

Válasz Berkó András bírálataira

Köszönöm Berkó Andrásnak, az MTA doktorának dolgozatom gondos és átfogó értékelését, támogató és elismerő véleményét. Köszönöm a kritikai megjegyzéseket és a releváns kérdéseket, melyek új szempontokból világítják meg a dolgozatban tárgyalt kísérleti eredményeket.

KRITIKAI MEGJEGYZÉSEK

- (1) *Hiányolom az 1. és 2. tézisek esetében a gadolinium és az erbium rétegek vizsgálatával nyert eredmények valamiféle szintetizálását (esetleg új tézispontban), megjegyezve, hogy mindkét szilicid vizsgálatának ismertetése az adott mérési kereteken belül igen részletes és bizonyos összehasonlító megjegyzés található is a szövegben a rézzel kapcsolatos további vizsgálatok ismertetésénél és a 3. tézisben.***

Ezt a szintetizálást azért nem tudtam megtenni, mert erbium-szilicid vékonyrétegeket önmagukban nem állítottam elő, és nem is vizsgáltam. Erbiumból egyrészt csak nanoszerkezeteket készítettem (2. tézis), másrészt erbium és erbium-szilicid rétegeket csak réz fémmezéssel együtt készítettem és vizsgáltam (3. tézis). Gadolínium-szilicidekből pedig nem vizsgáltam nanoszerkezeteket. Összehasonlító megjegyzés ezért csak a rézhez kapcsolódóan jelent meg a disszertációban a gadolínium és erbium eltérő viselkedéséről.

Ennek oka az, hogy az erbium-szilicid vékonyrétegeket már többen vizsgálták, amikor megkezdtem a kutatómunkámat a KFKI-ban. Ezek a munkák nem mutattak semmi eltérőt erbium-szilicidok esetén a többi ritkaföldfém-szilicid tulajdonságaitól: $\text{ErSi}_{1.7}$ összetétel, hexagonális AlB_2 típusú szerkezet, és epitaxiális növeszthetőség $\text{Si}(111)$ hordozón. (pl: a disszertáció [89]-es számú hivatkozása: Knapp JA, Picraux ST, *Epitaxial growth of rare-earth silicides. Appl. Phys. Lett.* 48, 466 (1986)). Ezért erbium-szilicidok esetén csak a nanoszerkezetek vizsgálata tűnt perspektivikus témának, a vékonyrétegeké nem.

Ezzel szemben gadolínium-szilicidok esetén nem tudtak epitaxiális rétegeket készíteni ([89]-es hivatkozás), ami kihívást jelentett. Viszont, a gadolínium-szilicid nanoszerkezeteket mások korábban vizsgálták, mint mi elkezdtük volna (Liu B. *Scanning tunneling microscopy study of dysprosium, gadolinium disilicide nanostructure on silicon (001)*. Ph.D. Thesis, Michigan State University, 2002.).

- (2) *Az 1. tézisben hiányolom a hőmérsékletek említését, különösen, ha 2. tézist tekint az olvasó, ahol a hőkezelések leírása igen részletes. Ugyancsak hiányos a reaktív leválasztás hőmérsékletének megadása az 5. tézispontban, ahol csak annyi áll, hogy fűtött hordozóra történik a leválasztás és csupán az utólagos hőkezelés hőmérséklete és időtartama van jelezve.***

Az 1. tételben valóban nem említettem a hőkezelési hőmérsékleteket. Az első tétel 2. és 3. bekezdése a disszertáció 36. oldalán található 2. táblázat eredményeinek szóbeli összefoglalása.

Az 1. tétel második bekezdésben a
(„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.”)
utal arra, hogy az alkalmazott összes hőkezelési hőmérséklet és idő mellett igaz ez az állítás.

Az 1. tétel harmadik bekezdését nem tudtam úgy megfogalmazni, hogy a 2. táblázat összes paramétere szerepeljen benne, és ne változzon zavarossá:

(„20 és 250 nm közötti kiinduló Gd rétegvastagság tartományban: Si(100) hordozón texturált, ortorombos $GdSi_2$ fázis jön létre, Si(111) hordozón polikristályos, hexagonális $GdSi_{1,7}$ 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.”)

A tétispontnak ebben a bekezdésében ezért nem szerepelnek a hőkezelés paraméterei és az egyes rétegvastagságok. A bekezdés mondatai ebben a megfogalmazásban hőmérséklettől függetlenül igazak.

Az 5. tétispontban megadott hőkezelési hőmérsékletek a reaktív leválasztás és az utólagos hőkezelés hőmérsékletei is egyben. Egyértelműbben kellett volna kifejeznem, hogy a leválasztás és az utólagos hőkezelés hőmérséklete azonos.

- (3) A 4. tétispont megfogalmazása ellentmondásos, mert a tétispont első felében a Jelölt a kritikus rétegvastagsággal operál a β -FeSi₂ fázis nukleációjában Si(111) felületen, míg a tétel második felében ez a hatás nincs megemlítve a Si(001) felület esetében. Szerencsésebb lett volna csak a hordozó szubsztrát orientációjának hatására kiélelni a konklúziót, amiben a hőkezelési idő is csak egy kinetikai paraméter.**

Egyértek a bírálói véleménnyel abban, hogy szerencsésebb lett volna a „szubsztrát orientációjának hatására kiélelni a konklúziót”. Ezt azonban nem mertem megtenni, ugyanis a Si(111) és Si(001) hordozókon készült vas-szilicid mintasorozatok minden paramétere különbözik. Ezért, pusztán a hordozó orientáció hatásának tulajdonítani kialakult fázisok arányait megalapozatlan lett volna. Az mindenesetre kijelenthető, hogy a hordozó orientációjának kitüntetett szerepe van. Azonban Si(111) hordozó esetén a rétegvastagságok jóval nagyobbak, a hőkezelési idők pedig rövidebbek voltak, mint a Si(001) hordozó esetén. Ezért Si(001) hordozón már nem volt jelen az első, köbös FeSi fázis, és a kritikus rétegvastagság hatása. Ez a kísérlet sorozat azt demonstrálta, hogy szobahőmérsékleten történő vas vékonyréteg leválasztás és azt követő hőkezelés esetén mindkét orientációjú Si szeleten kialakul a β -FeSi₂ fázis, ami nukleáció kontrollált reakcióval keletkezik a FeSi fázisból, és durva felületet hoz létre.

- (4) A mű szerkezeti egységességében zavaró, hogy éppen az első eredményeket ismertető 3. fejezet nem tartalmaz egy „Mintakészítés, mérési módszerek” című fejezetet, amely a további fejezetekben szervesen beépülő alfejezet.**

Sajnos, valóban elfelejtettem létrehozni a 3.1, 3.2, és 3.3. részfejezetek „Mintakészítés, mérési módszerek” alfejezeteit.

- (5) *Az RBS spektrumok alapján (58. oldal) a vékonyabb Fe rétegekre 1.1-1.4, a vastagabbakra 1.7-2.0 Fe/Si arányt állapított meg, ugyanakkor éppen a vastag rétegek esetében említi a β -FeSi₂ megjelenését? Nem ellentmondás ez? Esetleg elírás? Érzésem szerint szöveg ezen része egyébként is kicsit nehezen követhető.*

Sajnálatos elírás történt, lemaradt az „1/” a számértékek elejéről. A Fe/Si arányok helyesen: „...legvékonyabb rétegekre kapott Fe/Si összetételi arányok: 1/1,1-1,4 között változtak. Vastagabb rétegekre pedig 1/1,7–2,0 közötti Fe/Si összetételt kaptunk...”.

Az eredeti publikációban helyesen szerepelt ez az arányszám:

different initial Fe thicknesses (5, 7.5, 12.5 and 25 nm). The spectra do not show a layer by layer growth of the phases, and only an average composition can be determined. The simulations of the RBS measurements on the thinnest samples give the film composition as; 1/1.1 to 1/1.4 Fe/Si atomic ratio. For thicker samples the atomic ratios for Fe/Si are between 1/1.7 and 1/2.0 according to the computer simulation. A very interesting finding is that the film composition

- (6) *A 34. ábra 5nm-es AFM képe (600 °C, 5 nm Fe) és a 36. ábra SEM (b) képe (szintén 600°C, 5 nm Fe) valahogy nem ugyanazt a morfológiát mutatja. Amennyiben így van, mi lehet az oka ennek a különbségnek, holott ugyanolyan mintapreparálási helyzetről van szó, igaz az utólagos hőkezelés különböző volt (2 perc ill. 10 perc)?*

A hosszabb idejű utólagos hőkezelés következtében lényegesen megnőtt a vas-szilicid szigetek mérete, amint a disszertáció szövegében is megtalálható. A valós összehasonlíthatósághoz a rövidebb utólagos hőkezelési idejű mintákról is SEM képeket kellett volna bemutatni, de többszöri próbálkozás után sem sikerült kontrasztos SEM képeket felvenni a 2 perc utólagos hőkezelésű mintákról. Vélhetően a szigetek kialakulása elkezdődött, de még a köztes területeken is ugyanaz az anyag található, ami nem adott éles kontrasztot. Az AFM képek morfológiai kiemelkedéseinek környezete így nem ismert. Ezen kívül az AFM képek mintegy 8-szor nagyobb nagyítással készültek, mint a SEM képek, ami szintén nehezíti az összehasonlítást.

- (7) *A 69. oldalon leírt kísérletekben a hőkezelések időtartamára lineáris skálát (10, 20, 30 perc) választott, pedig a kinetika miatt ilyenkor exponenciális skálát érdemes választani, ami ez esetben például 3, 10, 30 perc lenne. Később meg is állapítja, hogy nincs különbség a képek között, vagyis 10 perc már egyensúlyi helyzetet jelent. E szerint a helyes skála 1, 3, 10, 30 perc lett volna. Az viszont igaz, hogy az ugyanezen a rendszeren végzett FTIR vizsgálatoknál a 10, 20, 30 perces felvételek szépen mutatják a β -FeSi₂ fázis fokozatos kifejlődését.*

Nem gondoltunk exponenciális skála alkalmazására. Ennek oka az, hogy feltételezhetően a reakció azonnal lezajlik, amikor a vas atomok megérkeznek a fűtött Si hordozó felületére. Ennek következtében „fagynak be” a nem egyensúlyi, epitaxiális vas-szilicid fázisok (α -, és γ -FeSi₂) a rendszerbe. A normál szilicid vékonyréteg kialakulás időfüggése reakció kontrollált esetben lineáris ($\sim t$), diffúzió kontrollált esetben négyzetgyökös ($\sqrt{t}$). A deformáció indukált önrendeződés, és Ostwald érés időfüggése esetünkben nem ismert, de több faktortól is függhet. A metastabil szilicid fázisok egyensúlyi β -FeSi₂ fázissá alakulásának időfüggését sem ismerjük. Mivel az RDE leválasztást követő hőkezelés alatt csak ezek a folyamatok zajlanak, ezért megfelelőnek látszott a lineáris skála használata.

(8) *A 43. 44. 46. ábrák jegyzékében érdemes lett volna utalni a 74. oldalon részletezett mintaleírásokra.*

Elfogadom a kritikát. Az ábraszövegben csak a mintaszámokat feltüntetve megnevezítettem az olvasó munkáját, hogy vissza kell lapoznia a 74. oldalra. Mentségemre szolgáljon, hogy a minta leírás nagy terjedelmű lett volna az összes ábra alatt. Valószínűleg az ábraszövegben az oldalszámra kellett volna utalnom, ahol a minták részletes leírása megtalálható.

(9) *A szilícium szeletek megtisztítása során a befejező fázisban általában 800 °C hőmérsékletet alkalmazott az UHV-ben végzett hőkezelésre, amelyet több helyen is említ a disszertáció. Ugyanakkor, a Si-egy kristályos felülettudományi irodalomban inkább 1100-1200 °C az általánosan alkalmazott hőmérséklet. A Si(111) felület esetében például a színormértékként használt (7x7) felületi rekonstrukció közel tökéletes létrehozásához elengedhetelen ez a hőkezelés. Ugyan a RHEED módszer alkalmazását említi több helyen a különböző fémek párologtatása előtti tisztaság ellenőrzésére, de valóban meg volt egy győződve arról, hogy a maradék SiO_x fázisok (esetleg szigetesen) nem okoztak jelentős hatást felhordott fémrétegek viselkedésére?*

A disszertációban nem írtam le az alkalmazott felülettisztítás részleteit, hogy miért használtam a 800°C-os hőkezelést. Felhasználva a (Ishizaka A, Shiraki Y, Low temperature surface cleaning of silicon and its application to silicon MBE. J. Elchem. Soc. 133 (4) 666 (1986)) eredményeit, alacsony hőmérsékletű felülettisztítást alkalmaztunk a munkáinkban. A fenti cikk Auger elektron spektroszkópiai mérései szerint 1100°C-os hőkezelésre akkor van szükség, ha szén kell eltávolítani a felületről. Ez a hőkezelés nagyon durva, és adalék átrendeződést és rácshibákat okoz a szilíciumban, ezért kerülendő. Amennyiben a felület szénmentes, és akár szándékos vékony oxidréteget növesztenek a felületre, UHV-ban elegendő a 7-800°C hőkezelés az ezen a hőmérsékleten illékony oxidok eltávolítására. Félvezető technológiában HNO₃-ban történő oxidálással és oxidmarással mentesítik a szén tartalmazó szerves szennyezőktől a Si felületet. Ezek után elegendő a vákuumkamrába helyezés előtt egy frissítés HF-ben az esetlegesen újraképződött természetes oxid eltávolítására. A vákuumrendszereink olajmentes szivattyúkkal vannak ellátva, így nem termelnek újra szén a felületre. Az esetlegesen a leszívási folyamat alatt újra kialakult oxid 800°C-os hőkezeléssel eltávolítható. A 42.(a) ábrán a RHEED kép a Si(001) felület 2x1-es rekonstrukcióját, az 52.(a)

ábrán a RHEED kép a Si(111) felület 7x7-es rekonstrukcióját mutatja. Ez azt igazolja, hogy sikerült jó minőségű felületeket létrehozni 800°C-os hőkezeléssel is.

(10) A hőmérséklet detektálásával kapcsolatos észrevételem, hogy Si-egy kristályos munkákban a Ni-NiCr termoelem alkalmazását általában elkerülik a Ni párolgása és a lehetséges szilicid képződés megakadályozása érdekében (jól beváltak erre a célra az optikai távhőmérők). Természetesen ez a probléma főként akkor lehet jelentős, ha a tisztítási folyamat végén 1000 °C feletti hőkezelést alkalmazunk. Tapasztaltak-e ezzel kapcsolatban bármi problémát?

Nem tapasztaltunk a Ni-NiCr termoelem párolgásával kapcsolatos problémát. Az irodalomban elérhető táblázatok szerint a nikkel saját gőznyomása 927°C-on 10^{-8} Torr, azaz gyakorlatilag még nem párolog. Az általunk alkalmazott maximum 850 °C-os hőmérséklet esetében még 1-2 nagyságrenddel kisebb lehet a nikkel saját gőznyomása. 1072 °C-on éri el a 10^{-6} Torr gőznyomást, ami már esetleg észrevehető lenne hosszabb időtartam alatt.

(11) A SiO₂-Ge rendszerrel kapcsolatos 5. táblázatban (92. old) közölt értékek (még rutin programot használva is) valószínűleg meglehetősen szubjektívek, így a belőlük levont következtetések is kérdésesek. Ugyanakkor a sokkal jobban prezentált 60. ábra SEM képei és annak szöveges leírása már jobban elfogadható. Érdekes lett volna szerintem az AFM és SEM mérésekből adódó értékek összevetése egy táblázatban.

Sajnos a 0,6 és 1,2 nm nominális rétegvastagságú germániumot tartalmazó mintákról nem sikerült megfelelő minőségű SEM képeket készíteni, amint a disszertációban is le van írva. Ezért nem lehet összehasonlító táblázatba foglalni a SEM és AFM mérések eredményeit. Ennek következtében a kevésbé pontos AFM képek lettek kiértékelve képfeldolgozó programmal. Itt a pixelek világosságának küszöbérték beállítása valóban szubjektív, de a belőlük kapott eredmények nincsenek ellentmondásban egymással. A germánium nanorészecskék fejlődése a vastagság (anyagmennyiség) függvényében modellezhető a Volmer-Weber féle szigetes növekedési kép alapján.

(12) A 69. ábrán a kiindulási helyzet nincs leírva világosan, sem a szövegben, sem az ábraszövegben.

A 68. ábrán látható egy természetes oxiddal borított Si hordozóra párologtatott, 10 nm vastagságú Au réteg pásztázó elektronmikroszkópos képe. Ez a morfológia jelenti a kiinduló helyzetet. Az arany inkább foltokban található, amelyek összeérnek, mint különálló szigetekben. A 69. ábra (a) görbéje ábrázolja a 2-5 perces tisztító, felületi ionbombázás után a minta 4f nívójáról felvett XPS spektrumot. Ez a spektrum lényegében megegyezik az irodalomban az összefüggő arany felületről felvett görbékkel. Az Au/Si arány 3,3, ami azt jelzi, hogy a réteg nem összefüggő.

(13)Elfogadhatónak vélem, hogy az „Előzmények és motiváció” valamint a „Mintakészítés és mérési módszerek” alfejezetek nincsenek számozva, viszont az eredményeket bemutató alfejezeteket (szövegrészeket) mindenütt elkülönítve számozni kellett volna, még akkor is, ha csak egy ilyen alfejezet van (például a 9. és 11. fejezetekben).

Elfogadom a kritikát, egységesebb lett volna a dolgozat képe, ha az összes alfejezetet megszámozom. Sokat gondolkodtam ezen a kérdésen, végül arra jutottam, hogy azokat az alfejezeteket nem számozom, ahol az adott fejezetben egyetlen összefüggő témakörrel van szó. Ebben az esetben lényegében meg kellett volna ismételni a fejezet címét. A tartalomjegyzék terjedelmessé válása rontotta volna az áttekinthetőséget. Ezért a 4., 5., 9. és 11. fejezetekben nem készítettem számozott belső alfejezeteket.

(14)A disszertációs műfaj általános elvárásaihoz képest kicsit vázlatos a 10. fejezet eredményeinek bemutatása (különösen a gyémánt rétegnövekedés jellemzése), ennek ellenére a kapcsolódó 8. tézispont elfogadható.

A 10. fejezetben azt igyekeztem bemutatni, hogy egyedi anyagtudományi feladatokhoz miképpen lehet alkalmas, epitaxiális kobalt–szilicid vékonyréteget tervezni és megvalósítani. A három különböző alkalmazás mindegyike eredeti, mások által még nem használt kezdeményezés volt. Ezért ebben a fejezetben az epitaxiális kobalt rétegek megvalósítására és tulajdonságaira helyeztem a hangsúlyt, ami egyben a saját tevékenységemet is jelentette ezekben a kooperációkban. Az eredményeket is igyekeztem ismertetni abban a mélységben, ami bizonyítja, hogy a kobalt–szilicid vékonyrétegek megfelelőek, és hasznosak voltak az új alkalmazások számára. A gyémánt rétegnövekedés ismertetése azért vázlatos, mert ebben az esetben csak a megjelent publikációban leírt információkra hagyatkozhattam. A régóta nyugdíjas kolléga olasz partnerei, akik a gyémántréteg növesztést végezték, nem adtak át több információt, csak ami a cikkben megjelent.

(15)A 11. fejezettel illetve a 9. tézissel kapcsolatban fontos megemlítenem, hogy a kvantum bezártság vizsgálata főként az 5 nm alatti tartományban (sőt inkább az 1-3 nm tartományban) lett volna érdekes, és ott is igen körültekintően lehet csak eljárni. Ilyen hatás kimutatását közel egyméretű részecskék (szűk méreteloszlás) kísérleti megvalósításával lehetne megcélozni. A Jelölt rendelkezésére nem álltak olyan módszerek, amely az ilyen irányú vizsgálatok módszeres elvégzését lehetővé tették volna, s így bár értékes dolgozatokat publikált a 11. fejezethez és 9. tézis ponthoz kapcsolódóan, mégis a 9. tézist, sem az azt megalapozó 11. fejezet összeállítását vázlatosnak érzem. Például a minden bizonyítani szándékozó 75. ábrával kapcsolatban jegyezném meg, hogy ha egy hordozó nélküli tömbi Au felületet Ar ionokkal kezelünk, akkor is hasonló mértékben megnő a felület katalitikus aktivitása, vagyis nem a részecske méret csökkenés a döntő, hanem az alacsonyan koordinált Au atomok felületi koncentrációja.

Az arany nanorészecskék elektronszerkezetének vizsgálatával kapcsolatos eredményeket a 2000-es évek elején számunkra elérhető kísérleti lehetőségek, és az addig megjelent ismeretek összefüggésében próbáltam bemutatni. Elektron litográfias módszer még nem állt rendelkezésünkre, amivel szűk méreteloszlású és rendezett elhelyezkedésű arany nanorészecskéket lehetett volna előállítani. A vékony arany réteg ionporlasztásos vékonyítása, és ezáltal nem azonos méretű és eloszlású arany nanorészecskék kialakítása, majd ezen részecskék elektronszerkezete változásának mérése számos kérdést vet fel, de mint első ilyen próbálkozás felkeltette az érdeklődést a tudományos közösségben. Ennek köszönhető az a több mint 330 idézet, amelyek túlnyomó többsége a bemutatott eredmények úttörő jellege miatt hivatkozik erre a két publikációra, és nem kérdőjelezi meg az eredményeket. Az azóta eltelt időben az arany nanorészecskék rendkívüli népszerűsége tettek szert, és az kutatások fényében az akkori állításaink egy része kérdésessé válhatott. Pl.: a szilícium-oxidot akkor még katalitikusan inertnek ismertük, az ionos porlasztás során a másodlagos arany visszaüledését a hordozóra elhanyagolhatónak tekintettük. Valószínűleg az értekezés szövegében utalhattam volna arra, hogy az akkori publikációkban leírtak egy részét ma már árnyaltabban látjuk.

A 75. ábrával kapcsolatban írt Bírálói megjegyzés is igaz, a kevés szomszédal rendelkező Au atomok száma a döntő a katalitikus aktivitással kapcsolatosan. Ezt a feltételt az arany nanorészecskék is teljesítik, és idő függvényében tartósabban megmaradnak, mint a feldurvított arany felület, ami könnyebben relaxálódhat.

A dolgozat 11. fejezetére is igaz, hogy azokat az elemeket igyekeztem részletesebben ismertetni, amelyek a saját közvetlen tevékenységemhez kapcsolhatók (természetes oxiddal borított hordozó használatának javaslata, arany réteg kialakítása és tulajdonságai). Az ezt követő méréseket és végeredményt kisebb részletességgel írtam le.

A 9. tételben is a saját tevékenységemet emeltem ki, és az ennek következtében létrejött eredményeket csak egy-egy mondatban ismertettem.

KÉRDÉSEK

(1) A Cu/Er/Si(100) és Cu/Gd/Si(100) rendszerek különbségét részletesen elemzi és kiemeli a réz katalitikus szerepét, miközben a réz beépülése nem eredményez kristályos fázist (54. old). Kérdésem: milyen mechanizmussal értelmezhető ez a katalizátor szerep?

A katalizál kifejezést itt abban klasszikus értelemben használtam, hogy a réz jelen van a lezajló fázisátalakulásoknál, de nem alkot semmilyen kristályos fázist. Jelenléte következtében azonban olyan erbium-szilicid fázis jelenik meg, amivel korábban nem találkoztak. A mechanizmust nem ismerjük, erre vonatkozó méréseink nincsenek. Az tény, hogy a réz a felületről eltűnik, bediffundál a szilícium hordozó irányába. Ezzel lezárhat Si diffúziós utakat, ezért csak a Si-ban szegényebb Er_5Si_3 fázis tud kialakulni az ErSi_{2-x} fázis helyett. Viszont a már kialakult ErSi_{2-x} fázis is átalakult Er_5Si_3 fázissá, ami inkább olyan magyarázatot indukál, hogy a bediffundált réz a Si rács torzulását okozhatja, ami azzal járhat, hogy az Er_5Si_3 fázis esetleg jobban illeszkedik ehhez a megnövekedett rácsállandójú szilíciumhoz. Ezek azonban csak spekulációk, a valódi mechanizmust kísérletekkel lehetne meghatározni.

- (2) A hexagonális $GdSi_{1.7}$ (310 °C) és az ortorombos $GdSi_2$ (320 °C) kialakulásának hőmérséklete között nagyon kis különbség van, hogy lehet ezt lokálisan pontosan szabályozni? Van-e ennek valami köze a rétegvastagság által okozott különbségre? Összefüggésben állhat-e ez az alapkristály orientációjának hatásával?**

A gadolínium-szilicid két fázisának képződési hőmérséklete között nagyon kicsi a különbség. A szabályozás nagyon nehéz, különösen azért mert a reakció gyors, amit a vákuumrendszer betekintő ablakán keresztül is meg lehet figyelni. A fényes tükröző Gd réteg, hirtelen mattá válik. Ez azt jelenti, hogy egy adott hőmérséklet elérésekor hirtelen következik be ez az esemény, és ekkor a fűtést kikapcsolva megőrizzük ezt az állapotot, majd azonosítani lehet a fázist. Si(111) hordozó esetén a második fázis csak az első, hexagonális fázis csökkenésének árán növekedhet, a dolgozatban ismertetett Gösele-Tu modell szerint. Si(001) hordozón csak a második, ortorombos fázis jelenik meg. Azaz a hordozó Si orientációjának meghatározó szerepe van a fázisok képződésénél 20 nm kiinduló Gd rétegvastagság alatt. Azaz az illeszkedő fázis kialakulása kedvezőbb, mint az amúgy némileg alacsonyabb hőmérsékleten kialakulni képes fázis megjelenése.

- (3) A 21. ábra (45. oldal) ugyan szépen mutatja, hogy a nukleáció sebessége és a részecskék növekedése jól befolyásolható a párologtatás+fűtés szekvenciákkal, amely egyben kulcsa lehet az egyenletes laterális eloszlású és szűk méreteloszlású nanorészecskék létrehozásának. Voltak-e ebben az irányban további próbálkozások, amelyek esetleg nem kerültek bele a disszertációba?**

A periodikusan ismételt párologtatás+hőkezelési eljárással szabályos epitaxiális szigeteket voltunk képesek kialakítani. A problémát itt is az jelenti, hogy a szigetek mérete és pozíciója tág határok között változik. Ezen kívül a szigetek egy részének mérete jóval meghaladja a 100 nm-t, ami már inkább mikroszerkezetnek és nem nanoszerkezetnek tekinthető. Legalábbis nem 3D nanoszerkezet, hanem csak 2D nanoszerkezet. Ebben az irányban ezért nem voltak további próbálkozások.

Újabban azonban felmerült ennek az erbium-szilicidek kutatása során megtalált eljárásnak a hasznosítása különleges szubsztrátok előállítására, ahol az epitaxiális szigetek hordozóként szolgálhatnak 2D hibrid szerkezetek számára.

- (4) A 34. és 35. ábrához tartozó AFM képeken ellentmondást látok a megadott 6 nm és 8 nm rétegvastagság esetén, ugyanis a 6 nm esethez képest mintegy 30%-kal kellene több anyagnak lenni a 8 nm-es kép esetén, viszont vizuálisan sokkal több anyagot látok. A hiányos magasság skála miatt ezt nem tudom pontosan megítélni, a szövegben csak az áll, hogy a szigetek mérete 20-50 nm, ami gondolom csak az átmérőjüket jelzi. Kérdezem, hogy a részecskék össz-térfogata alapján is megbecsülték a borítottságot (legalább a közölt képeken)? Tapasztalataim szerint**

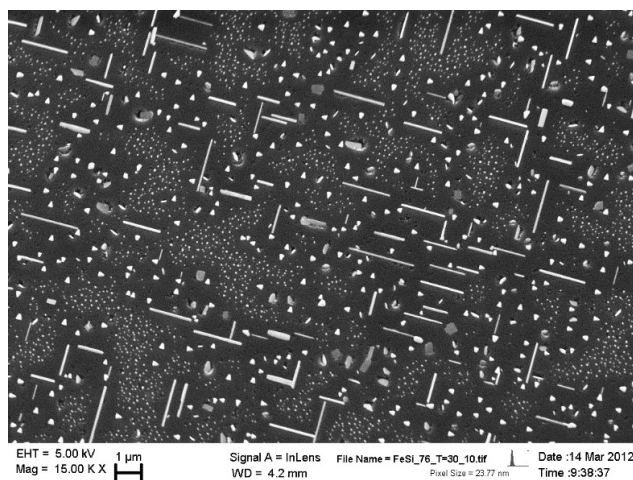
mindig érdekes mind a szándék szerint kívánt, mind a végül detektált anyagmennyiséget rögzíteni a helyes következtetések levonásához.

Véleményem szerint az ellentmondás látszólagos, ugyanis a vastagságmérés tökéletesen megbízható. Mint később a transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálatokból kiderült (38(b) és 40-es ábra), az α -FeSi₂ fázist tartalmazó nanoszerkezetek a felületből ferdén kiálló szigeteket alkotnak, miközben a többi fázis lapos szerkezeteket hoz létre. Az AFM mérés ezeket a felületből kiálló objektumokat mutatja feltételezésem szerint. Ezek sűrűsége ezáltal nem az anyagmennyiséggel arányos, hanem az α -FeSi₂ fázist tartalmazó szigetek sűrűségével. Ez az eset is azt mutatja, hogy egyetlen mérési módszerre való hagyatkozás esetleg félrevezető tud lenni.

Sajnos ezt a magyarázatot a dolgozatban nem írtam le, így valóban ellentmondásnak tűnik, az AFM-mel mért szigetek sűrűsége, és a kiinduló rétegvastagság értéke közötti különbség. Arra, hogy az amúgy metastabil, epitaxiálisan stabilizálódott α -FeSi₂ fázis mennyisége miért nő meg hirtelen 6 nm kiinduló Fe rétegvastagság felett, csak küszöbvastagság bevezetését megkívánó feltételezéseim vannak.

(5) Az 51. ábra (b) képe (20 perc hőkezelés) mindenképpen morfológiailag lényegesen „kilóg” a sorból és az elemző szövegben az időbeli részecske-koncentráció minimumaként van értelmezve. Nem lehet, hogy itt valami valami másról van szó? Kizárva a kísérleti hibát, nem lehet például laterális inhomogenitásnak tulajdonítani ezt a különleges képet? Ugyanezen ábrával kapcsolatban jegyzem meg illetve kérdezem, hogy az alapvetően kétféle (kompakt háromszög alakú és elnyúlt pálca szerű kristallitok megjelenése (mind az Si(111) mind a Si(001) felületeken, 51. és 54 ábrák) hogyan értelmezhető? Erre vonatkozóan nem látok jelzést a szövegben.

Az 1 nm vastagságú vasból, 850°C-on 20 percig hőkezelt mintáról készült SEM képen látható vas-szilicid nanoszerkezetek valóban eltérnek a többi hőkezelési idő mellett kialakult objektumoktól. A kép nem egy kiragadott részlet a mintáról, kisebb nagyítás mellett, nagy felületen is hasonló képet lehet felvenni.



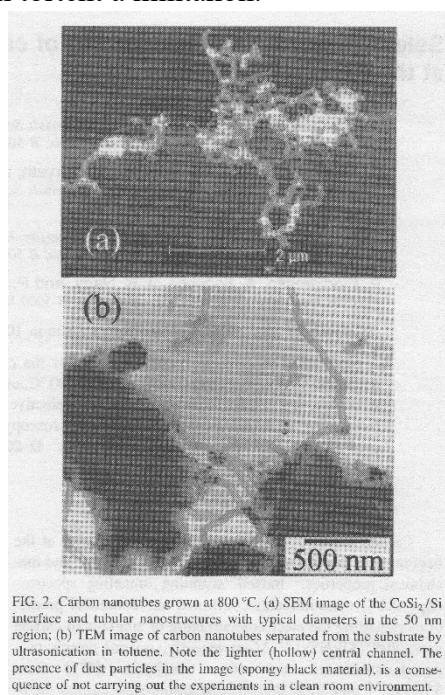
Huzalszerű objektumok akkor szoktak kialakulni, amikor a hordozó kis szögben félreorientált, és a kialakult atomi teraszok éleinél jönnek létre a lineáris alakzatok. Azonban a mintasorozat összes darabja ugyanabból a Si szeletből kivágott 4x1 cm-es darabra készült, ezért a hordozó hatás nem valószínű, de ki sem lehet zárni, hogy esetleg polírozási hiba miatt teraszos volt a Si hordozónak ez a része. Mindazonáltal az összes mintán vannak kisebb számban ilyen huzalok, csak rövidebbek.

A 39. ábrán bemutatott elektrondiffrakció alapján a nanoszerkezetekben ortorombos β -FeSi₂, tetragonális α -FeSi₂, és köbös γ -FeSi₂ fázisok találhatók. Ezek mindegyike négyzetes szimmetriát mutat, azaz pálca alakú kristallitok ezekből evidensen kialakulhatnak.

A felülnézetből háromszögnek látszó alakzatok véleményem szerint 38(b) és 40. ábrákon látható, a felületből ferdén kiálló α -FeSi₂ oszlopok sarkai. Ezek az oszlopok dőlhetnek jobbra és balra is. A 38(b) ábra jobbszélén kis piramisok láthatók, amik valószínűleg összenőtt bal-, és jobb hajlású oszlopokból állnak.

(6) A 65. ábrán a CoSi₂/Si mart felületeken az ugyan jól látható, hogy nanoszén formák alakulnak ki, de az nem nagyon látszik, hogy ezek szén-nanocsövek lennének. Feltétezem, hogy további, a disszertációban nem közölt kísérleti eredmények is vannak ezzel kapcsolatban. A SEM módszeren kívül más, esetleg spektroszkópai módszerekkel is azonosították a szénformákat?

Igen, vannak további kísérleti eredmények, amelyek azért nem kerültek be a disszertációba, mert azokat a tevékenységeket nem én végeztem. A ([T23] LP. Bíró, G. Molnár, I. Szabó, Z. Vértessy, Z. Horváth, J. Gyulai, Z. Kónya, P. Piedigrosso, A. Fonseca, J. B. Nagy, P. A. Thiry, Selective nucleation and growth of carbon nanotubes at the CoSi₂/Si interface. Appl. Phys. Lett. 76 (6) 706-708 (2000)) publikációban található ábrán közölt SEM (a) és TEM (b) képeken jól felismerhetők a mintáról leoldott szén nanocsövek (lásd: ezen bekezdés alatt). Más spektroszkópai vizsgálat nem történt a mintákon.



- (7) Végig olvasva az FeSi_x téma eredményeit és érzékelve a szövegből a látva a $\beta\text{-FeSi}_2$ fázis nagy koncentrációban, de kis szemcse-méretben és –eloszlásban történő előállításának igényét, kérdezem, hogy felmerült-e az a lehetőség, hogy a Si és Fe együttes párologtatásával nem lehetne-e elérni ezt a kitűzött célt. Mi a Jelölt véleménye ezzel kapcsolatban?**

A rendelkezésünkre álló berendezéseink nem alkalmasak szimultán, két forrásból, vas és szilícium párologtatására, meghatározott sztöchiometrikus arányok betartásával. Erre csak MBE berendezésben számítógép vezérelte források használatával lenne lehetőség. Fe/Si ötvözetből szintén nem lehetséges a sztöchiometrikus párologtatás, mert adott hőmérsékleten a vas egyensúlyi gőznyomása mintegy két nagyságrenddel nagyobb a szilícium egyensúlyi gőznyomásánál, ami azt jelenti, hogy gyakorlatilag a vas sokkal gyorsabban párolog. Megfelelő Fe/Si aránnyal rendelkező rétegeket ionos porlasztással, vagy lézeres ablációval lehetne kialakítani.

Azonban, $\beta\text{-FeSi}_2$ fázisból álló nagy koncentrációjú, kis szemcseméretű nanoszerkezetek kialakítása ezzel a módszerrel is nehézségekbe ütközne. Mint például a (*Starke U, Weiss W, Kutschera M, Bandorf R, Heinz K, High quality iron silicide films by simultaneous deposition of iron and silicon on Si(111). J. Appl. Phys. 91 (9) 6154 (2002).*) publikációban, ahol vékonyrétegeket alakítottak ki együttes párologtatással MBE berendezésben, a közölt eredmények alapján az ortorombos $\beta\text{-FeSi}_2$ fázis mellett megjelent a tetragonális $\alpha\text{-FeSi}_2$, és köbös $\gamma\text{-FeSi}_2$ fázis is.

Ezek a nem kívánatos nem egyensúlyi fázisok epitaxiálisan befagynak a Si hordozón, s amint az előző bekezdésben idézett publikációban is látható, együtt párologtatással sem lehet megszabadulni tőlük. Az együtt párologtatás csak nem egykristályos Si hordozó esetén segítené, ekkor viszont a hordozó indukálta epitaxiális rendezettséget veszítenénk el.

- (8) A rezgő kvarckristályos vastagságmérés csak akkor alkalmazható jó pontossággal, ha a leválasztott anyag tapadási valószínűsége ugyanaz a detektoron mint a mintán. Ez a feltétel szobahőmérsékleten talán még teljesül is, de fűtött minták esetén a minta magas hőmérséklete lényeges eltérést is okozhat. Figyelembe vették-e ezt a körülményt ill. tapasztaltak-e ilyen effektust?**

Egyrészt, magas hőmérsékletű inert hordozóról elméletileg „lepárologhatna” a vas, amelynek a táblázatok szerint 858°C-on 10^{-8} Torr a gőznyomása, azaz gyakorlatilag elhanyagolható az anyagvesztés. Másrészt, a magas hőmérsékleten nagyobb amplitúdóval rezgő felületi atomokkal ütköző vas atomok, kinetikai okok miatt, vissza is „pattanhatnak” a felületről, és más lenne a tapadási valószínűségük, mint a nem fűtött kvarckristály felületén.

Azonban, a tiszta fűtött Si felület nem inert a vassal szemben, hanem nagyon is reaktív. Ezért azt feltételeztük, hogy az esetleges kinetikai anyagvesztés, és a felület reaktivitásából származó tapadásnövekedés kiegyenlíti egymást.

Kísérleti tapasztalatunk nincs erről. Ha be tudnánk építeni egy második kvarckristály mérőfejet, amit nem a párologtató forrással, hanem a mintával fordítanánk szembe, akkor tudnánk kimérni ilyen, kis valószínűséggel fellépő effektust. Természetesen kellő hosszúságú,

cső alakú előtétet is kellene készíteni a kvarckristály mérőfej elé, hogy leárnyékolja a nem a minta irányából érkező részecskéket.

(9) A 67. ábrán bemutatott növesztett gyémánt-magok magasságáról van-e adat?

Miként a (14)-es számú kritikai megjegyzésre előzőleg adott válaszütemben is el kellett ismernem, a gyémánt rétegnövekedés ismertetése azért vázlatos, mert ebben az esetben csak a megjelent publikációban leírt információkra hagyatkozhattam. A régóta nyugdíjas kolléga olasz partnerei, akik a gyémánt réteg növesztést végezték, nem adtak át több információt, csak ami a cikkben megjelent. Ezért nincs pl. ferdecsiszolatos SEM képünk a gyémántos mintáról, aminek a segítségével a kristályok méretét meg tudtuk volna határozni. Így csak a gyémánt szemcsék sűrűségéről és epitaxiális orientáltságáról rendelkezünk adatokkal, a magasságukról sajnos nem.

APRÓ HIBÁK ÉS SZÖVEGHIBÁK

1. 50. old 3. bekezdés: (a) Három fajta; (b) hibás kettőspont használat;

Elfogadom a kritikát.

2. 55. oldal, 1. bekezdés, 5. sor : felesleges zárójel;

Valóban benne maradt egy felesleges zárójel.

3. A 34. és 35. ábrákon az AFM képméretetek alig láthatóak, és magassági értékek nincsenek jelölve; az 59. ábrán viszont túl sok az információ és maguk az AFM képek nem láthatók igazán jól, az egyébként szép ábra további szerkesztést igényelt volna.

Elfogadom a kritikát. Sajnos túl sok AFM képet zsúfoltam be a 34. és 35. ábrákba, ezért a magasságskála már nem fért oda, és a méretskála valóban alig olvashatók. Az 59. ábrán törölni kellett volna a felesleges adatokat.

4. A 67. oldalon (i.) és (ii.) jelölés van, ami nem szokásos. (i) és (ii) lenne a helyes.

Sajnos, valóban a szokásostól eltérően használtam a jelölést.

5. A 67. oldal 2. bekezdésben a „hőkezelés időtartama növekedett” kifejezés áll, ami helyett jobb lett volna „növelve a hőkezelés időtartamát” kifejezés.

Valóban magyartalan szenvedő szerkezetet használtam.

6. *5. ábra felíratában a három féle növekedési mechanizmus említésekor vagy mindenütt a nevekkal megjelölt elnevezést kellett volna alkalmazni, vagy sehol (21. old);*

Egyetértek a megjegyzéssel, így felelő az ábraszöveg. A nevek nélküli feliratot szerettem volna használni. Azonban a Stranski-Krastanov típusú növekedésnek nincs közimert, rövid magyar neve, csak hosszasan körülírt nevet lehetne neki adni.

7. 61. ábra felirataiban angolul maradt a szöveg, felesleges egy „=” jel;

Sajnos az eredeti feliratok nélküli ábrákkal nem rendelkeztem, ahogy a képek eredeti sorszámával sem, ami alapján elő lehetett volna keresni az archívumból. Amennyiben „kirádoztam” volna az angol szöveget és felesleges „=” jelet, akkor a teljes szöveget „radíroznom” kellett volna az egységes újra írás miatt, ami nagy területen adatvesztéssel járt volna. Ezért döntöttem az angol feliratos ábra megtartása mellett.

8. A 102. oldalon a képek közötti szövegben „channeling spektrumból” kifejezés áll, miközben a 66. ábrán helyesen a megfelelő magyar kifejezés „csatornázott spektrum” található.

Sajnos figyelmetlen voltam, a szakmai nyelvben magyarul is használjuk mindkét kifejezést, de kevert használta helytelen.

9. 104. old 2. bekezdésben a „CO tovább oxidálása„ nem a legszerencsésebb kifejezés. Helyesebb lett volna említeni a „szelektív” vagy „alacsony hőmérsékleti” oxidációt, ahol az Au-katalizátoroknak nagy jelentőségük van.

Elfogadom a kritikát, a katalízis területén csak mérsékelt ismeretekkel rendelkezem, ezért sajnos nem minden fogalmat használtam szakszerűen.

10. a 75. ábra x - y tengelyei nincsenek elnevezve;

Valóban hiányoznak a tengelyek elnevezései, csak a mértékegységek vannak feltüntetve a tengelyek mentén. (Sajnos a T26-os számú publikációban is így jelent meg.) Az x-tengely elnevezése: Idő [sec]. Az y tengely elnevezése: Egységnyi felületre jutó átalakult anyagmennyiség [$\mu\text{mol}/\text{cm}^2$].

Budapest, 2018. április 26.

.....
Molnár György