

Tézisfüzet

MTA doktori értekezés tézisei

**Méretfüggő fizikai jelenségek
vákuumpárolgattatással készült nanoszerkezetekben**

Molnár György

MTA EK Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Intézet

Budapest, 2017

1. Bevezetés, előzmények

A nanotudomány és nanotechnológia egészen modern fogalmak, annak ellenére, hogy nanoszerkezetű anyagokat évszázadok, sőt évezredek óta használnak. Például, középkori katedrálisok üvegablakainál a színeket nanoméretűvé őrölt fém adalékokkal hozták létre. A modern nanotechnológia kezdetének Richard P. Feynman 1959. december 26.-án az Amerikai Fizikai Társaságnak a California Institute of Technology egyik termében tartott éves konferenciáján elhangzott előadását tekintik. Ennek címe: „There’s Plenty of Room at the Bottom” azóta szállóigévé vált. Ebben az előadásban tette fel a híres kérdését, hogy „miért nem tudjuk az Encyclopaedia Britannica 24 kötetét egy (gombos)tű fejére felírni?” Megoldásként, az alulról való, atomonkénti építkezést javasolta. Ennek lehetséges eszközeként a párologtatást nevezte meg, aminek külön alfejezetet szánt: „Miniaturization by Evaporation”. A több mint ötven évvel ezelőtti gondolatai mára testet öltenek, és megvalósul az általa megjósolt tárolható adatsűrűség. A jelen értekezés vékonyrétegei és nanoszerkezetei is vákuumpárologtatással készültek.

A nanoszerkezetek előállítása és alakítása az egyik leglényegesebb része a nanotechnológiának. Az elvárt fizikai tulajdonságok és alkalmazási lehetőségek csak úgy válhatnak elérhetővé, ha képesek vagyunk a megfelelő kémiai összetétellel, a kívánt méretben és morfológiával, valamint az ideális kristályszerkezetben létrehozni az objektumokat. A nanoanyagok tulajdonságai lényegesen eltérhetnek a szokásos anyagi jellemzőktől, ami a fellépő méreteffektusok és a megnövekedett felület következménye.

Az elmúlt több mint negyven évben a szilícium alapú félvezető technológia volt a domináns a világ félvezető iparában. A tranzisztorok méretének csökkenésével, egyre több fért el belőlük azonos területű áramkörön. Az egy chipen található tranzisztorok száma jó közelítéssel 18 hónaponként megduplázódott a jól ismert, Moore-törvénynek nevezett összefüggés szerint. Jelenleg úgy tűnik, hogy közeledik az a határ, ahol a gyártási eljárások elérnek egy nehezen átléphető korlátot. Rendkívül széles körben keresik az eljövendő nehézségekből a kiutat, egyrészt a meglevő technológia határainak kiterjesztésével, másrészt új anyagokkal és elrendezésekkel.

Az értekezésben vizsgált anyagokat és jelenségeket a jövőbeli, méretcsökkentett integrált áramkörüi igények motiválják, és foglalják egységes keretbe. A szilicidok a jelen munka legfontosabb modellanyagai, amelyek meghatározásuk szerint olyan vegyületek, amelyek fém és szilícium atomokból állnak. Az első szilicideket a 20. század elején Moissan készítette. A későbbi kutatások tömbi anyagokon a kristályszerkezetük meghatározására, fizikai tulajdonságaik megértésére irányultak. A szilicid vékonyrétegek kutatása akkor kapott lendületet, amikor felmerült a gyakorlati felhasználás lehetősége. Ezt az integrált áramkörüi technológia fejlődése hozta meg, ahol Schottky gátként, ohmos kontaktusként, alacsony ellenállású kapuként jutottak szerephez.

A szilicid vékonyrétegek általában szilárdfázisú reakciókkal jönnek létre, amelyek leírására a tömbi anyagra vonatkozó ismeretek nem elégségesek. Kizárólagosan termodinamikai alapon az egyensúlyi fázisdiagramokból nem lehet következtetéseket levonni, mert a szilicid vékonyrétegek képződése során nem egyensúlyi események zajlanak, és a részecske mozgások miatt a diffúziónak, azaz a kinetikának kihagyhatatlan szerepe van. Ezen

kívül, megkerülhetetlenek a vékonyrétegek minden tulajdonságát befolyásoló méreteffektusok.

A többi vizsgálatba bevont anyag és jelenség is szorosan kapcsolódik a szilícium alapú technológia által támasztott igényekhez. Fizikai megvalósításuk a vákuumpárolgatás és a méretfüggő jelenségek által azonos alakra helyezi a munka egyes részeit.

A hivatalos definíció szerint a 100 nm-nél vékonyabb rétegek kétdimenziós nanoszerkezeteknek minősülnek. Az értekezés címében összefoglalóan, ebben a kiterjesztett értelemben használjuk a nanoszerkezetek kifejezést. Az értekezés szövegében az egyértelműség követelménye miatt; vékonyréteg alatt összefüggő réteget értünk, nanoszerkezetek alatt pedig nanoméretű, különböző alakú, különálló objektumokat.

Jelen értekezés a kandidátusi fokozat elnyerése utáni saját kutatásokból mutat be eredményeket ezen a félvezető elektronika által motivált területen, elindulva a szokványos vékonyrétegtől, és eljutva a fém-, illetve félvezető nanoszerkezetekig.

2. Célkitűzések, kutatási feladatok

Az értekezésben bemutatott kutatás célja: vákuumpárolgatással, mint hagyományos vékonyréteg technológiai módszerrel és méretfüggő fizikai jelenségek felhasználásával, (szilárdfázisú reakciók és önszerveződési jelenségek) fém- és félvezető nanoszerkezetek (pl. vékonyrétegek, nanoméretű szigetek és huzalok) előállítása, és tulajdonságainak vizsgálata. Ez a kutatás a kísérleti fizikai anyagtudomány tárgykörébe tartozik. Kérdésfeltevései és megoldásai a szilárdtest-fizikához, míg motivációi az elektronikus anyagok technológiájához állnak közel. A kutatás során a fizikai törvényeket és összefüggéseket mintegy szerszámokként használjuk, hogy segítségükkel előállíthatókká váljanak a kívánt tulajdonságú objektumok.

A kutatási feladatok a következők: Különböző fém-szilicid szilárdfázisú vékonyréteg reakcióinak leírása és tervezhetővé tétele. Szilicid és egyéb szilícium technológiához kapcsolódó, önszerveződéssel kialakult nanoszerkezetek előállítása és megjelenési feltételeinek megállapítása. Ezen belül:

- Gadolínium-szilicid vékonyrétegek hordozó orientáció- és vastagságfüggő fázisviszonyainak tisztázása, a kialakulási mód megállapítása.
- Erbium-szilicid nanoszerkezetek létrehozása, és megjelenési formáinak változtatása.
- Különböző vas-szilicid vékonyrétegek és nanoszerkezetek kialakítása, méret- és fázis viszonyaik tervezhetővé tétele.
- Réz fémzés és ritkaföldfém alapú kontaktusanyagok kölcsönhatásainak felderítése.
- Eltemetett, egykristályos germánium nanorészecskék kialakulási viszonyainak meghatározása.
- Epitaxiális kobalt-szilicid rétegek kialakítási technológiájának kidolgozása újszerű alkalmazások céljára.
- Különleges arany nanoobjektumok kialakítása, méretfüggő elektronszerkezetük első megméréséhez és katalízis vizsgálatokhoz.

3. Kísérleti módszerek

Mivel a jelen kutatás nagyrészt preparatív jellegű munkára alapozódik, ezért a mintakészítési módszer és in-situ minősítési eljárása kerül itt részletesebben ismertetésre.

Vékonyrétegek leválasztása leggyakrabban gőzfázisból történik. A gőzfázisú leválasztási módszerek két alapvető csoportba oszthatók. Azokat a módszereket, ahol kémiai reakció vagy termikus disszociáció történik a folyamat során; kémiai leválasztási eljárásoknak nevezzük (*CVD*, azaz *Chemical Vapour Deposition*). Amennyiben csak fizikai folyamatok zajlanak a leválasztás során, akkor fizikai rétegleválasztási eljárással állunk szemben (*PVD*, azaz *Physical Vapour Deposition*). A fizikai gőzfázisú leválasztásnál a szilárd anyagot valamilyen energiaközléssel gőzállapotba visszük, majd kondenzáltatjuk egy tetszőleges hordozó felületén. Az energiaközlés módszerei lehetnek például: melegítés (termikus párologtatás), ionbombázás (porlasztás), kölcsönhatás lézerimpulzussal (lézeres párologtatás vagy abláció). A rétegleválasztó berendezések általában két fő egységből állnak: (1) szivattyúrendszer, (2) munkatér; benne források, hordozótartó és mozgó rendszerek, mérőfejek (nyomás, hőmérséklet, rétegvastagság).

A munka során két vákuumpárologtató berendezést használtam, egy Varian VT-460 típusú, olajmentes szivattyúrendszerű, elektronágyúkkal ellátott készüléket (végvákuuma: $\sim 10^{-7}$ Pa) és egy a KFKI-ban készült, olajmentes, ultra-nagyvákuum, elektronágyús párologtató berendezést (végvákuuma: $\sim 10^{-8}$ Pa), amelyik reflexiós nagyenergiájú elektrondiffrakciós (RHEED) egységgel is rendelkezett. A párologtatók munkakamrájába helyezés előtt a hordozókat kémiai tisztításnak vettem alá, hogy tiszta és oxidmentes hordozókat kapjak. A leválasztások vagy szobahőmérsékletű, vagy fűtött hordozóra történtek. Az epitaxiális növekedést eredményező, fűtött hordozóra leválasztást; reaktív leválasztási epitaxia módszernek nevezik (Reactive Deposition Epitaxy), és RDE leválasztásnak rövidítik.

A reflexiós nagyenergiájú elektron diffrakció (RHEED) sima, vagy nanokristályokkal fedett felületek szerkezetének meghatározására, felületi fázisátalakulások és leválások in-situ követésére használható. Ennek megfelelően, széles körben használják vékonyrétegek növekedésének és szerkezetváltozásainak monitorozására. A RHEED mérésekhez nagy-, de inkább ultra-nagyvákuumra van szükség. Ebben a vákuumtartományban a nagy tisztaság következtében nyomon követhetők a felületi rekonstrukciók. A RHEED népszerű eszköz, annak ellenére, hogy nincs formális elméleti leírása, csak közelítések állnak rendelkezésre. A gyakorlat számára viszont fontos, kvalitatív információkat biztosít a vizsgált rendszer felületéről.

A leválasztást követően használt minősítő módszerek standard, jól ismert mérési eljárások, ezért ezen a helyen csak felsorolom ezeket. Röntgendiffrakció (XRD), Rutherford visszaszórási spektroszkópia (RBS), pásztázó elektronmikroszkópia (SEM), transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM), atomerő mikroszkópia (AFM), Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia (FTIR), röntgenfotoelektron-spektroszkópia (XPS), ultraibolyafotoelektron-spektroszkópia (UPS), Raman-mikroszkópia. Ezek a módszerek alkalmasak voltak a vékonyrétegek és nanoszerkezetek kristályszerkezeti, morfológiai tulajdonságainak, fázisainak és elektronszerkezetének jellemzésére, szükség szerint akár keresztmetszetben, vagy a mélység függvényében is.

4. Új tudományos eredmények - tézispontok

1. tézis:

Elsőként készítettem el gadolínium vékonyréteg és egykristályos szilícium hordozó szilárdfázisú vékonyréteg reakciójának kísérleti adatokon alapuló leírását.

20 nm kiinduló Gd rétegvastagság esetén a hordozó orientáció határozza meg a kialakuló fázist: minden esetben az epitaxiálisan illeszkedő fázis jön létre. Si(111) hordozón epitaxiális, hexagonális GdSi_{2-x} , míg Si(100) hordozón epitaxiális, ortorombos GdSi_2 fázis képződik. Elsőként sikerült kimutatni amorf Gd-Si fázist Si(100) hordozón.

20 és 250 nm közötti kiinduló Gd rétegvastagság tartományban: Si(100) hordozón texturált, ortorombos GdSi_2 fázis jön létre, Si(111) hordozón polikristályos, hexagonális $\text{GdSi}_{1,7}$ és ortorombos GdSi_2 keletkezik. A szilicid fázisok aránya függ a hordozó orientációjától, a rétegvastagságtól, valamint a hőkezeléstől. A két fázis keveredik, nem mutatnak rétegről-rétegre növekedést. [T1, T2, T3].

Hagyományos vékonyréteg elrendezésben kimutattam, hogy a gadolínium-szilicidek kialakulása kinetikus, mintázatképző folyamat, amit a Gd rétegben található hibahelyek és a kialakulás közben fellépő feszültségek módosítanak [T4].

2. tézis:

Erbium-szilicidek kialakítása során kísérletileg igazoltam, hogy 2 nm erbium esetén a hőkezelési hőmérséklet emelkedésével ($400^\circ\text{C} \rightarrow 800^\circ\text{C}$) az epitaxiális szilicid réteg fokozatosan szigetessé válik.

6 nm erbiumból alacsony hőmérsékleten (400°C) durva felületű, összefüggő, epitaxiális, tetragonális ErSi_{2-x} réteg jön létre, míg magas hőmérséklet (800°C) esetén kvázi-folytonos, epitaxiális, hexagonális ErSi_{2-x} réteg alakul ki.

Amennyiben, ismétlődő párologtatással és hőkezeléssel (3×2 nm, ill. $12 \times 0,5$ nm, 800°C) áll elő az összesen 6 nm erbiumból készült szilicid, az szabályos, téglalap alapú, csonka gúla alakú, epitaxiális szigeteket képez.

Az epitaxiális erbium-szilicid szigetek deformáció indukált önszerveződéssel jönnek létre [T5].

3. tézis:

Elsőként vizsgáltam réz fémzés valamint ritkaföldfémek és ritkaföldfém-szilicidek szilárdfázisú kölcsönhatásait. Megállapítottam, hogy a Cu-Gd és Cu-Er szilárdfázisú vékonyréteg reakciói alapvetően különböznek.

A réz nem befolyásolja az orientált, ortorombos GdSi_2 fázis kialakulását, viszont szigetessé válik a szilicid réteg tetején.

Cu-Er rétegek vékonyréteg reakcióiban polikristályos, hexagonális Er_5Si_3 fázis keletkezik, a réz bediffundál Si hordozó irányába.

Cu- ErSi_{2-x} szilárdfázisú vékonyréteg reakciójában az erősen orientált, hexagonális ErSi_{2-x} fázis átalakul polikristályos, hexagonális Er_5Si_3 fázissá. Vékonyréteg formában Er_5Si_3 fázist még nem figyeltek meg szilicid reakcióban, megjelenése kizárólag a réz katalizáló hatásának következménye.

A kétféle ritkaföldfém viselkedése közötti különbséget az eltérő sebességű szilicid képzésükkel és reaktivitásukkal magyaráztam [T6].

4. tézis:

Kimutattam, hogy Si(111) egykristályos hordozón, rövid idejű hőkezelés (700°C , 7 perc) esetén, a vas-szilicid vékonyrétegek fázisainak fejlődése a rétegvastagságtól függ. Két fázis jelenik meg: a köbös FeSi és az ortorombos $\beta\text{-FeSi}_2$. A $\beta\text{-FeSi}_2$ a második fázis, ami nukleáció kontrollált átalakulással jön létre a FeSi fázisból. Egy adott rétegvastagság (12,5 nm) alatt a $\beta\text{-FeSi}_2$ magok mérete nem éri el a kritikus értéket, így csak lassan képesek növekedni. A rétegvastagság, a hordozó orientáció és a rövid hőkezelési idő együttes hatása gátolja a második fázis növekedését [T7].

Si(001) egykristályos hordozón, hosszabb hőkezelés (600°C , 15 perc) esetén, egyedül az ortorombos $\beta\text{-FeSi}_2$ fázis található meg a szilicid vékonyrétegben. Szobahőmérsékleten párologtatott 4 nm és 6 nm vastagságú vas rétegekből folytonos, polikristályos $\beta\text{-FeSi}_2$ rétegek jönnek létre durva felületi és határfelületi geometriával, a nukleáció kontrollált növekedési mód következményeként [T8].

5. tézis:

Bebizonyítottam, hogy epitaxiális vas-szilicid nanoszerkezetek alakíthatók ki reaktív leválasztási epitaxia (RDE) módszerével, ahol fűtött hordozóra történik a leválasztás. A magasabb hőmérsékletű hőkezelés ($6\text{-}800^\circ\text{C}$, +10 perc) a szigetek méretnövekedésével, fokozott orientáltságával és kristálylapjaik kifejlődésével jár [T9, T10].

RDE hőkezeléssel készült és tovább hőkezelt (600°C , +10-30 perc) vas-szilicid nanoszerkezetekben három epitaxiálisan növekedett fázis azonosítható: a köbös $\gamma\text{-FeSi}_2$, a tetragonális $\alpha\text{-FeSi}_2$ és az ortorombos $\beta\text{-FeSi}_2$. A $\gamma\text{-FeSi}_2$ és az $\alpha\text{-FeSi}_2$ az egyensúlyi fázisdiagram szerint szobahőmérsékleten nem stabilak, ezeket a nanoszerkezeteket az epitaxiális növekedés befagyasztja a Si(001) hordozó felületén. A leválasztást követő hőkezelési idő növelésével a $\beta\text{-FeSi}_2$ fázis aránya emelkedik a mintákban. A többlet a metastabil $\gamma\text{-FeSi}_2$ fázis $\beta\text{-FeSi}_2$ fázissá átalakulásából származik [T11, T12, T13].

RDE módszerrel kialakított és hosszabb ideig tovább hőkezelt (850°C , +60 perc) mintákban a metastabil fázis transzformációja $\beta\text{-FeSi}_2$ fázissá függ a kiinduló vas mennyiségétől, valamint a hőkezeléstől is. A fázisátalakulással versengve fellép az Ostwald-érés jelensége, a szigetek nanoméretűből mikrométeres tartományba növekednek. Miközben a fázisarány kedvező

irányba indul el, kedvezőtlen irányú elmozdulás történik a β -FeSi₂ szigetek méretnövekedése következtében [T14].

6. tézis:

Igazoltam, hogy vas-szilicid nanoszerkezetek előállíthatók szobahőmérsékletű vas leválasztással (0,1-6 nm) és azt követő hőkezeléssel is. A szigetek sűrűsége csökken a hőkezelési hőmérséklet (500→850°C) növekedésével, miközben méretük növekszik. Hasonlóképpen, a hőkezelési idő (10→60 perc) növelésével részecskék sűrűsége csökken, és a méretük növekszik. Ezek a változások az Ostwald-érés jelenségének tudhatók be [T15, T16].

A nanorészecskék alakja és orientációja a kialakítási paraméterek függvénye. A vas-szilicid szigetek és nanorudak beállási iránya az epitaxiális növekedés következtében megfelel a hordozó Si egykristály fő irányainak. A vas-szilicid nanorészecskék Si(001) hordozón merőlegesen orientálódnak egymáshoz képest, míg Si(111) hordozón 60°-os szöget zárnak be, követve a hordozó által meghatározott geometriát. A β -FeSi₂ fázis mennyisége a hőkezelési hőmérséklet függvénye, maximális értéke 600°C-os hőkezelésnél van [T17, T18, T19].

Bizonyítottam a nukleáció kontrollált növekedési mód megjelenését nanoméreteken FeSi fázisból FeSi₂ fázissá átalakulás során. A vas-szilicid nanoszerkezetek kör alakzatokba rendeződnek, ami a nanoskálán is fellépő nukleáció kontrollált szilárdfázisú reakcióra utal [T20].

7. tézis:

Elsőként állítottam elő germánium nanorészecskéket elektronágyús vákuumpárolgatással és in-situ hőkezeléssel, ultravékony (2,5 nm) SiO₂ réteggel fedett, fűtött (350°C) Si hordozón. A Ge szigetek morfológiáját rétegleválasztás alatt a nukleációs centrumok összeolvadása határozza meg. A párolgatást követő, 350°C-os további (+1 perc) hőkezelés alatt az Ostwald-érés befolyásolja a nanorészecskék méretét a vastagság függvényében. A germánium nanorészecskék kristályosak, és az amorf SiO₂ hordozó következtében eltérő orientációt mutatnak [T21].

8. tézis:

Új, célorientált módszereket dolgoztam ki kobalt-szilicid vékonyrétegek előállítására, speciális alkalmazások céljára.

Elsőként hoztam létre Co_xTi_{1-x} ötvözet forrásból, fűtött hordozóra történő párolgatás alkalmazásával jó minőségű epitaxiális CoSi₂ rétegeket Si(100) és Si/Si₈₀Ge₂₀/Si(100) hordozókon kontaktusok céljára. Si(100) hordozó esetén az epitaxia minősége javult a réteg Ti tartalmának növekedésével, egészen 8% titán arányig. Si/Si₈₀Ge₂₀/Si(100) hordozó esetén a kobalt diffúziója károsíthatja az eltemetett Si₈₀Ge₂₀ réteget, amennyiben Si fedőréteg nem elegendően vastag [T22].

Kobalt-szilicid vékonyrétegeket készítettem Si(100) hordozóra. A kialakult CoSi_2 rétegből standard fotolitográfiai és ionmarási eljárásokkal tesztábrákat hoztam létre, ezzel együtt új CoSi_2/Si határfelületeket, változatos geometriai elrendezéssel, szén nanocsövek növesztéséhez [T23].

Elsőként alakítottam ki epitaxiális kobalt-szilicid vékonyrétegeket reaktív leválasztási epitaxia módszerével köztes hordozóréteg céljára. A kialakult epitaxiális CoSi_2 rétegen nagy sűrűségű, epitaxiális gyémánt kristályokat lehetett létrehozni [T24].

9. tézis:

Elsőként javasoltam természetes oxiddal borított szilíciumot hordozóként arany nanorészecskék kialakítására, felhasználva; a korábban szilicid vékonyrétegek növesztése során szerzett, a szilícium természetes oxidjának szerepével és tulajdonságaival kapcsolatos tapasztalataimat. Ezzel megakadályoztam a nem kívánatos arany-szilicid képződést, és a fotoemissziós mérések folyamán a tértöltés kialakulását a szigetelő rétegben.

Ez az elrendezés lehetővé tette arany nanorészecskék méretének csökkentése során az elektronszerkezet változásának követését [T25].

Az arany nanorészecskékkel borított SiO_x/Si felületeken lényegesen nagyobb volt CO oxidációja során a katalitikus aktivitás, mint az arany vékonyréteg felületén [T26].

5. Az eredmények hasznosulása

Kutatásaim gyakorlati hasznosulása elsősorban közvetett módon várható, a nanoméretű fizikai jelenségek megértését szolgáló kísérleti eredményeim beépülnek a társterületek eredményeibe. A feltáró jellegű kísérleti munkám más alapkutatási projektekhez szolgáltatott alapot, pl. grafén - arany nanorészecske hibrid szerkezetek kutatása.

A szilicid vékonyrétegek hasznosítása már nem csak terv, hanem ezek az anyagok részei a mai áramkörüi technológiának is. Ugyanez igaz a réz fémzésre is. Ezen kívül, a 8. tézispontban bemutatásra került a kobalt szilicid vékonyrétegek három új, lehetséges alkalmazása. A germánium nanokristályok memória célú felhasználása még kísérleti fejlesztési szakaszban van. Az arany nanorészecskék már bizonyítottak katalizátorként. A jövőbeli technológia követelményeket az International Technology Roadmap for Semiconductors legújabb kiadása tartalmazza.

A szilicid nanoszerkezetek gyakorlati hasznosítása olyan új elvek mentén lehetséges, mint például a kvantum sejt (vagy cella) automaták (Quantum Cellular Automata (QCA)), amelyek kvantum cellákból állnak. A cellák általában egy négyzet négy csúcsában elhelyezett kvantum pöttyöt tartalmaznak, amelyek elektrosztatikus, vagy mágneses csatolásban állnak egymással. A kvantum pöttyök között alagút effektussal két elektron mozoghat. Cellák megfelelő elrendezésével logikai műveleteket végző nanoelektronikai eszközök készíthetők. Kvantum cellák kialakításához, mindenekelőtt kvantum pöttyöket kell előállítani megfelelő méretben és elrendezésben, valamint igen nagy sűrűségben ($\sim 10^{12}$ pötty/cm²). A fő motiváció, hogy erre a célra szilicideket is használjanak, onnan ered, hogy kompatibilisek a szilícium alapú eszközökkel, amelyek minden bizonnyal hasznos interfészek maradnak a nanoelektronikai eszközök, biológiai szenzorok és vezérlők és a külvilág között. Szintén igény jelentkezik részben nanoelektronikai, részben biológiai oldalról vezetékek iránt, amelyek nem szélesebbek 10 nm-nél, és ezeket kvantum huzaloknak nevezik.

A vas-szilicid nanoszerkezeti kutatásaink az energetikában hasznosíthatók. Környezetvédelmi és gazdaságossági tényezőket figyelembe véve az a javaslat született, hogy a jövő eszközei vékonyréteg típusú napelemek legyenek, és olyan anyagokat kell tartalmazniuk, amelyek bőségesen megtalálhatók a földkéregben. Ugyanakkor kívánatos lenne, hogy ezek az olcsó anyagok ne legyenek mérgezőek, és környezetbarátnak legyenek tekinthetők. A szilícium nagy mennyiségben áll rendelkezésre és környezetbarát. Azonban jó hatásfokú napelemhez félvezető minőségű, azaz nagyon tiszta szilíciumra van szükség, amelynek előállítása energiaigényes és drága. Olcsó, környezetbarát napelemek kialakítására tett egyik javaslat szerint, olyan technológiát kell kidolgozni, amelyik nem félvezető minőségű szilíciumot használ, amelyik nagy mennyiségben tartalmazhat fémes szennyezőket. Az egyik leggyakoribb fémes szennyezés a vas. Kutatók egy csoportja a vas jelenlétét egyenesen hasznosnak gondolja, és β -FeSi₂/Si kompozit napelemeket javasolnak, ahol a töltéshordozó keltés a vas-szilicid nanoszemcsékben történne, amelyeknek nagy a fotoabszorpciós állandója, a töltéshordozók mozgása pedig a szilíciumban történne. A vas-szilicid fázisok közül különösen figyelemre érdemes a β -FeSi₂, amiből önállóan is előállítható vékonyréteg napelem, amellyel elméletileg 23%-os hatásfok érhető el.

Publikációk jegyzéke

Az értekezésben kifejtett új tudományos eredményekhez tartozó publikációk [T]

- [T1] Gy. Molnár, G. Pető, E. Zsoldos, ZE. Horváth, NQ. Khánh, *The effect of Si substrate orientation on the formation of Gd-silicide phases*. Appl. Surf. Sci. 102, 159-162 (1996).
- [T2] GL. Molnár, G. Pető, ZE. Horváth, E. Zsoldos, NQ. Khánh, *Size dependent phenomena during the formation of Gd and Fe silicide thin films*. Microelectronic Engineering 37/38, 565-572 (1997).
- [T3] GL. Molnár, G. Pető, E. Zsoldos, NQ. Khánh, ZE. Horváth, *Amorphous Alloy Formation and Thickness Dependent Growth of Gd-Silicides in Solid phase Thin Film Reaction*. Thin Solid Films 317, (1-2) 417-420 (1998).
- [T4] GL. Molnár, G. Pető, Z. Vértesy, E. Zsoldos, *Kinetic shape formation during Gd thin film and Si(100) solid phase reaction*. Appl. Phys. Lett. 74, (12) 1672-1674 (1999).
- [T5] G. Pető, G. Molnár, ZE. Horváth, CsS. Daróczy, É. Zsoldos, J. Gyulai, *Formation of epitaxial erbium-silicide islands on Si(001)*. Surface Science 578, (1-3) 142-148 (2005).
- [T6] GL. Molnár, G. Pető, E. Zsoldos, ZE. Horváth, *Interaction of copper metallization with rare-earth metals and silicides*. J. Appl. Phys. 90, (1) 503-505 (2001).
- [T7] Gy. Molnár, G. Pető, E. Zsoldos, ZE. Horváth, NQ. Khánh, *Thickness Dependent Phase Formation in Fe Thin Film and Si Substrate Solid Phase Reaction*. MRS Symposium Proceedings Vol. 402, 337-342 (1996).
- [T8] N. Vouroutzis, TT. Zorba, CA. Dimitriadis, KM. Paraskevopoulos, L. Dózsa, G. Molnár, *Thickness dependent structure of β -FeSi₂ grown on silicon by solid phase epitaxy*. J. Alloys Compounds 393 (1-2) 167-170 (2005).
- [T9] G. Molnár, L. Dózsa, G. Pető, Z. Vértesy, AA. Koós, ZE. Horváth, E. Zsoldos, *Thickness dependent aggregation of Fe-silicide islands on Si substrate*. Thin Solid Films 459, (1-2) 48-52 (2004).
- [T10] G. Molnár, L. Dózsa, G. Pető, CsS. Daróczy, ZsJ. Horváth, Z. Vértesy, AA. Koós, ZE. Horváth, O. Geszti, *Thickness dependent formation of self-assembled silicide nanostructures on Si(001)*. Proceedings of SEMINANO2005, Budapest, Hungary, pp. 15-19, Sept. 10-12 (2005).
- [T11] N. Vouroutzis, TT. Zorba, CA. Dimitriadis, KM. Paraskevopoulos, L. Dózsa, G. Molnár, *Growth of β -FeSi₂ particles on silicon by reactive deposition epitaxy*. Journal of Alloys and Compounds 448, (1-2) 202-205 (2008).
- [T12] NZ. Vouroutzis, TT. Zorba, CA. Dimitriadis, KM. Paraskevopoulos, L. Dózsa, G. Molnár, *Growth of β -FeSi₂ particles on silicon by reactive deposition epitaxy*. Proceedings of SEMINANO2005, Budapest, Hungary, pp. 71-75, Sept. 10-12, (2005).
- [T13] N. Dmitruk, L. Dózsa, S. Mamykin, O. Kondratenko, G. Molnar, *Effect of annealing on optical properties of thin films with β -FeSi₂ quantum dots*. Vacuum, 84, (1) 238-242 (2009).
- [T14] G. Molnár, L. Dózsa, Z. Vértesy, AA. Koós, N. Vouroutzis, CA. Dimitriadis, KM. Paraskevopoulos, *Reactive deposition epitaxy growth of iron silicide nanoparticles on Si(001)*. Energy Procedia 3, 35-41 (2011).
- [T15] G. Molnár, L. Dózsa, Z. Vértesy, Zs. Baji, G. Pető, *Thickness and annealing dependent morphology changes of iron silicide nanostructures on Si(001)*. Physica Status Solidi C 9, (6) 1366-1369 (2012).
- [T16] G. Molnár, L. Dózsa, Z. Vértesy, ZsJ. Horváth, *Thickness dependent growth of epitaxial iron silicide Nanoobjects on Si(001)*. Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications and Properties. Sept. 16-21, 2013, Crimea, Ukraine, Vol. 2, No 2, 02PCN21 (4pp) (2013).

- [T17] G. Molnár, L. Dózsa, Z. Vértesy, ZsJ. Horváth, *New optoelectronic materials: Effects of annealing upon the formation of epitaxial iron silicide nanostructures on Si(001)*. Physica E 51, 79-86 (2013).
- [T18] G. Molnár, L. Dózsa, Z. Vértesy, ZsJ. Horváth, *Iron silicide nanostructures prepared by e-gun evaporation and annealing on Si(001)*. MRS Proceedings –XXI International Materials Research Congress, August 12-17, 2012. Cancun, Mexico) Volume 1534. Symposium S6B. Low-Dimensional Semiconductor Structures. p007 (6 pages) (2013).
- [T19] G. Molnár G, L. Dózsa, R. Erdélyi, Z. Vértesy, Z. Osváth, *Morphological and electrical properties of self-assembled iron silicide nanoparticles on Si(001) and Si(111) substrates*. Applied Surface Science 357, 573–582 (2015).
- [T20] G. Molnár, *Epitaxy in solid-phase thin film reactions: Nucleation-controlled growth of iron silicide nanostructures on Si(001)*. J. Mater. Res. 28, (13) 1724-1728 (2013).
- [T21] P. Basa, G. Molnár, L. Dobos, B. Pécz, L. Tóth, AL. Tóth, AA. Koós, L. Dózsa, Á. Nemcsics, ZsJ. Horváth, *Formation of Ge Nanocrystals in SiO₂ by Electron Beam Evaporation*. J. Nanoscience and Nanotechnology 8, (2) 818-822 (2008).
- [T22] G. Pető, G. Molnár, E. Kótai, I. Dézsi, M. Karsteen, U. Södervall, M. Villander, M. Caymax, R. Loo, *Formation of epitaxial CoSi₂ films on Si and on Si/Si₈₀Ge₂₀(100) by reactive deposition epitaxy*. Appl. Phys. Lett. 81 (1) 37-39 (2002).
- [T23] LP. Bíró, G. Molnár, I. Szabó, Z. Vértesy, ZE. Horváth, J.Gyulai, Z. Kónya, P. Piedigrosso, A. Fonseca, JB. Nagy, PA. Thiry, *Selective nucleation and growth of carbon nanotubes at the CoSi₂/Si interface*. Appl. Phys. Lett. 76 (6) 706-708 (2000).
- [T24] I. Pintér, G. Molnár, NQ. Khanh, Z. Zolnai, GV. Rinati, E. Milani, M. Marinelli, A. Tucciarone, *Highly oriented diamond deposition on CoSi₂ epitaxial films*. CIP'2003, 14th International Colloquium on Plasma Processes, June 29-July 3, Antibes, France (Conference Proceedings 4 pages) (2003).
- [T25] G. Pető, GL. Molnár, Z. Pászti, O. Geszti, A. Beck, L. Guzzi, *Electronic structure of gold nanoparticles deposited on SiO_x/Si(100)*. Mat. Sci. Engin. C 19, (1-2) 95-99 (2002).
- [T26] L. Guzzi, G. Pető, A. Beck, K. Frey, O. Geszti, G. Molnár, Cs.S. Daróczi, *Gold nanoparticles deposited on SiO₂/Si(100): correlation between size, electron structure and activity in CO oxidation*. J. Am Chem. Soc. 125, (14) 4332-4337 (2003).

Az értekezés fejezeteihez szorosan kapcsolódó egyéb publikációk [K]

- [K1] B. Kovács, G. Molnár, L. Dózsa, G. Pető, J. Karányi, ZsJ. Horváth, *Current-voltage anomalies in polycrystalline GdSi₂/p-Si Schottky junctions due to grain boundaries*. Vacuum 46, (8-10) 983-985 (1995).
- [K2] G. Pető, GL. Molnár, ZE. Horváth, E. Zsoldos, NQ. Khanh, J. Gyulai, *Formation of epitaxial HoSi₂ layer on Si(100)*. Thin Solid Films 318, (1-2) 168-171 (1998).
- [K3] L. Dózsa, ZJ. Horváth, GL. Molnár, G. Pető, CA. Dimitriadis, L. Papadimitriou, J. Brini, G. Kamarinos, *Electrical and low-frequency noise properties of Gd and GdCo silicide contacts on n-type Si*. Semicond. Sci. Technol. 15, (7) 653-657 (2000).
- [K4] G. Pető, O. Geszti, G. Molnár, Cs. Daróczi, A. Karacs, L. Guzzi, A. Beck, K. Frey, *Valence band and catalytic activity of Au nanoparticles in Fe₂O₃/SiO₂/Si(100) environment*. Mat. Sci. Eng. C 23, (6-8) 733-736 (2003).

- [K5] G. Pető, G. Molnár, L. Dózsa, ZE. Horváth, ZsJ. Horváth, E. Zsoldos, CA. Dimitriadis, L. Papadimitriou, *Thickness dependent formation and properties of GdSi₂/Si(100) interfaces*. Appl. Phys. A 81, (5) 975-980 (2005).
- [K6] L. Dózsa, E. Horváth, G. Molnár, AL. Tóth, Z. Vértesy, E. Vázsonyi, G. Pető, *Characteristics of FeSi₂ quantum dots on silicon*. European Physical Journal Applied Physics 27, (1-3) 85-88 (2004).
- [K7] L. Dózsa, G. Molnár, ZsJ. Horváth, AL. Tóth, J. Gyulai, V. Raineri, F. Giannazzo, *Investigation of the morphology and electrical characteristics of FeSi₂ quantum dots on silicon*. Applied Surface Science 234, (1-4) 60-64 (2004).
- [K8] L. Dózsa, G. Molnár, AL. Tóth, E. Horváth, Z. Osváth, N. Vouroutzis, KM. Paraskevopoulos, L. Papadimitriou, CA. Dimitriadis, *Properties of β -FeSi₂ quantum structures grown on silicon*. Nanostructured and Advanced Materials eds: A. Vaseashta, D. Dimonova-Malinovska, JM. Marshall, NATO Science Series II. Mathematics, Physics and Chemistry. Vol. 204, pp. 331-334 (2005).
- [K9] K. Frey, A. Beck, G. Pető, G. Molnár, O. Geszti, L. Guczi, *Activity of TiO₂ overlayer deposited on Au/SiO₂/Si(100) model system*. Catal. Commun. 7, (2) 64-67 (2006).
- [K10] L. Dózsa, G. Molnár, V. Raineri, F. Giannazzo, J. Ferencz, S. Lányi, *Scanning tip measurement for identification of point defects*. Nanoscale Research Letters 6, Article Number: 140 (2011).
- [K11] ZE. Horváth, G. Pető, Z. Pászti, E. Zsoldos, E. Szilágyi, G. Battistig, T. Lohner, GL. Molnár, J. Gyulai, *Enhancement of oxidation resistance in Cu and Cu(Al) thin layers*. Nucl. Instr. Meth. B 148, (1-4) 868-871 (1999).
- [K12] P. Basa, ZsJ. Horváth, T. Jászi, Gy. Molnár, AE. Pap, L. Dobos, L. Tóth, B. Pécz, *Nem-illékony nanokristályos félvezető memóriák*. Híradástechnika, LXII, (10) 43-46 (2007).
- [K13] P. Basa, G. Molnár, AA. Koós, L. Dózsa, Á. Nemesics, ZsJ. Horváth, PM. Gorley, VP. Makhniy, SV. Bilichuk, VM. Frasunyak, PP. Horley, *Formation of Ge nanocrystals by electron beam evaporation*. Proceedings of the International Conference, Nanomeeting-2007 Minsk, Belarus, 22-25 May 2007. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. Singapore. pp. 431-434 (2007).
- [K14] ZsJ. Horváth, KZs. Molnár, G. Molnár, P. Basa, T. Jászi, AE. Pap, R. Lovassy, P. Turmezei, *Charging behaviour of MNOS structures with embedded Ge nanocrystals*. Physica Status Solidi C 9, (6) 1370-1373 (2012).
- [K15] ZsJ. Horváth, P. Basa, T. Jászi, KZ. Molnár, AE. Pap, G. Molnár, *Charging behavior of silicon nitride based non-volatile memory structures with embedded semiconductor nanocrystals*. Applied Surface Science, 269, 23-28 (2013).
- [K16] ZsJ. Horváth, P. Basa, KZ. Molnár, T. Jászi, AE. Pap, G. Molnár, L. Dobos, L. Tóth, B. Pécz, *Charging Behaviour of Metal-Nitride-Oxide-Semiconductor Memory Structures with Embedded Si or Ge Nanocrystals*. Nanoscience and Nanotechnology Letters 5, (4) 513-517 (2013).
- [K17] ZsJ. Horváth, P. Basa, KZ. Molnár, G. Molnár, T. Jászi, AE. Pap, *Effect of location of Si or Ge nanocrystals on the memory behavior of MNOS structures*. Physica E 51, 104-110 (2013).
- [K18] L. Dózsa, G. Molnár, Z. Zolnai, L. Dobos, B. Pécz, NG. Galkin, SA. Dotsenko, DA. Bezbabny, DV. Fomin, *Formation and characterization of semiconductor Ca₂Si layers prepared on p-type silicon covered by an amorphous silicon cap*. Journal of Materials Science 48, (7) 2872-2882 (2013).
- [K19] Osváth Z, Deák A, Kertész K, Molnár Gy, Vértesy G, Zámbó D, Hwang C, Biró LP, *The structure and properties of graphene on gold nanoparticles*. Nanoscale, 7 (12) 5503-5509 (2015).

- [K20] Molnár G, Dózsa L, Erdélyi R, *Local electrical characteristics of iron silicide nanostructures on Si substrates*. Proceedings of Third Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials: ASCO-NANOMAT 262-265 (2015).
- [K21] Pálincás A, Süle P, Szendrő M, Molnár G, Hwang C, Bíró LP, Osváth Z, *Moiré superlattices in strained graphene-gold hybrid nanostructures*. Carbon, 107, 792-799 (2016).
- [K22] Pálincás A, Molnár G, Hwang C, Bíró LP, Osváth Z, *Determination of the STM tip-graphene repulsive forces by comparative STM and AFM measurements on suspended graphene*. RSC Advances 6, 86253-86258 (2016)

Egyéb vékonyrétegek és nanoszerkezetek témakörébe tartozó publikációk [E]

- [E1] G. Pető, NQ. Khanh, ZE. Horváth, G. Molnár, J. Gyulai, E. Kótai, L. Guczi, L. Frey, *Nanoscale morphology and photoemission of arsenic implanted germanium films*. J. Appl. Phys. 99, (8) 084304-5 (2006).
- [E2] ZE. Horváth, AA. Koós, K. Kertész, Z. Vértésy, G. Molnár, M. Ádám, C. Dücső, J. Gyulai, Bíró LP, *Mats of Functionalized Carbon Nanotubes for Gas/Vapor Sensing*. Nanopages 1, 209-217 (2006).
- [E3] K. Kertész, G. Molnár, Z. Vértésy, AA. Koós, ZE. Horváth, GI. Márk, L. Tapasztó, Zs. Bálint, I. Tamáska, O. Deparis, JP. Vigneron, LP. Bíró, *Photonic band gap materials in butterfly scales: a possible source of "blueprints"*. Mat. Sci. Engin. B 149, (3) 259-265 (2008).
- [E4] ZE. Horváth, AA. Koós, K. Kertész, G. Molnár, G. Vértésy, MC. Bein, T. Frigyes, Z. Mészáros, J. Gyulai, LP. Bíró, *The role of defects in chemical sensing properties of carbon nanotube films*. Appl. Phys. A 93, (2) 495-504 (2008).
- [E5] I. Bakonyi, L. Péter, ZE. Horváth, J. Pádár, L. Pogány, G. Molnár, *Evolution of structure with spacer layer thickness in electrodeposited Co/Cu Multilayers*. J. Elchem. Soc. 155, (11) D688-D692 (2008).
- [E6] A. Bartók, A. Csík, K. Vad, G. Molnár, E. Tóth-Kádár, L. Péter, *Application of surface roughness data for the evaluation of depth profile measurements of nanoscale multilayers*. J. Elchem. Soc. 156, (7) D253-D260 (2009).
- [E7] LP. Bíró, K. Kertész, E. Horváth, GI. Márk, G. Molnár, Z. Vértésy, JF. Tsai, A. Kun, Zs. Bálint, JP. Vigneron, *Bioinspired artificial photonic nanoarchitecture using the elytron of the beetle Trigonophorus rothschildi varians as a 'blueprint'*. J. Roy. Soc. Interf. 7, (47) 887-894 (2010).
- [E8] L. Péter, A. Csik, K. Vad, E. Tóth-Kádár, Á. Pekker, G. Molnár, *On the composition depth profile of electrodeposited Fe-Co-Ni alloys*. Elchim. Acta 55, (16) 4734-4741 (2010).
- [E9] I. Mayer, G. Pető, A. Karacs, G. Molnár, I. Popov, *Divalent Mn in calcium hydroxyapatite by pulse laser deposition*. J. Inorg. Biochem. 104, (10) 1107-1111 (2010).
- [E10] K. Neuróhr, A. Csik, K. Vad, A. Bartók, G. Molnár, L. Péter, *Composition depth profile analysis of electrodeposited alloys and metal multilayers: the reverse approach*. J. Sol. Stat. Electrochem. 15, (11-12) 2523-2544 (2011).
- [E11] P. Neumann, ZE. Horváth, P. Nemes-Incze, G. Molnár, G. Vértésy, LP. Bíró, *Electrical behavior of indium contacted graphene flakes*. Nanopages 7, 9-16 (2012).
- [E12] Zs. Baji, A. Szanyo, Gy. Molnár, AL. Tóth, G. Pető, K. Frey, E. Kótai, G. Kaptay, *Formation of nanoparticles by ion beam irradiation of thin films*. J. Nanosci. Nanotech. 12, (6) 5009-5015 (2012).
- [E13] Zs. Baji, Z. Lábadi, ZE. Horváth, G. Molnár, J. Volk, I. Bársony, P. Barna, *Nucleation and growth modes of ALD ZnO*. Crystal Growth & Design 12, (11) 5615-5620 (2012).

- [E14] L. Dózsa, G. Molnár, Z. Zolnai, L. Dobos, B. Pécz, NG. Galkin, SA. Dotsenko, DA. Bezbabny, DV. Fomin, *Formation and characterization of semiconductor Ca_2Si layers prepared on p-type silicon covered by an amorphous silicon cap*. J. Mater. Sci. 48, (7) 2872-2882 (2013).
- [E15] Zs. Baji, Z. Lábadi, G. Molnár, B. Pécz, AL. Tóth, J. Tóth, A. Csik, I. Bársony, *Post-selenization of stacked precursor layers for CIGS*. Vacuum 92, 44-51 (2013).
- [E16] BG. Tóth, L. Péter, J. Dégi, Á. Révész, D. Oszetzky, G. Molnár, I. Bakonyi, *Influence of Cu deposition potential on the giant magnetoresistance and surface roughness of electrodeposited Ni-Co/Cu multilayers*. Elchim. Acta 91, 122-129 (2013).
- [E17] K. Neuróhr, A. Csik, K. Vad, G. Molnár, I. Bakonyi, L. Péter, *Near-substrate composition depth profile of direct current-plated and pulse-plated Fe-Ni alloys*. Electrochimica Acta 103, 179-187 (2013).
- [E18] Baji Zs, Lábadi Z, Molnár Gy, Pécz B, Vad K, Horváth ZE, Szabó PJ, Nagata T, Volk J, *Highly conductive epitaxial ZnO layers deposited by atomic layer deposition*. Thin Solid Films 562, 485-489 (2014).
- [E19] Rajasekaran N, Manib J, Tóth BG, Molnár G, Mohan S, Péter L, Bakonyi I, *Giant magnetoresistance and structure of electrodeposited Co/Cu multilayers: the influence of layer thicknesses and Cu deposition potential*. Journal of The Electrochemical Society 162 (6) D204-D212 (2015).
- [E20] Neuróhr K, L. Péter, Pogány L, Rafaja D, Csik A, Vad K, Molnár G, Bakonyi I, *Influence of Ag additive to the spacer layer on the structure and giant magnetoresistance of electrodeposited Co/Cu multilayers*. Journal of the Electrochemical Society 162 (8) D331-D340 (2015).
- [E21] Jafari Fesharaki M, Neuróhr K, Péter L, Révész Á, Pogány L, Molnár G, Bakonyi I, *Influence of Pb Additive to the Spacer Layer on the Structure and Giant Magnetoresistance of Electrodeposited Co/Cu Multilayers*. Journal of Electrochemical Society 163 (9) D485-D492 (2016).