

**Ion- és lézersugárral kialakított vegyes kötésű
szén vékonyrétegek**

PhD értekezés

Kovách Gergely

Témavezető: **Pető Gábor**

MTA Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Kutatóintézet

Budapest

2006

Tartalomjegyzék

1. Bevezető	3
2. Irodalmi áttekintés	5
2.1. Szénatom elektronszerkezete, kötési tulajdonságai.....	5
2.2. Jellegzetes szén struktúrák.....	7
2.3. Vegyes kötésű szén struktúrák.....	10
3. Kísérleti technikák	12
3.1. Szén vékonyréteg előállítási módszerek.....	12
3.2. Lézeres párologtatás folyamata.....	15
3.3. Rétegpülési mechanizmus folyamata.....	17
3.4. Amorf szén szerkezete, a klaszter modell.....	21
3.5. Rétegszerkezet módosítása ionimplantálással.....	22
4. Vizsgálati módszerek	27
4.1. Elektronspektroszkópia.....	27
4.1.1. Elméleti alapok.....	27
4.1.2. Elektron energiavesztései spektroszkópia (EELS).....	31
4.1.3. Fotoelektron spektroszkópia.....	33
4.2. Rezgési spektroszkópia.....	34
4.3. AFM vizsgálati módszer.....	36
4.4. TEM, Elektron diffrakció.....	37
4.5. Elektrokémiai vizsgálatok.....	38
5. Mintakészítés és mérési összeállítás	40
5.1. Mintakészítés lézeres leválasztással.....	40
5.2. Mintamódosítás ionimplantálással.....	42
5.3. EELS mérőberendezés.....	45
6. Mérési eredmények	47
6.1. PLD szénrétegek vizsgálata.....	47
6.2. Ionimplantált szénrétegek vizsgálata.....	51
7. PLD szénréteg alkalmazásai	66
7.1. PLD szén védőrétegek.....	66
7.2. Kombinált CVD gyémánt – PLD szén védőréteg.....	69
7.3. PLD szén anód alkalmazása Li mikroakkumulátorban.....	72
7.4. Kontaktus kialakítása gyémánt felületen.....	77
8. Összefoglalás	82
9. Irodalomjegyzék	86
10. Alkalmazott rövidítések	91
11. Köszönetnyilvánítás	92
12. Nyilatkozat	93

1. Bevezető

A szén, mely az élet minden területén megtalálható, a szerves élet alapját képezi, otthonainkat fűti vagy ékszereink legnemesebb darabjai között csillog, „láthatatlanul” bevonult a modern anyagtudomány területére is, és napjaink csúcstechnológiájú termékeiben is jelentős szerepet tölt be. Mindezen sokoldalúság kulcsa az atomi tulajdonságaiban rejlik. Ezek megismerése már azóta a tudományos kutatások középpontjában áll, mióta Newton 1605-ben feltételezte, hogy a gyémántnak a szénhez hasonlóan éghetőnek kell lennie. Ezt 1772-ben Lavoisier igazolta is. A mai napig tartó töretlen kutatások során a szén fizikai, kémiai és biológiai tulajdonságairól egyre többet tudunk meg. Ismert vegyületeinek száma ma már meghaladja a tízmilliót. Allotróp tulajdonságairól sokáig azt hittük, hogy a szén csak grafit- vagy gyémántrácsos módosulatban kristályosítható, viszont a fullerének felfedezése óta (1985) ezen allotróp módosulatok száma elvileg korlátlan. Oláh György pedig a pentakoordinált karbóniumionnal rávilágított [FizSzem1995], hogy szénatom kötéseik akár 5 vagy több koordinációjúak is lehetnek. Ez természetesen nem a klasszikus kételektronos–kétcentrumos kötésekkel valósul meg, melyek száma csak négy lehet, hanem a szén egy (vagy több) elektronpárja kételektronos–háromcentrumos kötésekbe kapcsolódik be. Ez lehetővé teszi a szén egyidejű kötődését öt (vagy több) atomhoz vagy atomcsoportokhoz.

Látható, hogy a szén tehát nem csupán vegyületeinek, hanem módosulatainak rendkívül nagy számával is kitűnik a többi elem közül. Ez az anyagtudomány számára igen tág lehetőséget és kihívást kínál. Nem véletlen, hogy a szén alapú anyagok előállítása és kutatása napjainkban is töretlenül fejlődik. Az újabb és újabb előállítási módszerek magukban hordozzák az új, korábban nem ismert szén-módosulatok felismerését. Ilyen az 1980-as években felfedezett gyémántszerű szén (diamondlike carbon, DLC), ami pl. az ionsugaras [Askenov1980, Cuomo1991, Veersamy1993] és lézeres [Pappas1992, Qian1995] technikák alkalmazásakor jöhet létre. Munkám során arra kerestem a választ, hogy milyen más szerkezetű szén vékonyréteg állítható elő lézeres leválasztással és utólagos ionimplantálással, valamint milyen tulajdonságok jellemzik ezeket a különböző struktúrákat. Ennek érdekében elsősorban elektron energiaveszteségi spektroszkópiával vizsgáltam a szén szerkezetek legfontosabb jellemzőjét a szénatomok kötésállapotát, transzmissziós elektronmikroszkóppal és elektrondiffrakcióval a szénrétegek szerkezetét, atomi erő mikroszkóppal a rétegek felületi morfológiáját, ionsugaras tömegspektroszkópiával a rétegek mélységi

anyageloszlását. Az elektron-energiaveszteségi spektroszkópia jelentősége, hogy igen érzékeny a szénatom grafitos, sp^2 hibridizált állapotának π kötéseire, és még kvantitatív kiértékelés is lehetséges. Ennek segítségével nyomon követhetők a szénrétegek kötésállapotaiban bekövetkezett változások. Ilyen változásokat a lézeres leválasztás körülményeinek változtatásán túl utólagos ionimplantálással is előidéztem. A kapott eredmények azt mutatják, hogy a szénrétegek kötésállapota igen tág határok között változtatható az előállítási paraméterek változtatásával, ami utólagos ionimplantálással a grafitos jelleg felé módosítható. Az ionimplantált (és roncsolt) szerkezet azonban sajátos jelleget is mutat. Míg a makroszkopikus jellemzők a grafitos jelleg erősödését mutatják, az elektronszerkezetben módosult π kötések fedezhetők fel. Ilyen módosult kötések az irodalomban nem található utalás.

A lézeresen párologtatott szén rétegeket különböző alkalmazások tekintetében vizsgáltam és fejlesztettem tovább. Önálló és CVD gyémánttal kombinált gyémántos (sp^3) kötésállapotú szén védőrétegeket készítettem korróziós hatások ellen. Li mikroakkumlátorban alkalmazható szén anódréteget készítettem a kötésállapotok grafitos (sp^2) módosításával. Végül gyémánt felületen alakítottam ki a gyémánt sp^3 állapotainak ionimplantálásával sp^2 -ben gazdag, vezető, grafitizált réteget kontaktus kialakítása céljából.

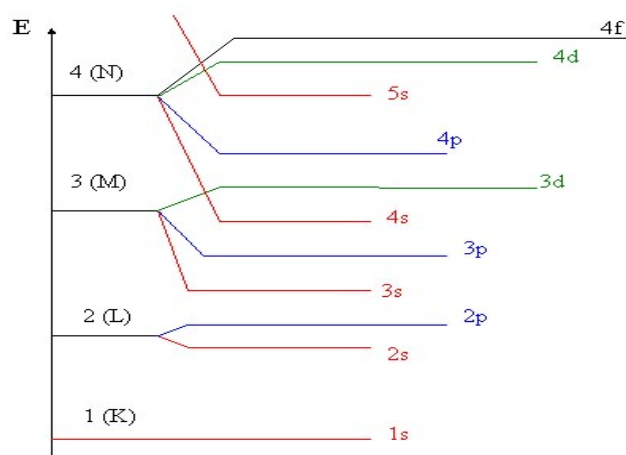
Dolgozatom következő, második fejezetében ismertetem a szén szerkezetek legfontosabb tulajdonságait. A harmadik fejezetben a főbb szén vékonyréteg előállítási technikákat a negyedikben ezek fontosabb vizsgálati módszereit vázolom. Saját munkám ismertetését az ötödik fejezetben leírt mintakészítési módszerekkel kezdem. A hatodik fejezetben foglalom össze a munkám során kapott mérési eredményeket. Végezetül a hetedik fejezetben ismertetem az eredmények általam megvalósított alkalmazásait.

2. Irodalmi áttekintés

A különböző szén struktúrák makroszkopikus tulajdonságai rendkívül tág határok között változnak. Ennek oka a szénatomok közötti kötések sajátosságaiban rejlik, ezért ebben a fejezetben összefoglalom a szénatomok között kialakuló kötések tulajdonságait, és a különböző szén struktúrák szerkezeti tulajdonságait.

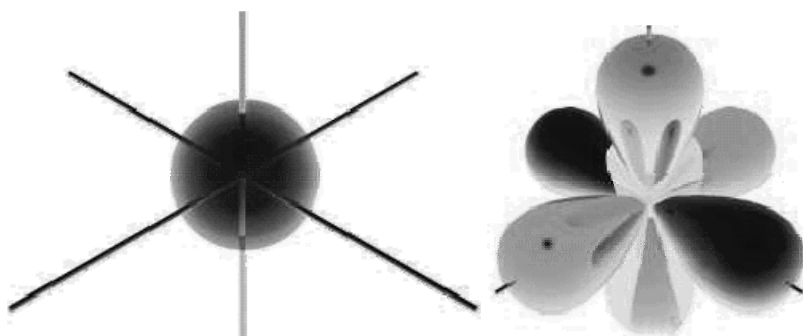
2.1. Szénatom elektronszerkezete, kötési tulajdonságai

A szén a periódusos rendszer 6. eleme, a negyedik oszlop első helyén található. Atommagja 6 protont és 6 neutron tartalmaz. 6 elektronjának viselkedését első közelítésben a magányos atomokat leíró Schrödinger egyenlet megoldásai alapján vizsgálhatjuk. Ezek megadják az elektronok lehetséges kvantumállapotait, melyek rendre megfelelnek az 1s, 2s, 2p, stb. pályának. Ezen pályák a 2.1. ábra szerint viszonyulnak egymáshoz az azokat betöltő elektron energiája szerint:



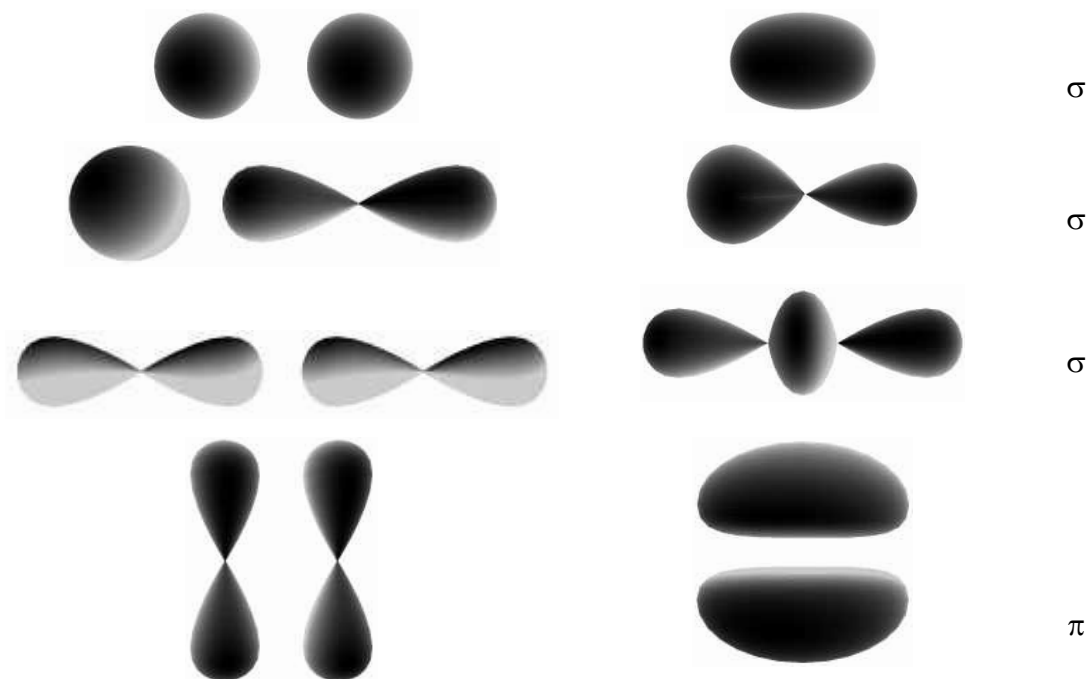
2.1. ábra. Hidrogénszerű atom pályáinak energiaviszonyai.

Az elnevezésben szereplő mellék-kvantumszám az adott matematikai megoldás (pálya) szimmetriájára utal. Ezt a szimmetriát az s és p pályák esetén a 2.2. ábra szemlélteti.



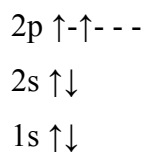
2.2. ábra. s és p pályák szimmetriái.

Egy kémiai kötés esetén az elektronok a kapcsolódó atomok közös potenciáljának megfelelő, módosult pályára kerülnek. A szén esetén előforduló s-s, p-p és s-p kombinációjú pályákat alakíthatnak ki. A 2.3. ábra ezen lehetséges kötések szemlélteti.



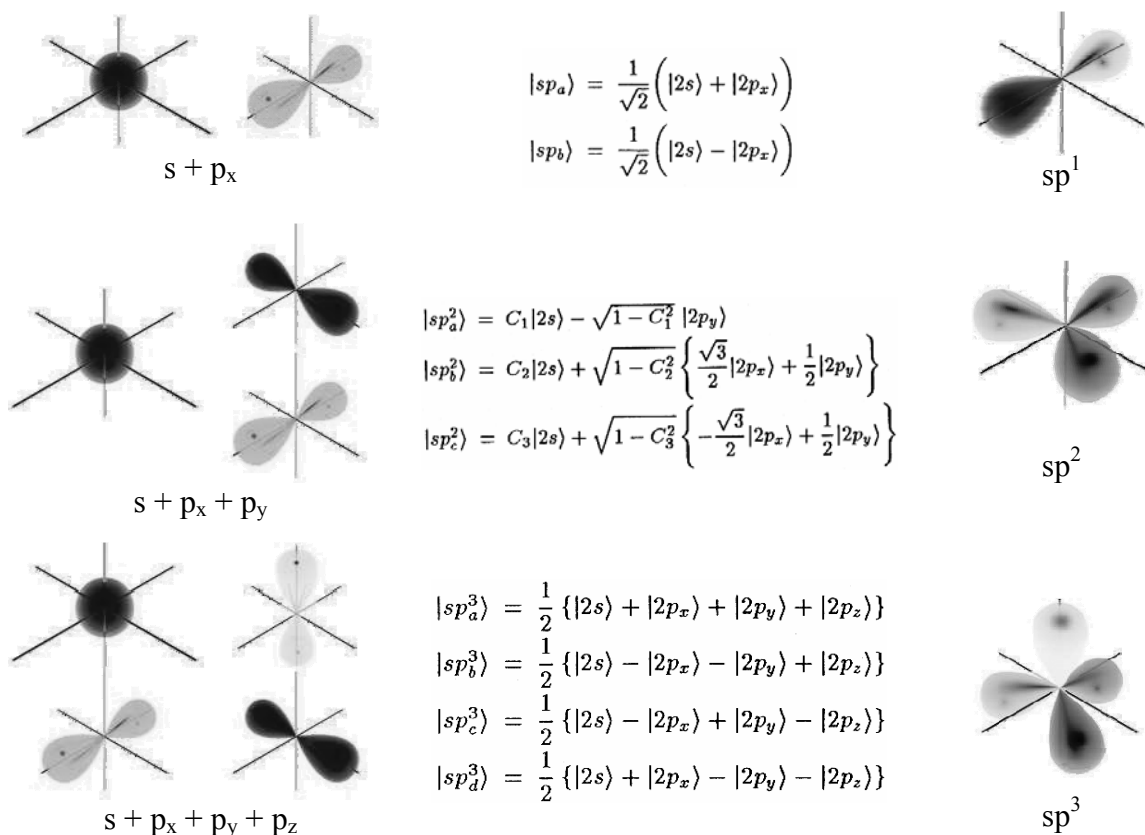
2.3. ábra. s és p pályák közötti kialakuló kötések

Általánosságban ezen kötések közül a felső három σ kötés egyenrangú, azonos energiaszintű, míg az utolsó, π , gyengébb kötést biztosít. A magányos szénatom esetén az 2.1. ábra alapján az 1s, 2s pályák zártak, míg a 2p pályán 2 elektron található:



Ebből látható, hogy a magányos szénatomnak csak 2 vegyérték-elektronja van. A tapasztalatoknak megfelelő 4 vegyérték-elektron annak köszönhető, hogy a reakciókban nem magányos atomok vesznek részt, hanem egymáshoz közel levők, melyek egymás erőterét megváltoztatják. A szén esetében, mivel nincs törzsi, lezárt p pályája, csak az igen kis kiterjedésű, lezárt 1s pálya, a 2p pálya a teljes törzspotenciált érzékeli, míg 2s esetén 1s leárnyékolja a törzspotenciált. Ez a sajátosság a szénatom esetén azt eredményezi, hogy a 2s és 2p pályák azonos energiaszintre kerülnek, az s és

p elektronpályák különböző módokon hibridizálódnak, így a 2. héj mind a 4 pályáján 1-1 elektron tartózkodik. Ezen a lehetséges hibrid pályákat és szemléletes képüket mutatja a 2.4. ábra.



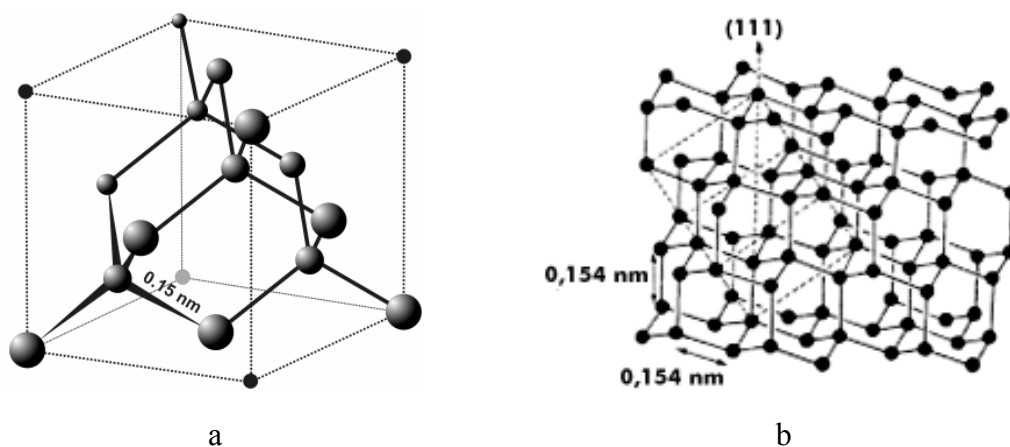
2.4. ábra. A szénatom lehetséges hibrid pályáinak állapotfüggvényei és azok szemléltetése.

A szénatom különleges tulajdonságai szemléletesen tehát annak tulajdonítható, hogy ez az atom a legkisebb méretű a periódusos rendszer elemei közül, amelynek 4 szabad elektronja van. Ez a magyarázata annak, hogy a vegyérték pályák közötti kölcsönhatás a nagyobb atomokhoz képest szokatlan tulajdonságot eredményez. Ezért a szén az egyetlen elem, amely képes stabil grafit rácsban kristályosodni. Ennek következtében saját és idegen atomokkal létrejövő kötéseinek kombinációja egyedülállóan nagyszámú a természetben.

2.2. Jellegzetes szén struktúrák

Az előbb leírtaknak megfelelően a szénatom s és p pályáinak kombinációjával három különböző kötési konfiguráció alakulhat ki, melyek sp¹, sp² és sp³ hibrid állapotú szénatomot jelent. Abban az esetben, mikor tisztán csak sp³ hibridizált állapotú szénatomok alkotnak rácsot, négy egyenrangú σ kötés alakul ki az atomok

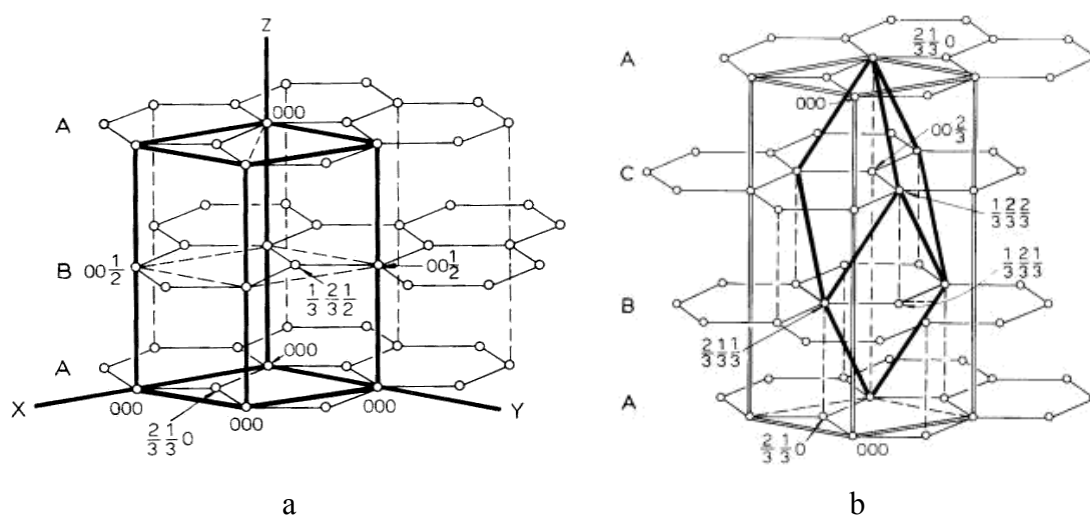
között. A kötések tetraédes elrendezésben találhatók. A kötések közötti távolság 0.154nm egymással bezárt szögük 109,5°. Az elemi cellát és a rácsot szemlélteti a 2.5. ábra. Ez a szén-módosulat, a gyémánt, a természetben igen ritkán fordul elő.



2.5. ábra. A gyémánt elemi cellája (a) és kristályrácsának (b) szemléltetése

[<http://en.wikipedia.org/>].

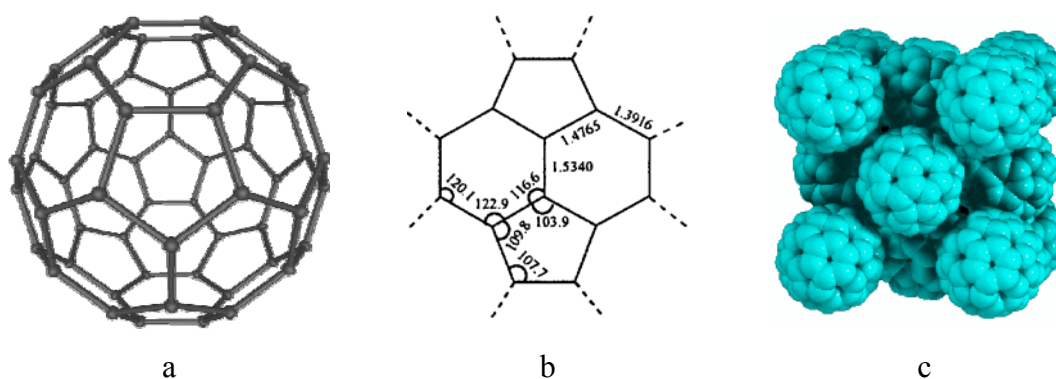
A csak tiszta sp^2 hibridizált állapotú szénatomokból felépülő rács a grafit. A hatszöges síkjaiban levő σ kötései 0.142nm hosszúak és 120°-os szöget zárnak be egymással. Ezen síkbeli kötések erősebbek a gyémántban levő kötésekénél. A szénatomok negyedik p kötése, ami nem hibridizált, a hatszöges sík mindkét oldalán, arra merőlegesen helyezkedik el. Ezek átlapolódva gyenge, delokalizált van der Waals kötést biztosító π pályát alakítanak ki. A síkok egymáshoz képest kétféle módon helyezkedhetnek el, melyet a 2.6. ábra szemléltet.



2.6. ábra. A hexagonális (a) grafit kristályban az A és B helyzetű síkok, míg romboherdális (b) esetben az A, B, C helyzetű síkok ismétlődnek [Reynolds1968].

A síkok közötti kötéstávolság 0.335nm ami több mint duplája a síkon belüli kötэшossznak. Ennek köszönhetően a kristály anizotrop, a síkok könnyen elcsúsztathatók egymáshoz képest. Érdekesség, hogy ennek ellenére a grafit σ kötэsei annyival erősebbek a gyémánténál, hogy a gyenge π kötés ellenére is összességében kedvezőbb energetikailag a szénatomok számára grafit rács, mint a gyémántrács.

Sokáig azt gondolták, hogy a gyakorlatban nem valósul meg más sp^2 hibrid állapotú szénatomokból felépülő szerkezet. Egészen addig, míg az 1970-es években szimmetria-megfontolásokból fel nem merült a hatvan szénatomból álló, csonkított ikozaéderes szerkezetű molekula lehetősége. Egy ilyen 60 szénatomból álló molekula öt és hatszögek váltakozásával áll elő, atomonként 2 egyenrangú σ kötés és egy kettős $\sigma - \pi$ kialakításával (2.7. ábra).



2.7. ábra. C_{60} „focilabda” fullerén térhálója (a), kötэшögei (b) és lapcentrált köbös kristályának szemléltetése [<http://en.wikipedia.org/>].

Jelentős tudományos áttörést Kroto, Curl és Smalley 1984-es kísérleti felfedezése hozott [Kroto1985], melyért 1996-ban Nobel-díjat kaptak. Számos gömbszerű szénmódosulatot sikerült megfigyelniük, melyeket közös néven fulleréneknek neveztek el. A szén egyik ilyen új allotróp módosulatát, a C_{60} kristályt 1990-ben sikerült is előállítani [Krätschmer1990]. Ezzel bebizonyosodott, hogy a lehetséges rendezett szénstruktúrák száma korlátlan lehet, hihetetlen távlatokat nyitva ezzel a szén kutatása terén.

A csak tiszta sp^1 hibridizált állapotú szénatomokból felépülő anyagban a szénatomok közötti kötések két hibridizált σ pálya és két hibridizálatlan π pálya alkotja. Az ilyen szerkezetek láncszerűen rendeződnek, karbén néven ismertek. A természetben szinte mindig hidrogénnel kötődve fordulnak elő, szénhidrogén láncok formájában.

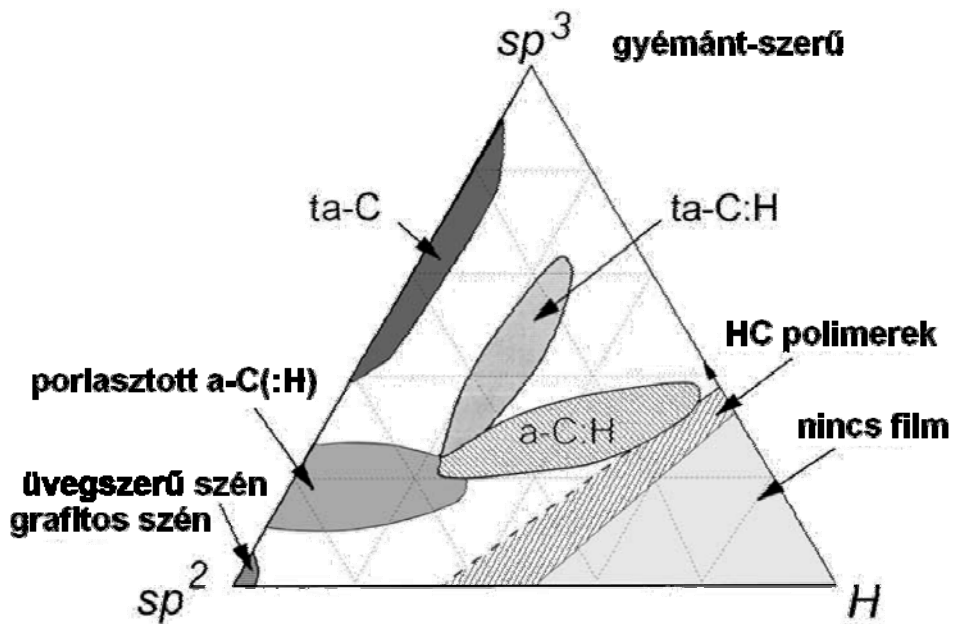
2.3. Vegyes kötésű szén struktúrák

Gyakori azon szén-módosulatok előfordulása, ahol a különböző hibridizált állapotú szénatomok vegyesen fordulnak elő. Ilyenek a (valós) nanocsövek, nanohabok, polikristályos és amorf szerkezetek. Dolgozatomban ezen nanoméretű struktúrával jellemezhető amorf anyagok kötésállapotainak vizsgálata, jellemzése, és fizikai tulajdonságaik közötti kapcsolat kutatása a célom. A fontosabb, ismert szén-módosulatok igen tág fizikai tulajdonságokkal rendelkeznek (2.1. táblázat) [<http://en.wikipedia.org>, Robertson2002, Alexandrou2005, Tachibana1994, Blank1998,].

2.1. táblázat. Fontosabb szén-módosulatok fizikai jellemzői.

	sp ³ [%]	H [%]	sűrűség [g/cm ³]	tilossáv- szélesség [eV]	keménység [GPa]
gyémánt	100	0	3,515	5,5	137<100> 167<111>
tetraédes amorf szén	80-88	0	3,1	2,5	80
grafit	0	0	2,267	0	34
C ₆₀ kristály (fullerit)	0	0	1.69	1.59	300
szén-üveg	0	0	1,3-1,55	0,01	3
párologtatott szén	0	0	1,9	0,4-0,7	3
porlasztott szén	5	0	2,2	0,5	25-30
polietilén	100	67	0,92	6	0,01
hidrogénes tetraédes amorf szén	70	30	2,4	2,0-2,5	50
puha hidrogénes amorf szén	60	40-50	1,2-1,6	1,7-4	<10
kemény hidrogénes amorf szén	40	30-40	1,6-2,2	1,1-1,7	10-20

Látható, hogy a szén-módosulatok között többször a hidrogén is jelentős mértékben előfordul. Ez sokszor az előállítási körülmények sajátossága, de gyakran kívánatos is a kialakult struktúra tulajdonságainak kialakításában, stabilitásának megőrzésében. A különböző rendezetlen, amorf struktúrák alapvető tulajdonságait az sp² és sp³ kötésállapotú szénatomok egymáshoz viszonyított aránya határozza meg. Figyelembe véve még a szerkezet hidrogén tartalmát is, a jellemző szén-módosulatok ún. ternáris fázisdiagramon ábrázolhatók (2.8. ábra).



2.8. ábra. Hidrogéntartalmú szén struktúrák ternáris fázisdiagramja [Jacob1993].

A magas sp^3 tartalmú amorf szénstruktúrák tetraéderez amorf szén néven ismertek, (tetrahedral amorphous carbon, ta-C, ill. a hidrogén tartalmúaké ta-C:H). Ezek közül azokra, melyek tulajdonságai hasonlítanak a gyémántéhoz, a gyémántszerű szén, rövidítve DLC (diamond-like carbon) megnevezés használatos. Ezek optikai tilossávja, keménysége és egyéb fizikai tulajdonságai közeli értékeket mutatnak a gyémántéhoz, előállításuk viszont sokkal egyszerűbb. Ennek alapján azokra, a főként sp^2 szénen tartalmazó rétegekre, melyek grafitos tulajdonságokat mutatnak, a DLC analógiájára a GLC (graphite-like carbon) rövidítést alkalmazom.

3. Kísérleti technikák

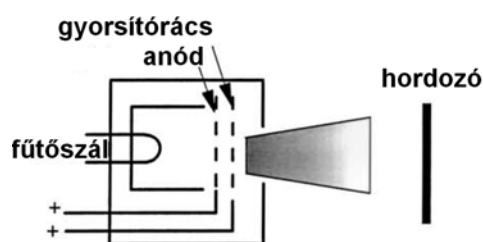
3.1. Szén vékonyréteg előállítási módszerek

A különböző szén struktúrák laboratóriumi előállításának a legnagyobb nehézsége a szén igen magas olvadáspontja (melynek pontos értéke sokáig nem is volt ismert, jelenleg 4000K körüli az elfogadott érték). Egykristály formában ezért igen költséges az előállítása, mind gyémánt, mind grafit módosulatában. Számos esetben viszont megfelelő a rendezetlen szénstruktúra is, mert célszerű előállítással az amorf szén tulajdonságai megközelíthetik a gyémánt vagy grafit tulajdonságait. Amorf szenet magas széntartalmú kiindulási anyag felhasználásával állíthatunk elő. A módszereket, az alkalmazott kölcsönhatások jellegét tekintve, két alapvető csoportba sorolhatjuk. Az egyik csoportba olyan eljárások tartoznak, ahol a szénatomok kiindulási állapota és hordozóra épülés között kémiai reakció is lejátszódik a folyamat során. Ezek a kémiai gőzfázisú leválasztás (CVD, Chemical Vapour Deposition) módszerek. Általában elmondható, hogy a növesztés szinte mindig hidrogén jelenlétében történik, ezért a rétegekre jellemző a szénszerkezetben a hidrogén jelenléte.

A másik a fizikai rétegleválasztás (PVD, Physical Vapour Deposition), ahol a kiindulási anyagot valamilyen energiaközlés (termikus, elektromos, kinetikus) segítségével gőzfázisba viszik, esetleg tovább gyorsítják ill. irányítják, és adott hordozóra választják le. A főbb, szén vékonyrétegek előállítására szolgáló PVD eljárások a következők [Robertson2002]:

Ionnyalábos módszerek

Általában grafit katód plazma porlasztásából, vagy Kaufmann forrásból származó szén ill. szénhidrogén ionokat keltenek a forrás térben. Ezeket nagyfeszültségű gyorsítórács segítségével irányítják a vákuumtérben keresztül a hordozó felé (3.1. ábra).



3.1. ábra. Ionos rétegleválasztás elvi elrendezése.

A nyaláb jelentős, akár 90-98% semleges részecskéket is tartalmazhat. Ezek az ionforrások általában 100-1000eV között igazán hatékonyak. Továbbfejlesztett változatuk a tömegszeparált ionnyalábos leválasztás, mely mágneses szűrés segítségével biztosít szűk töltés/tömeg tartományban ionokat. Hátránya viszont az elérhető alacsony (0,001Å/s) rétegnövekedési sebesség.

Porlasztás

Egyszerűbb esetben egyenáramú vagy rádió frekvenciás Ar plazmával porlasztanak grafit elektródot. Tovább fejlesztett esetben a grafit mögé helyezett mágnesekkel az elektronokat spirális mozgásra készítik, ami növeli a plazma ionizációs fokát, így a porlasztási hozamot. Ez a magnetron porlasztás (3.2. ábra).

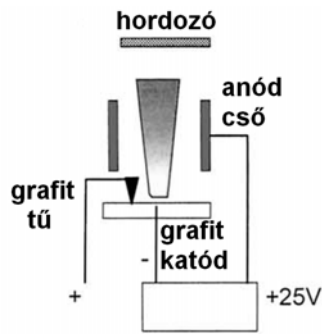


3.2. ábra. Magnetron porlasztás vázlata.

A hordozó mágneses térbe pozícionálásával növesztés alatti Ar^+ ionimplantálás valósítható meg, ami kedvez az sp^3 kötés kialakulásnak. Az ionimplantálás energiáját a mintára adott egyenfeszültséggel lehet szabályozni. Reaktív porlasztás valósítható meg az Ar mellé bejuttatott hidrogén, metán vagy nitrogén segítségével. A hordozó bombázása növesztés közben másodlagos ionforrás alkalmazásával tovább növeli a réteg sűrűségét. A porlasztásos módszerek iparilag is elterjedtek a jó kontrollálhatóság és kedvező kihozatal miatt, bár az itt is jelen levő nagyarányú neutrális részecskék miatt a DLC rétegek minősége elmarad a legjobbakétól.

Katódos ívporlasztás

Alacsony feszültségű, nagy áramú tápegységet kötve egy grafit katódra és egy szén tüelektródra, majd ezeket közelítve egymáshoz ívkisülés idézhető elő (3.3 ábra). A túl megfelelő visszahúzásával egy folytonos, 10^{13} ion/cm³ sűrűségű plazma tartható fenn [McKenzie1996, Fallon1993, Coll1994]. A keletkezett plazmát mágneses tér segítségével irányítják és szűrik, amivel 10-30eV ion energia érhető el. Ez a hordozóra adott egyenfeszültséggel tovább növelhető.

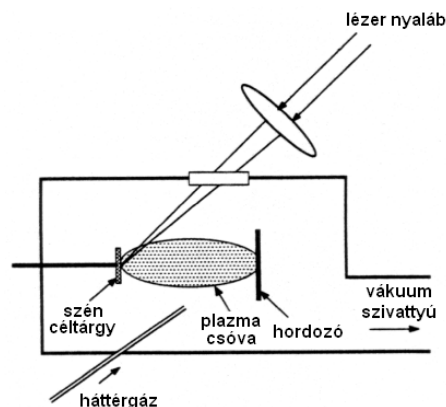


3.3. ábra. Katódos ívporlasztás elvi összeállítása.

A módszer előnye a nagy ionhozamnak köszönhető gyors rétegnövekedés (1nm/s) és alacsony költségek. Továbbá a semleges plazmával szigetelőkre is készíthető vékonyréteg. Hátrány viszont az ív instabilitása és a viszonylag nagy ionenergia szórás.

Impulzus lézeres leválasztás

Az amorf szén mintákat impulzus lézeres leválasztással (pulsed laser deposition, PLD) készítettem, ezért a módszer alapjait [MRS1992, Voevodin1996, Davanloo1990, Merkulov1998, Chisey2003] részletesebben ismertetem. A vákuumban levő kiindulási anyag (céltárgy) fókuszált lézernyaláb hatására olyan hirtelen olvad meg a besugárzott hely környezetében, hogy a hőtágulás következtében kilökődik a felületi rétegből mielőtt lehülhetne. Ez a plazma állapotú részecskehalmoz csapódik le a hordozó felületére (3.4. ábra).



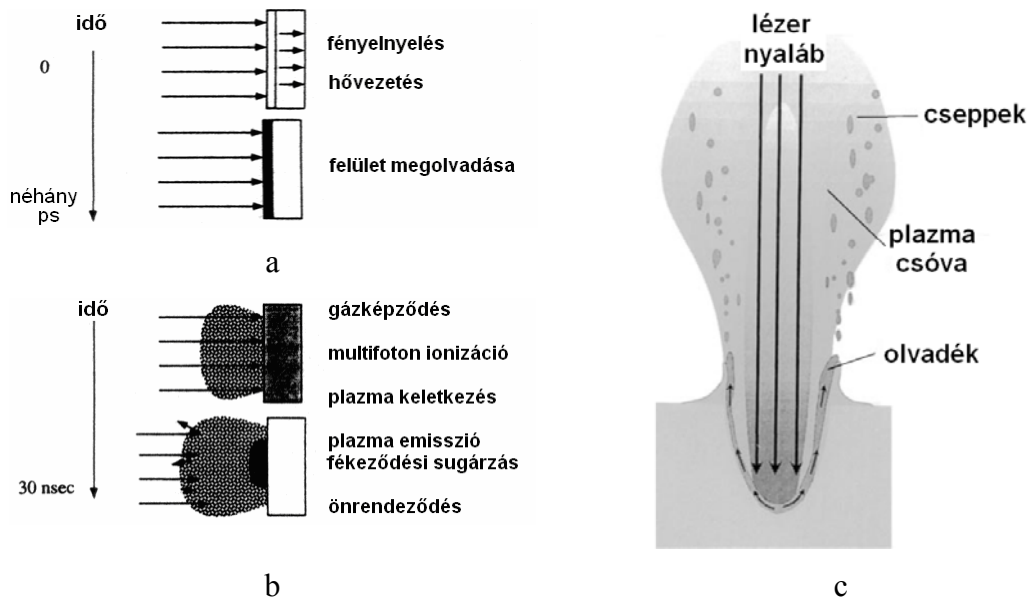
3.4. ábra. PLD módszer sematikus ábrája.

A folyamat lejátszódásához szükséges energia szokásosan $1\text{J}/\text{cm}^2$ nagyságrendű, de természetesen függ a céltárgy anyagától is. Az impulzusok olyan rövidek (10-40ns), hogy csak a besugárzott anyagréteg és a hődiffúzióval kellően fölmelegedett

környezete kerül gőz fázisba. Nem kell tehát olyan szennyeződésekkel számolni, mint más eljárásoknál a párologtató csónak anyagából, vagy a korábbi párologtatások maradékából származó idegen anyag. Eltérő olvadáspontú komponenseket tartalmazó ötvözetek, kompozitok vagy bonyolult oxidok párologtatása is kényelmesen megvalósítható, mert a besugárzott anyagréteg többnyire egységesen kerül a vákuumtérbe, megőrizve a tömbi anyagra jellemző összetételt. Többféle céltárgy egyidejű vagy egymás utáni használata is könnyen kivitelezhető. Ezek az előnyök rendkívül sokoldalú alkalmazást tesznek lehetővé, így a szén vékonyrétegek előállítására terén is széles körben elterjedt ez a módszer. A folyamat megismerésére számos vizsgálatot végeztek, különösen a fény-anyag kölcsönhatás kezdeti időszakára és a vákuumtérbe jutó plazmaállapotú részecskehalmaz viselkedése áll az érdeklődés középpontjában.

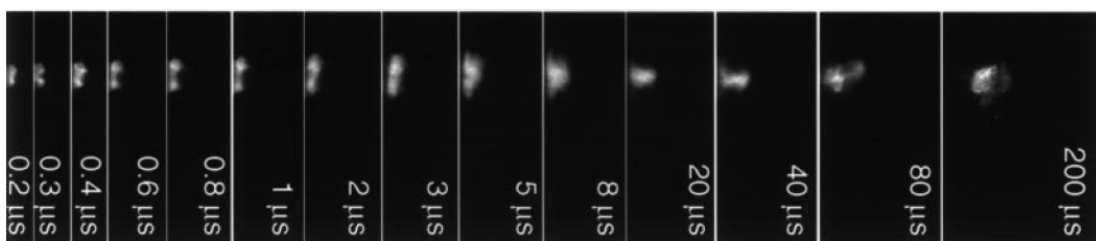
3.2. Lézeres párologtatás folyamata

A szilárd testet besugárzó lézernyaláb elektromágneses energiát hordoz, melyet különböző nemegyensúlyi folyamatok útján átad a céltárgynak [Chan1987, Kelly1997, Wilmott2000]. Első lépésben a lézernyaláb fotonjainak abszorbeálódása zajlik le a céltárgy felületi rétegében, melynek vastagságát az elektromágneses hullám pillanatnyi behatolási mélysége határozza meg. Az energia átadás első sorban különböző elektrongerjesztéseket vált ki, mint plazmongerjesztések, sáv-sáv átmenetek vagy szigetelők esetén excitonok keltése, majd a rácsrezgések formájában termikus energiává alakul. A felmelegedés néhány ps alatt zajlik le, ez idő alatt még jó hővezető képességű anyagban sem tud jelentős hőáramlás kialakulni, így egy saját szilárd anyagával határolt olvadt, majd elpárolgott rész alakul ki a meglőtt helyen (3.5a. ábra). Ez az anyagréteg a hőtágulása következtében megnövekedett nyomása miatt kilökődik a felszínről (3.5c. ábra). A szokásos, ns időtartományú lézerimpulzusoknál ezzel egyidőben tovább folytatódik a lézer fotonjainak abszorpciója (3.5b. ábra), amik már az elpárolgott anyag szabad elektronjaival is kölcsönhatásba lépnek. A fő mechanizmus az ütközéses ionizáció, melynek következtében plazma állapot alakul ki. Így végső soron a felfűtés sebességét az anyagi tulajdonságokon kívül a lézerimpulzus időbeli karakterisztikája határozza meg.



3.5. ábra. Plazmakialakulás lézerimpulzus hatására az olvadék kialakulásának első néhány ps (a) és ns (b) időtartományában, és a kilöködő olvadék (c) sematikus képe [Foltyn1990].

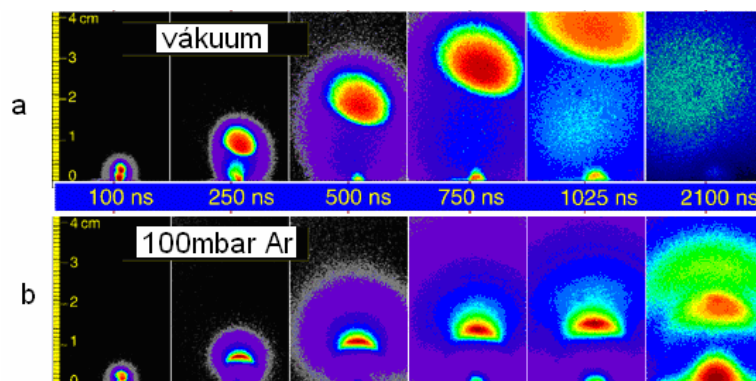
Ez nagymértékben befolyásolja a plazma kilökődési dinamikáját, amit a továbbiakban az esetlegesen jelen levő háttérgáz, és a plazma belső nyomása határoz meg. A kezdeti, környezeténél sűrűbb plazma hirtelen tágulni kezd. Mikor a belső nyomása eléri a háttérgáz nyomását, a tágulás mértéke csökken, de a részecskék tehetetlensége miatt csak később szűnik meg. Ekkor viszont már a háttérgáz nyomása haladja meg a plazma belső nyomását, ezért összehúzódás következik. Így egyfajta oszcillációs mozgás alakul ki. Ez követhető nyomon a 3.6. ábrán Ni és Co tartalmú szén forrásból származó plazma stroboszkópos felvételén.



3.6. ábra. C/Ni/Co forrásból származó plazma emisszió ICCD-s felvétele. Megfigyelhető az oszcilláló plazma fókuszálódása 20μs után [Puretzky2000].

Kilökődéskor a táguló olvadékot az azt határoló szilárd felületre merőleges erőhatások is érik, ami a plazmában belső mozgásokat kelt. A plazma külső része viszont súrlódással fékeződik a háttérgáz atomjain, ami egyfajta önfókuszáláshoz vezet (3.6. ábra 20μs után).

További jelenség, hogy a plazma és háttérgáz is keveredik, ami lökeshullámokat kelt a vákuumkamra terében, fűti a háttérgázt stb. Pirolitikus grafitból származó plazma vákuumbeli és 100mbar Ar háttérgázban megfigyelt időfejlődését mutatja a 3.7. sorozatábra.



3.7. ábra. Pirolitikus grafit forrásból származó plazma emisszió sorozat felvétele vákuumban (a) és 100mbar Ar háttérgázban (b). A színskála vörös felé a nagyobb, kék felé a kisebb plazmasűrűségnek felel meg [Puretzy1998].

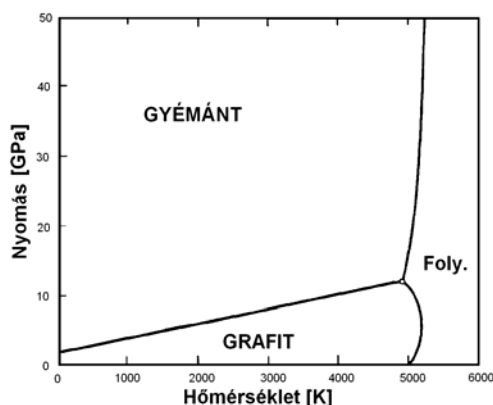
Vákuumban (3.7a. ábra) a DLC jelleg kialakításában szerepet játszó, gyorsan terjedő nagyenergiás szén ionok dominálnak a plazmában, míg a lassabb ionok és klaszterek halványabban láthatók. 100mbar Ar háttérgázban (3.7.b. ábra) az ütközések lelassítják a részecskéket és gátolják a plazma tágulását, aminek következtében nagyobb szén klaszterek, akár fullerén struktúrák alakulhatnak ki. A plazma önfokuszálása itt is megfigyelhető, ami kísérleti szemszögből nézve igen kedvező.

Ezek a mechanizmusok alapvetően befolyásolják a leválasztott réteg összetételét, mikrostruktúráját [Szörényi2003]. Továbbá a plazmában összetapadt atomcsoportok, klaszterek is jelen vannak az ionizált részecskék mellett. Ezek különböző módszerekkel, mint pl. rövidebb lézerpulzus segítségével [Csákó2006], inverz leválasztással [Szörényi2005, Égerházi2006], target pörgetéssel [Hopp2002], vagy a hordozó speciális elhelyezésével [Szörényi2004] elkülöníthetők a plazmától, így azok hatása csökkenthető.

3.3. Rétegepítési mechanizmus folyamata

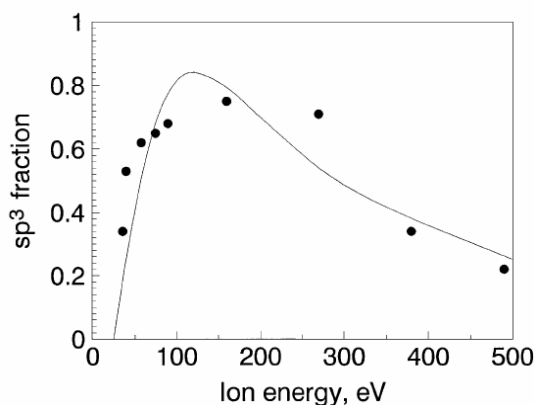
Különböző szén struktúrák kialakulása a természetben is megfigyelhető. A földkéreg mozgásai és erőhatásai során kvázi-egyensúlyi helyzetben történik a szerkezet kialakulása. Jellemző az egyenletes hőmérséklet- és nyomás-eloszlás, ezért nagy, makroszkopikus méretekben is kialakulhat kristályos rend. Laboratóriumi körülmények között is előállítható hasonló módon mesterséges gyémánt kristály,

azonban a szén Berman - Simon fázisdiagramja (3.8. ábra) alapján látható magas nyomást és magas hőmérsékletet (HPHT) igen költséges, és gyakran nem is kívánatos megvalósítani.



3.8. ábra. A kristályos szén Berman - Simon fázisdiagramja [Bundy1996].

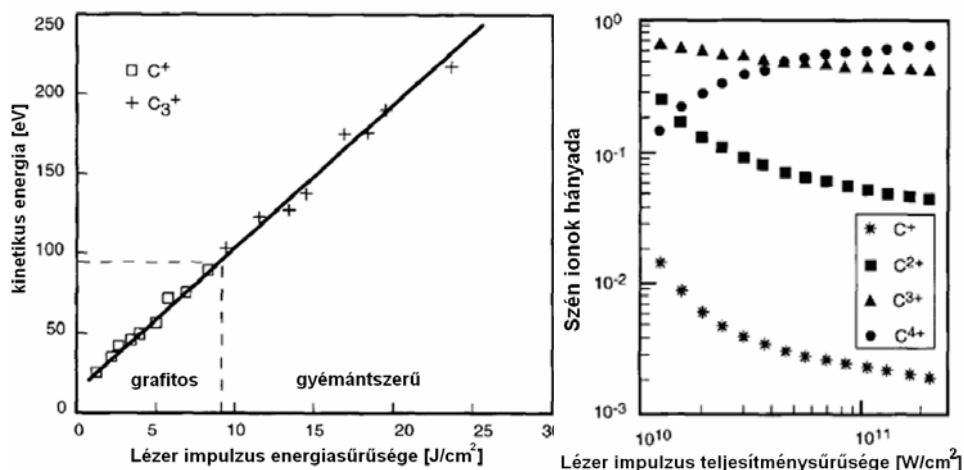
Nemegyensúlyi módszereket alkalmazva nagyenergiájú ionokat, atomokat ütköztetünk a hordozóra, melyek gyorsan, lokálisan vesztik el mozgási energiájukat, így atomi szinten áll elő a kívánt „nyomás - hőmérséklet” érték. A kialakult szerkezetet nemegyensúlyi folyamatok határozzák meg. Ezen folyamatok igen erős ionenergia függést mutatnak (3.9. ábra), ezért a réteg minőségét rendkívül erősen befolyásolja a felületre érkező ionok energiaszórása is.



3.9. ábra. Modelltől számolt (-) és ta-C:H esetén mért (•) sp³ tartalom összehasonlítása [Fallon1993].

Az egyes rétegnövesztési eljárások esetén különböző módszerekkel igyekeznek ezt az energiaszórást csökkenteni. Ezek többnyire csak az ionfluxus jelentős csökkenése árán valósíthatók meg, ami a rétegnövekedési sebesség csökkenésével jár. A PLD módszer esetén a vákuumtérbe lökődő plazmában a részecskék energiaszórása (megfelelő körülményeket biztosítva) kedvezően alacsony, így jól kézben tartható a

rétegnövesztési folyamat. Szén esetén a részecskék kinetikus energiáját a lézerrimpulzusban közölt energia-sűrűség határozza meg (3.10. ábra) [Müller1993].

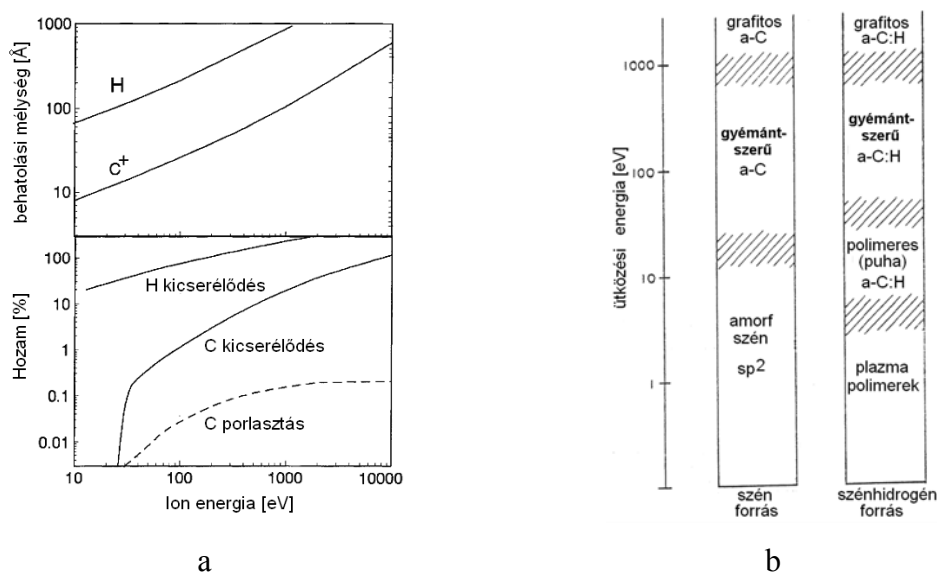


3.10. ábra. C^+ és C^{3+} ionok átlagos kinetikus energiája és a kialakult réteg jellege a lézerrimpulzus energiasűrűségének függvényében [Stevefelt1991].

Az sp^2 és sp^3 állapotok közötti energia különbség igen kicsi, mindössze $0,03eV$, a két állapot közötti aktiválási energia viszont meglehetősen nagy, $7,2 eV$. Ezért a már kialakult rétegszerkezet, akár grafitos, akár gyémántos jellegű, igen stabil marad a kialakult rétegben. A növekedés során azonban a felület alá jutó ionok és atomok képesek a már kialakult szerkezet megváltoztatására. Egyrészt elegendő mozgási energiával rendelkezhetnek a fázisátalakuláshoz szükséges aktiválási energia leküzdéséhez, másrészt jelenlétükkel lokális sűrűsnövekedést okoznak. A folyamat leírására elméleti modellek és szimulációk szolgálnak, melyek közül jelenleg a szubplantációs modell [Davis1993, Robertson1993, Robertson1994, Robertson1997, Robertson2002] számít leginkább elfogadottnak. Ez a legfeljebb $1000eV$ energiával érkező ionok sekély implantációját feltételezi. Ebben a tartományban a részecskék főként rugalmatlan ütközésekkel veszítik el az energiájukat. Maga a fékeződési folyamat három fő részre osztható:

- 1. ütközési folyamat**, ami a beérkező ion és a rétegben lévő atom közötti ütközést írja le, nagyságrendileg $10^{-13}s$ időtartamú.
- 2. termalizációs folyamat**, a beérkezett ion összes mozgási energiájának megfelelő termikus energia tömbi anyagra jellemző diffúziója, nagyságrendileg $10^{-12}s$ időtartamú.
- 3. relaxáció**, ahol a keletkezett hő hatására a termikusan aktivált atomok diffúzióval visszajuthatnak a felszínre, stabil sp^2 állapotba. Nagyságrendileg $10^{-10}s$ alatt játszódik le.

A modell egymástól független kétrészecskes ütközések sorozatának tekinti a fékeződési folyamatot. Az ún. behatolási energia alatt a beérkező ionok vagy atomok a felületre tapadnak, és ott alakítanak ki kötéseket a többi atommal. Az ennél nagyobb energiával érkező ionok vagy atomok képesek bejutni a felszín alá. A szén esetén ez az energia kb. 32eV, ami egyrészt a felületi kötési energiából (7.4eV), másrészt abból a kimozdítási energiából (25eV) áll, ami szükséges a beérkező szénatom számára, hogy a kötött állapotban levő szénatomot intersticiális helyzetbe juttassa, és a helyét elfoglalhassa. Az ion felület alá jutásával kialakult lokális sűrűség növekedés az ezt követő kötésátrendeződéskor az sp^3 állapot kialakulásának kedvez. 1000eV ionenergia felett a többszörös ütközéseket is figyelembe kell venni [Hofsass1997]. Ez a réteg felmelegítésével relaxációhoz vezet, ami a sűrűség kiegyenlítődését és ezzel az sp^3 kötések számának csökkenését okozza. Ezzel párhuzamosan porlódik is a szénréteg, ami a beérkező ionok és atomok energiájának növekedésével fokozódik (3.11a. ábra).



3.11. ábra. Beérkező H és C ionok rétegbe jutása és rétegporlasztó hatása az ionenergia függvényében (a) és a különböző ionenergiákkal kialakított ismert szénmódosulatok (b) [Lifshitz1994].

Az alacsony energiás szakaszt a behatolási valószínűség, míg a magas energiás szakaszt a relaxációs folyamat határozza meg. Maximális sp^3 arány 100eV közelében érhető el, ami más módszerrel előállított szénrétegeknél is megfigyelhető. Ezt összegzi a 3.11b. ábra [Robertson1991], ahol a kialakult szénréteg jellege látható a felületre érkező szénionok becsapódási energiájának függvényében.

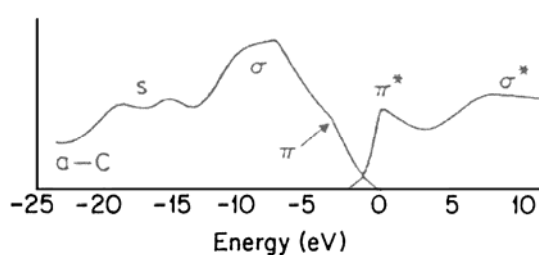
Ezek az elméleti és kísérleti eredmények lényegében homogén méret és szén-ionenergia eloszlású részecskefluxus esetén érvényesek, de irányadónak tekinthetők összetettebb folyamatú rétegnövesztés esetére is.

Megjegyzendő, hogy más mechanizmusok is felléphetnek rétegnövekedés közben, mint pl. a preferenciális maródás [Boutard1988, Moller1993, Moller1995, Koppers1995, Mantzaris1996, Jacob1996, Perrin1998, Keudell1996, Keudell1997, Kessels1998, Hopf2000, Keudell2001a, Keudell2001b], ami a CVD növesztés során jelen levő atomos hidrogén hatásának köszönhető. Ebben az esetben az sp^2 és sp^3 helyek eltérő maradási sebességét tételezik fel, amit a grafit kötéseik anizotrópiája is befolyásol, ezért az sp^2 kötésállapotú helyek gyorsabban maródnak el a felszínről, mint az sp^3 kötésállapotú helyek.

3.4. Amorf szén szerkezete, a klaszter modell

A legegyszerűbb, hármas és négyes koordinációjú szénatomok véletlenszerű hálózatának [Craig1985] tekintett modell számos problémát vetett fel. Ezt hamarosan felváltotta, egy nemkristályos kétfázisú (sp^2 és sp^3 szén) szerkezet képe [McKenzie1983], amit továbbfejlesztve született meg a klasztermodell [Robertson1986]. Ez a szerkezet mellett értelmezni tudja az amorf szén fontosabb tulajdonságait is. Ez alapvetően a szerves molekulák kötéseire alkalmazott Hückel közelítés alkalmazása amorf szénre, ami lehetővé teszi az ortogonális σ és a π kötések elkülönült kezelését. A számítások alapján az sp^2 állapotú szénatomok igyekeznek π kötéseiket egymással párhuzamosan kialakítani, mely a véletlen szerű elhelyezkedéshez képest a sík, hatos gyűrűből álló szigetes, vagy más néven klaszteres elrendeződésnek kedvez. Ezek sp^3 kötésállapotú tetraéderes mátrixba ágyazódnak.

Az amorf szénben a betöltött σ kötések energiája a mélyen fekvő vegyérték sáv állapotoknak felel meg, míg fölötte a betöltött π állapotok helyezkednek el (3.12. ábra).



3.12. ábra. Amorf szén elektronállapot sűrűsége [Fink1984].

A betöltetlen π^* pályák energiája pedig σ^* pályáké alatt található, így a $\pi - \pi^*$ átmenetek energiája határozza meg a tilossávot, ezáltal az optikai és elektromos tulajdonságokat. A tilossáv szélessége a klasztermérettel fordítottan arányos [Robertson2002]. A mechanikai tulajdonságokért viszont az sp^3 szénatomok alkotta váz a felelős.

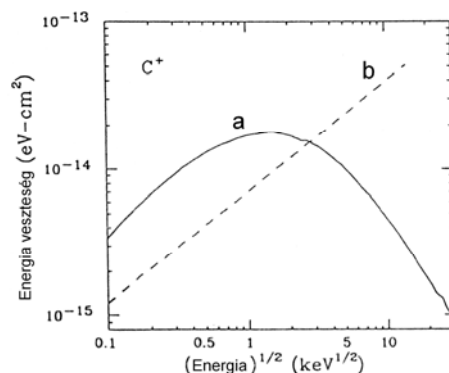
A hidrogén tartalmú amorf szén szerkezetének további finomítását molekuladinamikai számítások segítették elő. Ezek a $\pi - \pi$ kölcsönhatások figyelembe vételével [Brenner1990] arra az eredményre vezettek, hogy a szerkezetben sp^3 hármas- és négyes gyűrűk alakulnak ki, valamint az sp^2 atomok gyűrűk helyett inkább olefines láncokba klaszteresednek [Jungnickel1994, Frauenheim1993], melyet neutrondiffrakciós eredmények is igazolnak [Walters1994]. A számítások azt is kimutatták, hogy a kötések torzulása nagymértékben befolyásolja a tilossáv szélességét. Így a klaszterekben a hatos gyűrűk mellett láncok is kialakulnak.

3.5. Rétegszerkezet módosítása ionimplantálással

Az amorf szén rétegek szerkezete az előállítási körülményeken túl utólagos ionbombázással ill. ionimplantálással is befolyásolható. Ez a néhány évtizedes múlta visszatekintő különleges nemegyensúlyi technika mára már bevált és nélkülözhetetlen eszköze lett a félvezető technológiának. Alkalmazása ezért az újszerű, különleges tulajdonságú amorf szén szerkezetek kialakítására igen kecsegtető. Segítségével olyan metastabil szerkezetek alakíthatók ki, melyek hagyományos, kvázi-egyensúlyi technikákkal nem hozhatóak létre.

3.5.1. Ionimplantáció modellje

Az ionimplantáció során elektrosztatikus mezővel gyorsított ionizált atomokat vagy molekulákat irányítunk a céltárgy (target) felületére. A gyorsító feszültség a pár ezer elektronvolttól (keV) a pár millió elektronvoltig (MeV) terjed. A felgyorsított ionok többsége behatol a céltárgy belsejébe, ahol a Coulomb erők hatására elveszítik energiájukat. Kétféle mechanizmus lehetséges [Gyulai1992], melyek a pillanatnyi ionenergiáktól függenek. Ezek arányát mutatja szén target szén ionokkal történő önimplantálása esetén a 3.13. ábra.



3.13. ábra. C^+ ionok rugalmas (a) és rugalmatlan (b) energiaveszteség változása szén céltárgyban az ion energiájának függvényében [Compagnini1994].

100keV-1MeV pillanatnyi ionenergiáknál az **elektromos fékezés** jellemző, melyben az ionok rugalmatlan ütközések (elektron- ill. fotongerjesztés) sorozatával veszítik az energiájukat, ami rácspolarizációt és ponthibákat kelt. Az elektromos fékezés során a pozitív töltésű ion leszakítja a céltárgy atomjainak külső elektronjait és ezzel energiája csak néhány eV-al csökken. A céltárgy atomjai nem mozdulnak el helyükről, mivel a belőtt ionok nem adják át impulzusukat. Ez azt jelenti, hogy a nagy energiájú ionok a céltárgy felszínén könnyedén, rombolás nélkül hatolnak keresztül.

100keV ionenergia alatt a **nukleáris fékezés** dominál. Nevével ellentétben nem az atommagok ütközése, hanem az ionok impulzus átadása zajlik le. Az ionok rugalmas ütközés jellegű Coulomb taszítással veszítik el az energiájukat, melynek során - tömegük, energiájuk és a tárgy atomtömegének függvényében (3.14. ábra) - kilökhetik a céltárgy atomjait, így kiterjedt rácshibákat okoznak.



3.14. ábra. A céltárgy atomjainál könnyebb (a) és nehezebb (b) implantáló ionok fékezésének szemléltetése [Ryssel1986].

Szén esetében egy ilyen kilökéshez minimálisan 25-30eV „kritikus energia” szükséges. Az ezt meghaladó energiával kilökött atom további kilökődéseket okozhat, és így tovább. Az ütközések ilyen sorozatával (kaszád) pl. egy 40keV energiájú ion kb. 3000 Si atomot képes kimozdítani rácshelyéről. A pillanatnyi energiák

természetesen az ütközések során folyamatosan csökkennek, így nem azonosak az implantáló ionenergiával. Megjegyzendő továbbá, hogy a kaszkádban a primer ioniránnyal ellentétesen mozgó ion is lehetséges, hiszen az impulzusok a teljes kaszkádra átlagolódnak. Így a felület közeléből rácscsatornák porlóhatnak ki a céltárgyból.

A folyamat időbeli lezajlására Doppler effektus mérésekből az adódott, hogy a besugárzó primer ion 10^{-14} s alatt veszíti el energiája nagy részét, 10^{-13} s végére alakul ki az ún. gyors kaszkád, ami egy erősen gerjesztett állapot. Nagyjából az első ps végére kiegyenlítődik a besugárzott anyag elektron- és rácshőmérséklete, innentől már csak termikus folyamatok zajlanak le.

3.5.2. implantált atomok eloszlása

Mivel a kaszkádok jellemző átmérője MeV ionenergiáig gyémánt esetében 10nm nagyságrendű [Compagnini1994], így az időskála ismeretében közöttük megfelelő dózissal térbeli és időbeli átfedések alakulhatnak ki. Ilyenkor már nem tekinthetők egymástól függetlennek az egyes implantáló ionokat fékező folyamatok, ezért számos közelítő eljárást dolgoztak ki az eredmény pontos leírására [Ryssel1986].

A legegyszerűbb esetben amorf céltárgyba hatol az implantáló ion. Szabályos belső rend hiányában az implantáció hatáskeresztmetszetének irányfüggetlen meghatározása és az amorfságból következő egyéb egyszerűsítési lehetőségek megkönnyítik jelenségek leírását. Első közelítésben a koncentráció Gauss-eloszlást mutat a mélység függvényében, így jellemezhető egy átlagos mélységgel (R_p) és egy szórással.

Szabályos kristályszerkezetű a céltárgy esetén azonban fellép az ún. csatorna effektus: Bizonyos kristálytani irányokban a belőtt ionok kevesebb akadályba ütköznek, így nagyobb a behatolási mélységük. Az ilyen irányok a csatornák, a jelenség pedig a csatorna-effektus. A csatorna-effektus olyan nagymértékben szögfüggő, hogy a csatorna irányától 1-2 fokkal eltérő belövési irány esetében már nagy esést mutat a behatolási mélység mértéke, a koncentrációprofil erős irányfüggést mutat. A rácspontokból kilökött atomok helyén pontszerű rácshibák keletkeznek (Frenkel-hibák). A rácspontból kilökött atom helyén maradó "lyuk" a vakancia, a rácspontok közé ékelődött atom az interstíciós atom. A pontszerű rácshibák felhalmozódása diszlokációk kialakulásához vezet, melyek először diszlokációvonalak, majd később diszlokáció-hurkok formájában jelentkeznek. Egy bizonyos

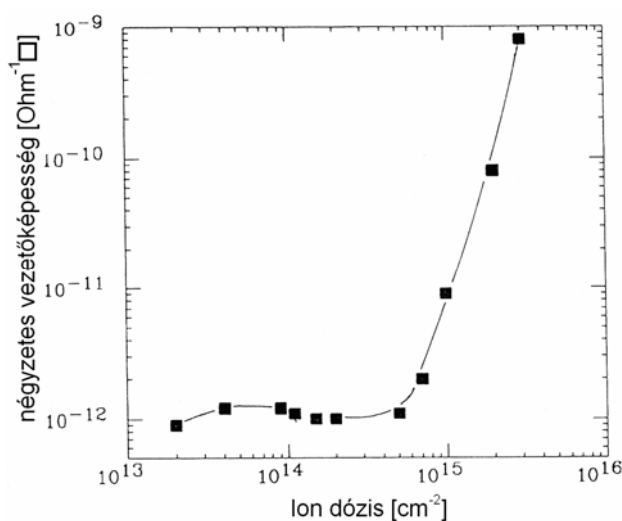
rácshibasűrűség felett az anyag elveszíti kristályos jellegét, amorfá válik. Ez az amorfizáció az ionimplantáció során először csak egy rétegben jelentkezik, majd további implantáció hatására a teljes felszíni rétegre kiterjed.

A hibahelyek térbeli eloszlása természetesen összefüggésben van az implantált atomok behatolási profiljával. Az R_p maximális koncentráció mélységének mintegy 80% vakanciákban dús, míg beljebb egészen $2R_p$ mélységig rácsközi atomokban dús eloszlás jellemző, amit az implantáló ionok irányítottsága okoz.

3.5.3. Amorf szén implantálása

Összetettebb az implantálás folyamata amorf szén esetén. Mint a 3.4 rétegszerkezetről szóló fejezetben látható, a szerkezetet gyémántszerű tetraédes mátrixba ágyazódó sp^2 kötésű, párhuzamos π pályákkal rendeződő klaszterek jellemzik. Előfordulnak továbbá különböző gyűrűs és láncos rendeződések is. Ezen fázisok fizikai, kémiai állandói, így implantálási tulajdonságaik is gyökeresen eltérnek egymástól. A folyamatok leírására a tiszta gyémántra és a tiszta grafitra kapott eredmények kombinációját lehet használni [Dresselhaus1992b, Prins1991].

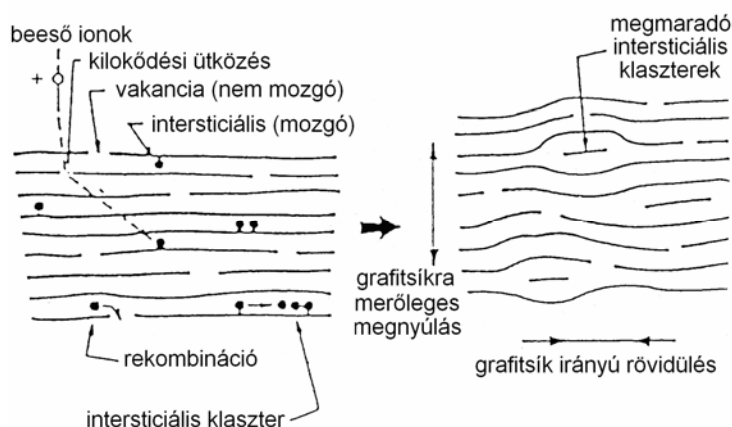
Gyémánt implantációja: A szilíciumnál megismert amorfizáció mellett, nagy dózisok (10^{15} ion/cm²) esetén grafitizálódás is végbe megy (3.15. ábra).



3.15. ábra. Gyémánt négyzetes vezetőképességének változása 40keV Ar ionimplantálás hatására. 10^{15} ion/cm² felett ugrásszerű növekedés, grafitizálódás játszódik le [Compagnini1994].

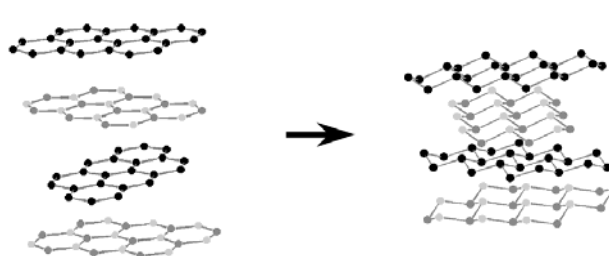
Míg az első folyamatot az elektromos fékeződéskor keletkező hő, a másodikat a nukleáris ütközések indukálják.

A **grafit implantációja** erős eltérést mutat anizotróp tulajdonságai miatt. A síkjaiban elhelyezkedő σ kötései erősebbek a gyémánténál, 0,142nm kötéshosszal, míg a síkok között a gyengébb π kötések 0,335nm távolságot alakítanak ki. A síkokban a hibakeltés valószínűsége a gyémántnál tapasztaltnál is alacsonyabb, az inplantált ion fékeződése ezért a síkok között történik, és erős csatorna hatást mutat [Heggie1992]. Kis dózisosokra a síkokban diffúzióra képes intersticiális hibák megjelenése a jellemző, míg nagyobb dózisonál vakanciák is megjelennek. Ezek klaszteresedéshez és végső soron a síkok deformálódásához vezetnek (3.16. ábra).



3.16. ábra. Grafit önimplantálásakor a síkok között keletkező hibák és általuk okozott deformációk szemléletes képe [Compagnini1994].

Az implantált grafitban a síkok távolodása figyelhető meg az eredeti 0,335nm-hez képest és akár az egyes síkok darabjainak egymástól való elszakadása is előfordulhat. Ezzel a három dimenziós grafit struktúra a két dimenziós grafén szerkezet irányában módosul. Az így függetlenedő grafit sík darabok egymáshoz képest eltolódva és elfordulva ún. turbosztrikus szerkezetet alakítanak ki (3.17. ábra).



3.17. ábra. Az egymástól elkülönülő, és elforduló grafit sík darabokból kialakuló turbosztrikus szerkezet [Solozhenko 2005].

Az így létrejött szerkezetben még az eredetitől ilyen nagymértékű változás ellenére sem jellemző az sp^3 kötések kialakulása.

4. Vizsgálati módszerek

Ebben a fejezetben azokat a vizsgálati módszereket ismertetem, melyeket munkám során felhasználtam. Az amorf szén rétegek vizsgálatokor elsősorban a különböző sp^2 és sp^3 szén kötések arányának és eloszlásának jellemzése a fő cél. Erre elsődlegesen az elektronspektroszkópiát, ezen belül is a reflektált elektron energiaveszteségi spektroszkópia módszerét alkalmaztam, ezért ez alaposabb bemutatásra kerül. Lényeges, és szén esetén nélkülözhetetlen információkhoz jutottam Raman szórás vizsgálatokból, ezért – bár a méréseket nem magam végeztem – a módszert szintén bővebben részletezem. A felhasznált további vizsgálatoknak csak az eredmények értelmezéséhez szükséges alapvető ismertetésére szorítokozom.

4.1. Elektronspektroszkópia

Az elektronspektroszkópia megnevezés azon módszereket foglalja magába, melyek elektronok analizálásával vizsgálja az anyag összetételét és összetevői kémiai állapotát. Az elektronok mintán kívüli zavartalan transzportja érdekében a méréseket ultra nagy vákuumban ($<10^{-8}$ Pa) kell végezni. Továbbá, különös gondossággal kell eljárni a mintakészítéssel és a felület tisztításával kapcsolatban, mivel hasznos információt csak az elektronok átlagos szabad úthossza (IMFP, inelastic mean free path) [Powell1999] nagyságrendjébe eső vékony felületi tartományból kaphatunk.

4.1.1. Elméleti alapok

Az elektronok kölcsönhatása a tömbi anyag elektronrendszerével szoros kapcsolatban áll az anyag optikai tulajdonságaival, ahol az elektromágneses hullám hasonló energiával gerjeszti az anyag elektronrendszerét, mint ami az elektronveszteség során kerül átadásra. A spektrumok értelmezéséhez ezért optikai mérésekkel összehasonlítható dielektromos leírást használom.

Egy szilárdtest optikai viselkedését a komplex dielektromos állandó írja le:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = (n + i\chi)^2 \quad (1)$$

$$\varepsilon_1 = n^2 - \chi^2, \quad \varepsilon_2 = 2n\chi \quad (2)$$

ahol n a törésmutató, χ az extinkciós koefficiens.

A mintában történő $\hbar\omega$ térfogati energiaveszteség (W_v) valószínűségét megkaphatjuk a Maxwell-egyenletek segítségével [Geiger1968], Θ szórásszögben:

$$W_v(\eta\omega, \Theta) = \left(\frac{e}{\pi\eta v_0}\right)^2 D \frac{1}{\Theta^2 + \left(\frac{\eta\omega}{2E_0}\right)^2} \text{Im} \frac{-1}{\varepsilon(\omega, \mathbf{k})}, \quad k^2 = k_0^2 \left(\Theta^2 + \left(\frac{\eta\omega}{2E_0}\right)^2 \right), \quad (3)$$

ahol D a minta vastagsága, v_0 és E_0 a primer elektronok sebessége ill. energiája, e az elemi töltés, \mathbf{k} az elektron impulzusváltozása, mely a Θ szórásszöggel is kifejezhető. Ez az energiaveszteségi formula lényegében az utolsó tag függvénye, ami a reciproknak permittivitás képzetes része:

$$\text{Im} \left(-\frac{1}{\varepsilon} \right) = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} \quad (4)$$

ezért ezt energiaveszteségi függvénynek szokás nevezni.

A szóródó elektron és a szilárdtest elektronjai között az energia és impulzus átadás szempontjából kétféle kölcsönhatás különböztethető meg. A rugalmatlan szórásokat a delokalizált elektronállapotok, a nagyjából 500eV-ot meghaladó rugalmas szóródásokat pedig az atommag árnyékolt potenciálja határozza meg.

Rugalmatlan elektronszórás

A szilárd testben mozgó elektronok az elektronrendszer különböző gerjesztéseivel veszítenek energiájukból és változtatják meg impulzusukat. Ezen rugalmatlan kölcsönhatások gyakorlatilag a külső elektronhajak elektronjain történő szóródásból adódnak ami 100eV alatti veszteségekkel jár. Ezek a gerjesztési folyamatok szerint a következők:

1. Plazmon gerjesztések: a vegyérték elektronok egymással és a belótt elektronnal az elektrosztatikus erők hatására csatolt oszcillátorként viselkednek. Gyenge csillapításoknál, kvázi-szabad elektrongázként leírva viselkedésüket megállapítható, hogy a belótt elektron a végtelen kiterjedésűnek tekintett rendszer elektromos terének egy Fourier komponensét ω körfrekvenciával gerjeszti, mely az elektrongáz N sűrűségével és az elektronok m effektív tömegével a következő összefüggést adja:

$$\omega = \left(\frac{4\pi N e^2}{m} \right)^{1/2} \quad (5)$$

Ez egy $\hbar\omega$ energiájú virtuális részecske a térfogati plazmon gerjesztésének feleltethető meg. Ezzel egyidőben az elektron egy $\mathbf{p}=\hbar\mathbf{k}$ impulzust is átad a szilárd testnek. Különböző $\varepsilon^{(1)}$, $\varepsilon^{(2)}$ dielekromos állandójú határfelületek mentén is létre jön hasonló

kollektív rezgés, a felületi plazmon, melyre az $\epsilon^{(1)} = -\epsilon^{(2)}$ feltétel teljesül. Ezek $\hbar\omega_s^{(1,2)}$ energiája a $\hbar\omega_v^{(1)}$ és $\hbar\omega_v^{(2)}$ térfogati plazmonok energiájával felírva:

$$\eta\omega_s^{(1,2)} = \left(\frac{(\eta\omega_v^{(1)})^2 + (\eta\omega_v^{(2)})^2}{2} \right)^{1/2} \quad (6)$$

adódik, ami vákuumban levő tiszta felület esetén:

$$\eta\omega_s = \eta\omega_v / \sqrt{2} \quad (7)$$

összefüggést adja.

Amorf szén esetén a plazmafrequencia pontos mérésével következtetni lehet a mintában levő sp^2/sp^3 kötésarányra. Ennek alapja a minta sűrűségének meghatározása, ami a kváziszabad-elektron modell szerint [Egerton1986]:

$$E_{p0} = \hbar \left(\frac{Ne^2}{\epsilon_0 m} \right)^{1/2} \quad (8)$$

ahol N_e a vegyérték elektronok sűrűsége, m az elektron effektív tömege ϵ_0 a dielektromos állandó. Kihasználva a grafit (sp^2) és gyémánt (sp^3) sűrűségének jelentős eltérését (2,267 ill. 3,515g/cm³) az sp^2/sp^3 arány meghatározható. Pontosabb eredmény érdekében figyelembe kell venni a gyémánt telített kötéseit is, így a minta sp^3 kötéstartalma [Ferrari2000a]:

$$N_{sp^3}[\%] = \frac{\rho[\text{g/cm}^3] - 1.92}{0.0137} \quad (9)$$

2. Egyelektron gerjesztés során a belőtt elektron energiáját közvetlenül egy másik elektron veszi át plazmon gerjesztés nélkül. Ez akár az atom belső elektronhéján levő elektron gerjesztés is lehet, ami a röntgen sugárzás energiatartományába esik (néhány 100eV-tól néhányszor 10keV-ig). Ez igen fontos karakterisztikus információt szolgáltat a szilárdtest atomjairól ill. azok kötésállapotáról is.

3. Exciton gerjesztésről beszélünk, mikor félvezetők és szigetelők esetén a vegyérték elektronok a vezetési sáv alja alatti Rydberg típusú állapot sorozatba gerjesztődnek. Az E_x energiavesztés ekkor:

$$E_x = E_g - \frac{E_b}{n^2}, \quad (10)$$

ahol E_g a tilossáv szélesség, E_b az exciton kötési energiája és n egy egész szám. Gyengén kötött ($E_b < 1\text{eV}$) esetben az atomi távolságoknál kevésbé lokalizált Wannier (vagy Mott) excitonok, erősen kötött ($E_b > \text{több eV}$) esetben egy atomra lokalizált

Frenkel excitonok különböztethetők meg. Ez utóbbiak atomról-atomra ugorva mozoghatnak (hopping mechanizmus).

4. Sugárzási veszteség lép fel, amikor az elektron gyorsabban halad a közegre vonatkozó fénysebességnél (Cserenkov sugárzás). Ez előfordulhat szigetelők esetén 50keV elektron energia felett 10eV-nál kevesebb energiaveszteségeknél. Ez 0,1mszögterületben okoz elektronszórás, így nem különül el az előre szóródástól.

Rugalmas elektronszórás

Rugalmas szórás a bombázó elektronok és az atommagok között jön létre. A rugalmas szórás során az elektron energiájának az atommag visszalökődése miatti megváltozása (az ún. recoil effektus) meglehetősen kicsi, mivel a magok tömege legalább kétezerszer nagyobb az elektronokénál. Ha a hőmozgást végző szóró atomokat Maxwell-Boltzmann sebesség eloszlású szabad atomoknak tekintjük (fonon szórás), akkor a recoil eltolódás által leírt energiahelyzet körüli Gauss energia-eloszlást kapunk (Doppler effektus).

Összehasonlítás az optikai adatokkal

Egy belőtt elektron a szilárd testben többször is gerjeszthet. Az egyes szórási eseményeket függetlennek tekintve az n-szeres szórás P_n valószínűségét a Poisson-eloszlás adja meg:

$$P_n = \frac{1}{n!} \left(\frac{D}{\lambda} \right)^n \exp\left(-\frac{D}{\lambda} \right), \quad (11)$$

ahol λ az elektron két kölcsönhatás közötti átlagos szabad úthossza. Ezért, a mért elektron energiaveszteségek csak a többszörös szórások járulékaiknak eltávolítása után hasonlíthatók össze az optikai adatokkal. Erre különböző dekonvolúciós megoldások léteznek, melyek lehetővé teszik az eredmények számítógépes feldolgozását.

Az energiaveszteség valós része az egyszeres szórásokra meghatározott (4) veszteségi függvény és a (12) (13) Kramers-Kronig relációkkal határozható meg,

$$\varepsilon_1(E) = 1 + \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \frac{\varepsilon_2(E') dE'}{E - E'} \quad (12)$$

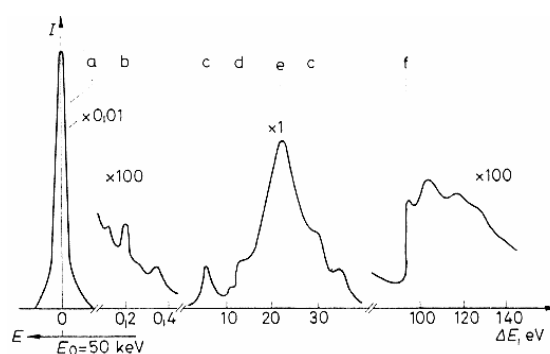
$$\varepsilon_2(E) = \frac{(2\pi e^2)^2}{N} \int_0^\infty R^2(E) N_v(E') N_c(E + E') dE' \quad (13)$$

ahol N az atomsűrűség, N_v és N_c a vegyértéksáv és a vezetési sáv állapotsűrűség függvénye, $R(E)$ a dipóltávolság mátrixelem, ami lényegében energia-független.

A lényegi különbség az elektronnal vagy fotonnal történő kölcsönhatáskor az átadott impulzus mértéke. Fény esetén ez elhanyagolhatóan kicsi, kristályos anyagban csak olyan gerjesztések jöhetnek létre, amelyek Brillouin zóna közepén játszódnak le. Elektrongerjesztéskor viszont az elektron $\hbar\mathbf{k}$ impulzust ad át, amivel a teljes Brillouin zóna gerjeszthető. Elegendően kis gyűjtési szögű elektronvesztési spektrum viszont közvetlenül összehasonlítható az optikai mérések eredményeivel. Ebből a szempontból a plazmon vesztési szakasz ($<20\text{eV}$) a legérdekesebb. Ez a látható és ultraibolya továbbá a lágy röntgen sugárzásnak megfelelő optikai spektroszkópia tartományának felel meg, igaz azoknál gyengébb energia felbontással.

4.1.2. Elektron energiavesztési spektroszkópia (EELS)

Az elektron energiavesztési spektroszkópia alapja, hogy a mintába jutó ismert energiájú elektron rugalmas és rugalmatlan szóródásokat szenved, miközben megváltoztatja impulzusát és veszít energiájából. Ezen változások mérése információt szolgáltat az anyag összetételéről és a benne lévő atomok kémiai állapotáról. Egy tipikus elektronenergia-vesztési spektrum látható a 4.1. ábrán 50keV besugárzó elektronenergiánál. Az elektronok jelentős hányada rugalmasan szóródik, ezért az (a) zérus energiavesztéshez tartozó csúcs igen intenzív. Az 1eV alatti vesztéseket a rácsrezgések (fononok) gerjesztése okozza (b). Ehhez csatlakoznak az egyes atomosávok energiaszintjei közötti átmenetek és fémek vagy félvezetők esetén az elektronrendszer oszcillációi (plazmonok) (c). Az egyes sávokon belüli (d) és közötti (e) elektronugrások (plazmarezonanciák) adják a legerősebb intenzitású gerjesztéseket. Ennek alakját a vezetési és vegyértéksáv alakja határozza meg, ami a szomszédos atomok kötésére jellemző.



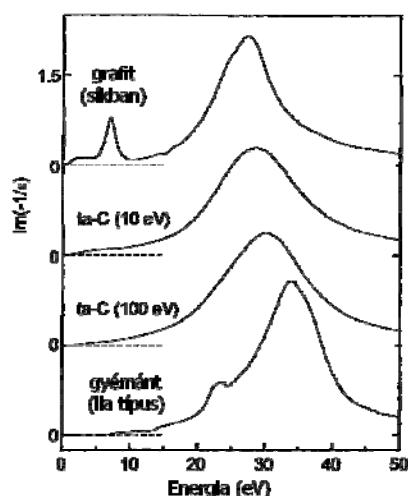
4.1. ábra. Tipikus elektronvesztési tartományok szilárdtestekben 50keV besugárzó elektronenergia esetén: (a) rugalmas szóródás, (b) fonon gerjesztés, (c) sávátmenetek, (d) sávokon belüli és (e) közötti elektronugrások, (f) mélynívók gerjesztései [Brümmer1984].

A 100eV körüli abszorpciós él (f) a mélynívók gerjesztéseiből adódik, ami a maghoz közeli energiaszintek elektronátmeneteiről ad információt.

Az EELS módszert szokás a különböző szórési folyamatok alapján megkülönböztetni. A valencia-sávon belüli gerjesztések spektroszkópiája a VEELS (valence-band EELS), tipikusan 50-500eV energiájú primer elektronforrással tanulmányozza a jellemzően néhány eV-os sávon belüli átmenetek és néhány 10eV-os kollektív elektrongerjesztések veszteségeit. Ennél nagyobb, (500-3000eV) primer elektronforrást használ az atomtörzs elektronjain bekövetkező elektron energiaveszteségek spektroszkópiája a CEELS (Core-level EELS). Ebben az esetben egy gyengén kötött törzsi elektronnak - a hozzá igazított primer elektronenergiával - egy üres kötött állapotba gerjesztésével a valenciasáv be nem töltött elektron állapotsűrűsége vizsgálható.

A mérési geometria alapján megkülönböztethető a transzmissziós és a visszaszórás EELS. Az első esetben vékony (50-100nm) mintára és az azon áthaladó néhány keV energiájú primer elektronokra van szükség. Ez az elrendezés kedvező a rugalmas szórások tanulmányozására, mivel azok szögeloszlásában preferált a beérkező nyaláb iránya. A másik esetben a mintáról visszaszóródnak az elektronok, ami vastag minták és kisebb primer elektronenergiák vizsgálatát teszi lehetővé. Ezzel az elrendezéssel nagyobb a spektrumban a rugalmatlan szóródás aránya a rugalmatlanhoz képest, mint a transzmissziós esetben.

Az EELS módszerrel igen jól vizsgálhatók az amorf szén rétegek. Néhány szénmódosulat jellemző spektruma látható a 4.2. ábrán.



4.2.ábra. Grafit, tetragonális amorf szén és gyémánt jellemző veszteségi spektrumai [Waidmann2001].

Megfigyelhető, hogy a plazmon csúcs maximuma (plazmafrekvencia) eltérő energiáknál helyezkedik el, továbbá a grafit esetében egy további határozott csúcs jelenik meg 6-7eV környékén. Ez a π elektronok kollektív gerjesztésével hozható összefüggésbe, melyben szerepet kap a grafitban levő kötő π és lazító π^* pályák (3.12. ábra) közötti valós elektron-átmenet is. Ennek ellenére irodalomban ezt csak π plazmonként említik [Waidmann2001, Robertson2002].

Mindenesetre ennek a csúcsnak az intenzitása első közelítésben arányosnak tekinthető az adott szénstruktúra π kötéseinek számával, és így (referencia minta segítségével) a vizsgált minta sp^2/sp^3 aránya meghatározható.

4.1.3. Fotoelektron spektroszkópia

Ez a módszer a mintából kilépő, fotoemisszióval gerjesztett elektronokat vizsgálja. Mivel a gerjesztett elektron a foton teljes energiáját elnyeli (és eltekintünk a rugalmatlan szóródástól), akkor a kilépő elektron mozgási energiája:

$$E_{\text{kin}} = \hbar\omega - \Phi - E_i \quad (14)$$

ahol $\hbar\omega$ a gerjesztő foton energiája, Φ a kilépési munka, E_i pedig az elektron kezdőállapotú kötési energiája. Így a minta elektronrendszerének sávstruktúrája ill. állapotsűrűsége leképezhető a kilépő elektronok intenzitásának, energiájának, irányának és mágneses tulajdonságainak mérésével. Számos esetben azonban, mivel a mintát megvilágító fotonok rugalmatlan szabad úthossza nagyságrendekkel meghaladja a gerjesztett elektronokét, nem tekinthetünk el az egyre mélyebbről származó rugalmatlanul szóródó elektronok járulékától. Ilyenkor a mért spektrumból különböző számításokkal lehet meghatározni rugalmas csúcsot. Pontosabb számításokhoz a fotoemissziót követő elektron újrendeződés hatását is figyelembe kell venni az ionizáció energiamérlegében. Az alkalmazott fényforrás alapján megkülönböztethető az ultraibolya (UPS) és röntgen (XPS) fotoelektron spektroszkópia. Ez első esetben 10-50eV tartományba eső gázkisülési lámpák fényével a vegyérték elektronok ionizálhatók, míg a röntgen tartományban az Al $K\alpha$ (1486.6eV) vonalával és a Mg $K\alpha$ (1253.6eV) vonalával az atomok belső héjairól is gerjeszthető ki elektron, ami azok kémiai állapotára, lokális környezetére ad információt. Mivel a gerjesztett elektronok átlagos szabad úthossza jelentős kinetikus energia függést mutat, így a két módszer információs mélysége is eltérő. Különleges esetekben, ezt kihasználva, az XPS és UPS spektrum különbségéből a felület alatti tartomány elektronszerkezetére is következtethetünk.

4.2. Rezgési spektroszkópia

A különböző szén struktúrák vizsgálatakor a rezgési spektroszkópai módszerek alkalmazása kikerülhetetlen. A mérés alapja, hogy a mintán áthaladó, vagy reflektált fény frekvenciájától függően, az anyagra jellemző módon nyelődik el. Ennek oka, hogy elektromágneses sugárzás hatására a töltött részecskék elmozdulnak, dipólusok jönnek létre, így az anyag polarizálódik. Az abszorpció intenzitásának frekvencia függéséből következtetések vonhatók le a vizsgált mintára vonatkozóan. A gerjesztő fény hullámhossza és a lejátszódó kölcsönhatások jellege alapján megkülönböztethető az infravörös és a Raman spektroszkópia.

Infravörös spektroszkópia

Mikor a kölcsönható foton energiája megegyezik a kötés rezgési energiájával, erős abszorpció lép fel. A mérést bonyolítja, hogy a különböző atomcsoportok többféle, eltérő energiájú rezgésre képesek. Továbbá, csak azok a kötések vesznek részt a rezgésekben, amelyek dipólusmomentuma megváltozik az abszorpció során. Ezért a módszerrel a szerkezet rövidtávú rendezettsége, szén rétegek esetén különösen a C–H kötések jellemzése lehetséges. A spektrum 3000cm^{-1} körüli tartományában a C–H nyújtórezgések, 2000cm^{-1} alatt pedig azok deformációs párjai, valamint a C–C nyújtó és hajlító rezgések különböztethetők meg. Az sp^1 hibridizált állapotú $\equiv\text{C-H}$ 3300cm^{-1} -nél, az sp^2 hibridizált állapotú $=\text{C-H}_n$ $2975\text{-}3085\text{cm}^{-1}$ között, míg az sp^3 hibridizált állapotú $-\text{C-H}_n$ $2850\text{-}2955\text{cm}^{-1}$ között ad rezgési módusokat [Dischler1983, Colthup1990]. Az egyes sávok helye némileg változhat a hidrogéntartalom függvényében [Ristein1998], és át is fednek egymással. Az sp^2/sp^3 arány meghatározása az eltérő hatáskeresztmetszet miatt problémás [Dischler1983]. Az 1500cm^{-1} alatti részen további két-két deformációs módus tartozik minden atomhoz, melyek beazonosítása a C–C sávok átfedése miatt igen nehézkes. A szén szerkezet jellemzésére leginkább a C–C vágrezgések használhatók, melyek a $1000\text{-}2200\text{cm}^{-1}$ közötti tartományba esnek. Ezek közül az sp^1 rezgések 2180cm^{-1} -nél, olefines és aromás C=C módusok 1580 és 1640cm^{-1} -nél helyezkednek el [Dischler1983, Heitz1998]. Ezért a módszert inkább a H atomok kötésállapotainak vizsgálatára használják, de idegen atomok kimutatására is lehetőség van.

Raman szórás

Részletesebb információt Raman szórás segítségével nyerhetünk az amorf szén szerkezetéről. A mintába jutó fény elemi gerjesztéseket kelt az anyagban. A beeső foton rugalmatlanul szóródik egy elemi gerjesztésen, és egy szórt foton jön létre (Stokes folyamat). A fotonok energiájának különbsége az elemi gerjesztés energiájával egyezik meg. Rendszerint a gerjesztő foton energiájánál nagyobb energiájú foton is keletkezik, mikor az elemi gerjesztés megszűnik (anti-Stokes folyamat). Az energia eltolódás mértéke viszont igen gyakran független a gerjesztő foton energiájától. Szilárd testekben ez az elemi gerjesztés a fonon, mely különböző kiválasztási szabályok szerint gerjeszthető.

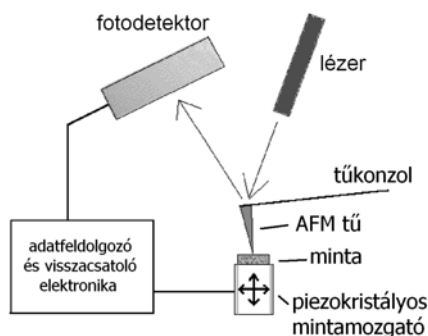
A spektrumok értelmezése a kristályos szén-módosulatok ismeretén alapszik. A gyémánt Brillouin zónájának közepén egyetlen háromszorosan degenerált optikai módus található, mely Raman aktív, 1332cm^{-1} -nél. Grafit esetén igen erős, a gyémánténál 50-szer intenzívebb csúcs található 1582cm^{-1} -nél [Wagner1989]. Ez a grafit ún. G sávja, ami a szénatomok síkbeli nyújtórezgéseivel azonosítható. Nagy intenzitásának oka, hogy ez a módus minden gerjesztési energiára rezonáns. További kis intenzitású módus van 42cm^{-1} -nél, ami a szomszédos síkok együttes rezgéseiből származik. E mellett további nagyon kis intenzitású sávok is megfigyelhetők [Kawashima1995]. A szórási kép értelmezéséhez azonban többnyire elegendő a G sáv ismerete.

A nem kristályos szén szerkezetek spektrumában az előbb ismertetett módusokon kívül egy jellegzetes, nagy intenzitású széles sáv is megjelenik. Ezt a mikrokristályok határfelületein deformálódott szerkezetekben a translációs szimmetria sérülése okozza [Nemanich1979]. A sáv a grafit rendezetlenségi (disorder D, $1300\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$) sávja, ami a hatszöges gyűrűk lélegző rezgési módusával azonosítható. Jelenléte megfigyelhető más sérült grafit struktúrákban is, míg intenzitása a kristályméret növekedésével csökken [Tuinstra1970]. Hasonló csúcsok amorf szén struktúrákban is megfigyelhetők, ami a szerkezetükben levő grafitos tartományok járulékaiból származik [Nemanich1988], ezért ezek is D és G csúcsként azonosíthatók, bár eltolódás figyelhető meg a kristályos grafithez képest. Általánosságban elmondható, hogy a D csúcs a szerkezetben található gyűrűk lélegző rezgéseivel, a G csúcs pedig az sp^2 szénatomok nyújtó rezgéseivel azonosítható. A szerkezet jellemzésére a G sávra illesztett Gauss-görbe pozícióját és félérték-szélességét, valamint a D és G sávok intenzitásarányát szokás megadni. Ez az I_D/I_G arány viszont a várakozásokkal ellentétben nem fordítottan arányos a klasztermérettel [Ferrari2000b, Chhowalla2000]

pedig eltérő rezgési módusok rendelkeznek hozzájuk. A D és G sávok paraméterei a szén szerkezet makroszkopikus tulajdonságaival is összefüggésbe hozhatók [Schwan1996, Tamor1994]. A G sáv félérték-szélessége a szénréteg keménységével és sűrűségével, a pozíciója és az I_D/I_G arány pedig az optikai tilossáv szélességgel mutat korrelációt. Számos kísérleti eredmény utal azonban arra, hogy a különböző szén szerkezetek leírásánál nem elegendő D és G csúcsokra felbontani a spektrumot, további csúcsokat is figyelembe kell venni a szén szerkezetek sajátosságainak pontosabb leírása érdekében. Ez is mutatja, hogy a szén szerkezetek vizsgálata terén számos újdonságra lehet számítani, főleg olyan mintakészítési módszerekkel, amik jelentősen eltérnek a nemgyensúlyi folyamatoktól.

4.3. AFM vizsgálati módszer

Felületi morfológiát AFM mérés segítségével vizsgáltam. A minta felületét piezoelektromos kristályra erősített rugólapkán elhelyezkedő atomi hegyességű tű pásztázza le. Atomi közelségben a minta és a tű között többféle kölcsönhatás ébred, mint Van der Waals erő, elektrosztatikus és mágneses kölcsönhatás, a Pauli-elvből és a kicserélődési kölcsönhatásból származó erők. Ezek a minta felszínhez közelítve a tűt először vonzóak, majd kellően közel kerülve taszítóvá válnak. A minta és a mérőtű között ható erőt a rugó elhajlásából, lézersugár tükröződésével mérik (4.6. ábra). A felületet pásztázva, a tű és a minta távolságának atomi méretű változtatásával áll elő az AFM kép, ami összefüggésbe hozható a minta felületi mintázatával.



4.6. ábra. AFM készülék elvi felépítése [<http://www.wikipedia.org/>].

A tű és a minta egymáshoz viszonyított helyzete alapján a mérési módszerek 3 típusát különböztethetjük meg:

"Kontakt" mérési mód: A tű folyamatosan a minta-tű kölcsönhatás taszító tartományában végzi a pásztázást (kontaktusban vannak), a visszacsatolás konstans rugólapka-lehajlást tart, így "simogatva" tapogatja le a minta felszínét.

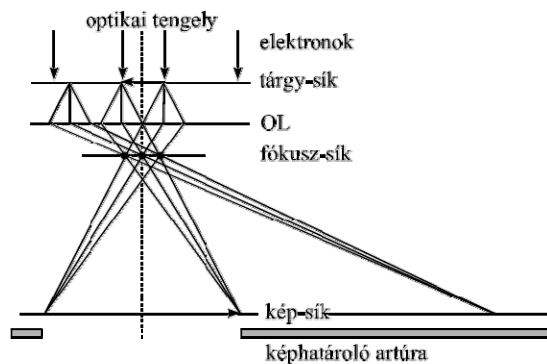
"Nemkontakt" mérési mód: A tű folyamatosan a minta-tű kölcsönhatás vonzó tartományában végzi a pásztázást (nem érintkezik a tű és a minta). A kölcsönhatás megváltoztatja a rugólapka effektív rugóállandóját, így a visszacsatolás konstans amplitúdó vagy konstans frekvencia mellett végezhető. Ez az egyetlen mérési mód, amivel valódi atomi felbontás érhető el AFM-mel.

"Kopogtató" ("Tapping") mérési mód: Ezt az eljárást alkalmazva a z-piezo vagy egy erre a célra a tűtartóba épített piezo 50-100nm amplitúdójú rezgést gerjeszt a rugólapkában. A visszacsatolást úgy állítják be, hogy a tű minden rezgésnél érintse a felületet, ez korlátozza az amplitúdót, ami a szabályzás alapja. Mivel az átlagos terhelőerő kisebb mint kontaktmódban, és a felületen ható erőknek nincs vízszintes komponense, így nem roncsolja a mintát, ugyanakkor a felbontás eléri vagy meghaladja a kontaktmódot.

Az összegyűjtött adatokból számítógép készít virtuális felszíni rajzot, ezért mindig figyelembe kell venni, hogy ez nem valódi optikai kép, hanem a minta-tű kölcsönhatás szintvonalai.

4.4. TEM, Elektrondiffrakció

A minta homogenitását és szerkezetét transzmissziós elektron mikroszkópiával (TEM) és elektron diffrakcióval vizsgáltam. A maximum 200nm vastagságú mintán áthaladó (általában 100-400keV energiájú) elektronsugár képét fluoreszcens ernyőre vetítve, a geometriai optikához hasonló sugármenetek szerint kirajzolódik a minta elektronmikroszkópos képe (4.7. ábra). Az objektív lencse (OL) képsíkjaiban keletkező nagyított kép (képi üzem mód) információt nyújt a minta elektron szóró és elnyelő képességének felületi eloszlásáról.

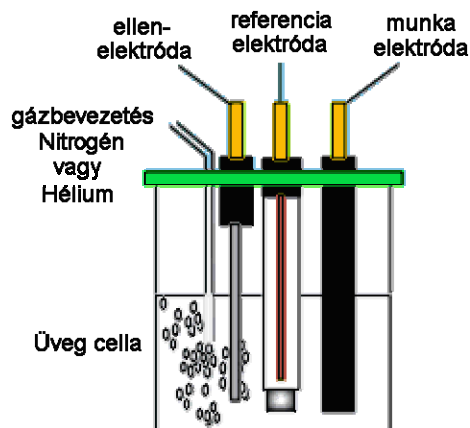


4.7. ábra. Transzmissziós elektronmikroszkóp képképzése [Loretto1984].

Az objektív lencse hátsó fókusz síkjában a diffrakciós ábra jelenik meg (diffrakciós üzemmód), ami a vizsgált tartomány kristályosságára, kötéstávolságainak eloszlására jellemző.

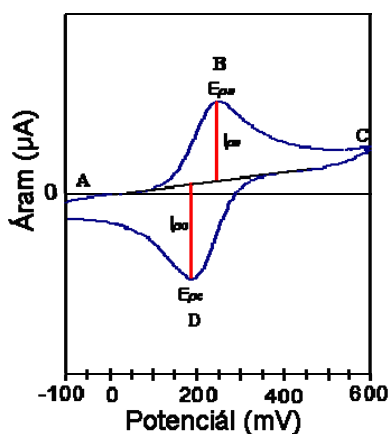
4.5. Elektrokémiai vizsgálatok

Az elektrokémiai méréseket Perkin-Elmer VMP potenciosztát készüléssel hajtottam végre (4.8. ábra). Referencia- és ellenelektrodnak Li fóliát, munkaelektrodnak a mintát használtam.



4.8. ábra. A potenciosztát elektróda-elrendezése [http://www-biol.paisley.ac.uk].

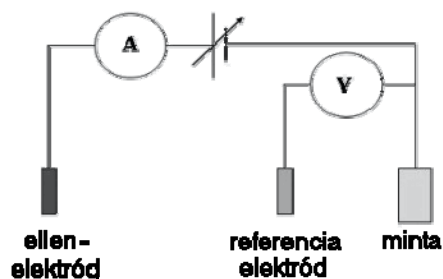
Ciklikus Voltametria (CV) üzemmódban a munka és a referencia elektród közötti feszültséget változtatjuk időben állandó sebességgel (tipikusan 1-100 mV/s), majd a maximális elektródpotenciált elérve, ugyanilyen sebességgel csökkentjük a cella potenciálját a kiindulási értékre. A minta és az ellenelektrod között mért áramból a voltametria két fázisában a cellareakció egyes részfolyamataira, a kémiai- ill. az elektródfolyamatok lépéseire lehet következtetni. Egy elektrokémiai folyamat lejátszódásakor kapott tipikus ciklikus voltamogramot mutat be a 4.9. ábra.



4.9. ábra. Tipikus CV görbe fém elektróddal 50mV/s mellett [http://www-biol.paisley.ac.uk].

A mérés kezdetén csak redukáló összetevők vannak az elektrolitban, ezért a kezdeti elektródpotenciál, azaz cellapotenciál az oldott fázisban jelen lévő redukált és oxidált összetevőkből (ill. elektródból) felépülő redoxirendszer redoxipotenciálja alatt van. Ezen potenciál elérése (A pont) után a redoxireakcióból származó áram exponenciálisan fut fel a cellafeszültség függvényében. A folyamat ezen részében oxidáció megy végbe (anódos áram). A redukált és oxidált összetevők anyagtranszportjának stacioner állapotában (B pont) a redoxipotenciál elég pozitív ahhoz, hogy az elektródfelületre adszorbeálódott összes komponens azonnal oxidálódjon. Ezért az áram az oldat konvekciós, és az elektroaktív komponens diffúziós és migrációs tulajdonságaitól függ. A cellafeszültség csökkentésével (C ponttól) a hasznos (Faraday) áram csökkenni kezd, és a redoxipotenciál elérése után megindul az oxidált komponensek redukciója a D pontig. Ha a mérés végén az elektródpotenciál visszatér a kiindulási állapotba, akkor az elektrokémiai folyamat reverzibilis.

Galvanosztatikusan ciklus potenciál limitált (GCPL) üzemmódban a munka-elektrodra kapcsolt feszültség helyett egy külső ellenálláson eső feszültség a visszacsatolt jel (4.10. ábra). A mérés során állandó áramot hajtunk át a cellán, és a hasznos (Faraday) reakció függvényében vesszük föl a potenciál változását a referenciaelektrod és a minta között.



4.10. ábra. Galvanosztatikusan mérés kapcsolási rajza.

Az elektródreakció lejátszódásához szükséges potenciál információt ad az elektród határfelületi és tömbi folyamatainak jellegéről.

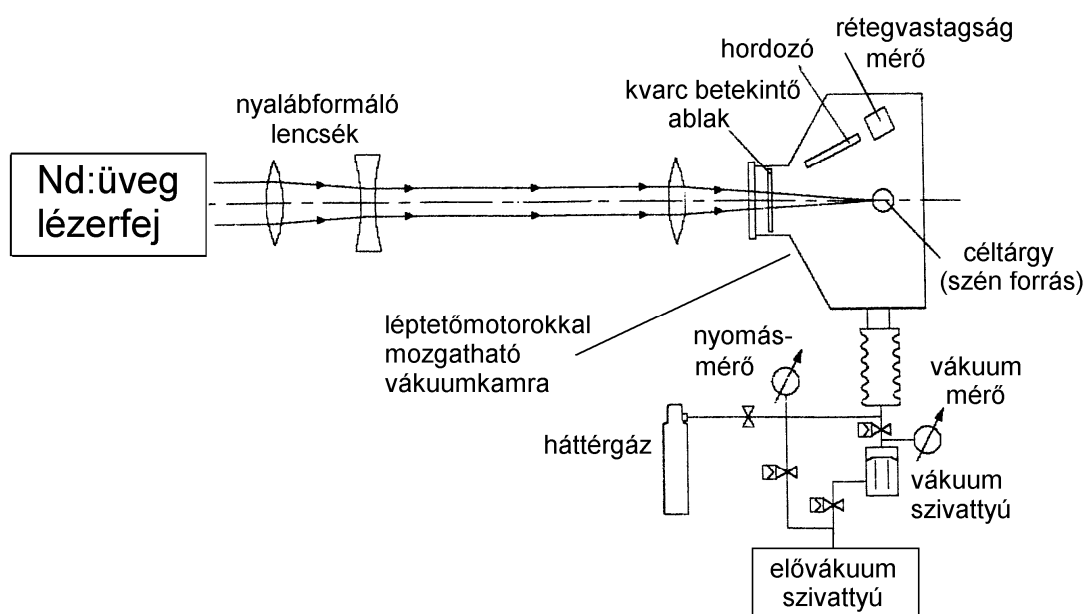
5. Mintakészítés és mérési összeállítás

A vizsgálandó szén rendszereket vékonyréteg formában tanulmányoztam, mivel a későbbi felhasználás is ebben a formában történik. Kísérleteimben egyrészt a lézeres rétegleválasztás körülményeit, másrészt a lézeres plazmában jellemző energetikus ionok hatását utólagos ionimplantálás modelljével vizsgáltam. Ennek alapján a mintakialakításnak is két alapvető módszere van: szén vékonyréteg leválasztás lézeres ablációval és ezen rétegek módosítása kis és közepes energiájú Ar^+ ionimplantálással.

5.1. Mintakészítés lézeres leválasztással

A szén vékonyrétegek elkészítéséhez Si (100) hordozót használtam, melyről a natív oxidréteget a rétegekészítés előtt 30%-ra hígított HF-al távolítottam el. A hordozó hőmérséklete indirekt fűtéssel állítható be, mely Voltcraft 352 infravörös termométerrel ellenőrizhető. A hőmérsékletmérés pontossága 3-5% körüli 100-300°C közötti hőmérséklettartományban. A rétegek növekedése 1nm/impulzus volt, így a kívánt rétegvastagság a lézervölések számának változtatásával biztosítható.

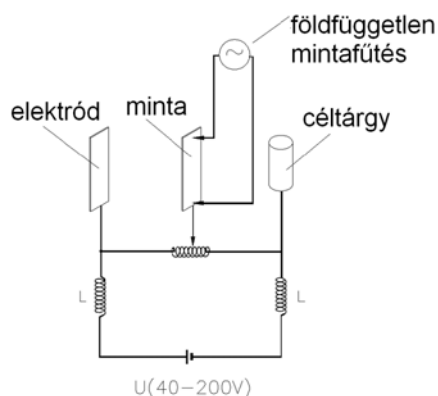
Mintakészítésre Kvant 3 típusú, Q-kapcsolt Nd:üveg impulzuszérezert használtam. A lézernyaláb szögletes profilú, hullámhossza 1054nm, impulzusonként maximum 3J energiájú és 40ns impulzusidejű. A nyaláb kvarc betekintő ablakon át jut a vákuumtérbe, melynek foltmérete optikai lencsék segítségével változtatható 5-10mm² tartományban. A kísérleti elrendezés az 5.1. ábrán látható.



5.1. ábra. A kísérleti impulzus lézeres leválasztó rendszer elvi összeállítása.

A lézeresen leválasztás során a target felületi morfológiája jelentősen megváltozik, ami lézeres leválasztási folyamatot lényegesen befolyásolja. Ez bizonyos esetekben előnyös is lehet, mint pl. a viszonylag magas olvadáspontú Ti esetén, ami a legelterjedtebben használt bioinert anyag a gyógyászatban. Megfelelő körülményeket biztosítva olyan speciális morfológia alakítható ki pl. Ti fogászati implantátumok felületén, mely nagyban elősegíti a csontbeágyazódást [10]. A szénrétegek kialakításánál viszont hátrányos a target felületének változása [Márton2000, Mechler2000]. Ennek elkerülésére különböző bonyolult targetmozgatási módszereket szokás használni, esetemben erre a célra szolgál a vákuumkamra léptetőmotoros mozgatása, ill. a céltárgy forgatása a vákuumtéren belül. A hordozók forgatásával a lézeres plazma irányítottságának hatása csökkenthető, a leválasztott réteg homogenitása fokozható. Ezen mozgatások az általam használt vákuumberendezésben számítógép vezérlésével előre meghatározott koreográfia szerint programozhatók, így biztosítva a mintakészítés reprodukálhatóságát. A céltárgy-hordozó távolsága és ezen vonal lézernyalábbal alkotott szöge szintén befolyásolja a réteg homogenitását és tapadását, ezért ezt előkísérletek segítségével optimalizáltam, és a továbbiakban nem változtattam.

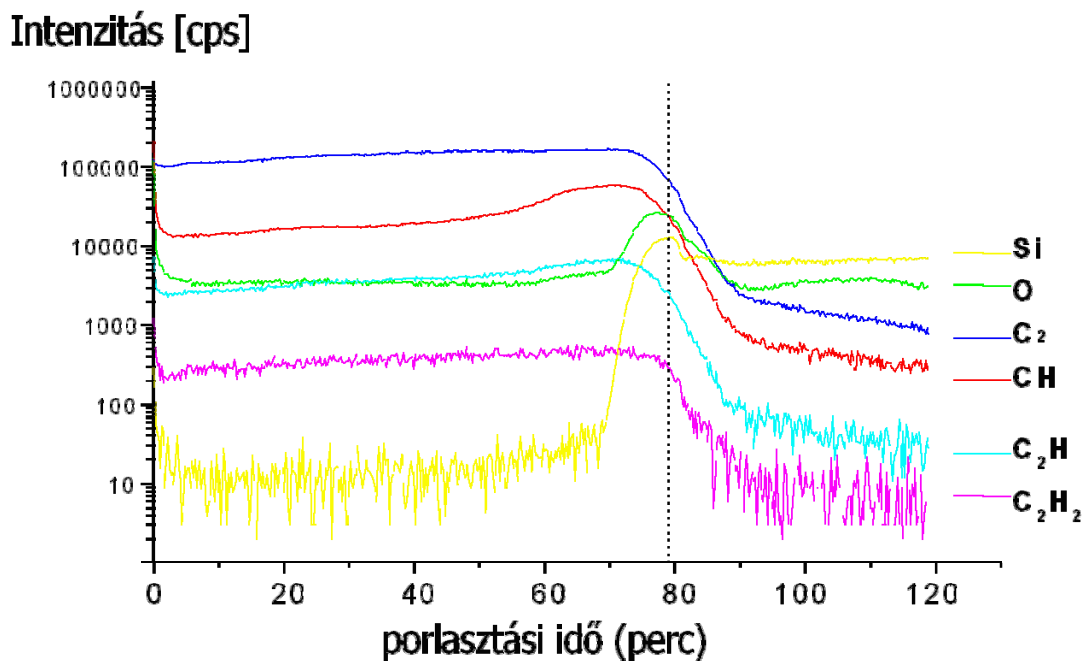
A minta elektromos előfeszítését és fűthetőségét földfüggetlen tápegységek segítségével oldottam meg az 5.2. ábra szerint.



5.2. A mintafűtés és elektromos előfeszítés elvi vázlata.

A lézerimpulzusok 1054nm hullámhosszúak, 1-3J impulzus energiával, 40ns időtartam alatt. Ez $3-8 \cdot 10^7 \text{W}$ teljesítmény egy impulzuson belül, ami 5mm^2 -re fókuszálva 10^9W/cm^2 teljesítmény sűrűséget jelent. Ez az irodalmi adatok alapján akár fémek párologtatására is alkalmas [Cheung1988]. Figyelembe kell azonban venni a lézerfolt intenzitásának inhomogenitásait és az impulzus időbeli teljesítményingadozásait, aminek következtében lokálisan akár nagyságrendi eltérés is

lehet a pillanatnyi teljesítménysűrűségben az átlaghoz képest. Ezért lehetséges, amint a későbbiekben leírt kísérletek mutatják, tetraédres amorf szén (t-aC) előállítása a rendelkezésre álló impulzuslézerrel. Az első kísérletek megkezdése előtt Secondary Ion Mass Spectroscopy (SIMS) méréssel ellenőriztem a szén rétegek mélységi összetételét. Egy tipikus spektrum látható az 5.3. ábrán.



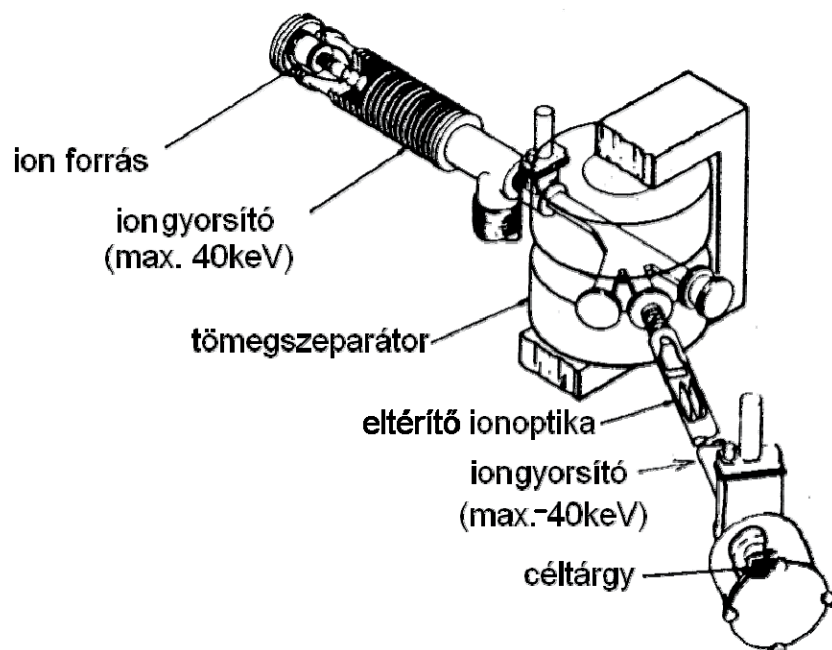
5.3. ábra. PLD szén vékonyréteg mélységi SIMS profilja.

A fentiek szerint a rétegben a szén mellett a szokásos szennyezők (H, O) találhatóak, de alacsony koncentrációjuk miatt a szén rétegeket szennyeződésmentesnek lehet tekinteni, s a szénhidrogének a réteg tulajdonságait nem befolyásolják. Jól látható, hogy a réteg összetevői mélységi eloszlásukat tekintve homogénnek mutatkoznak, csak a felületen és a C-SiO₂ határfelületen tapasztalható némi szénhidrogén feldúsulás, feltehetően a környező atmoszféra szennyeződéseiből. Megjegyzendő, hogy az ionizációs valószínűség erősen függ a jelenlévő oxigén mennyiségétől, ezért látható a Si esetében is „feldúsulás” a C-SiO₂ határfelületen a megnövekedett O₂ tartalom miatt.

5.2. Mintamódosítás ionimplantálással

A PLD és CVD rétegek módosítására nemesgáz ionbombázást használtam 1-5keV és ionimplantálást 40-80keV energiákkal. Ebben az energia tartományban nukleáris fékeződés jellemző, a roncsolódás folyamata azonos. A kialakult roncsolt réteg vastagsága az alkalmazott mérés technikák információ tartományához illeszkedik.

Ennek érdekében különböző struktúrájú szén vékonyrétegeken hajtottam végre az Intézetünkben üzemelő ILU 3A ionimplanter segítségével különböző szén vékonyrétegek kötésiállapotainak módosítására. A berendezés elvi felépítése a 5.4. ábrán látható.



5.4. ábra. ILU 3A típusú ionimplanter elvi felépítése. Az ionforrásból max. 40keV-al gyorsított ionokat mágneses tömegszeparátor szűri, majd újabb max. 40keV gyorsítást követően, ionoptikával irányítva jutnak a céltárgyra.

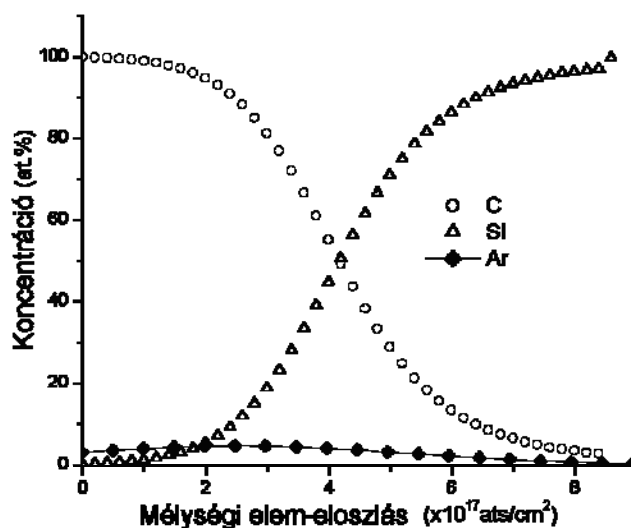
Az ionforrásból maximum 40keV-al gyorsított ionok a tömegszeparátor mágneses terében tömeg/töltés arányuknak megfelelő körpályán haladnak, ami lehetővé teszi a szennyező ionok kiszűrését. Innen az ionnyaláb újabb maximum 40keV gyorsításra van mód. A homogén besugárzás érdekében ionoptika separteti periodikusan az ionokat a kiterjedt céltárgy felületére. Így lehetőség van 100x100mm felületen egyszerre több minta azonos mértékű ionimplantálására.

Az ionimplantálást különböző tömegszámú (elsősorban Ar^+), 40keV energiájú ionokkal hajtottam végre. E mellett a felülettisztításnál használt ion-ágyúval 1-5 keV energiájú Ar^+ és He^+ ionokkal bombáztam a szén rétegeket. A rétegek felületi szennyezései (H, O) az ionimplantálás hatására csökkentek s új szennyezők az ionimplantáló atomokon kívül (Ar^+) nem voltak megfigyelhetők. A különböző bombázó és implantáló ionok mintán belüli viselkedését SRIM2006 szoftverrel szimuláltam. A kapott eredményeket az 5.1. táblázatban foglaltam össze.

5.1. táblázat. Különböző bombázó és implantáló ionok szimulációs eredményei grafit és gyémánt rétegekben SRIM2006 szoftverrel meghatározva.

bombázó/ implantáló ion	ioneloszlás maximuma [nm]		ioneloszlás szórása [nm]		vakanciaeloszlás maximuma [nm]		porlódási együttható	
	grafit	gyémánt	grafit	gyémánt	grafit	gyémánt	grafit	gyémánt
1keV He	9.9	6.3	4.8	3	5	3.6	0.118	0.165
5keV He	43.5	27.7	15.6	10.1	30	10	0.062	0.063
5keV Ar	7.7	5.1	2.2	1.4	4.5	2.5	0.638	0.859
40keV Ar	36.7	23.7	10.2	6.6	26	15	0.883	1.152
80keV Ar	67.8	43.5	17.3	11.1	55	32	0.8	1.113

A szimulációkból kiderült, hogy az 1-5 keV He⁺ és Ar⁺ ionbombázás a minták néhány 10nm-es felületi rétegébe hatoltak be, és hoztak létre vakanciákat. A 40-80keV Ar⁺ ionimplantálás viszont 100nm-t meghaladó mélységig jut a rétegbe. Ennek ellenőrzésére Rutherford backscattering (RBS) mérés készült az MFA Félvezető Karakterizáció Osztályán 40keV-es $2.5 \cdot 10^{16}$ ion/cm² dózisu Ar⁺ ionimplantált, 100nm vastagságú PLD szén vékonyréteg mélységi profiljának meghatározására (5.5. ábra).

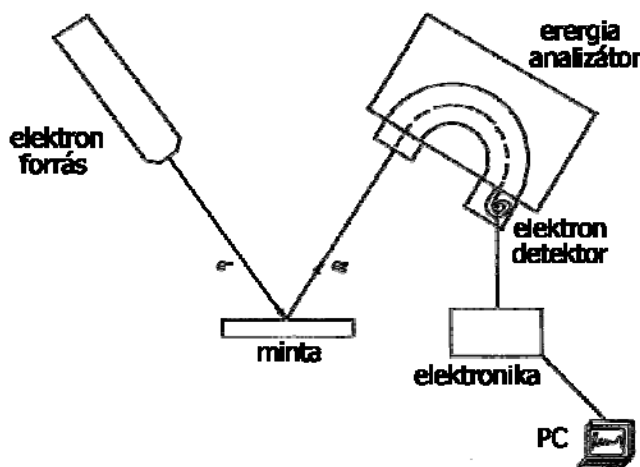


5.5. ábra. 300nm PLD szénréteg RBS eredménye $2.5 \cdot 10^{16}$ ion/cm² dózisu, 40keV-es Ar⁺ ionimplantálás után.

Megállapítható, hogy a 40keV Ar⁺ ionimplantálás a szénréteg teljes vastagságát érinti, továbbá a jelentős porlódásnak köszönhetően a felület közelében is jelentős az Ar⁺ koncentráció. Így ezen mintákat eltérő információs mélységű módszerekkel vizsgálata, egymással összehasonlítható eredményeket kapunk.

5.3. EELS mérőberendezés

Munkám során az elkészült mintákat elektron-energiaveszteségi spektroszkópiával (EELS) vizsgáltam. A méréshez Kratos ES-300 típusú elektron-spektrométert használtam, amelynek elvi felépítését az 5.6. ábra mutatja.



5.6. ábra. Kratos ES-300 elektron-spektrométer elvi felépítése.

Az elektronforrás egy Auger ágyú, mely 100-5000eV-os elektronok kibocsátására képes 0,5eV energiafelbontással. A nyálábátmérő 50 μ m. Az analizátor energiafelbontása 0,5eV így a teljes felbontás \sim 0,8eV. Mintatisztítás 5keV-os Leybold ionágyúval végezhető. A mérés közbeni háttérnyomás 10^{-7} - 10^{-8} Pa.

A mintarögzítés bizonyos esetekben a mintatartóban a szokásos módon nem valósítható meg (HOPG fólia, por állapotú nanocső) ezért indiumos ragasztást használtam ilyen esetekben. A többi Si hordozóra növesztett mintánál a szokásos mechanikai rögzítést alkalmaztam.

A minták kötésszerkezeti tulajdonságait az EELS spektrumban jelentkező π kötések (6,5eV körüli) gerjesztésének mérésével vizsgáltam. Ez direkt jelzése a grafitos jellegnek, míg a nagyobb energiaveszteségű tartományból a térfogati plazmonokra illetve a sávközzöti átmenetekre lehet következtetni.

A felület ion-bombázásos tisztítása az elektronspektroszkópia elkerülhetetlen lépése ugyan, de mivel a szén felülete viszonylag inert, így a nem különösen felület érzékeny vizsgálatok (XPS EELS) ennek hiányában is releváns eredményeket adhatnak. Ezért az EELS spektrumokat ionbombázásos tisztítás nélkül is felvettem, mintegy az ionbombázás hatására kialakuló rétegek referenciáiként. Az eredmények megbízhatóságának további elérésére jól definiált (HOPG, CVD gyémánt és egyfalú

nanocső) referencia mintákat használtam, amelyeknél a π kötések (6,5eV körüli) léte vagy hiánya egyértelmű.

Az elektronszerkezet méréseket XPS (Röntgen fotoemissziós spektroszkópia) módszerrel is végeztem, de a legjobb energiafelbontást biztosító UPS (ultraibolya fotolektron spektroszkópia) alkalmazása csak felület tisztított mintákon látszott értelmesnek.

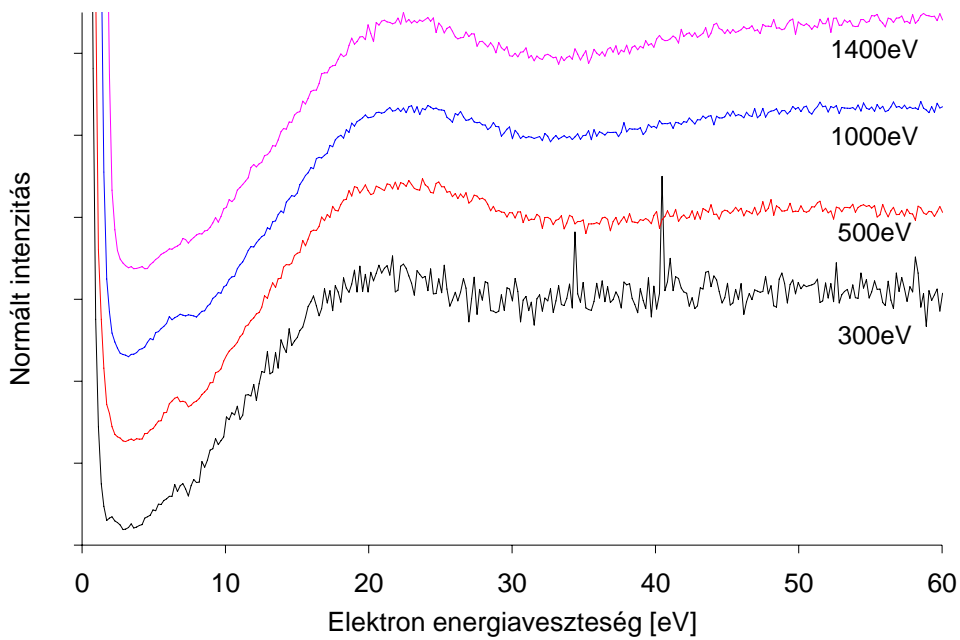
Tekintve, hogy az ionimplantálás (Ar^+) hatására létrejövő módosulástól vártam új eredményeket ezért az ionbombázásos felület tisztítást és módosítást egyaránt el tudtam végezni az elektronszerkezeti vizsgálatok követelményeinek megfelelően. Mivel a teljes felbontás $\sim 0.8\text{eV}$, lehetőség van a π kötés kimutatására illetve a plazmon frekvencia meghatározására. Lényegesen jobb felbontást kívánó jelenségek (molekula-rezgések) tanulmányozására ugyan nincs mód, de a tisztított, erősen roncsolt ionbombázott felületen ilyen jelenségek nem is várhatók.

6. Mérési eredmények

A mintakészítéshez hasonlóan a méréseket is két alapvető szempont alapján hajtottam végre. Először megvizsgáltam a lézeres leválasztás paramétereinek hatását a PLD szénrétegek tulajdonságaira, majd megvizsgáltam az utólagos ionbombázás és ionimplantálás hatásait.

6.1. PLD szénrétegek vizsgálata

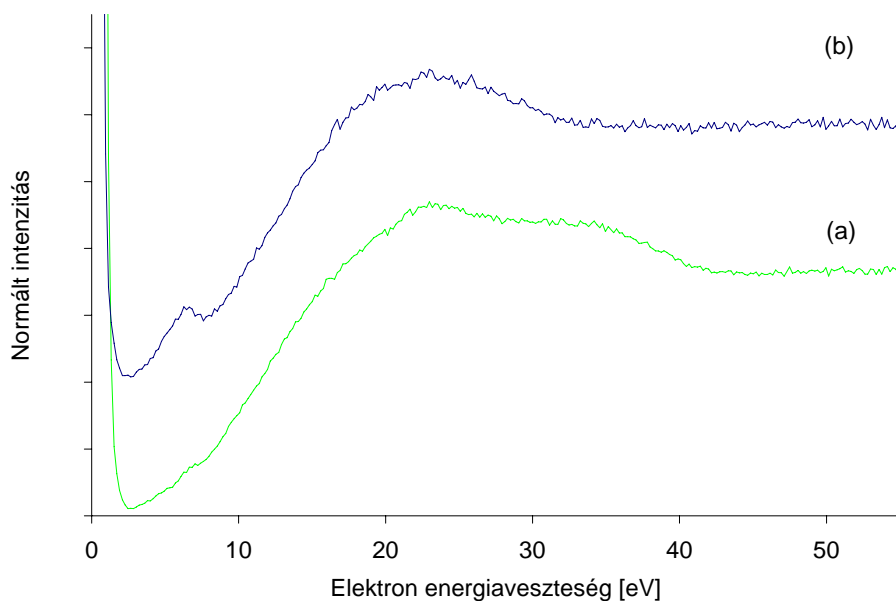
A minták elektronszerkezeti jellemzésére a valenciasávban lévő állapotosűrűséget a gerjesztő elektronok energiaveszteségével (EELS) illetve a röntgensugár gerjesztésű fotóelektronok energiaeloszlásával (XPS) vizsgáltam. Az első esetben az energetikailag erősen lokalizált állapotokat eredményező és a grafit síkokkal kapcsolatos π kötések meghatározása lehetséges míg az utóbbi esetben a σ kötések és a valenciasáv delokalizált állapotai vizsgálhatók. Szilárdtestben az elektrontranszport és a különböző gerjesztési hatáskeresztmetszetek mind függenek az elektron kinetikus energiájától. Ezért az energiaveszteségi spektrum is eltérést mutat különböző energiájú gerjesztő elektronnyaláb alkalmazásakor. Az elektron két ütközés közötti közepes szabad úthossza 2-300eV és 1keV közötti elektron energiánál amorf szénben 1-3nm [Cardona1978, Gries1995]. Ez az elektronspektroszkópia információs mélységét határozza meg, így felületi/térfogati plazmon, felületi/térfogati sávközötti átmenetek, molekula-rezgések vagy más kollektív gerjesztések egymáshoz viszonyított dominanciáját a kapott spektrumban. Annak érdekében, hogy a szén minták jellemző π kötései a lehető legjobban tanulmányozhatók legyenek, EELS spektrumokat vettem fel a 100% sp^2 tartalmú HOPG referencia mintáról, 300eV, 500eV, 1000eV és 1400eV primer elektronenergiákkal. (6.1. ábra). A legkisebb, 300eV-os primer elektronenergiával felvett spektrumban alig észrevehető a π kötések gyenge vesztesége. Mivel az elektron szökési mélysége 1nm körüli [Powell1999], ez esetben a felületi gerjesztések játsszák a fő szerepet. Ezek eredete felületi szennyezett vagy roncsolt réteg létezésére vezethető vissza. Az 500eV primer elektronenergiával kapott spektrum viszont már mélyebb felületi rétegről hordoz információt. Az itt 10eV alatt megfigyelhető határozott energiaveszteségek tehát tömbi eredetűek, nem tekinthetők felületi plazmonnak, mivel ezeket leginkább a kis primer energiás elektronok esetében lehetne megfigyelni.



6.1. ábra. HOPG elektron energiavesztési spektrumai különböző primer elektronenergiákkal.

Az 1000eV primer elektronenergiával felvett spektrumokban a 10eV alatti veszteségek továbbra is megfigyelhetők, de kisebb intenzitással. Ezért a további mérések során 500eV-os gerjesztő elektronokat használtam.

A szén vékonyrétegek minősítésére ismert, polikristályos CVD gyémánt és HOPG referencia minták EELS spektrumait vettem fel 500eV primer elektronenergiával (6.2. ábra).



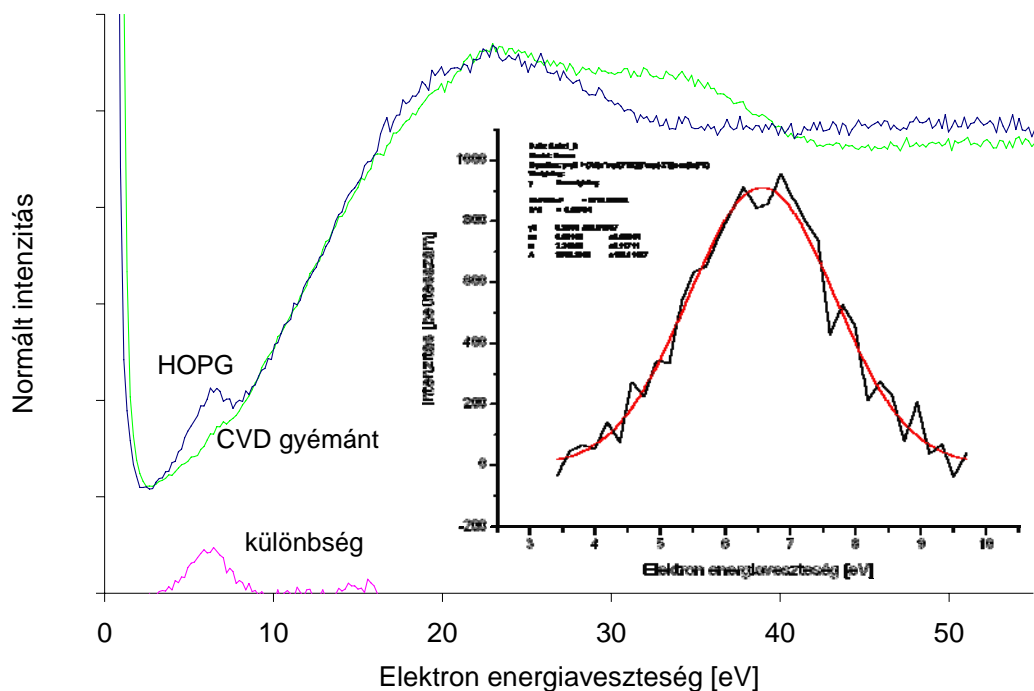
6.2. ábra. Referencia polikristályos CVD gyémánt (a) és HOPG (b) elektronvesztési spektrumai.

A spektrumokból látható, hogy a HOPG mint 100% sp^2 tartalmú grafit jól kimutatható csúcsot ad 6,5eV-os energiavesztésénél, igen jó egyezésben az irodalmi eredményekkel [Robertson2002]. A módszer érzékenységét mutatja, hogy még a csaknem 100% sp^3 tartalmú polikristályos CVD gyémánt esetén is kimutatható a 6,5eV-os csúcs, ami a kristályszemcsék felületi állapotainak és szemcsehatárain levő sp^2 állapotainak [Gali1996] tulajdonítható.

A PLD szén rétegek grafitos/gyémántszerű tulajdonsága, azaz az sp^2/sp^3 arány a REELS spektrum alapján meghatározható [Cuomo1991]. Feltételezhető, hogy az amorf szén mintákban a veszteségi spektrum π és σ csúcsának intenzitása arányos a mintában levő π és σ kötések számával. Mivel az sp^3 hibridizált szénatom 4σ kötést tartalmaz, továbbá feltételezve, hogy a HOPG-ben 100% az sp^2 hibrid állapotú szénatomok aránya, ahol $3\sigma + 1\pi$ kötést alakít ki egy szénatom, az $x=sp^2/sp^3$ arányra fennáll:

$$[I_{\pi}/I_{\sigma}]_{\text{minta}}/[I_{\pi}/I_{\sigma}]_{\text{HOPG}}=3x/(4-x) \quad (15)$$

Ezen formula segítségével az sp^2/sp^3 arány kiszámolható. A méréseim során alkalmazott 500eV körüli bombázó elektronok energiája esetén azonban a $\sigma\text{-}\sigma^*$ átmenetek gerjesztési valószínűsége elhanyagolható a plazmon gerjesztés valószínűségéhez képest [Egerton1986], ezért a veszteségi spektrum 10-50eV közötti tartományában a térfogati plazmonból származó veszteségek a jellemzők, még a σ kötések π kötésekhez képest nagyobb állapotsűrűsége ellenére is. Ennek a maximumából, azaz a plazmonfrekvenciából kiszámítható ugyan a szénréteg sűrűsége, amiből a kérdéses sp^2/sp^3 arány (9) képlet alapján meghatározható, de a tapasztalt kiszélesedő, $\sigma\text{-}\sigma^*$ átmenetek csúcsával átlapolódó plazmonvesztések miatt ez a módszer nem ad kielégítő eredményt. Ezért vizsgálataimban csak a π csúcsok intenzitását hasonlítottam össze a referencia HOPG π csúcsának intenzitásával. Ebben az esetben viszont fokozottabb fontosságú a π csúcs dekonvolúciója a rugalmasan szóródott elektronok energiájának mérési hibáiból és az alacsony energiavesztési tartományba eső gerjesztések járulékaiból származó háttértől. Ezért a referencia polikristályos CVD gyémánt veszteségi spektrumát használtam a háttér levonására a vizsgált szénrétegek spektrumainak kiértékeléséhez a 6.3. ábrán látható módon.



6.3. ábra. A referencia HOPG és a referencia polikristályos CVD gyémánt minta veszteségi spektruma, azok különbsége és illesztése Gauss görbével.

A vizsgált minta sp^2 kötést tartalmát a különbségként kapott π csúcs és a HOPG-re kapott különbségi π csúcs alatti területek arányából határoztam meg. A lézeres leválasztással készített szén rétegek minőségét, szerkezetének jellegét az ezzel egyenértékű sp^3 kötést tartalommal jellemeztem. A minták tulajdonságait egyrészt a rétegnövesztés közben alkalmazott háttérgáz, valamint a hordozó hőmérsékletének és a mintatartó elektromos előfeszítésének változtatásával módosítottam. A minták sp^3 kötésarányaira kapott eredmények a 6.1 táblázatban láthatók.

6.1. táblázat. PLD szénrétegek sp^3 kötésaránya referencia HOPG és polikristályos CVD gyémánt minták segítségével meghatározva.

Szénréteg	sp^3 kötésarány [%]
HOPG	0
PLD szén 300°C	20
PLD szén 300°C + 200V	22
PLD szén 300°C + 20 mbar N ₂	18
PLD szén 250°C	22
PLD szén 150°C	40
PLD szén 100°C	60
PLD szén 50°C	65
PLD szén 25°C	70
polikristályos CVD gyémánt	100

A hordozó hőmérsékletének emelése egyértelműen a szénrétegek grafitos jellegének erősödését okozza, különösen 250°C felett. A mintára adott +200V elektromos előfeszítés minimálisan a gyémántos irányban módosítja a rétegképződést, míg 20mbar N₂ háttérgáz a grafitos jelleget fokozza. A rétegek minősége, tapadása azonban elmarad a háttérgáz nélkül növesztett rétegekéhez képest, ezért a továbbiakban nem alkalmaztam.

A minták sp³ kötésarányának és gyémántos/grafitos tulajdonságának összefüggését fajlagos ellenállásméréssel vizsgáltam. A mérést a félvezető technikában elterjedt 4 tűs (Van der Pouw) módszerrel végeztem. Ennek lényege, hogy két kontaktuson keresztül adott áramot kényszerítünk át a mintán, a másik két kontaktuson mérjük a feszültségesést. Ezzel kiküszöbölhető a kontakellenállások hatása. A különböző hőmérsékletű hordozókra leválasztott szén rétegekre kapott eredményeket a 6.2. táblázatban foglaltam össze. A hordozó hőmérsékletének emelése 100°C –nál ugrásszerű fajlagos ellenállás csökkenést mutat, amit a rétegek vizuális megjelenése (szürkésbarna szín) is egyértelműen jelzett. Összehasonlítva az sp³ kötésarányra kapott eredményekkel megállapítható, hogy a grafitos jelleg valóban az sp² kötésállapotok számának növekedésével hozható összefüggésbe, az irodalmi adatokkal [Robertson2002] megegyezően.

6.2. táblázat. 200nm vastag PLD szénrétegek fajlagos ellenállásának változása a hordozó hőmérsékletének függvényében

hordozó hőmérséklete [°C]	fajlagos ellenállás [Ω cm]
25	nem mérhető
50	10 ⁵
100	200
150	100
300	80

6.2. Ionimplantált szénrétegek vizsgálata

Egy másik módszer a szén réteg sp²/sp³ kötésarányának megváltoztatására az utólagos ionbombázás és ionimplantálás. Ez hasonlít a lézeres leválasztás során lezajló önimplantációra a 3.3. Rétegepülési mechanizmus fejezetben összefoglaltak szerint. Így a rétegtulajdonságok utólagos módosításán túl a rétegnövekedés közbeni önimplantálás és a mérések során alkalmazott ionbombázásos felülettisztítás hatásai is tanulmányozhatók.

Először azt vizsgáltam, hogy a minták utólagos ionimplantálása és a kialakult rétegtulajdonságok között milyen összefüggés van. A 6.3. táblázatban különböző szén-módosulatok fajlagos ellenállásában bekövetkező változások szerepelnek.

6.3. táblázat. különböző, 200nm vastag szénrétegek fajlagos ellenállásának változása $2.5 \cdot 10^{16}$ ion/cm² dózisu, 40keV Ar⁺ ionimplantálás hatására.

	ionimplantálás nélkül [Ωcm]	Ar ⁺ ionimplantálás után [Ωcm]
PLD szén 25°C hordozóra	nem mérhető	400
PLD szén 50°C hordozóra	10 ⁵	100
PLD szén 100°C hordozóra	200	50
PLD szén 150°C hordozóra	100	20
PLD szén 300°C hordozóra	80	18
HOPG	1	2
Pol. CVD gyémánt	nem mérhető	360

A táblázatból látható, hogy az ionimplantálás fajlagos ellenállás csökkenést okoz mindegyik PLD szén réteg esetében, és még a polikristályos CVD gyémánt is elektromosan vezető tulajdonságú lett. A tiszta sp² tartalmú HOPG esetében viszont fajlagos ellenállás növekedés tapasztalható. Az előbbi az sp³ szerkezet roncsolódásával és a stabilabb sp² állapot kialakulásával, míg a második a kristályos szerkezet sérülésével, és hibahelyek létrejöttével magyarázható.

Az iondózis növelésének hatását a minta ellenállására 25°C-os hordozóra növesztett PLD szénrétegen vizsgáltam (6.4. Táblázat).

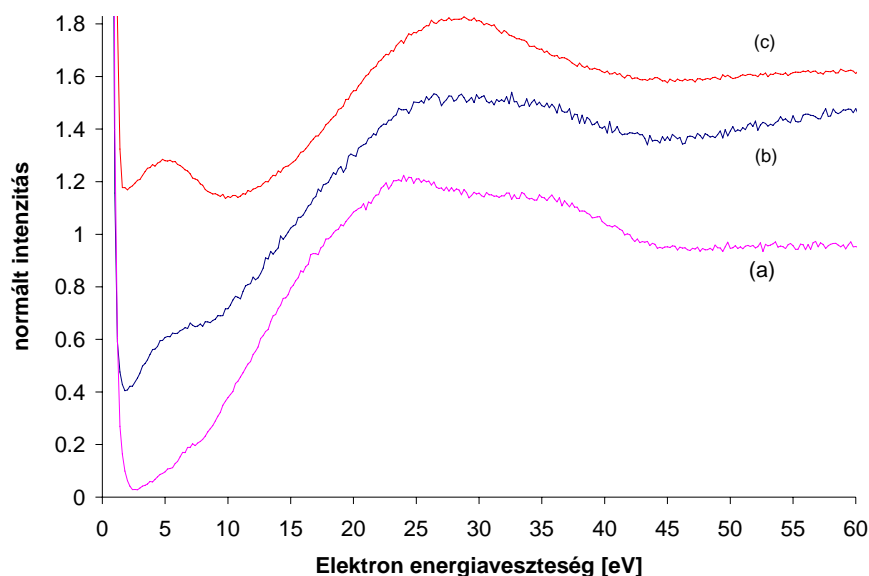
6.4. táblázat. 25°C-os hordozóra növesztett 200nm vastag PLD szénréteg fajlagos ellenállása különböző dózisu Ar⁺ ionimplantálás után.

iondózis [at/cm ²]	fajlagos ellenállás [Ωcm]
-	nem mérhető
$6 \cdot 10^{15}$	200
10^{16}	30
$2.5 \cdot 10^{16}$	10
10^{17}	8

A dózis emelésével a réteg fajlagos ellenállása csökkent, ami a grafitos jelleg fokozatos erősödését jelenti. Nagyobb dózisuok esetén viszont egyfajta telítődést figyelhető meg, amit a szerkezet amorfizálásával magyarázok.

A továbbiakban, ahol nem jelzem külön, ott a He⁺ ionbombázást 5keV-os gyorsítófeszültséggel, $6 \cdot 10^{15}$ ion/cm² dózissal végeztem, míg az Ar⁺ ionimplantálás 40keV gyorsítófeszültséggel és $2.5 \cdot 10^{16}$ ion/cm² dózissal hajtottam végre. A He⁺ ionbombázás és az Ar⁺ ionimplantálás elektronszerkezetre gyakorolt hatását először a

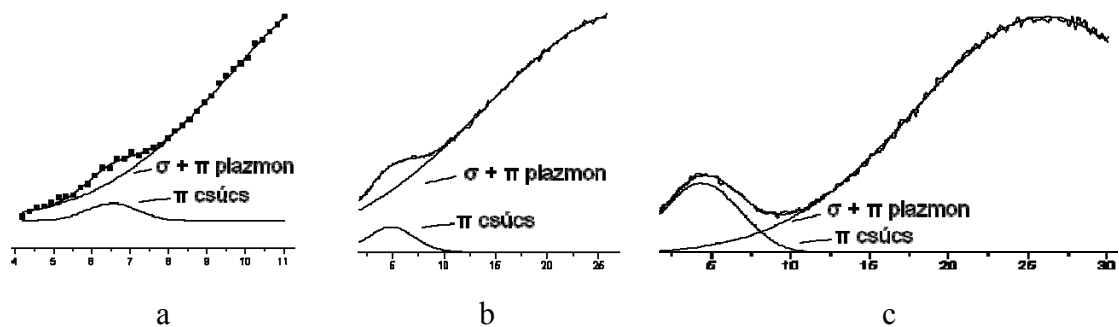
referencia polikristályos CVD gyémántrétegen vizsgáltam meg. A kapott spektrumokat az 6.4. ábra mutatja.



6.4. ábra. Polikristályos gyémánt (a) REELS spektruma, 5keV He⁺ (b) ionbombázás és 40keV Ar⁺ (c) ionimplantálás után.

Az ábrán az (a) görbe a nem ionimplantált polikristályos CVD gyémánt veszteségi spektrumát mutatja. A detektálási határ közelében ugyan, de jól kivehető a 6.5eV-nál levő sp² kötésiállapotoktól származó csúcs (6.6a. ábra). A jóval nagyobb intenzitású csúcsok vannak 24eV-nál és 36eV-nál, melyek rendre a gyémánt sávközöti σ - σ^* átmeneteiből és a tömbi plazmonjából adódnak [Waidmann2000].

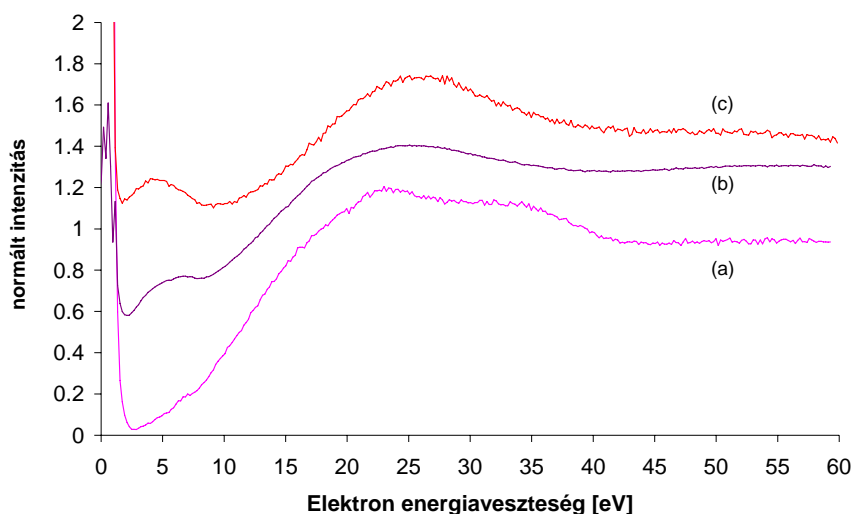
A He⁺ ionbombázás hatására megváltozik a gyémánt szerkezete. A 25-30eV-nál levő sávközöti átmenetnek illetve a plazmon energiának megfelelő csúcs is módosul, nem különül el annyira, bár mindkettő továbbra is megfigyelhető. A 4-7eV-os tartományban egy széles veszteségi csúcs jelenik meg (6.5b. ábra) amely egyértelműen különbözik a HOPG 6.1. ábrán látható 6,5eV-os π csúcsától.



6.5. ábra. Polikristályos CVD gyémánt (a) spektrumának illesztése Gauss-görbével 5keV He⁺ (b) ionbombázás és 40keV Ar⁺ (c) ionimplantálás után.

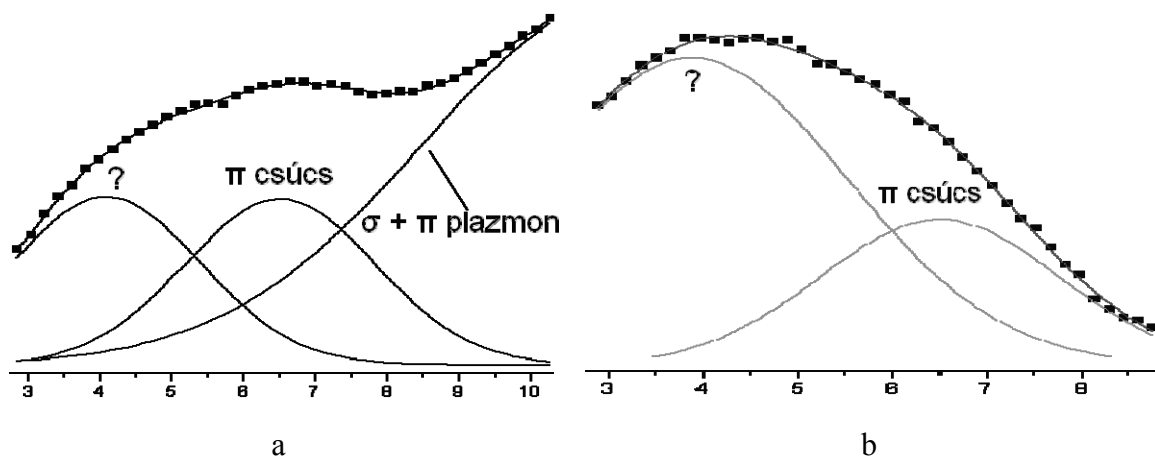
A nagyobb tömegű és energiájú Ar^+ ionimplantálás hatására a változások lényegesen markánsabbak. A σ - σ^* sávközötti átmenetek és a plazmon csúcs egybeolvad, és a maximum 28eV-ra tolódik el. A π csúcs megfelelő tovább szélesedik és tolódik a kisebb elektronveszteség irányába (6.5c. ábra).

Az impulzus lézeres leválasztással kialakított szénréteg REELS spektrumában (6.6. ábra) további érdekesség figyelhető meg a 4-7 eV veszteségi tartományban. Hasonlóan az Ar^+ ionimplantált polikristályos CVD gyémánt csúcsára itt is széles, eltolódott csúcs látható, azonban még az ionimplantálás előtt.



6.6. ábra. Polikristályos CVD gyémánt (a), PLD szén (b), és Ar^+ ionimplantált PLD szén REELS spektrumai.

Ar^+ ionimplantálás után a π csúcs intenzitása növekszik és tovább tolódik alacsonyabb energiavesztés felé. A részletes elemzés azonban meglepő eredményt hozott (6.7. ábra).

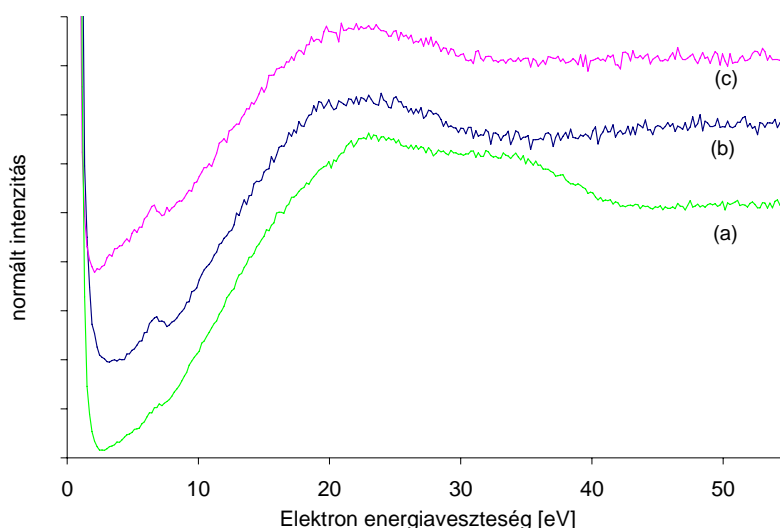


6.8. ábra. PLD szén (a), és Ar^+ ionimplantált PLD szén (b) REELS görbéinek felbontása.

Kettős csúcshoz feltételezve az ionimplantálás hatására eltolódó és kiszélesedő csúcshoz az adódott, hogy egy-egy 6.5eV-nál és 4.1eV-nál lévő csúcs lapolódik át egymással (6.7a,b. ábra). Az implantálást követően jól ismert 6.5eV-os π csúcs változatlan marad, míg a 4.1eV-nál lévő intenzitása megnövekszik.

Arra a kérdésre, hogy az ionimplantálás előtti PLD szénrétegben mi okozza a 4.1eV-os csúcs megjelenését, a lézeres leválasztás sajátossága ad választ. A rétegnövesztés során jelentős ionimplantálás, egyfajta Ion Beam Assisted Deposition (IBAD) történik. Ez az önimplantálódás ismert a lézeres leválasztás technikája esetén [Voevodin1996], ahol az ionok forrása a céltárgy felületén keletkező nagyszűrűségű plazma (ld. 3.3. Rétegepülési mechanizmus). Irodalomkutatásaim során nem találgaztam olyan vizsgálatokkal, ami az ionimplantált szénréteg kötési tulajdonságaiban az általam is megfigyelt változás kimutatására irányult volna.

Az Ar^+ ionimplantálás hatását megvizsgáltam a referencia HOPG mintán is (6.8. ábra).

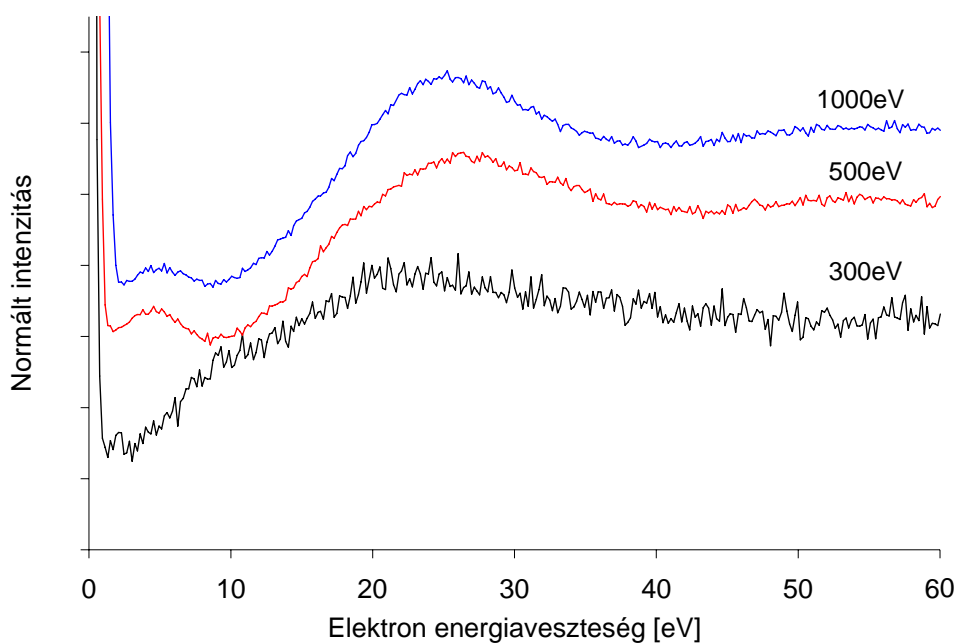


6.8. ábra. Polikristályos CVD gyémánt (a), HOPG (b), és 40keV-es Ar^+ ionokkal bombázott HOPG (c) REELS spektrumai.

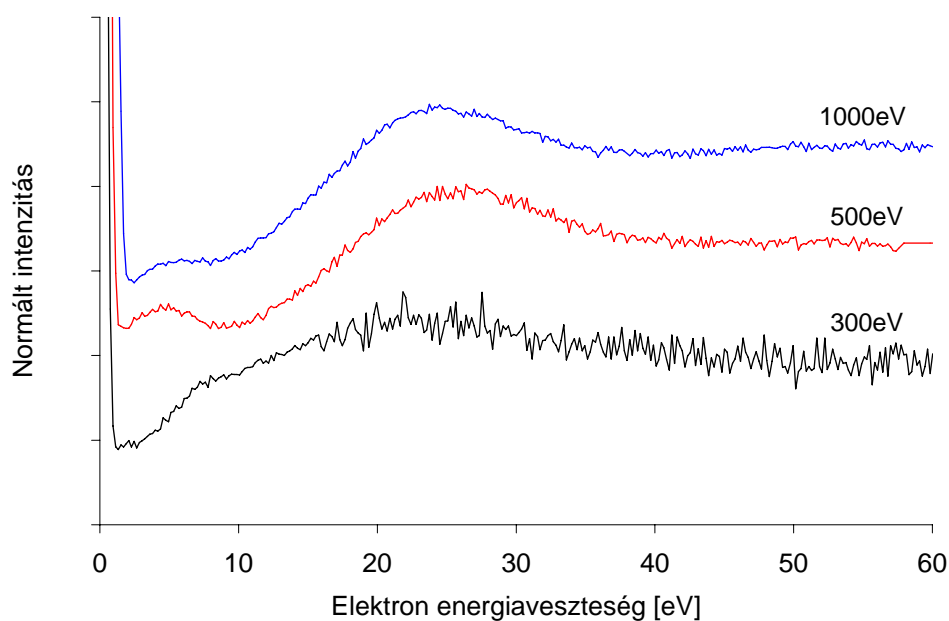
A (b) és (c) görbe hasonlóságából látható, hogy gyakorlatilag nem változott meg a veszteségi görbe jellege. A 6,5eV-os π csúcs helye és intenzitása változatlan maradt. Ez alapján kijelenthető, hogy a csak sp^2 tartalmú HOPG mintákban nem történik lényegi változás a π kötések jellegében az utólagos ionimplantálás hatására. Az sp^3 állapotú szénatomokat tartalmazó polikristályos CVD gyémánt és PLD minták esetében viszont az ionimplantálás után 4-5eV-nál határozott elektron energiavesztés lép fel, míg a π kötésekre jellemző 6,5eV-os csúcs intenzitása nem

változik. Ez a 4-5eV-nál megfigyelt járulékos csúcs nagyobb iondózis vagy nagyobb tömegszámú ionok alkalmazásával erősebbé válik, ezért az eredetét az ionimplantálás szerkezetmódosító hatásával hozom összefüggésbe.

Annak érdekében, hogy teljes bizonyossággal kizárható legyen a megfigyelt új csúcs felületi állapotokból származó eredete, megismételtem a REELS méréseket különböző primer elektron energiákkal is.



6.9. ábra. Ar^+ ionimplantált polikristályos CVD gyémánt veszteségi spektrumai különböző energiájú elektron-gerjesztéssel.

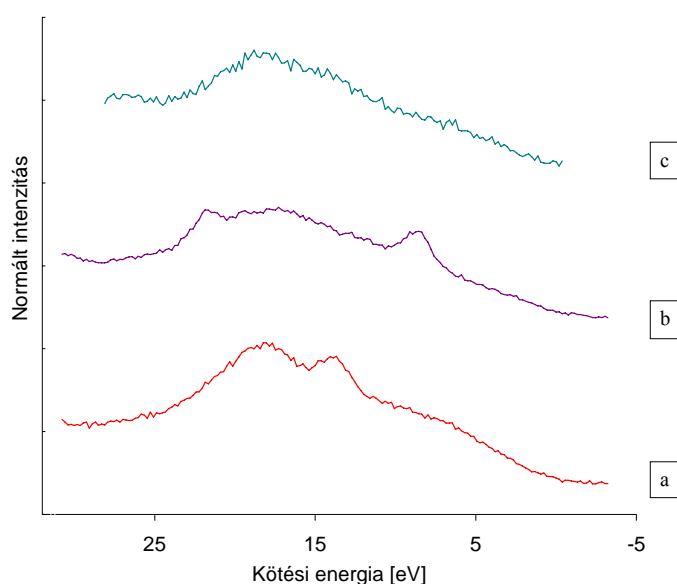


6.10. ábra. Ar^+ ionimplantált PLD szén veszteségi spektrumai különböző energiájú elektron-gerjesztéssel.

A legkisebb, 300eV energiájú primer elektronnyalábbal felvett görbén töréspont látható 8-10 eV között mind az ionimplantált polikristályos CVD gyémántréteg (6.9. ábra), mind az ionimplantált PLD szén réteg (6.10. ábra) esetén. A π csúcs viszont hiányzik a spektrumokból. Mivel ezen az energián az elektron szökési mélysége 1nm körüli, így a spektrumban a felületi elektron energiaveszteségek dominálnak.

Annak a lehetősége viszont, hogy ezek felületi szennyeződésből erednek, az Ar^+ ionimplantálás felülettisztító hatása miatt kizárható. Felületi plazmon kialakulása sem lehetséges, mivel a nagyobb primer elektronnyalábbal felvett görbéken ennek a térfogati megfelelője nem figyelhető meg. A legnagyobb primer elektronenergiával (1000eV) felvett spektrumokban a jellegzetes struktúrák egységesen jelen vannak, de már kisebb intenzitással. Ez a tulajdonság a HOPG spektrumán is megfigyelhető volt (6.1.ábra). Ennek oka az lehet, hogy a háttérrel okozó másodlagos elektronok száma a nagyobb szökési hossz miatt megnő. Ezek alapján a 4-6eV között megfigyelt kettős csúcs eredete a tömbi szerkezet megváltozására, roncsolódására vezethető vissza.

Annak tisztázására, hogy az ismeretlen 4-5eV között levő csúcs eredhet-e az implantált Ar elektronátmeneteiből, fölvettem a valenciasávban lévő elektronállapotokról gerjesztett fotoelektronok energiaeloszlás görbéjét (XPS) polikristályos CVD gyémántról Ar^+ ionimplantálás előtt és után, továbbá egy referenciának tekintett elektronsugarasan párologtatott amorf szén mintáról (6.11. ábra).



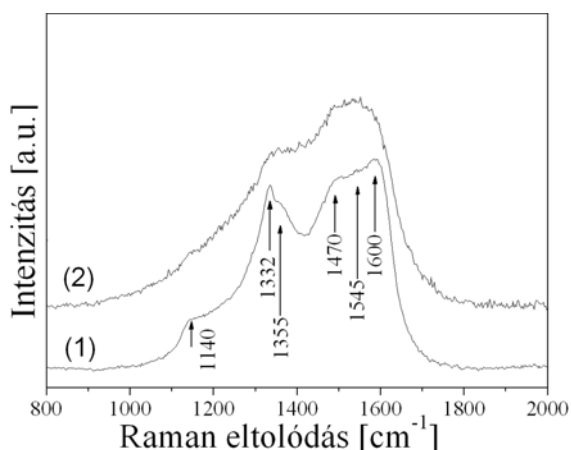
6.11. ábra. Polikristályos CVD gyémánt réteg (a), Ar^+ ionimplantált polikristályos CVD gyémánt réteg (b), valamint elektronsugarasan párologtatott amorf szén fotoelektronjainak energiaeloszlása $\text{AlK}\alpha$ gerjesztésnél.

Látható, hogy a polikristályos CVD gyémánt estén a valencia sávban jól kimutathatók az s, s+p és p eredetű állapotok és a 4 eV körüli tilossáv szélesség. Mindezek az adatok jól egyeznek más szerzők eredményeivel és a számított értékekkel [Schaffer1996]. Ar^+ ionimplantálás hatására az sp^3 kötés jellegzetes csúcsai eltűnnek, mindössze a 16-19 eV kötési energia tartományban figyelhető meg egy széles maximum (b görbe). Ezen kívül két éles csúcs jelenik meg az implantált Ar 3p és 3s állapotaitól.

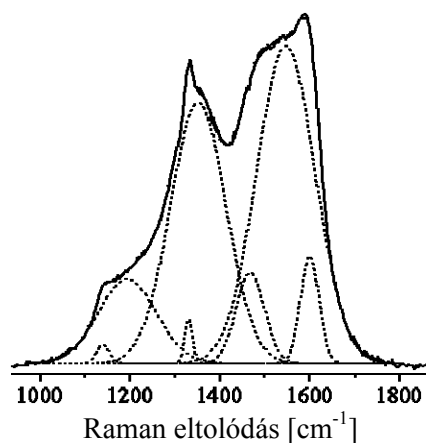
Az emisszió egyértelműen megnő a Fermi nível közelében, bár az energia felbontás nem teszi lehetővé sem a valenciasáv élének pontosabb meghatározását, sem a π állapotok kimutatását.

A referencia amorf szén valencia sávjának eredményei (c görbe) lényegében azonosak az Ar^+ ionimplantált polikristályos CVD gyémánt rétegével, kivéve természetesen az Ar 3p és 3s eredetű emisszióját. Ez viszont semmiképpen nem okozhatja a REELS spektrumban megfigyelt 4-5eV-os elektron energiaveszetséget, legfeljebb az alacsony primer energiáknál vállként megfigyelt 8-10 eV körül elektron energiaveszteség oka lehet. Így a valencia sáv adataiból levonható, hogy az Ar^+ ionimplantálás hatására a polikristályos CVD gyémánt rétegben olyan szerkezetváltozás jön létre, mely igen hasonlít a jól ismert amorf szén szerkezetére, de π kötéseit mégis alapvetően eltérők.

A szénrétegek ionimplantálása során kialakuló szerkezet további tulajdonságait Raman spektroszkópiával vizsgáltam. A módszer elektromágneses hullámok segítségével ad információt a minta optikai tulajdonságairól, így jól kiegészíti az REELS eredményeket. A 6.12. ábrán a polikristályos CVD gyémánt spektruma látható 40keV Ar^+ ionimplantálás előtt és után. Széles, struktúrált rész látható az 1000-1800 cm^{-1} hullámszám tartományban. A kis csúcs 1332 cm^{-1} -nél a gyémántra jellemző Raman eltolódás. Az 1150 cm^{-1} -nél látható kis csúcs a kis kristallitokból álló, ún. polikristályos CVD gyémántra jellemző. Ez a felületen és a kristályhatárokon levő transzpoliacetilén szegmenseknek tulajdonítható [Ferrari2001]. Ezzel a csúccsal együtt szokott járni egy 1490 cm^{-1} körüli csúcs, ami a 6.12. ábrán egy vállként jelentkezik. A további két széles csúcs 1355 és 1542 cm^{-1} –nél a rendezetlen szénstruktúra jelenlétére utal.



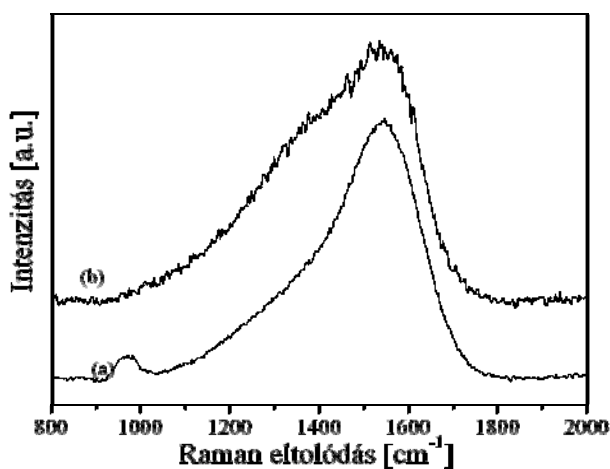
6.12a. ábra. Polikristályos CVD gyémánt Raman spektruma Ar^+ ionimplantálás előtt (1) és után (2).



6.12b. ábra. Polikristályos CVD gyémánt görbéjének dekonvolúciója.

Az első az ún. D (disorder, rendezetlen) vonal, ami az sp^2 gyűrűs szerkezetének „lélegző” vibrációja, míg a másik az ún. G vonal, ami szintén az sp^2 állapotban levő, C-C kötések vibrációja, akár gyűrűs szerkezetben, akár láncba rendeződve. Az ábrán ez a G csúcs egy 1550 és 1600 cm^{-1} –es komponensből álló kettős csúcsot alkot. 40keV Ar^+ ionimplantálás után a polikristályos gyémánthoz tartozó csúcsok (1150, 1332, 1490 cm^{-1}) intenzitása jelentősen lecsökken az 1585 cm^{-1} -essel együtt. Csak egy kiszélesedett csúcs látszik a G vonal tartományában 1560 cm^{-1} -nél. A D vonal 1390 cm^{-1} -re tolódik.

A PLD szénréteg Raman spektrumán (6.13. ábra) egy széles aszimmetrikus csúcs látható 1000-1800 cm^{-1} között. Ez felbontható egy 1392 cm^{-1} -nél levő D és 1554 cm^{-1} -nél levő G csúcsra. 40keV Ar^+ ionimplantálás után a D csúcs intenzitásának növekedése figyelhető meg, míg a helye nem változik.

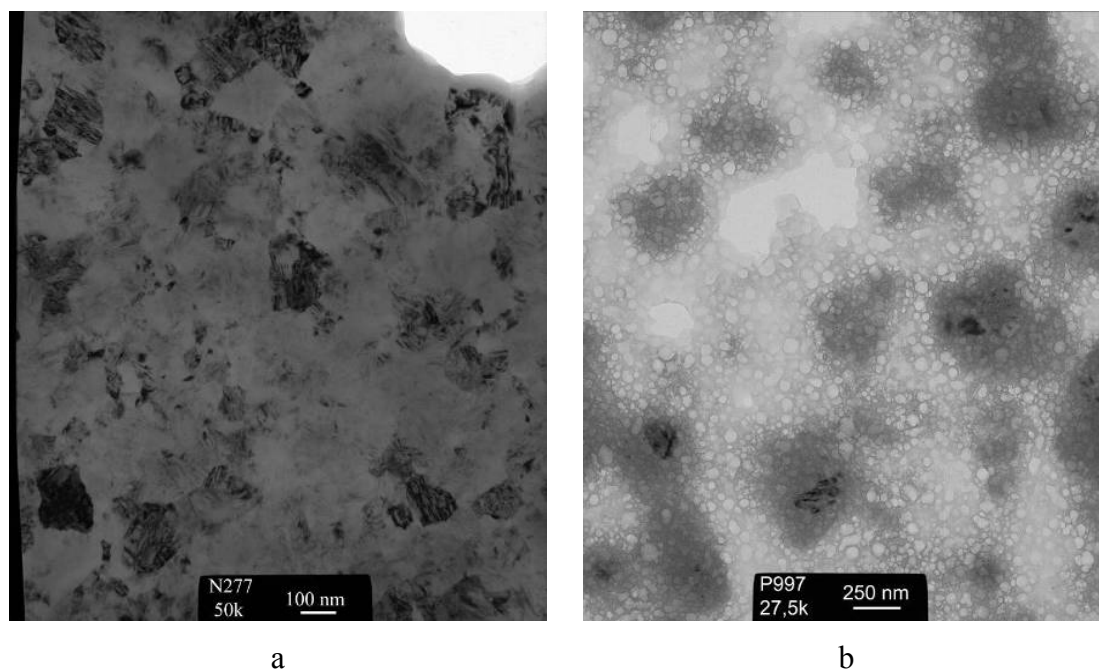


6.13. ábra. PLD szénréteg Raman spektruma 40keV Ar^+ implantálás előtt (a) és után (b).

A G csúcs 1560 cm^{-1} -re tolódik. Az ionimplantálás előtt 950 cm^{-1} -nél látható csúcs a hordozóban lévő Si-Si rezgéseknek tulajdonítható. Az ionimplantálás utáni grafitizáció következtében az amorf szénréteg transzmissziója annyira lecsökkent, hogy a (b) görbén ez a Si csúcs teljesen eltűnik.

A Raman rezgési spektrumokból kiderült, hogy az Ar^+ ionimplantálás hatására szerkezetváltozás megy végbe mind a polikristályos CVD gyémánt, mind a PLD szén esetében. Mindkét esetben degradálódás figyelhető meg a gyémántos szerkezetben, és erősödés a grafitos jellegben. Az sp^2 állapothoz tartozó kötések feldúsulása mellett nem figyelhető meg egyéb fázis kialakulása. Ez megerősíti azt, hogy az EELS spektrumban felfedezett 4-5 eV-os veszteségi csúcs grafitos tulajdonságú, de nem azonosítható a spektrumban ismeretlen rezgési módussal.

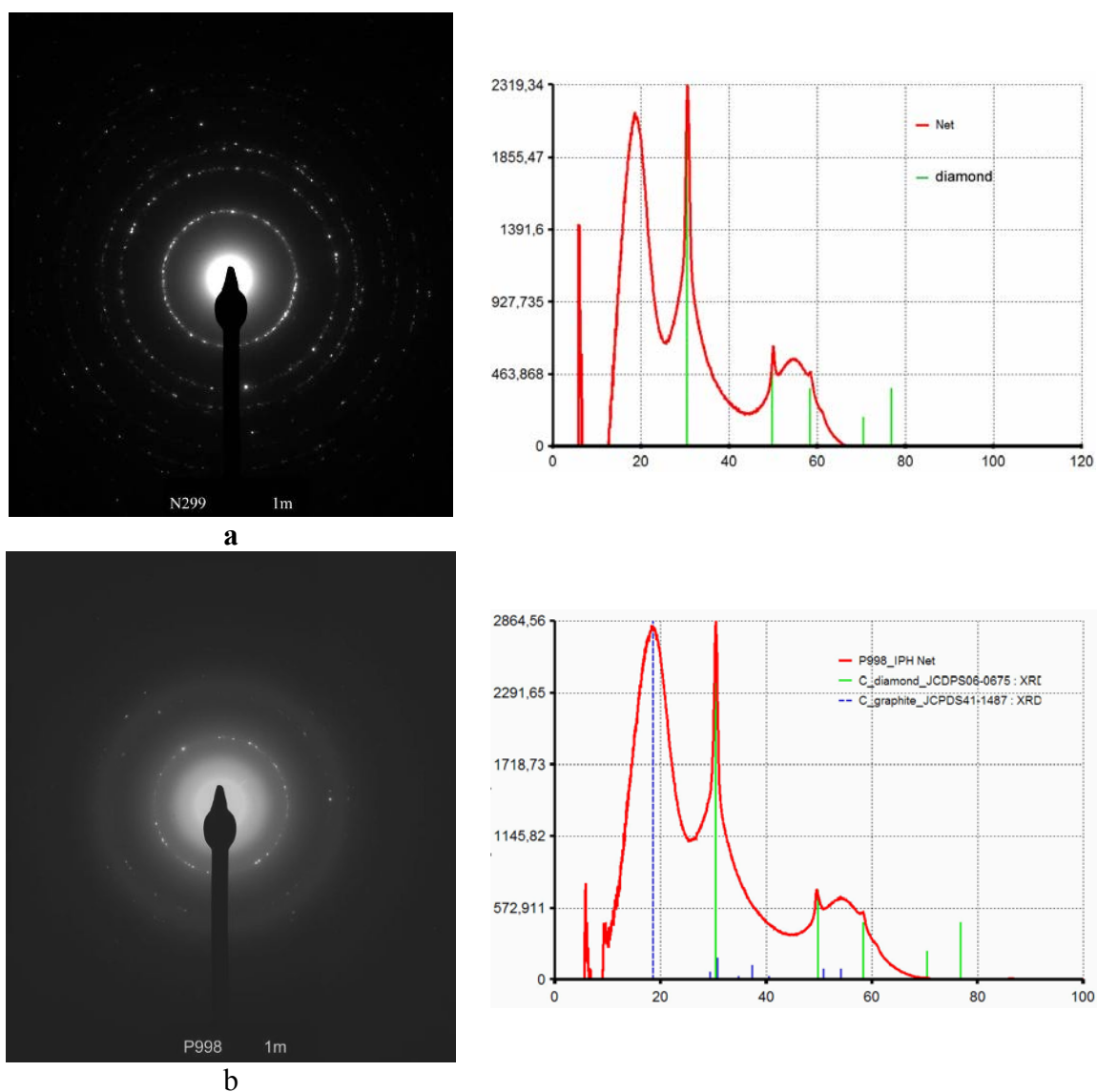
Az ionimplantálás hatására kialakuló szerkezet vizsgálatára az MFA Vékonyrétegfizika Osztályának munkatársainak segítségével transzmissziós elektronmikroszkópos és elektrondiffrakciós felvételek készültek. A mintakialakítás során azonban elkerülhetetlen az ionsugaras vékonyítás, melynek hatása hasonló az ionbombázás és ionimplantálás okozta változással. Ennek minimalizálását súroló beeséses ionbombázás biztosítja [Barna1997]. A 6.14. ábrákon a polikristályos CVD gyémántrétegről készült TEM felvételek láthatók.



6.14. ábra. Polikristályos CVD gyémánt TEM felvétele Ar^+ ionbombázás előtt (a) és után (b).

A képekből látszik, hogy a mintavékonyítás lényegében nem változtatta meg a polikristályos CVD gyémántréteg morfológiáját (6.14a. ábra jobb felső sarok) és markáns különbség figyelhető meg az Ar⁺ ionimplantálás előtti (a) és utáni (b) felvételeken. A kialakult morfológiát üregek illetve az üregek közötti falba koncentrált grafítizált szén jellemzi. A falak mérete 1-10 nm tartományba esik. Fontos megjegyezni, hogy grafit síkok nem fedezhetők fel.

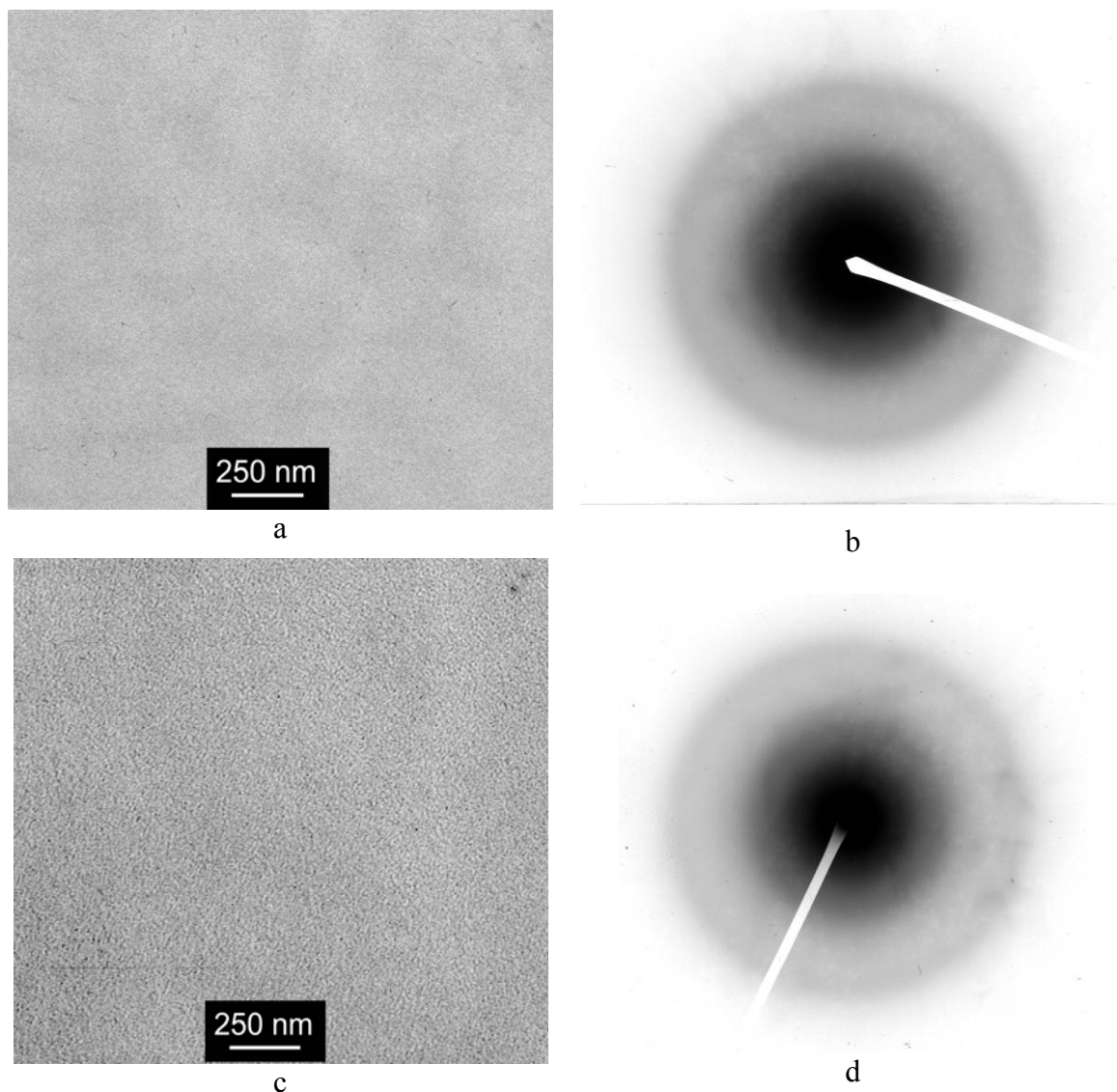
Hasonlóan jelentős változás figyelhető meg az elektrondiffrakciós felvételeken is (6.15. ábra).



6.15. ábra. Polikristályos CVD gyémánt elektrondiffrakciós felvétele Ar⁺ ionbombázás előtt (a) és után (b).

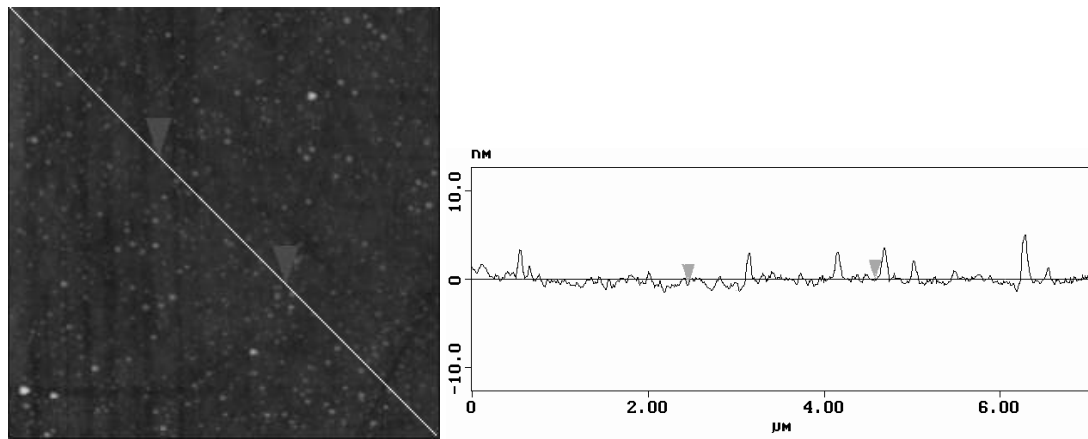
A felvételek alapján kijelenthető, hogy amorf grafítizált réteg jön létre a polikristályos CVD gyémánt Ar⁺ ionimplantálása után (6.14c. ábra).

Kevésbé markánsan, de a PLD szénréteg esetében is megfigyelhető változás Ar^+ ionimplantálás hatására (6.16. ábra).

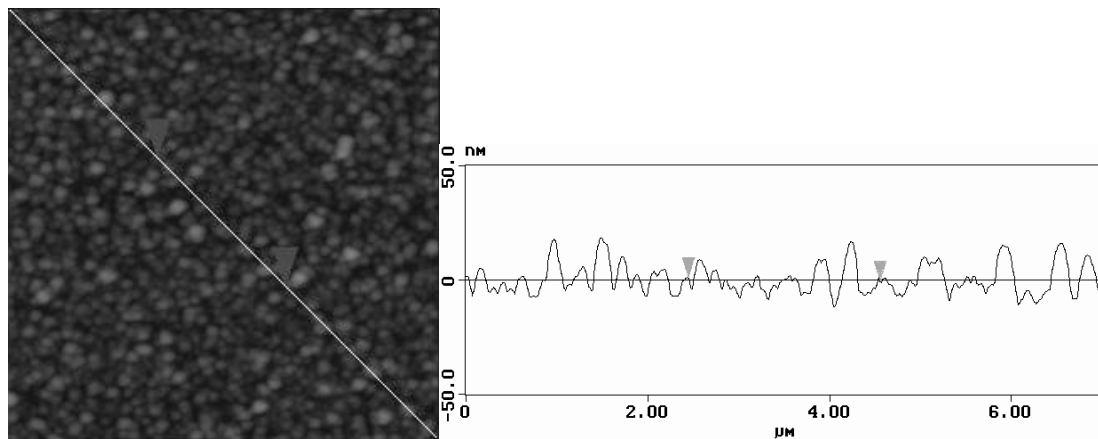


6.16. ábra. PLD szén TEM (a) és elektrondiffrakciós (b) felvétele Ar^+ ionimplantálás előtt és után (c, d).

A diffrakciós felvételekből kiderül, hogy a gyémánt $0,154\text{nm}$ kötéshosszához és a grafit $0,142\text{nm}$ kötéshosszához tartozó diffrakciós gyűrűk mind az ionimplantálás előtt, mind utána jelen vannak, de nem különülnek el eléggé, átlapolódnak egymással. Ezt nagyszámú torzult kötés, vagy szennyezések okozhatják. A réteg morfológiája viszont mutat némi eltérést a két esetben. Ezért további vizsgálatokra került sor az MFA Roncsolásmentes Anyagvizsgálat Osztályán atomi erő mikroszkópia (AFM) segítségével. A kapott eredmények alapján jelentős változás mutatkozik a PLD szénrétegek felületi morfológiájában ionimplantálás hatására (6.17. ábra).



(a)



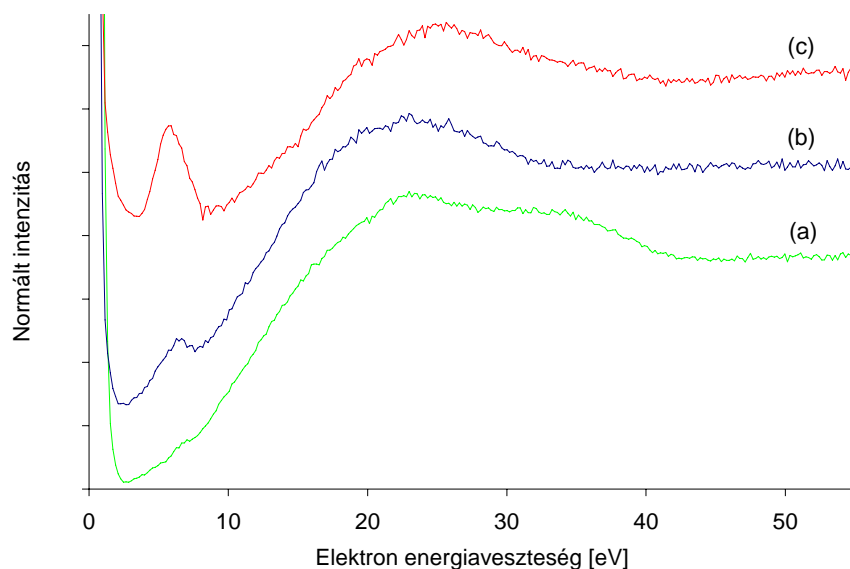
(b)

6.17. ábra. PLD szénréteg felületi morfológiája Ar^+ ionimplantálás előtt (a) és után (b).

A PLD szénréteg felületén nanométeres nagyságú gömbszerű struktúrák figyelhetők meg, mely a lézeres párologtatás során gyakori jelenség [Geretovszky2003, Smausz2000]. A céltárgy felületéről a lézervégek következtében lerobbant anyag rész egy része nem ionizálódik, és összetapadt atomok, klaszterek formájában jut a felületre. Az Ar^+ ionimplantálás után felületi durvulás tapasztalható, kiszélesedő és jelentősen megnövekedő felületi struktúrákkal. (A 6.17 a. és b. ábra metszeti profilja eltérő skálázású!). Mivel a szénrétegben levő, feltehetően sp^2 -es klaszterek és a köztük levő teret kitöltő sp^3 -as mátrix porlódási sebessége igen közeli [Lifshitz1990], ezért nem az ionimplantálás porlasztó hatása miatt változik a morfológia. Továbbá a porlasztáskor jellemző árnyék-effektus sem figyelhető meg, ezért feltehetően szerkezeti átrendeződésről, további klaszteresedésről van szó. Érdekes, hogy a TEM felvételeken ilyen struktúrák nem figyelhetők meg, elképzelhető, hogy az ionsugaras mintapreparálás következtében. Mindenesetre a REELS spektrumban megfigyelhető 4-5eV közötti új csúcs és az ionimplantálás

következtében kialakuló gömbszerű, így torzult π kötéseket tartalmazó szénstruktúrák között összefüggés lehet.

Ennek ellenőrzésére felvettem a hasonlóan torzult π kötéseket tartalmazó egyfalú nanocsövek REELS spektrumát, melyet a 6.18. ábra mutat. Szembeötlő, hogy a nanocsövekről kapott görbe π csúcsának intenzitása jóval meghaladja a HOPG-n kapott π csúcsok intenzitását. Ez a mintakialakításnak tulajdonítható, mivel a nanocsövek por formában álltak rendelkezésre, ami igen nagy effektív felületet biztosít. A spektrumban tehát jóval nagyobb azon elektronok hányada, melyek a nanocső π elektronjainak gerjesztéseivel veszítik el az energiájukat, mint sík felületű minta esetében. Továbbá az is ismételtelen látható, hogy ezen a nagyobb effektív felületen sem látható felületi plazmon. A π csúcs maximumhelye viszont egyértelműen 6eV alá tolódott más szerzők [Pichler2003] által kapott eredményekkel egyezésben, ami igazolja a π kötések megváltozó energiájának feltételezését torzult grafit struktúra esetén.



6.18. ábra. A referencia polikristályos CVD gyémánt réteg (a), HOPG (b) és egyfalú nanocsövek (c) REELS spektrumai.

Ezt az elméletet tovább erősíti Li és munkatársainak megfigyelése [Li2000] nyújtott grafit struktúra tanulmányozásakor, miszerint az egyszeres grafitsíkból álló grafén elektron energiaveszteségi spektrumában 4.85eV-nál a grafén sík π kötéseinek tulajdonított váll látható. Más szerzőknek [Hashimoto2003] 1keV 10^{19} ion/cm² dóziszú Ar⁺ ionimplantált grafitban sikerült megfigyelniük olyan π csúcs eltolódást mint amit kísérleteimben polikristályos CVD gyémánt és PLD szén esetén

tapasztaltam, de az eredményükben láthatóan kiszélesedett csúcsot nem bontották kettős csúcsra. Irodalmi kutatásaim alapján azóta sem foglalkoztak a kérdés megválaszolásával. A megfigyelésem ezért újdonságnak számít a szén-szerkezet kutatás területén. Összefoglalva, megállapításom szerint a REELS spektrumban 4-5eV között megfigyelt, ionimplantálás hatására kialakuló csúcsot a 6.14b. TEM felvételen megfigyelhető szén szerkezet okozza. Ebben nincsenek jelen periodikus grafit síkok, csak néhány 10nm-es üregeket határoló, nm falvastagságú görbült szén struktúrák. Ezek feltételezésem szerint olyan turbosztratikus szerkezetet alkotnak, melyek az ionimplantálás során egymástól függetlenedő grafit síkok útján alakulnak ki.

7. PLD szénréteg alkalmazásai

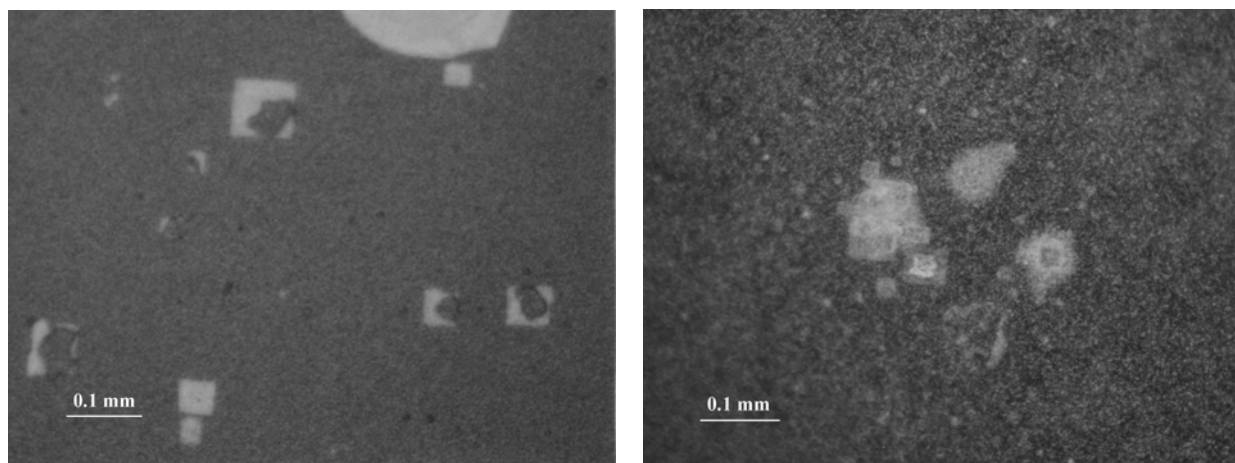
Munkám során kísérleteket folytattam magas sp^2 tartalmú GLC és magas sp^3 tartalmú DLC PLD szénrétegek előállítására. Az előző, 6. fejezetből látható, hogy PLD módszerrel előállított különböző amorf szénrétegek grafitos/gyémántszerű tulajdonsága elektron energiaveszteségi spektroszkópiával (EELS) megbízhatóan kimutatható.

7.1. PLD szén védőrétegek

Magas sp^3 tartalmú PLD technikával kialakított gyémántszerű szén (diamond-like carbon, DLC) szénréteget készítettem környezeti hatások (maró gázok, folyadékok) elleni védelem céljából. A gyakran alkalmazott gyémánt védőréteg kiváló a mechanikai hatások (kopás) elleni védelem kialakítására, de keménysége, ridegsége miatt bizonyos hordozók esetében a rétegen repedések, törések, esetleg leválások keletkezhetnek. Ennek csökkentése vékonyabb gyémánt védőréteg kialakításával ugyan elérhető, de ekkor a növesztés közben túlyukak maradhatnak a rétegben. Ezek a túlyukak és esetleges további repedések lehetővé teszik, hogy a környezeti gázok vagy folyadékok érintkezhessenek a védeni kívánt felülettel. Ha nem csak a mechanikai védelem ellátása a cél, akkor sp^3 -ban gazdag gyémántszerű szén (DLC) réteg alkalmazásával a felület folytonossága jobban biztosítható, míg a réteg tulajdonságai a gyémántéhoz hasonlóak maradnak. Ennek különösen nagy jelentősége van különböző elektromos érzékelők, szenzorok felhasználási területén. Ezért olyan PLD DLC vékonyréteget növesztettem, mely magas sp^3 tartalmú, és összefüggő felületet alkot a védeni kívánt hordozón.

A kísérletek során változtattam a hordozó hőmérsékletét és a minta elektromos előfeszítését. A PLD szénrétegeket az EELS spektrumukban jelentkező π csúcsuk alapján minősítettem.

A legmagasabb (80%) sp^3 tartalmú minta védőképességét a BME Atomfizika Tanszékétől kapott polikristályos CVD gyémántréteg (7.1. ábra) védőképességével vettem össze anizotróp marószer segítségével [Pugacz1972]. Mindkét réteg oxidmentes Si <100> hordozóra készült, vastagságuk 160nm. A marószer összetétele: 312g KOH és 250ml i-propil-alkohol, 1000ml vízben feloldva és 72°C-ra melegítve. Ez a Si egykristályt anizotróp módon marja, ezért a védőréteg alá jutva jellegzetes négyszögletes struktúrákat mar a hordozóba [11]. Ez optikai mikroszkóppal is megfigyelhető, direkt információ a védőréteg túlyuktartalmáról.



a, 160nm CVD gyémánt

b, 160nm PLD szénréteg

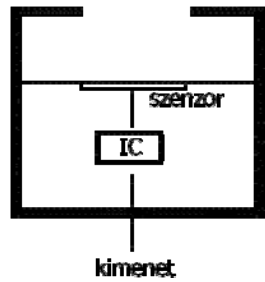
7.1. ábra. 160nm vastag polikristályos CVD gyémánt és 160nm vastag PLD szén védőrétegek optikai mikroszkópos képe 10 perc KOH marás után.

A polikristályos CVD gyémántréteg (7.1a ábra) esetében megfigyeltem, hogy a minta felületén egyenletesen oszlanak el a túlyukak, míg a PLD szén (7.1b ábra) esetében a minta közepén csoportosulnak a marási nyomok. Ez azzal magyarázható, hogy a polikristályos CVD gyémántréteg a jellegzetes oszlopos növekedés miatt [Csorbai2002] egyenletesebb rétegvastagságú ugyan, de az egyes kristallitok találkozásánál azok véletlenszerűen eltérő koordinációja miatt a réteg teljes felületén előfordulhatnak túlyukak. A marószer ugyan nem károsítja a polikristályos CVD gyémánt védőréteget, de ezen túlyukakon átjutva károsítja a hordozót (7.2a ábra). A PLD szén réteg viszont nem tartalmaz túlyukakat, viszont a lazább grafitos összetevők miatt a marószer a védőréteget elvékonyítja majd kilukasztja (7.2b ábra). A hordozó viszont ezt megelőzően nem károsodik így kevésbé agresszív környezeti körülmények között ígéretesnek tűnik.



7.2. ábra. Marási mechanizmus CVD gyémánt (a) és PLD szén (b) védőréteg esetén.

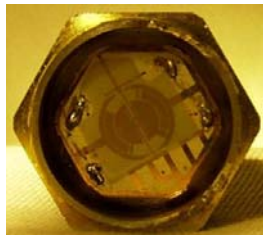
A védőréteget gyakorlati alkalmazásként nyomásmérő szenzoron alakítottam ki (7.3a ábra), aminek az aktív, környezettel érintkezésben lévő részét nyúlásmérő bélyegen elhelyezkedő ellenállás-struktúra alkotja (7.3b).



a



b



c

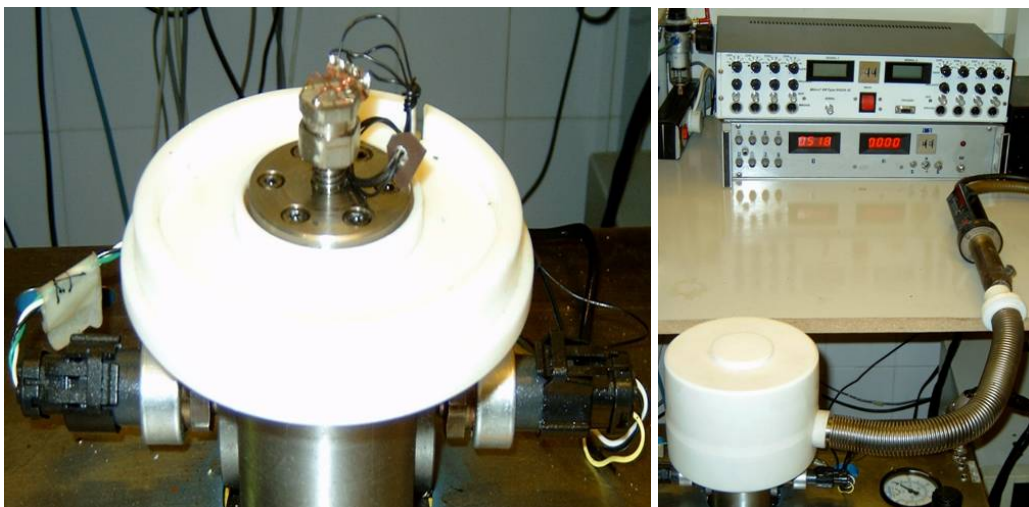


d

7.3. ábra. Nyomásmérő szenzor sematikus képe (a) és kiviteli formája (b), továbbá az aktív részen levő nyúlásmérő bélyegstruktúra védőréteg felvitele előtt (c) és után (d).

A környezeti nyomás megváltozásakor a nyúlásmérő bélyeget tartó membrán meghajlik, és ezzel együtt a bélyeg is deformációt szenved. Ennek hatására jól mérhető ellenállás változás következik be. Ezért fontos, hogy az alkalmazott védőréteg a nyúlásmérő bélyeg elektromos működését ne zavarja meg és a mechanikai deformációban se gátolja. Ezen kritériumok mellett kell maximális védelmet nyújtani a környezeti hatásokkal szemben.

A célra magas fajlagos ellenállású, rugalmas DLC réteget készítettem a szenzor felületén. A szenzor működését erre a célra kialakított klímakamrával vizsgáltam (7.4 ábra).



7.4. ábra. Nyomásmérő szenzor tesztelésére szolgáló mérőberendezés.

A kialakított PLD szén védőréteg a szenzor működését nem gátolta, az üzemi paraméterei nem hangolódtak el. A védőréteg hosszú távú alkalmazhatóságát tapadásméréssel vizsgáltam. Ennek során ionimplanter segítségével ionbombázást hajtottam végre a mintákon. Az eredményeket a 7.2. táblázatban foglaltam össze.

7.2. táblázat. A különböző kezeléseknél alávetett szénrétegek tapadási értékei.

minta	rétegtapadás [MPa]
150nm PLD szén 25C°-on	4
150nm PLD szén 150C°-on	8
150nm PLD szén 25C°-on + 1200 μ Cb/cm ² 20keV Ar	5
150nm PLD szén 25C°-on + 3600 μ Cb/cm ² 20keV Ar	9

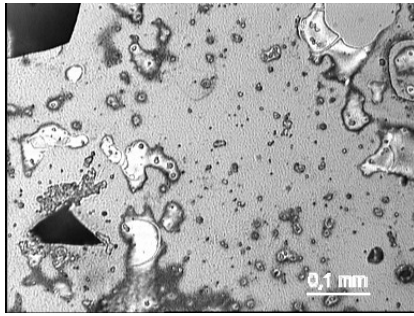
Megfigyeltem, hogy ionimplantálás hatására a PLD szénrétegek tapadása minden esetben növekedett, viszont a nyúlásmérő bélyegeken lyuk-korrózió indult be, ami nemkívánatos roncsolódást jelent. Továbbá a PLD szénréteg grafitos jellegének erősödése kedvezőtlenül befolyásolta az ellenállás-struktúra működését. A 150°C-os hordozón előállított szén védőréteg tapadása ionimplantálás nélkül is megfelelő, ezért a nyúlásmérő bélyegeken az ionimplantálás alkalmazásától el lehet tekinteni. Más esetekben viszont a tapadás növelésének lehetséges módszere az ionimplantálás.

7.2. Kombinált CVD gyémánt – PLD szén védőréteg

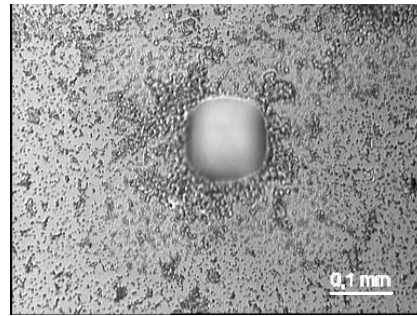
A továbbiakban olyan védőréteg kialakításán dolgoztam, ami ötvözi a polikristályos CVD gyémánt védőréteg mechanikai ellenálló képességének és a PLD szén védőréteg túlyuk-mentességének az előnyeit. Ennek érdekében kombinálva alkalmaztam a két módszert a védőréteg kialakítására.

A felhasznált polikristályos CVD gyémánt védőréteg az MTA-KKKI MW-CVD berendezésében készült [Csorbai2002], 150nm vastagságban. Ennek felületére készítettem el a PLD szén vékonyréteget.

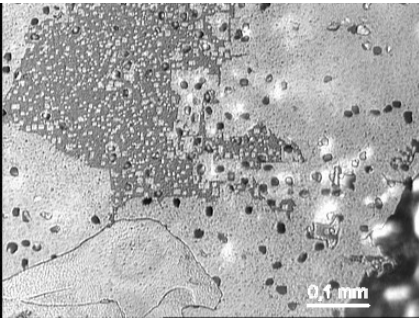
A mintákat KOH alkáli marószer segítségével vizsgáltam a 7.1 fejezetben leírtak szerint. A különböző módon előállított másodlagos PLD rétegek hatékonyságát optikai mikroszkóp segítségével figyeltem meg (7.5. ábra).



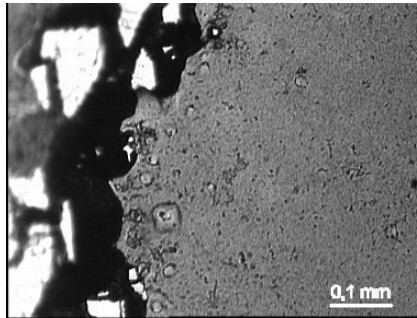
150nm CVD + 300nm PLD 25C°



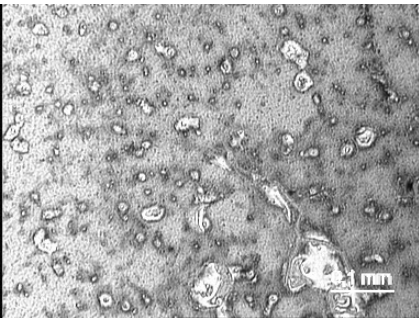
150nm CVD + 300nm PLD 25C° N₂



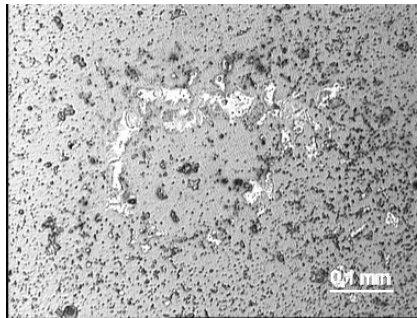
150nm CVD + 300nm PLD 250C°



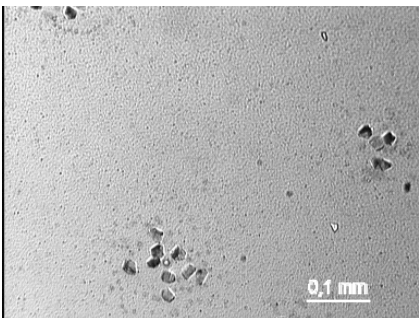
150nm CVD + 300nm PLD 250C° N₂



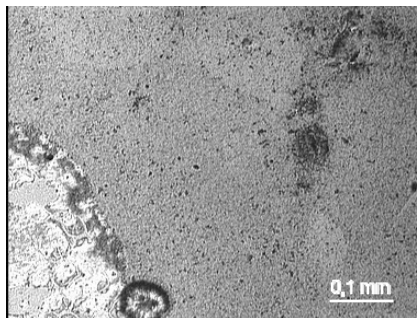
150nm CVD + 200nm PLD 25C°



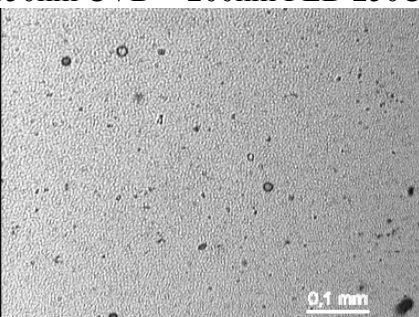
150nm CVD + 200nm PLD 25C° N₂



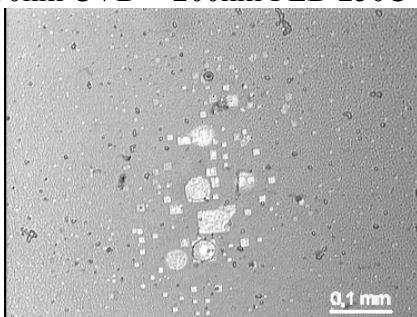
150nm CVD + 200nm PLD 250C°



150nm CVD + 200nm PLD 250C° N₂



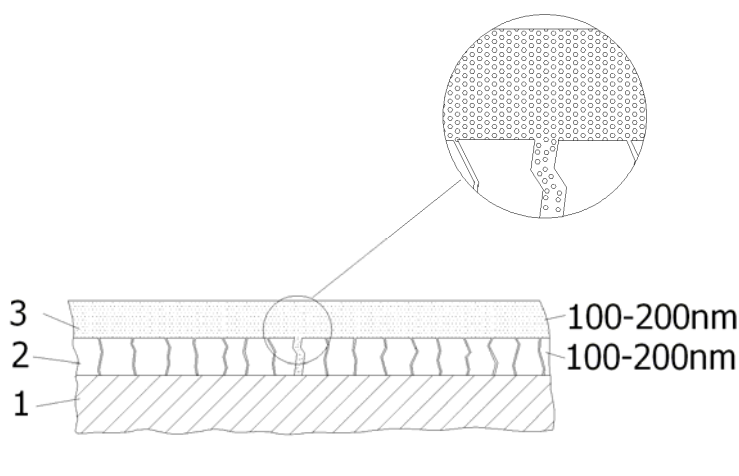
150nm CVD + 150nm PLD 25C°



150nm CVD + 100nm PLD 25C°

7.5 ábra. A rétegnöveztesztés különböző paramétereinek hatása a CVD gyémánt/PLD DLC kombinált réteg védőképessége 1 órás KOH marás után.

Növekvő N_2 háttérgáz-nyomás hatására finomabb eloszlású rétegek figyelhetők meg, ami a plazmát alkotó atomok/ionok és a nagyméretű klaszterek lefékezésének köszönhető. Ennek ellenére a rétegtapadás nem megfelelő, kiterjedt rétegleválások láthatók a rétegeken. A védőképesség nem megfelelő. A hordozó hőmérsékletének emelése szintén javítja a homogenitást, és kedvező hatással van a rétegtapadásra is. N_2 háttérgáz nélkül alkalmazva kedvezőbb védőképesség mutatkozik. A PLD szén rétegvastagságának csökkentésével a védőképesség drasztikus javulása tapasztalható. Ez azt támasztja alá, hogy a PLD szén réteg sajátos integrációba kerül a CVD gyémánt réteggel, aminek hatására a találmányi bejelentésben [6] leírt módon elzáródnak a réteg túlyukai (7.6 ábra).



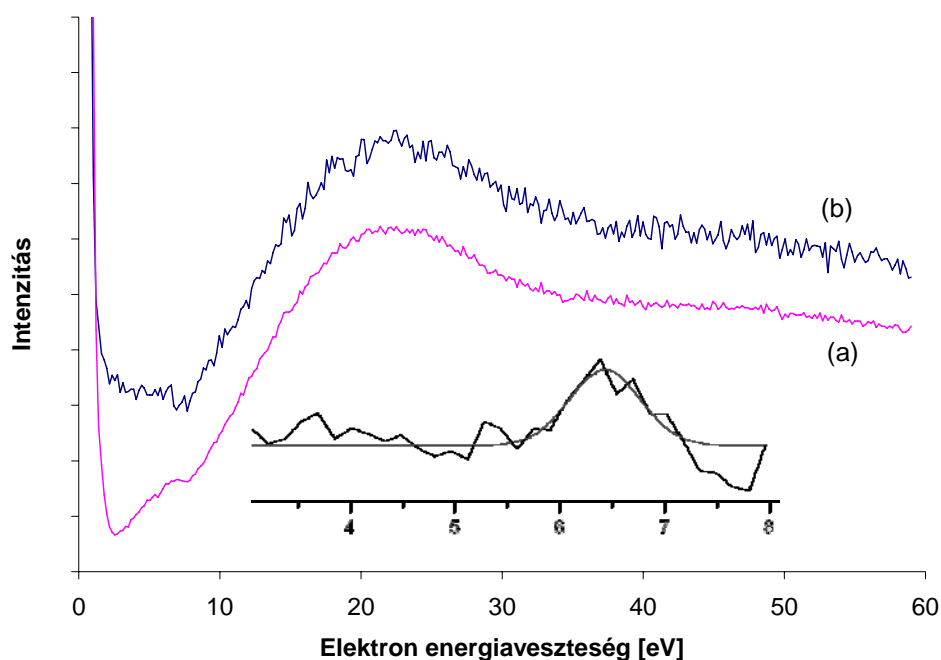
7.6. ábra. Kombinált polikristályos CVD gyémánt + PLD DLC réteg keresztmetszeti struktúrája. A védeni kívánt felületen (1) kialakított CVD gyémánt (2) repedéseit feltölti és elfedi az amorf PLD szén (3) réteg.

Vastagabb szénréteg alkalmazásakor viszont a belső feszültségek hatására a kombinált réteg leválik a hordozóról, így nem látja el a réteg a védő funkcióját. A kombinált, 150nm vastagságú polikristályos CVD gyémánt + 150nm PLD DLC szénréteg együtt 1h marás után nem mutatott sérülést a bevont felületen. Külön-külön 160nm vastagságú polikristályos CVD gyémánt és a 160nm vastagságú PLD DLC szénréteg már 10 perc marás után elvesztette a védőképességét (ld. 7.1. fejezet), míg 300nm esetén 30 perc után voltak láthatók a Si hordozón a jellegzetes szögletes marási képek. A kombinált rétegben tehát „ötvöződött” a CVD gyémánt mechanikai tulajdonsága a PLD DLC réteg homogenitásával, így a kialakult védőképesség meghaladta a két módszerrel külön-külön készült szén védőrétegek védőképességének összegét.

7.3. PLD szén anód alkalmazása Li mikroakkumlátorban

A hordozható célokra alkalmas mikroelektronikai alkalmazásokban kritikus kérdés a kisméretű és egyszerűen integrálható energia-ellátás megoldása. A vékonyréteg technikával kialakított Li mikroakkumlátor akár a Si hordozóra is elkészíthető, így rendkívül ígéretes megoldás erre a célra. A mikroakkumlátorban a Li ionok tárolják az energiát, melyek a szén anód feltöltött (interkalálódott) állapotában a hatszöges grafitsíkok között helyezkednek el. A katódtól a lehető legvékonyabb, de még teljes felületén összefüggő elektrolit választja el az anódot, melyen a Li ionok szabadon átjuthatnak, de az elektron transzport, így a mikroakkumlátor önkisülése minimális. A PLD módszer technológiai szempontból megfelelő választás a teljes rétegrendszer kialakítására, mind az igen magas olvadáspontú grafit és a komplex oxidokat tartalmazó elektrolit valamint katód vékonyrétegek esetén is. Így a vákuumtér megbontása nélkül állítható elő a teljes rétegszerkezet.

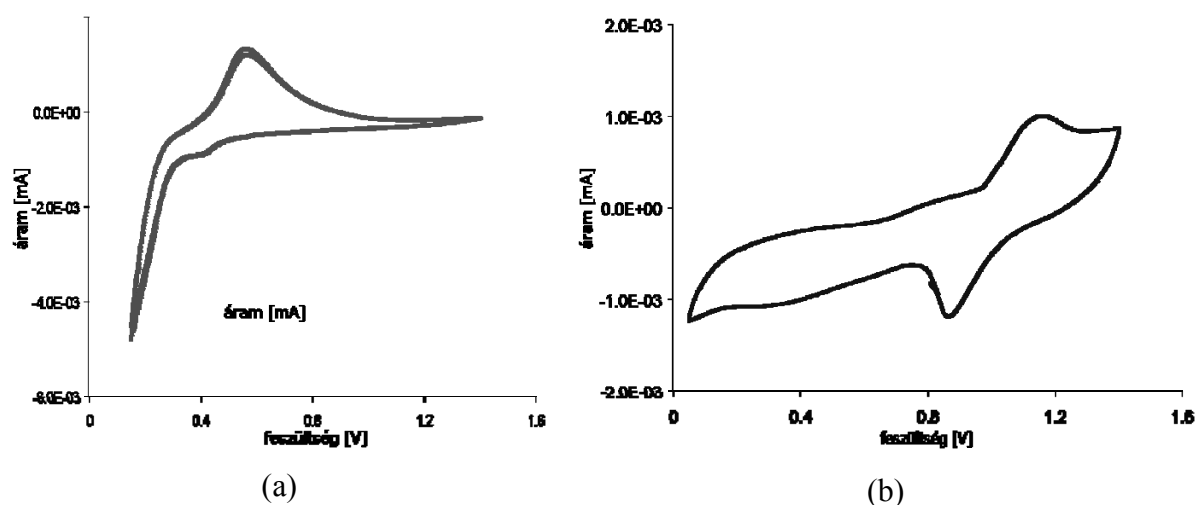
Ezért Li újratölthető mikroakkumlátor-anód kialakítása céljából magas sp^2 tartalmú GLC szénréteget állítottam elő PLD módszerrel 300°C -os hordozóra, és módosítottam Ar^+ ionimplantálással [8]. A szénréteg kötési tulajdonságait a szobahőmérsékleten előállított, és utólag ionimplantálással módosított PLD szénréteg kötési tulajdonságaival az EELS spektrumuk alapján hasonlítottam össze (7.7. ábra).



7.7. ábra. Szobahőmérsékleten növesztett és Ar^+ ionimplantált szénréteg (a) ill. 300°C -os hordozóra növesztett (b) szénréteg REELS spektruma.

A 300°C-os hordozóra növesztett szénréteg esetében jelen van a π csúcshoz megfelelő 6.5eV-os elektron energiaveszteség (7.7. ábra, kinagyított részlet a háttér levonása után), hasonlóan a HOPG estén kapott energiaveszteséggel. A plazmon energia értéke 20-21eV, ami szintén megegyezik a HOPG esetén kapott eredménnyel.

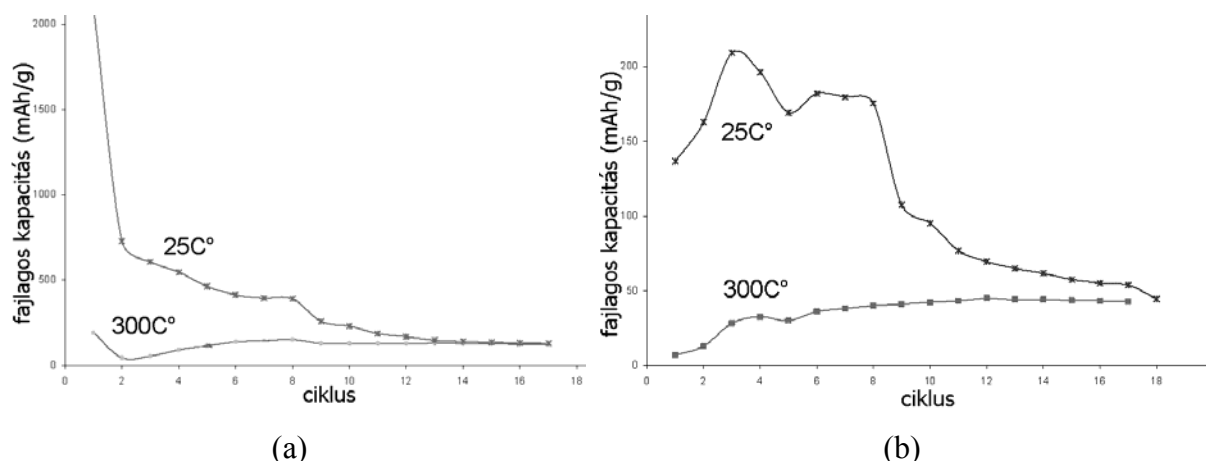
A szobahőmérsékletű és 300°C-os hordozóra leválasztott minták Li felvevő képességét elektrokémiai módszerekkel vizsgáltam, melyeket Perkin-Elmer VMP potenciosztát készüléssel végeztem ciklikus voltametria (CV) és galvanosztatikus ciklikus potenciál limitált (GCPL) üzemmódokban. A munkaelektrodát úgy alakítottam ki szigetelő ragasztóval a mintából, hogy csak a felső, szén réteg kerülhessen kapcsolatba az elektrolittal. Kontaktusként fémes TiN köztesréteg szolgált a szénréteg alatt, a Si hordozó felületén. Referencia és ellen elektródnak Li fóliát használtam. Ezeket teszt cellában levő elektrolitba (50:50 PC:DEC oldatban 1mol/dm³ LiClO₄) helyeztem. Az elektrolit egyenáramú ekvivalens vezetőképessége 4,4 S/cm-nek adódott a váltóáramú, impedancia mérésekből extrapolálva. A CV mérések eredményei a 7.8. ábrán láthatók.



7.8. ábra. 25°C-os hordozóra leválasztott PLD (a) és 300°C-os hordozóra leválasztott grafitos PLD (b) szén réteg CV görbéje 0,1 mV/s beállítással.

A 25°C-os hordozóra leválasztott PLD szén cella kisütésekor (Li oldódás) intenzív elektród oldódás tapasztalható 0,6V környékén. 1V fölötti feszültségnél gyakorlatilag megszűnik az elektródreakció (Li ionok kiáramlása). Ez a folyamat az Ar⁺ ionimplantált minta esetén 1,1V körül következik be, mely elektródreakció kisebb sebességgel játszódik le. A cella (ill. elektródok) töltésekor mindkét redukciós folyamat reverzibilisen (nagy sebességgel) megy végbe.

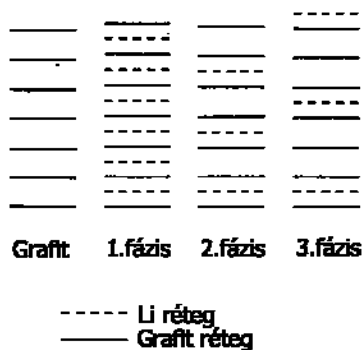
Az egyes CV mérési ciklusokban a minták fajlagos kapacitásai a 7.9. ábrán láthatók.



7.9. ábra. Grafitos PLD szén réteg ciklikus Li töltése (a) és kisütése (b) 25°C és 300°C-os hordozóra növesztett szénrétegen 0,5-1,3V között 0,1 mV/s beállítással.

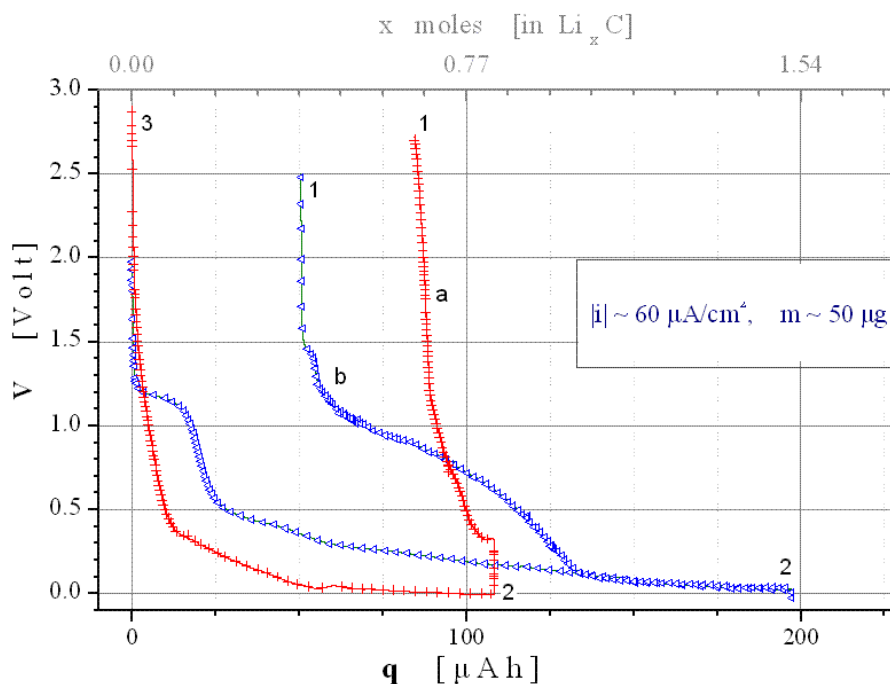
Az eredmények azt mutatják, hogy a 25°C-os hordozóra növesztett szénréteg a kezdeti ciklusokban nagyobb fajlagos kapacitást mutat mind töltés, mind kisütés esetén mint a 300°C-os hordozóra növesztett szénréteg, bár ebben az esetben az irreverzibilis hányad az első 2-3 ciklusban igen nagy. Az első 10 ciklus alatt viszont jelentős kapacitás csökkenés tapasztalható és nagyjából azonos értékek stabilizálódnak, mindkét típusú mintánál. A 300°C-os hordozóra növesztett mintánál szintén megfigyelhető a kezdeti nagyobb irreverzibilis kapacitás, de jóval kisebb mértékben. A voltametriás vizsgálatok alapján kijelenthető, hogy a hordozó hőmérsékletének emelése nem biztosítja a grafitos jelleg alapján várt kapacitás növekedést.

Ezen elektrokémiai viselkedés szoros összefüggésben áll a rétegek szerkezetével. A Li interkalációja a grafit síkok közé ugyanis különböző rendeződési állapotokat mutat [Zheng1995, Fischer1987, Dresselhaus1992a]. Ezt szemlélteti a 7.10. ábra.



7.10. ábra. A grafit Li interkalációs folyamatának rendeződési fázisai [Safran1980].

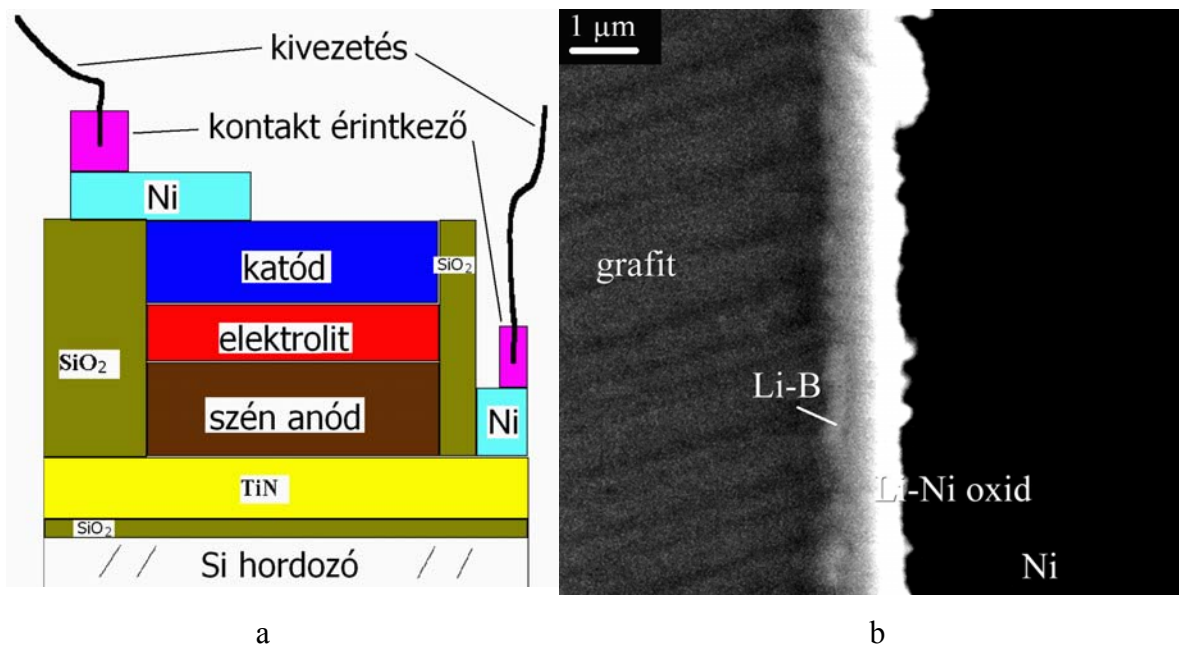
A feltöltődés először egymástól távoli grafitsíkokon belül történik, majd ezek betelítéssel átrendeződés zajlik le a következő energetikailag legkedvezőbb állapotba. Az átrendeződésekhez többlet energia szükséges, ami az elektrokémiai viselkedésben a görbéken megfigyelhető platók segítségével követhető nyomon. Ezek a platók jobban megfigyelhetők a galvanosztatisz mérési módban rögzített görbéken (7.11. ábra).



7.11. ábra. Grafitos PLD (a) és Ar^+ ionimplantált PLD (b) szén réteg galvanosztatisz viselkedése $60 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ áramsűrűség mellett.

A 300°C -os hordozóra növesztett szénréteg feltöltött állapotból (a görbe 1-es pont) hamar elveszíti Li tartalmát, potenciálja 0V-ra esik (2-es pont). $60\mu\text{A}/\text{cm}^2$ töltőáram hatására lassan emelkedik a minta elektródpotenciálja, ami $100\mu\text{Ah}$ után éri el a 3V-os feltöltöttségi állapotot. Az Ar^+ ionimplantált minta töltés/kisütés karakterisztikája több finomabb struktúrát tartalmaz így jobban elkülöníthetők az egyes platók és lépcsők, ami a végbemenő interkalációs fázisokat jelzi. A fajlagos kapacitás (görbe alatti terület) is nagyobb ionimplantálás után. A kialakult grafitos szerkezet tehát kedvezőbb a Li interkaláció számára, mint a hordozó hőmérsékletének emelésével kialakított grafitos szerkezet.

A teljes Li vékonyréteg mikroakkumulátort Ar^+ ionimplantált grafitos PLD szén anód, $0.6\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4$ elektrolit és $\text{Li}_{0.5}\text{NiO}_2$ katód [Nagaura1990] felhasználásával készítettem el. A mikroakkumulátor felépítése és az anód/elektrolit/katód keresztmetszeti képe a 7.12a,b.ábrán látható.



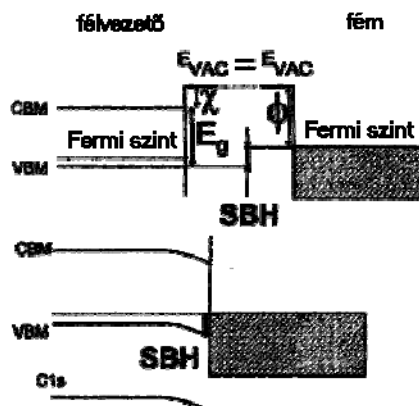
7.12. ábra. Li mikroakkumulátor felépítése (a) és az anód/elektrolit/katód keresztmetszeti képe (b).

A modell Li mikroakkumulátor segítségével sikerült demonstrálnom a szerkezet elektromos energia-tároló képességét, ami alátámasztja a PLD szénrétegek potenciális alkalmazhatóságát vékonyréteg-akkumulátorok területén.

A bemutatott elektrokémiai vizsgálatokkal kimutattam a grafítos PLD és az Ar⁺ ionimplantált PLD szén rétegek mikroakkumulátor rétegszerkezeten történő lehetséges energiatároló képességét. Munkám során a kialakult amorf szén anódrétegek szerkezetét vizsgáltam, ami nagyban kihat a mikroelem működésére. A növesztési paraméterek változtatásával olyan vegyes kötésű grafitszerű amorf szenet állítottam elő, melyben kiterjedt grafitsíkokat tartalmazó klaszterek vannak az sp³ gazdag mátrixba ágyazódva. Ennek az amorf szén vékonyrétegnek kimutattam a kristályos grafithez hasonló interkalációs tulajdonságát.

7.4. Kontaktus kialakítása gyémánt felületen

A gyémánt alapú félvezető eszközök egyik alapvető kérdése a megfelelő elektromos kontaktus kialakítása. A 7.13. ábrán az egyszerű fémes gőzöléssel a valós fém-félvezető átmenetben kialakuló sávszerkezet látható p-típusú félvezető esetére [Maier2001].



7.13. ábra. valós fém- félvezető átmenetben kialakuló sávszerkezet p-típusú félvezető esetére. CBM – vezetési sáv alja, VBM – vegyérték sáv teteje, χ – elektron affinitás, Φ – kilépési munka, E_g – tilossáv szélesség, SBH – Schottky gát magasság.

A felületi tartományban Schottky átmenet jön létre, amelyet a kialakuló potenciálgát magasságával jellemezhetünk: SBH (Schottky Barrier Height). Ezt az értéket a félvezető anyag tiltott-sáv szélessége, elektron affinitása, és a fém kilépési munkája együttesen határozzák meg:

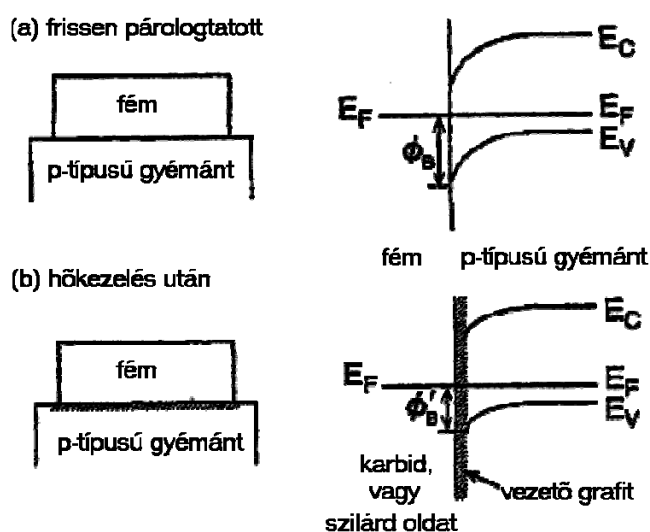
$$SBH = E_g + \chi - \Phi \quad (16)$$

Ezen összefüggés alapján megadható egy minimális érték a kilépési munkát illetően, amely elméletileg az SBH eltűnését eredményezné, mindezzel ohmikus viselkedést létrehozva a kontaktusban. Figyelembe véve, hogy hidrogénezett (H-val borított) gyémánt felszínre $\chi = -1,3$ eV, ez a minimum éppen 4,2 eV-nak adódik, míg hidrogénezés nélkül ($\chi = +0,4$ eV) 5,9 eV-t kapunk. Mindez elméletileg azt jelenti, hogy valamennyi olyan fém, melynek kilépési munkája nagyobb mint 4,2 eV, ideális ohmikus kontaktust hoz létre hidrogénezett p- típusú gyémánt rétegen. Számos ilyen fém létezik [Mori1991, Muret1999], azonban vizsgálatok azt mutatták, hogy csak a nemes fémek (Pt, Au, Ag, Cu) követik ezt szabályt, míg a sokkal reaktívabb fémek pl.

Ni, Al, Sn Schottky gátat képeznek a határfelületen, bár kilépési munkájuk nagyobb mint 4,2 eV.

Ezért a kontaktus elektromos viselkedésének vizsgálatánál figyelembe kell venni a sáv szerkezetből adódó megfontolásokon kívül még számos más tényezőt is (a felszín H-val borítottsága, adalékolás stb.), amelyek legfőbb célja természetesen az SBH értékének minimálisra csökkentése, mindezzel közel ohmikus kontaktus létrehozása.

A jó ohmikus kontaktus kialakításának nehézségei ellenére a gyémántnak van egy igen kedvező tulajdonsága, mégpedig az, hogy számos fém igen nagy affinitást mutat karbid képzésre. A legfontosabb ilyen elemek a Ti, Mo, Cr, Ta, és W. A karbidizáció folyamata a 7.14. ábrán követhető nyomon.



7.14. ábra, A p típusú gyémánt/fém határfelület sávdigramja hőkezelés előtt és után.

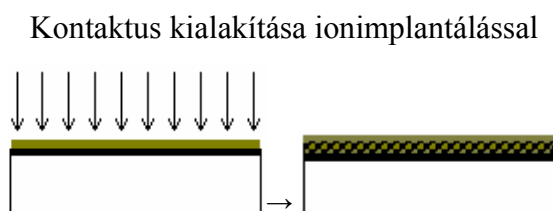
A hőkezelés előtt az SBH értéke kb. 1,1-1,3 eV, míg a kezelés után a kb. 0,5 eV értékre csökkent, és függetlennek mutatkozott a karbid-képződés ill. szilárd oldat formációtól [Koide1997].

Az SBH csökkenésének oka egy jól vezető sp^2 kötésekből álló grafit réteg kialakulása az érintkezési határfelületen. Mivel a karbid formálódás mintegy a szén és fém atomok összekeveredésével megy végbe, a gyémánt karbid határfelülethez közeli atomi kötésesei széteshetnek és sp^3 -ból sp^2 kötésekké alakulnak [Brandes1999]. Ez a gyengén kötött réteg viselkedik úgy mint egy jól vezető grafit réteg, és ennek köszönhető az SBH értékének 0,5 eV körüli rögzülése.

A széles körben kontaktálásra (pl.: MOSFET tranzisztorok) alkalmazott arany köztudottan kis SBH-t képez a hidrogénnel telített gyémánt felszínén, azonban bizonyos vizsgálatok azt mutatják, hogy jó tulajdonságai ellenére az arany

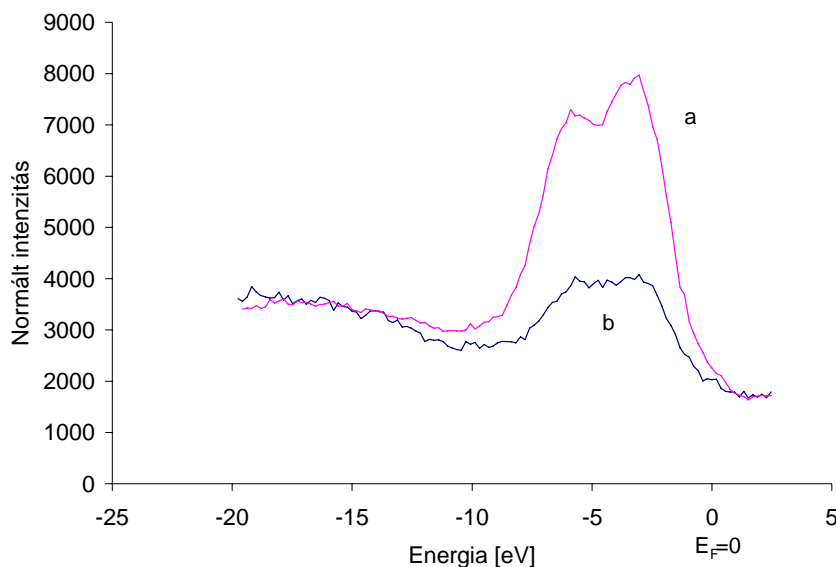
kontaktusok sem feltétlenül mutatnak 'szép' ohmikus karakterisztikát. Ami ennél azonban sokkal fontosabb, hogy az arany igen rosszul kötődik a gyémánt felszínhez, nagyon rossz az adhéziója. Mechanikailag tehát instabil lehet egy ilyen módon kiképzett kontaktus, amiből az is következik, hogy nem igazán jó a nagy teljesítményű, nagy igénybevételű alkalmazásokhoz.

Kísérleteimben ezért úgy hoztam létre arany kontaktus-réteget gyémánt felületén, hogy $2.5 \cdot 10^{16}$ ion/cm² dózissal, 40keV Ar⁺ ionimplantálás segítségével atom-keveredést idéztem elő az arany-gyémánt határfelületen, és egyben grafitos átmeneti réteget alakítottam ki a gyémánt felületén (7.15. ábra)



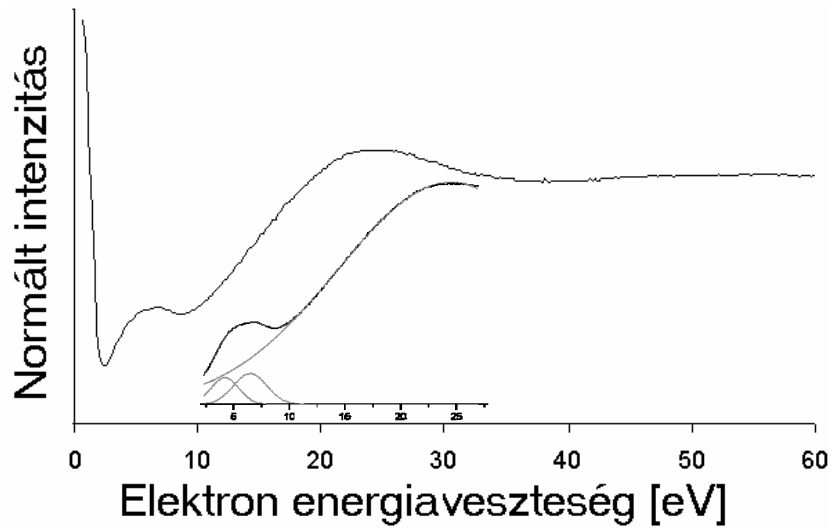
7.15. ábra. Au kontaktus kialakítása gyémánt felületén ionimplantálással.

A kapott felületet elektron-spektroszkópai módszerekkel vizsgáltam. Az XPS spektrum alapján megállapítható, hogy az arany 4f kötési állapota a tömbi anyagra jellemző 83.6eV-ről 84eV-ra tolódott el, ami egymástól elkülönült, kötésmódosult arany szerkezetre utal. A valencia sáv állapotossűrűsége az arany nanorészecskék állapotossűrűségéhez hasonló (7.16. ábra).



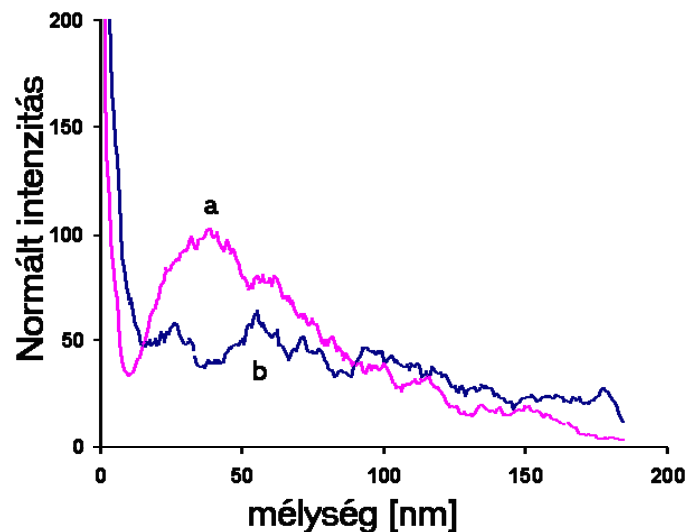
7.16. ábra. Tömbi arany (a) és kontaktus (b) valenciasáv állapotossűrűsége.

Az EELS spektrumon egyértelmű grafitosodás figyelhető meg (7.18. ábra) az ionimplantálás hatására.



7.18. ábra. A kontaktus EELS spektruma.

A minta felületi szerkezetében tehát jelentős grafitos jelleg figyelhető meg, ami a módszer felületérzékenysége okán jelzi, hogy az arany atomok nem alkotnak összefüggő felületi réteget a kontaktusban. Az Ar^+ ionimplantálás következtében létrejött atom-keveredést a kontaktus SIMS profilja is mutatja (7.19. ábra).



7.19. ábra. A kontaktus SIMS profilja Ar^+ ionimplantálás előtt (a) és után (b).

Megfigyelhető az arany felületi feldúsulásának csökkenése, ami egyrészt az ionimplantálás porlasztó hatásának, másrészt a 100nm-nél mélyebben mért

belöködésének köszönhető. Az így elkeveredett arany a rétegtapadás növekedésén túl a kontaktus fajlagos ellenállásának csökkentésében is jelentős szerepet tölt be. Az arany réteg és Ar^+ ionimplantálás különböző kombinációinak fajlagos ellenállás értékei a 7.3. táblázatban találhatók.

7.3. táblázat. Különböző módon kialakított kontaktusok négyzetes ellenállás értékei.

minta	négyzetes ellenállás
csak 50nm nem egybefüggő arany réteggel	300 Ω/\square
csak Ar^+ ionimplantálással grafitizálva	360 Ω/\square
50nm arany réteg + Ar^+ ionimplantálás	6 Ω/\square
Ar^+ ionimplantálás, 50nm arany réteg	150 Ω/\square
Ar^+ ionimplantálás + 50nm arany réteg + Ar^+ ionimplantálás	5 Ω/\square

Ez alapján elmondható, hogy az Ar^+ ionimplantálás nem csak a gyémánt kontaktus felületi vezetőképességét javítja, hanem a rétegtapadást is fokozza. Ezért az eljárás ígéretes gyémánt félvezetők kontaktusainak kialakítására.

8. Összefoglalás

A doktori munkám során elért új eredmények:

1. Kimutattam, hogy az Ar^+ ionimplantálás olyan szerkezeti változást hoz létre polikristályos CVD gyémánt és impulzus lézerrel leválasztott (Pulsed laser deposited PLD) szén rétegekben, melyet a REELS spektrumban egy még ismeretlen, 4-5eV közötti csúcs jelez. Ennek intenzitása a roncsolás mértékétől függ, míg a grafit π kötéseire jellemző 6,5eV-os csúcs változatlan marad. Kimutattam, hogy ennek eredete a rendezetlen grafén síkokból álló turbosztraktikus szerkezet [5].
2. Ar^+ ionimplantálással módosított PLD szén és Ar^+ ionimplantálással módosított polikristályos CVD gyémánt rétegek makroszkopikus tulajdonságairól (fajlagos ellenállás, optikai viselkedés, elektronmikroszkópos vizsgálatok) megállapítottam, hogy az ionimplantálás után a grafitos jelleg erősödik fel. Raman mérésekkel a grafit kötésekre (különösen gyűrűs és sp1 láncos) jellemző módusok felerősödését, és a polikristályos CVD gyémánt rétegek rendezetlenségének erősödését tapasztaltam. Ez alapján megállapítom, hogy az Ar^+ ionimplantálással létrejött, az egymástól eltávolodó grafén síkok miatt módosult π kötésekkel tartalmazó új amorf szén szerkezet is grafitos tulajdonságokat mutat [7].
3. PLD módszerrel gyémántszerű szén (diamond-like carbon, DLC) védőréteget állítottam elő, korrózív környezeti hatások ellen. A 160nm PLD DLC vékonyréteg védőképessége elérte az ugyanolyan vastagságú polikristályos CVD gyémántréteg védőképességét [1, 8].
4. CVD módszerrel készült, túlyukakat tartalmazó polikristályos gyémántrétegen állítottam elő PLD módszerrel DLC védőréteget korrózív környezeti hatások ellen. A kettős (PLD DLC / CVD gyémánt) rétegben „ötvöződött” a CVD gyémánt mechanikai tulajdonsága a PLD DLC réteg homogenitásával, így a kialakult védőképesség meghaladta a két módszerrel külön-külön készült védőrétegek védőképességének összegét [2, 3, 6, 9].

5. PLD módszerrel és Ar^+ ionimplantálással olyan grafitos tulajdonságú szén vékonyréteget állítottam elő, melyben a Li ionok képesek interkalálódni. Kimutattam a grafitos PLD szénrétegben a Li feltöltődés és kiürülés jelenségét, ezáltal energiátároló képességét. A grafitos PLD szén vékonyréteg felhasználásával vékonyréteg Li mikroakkumulátor modellt állítottam elő [5, 8].
6. Polikristályos CVD gyémánt vékonyrétegen vezetőképes átmeneti réteget alakítottam ki a felületen kialakított, és Ar^+ ionimplantálással ion-kevert arany nanorészecskék segítségével. Megállapítottam, hogy a polikristályos CVD gyémánt felületi rétegének fajlagos ellenállása az Ar^+ ionimplantálás hatására megváltozott kötésiállapotok, és a felületi rétegben elkeveredett arany atomok hatására csökkent le [4].

A tézispontokhoz kapcsolódó publikációk:

- [1] **G. Kovách, H. Csorbai, Gy. Z. Radnóczy, Gy. Vida, Z. Pászti, G. Pető and A. Karacs**: Properties of High-density Amorphous Carbon Films Deposited by Laser Ablation, Material Science Forum, Vols. 414-415 (2003) pp. 127-132
- [2] **H. Csorbai, G. Kovách, G. Pető, P. Csíkvári, A. Karacs and E. Kálmán**: Combination of CVD diamond and DLC film growth with Pulsed Laser Deposition to enhance the corrosive protection of diamond layers, Material Science Forum, Vols. 473-474 (2005) pp. 67-72
- [3] **Pető G., Csorbai H., Karacs A., Kovách G., Kálmán E., Deák P., Molnár Gy. és Hárs Gy**: Korrózió kémiai közegben ellenálló gyémánt - gyémántszerű szén védőrétegrendszer és előállítás, 2004 P0401509. találmányi bejelentés (2004)
- [4] **G. Kovách, H. Csorbai, G. Dobos, A. Karacs and G. Pető**: Formation and characterization of electric contacts on CVD diamond films prepared by ion implantation, Material Science Forum, Vols. 473-474 (2005) pp. 123-128
- [5] **G. Kovách, G. Pető, A. Karacs, M. Veres, H. Csorbai, A. Sólyom**: Thin film carbon layers with continuously changing bounding properties, Material Science Forum, Vols. 537-538 (2007) pp. 207-214
- [6] **H. K. Csorbai, G. Kovách, G. Pető, P. Csíkvári, A. Karacs, Gy. Hárs and E. Kálmán**: Diamond/DLC double layer used in corrosive protective coating, Applied Surface Science 253 (2007) 5070-5075

- [7] **G. Kovách, G. Pető, A. Karacs, L. Guzzi, M. Veres, L.Papadimitriou:** Modification of electronic and structural properties of diamond film by Ar⁺ ion bombardment, Applied Surface Science elbírálás alatt
- [8] **G. Pető, A. Karacs, Gy. Molnár, G. Kovách,** NATO SfP972523 jelentés (2003)
- [9] **G. Pető, A. Karacs, Gy. Molnár, G. Kovách,** NKFP NanoTech 3A/0059/2002 jelentés (2005)

A dolgozat témájához kapcsolódó további közlemények:

- [10] **A. Karacs, A. Joob Fancsaly, T. Divinyi, G. Pet and G. Kovách:** Morphological and animal study of titanium dental implant surface induced by blasting and high intensity pulsed Nd-glass laser, Materials Science and Engineering: C, Volume 23 (2003), Pages 431-435
- [11] **H. K. Csorbai, G. Kovách, P. Fürjes, P. Csíkvári, A. Sólyom, Gy. Hárs, E. Kálmán:** Development of Self-supporting Polycrystalline Diamond Bridge, Material Science Forum, Vols. 537-538 (2007) pp. 145-150, nyomtatás alatt

Előadások:

1. **Nagypontosságú pikomérleg számítógépes továbbfejlesztése** G. Kovach, Gy. Hárs, 1999 OAAAKK2, Balatonfüred
2. **Formation of high density amorphous carbon film by laser ablation** G. Kovách, H. Csorbai, Gy. Z. Radnóczy, Gy. Vida, Z. Pászti and G. Pető, 2000, Diamond Congress, Porto
3. **Properties of high-density amorphous carbon film deposited by laser ablation** G. Kovách, H. Csorbai, Gy. Z. Radnóczy, Gy. Vida, Z. Pászti, G. Pető and A. Karacs, 2001, OAAAKK3, Balatonfüred
4. **Morphological and animal study of titanium dental implant surface induced by blasting and high intensity pulsed Nd-glass laser** A. Karacs , A. Joob Fancsaly, T. Divinyi G. Pető G. Kovach, 2002 EMRS Strassburg
5. **Formation and characterization of electronic contacts on CVD diamond films prepared by ion implantation,** G. Kovách, H. Csorbai, G. Dobos, A. Karacs and G. Pető, 2003, OAAAKK4, Balatonfüred
6. **Combination of CVD diamond and DLC film growth with Pulsed Laser Deposition to enhance the corrosive protection of diamond layers** H.

- Csorbai, G. Kovách, G. Pető, P. Csíkvári, A. Karacs and E. Kálmán, 2003, OAAAKK4, Balatonfüred
7. **Formation of diamond- and graphite like layers by e-beam and laser deposition, and their applications**, G.Kovach, G.Peto, A.Karacs, G.Perentzis, E.E.Horopanitis and L.Papadimitriou, 2004 EMRS, Strassbourg
 8. **Formation of diamond- and graphite like layers by e-beam and laser deposition** G.Kovách, G.Pető, A.Karacs, G.Perentzis, E.E.Horopanitis and L.Papadimitriou (Research Institute for Technical Phys. and Matls. Sciences and Aristotle University of Thessaloniki, Department of Physics), Eötvös Loránd Fizikai Társulat Fizikus Vándorgyűlése 2004 Aug. 24-27 Szombathely, poszter
 9. **Változó kötésű szén vékonyrétegek**, Budapest, Eötvös Loránd Fizikai Társulat Vákuumfizikai szakcsoport, 2004 máj.19.
 10. **Bonding properties of PLD carbon and ion bombarded CVD diamond thin films**, Carbon Materials Theoretical and Experimental Aspects, International Symposium, Budapest, 2005. 10. 25
 11. **Ion és lézersugárral kialakított vegyes kötésű szén rétegek**, Szeminárium, Szeged 2005. 11. 18.

9. Irodalomjegyzék

- [Askenov 1980] Askenov, I.I., Vakula, S.I. et al., 1980. Zh. Tekh. Fiz. 50, p. 2000.
- [Alexandrou 2005], I. Alexandrou, K. Chremmou, A.J. Papworth, U. Bangert, G.A.J. Amaratunga and C.J. Kiely, *Diamond and Related Materials*, Volume 14, Issue 9, September 2005, Pages 1522-1528
- [Barna 1997] Á. Barna, G. Radnóczy, B. Pécz: Preparation techniques for transmission electron microscopy in *Handbook of Microscopy* (eds. S. Amelinckx, D. van Dyck, J. van Landuyt, G. van Tendelo) VCH Verlag, Vol. 3, Chapter II/3, (1997) 751-801
- [Blank 1998] V. Blank, M. Popov, G. Pivovarov, N. Lvova, K. Gogolinsky and V. Reshetov, *Diamond and Related Materials*, Volume 7, Issues 2-5, February 1998, Pages 427-431
- [Boutard 1988] D. Boutard, W. Moller and J.B.M.U. Scherzer. *Phys. Rev. B* 38 (1988), p. 2988
- [Brandes1999] G.R. Brandes, C.P. Beetz, C.F. Feger, R.W. Wright, J.L. Davidson, *Diamond and Related Materials* 8 (1999) 1936–1943
- [Brenner 1990] Donald W. Brenner, *Phys. Rev. B* 42, 9458–9471 (1990)
- [Brümmer 1990] O. Brümmer, J. Heydenreich, K. H. Krebs, H. G. Schneider, Műszaki könyvkiadó 1984
- [Cardona1978] M Cardona, L Ley - *Photoemission in Solids* 1, Springer Verlag, (1978)
- [Chan1987] C. L. Chan and J. Mazumder, *Journal of Applied Physics* (1987) 62, 4579
- [Cheung 1988] J.T Cheung, H. Sankur, *CRC Crit. Rev. in Solid State and Mat. Sci.* 15, 63 (1988)
- [Chhowalla 2000] M.Chhowalla, A .C. Ferrari, J. Robertson, G. A. J. Amaratunga, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 1419.
- [Chisey2003] Douglas B. Chrisey (Editor), Graham K. Hubler (Editor) - *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, pp. 648. ISBN 0-471-59218-8. Wiley-VCH , May 2003 <http://adsabs.harvard.edu/abs/2003pldt.book.....C>
- [Coll 1994] B.F. Coll and M. Chhowalla. *Surf. Coatings Technol.* 68 (1994), p. 131
- [Colthup 1990] Colthup, Norman B.; Wiberly, Stephen E.; Daly, Lawrence H., *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy* 1990
- [Compagnini 1994] G. Compagnini et al, *Mat. Sci. Eng. R13*, 195 (1994)
- [Craig 1982] S. Craig and G. L. Harding, *Thin Solid Films* Volume 97, Issue 4 , 26 November 1982, Pages 345-361
- [Cuomo 1991] Cuomo, J.J., Doyle, J.P. et al., 1991. *Appl. Phys. Lett.* 58 4, pp. 466–468.
- [Csákó 2006] T. Csákó, J. Budai and T. Szörényi, *Applied Surface Science*, Volume 252, Issue 13, 30 April 2006, Pages 4707-4711
- [Csorbai 2002] H. Csorbai, A. Kováts, S. Kátai, G. Hárs, C. Dücs, E. Kálmán and P. Deák, *Diam. and Rel. Mat.*, Vol. 11, Issues 3-6, March-June 2002, P. 519-522
- [Davanloo 1990] F. Davanloo, E. M. Juengerman, D. R. Jander, T. J. Lee and C. B. Collins, *J. Appl. Phys.* 67(1990) 2081
- [Davis 1993] C.A. Davis. *Thin Solid Films* 226 (1993), p. 30
- [Dischler 1983] B. Dischler, A. Bubenzer, P. Koidl, *Solid State Commún.* 48 (1983) 105.
- [Dresselhaus 1992a] M. S. Dresselhaus and M. Endo, in *Graphite Intercalation Compounds II*, edited by H. Zabel and S. A. Solin (SpringerVerlag, Berlin, 1992), p. 347.

- [Dresselhaus 1992b], MS Dresselhaus, R Kalish - 1992 - Springer-Verlag New York, Ion implantation in diamond, graphite and related materials
- [Egerton 1986] R.F. Egerton, Electron Energy Loss Spectroscopy in the Electron Microscope, Plenum Press, New York, 1986
- [Égerházi 2006] L. Égerházi, Zs. Geretovszky and T. Szörényi, Applied Surface Science, Volume 252, Issue 13, 30 April 2006, Pages 4656-4660
- [Fallon 1993] P.J. Fallon, V.S. Veerasamy, C.A. Davis, J. Robertson, G.A.J. Amaratunga, W.I. Milne and J. Koskinen. Phys. Rev. B 48 (1993), p. 4777.
- [Ferrari 2000a] A.C. Ferrari et al., Phys. Rev. B 62, (2000), 11089,
- [Ferrari 2000b] A. C. Ferrari, J. Robertson, Phys. Rev. B 61 (2000) 14095
- [Ferrari 2001] A.C. Ferrari, J. Robertson, Phys.Rev. B 63 121405 (2001)
- [Fink 1984] J. Fink, Th. Müller-Heinzerling, J. Pflüger, and B. Scheerer, B. Dischler, P. Koidl, A. Bubenzer, and R. E. Sah, Phys. Rev. B 30, 4713–4718 (1984)
- [Fischer 1987] J. E. Fischer, in Chemical Physics of Intercalation, edited by A. P. LeGrand and S. Flandrois (Plenum, New York, 1987), p. 59.
- [FizSzem1995] Fizikai Szemle, 1995/2
- [Foltyn 1990], R. E. Muenchausen, S. R. Foltyn, N. S. Nogar, R. C. Estler, E. J. Peterson and X. D. Wu, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, Volume 303, Issue 1, 15 May 1991, Pages 204-207
- [Frauenheim 1993] Th. Frauenheim, P. Blaudeck, U. Stephan, and G. Jungnickel, Phys. Rev. B 48, 4823–4834 (1993)
- [Gali 1996] A. Gali, A. Mészáros and P. Deák, Diamond & Rel. Mater. 5 613-616 (1996)
- [Geiger1968] Geiger1968Geiger, J.: Elektronen u. Festkörper, Vieweg, Braunschweig 1968
- [Geretovszky 2003] Zs. Geretovszky, T. Haraszti, T. Szörényi, F. Antoni and E. Fogarassy, Applied Surface Science, Volumes 208-209, 15 March 2003, Pages 566-574
- [Gries 1995] W.H. GRIES, Journal Of Vacuum Science & Technology A-Vacuum Surfaces And Films 13 (3): 1304-1309 Part 2, MAY-JUN 1995
- [Gyulai 1992] J. Gyulai, Handbook of Ion Implantation Technology, Ed J.F Ziegler, N.Y. 1992
- [Hashimoto 2003] Hiroyuki Hashimoto, Masatoshi Watanabe, Satoru Nishiuma, Kumi Nakamura, Shigeki Yoshida, Surface and Interface Analysis, Volume 35, Issue 1 , Pages 19 - 23
- [Heggie1992], Carbon (UK). Vol. 30, no. 1, pp. 71-74. 1992
- [Heitz 1998] T. Heitz, B. Drevillon, C. Godet, J.E. Bouree, Phys. Rev. B 58 (1998) 13957
- [Hofsass1997] H. Hofsäss, H. Feldermann, R. Merk, M. Sebastian, C. Ronning, Appl. Phys. A 66, 153–181 (1998), Cylindrical spikemodel for the formation of diamondlike thin films by ion deposition
- [Hopf 2000] C. Hopf, T. Schwarz-Sellinger, W. Jacob and A. von Keudell. J. Appl. Phys. 87 (2000), p. 2719.
- [Hopp 2002] B. Hopp, N. Kresz, Cs. Vass, Z. Tóth, T. Smausz and F. Ignácz, Applied Surface Science, Volume 186, Issues 1-4, 28 January 2002, Pages 298-302
- [Jacob 1993] W. Jacob and W. Moller. Appl. Phys. Lett. 63 (1993), p. 1771.
- [Jacob 1996] W. Jacob. Thin Solid Films 326 (1998), p. 1
- [Jungnickel 1994] G. Jungnickel, Th. Frauenheim, D. Porezag, P. Blaudeck, and U. Stephan, R. J. Newport, Phys. Rev. B 50, 6709–6716 (1994)
- [Kawashima 1995] Y. Kawashima, G. Katagiri, Phys. Rev. B 52 (1995) 10053.

- [Kelly 1997] R. Kelly, A. Miotello, Nucl. Instr. Meth. B 65, 122 (1997)
- [Kessels 1998] W.M.M. Kessels, J.W.A.M. Gielen, M.C.M. van de Sanden, L.J. van Ijzendoorn and D.C. Schram. Surf. Coatings Technol. 98 (1998), p. 1584.
- [Keudell 1996] A. von Keudell and W. Jacob. J. Appl. Phys. 79 (1996), p. 1092
- [Keudell 1997] A. von Keudell and W. Jacob. J. Appl. Phys. 81 (1997), p. 1531
- [Keudell 2001a] A. von Keudell, T. Schwarz-Sellinger and W. Jacob. J. Appl. Phys. 89 (2001), p. 2979.
- [Keudell 2001b] A. von Keudell, T. Schwarz-Sellinger and W. Jacob. J. Vac. Sci. Technol. A 19 (2001), p. 101.
- [Koide 1997] M. Koide, M. Yokoba, A. Otsuki, F. Ako, T. Oku, Masanori Murakami, Diamond and Related Materials 6 (1997) 847–851
- [Kuppers 1995]. J. Kuppers. Surf. Sci. Rep. 22 (1995), p. 249.
- [Kratschmer 1990] Kratschmer et al. Nature, 347, 354 (1990)
- [Kroto 1985] Kroto et al. Nature 318, 162 (1985)
- [Li 2000] Shu-You Li, Hui-Hua Zhou, Jia-Lin Gu, Jing Zhu, Carbon 38 (2000) 929-941
- [Lifshitz 1990] Y. Lifshitz, S.R. Kasi, J.W. Rabalais and W. Eckstein. *Phys. Rev. B* 41 (1990), p. 10468.
- [Lifshitz 1994] Y. Lifshitz, G.D. Lempert and E. Grossman. *Phys. Rev. Lett.* 72 (1994), p. 2753
- [Loretto 1984] M. H. Loretto, Electron beam analysis of materials, 1984
- [Maier 2001] F. Maier, M. Riedel, J. Ristein, L. Ley, Diamond and Related Materials 10 (2001) 506-510
- [Mantzaris 1996]. N.V. Mantzaris, E. Goloides, A.G. Boudouvis and G. Turban. J. Appl. Phys. 79 (1996), p. 3718
- [Márton 2000] Zs. Márton, B. Hopp, Z. Kántor, G. Sáfrán, G. Radnóczy, O. Geszti and P. Heszler, Applied Surface Science, Volume 168, Issues 1-4, 15 December 2000, Pages 154-157
- [McKenzie 1983] McKenzie, D. R.; McPhedran, R. C.; Savvides, N.; Botten, L. C. Philosophical Magazine B: Physics of Condensed Matter; Electronic, Optical and Magnetic Properties Volume 48, Issue 4, October 1983, Pages 341-364
- [McKenzie 1996] D.R. McKenzie. Rep. Prog. Phys. 59 (1996), p. 1611.
- [Mechler 2000] Á. Mechler, P. Heszler, Zs. Márton, M. Kovács, T. Szörényi and Z. Bor, Applied Surface Science, Volumes 154-155, 1 February 2000, Pages 22-28
- [Merkulov 1998] V I. Merkulov, D. H. Lowndes, G. E. Jellison, A. A. Puretzky, D. B. Geohean, Appl. Phys. Lett. 73 (1998) 2591.
- [Moller 1993] W. Moller. Appl. Phys. A 56 (1993), p. 527.
- [Moller 1995] W. Moller. Jpn. J. Appl. Phys. 34 (1995), p. 2163.
- [Mori 1991] Y. Mori, H. Kawarada, A. Hiraki, Appl. Phys. Lett. 58 (1991) 940
- [MRS 1992], MRS Bulletin XVII, Pulsed Laser Deposition (1992),
- [Muret 1999] P. Muret, F. Pruvost, C. Saby, E. Lucazeau, T.A. Nguyen Tan, E. Gheeraert, A. Deneuville Diamond and Related Materials 8 (1999) 961–965
- [Müller 1993] F. Müller and K. Mann, Diamond and Related Materials Volume 2, Issues 2-4, 31 March 1993, Pages 233-238, Laser-induced physical vapour deposition of diamond-like carbon films
- [Nagaura 1990] T. Nagaura and K. Tozawa, Prog. Batteries Sol. Cells 9, 209 (1990)
- [Nemanich 1979] R. Nemanich, S. A. Solin, Phys. Rev. B 20 (1979) 392.
- [Nemanich 1988] R. Nemanich, J. Glass, G. Lucovsky, and R. Shroder, J. Vac. Sci. Technol. A 6 (1988) 1783.
- [Pappas 1992] Pappas, D.L., Saenger, K.L. et al., 1992. J. Appl. Phys. 71 11, pp. 5675–5684.

- [Perrin 1998] J. Perrin, M. Shiratani, P. Kae-Nune, H. Videlot, J. Jolly and J. Guillon. J. Vac. Sci. Technol. A 16 (1998), p.
- [Pichler 2003] T. Pichler et al 2003 New J. Phys. 5 156
- [Powell 1999] J. C. Powell, A. Jablonski, Journal of Physical and Chemical Reference Data - January 1999 - Volume 28, Issue 1, pp. 19-62
- [Prins1991] Johan F. Prins, Materials Science Reports Volume 7, Issues 7-8 , February 1992, Pages 275-364
- [Pugacz, 1972] I.J. Pugacz, Muraszkiwicz: IBM Journal of Reseach Development, 523-529, (1972)
- [Puretzy 2000], A.A. Puretzy, Appl. Phys. A 70, 153–160 (2000)
- [Puretzy1998], <http://www.ornl.gov/~odg/advanced.html>
- [Qian 1995] Qian, F., Singh, R.K. et al., 1995. Appl. Phys. Lett. 67 21, pp. 3120–3122.
- [Reynolds 1968] Reynolds, W.N. Physical Properties of Graphite. Great Britain: Elsevier Publishing Company, 1968.
- [Ristein 1998], J. Ristein, R. T. Stief, L. Ley, W. Beyer, J. Appl. Phys. 84 (1998) 3836.
- [Ryssel1986] H. Ryssel, I. Ruge, Ion implantation, Wiley 1986
- [Robertson 1986] J. Robertson, Adv. Phys. 35 (1986), p. 317.
- [Robertson 1987] J. Robertson, E. P. O’Reilly, Phys. Rev. B 35, 2946–2957 (1987)
- [Robertson 1991] J. Robertson, Prog. Sol.State Chem. 21 (1991) 199.
- [Robertson 1993] J. Robertson, Diamond Rel. Mater. 2 (1993), p. 984.
- [Robertson 1994] J. Robertson, Diamond Rel. Mater. 3 (1994), p. 361.
- [Robertson 1997] J. Robertson, Radiat. Effect 142 (1997), p. 63.
- [Robertson 2002] J. Rorbtsen, Mat. Sci. and Eng.: R: Reports Vol. 37, Issues 4-6 , 24 May 2002, Pages 129-281
- [Ryssel 1986] H. Ryssel, I. Ruge: Ion implantation, Wiley 1986
- [Safran 1980] S. A. Safran, Phys. Rev. Lett. 44, 937 (1980).
- [Schaffer 1996] J. Schäfer, J. Ristein, R. Graupner, L. Ley, U. Stephan, Th. Frauenheim, V. S. Veerasamy, G. A. J. Amaratunga, M. Weiler, H. Ehrhardt, Phys. Rev. B 53, 7762–7774 (1996)
- [Schwan 1996] J. Schwan, S. Ulrich, h Bathori, H. Erhardt, and S. R. P. Silva, J. Appl. Phys. 80 (1996) 440.
- [Smausz 2000] T. Smausz, B. Hopp, Cs. Vass and Z. Tóth, Applied Surface Science, Volume 168, Issues 1-4, 15 December 2000, Pages 146-149
- [Solozhenko 2005] V. L. Solozhenko, O. O. Kurakevych, Acta Crystallographica Section B Structural Science (2005)
- [Stevelfelt1991] Stevelfelt, J.; Collins, C.B., Journal of Physics D: Applied Physics Volume 24, Issue 12 , 14 December 1991, Pages 2149-2153, Modelling of a laser plasma source of amorphous diamond
- [Szörényi 2003] T. Szörényi and E. Fogarassy, Applied Surface Science, Volumes 208-209, 15 March 2003, Pages 502-506
- [Szörényi 2004] T. Szörényi and Zs. Geretovszky, Thin Solid Films, Volumes 453-454, 1 April 2004, Pages 431-435
- [Szörényi 2005] Tamás Szörényi and Zsolt Geretovszky, Thin Solid Films, Volume 484, Issues 1-2, 22 July 2005, Pages 165-169
- [Tamor 1994] M. A. Tamor, W. C. Vassel, J. Appl. Phys. 76 (1994) 3823.
- [Tuinstra 1970] F. Tuinstra, J. L. Koenig, J. Chem. Phys. 53 (1970) 1126.
- [Veersamy 1993] Veerasamy, V.S., Amaratunga, G.A.J. et al., 1993. Diamond Related Mater. 2, p. 782.

- [Voevodin 1996] A.A. Voevodin and M.S. Donley. Surf. Coatings Technol. 82 (1996), p. 199.
- [Wagner 1989] Wagner, M. Ramsteiner, Ch. Wild and P. Koidl, Phys. Rev. B 40 (1989) 1817.
- [Waidmann 2001] S. Waidmann, M. Knupfer, J. Fink, B. Kleinsorge and J. Robertson. J. Appl. Phys. 89 (2001), p. 3783.
- [Walters 1994] J. K. Walters, P. J. R. Honeybone, D. W. Huxley, and R. J. Newport, W. S. Howells Phys. Rev. B 50, 831–838 (1994)
- [Wilmott 2000], P.R. Wilmott, J.R Huber, Rev. Mod. Phys. 72, 315 (2000)
- [Zheng 1995] T. Zheng et. al. Phys. Rev. B Vol 51(2), 734 (1995)
- [Zbigniew 2006] Zbigniew S. Wronski and Graham J.C. Carpenter, Carbon, Volume 44, Issue 9, August 2006, Pages 1779-1789
- [Yuan 2000] J. Yuan and L. M. Brown, Micron, Volume 31, Issue 5, October 2000, Pages 515-525

10. Alkalmazott rövidítések

AFM	atomic force microscopy, atomi-erő mikroszkópia
CVD	chemical vapour deposition, kémiai rétegleválasztás
DLC	diamond like carbon, gyémántszerű szén
ESCA	electron spectroscopy for chemical analysis, kémiai elektronspektroszkópia
EELS	electron energy loss spectroscopy, elektron energiaveszteségi spektroszkópia
EXAFS	extended X-ray absorption fine structure, kiterjesztett röntgen abszorpció finom struktúra
GLC	graphite like carbon, grafit-szerű szén
HOPG	High oriented pyrolytic graphite, nagyorientáltságú pirolitikus grafit
HPHT	High pressure high temperature, nagynyomású nagy hőmérsékletű
ICCD	Intensified CCD, erősített CCD
LEEELS	low energy EELS, alacsony energiás elektron energiaveszteségi spektroszkópia.
MSIB	mass selected ion beam deposition, tömegszeparált ionnyalábos leválasztás
NMR	nuclear magnetic resonance, magmágneses rezonancia
PLD	pulsed laser deposition, impulzus lézeres leválasztás
PVD	physical vapour deposition, fizikai rétegleválasztás
RBS	Rutherford backscattering, Rutherford visszaszórás
REELS	reflected EELS, visszaszórt elektron energiaveszteségi spektroszkópia
SBH	Schottky barrier height, Schottky gát magasság
SIMS	Secondary ion mass spectroscopy, másodlagos-ion tömegspektroszkópia
ta-C	tetrahedral amorphous carbon, tetragonális amorf szén
ta-C:H	hydrogenated tetrahedral amorphous carbon, hidrogénes tetragonális amorf szén
VDOS	vibrational density of states, vibrációs állapotssűrűség
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy, röntgen fotoelektron spektroszkópia

11. Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani mindazoknak, akik hozzájárultak munkám sikeréhez és a dolgozatom elkészüléséhez. Köszönöm témavezetőimnek, Pető Gábornak és Hárs Györgynek támogatásukat, tanácsaikat, útmutatásaikat és bátorításukat melyekkel jelentős mértékben hozzájárultak munkám sikeréhez. Köszönettel tartozom az MFA Vékonyréteg Nanorendszerek Osztály további tagjainak, Karacs Albertnek és Molnár Györgynek a kutatásaimhoz nyújtott segítségükért. Köszönet Gyulai Józsefnek, Gergely Györgynek, Menyhárd Miklósnak és Tóth Zsoltnak a dolgozatommal kapcsolatos értékes észrevételeikért és javaslataikért.

Köszönetem szeretném kifejezni Radnóczy Györgynek a transzmissziós elektron-mikroszkópiás, Daróczy Csabának és Nagy Péternek az atomi erő mikroszkópiás, Josepovits Katalinnak a SIMS, Veres Miklósnak és Koós Margitnak a Raman, Nguyen Quoc Khanhnak az RBS mérések elvégzéséért, Dücső Csabának és munkatársainak a védőrétegek marási kísérleteiért. Köszönet Kamarás Katalinnak szakmai segítségéért és a nanocső mintákért.

Köszönet az MTA MFA igazgatójának Bársony Istvánnak valamint az Intézet vezetőségének a kutatómunkámhoz szükséges megfelelő eszközpark biztosításáért és hosszan tartó bizalmukért.

Köszönet továbbá a BME AFT vezetőjének, Richter Péternek és az ott dolgozó kollégáknak, valamint az MTA KK Felületmódosítás és Nanoszerkezetek Osztály vezetőjének, Kálmán Erikának és munkatársainak dolgozatom elkészítésében nyújtott segítségükért.

Dolgozatom eredményeinek elérésében a következő szervezetek támogattak:

- Magyar Tudományos Akadémia,
- Országos Tudományos Kutatási Alapprogramok,
- NATO Science for Peace.

12. Nyilatkozat

Alulírott Kovách Gergely kijelentem, hogy ezt a doktori értekezést magam készítettem és abban csak a megadott forrásokat használtam fel. Minden olyan részt, amelyet szó szerint vagy azonos tartalommal, de átfogalmazva más forrásból átvettem, egyértelműen, a forrás megadásával megjelöltem

Budapest, 2006. október 19.

Kovách Gergely