

Válasz Erdélyi Zoltán bírálataira

Köszönöm Erdélyi Zoltánnak, az MTA doktorának dolgozatom gondos és alapos bírálatát, pozitív támogató véleményét. Köszönöm a kritikai megjegyzéseket és kérdéseket, melyek az egyes részletek mélyebb megértéshez vezettek.

KÉRDÉSEK

1. FEJEZETHEZ

Azt írja, hogy a vékonyréteg szilárdfázisú reakciók leírása nem lezárt terület még ma sem. Ezzel messzemenően egyet tudok érteni. Az értekezést olvasva végig az az érzésem volt, hogy a szilárdfázisú reakciók tárgyalása során túlzottan élesen elkülönül a nukleáció és a diffúzió/reakció kontrollált folyamat. Mintha a kettő egymás alternatívája lenne, holott sokak véleménye szerint inkább egymást követik. A klasszikus, fenomenológikus lineárisparabolikus törvény szerint is először lineáris a folyamat, majd az megy át parabolikusba (négyzetgyökösbe). Ez az, amit hagyományosan reakció és diffúzió kontrollnak szoktak nevezni. A lineáris, reakció kontrollált részt sokan éppen a nukleációval azonosítják, még nem összefüggő a reakcióréteg. Majd amint azzá lesz, már parabolikusba vált, a diffúzió kontrollálja a növekedését. Ezzel még inkább összevonják a nukleáció és a reakció kontrollált szakaszokat.

Ezzel a képpel, mármint ami a kinetikát illeti, én csak részben tudok egyetérteni, mert ennyire nem általánosíthatók a folyamatok, nem húzható rá ez a séma minden rendszerre és folyamatra. Pl. munkatársainkkal mi is rámutattunk, hogy a lineáris kinetika megfigyelhető tiszta diffúzió esetén is, ami idővel parabolikusba megy át (pl. Balogh Z et al. APL 92:(14) Paper 143104 (2008)), de összefüggő termékfázis is növekedhet lineárishoz közeli és parabolikus kinetika szerint is egyazon rendszerben (pl. Párditka et al., SCRIPTA MAT. 149: pp. 36-39 (2018)).

Az értekezés 1. fejezetében, mint irodalmi összefoglalóban ismertettem a szilárdfázisú vékonyréteg reakciók egy nagyon fontos modelljét (Gösele U, Tu KN, Growth kinetics of planar binary diffusion couples: "Thin-film case" versus "bulk cases". J. Appl. Phys. 53, 3252 (1982)). Ez a modell képes volt magyarázatot adni arra, hogy miért nem jelenik meg az egyensúlyi fázisdiagram összes fázisa vékonyréteg reakciókban, és segítségével értelmezni lehetett a Gd-szilicid képződés fázisainak kialakulását. Ez a modell is idealizált, és csak a maga korlátai között érvényes. A hordozó orientáció megváltozását már nem tudja kezelni. Ugyancsak érvényét veszti néhány nanométeres rétegek esetén. A modell megjelenését követő évtizedekben sok érdekes elméleti és kísérleti munka jelent meg ezen a területen, értékes hozzájárulást adva a vékonyréteg reakciók leírásához. Ezek közé a figyelemreméltó publikációk közé tartoznak a Bírálóm által említettek is, amelyek új szempontok szerint tovább fejlesztik az eddigi ismereteket.

A nukleáció kontrollált reakciók bemutatása azért indokolt, mert a $\text{FeSi} > \text{FeSi}_2$ fázisátmenet ilyen típusú, másrészt a ritkaföldfém-szilicideket is ebbe a típusba sorolták. Ebben az esetben a reakció és a diffúzió akadálymentes, az új fázis magjainak kialakulása viszont nehézségekbe ütközik. A kialakuló réteg morfológiája makroszkópiusan is körkörös alakzatokat mutat.

A „nukleáció kontrollált folyamat” egy sajátos növekedési mód, nem azonos a nukleációval, ami egy új fázis kialakulásának kezdeti lépése.

A nukleáció, mint a fázisképződés kezdeti lépése és a reakció kontrollált folyamat összevonása korlátozásokkal lehet érvényes. Erre példák az értekezés 1. táblázatában említett hőálló (refraktori) fém szilicidek, amelyek lineáris (reakció kontrollált) növekedési módot mutatnak, sima felülettel, mindenféle makroszkópikus nukleációs nyomok nélkül.

- ***Mi a véleménye egy olyan vékonyréteg nukleációs és növekedési képről, miszerint minden folyamat a termékfázis nukleációjával kezdődik, ami a kezdeti határfelületnél egyre növekedő nukleuszszűrűséget eredményez, majd, amikor a nukleuszok összenőnek réteggé, azután beszélhetünk a termékréteg kvázi stacionárius növekedéséről? (Kivéve, ha a termékfázist is legyártjuk a mintakészítésnél a határfelületen, mert akkor az első szakasz kimarad.) Ennek kinetikája pedig már ismét sok mindentől függhet.***

Általánosságban igaz az a növekedési kép, hogy a nukleáció egy új fázis kialakulásának kezdeti lépése, majd ezeknek a nukleuszoknak az összenövésével alakul ki az új fázis vékonyrétege. Az esetek túlnyomó többségében ez a nukleációs folyamat észrevétlenül lezajlik, és nem befolyásolja növekedési kinetikát, ami lehet reakció vagy diffúzió kontrollált.

Azonban a szilárdfázisú vékonyrétegeknek létezik egy kisebb csoportja, ahol a termékfázis nukleációja olyan nehezen megy végbe, hogy dominálja a kialakulási folyamatot, és ez makroszkópiusan is megmutatkozik. Ezek a nukleáció kontrollált szilárdfázisú vékonyréteg reakciók. Ez a folyamat szűk hőmérsékleti tartományban megy végbe, rendkívül gyorsan, robbanásszerűnek szokták nevezni, és a kinetikáját eddig kísérletileg nem sikerült meghatározni. Hasonló jellegű folyamat a fázisátalakulási hőmérsékletet elérő folyadék forrása, vagy a túlűtött folyadék hirtelen megfagyása.

Azaz, a „nukleáció kontrollált folyamat” egy sajátos növekedési mód, nem azonos a nukleációval, ami egy új fázis kialakulásának kezdeti lépése.

A nukleáció kontrollált növekedés közvetlen fizikai okaként, pl. szilicidek esetén, feszültség jellegű kényszereket szoktak említeni. Makroszkópiusan jelentkező nukleációs szilicid képződés ott szokott előfordulni, ahol már kialakult valamilyen szilicid fázis, és az a fent említett hirtelen reakcióval egy következő, szilíciumban dúsabb fázisba megy át. Amikor már létezik egy szilíciumban szegény szilicid fázis, ami csak lokális energiaminimumot jelent, a rendszer tovább fejlődne szilíciumban gazdag fázissá. Ez viszont térfogatnövekedéssel járna, azonban az egymás melletti szemcsék kitöltik a teret, és nem tud létrejönni az új fázis a kényszerek miatt. A hajtóerő és kényszerek „küzdeme” egy nemegyensúlyi, robbanásszerű folyamattal végződik. Ez a nukleáció kontrollált szilárdfázisú reakció szilicidek esetén. Egyetlen köztes fázis esetén ilyen nukleáció kontrollált átalakulás nem fordul elő.

Szilicidek kialakulásánál erre számos példával találkozunk, amelyek közül az értekezés 51-es számú hivatkozása (*d'Heurle FM, Nucleation of a new phase from the interaction of two adjacent phases: Some silicides. J. Mater. Res. 3, 167 (1988)*) többet bemutat. Pl. az alábbi ábrán nukleáció kontrollált növekedési móddal kialakult Rh_4Si_5 felülete látható.

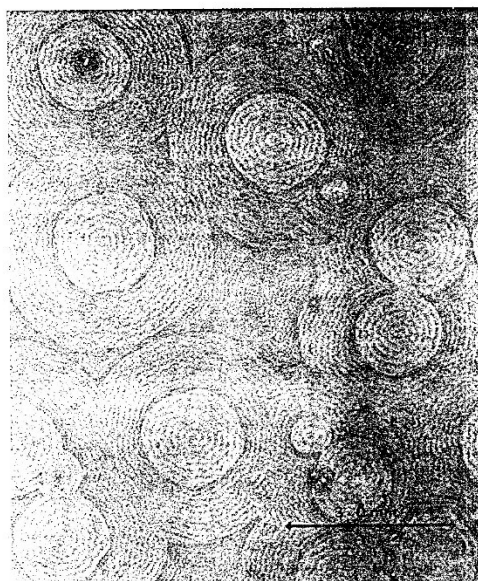


FIG. 2. The surface aspect of the phase Rh_3Si , as seen with a Nomarski objective. The sample was heated successively at 800, 810, and 820 °C for 1 h each time. The wavelength of the surface modulations became smaller as the temperature increased, allowing one to distinguish which part of the structure grew at each heat treatment. Note that all nuclei (centers) formed during the initial annealing.

170

J. Mater. Res., Vol. 3, No. 1, Jan/Feb 1988

- ***Ha a fenti kép elfogadható, akkor véleménye szerint a saját kísérleteiben nukleációs növekedési módként azonosított esetekben elképzelhető-e, hogy hosszabb hőkezelések esetében folytonos rétegek (még ha durva határfelületűek is) jöttek volna létre, melyek időben vastagodtak volna?***

Igen, nukleáció kontrollált növekedési mód esetén is létrejönnek az összefüggő rétegek, általában durva felületei morfológiával. Az esetek egy részében megőrzik a kezdeti körkörös geometriájukat, amit az az előző kérdéshez beillesztett ábrán is látszik.

- ***Ebben a fejezetben és később is említi, hogy létezik egy küszöbhőmérséklet, ami felett a reakció beindul. Természetesen, ha pl. egy termékfázis csak egy bizonyos hőmérséklet felett létezik, akkor ez egyértelmű, de nem arról van inkább szó, hogy a hőmérséklet indukált diffúziós, reaktív diffúziós folyamatok sokszor a hőmérséklettől exponenciálisan függenek, és ez az oka, hogy akár csak 20-30 fokkal megnövelve a hőmérsékletet a folyamatok lényegesen begyorsulnak, küszöbhőmérséklet látszatát keltve?***

A küszöbhőmérséklet fogalma az értekezésben a nukleáció kontrollált szilicid képződésnél fordul elő, ahol a nukleáció sebességének hőmérsékletfüggése a nukleáció klasszikus elméletéből közelítőleg $\sim \exp(-1/T^3)$. (d'Heurle FM, *Nucleation of a new phase from the interaction of two adjacent phases: Some silicides. J. Mater. Res. 3, 167 (1988)*). Ez szűk hőmérsékleti tartományban drámai változást idéz elő, hasonlóan a víz forrásához, ami analóg folyamat a nukleáció kontrollált fázisátalakulással. 100°C alatt a gőzbuborékok egyensúlyban várakoznak az edény falán. 100°C–ot (küszöbhőmérséklet) elérve drámai növekedésnek indulnak. Nem véletlenül hasonlít a nukleáció kontrollált módon kialakult szilicid réteg felülete a forrásban levő víz felületéről készült pillanatfelvétellez.

Megjegyzések:

- ***Diffúziós állandót használ a szövegben. Diffúzióval foglalkozók inkább együttthatónak szeretik nevezni, mert a diffúziót leíró mennyiség minden csak nem állandó, függ a hőmérséklettől, összetételtől, nyomástól stb.***

Természetesen a diffúziót leíró mennyiséget együttthatónak kell nevezni. A fentebb említett Gösele-Tu modellben azonban állandóként tekintik, ezért neveztem a modell keretei között állandónak (*We assume that the $A_\beta B$ layer may be characterized by an essentially constant chemical interdiffusion coefficient D_β*). A helyes megnevezés mindenképpen állandónak választott diffúziós együtttható lett volna.

- ***12. oldal: „Ha az α -t és γ -t megfelelőképpen végtelennek és nullának választjuk”. Nem egynek és nullának?***

Az ismertetett Gösele-Tu modell a kiinduló fázisait a szokásoktól eltérő, kémiai képlet jellegű szimbólumokkal jelöli: $A_\alpha B$ és $A_\gamma B$. Ebben a szimbolikában B-nek nincs feltüntetett indexe, azaz B mindig 1, mint egy kémiai képletben. Ezért a tiszta A anyag képlete: $A_\infty B$, a tiszta B anyag képlete: $A_0 B$. Ebben a szimbolikában, ha $\alpha = 1$, az az $A_1 B_1$ képletnek felel meg, és az 50-50%-os összetételű anyagot jelentené.

3. FEJEZETHEZ

- ***A 37. oldal utolsó bekezdésében leírt mintakészítési mód célja nem világos. Csupán a 40. oldal tetején kapunk némi ötletet arra vonatkozólag, hogy miért így készültek a minták, miért nem maratták le a természetes oxidot HF-ben, miért maratták le később a Ti réteget stb. Részletezze, kérem, az egyes lépések célját!***

A mintakészítés célja az volt, hogy a szilícium hordozó felületén létrehozzunk egy olyan diffúziós gátat, ami csak néhány túlyukon keresztül teszi lehetővé a gadolínium-szilicid képződését.

Korábbi munkánkban ([93]-as hivatkozás: Molnár G, Pető G, Kótai E, Zsoldos E, Gyulai J, *Oxidation of Gd thin films on Si substrates via grain boundaries. Surf. Interf. Anal.* 19, 469 (1992).) kimutattuk, hogy a szilícium természetes oxidja alacsony hőmérsékleten (320°C) akadályozza a Si diffúzióját, de csak lassítani képes a szilicid képződést a nagyon reaktív gadolíniummal, míg magas hőmérsékletű (600°C) hőkezelés esetén a gadolínium redukálja a szilícium oxidját és Gd_2O_3 keletkezik. Azaz, itt a Si természetes oxidja nem felel meg a kitűzött célnak.

Korábbi kísérleti tapasztalatunk volt az, hogy természetes oxiddal borított szilíciumra szobahőmérsékleten párologtatott titánt lemarva, nem kapjuk vissza az eredeti tükröző Si felületet. Ezt a tapasztalatunkat irodalmi adatok is megerősítették ([106]-os hivatkozás: Liehr M, LeGoues FK, Rubloff GW, Ho PS, *Chemical reactions at Pt/oxide/Si and Ti/oxide/Si interfaces. J. Vac. Sci. Technol. A* 3, 983 (1985)), miszerint a nagyon reaktív titán szobahőmérsékleten is képes redukálni SiO_2 -t és Ti-O kötéseket hoz létre. Így kialakul egy Si-O-(Ti) határfelületi réteg a Si és Ti között.

A mintakészítés lépései:

1. Természetes oxiddal borított Si szeletre 40 nm titán párologtattunk. A fentiek alapján, a határfelületen szobahőmérsékleten is kialakult egy Si-O-(Ti) határfelületi réteg a Si és Ti között. Ezt követően a mintát a vákuumrendszerből kivettük.
2. A fentebb leírt kísérleti tapasztalatunk szerint, HF oldatban lemartuk a titán réteget. Viszont, ez a marószel szelektívnek bizonyult, és nem tudta eltávolítani a Si-O-(Ti) szilikátos jellegű nagyon vékony réteget. Ezzel reményeink szerint létrehoztunk egy ellenálló diffúziós gátat, ami csak túlyukakat tartalmazhat.
3. Az így kialakított diffúziós gáttal ellátott szeletet visszahelyeztük a párologtató berendezésbe, és 100 nm vastag gadolínium réteget párologtattunk rá, majd hőkezeltük 320°C-on 30 percig.
4. Mint a SEM képek mutatták, az így létrehozott diffúziós gát hatékonynak bizonyult, a Gd-Si reakció csak elszigetelt pontokban ment végbe „hópehely-szerű” alakzatokat létrehozva.

6. FEJEZETHEZ

- ***„A kiinduló vas rétegek vastagsága rendre: 5 nm, 7,5 nm, ...” Ezek a rétegek folytonosak voltak mind? Vizsgálták a kiindulási rétegek morfológiáját?***

A kilencvenes évek közepén még nem állt rendelkezésünkre az in-situ RHEED mérési lehetőség. Az összes vas rétegből szilicidet készítettünk a párologtató kamrában történő hőkezeléssel. Az irodalomból ismert volt (*Chevrier J, Le Thanh V, Buys R, Derrien J, A RHEED Study of Epitaxial Growth of Iron on a Silicon Surface: Experimental Evidence for Kinetic Roughening. Europhys. Lett. 16 737 (1991)*), hogy a mi lehetőségeinknél meghaladó MBE mintakészítés esetén Si(111) hordozón, a vas epitaxiális növekedésre is képes 240 nm vastagságig. Így, akkor feltételeztük, hogy a rétegek folytonosak. Későbbiekben hasonló mintákon, AFM mérésekkel ezt igazolni is tudtuk.

- ***A szilárdfázisú reakció vastagságfüggését a kritikus nukleusmérettel magyarázták. A kísérleti eredményekből adtak egy becslést is erre a méretre. Nem próbálták meg termodinamikai adatokból becsülni is ezt a méretet? Pl. CALPHAD adatbázisban fellelhető adatokból? Néha meglepő (kedvező) eredmények jönnek ki. (pl. M Ibrahim et al. ACTA MAT. 76: pp. 306-313 (2014))***

Nem merült fel, hogy termodinamikai adatokból próbáljunk becslést adni a nukleuszok méretére. Az adott időben online adatbázisok még nem léteztek. A KFKI könyvtári katalógusában egyetlen papíralapú találat sincs CALPHAD adatbázisra. A kalorimetriás témájú anyagok főként elemi részecskék detektálásával voltak kapcsolatosak. A publikációink színvonalát nagymértékben emelte volna, ha a kísérleti adatokat elméleti számításokkal is alá tudtuk volna támasztani. Sajnos ezt akkor nem tettük meg.

7. FEJEZETHEZ

- **65. oldal:** *Azt írja, hogy „Fűtött Si használatával ez a nukleáció kontrollált folyamat kiküszöbölhető...”. Kapcsolódóan az 1. fejezethez írtakhoz és kérdésekhez, nem arról van inkább szó, hogy időben nagyon lerövidül a nukleációs szakasz, s így szinte eltűnik a későbbi folyamatokhoz képest?*

Vas-szilicidek képződése során csak a $\text{FeSi} > \text{FeSi}_2$ fázisátalakulás a nukleáció kontrollált folyamat. Fűtött hordozó esetén, mint azt az in-situ RHEED mérések igazolták, egyből a FeSi_2 összetételű fázisok alakulnak ki, kimarad a FeSi fázis. Így nukleáció kontrollált $\text{FeSi} > \text{FeSi}_2$ fázisátalakulás sem történik. Hagyományos értelemben vett nukleáció természetesen itt is zajlik, de ez nem azonos a nukleáció kontrollált átalakulással.

- **66. oldal:** *„i.) 1,5 nm, 3 nm. 4,5 nm, ...”. A vékonyabbak biztosan nem folytonos rétegek. Ezeket nominális rétegvastagságnak kell érteni, úgy ahogyan egy későbbi fejezetben ezt le is írja?*

Az 1,5 nm nominális vastagságú réteg folytonossága kérdéses, de a 3 nm vastagságú rétegről a 34. ábrán látható AFM kép folytonos, sima rétegre utal. A nominális rétegvastagság fogalmát a későbbi fejezetben vezettem be, ahol, az 1 nm alatti rétegek biztosan nem folytonosak. Itt meg kell jegyezni, hogy a vastagság értékek rezgőkvarcos mérésekből származnak, ami kvarckristályra ráakódó tömeget méri, de az analóg műszer mutatója angström-ben mutatja a ráakódott tömeggel arányos vastagságot. Jelentése az, hogy olyan tömegű anyag került a hordozóra, ami, ha egyenletesen el lehetne teríteni, pl. 0,1 nm vastagságú réteggel lenne azonos. A 0,1 nm-es vastagságon tehát, nominális vastagságot kell érteni, nem valódi réteget, hiszen az egyes atomok kiterjedése is meghaladja a 0,1 nm-es méretet. Az ilyen rétegek szükségképpen szigetesek.

- **66. oldal:** *Magas hőmérsékletű párologtatás hatását vizsgálta. Magas hőmérsékletű párologtatás esetén a felületre érkező atomok felületi diffúziója minden bizonnyal nagyon jelentős. Így nem értem, hogy mi volt iii.) szerepe, azaz a szobahőmérsékleten párologtatott vasréteg morfológiájának ellenőrzése. Ez véleményem szerint semmilyen referenciául nem szolgál i.)-hez és ii.)-hez, azaz a magas hőmérsékleten gyártott és tartott vasrétegek morfológiájának vizsgálatához. Ezért nem vonható le az a következtetés, hogy a vas-szilicidek szigetessé válása nem a kezdeti vas eloszlás következménye. Szerintem iii.) nélkül is kijelenthető, hogy a felületi morfológia a vasatomok Si hordozón való felületi diffúziójával kapcsolatos.*

Elfogadom a kritikát, a szobahőmérsékletű hordozóra párologtatott vas morfológiája nincs összefüggésben a magashőmérsékletű hordozón kialakult vas-szilicidek morfológiájával. Ez a minta csak kiegészítő információt szolgáltatott.

8. FEJEZETHEZ

- **88. oldal, utolsó bekezdés:** „Ez a geometriai jellemző a nukleáció kontrollált típusú, szilárdfázisú, szilicid-képző reakcióra.” Az 1. fejezethez írtakhoz kapcsolódóan, ez nem fogható fel úgy, hogy ez (a körök megjelenése) annak köszönhető, hogy a nukleáció egymástól távoli helyeken (ritkán) indul csak be, és azok terei nem lapolnak át? Ha pedig egy reakcióban nincsenek körök, akkor pedig sűrűn vannak nukleációs helyek, a tereik átlapolnak, a nukleuszok összenőnek? Az az érzése támad az embernek, hogy ha van elég anyag és idő, akkor a körök eltűnnek, és egy réteg keletkezik (még ha az nem is szép sima).

Szobahőmérsékletű vas leválasztás, majd azt követő hőkezelés folytán kialakuló vas-szilicidek kialakulása során ismételten megjelenik a $\text{FeSi} > \text{FeSi}_2$ fázisátalakulás, ami vékonyréteg geometriában nukleáció kontrollált folyamat. 1 nm-es nominális rétegvastagság esetén már nagyobb összefüggő foltokat alkothat a vas. Ezekben a foltokban már fellelhető a vékonyréteg-szerű viselkedés, a $\text{FeSi} > \text{FeSi}_2$ fázisátalakulás során a térfogatnövekedés, a feszültség jellegű kényszer, és hozzá kapcsolhatóan a nukleáció kontrollált típusú növekedési mód. Kisebb szigetek esetén a második fázis növekedését nem befolyásolják ezek a feszültség jellegű kényszerek, ott nem találkozunk nukleáció kontrollált átmenettel. Ezért a mintában a körök elszórtan találhatók. A további hőkezelés során végbemegy a feszültség indukálta rendeződés, a nagyobb foltok is szétesnek nanoszerkezetekre, de megőrzik a körkörös nukleáció kontrollált növekedési mód kontúrjait.

9. FEJEZETHEZ

- **A 90-91. oldalon az szerepel, hogy a hordozóra az oxidot pedig kétféleképpen növesztették: 1100 fokon száraz oxigénben (100 nm), vagy kémiai oxidálással (2,5 nm). Erre Ge-t extrém tiszta körülmények között kellett leválasztani, majd azt CVD-vel SiO_2 -vel vonták be, ami szintén kémiai módszer. Mint tudjuk a kémiai módszerek nem éppen a legtisztábbak. Kérdésem, hogy a hordozóra növesztett oxid tisztasága, és vastagsága befolyásolta-e az eredményeket? Ha nem, akkor lehetséges, hogy ennek magyarázata az, hogy mindkét esetben CVD-vel készült a fedő oxidréteg és így az „semlegesítette” a tisztább oxidot?**

A hordozóra SiO_2 réteget kétféle módon növesztettünk. Az 1100°C-on száraz oxigénben készült 100 nm termikus oxid célja az volt, hogy megvizsgáljuk a rajta kialakított Ge nanorészecskék tulajdonságait. A kémiai oxidálással kialakított vékony oxid (2,5 nm) és a rajta létrehozott germánium nanokristályok, egy valós memóriaeszköz modellje volt, ami a töltéstárolási tulajdonságok vizsgálatára szolgált. Mindkét esetben a fedőréteg atmoszferikus CVD-vel kialakított SiO_2 , vagy más mintákon Si_3N_4 réteg volt. A létrejött germánium nanokristályok mérete, szerkezete csak a vákuumpárolgatás és hőkezelés körülményeitől függött, az oxidvastagságtól nem. Az elektromos, töltéstárolási, és beírási tulajdonságok azonban erősen függtek az oxid minőségétől. Ez utóbbi a vizsgálatokban személyesen nem vettem részt, így az eredmények nem is kerültek bele ebbe a disszertációba.

Az MTA EK MFA-ban működő Mikrotechnológiai Laboratóriumban alkalmazott eljárások mindegyike megfelel a félvezető soroktól elvárt tisztasági követelményeknek. A száraz-, a nedves-, a kémiai-, ALD-, vagy CVD-oxidok elsősorban a módszertől függő szerkezeti tulajdonságokban különböznek.

Budapest, 2018. március 28.

.....
Molnár György