Bírálói vélemény

Molnár György „Méretfüggő fizikai jelenségek vákuumpárologtatással készült nanoszerkezetekben" című MTA doktori értekezéséről

Az értekezésben Molnár György majd egy évtizedes periódusban végzett anyagtudományi-rétegtechnológiai kutatómunkájának a szilárdtest-felületi nanoszerkezetek kialakulására vonatkozó eredményeit ismerteti. Konkrétabban a vákuumpárologtatás egy kiemelt módszerét (elektronsugaras párologtatás) alkalmazva néhány kiegészítéssel és a megfelelő, többnyire felületvizualizáló méréstechnika segítségével egy hosszú sor fém-szilicid vékonyréteg, szilíciumon kialakuló nanostruktúrák előállítását, szerkezetét írja le szinte atomi részletezéssel, a releváns mechanizmusok részletes felismerésével.

A munka nem teljesen új, eddig ismeretlen fizikai folyamatokon alapszik, és nem is vezet be ilyeneket, viszont figyelemre méltó technológiai megoldások, mérések és eredmények magyarázata, rendszerezése révén kiváló hivatkozási alapokat, adatokat biztosít az anyagtudományban általában és célzottan az adott anyagcsoporttal, rétegstruktúrákkal, nanotechnológiával foglalkozó kutatók, mérnökök, ipari felhasználók részére.

A témaválasztást egyrészt a félvezető elektronika, manapság egyre inkább nanoelektronikának nevezhető tudományos, műszaki és óriási ipari háttér növekvő igényei teszik fontossá, másrészt azok a szilárd rétegek, felületi struktúrák képződésével kapcsolatos saját és irodalomból ismert kiemelkedő előzmények motiválják, amelyeket a szerző az értekezés bevezetésében és első fejezetében foglal össze, s amelyeket érdemes volt továbbfejleszteni. Ezek az előzmények főleg a disszertáció célkitűzéseinek, új tudományos eredményeinek azt a részét érintik, amelyek a fém-szilicidek, szilícium hordozó felületén végbemenő szilárdfázisú reakcióinak *részletes* leírását nanométeres skálán teszik lehetővé, tervezhetővé. A szerző saját eredményeit egy sor kiválasztott anyag réteg- és nanoszerkezet képződésének példáján (Gd, Er, Fe, Cu, Ge, Co, Au), nagy alapossággal mutatja be és foglalja össze az általában ismert szilárdfázisú reakciók, rétegképződési mechanizmusok alkalmazásával. Ami érdekes és mondhatni egyedülálló, az az *elektronsugaras párologtatásra mint egyedüli kiválasztott rétegleválasztásra épülő technológia folyamatos alkalmazása,* holott az irodalomban egyéb, ipari technológiák is szerepelnek (CVD, plazma porlasztás, stb.). A kutatott anyagok kiválasztása nagyjából követi a mikroelektronikai technológiák, eszközök történelmi fejlődésének lépéseit, felcsillanó reményeit a releváns periódusban, amint az tipikus a mai tudományos kutatás

és technológia fejlődésében. Előrebocsájtva az általános értékelés egyik legfontosabb részét, megállapítható, hogy a szerző az általa végzett kutatómunkával egy kiváló, részletes réteg- és nanotechnológiai útmutatást alkotott az adott témakörben, anyagrendszerekben érdekelt kutatóknak és fejlesztőknek.

Megállapítható, hogy a disszertáció felépítése áttekinthető, világosan tagolt: bevezetés és kutatási célkitűzések – 2 oldal, rétegtechnológiák általános alapjai, beleértve az ismert alapmechanizmusokat és az elektronsugaras párologtatás leírását, valamint a munka folytán alkalmazott méréstechnikát - 26 oldal, *tizenegy* kisebb-nagyobb fejezetben leírt kutatási eredmények – 84 oldal, 9 *tézisben* összefoglalt új tudományos eredmények – 3,5 oldal, a tézisekre vonatkozó saját publikációk (26), valamint a témára vonatkozó vagy a tágabb témakörbe tartozó saját publikációk (22+21) és végül a szép számú referált irodalom (244). A hivatkozások felbontásával a szerző valamennyire megkönnyíti annak elbírálását, hogy hol vannak az általában csapatmunkában teremtett alapok, más kísérletekre készült minták leírásai, és hol a disszertációban felhasználható eredmények, mélyebb nanotechnológia részletek. A kutatások motivációja külön-külön szerepel minden fejezet rövid bevezetésében. Mint említettem, ezeket egyrészt a mindenkori új trendek, technikai elképzelések generálták, másrészt alapvetően a kiválasztott hét fajta elem-párosítás, aprólékos technológiai eljárások által létrehozható nanostruktúrák és rétegek mivoltának, kialakulási mechanizmusának a felderítése.

Az értekezés kivitelezése gondos, szinte hibamentes (ritka kivétel egyike a *6. ábra* anyagminta jelölése, 22. old). Kiválóak a felületeket, nanostruktúrákat bemutató ábrák (talán csak egy, a *29. ábra* kivételével). Jók és tartalmasak az RBS, XRD eredményeket szemléltető ábrák. Viszont nagyon általános a szinte világszerte ismételgetett *1. ábra* és az 1.1. rész tartalma.

Áttérve az értekezésben felsorolt tudományos eredményekre, a továbbiakban az elkülöníthető témákat és a kapcsolódó téziseket értékelem. Ezek tartalma általában az aktuális anyagrendszerek kutatásának időrendjét követi, fontosságuk viszont különböző.

Az időben első és fontosságban is jelentős Gd-Si rendszerben végzett rétegleválasztási kísérletek alapján a szerzőnek sikerült megállapítani a különböző, (111) és (100) Si hordozó orientációjának szerepét $GdSi_x$ fázisok kialakulásában, valamint a Gd réteg vastagságának (20 nm vagy 20-250 nm), szerepét az epitaxiális, texturált, polikristályos vagy akár amorf szilicid fázisok kialakulásában. A hagyományos vékonyréteg-elrendezésben sikerült egy külön eljárással, köztes felület beiktatásával, bizonyítani a kinetikus növekedési módot Gd-Si határfelületen. Tehát technológiai lépések és új megoldások alkalmazásával sikerült részletesebb modellt kialakítani az adott rendszerben végbemehető rétegképződési folyamatokról. Ezek összegzését tartalmazza a *2. táblázat*, amelyet egy hasznos útmutatónak lehet nevezni a hasonló technológiákban érdekelteknek. *Így egészében ez a tézis tudományos eredményként fogadható el.*

Viszont annak ellenére, hogy a Gd-Si és hasonló rétegstruktúrákkal már 1986-ban is foglalkoztak (lásd pld. V.M.Koleshko, V.F.Belitsky, A.A.Khodin, Thin films of rare-earth metal silicides in microelectronics, Vacuum, 36, 10 (1986), pp 669-676), és maga a szerző is ebből készítette kandidátusi disszertációját, illetve a mai napig publikálnak cikkeket a ritkaföldfémek, oxidok lehető alkalmazásáról MOS struktúrákban, ezek nem kerültek a mikro- nanoelektronika élvonalába. Ezért, sajnos, ennek a tézisnek, csakúgy, mint néhány következő tézisnek a kísérleti, tudományos eredményességét nem támasztja alá technológiai alkalmazásra való utalás, ami egy fontos eleme lehetne, kellene lennie az ilyen jellegű anyagtudományi kutatásoknak. *Lehet, hogy ez szerepel azokban, a tézisekben nem említett, publikációkban, amelyekben a társszerzők fejtik ki kutatásaik célját és az eredmények alkalmazhatóságát?*

A ritkaföldfémek szilicidjei képződésének leírásához az erbium-szilicid szabályos struktúrák kialakulásának mechanizmusa, önszerveződési folyamatok feltárása ad egy érdekes részt a 4. fejezetben és a *2. tézisben, amely így önmagában elfogadható.*

A szilícium technológiákban alkalmazott réz fémezés problémáiból ered az 5. fejezet motivációja. Ezek lehetséges megoldását a szerző a Cu-Gd(Er)-Si struktúrákban végbemenő szilárdfázisú reakciók feltárásával próbálja megmagyarázni, kiegészítő planarizáló Gd vagy Er diffúziós gátrétegek javaslatával. Tekintettel a technológiai fontosságra ezek az eredmények *3. tézisként elfogadhatóak.*

A következő két fejezetben (7,8) a szerző vas-szilicid vékonyrétegek kialakulásával foglalkozik, kimutatva a különböző fázisok kialakulásának technológiai feltételeit és mechanizmusait, valamint az epitaxiális vas-szilicid nanoszerkezetek létrehozhatóságát reaktív leválasztási epitaxia módszerével. A fejezetekben leírt technológiai lépések, fogások (rétegvastagság, Si orientáció, hőkezelések leválasztás közben és utána, stb.) sokasága és egymásra épülése bizonyítja a szerző nagy türelmet és aprólékos munkáját az ugyancsak részletes szerkezet-variációk leírása érdekében. Ennek egyik példáját a 71. oldalon látjuk a vas-szilicid fázisok Si (001) hordozón való illeszkedéseinek a leírásában. Annak ellenére, hogy ez a két fejezet tartalmazza a disszertáció anyagának méretben is nagy részét, az egyikben a fázisképződés, a másikban meg inkább a nanoszerkezetek kialakulásán van a hangsúly, *megítélésem szerint egyesíteni kellene az 5. és 6. téziseket egy rövidebb, de tartalomban és súlypontokban kifejezőbb* formában. Mert hát az, hogy a vas-szilicid nanorészecskék a hordozó felületén követik a hordozó által meghatározott geometriát, és ez változhat a szemcse folyamatos növekedésével, elég evidensnek látszik (lásd az *51., 53. és 54. ábrákat*).

A Ge nanokristályok kialakítása amorf SiO_2 felületen egy érdekes és ígéretes mikroelektronikai problémából ered, mégpedig a lebegőgátas FET alapján működő memóriacellák hatékonyságának növeléséből. Ebben a szerző csak annyit tett, hogy

elsőként állított elő Ge nanoszemcséket elektronágyús párologtatással, amorf SiO_2 réteggel fedett Si hordozón. Az irodalomból általában Si, SiGe és más nanokristályos lebegőgátak ismertek, melyek egyéb, ipari technológiákkal gyárthatók. A szemcsék kialakulása az ismert nukleációs és Ostwald-érési folyamatokkal lett megmagyarázva. Ezért magát a tényt, a Ge nanokristályok kialakítását SiO_2 felületen *nem tenném tézispontnak.*

A titánnal segített kobalt szilicid rétegek és struktúrák kialakítását taglalja a szerző a 10. fejezetben, kihangsúlyozva a saját fejlesztésű módszereket, folyamatlépéseket, melyek alkalmazásával sikerült epitaxialis rétegeket előállítani. Az eredmények érdekessége valószínűleg a közvetett alkalmazásokban rejlik, mivel kapcsolódó kísérletekben ezeken a hordozókon sikerült gyémánt kristályokat, szén nanocsöveket növeszteni. Ismét felmerül a *„párologtatással elsőként létrehozott"* megállapítás, ami egy időben fontos lehetett adott minták új kísérletekhez való elkészítésére, s amelyekről itt nem esik szó. Tehát az eredmény a réteg, annak magyarázata, mi és hogyan alakulhat ki, viszont ennek további szerepe nincs ismertetve. *Ezek ismeretében fogadnám el a 8 tézist.*

Végül: az arany nanorészecskék kialakítása SiO_2 réteggel borított Si felületen. Manapság ez már rutinnak tűnő dolog: az arany nanoszemcsék előállítása vékony rétegek hő-, lézeres és más kezeléssel különböző hordozókon. De a szerző érdeme ebben a lehető melléktermékek, szilicidek kialakulásának akadályozása, a tiszta részecskék előállítása és azok elektronszerkezetének méretfüggő vizsgálata. És ismét a célokról: világszerte kutatott az arany nanoszemcsék, azok kémiai és plazmonikai hatásai, alkalmazásai a szenzorikában, medicinában, stb. A szerző megemlíti a CO katalizált oxidációját az általa előállított mintákon. Mindkét, a fentiekre vonatkozó publikációja már elég régi, de ismert. *A téma és eredmény fontossága miatt a 9. tézis elfogadható.*

A fentiekben említett megjegyzéseken és kérdéseken túl választ szeretnék kapni a szerzőtől a következőkre:

- A munka során váltakozva n- és p-típusú szilícium hordozót használtak a rétegleválasztásra. Van-e ennek valami szerepe a vizsgált rétegkialakulási folyamatokban, hisz az adalékok koncentrációja elég nagy is lehet, és különbözhetnek a fajlagos ellenállások, az esetleges töltés-lokalizációk, akkumulációk, melyek kihathatnak az ionizált elemek mozgására, nanostruktúrák kialakulására.
- Mennyire helyénvaló, gyakorlatilag alkalmazható a szub- vagy akár egy nanométeres rétegek fogalma, ha reálisan ilyenkor szigetes struktúra alakulhat ki?
- Véleménye szerint miért nem terjednek el a részletesen leírt párologtatási technológiák a CVD és változataihoz hasonlóan?

Általános értékelésként megállapítható, hogy a szerző a felterjesztett értekezésben összegzett kutatómunkájával egy elismerésre méltó, részletes réteg- és nanotechnológiai folyamatelemzést alkotott az anyagtudomány, szilárdtestfizika vékonyréteg technológiához fűződő témakörben, kiemelten egy sor különös anyagpárosítás példáján, ami útmutatásként is alkalmazható nem csak az adott anyagrendszerekben érdekelt kutatóknak és fejlesztőknek. Az ismertetett eredmények és a fentiekben felsorolt elemzések alapján a munkát egészében megfelelőnek tartom nyilvános vitára bocsátásra az MTA doktora cím odaítélése céljából.

Debrecen, 2018. február 1.

Kökényesi Sándor Jenő,
az MTA doktora