

SZAKMAI BESZÁMOLÓ

a

A nukleációs és növekedési mechanizmus vizsgálata kémiai gőzleválasztással előállított gyémántrétegekben korrózióvédelmet biztosító textúra kialakítása érdekében

c. OTKA T034397 projektről
2001 – 2004

1. A kutatás célja, a munkatervben vállalt kutatási program ismertetése.

Előzmények

A kémiai gőzleválasztással (CVD) történő gyémántsintézis gyakorlati megvalósítása [1] megnyitotta az utat a gyémánt különleges tulajdonságainak széleskörű alkalmazása előtt. A korai leválasztási technikák közös vonása a 10–100 mbar közötti nyomású C/H/(O) gázkeverékekkel [2] fűtőszál (HF) vagy plazmakisülés révén közölt energia, és a 650–950 °C között tartott hordozó. A különböző gyakorlati eljárások fejlődéséhez jelentősen hozzájárult az a kísérleti és elméleti kutatómunka, amely tisztázta a gázkeverékben létrejövő különböző reaktív gyökök és molekulák, illetve a szubsztrát felület közötti transzport folyamatok és reakciók elméletét (összefoglalva ld. pl. [3]), valamint a felületi diffúziós, beépülési és növekedési mechanizmusokat (összefoglalva ld. pl. [4,5]). Bár a leválasztás sebességét és a keletkező réteg minőségét nagyon sok faktor befolyásolja, a bevezetett szénhidrogéntől (legtöbbször CH₄ vagy C₂H₂) függetlenül mindig hasonló gázösszetétel alakul ki, amelyben a korai mérések és elméleti modellek szerint a CH₃ és a C₂H₂ dominál. A növekedési modellek túlnyomó többsége is kizárólag ezekre alapul.

A legjobb minőségű gyémántrétegeket 0.1–1% közötti szénhidrogéntartalmú, 10-30 mbar nyomású keverékben, 2.45 GHz-es mikrohullámú (MW) generátorból 1–1.5 kW teljesítmény betáplálásával keltett plazma segítségével, szilícium vagy molibdén hordozóra, 0.1–1 μm/h sebességgel lehetett leválasztani. A technológia optimalizálása a 90-es évek közepétől ipari keretek között folytatódott, és ennek fő eredménye a nagyobb nyomástartományban (100–200 mbar), emelt (~4%) szénhidrogén tartalom mellett, 3-6 kW MW teljesítmény segítségével elért gyors, 1-10 μm/h [6] (egyes sajtójelentések szerint akár 50 μm/h) sebességű növekedés. Érdekes megjegyezni, hogy a növekedési sebesség sem a nyomással, sem a betáplált szénhidrogénarányal nem lineárisan nő, hanem telítésbe megy [7]. Ez arra utal, hogy a nagyobb növekedési sebesség a gázösszetételben bekövetkező eloszláseltolódás következménye is lehet. Ebből a szempontból figyelemre méltó, hogy *ebben a nagyobb nyomástartományban nem érvényesek a korábbi, 10-30 mbar-on való növesztésre kidolgozott növekedési modellek alapfeltevései* [3], és az összetétel vonatkozásában csak optikai emissziós spektroszkópiai (OES) információ áll rendelkezésre, amellyel csak a CH és C₂ molekulák detektálhatók. Utóbbiakból megállapítható, hogy míg a CH/C₂ arány 0.5% metán bevezetése mellett kb. 1, addig 4% metán esetén már csak kb. 0.1 [7]. OES és QMS (kvadrupól-tömegspektrométeres) mérések összehasonlítása alapján úgy tűnik [8], hogy a C₂ arány 1:1 korrelációt mutat a C₂H₂ aránnyal, vagyis ez az eltolódás jelentheti az egy- ill. két szénatomot tartalmazó specieszek aránya közötti eltolódást. A nagyobb nyomáson érvényes gázösszetétel ismerete nemcsak a technológia további, tudásalapú optimalizálásához, de a gyémántsintézis mechanizmusának jobb megértéséhez is hozzájárulhatna.

A felületközeleli gázösszetételről a reaktív gyökökre is kiterjedő részletes információt csak in-situ, on-line tömegspektrometriai mérések szolgáltatnak. Lényegében minden eddigi növe-

kedési elmélet sarkkövei azok a 20 mbar körüli nyomáson végzett összetételmérések, amiket a W.L. Hsu által kifejlesztett [9], posztionizációval működő molekulásugár-tömegspektrométerrel (MBMS) végeztek fűtőszálas [10,11,12,13], illetve MW plazma CVD körülmények között [14,15]. Az amerikai Sandia National Laboratory-ban megépített eredeti MBMS-en kívül (utolsó publikáció 1995) hasonló berendezés csak a Bristoli Egyetemen (UK) készült (utolsó publikáció 1999). Mindkét berendezésben a valószínű gyökök közül csak CH_3 jelenlétét tudták detektálni, holott az OES mérések mellett későbbi kémiai ionizációs QMS mérések [16] is arra utalnak, hogy más gyökök is előfordulnak. Az MBMS berendezésben a mintavétel egy nagysebességű molekulásugár révén történt, a mintába és a mintatartóba vágott résen keresztül, három fokozatú elszívás segítségével. A hasznos jel elválasztását a háttértől impulzus üzemi mérési eljárással végezték, egy mechanikus chopper segítségével. A beérkező semleges részecskéket egy kereszt sugaras elektronágyú ionizálta, mielőtt a kvadrupól tömegspektrométerbe jutottak. Ennek a berendezésnek a nagyobb nyomástartományokra való felskálázhatósága erősen kérdéses. Megjegyzendő, hogy az alkalmazott 300 μm -es átmérőjű rés még 20-30 mbar esetén sem biztosított effúzív áramlást, és így a mintában lévő gyökök még mérés előtt rekombinálódhattak. (Valószínűleg ezért nem detektáltak a CH_3 -on kívül mást.)

Miközben az alap kutatás és az ipari fejlesztés kölcsönhatásának következtében folyamatosan javuló növesztési sebességek eredményeként a CVD gyémántrétegek piacra kerültek mechanikai és optikai alkalmazásokban, a lassú fejlődés a textúra kontrolljának vonatkozásában erősen fékezte a hőelvezetési és korrózióvédelmi alkalmazásokat, és az egykristályos heteroepitaxia megoldatlansága (az n -típusú adalékolásával együtt) majdnem teljesen leállította a leglukratívabb terület,* az elektronikai alkalmazásokra irányuló kutatást. A textúra szabályozhatósága – ideértve az egykristályos heteroepitaxiát is – nagymértékben a nukleáció szabályozhatóságában rejlik. A gazdaságos növesztés alapfeltétele a nagy nukleációsűrűség, amit ellenőrizhető módon legjobban az ún. bias-enhanced-nucleation (BEN) módszer, azaz a hordozóra kapcsolt kb. 200 V negatív előfeszítés biztosít.¹⁷ A BEN lehetséges mechanizmusát illetően kétféle elképzelés alakult ki, a plazmából a felületre érkező ionok előfeszítés hatására nyert energiájára vonatkozó feltételezésektől függően. Az egyik szerint ez az energia 1-10 eV nagyságrendű, és hatása a felületre adszorbeált atomok mozgékonyságának növelése [18]. A másik, ún. szubplantációs modell [19] szerint az ionok energiája 10-100 eV nagyságú, és a kezdetben leváló amorf szénrétegbe behatolva, a megnövekvő lokális feszültség révén a szénatomok konfigurációjának sp^2 -ből sp^3 -ra való változtatásával hoz létre gyémánt magokat [20,21]. Az ionenergiák nukleációs paramétereiktől való függésének ismerete a textúra kontrollja szempontjából is fontos, mert a gyémánt atomok kimozdítási küszöbenergiája kb. 80 eV, efelett tehát a kialakuló gyémántmagokon másodlagos nukleáció várható. Az egyes ionfajták relatív gyakorisága ismeretének viszont a nukleációs folyamat modellezhetősége érdekében van jelentősége.

A BME Atomfizika Tanszék Felületfizikai Laboratóriumában (BME-AFT) 1994-ben (ittthon elsőként) építettünk egy MW plazmával működő CVD berendezést, jó minőségű, tiszta gyémántrétegek előállítására, és 1998-ra kifejlesztettünk egy ún. ionsugár tömegspektrométert (IBMS) ami alkalmas a plazma hordozófelület-közeli ionösszetételének és az ionok energiaeloszlásának in situ, on line mérésére BEN körülmények között [22]. Az IBMS máig egyedülálló berendezés a világon, amelynek első alkalmazásaként sikerült igazolnunk, hogy

* A magas hőmérsékletű, nagy teljesítményű, nagyfrekvenciás és nagysebességű analóg mikroelektronikai eszközöket minősítő Keyes index 10^4 -szer, a nagysebességű logikai áramkörökre vonatkozó Johnson-index kb. 50-szer jobb gyémántra, mint szilíciumra [P. Soukiassian, V. Derycke, F. Semond, V. Yu. Aristov, Microelectronics Journal **36**, 969 (2005)].

az ionenergiák ténylegesen megfelelnek a szubplantációs modellben alkalmazott feltételezésnek [23]. Méréseink szerint az első gyémántmagok megjelenésével megnövő elektronemisszió keltette másodlagos DC plazma az ionenergiák jelentős megnövekedéséhez, és így – másodlagos nukleáció révén – a szubsztráttól származó orientációs-információ elvesztéséhez vezet [24].

Az egykristályos heteroepitaxia irányába mutató eddigi legsikeresebb kísérletek a gyémánthoz képest nagyon kis rácsállandó különbséget mutató egykristályos irídium bufferrétegen történtek [25,26,27]. Az ebben használt, empirikusan megállapított BEN paraméterek jelentősen eltértek azoktól, amik Si hordozó esetén optimálisnak bizonyultak. Feltételezhető, hogy az irídiumon történő nukleáció optimalizálásával a heteroepitaxiás gyémántréteg minősége is tovább javítható. Megjegyzendő, hogy általában a BEN fémhordozókon való alkalmazásáról nagyon kevés adat áll rendelkezésre. Tekintve, hogy a felületi reakciók szubsztrátfüggőek, és ez befolyásolhatja a felületközeli gázréteg összetételét, annak, valamint az egyes ionfajták energiájának kimérése fontos információt szolgáltathat.

Célkitűzések

Pályázatunk az IBMS fejlesztésére és további alkalmazására irányult a CVD gyémántsztézés elméletéhez és gyakorlatához való hozzájárulás érdekében.

1. Elsődleges (bár meglehetősen kockázatos) célunk az volt, hogy az IBMS-t alkalmassá tegyük, a nukleáció mellett, a növesztés közbeni gázösszetétel kimérésére is, hogy azután meghatározhassuk a különféle aktív molekulák és gyökök emelt nyomású (100 mbar körüli) leválasztás esetén érvényes arányát. Az IBMS eredetileg a nukleációs szakasz ionösszetételének vizsgálatára készült, amikor a viszonylag alacsony ionizáltsági fokú plazmából az ionokat az alkalmazott előfeszítés hajtja a hordozófelület és az abba preparált mintavételező nyílás felé. Ez nem tette szükségessé, a bonyolult működési feltételek pedig lehetővé, hogy az IBMS-t a beérkező semleges részek utólagos ionizálására szolgáló (un. cross beam) elektronágyúval szereljük fel. Elvben az egyes szénhidrogén molekulák és gyökök ionizáltsági foka adott plazmakörülmények között eltérő lehet, tehát az ionösszetétel nem feltétlenül tükrözi a plazma hordozófelület közeli tényleges összetételét. Az sem szükségszerű, hogy a körülmények (pl. metán/hirdogén arány) változásával az ionösszetétel változása monoton kövesse a tényleges összetétel változását. Ugyanakkor korábbi méréseink [23] mégis erre utáltak: az IBMS-sel mérhető ioneloszlás függése a bevezetett CH₄ arányától a 25 mbar körüli tartományban jól követte a (pozstionizációval működő) MBMS mérés [15] eredményeit. Az azonos körülmények között végzett MBMS és IBMS mérések hasonlósága adott reményt arra, hogy utóbbi segítségével is kaphatunk a tényleges plazmaösszetételre, vagy legalább annak metánarány függésére vonatkozó információt, és a kisnyomású MBMS méréseket referenciaként használva a magasabb nyomású (100 mbar körüli) növesztés körülményei között végzett IBMS mérés kalibrálásával meghatározható lesz, mennyiben tér el az összetétel az alacsonyabb (25 mbar) nyomáson érvényesektől.

2. A növesztés IBMS vizsgálata mellett a nukleációt is tovább kívántuk tanulmányozni. Itt három feladatot kívántunk megoldani.

2.a. Első, közvetlen alkalmazásra irányuló célkitűzésünk azon az elképzelésen alapult, hogy az ionenergiák IBMS-sel történő folyamatos mérése módot ad azok visszaszabályozására az előfeszítés megfelelő változtatásával, és így lehetővé teszi a másodlagos magképződés akadályozását vagy elősegítését: magyarán a kialakuló szemcseméreték ill. a

textúra kontrollját. Ennek a feladatnak különös jelentősége volt az MTA-MFA-val közös, párhuzamosan futó OTKA-T034821 projektünk szempontjából, amely korrozioálló gyémántbevonattal rendelkező, mikromegmunkált szilícium-alapú gázáramlásmérő szenzorok kifejlesztésére irányult. Az a projekt kisméretű, komplex felületek bevonását igényelte. Korábban az MW-plazma CVD eljárást szinte kizárólag sík felületekre való leválasztásra használták, míg komplex, makroszkópikus felületek bevonására több fűtőszálas HF-CVD-t alkalmaztak.

2.b. Második, a gyémántszelekció mechanizmusára irányuló célkitűzésünk azzal az irodalomban irőről időre felbukkanó, a saját tapasztalataink által is megerősített megfigyeléssel állt kapcsolatban, hogy a nukleációsűrűség gyenge függést mutat a szubsztrát hőmérsékletétől. Ez természetesen összefügghet a felületen lejároló folyamatok sebességével, de a változó hőmérsékleteken a szubsztrát felett beálló eltérő kvázi-stacionárius gázösszetételből érkező ionok változó energiaeloszlásával is. Ezért célul tűztük ki a szubsztráthőmérséklet és a nukleáció során mérhető ionenergiák közötti összefüggés vizsgálatát.

2.c. Végül pedig azt terveztük, hogy vizsgálni fogjuk a BEN paraméterek változtatásának hatását fém-hordozókon való nukleáció esetén. Itt elsődlegesen az Ir-on alkalmazott BEN esetén az ionenergiák eloszlásának IBMS-sel való kimérését, és ennek alapján a nukleáció optimalizálását kívántuk végrehajtani. Emellett azonban – különös tekintettel pályázati partnerünk, a szubsztrátpreparációban ill. a textúra- és morfológiai vizsgálatokban segítségnyújtó MTA Kémiai Kutatóközpont (MTA-KKK) távlati kutatási érdekeire a korrózió terén – ugyancsak terveztük Cu és Ni felületén a gyémántszelekcióhoz szükséges BEN paraméterek meghatározását.

Kutatási terv

A projekt munkaterv az alábbi ütemezést tartalmazta:

1. év

- *Az előfeszítés dinamikus vissz szabályozásának vizsgálata Si hordozón (BME-AFT).*
- *A szubsztráthőmérséklet és a nukleáció összefüggésének vizsgálata (BME-AFT).*
- *Textúra és morfológia vizsgálatok (MTA-KKK).*

2. év*

- *A 3 kW-os generátor megvásárlása, a reaktor felskálázása (BME-AFT).*
- *Nukleációs vizsgálatok fém szubsztrátokon (BME-AFT).*
- *Textúra és morfológia vizsgálatok (MTA-KKK).*

3. év*

- *Az IBMS beüzemelése és kalibrációja a nagyobb nyomástartományra (BME-AFT).*
- *Tűlyukmentes gyémántrétegek előállítása Cu hordozón (BME-AFT).*
- *Korróziós vizsgálatok (MTA-KKK).*

4. év

- *A plazmaösszetétel kimérése a nagy nyomástartományban különböző paraméterek mellett (BME-AFT).*
- *Tűlyukmentes gyémántrétegek előállítása Ni hordozón (BME-AFT).*
- *Korróziós vizsgálatok (MTA-KKK).*

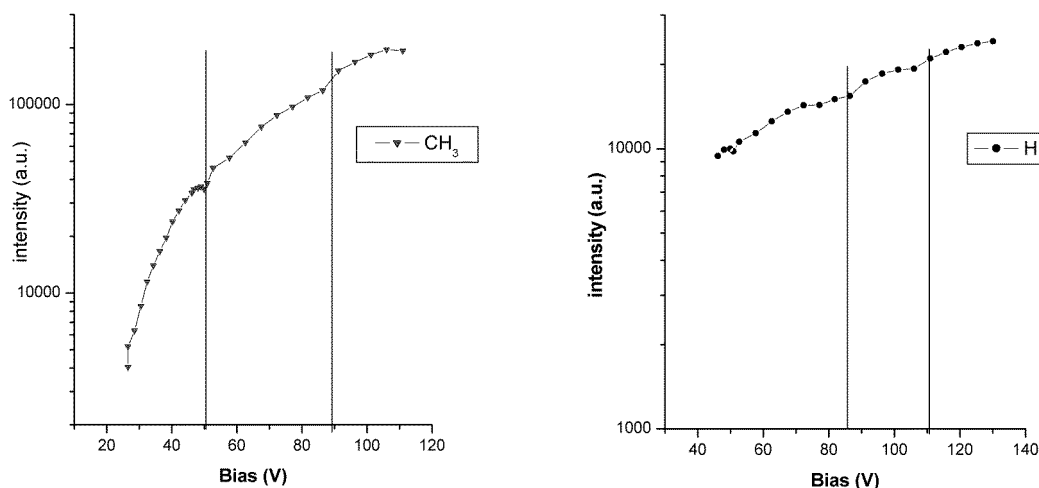
* A munkaterv megfogalmazásakor, a megítélt költségvetés ismeretében előre jeleztük, hogy a nagyobb nyomáson történő leválasztáshoz szükséges beruházások közül a generátort csak a

második évben, a nagyobb nyomás melletti IBMS méréshez szükséges plusz turbószivattyút pedig további források megszerzése függvényében tudjuk elvégezni.

2. A tárgykörben kidolgozott elméletek, módszerek, eljárások.

A) Plazmaösszetétel meghatározása *in situ* ionizációs tömegspektrometriával

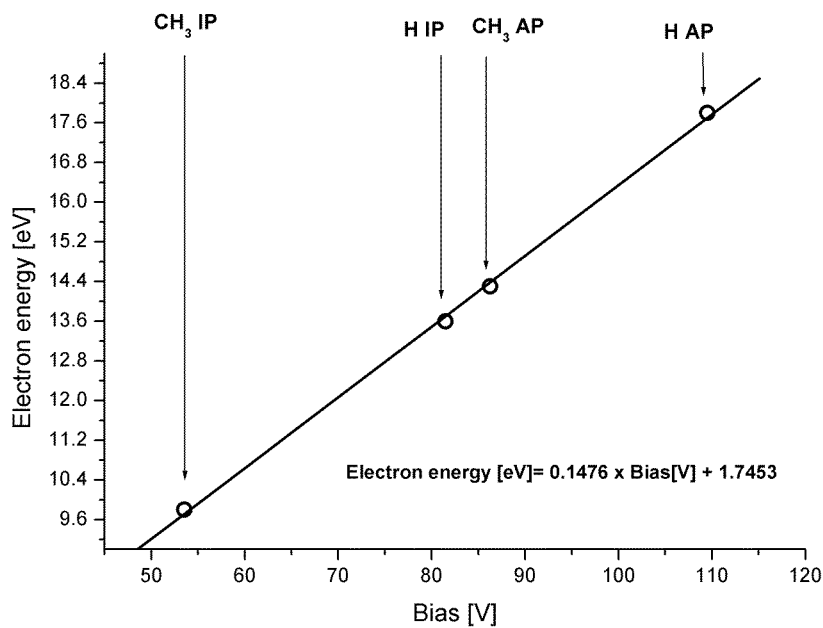
A projekt során elvileg új eljárást fedeztünk fel az MW-CVD rétegleválasztás közben a hordozófelület-közeli gázösszetétel *in situ*, *online* tömegspektrometriás mérésére, amellyel minden eddigi eljárásnál alkalmasabb arra, hogy a metastabil gyökök részarányát is pontosan meghatározza. Mint említettük, az előfeszítéses nukleáció közben IBMS-sel mért ionösszetétel metánarány függése a CH_4/H_2 gázkeverékben jelentős hasonlóságot mutatott az MBMS-ben a semleges részecskék posztionizációval mért összetételének változásával. Az IBMS-sel mért relatív ionösszetételnek a hordozóra kapcsolt negatív feszültségtől való függésére kapott eredményünk arra utalt, hogy az összefügg a részecskék ionizációs energiáinak egymáshoz képesti viszonyával. Ezt azzal értelmeztük, hogy az előfeszítés nem csak ionokat gyorsít a hordozófelület felé, hanem elektronokat is az ellenkező irányba, és a gyorsított elektronok a felületközeli részecskéket ütközés révén ionizálják (akárcsak a posztionizációra használt elektronsugár az MBMS-ben). Kimérve az ionhozamok feszültségfüggését (CH_3 -ra és H atomokra ld. 1. ábra), a küszöbionizációs technikával történő QMS mérésekből jól ismert görbéket kaptunk. Esetünkben az intenzitás alacsony feszültségeknél sem nulla, mert a plazmában eleve is jelen van minden részecske ionja, de a feszültség növelésével két ugrás figyelhető meg: előbb a semleges részecskék ütközéses ionizációjakor (amikor az elektronok átlagenergiája eléri az ionizációs potenciált), majd a nagyobb molekulából ütközéses disszociáció révén való iontermelés következtében (amikor az átlagenergia eléri az ún. megjelenési potenciált).



1.ábra A mért CH_3^+ és H^+ fluxus a negatív előfeszítés függvényében

Az ugrások nem olyan élesek, mint az ultranagyvákuumban történő posztionizáció esetén (hiszen az „alkalmazott” elektronenergiának a kisnyomású térben szélesebb eloszlása van), de egyértelműen azonosíthatók. Az egyes molekulák és gyökök ionizációs (IP) és megjelenési (AP) potenciáljai ismertek [28], és az intenzitásugrásokhoz tartozó feszültségek függvényében megjelenítve (2. ábra) az elektron-energia és a feszültség között lineáris kalibrációs görbét adnak, amire más részecskék adatai is jól illenek. A kalibrációs görbe segítségével min-

den részecske esetén beállítható egy olyan feszültség, amely mellett a részecskék ütközéses ionizációja biztosított, de ütközéses disszociációval való termelésük még nem következik be. Ez lehetőséget ad a felületközeli reális plazmaösszetétel teljes (semleges részecskéket is magában foglaló) kimérésére. Az IBMS sajátosságai biztosítják, hogy a gyököket is detektálni tudjuk. Ez a „*in situ* ionizációs QMS összetételmeghatározási módszer”, akár 100 mbar nyomás esetén is alkalmazható, és – mivel egyaránt működik tiszta és gyémántbevonatú Si felület esetén, így valószínűleg többféle hordozónál is használható. Tudomásunk szerint nincs más olyan tömegspektrometriás módszer, amellyel a jelenlevő összes, erősen reaktív gyök is kimutatható. Az eljárást a *Diamond & Rel. Mater.* folyóiratban publikáltuk [29].



2. Ábra. Korreláció a CH₃ és a H ismert IP ill. AP értékei és azon feszültségek között, ahol az ugrások megjelennek az 1. Ábrán.

B) Az emelt nyomású gyémántsztés know-how-jának kidolgozása és az IBMS berendezés továbbfejlesztése ilyen körülmények között végzendő összetételmérések érdekében.

Természetesen az emelt nyomású növesztés közben történő mérés kivitelezéséhez szükség volt egyrészt a reaktor felskálázására, és az irodalomból ismert paramétermezőben a mi reaktorunkra érvényes know how kikísérletezésére, valamint az IBMS berendezésen – több lépésben végrehajtott – jelentős műszaki fejlesztésre. Az alábbiakban röviden ezeket foglaljuk össze.

B.1. Az IBMS fejlesztése

Az IBMS rendkívül komplex követelményeknek kell eleget tennie ahhoz, hogy mind a BEN folyamat, mind a növesztés *on-line* vizsgálható legyen. A mérést egy kvadrupol tömegspektrométer és a hozzá csatolt energia analízátor végzi UHV környezetben, a mikrohullámmal gerjesztett kinyomású plazmatérből a felfűtött és elektromosan előfeszített mintába pre-

parált kb. 10 μm -es nyíláson keresztül véve mintát. A termikus és elektromos zavarforrások nagy száma miatt az eredeti konstrukcióban a tömegspektrométer tömegskálája nem volt kellően stabil, így azt lényegében minden egyes mérési pontban kalibrálni kellett. Ez nagyon lassúvá tette a mérést a BEN időtartamához viszonyítva. A növekedés közbeni emelt nyomású mérések további három jelentős műszaki problémát vetettek fel. Először is a plazmába táplált nagyobb mikrohullámú teljesítmény nagyobb hőterhelést jelent a mintatartónak és az előfeszítő elektródának. Emiatt a mintatartót hűteni kell, hogy a 750-900 °C hőmérséklettratományon belül maradjon. (A mintafűtés lehetőségét továbbra is meg kellett tartani a kisnyomású növesztési és nukleációs vizsgálatokhoz, de a hőmérséklet PID elvű finommszabályozásához az emelt nyomású mérések esetén is szükséges.) Másodsor, a növesztés közbeni mérésnél alkalmazott kisebb előfeszítés miatt kisebb az analitikai kamrába jutó ionhozam, így a mérés érzékenységén javítani kell. Harmadsor, a reaktorkamra nagyobb nyomása mellett fenn kell tartani az UHV körülményeket az analitikai kamrában. Ezért a következő technikai feladatokat kellett megoldani:

- a mintatartó és az előfeszítő elektróda hűtésének megoldása,
- az ionoptika áttervezése az egyszerűsítés és a melegedéstől való megóvás érdekében,
- a kvadrupol tömegspektrométer (QMS) pozicionálásának megoldása (korábban ezt a feladatot is az ionoptika végezte), valamint burkolatának elektromos függetlenítése ("elemelése") a kamra földelt falától,
- az analitikai kamra vákuumának javítása.

A CVD vákumkamrára egy speciális flans készült amelyen keresztül vizet lehet bevezetni, a mintatartó köré pedig egy hűtő elem készült. Az átáramló víz kb. 100-150 °C-kal csökkenti a mintatartó hőmérsékletét. Ahhoz, hogy a hűtő elem számára elég hely legyen a mintafűtést is átterveztük. Átterveztük és vastagabb anyagból legyártottunk egy új előfeszítő elektródát, amely így jobban el tudja vezetni a plazma felőli oldalt érő hőt, továbbá állítható a magassága is. Az elektromos szigeteléseket új kvarcgyűrűre cseréltük.

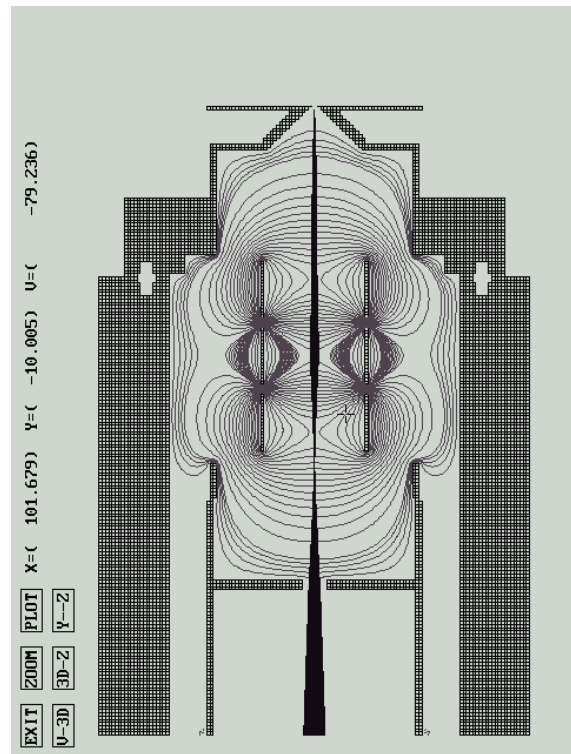
Az ionoptika átépítésénél az elsődleges szempont az volt, hogy egyrészt megóvjuk a melegedéstől másrészt egyszerűsítsük, mivel a QMS pozicionálásának megoldásával nem lesz szükség az ionnyaláb x-y eltérítésére. Ennek érdekében három egymástól függetlenül szabályozható elektronikus lencsét terveztünk, mely a QMS tetejére integrálható, és nem tud konduktív hőátadással melegedni. Az elkészült ionoptika a 3. ábrán látható. A henger alakú lencsék rozsdamentes acélból készültek, elektromos elszigetelésüket alumínium-oxid kerámiákkal oldottuk meg. Az ionoptika potenciálterét illetve fókuszálását számítógépes szimulációval ellenőriztük (4.ábra). A szimuláció azt mutatja, hogy 10 fokos szög divergencia esetén is képes az optika az ionokat a QMS belépő apertúrájára fókuszálni.

Az ionoptika egyszerűsítése illetve a jobb reprodukálhatóság érdekében a QMS pozicionálásának kérdését meg kellett oldani. Egy olyan kitámasztó gyűrűt terveztünk, amely 0,1 mm pontosan a kamra tengelyében tartja a QMS-t. Az elektromos és vákuumtechnikai szempontok figyelembe vételével készült gyűrű a 3. ábra alján látható. Megfelelő kerámiák behelyezésével a gyűrű elszigetelhető a kamrától. A bemaárok mérete elegendő, hogy a gyűrű ne okozzon nyomáskülönbséget, továbbá az elektromos vezetékeknek is marad hely. A pozicionálás megoldása szükségtelenné tette, hogy az ionoptikát a rendszer minden megbontása után újra be kelljen állítani. A QMS külső háza fémes kapcsolatban állt az egész kamrával, ezáltal mindig föld potenciálon volt. Felmerült az igény, hogy elektromosan függetlenítsük a kamrától és a rákapcsolt feszültség segítségével elektromosan elemeljük a potenciálját, és így növeljük az ionnyaláb intenzitását. Ennek érdekében rövidebbre kellett esztergáltatni a QMS házát tartó elemet. A vákuumbevezetőn megfelelően kialakított fészkekbe alumínium oxid

kerámiákat helyeztünk, amely elektromosan elszigeteli a tartót. A rögzítést szintén kerámiákkal elszigetelt csavarok végzik.

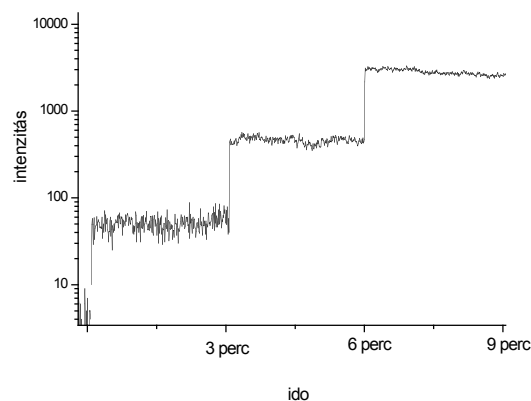


3. ábra. Az új ionoptika a pozicionáló gyűrűvel



4. ábra. Az ionoptika szimulációja

A rendszer átvitelét illetve ennek esetleges időfüggését a reaktor kamrába beépített stabilizált cross-beam ionforrással vizsgáltuk. A rendszer stabilitását 3 perces egységekben vizsgáltuk 0,05mA 0,5mA és 5mA emissziós áram mellett (5.ábra). Eredményének megfelelően a QMS mérés közbeni újraszkalázása szükségtelenné vált.



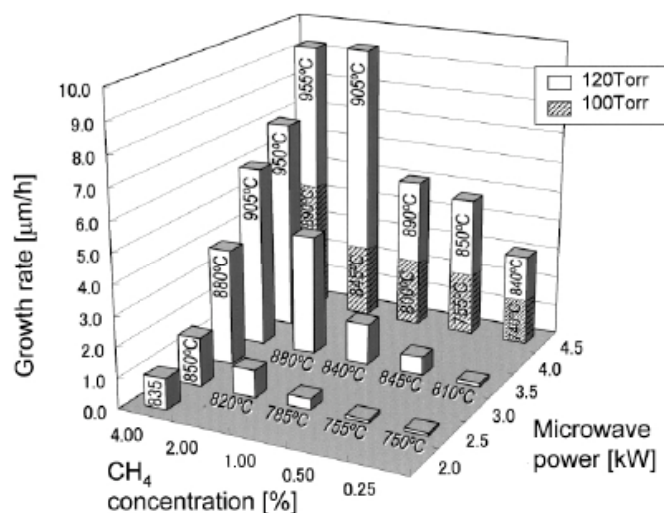
5. ábra. A rendszer stabilitása künböző ionáramok miatt

A QMS vákuumszintjének biztosítására az analitikai kamrára felszereltünk egy második 250 l-es turbomolekularis szivattyút. Az új molibdén mintaleszorítók nagyobb erővel nyomják a mintát a mintatartóhoz ezáltal jobb szigetelés jön létre a két kamra között. A két szivattyú együttes használatával és a jobb mintaleszorítással még 100 mbar esetén is $5 \cdot 10^{-5}$ mbar alatt marad a nyomás az analitikai kamrában.

Az átalakítások eredményeképpen az IBMS rendszer több mint két órán keresztül stabilan üzemel 2500 Watt mikrohullámú teljesítmény mellett 100 mbaron.

B.2. Gyémántsztés emelt nyomáson

Az emelt nyomáson történő gyémántsztés leírása természetesen megtalálható az irodalomban (6.ábra) de know-howját az adott reaktorra ki kell dolgozni. (Esetünkben nem egy növesztésre, hanem vizsgálati lehetőségekre optimált reaktorról van szó.)



6. ábra Az emelt nyomású gyémánt CVD sebességének függése a növesztési paramétereiktől [6].

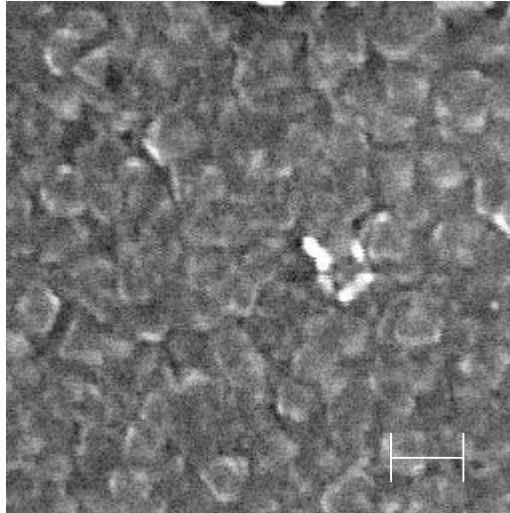
Az általunk vizsgált paramétermezőt több peremfeltétel is behatárolja. Mindenekelőtt, az analitikai kamra UHV körülményeinek biztosítását 100 mbar-ig tudtuk (az adott költségvetés mellett) megoldani. A biztonságosan használható reaktor teljesítmény (2500 W) mellett a speciális hűtőrendszer teljesítménye még éppen elegendő volt a 750-900 °C közötti szubszt-ráthőmérséklet biztosításához. A 2500 W teljesítmény és 100 mbar nyomás mellett 100 scem gázáramba, a hidrogén gáz mellé bevezetett metánarány függvényében vizsgálva a növekedési sebességet, az 1. Táblázatban látható optimális eredményeket kaptuk. (A növekedési sebesség növesztés közben lézeres interferometriával mértük, és egyes esetekben utólag, profilometriával ellenőriztük.) Összehasonlításként feltüntettük a rendszerünkben végzett kisnyomású növesztések adatait is.

1. Táblázat. Optimális növekedési sebesség függése a metánaránytól 2500 W MW teljesítmény mellett 100, ill. 25 mbar nyomáson.

Nyomás [mbar]	Metánarány [%]	Növekedési sebesség [nm/h]
100	0.35	150
100	1.00	300
100	4.00	807
100	8.00	nem nő gyémánt
25	0.35	107
25	1.00	150
25	4.00	nem nő gyémánt

Mint látható, a 2500 W, 100 mbar és 4% metánarány mellett elért 0.8 µm/órás növekedési csúcssebességünk valamivel kisebb mint a [6]-ban leírt produkciós reaktoré (v.ö. 6. ábra), de több mint ötszöröse a saját kisnyomású rekordunknak. A megfelelő szubszt-ráthőmérséklet

nálunk 890°C volt, valamivel magasabb, mint a [6]-ban közölt 850 °C: ez is jelzi a reaktorok különbözőségét. Megjegyzendő, hogy [6] szerint 2.5 µm/óra sebesség felett a rétegeknek már jelentős amorf széntartalma van. A 7. ábra a mi rétegünkről a BME Atomfizika Tanszékén készült SEM képet mutatja. Bár a felvétel sajnos rossz minőségű, mégis jól láthatóan facetált szemcsékből épül fel a réteg. Az amorf szén jelenlétét jól jelző Raman mérés megszervezése (mivel az a Tanszéken nem áll rendelkezésre) még folyamatban van.



7. ábra. SEM felvétel a 2500 W, 100 mbar, 100 ssm gázáram, 890 °C hordozóhőmérséklet és 4% metánarány mellett 0.8 µm/óra sebességgel nőtt gyémántrétegről. A marker jel 1 µm-nek felel meg.

C) A nukleáció szabályozása az előfeszítés változtatásával

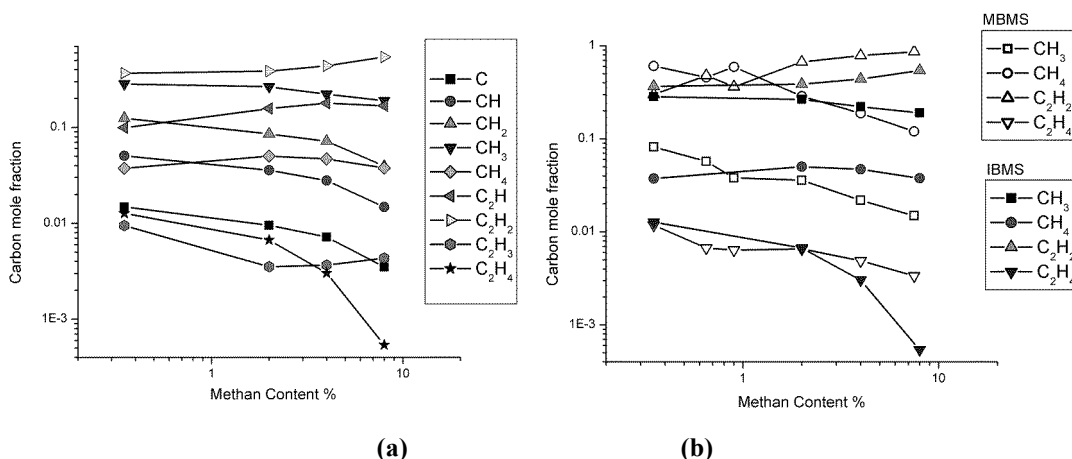
Projektünk egyik, a nukleációval kapcsolatos célkitűzése egy olyan eljárás kidolgozása volt, amellyel a BEN folyamat során a másodlagos nukleáció közben tartható. Elképzelésünk az volt, hogy IBMS mérések alapján szabályozva az előfeszítést, és így a beérkező ionok energiáját a gyémánt atomelmozdítási küszöbe alatt tartva a másodlagos magképződés visszaszorítható. Ezt az elképzelést sikerült kísérletileg igazolnunk [30]. Eredményünk alapján, a Gépészeti és Kohászati Zsúri által támogatott OTKA T034821 sz. projektünk keretében, felhasználva az előfeszítés nukleáció közbeni dinamikus szabályzásának ötletét, sikerült olyan eljárást kidolgozni, amellyel háromdimenzióban struktúrált hordozóra túlyukmentes gyémántbevonatot lehetett készíteni [31].

3. Az elért eredmények

A) Gázösszetétel mérése IBMS-sel kis és emelt nyomású gyémántleválasztási körülmények között.

A projekt fő célkitűzését, az IBMS alkalmassá tételét a felületközeleli gázösszetétel teljes (semleges molekulákat és gyököket is magában foglaló) összetételének kimérésére gyémánt-növekedési körülmények között 100 mbar-ig, a 2. pontban leírtak szerint teljesítettük. Az új, *in situ* ionizációs QMS módszer segítségével mérve különböző szénhidrogének részarányát a H₂ gázhoz adott CH₄ arány függvényében, 0.35 és 8% között, már a kisnyomású tartományban is ($p = 25$ mbar, MW teljesítmény 900 W, a Si szubsztrát hőmérséklete 740 °C) a korábbi

ismeretekhez képest új eredményeket [29] kaptunk (8.a ábra). Miközben a korábbi mérésekkel összhangban a leggyakoribb részecskék az acetilén molekulák (C_2H_2) és a metil gyökök (CH_3), az MBMS-sel korábban [15] nem detektált C_2H gyökök mennyisége kvantitatíve megközelíti az utóbbiakét (megerősítve a kémiai ionizációs QMS [16] kvalitatív jelzését), valamint további gyökök is megjelennek. Méréseinket összehasonlítva az MBMS eredményekkel (8.b. ábra), a stabil részecskék viselkedését illetően jó egyezés mutatkozik, de látszik, hogy az MBMS a növekvő szénhidrogénmennyiséggel növekvő mértékben a CH_3 részarányát is nagyságrendileg alulbecsli. Ez nyilvánvalóan a gyökök mérés közben bekövetkező rekombinációjának következménye. A mi mérési eredményünk [29] jelentősége abban áll, hogy megmutatta, hogy a CH_3 és C_2H gyökök együttes mennyisége összemérhető az acetilén molekulákéval, és így kérdésessé teszik a tisztán acetilén reakciókon alapuló növekedési modellek kinetikai helyességét. A C_2H gyököket eddig teljesen figyelmen kívül hagyták. Termokémiai gázmodellek a fűtőszálak közelében érvényes hőmérséklet mellett sem jósolják jelenlétüket [32], de elméleti plazmamodellezés is csak kis koncentrációt jósol [33]. Ugyanakkor megmutatták, hogy a szubsztrát közelében a felületi reakciók miatt a C_2H mennyisége nagyságrendet nőhet [34]. Mégis, a korai tömegspektrometriás mérések alapján a modellalkotásnál elhanyagolták őket [3]. Méréseink alapján azonban úgy tűnik, a C_2H gyökök szerepet játszhatnak a gyémántnövekedésben. Az emelt nyomású mérések igencsak megerősítik ezt a gyanút.

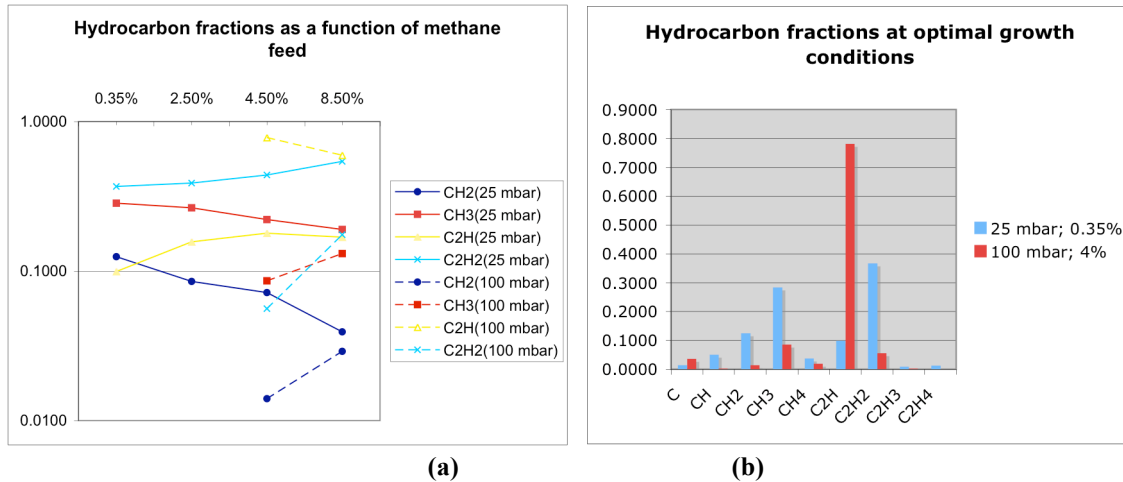


8. Ábra. A különböző szénhidrogének IBMS-sel mért részarányának függése a betáplált metánaránytól (a), összehasonlítva az MBMS mérések [15] eredményével (b).

A 2. pontban leírtaknak megfelelően a felskálázott reaktorban lehetővé vált a nagyobb növekedési sebességet eredményező emelt nyomású növesztés, és az IBMS-en végrehajtott fejlesztések révén mérni tudtuk a gázösszetételt 100 mbar-os gázkeverékben begyűjtött plazma esetén is. Hangsúlyozzuk, hogy ezek a mérések a majd 900°C-ra melegedő mechanika következtében nagyon nehezek, így a projekt zárásáig csak 2 metánösszetétel-nél mértünk (ld. 4. pont). A legnagyobb gyakoriságú összetevőkre az összehasonlítást a kisnyomású eredményekkel a 9.a ábra mutatja. A legfeltűnőbb a C_2H gyökök részarányának ugrásszerű növekedése. A 9.b ábra mutatja a különböző szénhidrogének részarányának változását kis- és emelt nyomású környezetben, a mi reaktorunkban közel optimális növekedési körülmények között: azaz 25 mbar össznyomás, 0.35% metánbetáplálás, 740°C hordozóhőmérséklet, illetőleg 100 mbar, 4% és 890°C mellett.* (Az utóbbi paraméterek is összhangban vannak az irodalmi adatokkal [6]). Mint látható, kis nyomású növesztésnél a domináns összetevők a metil gyökök és az acetilén, de számottevő mértékben jelen vannak a CH_2 és C_2H gyökök is. Ugyanakkor emelt nyomású növesztésnél már a C_2H dominál, olyannyira, hogy egymaga az összes mérhető szénhidrogének 78%-át

* Az alkalmazott MW teljesítmény előbbi esetben 900, az utóbbinál 2500 W volt.

teszi ki, miközben minden más összetevő aránya 10% alatt marad! Megjegyzendő, hogy a C_2H arány növekedése elsősorban a C_2H_2 rovására történik, de a kis mennyiségben megjelenő atomos C kivételével minden más összetevő aránya csökken! Figyelembe véve a két növesztés közti rétegpülési sebességnövekedést, a kisnyomású környezetben elért $0.1 \mu\text{m/h}$ -ról az emelt nyomásnál mért $0.8 \mu\text{m/h}$ -ra, kézenfekvőnek tűnik a feltételezés, hogy ez a mintegy 8-szorosára nőtt C_2H arány egyenes következménye!



9. ábra. a) A legfontosabb szénhidrogén részarányainak változása a metánbevezetés függvényében, ill. **b)** az összes detektált szénhidrogén részaránya az optimális növesztés körülményei között, 25, illetve 100 mbar nyomáson.

Megjegyzendő, hogy az egy és két szénatomos specieszek között általunk mért arány a nyomás növelésével 1.05-ről 0.19-re csökken, ami összhangban van a CH/C_2 arány OES mérések által jelzett csökkenésével 1.-ről 0.1-re [7]. Méréseinkben ezutóbbiak lényegében elhanyagolhatónak bizonyultak (az OES viszont csak ezeket detektálja nagy érzékenységgel), de a tendencia a nagyobb szénatomszámú komplexek felé [8] igazolódott. Eredményeink ugyanakkor azt mutatják, hogy a gyémánt növekedési tartományában ez elsősorban a C_2H arány megnövekedésének következménye.

Bár két mérési pont alapján nem lehet kijelentést tenni a C_2H arány és a növekedési sebesség közötti összefüggés jellegéről, de eredményünk legalábbis kvalitatív szinten erősen arra utal, hogy a gyémántréteg épüléséért elsősorban a C_2H gyökök a felelősek. Ez persze nem jelenti szükségszerűen azt, hogy csak ezek a gyökök képesek a rétegpítésre, de valószínűsíthető, hogy a C_2H gyökök reakciói a felülettel gyorsabbak, mint a többi szénhidrogéné.

Elméleti számításokból régen ismeretes, hogy a C_2H abszorpciós energiája minden alacsony indexű, sík vagy teraszos gyémántfelületen jelentősen (legalább 3-4 eV-tal) nagyobb, mint az összes többi specieszé [35,36], ennél fogva, a felületre érkező C_2H gyökök sokkal hatékonyabban kötődnek meg, mint más szénhidrogének. Így – feltéve, hogy a C_2H gyökök megkötődése gyémántszerkezetet eredményez – korántsem volna meglepő a felületközeli C_2H koncentráció és a gyémántszerkezet jelentős felgyorsulása közti arányossági összefüggés. Sajnos a kisnyomású végzett mérések, illetve a felület hatását figyelmen kívül hagyó elméleti plazmamodellezés eredményére hagyatkozva eddig senki nem vizsgált C_2H alapú gyémántszerkezet mechanizmust. Ugyanakkor, a fullerén fragmentáció révén argon atmoszférában történő nanokristályos gyémántszerkezet mechanizmusát általában a nagyon reaktív C_2 molekulákra alapozzák [37,38]. E molekulák képesek közvetlen kemisorpcióval tovább-

építeni a gyémántstrukturát.* Valószínű, hogy az ekkor lejátszódó reakciók a C_2H kemszorpció után is végbemehetnek.

Mindezt figyelembe véve, fenti – még publikálásra váró [39] – eredményünk, ha még nem is bizonyítja perdöntően, de rendkívül plauzibilissá teszi, hogy a gyémántréteg leválasztás a C_2H gyököknek köszönhető, és utóbbiak koncentrációja növelésével felgyorsítható. Úgy gondoljuk, hogy munkánk nagy mértékben hozzájárulhat egy különleges, sokat vitatott fizikai folyamat megértéséhez, és egy nagyjelentőségű technológia fizikai tudáson alapuló optimalizálásához.

B) A gyémántnukleációval kapcsolatos vizsgálatok

Az IBMS információt szolgáltatott a hordozóra beérkező ionáram kémiai összetételéről és energiaeloszlásáról az előfeszítéses gyémánt nukleáció folyamán. A mérési eredmények első ízben tették lehetővé, hogy – a domináns ionfajták, és azok átlagos energiájának ismeretében – a nukleáció mechanizmusára tett feltételezéseket direkt kvantum-molekuladinamikai szimulációval vizsgáljuk, a valós körülményeknek megfelelő paraméterek mellett. Eredményeink azt mutatták [40], hogy dacára a szubsztrát eltérő kémiai összetételének és a sokkal magasabb hőmérsékletnek, az atomi folyamatok a CVD-ben alkalmazott BEN során nagyon hasonlóak a tetraéderez amorf szén ionsugaras szintézise során végbemenőkhöz. Szemben a BEN esetére módosított szubplantációs modell feltételezésével [21], az ionbombázás hatása itt is az sp^3 -konfigurációban levő széntartalom növekedésével jár, és a megnövekedett sp^3 -tartalom fenn is marad (legalább is a szimuláció időtartama alatt). A számítások szerint a CH_3 és C_2H_2 primer részecskék közül domináns hatása az acetilén ionoknak van, amelyek azonban atomjaikra szakadnak a becsapódáskor. Az eredmények azt mutatják, hogy az ionbombázás okozta sűrűség- és sp^3 -arány növekedés az ideális feszültségtartományban a felülettől 5-8 Å-ra következik be. Korábban XPS mérések alapján azt találtuk [Kátai Sz., PhD Thesis, (2000)], hogy epitaxiásan textúrált gyémántréteg éppen akkor jön létre a növesztésben, ha a nukleáció során kialakuló amorf szénréteg (amelyben a gyémánt nukleáció megindul) vastagsága 4-8 Å között van. Ez arra utal, hogy ilyenkor a nukleáció a határfelületen indul be.

Munkánk során jelentős erőfeszítéseket tettünk a szubsztráthőmérséklet és a nukleáció összefüggésének vizsgálatára. Az eredmények azt mutatják, hogy az irodalomban korábban jelzett változások nem hozhatók összefüggésbe semmilyen szignifikáns eltéréssel az egyes ionfajták energia – intenzitás eloszlásaiban. Ennek alapján valószínűnek tartjuk, hogy a nukleáció szubsztráthőmérséklet függésére utaló közlések, amelyek a nukleációt követő rövid növesztés eredményére támaszkodnak, részben a gyémánt CVD reprodukciós problémáiból fakadnak, részben a felületi reakciók sebességével állhatnak összefüggésben.

4. Bejelentett és megadott szabadalmak.

--

* Nagymennyiségű atomos hidrogén távollétében, azok maró hatása nélkül rendkívül nagy lesz a másodlagos nukleáció esélye: ez okozza a nanométeres szemcseméretet.

5. A szerződésben vállaltaktól való esetleges eltérések okai.

Miközben a gyémántnövesztés közbeni plazmaösszetétel kis és emelt nyomáson történő kimérése (ld. 1.1), a C_2H gyökök növekedésben játszott jelentős szerepének kimutatása nagyon magas technikai színvonalú munkával elért jelentős sikerként értékelhető, és a nukleációnak az előfeszítés segítségével való szabályozása (ld. 1.2.a) pedig hasznos gyakorlati eredmény, projektünkben kudarcot is ell kellett könyvelnünk. A fémeken végzett nukleációs vizsgálataink (ld. 1.2.c) nem vezettek értékelhető eredményre, de a növesztés közbeni összetétel mérés megvalósítása is elhúzódott, a projekt jó egyéves csuszását vonva maga után.

A fémeken alkalmazott BEN vonatkozásában – tudatában az ulmi csoport iridium buffer-réteg segítségével szilíciumon való heteroepitaxia irányában végzett (majd 2004-ben publikált) munkájának, valamint tekintettel a Cu és Ni hordozón tapasztalt nehézségekre – úgy döntöttünk, hogy utóbbiakat lényegében feladva az előbbire koncentrálnunk. Sajnos Ulmból mindössze egyetlen mintát kaptunk, és az sem volt alkalmas az IBMS méréshez szükséges mintavételező rés kialakítására. Így OTKA partnerünknek, az MTA KKK-nak az MTA MFA-val fennálló együttműködését kihasználva (de lényegében „barter-jellegű szívesség” igénybevételével) szereztünk be általunk megfelelően preparált szilícium hordozóra lézeres párologtatással leválasztott amorf Ir rétegeket. Sajnos elkövettük azt a hibát, hogy a jelzett rétegvastagságot nem ellenőriztük. A jelentős munkaráfordítással, több BEN paraméter változtatása mellett végzett IBMS mérések által talált „effektusról” (ld. 2. Részjelentés) a mérések összehasonlító elemzésekor derült ki, hogy az a túl vékony, és eleve sem összefüggő Ir réteg teljes elmaradásának a következménye. Ez később már pótolhatatlannak bizonyuló idővesztéshez vezetett.

A késedelmet azonban objektív akadályok is okozták. Projektünk a kért 12 (6 + 2 + 2 + 2) Mft támogatásból 9 Mft-t kapott meg, amit menetközben 14 %-kal tovább csökkentettek. Hazai viszonyok között ugyan még ez is jelentékeny (!) OTKA támogatásnak számít, de mindössze évi 8000 Euro egy ilyen nagy technikai ráfordítást igénylő projekt végrehajtására más források megszerzését tette szükségessé. Miután más alaputatást támogató pénzügyi forrás nemigen létezett az adott időszakban, ez csak külön vállalt – szintén időigényes – ipari kutatás hozadékából volt lehetséges. Külön (nyilván nem egyedi) problémát jelentett, hogy a megítélt támogatás kutatási évek közötti megosztása 2-2-2-3 Mft volt, így a 3kW-os generátor megvásárlásával eleve egy évet várni kellett. (A negatív eredménnyel járó 1.2.b feladat végrehajtására eleve ezért is került sor!) Az elengedhetetlen további turboszivattyúhoz szükséges másfél milliót külön forrásból csak újabb egy évvel később tudtuk megszerezni. (Csak megjegyzem, hogy az MBMS-ben kis nyomásnál alkalmazott három, egyenként 180, 1000 és 510 l/s teljesítményű turboszivattyúval szemben, mi az emelt nyomású mérést két 250 l/s-os turbóval megoldottuk!) Ráadásul a várakozás miatt lejárt garanciális idő után, az első emelt nyomású növesztési kísérletek közben meghibásodó generátor javítása újabb félmilliót és három hónapot igényelt. Legnagyobb problémánk azonban a hazai kutatástámogatás azon sajátosságából származott, hogy nincs közvetlen kapcsolat a tárgyi költségekre megszerezhető pénz, illetve a személyi költségek oroszlánrészét kitevő doktori ill posztdoktori ösztöndíjak között. Ennek következtében a szükséges munkaerő kérdése vagy a projekt elején vagy a végén rendezetlen, és – tekintettel pl. a doktori ösztöndíjak és ipari fizikusok jelenlegi kezdőfizetése között meglévő 2-es faktorra és a perspektíva hiányára – menetközben is bizonytalan. Esetünkben a gyémántnövesztéssel kapcsolatos know how átmentését az időközben ledoktorált és posztdok állás hiányában a szakmát elhagyó Kátai Szabolcsnak az OTKA támogatás terhére fizetett (nagy nehezen engedélyezett), csekély tanácsadói díj tette lehetővé. Viszont az ő segítségével betanított, a projektre „szerzett” állami PhD ösztöndíjas, Kovács Antal is távozott a projekt vége előtt. Szerencsénkre, az ipari kutatóintézeti állás mellett (ahol a nálunk szerzett vákuumtechnikai és plazmafizikai tudását is kamatoztatni tudja) a mai napig is bese-

gít az AFT-n folyó gyémántkutatásba, és jelentős érdemei vannak az IBMS-sel való összetétel-mérés eredményességében. A textúra szabályozásával és a fémeken történő nukleációval kapcsolatos munkát végző, az MTA-KKK részéről fiatal kutatóként a projektben résztvevő Kovácsné Csorbai Hajnalka, a projekt időtartama alatt kétszer szült, majd a második szülés után GYES-re ment. Bár az 1.2.a pontban leírt célt segítségével sikerrel megoldottuk, de kiesését nem tudtuk pótolni, aminek következtében az 1.2.c-ben leírt cél elérésben elszenvedett késedelmet már nem tudtuk behozni.

Meg kell azonban azt is jegyezni, hogy a munkatervtől pozitív irányban is eltértünk a mérési adatokra alapuló, publikációt eredményező molekuladinamikai szimuláció révén. Ezen túlmenően hisszük, hogy projektünk eredményei kompenzálják a felsorolt hiányosságokat.

6. Referenciák, szakértői vélemények, hivatkozások.

A projekt jelentős technikai fejlesztést és beruházást igénylő fő eredményei még nagyon frissek vagy a jelentés írásának idején még publikálatlanok. A munkánk iránti figyelmet, nemzetközi elismerését a témavezető meghívása jelzi a 2001-es *European Conference on Diamond and Related Materials* nemzetközi bizottságában.

7. A kutatási téma további lehetséges irányai, az eredmények felhasználásának, hasznosításának lehetőségei.

Munkánk eleve alkalmazás-orientált alapkutatás, és így eredményeink közvetlen alkalmazhatósága is garantált. A nukleáció előfeszítéssel való szabályozására kidolgozott eljárásunkat az OTKA T034821 projektben fejlesztettük tovább komplex felületek korrózióálló (tűlyukmentes) gyémántbevonattal való ellátásra, ami az MTA-MFA által fejlesztett gázszenzorokban talál alkalmazást. Véleményünk szerint az IBMS általánosan is alkalmazható plazmaösszetétel in situ ionizációval történő meghatározására, de ahhoz, hogy ez részvételünkkel történjen, nyilván további, együttműködésben végzett projektek szükségesek. Legnagyobb eredményünk kétségkívül a gyémánt CVD sebessége és a C₂H részarány közötti valószínű összefüggés felfedése, ami igen jelentősen hatással lehet a növesztési technológia további javítására. Sajnos azonban, míg pl. az NSZK-ban a 90-es évek közepén koncentrált támogatásban (Schwerpunktthema) részesült gyémántkutatás nyomán a nagyvállalatok (AEG, Siemens) pénzügyi részvételével számos, ma is jól működő kisvállalkozás (spin-off) született a technológia különféle területeken való kiaknázásra és specifikus továbbfejlesztésre, ez hazánkban aligha történhet meg. Ugyanakkor jelentős érdemünknek tekintjük, hogy munkánk nyomán, részben a nálunk kidolgozott know-how-ra épülve [41] további gyémántkutatások indultak meg az MTA KKK-ban (az NKFP 3a/0059/2002 projekt keretében, amiből már szabadalom beadvány is született) és az MTA MFA-ban (ahol a már említett mikromegmunkált szenzoralkalmazásokon kívül vizsgálatok indultak gyémántrétegek kontaktálására kialakításának lehetőségét vizsgálták vákuumpárologtatás és implantáció kombinálásával).

Saját további munkánk irányát tekintve magától értetődő lenne a C₂H szerepének további vizsgálata különböző paraméterű, emelt nyomású növesztési körülmények között. Rá kell azonban mutatni arra, hogy ezek a mérések rendkívüli módon idő- és költségigényesek. A 900 °C körül végzett, a mérés-technikai fejlesztések dacára is hosszú (minden részecskét a teljes energiablakban vizsgáló) mérések alatt a molibdén mintaleszorítók és néhány más alkatrész lényegében megolvad. Ezért minden emelt nyomású mérés után tulajdonképpen részben újra kell építeni a berendezést, ami tekintettel bonyolultságára nem kis és egyszerű munka. Mindez persze azt is jelenti, hogy az itt leírt, két értékelhető, emelt nyomású mérést

számos próbálkozás előzte meg. A nagyobb nyomások esetén a plazma begyűjtésével a hőmérséklet még emelkedik, így abba az irányba egyelőre nem mozdulhatunk, és jelen, a témát illetően munkaerőhiányos helyzetünkben az is meggondolandó, hogy egy köztes nyomáson próbáljunk vizsgálatokat végezni. Célszerűbbnek látszik megvizsgálni az irodalomban az alacsony hőmérsékletű növesztés érdekében kis nyomáson alkalmazott oxigén beeresztés, illetve a nanoszemcsés gyémántnövesztésnél használt argon hatását a szénhidrogén-összetételre. Utóbbira, az ezen a témán Ph.D.-ző Csíkvári Péter segítségével mód is van.

8. A kutatás megvalósításához kapott egyéb támogatások – a források feltüntetésével.

--

9. Nyilatkozat.

„Hozzájárulok ahhoz, hogy a T034397 OTKA nyilvántartási számú kutatás eredményei alapján készült zárójelentésemet, az OTKA Bizottság nyilvánosságra hozza, illetve a tudományos közösség számára ismert, elérhető archívumban archiválja.

Dátum: Budapest, 2006. I. 31.

Dr. Deák Péter
egyetemi tanár,
témavezető

Irodalom

- ¹ S. Matsumoto, Z. Sato, M. Tsutsimi and N. Setaka, *J. Mat. Sci.* **17**, 3106 (1982).
- ² P. K. Bachmann, D. Leers, and H. Lydtin, *Diamond. Rel. Mater.* **1**, 1 (1991).
- ³ D. G. Goodwin and J. E. Butler, in "Handbook of Industrial Diamonds and Diamond Films", eds. M. A. Prelas, G. Popovici, and L. K. Bigelow [M.Dekker Inc, New York 1997] p. 541
- ⁴ S.-T. Lee, Zh.-D. Lin, and X. Jiang, *Mater. Sci. & Eng.* **25**, 123 (1999).
- ⁵ L. K. Bigelow and M. P. D'Evelyn, *Surf. Sci.* **500**, 986 (2002).
- ⁶ Y. Ando, T. Tachibana, and K. Kobashi, *Diamond & Rel. Mater.* **10**, 312 (2001).
- ⁷ V. Mortet, Y. Hubicka, V. Vorlicek, K. Jurek, J. Rosa and M. Vanecek, *Phys. Stat. Sol. (a)* **201**, 2425 (2004).
- ⁸ C. Brenndorf, P. Joeris, R. Kröger, *Pure & Appl. Chem.*, **66**, 1195 (1994).
- ⁹ W.L. Hsu, D.M. Tung, *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 4138 (1992).
- ¹⁰ W.L. Hsu, M.C. McMaster, M.E. Coltrin, D.S. Dandy, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 2231 (1994).
- ¹¹ C.A. Rego, P.W. May, C.R. Henderson, M.N.R. Ashfold, K.N. Rosser and N.M. Everitt, *Diamond Relat. Mater.* **4**, 770 (1995).
- ¹² C.A. Rego, R.S. Tsang, P.W. May, M.N.R. Ashfold, K.N. Rosser, *J. Appl. Phys.* **79**, 7264 (1996).
- ¹³ R.S. Tsang, C.A. Rego, P.W. May, M.N.R. Ashfold, K.N. Rosser, *Diamond Relat. Mater.* **6**, 247 (1997).
- ¹⁴ W.L. Hsu, *J. Appl. Phys.* **72**, 3102 (1992).
- ¹⁵ M.C. McMaster, W.L. Hsu, M.E. Coltrin, D.S. Dandy, C. Fox, *Diamond Relat. Mater.* **4**, 1000 (1995).
- ¹⁶ T. Fujii and M. Kareev, *J. Appl. Phys.* **89**, 2543 (2001).
- ¹⁷ S. Yugo, T. Kanai, T. Kimura and T. Muto, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 1036 (1991).
- ¹⁸ X. Juang, K. Schifmann, and C.-P. Klages, *Phys. Rev. B*, **50**, 8402 (1994).
- ¹⁹ Y. Liftshitz, S.R. Kasi, J.W. Rabalais, and W. Eckstein, *Phys. Rev. B* **41**, 10468 (1990).
- ²⁰ P. Deák, A. Gali, G. Sczigel, and H. Ehrhardt, *Diamond Relat. Mater.* **4**, 706 (1995).
- ²¹ J. Robertson, J. Gerber, S. Sattel, M. Weiler, K. Jung and H. Ehrhardt, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 3287 (1995).
- ²² Sz. Kátai, Z. Tass, L. Bori, Gy. Hárs, P. Deák, L. Geelhaar, *Rev. Sci. Instrum.* **70**, 3324 (1999).
- ²³ Sz. Kátai, Z. Tass, Gy. Hárs, P. Deák, *J. Appl. Phys.* **86**, 5549 (1999).
- ²⁴ Sz. Kátai, A. Kováts, I. Maros, P. Deák, *Diamond Relat. Mater.* **9**, 317 (2000).
- ²⁵ M. Schreck, H. Roll, and B. Stritzker, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 1 (1999).
- ²⁶ M. Schreck, F. Hörmann, H. Roll, J. K. N. Lindner, and B. Stritzker, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 192 (2001).
- ²⁷ S. Gsell, T. Bauer, J. Goldfuß, M. Schreck, and B. Stritzker, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 4541 (2004).
- ²⁸ NIST database <http://webbook.nist.gov/chemistry>
- ²⁹ A. Kovács and P. Deák, *Diamond Rel. Mater.* **14**, 1517 (2005).
- ³⁰ H. Csorbai, A. Kováts, Sz. Kátai, Gy. Hárs, Cs. Dücső, E. Kálmán, and P. Deák, *Diamond Rel. Mater.* **11**, 519 (2002).
- ³¹ H. Csorbai, Gy. Hárs, Cs. Dücső, I. Bársony, E. Kálmán, and P. Deák, *Mater. Sci. Forum* **414-415**, 69 (2003).
- ³² J. R. Petherbridge, P. W. Maz, and M. N. R. Ashfold, *J. Appl. Phys.* **89**, 5219 (2001).
- ³³ P. Bou, J. C. Boettner, and L. Vandenbulcke, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, 2931 (1992).
- ³⁴ J. E. Butler and R. Woodin, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **342**, 209 (1993).
- ³⁵ K. Larsson, S. Lunell, and J.-O. Carlsson, *Phys. Rev. B* **48**, 266 (1993).
- ³⁶ D. R. Alfonso, S. H. Zang, and D. A. Drabold, *Phys. Rev. B* **50**, 15369 (1994).
- ³⁷ D. A. Homer, L. A. Curtiss, and D. M. Gruen, *Chem. Phys. Lett.* **233**, 234 (1995).
- ³⁸ P. C. Redfern, D. A. Homer, L. A. Curtiss, and D. M. Gruen, *J. Phys. Chem.* **100**, 11654 (1996).
- ³⁹ A. Kováts, P. Csíkvári, I. Maros, Gy. Hárs, and P. Deák, to be published
- ⁴⁰ K. Koháry, S. Kugler, Z. Hajnal, Th. Frauenheim, Sz. Kátai, and P. Deák, *Diamond Rel. Mater.* **11**, 513 (2002).
- ⁴¹ H. Csorbai, G. Kovách, G. Pető, P. Csíkvári, A. Karacs, and E. Kálmán, *Mater. Sci. Forum* **473-474**, 67 (2005).