

DOKTORI ÉRTEKEZÉS

PANNON EGYETEM

MŰSZAKI INFORMATIKAI KAR

VEGYÉSZMÉRNÖKI- ÉS ANYAGTUDOMÁNYOK DOKTORI ISKOLA

Merőleges mágnesezettségű vékonyrétegek nanomintázása

DOI:10.18136/PE.2017.658

SZÍVÓS JÁNOS

TÉMAVEZETŐ:

DR. SÁFRÁN GYÖRGY

MTA EK MŰSZAKI FIZIKAI ÉS ANYAGTUDOMÁNYI INTÉZET

VÉKONYRÉTEG-FIZIKA LABORATÓRIUM

2017.

Merőleges mágnesezettségű vékonyrétegek nanomintázása

Értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében

Írta:
Szívós János

Készült a Pannon Egyetem – Vegyészmérnöki- és Anyagtudományok Doktori Iskolájában

Témavezető: dr. Sáfrán György

Az értekezést témavezetőként elfogadásra javaslom:

dr. Sáfrán György: igen / nem
(aláírás)

A jelölt a doktori szigorlaton 100 %-ot ért el.

Az értekezést bírálóként elfogadásra javaslom:

Bíráló neve: igen / nem
(aláírás)

Bíráló neve: igen / nem
(aláírás)

A jelölt az értekezés nyilvános vitáján %-ot ért el.

.....
Bíráló Bizottság elnöke

A doktori (PhD) oklevél minősítése

.....
EDHT elnöke

Veszprém, 2017.....

Tartalomjegyzék

Tartalomjegyzék	1
Kivonat.....	3
Abstract.....	4
Abstrakt.....	5
1. Bevezetés.....	6
2. Irodalmi áttekintés.....	12
2.1 Soros (maszk nélküli) nanomintázási technikák	13
2.1.1 Elektronsugaras litográfia és leválasztás (Electron Beam (EB) lithography és EB induced deposition).....	13
2.1.2 Fókuszált ionsugaras litográfia technikák és fókuszált ionsugaras leválasztás (Focused Ion Beam (FIB) lithography és FIB deposition).....	16
2.1.3 Pásztázó litográfia (Scanning Probe lithography, SPL).....	18
2.2 Párhuzamos (maszkolós) nanomintázási technikák.....	20
2.2.1 Fotolitográfia (Photolithography).....	20
2.2.2 „Puha” litográfia (Soft lithography).....	23
2.2.3 Nanobélyeg litográfia (Nanoimprint lithography).....	24
2.2.4 Önrendeződésen alapuló módszerek.....	25
2.2.5 Nanogömb Litográfiás (Nanosphere Lithography, NSL) módszerek.....	27
2.3 A felsorolt nanomintázási technikák fő jellemzői.....	32
3. Réteg-előállítási, vizsgálati és mérési módszerek.....	33
3.1 Egyenáramú (DC) (diódás) katódporlasztás	33
3.2 Váltakozóáramú (rádiófrekvenciás, RF) porlasztás.....	34
3.3 Magnetron porlasztás.....	35
3.4 Nanorészecskék [101], és Langmuir-Blodgett monorétegük.....	36
3.5 Excimer lézer	40
3.6 (Spektroszkópiai) Ellipszometria.....	41
3.7 Az elektronmikroszkópia (EM)	42
3.7.1 Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM).....	43
3.7.2 TEM Mintakészítés (preparáció).....	55
3.7.3 Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM).....	57
3.8 Atom-erő mikroszkópia (AFM).....	62
3.8.1 Az AFM üzemmódjai.....	64

3.8.2	Mágneses atom-erő mikroszkópia (MFM).....	65
3.9	Rezgőmintás Magnetométer (VSM)	66
4.	Célkitűzések	10
5.	Saját eredmények	68
5.1	Aluminium-oxid (AlO _x) vékonyrétegek nanomintázása UV lézer pulzussal	68
5.1.1	A szimulációk	69
5.1.2	A KrF excimer lézer foltja	70
5.1.3	Az RF és DC porlasztott AlO _x rétegek és tulajdonságaik	72
5.1.4	Az <i>a</i> -AlO _x rétegekben kialakult nanomintázat	74
5.1.5	Az <i>nc</i> -Al/AlO _x rétegekben kialakult nanomintázat.....	77
5.1.6	Az AlO _x vékonyrétegekben UV lézerpulzus hatására történő mintázat-kialakulás értelmezése, mechanizmusai	79
5.2	Nanomintázás RF-plazmamarással	81
5.2.1	Az RF plazmamarással történő nanomintázás megvalósítása.....	81
5.2.2	A technikával megmintázott anyagok.....	82
5.2.3	A Pt vékonyrétegek szerkezete, és a bennük kialakított nanomintázatok.....	83
5.2.4	Egyéb paraméterek mintázat-mélységre (ill. marási sebességre) gyakorolt hatásának bemutatása Pt rétegek nanomintázásán keresztül	86
5.2.5	A módszer sokoldalúsága: eredmények a Ti, Si, AlO _x és SiO _x esetén.....	89
5.2.6	Megjegyzések az RF-plazmamarásos nanomintázással kapcsolatban	90
5.3	CoPt vékonyrétegek nanomintázása	91
5.3.1	A CoPt vékonyrétegek és szerkezetük hőkezelés előtt és után	92
5.3.2	A CoPt vékonyrétegek RF-plazmamarásos nanomintázása.....	97
5.3.3	A TiN magréteg viselkedése RF-plazmamarásos mintázáskor.....	101
5.3.4	A nanomintázott CoPt rétegek mágneses tulajdonságai	103
5.3.5	Kitekintés, megjegyzések a CoPt nanomintázott mágneses rétegek kapcsán	105
6.	Összefoglalás.....	106
7.	Tézispontok.....	109
8.	Publikációim	111
9.	Köszönetnyilvánítás	113
10.	Hivatkozások.....	114

Kivonat

A doktori kutatásom fő iránya olyan újszerű, gyors és relatíve olcsó módszer(ek) kidolgozása volt, amelyek alkalmasak rendezett mintázat létrehozására különféle – elsősorban mágneses fém – felületekben, minél kisebb (nano-) méretskálán. A fő motivációt az adta, hogy a mágneses adathordozók kapacitása legalább egy nagyságrenddel ($\sim 1 \text{ Tbit/inch}^2$ -re) növelhető, ha folytonos helyett nanomintázott mágneses hordozóréteget alkalmaznak. Így a PhD munka végső célja egy megfelelő módszerrel nanomintázott, felületére merőleges könnyű tengelyű mágneses vékonyréteg létrehozása volt. Az ilyen rétegek ugyanis jól használhatók mágneses adathordozó rétegeként.

Az általam fejlesztett, ill. megvalósított nanomintázási módszerek az ún. nanogömb-litográfiai technikák közé sorolhatók. Ezeknél (legtöbbször nedves kémiai módszerekkel előállított) nanogömbök önrendeződött monorétegét visszük fel a nanomintázandó felületre sablonként. A kutatásomban szereplő két eljárás esetén a nanogömbök az ún. Langmuir-Blodgett (LB) technikával, hexagonális (méhsejt) szerkezetbe önrendeződve kerültek a felületekre.

A nanogömb-sablon hatszöges mintázatát először UV-lézer pulzussal vittem át különböző szerkezetű alumínium-oxid vékonyrétegekbe. Ezek a rétegek kemények, magas az olvadáspontjuk, így megmintázva többlépcsős eljárásban maszkként használhatók. A fémes rétegek nanomintázásához azonban rövidebb (femtosec) pulzushossz kell, mint ami a Magyar Tudományos Akadémia Energiatudományi Kutatóközpont Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Intéztében (MTA EK MFA) rendelkezésre állt (nanosec), így a PhD céljának egyszerű megvalósításához másik eljárást láttam szükségesnek.

Felvettem, hogy a LB-sablon mintázatát a mintafelületbe ún. rádiófrekvenciás (RF) plazmamarással a legtöbb esetben átvihetjük, így egy általánosan használható nanomintázási eljárást találtam. A technika működik, ezt demonstráltam többféle mikroszerkezetű és elektromos tulajdonságú mintán. Továbbá platina vékonyrétegeken megmutattam az RF plazma paraméterek hatásait a kialakuló mintázatra. A módszer minden esetben működött, fém (Ti, Pt) vékonyrétegeken is, így alkalmasnak találtam mágneses vékonyrétegek nanomintázására is.

A következő lépésben tehát japán kollégák által a Tokyo Institute of Technology-ben készített CoPt vékonyrétegeket nanomintáztam meg az RF-plazmamarásos módszerünkkel. A CoPt rétegek hőkezelés után ferromágnesesek lesznek, és kristályszerkezetük miatt a mágneses könnyű tengely a felületre merőleges. Megmutattam, hogy a nanomintázás és a hőkezelés sorrendje tetszőleges lehet, de tisztább és simább felületű lesz a nanomintázott mágneses réteg, ha a hőkezelést a mintázás után hajtjuk végre.

Ezután mágneses méréssel bizonyítottam, hogy a létrehozott, $\sim 100\text{ nm}$ -es rendezett szigetekből álló CoPt rétegek valóban a felületre merőleges mágneses könnyű tengelyű ferromágnesek. Végül a nanomintázott CoPt rétegek lokális mágneses szerkezetét is megvizsgáltam, és az eredményeim alapján javaslatot is tettem arra, hogyan lehetne a nanomintázási módszeremmel valóban mágnesesen is szeparált pöttyökből álló, nagysűrűségű adattárolásra alkalmas réteget készíteni. Ezzel a PhD kutatásaim célját elértem.

Abstract

The main strike of my PhD research was on realizing novel, fast and cheap technique(s) that are suitable for preparing ordered nanoscale patterns in different surfaces. The main motivation was that the capacity of the magnetic recording devices can be improved above $1\text{ Tbit}/\text{inch}^2$ by using a nanopatterned recording layer (BPM). Thus, my final goal was to fabricate a nanopatterned magnetic thin film with easy axis perpendicular to its surface by a proper technique.

The nanopatterning methods I've developed or realized belong to the nanosphere lithography techniques. In my work, the self-assembling hexagonal monolayer of nanospheres is applied to the sample surface by the Langmuir-Blodgett (LB) technique as a template.

In the first case, I transferred the nanosphere template into alumina thin films of different nanostructure by a single UV laser pulse. These layers are physically and chemically resistive, thus they can act as masks (or nanoimprint molds). A femtosecond pulse length is needed for the direct UV laser nanopatterning of metals that enlarges the costs.

Thus, I developed a novel, general nanopatterning process by proposing the transfer of the LB-template by means of RF plasma etching. I demonstrated that the method is feasible by

patterning diverse solids of various electric properties and microstructure. Further on, I showed the effect of the RF plasma parameters on the nanopattern formation in Pt thin films.

Subsequently, with our technique, I fabricated nanopattern of $\sim 100\text{ nm}$ in CoPt thin film samples prepared by our colleagues from Tokyo Institute of Technology. Those CoPt layers became ferromagnetic with easy axis perpendicular to the surface after proper annealing. I showed that patterning and annealing is interchangeable but the nanopatterned magnetic layer is cleaner and has smoother surface if the annealing follows the patterning. Thereafter, I proved that the fabricated nanopatterned CoPt thin films are indeed ferromagnetic with perpendicular easy axis by magnetic measurements. Moreover, the local magnetic structure of the samples was revealed and the directions of further development towards a real BPM were depicted as well. This way, the aim of my PhD research is completed.

Abstrakt

Der Hauptschub meiner Doktorandenforschung war die Realisierung neuartiger, schneller und billiger Technik, die geeignet ist, geordnete nanoskalige Muster in verschiedenen Oberflächen vorzubereiten. Die Hauptmotivation war, dass die Kapazität der magnetischen Aufzeichnungsvorrichtungen über 1 Tbit/inch^2 unter Verwendung einer nanopatternierten Aufzeichnungsschicht (BPM) verbessert werden kann. So war mein letztes Ziel, einen nanopatternierten magnetischen Dünnschicht mit einer leichten Achse senkrecht zu seiner Oberfläche durch eine richtige Technik herzustellen.

Die Nanopatterning-Methoden, die ich entwickelt oder realisiert habe, gehören zu den Nanosphären-Lithographie-Techniken. In meiner Arbeit wird die selbstorganisierende hexagonale Monoschicht von Nanosphären auf die Probenoberfläche durch die Langmuir-Blodgett (LB) Technik als Vorlage aufgetragen.

Im ersten Fall hatte ich die Nanosphären-Schablone in Aluminiumoxid-Dünnschichten unterschiedlicher Nanostruktur durch einen einzigen UV-Laserpuls übertragen. Diese Schichten sind physikalisch und chemisch resistiv, so dass sie als Masken (oder Nanoimprintformen) wirken können. Für die direkte UV-Laser-Nanopattern von Metallen, die die Kosten erweitern, wird eine Femtosekunden-Pulslänge benötigt.

So entwickelte ich ein neuartiges, allgemeines Nanopatterning-Verfahren, indem ich die Übertragung der LB-Matrize mittels HF-Plasma-Ätzen vorschlug. Ich habe gezeigt, dass die Methode durch die Strukturierung von verschiedenen Festkörpern mit verschiedenen elektrischen Eigenschaften und Mikrostruktur möglich ist. Darüber hinaus zeigte ich die Wirkung der HF-Plasmaparameter auf die Nanopattern-Bildung in Pt-Dünnschichten.

Anschließend hat ich mit unserer Technik Nanopattern in CoPt-Dünnschichten hergestellt, die von unseren Kollegen vom Tokyo Institute of Technology vorbereitet wurden. Diese CoPt-Schichten wurden nach dem richtigen Glühen ferromagnetisch mit einer leichten Achse senkrecht zur Oberfläche. Ich zeigte, dass das Mustern und Glühen austauschbar ist, aber die nanopatternierte magnetische Schicht ist sauberer und hat eine glattere Oberfläche, wenn das Glühen dem Mustern folgt. Danach bewies ich, dass die hergestellten nanopatternierten CoPt-Dünnschichten durch magnetische Messungen tatsächlich mit einer senkrechten leichten Achse ferromagnetisch sind. Darüber hinaus wurde die lokale magnetische Struktur der Proben aufgedeckt und die Richtungen der Weiterentwicklung zu einem realen BPM wurden ebenfalls dargestellt. Auf diese Weise ist das Ziel meiner Promotionsforschung abgeschlossen.

1. Bevezetés

A XX. század első negyedében az emberiség kísérletileg is kimutatta az atommag létezését (Rutherford) és felfedezte a kvantummechanikát (Planck (1900), Einstein (1905), de Broglie (1924), Schrödinger (1925)). A minket körülvevő világ építőköveiről és működéséről új és furcsa, intuíciónknak ellentmondó információk, jelenségek derültek ki. Ezek érthetően hatalmas érdeklődést váltottak ki először a molekulák, atomok, elektronok, atommagok minél pontosabb detektálása, majd azok leképezési, megjelenítési lehetőségei iránt (elektronmikroszkópia, 1930-as évek). Mára a fizikai világképünk sokat finomodott (Standardmodell, (Infláció) Ősrobbanás elmélet), az azt alkotó (elemi) részecskék detektálási lehetőségei és pontossága tovább fejlődnek. A leképezés területén elektronmikroszkópiával szilárdtestek szerkezetének atomi léptékű megjelenítése ma már könnyedén megoldható. Emellett a pásztázó szondás mikroszkópok feltalálásával (Binnig, Rohrer (1981, IBM)) egyes atomok, akár kötések is láthatóvá tehetők, sőt atomok mozgatása is megvalósítható.

Ahogy ez a fejlődés végbement, új utakat nyitott egyrészt az eszközeink méretének csökkentésére; másrészt – a kvantummechanika és szilárdtest-fizika jóslatai alapján– a tömbi

anyagoktól eltérő fizikai tulajdonságokkal bíró anyagok létrehozásához is. Az ezen témakörökkel foglalkozó kutatások a nanotechnológia elnevezést kapták, ami az egyik legdinamikusabban növekvő kutatási terület még napjainkban is. Az elnevezés arra utal, hogy az általa felölelt témakörökben a jellemző méretskála legalább egy irányban 100 nm nagyságrendbe esik. A nanotechnológia eredményeit széles körben használják a különböző bevonatoknál (pl. fúrófejek keménybevonata, TiO_2 víztaszító rétegek szélvédőn, kerámia bevonatok konyhai edényeken, napszemüvegek polimer bevonatai), a gyógyszeriparban (gyógyszerbevitel nanoméretű burok-mag rendszerekkel, naptejek TiO_x nanorészecskéi, antibakteriális ezüst nanorészecskék), a repülőgépiparban (könnyű és nagy teherbírású anyagok), stb. A legnagyobb mértékben mégis a félvezetőipar katalizálja a terület kutatásait, legfőképpen a számítástechnikai eszközök teljesítménynövelésén keresztül.

A nanotechnológia több területén foglalkoznak a PhD kutatásom tárgyát képző nanomintázatokkal, vagyis minél kisebb periodicitású, rendezetten ismétlődő 2 (vagy 3) dimenziós szerkezetekkel. Például az ún. funkcionális anyagok esetén a nanomintázott felülettel beállítható a nedvesítési tulajdonság: (szuper)hidrofóbbá vagy (szuper)hidrofillé tehető az anyag [1]. Nanomintázattal kelthetők ún. felületi plazmonok is [2], amelyek segítségével vékony fémrétegek átlátszóvá tehetőek olyan hullámhossztartományban, ahol a mintázat nélküli anyag visszaverné a fényt. Továbbá megfelelően elkészített 2 vagy 3 dimenziós rendezett nanoszerkezetekben a fotonok számára olyan megengedett és tiltott energiasávok teremthetők, mint amilyeneket az elektronok számára a félvezető kristályrácsok hoznak létre. Az ilyen nanoszerkezetek a fotonikus kristályok. Amiként a félvezetők tiltott sávjában (adalekok nélkül) nem tartózkodhatnak elektronok, a fotonikus kristály tiltott sávjában sem létezhetnek fotonok. Ez a tulajdonság az optikai adatátvitel előtt nyit új lehetőségeket [3], [4]. A napelemek is hatékonyabbá tehetőek a felületük nanomintázásával, mert a mintázaton a beeső fény szóródik, amitől a hullámhossza megváltozik, így a beeső intenzitás nagyobb része lesz a félvezető napelem elektronjait gerjeszteni képes hullámhossztartományban [5], [6].

A legnagyobb volumenű nanomintázat-alkalmazási terület, és a PhD munkám fő motivációja a számítástechnikához, pontosabban a mágneses adattároláshoz kapcsolódik. A mágneses adattároláskor elérhető adatsűrűségek az óriás mágneses ellenállás (Giant MagnetoResistance, GMR) felfedezésével (1989, 2007-ben Nobel díj [7]) robbanásszerűen megnöttek. Az adatokat tároló mágneses vékonyrétegekben a nagyobb bitsűrűség egyre kisebb

bitméretet jelent. Eleinte a merevlemezekben az írófej a mágneses réteg síkjában (longitudinálisan) állította be a mágnesszettséget két, ellentétes irányba, ami a 0 illetve 1 bitnek felelt meg. A tárolókapacitás növekedése olyan kis bitmérethez és ezzel a bitek (felmágnesezett domének) közötti kölcsönhatás olyan növekedéséhez vezetett, hogy a mindig jelenlevő hőmérsékleti fluktuációk már szobahőmérsékleten a mágnesszettség instabilitását, és az adatok elvesztését okozták. Ilyenkor a felmágnesezett domének „iránya kiátlagolódik”, rendezetlenné válik, ez a jelenség a szuperparamágnesség [8], [9]. A megoldást a 150 Gbit/inch^2 feletti bitsűrűséghez a biteknek, vagyis a mágnesszettségnek a lemez síkjára merőleges irányítása („fel-le”) adta. Ez a merőleges mágneses tárolás, amivel a bitek (domének) közti kölcsönhatás lecsökken, ezáltal (és a nagyobb mágneses anizotrópia miatt) a tárolókapacitás $\sim 0,6 \text{ Tbit/inch}^2$ -ig növelhető. Ez a megoldás 2005-től kiszorította a longitudinális tárolást. A merőleges tároláshoz természetesen új anyagok kellettek, amikben a kristályszerkezet mágneses anizotrópiája legyőzi a makroszkopikus alakanizotrópia (vékonyréteg) hatását a mágneses könnyűtengely irányára. A legelterjedtebbek az ún. $L1_0$ (lapcentrált tetragonális) szerkezetű anyagok, pl. a CoPt, FePt, CoPd, FePd ötvözetek [10]. Az adattárolásban a mágneses anyaggal szemben alapkritérium (a tárolás irányában) a nagy koercitív erő (H_c), hiszen ez azt jelenti, hogy a bitek nehezebben „fordulnak át”, így stabilabbak. A (tárolás irányában) nagy remanens mágnesszettség (B_r) a jel-zaj viszonyt javítja (könnyen azonosítható bitek). Az előbbi anyagokra ezek szerkezetüknél fogva jól teljesülnek. Mégis, a technológia napjainkra elérte az ezen anyagok biztosította maximális bitsűrűséget ($\sim 0,6 \text{ Tbit/inch}^2$), a további kapacitásnövelés ismét szuperparamágnességet okozna. Ennek magyarázata röviden az, hogy a nanokristályos tárolórétegben elérjük azt a határt, ahol egy bit (=egy mágneses domén) egy szemcsét jelent. Ekkor a részecskeméret további csökkentése az adott koercitív erő mellett a szuperparamágneses átalakulási hőmérsékletet (T_b , blokkolási hőmérséklet) a szobahőmérséklet közelébe csökkenti.

Így tehát két megoldás lehetséges a merevlemezek további kapacitásnövelésére: vagy a koercitív erőt kell növelni valahogy, vagy a bitek (mágneses domének) közötti kölcsönhatást (szórt mágneses dipóltér) kell tovább csökkenteni.

A koercitív erő növeléséhez a megfelelő anyagok adottak, de ilyen esetben problémát okoz, hogy a nagy H_c miatt az írófej mágneses tere sem tudja átfordítani az adott bitet (domén mágnesszettségét). Ennek áthidalására született meg a HAMR (Heat Assisted Magnetic Recording) [11]. Az írófej mellett egy lézert használnak, az írandó bitet a lézer fókuszál

nyalábjával felmelegítik, az ettől rövid időre (szuper)paramágnessé válik, ebben az állapotában pedig kis külső térrel is a megfelelő irányba állítható a mágnesezettsége (beírható a bit). A Seagate Technology cég 2012 márciusában $1 \text{ Tbit}/\text{inch}^2$ adattárolási sűrűséget ért el a HAMR-technológia alkalmazásával.

A másik megoldáshoz, a mágneses kölcsönhatás csökkentéséhez kézenfekvő, hogy a mágneses doméneket (biteket) valamilyen nemmágneses (para- vagy diamágneses) fallal kell különválasztani. A legegyszerűbb ilyen „fal” a vákuum (levegő), vagyis a tárolásra használt mágneses anyag nem folytonos, hanem minden bit egy-egy külön kis „pötty” (nanodot). Ahhoz, hogy a biteket címezni (írás után újra megtalálni) is lehessen, a mágneses vékonyrétegen rendezett mintázat szükséges, minél kisebb méretben. Ilyen nanomintázott mágneses adattároló réteg esetén elméletileg létrehozható olyan konstrukció, amellyel akár $10 \text{ Tbit}/\text{inch}^2$ adattárolási sűrűség elérhető [12]. Kísérletileg pedig elektronsugaras litográfiával már készítettek pontmintázott mágneses adattároló réteget, és demonstrálták, hogy a $2 \text{ Tbit}/\text{inch}^2$ fölötti bitsűrűség gyakorlatban is megvalósítható [13].

Ezzel együtt a jelenleg elérhető nanomintázási eljárások lassúak és költségesek, ipari megvalósításuk nem igazán megoldható. Ezért a PhD kutatásom arról szólt, hogy olcsó, gyors és akár ipari méretben is használható alternatívát találjak rendezett nanoszerkezet létrehozására különféle felületeken, különös tekintettel a mágneses vékonyrétegekre. Cél volt az is, hogy a nanomintázat minél többféle anyagon lehetőleg egy lépésben (maszkolás nélkül) létrejöjjön.

Dolgozatomban két, általam fejlesztett (hasonló) nanomintázási módszert mutatok be, melyek nanoméretű gömbök rendezett monorétegén, mint sablonon alapulnak. Ezek a módszerek viszonylag gyorsak, olcsók, és akár ipari méretre is skálázhatók.

Ezen bevezető fejezetet irodalmi összefoglaló követi, mely után bemutatom a kísérletek során és kiértékelésükkor használt eszközöket, berendezéseket. Ezt követik a részletesebb célkitűzések, majd a saját eredményeimről számolok be. Egy rövid összefoglalás után megfogalmazom a tézispontjaimat, majd a publikációim listája következik. Végül a köszönetnyilvánítás és a hivatkozások listája zárja a disszertációm.

2. Célkitűzések

Különféle felületeken nanoskálán rendezett mintázat létrehozására alkalmas újszerű, gyors és olcsó eljárás, eljárások kifejlesztése volt a munkám célja. Ehhez a fő motivációt az adta, hogy – a felhasználási lehetőségek széles köre mellett – igen intenzív kutatási érdeklődés van rendezetten nanomintázott mágneses vékonyrétegek nagy volumenű előállítására. Az ilyen rétegek ugyanis a nagysűrűségű mágneses adattárolás következő generációját jelentenék, amennyiben sikerülne azokat piaci léptékben létrehozni.

Egy adott felületen nanomintázatot készíteni direkt úton és indirekt módon, azaz maszk használatával is lehet. Munkám során olyan eljárásokat kerestem, amik minél többféle felületen működnek, de a legfőbb törekvés az volt, hogy fém, mágneses fém felületek legyenek direkt úton nanomintázhatók az adott módszerrel.

A disszertációmban olyan nanomintázási eljárások szerepelnek, amelyeknek alapja, hogy egy hexagonálisan önrendeződő nanoméretű golyókból álló monoréteget használunk sablonnak. Az ilyen, ún. Langmuir – Blodgett (LB) módszerrel készített filmek szinte bármilyen felületre felvihetők, a golyók előállítása és a film készítése ismert az irodalomban. Általában a 200 nm -nél nagyobb átmérőjű golyókból rutinfeladat az LB film előállítása, de a golyók mérete akár $10\text{-}20\text{ nm}$ -re is csökkenthető. Így az LB filmek sablonként való használata nagyon kis periódusméretű mintázatok létrehozását teszi lehetővé. A célom tehát pontosabban az volt, hogy ezt a fajta sablont egyszerű, újszerű módon átvigye minél többféle felületre, de főképp (mágneses) fém vékonyrétegre.

Az MTA EK MFA-ban leggyakrabban amorf szilícium-oxid (szilika) nanogolyók LB filmjeivel foglalkoznak (a nanomintázáshoz eddig inkább a polisztirol volt elterjedt), így én is ezzel kezdtem meg a kísérletezést.

Az első mintázási technikánk esetében azt használtuk fel, hogy szilika golyókból álló LB film esetén a sablont alkotó nanogömbök különálló gömblencseként egyenként fókuszálják a rájuk eső fényt az UV tartományban [14]. Célom az volt, hogy az MTA EK MFA Fotonika osztályán található pulzus üzemű Kr-F excimer lézer fényét az LB film nanogömbjeivel fókuszálva az LB film alatti modell vékonyrétegen rendezett mintázatot hozzak létre.

Modellként először alumínium-oxid vékonyrétegek készültek DC magnetron és RF porlasztással. Az AlO_x magas olvadáspontja és keménysége miatt megmintázva negatív vagy pozitív maszk lehet. Ezen kívül a hasonló, nanogömb litográfiás (NSL) módszerekkel [15], [14]– [16] eddig az irodalomban ilyen anyagot még nem mintáztak. Emellett úgy gondoltuk, hogy ha az Al-oxidot sikerül megmintázni, akkor a nála rendszerint alacsonyabb olvadáspontú fémeken is működni fog a módszer. Végül a DC és RF porlasztott AlO_x rétegeken sikeresen hoztam létre rendezett nanomintázatot egyetlen UV lézer impulzussal és a mintázatok kialakulásához vezető mechanizmusokat is feltártuk.

Ugyanakkor – ahogy a 3.2.5 fejezetben is szerepel – fémekben a mintázat méretskáláján a kváziszabad elektronok a lézer impulzusának hossza (30 ns) alatt az egész kristályrácsban szétviszik annak energiáját [17]. Vagyis a kitűzött célhoz, a mágneses fémek mintázásához a rendelkezésemre álló UV lézerrel csak a mintázott AlO_x -ot maszkként használva juthattam volna el. Ez legalább plusz egy lépést (kémiai marást) jelentene, ami bonyolítja, lassítja a módszert, drágábbá tenné, tehát nem lenne előnyös a tömegtermelés szempontjából.

Így a munkám céljának elérése érdekében más úton próbáltam átvinni az LB film rendezett sablonját a nanomintázandó felületre. A mintázáshoz ettől kezdve DC porlasztott Pt vékonyréteget alkalmaztam modellként. A Pt drágább, de hasznosabb modell, mert fém és kristályrácsa nagyon hasonló az elterjedt mágneses ötvözet rétegekéhez (pl. CoPt, FePt).

A kutatásom során kifejlesztett általános nanomintázási technikám az ún. RF plazmamarással viszi át az LB film hatszöges rendezettségét szinte tetszőleges felületre. A mintázandó felületet (vékonyréteget) az LB film felvitele után az RF porlasztó kamrájába tettem, de nem a minta, hanem a target (céltárgy) helyére, ahol a minta felülete az LB film nanogömbjei között porlódik, de a nanogömbök alatti felületrészek védve vannak. Az egyetlen kritérium a rendezett méhsejt mintázat hordozóra történő leképezéséhez, hogy az LB film nanogömbjei ne károsodjanak túlzottan a porlasztás során (hiszen maguk is porlódhatnak). Az itt felvázolt RF plazmamarásos nanomintázási módszert – ami az irodalomban még nem szerepelt – sikeresen alkalmaztam a Pt modell rétegre, továbbá megmutattam a mintázat kialakulását befolyásoló főbb paraméterek hatását. Ezután többféle anyag, felület megmintázásával megmutattam a módszer általános használhatóságát.

A céloom megvalósításához az utolsó lépés kobalt-platina (CoPt) mágneses ötvözet vékonyréteg nanomintázása volt. Ezek a rétegek igen hasonlóak a mágneses adattárolás

területén használtakhoz, mágneses könnyű tengelyük a felületükre merőlegesen beállítható. A felületre merőleges könnyűtengelyű CoPt rétegek sikeres nanomintázása után mágneses tulajdonságaikat is megmértem, majd az eredmények alapján bemutattam, hogy hogyan lehetne a topográfiai mellett mágnesesen is szeparált korongokból álló CoPt réteget készíteni.

Így igazoltam, hogy a létrehozott mintázási módszerem ígéretes nanomintázott mágneses adathordozónak (Bit Pattern Media, BPM) alkalmas vékonyréteg előállításához, vagyis a kutatásom célkitűzését teljesítettem.

3. Irodalmi áttekintés

Ebben a fejezetben bemutatom a létező (főbb) mikro- és nanomintázási módszereket, azok tulajdonságait és korlátait. A nanotechnológiai eljárásokat hagyományosan fentről lebontó (top-down), és lentől felépítő (bottom-up) kategóriákba szokták sorolni. Disszertációmban a mintázat-létrehozási módszerek esetén a kategorizálás alapja ehelyett az, hogy az adott technika használ-e a mintázat elkészítéséhez valamilyen maszkot vagy sablont, vagy sem. Ez a besorolás ekvivalens azzal, hogy az adott mintázási eljárás párhuzamos (maszkot alkalmazó) vagy soros (maszk nélküli) módszer [18]. Egy maszkot alkalmazva ugyanis egyszerre – párhuzamosan – nagy területre vihető át a mintázat, míg maszk nélkül a mintázat szükségszerűen valamely pontról pontra történő – soros – transzferrel jön létre. Ebből következően legtöbbször egy soros eljárás eleve lassabb, mint egy párhuzamos.

Mindkét típus esetén érdemes megfigyelni, hogy a mintázat sok esetben a mintafelületre felvitt adott anyagra (ún. rezisztre) készül el, majd onnan szelektív marással kerül át a mintafelületbe. Ekkor végső soron olyan anyagot lehet megmintázni, amihez rendelkezésre áll olyan marási eljárás, amivel a mintázatot tartalmazó reziszt nem marható, de a mintafelület anyaga igen. Előfordul, hogy ilyen eljárás több lépéssel valósítható csak meg. A szelektív marás legtöbbször kémiai, de elterjedten alkalmaznak fizikai, ún. reaktív ionmarást (RIE) [19], [20], [21] is. Ebben az értelemben az ilyen módszerek nem feltétlenül működnek általánosan bármilyen anyagú felületen.

3.1 Soros (maszk nélküli) nanomintázási technikák

A soros nanomintázási módszerek alapvetően lassabbak, de pontosabban kontrollálhatók, mint a párhuzamosak, és a párhuzamos módszerek maszkjait igen gyakran egy soros módszerrel készítik el. Így először ez utóbbiakat mutatom be.

3.1.1 Elektronsugaras litográfia és leválasztás (Electron Beam – röviden EB – lithography és EB induced deposition) [22] [23] [24] [25] [26]

Az elektronsugaras litográfia (EBL) kifejlesztése az 1960-as évek végén indult el, és a polimetil-metakrilát (PMMA) 1969-es felfedezése [27] óta terjedt el egyre szélesebb körben. Az alapelve az, hogy egy igen kicsi átmérőjűre fókuszált elektronnyalábbal pontról pontra „rajzolják” a mintázatot az elektron-érzékeny anyaggal (reziszt) bevont mintafelületre. A reziszt olyan polimer, ami az azt érő (elektronnyaláb-) energia hatására megváltoztatja az oldhatósági tulajdonságait. A rezisztet a mintafelületre általában spin coating [28] eljárással viszik fel: a mintát nagy sebességgel forgatva a közepére csöppentett oldott állapotú reziszt a centrifugális erő hatására egyenletesen terül el a felületen. Minél nagyobb a sebesség, annál vékonyabb lesz a réteg (a felesleges reziszt a széleken leperreg). Megkülönböztetünk pozitív és negatív rezisztet [29]. Az előbbivel a mintafelület végül olyan lesz, mint a rezisztbe az elektronnyalábbal „rajzolt” mintázat, míg az utóbbi annak inverzét adja. A pozitív rezisztet (pl. a PMMA) az elektronnyaláb roncsolja (chain-scission), így a megvilágított rész leoldható előhíváskor; míg a negatív reziszt (pl. polisztirol, PS) az elektronnyaláb hatására térhálósodik (cross-link), ettől a megvilágított rész az előhívás során a felületen marad. A megvilágított reziszt megfelelő kémiai előhívása után az alatta levő mintafelületre egy szelektív kémiai marással vihető át a mintázat. A maró anyagnak tehát a mintafelület anyagát oldania kell, viszont a reziszt anyagát nem szabad roncsolnia.

Egy elektronsugaras litográf felépítése nagyon hasonlít a pásztázó elektronmikroszkópéra (SEM), amit a 4.7.3 fejezetben részletesen ismertettek. A fő különbség természetesen az, hogy a (rezisztel bevont) minta–elektron kölcsönhatást nem leképezésre használják, hanem a reziszt exponálására, így az elektronnyaláb egy előre kijelölt trajektóriát pásztáz végig („rajzolás”), nem a teljes felületet. A hasonlóság okán gyakori, hogy kutatási célra egy dedikált EB litográf helyett egy SEM-et alakítanak át. A két megoldás közt a fő különbség (az árán kívül) az, hogy a SEM tipikusan maximum $\sim 30\text{ keV}$ -es elektronnyalábot tud előállítani, míg a dedikált litográfok akár 100 keV felett is. (Megjegyzendő, hogy napjainkban már STEM-eket

(pásztázó transzmissziós elektronmikroszkóp, ld. 4.7 fejezet) is átalakítanak, amikkel több 100 keV -es nyaláb is elérhető.)

A módszer felbontását és sebességét nagyrészt a reziszt tulajdonságai és az elektronnyalábot fókuszáló és mozgató (eltérítő) elektronoptika (ld. 4.7.3 fejezet) minősége szabja meg. Az optika és a nyaláb oldaláról osztályozva léteznek Gauss-alakú nyalábot és formázható nyalábot használó EB litográfok. Az utóbbiakkal némileg gyorsabb, de rosszabb felbontású mintázás érhető el, erre nem térek ki bővebben. A Gauss-nyalábos EBL foltmérete akár pár Ångström is lehet (aberráció korrigált [30] STEM-mel $1,5\text{ Å}$), és mára akár 2 nm -es mintázási felbontás és $\sim 4\text{ nm}$ -nél kisebb mintázat-periodicitás elérhető vele.

A felbontás a reziszt tulajdonságai miatt láthatóan rosszabb, mint az elektronoptika nyújtotta minimum. Ennek az az oka, hogy az elektronnyaláb többféleképpen lép kölcsönhatásba a (reziszt) felülettel (ld. a 4.7.3 fejezetben). EBL esetén a legfontosabbak az előre szórás (karakterisztikus és rugalmatlan), a visszaszórás (Rutherford) és a szekunder-elektron keltés. Ezek miatt a nyaláb gyakorlatilag kiszélesedik a rezisztben, ami a mintázat kontrasztját csökkenti. Sőt, a szekunder elektronok gyakorlatilag minden irányban terjednek a polimer rezisztben, és jelentős visszaszórás történik a reziszt-mintafelület határon is. Így egy adott helyet mintázva a nyalábbal, a rezisztben $\sim 10\text{ nm}$ -rel távolabb is történhet változás, ezért az elérhető mintázat periodicitás általában nagyobb, mint maga a felbontás. Ez az ún. proximity effect (közelítés-hatás), és némileg kivédhető szimuláció segítségével tervezett többszörös (dupla) expozícióval [31].

Az előre és visszaszórás hatása csökkenthető vékonyabb (akár 10 nm -es) rezisztréteg használatával és kis rendszámú mintával (mert a Rutherford-visszaszórás hatáskeresztmetszete a rendszám négyzetével arányos); továbbá nagyobb energiájú elektronnyaláb alkalmazásával is. Másfelől viszont, a szekunder-elektron keltés csökkentéséhez épp nagyon kicsi nyalábenergia kell (tipikusan pár eV , ld. 4.7.3). Kis energiákon viszont nehezebb jó minőségű elektronoptikát gyártani és fókuszálni a nyalábot (a Coulomb-taszítás miatt). Ennek kivédésére irányul a pásztázó alagútmikroszkóp használata mintázásra [32], erre a 3.1.3 fejezetben térek ki bővebben.

Az utóbbi tíz év fejlesztése, hogy a PMMA-t felváltotta az ún. hidrogén szilszeszquioxán (HSQ), egy szervesetlen negatív reziszt, amely akár 200 keV nyalábenergiával is mintázható.

Ennek használatával, vékony, 10 nm -es rezisztreteget alkalmazva érték el a fentebb említett 2 nm elérhető felbontást és $<4\text{ nm}$ periódusméretet.

Láthatjuk, hogy EBL technikával nagy felbontással állítható elő (szinte) tetszőleges mintázat rezisztre. A hátrulütője, hogy a reziszt megóvásának feltétele az alacsony nyalábárammal (tipikusan nA) való mintázás, így a mintázat rajzolása relatíve lassan történik. Ez azt jelenti, hogy a leggyorsabb mai EB litográfokkal $\sim 1\text{ cm}^2/h$ mintázási sebesség érhető el [33]; vagyis egy szabványos, 30 cm átmérőjű Si korong (wafer) megmintázásához kb. 700 óra kell. Léteznek fejlesztések több nyalábbal történő párhuzamos mintázásra, de a nyalábonként szükséges elektronoptika miatt ennek költségei az egekbe szöknek. A lassúsága és a nagy felbontása miatt az EBL-t ipari környezetben a párhuzamos módszerek (főként fotolitográfia) maszkjainak előállítására használják.

Az EBL rezisztmentes és hatalmas felbontású fejlesztési iránya a (fókuszált) elektronsugár indukált leválasztás ((F)EBID) [26]. A módszer lényege, hogy a kívánt mintafelület (hordozó) megfelelő pontjain a nagyon kicsire fókuszált elektronnalábbal szekunder elektronokat keltenek. Ezzel egy időben ún. prekursor gázt eresztenek a mintára a nyaláb közelében. A prekursor a mintázatként leválasztani kívánt anyagot tartalmazó molekulákból álló gáz. A prekursor molekulákat úgy tervezik, hogy az elektronnaláb által keltett szekunder elektronok szétválasszák azokat a leválasztani kívánt anyag valamely, a hordozóhoz kötődő ionjára vagy atomjára és illékony maradványmolekulákra. Így a mintázó anyag csak az elektronsugár alatt és nagyon kis környezetében fog a hordozóra kiválni, mert a prekursor csak ott disszociál.

A (F)EBID technikával tetszőleges, akár 3 dimenziós mintázatok készíthetők reziszt nélkül, sokféle anyagból. Emellett mivel az elektronnaláb akár $\sim 1\text{ \AA}$ -re fókuszálható, a térbeli felbontása elképesztően hatalmas: 1 nm átlagos átmérőjű wolfram pöttyökből álló tömböt is készítettek vele $W(CO)_6$ prekursorral, ahol a legkisebb pötty mindössze $0,7\text{ nm}$ átmérőjű volt [25]! Ez azt jelenti, hogy a pöttyök kb. $45\pm 6\text{ db W}$ atomból álltak! Emellett $1,9\text{ nm}$ átmérőjű vonalakat választottak le, $3,2\text{ nm}$ periodicitással [25]!

Az (F)EBID egyik hibája az, hogy a leválasztott anyag nem tiszta, rendszerint prekursor-maradványokat tartalmaz, bár ez megfelelő prekuzorral javítható [26]. A technika fő hátránya mégis az EBL-nél is ~ 2 nagyságrenddel lassabb sebesség, mivel a nagyenergiás (200 keV) elektronnalábhoz $\sim 10\text{ pA}$ nyalábáram társul, így egyetlen pötty létrehozása is $50\text{-}100\text{ ms}$.

3.1.2 Fókuszált ionsugaras litográfia technikák és fókuszált ionsugaras leválasztás (Focused Ion Beam – röviden FIB – lithography és FIB deposition) [29] [34] [35] [36] [37] [38]

A fókuszált ionnyalábos módszereket az 1970-es évek végén, 1980-as évek elején fejlesztették ki. Felépítése és működési elve teljesen analóg a fentebbi elektronsugaras litográfival. A különbség az elektronok helyett a náluk $\sim 2000-70000$ -szer nehezebb ionok nyalábjának használata. Mivel az ionok is töltött részecskék, a gyorsításuk, irányításuk és fókuszálásuk az elektronsugaras berendezésekhez teljesen hasonlóan zajlik. Az ionok esetén viszont – a nagyobb méret és tömeg miatt – az anyaggal történő kölcsönhatások hatáskeresztmetszetei mások, mint az elektronok esetén. Ez pedig a (nano)mintázás során hasznosnak bizonyul, hiszen az ionok esetén a visszaszórás, és a laterális szórás is kisebb, így gyakorlatilag nincs proximity effect. A fejlesztések első iránya ezt használta ki, a klasszikus FIB-ben tipikusan 30 keV -es gallium ionokat használnak, amelyekre a fő kölcsönhatás a felületközeli atomokon történő szóródás. Ez kémiai változást eredményez: kötéseket szakít fel, és atomokat, molekulákat kiszakítva porlasztja a mintafelületet. Ezért ezzel a módszerrel gyakorlatilag bármely anyagba nagy pontossággal (a felbontás $<10\text{ nm}$) direkt módon belerajzolható tetszőleges mintázat. Hátránya, hogy a módszer nagyon lassú, $100\ \mu\text{m}$ -esnél kisebb tartományok mintázására használják emiatt. Ez a gyakorlatban pl. TEM (ld. 4.7.1 és 4.7.2 fejezet) (keresztmetszeti) minták kivágását jelenti az adott mintafelületből.

Csakúgy, mint az elektronok esetén, ionokkal is lehet egy megfelelő prekurzorból az adott mintafelületre leválasztással mintázni. Ekkor a 30 keV -es Ga^+ ionok az elektronoknál kisebb mélységben hatolnak be a mintafelületbe, és hatékonyabban is disszociálják a prekurzort az elektronoknál. Így a FIB leválasztásos (FIBD) mintázat tisztább, és gyorsabban készül el, mint az EBID-vel. Ezzel a technikával nagyfelbontású 3D struktúrák készíthetők, hasonlóan az EBID-hez.

Ezen megoldásokkal továbbra is a lassúság a fő probléma, mely javítható, ha rezisztet, például PMMA-t mintáznak. Az ionok ugyanis több energiát veszítenek a rezisztben adott mélységbe jutva, így kb. 100 -szor érzékenyebbek a rezisztek ionnyalábra, mint elektronnyalábra. Ezt viszont az ún. sörétzaj (shot noise) miatt nem lehet megfelelően kihasználni: a kölcsönhatások nem determinisztikusak, és kis nyalábáramban túl kevés ion van a véletlen fluktuációk kiátlagolásához.

A reziszték használatával a fejlesztések a 90-es évektől új irányokat vettek. A Szingapúri Egyetemen (Centre for Ion Beam Applications, CIBA) nagyenergiás – 2 MeV -es – protonnyalábot használnak reziszt-mintázásra. Ekkora energiájú könnyű ionok esetén az elektron-ion ütközések dominálnak a rezisztrel való kölcsönhatáskor, ami nagy behatolási mélységet ($\sim 61\ \mu\text{m}$) jelent, és ehhez képest kicsi nyalábszélesedést ($1\ \mu\text{m}$ mélységben kb. $3\ \text{nm}$). A behatolási mélység a protonnyaláb energiájával beállítható, így nagy hossz-szélesség arányú 3D mintázatok készíthetők vele a rezisztben, akár több rétegben egyszerre. Ráadásul ez a folyamat akár milliószor gyorsabb lehet, mint a konvencionális FIB – ami még mindig nem mérhető a párhuzamos technikák sebességéhez. A hátrány az, hogy ilyen nyalábok előállítása és kontrollálása nagyon költséges, és nincs ipari berendezés hozzá.

Egy másik fejlesztés az ionnyaláb-mintázás gyorsítására az ionvetítés litográfia (Ion Projection Lithography, IPL), melyet a bécsi Ion Microfabrication Systems GmbH (IMS) fejleszt. Lényege, hogy közepes ($50\text{-}150\ \text{keV}$) energiájú, könnyű ionok (H^+ , He^+ , Ar^+ , stb.) nyalábjával egyenletesen átvilágítanak egy nagyterületű, robusztus sablont, amely alatt ionoptikával (elektrosztatikus lencsékkel) $1\text{-}2$ nagyságrenddel lekicsinyítve vetítik a mintafelületre a sablon képét. Így egy párhuzamos (maszkolós) technika jön létre, ami sokkal gyorsabb a többi ionsugaras módszernél, és amivel $50\ \text{nm}$ -nél kisebb térbeli felbontást sikerült elérni. Ezzel a módszerrel mágneses mintázat úgy is létrehozható, hogy kis iondózissal nem porlasztják ki a mintafelületet, csak ionimplantáció történik, melynek hatására az adott helyen mágneses fázisátalakulás megy végbe a felület geometriai megváltozása nélkül.

2006-2007 során a Zeiss bemutatta az első (pásztázó) He^+ Ion Mikroszkópot [39]. Ez a készülék $0,25\ \text{nm}$ átmérőjű He^+ ion nyalábot tud előállítani. A leképezés a SEM-hez (ld. 4.7.3 fejezet) hasonlóan a nyaláb által keltett szekunder elektronok segítségével történik. A nagyon kis nyalábátmérő $\sim 0,35\ \text{nm}$ -es térbeli felbontást ígér mikroszkóp üzemmódban. De ami ezen fejezet szempontjából fontosabb, a He^+ ionok $30\ \text{keV}$ -ra gyorsítva nagyrészt előre szóródnak, így egy ilyen mikroszkóppal adott a pásztázó He^+ ionnyaláb litográfia lehetősége (Scanning He^+ Ion Beam Lithography, SHIBL), amivel $6\ \text{nm}$ -es térbeli felbontást értek el HSQ rezisztben 2007-ben. Mára elmondható, hogy a legfejlettebb SHIBL-ek [40] az EBL-ekhez teljesen hasonló felbontást tudnak, csak ~ 15 -ször nagyobb reziszt-érzékenységgel.

3.1.3 Pásztázó litográfia (Scanning Probe lithography, SPL) [32] [41] [42]

A pásztázó szondás mikroszkópok (Scanning Probe Microscope, SPM) megjelenése után körülbelül 10 évvel, 1989-ben kezdték el azokat nanomintázatok létrehozására használni. Az SPM-ek alapelve, hogy egy mikroszkopikus méretű szondával (tűhegygel) pontról pontra letapogatják a kérdéses felületet, majd a kapott elektromos jelekből számítógép állítja elő a felület képét. A „letapogatott jel” először a tűhegy és a felület között, adott feszültség hatására folyó alagútáram volt (Pásztázó Alagútmikroszkóp, STM); majd a később kifejlesztett Atomerő Mikroszkóp (Atomic Force Microscope, AFM) esetén a tűhegy és az alatta levő felületdarab közt ébredő erő. Az AFM-ről bővebben a 4.8 fejezetben lesz szó.

A nanomintázás a legtöbb esetben (kissé módosított) AFM-mel történik, és a tű hegy-mintafelület kölcsönhatást befolyásolják úgy, hogy valamely lokális anyageltávolítási vagy anyagleválasztási módot indukáljon a kívánt pontokban. Így a pásztázáskor pontról pontra rajzolható meg a mintázat. A működési elv és az SPM-ek felbontóképessége magával hozza az ilyen módszerek nagy térbeli felbontását ($<1\text{ nm}$), a tényt, hogy nincs diffrakciós limit, sem proximity effect (hiszen nem nyalábokat használ a technika); de azt is, hogy a módszer nagyon lassú. Kutatási célú használata viszont sokoldalú, mert megfelelő megoldással roncsolásmentes, és bármilyen anyag mintázható, akár szerves biológiai minták (pl. fehérjék) vagy 2D anyagok (pl. grafén, bór-nitrid) is.

Az SPL módszereket a tűhegy-mintafelület kölcsönhatás típusa szerint szokás csoportosítani. Megkülönböztetünk mechanikai, termikus, elektromos és diffúzió alapuló SPL technikákat, és néhány hibrid (pl. termokémiai) lehetőség is létezik. Minden SPL technikára egyformán jellemző a hatalmas (akár $<1\text{ nm}$) felbontás, a sokoldalú felhasználhatóság és a kis sebesség, így csak pár megoldást mutatok be bővebben, a teljesség igénye nélkül.

Talán a legegyszerűbb megoldás a mechanikai, ekkor a (kemény) AFM tűvel belekarcolják a mintázatot a puha mintafelületbe [43].

Ennél kifinomultabb a termo-mechanikai SPL [44]. Ez esetben az AFM tűt felmelegítik (először lézerrel, később már a tűfejbe integrált ellenállásfűtéssel), és egy polimerbe nyomják. Azt használják ki, hogy a hőtranszport a tű csúcsához legközelebbi $\sim\text{nm}^2$ -es területen jelentős, és a polimereket az üvegesedési hőmérsékletük (glass temperature) fölé melegítve azok

viszkózussá válnak (megfolynak). Így a lokális fűtés és intenzív oxidáció gödröt képez a polimerben a tű károsodása nélkül.

Az SPL technikák nem feltétlenül igényelnek vákuumot, sőt, az oxidáción alapuló SPL [45] fel is használja a levegő oxigéntartalmát. Az STM tűn megfelelő feszültséget és alagútáramot beállítva, az előre előkészített felületet lokálisan oxidálva jön létre a mintázat. Hasonlóan, lokális kémiai reakció indukálásával készítették el az „*I*-atomos tranzisztort” is 2012-ben [46]. Érdekes kiemelni, hogy szintén az oxidáción alapuló SPL módszerrel Intézetünk Nanoszerkezetek osztályán munkatársainknak világelsőként sikerült kristallográfiailag orientált szélekkel rendelkező, 2-3 nm széles „nanoszalagokat” kivágni grafén (*I* atomi síkból álló grafit) mintából, szinte atomi (<nm) pontossággal [47].

Érdekes, diffúzió alapuló megoldás az ún. Dip-Pen („töltőtoll”) SPL [48]. Az AFM tűre ekkor egy „tintát” választanak le, ez kezdetben alkán-etiol volt. Ezután a tű hegyéről a tinta molekuláit egy apró (víz) meniszkusz segítségével „oldják rá” a mintafelületre. A módszerrel 15 nm-es mintázatot készítettek alkán-etiolból, így a felbontás az SPL-ek közt gyenge, viszont fő előnye, hogy szerves molekulák, sőt akár vírusok is egyenként leválaszthatók (szinte) bármely mintafelületre.

Az utóbbi években a számítástechnika fejlődésével az SPL technikák sebességét több tű (szonda) párhuzamos használatával próbálták megsokszorozni. Erre érdekes példa a 2000-es évek elejétől fejlesztett, termo-mechanikai SPL alapú digitális tárolóeszköz, az ún. millipede (százlábú) memória [49]. Az eszközben polimerbe (PMMA) nyomott ~40 nm átmérőjű gödrök léte vagy nem léte tárolja a biteket. A törlést úgy valósították meg, hogy a tűt jóval a polimer üvegesedési hőmérséklete fölé melegítve, azt a felülethez közelítve a felületi feszültség a lokálisan megfolyó PMMA-t „kihúzza”, kisimítja. Először 32*32 tűvel működött a memória, egy 3*3 mm²-es területű chipen, így egy tűnek csak 92*92 μm²-es területet kellett bejárnia, ez már észszerű idő alatt megoldható. 2005-ben már 64*64 tűvel, 7*7 mm²-es chipen 800 Gbit/in² adatsűrűséget értek el (kisebb gödrökkel). 2011-re viszont a sokkal olcsóbb, és még mindig gyorsabb winchesterek elérték a ~600 Gbit/in² adatsűrűséget, és a sokkal gyorsabb, de drága flash memóriák is ~300 Gbit/in²-et tudtak. Ezért a millipede memória kereskedelmi piacra dobása elmaradt.

3.2 Párhuzamos (maszkolásos) nanomintázási technikák

A gyors párhuzamos technikák fejlesztésének és elterjedésének fő motorja a minél kisebb és gyorsabb integrált áramkörök készítése, az ipari gyártók minden alkalmazási területen elsősorban az ilyen, tömeggyártásra alkalmas módszereket tudják hasznosítani.

3.2.1 Fotolitográfia (Photolithography) [50] [51] [52]

A legrégebbi és legszélesebb körben használt mintázat-készítési módszer, az integrált áramkörök és MEMS (mikro-elektro-mechanikai rendszer) eszközök gyártására is ezt használják. Alapja az, hogy az ún. fotorezisztel bevont mintát egy előre elkészített maszkon keresztül UV fényvel megvilágítják. A fotoreziszt olyan polimer, amely UV fényre érzékeny; negatív és pozitív fotoreziszt létezik, hasonlóan az EBL-nél leírtakhoz. Az előbbi UV fény hatására polimerizálódik, míg utóbbit az UV fény roncsolja; vagyis a maszk alkalmazása miatt megcserélődik a „negatív” és a „pozitív” tulajdonsághoz kapcsolódó mechanizmus. Így tehát a maszkon keresztül megvilágított fotoreziszt egy megfelelő kémiai előhívás után olyan lesz, mint a maszk mintázata (pozitív reziszt) vagy annak inverze (negatív reziszt). A reziszt alatti mintafelületre itt is egy szelektív kémiai marással kerül rá az előhívott mintázat.

Az 1960-as évek elejétől a fotolitográfiában a maszk egy $\sim 80\text{ nm}$ vékony króm réteg volt üveg vagy kvarc hordozón, és alapvetően a higany $436,6\text{ nm}$ -es hullámhosszú vonalát használták megvilágításra.

Kezdetben a mintázatot úgy képezték le a fotorezisztre, hogy a maszk ez utóbbira volt helyezve. Ez a kontakt-litográfia, és hatalmas előnye, hogy nem diffrakció-limitált [50]. (A maszkon áthatoló UV fényhullámok közelterében van a reziszt.) Így a felbontást a maszk minősége és a reziszt anyaga határozza meg. Ez utóbbi azt jelenti, hogy a reziszt anyagában laterálisan az energiatranszportnak minél kisebbnek kell lennie, hogy ne „kenődjön el” a mintázat. (Ennek általában a pozitív maszkanyagok felelnek meg jobban.) A klasszikus kontakt-litográfiával $\sim 10\ \mu\text{m}$ -es felbontás érhető el. Hátránya, hogy a maszk és a reziszt anyagának hibái (egyenetlenségei) rontják a mintázat minőségét, és a használat során a rezisztekkel való érintkezések miatt a maszk elhasználódik.

A maszk elhasználódását kivédendő terjedt el az ún. proximity-litográfia (közelítő-litográfia). Lényege, hogy a maszk és a reziszt között hagynak $\sim 10\ \mu\text{m}$ -nyi „rést”. (A rést rendszerint a maszk és a reziszt közé N gázt befújva hozzák létre.) Ez egyrészt megóvjaa a

maszkat, sőt, a reziszt és a maszk hibái kevésbé befolyásolják a mintázat minőségét. Másrészt viszont a maszk levilágítását diffrakció-limitálttá teszi, így a felbontás nem javul sokat, $\sim 2\text{-}5\ \mu\text{m}$ lett.

A kontakt- és a proximity-litográfia közös előnye, hogy az egész mintafelületre (waferre) egyszerre lehet a mintázatot levilágítani, így gyors az eljárás.

A következő áttörést 1973-ban a projection-litográfia (leképező-litográfia) hozta meg, amely – kezdetben egy tükörrendszerrel – képes volt a maszk képét egy sávban aberrációmentesen a fotorezisztre vetíteni (Perkin-Elmer Micralign gépe). Ezzel a maszkat megóvta (így jobb minőségű maszkat is gazdaságosan használhattak), és $2\ \mu\text{m}$ -es felbontást ért el, de a teljes mintafelület levilágításához egy pásztázó (scanner) egységgel a maszkat és a wafert mozgatni kellett a sávos nyaláb alatt. A maszk itt még az egész mintafelületre vetítendő (ismétlődésekkel teli) mintázatot egyszerre tartalmazta. (Ennél a módszernél kezdtek el pozitív rezisztet alkalmazni a jobb felbontáshoz.) A tükrös megvilágítás numerikus apertúrája elég kicsi (0.167), a későbbiekben látni fogjuk, hogy ez nem enged további felbontás-növekedést.

A 70-es évek végére a tükrös projekciós rendszer helyét lencserendszer váltotta fel, amikkel bár nem lehet az egész mintafelületet egyszerre levilágítani, de a numerikus apertúrájuk növelhető (domborúbb lencsékkel) és kicsinyíthető a maszk képe. Így a felbontás növekszik, és a maszkkészítés egyszerűsödik [50]. A maszk már csak a mintázat ismétlődő részegységét tartalmazta. Ezért a sebesség kezdetben csökkent, hiszen egy ún. step-to-repeat (röviden stepper) megvilágítóval – ami csak a wafert mozgatja – kell a maszk képét egymás után a mintafelület területdarabjaira exponálni. A stepperek 1985-re teljesen kiszorították a tükrös rendszerű projekciós litográfokat.

1989-ben az újabb áttörést az hozta, hogy kombinálták a scanner és a stepper rendszereket, kialakult a scan-and-step litográfia [52]. Ebben az esetben a stepper rendszerű lencsés litográfban ismét mozgatják a maszkat – amin már csak a mintázat ismétlődő részegysége van – így nem világítják meg annak teljes felületét egyszerre, csak egy sávot belőle. Vagyis a rendelkezésre álló fényintenzitás egy sokkal kisebb felületsávra esik, és sokkal kisebb lencsét és tükröt kell használni a megvilágító rendszerhez. Ennek eredménye, hogy a kisebb méretű lencsék olcsóbbak és jobb minőségben előállíthatók és kisebb a megvilágító nyaláb szórt tere (overscan) a maszk szélein, „ára” pedig az, hogy nagyon precízen összehangoltan kell mozgatni a maszkat és a wafert.

Napjaink fotolitográfjai is a scan-and-step elven alapulnak. A fejlesztések további iránya emellett a litográfiában a leképező oldalon elérhető felbontást meghatározó paraméterek javítása. A legkisebb leképezhető jellemző méretet (FS_{min}) a következő képlet adja:

$$FS_{min} = k_1 \cdot \lambda / NA, \quad (1)$$

ahol λ az alkalmazott fény hullámhossza, NA az ún. numerikus apertúra. A k_1 dimenziótlan paraméter, mely tulajdonképp azt fejezi ki, hogy mennyire tudják kihasználni, hogy a litográfiában ismert szerkezeteket képezünk le, és a megvilágításnak nem kell koherensnek lennie.

A képletnek megfelelően a megvilágítás hullámhossza a litográfok fejlődésével csökken, a kezdeti Hg lámpákat ($\lambda=436 \text{ nm}$) mára jellemzően ArF excimer lézerek ($\lambda=193 \text{ nm}$) váltották fel [53].

A numerikus apertúra a leképező lencse minőségét jellemző mennyiség, a fénylásszög szinuszának és a lencse törésmutatójának szorzata. Ez utóbbit növelik az ún. immerziós litográfiával [54] úgy, hogy a lencserendszer és a fotoreziszt közötti térrészt nagy törésmutatójú folyadék (legtöbbször tiszta víz) tölti ki. Ezzel a NA annyiszorosára nő, amennyi a használt folyadék törésmutatója.

A k_1 paraméter két tulajdonságot vesz figyelembe. Az egyik, hogy inkoherens megvilágítással a felbontási limit a litográfiában megkerülhető, így nem koherens megvilágítást alkalmaznak. A másik, hogy a litográfiában előre ismert, hogy milyen mintázatot szeretnének a fotorezisztre átvinni. Ilyen esetben előre szimulálható, hogy a felbontási határt átlépve a maszk képe a reziszten hogyan változik meg (a diffrakció miatt). Ezt kihasználva, a maszkot megfelelően megváltoztatva és megtervezve, a „szabálytalanabb” maszk „torzított” képe mégis az eredetileg kívánt mintázatot hozza létre a reziszten. Ez az ún. felbontás erősített (resolution enhanced) litográfia [55].

Az itt említett fejlesztéseken alapuló mai fotolitográfias készülékek felbontása $\sim 20 \text{ nm}$, ehhez a maszkokat már elektronsugaras litográfiával (ld. 3.1.1) készítik, és természetesen a fotorezisztek is nagy fejlődésen mentek keresztül [54]. Ez utóbbira most nem térek ki.

A fotolitográfia költséges eljárás (egy csúcsberendezés ára ~ 30 millió dollár), és szilícium-szilícium oxid rendszerre fejlesztették az elmúlt évtizedekben, így főként processzorok és egyéb nyomtatott áramköri elemek nagy volumenű gyártására használják.

A fotolitográfia jövőbeli fejlesztési iránya a még további hullámhosszcsökkentés. Drasztikus megoldásként kínálkozott a röntgen litográfia [56], amely szinkrotron forrással működött volna. A maszkot 400 nm vastag arany réteg adta volna a röntgen-átlátszó szilícium-oxidon. Azonban nem sikerült megfelelő minőségű röntgen-maszkot készíteni, és az optikai és léptető rendszert is le kellett cserélni, és vákuumba kellett helyezni. Végül a $\sim 30\text{ nm}$ -es kezdeti felbontást nem sikerült javítani, így a magas költségek miatt ez a megoldás nem vált be.

A hullámhossz csökkentés kevésbé drasztikus megvalósítása lehet az extrém UV litográfia (EUVL) [57], ahol $13,5\text{ nm}$ -es hullámhosszt remélnék (CO_2 lézerrel gerjesztett) ónplazmát használva fényforrásként. Ilyen hullámhossz használatához is vákuumban kell lennie a rendszernek, és le kell váltani az optikai elemeket (pl. Mo-Si multiréteg-alapú tükrökkel) és a fotorezisztet is. Egy ilyen lépésnek hatalmas költségei és technológiai kihívásai vannak, egyelőre nem sikerült működő EUVL rendszert létrehozni [58].

3.2.2 „Puha” litográfia (Soft lithography) [59] [60] [61]

Ez a kb. 1993-ból eredeztethető módszer tulajdonképp a kontakt fotolitográfia alapötletét használja fel úgy, hogy a maszkot próbálja megóvni. Ennek érdekében egy „puha”, rugalmas polimerből, legtöbbször poli-(dimetilsziloxán)-ból (PDMS) replikát készítenek a negatív mestermaszkból. A kívánt negatív mestermaszkot valamilyen egyéb mintázási technikával hozzák létre (pl. elektronsugaras- vagy fókuszált ionnyaláb litográfia). A rugalmas replikával úgy lehet mintázni, ha egy szerves „tintába” mártják, és a mintázandó felülethez érintve a „tintát” átviszik arra. A szerves anyag („tinta”) kémiaiilag köt a megfelelően bevont mintázandó felülethez ott, ahol a replika maszk topológiája engedi. A mestermaszk kis méretű, így a mintafelület teljes mintázásához itt is az előbbi vagy utóbbi (vagy mindkettő) pontos mozgatása szükséges. A megoldás (a kontakt-litográfiához hasonlóan) nem diffrakció-limitált. Előnye az is, hogy akkor is működik, ha a mintázandó felület nem sima, vagy görbült. Továbbá nem csak (foto)reziszt mintázható közvetlenül, hanem különféle polimerek, kolloidok, szol-gél jellegű bevonatok, és egyes szerves vagy szervetlen sókból készült bevonatok is. Egy replika több mint 50 „nyomdázást” kibír észrevehető károsodás nélkül. Hátrány viszont, hogy puha bélyeggel a megfelelő felületre a mintázatotvitel $\sim 10\text{ s}$ -ig tart, és 30 nm -nél jobb felbontást nem sikerült vele elérni. Ennek oka, hogy a rugalmas replika formája az előállítás során változik: amikor formára öntés után kiszárad, akkor összeugrik, majd a hőtágulás miatt megnyúlik. Továbbá a mintázat kiemelkedéseinek és barázdáinak mérete egymáshoz hasonló kell, hogy legyen azért,

hogy a rugalmas anyag mechanikailag stabil maradjon. (Ne „hajoljon meg” mintázáskor.) A nyomdázáson (microcontact printing) kívül többféle eljárást találtak ki a rugalmas bélyegek használatára, de azokkal sem sikerült jobb térbeli felbontást elérni.

3.2.3 Nanobélyeg litográfia (Nanoimprint lithography) [62] [63] [64] [65]

Ez a technika tulajdonképpen a „puha” litográfia bélyeg-alapú mintázási ötletének fejlettebb és szélesebb körben használható megvalósítása. S. Y. Chou és munkatársai publikálták először a módszert 1996-ban. Lényege, hogy a mestermaszkot (bélyeget) kemény, ellenálló anyagból, jellemzően szilíciumból vagy kvarcból készítik – legtöbbször elektronsugaras litográfiával. A kemény bélyeget egy, a mintafelületre felvitt puha, a bélyeghez nem tapadó polimer rezisztbe, általában Poli(metil metakrilát)-ba (PMMA) nyomják. A nyomás növelésével a hőmérsékletet is növelik, a polimer reziszt üvegesedési hőmérséklete fölé. Ilyen esetben a polimer viszkózus folyadékká („olvadékká”) válik, így a bélyegen levő mintázatnak megfelelő topológiát vesz fel. A rendszert (rezisztet) lehűtik, majd a bélyeget felemelik. Ezután a mintafelületet és/vagy a maszkot precízen odébb mozgatva a mintázatbélyegzés folytatódik. A rezisztben kialakított mintázat megfelelő anizotróp majd szelektív marással vihető át a mintafelületre. Ezzel a – szintén nem diffrakció-limitált – módszerrel Chou és munkatársai egyből 25 nm-es felbontást értek el, amit egy évre rá 10 nm-re javítottak. Problémát jelentett a technika terjedésében az, hogy a kemény bélyeg sem bírja sokáig deformáció-mentesen a melegítés-hűtés ciklusokat és a tipikusan ~13 MPa-os összenyomást. A hőkezelési ciklusok ráadásul lassúvá is teszik a nanoimprint litográfiát (NIL).

Ezen problémák kiküszöbölésére még 1996-ban Haisma és munkatársai az UV-keményedő monomer alkalmazását javasolták. Ez az UV-nanoimprint litográfia (UV-NIL) nevet kapta. A technika abban tér el a hagyományos NIL-től, hogy a bélyeg UV átlátszó (pl. az amorf szilícium-oxid üveg), és a reziszt viszkózus anyaga UV fény hatására keményedik meg. Ekkor a mintázáshoz nem kell változtatni a hőmérsékletet, és sokkal kisebb nyomás (~10 kPa) elegendő a mintázat rezisztbe történő átviteléhez. Így a bélyeg kevésbé károsodik, és a procedúra gyorsul, bár egy „exponálás” kezdetben így is kb. 20 s-ig tartott. Hátránya volt viszont a megoldásnak, hogy a használt polimer reziszt az UV keményítéskor ~10%-ot összezsugorodik, amitől a mintázat torzulhat. Természetesen a rezisztben létrehozott mintázat itt is marásokkal vihető át a mintafelületre.

Az elmúlt 20 évben ez a technika is hatalmasat fejlődött. A napjainkban alkalmazott rezisztanyagok UV keményítéskor ~1%-ot zsugorodnak csak, az UV megvilágításra lézert használnak, és kialakult az ún. „Jet and Flash” UV NIL (vagy röviden J-FIL) eljárás is. Ennek lényege, hogy a rezisztet egy cseppentő adagolóval juttatják a (síkba hozó réteggel bevont) mintafelületre, mikor a bélyeg már közelít ahhoz. A rezisztcseppeket a kapilláris erő felszívja a bélyeg mélyedéseibe, így megtöltve azokat. Ez azt eredményezi, hogy elég a bélyeget csak hozzáérinteni a felülethez (nem kell belenyomni), és a kevesebb reziszt gyorsabban exponálható. A léptető és pozicionáló rendszerek fejlődésével ez a technika mára a fotolitográfiával összemérhető sebességű, és térbeli felbontása várhatóan 10 nm alá is vihető. A fotolitográfia mellett jelen van az iparban, de elterjedését a magasabb költségei lassítják.

3.2.4 Önrendeződésen alapuló módszerek

Az önrendeződő struktúrák segítségével történő nanomintázás három fő megközelítési módját mutatom be: az anódosan oxidált pórusos alumínium oxidos, a molekuláris önrendeződésen alapuló, és az önrendeződő nanorészecskéket (legtöbbször gömböket) alkalmazó mintázást. A legutóbbi megközelítés képezi az általam kidolgozott két technika alapját is, emiatt főként ezzel az iránnyal foglalkozom, az első két eljárást csak nagy vonalakban ismertetem. Az önrendeződés-alapú módszerek nem túl régen kutattak, közös előnyük, hogy viszonylag olcsók és gyorsak. Közös hátrányuk pedig, hogy nagy területen rendezett (domén-mentes) mintázat létrehozása még nem teljesen megoldott, illetve a kialakuló mintázat szerkezete nem tetszőleges (legtöbbször szoros pakolású hexagonális vagy háromszöges).

A legrégebbi ötlet az alumínium anódos oxidálása során kialakuló önszerveződő rendezett pórusos amorf alumínium oxidot (AAO) használja fel sablonként [66]. Az anódos oxidálás több mint 100 éve ismert, fémek passziválására, felületük korrózióvédelmére használják. Lényege, hogy egy savas oldatba (pl. foszforsav, kénsav, oxálsav) két elektródát mártanak, az anód az oxidálandó fém, és az elektródákra kapcsolt feszültséggel létrehozható a kívánt vastagságú és szerkezetű fémoxidréteg az anódon. Az alumínium anódos oxidációjakor kialakuló AAO szerkezetének részleteit először 1953-ban vizsgálták [67], míg 1995-re kidolgoztak egy kétlépcsős folyamatot viszonylag nagy területen rendezett, méhsejt-szerkezetű AAO sablon létrehozására [68]. Az AAO pórusok mérete és távolsága a folyamatban használt savfajtától és koncentrációtól, illetve az alkalmazott feszültségtől függ, és akár 10 nm alatti

pórusméret is elérhető [66]. Ezzel együtt a rendezett pórusos AAO kialakulásának elméleti háttere ma sem teljesen ismert, és a pórus-domének egymáshoz viszonyított orientációját sem tudjuk még megfelelően szabályozni. Az AAO-k tulajdonságainak, szerkezetének kutatása ma is zajlik, pl. [69].

A molekuláris önrendeződés lehetőségét 1991-ben vetették fel a megvalósítás kémiai irányvonalával együtt [70]. Legelterjedtebben különböző polimerekből (pl. PMMA, PS (polisztién), PVP (poli-vinilpiridin)) felépített ún. blokk-kopolimereket használnak ilyen célra [71]. Ezekből a különböző polimerekből legalább kettőt egymáshoz kötnek kovalensen. A kis keveredési entrópia miatt az alkotó polimerek (blokkok) egymással nem elegyednek; fázis-szeparáció jön létre. Mivel azonban a blokkok egymáshoz vannak kötve, ez a szeparáció csak a blokk-kopolimer lánchosszának megfelelő skálán (~5-20 nm) jöhet létre, ez nanoméretű doménekbe (amiket történeti okokból mikrodoménnek hívnak) rendeződést jelent. A blokk kopolimereket általában oldatból spin coatinggal [28] viszik fel a kívánt hordozóra. A doménméretet és -alakot blokk-kopolimer réteg vastagsága, a komponensek száma, térfogataránya, a blokkok részeinek merevsége, a molekulasúlyok, és a szegmensek egymással való kölcsönhatása határozza meg. Így elméletben sokféle önrendeződött struktúra kialakítható. Mégis a leggyakrabban alakzatok a párhuzamos vonalak, az ujjlenyomat-szerű szabálytalan görbék, és a periodikus gömbök/lyukak. Ez utóbbiak kialakíthatók pl. PS-PB (polibutadién) diblokk-kopolimerekből, mert a PB-blokkok szférikusán egymáshoz tapadnak, így PB „gyöngyöket” kapunk egymástól a PS-blokkokkal elválasztva [72]. Ez egy hexagonális rácsot ad, a PB „gyöngyök” kb. 20 nm átmérőjűek és 40 nm-re vannak egymástól a PS „mátrixban”. A mintázat szelektív marással vihető át a polimer réteg hordozójára. A polimerek különbözősége nem csak más marási sebességet, de pl. eltérő vezetőképességet, hővezetést, üvegesedési hőmérsékletet, esetleg biokompatibilitást is jelenthet, ez sokrétűen alkalmazhatóvá teszi a technikát. A fő probléma itt is az, hogy a domének kicsik, és az orientációjuk változatos. Ennek javítására több módszert is kidolgoztak, az általános megoldás az irányított (directed) önrendeződés [73]. Ennek lényege, hogy egy nagyobb méretskálán valamely más módon „vezetővonalakat” választanak le a mintafelületre a polimerekkel történő bevonás előtt. Ezáltal az önrendeződés a „vezetővonalakhoz” igazodva zajlik le, és ha azok távolsága olyan, hogy csak egy domén férjen el bennük, akkor minden domén egyforma orientációjú lesz a „vezetővonalaknak” köszönhetően. Számomra a diblokk-kopolimeres technikához a legmeggyőzőbb rendezettség-javítás mégis a következő [74]: A hengeresen

önrendeződő diblokk-kopolimerhez másik, hozzá nem kötött (kétféle) polimert (ún. homopolimer) adtak, ettől a spin coatinggal felvitt réteg kétféle fázis-szeparációt mutatott. Kisebb skálán a diblokk-kopolimer által létrehozott mikrodomének jöttek létre, nagyobb skálán pedig a diblokk-kopolimerek rendezetlenül a homopolimer mátrixba ágyazódtak. Ekkor a mintát 48 órán keresztül a homopolimer oldószer-atmoszférájában hőkezelték. Ennek hatására a felületen át lassan kioldódott a homopolimer, és közben a diblokk-kopolimereknek elég mobilitása maradt, hogy egymás mellé szorosan berendeződjenek. Az eredmény doménmentes, hexagonális $\sim 40\text{ nm}$ -es lyukakból álló struktúra lett, legalább $15 \times 15\ \mu\text{m}^2$ -es kiterjedéssel [74]. A molekuláris önrendeződésen alapuló technikák ma is erősen kutatott terület, hiszen gyors, olcsó, többféle geometria kialakítható, és akár $5\text{--}10\text{ nm}$ térbeli felbontás elérhető vele.

3.2.5 Nanogömb Litográfiás (Nanosphere Lithography, NSL) módszerek [75] [15]

A nanogömb litográfia is egy az önrendeződésen alapuló módszerek közül, de külön alfejezetben mutatom be, mert a PhD munkám során fejlesztett két technika is ebbe a családba tartozik. Lényege, hogy a mintázandó felületet nanogömbökkel vonják be oly módon, hogy azok önrendeződően szabályos struktúrát vesznek fel. Ez alapvetően szoros illeszkedésű, hexagonálisan rendezett réteg(ek)et jelent, amit a nanomintázáshoz sablonként használnak. Vagyis a nanogömbök alatt levő mintafelületre valamely módszerrel leképezik a rendezett struktúrát.

A NSL felfedezése 1981-ben történt, amikor poliszti-rén (PS) gyöngyökből álló maszkot használtak látható fénnel történő kontakt fotolitográfiához [76]. Egy év múlva megszületett az ötlet, hogy a PS gyöngyökből álló sablonon keresztüli reaktív ionmarással (RIE) vagy a kívánt anyag leválasztásával az alattuk levő felület mintázása lehetséges [77]. A módszert a szerzők eredetileg „természetes” (natural) litográfiának nevezték. A PS gyöngyök rendezett felvitelére már ekkor a spin coatingot [28] javasolták. A technika fejlődésével a PS gyöngyök átmérője csökkent, már tipikusan $500\text{--}250\text{ nm}$ volt.

A következő fejlesztési lépés 1995-ben a (260 nm átmérőjű) PS nanogömbök két rétegben történő alkalmazása volt [78]. A hexagonális réteg(ek)en át különböző anyagokat választottak le különféle hordozókra, így képezve le a sablont és hozva létre a nanomintázott felületeket. Ezen cikk szerzői, Van Dyne és munkatársai adták a technikának az NSL nevet, és már ekkor kihangsúlyozták, hogy az anyagok széles körével működik. A dupla réteg azt jelenti, hogy a

méhsejt szerkezetű monorétegek eltolva kerülnek egymásra, így az alsó réteg golyói közti lyukak közül csak minden második marad szabadon; azok is kisebbek lesznek, mivel a felső réteg nanogömbjei kitakarják egy részüket. Ennek eredményeképp kisebb méretű mintázat alakítható ki, de annak elemei egymástól távolabb lesznek [78]. Van Duyne-t és csoportját a nanomintázatok kialakítására főként az optikai tulajdonságok megváltoztatása és felületi plazmonok keltése motiválta, felület-erősített Raman spektroszkópiához (Surface Assisted Raman Spectroscopy, SERS). Ezért intenzív kutatásokat végeztek, és bemutatták, hogy NSL-lel nem csak periodikus pontrácsok készíthetőek [79]. Észrevették, hogy egyrétegű rendezett PS nanogömbökön keresztül valamely átmeneti fém elektronsugaras- vagy lézerpulzusos leválasztásával (EBD vagy PLD) fémes nanogyűrűk készíthetők. Megmutatták továbbá, hogy amennyiben a hexagonális PS nanogolyó sablonon keresztüli leválasztás a mintafelületre nem merőlegesen történik, akkor átfedő mintázat, szélesebb „árkok”, és „nanoláncok” mintázata is kialakítható [79]. Így – mivel a plazmon-spektrumot a nanostruktúra mérete és geometriája befolyásolja – a leválasztási szög megfelelő változtatásával és a PS golyók méretével hangolható a plazmonikus tulajdonságok is.

Később megvalósították a másik 1982-es felvetést, a PS gömbökből álló sablonon keresztüli reaktív ionmarást (RIE) is. Si(111) hordozóra vittek fel $1\ \mu\text{m}$ átmérőjű PS gömbökből álló rendezett monoréteget, és CF_4 plazmájával ionmarták [80]. A CF_4 RIE a PS golyók hidrokarbonjait fluorinálja, így PS sablon intakt marad, míg a CF_4 az alatta levő Si-vel SiF_4 -et képez, ami illékony. Tehát a marás csak a Si-t távolítja el, és csak a sablon gömbjei között, vagyis a Si felületbe rendezett háromszöges „nanopórusok” maródnak, amelyeknek mérete és egymástól való távolsága a PS gömbök átmérőjétől függ. Mások ugyanilyen méretű PS gömbökből egy, vagy több (2, 3) rétegű hexagonális sablont készítettek, amit O_2 RIE-sal martak [81]. Az O_2 a PS gömböket degradálja, így a többrétegű sablonokból a RIE időtartamtól függően sokféle geometriájú „golyómaradék-sablont” készítettek. Továbbá kihasználták, hogy (megfelelő méretű) fejre állított piramis alakú mélyedésekkel előmintázott felületen a leválasztott NSL monoréteg az (111) helyett az (100) síkkal fekszik a felületre, vagyis hexagonális helyett négyszöges sablont is létrehozta [81].

A PS gömbök méretcsökkentésével 2005-ben kiderült, hogy $200\ \text{nm}$ -es vagy kisebb PS szorosan pakolt monorétegben a gömbök a PS rugalmassága miatt hatszögessé válnak [82]. Ezért a monoréteg sablon tömörre, lyukmentessé válik. A megoldás az volt, hogy O_2 RIE-sal kinyitották a gömbök deformációja miatt köztük bezáródott „nanopórusokat” [82]. Végül a

kinyitott „nanopórusokon” keresztüli fémleválasztással demonstrálták a módszer működését. Könnyen érthető, hogy az O₂ RIE segítségével beállítható a PS nanogolyók mérete, és – amennyiben a marás a NSL sablonba rendezés után történik – a felületen egymástól való távolsága is [83]. A PS NSL sablont Si-ra fektetve, ezzel a meglátással a méretüket beállítva, és ún. Bosch marással rendezett Si nanooszlop erdőt is készítettek [83].

Eközben Finkel és munkatársai 330 nm SiO₂ nanogömbök monorétegét Si hordozóra vitték fel [84]. A szilícium-oxid (szilika) NSL sablont SF₆-tal és O₂-vel ionmarták, így készítettek rendezett „nanoüregeket” a Si felületében [84]. A nem túl szabályosan rendezett nanoüregeket felület-asszisztált lézeres kigázosításhoz és ionizációs tömegspektroszkópiához használták. Az itt szereplő szilika nanogömböket ritkán alkalmazzák az NSL sablon ilyenfajta (marásos/leválasztásos) leképezéséhez. Azonban 2014 végén Intézetünkben, az MFA-ban kollégáim 200 nm átmérőjű szilika nanogömbök monorétegének Ar⁺ ionbesugárzás indukálta újrendeződését vizsgálták [85], majd 2015-ben 500 nm-es szilika golyók monorétegén keresztüli Xe⁺ ionbesugárzással hoztak létre nanostrukturált felületű porózus szilícium-oxidot Si hordozón [86]. Ezen kutatások célja nem rendezett mintázat létrehozása volt, és a PhD munkámtól függetlenül zajlottak. Ezzel együtt, az ionimplantáció fémek esetén topológiai mintázásra eléggé korlátozottan alkalmas (a túl nagy ionenergia és túl kicsi ionnyaláb-méret miatt). Viszont „mágneses mintázat” kialakítható vele, ezt 2011-ben demonstrálták 200 nm-es szilika NSL sablonon keresztüli Ne⁺ és Fe⁺ ionbombázással [87]. MgO(001) hordozóra leválasztott mágneses (L1₀) FePd vékonyrétegen alakítottak ki így „mágneses mintázatot”. Ez utóbbi azt jelenti, hogy az NSL sablon golyói között az (Ne⁺ vagy Fe⁺) ion dózis a mágneses réteg fázisátalakulását indukálta L1₀-ból a nem-mágneses fcc-be [87], annak fizikai eltávolítása (vagyis topológiai mintázat) nélkül.

Az elterjedtebb a PS golyók használata maradt, azok méretét O₂ RIE-sal pontosan beállítva, pl. [88]. 2014-ben Nemiroski és munkatársai [89] ugyancsak O₂ RIE-sal beállított méretű PS golyókból álló NSL sablont használtak plazmonikus nanoantennák készítésére. A hordozót előre tervezhetően különféle szögekbe fordítva, váltakozva választottak le rá Ti-t és Au-t a NSL sablonon keresztül. Ez különböző rendezetten elhelyezkedő, vonalából álló struktúrákat (pl. hasábok, kerestek, „propellerek”) eredményezett, a megközelítést Shadow Sphere Lithography-nak (SSL) nevezték el [89]. Ni és munkatársai [90] később 200-700 nm-es PS nanogömb NSL sablonokat vontak be szilika géllel. A kapilláris erő miatt a gél beszűrődik a golyók közé, és kitölti a réseket. Ezen a rendszeren különböző (SF₆, O₂) RIE-okat végrehajtva

többféle nanomaszkot (pl. rendezett nanogyűrűkből álló maszkot) hoztak létre. Egy kutatócsoport 2016-ban [91] 500 nm-es PS NSL sablonból indult ki, a gömbök méretét O₂ és CF₄ RIE-sal beállítva. Kb. 200 nm átmérőjű, egyenes falú Cr korongokból álló rendezett mintázatot hoztak létre Si hordozón, egy soklépéses leválasztási, marási és replika-készítési eljárással. Végül Cr korongokból álló mintázatot csak Si nanooszlopok létrehozására használták maszkként [91].

A 2000-es évek elejétől, a fentiekkel párhuzamosan az NSL sablonok egy újabb leképezési lehetőségét is felfedezték. Ennek lényege, hogy a nanogömbök megfelelő hullámhossz-tartományban átlátszóak, így a hexagonális monorétegüket lézerrel átvilágítva az alattuk lévő felületre a rendezett struktúra átvihető [14]. Kisvártatva elterjedt az amorf szilika (SiO_x, szilícium-oxid) (nano)gömb NSL sablon használata is [92]. A hexagonális sablon leképezésének magyarázata a következő [14]: Amennyiben a (nano)gömbök átmérője (D_g) nagyobb, mint a megvilágító fény hullámhossza, geometriai optikával belátható, hogy minden gömb külön gömblencseként maga alá fókuszálja a fényintenzitás nagy részét, egy $D_g/2$ -nél is kisebb foltba. Ahogy a D_g csökken, a geometriai optika nem használható, de a Mie-elmélet segítségével intenzitás-eloszlás kiszámolható. Az eredmény az, hogy a nanogömbök fókuszáló hatása (a gömbön áthaladás után az intenzitás megnövekedése az optikai tengely közelében és lecsökkenése másutt) még $D_g \sim \lambda/2$ méret esetén is jelen van. Mivel az intenzitás-eloszlás ezt a jelenséget közvetlenül a nanogömb(ök) alatt mutatja, az effektus neve közeltéri erősítés (near field enhancement). Így a NSL (nano)gömbjeit megfelelő frekvenciájú lézerrel megvilágítva alattuk lokális lézerabláció jöhet létre, ami a sablonnak megfelelő rendezett struktúrát hoz létre a felületen.

Rögtön kiderült az is, hogy a mintázat létrejötte és geometriája függ az alkalmazott lézer-energiásűrűségtől (fluence vagy fluencia), a hullámhossz és a gömbök méretének arányától (ld. az előzőket) és nem utolsósorban a mintafelület optikai tulajdonságaitól és az ún. hőmérséklet-vezetési tényezőtől (hődiffúziós tényező, thermal diffusion coefficient). Ez utóbbi azt jelenti, hogy az a laterális átmérő (l), amit a lézer egy pulzushossza (τ) alatt átmelegít körülbelül

$$l \approx 2\sqrt{a\tau}, \quad (2)$$

ahol a a hődiffúziós tényező. A kísérletek azt mutatták, hogy a nagy törésmutatójú anyagok esetén a mintázat mérete kisebb lehet a Mie-elmélet alapján vártnál, hiszen a számolásokban

elhanyagolták a gömbök alatti határfelületet (vákuumban lebegő gömbök) – ami természetesen megváltoztatja az intenzitás eloszlást.

A megvilágító lézer energiasűrűsége (fluence vagy fluencia) könnyen beállítható, szerepét több – alacsony olvadáspontú – anyag megmintázásával több kutatócsoport is egybeesően kimutatta. A következőket találták [93]: Egy küszöb-fluencia érték alatt nincs mintázat, majd afelett a nanogömbök hexagonális struktúrájának megfelelően rendezett, tál-szerű bemélyedések jönnek létre. A fluencia további növelésével egy következő küszöb felett sombrero-alakú mintázat alakul ki. Ezt mindenütt a termo- és kemokapilláris erők együttes hatásaként magyarázzák. Vagyis a hőmérséklet a mintázat középpontjában a legnagyobb, onnan kifelé csökken, ami egy áramlást indít meg a lokálisan megolvadt anyagban, ez hozza létre a tál-szerű mintázatot. Egy küszöb fluencia felett viszont a mintafelületben történő lokális koncentráció-változás gradiens elég nagy lesz, hogy szélről a középpont felé tartó áramlást indítson. Ekkor a két áramlás összege alakítja ki a sombrero-mintázatot.

A mintafelület optikai tulajdonságainak és a hődiffúzióknak a szerepe nehezen kezelhető kísérleti problémát jelentenek. Ennek elkerülésére a legtöbb esetben 500 nm -nél nagyobb, de tipikusan legalább μm -es átmérőjű nanogömbök NSL sablonját használják, illetve ha van rá mód, fs -os pulzushosszú lézerrel mintáznak a publikációkban található kísérletekben. A térbeli felbontás növelése helyett a lézeres NSL egyéb előnyeit, felhasználási módjait mutatják meg. Például azt, hogy görbült felület is mintázható vele, akár egy cellux-szalaggal átvihető az NSL sablon egy Ti cső palástjára is [94]. Vagy épp felhívják a figyelmet, hogy a megvilágító lézer pásztázásával és a beesési szög változtatásával egyenes és görbe (c-alakú) vonalakból álló mintázat is létrehozható [16].

A nanogömbök önrendeződött rétegének létrehozására időközben elterjedt – a spin coatingon kívül – számos újabb módszer is [75] [95]. Az egyszerűbb módszerekre példa az oldószer elpárologtatásos (solvent evaporation) cseppentés. Ekkor a nanogömbök oldatát a felületre cseppentik és az illékony oldószer párologása közben jön létre a rendeződés, mivel a golyók közüli párologás kapilláris vonzást okoz. (A spin coating során is ez a rendeződés hajtóereje.) Ugyanezt az effektust használja ki a bemártásos bevonatolás (dip coating) is, csak a cseppentés helyett a nanogömbök oldatába mártják a hordozót, majd kihúzzák. Ezeknél a megoldásoknál sok a nehezen kontrollálható paraméter (pl. párologási sebesség, környezet páratartalma), így bár egyszerűek és olcsók, nagy felületen hibátlan rendezettség nem érhető el

velük. Az önrendeződő réteg kialakítási eljárások másik csoportja a határfelületen történő rendeződés. A folyadék-levegő határfelületet alkalmazó legelterjedtebb módszer a Langmuir-Blodgett (LB) technika, amellyel nagy felületek vonhatók be. A LB film készítést a 4.4 fejezetben mutatom be. Ehhez hasonló, de egyszerűbb eszközt igénylő bevonatozási mód a kontrollált párolgás (controlled evaporation), melynek során a nanogömbök szabadon úsznak a folyadék (oldószer) - levegő határfelületen. A hordozó a határfelület alá van merítve, és az oldószer elpárolgása során a nanogömbök kiválnak a felületére. Ez a módszer alapvetően kis doméneket, és sok „rácshibát” tartalmazó réteget eredményez, ám a hordozó döntésével és a párolgási sebesség kontrollálásával ez nagyban javítható [96]. A látványos javulás oka, hogy a nanogömbök számára a párolgás során a döntési szög koszinuszával arányosan nagyobb felület áll rendelkezésre a rendeződéshez, mint a rendezett geometriához tartozó felület. Így a réteg gyakorlatilag sorról sorra épülhet fel, s még a nanogolyók méretkülönbségéből adódó hibák is kis mértékben kiküszöbölődnek. A fentiek analógiájára akár nem elegyedő folyadékok határfelületén is létrehozható önrendeződött nanogömb réteg, de az ilyen módszerek nem általánosan elterjedtek. Előfordul még rendezett nanogömb-rétegek létrehozására az elektromos tér használata is; ekkor a nanogolyók egy elektrolit oldatban vannak, az oldatban lévő elektródákra feszültséget kapcsolnak, és az egyik elektróda a hordozó. Ezt elektroforetikus leválasztásnak (electrophoretic deposition) nevezik, és általában nem eredményez nagy területen „rácshiba”-mentes réteget.

A NSL-nél használt rendezett rétegek kialakításában is jelen van a 3.2.4 fejezetben már említett irányított (directed) önrendeződés, vagyis az egyéb technikákkal (pl. fotolitográfia) elkészített nagyobb skálájú „vezetővonalak” használata [97]. Erre példa [98] is, ahol PS-ből készített NSL sablon rendezettségét a hordozóra $300\ \mu\text{m}$ periódusú négyszöges fémhálót (ún. mesh) fektetve és a monoréteget a mesht, mint „vonalvezetőt” használva próbálták javítani.

3.3 A felsorolt nanomintázási technikák fő jellemzői

A fejezet zárásaként alább, az 1. táblázatban összefoglalom az eddig felsorolt módszerekkel megvalósított térbeli felbontást, és mintakészítési sebességüket. Ez utóbbit egy teljesen önkényes relatív ötfokozatú skálával jellemzem, „nagyon lassú”-tól „nagyon gyors”-ig. Az ipari felhasználás valahol a „gyors” kategória alatt nem megvalósítható. A Nanogömb Litográfia térbeli felbontásánál található „?” azt jelenti, hogy a $<30\ \text{nm}$ -es érték még sokat

javulhat, tulajdonképpen az szabja meg, hogy mennyire kicsi gömbmérettel sikerül rendezett NSL sablont készíteni a mintázandó felületen.

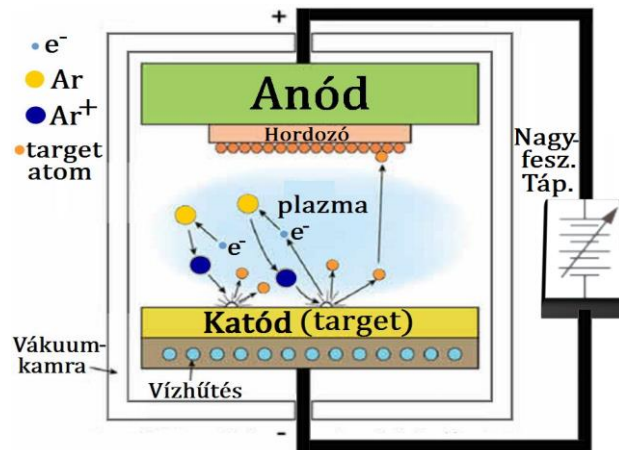
Technika neve	Térbeli felbontás	Mintázási sebesség
Elektronsugaras Litográfia	2 nm (periódus <4 nm)	lassú
Elektronsugaras Leválasztás	<1 nm (periódus <3 nm)	nagyon lassú
Fókuszált ionsugaras Litográfia	~6 nm	lassú
Fókuszált ionsugaras Leválasztás	~1 nm	lassú
Pásztázó Litográfia	<1 nm, akár atomi	nagyon lassú
Fotolitográfia	~20 nm	nagyon gyors
Puha Litográfia	~30 nm	közepes - gyors
Nanoimprint Litográfia	<10 nm	gyors - nagyon gyors
AAO Önrendeződés Litográfia	~10 nm	gyors
Molekuláris Önrendeződés Litográfia	~10 nm	gyors
Nanogömb Litográfia	<30 nm, ?	gyors

1. táblázat: A főbb nanomintázási technikák térbeli felbontása és viszonylagos mintázási sebessége.

4. Réteg-előállítási, vizsgálati és mérési módszerek

4.1 Egyenáramú (DC) (diódás) katódporlasztás

A diódás katódporlasztás a legelső fizikai gőzfázisú rétegleválasztási (Physical Vapor Deposition, PVD) módszer [99], [100]. A porlasztás azt jelenti, hogy egy céltárgyból (target) valamely inert gázból létrehozott plazma segítségével ionokat, atomokat, atomcsoportokat szakítunk ki, és azok a kívánt hordozóra (szubsztrát) érkezve vékonyréteget, bevonatot alkotnak (1. ábra). Plazmának e területen az ionizált állapotú gázt nevezzük. Ez úgy alakul ki, hogy a hordozót földpotenciálon tartva (anód) a céltárgyra negatív feszültséget (katód) kapcsolunk, és közéjük eresztjük be a tipikusan 10^{-1} mbar nyomású inert gázt, a legelterjedtebben argont. A két elektróda közötti elektromos térben az így ionizált gázatomok gyorsulnak a céltárgy felé, majd belecsapódnak.



1. ábra: A diódás katódporlasztás sematikus működése. (A „Nagyfesz. Táp.” nagyfeszültségű tápegységet jelent, ez DC porlasztás esetén egyenáramú, RF esetén pedig nagyfrekvenciás.)

A plazma (pozitív) ionjai a céltárgyból akkor szakíthatnak ki részecskéket, ha a kinetikus energiájuk nagyobb, mint a céltárgy anyagának kötési energiája. A szabadrá váló részecskék többségének töltése további ütközések során elveszik, így a hordozóra már túlnyomórészt semleges atomok, atomcsoportok érkeznek meg. Ahhoz, hogy a céltárgyból ekképp kilökött ún. szekunder részecskék – más anyaggal való kölcsönhatás nélkül – elérjék a hordozó felületét, szabad úthosszuknak a céltárgy-hordozó távolsággal összemérhetőnek kell lennie. Ez azt jelenti, hogy a folyamat egy vákuumkamrában zajlik, ahol a rendszer háttérnyomása tipikusan 10^{-5} mbar, vagy annál kisebb. Fontos megemlíteni azt is, hogy a target anyagát tulajdonképpen ionokkal bombázzuk, aminek következtében az felmelegszik, így a katódot hűteni kell a leválasztás során.

A módszer legfőbb hátrányai a kis porlasztási sebesség (hozam) és az, hogy csak vezető céltárgy esetén használható, hiszen ellenkező esetben a target feltöltődik a beérkező gázionok hatására, így az elektródák közötti feszültség egyre kisebb lesz, ami a plazma megszűnéséhez vezet.

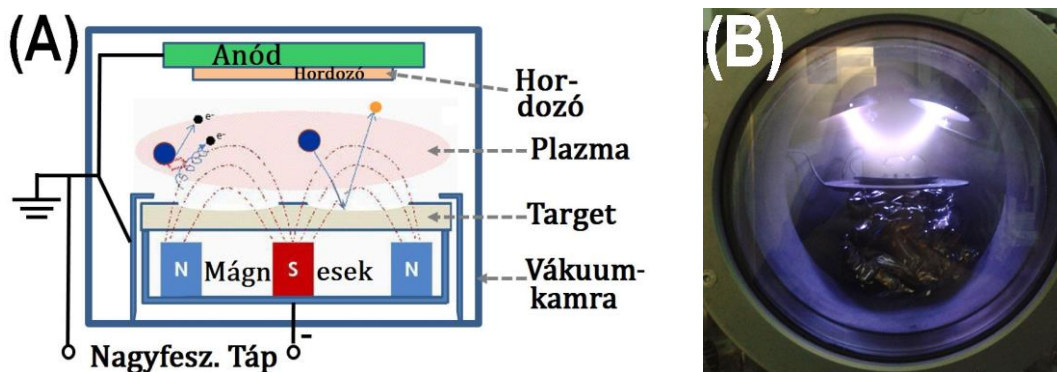
4.2 Váltakozóáramú (rádiófrekvenciás, RF) porlasztás [101]

Az egyenáramú porlasztással azonos elven működik, de váltófeszültség használatával kiküszöböli a céltárgy töltődésének problémáját. A váltófeszültség hatása ~ 50 KHz frekvenciáig az, hogy a plazma ionjai és elektronjai felváltva – és mindig egymással ellentétes irányban – gyorsulnak a céltárgy, vagy a földpotenciálon levő hordozó és kamra felé. Vagyis a plazma ionjai felváltva porlasztják a két elektródát, és amelyik elektróda épp nem porlad, azon a plazma elektronjai semlegesítik az ionok által addig felhalmozott pozitív töltést. A

frekvencia növelésével azonban a plazma elektronnál sokkal nehezebb ionjai egyre kevésbé tudják „lekövetni” az irányváltás gyorsaságát, míg a mozgékonyabb elektronok még képesek eljutni az adott elektródára, hogy semlegesítsék a rajta felhalmozott pozitív töltést. Ezért a targetet nagyfrekvenciás – szokásosan 13.56 MHz – feszültséggenerátorral táplálják. Így egy negatív effektív töltés alakul ki a céltárgyon, amivel a porlasztás működik, de a plazma mozgékony elektronjainak köszönhetően a target nem töltődik fel. Ezért bármilyen anyag lehet a céltárgy, szigetelők, akár műanyagok is jól porlaszthatók. A negatív effektív töltés révén az RF táplálás tehát egy (kondenzátor segítségével változtatható) DC „önfeltöltődési potenciált” indukál, ennek neve az irodalomban általában DC falpotenciál (DC wall potential). További előnye az RF működésnek, hogy a plazma elektronjai a feszültség változását követve oszcillálnak, ettől az ionizáció valószínűsége megnő, így a stabil plazma és porlasztás fenntartásához kisebb gáznyomás ($\sim 10^{-2}\text{ mbar}$) is elegendő.

4.3 Magnetron porlasztás [102]

A magnetron porlasztás a diódás porlasztásnál fellépő és az RF megoldásnál is jelenlevő alacsony hozamot küszöböli ki. A hozam és ezzel együtt a rétegleválás sebessége nő, ha a plazma elektronjainak az ionizációs határfoka növekszik. Ez utóbbit befolyásolják úgy, hogy a magnetron elrendezésben, ami a 2. ábrán látható, a katód (céltárgy) közelében mágneses teret hoznak létre, legtöbbször a target alá elhelyezett állandó mágnissel.



2. ábra: (a) A magnetron vázlatja, a szaggatott vonalak a mágneses erővonalakat jelölik. (b) Egy működés közben készült fotó az MFA vékonyrétegfizika laboratóriumában levő UHV magnetron porlasztóról.

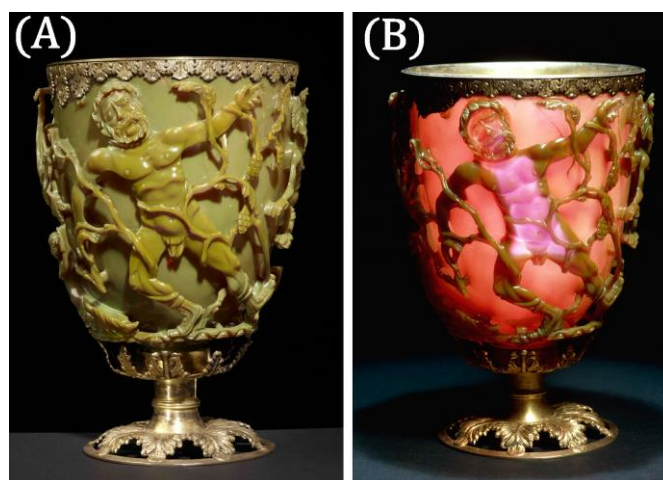
Az elektromos tér által felgyorsított elektronok a mágneses térben irányt változtatnak, összességében ún. ciklois pályára állnak (2. (a) ábra). Ha a mágnes(ek) elrendezése és létrehozott mágneses indukcióvektora megfelelő, akkor a plazma elektronjai gyakorlatilag csak akkor jutnak ki abból, ha ionizáltak legalább egy gáztatomot. Ezzel az ionizációs hatások kb.

I nagyságrenddel javul a katód közelében, ráadásul a hordozóra sokkal kevesebb elektron jut el, így az kevésbé melegszik. Továbbá ilyen elrendezésben a céltárgyból kiszakított (semleges) részecskék kisebb eséllyel ütköznek a plazma ionjaival, ami szintén a rétegleválasztás sebességét növeli.

A magnetron elrendezés végeredményben $I-2$ nagyságrenddel gyorsabb rétegleválasztást tesz lehetővé, mint a hagyományos, és akár 10^{-3} mbar gáznymásnál is stabilan használható. Természetesen a magnetronos porlasztó lehet RF és DC üzemű is, az MTA EK MFA Vékonyréteg-fizika Kutatócsoport laborjaiban DC magnetron porlasztók (pl. 2. (b) ábra) található.

4.4 Nanorészecskék [103], és Langmuir-Blodgett monorétegük

A nanorészecskék használatának története (legalább) a vaskorig (~i. e. 1500) nyúlik vissza. Korzikai ásatásokon olyan leletek kerültek elő, ahol a kerámia anyagát természetes azbeszt nanoszálak kontrollált „beépítésével” erősítették, létrehozva így az első „nanokompozitokat” [104]. A későbbiekben látványosabban használták fel a természetben pl. erózió vagy vulkánkitörés során kialakult – főként fémes – nanorészecskéket. A 9. századi Mezopotámiában már színezőként használták ezeket az üvegtechnológiában. Ezüst és réz nanoszemcsék segítségével el tudták érni, hogy az üvegtárgyakon kialakított ábrák más színűek legyenek szórt fényben és teljes visszaverődéskor [105]. A fém nanorészecskék különleges üvegszínezésére a legismertebb példa a Lycurgus – kupa (3. ábra), amit a 4. században a Római Birodalomban készítettek rubinüvegből [106]. A kupa ma a *British Museum Department of Prehistory and Europe* részlegén van kiállítva.



3. ábra: A Lycurgus-kupa, kívülről megvilágítva (a) és belülről megvilágítva (b) [106].

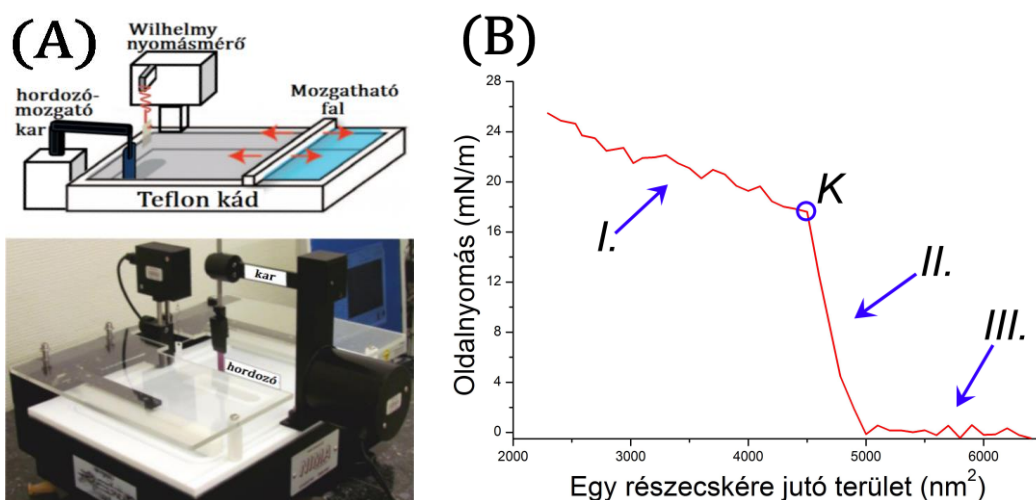
A rubinüveg színét ~50 nm átmérőjű arany nanorészecskék adják, hatásuk az, hogy napfényben a Lycurgus-kupa zöld (3. (a) ábra), de ha belülről világítjuk meg, akkor vörössé változik (3. (b) ábra). Ez a technológia a középkorban elveszett, és csak a 17. században találták fel újra. A nanorészecskék kutatását Faraday az 1850-es években kezdte meg, arany nanorészecskéit arany só vizes oldatából és szén-diszulfidban oldott foszforból álló kétfázisú (kolloid) rendszerből nyerte [107]. Az általa készített kolloid minták máig stabilak, és az aranyrészecskék különböző mérete miatt különböző színűek [108]. Azóta a kvantum- és szilárdtest-fizikából tudjuk, hogy a szilárd (kristályos) anyagok mérete (és alakja) nem csak a színüket, de minden fizikai tulajdonságukat befolyásolja. Így lehetőség nyílik az anyagok összetétele mellett a méretüket és alakjukat megszabva alakítani azok vezetőképességét, mágneses, elektromos, optikai tulajdonságait. Napjainkban sok módszer létezik a legkülönbözőbb anyagú, méretű és formájú nanorészecskék előállítására, legtöbbször folyadék fázisból [109]. PhD kutatásom során én szilícium-oxid (szilika) nanogömböket, illetve azok rendezett monorétegét használtam, így csak ezekre térek ki.

A szilika nanogömböket a Stöber-módszer [110] egy továbbfejlesztett változatához [111], [112] hasonlóan készítették kollégáim az MFA Fotonika osztályán. Ezzel a technikával gömb alakú, keskeny méreteloszlású nanorészecskék hozhatók létre. A növesztési módszerük [113], [114] egy kereskedelemről beszerezhető (LUDOX® AS-40 kolloid szilika), kb. 30 nm-es magokat tartalmazó oldatból indul, amit 0.4 wt%-ra hígítottak. A szintézishez használt oldat (abszolút) etanol (60 ml), Milli-Q víz (1.2 ml), 32%-os ammónium-hidroxid oldat (9.4 ml) és a magokat tartalmazó oldat (0.4 ml) keveréke volt. Ehhez a szintézis oldathoz erős keverés mellett 0.5 ml, etanolban oldott 1%-os tetraetil-ortoszilikátot (TEOS) adtak, majd az egészet másnapig kevertették. Az így elkészített alkoholban oldott szolból – nanoméretű kolloidot tartalmazó oldatból – 4 ml-t kétszer átmostak, 7000 RCF (*Relative Centrifugal Force*, $RCF = \frac{r\omega^2}{9.81 \frac{m}{s^2}}$) gyorsulással 15 percig centrifugálva. Ezután a kinyert nanorészecskéket 2 ml etanolba újradiszpergálták, majd 2 ml kloroformmal hígították. Végül 5 perc ultrahangos rázatás után az elegyet a monoréteg-készítéshez használt vízfelszínre szétterítették. Az így készített, általam használt nanogolyók mérete 300 nm, majd 100 nm volt, és ez a méret elméletileg pár 10 nm-ig tovább is csökkenthető.

Folyadékból, kolloid oldatból vagy szolból történő vékony réteg – kolloid és szol esetén akár az oldott anyag egyetlen rétegének (monoréteg) – létrehozására több módszer ismert (pl.

spray coating [115], dip- vagy spin coating [116]). A kutatásomhoz célzottan minél rendezettebb monorétegre volt szükség, ennek létrehozásához a Langmuir-Blodgett (LB) módszert [117] használtuk. Ez a technika egy folyadék, legtöbbször víz felszínén a lehető legkisebb felületre tömörítéssel rendezi a nanorészecskéket szoros pakolású, hatszöges struktúrába. Ez a szoros pakolású rendezett szerkezet a módszerrel átvihető bármely szilárd hordozóra. A LB film készítés a nanorészecskék – jelen esetben a szilika nanogömbök – esetén kissé másképpen történik, mint molekuláris LB filmek esetén ([118] 1. ábrája), a nanorészecskék itt nem kapnak a használandó folyadékkal nem elegyedő ligandumot. Ehelyett a határfelületre terítés előtt (ahol fontos, hogy abban csapdázódjanak) megfelelő felületmódosítással a nanorészecskék közötti eredő kölcsönhatást szoros illeszkedésű monoréteg képződéshez optimalizálják. Az eredő kölcsönhatásban a Van der Waals vonzás és az elektrosztatikus (kettősréteg) taszítás (DLVO-elmélet, [119]) mellett továbbiak is szerephez jutnak (pl. hidrofób vonzás, solvatációs taszítás, kapilláris eredetű és dipól-dipól kölcsönhatások [120]). Ezáltal a megfelelő felületmódosítás minden nanorészecske fajtára és méretekenként is eltérő, megtalálása hosszú kísérleti munkát igényel. Az MFA Fotonika osztályán kollégáim 300 és a 100 nm-es szilika nanogömbök és vízfelszínen kialakuló monoréteg esetén ezt megoldották.

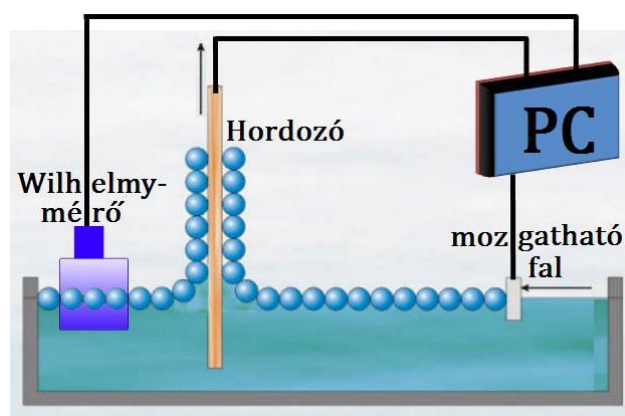
A megfelelő felületkezelés után tehát a nanorészecskéket az adott folyadékfelszínre terítik. A folyadék (esetünkben víz) egy teflonból (kémiaileg inaktív) készült, mozgatható falú kádban (ún. Langmuir-Blodgett kád) van, amire még egy (legtöbbször Wilhelmy-féle) felületi nyomásmérő és a hordozó mozgatásához szükséges kar van erősítve (4. (a) ábra).



4. ábra: (a) A Langmuir-Blodgett kád sematikus rajza (felül) és egy NIMA típusú kád fényképe (alul). (b) Egy, a (szilika) nanogömbökre jellemző tipikus izoterma.

A kád mozgatható falait összenyomva a felületi nyomásmérő segítségével felvehető a felületi nyomás – terület izoterma. Ezek a lépések molekuláris és nanorészecske LB film esetén ugyanúgy történnek. A felvett görbe a folyadékfelszín méretének (terület) csökkenésével fázisátalakulási jeleget mutat, a különbség a molekuláris és a nanorészecske LB filmek között az izoterma alakja (vagyis a fázisátalakulások száma és jellege). Az általam használt szilika nanogömbök tipikus izotermája a 4. (b) ábrán látható. Amíg az egy nanorészecskére eső szabad folyadékfelület nagy, addig azok egymással való kölcsönhatása elhanyagolható, kitöltik a felületet, a felületi nyomás gyakorlatilag 0 (4. (b) ábra III. rész). Ahogy a felület csökken, a nanorészecskék közötti (felületkezeléssel beállított) kölcsönhatás megnő, a felületi nyomás a felület csökkentésével egyre meredekebben nő (4. (b) ábra II. rész). A felszín szabadenergiáját minimalizálva a nanogömbök távolsága egymástól az eredő kölcsönhatásuknak megfelelően minimális lesz, majd az egy nanorészecskére eső szabad folyadékfelület további csökkenésekor a film szerkezete letörik (kollapszus, 4. (b) ábra K pont). Ezután a részecskék nedvesedési tulajdonságaitól függően a részecskék vagy kiszorulnak a határretegéből a folyadékba (szubfázisba), vagy a réteg gyűrődik (4. (b) ábra I. rész).

A LB réteg (LB film) készítés lényege az, hogy a kád mozgatható falait addig nyomják össze, amíg a fentebb említett kollapszus közelébe kerül a rendszer, a minimális felületet lefedő szerkezet létrejön a folyadékfelszínen levő nanorészecskékből, majd a felszín alól a hordozót lassan kihúzza és a falakat – állandó felületi nyomást tartva – folyamatosan mozgatva a nanorészecskék a hordozó felületére rendezetten kitapadnak, ahogy ezt az 5. ábra szemlélteti.



5. ábra: Langmuir-Blodgett réteg húzásának sematikus ábrája.

Az általam használt LB filmeket kollégáim egy KSV 2000 LB filmmérleggel, függőleges, 5 mm/perc sebességű leválasztással hozták létre. A felületi nyomás a kollapszus ponthoz

tartozó nyomás ~80%-a volt, a kollapszus pont meghatározása mindig egy előzetes kísérlettel történt. A hordozókat a 100 nm-es nanogömbök esetén 45°-kal döntött pozícióban merítették a felszín alá és húzták ki, így javítva a monoréteg képződést rajtuk. (A javulás oka analóg a 3.2.5 fejezet végén, a NSL sablonkészítési módoknál található magyarázattal [96].)

4.5 Excimer lézer

Mivel a disszertációmban az egyik nanomintázási eljárásban nagyon fontos szerepet játszik, néhány szóban bemutatom az (UV) excimer lézerek működését is.

Általánosságban a lézer (LASER: Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) működéshez két különböző energianívó kell, és az, hogy a magasabb energiájú nívó betöltöttsége nagyobb legyen, mint az alacsonyabb energiájú nívóé. Ez utóbbit nevezzük populáció inverzióknak.

Az excimer lézerek csak gerjesztett állapotban létező (pseudo-) molekulák nívóját használják. Ezek először nemesgázokból (Ar, Kr, Xe) felépíthető dimer molekulák (excimer: excited dimer, vagyis gerjesztett dimer) voltak, de mára elterjedtebbek az egy nemesgáz és egy reaktív gáz (F, Cl) atomból előálló komplex molekulák. Ezért excited complex, vagyis exciplex a teljesen pontos elnevezés, de praktikus okokból maradunk az excimer kifejezésnél. Az ilyen gerjesztett molekulák, pl. Ar₂, F₂, KrF, ArF létrehozásához általában nagy nyomás és külső, pl. elektronnyalábbal történő stimuláció kell, és a molekulák a gerjesztett állapotból „alapállapotba” áttérés után kb. pár ps-mal alkotórészeikre esnek szét. Így a populáció inverziót az adja, hogy az alacsonyabb (alapállapotú) nívó gyakorlatilag nem is létezik. A gerjesztett- és alapállapot közötti nagy energiakülönbség miatt az excimer lézerek túlnyomó többsége az UV frekvenciatartományban bocsátja ki a fényét. Az első, a Nobel-díjas Nikolai Basov és munkatársai által kifejlesztett excimer lézer Xe₂-vel működött és hullámhossza 172 nm volt [121], a ma legelterjedtebb ArF és KrF lézerek hullámhossza pedig 193 nm és 248 nm. Ezek a lézerek impulzusüzeműek, 10–30 ns a pulzushosszuk, a pulzusismétlési frekvenciájuk pedig változtatható, és akár a kHz-es nagyságrendet is elérheti. Az excimer lézerek fénye a szerves vegyületekben és a biológiai anyagokban nagymértékben elnyelődik. Ezért felhasználásuk legfontosabb területei – amint a 3.2.1 fejezetben is láttuk – a nagy felbontású fotolitográfia [122] [123], továbbá az orvoslás területén a lézeres érsebészet [124] és a lézeres látás-helyreállítás (Laser-assisted in situ keratomileusis, Lasik) [125].

Az MTA EK MFA Fotonika osztály laborjában egy Ar és F vagy Kr és F gázokkal üzemeltethető excimer lézer áll rendelkezésre, melyet a munkám során KrF ($\lambda=248\text{ nm}$) töltettel használtam, legtöbbször 1 Hz -es ismétlési frekvenciával. A lézer kontrollerevel megválasztható az egy pulzusban leadott összenergia, körülbelül a $20\text{-}200\text{ mJ/pulzus}$ tartományban.

4.6 (Spektroszkópiai) Ellipszometria [126] [127] [128]

Az első nanomintázási eljárás kapcsán néhány mérést végeztünk egy, az MTA MFA Fotonika osztályán található Woollam M-2000DI típusú spektroszkópiai ellipszométerrel. Ezért röviden az ellipszometria alapjait is ismertetem. Az első ilyen mérést még Drude végezte 1885-ben, és egy 1945-ös munkában kapta az ellipszometria nevet.

Ez a roncsolásmentes mérési módszer azt használja ki, hogy két különböző (komplex) törésmutatójú közeg határáról történő reflexiókor a fény polarizációs állapota a két közeg (optikai és morfológiai) tulajdonságainak függvényében megváltozik. A fény transzverzális elektromágneses hullám, melyben a mágneses és elektromos térerősség vektora egymásra mindig merőleges, s fázisuk azonos. Ezért a leíráshoz elég csak az egyik térerősség, tekintsük a továbbiakban az elektromágneses térerősség vektorát. (Bár polarizációs síknak a számolásoknál épp a mágneses térerősség-vektor síkját nevezik.) Ekkor polarizációs állapotnak az elektromos térerősség vektornak (\mathbf{E}) a terjedés irányára merőleges síkban leírt trajektóriáját nevezzük. Ez legáltalánosabban ellipszis lehet.

Ha a fény egy közeget határra beesik, és onnan visszaverődik (vagy ott megtörik), akkor \mathbf{E} -t célszerű felbontani a terjedési irányra merőleges síkban két komponensre: A beesési síkbelire (E_p) és a rá merőlegesre (E_s). Ezt a 6. (a) ábra mutatja. Így a polarizációs állapot jellemezhető az előbbieket arányával:

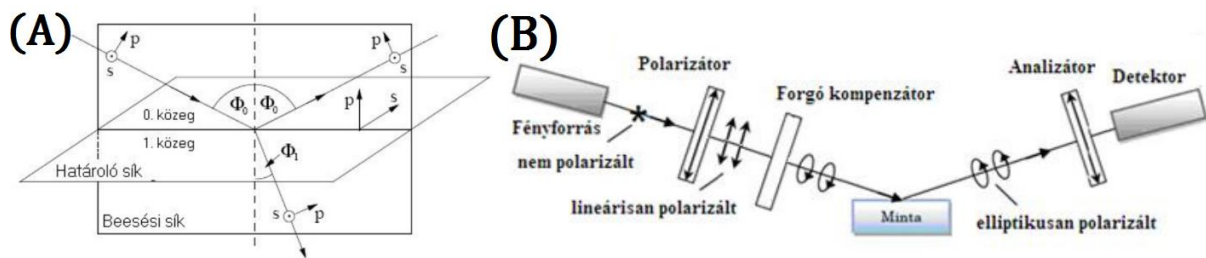
$$\chi = \frac{E_p}{E_s}. \quad (3)$$

Itt χ a polarizációs együttható, természetesen értelmezhető a beeső (i index) és a visszavert (r index) nyalábra is. Ez utóbbi kettő hányadosa az ún. komplex reflexiós együttható (ρ):

$$\rho = \frac{\chi_r}{\chi_i} = \tan\psi \cdot e^{i\Delta}. \quad (4)$$

Az együttható általános esetben egy komplex szám, a második egyenlőségjel utáni, Drude által bevezetett jelölés is ezt jelzi. A Ψ -t és Δ -t ellipszometriai szögeknek nevezik, mert a

polarizációs ellipszis alakját és irányát jellemzik. Ezek a szögek nem függenek a beeső fény intenzitásától, csak a beesési szöegtől, a hullámhosszától és a közegek tulajdonságaitól.



6. ábra: (a) Elliptikusan polarizált fény visszaverődése (és törése) közeghatáron. (b) A Forgó kompenzátoros spektroszkópiai ellipszométer sematikus felépítése. [129]

Az ellipszometria során a 6. (b) ábrán vázolt elrendezésben, lineárisan polarizált fényvel (ahol χ időben állandó) megvilágítják a mintát, és a visszavert nyaláb polarizációját mérik. Az eredmény (szoftveres feldolgozás után) a két ellipszometriai szög. Ha a mérést egy egész hullámhossz-tartományon végzik, az a spektroszkópiai ellipszometria.

A mért ellipszometriai szög spektrumból a minta ismeretlen fizikai paramétereire (rétegvastagság, törésmutató, mikroszerkezet, stb.) modellillesztéssel lehet következtetni. Az ún. optikai modellt akkor lehet megalkotni, ha már rendelkezésre áll információ a mérendő mintáról. Gyakori eset, mikor a mintát alkotó anyagok komplex törésmutatója a hullámhossz függvényében ismert, s ennek fényében kell meghatározni pl. a rétegvastagságot, sűrűséget, felületi érdességet. A másik gyakori eset ennek fordítottja, mikor pl. elektronmikroszkópiából ismerjük a morfológiát és a rétegszerkezetet, és kérdés a komplex törésmutató hullámhosszfüggése. A modellalkotás módszereire, közelítéseire, hibáira itt nem térek ki, de megjegyzem, hogy ezek az ellipszometria legnagyobb bizonytalanságai és kihívásai.

4.7 Az elektronmikroszkópia (EM)

A PhD munkám során ezek a fajta anyagvizsgálati módszerek voltak a leghangsúlyosabbak, ezek szolgáltaták a legtöbb eredményt, így az EM (Electron Micro-scropy, Elektron Mikroszkópia) technikák áttekintése a disszertációmban elengedhetetlen.

Elektronmikroszkópiai módszerekkel szerkezeti, morfológiai és kémiai információk széles köre nyerhető a legkülönbözőbb anyagokról. Ezt az teszi lehetővé, hogy a mintára bocsátott elektronnyalábot nagyított kép létrehozására (leképezésre), és emellett az adott anyaggal való kölcsönhatásainak vizsgálatára is használhatjuk. A leképezésre az 1930-as évektől kétféle

megoldás jött létre, a Transzmissziós (Transmission) és a Pásztázó (Scanning) EM, míg utóbb kialakult a kettő kombinációjából a Pásztázó Transzmissziós vagy Analitikai EM (STEM vagy AEM) is. A továbbiakban a Transzmissziós és Pásztázó EM-et mutatom be bővebben.

4.7.1 Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM) [130] [131]

A Transzmissziós Elektronmikroszkóp (szintén TEM) felépítésében és alapvető működését tekintve analóg egy olyan transzmissziós optikai mikroszkóppal, amelyben az okulárlencse helyett vetítőrendszer szerepel. Egy hullámokat és lencserendszert alkalmazó mikroszkóp esetén a felbontást a hullámhossz korlátozza a diffrakciós limit miatt. A felbontás most a pontfelbontást jelenti, ami definíció szerint a legkisebb távolság, amelyre igaz, hogy a tárgy egymástól ilyen távolságra levő két pontja a leképezés után a képen még különállónaként azonosítható. Látható fény esetén a pontfelbontás kb. 200 nm , az ennél közelebbi pontok helyett a diffrakció miatt elmosódott foltot látunk.

A TEM a leképezéshez elektronhullámot használ, lencserendszere pedig elektromágneses lencséből áll. Az elektronok hullámhossza az energiájukkal beállítható, így nagyenergiás elektronokkal a diffrakciós limit kitolható, a pontfelbontás pedig akár 0.1 nm alá vihető. Az elektronok gyorsítása nagyfeszültségű elektromos térrel történik, tipikusan párszáz keV -re. Ekkora feszültségek esetén az elektron sebessége közelít a fénysebességhez, így a helyes hullámhosszt relativisztikusan kell számolni. Az 2. táblázat néhány tipikus gyorsító-feszültséghez tartozó nem-relativisztikus és relativisztikus hullámhosszt mutat.

Gyorsítófeszültség (kV)	100	200	300	1000
Nem-relativisztikus hullámhossz (nm)	0,00386	0,00273	0,00223	0,00122
Relativisztikus hullámhossz (nm)	0,00370	0,00251	0,00197	0,00087

2. táblázat: Az elektronok hullámhossza néhány gyorsítófeszültség esetén.

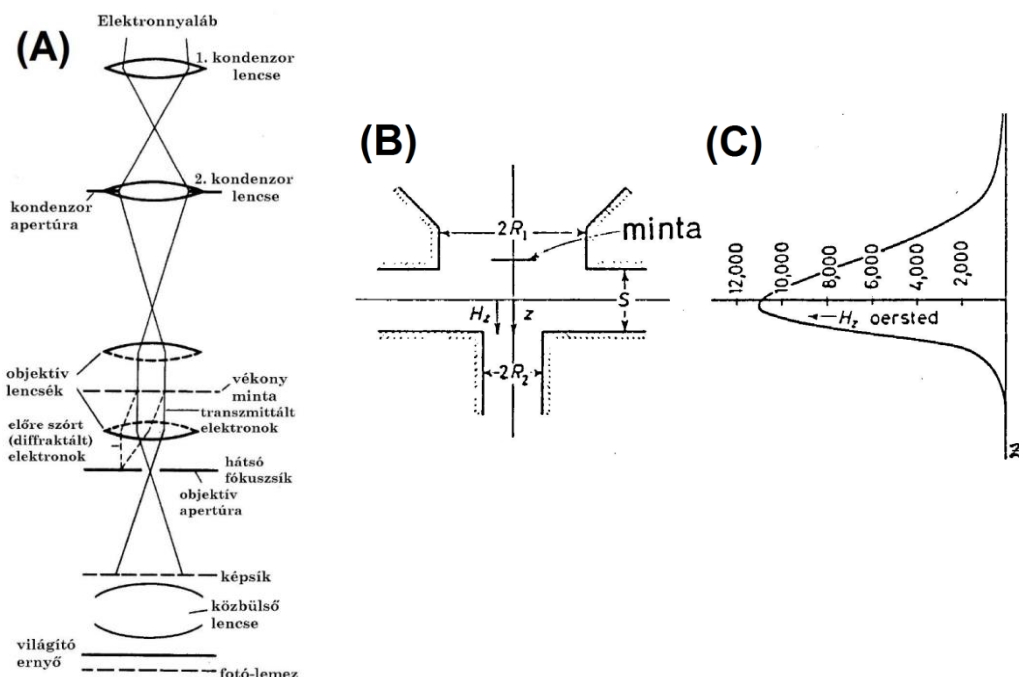
A táblázatból látszik, hogy a diffrakciós limit már 100 keV -en is atomi felbontású leképezést tenne lehetővé, de a gyakorlatban az elektromágneses lencsék hibái (és az objektívlencse kis nyílásszöge) miatt a pontfelbontás 1 - 2 nagyságrenddel kisebb.

Az első TEM-et 1931-ben építette meg Knoll és Ruska Berlinben [132], ez $4000x$ nagyításra volt képes és demonstrálta a módszer működőképességét. Ezután 1933-ban már sikerült átlépniük az optikai mikroszkóp felbontóképességét [133], és a gyors fejlődés során egyre több analitikai feltétellel is ellátták a TEM-eket.

Egy TEM sematikus felépítése látható a 7. (a) ábrán. A vizsgálandó mintát átvilágítjuk a párhuzamos (kollimált) elektronnyalábbal, így ahhoz, hogy képet lehessen alkotni, a mintán áthaladás során az elektron (túlnyomórészt) maximum egyszeres szóródást szenvedhet. Ez csak akkor teljesülhet, ha a minta nagyon vékony; tipikusan pár 10 nm -es vastagság világítható át. Ilyen vékony minta előállítására komoly preparációs munkát igényel, a főbb preparálási technikákat a következő alfejezetben röviden ismertetem.

A 7. (a) ábrán legfelül jelölt kollimált elektronnyalábot a negatív nagyfeszültségre (ez a már említett gyorsítófeszültség) kapcsolt háromelektrodás elektronforrás állítja elő. Az elektronforrás eleinte egy fűtött Wolfram huzal volt, majd LaB_6 kristály, végül az újabb mikroszkópokban termikus emisszió helyett téremissziós Wolfram katódokat használnak. A gyorsítófeszültség (U_{gy}) stabilitása nagyon fontos, az biztosítja a monokromatikus megvilágítást. A gyakorlatban rácsfeloldás eléréséhez legalább $\Delta U_{gy}/U_{gy} < 10^{-5}$ (vagyis $\Delta U_{gy} < 1\text{ V}$) stabilitás szükséges.

Az elektronnyaláb kettős kondenzorlencse-rendszeren keresztül esik a mintára (7. (a) ábra), aminek feladata az, hogy a kollimált elektronnyaláb átmérője kellően széles határok között ($\sim 0.5\text{--}50\ \mu\text{m}$) legyen változtatható. Enélkül nagy nagyításoknál a nyalábintenzitás nagy részét ki kéne takarni, így nagyon nehéz volna átvilágítani a minta megfelelően kis területét.



7. ábra: (a) A TEM elvi felépítése [130]. Az objektív lencse felépítése (b) és mágneses tere (c) [131].

A leképezés lényegi részét az objektív lencse végzi. A vetítő rendszer többi lencsájének már az objektív lencse által létrehozott 25-50x nagyított képet kell tovább nagyítani, így a mikroszkóp feloldóképességét ez a lencse határozza meg leginkább. Az objektív lencse felépítésére látható egy példa a 7. (b) ábrán, de a TEM összes többi lencsége is teljesen hasonló ehhez. (A 7. (a) ábrán két objektív lencse között látható a minta, ez a konfiguráció az újabb mikroszkópokban lehetővé teszi a pár nm-es foltméretet is, ami a két kondenzorral nem lenne elérhető.) Az elektromágneses lencse teljesítőképessége a pólussaru geometriáján (R_1 -en és R_2 -n) és a megmunkálás minőségén múlik (pontatlanság $<0.01\text{ mm}$). A 7. (c) ábrán látható, hogy a lencsében a mágneses térerősség nagysága „harang” eloszlású, és az optikai tengellyel párhuzamos. Ez a tengelyszimmetrikus tér az elektronokat fókuszálja, a fókusztávolság (f) általában 1-2 mm (nagyfeloldású mikroszkópoknál $<1\text{ mm}$). A fókusztávolságnak állandónak kell lennie, így az objektív lencse áramát jellemzően legalább $\Delta I_{OL}/I_{OL} < 10^{-6}$ pontossággal stabilizálják.

Az objektív lencse két legfontosabb lencsehibája, ami a mikroszkóp feloldóképességét megszabja, a szférikus (gömbi) és a kromatikus (szín) hiba.

A gömbi hiba azt jelenti, hogy a fókusztávolság az optikai tengellyel különböző szöget bezáró (elektron) sugarakra különböző. Így egy pont egy korongba képeződik le, tehát olyan, mintha nem egy pontot, hanem egy korongot nagyítottunk volna fel. Ennek a tárgy síkjában levő „virtuális korongnak” a sugara (r_s):

$$r_s = C_s \alpha^3, \quad (5)$$

ahol C_s a gömbi hibára jellemző állandó, míg α az objektív lencse nyílásszöge.

A színhiba oka a fókusztávolság hullámhossztól való függése. A leképezés után itt is korongnak látjuk a minta egy pontját. A minta síkjában levő „virtuális korong” sugara (r_c) ez esetben:

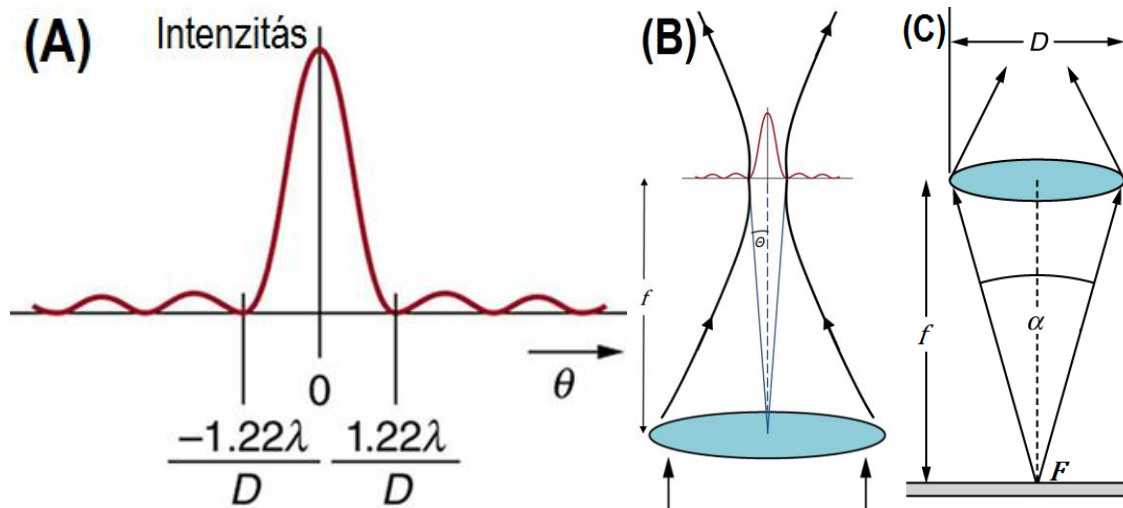
$$r_c = C_c \alpha \cdot \Delta E/E, \quad (6)$$

ahol C_c a kromatikus aberráció állandó, α ismét az objektív lencse nyílásszöge, $\Delta E/E$ pedig a relatív (elektron) energia-instabilitás. Ez utóbbira $\Delta E/E \sim 10^{-6}$ mindaddig, amíg a mintán rugalmasan szóródnak az elektronok, mivel az elektronforrásból kilépő elektronokra $\Delta E \sim 1\text{ eV}$. Vastag minták esetén viszont a rugalmatlan szórások akár 2 nagyságrenddel ($\Delta E/E \sim 10^{-4}$) is megnövelhetik a kromatikus hiba mértékét.

A lencsehibák mellett a TEM feloldóképességét az objektív lencse átmérőjét megszabó objektív apertúra (blende) is döntően befolyásolja. A fentebb említett diffrakció miatt bármely λ hullámhosszú hullám egy véges átmérőjű lencsén (vagy apertúrán) való áthaladása után elhajlási képet kapunk (Fresnel – diffrakció). Ezen kép intenzitás-eloszlásának a síkmetszetét mutatja az optikai tengelytől mért szög (θ) függvényében kör keresztmetszetű, D átmérőjű lencse (vagy blende) esetén a 8. (a) ábra. Airy megmutatta [134], hogy ilyen esetben a D átmérőjű lencse fókuszpontjának képe nem egy pont lesz, hanem egy korong (Airy korong), amelynek sugara (r_{min}) a 8. (a) – (c) ábrák segítségével:

$$r_{min} = f\theta = f \cdot 1,22 \frac{\lambda}{D} = f \cdot 1,22 \frac{\lambda}{2 \cdot f \tan(\frac{\alpha}{2})} \cong 0,61 \frac{\lambda}{\sin(\frac{\alpha}{2})}, \quad (7)$$

ahol θ az intenzitás eloszlás első minimumához tartozó – nagyon kicsi – szög (8. (a) ábra), α ismét az objektív lencse nyílásszöge (és α kicsi), f pedig a fókusz távolsága.



8. ábra: (a) Fresnel-diffrakció kör keresztmetszetű lencsén (blendén). (b) Airy korong a lencse fókuszpontjában. (c) A lencsére jellemző geometriai adatok. [135]

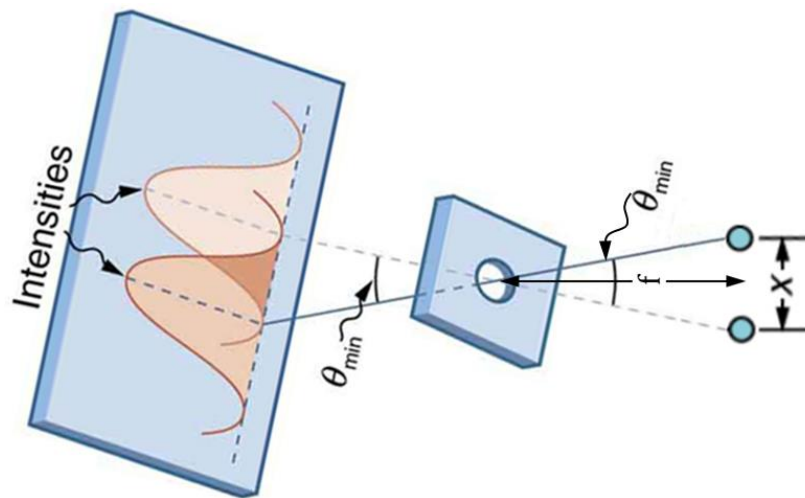
A TEM-ben levő elektromágneses lencsék esetén az objektív lencse átmérőjének fizikailag az előtte levő objektív apertúra mérete felel meg (vagyis $D \equiv \varnothing(obj. \text{apert.}) \approx 10-40 \mu m$), a fókusz távolság pedig általában $\sim 1 \text{ mm}$. Ezekből és a 8. (c) ábrából látszik, hogy

$$0,01 \approx \frac{D}{2f} = \tan\left(\frac{\alpha}{2}\right) \cong \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right) \cong \frac{\alpha}{2}, \quad (8)$$

vagyis α tényleg kicsi, és a fenti közelítések megállnak. A továbbiakban így írható, hogy

$$\alpha \cong \frac{D}{f}. \quad (9)$$

Az eddigiek alapján Lord Rayleigh fogalmazta meg a diffrakcióból eredő feloldás ésszerű korlátját: Két pontot akkor tudunk megkülönböztetni, ha a képeikből keletkező Airy-korongok középpontjának távolsága legalább akkora, mint a korongok sugara. (Megjegyzés: Ha a kollimált elektronnyaláb a mintán is áthalad, a lencsén nem csak annak optikai tengelyével párhuzamos nyaláb halad át, így a fókuszfoltból egy fókuszsík lesz, több, minimum Airy-korong méretű ponttal.) Vagyis az intenzitásmaximumok legalább az első minimumnyi távolságra vannak egymástól (9. ábra). Ez a kritérium kör alakú apertúra esetén úgy is megadható, hogy az átfedések intenzitása legfeljebb a csúcsok intenzitásának 80%-a.



9. ábra: Két közeli pont, amik épp megfelelnek a Rayleigh-kritériumnak.

A 9. ábrából látszik a 8. ábrát és a (8) illetve (9) közelítéseket felhasználva, hogy

$$x = 2f \tan \frac{\theta_{min}}{2} \cong 2f \frac{\theta_{min}}{2} = f \cdot 1,22 \frac{\lambda}{D} \cong 1,22 \frac{\lambda}{\alpha} \quad (10)$$

a Rayleigh–kritériumnak megfelelő felbontóképesség. Ebből a tipikus értékek behelyettesítésével ($D = 40 \mu m$, $f = 1.6 mm$) 100 kV gyorsítófeszültség ($\lambda = 0.0037 nm$) esetén a felbontóképességre $0.19 nm$ adódik. Továbbá látszik a (10) egyenletből, hogy ez adott hullámhosszon a fókusztávolság növelésével vagy az apertúra méretének csökkentésével romlik. Másképpen fogalmazva, (10) jobb oldalát nézve: az objektívlencse nyílásszögét növelve a Rayleigh–kritériumnak megfelelő felbontás javulna! Az (5) és (6) egyenletek szerint viszont a nyílásszög növelésével a lencsehibák egyre jobban elrontják a felbontást! Így minden TEM-nek létezik egy optimális, már nem javítható felbontása, amikor a lencsehibák okozta felbontáskorlát épp akkora, mint a Rayleigh–kritériumnak még megfelelő felbontás. Ha a

legnagyobb lencsehiba a gömbi hiba (C_s) - vagyis a mikroszkóp nem C_s korrigált-, akkor az optimális feloldáshoz (5) és (10) segítségével

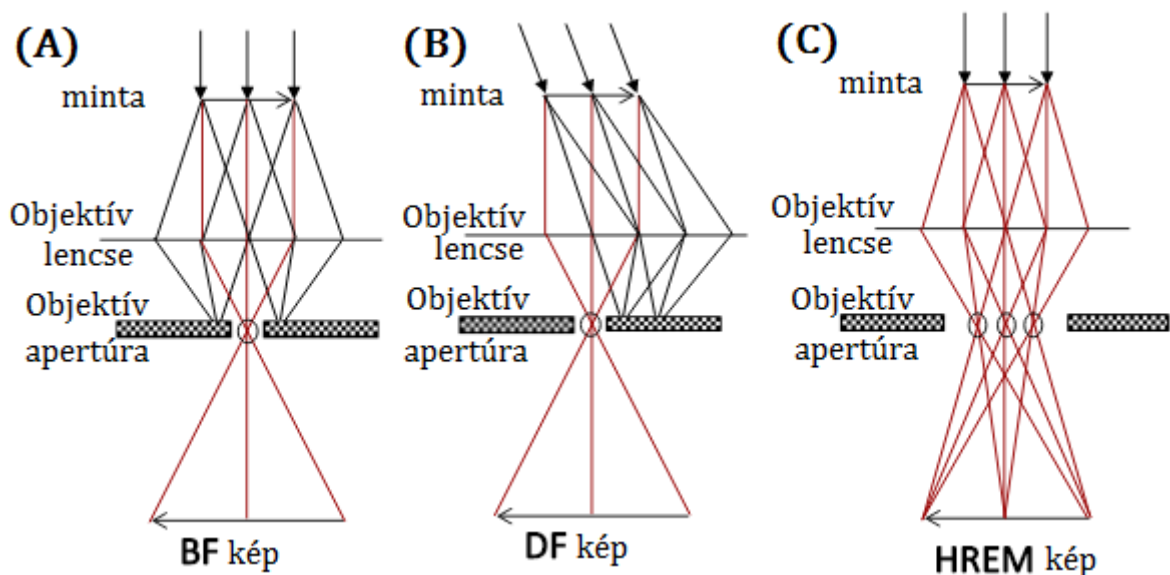
$$x = 2r_s, \text{ vagyis } 1,22 \frac{\lambda}{\alpha} \cong 2C_s \alpha^3 \quad (11)$$

kell, hogy teljesüljön. Vagyis

$$x = 2C_s \cdot \left(\frac{0,61}{C_s} \lambda\right)^{3/4} \quad (12)$$

az elérhető felbontóképesség (pontfelbontás). Ez $x=0.23 \text{ nm}$ -nek adódik, ha $C_s=1.5 \text{ mm}$ és $\lambda=100 \text{ kV}$. Az MFA-ban elérhető két TEM pontfelbontásai ehhez képest: 0.27 nm (Philips CM20, 200 kV) és 0.17 nm (JEOL JEM 3010, 300 kV). A mikroszkópok pontfelbontása nagyságrendileg javítható még az újabb modelleken elérhető C_s korrekcióval [30]. Ekkor a legnagyobb lencsehiba a kromatikus aberráció.

A TEM nagyon nagy előnye, hogy az objektív lencse és a képmegjelenítő ernyő (fotólemez, CCD kamera) közötti vetítő rendszer lencsési kétféle üzemmódot is megengednek. A „hagyományos” üzemmód a képalkotás, ekkor az objektív lencse képsíkját vetítjük a képmegjelenítő ernyőre (vagy CCD kamerára), így nagyított képet kapunk.



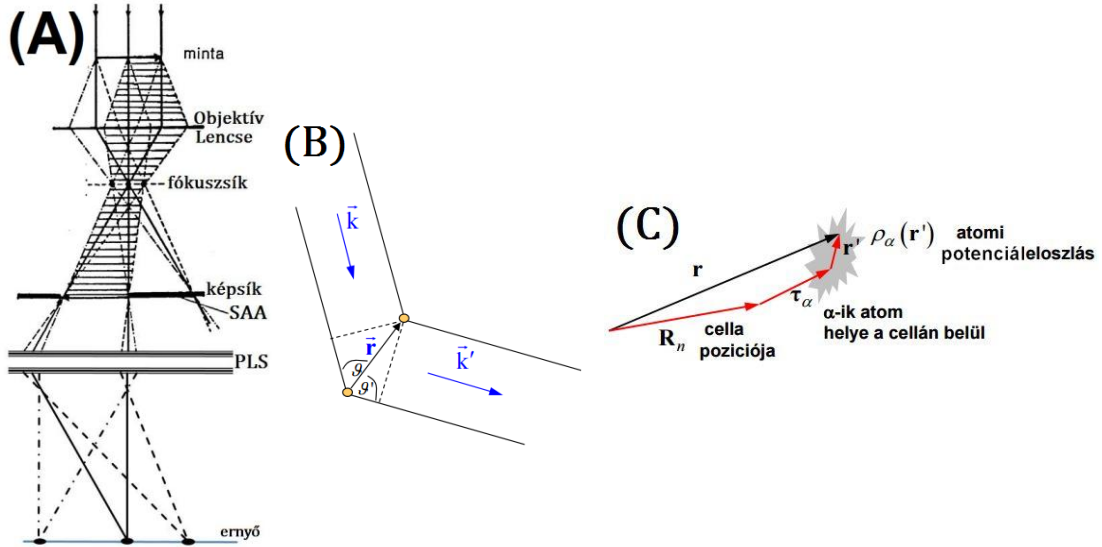
10. ábra: A világos (a) és sötét (b) látóterű leképezés, illetve a nagyfeloldású fáziskontraszt kép (c) kontrasztmechanizmusának vázolata.

Itt a kontrasztot klasszikus TEM esetén az adja, hogy az objektív apertúrával (blendével) kitarjuk a szórt sugarakat, így gyakorlatilag csak a direkt, optikai tengellyel párhuzamos nyalábot használjuk a leképezésre (10. (a) ábra). Ez az amplitúdó kontraszt. Minél erősebben

szór a minta egy adott pontja, annál sötétebb lesz a képe. Egy lyuk képe világos, ezért a leképezést világos látóterűnek (Bright Field, BF) hívjuk. Ez a módszer lehetővé teszi, hogy az objektív apertúra segítségével ne a direkt nyalábot, hanem egy tetszőleges szórt nyalábot válasszunk ki a leképezéshez az objektív lencse fókusz síkjából (10. (b) ábra). Ilyen esetben minél erősebben szór a minta egy pontja az általunk kiválasztott szórt nyalábnak megfelelő irányba, annál fényesebb lesz a képe. Egy lyuk képe ezért teljesen sötét, így ezt a leképezést sötét látóterűnek (Dark Field, DF) nevezzük. A gyakorlatban nem az objektívblendét mozgatjuk, hanem a mintát megvilágító nyalábot dönti meg a mikroszkóp elektronikája azért, hogy az objektív lencse gömbi hibája (ami az optikai tengelytől távolodva nő) minimális maradjon, ez látszik a 10. (b) ábra tetején.

Az amplitúdó kontraszt nagyfeloldás esetén nem elegendő. Ezért a kristályrács feloldásához, vagy az atomi szintű leképezéshez az elektronnyaláb hullámfüggvényének interferenciáját használják ki. Az objektív apertúra optimális beállítása mellett a szórt nyalábok egy részét is átengedve az elektronhullám (szórt) önmagával interferál (10. (c) ábra), a keletkező kép intenzitása pedig periódikusan változik, a periódus a rácssíkok távolsága. Ez a kristályrács közvetlen leképezése, amit fáziskontrasztnak nevezünk. Az interferenciakép kontrasztja változik pl. a minta vastagságával, így nagyon vékony mintára van szükség ($\sim 10\text{ nm}$), és a kép nem interpretálható egyértelműen (nincs pl. rendszám arányos kontraszt).

A másik fent említett üzemmódnak az optikai mikroszkópiában nincs analógiája, ekkor a vetítőrendszert úgy állítjuk át, hogy az objektív lencse fókusz síkját jelenítse meg az ernyőn (vagy CCD kamerán) (11. (a) ábra). Alapvetően a fókusz síkban a minta bármely pontjából érkező, de azonos irányba szórt sugarak kerülnek azonos pontba, így egy külön blende segítségével kiválaszthatjuk, hogy a minta mely területéről kapott fókusz síkbeli információ kerüljön az ernyőre. Ez a 11. (a) ábrán vázolt határolt területű elektron-diffrakció (Selected Area Electron Diffraction, SAED), aminek leírásához némi szilárdtestfizika szükséges.



11. ábra: (a) A SAED leképezés vázlatja [131], SAA a területhatároló (Selected Area) apertúra és PLS-sel a leképező lencsét jelöltem (Projecting Lens System). (b) Elektronhullám szóródása atomokon, Laue leírás. [136] (c) A helyvektor célszerű felbontása szórási amplitúdó számolásához. [136]

Mivel a fókusz síkban a minta különböző pontjairól azonos irányba szóródott elektronhullámok gyűlnek egy pontba, és a SAED üzemmódban ezt a síkot jelenítjük meg, nézzük meg, hogyan szóródik a mintán való áthaladáskor az elektronhullám. Számoljuk ki először két atomon (szórócentrumon) szóródó hullám útkülönbségét (11. (b) ábra). A beeső és a szóródás után keletkező elektronhullámot ($\Psi \sim e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)}$ alakú) síkhullámnak tekintjük, így a hullámszám vektorával (\mathbf{k}) – aminek nagysága definíció szerint $|\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$ – írhatjuk le. Az időfüggés mindenütt kiemelhető, a továbbiakban elhagyjuk. A 11. (b) ábrán vázolt szórás legyen rugalmas, vagyis $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|$. A kérdéses útkülönbség tehát

$$|\mathbf{r}| \cos\vartheta + |\mathbf{r}| \cos\vartheta' = \frac{-r k}{|k|} + \frac{r k'}{|k'|} = \frac{\lambda}{2\pi} \mathbf{r}(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \quad (13)$$

az ábra jelöléseivel. A hullámszám-különbséget jelöljük $\mathbf{k}' - \mathbf{k} \equiv \Delta\mathbf{k}$ -ként! A konstruktív interferencia feltétele az, hogy

$$\frac{\lambda}{2\pi} \mathbf{r} \Delta\mathbf{k} = m \cdot \lambda, \text{ vagyis } \mathbf{r} \Delta\mathbf{k} = 2\pi \cdot m \quad (14)$$

legyen, ahol m tetszőleges egész szám. Kristály esetén a szórócentrumok a rácspontok, vagyis a képletekben $\mathbf{r} = \mathbf{R}$, ahol \mathbf{R} egy tetszőleges rácsvektort jelöl. Így a (14) képlet azt jelenti, hogy a rugalmas szórás a kristályrácsot a reciprokrácsra képezi le. Ugyanis ha \mathbf{G} egy tetszőleges reciprokrácsvektor, akkor

$$e^{i\mathbf{R}\mathbf{G}} \equiv 1, \text{ tehát } \mathbf{R}\mathbf{G} = 2\pi \cdot m \quad (15)$$

lesz bármely reciprok rácsvektorra. Azaz $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{G}$, ez a Bragg-törvény.

A valós kristályt azonban a rácspontok a rajtuk levő bázissal (egy vagy több atom) adják, így az elektronszórás (elektrondiffrakció) intenzitás-eloszlásában ezt is számításba kell venni, mégpedig a kristályrácspotenciál-eloszlása, $\rho(\mathbf{r})$ segítségével. Ehhez segít a 11. (c) ábra, ahol az $\mathbf{r} = \mathbf{R}_n + \boldsymbol{\tau}_\alpha + \mathbf{r}'$ felbontással tudjuk a kristály periodicitását figyelembe venni. Az \mathbf{r} a kristály egy tetszőleges pontja, \mathbf{R}_n az ehhez legközelebbi rácsvektor, \mathbf{r}_α az α . atom helye a rácsponton lévő bázisban, míg \mathbf{r}' a szóban forgó atomtól \mathbf{r} -be mutató vektor. Ezzel elegendő lesz a $\rho_\alpha(\mathbf{r}')$ árnyékolt (atom)magpotenciált ismerni a szórási amplitúdóhoz:

$$\begin{aligned} A(\Delta\mathbf{k}) &= \int_V \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{r}\Delta\mathbf{k}} d^3\mathbf{r} = \int_V \sum_{\mathbf{R}_n, \alpha} \rho_\alpha(\mathbf{r}') e^{i\mathbf{r}\Delta\mathbf{k}} d^3\mathbf{r} = \\ &= \sum_{\mathbf{R}_n, \alpha} \int \rho_\alpha(\mathbf{r}') e^{i(\mathbf{R}_n + \boldsymbol{\tau}_\alpha + \mathbf{r}')\Delta\mathbf{k}} d^3\mathbf{r}' = \sum_{\mathbf{R}_n} e^{i\mathbf{R}_n\Delta\mathbf{k}} \cdot \sum_{\alpha} e^{i\boldsymbol{\tau}_\alpha\Delta\mathbf{k}} \cdot \int \rho_\alpha(\mathbf{r}') e^{i\mathbf{r}'\Delta\mathbf{k}} d^3\mathbf{r}'. \end{aligned} \quad (16)$$

Itt az utolsó integrál az atomi szórási amplitúdó, vagy form faktor, $f(\Delta\mathbf{k})$:

$$f(\Delta\mathbf{k}) \equiv \int \rho_\alpha(\mathbf{r}') e^{i\mathbf{r}'\Delta\mathbf{k}} d^3\mathbf{r}', \quad (17)$$

az előtte levő, bázison belüli szummával együtt nevük pedig a szerkezeti amplitúdó, $S(\Delta\mathbf{k})$:

$$S(\Delta\mathbf{k}) \equiv \sum_{\alpha} e^{i\boldsymbol{\tau}_\alpha\Delta\mathbf{k}} \int \rho_\alpha(\mathbf{r}') e^{i\mathbf{r}'\Delta\mathbf{k}} d^3\mathbf{r}' = \sum_{\alpha} e^{i\boldsymbol{\tau}_\alpha\Delta\mathbf{k}} f(\Delta\mathbf{k}). \quad (18)$$

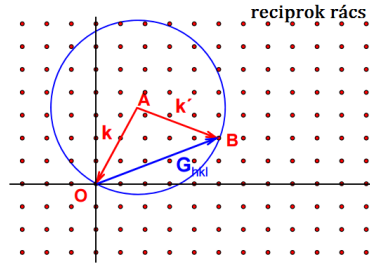
Végül a legelső szumma nagyon nagy kristály esetén (vagyis ha az elemi cellák számára, N -re: $N \rightarrow \infty$) a fentebbi Bragg-törvény miatt rácsösszeget ad:

$$\sum_{\mathbf{R}_n} e^{i\mathbf{R}_n\Delta\mathbf{k}} = N \sum_{\mathbf{G}} \delta_{\mathbf{G}, \Delta\mathbf{k}}. \quad (19)$$

Tehát a szórt amplitúdó és abszolútérték–négyzete, az intenzitás:

$$A(\Delta\mathbf{k}) = N \sum_{\mathbf{G}} S(\Delta\mathbf{k}) \delta_{\mathbf{G}, \Delta\mathbf{k}} \text{ és } I(\Delta\mathbf{k}) = N^2 \sum_{\mathbf{G}} |S(\Delta\mathbf{k})|^2 \delta_{\mathbf{G}, \Delta\mathbf{k}}. \quad (20)$$

Vagyis az intenzitás a SAED ábrán azokban az irányokban lehet maximális, amikre $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{G}$, és a bázis szerkezete ($S(\Delta\mathbf{k})$) ezt modulálja, sok esetben akár ki is oltja. Ez azt jelenti, hogy egykristály esetén a reciprok rácsot egy $|\mathbf{k}|$ sugarú gömbbel metszünk el, és ahol a gömb rácspontot metsz (és $S(\Delta\mathbf{k})$ nem nulla), abban az irányban a direkt nyálábtól a rácspontoz tartozó $|\mathbf{G}|$ -nyi távolságban intenzitásmaximum található. Ez az Ewald-szerkesztés (12. ábra).



12. ábra: Az Ewald-szerkesztés vázlatja [136]

Mivel esetünkben bármely $|\mathbf{G}|$ -re $|\mathbf{k}| \gg |\mathbf{G}|$, a gömb sugara a reciprok rács távolságokhoz képest nagyon nagy, így jó közelítéssel a reciprok rács egy síkmetszetét képezzük le. Továbbá a TEM leképező rendszere a SAED képet nagyítja, a képernyőn a $|\mathbf{G}|$ -ek nagyított változatát látjuk. (Az irányok helyes beállításokkal nem változnak egymáshoz viszonyítva.) Ezért a diffrakciós képből a következő alapegyenlettel kaphatjuk meg a reciprok rácsvektorok hosszát:

$$\frac{2\pi}{|\mathbf{G}_m|} \cdot R_m = L\lambda, \text{ vagy } d_m \cdot D_m = 2L\lambda. \quad (21)$$

Ez tulajdonképp a (14) egyenlet „nagyításának” felel meg, és minden maximumot főmaximumként kezelünk ($m=1$), különböző $|\mathbf{G}_m| = m \cdot |\mathbf{G}|$ -vel. Itt R_m az m . maximum (pont) távolsága a középponttól (direkt nyalábtól), L konstans pedig a leképező rendszer nagyítását veszi figyelembe, a neve látszólagos kamerahossz. A gyakorlatban a $2L\lambda$ ún. diffrakciós állandót ismert anyaggal való kalibrálással vagy röntgen diffrakcióval való összevetéssel határozzuk meg. Mivel a diffrakciós kép mindig középpontosan tükörszimmetrikus, $D_m=2R_m$ az m . maximum (pont) és középpontos tükörképének távolsága, a gyakorlatban ez pontosabban mérhető. Végül, $d_m = \frac{2\pi}{|\mathbf{G}_m|}$ az m . rácstávolság.

Egykristály esetén a d_m -ek ($|\mathbf{G}_m|$ -ek) és a \mathbf{G}_m -ek közti szögek (vagyis a rácstávolságok közötti szögek) ismeretében a $\{hkl\}$ Miller-indexek a rácstávolságokhoz hozzárendelhetők, így a kép indexelhető, az adott fázis leírható. Kristályos anyag esetén a SAED lehetőséget ad méret (alak) és feszültségeffektusok kimutatására is. Ezt úgy mutathatjuk meg, hogy a (19) rácösszeget kiszámoljuk véges N -re. Legyen az egyszerűség kedvéért a kristály egy $N=A*B*C$ darab elemi cellából áll téglatest! Ekkor írhatjuk a (19) rácösszeget:

$$\sum_{\mathbf{R}_n} e^{i\mathbf{R}_n \Delta \mathbf{k}} = \sum_{m=0}^{A-1} \sum_{p=0}^{B-1} \sum_{q=0}^{C-1} e^{i2\pi(m\mathbf{a}_x \Delta k_x + p\mathbf{a}_y \Delta k_y + q\mathbf{a}_z \Delta k_z)}, \quad (22)$$

ahol $\mathbf{R}_n = m\mathbf{a}_x + p\mathbf{a}_y + q\mathbf{a}_z$, itt m, p, q egészek és $\mathbf{a}_x, \mathbf{a}_y, \mathbf{a}_z$ rendre a primitív cella rácsvektorai, míg $\Delta k_x, \Delta k_y, \Delta k_z$ a szórási vektor megfelelő irányú vetületei. Látszik, hogy a

kifejezés szimmetrikus, szorzattá bontható, így elég egy iránnyal foglalkoznunk. A továbbiakban csak a

$$\sum_{m=0}^{A-1} e^{i2\pi(m\mathbf{a}_x\Delta\mathbf{k}_x)} := \sum_{m=0}^{A-1} M^m \quad (23)$$

résszel foglalkozunk, ahol az átláthatóságot szolgálja az $M \equiv e^{i2\pi(\mathbf{a}_x\Delta\mathbf{k}_x)}$ jelölés. Továbbírva egy mértani sor összeg adódik:

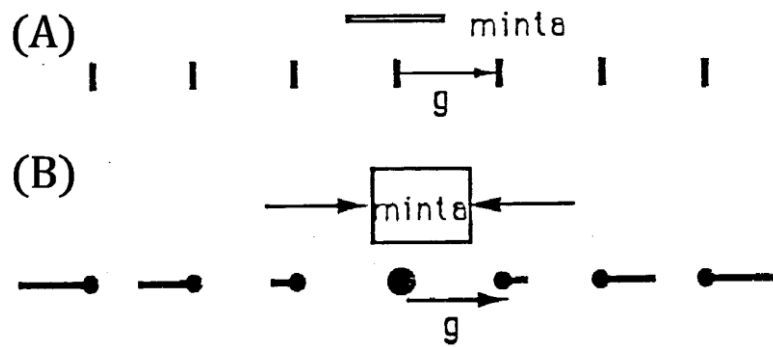
$$\sum_{m=0}^{A-1} M^m = \sum_{m=0}^{\infty} M^m - \sum_{m=A}^{\infty} M^m = (1 - M^A) \sum_{m=0}^{\infty} M^m = \frac{(1-M^A)}{(1-M)}. \quad (24)$$

Ebbe visszaírva M jelentését, és képezve az abszolútérték–négyzetet az intenzitás:

$$I \propto \frac{1-e^{i2\pi(\mathbf{a}_x\Delta\mathbf{k}_x)A}}{1-e^{i2\pi(\mathbf{a}_x\Delta\mathbf{k}_x)}} \cdot \frac{1-e^{-i2\pi(\mathbf{a}_x\Delta\mathbf{k}_x)A}}{1-e^{-i2\pi(\mathbf{a}_x\Delta\mathbf{k}_x)}} = \frac{2-2\cos[2\pi(\mathbf{a}_x\Delta\mathbf{k}_x)A]}{2-2\cos[2\pi(\mathbf{a}_x\Delta\mathbf{k}_x)]} = \frac{\sin^2[\pi(\mathbf{a}_x\Delta\mathbf{k}_x)A]}{\sin^2[\pi(\mathbf{a}_x\Delta\mathbf{k}_x)]}, \quad (25)$$

itt először az Euler-összefüggést használtam, majd trigonometrikus azonosságokat. Az itt kapott összefüggés továbbra is visszaadja a Bragg-törvényt, vagyis az intenzitás akkor maximális, ha $\mathbf{a}_x\Delta\mathbf{k}_x = \text{egész}$. Emellett ábrázolva leolvasható, hogy a véges számú, A darab elemi cella hatására a diffrakciós csúcsok főmaximumának magassága A^2 -tel arányos, a félérték–szélessége pedig $\frac{1}{A|\mathbf{a}_x|}$ lesz. Ez utóbbi azt jelenti, hogy egy adott irányban minél kisebb a kristályméret, annál elnyújtottabb lesz a kapott diffrakciót alkotó összes pont ebben az irányban. Vagy fordítva, minél nagyobb egy irányban a kristályméret, annál élesebb (kisebb) lesz az adott irányban a kapott diffrakciót alkotó összes pont. Alakhatás esetén az elmosódás minden diffrakciós ponton egyforma mértékű! Ezt emeli ki a 13. (a) ábra.

Ha a kristályban deformáció vagy belső feszültségek vannak, akkor a rácssíktávolságok nem állandók, vagyis (22)-ben pl. $m\mathbf{a}_x$ helyére $m(\varepsilon_i)^m\mathbf{a}_x$ kerülne, ahol $\varepsilon_i = \frac{d_{i+1}-d_i}{d_i}$ lenne az i . rácssíktávolság–változás. Belátható, hogy ennek eredményeképp (25) szinuszaiban minden főmaximum kissé máshová csúszik, és ezzel deformációs iránybeli elnyújtottságuk is főmaximumról főmaximumra változik! Ezt érzékelteti a 13. (b) ábra.



13. ábra: SAED pontok eltolódása: alakhatás (a), (homogén) deformáció (b) [131]

Polikristályos minta esetén az Ewald–szerkesztésben a reciprok rácsot a 12. ábra origója körül minden előforduló kristallitnak (szemcsének) megfelelő módon el kell forgatni, ebből a $|\mathbf{k}|$ sugarú gömb koncentrikus köröket fog kimetszeni, a körök sugara pedig az $S(\mathbf{G}_{hkl})$ által megengedett d_m -ektől ($|\mathbf{G}_m|$ -ektől) fog függeni a (21)-ben leírt módon. Ha a polikristályban egytengelyű textúra van, azaz egy kitüntetett tengely körül megforgatva helyezkednek el a rácsok, akkor a textúra tengelyével párhuzamos sugárirány esetén kevesebb koncentrikus kört kapunk; minden más sugáriránynál pedig a körök felhasadnak és ellipsziseken vagy egyeneseken elhelyezkedő pontokat látunk. Kéttengelyű textúra is lehetséges, ekkor az egykristályhoz hasonló reciprok rácsot kapunk, de a diffrakciót alkotó pontok gömbhéjakon „szétkenődnek”.

Ha pedig a minta nem kristályos, hanem amorf, akkor feltehetjük, hogy az anyag homogén. Vagyis azt, hogy az atomok egymáshoz viszonyított helyzete a mintában mindenütt ugyanolyan. Ekkor a rácsösszeg tag ún. radiális eloszlásfüggvény(ek) beiktatásával egy integrállá alakul, és tulajdonképpen minden irányban lesz szóródás egy karakterisztikus $|\Delta\mathbf{k}|$ -ig, ami az atomok egymástól való átlagos távolságával (rövid távú rend) van kapcsolatban. Ez azt jelenti, hogy a karakterisztikus $|\Delta\mathbf{k}|$ -nak megfelelő sugarú halvány diffúz gyűrűt látunk a diffrakciós képen.

A SAED felvételek kezelését és kiértékelését a Lábár János által fejlesztett Process Diffraction [137] [138] [139] [140] program nagyban segíti. Segítségével egykristály diffrakciók indexelhetők, és a diffrakciós képből elkészíthető annak intenzitás-eloszlása is a szórási vektor hosszának függvényében. Ez utóbbira röntgen diffrakciós adatbázisokból történő illesztéssel a megfelelő (poli)kristályos fázis könnyen meghatározható. A csúcsok szélességének illesztésével az átlagos szemcseméret is kiszámolható a programmal, de ezen kívül számos hasznos funkciója van még.

4.7.2 TEM Mintakészítés (preparáció)

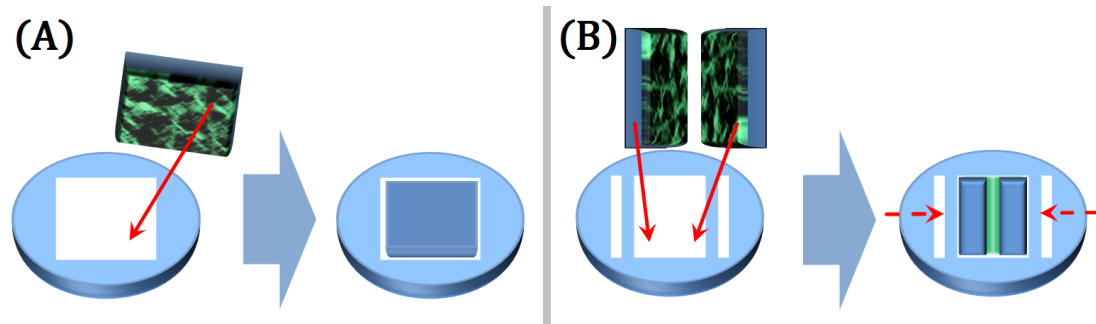
A TEM működését összefoglaló fejezet elején említettem, hogy a vizsgálathoz nagyon vékony, pár 10 nm vastagságú minta szükséges. Emellett fontos követelmény, hogy megmaradjon az eredeti anyag szerkezete és felépítése a mintapreparáció során, lehetőleg ne képződjenek ún. műtermékek.

Sok esetben növeszthetünk egyből a TEM vizsgálatra alkalmas mintát is (például porlasztással, vagy vákuumpárologatással). Ekkor olyan hordozó kell, ami önhordó, elektromosan vezető, és elég vékony, hogy megmaradjon az átvilágíthatóság. Ilyen célra $10\text{-}20\text{ nm}$ vastag amorf C vagy SiO_x rétegek a legelterjedtebbek, amelyek a TEM mintatartójának megfelelő átmérőjű ún. mikrostélyra vannak párologatva. A mikrostély (grid) egy legtöbbször Cu, Mo vagy Ni anyagú (négyzet)rács, aminek lyukmérete tipikusan $127*127\ \mu\text{m}^2$. (Ez utóbbi érték a 200 mesh/in méretnek felel meg, de többféle létezik.) Alternatíva lehet az is, hogy a tömbi hordozóra leválasztott réteget egy jól megválasztott oldószerrel (ami csak a hordozót oldja) leúsztatjuk egy mikrostélyra. Erre a legegyszerűbb példa a NaCl egykristály hordozó, amiről vízzel leoldható a ránövesztett réteg. Egyes (jellemzően biológiai) minták esetén egy speciális vágóeszközzel, az ultramikrotommal TEM vizsgálatához elég vékony szeletek készíthetők, amik mikrostélyra úsztatva vizsgálhatók.

Jellemzően azonban tömbi anyagból, vagy tömbi hordozóra leválasztott bevonatról, rétegből kell TEM mintát készíteni. Erre sokféle módszer létezik.

Ha az egész (makroszkópikus) mintából úgy lehet reprezentatív vékony mintát készíteni, hogy a vékonyítás irányára merőleges két dimenzió bármelyikében a darab kivágása során elfogadható a legalább $\pm 1\text{ mm}$ hiba, akkor az általános megoldás a megfelelő darab optikai mikroszkóp alatti kivágása, majd annak mechanikai csiszolása nagyjából $50\ \mu\text{m}$ vastagságig, végül pedig az (elektro)kémiai marás vagy ionsugaras vékonyítás. Ez utóbbi eljárásokkal a vizsgálandó részt kilyukasztják, törekedve arra, hogy a lyuk széle minél sekélyebb legyen. Így a lyuk peremétől $\sim 5\ \mu\text{m}$ -es szélességű sávban vizsgálható TEM-mel a minta. Az ionsugaras mintavékonyítás nagyon általánosan használható, mert az egyes anyagok vékonyodási sebessége egyforma nagyságrendbe esik, vagyis mondhatjuk, hogy – szemben a kémiai módszerekkel – nem anyagszelektív. Az MTA MFA Intézet Vékonyrétegfizika kutatólaborjában nagy hagyománya van ennek a preparálási technikának, így ennek folyamatát pár mondatban ismertetem.

A preparálás a minta keresztmetszetében vagy a felület síkjában vékony mintát eredményezhet. A TEM mintatartó 3 mm átmérőjű, mindkét esetre rendelkezésre áll egy ilyen átmérőjű, $\sim 300\ \mu\text{m}$ vastag Ti gyűrű, amiben a további kezelhetőség miatt rögzíthető a minta. A mintából ki kell vágni a megfelelő méretű darabokat: síkvékonyítás esetén egyet, keresztvékonyításkor pedig két mintadarab kerül a Ti korongba úgy, hogy a vizsgálandó rétegek egymással szemben állnak. A 14. ábra a Ti gyűrűk és a bele kerülő mintadarabok szemléltetésére szolgál.



14. ábra: Síkvékonyításhoz (a) és keresztvékonyításhoz (b) használatos Ti korongok és a mintadarabok behelyezése.

A Ti gyűrűben (mechanikai beállítás után) véglegesen egy $160\text{ }^\circ\text{C}$ -on 1 óra alatt polimerizálódó, Araldit típusú ragasztóval (elterjedt a Ciba-Geigy AT-1) rögzítjük a preparálandó darabot. Ezután a Ti gyűrűben lévő mintát – síkmintát csak a hátoldalról, keresztmetszeti mintát pedig mindkét oldalról – több lépésben csiszoljuk (csiszolópapírral akár 2000 -es finomságig, vagy gyémánt/ Al_2O_3 pasztával). A csiszolás a fentebb említett kb. $50\ \mu\text{m}$ vastagság eléréséig tart és mikrométerrel nyomon követhető. Végül a csiszolt oldal(aka)t géppel (*dimpler*) simára polírozzuk. Ezzel a minta készen áll az ionsugaras vékonyításra. Ez utóbbi egy vákuumkamrában történik, általában – inert – nemesgáz ionokkal, legtöbbször Ar^+ -nal. Az ionokat az ún. ionágyú szolgáltatja, ami egy többelektródás térrész, ahol a beeresztett (Ar) gázból plazma alakul ki, és ahonnan az ionokat gyorsítófeszültség húzza ki és fókuszálja a mintára. Az előállított ionnyaláb átmérője típustól függően $0.5\text{--}3\text{ mm}$, míg az ionok energiája rendszerint $3\text{--}10\text{ kV}$ között szabályozható. A vékonyítás menete az, hogy az ionágyút a mintára irányítjuk úgy, hogy a nyaláb $\sim 5^\circ$ -os szöget zárjon be a mintafelülettel. Síkvékonyítás során a mintát a Ti korong tengelye körül forgatjuk és a hátoldala felől lőjük, míg ki nem lyukad. Keresztmetszeti preparációkor a minta mindkét oldalát lőjük, először forgatva a Ti gyűrű tengelye körül, majd a vizsgálandó rétegeket az ionnyalábra merőlegesre állítva e pozíció körül $\pm 60^\circ$ -ban oszcilláltatva a Ti gyűrű tengelye körül [141]. Az adott oldal $\pm 60^\circ$ -os billegtetése

azt eredményezi, hogy a forgatva lövéskor kialakított kráter alja elkezd eltolódni a réteghatártól, ennek a tolásnak a két oldal esetén ellenkező irányú kell lennie. Ekkor (jó esetben) a vékonyítás végén a minta a réteghatárnál átlukad, és a lyuk két oldala kellőképp sekély lesz ahhoz, hogy átvilágítható legyen a TEM–mel. Az ionsugaras vékonyítás sebessége nagyjából pár $\mu\text{m}/\text{óra}$, emellett a minta ionokkal való bombázása a felület porlódása mellett műtermékeket is hoz létre. A leggyakoribb a minta melegedése miatti keveredés vagy fázisátalakulás, továbbá a pórusok, kristályhibák keletkezése és az amorfizáció. A melegedés hűtéssel (folyékony N), a kristályszerkezeti változások pedig alacsonyabb szög és kisebb ionenergia alkalmazásával enyhíthetők, ez utóbbiak természetesen a vékonyítási sebesség rovására mennek.

Ha csak a felületi topográfiát kell feltérképezni, akkor különféle replika módszereket használnak, vagyis egy vagy két megfelelő lépésben $\sim 50\text{ nm}$ vékony lenyomat készül a mintafelületről. Ez a lenyomat (replika) vizsgálható TEM–ben.

Ha pedig fontos az, hogy a (makroszkópikus) minta egy adott, mikroszkóp alatt kiválasztott része kerüljön TEM vizsgáltra, akkor a Fókuszált Ionsugaras (Focused Ion Beam, FIB) vékonyítást alkalmazzák.

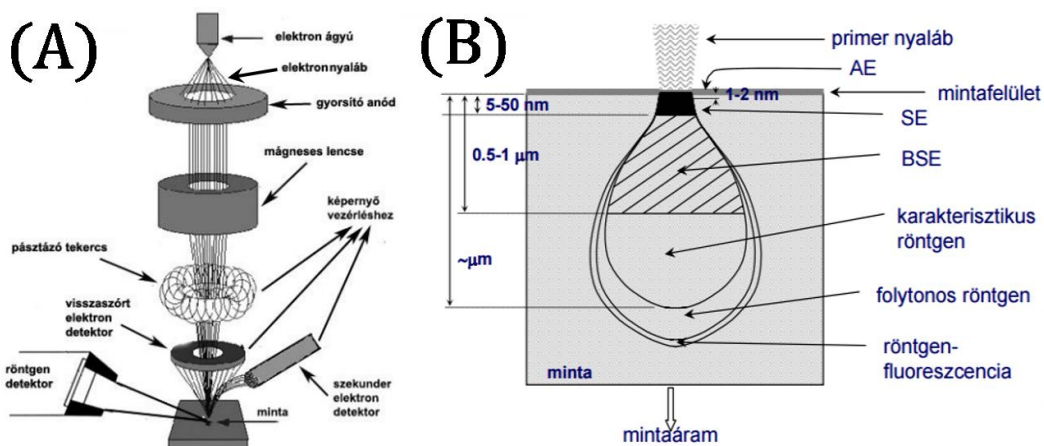
4.7.3 Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM) [142]

A pásztázó leképezési módszer az optikai mikroszkópiában megszokottól gyökeresen különbözik. Alapja, hogy a minta egy (felület)darabját pontról pontra fésüljük végig, majd minden pontban a kapott detektorjelet kontrasztként kirajzoljuk egy monitorra. A SEM esetén a megvilágító elektronnyalábot a mintafelületre fókuszálják – napjainkban a tipikus foltméret $1\text{--}2\text{ nm}$ –, és az adott pontban az elektron-anyag kölcsönhatásból származó detektorjel intenzitását mérik. Az elektronnyaláb eltérítő tekercsek segítségével végiglépdel egy $n*m$ pontból álló téglalapon, így egy $n*m$ -es mátrix alakul ki, melyben a mátrixelemek a detektorjel intenzitások a megfelelő pontban. Ezt a mátrixot rajzoljuk ki a monitorra, úgy, hogy a detektorjel intenzitásokat egy szürkeárnyalat-skála reprezentálja. A nagyítás értékét a valóságban lepásztázott felület és a kirajzolt kép méretének aránya adja meg.

Az első működő SEM-et V. Zworykin (a televízió orosz származású megalkotója), Hillier, és Snyder készítette el 1942-ben [143], kb. 10 nm elérhető foltmérettel. Az elméleti [144] és kísérleti [145] alapokat már M. von Ardenne letette 1938-ban, de akkor még az elérhető

100 nm-es foltméret és a nem elég fejlett (pásztázó) elektronika miatt nem tűnt értelmes alternatívának a TEM térhódítása mellett. Zworykin és munkatársai már rájöttek, hogy nem versenyezhetnek a TEM-mel, így direkt olyan kemény, (elektron-) átlátszatlan minták vizsgálatára építették és alkalmazták a SEM-et, melyekből akkoriban nemigen lehetett megfelelő TEM preparációt csinálni [146]. Természetesen eredetileg analóg módon működött a pásztázott felület kirajzolása egy katódsugárcsöves monitorra. Ekkor a monitor elektronnyalábja a pásztázó elektronsugárral szinkronban mozgott, és a mintából detektált jeleket megfelelő erősítés után a monitor elektronnyaláb intenzitásmodulálására használták. A kereskedelmi forgalomban 1965-től jelentek meg a SEM-ek, legfőbb előnyük az, hogy hatalmas, akár 3-4 mm-es a mélységélességük, emellett mára pontfelbontásuk akár 1 nm-nél is kisebb lehet, végül rendre ellátják őket analitikai feltétellel is. A SEM vázlatos felépítését mutatja kissé lentebb a 15. (a) ábra.

A SEM-ekben használt elektronforrás, a megvilágító rendszer lencségei, és az objektív lencse is teljesen hasonló felépítésű a TEM-nél tárgyaltakhoz. A különbség, hogy itt az elektronsugár „csak” 5-30 keV energiájú és a mintára fókuszálódik, és hogy a mintára esés után nincs szükség további lencsékre (nincs optikai leképezés). Az eddigi bemutatás során mindig általánosságban írtam a detektált jelekről és detektorokról. Ennek oka az, hogy a minta többféleképpen hat kölcsön a besugárzó elektronnyalábbal. A nyaláb által egy pásztázási pontban gerjesztett térrészt kölcsönhatási térfogatnak nevezik, ennek részeit mutatom be alább, és ezt szemlélteti a 15. (b) ábra is.



15. ábra: A SEM vázlatos felépítése (a), és a fókuszált elektronnyaláb által adott pontban gerjesztett térfogat (b).

A kölcsönhatási térfogat először is melegszik, a besugárzó energia kb. fele hővé alakul át.

A nyaláb alatti kb. $1-2\text{ nm}$ -ben jellemző az Auger-elektronok (AE) keletkezése. Az effektus abból áll, hogy a beérkező nagyenergiás (primer) elektron kilök egy elektront a minta atomjának egyik belső nívójáról, majd ez a vakancia egy külsőbb nívóról betöltődik. A két nívó energiakülönbségének megfelelő energiát az atom egy (még külsőbb) elektronja viszi el, kilépve a felületből. Ezen elektronok energiája kb. az $50-2000\text{ eV}$ tartományba esik.

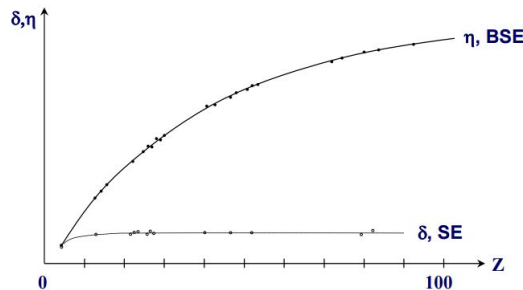
A nyaláb alatti nagyjából $5-50\text{ nm}$ mély (kissé szélesedő) tartományból lépnek ki a szekunder elektronok (SE), amiket a primer nyaláb a minta atomjainak leggyengébben kötött, legkülső nívóiról üt ki. Az ilyen elektronok jellemzően kicsi, 50 eV -nál kisebb mozgási energiát kapnak a primer elektronoktól.

A fenti két tartomány alatti pár száz nanométerből, egy tojás-szerű térfogat felső feléből kapunk visszaszórt elektronokat (backscattered electrons, BSE), általában 50 eV -tól egészen a primer elektron energiáig (rugalmas visszaszóródás). A tojás-szerű térfogat alsó részében, kb. $0,5$ és $1\text{ }\mu\text{m}$ mélység között pedig karakterisztikus-, majd a rugalmatlan szórás miatt folytonos röntgensugárzás keletkezik. (Az említett térfogatrész alsó szélein a folytonos röntgensugárzás ismét gerjeszti a minta atomjait, amelyek ettől ismét karakterisztikus röntgent bocsátanak ki, ezt röntgen fluoreszcenciának hívják.)

Az itt vázolt kölcsönhatási térfogaton kívül – mivel a mintának elektromosan vezetőnek kell lennie – a primer nyaláb áramot is indukálhat a mintában. A kölcsönhatási térfogat annál kisebb, minél kisebb rendszámú atomokból áll a minta; emellett a csökkenő primer elektron energiával is csökken. Ez utóbbi az oka, hogy legtöbbször törekszünk a megfelelő jel/zaj viszony eléréséhez szükséges minimális primer elektronnyaláb energiát használni, tipikusan 5 keV -et. Megjegyzendő, hogy a kölcsönhatási térfogatban keletkező különböző termékeknek ki is kell jutniuk a mintából ahhoz, hogy felhasználhassuk azokat. A kölcsönhatási térfogat azon részét, ami ennek a kritériumnak megfelel, információs térfogatnak nevezik.

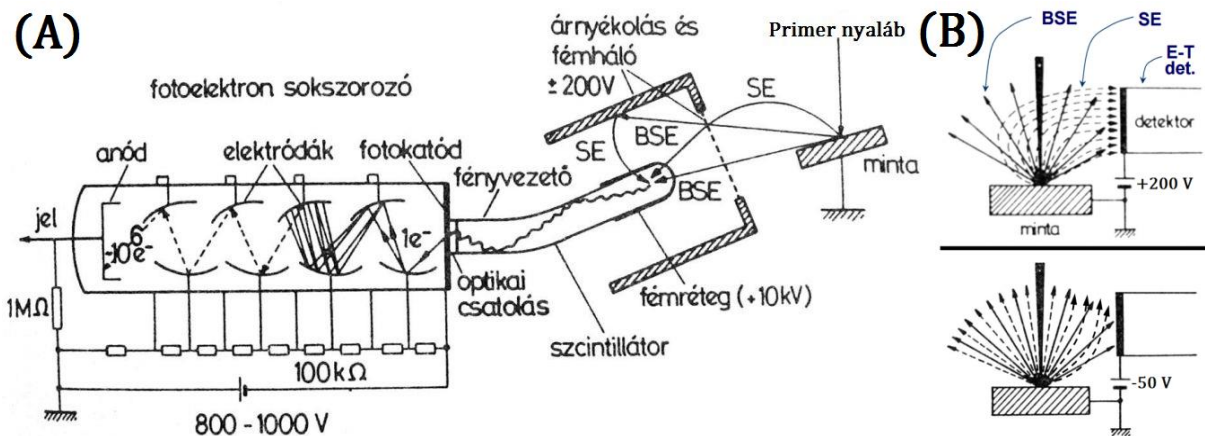
Az eddig felsorolt kölcsönhatásokból az Auger-elektronokat egy átlagos SEM nem használja fel. EDS (Energia Diszperzív Spektroszkóp) feltétellel a karakterisztikus röntgenből kémiai összetétel, míg megfelelő EELS (Elektron Energia Veszteségi [Loss] Spektroszkóp) feltétellel kémiai és szerkezeti (fononok, plazmonok) információ is nyerhető. Képpalkotásra a SE-okat és a BSE-okat használják a leggyakrabban. Az egységnyi beérkező primer elektronra jutó SE-k száma, a szekunder elektron hozam (δ_{SE}) nem függ a rendszámtól; míg BSE elektronok aránya egységnyi beérkező primer elektron esetén, vagyis a visszaszórási együttható (η_{BSE})

erősen növekszik a rendszám növekedésével. Ennek a 16. ábrán látható tulajdonságnak köszönhetően a SE jel intenzitása csak a felületi topológiától függ. Ezzel szemben a BSE jelben a felületi topográfia mellett egy rendszámkontraszt is mindig megjelenik.



16. ábra: A szekunder elektronhozam (δ_{SE}) és a visszaszórási együttható (η_{BSE}) rendszámfüggése.

Fontos különbség még, hogy minden rendszám esetén $\eta_{BSE} > \delta_{SE}$, így BSE-ből mindig több van, mint SE-ből. Az energiakülönbségük miatt a két jelfajta külön detektálható, pl. 17. (a) ábrán látható Everhart-Thornley detektorral. Ez tulajdonképpen egy szcintillátor kristályhoz (pl. YAG vagy YAP egykristály, Eu adalékolt CaF_2) kapcsolt fotoelektron sokszorozó, amiben a szcintillátor egy pozitív nagyfeszültségre kapcsolt fémréteggel ($\sim 70 \text{ nm Al}$) van bevonva és egy változtatható előfeszítésű ($\pm 200 \text{ V}$) árnyékolóval van ellátva. A pozitív nagyfeszültség gyorsítja az árnyékolón túljutott elektronokat, hogy elérjék a szcintillátort, az árnyékoló előfeszítése segítségével pedig kiválasztható, hogy BSE vagy SE kerüljön a detektorba.

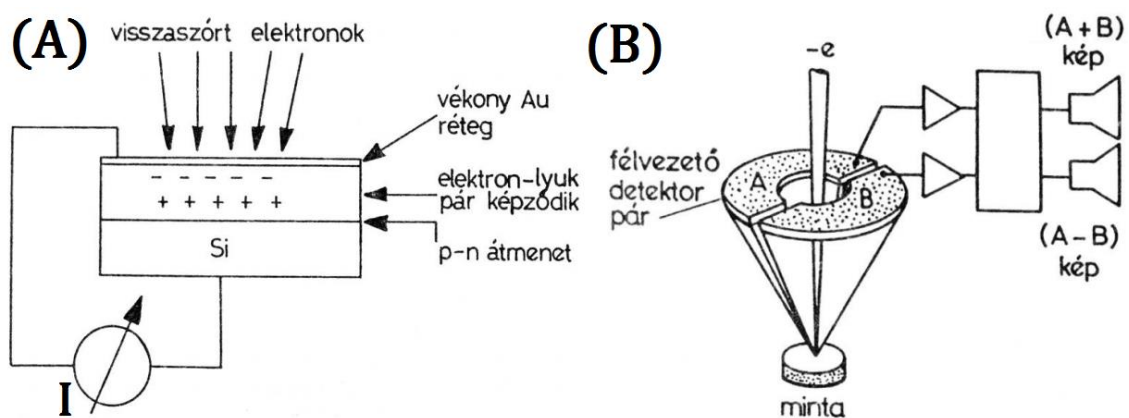


17. ábra: Az Everhart-Thornley detektor felépítése (a), és az árnyékolás előfeszítésének szerepe (b).

Ugyanis a nem túl nagy pozitív előfeszítés ($+200 \text{ V}$) elég ahhoz, hogy a pásztázott pontból az összes irányba kilépő SE-t a detektorba vonzza, de a zömmel sokkal nagyobb energiájú BSE-eket nem gyűjti össze. Az SE-k energiájánál (max. 50 eV) kicsit nagyobb negatív előfeszítés (tipikusan $-50 \dots -70 \text{ V}$) viszont az összes SE-t eltaszítja, így csak azok a

nagyenergiás BSE-k tudnak bejutni a detektorba, amelyek éppen a detektor irányába léptek ki a pásztázott pontból. Ezt a két esetet szemlélteti a 17. (b) ábra. Látszik, hogy a BSE kép olyan lesz, mintha a detektor irányából lenne megvilágítva a minta, míg a SE kép olyan, mintha minden oldalról egyszerre lenne megvilágítva.

A BSE-k külön detektálására elterjedt megoldás még a félvezető detektor alkalmazása is, melynek lényege, hogy a félvezetőben a BSE-k elektron-lyuk párokat keltenek, a rekombinációt egy p-n átmenet gátolja, így a BSE-k intenzitásával arányos áramot kapunk. Ennek vázlatja a 18. (a) ábra, az itt észrevehető vékony Au réteg a detektortérfogaton a kisenergiás SE elektronok detektorba jutását gátolja meg.



18. ábra: Félvezető BSE detektor vázlatja (a), és geometriai kialakítása a minta felett (b).

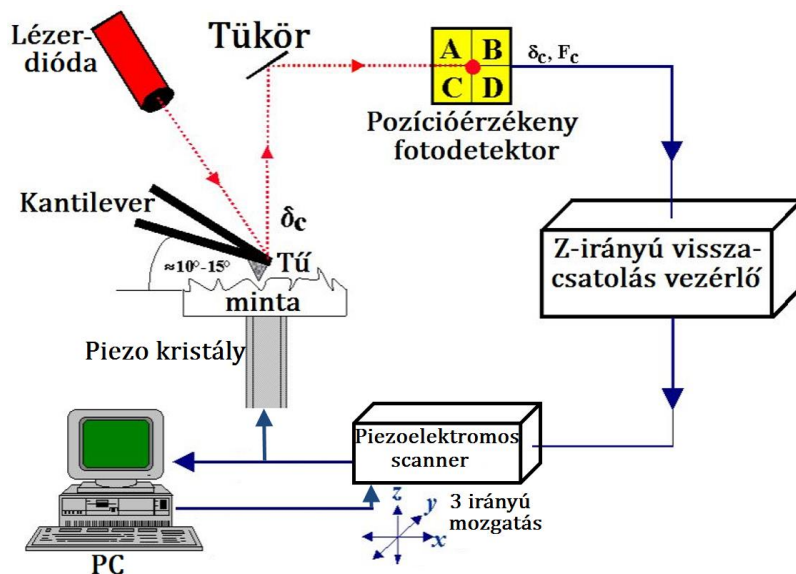
Ilyen detektorfajtából nagy felületű készíthető, és egyszerűsége miatt közel tehető a mintához, így nagy lesz a jelbegyűjtés határfoka, és gyorsan kiolvasható. Másrészt viszont kisebb az erősítés, ami által nagyobb nyalábáramot igényel, így a laterális felbontás kisebb. A jel/zaj viszony javítására ilyen detektoroknál kettővel (vagy többel) veszik körül a primer nyalábot (18. (b) ábra), és a különbségi, vagy összegjelek is előállíthatók. Ennek a megoldásnak az a hátránya, hogy a topográfiát nem lehet egyszerűen elválasztani a kémiai információtól.

Természetesen léteznek egyéb detektortípusok is, azokra itt nem térek ki. Fontos közös jellemző azonban, hogy a legtöbb esetben nem a fizikai topográfia jelenik meg külön, és az, hogy a kép mindig monokróm. A kapott képet az operátor fizikailag optimalizálja (minta/detektor döntése, primer nyalábenergia változtatás, detektor előfeszítés változtatás, stb.), majd különféle képjavítási megoldásokkal (logaritmikus kontraszt, differenciálás, zajsökkentés, simítás, stb.) teheti látványossá és könnyen feldolgozhatóvá.

4.8 Atom-erő mikroszkópia (AFM) [147]

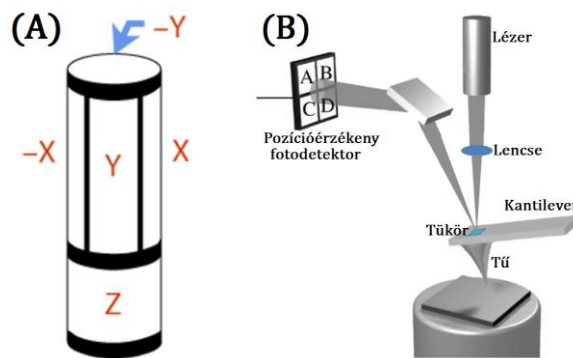
Az atom-erő mikroszkópia (Atomic Force Microscopy, AFM) a pásztázó szondás mikroszkópok (Scanning Probe Microscope, SPM) családjának tagja. A pásztázó szondás módszer maga az 1980-as években alakult ki, az AFM-et pedig a pásztázó alagútmikroszkóp utódjaként 1985 végén, 1986 elején alkották meg G. Binnig és munkatársai [148]. A pásztázás során a SEM-hez hasonlóan a felületet pontról pontra képezik le, de a pásztázó szondás módszerek közös alapja, hogy egy mikroszkopikus méretű eszköz tapogatja le a felületet. Az AFM esetében ez egy hegyes, legtöbbször Si, SiO₂, vagy Si₃N₄ tű, amit egy lágy laprugós konzolon (kantilever) alakítanak ki. A tű hegye ideálisan egy atomot tartalmaz, a valóságban mikromegmunkálással 10-100 nm görbületi sugarú hegygel rendelkező tüket tudnak előállítani. (Paraméterként a tű hosszát és a nyílásszögét szokták megadni.)

Az AFM alapelve az, hogy a rugón levő tűhegyet közel viszik a minta felületéhez, ekkor a rugólap meghajlásából lehet a minta adott pontja és a tű hegye között ható erőre következtetni. Ahogy a 19. ábrán látszik, a tér három irányában a tű hegyét piezoelektromos szkennerekkel mozgatják, míg a tű hegyének pozíciója egy, a kantileveren levő tükröző felületre ejtett lézernyaláb segítségével detektálható. A tű-minta távolságot a felületre merőleges elmozdulás jelének visszacsatolásával kontrollálják, így biztosítva, hogy a tű ne fúródjon a felületbe. A számítógép minden pontban a három iránybeli pozíciókat gyűjti be, amiből kirajzolja a felület topologikus képét.



19. ábra: Az AFM vázlatos felépítése

A pontos pozícionálás tehát piezoelektromos szkennerekkel történik. A piezoelektromos anyagok a rájuk adott feszültség irányának és nagyságának függvényében (egy küszöb arányosan) megnyúlnak vagy összehúzódnak, ezen az elven a piezo-szkennerek ideális esetben atomi pontossággal tudják mozgatni a mintát vagy az AFM tűt. Piezoelektromos kristály például a bárium titanát (BaTiO_3), de leggyakrabban egy kerámiából, ólom-cirkónium-titanátból (PZT) szinterelt hengert használnak. Ez az ún. csőszkenner (tube scanner) négy szegmensből áll, a szemköztiekre ellentétes irányú feszültséget kapcsolva a henger az adott irányba elhajlik (síkbeli mozgítás). A henger alja osztatlan (egy szegmens), erre feszültséget adva a henger magassága változtatható (síkra merőleges, z-irányú mozgítás). Ennek vázlatát látható a 20. (a) ábrán.



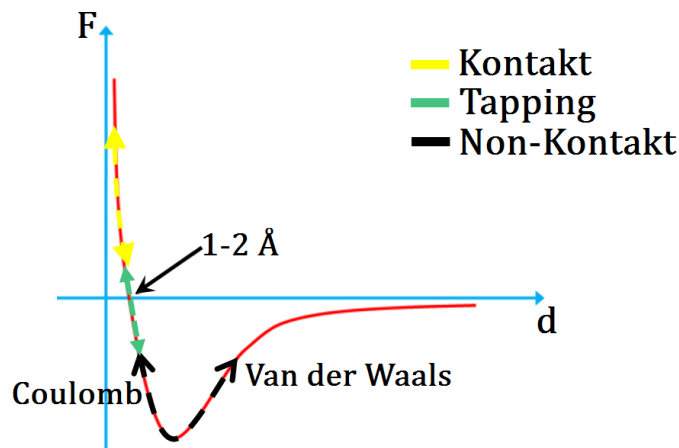
20. ábra: A piezoelektromos csőszkenner vázlatát (a); és a tű pozíciójának detektálása lézer segítségével (b), [149] alapján.

Az AFM módszer legfontosabb eleme a rugólap meghajlásának minél pontosabb detektálása. Ez kb. $0.1-0.01 \text{ nm}$ pontosságot jelent, és optikai úton valósul meg (20. (b) ábra). Egy szilárdtest-lézer (vörös) fényét az AFM tű laprugójának hátuljára fókuszálják, amin egy kis tükör van. Így a lézer foltja a visszaverődéskor pár 10 cm -es optikai úton egy négy részből álló pozícióérzékelő detektorra kerül. A hosszú optikai útnak köszönhetően a folt mérete megnő, így a detektálás kellően pontos lesz. Ha a folt a detektor mind a négy (A, B, C, D , lásd 20. (b) ábra) szegmensén egyforma intenzitást (jelet) ad, akkor középen van, ez az alaphelyzet. Ekkor az AFM tű és vele a rugólapka elmozdulásakor az $(A+B)-(C+D)$ jel a vertikális (z-irányú) meghajlással, míg az $(A+C)-(B+D)$ jel a horizontális elcsavarodással arányos. A visszacsatolásakor ezeket a diódajeleket tartják alaphelyzetben úgy, hogy a mintát a piezo-szkennerekkel megfelelően mozgatva kompenzálják. Az aktuális fotodióda jel és az alaphelyzet közötti eltérést hibajelnek nevezik, ezt kell nullán (0) tartani. A visszacsatolás legtöbbször az ún. PID (Proportional Integral Derivative) módszerrel történik, ennek 3 paramétere van. Az

első a hibajel, ha az nem 0, akkor azzal arányos feszültséggel kompenzál a z-irányú piezomozgató. Emellett a hibajel egy beállított időablakban vett integrálját minimalizálva a rendszer „memóriát kap”, így a visszacsatolás és vele a tú mozgása kevésbé lesz darabos, simábbá válik. Végül a hibajel időderiváltját felhasználva a visszacsatolás időállandója csökkenthető, vagyis gyorsabb lesz a rendszer „reakciója”.

4.8.1 Az AFM üzemmódjai

AFM esetén három fő üzemmód van, a kontakt, a tapping (kopogtató) és a non-kontakt mód. Ezek abban térnek el, hogy a tú hegye a felülettől különböző távolságban van, így különböző irányú és nagyságú erő hat az AFM türe. A túre ható eredő erő (F) nagysága a felülettől való távolság (d) függvényében látható a 21. ábrán. A felülettől távol az erő nullának tekinthető, és ahogy közelít a tú, először a Van der Waals féle vonzó erő lép fel. A Van der Waals vonzás addig nő, amíg a távolság csökkenésével a túhegy és a felület elektronfelhőinek egymást Coulomb-taszító hatása jelentőssé nem válik. A felülethez tovább közeledve a Coulomb-taszítás előbb kiegyenlíti a Van der Waals vonzást, majd dominánssá lesz a taszító jellege.



21. ábra: Az AFM túre ható eredő erő (F) a felülettől való távolság függvényében (d) és a három AFM üzemmód működési tartománya.

A kontakt üzemmód esetében a felülettől pár Ångströmre (Å) halad az AFM tú és taszító erőt érez, míg non-kontakt üzemmódban jóval távolabb, a Van der Waals- és a Coulomb-erők egyensúlyi tartományában (21. ábra). Végül a tapping, vagy kopogtató mód azt a távolságot keresi, ahol az AFM túre nulla eredő erő hat (21. ábra).

Kontakt üzemmódban a jelentős nagyságú (néhány nN) taszító erőt egy állandó értéken tartja a PID visszacsatolás azzal, hogy a rugólapkát (vagy a mintát) fel-le mozgatja attól

függően, hogy a mért erő csökken vagy nő a felület pásztázása közben. Ekkor a piezo-szkenner z-irányú jeléből a legtöbb esetben jó közelítéssel kirajzolható a felület 3D topográfiája. Ez egy gyors és jó felbontást adó mód, de nyíróerők (súrlódás) lépnek fel, így a minta sérülhet, és ezek a képet is befolyásolják. Puha mintába a tű bele is nyomódhat.

A tapping és a non-kontakt üzemmód hasonló elven működik, csak más AFM tű – minta távolságban dolgoznak. A rugólapkát (és vele az AFM tűt) a z-irányú piezo-szkenner a rezonancia-frekvenciájához ($\sim 100\text{ kHz}$) közeli rezgésre kényszeríti. (Természetesen itt a szkenner nem a mintát, hanem a rugólapot mozgatja z-irányban.)

Non-kontakt módban a rezgés amplitúdója $< 10\text{ nm}$, és azt használják ki, hogy a rezonancia-frekvencia a felülethez közeledve csökken. Vagyis a hibajel a PID visszacsatoláshoz a rezonancia-frekvencia megváltozása. Ebben az esetben nincs nyíróerő (súrlódás), de a pásztázás lassabb, és az így elérhető felbontás kisebb, mint kontakt módban.

Tapping módban a rugólapka kényszerrezgésének amplitúdója általában $20 - 100\text{ nm}$, ekkor két hibajel paraméter lehetséges, a rezgés amplitúdó-változása vagy a fáziskésés (a gerjesztő jelhez képest). Legtöbbször az amplitúdó-változás a PID visszacsatolás hibajele, ekkor a piezo-szkenner z-irányú jeléből ismét a 3D topográfiája áll elő. A számítógép emellett a fázistolást is rögzíti, mert annak megváltozása az AFM tű–minta kölcsönhatás megváltozására utal, ami legtöbbször az anyagi minőség megváltozása miatt van. A tapping üzemmóddal a legtöbb mintán jó felbontás érhető el, és nincsenek nyíróerők (súrlódás), de a pásztázási sebesség kisebb, mint a kontakt módnál.

4.8.2 Mágneses atom-erő mikroszkópia (MFM) [150] [151]

Ez a leképezési módszer tulajdonképpen non-kontakt módú AFM, azzal a különbséggel, hogy mágneses tűt használnak. A tű legtöbbször ugyanolyan anyagból van, mint az AFM esetén, de be van vonva vékony ($\sim 50\text{ nm}$), nagy koercitív erejű mágneses anyaggal (Ni vagy Co réteggel). Az így készített MFM tű a mágneses minta anyagával kölcsönhatásba lép, így a felület mágneses szerkezete (doménfalak, vortexek, szupravezetőkben mágneses erővonalak) tapogatható le. Az MFM-ek kialakítása gyakran olyan, hogy (tetszőleges irányú) külső mágneses tér kapcsolható a mintára, így a mágneses szerkezet és változása akár in-situ is vizsgálható a külső tér függvényében. Fontos, hogy a minta (szórt) mágneses tere befolyásolhatja az MFM tű mágneses állapotát, és ez megfordítva is igaz, így az MFM kép

interpretációja nem mindig egyszerű. Az MFM-mel elérhető térbeli felbontás jelenleg kb. 10 nm .

Maga az MFM tú természetesen a Van der Waals erők miatt a topográfiát is érzékeli, így a kapott non-kontakt jel a mágneses és a geometriai szerkezet szuperpozíciója. A mágneses jel leválasztására kétféle megoldás terjedt el, mindkét esetben azt használják ki, hogy a Van der Waals erők hatótávolsága kicsi, a mágneses kölcsönhatásé viszont nagy.

Az egyik esetben (Force Range Technique) [152] először a hagyományos non-kontakt távolságban ($<40\text{ nm}$) készül egy topográfia-dominált kép. Ez alapján a visszacsatolást úgy állítják be, hogy ugyanarról a területről mindenütt olyan nagy MFM tú-minta távolsággal ($>80\text{ nm}$) készüljön kép, hogy a Van der Waals járulék elhanyagolható legyen. Ezáltal a második kép jó közelítéssel a mágneses szerkezetet adja vissza. A másik módszernél (Two Pass Technique) [152] az első kép ismét hagyományos non-kontakt, ami topográfia-dominált, majd a tüt ($\sim 100\text{ nm-rel}$) följebb emelve az MFM az első tapogatásból kapott trajektóriát járja végig, és csak az ettől eltérő erőt (elhajlást) regisztrálja. Ez már csak a mágneses szerkezet járuléka lesz.

Mindkét módszerre igaz, hogy a kapott MFM-kép függ attól, hogy a második pásztázás milyen magasságban történt. A nagyobb magasság a mágneses dipólmomentumok átlagát mutatja, míg a kevésbé felemelt túvel a finomszerkezet látszik jobban. A tú-minta távolság csökkentésével természetesen egy távolságküszöb alatt a topográfiai információ összekeveredik a mágnesessel, majd el is nyomja ez utóbbit.

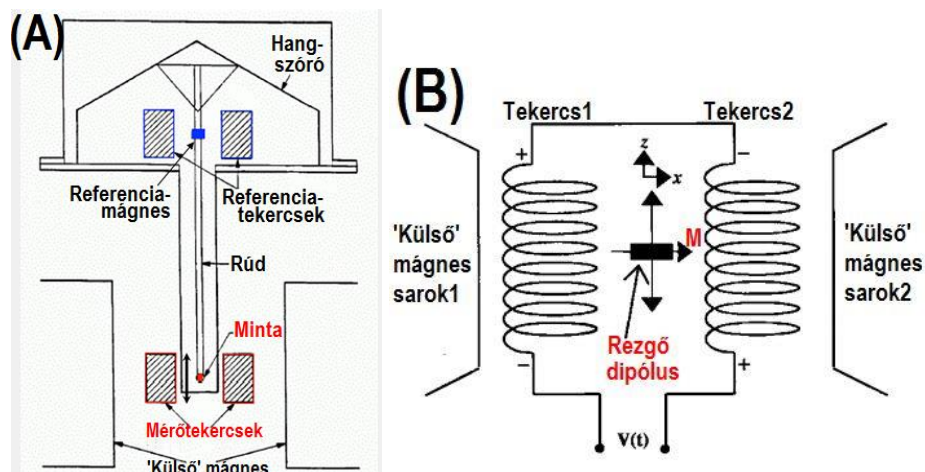
Az MFM-mel megfelelő beállításokkal nagyon jó térbeli felbontású ($\sim 10\text{ nm}$) mágneses szerkezet leképezés valósítható meg, gyakorlatilag mintapreparáció nélkül. Széles hőmérséklettartományban használható, és nem igényel elektromosan vezető mintát. Sőt, a mágneses réteg feletti vékony (pár 10 nm) bevonatok nem zavarják az MFM képet.

4.9 Rezgőmintás Magnetométer (VSM) [153] [154] [155]

A rezgőmintás magnetométert (Vibrating Sample Magnetometer, VSM) Foner találta fel 1959-ben [156], és az anyagok mágneses szuszceptibilitásának (χ_m) mérésére szolgál. Ez a mennyiség azt mutatja meg, hogy adott mágneses térerősség (H) hatására milyen mágnesezettség (mágneses dipólmomentum sűrűség, M) alakul ki az adott anyagban. Ferro-, ferri-, és antiferromágneses anyagok esetén a szuszceptibilitás a mágneses térerősség

függvényében nemlineárisan változik (általában χ_m egy tenzormennyiség), így a mágnesezettség a mágneses térerősség függvényében ($M-H$ görbe) egy (iránytól függően változó) ún. hiszterézis hurkot ad. A VSM módszer egyszerű működési elvének és nagy pontosságának köszönhetően ilyen hiszterézis hurkok mérésére széleskörűen használható. További előnye, hogy a minta elforgatható a külső mágneses térben, így az $M-H$ görbe több irányból is felvehető, a mágneses tulajdonságok irányfüggése is tanulmányozható.

A VSM a Faraday-törvényen alapul, vagyis azon, hogy egy hurokban indukált feszültség egyenlő a hurkon átmenő mágneses fluxus időbeli megváltozásával. Ezt itt úgy használják ki, hogy a (mágneses) mintát egy rúdra rögzítve állandó mágneses térbe (H) helyezik, majd (a rúddal együtt) mechanikusan szinuszos kényszerrezgésbe hozzák. Ekkor a mintához közel helyezett mérőtekercs(ek)ben indukálódó – szintén szinuszos – feszültség arányos lesz annak mágnesezettségével (M), a kényszerrezgés amplitúdójával és (az időderiválás miatt a) frekvenciájával. Az arányossági tényező függ a mintatérfigattól és az alkalmazott mérőtekercs-geometriától. A kényszerrezgés jellemzői és maga a szinuszos változás egy, a rúd távoli részén elhelyezett állandó referencia-mágnes és megfelelő referenciatekercs segítségével kiküszöbölhetők, így kalibrálás után a mért feszültségjelből M megfelelő irányú (alapvetően a rezgés irányára merőleges) vetülete könnyedén megadható. Így a külső állandó mágneses teret (H) változtatva (pl. elektromágnessel) az $M-H$ görbe kirajzolható! A VSM leggyakoribb megvalósításának vázlatát látható a 22. (a) ábrán, míg a minta környezetét kinagyítva a 22. (b) ábra mutatja.



22. ábra: A VSM vázlatát [156] (a) és a minta környezetét egy egyszerű mérőtekercs-geometriával [153] (b).

Eleinte a VSM rúdját egy hangszórómembrán segítségével rezgették, így fentebbi 22. (a) ábrán történeti okokból „hangszóró” szerepel, de a mai készülékeknél a precíz rezgetést piezoelektromos mozgató (aktuátor) végzi. Továbbá a referencia állandó mágnes helyett a kényszerjel pontosabb kiküszöbölésére sok esetben állandóan tartott áramú tekercset használnak, és a kiküszöbölést legtöbbször Lock-In erősítővel oldják meg. A mai, kereskedelemben kapható VSM-ek így M -et már $\sim 10^{-9} \text{ Am}^2$ érzékenységgel tudják mérni, a hőmérsékletfüggő mérésekhez kaloriméterrel is felszereltek, és a minta körül H több mint $3 T$ -ig emelhető bennük.

5. Saját eredmények

Ez a fejezet az előbbieken már említett két nanomintázási technikával kapcsolatos eredményeket taglalja, majd bemutatja a CoPt vékonyrétegek nanomintázásakor szerzett tapasztalatokat és a nanomintázott CoPt rétegek mágneses vizsgálatait is. Ennek megfelelően három nagyobb alfejezetet tartalmaz. Mindenütt megjelöltem, hogy mely nemzetközi folyóiratcikk(ek)ben publikáltam a kapott eredményeket. (A saját publikációim listája a 8. fejezetben található meg.)

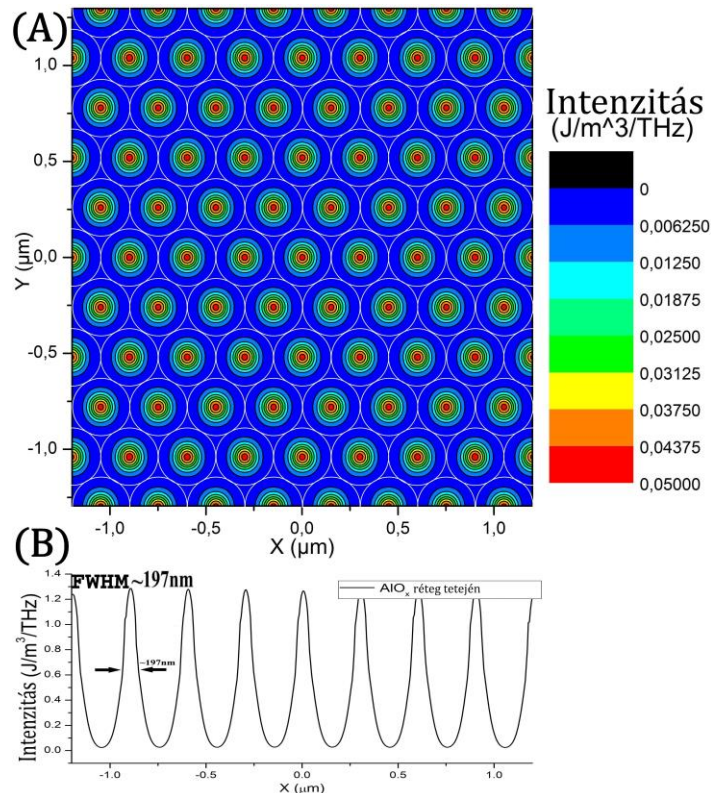
5.1 Alumínium-oxid (AlO_x) vékonyrétegek nanomintázása UV lézer impulzussal [S2] [S3] [S4]

Amint már szó volt róla, ez a gyors, viszonylag olcsó és kémiai marást nem igénylő nanomintázási módszer azon alapszik, hogy az UV lézer fényét a mintafelületre leválasztott LB filmet alkotó szilika nanogömbök különálló gömblencseként egyenként fókuszálják. Ezt az effektust szimulációval ellenőriztük. Ezután a kísérletek eredményes végrehajtása érdekében feltérképeztem a lézer foltjának intenzitás-eloszlását. Eközben elkészítettük az AlO_x modell rétegeket, DC magnetron és RF porlasztással. A rétegek optikai tulajdonságait ellipszometriával, szerkezetét és morfológiáját pedig TEM-mel vizsgáltuk meg. Ezután került rájuk a 300 nm átmérőjű szilika nanogömbök LB filmje, melyet kollégáim a 4.4 fejezetben leírt módon készítettek. A lézeres kezelés után pedig a nanogömb-sablont eltávolítva AFM-mel és TEM-mel jellemeztem a kialakult mintázatot, illetve ezek alapján adtuk meg a lehetséges mintázási mechanizmust. A kapott eredményeket az itt leírtaknak megfelelően, részekre bontva tárgyalom.

5.1.1 A szimulációk

A számítógépes szimulációkhoz az elsősorban fotonikus kristályok működését modellező Crystalwave (<https://www.photond.com/products/crystalwave.htm>) programot használtuk. A program tulajdonképpen (tér- és időbeli) véges elem módszerrel végigszámolja a Maxwell-egyenletek megoldását a rendelkezésre álló térrészben megrajzolt anyag-struktúrán keresztülhaladó fényre. A beeső fényt síkhullámnak tekintettük, és hullámhosszára a KrF töltetű excimer lézerek megfelelő $\lambda=248\text{ nm}$ -t adtuk meg. Az anyagstruktúrát, vagyis a szilika nanogömböket és az AlO_x réteget alatta a Si hordozóval a törésmutatójuk (n) és az abszorpciós koefficiensük (α) adja meg. Ehhez az adatokat az AlO_x réteg esetén ellipszometriával nyertük (pl. $n = 1.681 \pm 0.005$ és $\alpha = (3.86 \pm 0.15) \cdot 10^4\text{ cm}^{-1}$ az RF porlasztott rétegre, ld. később), míg a gömbökre és a hordozóra a fellelhető irodalmi adatokat használtuk. A Crystalwave alapvetően nem tudja kezelni azt, hogy szilika nanogömbök hatszöges monorétege helyezkedik el a mintafelületen, hanem csak rétegeket lehet egymásra tenni. Ennek kiküszöbölésére a modellben két, a gömbök sugarával megegyező vastagságú réteget tettünk a mintafelületre. Ezekben félgömb alakú bemélyedéseket már lehetett rendezetten definiálni úgy, hogy a felső és az alsó rétegben azok egymással pontosan szembefordítva helyezkedtek el. A két, ily módon definiált réteg (komplex) törésmutatójaként a levegőhöz tartozó irodalmi adatot adtuk meg, míg a két félgömbből összeállított bemélyedéseken belül a szilika komplex törésmutatóját írtuk be.

Hamar kiderült, hogy ez a program nem alkalmas a lézer AlO_x rétegben és a hordozóban történő elnyelődésének megbízható modellezésére, de a szilika gömb monoréteg alatt levő mintafelületen a laterális intenzitás-eloszlás szemléletes képet szolgáltatott. A mintafelületen kialakuló intenzitás-eloszlás az RF- és DC porlasztott AlO_x rétegre így nem különbözik. (Hiszen az AlO_x rétegfelületen a visszaverődés nem számottevő.) A 23. (a) ábrán látható a jellemző szimulált laterális intenzitás-eloszlás térkép közvetlenül a nanogömbök alatt, az AlO_x réteg tetején, a 23. (b) ábra pedig e térkép egy vonalmetszete.



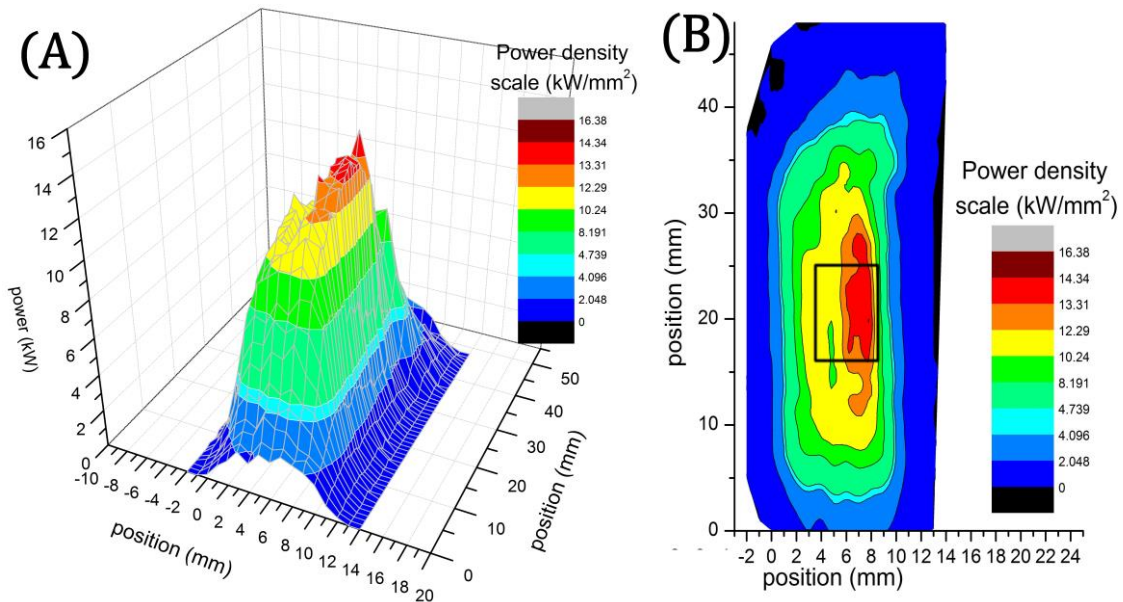
23. ábra: (a) Szimulált laterális intenzitás-eloszlás térkép az AlO_x réteg tetején. (b) A térkép egy vonalmetszete.

Jól látszik (23. (a) ábra), hogy minden szilika nanogömb tényleg különálló gömblencseként maga alá fókuszálja a lézernyalábot, és a nanogömbök középvonalában az intenzitás kb. egy nagyságrenddel nagyobb lesz, mint közöttük. Vagyis a lokális abláció lehetősége adott. A vonalprofilból (23. (b) ábra) az is leolvasható, hogy 300 nm átmérőjű szilika gömbök esetén az intenzitásmaximumok félértékszélessége (Full Width at Half Maximum, FWHM) $\sim 197 \text{ nm}$. A szimulációkhoz nyújtott segítséget köszönöm Szabó Zoltánnak az MFA Mikrotechnológia osztályáról.

5.1.2 A KrF excimer lézer foltja

Nagy területen egyforma mintázat kialakulása akkor lehetséges a szóban forgó technikával, ha az UV lézer folt intenzitása (térben) homogén a mintázandó felületen. Ezt biztosítandó feltérképeztem a lézerfolt intenzitás-eloszlását a mintatartó helyén. Egy plánparalel kvarc lap segítségével – ami a ráeső intenzitás $\sim 4\%$ -át veri vissza – egy GaP UV-fotodióttával mértem a reflektált intenzitást. Az intenzitás-eloszlás térkép felvétele úgy történt, hogy a diódát 1 mm^2 felbontással végigléptettem a (kb. $50 \times 12 \text{ mm}^2$) méretű folton és leolvastam a dióda válaszjelét egy oszcilloszkópról, amit a lézerpulzusokkal triggereltem. A lézer összenergiáját $100 \pm 6 \text{ mJ/impulzus}$ -ra állítottam be, az impulzushossz 30 ns ; tehát az egy impulzusra jutó

teljesítmény $3.33 \pm 0.2 \text{ MW}$ volt. Az UV-dióda árama arányos a felületére eső lézerteljesítménnyel, így az egész foltra integrált válaszjel a beállított pulzusteljesítményt kell, hogy adja. Ez alapján a mért válaszjelek teljesítményértékekre skálázhatók. A méréseimből kapott lézerfolt alakot és a teljesítményeloszlás-térképet rendre a 24. (a) és (b) ábra mutatja.



24. ábra: (a) Az UV lézer foltjának 3D teljesítmény-eloszlása a mintatartó síkjában. (b) Ugyanezen eloszlás 2D térképe, a fekete téglalap jelöli a mintatartóval kiválasztott leghomogénebb részt.

A lézerfolt teljesítmény-eloszlása Gauss-alakra hasonlít, és a legintenzívebb részen több mint 14 kW jut 1 mm^2 -re, míg a külső részekben a teljesítménysűrűség gyorsan leesik $1\text{-}2 \text{ kW/mm}^2$ -re. Ezek miatt olyan mintatartót terveztem, amivel a kísérletekben a folt belső, legintenzívebb és leghomogénebb $5 \times 9 \text{ mm}^2$ -es területét használtam, a többi rész pedig ki volt takarva. A kiválasztott belső területet a 24. (b) ábrán fekete téglalap jelöli.

A kísérletekben a lézerfolt energiáját $75 \pm 2 \text{ mJ/impulzus}$ és $105 \pm 2 \text{ mJ/impulzus}$ közt változtattam, ami $27 \pm 0.7 \text{ mJ/cm}^2$ és $38 \pm 0.7 \text{ mJ/cm}^2$ közötti egységnyi területre jutó lézerenergiát (fluenciát) jelent pulzusonként. A fluencia-értékeknél a lézerfolt alakját és a kiválasztott területet (24. (b) ábra) is figyelembe vettem. Végül, a mintafelületet minden kísérlet során egyetlen lézerpulzussal kezeltem. Több pulzussal előfordulhatott volna, hogy az első pulzus degradálja a nanogömb-sablont, így a további pulzusok csak rontják a mintázat minőségét.

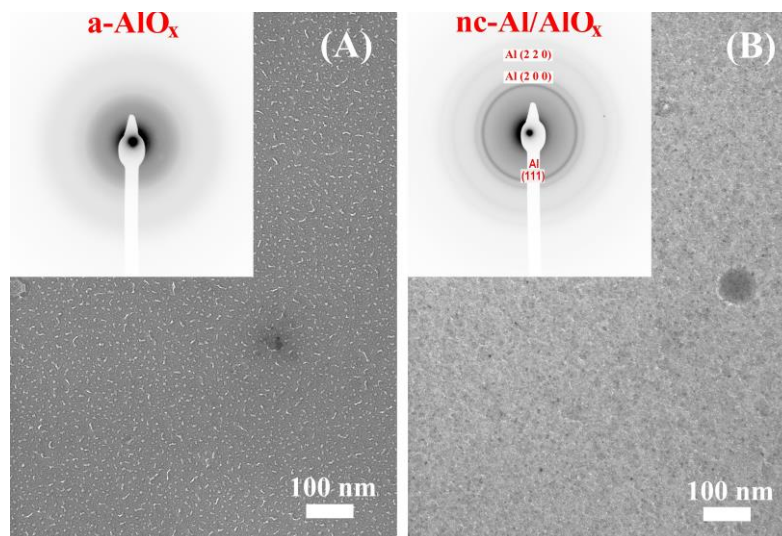
5.1.3 Az RF és DC porlasztott AlO_x rétegek és tulajdonságaik

Az RF porlasztott AlO_x vékonyrétegek 99.8% tisztaságú Al_2O_3 kerámia (Durox Al) targetból készültek szobahőmérsékleten, 0.25 \AA/s leválasztási sebességgel. A vákuumkamra háttérnyomása $2 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ alatt volt, míg az $1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$ parciális nyomású Ar porlasztógázhoz $4 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$ parciális nyomású O_2 gáz került, hogy tökéletesen oxidált réteg épüljön. A hordozó egykristály $\text{Si}(001)$ volt, a névleges rétegvastagság pedig 25 nm .

A DC magnetron porlasztással előállított AlO_x vékonyrétegek esetén a target nagytisztaságú Al (Aldrich, 99.999%) volt, a kamra háttérnyomása pedig $3 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$. Az $5 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$ parciális nyomású Ar porlasztógázhoz itt csak $4 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$ parciális nyomású O_2 gázt tudtam keverni. Nagyobb O_2 nyomás a katód „mérgeződéséhez” és a (DC) plazma leállításához vezetett. Ennek oka egyrészt a katód 4.1 fejezetben említett feltöltődése, másrészt az, hogy a reaktív O_2 már a targeten szigetelő oxidot hoz létre. Ezeket a rétegeket is szobahőmérsékleten, szintén $\text{Si}(001)$ egykristály hordozóra választottam le, 55 nm névleges rétegvastagsággal.

Az elkészült rétegek struktúráját és morfológiáját transzmissziós elektronmikroszkópiával (TEM) és határolt területű elektrondiffrakcióval (SAED) (4.7.1 fejezet) vizsgáltam, míg az optikai tulajdonságaikat spektroszkópiai ellipszometria (4.6 fejezet) adta.

A 25. (a) és (b) ábra egy-egy tipikus felülnézeti (síkvékonyított) TEM felvétel rendre az RF és a DC porlasztott rétegekről. A bal felső sarokba ágyaztam egy-egy jellemző SAED felvételt is.



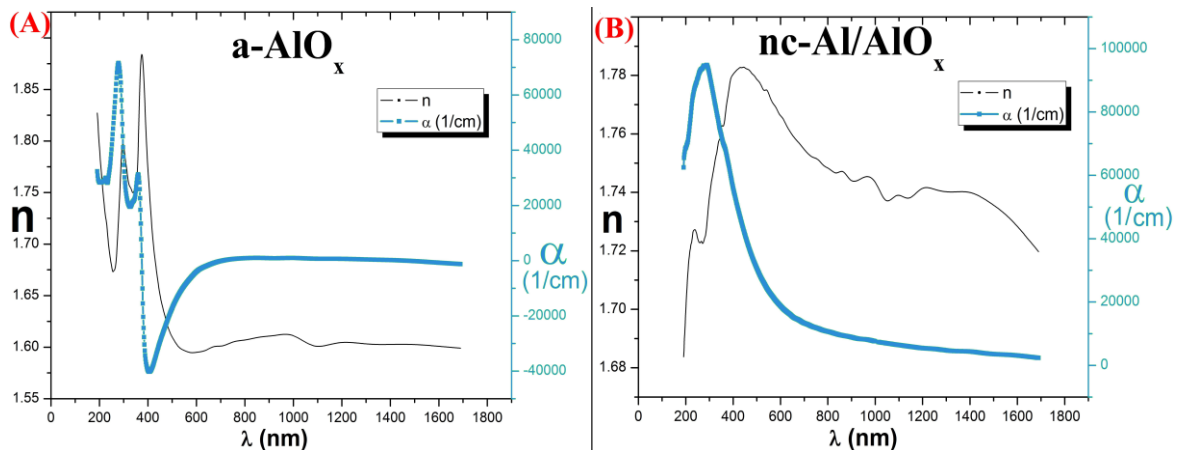
25. ábra: Az RF porlasztott (a) és DC magnetron porlasztott (b) AlO_x vékonyrétegek jellemző világos látóterű felülnézeti TEM felvétele. A betétek a hozzájuk tartozó SAED-ek.

A 25. (a) ábra azt mutatja, hogy az RF porlasztott rétegek teljesen amorf alumínium-oxidból állnak, amit megerősít a beágyazott SAED diffúz gyűrűje is. Így innentől $a\text{-AlO}_x$ -ként nevezem ezeket. Ezzel szemben a DC magnetron porlasztással létrehozott rétegek (25. (b) ábra) amorf AlO_x mátrixban nanokristályokat tartalmaznak, a beágyazott SAED éles gyűrűi szerint a kristályos fázis Al. Az Al nanokristályok mérete kb. 7 és 15 nm között van. A DC magnetron porlasztott rétegeket így $nc\text{-Al/AlO}_x$ -ként említem ezután.

A két különböző szerkezetű réteg optikai tulajdonságai is eltérőek. Ezt ellipszometriával mutattuk ki, az optikai modellek pedig a TEM-mel nyert információkat felhasználva készültek. A mérés eredménye a komplex törésmutató ($\tilde{n}=n+i\cdot k$, i a képzetes egység) a megvilágító hullámhossz (λ) függvényében. Ennek valós része a hagyományosan ismert – terjedési sebességgel kapcsolatos – törésmutató (n), képzetes része pedig az ún. extinkciós együttható (k). Ez utóbbit a hullámhosszal (λ) „skalázva” számolható az elektromágneses hullámok közegbeli csillapítását leíró Lambert-Beer törvényben levő abszorpciós együttható (α):

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}. \quad (26)$$

A 26. (a) és (b) ábra rendre az $a\text{-AlO}_x$ és az $nc\text{-Al/AlO}_x$ vékonyrétegek ellipszometriával kapott törésmutatóját és abszorpciós együtthatóját mutatja a $\sim 190\text{ nm}\text{-}1700\text{ nm}$ hullámhossztartományban.



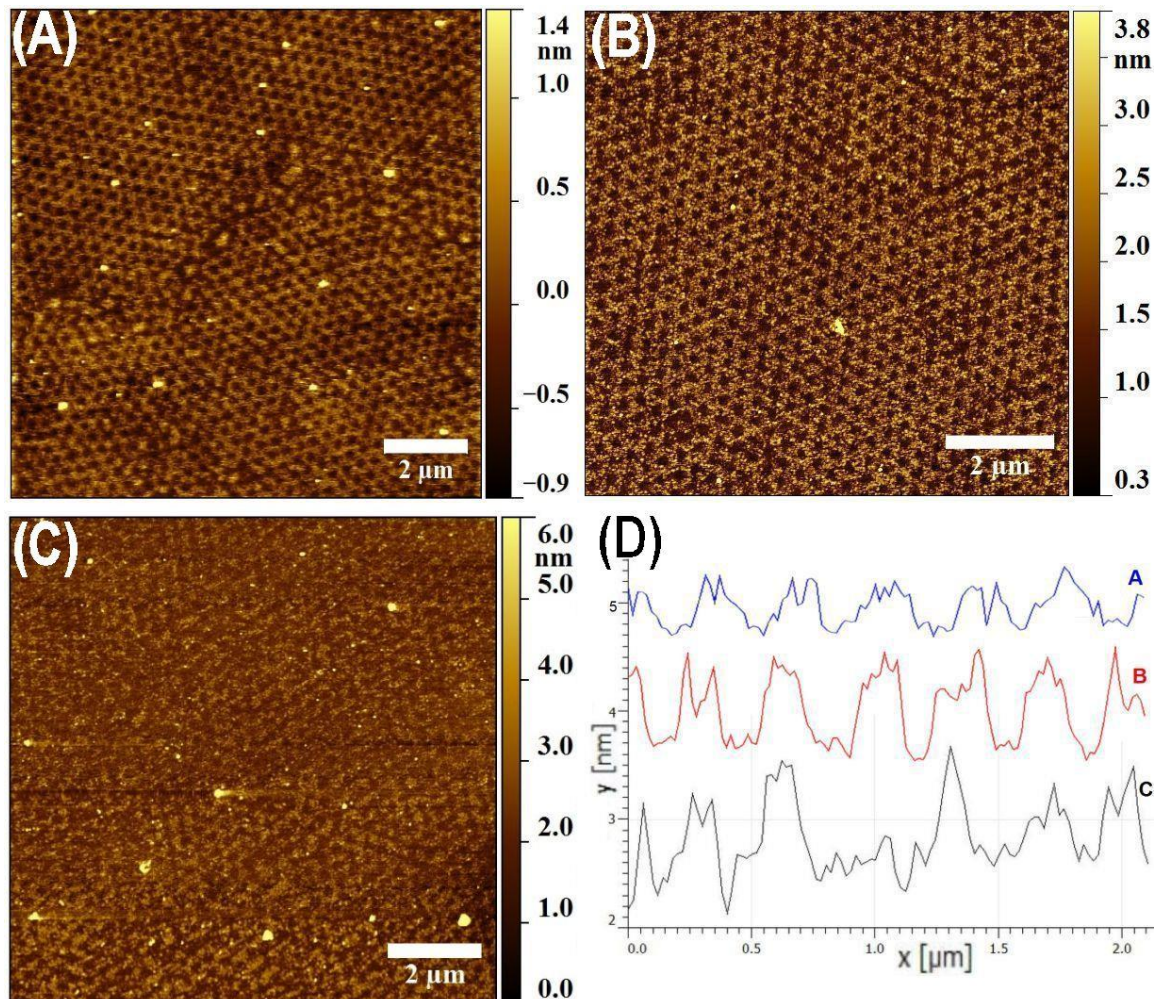
26. ábra: Az RF porlasztott (a) és a DC magnetron porlasztott (b) AlO_x vékonyrétegek törésmutatója (n) és abszorpciós együtthatója (α) a hullámhossz függvényében.

Leolvasható, hogy az UV lézer hullámhosszán ($\lambda=248\text{ nm}$) az Al nanokristályokat tartalmazó, DC magnetron porlasztott $nc\text{-Al/AlO}_x$ réteg abszorpciós együtthatója ($\alpha\approx 90000\text{ cm}^{-1}$) majdnem 3-szor akkora, mint a teljesen amorf, RF porlasztott $a\text{-AlO}_x$ -é ($\alpha\approx 38000\text{ cm}^{-1}$). Ennek

a mintázat kialakulásakor fontos szerepe van. A DC magnetron-, és RF porlasztott AlO_x rétegeink előállításáról és tulajdonságairól külön cikket is írtunk [S7].

5.1.4 Az $a\text{-AlO}_x$ rétegekben kialakult nanomintázat

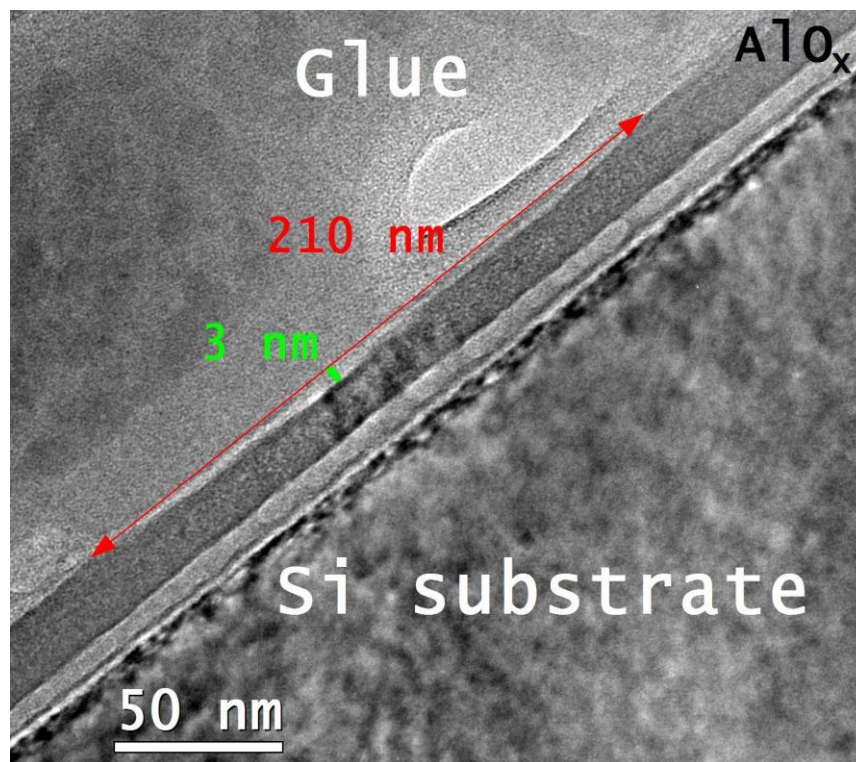
A 300 nm-es szilika gömbökből álló LB-filmme borított $a\text{-AlO}_x$ réteget egyetlen lézerezimpulzussal kezeltem. Ezután a kezelt felületet acetonos vattával áttörölve a nanogömböket (ill. maradványaikat) eltávolítottam, majd a mintákat AFM-mel és keresztmetszeti TEM segítségével vizsgáltam. A mintafelületeken sekély gödrökből álló rendezett mintázat alakult ki, amelynek jellemző AFM felvételeit a 27. (a)-(c) ábra mutatja, ezeknek egy mélységi vonalprofilját pedig a 27. (d) ábra. A 27. (a), (b) és (c) ábrán az alkalmazott fluencia rendre 27 mJ/cm^2 , 31 mJ/cm^2 és 38 mJ/cm^2 volt.



27. ábra: A nanomintázott $a\text{-AlO}_x$ rétegek AFM képei ((a)-(c)) és a hozzájuk tartozó mélységi vonalprofilok (d). Az alkalmazott fluenciák: (a) $27 \pm 0,7 \text{ mJ/cm}^2$, (b) $31 \pm 0,7 \text{ mJ/cm}^2$, (c) $38 \pm 0,7 \text{ mJ/cm}^2$. A felvételek méretei: (a) $\sim 11 \times 11 \mu\text{m}^2$, (b) $\sim 9 \times 9 \mu\text{m}^2$, és (c) $\sim 10 \times 10 \mu\text{m}^2$.

Az AFM képek alapján a gödrök átmérője $220\pm 30\text{ nm}$. A 27 mJ/cm^2 fluenciánál (27. (a) ábra) a gödrök mélysége $0.8\pm 0.3\text{ nm}$ lett, a mintázott felület és a mintázat falai eléggé egyenetlenek, ez a hozzá tartozó vonalprofilon (27. (d) ábra) is látszik. Az optimális 31 mJ/cm^2 -vel kezelt minta (27. (b) ábra) esetén a gödrök $1.3\pm 0.2\text{ nm}$ mélyek, míg a felület és a mintázat fala sima és viszonylag egyforma a megfelelő vonalprofil (27. (d) ábra) szerint is. A legnagyobb, 38 mJ/cm^2 -es fluencia (27. (c) ábra) rossz minőségű mintázatot eredményez, a gödrök alakja és mérete nem egyforma, a többségük „egybeolvad”, és a mélységük kisebb, mint 1 nm (27. (d) ábra).

Az $\alpha\text{-AlO}_x$ rétegben kialakult sekély gödrök keresztmetszetét TEM-mel vizsgáltam. A 28. ábrán látható a 35 mJ/cm^2 -es (kissé az optimális feletti) fluenciával kezelt $\alpha\text{-AlO}_x$ minta keresztmetszeti TEM (XTEM) felvétele.

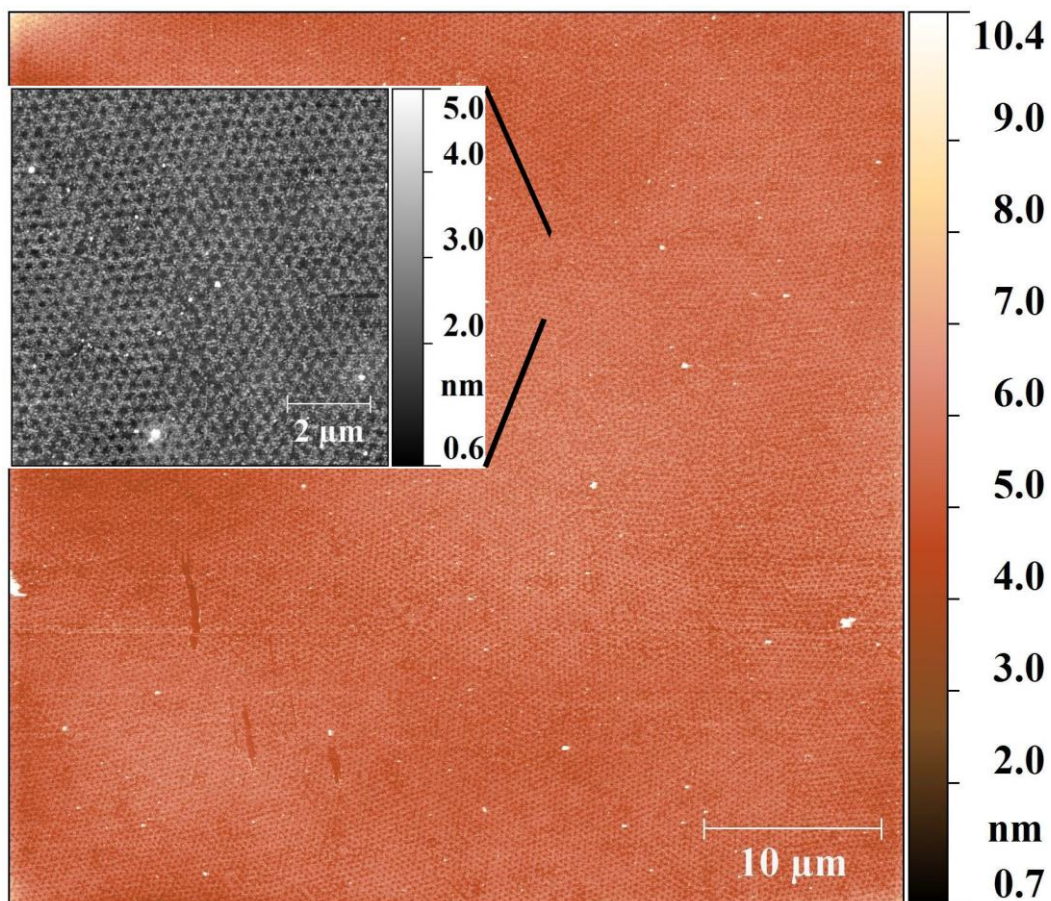


28. ábra: Egy jellemző XTEM felvétel a $35\pm 0.7\text{ mJ/cm}^2$ fluenciával kezelt $\alpha\text{-AlO}_x$ mintáról.

A 28. ábra egy tipikus gödröt mutat, $210\pm 15\text{ nm}$ átmérővel, és $3\text{-}4\text{ nm}$ mélységgel. Az XTEM-mel és AFM-mel mért gödörátmérő jó egyezést mutat, míg a mélység nagyobb, mint azt az AFM alapján mértem. (Ez utóbbi nem meglepő, hiszen a számomra elérhető AFM tűhegyek görbületi sugara nem volt elég kicsi („hegyes”) a pontos leképezéshez.) A gödör legaljánál az XTEM-en (28. ábra) egy $15\text{-}20\text{ nm}$ méretű kristályos rész jelenik meg, ami a

rétegben elnyelt lézerpulzus „hőkezelő” hatását mutatja. A 28. ábrán látható még a Si(100) hordozó és az AlO_x réteg között egy világos kontrasztú sáv, továbbá a Si(100) felülete durva és nem látszik rajta a natív oxid. Ezek vékonyítási műtermékre utalnak. Az ionsugaras vékonyítás során alkalmazott túl nagy szög miatt a vékonyréteg gyorsabban porlódott, mint a hordozó, így a köztük levő interfésztől egy ún. tolási lépcső indult el, és az AlO_x réteg alsó része nagyon elvékonyodott. Ugyanerről a mintáról egy másik helyről készült XTEM felvétel szerepel [S3]-ban, ahol az AlO_x nem vékonyodott el ennyire, de a tolási lépcső sokkal könnyebben felismerhető. (A 28. ábrán viszont jobban látható a kristályos rész a gödör alján.)

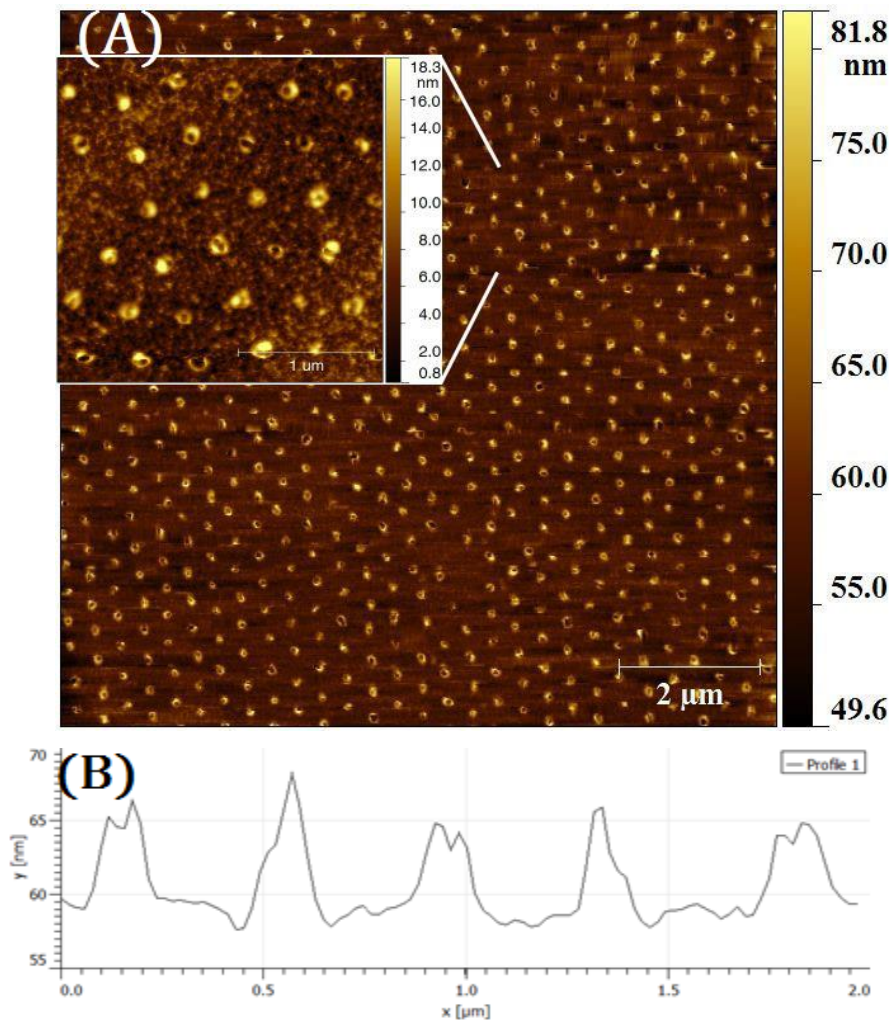
A leghelyesebb mintázat $32 \pm 2 \text{ mJ/cm}^2$ fluenciánál alakult ki, ekkor a $\sim 200 \text{ nm}$ -es gödrökből álló rendezett, egyforma mintázat kiterjedése legalább $250 \times 250 \mu\text{m}^2$. Ezt demonstrálja a 30 mJ/cm^2 -rel kezelt $\alpha\text{-AlO}_x$ mintáról, $\sim 50 \times 50 \mu\text{m}^2$ -es területről készült AFM kép (29. ábra). Az LB-film sablon eredetileg $\sim 50 \mu\text{m}^2$ területű doméneket tartalmazott, ez természetesen az $\alpha\text{-AlO}_x$ -en létrejött mintázatra is szükségképpen igaz.



29. ábra: AFM felvétel a $30 \pm 0.7 \text{ mJ/cm}^2$ -tel kezelt $\alpha\text{-AlO}_x$ -en kialakult mintázatról. A $\sim 50 \times 50 \mu\text{m}^2$ -es kép demonstrálja a nagy területen összefüggő, rendezett mintázatot. A nagyított betét $\sim 9 \times 9 \mu\text{m}^2$ területű.

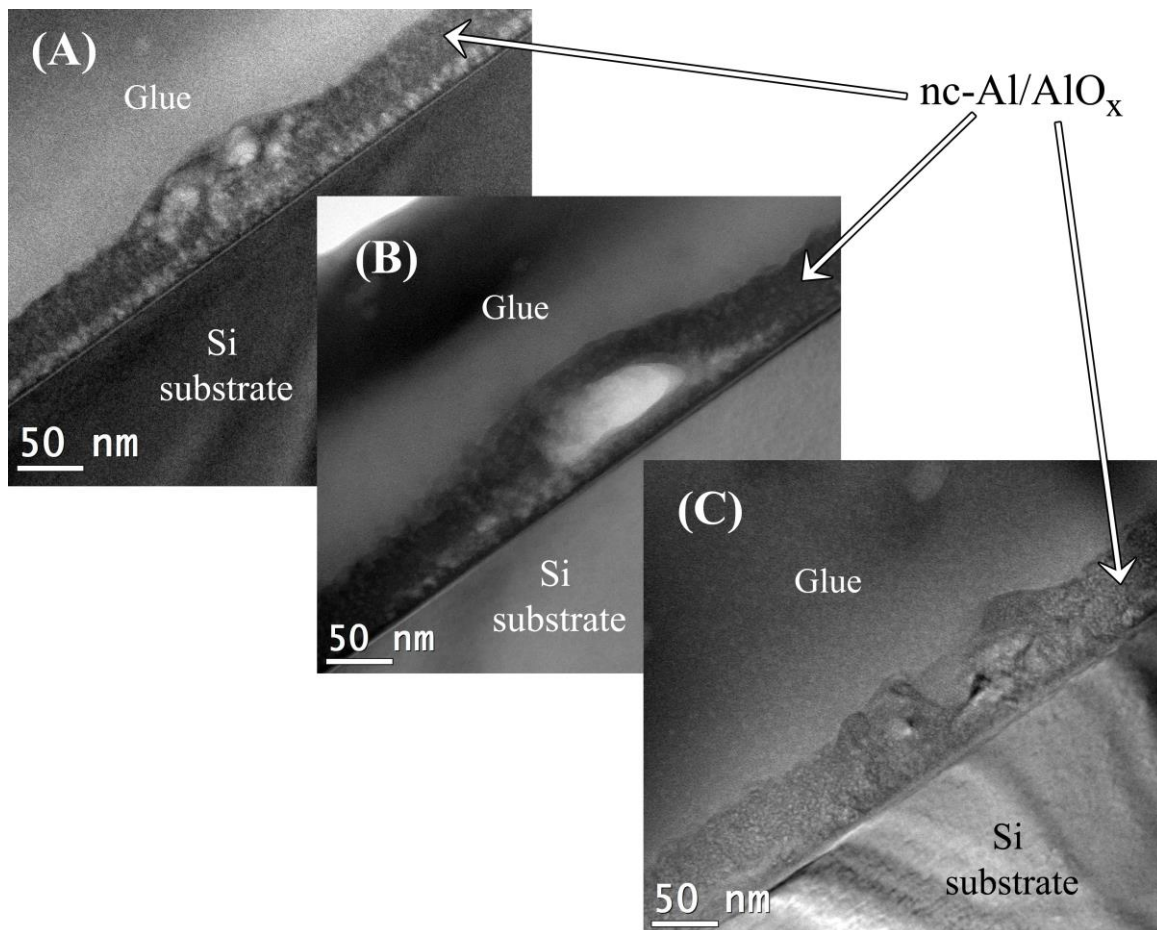
5.1.5 Az $nc\text{-Al}/\text{AlO}_x$ rétegekben kialakult nanomintázat

Az $nc\text{-Al}/\text{AlO}_x$ rétegeken ugyanolyan LB-film sablon volt, mint az $a\text{-AlO}_x$ -eken, és szintén egyetlen lézerpulzussal kezeltem őket, végül a nanogömböket is ugyanúgy távolítottam el a mintafelületről. A mintákat továbbra is AFM-mel és XTEM-mel vizsgáltam. Az eltérő optikai tulajdonságok miatt viszont a DC magnetron porlasztott $nc\text{-Al}/\text{AlO}_x$ minták igen eltérően viselkedtek: Széles fluencia-tartományban alakult ki rajtuk kisebb dudorok, nagyobb dombok és kráterek alkotta hatszögesen rendezett mintázat. Ezt mutatja a 30. (a) ábra, ami egy $\sim 10 \times 10 \mu\text{m}^2$ területről készült AFM felvétel. A fluencia itt $32 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ volt, aminél – ahogy a $\sim 2,5 \times 2,5 \mu\text{m}^2$ -es betét is mutatja – a nagyobb dombok és kráterek dominálnak. A mélységi vonalprofil szerint (30. (b) ábra) a kráterek külső átmérője $\sim 200 \text{ nm}$, ahogy a nagyobb domboké is; a jellemző magasság pedig $8\text{-}13 \text{ nm}$.



30. ábra: (a) Az $nc\text{-Al}/\text{AlO}_x$ rétegben $32 \pm 0.7 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ fluenciával létrehozott mintázat AFM felvétele. A betét egy kinagyított $\sim 2.5 \times 2.5 \mu\text{m}^2$ -es terület. (b) Az AFM kép egy mélységi vonalprofilja. Az 1., 3. és 5., vulkányszerű csúcs a kráterekhez tartozó profil.

Az ezen mintázat részletes XTEM vizsgálatával felderített jellemző morfológiák a 31. ábrán láthatók. A 31 (a) ábra egy kis dudor keresztmetszete, amit egy szilika golyó fókuszálta közepes lokális fluencia hozott létre. A dudor nanokristályokat tartalmaz és különálló kis buborékokat, amelyek a lokális térfogat-növekedést okozzák. A 31 (b) ábra egy nagyobb dombot, vagy inkább egy felfújt, még zárt „buborékot” mutat, amit a kissé nagyobb lokális fluencia alakított ki. Az ennél nagyobb lokális intenzitás a buborék „kidurranását” okozza, ami kráter kialakulásához vezet, ez az eset látható a 31 (c) ábrán. Az XTEM szerint a mintázatok laterális mérete $200 \pm 20 \text{ nm}$, a dudor magassága $17 \pm 3 \text{ nm}$, a dombé $22 \pm 3 \text{ nm}$, a kráter mélysége $\sim 30 \text{ nm}$ a felülettől, $\sim 50 \text{ nm}$ a tetejétől mérve. Vagyis a laterális méreteken ismét jó egyezést mutat az AFM és az XTEM eredménye, a felületre merőleges irányban pedig az AFM-mel (a nem elég „hegyes” tű miatt) kisebb értékek adódtak.



31. ábra: Az nc-Al/AlO_x rétegekben az egyes nanogömbök alatt létrejött morfológiai elemek keresztmetszeti TEM felvételei: (a) dudor, (b) domb vagy felfújtt „buborék”, (c) kráter vagy kidurrant buborék. A lokális fluencia (a)-tól (c) felé egyre nagyobb volt. Az átlagos fluencia 32 mJ/cm^2 .

5.1.6 Az AlO_x vékonyrétegekben UV lézerpulzus hatására történő mintázat-kialakulás értelmezése, mechanizmusai

Sikerrel hoztam létre különböző morfológiájú rendezett nanomintázatokat DC magnetron- és RF porlasztott alumínium-oxid vékonyrétegekben. A nanomintázat kialakítása egyetlen, 30 ns hosszú UV lézer impulzussal, $\sim 300\text{ nm}$ átmérőjű szilika nanogömb LB-film sablonon keresztül történt, kihasználva a nanogömbök fókuszáló hatását. Mivel a hullámhossz kisebb, mint a gömbök mérete, az LB-film sablon minden egyes nanogolyója különálló gömblencseként viselkedik. A szimulált intenzitásprofil 197 nm -es fél-maximumi szélessége (FWHM) (23. (b) ábra) jó egyezésben van az AlO_x rétegekben kialakult mintázatok jellemző laterális méretével. A lézerimpulzus hatása erősen függ a kezelt réteg optikai tulajdonságaitól: az $a\text{-AlO}_x$ alacsony abszorpciós együtthatója (26. (a) ábra) kevés elnyelt energiára és kis hőmérséklet-emelkedésre enged következtetni, míg a $nc\text{-Al/AlO}_x$ kb. 3-szoros abszorpciója (26. (b) ábra) jelentős energiaelnyelést, felmelegedést, akár gőzfázis kialakulást is jelenthet. Ez különféle mintázat-kialakulási mechanizmushoz vezet. Az optikai tulajdonságok különbözőségét az AlO_x vékonyrétegek különböző mikroszerkezete okozza, amit pedig a leválasztási módszer és annak paraméterei határoznak meg. Az RF porlasztáskor használható Al_2O_3 target, és a plazma fenntartható akár párszor 10^{-3} mbar O_2 parciális nyomásnál is (ld. 5.1.3 alfejezet eleje). Ezzel szemben DC magnetron porlasztásnál csak fémes Al target használható, és egy nagyságrenddel kisebb O_2 parciális nyomással marad (még épp) fenntartható a plazma (ld. 5.1.3 alfejezet eleje). Ezek a különböző struktúra és morfológia fő okai.

Az $a\text{-AlO}_x$ vékonyréteg esetén az alacsony, $\alpha = (3,86 \pm 0,15) \cdot 10^4\text{ cm}^{-1}$ -es abszorpciós együtthatóval és a 25 nm rétegvastagsággal számolva azt kapjuk, hogy az áthaladáskor a lézerintenzitás csak $9,2 \pm 0,7\%$ -kal csökken. Ez a kevés elnyelt energia csak a gödrök alján megfigyelt, kismértékű átkristályosodásra (28. ábra) elég. A gödrök létrejöttének magyarázatához viszont nem elegendő a $10\text{-}20\text{ nm}$ -es részen végbemenő amorf-kristályos fázisátalakulásból eredő térfogatcsökkenés. Ezért azt gondoljuk, hogy a mintázat-kialakulásban az amorf anyagokban rendszerint jelenlevő ún. nanoüregek [157] átrendeződése, bezáródása játszik szerepet. Ezeket a nanoüregeket alapvetően a (nem sztöchiometrikus) amorf anyagban levő lógó kötések (dangling bond) elektrosztatikusan stabilizálják [157]. Az UV lézerpulzus elektromágneses lökéshulláma képes a töltések (elektronok) gerjesztésével a nanoüregeket összeomlasztani (bezárni), ennek hatására a térfogat csökken és a sekély gödrök

kialakulnak. Ez az effektus ugyan nem jelentős, mégis képes kimutatható felületi struktúrát, mintázatot létrehozni. Mivel az $a\text{-AlO}_x$ réteg struktúrája homogén, és az effektust a kiválasztott lézerfolt részen belüli lokális fluencia-ingadozások jelentősen nem befolyásolják, nagy felületen egyforma, rendezett mintázat alakult ki, amit a 29. ábra demonstrál.

Ezzel szemben az $nc\text{-Al/AlO}_x$ kompozit esetén, jelentős UV lézer energia abszorbeálódik a szilika nanogömbök fókuszpontjainál. Ez az elnyelt energia megolvasztja és elpárologtatja a viszonylag alacsony olvadáspontú Al nanokristályokat. Az amorf oxid ezek kis környezetében szintén megolvadhat, és lehűléskor részben kristályosodhat. Az Al (és az esetleg felszabaduló O) gőznyomása kis buborékokat hoz létre, az így megnövekedő térfogat pedig kiálló dudorokat (31. (a) ábra). Nagyobb lokális lézerfluencia nagyobb gőznyomást okoz, így a kis buborékok egyesülnek egy naggyá (dombok, 31. (b) ábra); végül elegendően nagy gőznyomásnál (lokális fluenciánál) „kidurrannak” (31. (c) ábra) és krátert hoznak létre. Mivel a lézerfolt intenzitás-eloszlása még a mintázáshoz kiválasztott részekén sem teljesen homogén (ld. 5.1.2 alfejezet), és az $nc\text{-Al/AlO}_x$ vékonyrétegben is az egyes nanokristályok véletlenszerűen oszlanak el, a mintázat formáját a fenti állapotok közül (31. ábra) minden nanogömb alatt a lokális viszonyok döntik el. Így bár a rendezett mintázat nagy felületen létrejön, a rendelkezésemre álló lézerrel nem volt elérhető, hogy teljesen egyforma „elemekből” álljon $nc\text{-Al/AlO}_x$ esetén (30. ábra).

Megjegyzendő még, hogy a nagyobb méretekben, félvezető vagy fém (fs -os impulzus) esetén irodalomból ismert tál- majd sombrero-szerű ablációs alakok (ld. 3.2.5 alfejezet közepe) itt nem teljesülhetnek, mert a nanokompozit AlO_x mátrixa nem olvad meg a lézerpulzus energiájától. Vagyis az ott leírt diffúziós modell nem teljesülhet, itt az AlO_x mátrix nem enged jelentős diffúziót.

Az 5.1 fejezetben ismertetett eredményeimre alapozva fogalmaztam meg az **1.** és **2.** tézispontjaimat, amelyek a 7. fejezetben találhatóak.

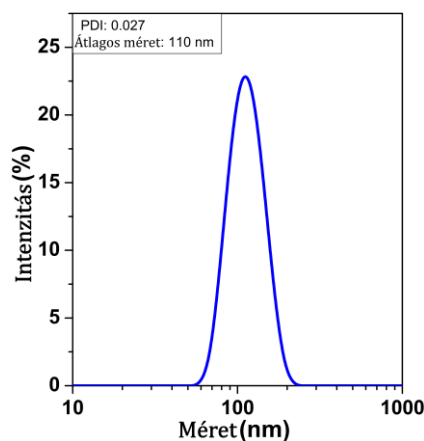
5.2 Nanomintázás RF-plazmamarással [S9]

Ez az általam megvalósított újszerű nanomintázási eljárás a legtöbb féle anyagon általánosan alkalmazható. Ez a technika is egyfajta NSL (Nanosphere Lithography, ld. 3.2.5 alfejezet): szilika nanogömbök LB monorétege funkcionál sablonként a mintafelületen. A mintázat átvitele a felületbe RF-plazmamarással történik. A módszer megvalósításakor ~100 nm-es szilika gömbökből álló sablont használtam, ezekből – sok kísérleti munkával – elkészíthető a megfelelő minőségű LB-film nagy terület mintázásához. (Míg a polisztirol gyöngyök 200 nm méret alatt deformálódnak a monoréteg-készítéskor, ld. 3.2.5 alfejezet.)

Először termikus oxidos Si(100) hordozóra porlasztott platina vékonyrétegeken mutatom be az eljárásomat és azt, hogy a főbb kísérleti paraméterek változtatása hogyan befolyásolja a kialakuló mintázatot. Ezután további négy különféle anyagi minőségű és szerkezetű mintafelületet nanomintáztam sikeresen, így demonstrálva a technikám sokoldalúságát. Végül fcc és nagy mágneses anizotrópiájú L₁₀ szerkezetű CoPt vékonyrétegen hoztam létre nagy felületen rendezett nanomintázatot, így teljesítettem az értekezésem fő célkitűzését.

5.2.1 Az RF plazmamarással történő nanomintázás megvalósítása

A mintafelületeket bevontuk a 100 nm névleges átmérőjű szilika nanogolyók LB-filmjével, amik szintén a 4.4 fejezetben leírtak alapján készültek. Az itt használt nanogömbök dinamikus fényszórással (Dynamic Light Scattering, DLS) kapott méreteloszlását a 32. ábra mutatja. A nanogömbök mérete átlagosan 110 nm, a méret szórása pedig kb. ±50 %. A méreteloszlást leíró polidiszperzitás index (PDI) 0.027, ami elég jónak számít a szintetizált nanogömbök esetében.



32. ábra: A 100 nm névleges méretű szilika gömbök méreteloszlása.

Az LB-filmmel bevont mintafelületeket ezután egy Leybold Z 400 diódás RF porlasztóban (ld. 4.2 fejezet) plazmamartam. Ez azt jelenti, hogy a porlasztóban a mintát a target pozíciójába helyeztem, 50 mm -re a másik (föld) elektródától. Ilyen elrendezésben az RF plazma Ar^+ ionjai a teljes (fél) térszögből egyformán bombázzák a mintafelületet, kivéve az olyan irányokat és helyeket, ahol az LB-film nanogömbjei kitakarják azt. A kísérletek során a kamra háttérnyomása $3 \cdot 10^{-6}\text{ mbar}$ volt, az Ar nyomás (P_{Ar}) pedig $2.5 \cdot 10^{-2}\text{ mbar}$. Az egyik Pt minta esetén az Ar nyomást $2 \cdot 10^{-2}\text{ mbar}$ -ra változtattam, de a többi paraméter változatlan maradt, ezt a későbbiekben bővebben tárgyalom. A Pt vékonyrétegek esetén az RF plazmamarási (porlasztási) időt 100 s és 600 s , illetve az ún. DC falpotenciált (ld. 4.2 fejezet) 800 V és 1200 V között változtattam az optimális mintázat kialakításához. Ilyen esetben az RF plazmamarás precíz jellemzőskor a DC falpotenciál (U_{DC}) helyett az alkalmazott teljesítménysűrűséget (S) releváns megadni. S függ az U_{DC} -n kívül függ más paraméterektől (pl. elektródák távolsága és geometriája, az adott RF porlasztó geometriája) is. Így egy adott berendezésnél S -hez nem feltétlenül tartozik az én esetemmel azonos U_{DC} , de az adott rendszeren az S által megadott U_{DC} -tól a fejezetben leírtakkal azonos arányú eltérések (pl. $\pm 20\%$) azonos változásokat fognak okozni, ha U_{DC} -n kívül más paraméter nem változik. Így az itt legtöbbször alkalmazott „alapbeállítás”, $P_{\text{Ar}}=2.5 \cdot 10^{-2}\text{ mbar}$ és $U_{\text{DC}}=1200 \pm 15\text{ V}$ esetén lemértem az áramerősséget is, ami $I_{\text{ion}}=101 \pm 15\text{ mA}$ lett. Ez utóbbiból a katód átmérőjének ($d_{\text{cat}}=3''=7,62\text{ cm}$) ismeretében a teljesítménysűrűség már megadható: $S=8,4 \pm 1,3\text{ W/cm}^2$. Ebből az értékből kiindulva, és az adott rendszeren hozzátartozó U_{DC} -t az itt leírtakkal azonos arányú U_{DC} eltérésekkel változtatva az eredmények reprodukálhatók. A porlasztógáz (Ar^+) nyomását (P_{Ar}) természetesen nem érinti ez a fajta „átskálázás”.

Az RF-plazmamarás után minden esetben acetonos vattával való óvatos törléssel, illetve ezután rövid ($\sim 30\text{ s}$) ultrahangos rázással távolítottam el a nanogömbök maradványait.

5.2.2 A technikával megmintázott anyagok

A polikristályos Pt vékonyrétegeken kívül polikristályos titán, amorf AlO_x és amorf SiO_2 , és egykristály Si felületeket mintáztam meg az eljárásom általános alkalmazhatóságát demonstrálandó. A későbbiekben paramágneses és ferromágneses polikristályos CoPt vékonyrétegeken is kialakítottam rendezett nanomintázatot, ezt a következő (5.3) fejezetben részletesen fogom tárgyalni. A jelen alfejezetben összefoglalom az itt felsorolt anyagok elkészítési körülményeit.

Platina (Pt) vékonyrétegek: Szobahőmérsékleten, DC magnetron porlasztással készültek. A termikus oxidos Si(100) hordozóra először egy 15 nm vastag (amorf) TiO_x buffer került, majd erre a 30 nm-es Pt réteg. A buffer szerepe a Pt réteg adhéziójának biztosítása. A kamra háttérnyomása $6 \cdot 10^{-7}$ mbar volt, míg az Ar porlasztógázé $4 \cdot 10^{-3}$ mbar.

Titán (Ti) vékonyréteg: DC magnetron porlasztással 500 nm vastag Ti réteget készítettünk szobahőmérsékleten, szintén termikus oxidos Si(100) hordozóra. A háttérnyomás $6 \cdot 10^{-7}$ mbar volt, míg az Ar porlasztógáz nyomása pedig $2.5 \cdot 10^{-3}$ mbar.

A polikristályos minták (a Pt és Ti rétegek) azért termikus oxidos hordozóra készültek, hogy elkerüljük a Si(100) kristályrács hatását a növekedésre.

Aluminium-oxid vékonyrétegek: 130 nm vastag RF porlasztott amorf AlO_x (*a-AlO_x*) réteget készítettünk szobahőmérsékleten, nem-oxidált Si(100) hordozóra. A kamra háttérvákuuma ezúttal $5 \cdot 10^{-6}$ mbar, a porlasztó Ar gáz nyomása $2.5 \cdot 10^{-2}$ mbar volt. Itt is nagy tisztaságú Al₂O₃ kerámia targetet használtunk (Durox Al, 99,8 %) és a porlasztógázba $3.5 \cdot 10^{-3}$ mbar parciális nyomású oxigén is került. Az előállítás ugyanolyan volt, mint az 5.1.3 fejezetben, és részletesen megtalálható [S7]–ben.

Az előzőekben alkalmazott hordozókat módosítás nélkül is felhasználtam mintafelületként a nanomintázási technikám hatékonyságának bemutatásához:

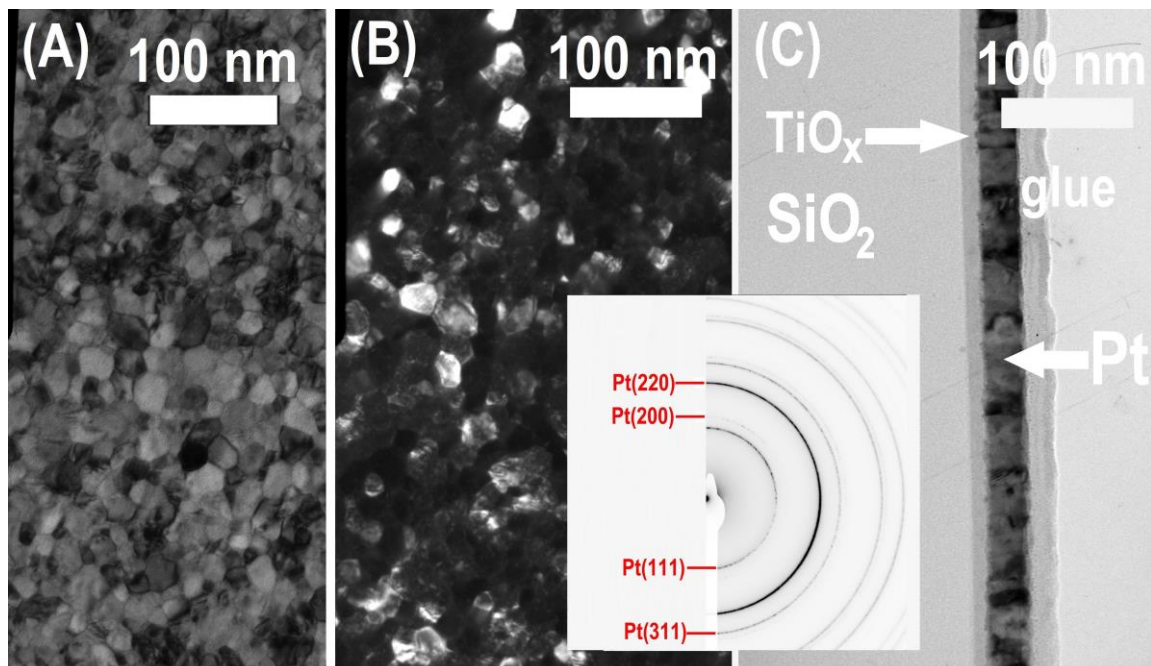
Szilícium-oxid vékonyrétegek: Maguk a termikusan oxidált Si hordozók. Az itt felhasználtakon 300 nm vastag amorf SiO₂ van az Si(100)-on.

Egykristály szilícium (Si): Egy (mesterségesen) nem oxidált Si(100) szelet darabjai.

5.2.3 A Pt vékonyrétegek szerkezete, és a bennük kialakított nanomintázatok

A Pt vékonyrétegek szerkezetét és morfológiáját sík- és keresztmetszeti TEM-mel és SAED-del (4.7.1 fejezet) vizsgáltam a nanomintázás előtt. A Pt minta egy tipikus világos– (BF) és sötétlátóterű (DF) felülnézeti TEM felvétele látható a 33. (a) és (b) ábrán, beágyazva pedig a $28 \mu\text{m}^2$ területről készült SAED. A BF és (főként a) DF felvétel alapján (33. (b) ábra) a Pt réteg 10-70 nm méretű nanokristályokból áll, amik $\langle 111 \rangle$ orientációt preferálnak, ez a diffrakción (SAED betét) látható nagy intenzitású 220 gyűrűből következik. Továbbá, a 33. (c) ábra egy Pt minta tipikus keresztmetszete. A rétegszerkezet az XTEM felvételek átlagából a

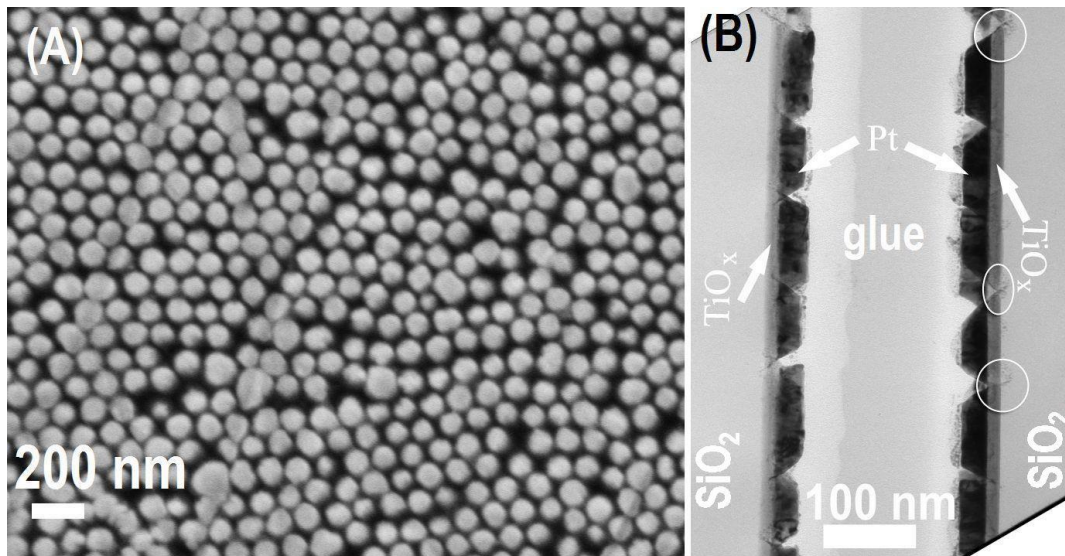
hordozótól a Pt felület felé haladva a következő: Si(001), rajta egy vastag termikus SiO₂ (1140±10 nm); majd a TiO_x buffer (11.3±0.3 nm); végül a Pt vékonyréteg (35±4 nm).



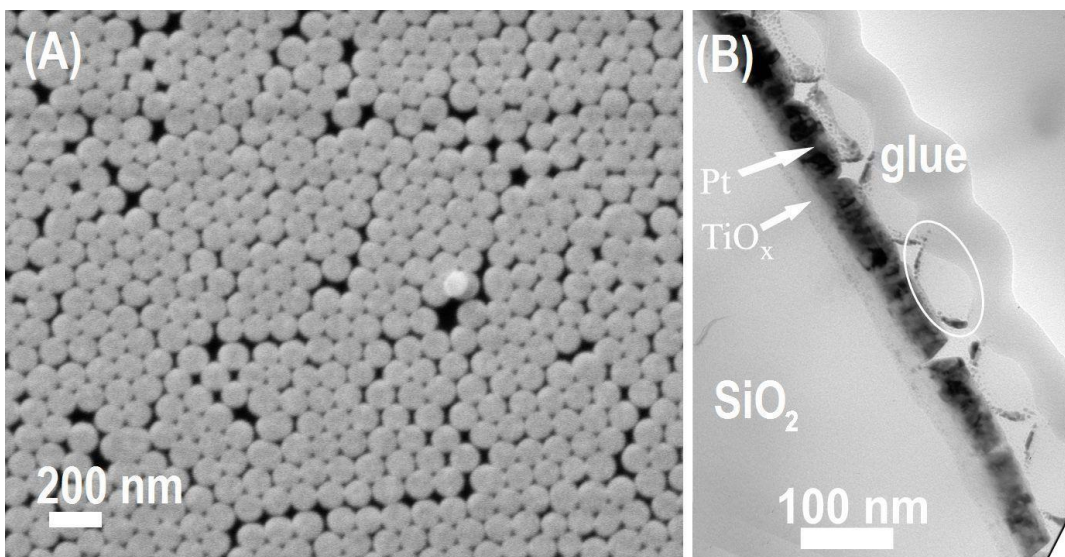
33. ábra: Világos (a) és sötét (b) látóterű felülnézeti TEM felvétel a nanomintázatlan Pt vékonyrétegről. A betét egy nagy területről készült SAED. A (c) egy keresztmetszeti kép a Pt vékonyrétegről, a TiO_x bufferről és az alattuk levő termikus SiO₂ egy részéről.

A Pt vékonyrétegeket tehát 100 nm-es szilika nanogömbök LB-filmjével borítottuk, majd különböző paraméterekkel RF plazmamarásnak tettem ki azokat. Először a DC falpotenciált $U_{DC}=1200$ V-ra állítottam, és a marási időt változtatva megfigyeltem e fő paraméter hatását. Az RF plazmamarás természetesen az LB film nanogömbjeit is kikezdi, például 10 perces marás esetén az LB film teljesen eltűnt, és a Pt réteget az alatta levő TiO_x-dal együtt eltávolította. Ugyanakkor, megfelelően megválasztva a marási időt, a szilika nanogolyók megvédik a felületet, és a Pt csak közöttük maródik ki. Ezt támasztják alá majd a 35. (b) ábrán látható nanogömb-maradványok, melyek egyikét fehér ellipszissel jelöltem meg.

Az 34. ábra és a 35. ábra tipikus SEM (a) és keresztmetszeti TEM (XTEM) (b) felvételeket mutatnak a rendre 300 s és 100 s marási idővel mintázott Pt rétegekről. A SEM vizsgálatok előtt az LB-film maradványait eltávolítottam a felületről, de az XTEM preparációk a nanogömb-sablon maradványait meghagyva készültek.



34. ábra: A 300 s-ig RF plazmamart Pt réteg SEM (a) és XTEM (b) felvétele. A SEM (a) képen hexagonálisan rendezett világos kontrasztú, ~80 nm átmérőjű szigetek vannak. Az XTEM (b) a Pt-ba mart, V-keresztmetszetű gödröket mutat, amikről a fehér ellipszisek jelzik, hogy mélyen belevágnak a TiO_x -on át még a SiO_2 rétegbe is.



35. ábra: A 100 s-ig RF plazmamart Pt réteg SEM (a) és XTEM (b) felvétele. A felülnézeti SEM-en (a) az előzőnél egymáshoz közelebbi és nagyobb szigetek látszanak. Az oldalnézet (XTEM) (b) szerint a kimart mélyedések sekélyebbek. A fehér ellipszis egy szilika nanogömb maradványát jelöli.

A 34. (a) ábra jól mutatja, hogy az LB-film hexagonális mintázatát a 300 s-ig tartó marás markánsan átviszi a mintafelületre. A SEM felvételen világos kontrasztú, viszonylag széles sötét sávokkal elválasztott szigetek látszanak. A Pt szigetek jellemző átmérője kb. 80 nm, ami kisebb, mint a kiindulási sablon nanogömbjeinek mérete (100 nm). (Viszont a középpontok távolsága átlagosan 100 nm marad!) Az XTEM (34. (b) ábra) szerint a Pt rétegbe V-alakú gödröket martam az LB-film nanogömbjei között, amelyeknek néhány kisebb maradványa is

felfedezhető. A fehér körökkel jelölt helyeken egyértelműen látszik, hogy a kimart gödrök igencsak mélyek: a Pt-n és a buffer TiO_x -on átnyúlva a behatolnak a termikus SiO_x rétegbe is.

A mintázat, amit 100 s -os marással hoztam létre, a 35. ábrán látható. A felülnézeti SEM (35. (a) ábra) bemutatja, hogy a Pt felületbe rövid idő alatt átvihető az LB film méhsejt struktúrája. A kialakult (világos kontrasztú) szigetek itt $\sim 100\text{ nm}$ átmérőjűek, és sokkal kevésbé különülnek el, mint a 300 s -ig mart mintán (34. (a) ábra). Az oldalnézeti TEM-en (35. (b) ábra) látszik, hogy a Pt rétegbe mart V-alakú gödrök ezúttal sekélyebbek: csak a TiO_x -ba érnek le, a SiO_x -ba nem hatolnak be. A szilika nanogömbök maradványai a Pt réteg tetején egy körcikként jelennek meg (35. (b) ábra) – közülük jelöltem egyet a fehér ellipszissel, de látványosak lesznek lentebb, a 36. (a) ábrán is. Az, hogy itt felismerhető, viszonylag nagy nanogolyó-maradványokat látunk, annak a következménye, hogy a rövidebb ideig (100 s) tartó marás kevésbé degradálta azokat. Így nagyobb területen védtek meg maguk alatt a mintafelületet, tehát érthető, hogy a SEM-en (35. (a) ábra) a szigetek mérete nagyobb, és azok kevésbé különülnek el, mint 300 s marási idő esetén (34. (a) ábra). A körcikk-forma továbbá jelzi, hogy az Ar-plazma egyenletesen mar a teljes (fél) térszögben. Ezen következtetést támasztja alá a [86]–ben található szimuláció is.

5.2.4 Egyéb paraméterek mintázat-mélységre (ill. marási sebességre) gyakorolt hatásának bemutatása Pt rétegek nanomintázásán keresztül

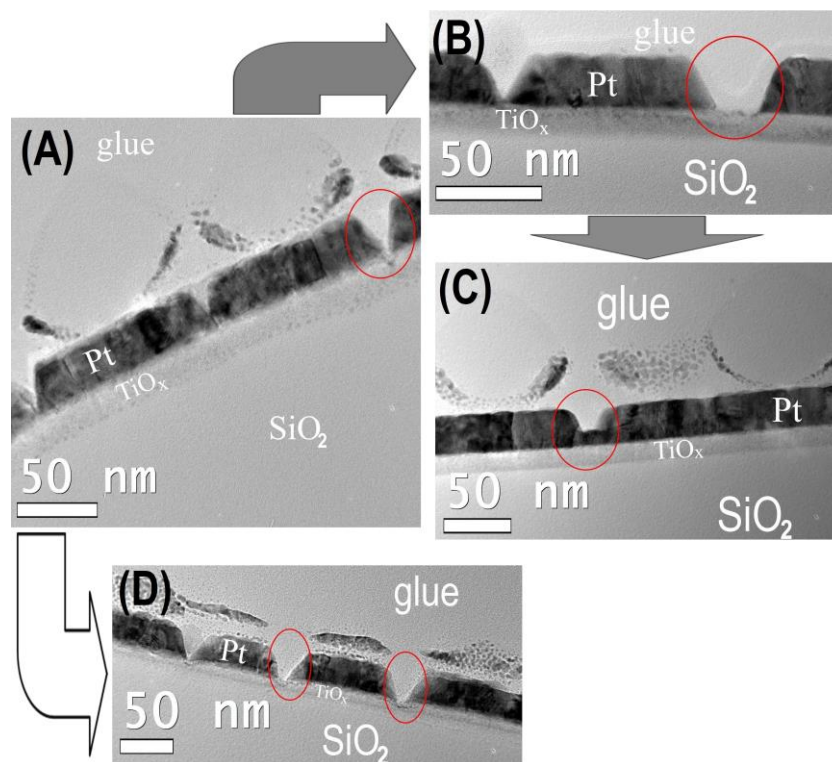
Az eddigiek során bemutattam, hogy az LB-film sablon alatt a felületen kialakuló nanomintázat mélységét elsősorban a marási idő befolyásolja. Ugyanakkor azt találtam, hogy a nominálisan 30 nm -es Pt rétegben (mért érték: $35\pm 4\text{ nm}$, ld 33. (c) ábra) létrejövő mintázat rövid, 100 s -os marási idő alatt is átnyúlik az alatta levő TiO_x bufferbe (35. (b) és 36. (a) ábra). Az RF plazmamarás elején a begyulladó plazma tranziens viselkedése megfigyeléseim alapján $\sim 30\text{--}40\text{ s}$ -ig tart, így a reprodukálható eredmények biztosításához a marási idő nemigen csökkenthető tovább. Ezért a marási mélység csökkentéséhez más paramétereket kell változtatni.

Tehát, következő kísérleteimben azt vizsgáltam, mit eredményez a DC falpotenciálnak (U_{DC}) vagy a porlasztógáz parciális nyomásának (P_{Ar}) a csökkentése.

Feltételeztem, hogy ha az RF plazmát alkotó Ar^+ ionok átlagos kinetikus energiája kevesebb, az a porlasztási (vagyis jelen esetben marási) sebesség csökkenéséhez vezet, így először U_{DC} -t csökkentettem a marási idő helyett. A kísérletekben továbbra is a Pt

vékonyrétegeket használtam, a marási idő fixen 100 s volt, az Ar gáz parciális nyomása pedig $2,5 \cdot 10^{-2}\text{ mbar}$, viszont U_{DC} -t 1200 V -ra, 1000 V -ra, majd 800 V -ra állítottam be. Ezen nanomintázások eredményei rendre a 36. (a), (b) és (c) ábrákon láthatóak.

Tovább gondolkodva úgy véltem, hogy az RF plazmában az alacsonyabb Ar^+ ionsűrűség is csökkentheti a porlasztási (marási) sebességet. Ezért egy későbbi kísérletben az Ar porlasztógáz parciális nyomását (P_{Ar}) csökkentettem U_{DC} helyett, míg a marási idő továbbra is 100 s maradt. Tehát, P_{Ar} -t csökkentettem $2 \cdot 10^{-2}\text{ mbar}$ -ra, míg U_{DC} -t ismét 1200 V -ra állítottam, ezen nanomintázás eredményét a 36. (d) ábra mutatja.



36. ábra: 100 s -ig plazmamart Pt minták XTEM felvételei. Az alkalmazott paraméterek: (a) $U_{DC}=1200\text{ V}$ és $P_{Ar}=2,5 \cdot 10^{-2}\text{ mbar}$ – ‘alapbeállítás’; (b) $U_{DC}=1000\text{ V}$ és $P_{Ar}=2,5 \cdot 10^{-2}\text{ mbar}$; (c) $U_{DC}=800\text{ V}$ és $P_{Ar}=2,5 \cdot 10^{-2}\text{ mbar}$; végül (d) $U_{DC}=1200\text{ V}$ és $P_{Ar}=2 \cdot 10^{-2}\text{ mbar}$.

Az itt szereplő kísérletekkel kapott nanomintázott Pt rétegek SEM felvételei nem sokban különböznek, vagyis a mintázatot alkotó (világos kontrasztú) szigetek mérete és az azokat elválasztó sötét sávok szélessége nem tért el számottevően. Ez azt jelenti, hogy az igen ellenálló szilika nanogömbök porlódását (degradálódását) elsősorban a RF plazmamarási időtartama befolyásolja, ahogy az előző (5.2.3) fejezet végén kifejtettem. Így tehát a most szóban forgó két paraméter (U_{DC} és P_{Ar}) megváltozásának hatását az XTEM felvételek (36. ábra) alapján kell megmérni.

A 36. (a) és (b) ábrát összehasonlítva látszik, hogy a DC falpotenciált $U_{DC}=1200\text{ V}$ -ról $U_{DC}=1000\text{ V}$ -ra csökkentve a mintázat mélysége valamivel kisebb. Ugyanis a mintázat a 36. (a) ábrán belevág a TiO_x bufferbe is, míg a 36. (b) ábrán csak a Pt és a TiO_x réteg közötti határfelületig ér le. U_{DC} további csökkentése 800 V -ra pedig még sekélyebb mintázatot ad: a 36. (c) ábrán levő mintázat nem vágja át teljesen a Pt réteget sem. Másrészt viszont, 36. (a) és (d) ábrát összehasonlítva nem látszik különösebb különbség; ha U_{DC} nem változik, és helyette P_{Ar} csökken $2 \cdot 10^{-2}\text{ mbar}$ -ra, annak nincs jelentős hatása a mintázat mélységére.

Ezen túlmenően az előállított mintázat mélységét nagyon problémás kvantitatívan megmérni. A gond az, hogy az általunk alkalmazott mechanikai, majd ionsugaras TEM mintapreparáció (ld. 4.7.2 fejezet) során – pl. a FIB-vékonyítással (3.1.2 és 4.7.2 fejezet) ellentétben – a megmintázott felületből egy véletlenszerű irányban és helyről vágunk ki egy darabot, veszünk (sík)metszetet. Emiatt a kész XTEM mintán a kialakított szigetek mérete és periódusa rendszerint nem jelenik meg tökéletesen. Továbbá a mintázat szigetei majdnem mindig átfednek egymással – erre jó példa a 36. (a) ábra közepe –, ezt az XTEM minta vastagsága (pár 10 nm , ld. 4.7.2 fejezet) okozza.

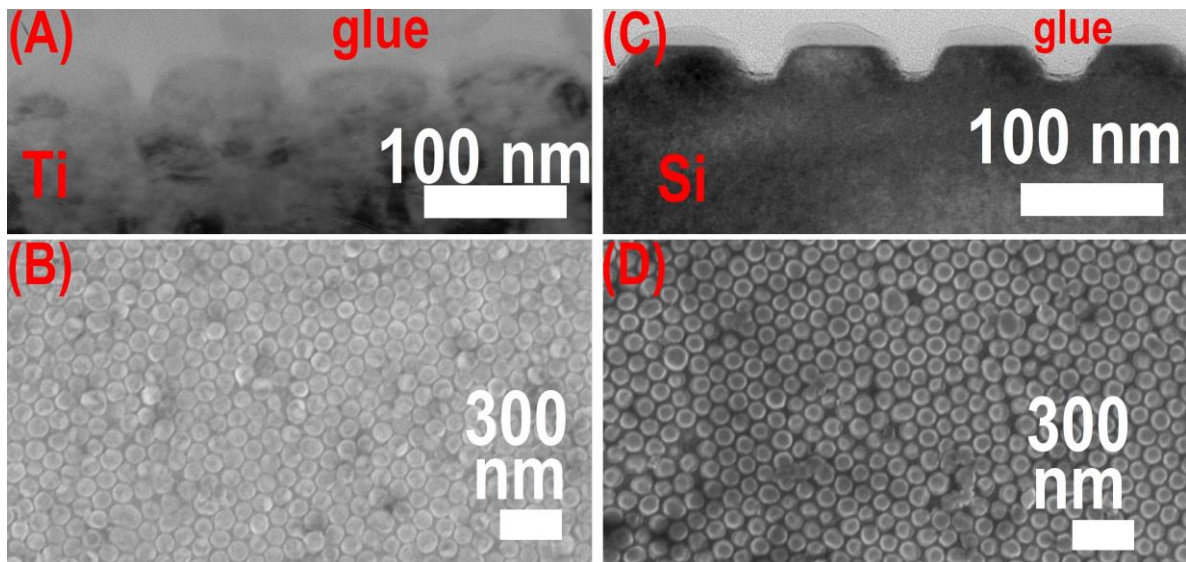
Szerencsére a probléma kezelhető az eredeti sablont adó LB-filmekben mindig jelenlevő hibák segítségével. Az eredeti LB-film rendeződési hibáiból adódó mintázathibák az XTEM felvételen széles (nem *V-alakú*) hézagokként jelennek meg, ezeket jelöltem piros ellipszisekkel a 36. (a)-(d) ábrákon. Mivel az ilyen részeken az LB-film nanogömbjei egymástól messze voltak (nem szorosan pakoltan), kevésbé takarták ki és védték meg a mintafelületet, mint a szabályos (hexagonális) részeken. Vagyis ezeken a helyeken a mintázat mélysége felülről közelíti a szabályos részekre jellemző értéket, és a hézagok szélessége miatt az esetleges átfedések könnyen észrevehetőek és kizárhatóak. Az e helyeken mért „maximális marási mélység” (d_{etch}) adatokkal az összehasonlítás számszerűsíthető, és még egy becsült „marási sebesség” (v_{etch}) is rendelhető az egyes kísérletekben használt paraméterekhez. Az ily módon kapott közelítő d_{etch} és v_{etch} értékeket összegzi a 3. táblázat. A 3. táblázatból leolvasható, hogy U_{DC} csökkentése tényleg csökkenti a marási sebességet, így a mintázat mélységét is. Emellett az is látszik, hogy a $20 \pm 1\%$ -kal kisebb Ar porlasztógáz nyomás nem okoz kimutatható változást a mintázási mélységben.

P_{Ar} (mbar)	U_{DC} (V)	d_{etch} (nm)	v_{etch} (nm/s)
$2.5 \cdot 10^{-2}$	1200	35	0.35
$2.5 \cdot 10^{-2}$	1000	30	0.3
$2.5 \cdot 10^{-2}$	800	20	0.2
$2 \cdot 10^{-2}$	1200	35	0.35

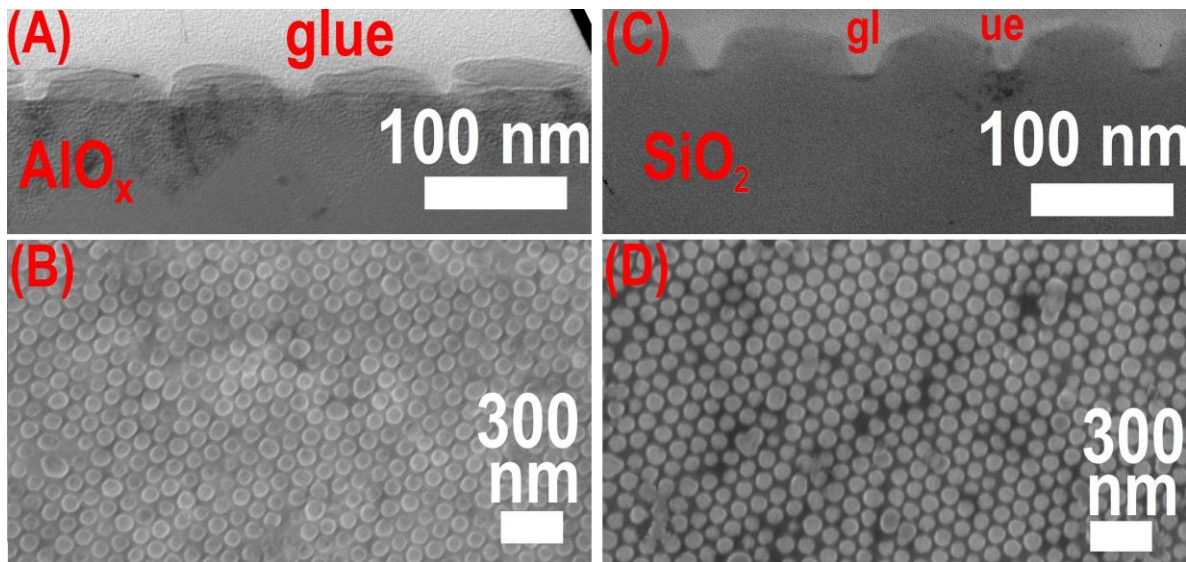
3. táblázat: Az U_{DC} és P_{Ar} változtatásával kapott közelítő RF plazmamarási mélység (d_{etch}) és sebesség (v_{etch}) a Pt vékonyrétegek esetén. A marási idő minden esetben 100 s.

5.2.5 A módszer sokoldalúsága: eredmények a Ti, Si, AlO_x és SiO_2 esetén

Az alfejezet címében szereplő mintákban is sikeresen hoztam létre rendezett nanomintázatot a 100 nm-es szilika nanogolyókon keresztüli RF plazmamarással. Ezekkel a mintafelületekkel bemutatthattam, hogy a módszerem sokféle anyagon általánosan működik, úgy, mint polikristályos fémen (Ti (és a Pt) rétegek), egykristály félvezetőn (Si(100)), és amorf szigetelőkön (AlO_x és SiO_2) is. Mivel az itt szereplő kísérletek célja a demonstráció, a paramétereket egyszerűen $U_{DC}=1200$ V-ra és $P_{Ar}=2,5 \cdot 10^{-2}$ mbar-ra (ld. 36. ábra 'alapbeállítás') állítottam, míg a marási idő 200 s volt. Ez az idő elég hosszú ahhoz, hogy még a jellemzően alacsony porlódási sebességű oxidokba is átkerüljön a mintázat, és eléggé rövid ahhoz, hogy az LB-film nanogömbjeit biztosan ne semmisítse meg az RF plazma. Az eredmények a 37. és 38. ábrán láthatók. A 37. (a) és (b) ábra egy tipikus XTEM és SEM felvétel a nanomintázott Ti rétegről, míg a 37. (c) és (d) ábra rendre a nanomintázott Si(100) egykristályról készült XTEM és SEM. A 38. ábra szerint a módszerem megfelelő oxidok nanomintázására is. Az AlO_x esetén kapott mintázat az 38. (a) ábrán (XTEM) és 38. (b) ábrán (SEM) látszik, a SiO_2 -en létrehozott pedig a 38. (c) ábrán (XTEM) és a 38. (d) ábrán (SEM). Ezek a (lentebb látható) SEM és XTEM eredmények egyértelműen rámutatnak, hogy az LB-film hexagonálisan rendezett mintázata könnyedén átvihető az anyagok széles skálájának felületébe. Az egyetlen megszorítás az, hogy az RF plazma paraméterei úgy legyenek beállítva, hogy az LB-filmet alkotó szilika nanogömbök ne maródjának (porlódjának) el teljesen a kezelés során.



37. ábra: XTEM és felülnézeti SEM felvételek az RF plazmamart Ti és Si mintafelületekről (az LB-film maradványok eltávolítása után): (a) és (b) a Ti réteg; (c) és (d) az Si(100) hordozódarab.



38. ábra: (Az LB-film maradványok eltávolítása utáni) XTEM és felülnézeti SEM felvételek az RF plazmával nanomintázott AlO_x és SiO_2 felületekről: (a) és (b) az AlO_x -; (c) és (d) az SiO_2 réteg.

5.2.6 Megjegyzések az RF-plazmamarásos nanomintázással kapcsolatban

Ahogy láttuk, az általam megvalósított nanomintázási eljárás sokféle anyagon használható. Az LB sablon méhsejt szerkezete fémekbe (Pt és Ti), félvezetőbe (Si), és szigetelőkbe (AlO_x , SiO_2) is átvihető. Kristályszerkezettől függetlenül sikerrel nanomintáztam egykristályt (Si), polikristályos (Pt, Ti) és amorf (AlO_x és SiO_2) anyagokat is. Alapvetően bármilyen szilárd felület bevonható LB-filmmel, és amíg az azt alkotó (szilika) nanogömbök ellenállnak az RF plazmamarásnak, a nanomintázás kivitelezhető a módszeremmel. A mintázatra jellemző méret

– amit a nanogömbök adnak meg–, jelenleg $\sim 100\text{ nm}$, de ez $10\text{-}20\text{ nm}$ -ig biztosan lecsökkenthető. A technikám további előnye, hogy a nanomintázás (RF plazmamarás) kivitelezhető ugyanabban a kamrában, ahol a mintázandó vékonyréteg elkészült, bár az LB-filmet fel kell vinni rá az előállítás és a mintázás között. Például, az itt bemutatott eredmények esetén az AlO_x rétegek leválasztása és mintázása egyazon kamrában történt.

Meg kell említeni, hogy a reaktív ionmarás (RIE) igen elterjedt a mikro- és nanotechnológiában, és jelen van a NSL-ben is (ld. 3.2.5 alfejezet). Ugyanakkor a reaktív gázok alkalmazása anizotróppá, anyagszelektívvé és a környezetre ártalmassá teszi a folyamatot. Másrészt az irodalmi összefoglalóban is szereplő ionimplantációs megoldás fémek esetén nem igazán működik és nem túl költséghatékony (3.2.5 alfejezet). Ezekkel szemben az itt (5.2 fejezet) bemutatott RF plazmamarásos nanomintázás – ami Ar^+ ionokkal fizikailag porlasztja (marja) a mintafelületet – hatékony tekintet nélkül az anyagi minőségre, és nem alkalmaz reaktív gázokat. Így a létező hasonló technikákat felülmúló (és környezetkímélőbb) megoldás.

Végül, az általam használt RF porlasztóban az Ar plazma egy kb. 4 cm átmérőjű hengerben volt homogén, így nagyjából ennek az átmérőnek megfelelő területen hozhattam létre rendezett nanomintázatot. Napjaink ipari berendezéseiben viszont a plazma egy téglatest alakú térfogatban homogén, melynek alapja akár 1 m széles is lehet, és a hatalmas hordozókat hosszában mozgatják (áttolják) alatta! Így az ebben a fejezetben (5.2) leírt nanomintázási eljárás könnyedén, létező berendezésekkel felskálázható ipari méretekre is.

Az 5.2 fejezetben ismertetett eredményeimre alapozva fogalmaztam meg a 3., két alrészből álló tézispontomat, amely a 7. fejezetben található.

5.3 CoPt vékonyrétegek nanomintázása [S5] [S10]

Ebben a fejezetben a japán kollégáink (Tokyo Institute of Technology) által készített CoPt vékonyrétegek, mint potenciális mágneses adathordozó rétegek nanomintázásával és mágneses tulajdonságaival kapcsolatos eredményeimet ismertettem. A ferromágneses CoPt rétegek megfelelő hőkezeléssel rendezetlen fázisból (fcc szerkezet) rendezett, nagy mágneses alakanizotrópiájú (fct vagy L1_0 szerkezet) fázisba vihetők [158]. A CoPt mintákat az előző (5.2) fejezetben bemutatott, RF-plazmamarásos módszerrel nanomintáztam, és megvizsgáltam, hogy a hőkezelést a mintázás előtt vagy azután érdemesebb-e végrehajtani. Végül sikerült

rendezetten nanomintázott, a minta felületére merőleges mágneses könnyűtengelyű réteget létrehoznom, amit mágneses (VSM, MFM) mérésekkel is alátámasztottam.

5.3.1 A CoPt vékonyrétegek és szerkezetük hőkezelés előtt és után [S5] [S10]

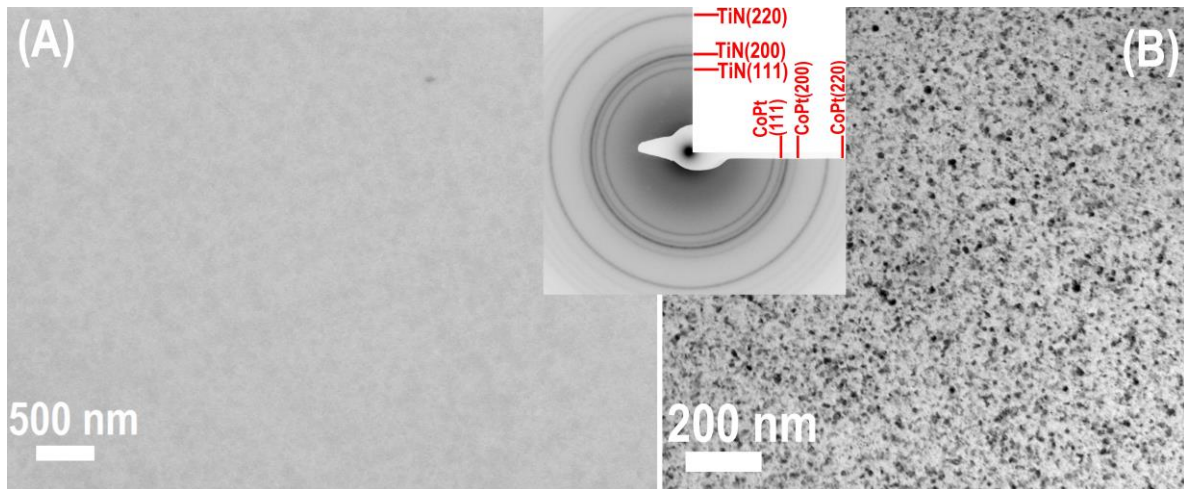
A 10 nm nominális vastagságú CoPt rétegeket (mért érték: 4.8 ± 0.8 nm, ld 40. (c) ábra) japán kollégáink készítették DC magnetron porlasztással, kvarcüveg (fused silica quartz) hordozóra, 400 °C-on, egy nominálisan 30 nm-es TiN magréteg (mért érték: 42.3 ± 1 nm, ld 40. (c) ábra) közbeiktatásával. A háttérnyomás $5 \cdot 10^{-7}$ mbar, míg a porlasztógáz egy Ar – N₂ keverék volt, $2 \cdot 10^{-3}$ mbar együttes nyomással. A N₂ relatív áramlási sebessége, azaz a $\frac{\dot{V}_{N_2}}{\dot{V}_{Ar+N_2}}$ arány a TiN magréteg esetén 0.1, míg a CoPt-nél 0.2 volt. A TiN magréteg porlasztásakor egy 2 inch átmérőjű nagytisztaságú Ti targetet használtak – tehát az Ar-hoz kevert N₂ szerepe a magrétegnél az, hogy TiN réteg alakuljon ki –, a CoPt vékonyréteg leválasztása pedig egy kompozit Co-Pt targetből történt. A CoPt réteg összetétele Co_{0.44}Pt_{0.56}-nek adódott, amit induktív csatolású plazma-optikai emissziós spektrométerrel mértek ki.

Az így elkészült minták felét a japán kollégáink 1 órán át, 700 °C-on vákuumban ($2.5 \cdot 10^{-6}$ mbar nyomáson) hőkezelték, míg a többi mintát változatlanul hagyták.

A CoPt réteg esetén a porlasztógázba azért keverték N₂-t, mert előzőleg kimutattuk [S5], hogy az elősegíti a felületre merőleges könnyű tengelyű L₁₀ fct fázis kialakulását a hőkezelés során. A beépített N megnöveli a fcc CoPt rácsot, ez látszik a kollégák által végzett XRD mérésekből [S5], és abból is, hogy a SAED alapján készült intenzitás-eloszlásban (43. ábra) a fcc CoPt (200) csúcs eltolódik a nagyobb rácssíktávolság (vagyis kisebb szórási vektor) felé. Az is látszik a TEM vizsgálatokból (41. és 42. ábra), hogy a hőkezelés után nagyrészt [001] textúrált fct CoPt fázis van jelen. Az in-situ XRD [S5] pedig egyértelműen mutatja, hogy a felhevítéskor 500 °C felett a N távozik a rétegből, ami a réteg síkjában összerántja a rácsot. Mivel az fct CoPt fázis elemi cellája épp a mágneses könnyűtengelyre (c) merőleges síkban sokkal kisebb (30 %-kal), mint az fcc CoPt, a könnyűtengely preferáltan merőleges lesz a réteg síkjára. Így a N beépítés segíti a rétegre merőleges c tengelyű L₁₀ CoPt fázis kialakulását.

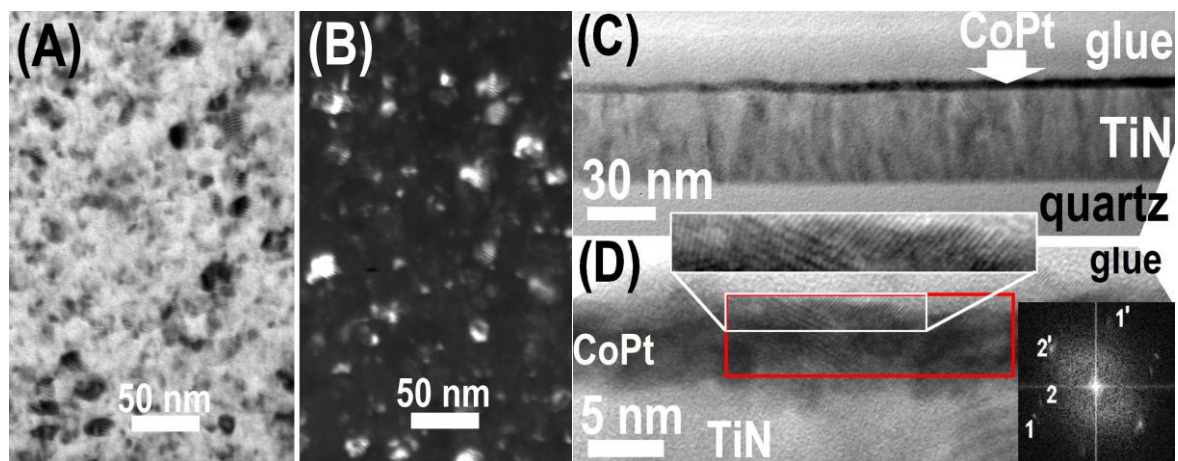
Az elkészült rétegek szerkezetét és morfológiáját SEM-mel, majd felülnézeti és keresztmetszeti (X-) TEM-mel vizsgáltam. A 39. (a) és (b) ábra rendre a nem-hőkezelt CoPt minták egy jellemző felülnézeti SEM és TEM felvétele, míg a középső betét a felülnézeti elektrondiffrakciót (SAED) mutatja. Ezekből látszik, hogy a nem-hőkezelt rétegek homogének

és összefüggők, a TiN és a CoPt is polikristály réteg, és a SAED betét alapján mindkettő fcc (lapcentrált köbös) fázisban van.



39. ábra: Felülnézeti SEM (a) és TEM (b) felvételek a nem-hőkezelt CoPt rétegről. A SAED betét a polikristályos TiN és CoPt jelenlétét mutatja.

Továbbá, a 40. (a) és (b) ábrán látható felülnézeti világos- (BF) és sötét látóterű (DF) TEM felvételek szerint a TiN és a CoPt laterális krisztallitmérete (szemcsemérete) 10-25 nm. (A DF felvételhez az egymáshoz közeli gyűrűk miatt nem lehetett csak a CoPt-hez tartozó gyűrűt kiválasztani.)

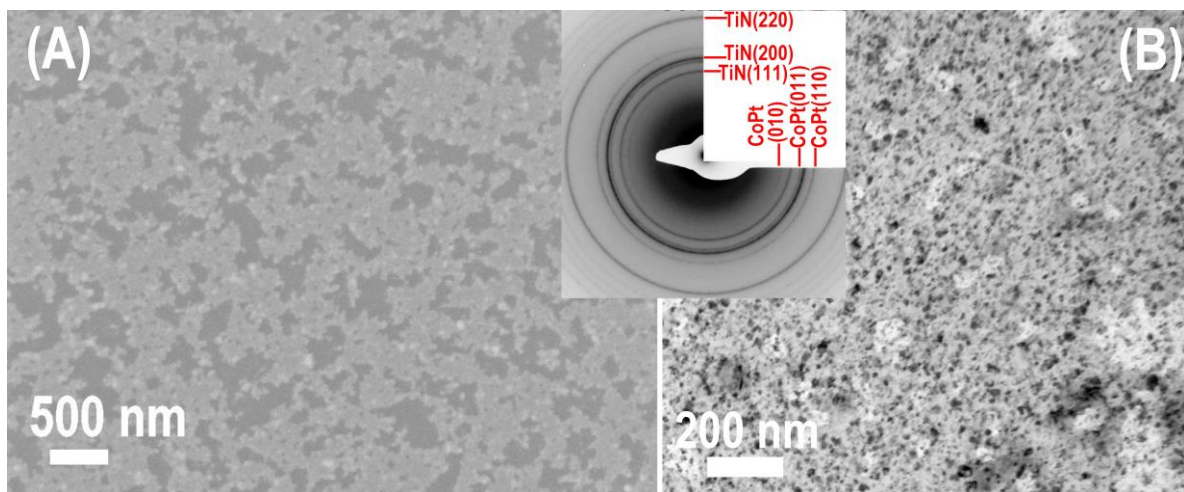


40. ábra: A nem-hőkezelt CoPt minta jellemző felülnézeti BF (a) és DF (b) TEM, XTEM (c) és HRXTEM (d) felvételei. A betét (d)-ben a CoPt réteg piros téglalappal jelölt részéről készült az FFT. A számozott reflexiók: 1 és 1' – CoPt(200); 2 és 2' – CoPt(111). A fehér téglalokban nagyítva látszanak a feloldott rácssíkok.

A 40. (c) ábra a nem-hőkezelt minták jellemző keresztmetszetét mutatja. A CoPt réteg vastagsága 4.8 ± 0.8 nm-nek, míg a TiN magrétege 42.3 ± 1 nm-nek adódott, ezeket az értékeket több XTEM felvétel átlagolásával kaptam. A 40. (d) ábra egy nagyfeloldású (High Resolution,

HR-) XTEM a nem-hőkezelt CoPt rétegről, a jobb oldali betét pedig a piros téglalappal jelölt területen levő CoPt szemcsék FFT (Fast Fourier Transform, Gyors Fourier Transzformáció) képe. A CoPt szemcsék az FFT alapján fcc fázisban vannak, ami jól egyezik a SAED-ből (betét a 39. ábrában) kapottakkal. Az FFT képen l -gyel és l' -vel jelölt reflexiók a CoPt (200) /1.93 Å/, míg a 2 és 2' reflexiók a CoPt (111) /2.23 Å/ rácssíkokhoz tartoznak. Ezek az FFT reflexiók több, a keresztmetszeti mintán egymáson elhelyezkedő szemcséről jönnek, amit a Moire-mintázatok is jól mutatnak. Egy kisebb részen a feloldott rácssíkokat nagyítva mutatja a fehér téglalap a 40. (d) ábrán.

Mint feljebb kiderült, a CoPt rétegbe épített N a hőkezelés során segíti a [001] texturált $L1_0$ fct fázisba való átalakulást, ezt többféle módszerrel is alátámasztottuk [S5]. Ugyanakkor a mikroszerkezet és a felületi morfológia SEM és TEM vizsgálata itt is a legközvetlenebb bizonyíték a [001] texturált $L1_0$ fct CoPt kialakulására. Ennek megfelelően 41. (a) és (b) ábra rendre a hőkezelt CoPt rétegek tipikus felülnézeti SEM és TEM felvételei, a középső betét pedig a felülnézeti elektrondiffrakció (SAED). /A 41. ábra (hőkezelt eset) és a 39. ábra (nem-hőkezelt eset) analóg./

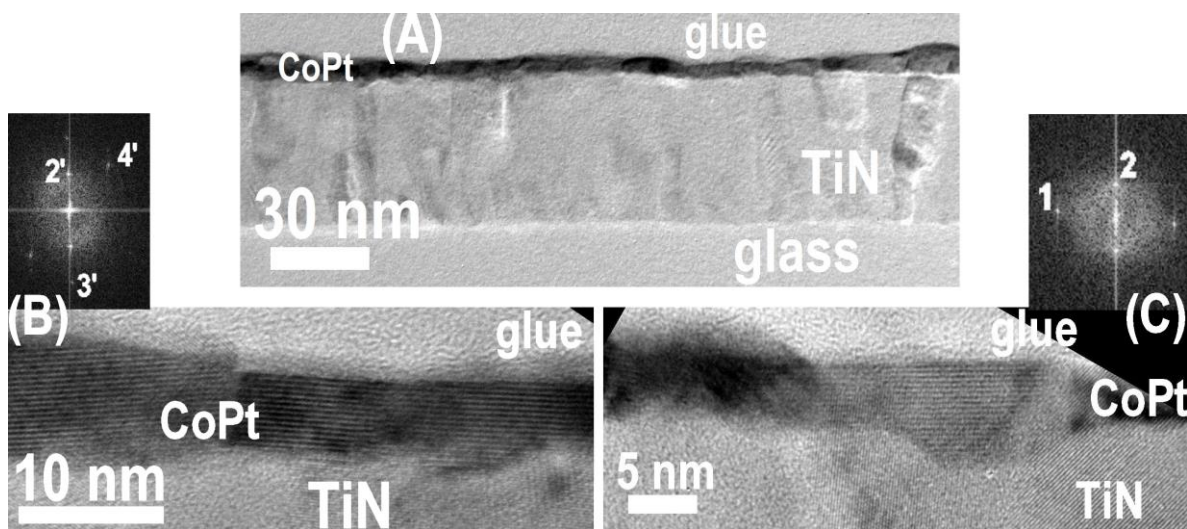


41. ábra: A hőkezelt CoPt minták egy-egy felülnézeti SEM (a) és TEM (b) felvétele. A SAED betét ismét polikristályos TiN-t és CoPt-t mutat, de a CoPt egyértelműen $L1_0$ fct fázisban van.

A SEM felvétel (41. (a) ábra) azt mutatja, hogy a hőkezelt CoPt felület nem teljesen összefüggő, főleg a nem-hőkezelt mintákhoz (39. (a) ábra) képest. Ugyanerre utalnak a felülnézeti TEM (41. (b) ábra) felvételek is, amelyekből az is látszik, hogy a laterális szemcseméret nem változik számottevően. A 41. ábra betétje hőkezelt CoPt minta tipikus síkbeli elektrondiffrakciója, ami együtt mutatja a már $L1_0$ fct fázisba alakult CoPt, és a

változatlanul fcc TiN polikristályos fázisokat. Megjegyzendő, hogy az értekezésben a CoPt fct fázisát a konvencionális primitív cellát elemi cellaként használva indexeltem ($P4/mmm$ tércsoport, $a=2.69 \text{ \AA}$ és $c=3.684 \text{ \AA}$ [159]), míg a [S5] cikkünkben egy más elemi cella-választás szerepel, emiatt az indexelés kissé eltér.

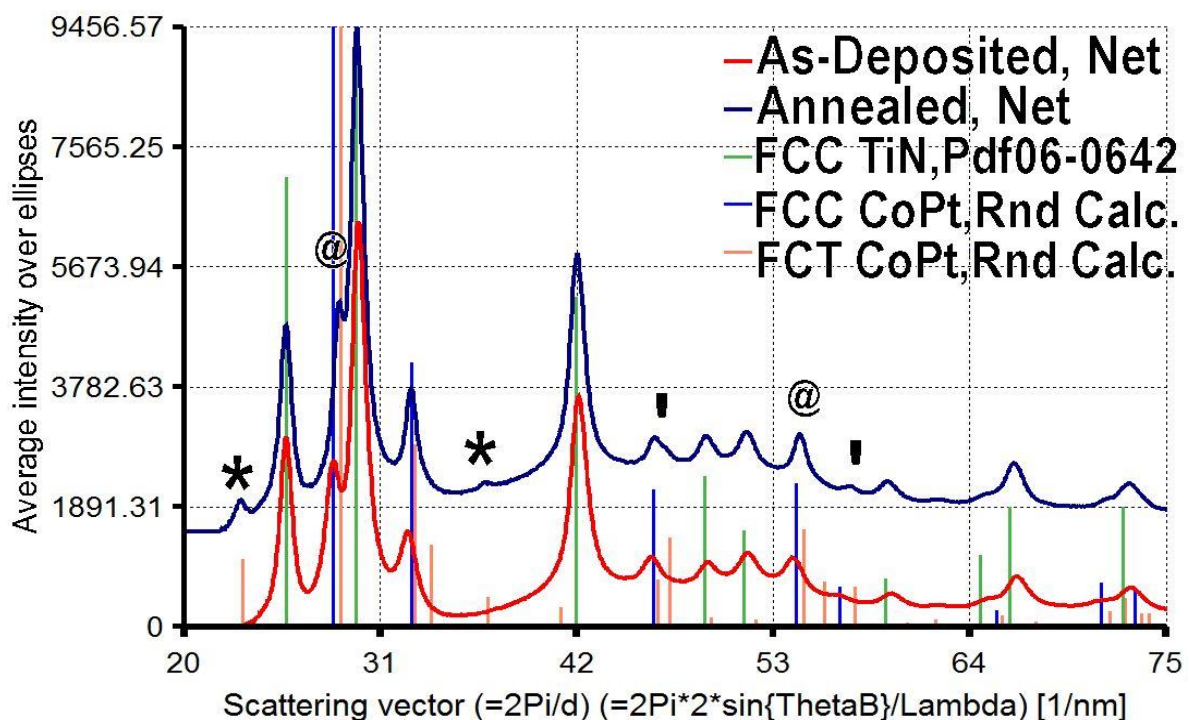
A hőkezelt CoPt réteg vastagabb lett és feldurvult, ahogy az a 42. ábrán is látszik. Vastagsága $7.8 \pm 2.6 \text{ nm}$ -nek adódik, de vannak szakaszok, ahol csak 4 nm -es, és akadnak olyan részek is, ahol több mint 11 nm -es a hőkezelt CoPt réteg. A TiN rétegvastagság $42.6 \pm 1.7 \text{ nm}$, vagyis ez a hőkezeléstől nem változott. A rétegvastagság értékeket természetesen ismét több felvétel átlagolásából adtam meg.



42. ábra: A hőkezelt CoPt rétegek jellemző XTEM (a) és két HRXTEM (b és c) felvétele. A (b) és (c) felső sarkára illetve rendre látható a CoPt rétegről készült FFT. A (b)-ről és (c)-ről készült FFT-n a számok a fct fázis megfelelő rácssíktávolságai: 1 - CoPt(110); 2 és 2' - CoPt(001); 3' - CoPt(002); 4' - CoPt(011).

A hőkezelt CoPt réteg HRXTEM felvételein (42. (b) és (c) ábra) látszanak az $L1_0$ fct CoPt szemcsék, ami a SAED-del (betét a 41. ábrában) összhangban megerősíti a fázisátmenetet. Ezen ábrák felső sarkában látható az adott felvételen levő CoPt-ről készült FFT, a 42. (b) és (c) ábrában a számozott reflexiók rendre az 1: fct CoPt(110) / 1.905 \AA /, 2 és 2': fct CoPt(001) / 3.684 \AA /, 3': fct CoPt(002) / 1.842 \AA /, végül 4': fct CoPt(011) / 2.185 \AA / síkokat jelölik. Megjegyzem, hogy a 42. (b) ábrán a gyenge, 4'-vel jelölt fct CoPt(011) reflexió egy, a bal oldali szemcsén levő vékony másik – nem teljesen a felületre merőlegesen orientált – CoPt szemcséről jön, a megfelelő síksereg kb. a kép 300 %-os nagyításakor fedezhető fel. Ezek a HRXTEM képek és a róluk kapott FFT-k bizonyítják, hogy a létrejött fct CoPt fázis [001] preferált orientációval bír.

Annak érdekében, hogy a nem-hőkezelt és hőkezelt CoPt mintákról készült felülnézeti (az elektronnyaláb a felületre merőleges) SAED-ek (betétek a 39. és 41. ábrákban) közti különbség világos legyen, az intenzitás-eloszlásukat is ábrázoltam a 43. ábrán. Az alsó (piros) görbe a nem-hőkezelt, míg a felső (sötétkék) a hőkezelt CoPt mintához tartozó intenzitás-eloszlás. Ezeket a zöld markerrel jelölt fcc TiN röntgen-diffrakciós (XRD) vonalaival [160] kalibráltam. A kék és narancssárga markerek rendre a textura-mentes polikristályos fcc CoPt és textura-mentes polikristályos L₁₀ fct CoPt fázisokat jelölik. Ez utóbbi két vonalcsoportot a megfelelő szerkezeti adatok [161] ismeretében számoltam ki.



43. ábra: A nem-hőkezelt (piros) és a hőkezelt (sötétkék) CoPt minták SAED felvételeinek intenzitás-eloszlása. A kalibráció a TiN vonalakkal történt, a számolt fcc és fct CoPt markerekkel pedig azonosíthatók a megfelelő fázisok.

Ismét látszik a 43. ábrából is, hogy a nem-hőkezelt CoPt (piros) textura-mentes polikristályos fcc fázisban van. (És főként, nincs [001] textura, mert megvan a – bal „@”-on átmenő kék markerrel jelölt – fcc CoPt(111) csúcs.)

A kék görbét megvizsgálva ismét az adódik, hogy a hőkezelt CoPt nagyrészt polikristályos fct fázisban van. Két új csúcs jelenik meg, amiket „*”-gal jelöltem, ezek balról jobbra az fct CoPt(010) és az fct CoPt(111). Továbbá, az fcc CoPt(111) csúcs a kisebb rácssík-távolság felé tolódik, ami azt jelenti, hogy átalakult a fct CoPt(011) síksereggé – amelyet a bal „@”-on átmenő narancssárga marker jelöl. A jobboldali „@” az eltolódott fcc CoPt(113) csúcsot jelöli,

amely így átalakult az fct CoPt(121) síksereggé. Az itt leírtak ismét megerősítik, hogy a hőkezelt CoPt réteg fct szemcsékből áll. Ugyanakkor az, hogy – gyengén – jelen van a fct CoPt(111) csúcs is (a jobboldali „*” jelöli), azt jelenti, hogy az fct CoPt nem teljesen [001] texturált. A két „1” szimbólummal két olyan csúcsot jelöltem, amelyeknek egy új, részlegesen átfedő csúcs miatt deformálódott az alakja. Az, hogy az utóbbi csúcsok nem tolódtak el teljesen az fct pozíciókba, hanem együtt megmaradtak az fcc fázishoz tartozókkal azt sejteti, hogy a hőkezelt minták tartalmaznak fcc CoPt szemcséket is.

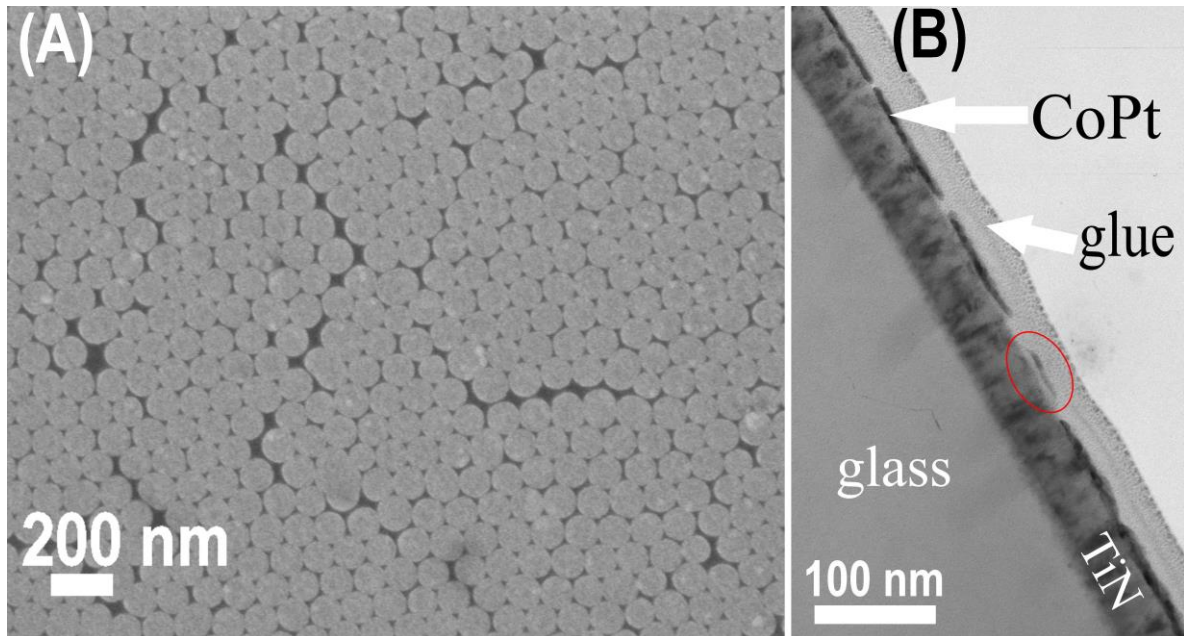
A 43. ábrát és a CoPt markerek számolását a Lábár János által fejlesztett Process Diffraction [137], [138], [139], [140] programmal készítettem.

5.3.2 A CoPt vékonyrétegek RF-plazmamarásos nanomintázása [S10]

Miután a CoPt minták szerkezeti és morfológiai tulajdonságait tisztáztam, a fentebb bemutatott (5.2 fejezet) RF plazmamarásos nanomintázási technikával, a 100 nm-es LB filmek alkalmazásával kezeltem azokat. A nem-hőkezelt CoPt minták esetében a marási időt (t) 61 s és 220 s változtattam, míg a DC felpotenciált (U_{DC}) 1000 V-ra vagy 1200 V-ra állítottam be. Kiderült, hogy a szilika LB film hexagonális mintázata már $t=100$ s marási idővel jól átvihető a CoPt rétegbe $U_{DC}=1000\pm 15$ V-ot, vagyis $S=5.85\pm 0.76$ W/cm² porlasztási teljesítménysűrűséget alkalmazva. Az ezekkel a beállításokkal mintázott, nem-hőkezelt CoPt minta jellemző felülnézeti SEM és XTEM felvétele rendre a 44. (a) és (b) ábrán látható. A SEM (44. (a) ábra) a szoros illeszkedésű korongokból álló mintázatot mutatja a CoPt felületben, míg a XTEM (44. (b) ábra) egy pár ~100 nm-es korong látható oldalnézetből.

Itt is (mint az 5.2.4 alfejezetben) meg kell jegyezni, hogy a TEM mintapreparációs módszerünkben adódóan egy véletlenszerű irányú és pozíciójú, pár 10 nm széles (sík)metszetet veszünk a hatszöges mintázatból. Emiatt a korongok mérete és periódusa rendszerint nem jelenik meg tökéletesen, és általában a korongok átlapolása is megfigyelhető a keresztmetszeti képeken; az utóbbi megfigyelhető a későbbi, 46. (b) ábrán piros ellipszissel jelölve. Az is megjegyzendő, hogy az LB filmek mindig doménes szerkezetűek és hibákat tartalmaznak (az 5.2.4 és a 3.2.5 alfejezetekben erről már volt szó), amik a mintázáskor átkerülnek a CoPt rétegekbe is. Ez felfedezhető a lentebbi SEM felvételeken (pl. a 44. (a) és a 46. (a) ábrák) és a 44. (b) ábrán is. Ez utóbbi XTEM felvételen a piros kör egy kisebb méretű pöttyöt mutat (egy egy sorral hátrébb levő pötty „szélét”), ez az LB film sablon egy (pont)hibájának leképezése.

A kísérletekből azt is megállapítottam, hogy a TiN magréteg $U_{DC}=1000\text{ V}$, vagyis $S=5.85\text{ W/cm}^2$ esetén még $t=220\text{ s}$ marási időnél is változatlan marad (a mintázat nem maródik bele). Ez valószínűleg a polikristályos TiN jól ismert fizikai és kémiai ellenállósága [162] [163] miatt van így.

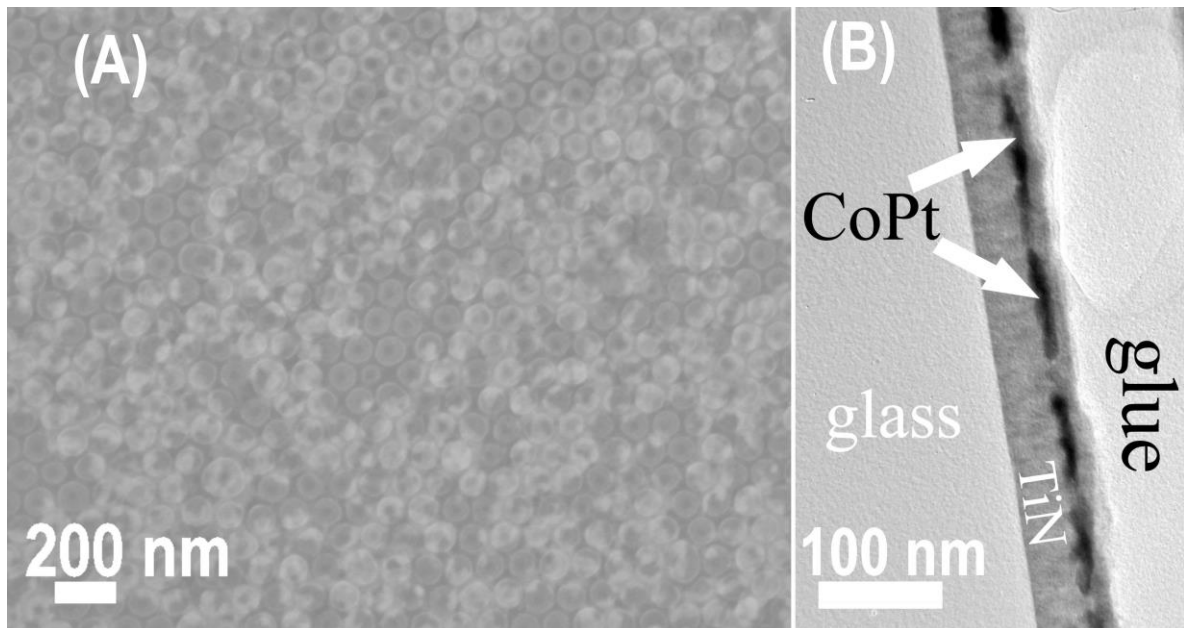


44. ábra: A nanomintázott nem-hőkezelt CoPt minta tipikus felülnézeti SEM (a) és XTEM (b) felvétele. A mintázásnál $t=100\text{ s}$ és $U_{DC}=1000\text{ V}$ volt. A piros ellipszis egy LB film „hibahely” leképezése.

Ezek után feltételeztem, hogy a hőkezelt ($L1_0$) CoPt porlódási sebessége hasonló a hőkezeletlen mintákéhoz. Továbbá, a mintázat annál jobb, minél jobban különválnak a kialakuló korongok (ideális esetben nem érnek össze). Ezért tudva, hogy a TiN magréteg hosszú ideig (legalább 220 s -ig) ellenáll a plazmamarásnak, a CoPt korongok szeparációja könnyen javítható a megnövelt marási idővel! Így a hőkezelt mágneses ($L1_0$) CoPt rétegek mintázásakor $t=220\text{ s}$ -ot állítottam be, változatlan $U_{DC}=1000\text{ V}$, vagyis $S=5.85\text{ W/cm}^2$ mellett. Az így kapott nanomintázott mágneses ($L1_0$) CoPt tipikus felülnézeti SEM és XTEM felvétele rendre az 45. (a) és (b) ábrán látható.

A SEM (45. (a) ábra) azt mutatja, hogy nagyon jól szeparált korongokból álló mintázat alakult ki. Tulajdonképpen ez a mintázat olyan jól sikerült, hogy igen kevés hibahelyet tartalmaz, és – a kisebb nagyítású képek alapján – $150\text{ }\mu\text{m}^2$ -nél nagyobb doménekből áll. Másfelől viszont, mindegyik hőkezelt ($L1_0$) CoPt minta esetén azt találtam, hogy a nanomintázás után a felületen valamilyen, szennyeződés maradt (45. (a) ábra), amit acetonnal és később O plazmamarással sem sikerült eltávolítani. Ezek a „szennyeződések” az Ar

plazmamarás során visszaporlódott CoPt klaszterek lehetnek, amik mágnesezen tapadnak a felülethez.

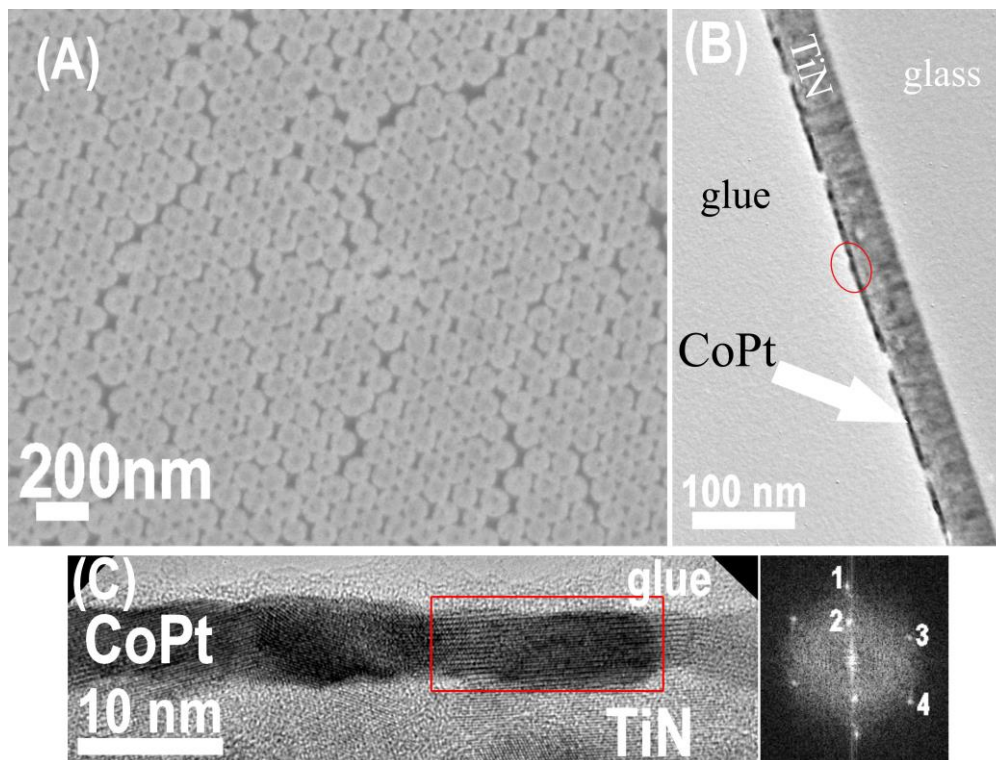


45. ábra: Jellemző felülnézeti SEM (a) és XTEM (b) felvételek egy megmintázott hőkezelt ($L1_0$) CoPt mintáról. A mintázási paraméterek $t=220$ s, és $U_{DC}=1000$ V.

Az XTEM felvételen (45. (b) ábra) látszik, hogy a korongok magassága (vö. rétegvastagság) változó, és úgy tűnik, hogy az előbb említett klaszterek a mintázatra rakódva jelennek meg. A mintát lefedni látszó visszaporlódások lehetnének attól is, hogy az elektronnyaláb nem pontosan merőleges a felületre, vagy származhatnak vékonyítási műtermékből is. Ez utóbbiak ellen szól, hogy a minta beforgatása a TiN réteg éles alsó határa miatt megfelelőnek mondható, és annak is csekély az esélye, hogy mindegyik mintán teljesen ugyanolyan vékonyítási műtermék legyen. Összességében elmondható, hogy a hőkezelt ($L1_0$) CoPt minták esetén a már feldurvult és nem teljesen összefüggő felület (ld. 41. és 42. ábra) nanomintázása szennyezettebb és változó alakú (magasságú) korongokból álló mintázathoz vezet.

Ahhoz, hogy a hőkezelt ($L1_0$) CoPt rétegek mintázásakor felmerült gondokat áthidaljam, felcseréltem a mintázás és a hőkezelés sorrendjét. Vagyis, egy-két már megmintázott, de nem-hőkezelt (fcc) CoPt mintát hőkezeltünk a nanomintázás után. Az utólagos hőkezelés ugyanazok között a körülmények között történt, mint az előre hőkezelt esetekben (1 h, 700 °C, $2,5 \cdot 10^{-6}$ mbar). Ezen a módon tiszta, sima és egyenletes nanomintázott mágneses $L1_0$ CoPt rétegeket sikerült készítenem, amiket ismét megvizsgáltam. A 46. (a) és (b) ábra rendre a nanomintázás után hőkezelt (utóhőkezelt) ($L1_0$) CoPt minta jellemző felülnézeti SEM és

XTEM felvételei. Ezen felül a sikeres hőkezelést alátámasztandó a nanomintázott utóhőkezelt ($L1_0$) CoPt réteg HRXTEM felvétele és rétegről készült FFT is látható a 46. (c) ábrán.



46. ábra: Tipikus felülnézeti SEM (a) és XTEM (b) felvétel az utóhőkezelt nanomintázott ($L1_0$) CoPt rétegről. Az ellipszis (b)-ben két átlapoló korongot mutat. A (c) egy HRXTEM és FFT a ($L1_0$) CoPt rétegről. A téglalapról származó FFT-ben a reflexiók: 1 – fct CoPt(002); 2 – fct CoPt(001); 3 – fct CoPt(011); 4 – fct CoPt(110).

A SEM felvétel (46. (a) ábra) hatszögesen rendezett fct ($L1_0$) CoPt korongokat mutat, és – a hőkezelt CoPt mintázásakor tapasztaltakkal (45. (a) ábra) ellentétben – maradék szennyeződésnek nincs jele. A korongok azonban nem különülnek el annyira, mint a 45. (a) ábrán, ez a rövidebb, csak 100 s-os marási idő következménye. A 46. (b) ábra a ~ 100 nm átmérőjű fct $L1_0$ CoPt korongokból álló mintázat oldalnézetből, és a piros ellipszis két korong átlapoló szélét mutatja. A 46. (c) ábra egy HRXTEM felvétel és a megfelelő FFT a CoPt réteg piros téglalappal jelölt szemcséiről, amivel igazolom, hogy a nanomintázás utáni hőkezeléssel is a $[001]$ preferált orientációjú fct ($L1_0$) CoPt fázis jön létre. Az FFT-ben 1, 2, 3, 4-gyel jelölt reflexiók pedig rendre a következő rácssík-távolságoknak felelnek meg: fct CoPt(002) /1.842 Å/, fct CoPt(001) /3.684 Å/, fct CoPt(011) /2.185 Å/, és fct CoPt(110) /1.905 Å/. Ezek (46. (c) ábra) tisztán mutatják a $[001]$ preferált orientációjú fct $L1_0$ CoPt fázist, ám az ábra bal oldalán (csak úgy, mint a 42. (b) ábrában) felfedezhető olyan szemcse, ahol az $L1_0$ $[001]$ irány

nem párhuzamos a felületi normálissal, hanem azzal kb. 14° -ot zár be. Ebből a 43. ábra kapcsán a 97. oldalon elmondottakkal összhangban látszik, hogy nem teljes a [001] textúra.

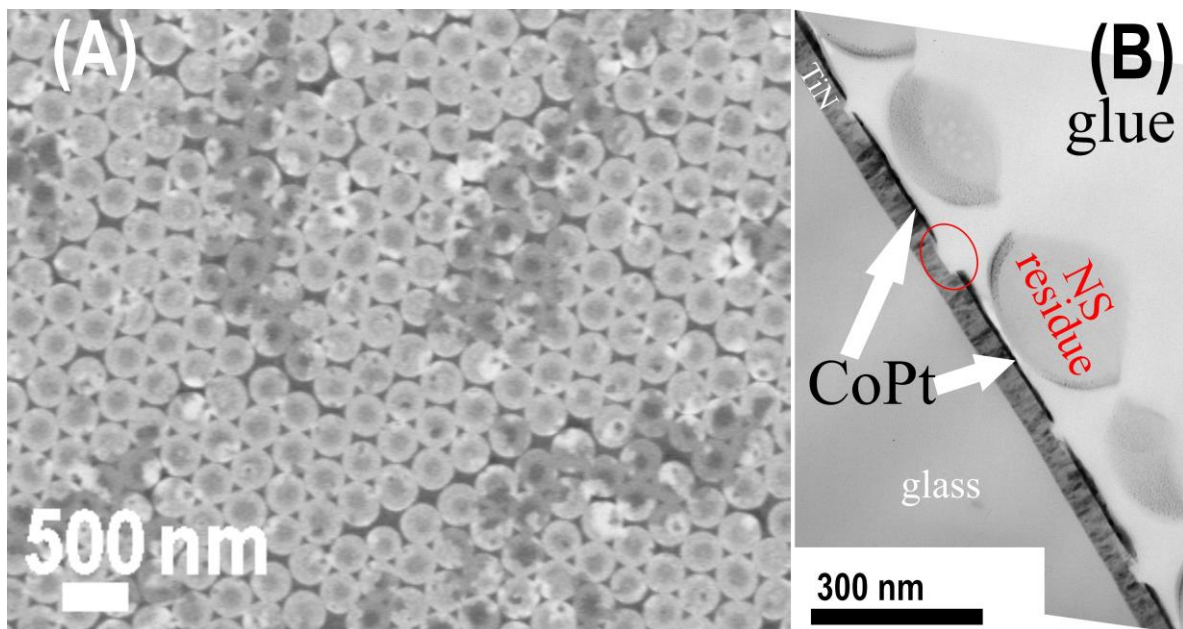
Érdekes megemlíteni, hogy a SEM felvételeken minden $L1_0$ (fcc) minta esetében (ld. 45. és 46. ábra) a mintázatot alkotó korongok belsejének sötétebb kontrasztja van, mint a külső részüknek, ugyanakkor a nem-hőkezelt (fcc) minták esetén a SEM képeken (ld. 44. ábra) a korongok kontrasztja állandó. Felmerült az is, hogy ez a (mintázás előtt vagy után) hőkezelt rétegek felületre merőleges mágneses anizotrópiájának egy megjelenési formája. A későbbi MFM vizsgálatok (5.3.4 alfejezet) szerint nem erről van szó, az MFM felvételek topográfiát tartalmazó komponenséből (ld. 4.8.2 alfejezet) arra jutottam, hogy ezek topográfiai jelek. Az MFM felvételek topográfiai komponense alapján a korongok közepén a mintázás előtt hőkezelt CoPt rétegeken bemélyedés található, míg a mintázás után hőkezeltéken kiemelkedés van. Ennek magyarázata lehetne az első esetben a mágneses clusterok visszaporlódása a golyók tövében a korongok szélein, a második esetben pedig a hőkezeléskor a réteg síkjában történő (az $L1_0$ fázis elemi cellájának $\sim 40\%$ -kal kisebb térfogata miatti) összeugrás is. Azonban ezeket a kiemelkedéseket és bemélyedéseket az XTEM (pl. a 44.–46. (b) ábrák) felvételeken – talán a kis mélységük/magasságuk miatt – nem sikerült kimutatnom.

5.3.3 A TiN magréteg viselkedése RF-plazmamaráros mintázáskor

Ahogy korábban említettem (5.3.2 alfejezet), a TiN magréteg „nanomintázási barrier-réteggént” viselkedett, mert $U_{DC}=1000\text{ V}$ -tal (és $S=5.85\text{ W/cm}^2$ teljesítmény-sűrűségnél) RF-plazmamarva még $t=220\text{ s}$ marási idő után sem sikerült belemarni, változatlan maradt. Ez természetesen nem tartozik a vizsgálataim fő sodrába, de egy rövid, érdekességként szereplő alfejezet erejéig kitérek rá, mert a következménye nanomintázási technikám szempontjából érdekes lehet.

A korongok közti falnak a nanomintázási technikámmal „V”-alakú profilja lesz [S9], viszont itt a CoPt korongok fala kiegyenesedik a TiN nagyon alacsony porlódási sebessége miatt, ez látszik a 44. (b), 45. (b), és 46. (b) ábrákon is. Ez a hatás általánosságban főként a két (vagy több) lépéses „lift-off” (maszkolás) módszereknél előnyös, mert a pozitív meredekségű oldalfalak a következő leválasztási lépésnél folytonos (megszakítás nélküli) réteghez vezetnek, ami elrontja a későbbi „lift-off” (kioldási) folyamatot [91].

A TiN réteg viselkedését a másik oldalról tekintve: az RF-plazmamarásos nanomintázási technikámról azt állítottam, hogy a legtöbb szilárd anyagon általánosan működik [S9]. Ezért egy újabb kísérletet végeztem, hogy megmutassam, a TiN réteg is megmintázható, ha az RF paramétereket megfelelően állítjuk be. Ehhez az egyik hőkezelt ($L1_0$ fct) CoPt mintát – a biztos siker érdekében – nagyobb, ~ 300 nm átmérőjű szilika golyók LB-filmjével borítottuk be, majd ezen keresztül RF-plazmamartam $U_{DC}=1000$ V-tal (és valamivel nagyobb, $S=6.26\pm 0,8$ W/cm² teljesítmény-sűrűséggel), hosszabb, $t=391$ s ideig! Ezekkel a paraméterekkel a mintázatot a CoPt rétegen át a TiN magrétegbe is sikerrel vittem át (martam bele), ahogy ezt a 47. (a) (SEM) és 47. (b) (XTEM) ábrák mutatják. Ezen kívül a nanogömbök körcikk alakú maradványai (pl. „NS residue”) is jól láthatók a 47. (b) ábrán, ami itt is illusztrálja a mintázási módszer működésének lényegét (ld. 5.2 fejezet, 5.2.3 alfejezet).

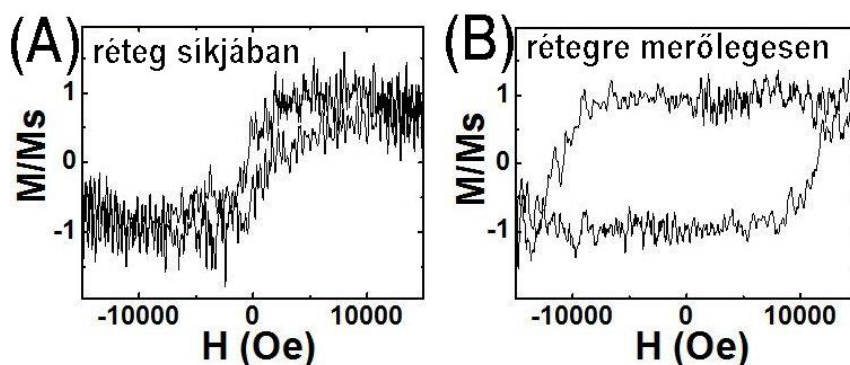


47. ábra: Jellemző SEM (a) és XTEM (b) felvétel a 300 nm-es nanogömbök segítségével mintázott ($L1_0$) CoPt mintáról. A plazmamarás 391 s-ig tartott, $U_{DC}=1000$ V volt. A piros ellipszis olyan rést jelöl, ahol tisztán látszik, hogy a mintázat be maródott a TiN magrétegbe is.

Itt kiemelendő, hogy az RF-plazma paramétereket és a nanogömbök méretét azért állítottam be ilyenek, hogy a nanomintázat biztosan belemaródjon (leérjen) a TiN rétegbe is, ezen „kiegészítő jellegű” demonstráció céljának megfelelően. Ha valamilyen okból az lenne a szándékom, hogy TiN rétegben hozzak létre nanomintázatot, akkor a kisebb térbeli méretekhez (periódushoz és szigetmérethez) kisebb nanogömb méreteket alkalmaznék, amikhez magasabb U_{DC} értékek (pl. 1600 V) és rövidebb marási idők (t) lehetnének optimálisak.

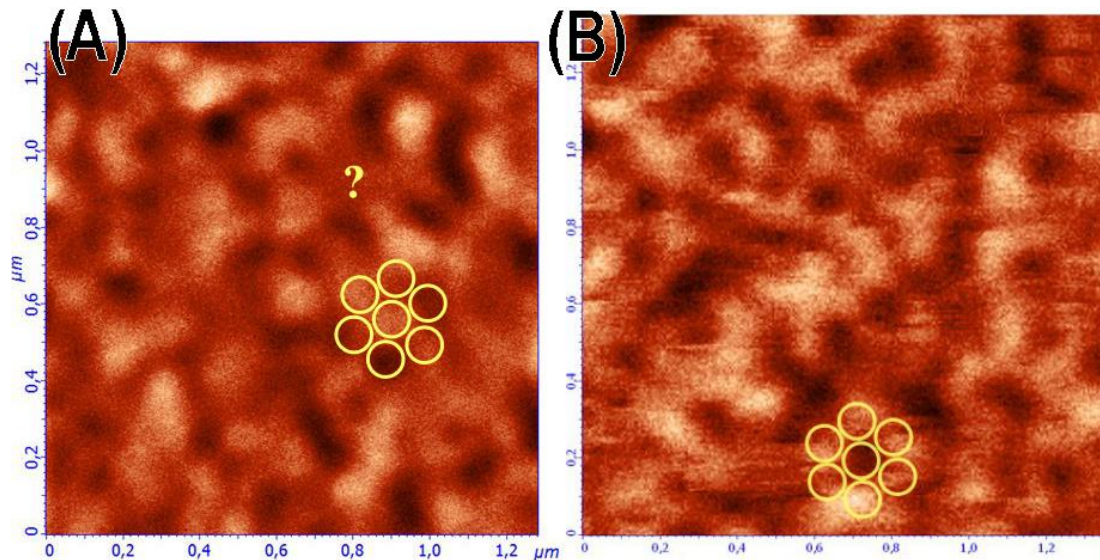
5.3.4 A nanomintázott CoPt rétegek mágneses tulajdonságai [S10]

Az eddigiekben előállított és mikroszkópiával vizsgált, 100 nm -es nanogömb sablonnal mintázott fct $L1_0$ CoPt vékonyrétegek mágneses tulajdonságait is megvizsgáltam. Először VSM-mel (4.9 alfejezet) mértük meg a minták $M-H$ görbéit (mágnesezettség a külső mágneses tér függvényében), az adott réteg síkjában és arra merőleges irányban is. Az y tengelyen M a telítési (szaturációs) mágnesezettség (M_s) értékéhez viszonyítva szerepel. Egy, a 100 nm -es LB sablonnal nanomintázott rétegekről kapott tipikus síkbeli és felületre merőleges $|M|/|H|$ görbét mutat a 48. ábra. Látszik, hogy a réteg síkjában (48. (a) ábra) nincs jelentős hiszterézis, míg rá merőlegesen (48. (b) ábra) erős, négyzetes ferromágneses hiszterézishurkot kaptam. Tehát a mágneses könnyű tengely tényleg a felületre merőleges, és ebben az irányban a koercitív erő (H_c) kb. 12 kOe . A VSM eredmények – ahogy a 48. ábra görbéi – mind eléggé zajosak, ami a rendelkezésre álló VSM nem megfelelő érzékenységének és a kis mintaméretnek ($\sim 1 \times 0,5\text{ cm}^2$) tudható be.



48. ábra: Egy nanomintázott fct CoPt minta jellemző $M-H$ görbéje a réteg síkjában (a) és arra merőlegesen (b).

A 49. ábra egy-egy tipikus, $1,15\text{ T}$ külső mágneses térben mért MFM felvételt mutat rendre egy-egy a mintázás előtt (49. (a) ábra) és mintázás után (49. (b) ábra) hőkezelt CoPt mintáról. Ideális esetben az MFM felvételnek a mintázattal korreláltan teljesen világos és teljesen sötét pöttyökből (fel vagy lefelé mutató mágnesezettségű mágneses doménekből) kéne állnia. Sajnos ezekre CoPt mintákra ez csak kevésbé teljesül.



49. ábra: Jellemző MFM felvételek egy hőkezelt majd nanomintázott (a) és egy nanomintázás után hőkezelt (b) CoPt minta felületéről. A sárga körök a topológiai mintázatot mutatják, és lehetőség szerint egydoménes pöttyökön helyezkednek el. A „?” egy mágneses jelet nem mutató részt jelöl.

Az eddig elkészített minták esetén egyrészt azoknál, ahol a hőkezelés után mintáztam, nem sikerült a visszaporlódott mágneses szennyeződés járulékat kiszűrni az MFM jelből (ezért is állíthatom, hogy mágneses szennyeződésről van szó), sem magát a visszaporlódást eltávolítani (ld. 5.3.2 alfejezet). Másrészt azon CoPt rétegek esetén, amiknél a hőkezelés a mintázás után történt, a rövidebb ideig tartó (~100 s) marás miatt a mintázatot alkotó korongok nem teljesen szeparáltak egymástól (5.3.2 alfejezet), ami mágneses csatolást jelent közöttük.

Így az MFM alapján (49. ábra) az állapítható meg, hogy vannak olyan korongok, amelyek egyetlen mágneses doménként (vagyis „bitként”) viselkednek: ezek a nagyon világos és a nagyon sötét kontrasztú „pöttyök”. A topográfiai komponens alapján az MFM-eken sárga körökkel bejelöltem a hatszöges mintázat méretét és orientációját. (Igyekeztem ezt olyan részen tenni, ahol éppen egydoménes pöttyök vannak és a mágneses jel követi a topográfiát.) Az látszik, hogy mindkét esetben sok olyan rész is akad, ahol a mágneses domének több korongra kiterjednek, falaik nem esnek egybe a topológiai mintázattal. Ez azt jelenti, hogy a korongok között mágneses csatolás van, aminek a mintázás előtt hőkezelt esetben a mágneses visszaporlódás, a mintázás után hőkezelt esetben pedig a nem elegendő szeparáció (kis marási idő) lehet az oka.

A két felvételt összehasonlítva a mintázás után hőkezelve (49. (b) ábra) több viszonylag rendezett, egydoménes pöttyöt találunk, mint a mintázás előtt hőkezelt (49. (a) ábra) esetben. Továbbá a mintázás előtt hőkezelt (49. (a) ábra) esetben akadnak olyan részek is, amelyek nem

mutatnak mágneses jelet (közepes, „üres” kontraszt), egy ilyen területdarabot mutat a sárga „?”. Ez utóbbi a szennyeződések mellett a nem tökéletes hőkezelés hozadéka lehet; ahogy korábban a fázisanalízis mutatta (5.3.1 alfejezet), a hőkezelés utáni minták esetén is maradtak (lágymágneses) fcc CoPt szemcsék.

5.3.5 Kitekintés, megjegyzések a CoPt nanomintázott mágneses rétegek kapcsán

Az fcc és fct CoPt vékonyrétegekről és nanomintázásukról eddig bemutatottak (5.3 fejezet) alapján világos, hogy egy mágnesesen is teljesen szeparált pontokkal mintázott hordozó réteg (Bit Pattern Media, BPM) létrehozása további kísérleteket, kutatást igényel. Három megoldásra váró probléma maradt; a nanogömbök méretének csökkentése és a monorétegek minőségének optimalizálása, a CoPt felületben kialakuló mintázat szeparációjának javítása, és a CoPt rétegek hőkezelési eljárásának tökéletesítése.

Ezek közül az első probléma kezelésére a szakirodalomban található javaslatok, amiket az irodalmi összefoglalóban (3.2.5 alfejezet) a teljesség igénye nélkül megemlítettem. Véleményem szerint a probléma megoldása egy célirányos, többéves kutatás tárgya lehetne. Ugyanakkor technikai szempontból azt is érdemes figyelembe venni, hogy a winchesterek esetén a jelenleg forgalomban levő megoldások is min. 30-40 % hibás bit kezelésével számolnak, így a probléma bizonyosan megoldható.

A második problémára az eddigi eredmények alapján (5.3 fejezet) az „elméleti” megoldás az, ha a CoPt réteget először hosszabb marási idővel (pl. 200 s) és lehetőleg nagyobb DC falpotenciállal (pl. $U_{DC}=1600\text{ V}$) mintázzuk, majd ezt követi a hőkezelés. Ekkor a mintázat tiszta (mágneses visszaporlódástól mentes) és egyenletes lesz, és az azt alkotó korongok széle távolabb kerül egymástól, így a mágneses csatolásuk is csökken. Az utolsó MFM (49. (b) ábra) is erre enged következtetni. Érdemes megemlíteni azt is, hogy a nanogömb-méret csökkenésével a mintázott mágneses rétegben a korongok közötti mágneses csatolás várhatóan gyengül (a megnövekedett felület-térfogat arány miatt), ami szintén az egyetlen doménból álló CoPt korongok („bitek”) kialakulását segíti!

Végül az utolsó, hőkezelési eljárást érintő probléma a legkisebb, véleményem szerint egy jól kivitelezett kísérletsorozattal megoldható.

Összességében az kijelenthető, hogy az általam létrehozott RF plazmamarásos nanomintázási technika egy ígéretes megoldás a rendezett (mágneses) nanomintázatok létrehozására viszonylag olcsó és gyors, ipari volumenre felskálázható módon.

Az 5.3 fejezetben ismertetett eredményeimre alapozva fogalmaztam meg a 4. és 5. tézispontjaimat, amelyek a 7. fejezetben találhatóak meg.

6. Összefoglalás

Az értekezésemben különféle vékonyrétegek nanomintázásával foglalkoztam. A nanomintázás az adott anyagban 2 vagy 3 dimenziós rendezett mintázat minél kisebb, de mindenképp μm alatti méretskálán történő kialakítását jelenti. Ilyen nanomintázatok a mikro- és nanotechnológiában (főként a félvezetőiparban) és alap kutatásban is széles körben használnak. A PhD munkám fő motivációja a mágneses adattárolók egyik fejlesztési irányából származik. Az adattárolókban a biteket megfelelő irányban felmágnesezett ún. domének tárolják, melyek elérték a (szobahőmérsékleten a) jelenlegi mágneses adattároló anyagok nyújtotta minimális méretet. A nagyobb bitsűrűség kisebb mágneses doménméretet igényelne, de ekkor a domének (bitek) közötti kölcsönhatás miatt a mágneses momentumok kiátlagolódnának, így az információ (a bitek) elvesznének. Ez a szuperparamágnesség. A probléma egyik megoldása, hogy a mágneses adattároló réteg nem folytonos, hanem rendezett (címezhető) és különálló szigetekből áll, és minden sziget egy mágneses domén (bit). Ekkor a bitek közötti nem-mágneses tartományok csökkentik a köztük levő kölcsönhatás erősségét. Vagyis nanomintázott adattároló rétegre van szükség.

Az ilyen, nanomintázott rétegek készítéséhez már rendelkezésre álló különféle módszereket ismertettem a 3. fejezetben, láttuk, hogy (mágneses) fém rétegekhez még nem áll rendelkezésre egyszerű, gyors, és viszonylag olcsó mintázási módszer. Így a fő célom az itt felsorolt kritériumoknak megfelelő nanomintázási technikák fejlesztése, létrehozása volt.

A 4. fejezetben bemutattam a PhD munkám során alkalmazott vékonyréteg-növesztési eljárásokat, vizsgálati és mérési módszereket. A legtöbbször elektronmikroszkópiai módszerekkel (Pásztázó- és Transzmissziós Elektronmikroszkópiával, 4.7 fejezet) végeztem a vizsgálataimat, de információt szereztem például pásztázó szondás (Atom-erő Mikroszkópia, 4.8 fejezet) és optikai (Spektroszkópiai Ellipszometria, 4.6 fejezet) mérésekkel is.

Részletesebb célkitűzéseimet a 2. fejezetben tárgyaltam, majd a kutatásom során elért eredményeket az 5. fejezetben fejtettem ki. Két nanomintázásra alkalmas módszert mutattam be, mindkettő önrendeződő szilika nanogömbök sablonját (Langmuir-Blodgett filmjét, 4.4 fejezet) képezi le a mintafelületre.

Az elsőként tárgyalt megoldást, az UV lézerpulzussal történő nanomintázást (5.1 fejezet) magas olvadáspontú, ellenálló AlO_x rétegen elsőként alkalmaztam, és sikerrel alakítottam ki nanomintázatot a különbözőképp létrehozott (DC magnetron –, és RF porlasztott) oxidokon. Az eltérő rétegleválasztási mód különböző (teljesen amorf AlO_x , illetve AlO_x mátrixban Al nanokristályokat tartalmazó) nanoszerkezetet eredményez. Ez utóbbi miatt a rétegeknek különbözők az optikai tulajdonságai is, ami eltérő mintázat kialakulásához vezetett.

A mintázatok létrehozásán felül azok kialakulásának módjára is magyarázatot adtam. Ezek a mechanizmusok a speciális anyagszerkezetek miatt némiképp eltérőek az irodalomban eddig tárgyaltaktól. Az elkészített AlO_x felületek akár maszkként is szolgálhatnak nanomintázott mágneses réteg előállításához, ez még legalább két lépés (marás és rétegleválasztás) beiktatását jelentené. Ez az eljárást körülményesebbé tenné, így megpróbáltam direkt módon, fém (Pt) vékonyréteg nanomintázására használni. Ám kiderült, hogy a rendelkezésre álló UV lézer pulzushossza (30 ns) túl hosszú, fémek nanomintázásához femtoszekundumos (fs) pulzus lenne szükséges.

Ezért tovább kerestem, és találtam is egy általánosan használható megoldást, amit RF plazmamarásos nanomintázásnak nevezek. Ennek az újszerű technikának a részletes bemutatását tartalmazza az 5.2 fejezet. Az eljárás a szilika nanogömbök LB-filmjének önrendeződött hexagonális struktúráját argonos (Ar) plazmamarás segítségével viszi át a mintafelületbe. Az Ar plazmamarás úgy valósul meg, hogy az LB filmmel borított mintafelületet egy RF porlasztóban target pozícióba tesszük, így gyakorlatilag az adott mintát fizikailag porlasztjuk az Ar^+ ionokkal.

Először polikristályos platina vékonyrétegen hoztam létre nanomintázatot a technikámmal, és megmutattam a mintázat kialakulását befolyásoló három fő paraméter hatását. Ezután további négy különféle anyagú felület megmintázásával demonstráltam, hogy a módszer sokoldalúan használható. Fém (Ti és Pt), félvezető (Si), és szigetelő (AlO_x , SiO_2) felületekben is sikerrel alakítottam ki rendezett nanomintázatot. A megmintázott anyagokat úgy

választottam meg, hogy látszik; a mintázási eljárásom anyagszerkezettől függetlenül működik. Ugyanis a fém rétegek polikristályosak, a Si egykristály, míg az oxidok teljesen amorfok.

Ezután az RF plazmamarással köbös (fcc) és tetragonálisan torzult (fct, $L1_0$) polikristályos CoPt vékonyrétegeket is nanomintáztam. Az $L1_0$ CoPt mágneses könnyűtengelye a réteg felületére merőleges, ez már egy adathordozó rétegeként is használható anyag. Utólagos hőkezeléssel megmintázott fcc rétegeket is átalakítottam $L1_0$ fázisba. Ezen anyagokon mágneses vizsgálatokat is végeztünk, a VSM mérések megerősítették, hogy a nanomintázott és hőkezelt CoPt rétegek ferromágnesesek, és könnyű tengelyük a felületre merőleges. Végül MFM-mel megvizsgáltam, hogy a mágneses CoPt rétegekben kialakult-e topográfiai mintázattal korreláló mágneses mintázat is. Az MFM eredmények szerint a mágneses mintázat ígéretebb a nanomintázás után hőkezelt rétegek esetén, de a korongok között mágneses csatolás van, így csak a korongok egy részére igaz, hogy különálló mágneses doménként viselkedik. Végül a nanomintázott mágneses CoPt rétegekkel elért eredmények alapján kitekintésként felvázoltam, hogy milyen további kísérletekkel, kutatásokkal lehetne eljutni egy ténylegesen mágnesesen szeparált bitmintázott mágneses adattároló réteghez.

Vagyis, fő célkitűzésemet sikerült megvalósítanom: megmutattam, hogy az RF plazmamarásos mintázási technikám alkalmas mágneses nanomintázat létrehozására. Tovább az esetleges jövőbeli fejlesztések során a nanogömbök méretcsökkentésével a mintázat jellemző mérete pár 10 nm -ig biztosan csökkenthető, és a módszer a működéséből adódóan – akár a meglévő ipari RF porlasztókkal – könnyedén felskálázható nagyvolumenű termelési méretekhez is.

7. Tézispontok

Az értekezésem alapján a következő tézispontokat állítom fel:

1. Amorf alumínium-oxid ($a\text{-AlO}_x$) vékonyrétegek felületi nanomintázását célzó kísérletekben sekély gödrökből álló hatszögesen rendezett mintázatot hoztam létre 300 nm -es szilika gömbök monorétegén át exponált egyetlen (248 nm hullámhosszú, 30 ns -os) UV-lézer impulzussal. A mintázatot alkotó gödrök $\sim 200\text{ nm}$ átmérőjűek, és $\sim 4\text{ nm}$ mélyek. Az $a\text{-AlO}_x$ rétegek feltárt szerkezetének és morfológiájának, valamint optikai tulajdonságainak ismeretében a mintázat kialakulási mechanizmusára is javaslatot tettem. Az amorf szigetelő oxidban a mintázat nagyrészt nem a lézerpulzusból elnyelt energia hővé alakulásával alakul ki, hanem az UV lézerpulzus elektromágneses lökéshulláma képes a töltések (elektronok) gerjesztésével az amorf anyagokban rendszerint jelenlevő ún. nanoüregeket (nanovoid) átrendezni ill. összeroppantani (bezárni). Ez lokális térfogatcsökkenéssel jár, ami létrehozza a sekély gödrökből álló mintázatot.

Vonatkozó publikáció: [S2], [S3], [S4]

2. Amorf alumínium-oxid mátrixba ágyazott alumínium nanokristályokat tartalmazó ($nc\text{-Al/AlO}_x$) vékonyrétegeket kezeltem 300 nm -es szilika gömbök monorétegén át egyetlen UV-lézer pulzussal. Ezzel hatszögesen rendezett, dudorokból, felfújtt hólyagokból és kráterekből álló mintázatot hoztam létre. A mintázatot alkotó képződmények tipikusan 200 nm átmérőjűek, és $20\text{-}30\text{ nm}$ magasak, ill. mélyek. Figyelembe véve az $nc\text{-Al/AlO}_x$ rétegek ellipszométerrel feltárt optikai tulajdonságait, kidolgoztam a dudor–felfújtt hólyag–kráter formációk „egyedfejlődési mechanizmusát”. Az Al nanokristályokat tartalmazó amorf szigetelő oxidban a mintázat-kialakulás a kb. $3x$ nagyobb abszorpció miatt a rétegben elnyelt energia hővé alakulásával történik. Az elnyelt energia elég arra, hogy a viszonylag alacsony olvadáspontú Al nanokristályokat megolvassza és elpárologtassa. Így az Al (és az esetleg felszabaduló O) gőznyomása kis buborékokat hoz létre, a megnövekedő térfogat pedig kiálló dudorokat. Nagyobb lokális lézerfluencia nagyobb gőznyomást okoz, így a kis buborékok felfújtt hólyaggá egyesülnek; végül elegendően nagy gőznyomásnál (lokális fluenciánál) a hólyagok „kidurrannak” és krátert hagynak maguk után.

Vonatkozó publikáció: [S3]

3. Újszerű nanomintázási módszert dolgoztam ki: a szilika gömbök (Langmuir-Blodgett) monorétegén keresztüli RF plazmamarást, ahol a rendezett monoréteg maszkként (sablonként) szolgál. A módszer általánosan alkalmazható az anyagok széles skálájának nanomintázására, és jelenleg ~ 100 nm-es szigetméretet, ill. periódust értem el vele, a rendelkezésemre álló 100 nm-es szilika gömbök használatával. A módszer ipari méretekben is alkalmazható lehet, akár a már meglévő ipari RF-porlasztók segítségével.

a. DC magnetron porlasztott Pt vékonyrétegek RF-plazmamarásos nanomintázásával megmutattam, hogy a DC falpotenciál növelésével a marási sebesség (mélység) nő, míg az Ar nyomásának 20 %-os csökkenése nincs hatással a marási sebességre.

Vonatkozó publikáció: [S9]

b. Különböző kristályszerkezetű és vezetési tulajdonságú anyagok (Pt, Ti, AlO_x , SiO_x , Si, CoPt, /TiN/) sikeres nanomintázásával demonstráltam, hogy a kidolgozott mintázási módszerem sokoldalúan alkalmazható egykristály, polikristályos, és amorf anyagokon is, függetlenül attól, hogy szigetelőről, félvezetőről, vagy fémről van-e szó.

Vonatkozó publikáció: [S9]

4. SEM, TEM és HREM módszerekkel bizonyítottam, hogy kompozit CoPt targetből DC magnetron porlasztással, a porlasztógázhoz nitrogént keverve 400 °C-on készült CoPt vékonyrétegeket megfelelően hőkezelve a rendezetlen fcc fázisból preferáltan a réteg felületére merőleges [001] orientációjú $L1_0$ fct fázis jön létre. A nitrogén beépítése és felszabadulása a hőkezeléskor ezt a [001] textúrált átalakulást segíti elő.

Vonatkozó publikáció: [S5], [S10]

5. Kompozit CoPt targetból DC magnetron porlasztással, a porlasztógázhoz nitrogént keverve 400 °C-on készült CoPt vékonyrétegeket nanomintáztam sikeresen az RF-plazmamarásos módszeremmel. Így hexagonálisan rendezett, ~100 nm átmérőjű elkülönült szigetekből álló mintázatú, a felületre merőleges könnyűtengelyű mágneses rétegeket állítottam elő.

a. Megmutattam, hogy a CoPt vékonyréteg RF-plazmamarásos nanomintázása és hőkezelése tetszőleges sorrendben kivitelezhető és a nagy koercivitású, felületre merőlegesen rendezett mágneses könnyűtengelyű állapothoz szükséges fcc-fct fázisátalakulás a sorrendtől függetlenül létrehozható. Kedvezőbb, ha a hőkezelés a nanomintázás után történik, mert akkor a végeredmény szennyeződés-mentes és simább (szabályosabb formájú) szigetekből álló mintázat lesz.

Vonatkozó publikáció: [S10]

b. Elektronmikroszkópos vizsgálatokkal és mágneses mérésekkel alátámasztottam, hogy a nanomintázott és hőkezelt CoPt réteg valóban a felületre merőleges könnyűtengelyű, topográfiaiilag elkülönült, ~100 nanométeres méretű korong alakú szigetekből áll. Ezek az RF plazmamarásos módszerrel mintázott rétegek a jövőben alkalmasak lehetnek az újgenerációs pontmintázott mágneses adathordozók (Bit Pattern Media) egy lehetséges megvalósítására.

Vonatkozó publikáció: [S10]

8. Publikációim

A publikációimat ebben a fejezetben, időrendben listázom, külön a többi irodalmi referenciától.

[S1] D. Kis, P. Kálmán, T. Keszthelyi és J. Szívós, „Internal-conversion process in superintense ultrashort x-ray pulses,” *Physical Review A*, 81, p. 013421, 2010.

[S2] J. Szívós, E. Gergely-Fülöp, M. Serényi és G. Sáfrán, „Microscopic Study of Nanostructured AlOx: UV Laser Patterning Via Self-Organized Nanospheres,” *Imaging & Microscopy*, 16 (2), pp. 18-21, 2014.

- [S3] J. Szívós, M. Serényi, E. Gergely-Fülöp, T. Lohner és G. Sáfrán, „Nanopattern formation in UV laser treated a-AlOx and nc-Al/AlOx layers,” *Vacuum*, 109, pp. 200-205, 2014.
- [S4] J. Szívós, M. Serényi, E. Gergely-Fülöp és G. Sáfrán, „Fabrication of Nanopatterns in a-AlOx Thin Films by a Single Laser Pulse,” *Materials Science Forum*, 812, pp. 259-264, 2015.
- [S5] H. An, J. Wang, J. Szívós, T. Harumoto, T. S. Sannomiya, S. Muraish, G. Sáfrán, Y. Nakamura és J. Shi, „Perpendicular coercivity enhancement of CoPt/TiN films by nitrogen incorporation during deposition,” *Journal of Applied Physics*, 118, pp. 203907 1-4, 2015.
- [S6] Á. K. Kiss, E. F. Rauch, B. Pécz, J. Szívós és J. L. Lábár, „A Tool for Local Thickness Determination and Grain Boundary Characterization by CTEM and HRTEM Techniques,” *Microscopy and Microanalysis*, 21, pp. 422-435, 2015.
- [S7] M. Serényi, T. Lohner, G. Sáfrán és J. Szívós, „Comparison in formation, optical properties and applicability of DC magnetron and RF sputtered aluminum oxide films,” *Vacuum*, 128, pp. 213-218, 2016.
- [S8] N. Oláh, Z. Fogarassy, A. Sulyok, J. Szívós, T. Csanádi és K. Balázsi, „Ceramic TiC/a:C protective nanocomposite coatings: Structure and composition versus mechanical properties and tribology,” *Ceramics International*, 42 (10), pp. 12215-12220, 2016.
- [S9] J. Szívós, M. Serényi, S. Pothorszky, A. Deák, G. Vértesy és G. Sáfrán, „A technique for nanopatterning diverse materials,” *Surface & Coatings Technology*, 313, p. 115–120, 2017.
- [S10] J. Szívós, M. Serényi, S. Pothorszky, A. Deák, Japán_kollégák és G. Sáfrán, „CoPt/TiN films nanopatterned by RF plasma etching towards dot-patterned magnetic media,” *beadás alatt*, kötet, p., 2017.

Ezekon a közleményeken kívül több évkönyv- és konferenciakötet-bejegyzést írtam, tartottam 10 magyar nyelvű konferencia-előadást, 3 nemzetközi konferencián poszterrel vettem

részt, és 2014-ben a négyévente megrendezett 18th International Microscopy Congress konferencián angol nyelvű előadást tartottam.

9. Köszönetnyilvánítás

Ezen PhD értekezés és a benne foglalt eredmények nem jöhettek volna létre a befogadó és kutatási feltételeket biztosító intézmény, a MTA EK Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Intézete (MFA), és annak vezetése nélkül.

Így köszönettel tartozom a lehetőségért az MTA EK MFA előző és jelenlegi igazgatójának, Bársony Istvánnak és Pécz Bélának, továbbá a Vékonyréteg-fizika Laboratórium (régbben Osztály) legutóbbi osztályvezetőinek, Lábár Jánosnak, Pécz Bélának ebben a minőségében is, és Balázs Katalinnak.

Köszönöm a közvetlen kutatási (kísérleti) munkában, és a beszámoló, publikációk írásakor nyújtott sok segítséget és diszkusziót a témavezetőmnek, Sáfrán Györgynek.

Köszönet illeti a Vékonyréteg-fizika osztály minden (kutató és nem-kutató) dolgozóját is, mert szakmai, technikai kérdésekkel mindig fordulhattam hozzájuk. Ez utóbbi segítőkészség egyébként elmondható az MFA más osztályain dolgozó kollégákról is.

A kutatásaim nem hozhattak volna eredményt a szerzőtársaim, Serényi Miklós, Pothorszky Szilárd, Deák András és korábban Gergely-Fülöp Eszter nélkül, az ő munkájukat is köszönöm. Továbbá köszönöm japán kollégáim (Tokyo Institute of Technology) hozzájárulását a CoPt rétegekkel kapcsolatos kutatási eredményekhez.

Köszönettel tartozom a TEM minták preparálásában nyújtott segítségért Fenyvesi-Jakab Andreának, Osváth Valériának és Szász Noéminek, az UV-lézerrel kapcsolatos szimulációkért Szabó Zoltánnak, és a SEM mérésekért Illés Leventének is.

Az osztály fiatalabb kutatóival és doktoranduszaival mindig tartalmas és jó hangulatú beszélgetések zajlottak, amik nem egyszer komoly szakmai szemléletformálást és problémamegoldást segítettek elő. Köszönet érte Cora Ildikónak, Dodony Erzsébetnek, Oláh Nikolettnek, Puskás Katalinnak, ifj. Radnóczy Györgynek.

Köszönöm a volt szobatársaimnak, Szerencsi Mariannának, Dobos Lászlónak, Harune Raschid Ben Zine-nek, akikkel mindig jó hangulatban telhetett a munkaidő. Külön köszönet illeti Fogarassy Zsoltot és Kiss Koppány Ákost, mert az egy szobában töltött éveket, a kölcsönös szakmai segítséget és a jó hangulatot igazán különleges atmoszférával fűszerezve ötvözték.

Hálával tartozom édesanyámnak, édesapámnak és a testvéremnek, mert segítettek eljutnom a doktori képzésig, és a doktorandusz éveim alatt is mindig minden támogatást megkaptam tőlük. Hálás vagyok a páromnak is, mert mindig mellettem volt és sosem hagyta, hogy szem elől tévesszem a célomat vagy elveszítsem a motivációm.

10. Hivatkozások

- [1] Elena Martines, Kris Seunarine, Hywel Morgan, Nikolaj Gadegaard, Chris D. W. Wilkinson, and Mathis O. Riehle, "Superhydrophobicity and Superhydrophilicity of Regular Nanopatterns," *Nano Letters*, vol. 5 (10), pp. 2097-2103, 2005.
- [2] Jan Renger, Stefan Grafström, and Lukas M. Eng, "Direct excitation of surface plasmon polaritons in nanopatterned metal surfaces and thin films," *Physical Review B*, vol. 76, p. 045431, 2007.
- [3] Francesco Priolo, Tom Gregorkiewicz, Matteo Galli, and Thomas F. Krauss, "Silicon nanostructures for photonics and photovoltaics," *Nature Nanotechnology*, vol. 9, pp. 19-32, 2014.
- [4] Sándor Takács, "Fotonikus kristályok - Új korszak küszöbén az optikai távközlés," *Híradástechnika*, vol. 2, pp. 8-12, 2005.
- [5] Vivian E. Ferry, Marc A. Verschuuren, M. Claire van Lare, Ruud E. I. Schropp, Harry A. Atwater, and Albert Polman, "Optimized Spatial Correlations for Broadband Light Trapping Nanopatterns in High Efficiency Ultrathin Film a-Si:H Solar Cells," *ACS Nano Letters*, vol. 11, pp. 4239–4245, 2011.
- [6] I. Prieto, B. Galiana, P. A. Postigo, C. Algora, L. J. Martínez, and I. Rey-Stolle, "Enhanced quantum efficiency of Ge solar cells by a two-dimensional photonic crystal nanostructured surface," *Applied Physics Letters*, vol. 94, p. 191102, 2009.

- [7] Albert Fert and Peter Grünberg. (2007) nobelprize.org. [Online].
http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2007/index.html
- [8] C. P. Bean and J. D. Livingston, "Superparamagnetism," *Journal of Applied Physics*, vol. 30, pp. S120-S129, 1959.
- [9] László Szunyogh, "Nanomágnesség," *Magyar Tudomány, az MTA folyóirata*, pp. 286-294, március 2014.
- [10] David E. Laughlin, Kumar Srinivasan, Mihaela Tanase, and Lisha Wang, "Crystallographic aspects of L10 magnetic materials," *Scripta Materialia*, vol. 53, pp. 383-388, 2005.
- [11] Robert E. Rottmayer, Sharat Batra, Dorothea Buechel, William A. Challener, Julius Hohlfeld, Yukiko Kubota, Lei Li, Bin Lu, Christophe Mihalcea, Keith Mountfield, Kalman Pelhos, Chubing Peng, Tim Rausch, Michael A. Seigler, Dieter Weller, and XiaoMin Yang, "Heat-Assisted Magnetic Recording," *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 42 (10), pp. 2417-2421, 2006.
- [12] Yao Wang and R. H. Victora, "Reader Design for Bit Patterned Media Recording at 10 Tb/in Density," *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 49 (10), pp. 5208-5212, 2013.
- [13] Joel K. W. Yang, Yunjie Chen, Tianli Huang, Huigao Duan, Naganivetha Thiyagarajah, Hui Kim Hui, Siang Huei Leong, and Vivian Ng, "Fabrication and characterization of bit-patterned media beyond 1.5 Tbit/in²," *Nanotechnology*, vol. 22, p. 385301, 2011.
- [14] H.-J. Münzer, M. Mosbacher, M. Bertsch, J. Zimmermann, P. Leiderer, and J. Boneberg, "Local field enhancement effects for nanostructuring of surfaces," *Journal of Microscopy*, vol. 202 (1), pp. 129-135, 2001.
- [15] G. N. Makarov, "Laser applications in nanotechnology: nanofabrication using laser ablation and laser nanolithography," *Physics-Uspekhi*, vol. 56 (7), pp. 643-682, 2013.
- [16] W. Guo, Z. B. Wang, L. Li, D. J. Whitehead, B. S. Luk'yanchuk, and Z. Liu, "Near-field laser parallel nanofabrication of arbitrary-shaped patterns," *Applied physics Letters*, vol. 90, pp. 243101 (1-3), 2007.
- [17] M. S. Brown and C. B. Arnold, "Fundamentals of Laser-Material Interaction and Application to Multiscale Surface Modification," in *Laser Precision Microfabrication*. Berlin, Németország: Springer Series in Materials Science, 2010, pp. 91-120.

- [18] Alongkorn Pimpin and Werayut Srituravanich, "Review on Micro- and Nanolithography Techniques and their Applications," *Engineering Journal*, vol. 16, pp. 37-55, 2012.
- [19] Gottlieb S. Oehrlein, "Reactive-Ion Etching," *Physics Today*, vol. 39, pp. 26-33, Oct. 1986.
- [20] James A. Bondur, "Dry process technology (reactive ion etching)," *Journal of Vacuum Science & Technology*, vol. 13, pp. 1023-1029, 1976.
- [21] Henri Jansen, Han Gardeniers, Meint de Boer, Miko Elwenspoek, and Jan Fluitman, "A survey on the reactive ion etching of silicon in microtechnology," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 6, pp. 14-28, 1996.
- [22] Matteo Altissimo, "E-beam lithography for micro-/nanofabrication," *Biomicrofluidics*, vol. 4, pp. 026503-1 - 026503-6, 2010.
- [23] Vitor R. Manfrinato, Lihua Zhang, Dong Su, Huigao Duan, Richard G. Hobbs, Eric A. Stach, and Karl K. Berggren, "Resolution Limits of Electron-Beam Lithography toward the Atomic Scale," *Nano Letters*, vol. 13 (4), pp. 1555–1558, 2013.
- [24] C. Vieu, F. Carcenac, A. Pepin, Y. Chen, M. Mejias, A. Lebib, L. Manin-Ferlazzo, L. Couraud, and H. Launois, "Electron beam lithography: resolution limits and applications," *Applied Surface Science*, vol. 164, pp. 111–117, 2000.
- [25] Willem F. van Dorp, Bob van Someren, Cornelis W. Hagen, Pieter Kruit, and Peter A. Crozier, "Approaching the Resolution Limit of Nanometer-Scale Electron Beam-Induced Deposition," *Nano Letters*, vol. 5 (7), pp. 1303-1307, 2005.
- [26] S. J. Randolph, J. D. Fowlkes, and P. D. Rack, "Focused, Nanoscale Electron-Beam-Induced Deposition and Etching," *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, vol. 31:3, pp. 55-89, 2006.
- [27] M. Hatzakis , "Electron Resists for Microcircuit and Mask Production," *Journal of The Electrochemical Society: Electrochemical Technology*, vol. 116 (7), pp. 1033-1037, 1969.
- [28] David B. Hall, Patrick Underhill, and John M. Torkelson, "Spin Coating of Thin and Ultrathin Polymer Films," *Polymer Engineering and Science*, vol. 38 (12), pp. 2039-2045, 1998.
- [29] W. L. Brown, T. Venkatesan, and A. Wagner, "Ion Beam Lithography," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, vol. 191, pp. 157-168, 1981.

- [30] Stephan Uhlemann, Maximilian Haider, Harald Rose, Bernd Kabius, and Knut Urban, "Electron microscopy image enhanced," *Nature*, vol. 392, no. 6678, pp. 768-769, 1998.
- [31] Erik Anderson and Weilun Chao. (2007) SPIE.org. [Online].
<http://spie.org/newsroom/0599-double-exposure-makes-dense-high-resolution-diffractive-optics>
- [32] Christie R. K. Marrian, Elizabeth A. Dobisz, and John A. Dagata, "Electron-beam lithography with the scanning tunneling microscope," *Journal of Vacuum Science & Technology B*, vol. 10, pp. 2877-2881, 1992.
- [33] Raith GmbH. (2016) Raith Nanofabrication. [Online].
<https://www.raith.com/products/voyager.html>
- [34] Steve Reyntjens and Robert Puers, "A review of focused ion beam applications in microsystem technology," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 11, pp. 287-300, 2001.
- [35] F. Watt, A. A. Bettioli, J. A. van Kan, E. J. Teo, and M. B. H. Breese, "Ion Beam Lithography and Nanofabrication: A Review," *International Journal of Nanoscience*, vol. 4 (3), pp. 269-286, 2005.
- [36] Gediminas Seniutinas, Armandas Balcytis, Yoshiaki Nishijima, Achim Nadzeyka, Sven Bauerdick, and Saulius Juodkazis, "Ion beam lithography with gold and silicon ions," *Applied Physics A*, vol. 122, pp. 383 (1-6), 2016.
- [37] Xiaoqing Shi, Philip Prewett, Ejaz Huq, Darren M. Bagnall, Alex P. G. Robinson, and Stuart A. Boden, "Helium ion beam lithography on fullerene molecular resists for sub-10 nm patterning," *Microelectronic Engineering*, vol. 155, pp. 74-78, 2016.
- [38] Emile van der Drift and Diederik J. Maas, "Helium Ion Lithography: Principles and Performance," in *Nanofabrication Techniques and Principles*. Bécs: Springer Vienna, 2012, pp. 93-116.
- [39] John Notte, Bill Ward, Nick Economou, Ray Hill, Randy Percival, Lou Farkas, and Shawn McVey, "An Introduction to the Helium Ion Microscope," *AIP Conference proceedings*, vol. 931, pp. 489-497, 2007.
- [40] Zeiss. (2016) Orion Nanofab. [Online].
<http://www.zeiss.com/microscopy/int/products/multiple-ion-beam/orion-nanofab-for-materials.html>

- [41] Claudia B. Ross, Li Sun, and Richard M. Crooks, "Scanning Probe Lithography. 1. Scanning Tunneling Microscope Induced Lithography of self-Assembled n-Alkanethiol Monolayer Resists," *Langmuir*, vol. 9, pp. 632-636, 1993.
- [42] Ricardo Garcia, Armin W. Knoll, and Elisa Riedo, "Advanced scanning probe lithography," *Nature Nanotechnology*, vol. 9, pp. 577-587, 2014.
- [43] Yongda Yan, Zhenjiang Hu, Xueshen Zhao, Tao Sun, Shen Dong, and Xiaodong Li, "Top-Down Nanomechanical Machining of Three-Dimensional Nanostructures by Atomic Force Microscopy," *Small*, vol. 6 (6), pp. 724-728, 2010.
- [44] H. J. Mamin and D. Rugar, "Thermomechanical writing with an atomic force microscope tip," *Applied Physics Letters*, vol. 61, pp. 1003-1005, 1992.
- [45] J. A. Dagata, J. Schneir, H. H. Harary, C. J. Evans, M. T. Postek, and J. Bennett, "Modification of hydrogen-passivated silicon by a scanning tunneling microscope," *Applied Physics Letters*, vol. 56, pp. 2001-2003, 1990.
- [46] Martin Fuechsle, Jill A. Miwa, Suddhasatta Mahapatra, Hoon Ryu, Sunhee Lee, Oliver Warschkow, Lloyd C. L. Hollenberg, Gerhard Klimeck, and Michelle Y. Simmons, "A single-atom transistor," *Nature Nanotechnology Letters*, vol. 7, pp. 242-246, 2012.
- [47] Levente Tapasztó, Gergely Dobrik, Philippe Lambin, and László P. Biró, "Tailoring the atomic structure of graphene nanoribbons by scanning tunnelling microscope lithography," *Nature Nanotechnology*, vol. 3, pp. 397-401, 2008.
- [48] Khalid Salaita, Yuhuang Wang, and Chad A. Mirkin, "Applications of dip-pen nanolithography," *Nature Nanotechnology*, vol. 2, pp. 145-155, 2007.
- [49] P. Vettiger, G. Cross, M. Despont, U. Drechsler, U. Dürig, B. Gotsmann, W. Häberle, M. A. Lantz, H. E. Rothuizen, R. Stutz, and G. K. Binnig, "The "millipede" - nanotechnology entering data storage," *IEEE Transactions on Nanotechnology*, vol. 1 (1), pp. 39-55, 2002.
- [50] R. Fabian Pease and Stephen Y. Chou, "Lithography and Other Patterning Techniques for Future Electronics," *Proceedings of the IEEE*, vol. 96 (2), pp. 248-270, 2008.
- [51] Frederic Su and Burn J. Lin. (1997) Microlithography: from contact printing to projection systems. [Online]. <http://spie.org/newsroom/microlithography-from-contact-printing-to-projection-systems?ArticleID=x22914>

- [52] S. Ramanathan. (2012) NPTEL e-learning. [Online].
<http://nptel.ac.in/courses/103106075/>
- [53] Byron D. Gates, Qiaobing Xu, Michael Stewart, Declan Ryan, Grant C. Willson, and George M. Whitesides, "New Approaches to Nanofabrication: Molding, Printing, and Other Techniques," *Chemical Reviews*, vol. 105, pp. 1171-1196, 2005.
- [54] Daniel P. Sanders, "Advances in Patterning Materials for 193 nm Immersion Lithography," *Chemical Reviews*, vol. 110, pp. 321-360, 2010.
- [55] L. W. Liebmann, S. M. Mansfield, A. K. Wong, M. A. Lavin, W. C. Leipold, and T. G. Dunham, "TCAD development for lithography resolution enhancement," *IBM J. RES. & DEV*, vol. 45 (5), pp. 651-665, 2001.
- [56] John Warlaumont , "X-ray lithography: On the path to manufacturing," *Journal of Vacuum Science & Technology B*, vol. 7, pp. 1634-1641, 1989.
- [57] Christian Wagner and Noreen Harned, "EUV lithography: Lithography gets extreme," *Nature Photonics*, vol. 4, pp. 24-26, 2010.
- [58] Anton Shilov. (2016, Mar.) <http://www.anandtech.com>. [Online].
<http://www.anandtech.com/show/10097/euv-lithography-makes-good-progress-still-not-ready-for-prime-time>
- [59] Younan Xia and George M. Whitesides, "Soft Lithography," *Annual Review of Materials Science*, vol. 28, pp. 153-184, 1998.
- [60] Amit Kumar and George M. Whitesides, "Features of gold having micrometer to centimeter dimensions can be formed through a combination of stamping with an elastomeric stamp and an alkanethiol "ink" followed by chemical etching," *Applied Physics Letters*, vol. 63 (14), pp. 2002-2004, 1993.
- [61] Amit Kumar, Hans A. Biebuyck, and George M. Whitesides, "Patterning Self-Assembled Monolayers: Applications in Materials Science," *Langmuir*, vol. 10, pp. 1498-1511, 1994.
- [62] Stephen Y. Chou, Peter R. Krauss, and Preston J. Renstrom, "Imprint Lithography with 25-Nanometer Resolution," *Science*, vol. 272, pp. 85-87, 1996.
- [63] Stephen Y. Chou and Peter R. Krauss, "Imprint Lithography with Sub-10 nm Feature Size and High Throughput," *Microelectronic Engineering*, vol. 35, pp. 237-240, 1997.

- [64] Jan Haisma, Martin Verheijen, Kees van den Heuvel, and Jan van den Berg, "Mold-assisted nanolithography: A process for reliable pattern replication," *Journal of Vacuum Science & Technology B*, vol. 14, pp. 4124-4128, 1996.
- [65] Matthew C. Traub, Whitney Longsine, and Van N. Truskett, "Advances in Nanoimprint Lithography," *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, vol. 7, pp. 583-604, 2016.
- [66] Shoso Shingubara , "Fabrication of nanomaterials using porous alumina templates," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 5, pp. 17-30, 2003.
- [67] F. Keller, M. S. Hunter, and D. L. Robinson, "Structural Features of Oxide Coatings on Aluminum'," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 100 (9), pp. 411-419, 1953.
- [68] Hideki Masuda and Kenji Fukuda, "Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina," *Science*, vol. 268, pp. 1466-1468, 1995.
- [69] Shunta Akiya, Tatsuya Kikuchi, Shungo Natsui, Norihito Sakaguchi, and Ryosuke O. Suzuki , "Self-ordered Porous Alumina Fabricated via Phosphonic Acid Anodizing," *Electrochimica Acta*, vol. 190, pp. 471-479, 2016.
- [70] G. M. Whitesides, J. P. Mathias, and C. T. Seto, "Molecular self-assembly and nanochemistry: a chemical strategy for the synthesis of nanostructures," *Science*, vol. 254 (5036), pp. 1312-1319, 1991.
- [71] Craig J. Hawker and Thomas P. Russell, "Block Copolymer Lithography: Merging "Bottom-Up" with "Top-Down" Processes," *MRS Bulletin*, vol. 30, pp. 952-966, 2005.
- [72] Miri Park, Christopher Harrison, Paul M. Chaikin, Richard A. Register, and Douglas H. Adamson, "Block Copolymer Lithography: Periodic Arrays of $\sim 10^{11}$ Holes in 1 Square Centimeter," *Science*, vol. 276, pp. 1401-1404, 1997.
- [73] M. A. Morris, "Directed self-assembly of block copolymers for nanocircuitry fabrication," *Microelectronic Engineering*, vol. 132, pp. 207-217, 2015.
- [74] Seung Hyun Kim, Matthew J. Misner, and Thomas P. Russell, "Solvent-Induced Ordering in Thin Film Diblock Copolymer/Homopolymer Mixtures," *Advanced Materials*, vol. 16, pp. 2119-2123, 2004.

- [75] Pierre Colson, Catherine Henrist, and Rudi Cloots, "Nanosphere Lithography: A Powerful Method for the Controlled Manufacturing of Nanomaterials," *Journal of Nanomaterials*, vol. vol. 2013, pp. 1-19, 2013.
- [76] U. Ch. Fischer and H. P. Zingsheim, "Submicroscopic pattern replication with visible light," *Journal of Vacuum Science & Technology*, vol. 19, pp. 881-885, 1981.
- [77] H. W. Deckman and J. H. Dunsmuir, "Natural lithography," *Applied Physics Letters*, vol. 41, pp. 377-379, 1982.
- [78] John C. Hulteen and Richard P. Van Duyne, "Nanosphere lithography: A materials general fabrication process for periodic particle array surfaces," *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 13, pp. 1553-1558, 1995.
- [79] Christy L. Haynes and Richard P. Van Duyne, "Nanosphere Lithography: A Versatile Nanofabrication Tool for Studies of Size-Dependent Nanoparticle Optics," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 105, pp. 5599-5611, 2001.
- [80] Alyson V. Whitney, Benjamin D. Myers, and Richard P. Van Duyne, "Sub-100 nm Triangular Nanopores Fabricated with the Reactive Ion Etching Variant of Nanosphere Lithography and Angle-Resolved Nanosphere Lithography," *Nano Letters*, vol. 4 (8), pp. 1507-1511, 2004.
- [81] Dae-Geun Choi, Hyung Kyun Yu, Se Gyu Jang, and Seung-Man Yang, "Colloidal Lithographic Nanopatterning via Reactive Ion Etching," *Journal of American Chemical Society*, vol. 126, pp. 7019-7025, 2004.
- [82] Peiwen Wu, Liangqiang Peng, Xinlin Tuo, Xiaogong Wang, and Jun Yuan, "Control of deposition channels in nanosphere templates for high-density nanodot array production," *Nanotechnology*, vol. 16, pp. 1693-1696, 2005.
- [83] C. L. Cheung, R. J. Nikolic, C. E. Reinhardt, and T. F. Wang, "Fabrication of nanopillars by nanosphere lithography," *Nanotechnology*, vol. 17, pp. 1339-1343, 2006.
- [84] Nancy H. Finkel, Brian G. Prevo, Orlin D. Velev, and Lin He, "Ordered Silicon Nanocavity Arrays in Surface-Assisted Desorption/Ionization Mass Spectrometry," *Analytical Chemistry*, vol. 77, pp. 1088-1095, 2005.
- [85] S. Lugomer, Z. Zolnai, A. L. Tóth, A. Deák, and N. Nagy, "Ar⁺ ion irradiation-induced reorganization of colloidal silica nanoparticles in Langmuir–Blodgett monolayers," *Thin Solid Films*, vol. 574, pp. 136–145, 2015.

- [86] E. Albert, P. Basa, A. Deák, A. Németh, Z. Osváth, G. Sáfrán, Z. Zolnai, Z. Hórvölgyi, and N. Nagy, "Introducing nanoscaled surface morphology and percolation barrier network into mesoporous silica coatings," *RSC Advances*, vol. 5, pp. 60041–60053, 2015.
- [87] D. G. Merkel, L. Bottyán, F. Tanczikó, Z. Zolnai, N. Nagy, G. Vértesy, J. Waizinger, and L. Bommer, "Magnetic patterning perpendicular anisotropy FePd alloy films by masked ion irradiation," *Journal of Applied Physics*, vol. 109, pp. 124302 (1-7), 2011.
- [88] Huaqing Li, Jeremy Low, Kolin S. Brown, and Nianqiang Wu, "Large-Area Well-Ordered Nanodot Array Pattern Fabricated With Self-Assembled Nanosphere Template," *IEEE Sensors Journal*, vol. 8 (6), pp. 880-884, 2008.
- [89] Alex Nemiroski, Mathieu Gonidec, Jerome M. Fox, Philip Jean-Remy, Evan Turnage, and George M. Whitesides, "Engineering Shadows to Fabricate Optical Metasurfaces," *ACS Nano*, vol. 8 (11), pp. 11061–11070, 2014.
- [90] Haibin Ni, Ming Wang, Hui Hao, and Jing Zhou, "Integration of tunable two-dimensional nanostructures on a chip by an improved nanosphere lithography method," *Nanotechnology*, vol. 27, pp. 225301 (1-13), 2016.
- [91] Xiaolu Huang, Daniel Ratchford, Pehr E. Pehrsson, and Junghoon Yeom, "Fabrication of metallic nanodisc hexagonal arrays using nanosphere lithography and two-step lift-off," *Nanotechnology*, vol. 27, pp. 395302 (1-8), 2016.
- [92] Y. Lu and S. C. Chen, "Nanopatterning of a silicon surface by near-field enhanced laser irradiation," *Nanotechnology*, vol. 14, pp. 505-508, 2003.
- [93] M. H. Hong, Z. B. Wang, B. S. Lukyanchuk, L. S. Tan, and T. C. Chong, "From Transparent Particle Light Enhancement to Laser Nanoimprinting," *Journal of Laser Micro/Nanoengineering*, vol. 1 (1), pp. 61-66, 2006.
- [94] Ashfaq Khan, Zengbo Wang, Mohammad A. Sheikh, David J. Whitehead, and Lin Li, "Parallel near-field optical micro/nanopatterning on curved surfaces by transported micro-particle lens arrays," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 43, pp. 305302 (1-6), 2010.
- [95] Brian G. Prevo, Daniel M. Kuncicky, and Orlin D. Velev, "Engineered deposition of coatings from nano- and micro-particles: A brief review of convective assembly at high volume fraction," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 311, pp. 2-10, 2007.

- [96] Petros I. Stavroulakis, N. Christou, and D. Bagnall, "Improved deposition of large scale ordered nanosphere monolayers via liquid surface self-assembly," *Materials Science and Engineering B*, vol. 165, pp. 186–189, 2009.
- [97] Y. Xia, Y. Yin, Y. Lu, and J. McLellan, "Template-Assisted Self-Assembly of Spherical Colloids into Complex and Controllable Structures," *Advanced Functional Materials*, vol. 13 (12), pp. 907–918, 2003.
- [98] Kosmas Ellinas, Athanasios Smyrnakis, Antonia Malainou, Angeliki Tserepi, and Evangelos Gogolides, "'Mesh-assisted' colloidal lithography and plasma etching: A route to large-area, uniform, ordered nano-pillar and nanopost fabrication on versatile substrates," *Microelectronic Engineering*, vol. 88 (8), pp. 2547–2551, 2011.
- [99] W. R. Grove, "On the Electro-Chemical Polarity of Gases," *Philosophical Transactions Royal Society London*, vol. 142, pp. 87-101, 1852.
- [10 Donald M. Mattox, *The Foundations of Vacuum Coating Technology*. Norwich, New York, USA: Noyes/William Andrew Publishing, 2003. [Online].
<http://www.svc.org/assets/file/HISTORYA.PDF>
- [10 Joseph S. Logan, "R.F. Diode Sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 188, pp. 307-321, 1990.
 1]
- [10 John A. Thornton, "Magnetron Sputtering: basic physics and application to cylindrical
 2] magnetrons," *Journal of Vacuum Science & Technology*, vol. 15 (2), pp. 171-177, 1978.
- [10 Florian J. Heiligtag and Markus Niederberger, "The fascinating world of nanoparticle
 3] research," *Materials Today*, vol. 16, pp. 262-271, 2013.
- [10 Philippe COLOMBAN and Gwénael GOUADEC, "The ideal ceramic-fibre/oxide-matrix
 4] composite: how to reconcile antagonist physical and chemical requirements?,"
Annales de Chimie Science des Matériaux, vol. 30/6, pp. 673-688, 2005.
- [10 Philippe Sciau, Claude Mirguet, Christian Roucau, Delhia Chabanne, and Max
 5] Schvoerer, "Double Nanoparticle Layer in a 12th Century Lustreware Decoration:
 Accident or Technological Mastery?," *Journal of Nano Research*, vol. 8, pp. 133-139,
 2009.
- [10 Ian Freestone, Nigel Meeks, Margaret Sax, and Catherine Higgitt, "The Lycurgus Cup —
 6] A Roman nanotechnology," *Gold Bulletin*, vol. 40 (4), pp. 270-277, 2007.

- [10 Peter P. Edwards and John Meurig Thomas, "Gold in a Metallic Divided State—From 7] Faraday to Present-Day Nanoscience," *Angewandte Chemie*, vol. 46 (29), pp. 5480–5486, 2007.
- [10 Ryan D. Tweney, Neil Berg, and Jeff Friedrich. Faraday's Gold - a catalog of his 1856 8] specimens. [Online]. <http://aveburybooks.com/faraday/catalog.html>
- [10 Brian L. Cushing, Vladimir L. Kolesnichenko, and Charles J. O'Connor, "Recent 9] Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles," *Chemical Reviews*, vol. 104, p. 3893–3946, 2004.
- [11 Werner Stöber and Arthur Fink, "Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in 0] the Micron Size Range," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 26, pp. 62-69, 1968.
- [11 Herbert Giesche, "Synthesis of Monodispersed Silica Powders I. Particle Properties and 1] Reaction Kinetics," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 14, pp. 189-204, 1994.
- [11 Herbert Giesche, "Synthesis of Monodispersed Silica Powders II. Controlled Growth 2] Reaction and Continuous Production Process," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 14, pp. 205-214, 1994.
- [11 András Deák, Erzsébet Hild, Attila Lajos Kovács, and Zoltán Hórvölgyi, "Contact angle 3] determination of nanoparticles: film balance and scanning angle reflectometry studies," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 9, pp. 6359–6370, 2007.
- [11 András Deák, B. Bancsi, Attila Lajos Tóth, Attila Lajos Kovács, and Zoltán Hórvölgyi, 4] "Complex Langmuir–Blodgett Films from Silica Nanoparticles: An Optical Spectroscopy Study," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 278, pp. 10-16, 2006.
- [11 Robert B. Heimann, *Plasma-Spray Coating: Principles and Applications.*: John Wiley & 5] Sons, 2008.
- [11 L. E. Scriven, "Physics and Applications of DIP Coating and Spin Coating," *MRS 6] Proceedings*, vol. 121, pp. 717-729, 1988.
- [11 Gareth Roberts, Ed., *Langmuir-Blodgett Films*. New York: Plenum Press, 1990. 7]

- [11 J. A. Zasadzinski, R. Viswanathan, L. Madsen, J. Garnaes, and D. K. Schwartz, 8] "Langmuir-Blodgett Films," *Science*, vol. 263, pp. 1726-1733, 1994.
- [11 Gregor Trefalt and Michal Borkovec. (2014) Laboratory of Colloid and Surface 9] Chemistry (LCSC), University of Geneva. [Online].
<http://www.colloid.ch/index.php?name=dlvo>
- [12 András Deák. (2007) BME MDA, a Műegyetem Digitális Archivuma. [Online].
 0] <https://repozitorium.omikk.bme.hu/bitstream/handle/10890/570/ertekezes.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- [12 N. G. Basov, V. A. Danilychev, Yu. M. Popov, and D. D. Khodkevich, "Laser operating in 1] the vacuum region of the spectrum by excitation of liquid xenon with an electron beam," *JETP Letters*, vol. 12, pp. 329-331, 1970.
- [12 K. Jain, C. G. Willson, and B. J. Lin, "Ultrafast deep UV Lithography with excimer 2] lasers," *IEEE Electron Device Letters*, vol. 3, no. 3, pp. 53-55, 1982.
- [12 K. Jain, *Excimer Laser Lithography*. Bellingham, WA (USA): SPIE Press, 1990.
 3]
- [12 Ralph Linsker, R. Srinivasan, James J. Wynne, and Daniel R. Alonso, "Far-Ultraviolet 4] Laser Ablation of Atherosclerotic Lesions," *Lasers in Surgery and Medicine*, vol. 4, pp. 201-206, 1984.
- [12 Stephen L. Trokel and R. Srinivasan, "Excimer Laser Surgery of the Cornea," *American 5] Journal of Ophthalmology*, vol. 96, no. 6, pp. 710-715, 1983.
- [12 Hiroyuki Fujiwara, *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*, 2nd ed.
 6] Chichester, Anglia: John Wiley & Sons, 2007.
- [12 J. A. Woollam Co. (2016, Dec.) What is ellipsometry? - J. A. Woollam Co. [Online].
 7] <https://www.jawoollam.com/resources/ellipsometry-tutorial/what-is-ellipsometry>
- [12 James N. Hilfiker, Corey L. Bungay, Ron A. Synowicki, Thomas E. Tiwald, Craig M. 8] Herzinger, Blaine Johs, Greg K. Pribi, and John A. Woollam, "Progress in spectroscopic ellipsometry: Applications from vacuum ultraviolet to infrared," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 21 (4), pp. 1103-1108, 2003.
- [12 Bálint Fodor and Péter Petrik. (2012) Spektroszkópiai Ellipszometria Laboratóriumi 9] jegyzet. [Online]. http://www.ellipsometry.hu/ellipszo_laborleiras-2012.pdf

- [13 János Lábár, *Analitikai elektronmikroszkópia*. Debrecen, Magyarország: KLTE, 1996.
0]
- [13 György Radnóczy, *A transzmissziós elektronmikroszkópia és elektrondiffrakció alapjai*.
1] Debrecen, Magyarország: KLTE, 1994.
- [13 M. Knoll and E. Ruska, "Das Elektronenmikroskop," *Zeitschrift für Physik*, vol. 78, no. 5,
2] pp. 318-339, 1932.
- [13 Ernst Ruska. (1986) "Ernst Ruska Autobiography". Nobel Foundation. [Online].
3] http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1986/ruska-bio.html
- [13 G. B. Airy. (1834, Nov.) Transactions of the Cambridge Philosophical Society,
4] Biodiversity Heritage Library. [Online].
<http://www.biodiversitylibrary.org/item/19829#page/6/mode/1up>
- [13 Rice University OpenStax. (2013, Sep.) [Online].
5] <http://cnx.org/contents/9ANhisjh@5/Limits-of-Resolution-The-Rayle>
- [13 György Mihály and István Kézsmárki. (2015, december) Fizipédia. [Online].
6] http://fizipedia.bme.hu/index.php/A_szilárdtestfizika_alapjai
- [13 János Lábár, "Electron Diffraction Based Analysis of Phase Fractions and Texture in
7] Nanocrystalline Thin Films, Part I: Principles," *Microscopy and Microanalysis*, vol. 14
(4), pp. 287-295, 2008.
- [13 János Lábár, "Electron Diffraction Based Analysis of Phase Fractions and Texture in
8] Nanocrystalline Thin Films, Part II: Implementation," *Microscopy and Microanalysis*,
vol. 15 (1), pp. 20-29, 2009.
- [13 János Lábár, "Electron Diffraction Based Analysis of Phase Fractions and Texture in
9] Nanocrystalline Thin Films, Part III: Application Examples," *Microscopy and
Microanalysis*, vol. 18 (3), pp. 406-420, 2012.
- [14 János Lábár, "Consistent indexing of a (set of) SAED pattern(s) with the
0] ProcessDiffraction program," *Ultramicroscopy*, vol. 103, pp. 237-249, 2005.
- [14 Árpád Barna, "Specimen Preparation for Transmission Electron Microscopy of
1] Materials," in *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 254*. Pittsburg, Pennsylvania, 1992, pp. 3-20.
- [14 Fizika Tszk., NyF. Anyagszerkezet vizsgálati módszerek jegyzet. (2013, Nov.) [Online].
2] http://fizikatsz.nyf.hu/jegyzetek/anyagszerk_vizsg_modszerek.pdf

- [14 V. K. Zworykin, J. Hillier, and R. L. Snyder, "A scanning electron microscope," *ASTM* 3] *Bull. No. 117*, pp. 15-23., 1942.
- [14 M. von Ardenne, "The scanning electron microscope: Theoretical fundamentals," 4] *Zeitschrift für Physik*, vol. 109 (9), pp. 553-572., 1938.
- [14 M. von Ardenne, "The scanning electron microscope: Practical construction," 5] *Zeitschrift für technische Physik*, vol. 19, pp. 407-416, 1938.
- [14 C. W. Oatley, "The early history of the scanning electron microscope," *Journal of* 6] *Applied Physics*, vol. 53 (2), no. R1-R13, 1981.
- [14 Bálint Szabó. (2015, May) Szerkezetvizsgálati módszerek a biofizikában, Pásztázó 7] szondás módszerek jegyzet. [Online].
<http://balintszabo.web.elte.hu/SzerkVizsgBiofiz/AFM.pdf>
- [14 G. Binnig, C. F. Quate, and Ch. Gerber, "Atomic Force Microscope," *Physical Review* 8] *Letters*, vol. 56 (9), pp. 930-933, 1986.
- [14 Hendrik Hölscher, André Schirmeisen, and Udo D. Schwarz, "Principles of atomic 9] friction: from sticking atoms to superlubric sliding," *Philosophical Transactions of The Royal Society A*, vol. 366, pp. 1383-1404, 2008.
- [15 D. Rugar, H. J. Mamin, P. Guethner, S. E. Lambert, J. E. Stern, I. McFadyen, and T. Yogi, 0] "Magnetic force microscopy: General principles and application to longitudinal recording media," *Journal of Applied Physics*, vol. 68, pp. 1170-1183, 1990.
- [15 Alexander Schwarz and Roland Wiesendanger, "Magnetic sensitive force microscopy," 1] *Nano Today*, vol. 3 (1-2), pp. 28-39, 2008.
- [15 Park AFM. (2016) Park Systems. [Online].
 2] [http://www.parkafm.com/images/spmmodes/magnetic/Magnetic-Force-Microscopy-\(MFM\).pdf](http://www.parkafm.com/images/spmmodes/magnetic/Magnetic-Force-Microscopy-(MFM).pdf)
- [15 A. Niazi, P. Poddar, and A. K. Rastogi, "A precision, low-cost vibrating sample 3] magnetometer," *Current Science*, vol. 79 (1), pp. 99-109, 2000.
- [15 István Mészáros, "Rezgőmintás magnetométeres mérések az anyagvizsgálatban," 4] *Anyagok Világa*, vol. 1 (1), pp. 3-12, 2007.
- [15 Ministry of Human Resource Development (MHRD). (2017, May) National Programme 5] on Technology Enhanced Learning. [Online]. <http://nptel.ac.in/courses/115103030/30>

- [15 Simon Foner, "Versatile and Sensitive Vibrating-Sample Magnetometer," *The Review of Scientific Instruments*, vol. 30 (7), pp. 548-557, 1959.
- [15 E. Bruno, S. Mirabella, F. Priolo, E. Napolitani, C. Bongiorno, and V. Raineri, "He 7] induced nanovoids for point-defect engineering in B-implanted crystalline Si," *Journal of Applied Physics*, vol. 101, pp. 023515 (1-8), 2007.
- [15 Priya David, "Synthesis and characterization of cobalt-platinum thin films," B.Tech, 8] Jawaharlal Nehru Technological University, Hyderabad, India, Thesis 2005.
- [15 J. C. Woolley, J. H. Phillips, and J. A. Clark. (2017, Mar.) Crystallography Open 9] Database. [Online]. <http://www.crystallography.net/cod/1525472.html?applet=jsmol>
- [16 H. J. Beattie and F. L. VerSnyder, "Microconstituents in high temperature alloys," 0] *Transactions of the American Society for Metals*, vol. 45, pp. 397-428, 1953.
- [16 Atomwork. (2017, Mar.) Inorganic Material Database. [Online].
1] http://crystdb.nims.go.jp/index_en.html
- [16 William D. Sproul and Robert Rothstein , "High Rate Reactively Sputtered TiN Coatings 2] on High Speed Steel Drills," *Thin Solid Films*, vol. 126, pp. 257-263, 1985.
- [16 Marc Wittmer, "Properties and microelectronic applications of thin films of refractory 3] metal nitrides," *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 3, pp. 1797-1803, 1985.