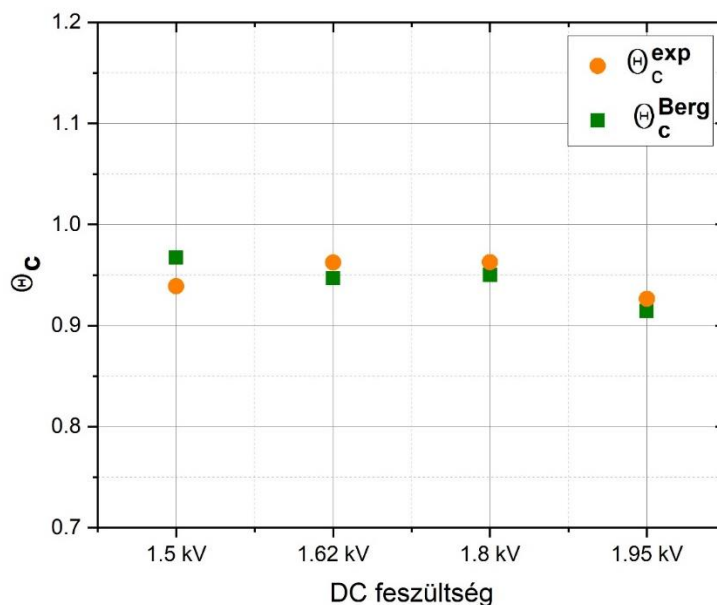
Az 1.9.9. összefüggés alapján a vékonyréteg egy adott pontjának sztöchiometriáját jellemző θ_c paraméter modellezett értékét a leválasztási hőmérséklet és az O₂ parciális nyomás függvényében a következő formában írtam:

$$\theta_c(p, T) = \frac{2\alpha F A_c + \int Y_c \theta_t A_c}{\int A_t (Y_m + \theta_t \cdot (Y_c - Y_m))} \quad (5.3.1)$$

Ugyanakkor az 5.3.2. fejezet alapján a réteg sztöchiometriája az [O]/([O]+[N]) aránnyal jellemezhető, melyet θ_c kísérleti értékének tekintettem és θ_c^{exp} -vel jelöltem:

$$\theta_c^{exp} = \frac{[O]}{[O] + [N]} \quad (5.3.2)$$

A vékonyrétegek porlasztása minden esetben $p_0 = 8 \cdot 10^{-3}$ Pa O_2 parciális nyomás és $T_0 = 310$ K hőmérséklet mellett indult, ezért a porlasztást jellemző Y_m , Y_c és α mennyiségek értékeit meghatározhatjuk úgy, hogy a négy különböző feszültség mellett készült mintákat jellemző, (5.3.1. összefüggéssel leírt $\theta_c(p, T)$ függvények (p_0, T_0) pontban felvett értékeit az Y_m , Y_c és α mint szabad paraméterek segítségével illesztjük a minták első mérési pontjaihoz tartozó θ_c^{exp} kísérleti eredményekre. Az összetartozó kísérleti és illesztett θ_c pontpárok az 5.22. ábrán, míg az illesztés eredményeül kapott Y_m , Y_c és α paraméterek értékei az 5.3.1. táblázatban láthatók.



5.22. ábra: A különböző feszültségek mellett porlasztott minták első mérési pontjaihoz tartozó kísérleti és modellezett θ_c értékek

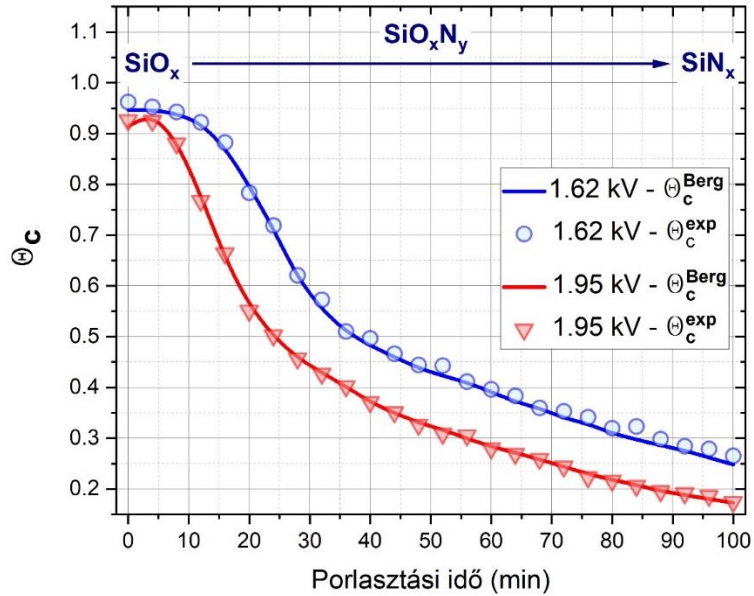
Anyagi állandó	Eredmény
Y_m	0,7
Y_c	0,3
α	0,6

5.3.1. táblázat: Az Y_m , Y_c és α anyagi állandók illesztett eredményei

Az illesztés eredményeként kapott Y_m , Y_c értékek jó összhangban állnak a szakirodalomban fellelhető adatokkal [122]. Az Y_m , Y_c és α anyagi állandók 5.3.1. táblázatban szereplő értékei és a Berg-modell egyenletei segítségével tetszőleges leválasztási paraméterek (feszültség, O_2 parciális nyomás) mellett kiszámítható a θ_c paraméter értéke, ezáltal modellezhető az SiO_xN_y vékonyrétegek sztöchiometriája.

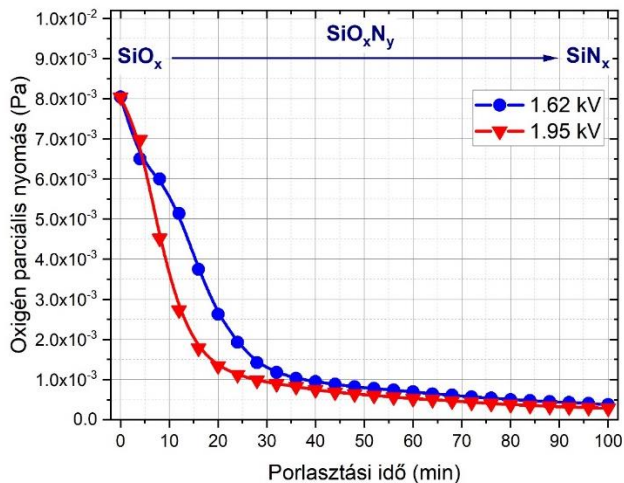
5.3.3.2. A SiO_xN_y vékonyrétegek leválasztási hőmérsékletének és az alkalmazott O_2 gáz parciális nyomásának meghatározása

Az Y_m , Y_c és α anyagi állandók előző fejezetben bemutatott eredményeit felhasználva a vékonyréteg egy kiválasztott mérési pontjához tartozó hőmérséklet és O_2 parciális nyomás értékeket meghatározhatjuk úgy, hogy a $\theta_c(p, T)$ értékét a minta adott pontjához tartozó θ_c^{exp} kísérleti értékre illesztjük a p és T mint szabad paraméterek segítségével. Ezt az eljárást az 1,62 kV-tal és az 1,95 kV-tal porlasztott vékonyréteg valamennyi mérési pontjára elvégeztem. A két vékonyréteg pontjaihoz tartozó θ_c^{Berg} és θ_c^{exp} értékeket a porlasztási idő függvényében az 5.23. ábrán mutatom be.

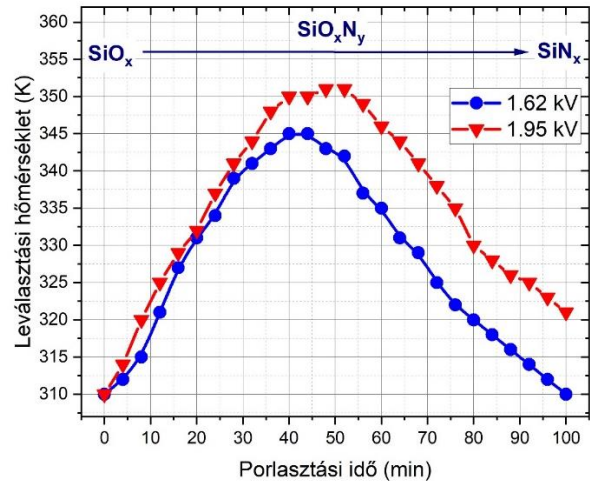


5.23. ábra: Az 1,62 kV és 1,95 kV feszültség mellett porlasztott minták egyes mérési pontjaihoz tartozó kísérleti, illetve modellezett θ_c értékek a porlasztási idő függvényében

A kísérleti és a modellezett θ_c értékek között nagyon jó egyezés figyelhető meg (5.23. ábra). Ez a tény igazolja, hogy a Si céltárgyból N_2 és O_2 reaktív gáz segítségével leválasztott réteg épülése jól leírható a Berg-moddellel, amennyiben a modellezés során a leválasztást SiN_x target O_2 reaktív gáz melletti porlódásának tekintjük. A modellezés eredményeként kapott hőmérséklet és O_2 parciális nyomás adatok a porlasztási idő függvényében az 5.24. ábrán láthatók.



a)



b)

5.24. ábra: Az 1,62 kV és az 1,95 kV feszültséggel történő porlasztásokat jellemző

a) O_2 parciális nyomás értékek, b) hőmérséklet a porlasztási idő függvényében

Mindkét porlasztó feszültség mellett az O_2 parciális nyomás exponenciális jellegű lecsengése látható (5.24.a. ábra), melynek háttérében a perisztaltikus szivattyú karakterisztikus viselkedése áll. A hőmérséklet profil mindkét vizsgált feszültség esetén egy maximummal rendelkezik (5.24.b. ábra), mely nagyobb porlasztási feszültség mellett nagyobb értéket mutat. Ez a jelenség azzal magyarázható, hogy a nagyobb feszültség mellett történő porlasztás során a nagyobb RF teljesítmény, illetve az oxidáció exoterm hője együttesen a hőmérséklet növekedését eredményezi.

Összefoglalva, a SiO_xN_y kombinatorikus vékonyrétegek leválasztásának e fejezetben tárgyalt Berg-moddellel való leírásánál két megközelítést mutattam be. Először a kombinatorikus minták első mérési pontjainak adatai és a hozzájuk tartozó hőmérséklet és parciális nyomás értékek segítségével a Berg-modell alapján illesztéssel meghatároztam az SiO_xN_y vékonyréteg épülést jellemző anyagi állandókat. Ezután, tekintve, hogy a leválasztási hőmérséklet és az O_2 parciális nyomás változása a porlasztás során nem ismert, e két paraméter értékét a minták valamennyi mérési pontjára meghatároztam az anyagi állandók eredményét felhasználva.

6. Összefoglalás

Doktori munkámban RF porlasztással leválasztott SiN_x , $\text{SiN}_x\text{:H}$, Si:H és SiO_xN_y vékonyrétegek tulajdonságainak vizsgálatával, és az RF porlasztási folyamat Berg-modellel való leírásának fejlesztésével foglalkoztam. Megmutattam, hogy RF porlasztás segítségével hidrogénmentes SiN_x és szabályozott hidrogéntartalmú $\text{SiN}_x\text{:H}$ vékonyrétegek állíthatók elő N_2 és H_2 gáz keverékéből, valamint Si céltárgyból. A rétegek optikai tulajdonságainak vizsgálata során törésmutatójukat a napelem cellák karakterizációjához használt 633 nm hullámhosszon 1,87 és 1,95 között, míg a bevonatos üvegtermékek teljesítményének leírásához alkalmazott 550 nm-en 1,88 és 1,96 között hangolhatóan találtam. Mind a napelem cellák, mind a bevonatos üvegtermékek esetében fontos az optikai veszteségek csökkentése, egyúttal az eszköz hatásfokának növelése, melynek feltétele az alkalmazott vékonyréteg fényelnyelésének minimalizálása. Munkám során megmutattam, hogy az általam leválasztott valamennyi SiN_x és $\text{SiN}_x\text{:H}$ vékonyréteg fényelnyelési együtthatója $10^{-3} - 10^{-5}$ nagyságrendű, praktikusan nullának tekinthető. A rétegek szerkezetének és hidrogéntartalmának vizsgálatával rámutattam, hogy a hidrogénezés hatására az SiN_x vékonyrétegek porozitása nő, ugyanakkor 0 mbar és $7,9 \cdot 10^{-4}$ mbar közötti hidrogén parciális nyomás mellett direkt kapcsolat látható a rétegbe épült hidrogén mennyisége és a réteg porozitása között. Részletesen vizsgáltam az SiN_x és $\text{SiN}_x\text{:H}$ vékonyrétegek kötési konfigurációját, különös tekintettel az N-H és Si-H kötések rezgési módusaira. Rámutattam, hogy a hidrogénezett rétegekben a kötött H dominánsan dihidrid kötésekben és polimer molekulákban van jelen. Igazoltam, hogy a Si:H és Ge:H rétegeknél ismert, hőkezelés hatására történő felületi hólyagképződés az $\text{SiN}_x\text{:H}$ vékonyrétegekre is jellemző. A jelenség aktivációs energiájának meghatározása, valamint a rétegek kötési konfigurációjára és teljes hidrogéntartalmára vonatkozó vizsgálataim segítségével részletesen leírtam a hólyagképződés háttérében álló folyamatokat.

Munkám másik részében a reaktív porlasztást leíró Berg-modell fejlesztésével és különböző vékonyrétegek porlasztására való alkalmazásával foglalkoztam. A modell fontos paramétere az Y_m elemi leválasztási hozam, a céltárgy felületén kialakult vegyület Y_c leválasztási hozama, valamint a reaktív gázcseppkék és a céltárgy részecskéi közötti reakció valószínűségét jellemző α együttható, mely anyagi állandók a leválasztásban részt vevő céltárgy és gázok típusától függenek. Hidrogéngáz és szilícium céltárgy esetében az Y_c és α paraméterek értéke jelenlegi tudásunk szerint nem ismert, ezért egy általam kidolgozott módszer segítségével három különböző hidrogénáram

mellett porlasztott Si:H vékonyréteg adataiból meghatároztam azokat. A dolgozatban bemutatott eljárás előnye, hogy a Si:H vékonyrétegeken kívül egyéb anyagokra is alkalmazható. Segítségével ugyanis tetszőleges céltárgyra és reaktív gázra vonatkozó Y_m , Y_c és α értékek meghatározhatók, amennyiben legalább három különböző gázárammal történő porlasztás adatai rendelkezésre állnak.

Kombinatorikus SiO_xN_y vékonyrétegek előállításával és vizsgálatával, valamint a Berg-modell segítségével leírtam a különböző sztöchiometriájú SiO_xN_y vékonyrétegek RF porlasztását a nitrogénben szegény SiO_2 -szerű rétegtől egészen az oxigénben szegény Si_3N_4 -szerű rétegekig. Az eredeti Berg-modell feltételezi, hogy a reaktív porlasztás során a céltárgy felületén pusztán egy nagyon vékony vegyüetréteg alakul ki. Az SiO_xN_y vékonyrétegek fent említett, széles sztöchiometria tartományon való vizsgálata során ez a feltétel nyilvánvalóan sérül. Megmutattam, hogy ez a probléma megoldható, amennyiben a modellezés során a céltárgy elemi állapota helyett a teljes felületén az alkalmazott reaktív gáznak megfelelő vegyület jelenlétét feltételezzük. A módszer helyességét Si céltárgy (99,99% tisztaságú) és nitrogén, valamint oxigén reaktív gázok segítségével leválasztott kombinatorikus SiO_xN_y rétegek vizsgálatával bizonyítottam. Az eljárás előnye, hogy segítségével a a Berg-modell alkalmazhatósága tetszőleges RF porlasztott vékonyréteg esetében kiszélesíthető.

7. Summary

In my PhD thesis, I investigated the properties of SiN_x , $\text{SiN}_x\text{:H}$, Si:H and SiO_xN_y thin films deposited by RF sputtering and developed a description of the RF sputtering process using the Berg model. I have shown that hydrogen-free SiN_x and $\text{SiN}_x\text{:H}$ thin films with controlled hydrogen content can be prepared from a mixture of N_2 and H_2 gas and Si target by RF sputtering. The optical properties of the films were investigated and their refractive indices were found to be tunable between 1,87 and 1,95 at the 633 nm wavelength used for the characterization of solar cell cells and between 1,88 and 1,96 at 550 nm used to describe the performance of coated glass products. For both solar cells and coated glass products, it is important to reduce optical losses while increasing the efficiency of the device, which requires minimizing the light absorption of the applied thin film. In my work, I have shown that the light absorption coefficients of all SiN_x and $\text{SiN}_x\text{:H}$ thin films I have deposited are on the order of $10^{-3} - 10^{-5}$, practically zero. By examining the structure and hydrogen content of the layers, I have shown that the porosity of SiN_x thin films increases with hydrogenation, while at hydrogen partial pressures between 0 mbar and $7,9 \cdot 10^{-4}$ mbar a direct relationship between the amount of hydrogen incorporated into the layer and the porosity of the layer is observed. I have investigated in detail the bonding configuration of SiN_x and $\text{SiN}_x\text{:H}$ thin films, with particular emphasis on the vibrational modes of the N-H and Si-H bonds. I have pointed out that in the hydrogenated layers the bound H is predominantly present in dihydride bonds and polymer molecules. I have confirmed that the surface blistering by annealing known for Si:H and Ge:H layers is also characteristic for $\text{SiN}_x\text{:H}$ thin films. By determining the activation energy of this phenomenon and by studying the bonding configuration and total hydrogen content of the layers, I have described in detail the processes underlying the blister formation.

In the second part of my work, I developed the Berg model describing reactive sputtering and applied it to the sputtering of different thin films. The important parameters of the model are the elemental deposition yield Y_m , the composite deposition yield Y_c and the coefficient α characterising the probability of reaction between the reactive gas particles and the target particles, which are material constants depending on the type of target and gases involved in the deposition. For hydrogen gas and silicon target, the values of the parameters Y_c and α are not known to the best of our present knowledge, therefore I have determined them from data of three Si:H thin films sputtered at different hydrogen flows using a method I have developed. The advantage of the

method presented in this thesis is that it can be applied to materials other than Si:H thin films. Y_m , Y_c and α values for any target and reactive gas can be determined, if the data of at least three depositions with different gas flows is available.

By fabricating and investigating combinatorial SiO_xN_y thin films and using the Berg model, I have described the RF sputtering of SiO_xN_y thin films with different stoichiometries, from nitrogen-poor SiO_2 -like films to oxygen-poor Si_3N_4 -like films. The original Berg model assumes that during reactive sputtering, only a very thin composite layer is formed on the surface of the target. This assumption is clearly not met when studying the SiO_xN_y thin films over the wide stoichiometry range mentioned above. I have shown that this problem can be solved by assuming a composite state instead of an elemental state of the target in the modelling. The validity of the method was demonstrated by investigating combinatorial SiO_xN_y layers deposited using Si target and nitrogen and oxygen reactive gases. The advantage of the method is that it allows to extend the applicability of the Berg model for sputtering of arbitrary RF sputtered thin films.

8. A tudományos eredmények hasznosulása

A PhD értekezésemben bemutatott eredmények egyrészt a vékonyrétegekkel, különösen az SiN_x , $\text{SiN}_x\text{:H}$ és SiO_xN_y vékonyrétegekkel kapcsolatos szakirodalom számára nyújtanak új tudományos eredményeket, másrészt az RF porlasztást leíró Berg-modell alkalmazásának új lehetőségeit mutatják be.

Az SiN_x és $\text{SiN}_x\text{:H}$ vékonyrétegekre vonatkozóan részletesen vizsgáltam a leválasztási paraméterek és a rétegtulajdonságok közötti összefüggéseket, mely eredmények hasznosak lehetnek mind a laboratóriumi, mind az ipari szintű rétegleválasztás során. Az optikai tulajdonságokra vonatkozó eredmények hasznosulásának elősegítése érdekében dolgozatomban a különböző paraméterekkel leválasztott rétegek törésmutató és elnyelési együttható adatait a napeltem cellák szempontjából fontos 633 nm-en, és a bevonatos üveggyártás kontrollálásában használt 550 nm hullámhosszakon is bemutattam.

A három, különböző H_2 gázáram mellett porlasztott Si:H vékonyrétegek vizsgálatával, és a Berg-modell összefüggéseit használó, általam kidolgozott módszer segítségével meghatároztam a Si:H vékonyrétegek RF porlasztását jellemző anyagi állandókat, melyek közül az Y_c és α értéke nem volt ismert a szakirodalomban. Ezen adatok az RF porlasztott Si:H vékonyrétegek előállítása során a kísérleti munka hatékonyabbá tételében hasznosíthatók, kétféleképpen. Segítségükkel egyrészt tetszőleges leválasztási paraméter esetén megjósolható a réteg vastagsága és sztöchiometriája (hidrogéntartalma). Másrészt, ismerve az előállítani kívánt Si:H vékonyréteg vastagságát és sztöchiometriáját (hidrogéntartalmát), meghatározhatók az ezen rétegtulajdonságokat megvalósító leválasztási paraméterek. Ezenkívül a bemutatott módszer a Si:H-től független, univerzális eljárás. Segítségével tetszőleges céltárgyból, tetszőleges reaktív gázzal történő RF porlasztott vékonyrétegre meghatározhatók az anyagi állandók, amennyiben három, különböző reaktív gázárammal porlasztott vékonyréteg adatai rendelkezésre állnak.

Az SiO_xN_y kombinatorikus vékonyrétegek vizsgálatával és Berg-modellezésével leírtam a reaktív porlasztással leválasztott különböző sztöchiometriájú SiO_xN_y vékonyrétegek épülését a nitrogénben szegény SiO_2 -szerű rétegtől egészen az oxigénben szegény Si_3N_4 -szerű rétegekig. Az erre vonatkozó eredményeim egyrészt referencia adatként szolgálnak az RF porlasztott SiO_xN_y vékonyrétegek sztöchiometriája és a leválasztási paraméterek közötti kapcsolatra vonatkozóan.

Másrészt a Berg-modellezés itt alkalmazott újszerű megközelítése a réteg anyagi minőségétől függetlenül bővíti a Berg-moddal leírható reaktív porlasztások körét. Megmutattam ugyanis, hogy a Si céltárgyból, nitrogén és oxigén reaktív gázokkal történő leválasztás a modellezés szempontjából visszavezethető szilíciumnitrid céltárgyról, oxigén reaktív gázzal történő leválasztásra. E módszer tetszőleges, más anyagú céltárgy, illetve reaktív gáz esetében is alkalmazható, melynek gyakorlati haszna az, hogy segítségével olyan tetszőleges céltárgyról történő reaktív porlasztások mechanizmusa is leírható, melyek során valamelyik reaktív gázáram értéke meghaladja a céltárgy felületén egyetlen molekulasornyi vegyülete réteg kialakulásához szükséges mennyiséget.

9. Tézisek

1. Tézis

Igazoltam, hogy nitrogén- és hidrogéngáz keverékéből rádiófrekvenciás (RF) porlasztás alkalmazásával szilícium céltárgyból szilíciumnitrid és hidrogénezett szilíciumnitrid vékonyrétegek állíthatók elő 2 kV porlasztási feszültség és $2,5 \cdot 10^{-2}$ mbar teljes kamranyomás mellett. Megmutattam, hogy a hidrogéngáz parciális nyomásának $0,5 \cdot 10^{-4}$ mbar és $7,9 \cdot 10^{-4}$ mbar közötti változtatásával a vékonyrétegek hidrogéntartalma 6,8 és 12,4 at% között szabályozható. [S1] [S2] [S3]

2. Tézis

Bizonyítottam, hogy RF porlasztással leválasztott $\text{SiN}_x\text{:H}$ vékonyrétegek spektroszkópiai ellipszometriai viselkedése leírható sztöchiometrikus szilíciumnitridből, kristályos szilíciumból és üregből álló Bruggemann-típusú effektív közeg közelítés modellel. [S3]

2a) Megmutattam, hogy a 2 kV porlasztási feszültség, $2,5 \cdot 10^{-2}$ mbar teljes kamranyomás leválasztási paraméterek, illetve $0,5 \cdot 10^{-4}$ mbar és $7,9 \cdot 10^{-4}$ mbar közötti hidrogén parciális nyomás mellett direkt kapcsolat található a rétegbe épült hidrogén mennyisége és a réteg porozitása között. A vizsgált 6,8 és 12,4 at% között változó hidrogéntartalom mellett a rétegbe épült hidrogén mennyiségének függvényében a réteg porozitása nő, 9,4 és 15,4% között változó üregtartalmat eredményezve.

2b) Igazoltam, hogy a vizsgált 0 sccm-től 12 sccm-ig terjedő hidrogénáram tartományon a leválasztott vékonyréteg törésmutatója a szilícium napelem cellák szempontjából fontos 633 nm hullámhosszon 1,87 és 1,95 között, míg a bevonatos üvegtermékek optikai viselkedése szempontjából fontos 550 nm-en 1,88 és 1,96 között hangolható.

2c) Igazoltam, hogy a rétegek elnyelési együtthatója 550 nm-en $1,74 \cdot 10^{-3}$ -ról $2,18 \cdot 10^{-5}$ -re csökken a hidrogénáram növelése mellett, mely értékek teljesítik az iparban alkalmazott szilícium napelem cellák és bevonatos üvegtermékek optikai viselkedése szempontjából a legfeljebb 0,02 fényelnyelési együtthatót előíró kritériumot.

2d) Ráműtattam, hogy a törésűtató és az elnyelési egyűtűtható nűvekvű hidrogen parciális nyomás mellett tapasztalt csűkkesése a rétegek nűvekvű porozitásának és a sztűchimetriájukat jellemző Si/N atom arány csűkkesésének egyűttes eredműnye.

3. Tűzis

Megvizsgűltam a levűasztott SiN_x és $\text{SiN}_x\text{:H}$ vűkonyrétegek kűtési konfigurációját. Műrűekkel igazoltam, hogy a hidrogen nűlkűl porlasztott vűkonyréteg a Si-N kűtűseken kűvűli egyűb kűtűseket elhanyagolható műrtűkben tartalmaz (tipikusan $<2\%$). Ugyanakkor a nitrogen/hidrogen atmoszfűrűban porlasztott vűkonyrétegekben a Si-N kűtűsek szűma hidrogenűzés hatásűra csűkkes a kialakulű Si-H, illetve N-H kűtűsek miatt. [S3]

3a) Ráműtattam, hogy a hidrogenűzett vűkonyrétegekben az $\text{NSi}_2\text{Si-H}$ monohidrid kűtűst reprezentűlű rezgűsi műd kiműtatható, ugyanakkor a rétegekben lűvű Si-atomokhoz kűtű hidrogenatomok dűntű többsűgűkben dihidrid ($\text{N}_2\text{Si-H}_2$) forműban vannak jelen.

3b) Megműtattam, hogy az N-H kűtűsek esetűben nagyobb a $\text{Si}_2\text{N-H}$ monohidrid rezgűsi műdusok arűnya, mint az Si-H kűtűsekre vonatkozűan, azonban a nitrogenhez kűtűdű hidrogenatomok többsűge ($\text{Si}_2\text{N-H}$)_n polimer molekulűk forműjűban van jelen a rétegben.

3c) Megvizsgűltam az $\text{SiN}_x\text{:H}$ rétegek teljes hidrogenűtartalmát, valamint a Lanford-Rand műdszer alapjűn megbecsűltem az $\text{SiN}_x\text{:H}$ vűkonyrétegbe űpűlt hidrogen mennyisűgűt. A műrűek és a szűmítűsok alapjűn megműtattam, hogy a levűasztott vűkonyrétegekben lűvű hidrogen jelentűs rűsze az űregekben molekulűris forműban van jelen.

4. Tűzis

Igazoltam a műs vűkonyrétegeknűl ismert, hűkezelűs hatásűra tűrtűnű felűleti hűlyagkűpzűdűs kialakulűsűt $\text{SiN}_x\text{:H}$ rétegek esetűn 0,9 – 6 sccm hidrogenűram és 320-330 K hűkezelűsi hűműrsűklet mellett. Ennűl magasabb hidrogenűram (12 sccm) űtlagosan 60-70 nm nagysűgű hűlyagok kűpzűdűsűt okozta műr a vűkonyréteg levűasztűsa sorűn. [S2] [S3]

4a) Az Arrhenius-műdszer segűtsűgűvel megműtattam, hogy a rétegek felűleti hűlyagkűpzűdűs jelensűgűrt felelűs reakciűk aktivűciűs energiűja jellemzűen $2,19 \pm 0,17$ eV, mely kisebb, mint az N-H (3,25 eV) és az Si-H (3,09 eV) kűtűsi energiűk.

4b) Igazoltam, hogy a jelenség háttérében a hidrogén kötési konfiguráció megváltozásának összetett folyamata áll. Mérések alapján leírtam a hólyagképződés mechanizmusát; a rétegekben lévő monohidrid kötések egy része az üregek felülete mentén átalakul dihidrid-kötésekké, majd az üregek felületén polimer molekulák képződnek, melynek hatására a vékonyrétegekben lévő üregek mérete megnő. Az üregek belső felületén felgyűlő dihidrid kötésekől és polimer molekulákból ezután a hidrogénatomok az üregek belsejébe kerülnek, ahol molekuláris hidrogén képződik. A hőkezelés hatására a molekuláris formában lévő hidrogén tágulni kezd, majd egy kritikus ponton elhagyja a vékonyréteget, ezzel eredményezve a felület hólyagosodását.

5. Tézis

Elsőként írtam le az argon- és hidrogéngáz keverékéből és Si céltárgyból (99,99 % tisztaság) rádiófrekvenciás porlasztással előállított Si:H vékonyrétegek leválasztását és a hidrogén vékonyrétegbe való beépülését a Berg-modell segítségével. [S4]

5a) Vizsgálatokkal igazoltam, hogy 15 mA plazma áram és $2 \cdot 10^{-2}$ mbar teljes kamranyomás mellett, a három különböző (0,4 sccm, 0,8 sccm és 1,5 sccm) hidrogénárammal porlasztott Si:H vékonyrétegek esetében a Berg-modell feltételezése teljesül; a céltárgy és a gyűjtőfelület vegyület részén jelenlévő Si atomok legfeljebb egy H atommal létesítenek kötést.

5b) A Berg-modell egyensúlyi állapotokat leíró egyenletei alapján megmutattam, hogy argon porlasztó gáz és tetszőleges anyagú céltárgy, valamint tetszőleges reaktív gáz használata esetén legalább három, különböző reaktív gázáramokkal porlasztott vékonyréteg vastagsága, elemi összetétele és a leválasztási paraméterek segítségével meghatározható az Y_m elemi leválasztási hozam, a céltárgy felületén kialakult vegyületréteg Y_c leválasztási hozama, valamint a reaktív gázrészecskék és a céltárgy részecskéi közötti reakció valószínűségét jellemző α együttható értéke.

5c) A Berg-modellel számított eredményeim alapján Si:H vékonyrétegek reaktív porlasztására vonatkozóan meghatároztam a rétegépülést jellemző anyagi állandókat, köztük a szakirodalomból még nem ismert, Y_c és α értékeit. Megmutattam, hogy az eredményül kapott $Y_m = 0,98$ érték jó egyezést mutat a szakirodalomból ismert adattal ($\sim 0,99$). Rámutattam, hogy az Y_c -re kapott 0,51 érték összemérhető a szokásos reaktív gázok (pl.: oxigén, nitrogén)

esetében jellemző, általában 0,5–0,7 közötti szakirodalmi adatokkal. Az α paraméterre kapott 0,003 érték jelentősen alacsonyabb, mint az oxigénre, illetve nitrogénre vonatkozó, jellemzően 0,2-0,6 reakcióvalószínűségi érték, mely jó egyezést mutat azon ténnyel, miszerint minél kisebb a kérdéses részecske rendszáma, annál alacsonyabb a részecske és a céltárgy atomjai között fellépő reakció valószínűsége. Az alacsony α paraméter magyarázatként szolgál a hidrogén szilícium vékonyrétegbe való korlátozott beépülésére.

6. Tézis

Módosítottam, és elsőként alkalmaztam a Berg-modellt olyan reaktív porlasztással előállított kombinatorikus SiO_xN_y rétegek épülésének modellezésére, melyek leválasztása során a nitrogén reaktív gázáram jelentősen nagyobb a céltárgy felületét borító vékony vegyüetréteg kialakulásához szükséges mennyiségnél. Si céltárgy (99,99 % tisztaság), argon porlasztó gáz, és nitrogén, valamint oxigén reaktív gázok segítségével előállított kombinatorikus SiO_xN_y rétegek vizsgálatával megmutattam, hogy az ilyen típusú rétegek leválasztása leírható a Berg-modell összefüggéseivel, amennyiben a modellezés során a leválasztást SiN_x céltárgyból, argon porlasztó gáz és oxigén reaktív gáz segítségével történő reaktív porlasztásnak tekintjük. [S5]

10. Saját publikációk listája

Tézispontokhoz kapcsolódó publikációk:

[S1] **N. Hegedüs**, M. Furkó, K. Balázsi, Cs. Balázsi, *Környezetbarát energiatermelés, energiahatékonyság és közlekedés szempontjából kritikus üvegek, kerámiák és fémek*, **Anyagok Világa**, 2021, 14, 1. (folyóiratcikk)

[S2] **N. Hegedüs**, Cs. Balázsi and K. Balázsi: *Silicon nitride and hydrogenated silicon nitride: A Review of Fabrication Methods and Applications*, **Materials** 2021, 14, 19. (folyóiratcikk, **IF = 3,623**)

[S3] **N. Hegedüs**, R. Lovics, M. Serényi, Zs. Zolnai, P. Petrik, J. Mihály, Cs. Balázsi, K. Balázsi, *Examination of the Hydrogen Incorporation into Radio Frequency-Sputtered Hydrogenated SiNx Thin Films*, **Coatings** 2021, 11, 54. (folyóiratcikk, **IF = 2,436**)

[S4] **N. Hegedüs**, R. Lovics, M. Serényi, Zs. Zolnai, P. Petrik, Cs. Balázsi, K. Balázsi, *Interpretation of hydrogen incorporation into radio frequency sputtered amorphous silicon based on Berg modelling*, **Vacuum**, 2022, 202, 111164. (folyóiratcikk, **IF = 3,627**)

[S5] **N. Hegedüs**, Cs. Balázsi, T. Kolonits, D. Olasz, Gy. Sáfrán, M. Serényi, K. Balázsi, *Investigation of the RF Sputtering Process and the Properties of Deposited Silicon Oxynitride Layers under Varying Reactive Gas Conditions*, **Materials**, 2022, 15, 18. (folyóiratcikk, **IF = 3,601**)

További publikációk:

[S6] Gy. Viktor, **N. Hegedüs**, Guardian Clarity TM: *Anti reflective physical vapor deposition coating on large area glass surface*, **MultiScience – XXXIII. microCAD International Multidisciplinary Scientific Conference**, Miskolc, 2019, 2, 6. oldal

[S7] J.-P. Mueller, R. Vernhes, I. Szirbik, **N. Hegedus**, A. Chu, J. Butz, *Heat treatable coated article having antireflective coating(s) on substrate*, **Luxembourg Patent**, US 17/674,082, 2022 (szabadalom)

Konferenciárészvételek (előadások, posztterek):

[T1] **N. Hegedüs**, Cs. Balázs, K. Balázs, *Szilíciumnitrid vékonyrétegek fejlesztése*, 2. **Finomkerámia Konferencia**, 2019. március 19, Budapest, Magyarország (szóbeli előadás)

[T2] **N. Hegedüs**, R. Lovics, Cs. Balázs, K. Balázs, *Hydrogen effect on the optical and mechanical properties of Si_3N_4 thin films*, **XVI. ECerS Conference**, 2019. június 16-20, Torinó, Olaszország, (poszter prezentáció)

[T3] **N. Hegedüs**, R. Lovics, M. Serényi, Zs. Fogarassy, P. Petrik, J. Mihály, Zs. Zolnai, Cs. Balázs, K. Balázs, *Hydrogen formation in Radio Frequency (RF) hydrogenated silicon nitride thin films*, **International Conference on Thin Films**, 2020. november 22-26, Budapest, Magyarország (szóbeli előadás)

[T4] **N. Hegedüs**, R. Lovics, M. Serényi, P. Petrik, Cs. Balázs, K. Balázs, *Interpretation of hydrogen incorporation into amorphous silicon by reactive sputtering*, **International Conference on Thin Films**, 2020. november 22-26, Budapest, Magyarország, (poszter prezentáció)

[T5] **N. Hegedüs**, Cs. Balázs, K. Balázs, *Hydrogen effect on the optical and mechanical properties of SiN thin films on Si wafers and glass*, **45th International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites**, 2021. február 8-12, online konferencia (poszter prezentáció)

[T6] **N. Hegedüs**, Cs. Balázs, K. Balázs, *Examination of the Hydrogen Incorporation into Radio Frequency Sputtered Hydrogenated SiN_x Thin Films*, **14th International Conference on Solid State Chemistry**, 2021. június 13-17, online konferencia (szóbeli előadás)

[T7] **N. Hegedüs**, Cs. Balázs, K. Balázs, *Examination of the Hydrogen Incorporation into Radio Frequency Sputtered Hydrogenated SiN_x Thin Films*, **European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes**, 2021. szeptember 12-16, online konferencia (szóbeli előadás)

[T8] **N. Hegedüs**, Cs. Balázs, K. Balázs, *Silicon nitride and hydrogenated silicon nitride: Applications and fabrication methods*, **European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes**, 2021. szeptember 12-16, online konferencia (poszter prezentáció)

[T9] **N. Hegedüs**, Cs. Balázs, K. Balázs, *Examination of the hydrogen formation in Radio Frequency sputtered hydrogenated SiN_x thin films*, **14th ECerS Conference for Young Scientists**

in Ceramics, 2021 ECerS Students Speech Contest, final, 2021. október 21-22., Novi Sad -> Magyarország képviselte a hallgatói előadói verseny döntőjében (szóbeli előadás)

[T10] **N. Hegedüs**, Cs. Balázs, K. Balázs, *Examination of the hydrogen formation in Radio Frequency sputtered hydrogenated SiN_x thin films*, **Pan American Ceramics Congress and Ferroelectrics Meeting of Americas**, Panama, 2022. július 24-28, online konferencia (szóbeli előadás)

11. Irodalomjegyzék

- [1] D. M. Mattox, Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing, Noyes Publications, 1998.
- [2] F. L. Riley, "Silicon Nitride and Related Materials," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 83, no. 2, pp. 245-265, 2004.
- [3] A. Okada, "Automotive and industrial applications of structural ceramics in Japan," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 28, no. 5, pp. 1097-1104, 2008.
- [4] W. Dressler and R. Riedel, "Progress in silicon-based non-oxide structural ceramics," *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 15, no. 1-3, pp. 3-14, 1994.
- [5] P. R. Hernandez, C. Taboada, L. Leija, V. Tsutsumi, B. Vazquez, F. Valdes-Perezgasga and J. L. Reyes, "Evaluation of biocompatibility of pH-ISFET materials during long-term subcutaneous implantation," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 46, no. 2, pp. 133-138, 1998.
- [6] R. B. Heimann, "Silicon Nitride, a Close to Ideal Ceramic Material for Medical Application," *Ceramics*, vol. 4, no. 2, pp. 208-223, 2021.
- [7] A. E. Kaloyeros, F. A. Jove, J. Goff and B. Arkles, "Review - Silicon Nitride and Silicon Nitride-Rich Thin Film Technologies: Trends in Deposition Techniques and Related Applications," *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, vol. 10, no. 6, pp. P691-P714, 2017.
- [8] A. E. Kaloyeros, Y. Pan, J. Goff and B. Arkles, "Review - Silicon Nitride and Silicon Nitride-Rich Thin Film Technologies: State-of-the-Art Processing Technologies, Properties, and Applications," *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, vol. 6, no. 9, 2020.

- [9] M. Graef, B. Huizing, R. Mahnkopf, H. Ishiuchi, Y. Hayashi, N. Ikumi, H. Miyakawa, S. Choi, J. H. Choi, S. Pam, W. Tsai, P. Gargini, T. Kingscott and L. Wilson, "International Technology Roadmap for Semiconductors 2.0," Semiconductor Industry Association, 2015.
- [10] B. C. Joshi, G. Eranna, D. P. Runthala, B. B. Dixit, O. P. Wadhawan and P. D. Vyas, "LPCVD and PECVD silicon nitride for microelectronics technology," *Indian Journal of Engineering & Materials Sciences*, vol. 7, pp. 303-309, 2000.
- [11] A. J. Lowe, M. J. Powell and S. R. Elliott, "The electronic properties of plasma-deposited films of hydrogenated amorphous SiN_x (0 < x < 1.2)," *Journal of Applied Physics*, vol. 59, no. 4, pp. 1251-1258, 1986.
- [12] M. Maeda and Y. Arita, "Electrical properties and their thermal stability for silicon nitride films prepared by plasma-enhanced deposition," *Journal of Applied Physics*, vol. 53, no. 10, pp. 6852-6856, 1982.
- [13] J. J. Mei, H. Chen, W. Z. Shen and H. F. Dekkers, "Optical properties and local bonding configurations of hydrogenated amorphous silicon nitride thin films," *Journal of Applied Physics*, vol. 100, no. 7, 2006.
- [14] K. Maroy, K. Carbonez, M. Steeman and N. Van Den Bossche, "Assessing the thermal performance of insulating glass units with infrared thermography: Potential and limitations," *Energy and Buildings*, vol. 138, pp. 175-192, 2017.
- [15] *Építési üveg. A hőátbocsátási tényező (U érték) meghatározása. Számítási módszer. Magyar szabvány, MSZ EN-673*, 1999.
- [16] S. Van Den Bergh, R. Hart, B. P. Jelle and A. Gustavsen, "Window spacers and edge seals in insulating glass units: A state-of-the-art review and future perspectives," *Energy and Buildings*, vol. 58, pp. 263-280, 2013.
- [17] B. P. Jelle, A. Hynd, A. Gustavsen, D. Arasteh, H. Goudey and R. Hart, "Fenestration of today and tomorrow: A state-of-the-art review and future research opportunities," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 96, pp. 1-28, 2012.

- [18] S. Richter, N. Lesch and P. Karduck, "Characterization of a heat-insulating coating on floatglass by sputter-assisted EPMA," *Surface and Interface Analysis*, no. 30, pp. 260-263, 2000.
- [19] N. Abundiz-Cisneros, R. Sangines, R. Rodriguez-Lopez, M. Peralta-Arriola and R. Machorro, "Novel Low-E filter for architectural glass pane," *Energy and Buildings*, vol. 206, no. 109558, 2020.
- [20] J. Mohelnikova, "Nanocoatings for architectural glass," in *Nanocoatings and Ultra-Thin Films*, Woodhead Publishing, 2011, pp. 182-202.
- [21] P. J. French, P. M. Sarro, R. Mallée, E. J. M. Fakkeldij and R. F. Wolffenbuttel, "Optimization of a low-stress silicon nitride process for surface-micromachining applications," *Sensors and Actuators*, vol. 58, no. 2, pp. 149-157, 1997.
- [22] Y. Toivola, J. Thum, R. F. Cook, G. Cibuzar and K. Roberts, "Influence of deposition conditions on mechanical properties of low-pressure chemical vapor deposited low-stress silicon nitride films," *Journal of Applied Physics*, vol. 94, 2003.
- [23] J. A. Taylor, "The mechanical properties and microstructure of plasma enhanced chemical vapor deposited silicon nitride thin films," *Journal of Vacuum Science & Technology*, vol. 9, 1991.
- [24] S. King, R. Chu, G. Xu and J. Huening, "Intrinsic stress effect on fracture toughness of plasma enhanced chemical vapor deposited SiN_x:H films," *Thin Solid Films*, vol. 518, pp. 4898-4907, 2010.
- [25] S. Callard, A. Gagnaire and J. Joseph, "Characterization of graded refractive index silicon oxynitride thin films by spectroscopic ellipsometry," *Thin Solid Films*, Vols. 313-314, pp. 384-388, 1998.
- [26] H. Bartzsch, S. Lange, P. Frach and K. Goedicke, "Graded refractive index layer systems for antireflective coatings and rugate filters deposited by reactive pulse magnetron sputtering," *Surface and Coatings Technology*, Vols. 180-181, pp. 616-620, 2004.

- [27] C. Gorecki, A. Sabac, M. Jozwik and S. S. Lee, "Characterization of internal stress of silicon oxynitride thin films fabricated by plasma-enhanced chemical vapor deposition: application in integrated optics," *Proceedings of SPIE*, vol. 4596, pp. 9-15, 2001.
- [28] B. S. Sahu, O. P. Agnihotri, S. C. Jain, R. Mertens and I. Kato, "Influence of hydrogen on losses in silicon oxynitride planar optical waveguides," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 15, no. 3, 2000.
- [29] J. Dupuis, E. Fourmond, J. F. Lelievre, D. Ballutaud and M. Lemiti, "Impact of PECVD SiON stoichiometry and post-annealing on the silicon surface passivation," *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 20, pp. 6954-6958, 2008.
- [30] S. Arulkumaran, T. Egawa, H. Ishikawa and T. Jimbo, "Surface passivation effects on AlGaIn/GaN high-electron-mobility transistors with SiO₂, Si₃N₄, and silicon oxynitride," *Applied Physics Letters*, vol. 84, no. 4, pp. 613-615, 2004.
- [31] R. M. de Ridder, K. Warhoff, A. Driessen, P. V. Lambeck and H. Albers, "Silicon oxynitride planar waveguiding structures for application in optical communication," *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, vol. 4, no. 6, pp. 930-937, 1998.
- [32] Y. Liu, I.-K. Lin and X. Zhang, "Mechanical properties of sputtered silicon oxynitride films by nanoindentation," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 489, no. 1-2, pp. 294-301, 2008.
- [33] D. Criado, M. I. Alayo, M. C. A. Fantini and I. Pereyra, "Study of the mechanical and structural properties of silicon oxynitride films for optical applications," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 352, no. 23-25, pp. 2319-2323, 2006.
- [34] M. I. Alayo, D. Criado, L. C. D. Goncalves and I. Pereyra, "Deposition and characterization of silicon oxynitride for integrated optical applications," *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vols. 338-340, pp. 76-80, 2004.
- [35] G. J. Wan, N. Huang, S. C. H. Kwok, Z. Y. Shao, A. S. Zhao, P. Yang and P. K. Chu, "Si-N-O Films Synthesized by Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition (PIII&D) for

- Blood-Contacting Biomedical Applications," *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 34, no. 4, pp. 1160-1165, 2006.
- [36] M. Fenker, "Properties of oxynitride thin films for bio-medical applications," in *Metallic Oxynitride Thin Films by Reactive Sputtering and Related Deposition Methods: Processes, Properties and Applications*, Bentham Science Publishers, 2013, pp. 254-264.
- [37] Y.-N. Xu and W. Y. Ching, "Electronic structure and optical properties of a and b phases of silicon nitride, silicon oxynitride, and with comparison to silicon dioxide," *Physical Review B*, vol. 51, pp. 17379-17389, 1995.
- [38] M. L. Green, "Ultrathin (<4 nm) SiO₂ and Si-O-N gate dielectric layers for silicon microelectronics: Understanding the processing, structure, and physical and electrical limits," *Journal of Applied Physics*, vol. 90, no. 5, pp. 2057-2121, 2001.
- [39] R. Riedel and I. W. Chen, "Volume 1: Structures," in *Ceramics Science and Technology*, John Wiley & Sons, 2008.
- [40] V. A. Gritsenko, R. W. M. Kwok, H. Wong and J. B. Xu, "Short-range order in non-stoichiometric amorphous silicon oxynitride and silicon-rich nitride," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 297, no. 1, pp. 96-101, 2002.
- [41] S. Hasegawa, S. Sakamori, M. Futatsudera, T. Inokuma and Y. Kurata, "Structure of defects in silicon oxynitride films," *Journal of Applied Physics*, vol. 89, no. 5, pp. 2598-2605, 2001.
- [42] T. Roschuk, J. Wojcik, X. Tan, J. A. Davies and P. Mascher, "Optical and compositional characterization of SiO_xN_y and SiO_x thin films deposited by electron cyclotron resonance plasma enhanced chemical vapor deposition," *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 22, no. 3, pp. 883-886, 2004.
- [43] S. Kohli, J. A. Theil, P. R. McCurdy, P. C. Dippo, R. K. Ahrenkiel, C. D. Rithner and P. K. Dorhout, "Spectroscopic ellipsometry and photoluminescence measurements of as-deposited and annealed silicon rich oxynitride films," *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 12, pp. 4342-4350, 2008.

- [44] N. Do, L. Klees, P. T. Leung, F. Tong, W. P. Leung and A. C. Tam, "Temperature dependence of optical constants for amorphous silicon," *Applied Physics Letters*, vol. 60, no. 18, pp. 2186-2188, 1992.
- [45] G. Viktor and N. Hegedus, "Guardian Clarity: Anti reflective physical vapor deposition coating on large area glass surface," in *MultiScience - XXXIII. microCAD International Multidisciplinary Scientific Conference*, Miskolc, 2019.
- [46] A. Bender, T. Gerber, H. Albrecht and B. Himmel, "X-ray reflectivity study of r.f.-sputtered thin SiO₂ films," *Thin Solid Films*, vol. 229, no. 1, pp. 29-32, 1993.
- [47] T. Serikawa and A. Okamoto, "Properties of Magnetron-Sputtered Silicon Nitride Films," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 131, no. 12, pp. 2928-2933, 1984.
- [48] M. Vila, D. Caceres and C. Prieto, "Mechanical properties of sputtered silicon nitride thin films," *Journal of Applied Physics*, vol. 94, no. 12, pp. 7868-7873, 2003.
- [49] K. Seshan and D. Schepis, *Handbook of Thin Film Deposition*, United States: William Andrew Publishing, 2018.
- [50] D. L. Smith, *Thin-Film Deposition: Principles & Practice*, McGraw-Hill Education - Europe, 1995.
- [51] H. H. Gatzel, V. Saile and J. Leuthold, "Deposition Technologies," in *Micro and Nano Fabrication*, Berlin, Springer, 2015, pp. 65-203.
- [52] M. Bereznai, *Vékonyrétegek építése nitrogén és argon háttérgázban molibdén, volfrám, szén és bór-karbid céltárgyak impulzuslézeres ablációjában*, Szeged: PhD értekezés, 2011.
- [53] A. Schubert, *Hat előadás a tudományometriáról*, Budapest: Eötvös Loránd Tudományegyetem, 2022.
- [54] V. Tiron, I. Velicu, I. Pana, D. Cristea, B. G. Rusu, P. Dinca, C. Porosnicu, E. Grigore, D. Munteanu and S. Tascu, "HiPIMS deposition of silicon nitride for solar cell application," *Surface and Coatings Technology*, vol. 344, pp. 197-203, 2018.

- [55] V. Verlaan, C. H. M. van der Werf, Z. S. Houweling, I. G. Romijn, A. W. Weeber, H. F. W. Dekkers, H. D. Goldbach and R. E. I. Schropp, "Multi-crystalline Si solar cells with very fast deposited (180 nm/min) passivating hot-wire CVD silicon nitride as antireflection coating," *Progress in Photovoltaics Research and Applications*, vol. 15, pp. 563-573, 2007.
- [56] W. M. M. Kessels, J. Hong, F. J. H. van Assche, J. D. Moschner, T. Lauinger, W. J. Soppe, A. W. Weeber, D. C. Schram and M. C. M. van de Sanden, "High-rate deposition of a-SiN_x:H for photovoltaic application by the expanding thermal plasma," *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 20, p. 1704, 2002.
- [57] F. L. Martinez, R. Ruiz-Merino, A. del Prado, E. San Andres, I. Martil, G. Gonzalez-Diaz, C. Jeynes, N. P. Barradas, L. Wang and H. S. Reehal, "Bonding structure and hydrogen content in silicon nitride thin films deposited by electron cyclotron resonance plasma method," *Thin Solid Films*, vol. 459, pp. 203-207, 2004.
- [58] R. K. Bommali, S. Ghosh, S. A. Khan and P. Srivastava, "Hydrogen loss and its improved retention in hydrogen plasma treated a-SiN_x:H films:ERDA study with 100 MeV ag⁷⁺ ions," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, vol. 423, pp. 16-21, 2018.
- [59] T. Fujinaga, M. Takagi, M. Hashimoto and S. Asari, "Effect of hydrogen on SiN_x films deposited by Cat-CVD method," *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 5, pp. 615-617, 2007.
- [60] G. Lucovsky, J. Yang, S. S. Chao, J. E. Tyler and W. Czubytyj, "Nitrogen-bonding environments in glow-discharge-deposited a-Si:H films," *Physical Review B*, vol. 28, pp. 3234-3240, 1983.
- [61] A.-S. Keita, A. E. Naciri, F. Delachat, M. Carrada, G. Ferblantier, A. Slaoui and M. Stchakovsky, "Dielectric functions of PECVD-grown silicon nanoscale inclusions within rapid thermal annealed silicon-rich silicon nitride films," *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 9, pp. 2870-2873, 2011.
- [62] T. V. Torchynska, J. L. Caas Espinola, E. Vergara Hernandez, L. Khomenkova, F. Delachat and A. Slaoui, "Effect of the stoichiometry of Si-rich silicon nitride thin films on their photoluminescence and structural properties," *Thin Solid Films*, vol. 581, pp. 65-69, 2015.

- [63] L. Khomenkova, P. Normand, F. Gourbilleau, A. Slaoui and C. Bonafos, "Optical, structural and electric characterization of stacked Hf-based and silicon nitride dielectrics," *Thin Solid Films*, vol. 143, no. 617, 2016.
- [64] J. M. Kopfer, S. Keipert-Colberg and D. Borchert, "Capacitance-voltage characterization of silicon oxide and silicon nitride coatings as passivation layers for crystalline silicon solar cells and investigation of their stability against x-radiation," *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 19, pp. 6525-6529, 2011.
- [65] J. M. Maloney, S. A. Lipka and S. P. Baldwin, "In Vivo Biostability of CVD Silicon Oxide and Silicon Nitride Films," *MRS Online Proceedings Library*, vol. 872, no. 143, 2005.
- [66] G. Kotzar, M. Freas, P. Abel, A. Fleischmann, S. Roy, C. Zorman, J. M. Moran and J. Melzak, "Evaluation of MEMS materials of construction for implantable medical devices," *Biomaterials*, vol. 23, no. 13, pp. 2737-2750, 2002.
- [67] X. Lin, D. Endisch, X. Chen, A. Kaloyeros and B. Arkles, "Silicon nitride films deposited by atmospheric pressure chemical vapor deposition," *MRS Online Proceedings Library*, vol. 495, pp. 107-112, 1997.
- [68] H. F. Winters and E. Kay, "Gas Incorporation into Sputtered Films," *Journal of Applied Physics*, vol. 38, no. 10, pp. 3928-3934, 1967.
- [69] S. Berg, H.-O. Blom, T. Larsson and C. Nender, "Modeling of reactive sputtering of compound materials," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 5, no. 2, pp. 202-207, 1987.
- [70] D. Dergez, M. Schneider, A. Bittner and U. Schmid, "Mechanical and Electrical Properties of DC Magnetron Sputter Deposited Amorphous Silicon Nitride Thin Films," *Thin Solid Films*, vol. 589, pp. 227-232, 2015.
- [71] D. Dergez, M. Schneider, A. Bittner, N. Pawlak and U. Schmid, "Mechanical and electrical properties of RF magnetron sputter deposited amorphous silicon-rich silicon nitride thin films," *Thin Solid Films*, vol. 606, pp. 7-12, 2016.

- [72] A. R. Nyaiesh and L. Holland, "The dependence of deposition rate on power input for dc and rf magnetron sputtering," *Vacuum*, vol. 31, no. 7, pp. 315-317, 1981.
- [73] G. Este and W. D. Westwood, "A quasidirectcurrent sputtering technique for the deposition of dielectrics at enhanced rates," *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 6, no. 3, pp. 1845-1848, 1988.
- [74] S. Maniv, "A comparison of deposition rates and temperature measurements for dc and rf diode sputtering," *Journal of Applied Physics*, no. 69, pp. 8411-8413, 1991.
- [75] D. V. Kiseleva, Y. N. Yurjev, Y. V. Petrakov, D. V. Sidelev, D. V. Korzhenko and E. V. Erofeev, "Study on the influence of the magnetron power supply on the properties of the Silicon Nitride films," *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 789, 2017.
- [76] S. Zhang, D. Sun, Y. Fu and H. Du, "Effect of sputtering target power on microstructure and mechanical properties of nanocomposite nc-TiN/a-SiNx thin films," *Thin Solid Films*, Vols. 447-448, pp. 462-467, 2004.
- [77] T.-W. Kim, C.-H. Cho, B.-H. Kim and S.-J. Park, "Quantum confinement effect in crystalline silicon quantum dots in silicon nitride grown using SiH₄ and NH₃," *Applied Physics Letters*, vol. 88, no. 12, 2006.
- [78] B. Delley and E. F. Steigmeier, "Quantum confinement in Si nanocrystals," *Physical Review B*, vol. 47, no. 3, pp. 1397-1400, 1993.
- [79] G. Conibeer, M. Green, E.-C. Cho, D. König, Y.-H. Cho, T. Fangsuwannarak, G. Scardera, E. Pink, Y. Huang, T. Puzzer, S. Huang, D. Song, C. Flynn, S. Park, X. Hao and D. Mansfield, "Silicon quantum dot nanostructured for tandem photovoltaic cells," *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 20, pp. 6748-6756, 2008.
- [80] M. Zacharias, J. Heitmann, R. Scholz and U. Kahler, "Size-controlled highly luminescent silicon nanocrystals: A SiO/SiO₂ superlattice approach," *Applied Physics Letters*, vol. 80, no. 4, pp. 661-663, 2002.

- [81] I. Perez-Wurfl, X. Hao, A. Gentle, D.-H. Kim, G. Conibeer and M. A. Green, "Si nanocrystal p-i-n diodes fabricated on quartz substrates for third generation solar cell applications," *Applied Physics Letters*, vol. 95, no. 15, 2009.
- [82] L. Dal Negro, J. H. Yi and L. C. Kimerling, "Light emission from silicon-rich nitride nanostructures," *Applied Physics Letters*, vol. 88, no. 18, 2006.
- [83] N.-M. Park, C.-J. Choi, T.-Y. Seong and S.-J. Park, "Quantum Confinement in Amorphous Silicon Quantum Dots Embedded in Silicon Nitride," *Physical Review Letters*, vol. 86, no. 7, 2001.
- [84] Y. Q. Wang, Y. G. Wang, L. Cao and Z. X. Cao, "High-efficiency visible photoluminescence from amorphous silicon nanoparticles embedded in silicon nitride," *Applied Physics Letters*, vol. 83, no. 17, pp. 3474-3476, 2003.
- [85] Y.-H. So, S. Huang, G. Conibeer and M. A. Green, "Formation and photoluminescence of Si nanocrystals in controlled multilayer structure comprising of Si-rich nitride and ultrathin silicon nitride barrier layers," *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 16, pp. 5408-5412, 2011.
- [86] D. Henderson, M. H. Brodsky and P. Chaudhari, "Simulation of structural anisotropy and void formation in amorphous thin films," *Applied Physics Letters*, no. 25, pp. 641-643, 1974.
- [87] W. Beyer, W. Hilgers, P. Prunici and D. Lennartz, "Voids in hydrogenated amorphous silicon materials," *Journal of Non-Crystalline Solids*, no. 358, pp. 2023-2026, 2012.
- [88] J. Mullerova, L. Prusakova, M. Netrvalova, V. Vavrunkova and P. Sutta, "A study of optical absorption in amorphous hydrogenated silicon thin films of varied thickness," *Applied Surface Science*, no. 256, pp. 5667-5671, 2010.
- [89] C. Frigeri, L. Nasi, M. Serenyi, Q. Khanh, Z. Szekrenyes and K. Kamaras, "From nanovoids to blisters in hydrogenated amorphous silicon," in *Physics, Chemistry and Applications of Nanostructures - Reviews and Short Notes*, Minsk, 2013.

- [90] H. Tourir, k. Zellama and J.-F. Morhange, "Local Si-H bonding environment in hydrogenated amorphous silicon films in relation to structural inhomogeneities," *Physical Review B*, vol. 59, no. 15, pp. 10076-10083, 1999.
- [91] M. H. Brodsky, M. Cardona and J. J. Cuomo, "Infrared and Raman spectra of the silicon-hydrogen bonds in amorphous silicon prepared by glow discharge and sputtering," *Physical Review B*, vol. 16, no. 8, pp. 3556-3571, 1977.
- [92] G. Lucovsky, R. J. Nemanich and J. C. Knights, "Structural interpretation of the vibrational spectra of a-Si:H alloys," *Physical Review B*, vol. 19, no. 4, pp. 2064-2073, 1979.
- [93] C. Manfredotti, F. Fizzotti, M. Boero, P. Pastorino, P. Polesello and E. Vittone, "Influence of hydrogen-bonding configurations on the physical properties of hydrogenated amorphous silicon," *Physical Review B*, vol. 50, no. 24, pp. 18046-18053, 1994.
- [94] W. B. Jackson and C. C. Tsai, "Hydrogen transport in amorphous silicon," *Physical Review B*, vol. 45, no. 12, pp. 6564-6580, 1992.
- [95] M. Serenyi, C. Frigeri, A. Csik, N. Q. Khanh, A. Nemeth and Z. Zolnai, "On the mechanisms of hydrogen induced blistering in RF sputtered amorphous Ge," *CrystEngComm*, no. 11, 2017.
- [96] H. Fujiwara, *Spectroscopic Ellipsometry, Principles and Application*, Japanese Edition, 2003.
- [97] G. E. Jellison and F. A. Modine, "Parametrization of the optical functions of amorphous materials in the interband region," *Applied Physics Letters*, vol. 69, p. 371, 1996.
- [98] L. Asinovsky, S. F. and Y. T..
- [99] M. Boulesbaa, "Optical and Physico-chemical Properties of Hydrogenated Silicon Nitride Thin Films - Effect of the Thermal Annealing," *Spectroscopy Letters*, vol. 50, 2016.
- [100] W. A. Lanford and M. J. Rand, "The hydrogen content of plasma-deposited silicon nitride," *Journal of Applied Physics*, vol. 49, p. 2473, 1978.

- [101] K. Havancsák and Z. Dankházi, "Alkalmazott Fizikai Módszerek Laboratórium jegyzet," ELTE, Budapest.
- [102] S. A. Ashter, "Mechanics of Materials," in *Thermoforming of Single and Multilayer Laminates*, 2014, pp. 123-145.
- [103] M. Serényi, A. Csík, A. Hámori, B. Kalas, I. Lukács, Z. S. Zolnai and C. Frigeri, "Diffusion and reaction kinetics governing surface blistering in radio frequency sputtered hydrogenated a-Si_xGe_{1-x} (0 ≤ x ≤ 1) thin films," *Thin Solid Films*, vol. 679, pp. 58-63, 2019.
- [104] S. Berg and T. Nyberg, "Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes," *Thin Solid Films*, vol. 476, pp. 215-230, 2005.
- [105] T. C. Thi, K. Koyama, K. Ohdaira and H. Matsumura, "Effect of hydrogen on passivation quality of SiN_x/Si-rich SiN_x stacked layers deposited by catalytic chemical vapor deposition on c-Si wafers," *Thin Solid Films*, vol. 575, no. 30, pp. 60-63, 2015.
- [106] S. Dutttagupta, F. Ma, B. Hoex, T. Mueller and A. G. Aberle, "Optimised Antireflection Coatings using Silicon Nitride on Textured Silicon Surfaces based on Measurements and Multidimensional Modelling," *Energy Procedia*, vol. 15, pp. 78-83, 2012.
- [107] P. J. Lingle, S. V. Thomsen, A. Dietrich and J.-P. Mueller, "Coated article with silicon nitride inclusive layer adjacent glass". Luxembourg Patent EP1673313A4, 8. August 2003.
- [108] J. Hofstetter, C. d. Canizo, S. Ponce-Alcantara and A. Luque, "Optimisation of SiN_x:H anti-reflection coatings for silicon solar cells," pp. 131-134, 2007.
- [109] G. N. Parsons, J. H. Souk and J. Batey, "Low hydrogen content stoichiometric silicon nitride films deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition," *Journal of Applied Physics*, vol. 70, no. 3, pp. 1553-1560, 1991.
- [110] E. San Andrés, A. del Prado, I. Mártil and G. González-Díaz, "Bonding configuration and density of defects of SiO_xH_y thin films deposited by the electron cyclotron resonance plasma method," *Journal of Applied Physics*, vol. 94, no. 12, pp. 7462-7469, 2003.

- [111] J. C. Rostaing, Y. Cros, S. C. Gujrathi and S. Poulain, "Quantitative infrared characterization of plasma enhanced CVD silicon oxynitride films," *Journal of Non-Crystalline Solids*, no. 97-98, pp. 1051-1054, 1987.
- [112] J. E. Kim, S. J. Park and J. Y. Hyun, "Characterization of SiN_x:H thin film as hydrogen passivation layer for silicon solar cells with passivated contacts," *Thin Solid Films*, vol. 675, pp. 109-114, 2019.
- [113] F. de Brito Mota, J. F. Justo and A. Fazio, "Hydrogen role on the properties of amorphous silicon nitride," *Journal of Applied Physics*, vol. 86, no. 4, pp. 1843-1847, 1999.
- [114] H. Mäckel and R. Lüdemann, "Detailed study of the composition of hydrogenated SiN_x layers for high-quality silicon surface passivation," *Journal of Applied Physics*, vol. 92, p. 2602, 2002.
- [115] V. Verlaan, C. H. M. van der Werf, W. M. Arnoldbik, H. D. Goldbach and R. E. I. Schropp, "Unambiguous determination of Fourier-transform infrared spectroscopy proportionality factors: The case of silicon nitride," *Physical Review B*, vol. 73, 2006.
- [116] C. Boehme and G. Lucovsky, "H loss mechanism during anneal of silicon nitride: Chemical dissociation".
- [117] A. G. Aberle, "Overview on SiN surface passivation of crystalline silicon solar cells," *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 65, pp. 239-248, 2001.
- [118] V. Kanneboina, R. Madaka and P. Agarwal, "Spectroscopic ellipsometry studies on microstructure evolution of a-Si:H to nc-Si:H films by H₂ plasma exposure," *Materials Today Communications*, vol. 15, pp. 18-29, 2018.
- [119] A. Fontcuberta i Morral and P. Roca i Cabarrocas, "Structure and hydrogen content of polymorphous silicon thin films studied by spectroscopic ellipsometry and nuclear measurements," *Physical Review B*, no. 69, 2004.

- [120] K. Mui and F. W. Smith, "Optical dielectric function of hydrogenated amorphous silicon: Tetrahedron model and experimental results," *Physical Review B*, vol. 38, no. 15, pp. 10623-10632, 1988.
- [121] M. Ohring, in *Materials Science of Thin Films; Deposition & Structure*, New Jersey, 2002, pp. 205-222.
- [122] N. Matsunami, Y. Yamamura, Y. Itikawa, N. Itoh, Y. Kazumata, S. Miyagawa, K. Morita, R. Shimizu and H. Tawara, "Energy dependence of the ion-induced sputtering yields of monatomic solids," *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, vol. 31, no. 1, pp. 1-80, 1984.
- [123] S. S. Todorov and E. R. Fossum, "Sputtering of silicon dioxide near threshold," *Applied Physics Letters*, vol. 52, no. 5, 1987.
- [124] D.-H. Kim, G.-H. Lee, S. Y. Lee and D. H. Kim, "Atomic scale simulation of physical sputtering of silicon oxide and silicon nitride thin films," *Journal of Crystal Growth*, no. 286, pp. 71-77, 2006.
- [125] G. Sáfrán, N. Szász, G. Dobrik, B. Kalas and M. Serényi, "Smart gas dosage by a peristaltic pump for reactive RF sputtering of composition spread combinatorial hafnium-oxy-nitride layers," *Vacuum*, vol. 182, no. 109675, 2020.
- [126] X. Qiu and E. Gyarmati, "Composition and properties of SiN_x films produced by reactive R.F. magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 151, no. 2, pp. 223-233, 1987.
- [127] M. Ohring, *Materials Science of Thin Films*, Academic Press, 2001.
- [128] N. Hegedus, M. Furko, K. Balazsi and C. Balazsi, "Környezetbarát energiatermelés, energiahatékonyság és közlekedés szempontjából kritikus üvegek, kerámiák és fémek," *Anyagok Világa*, vol. 16, no. 1, pp. 62-80, 2021.
- [129] Z. Q. Yao, P. Yang, N. Huang, H. Sun, G. J. Wan, Y. X. Leng and J. Y. Chen, "Composition, structure and properties of SiN_x films fabricated by pulsed reactive closed-field unbalanced

magnetron sputtering," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, vol. 240, no. 3, pp. 741-751, 2005.

[130] R. C. Dante and C. K. Kajdas, "A review and a fundamental theory of silicon nitride tribochemistry," *Wear*, vol. 288, pp. 27-38, 2012.