

Válasz Kökényesi Sándor Jenő bírálatára

Köszönöm Kökényesi Sándor Jenőnek, az MTA doktorának a bírálat gondos elkészítését, konstruktív észrevételeit és támogató véleményét. Köszönöm a kritikai megjegyzéseket és kérdéseket, melyek a dolgozatban tárgyalt problémák további alapos átgondolására ösztönöztek.

VÁLASZ A KÉRDÉSEKRE ÉS ÉSZREVÉTELEKRE

Általános észrevételek:

- *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.).*

CVD eljárással drága és veszélyes fém-organikus gázok segítségével lehetőség lenne bizonyos fémrétegek leválasztására. Porlasztással a fémek könnyedén leválaszthatók, amennyiben megfelelő mennyiség rendelkezésre áll, és néhány centiméter átmérőjű céltárgy (target) készíthető az adott fémből. Az intézetünkben mindegyik módszer rendelkezésre áll, azonban egyik sem olyan kiépítettségben, hogy tetszőleges hőmérsékletű in-situ hőkezelést is végre tudjunk hajtani a vákuumkamrában. Egyedül az elektronágyús párologtató rendszer alkalmas UHV fémleválasztásra, és in-situ UHV hőkezelésre. Ez az alkalmazott, esetenként nagyon reaktív fémek (pl. ritkaföldfémek) esetén elengedhetetlen követelmény.

- *Az értekezés kivitelezése gondos, szinte hibamentes (ritka kivétel egyike a 6. ábra anyagminta jelölése, 22. old).*

Valóban nem megfelelő helyre mutat a „párolgó anyag” felirathoz tartozó nyíl. Sajnos nem vettem észre a hibát.

- *Kiválóak a felületeket nanostruktúrákat bemutató ábrák (talán csak egy, a 29. ábra kivételével).*

Sajnos a 29-es ábra rossz minőségű. Az eredeti papír fényképet be kellett küldeni a publikáláshoz ([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).*). Több példány nem találtam ebből a TEM fényképből, így a disszertációba a megjelölt papíralapú kiadványból másoltam át a képet. Az akkori nyomdatechnika rossz felbontása miatt, gyenge minőségű lett az ábra.

- *Viszont nagyon általános a szinte világszerte ismételgetett 1. ábra és az 1.1. rész tartalma.*

Számomra újdonság volt a dolgozat írásakor az 1. ábrán látható Lükurgosz kupa, később valóban találkoztam több munkában is hasonló ábrákkal. Az 1.1. fejezetben, mint általános bevezetőben azt kívántam hangsúlyozni, hogy a nanotechnológiáról való gondolkodás kezdetén Feynman is a vákuumpárologtatást tekintette megfelelő eszköznek nanorészecskék előállítására.

Tézispontokhoz kapcsolódó észrevételek

A bírálói vélemény tézispontok értékelése részében egyetlen kivétellel nincsenek megfogalmazva konkrét kérdések, de néhány megállapításra, ami kérdésnek is tekinthető, szeretnék reagálni az alábbiakban.

- *(1. tézishez) 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 téziseimben igyekeztem csak azokat az eredményeket és publikációkat felhasználni, amelyek a saját kezdeményező tevékenységemhez kapcsolódnak. A társszerzők kezdeményezte kutatásokat, és az ezekből készült publikációkat külön listában jelenítettem meg, „Az értekezés fejezeteihez szorosan kapcsolódó egyéb publikációk [K]” címmel. Ezek a publikációk tartalmazzák a rétegnövesztés utáni elektromos méréseket, és az ezek eredményeiből származtatható, esetleges technológiai felhasználhatóság lehetőségeit.

Az értekezésben a 3.1. fejezet bevezető bekezdésében foglaltam össze a gadolínium-szilicid technológiai felhasználásának motivációit, mintegy történelmi visszatekintésben:

„A ritkaföldfém-szilicidek, és ezen belül a gadolínium-szilicidek, érdekes anyagoknak számítottak az 1990-es években. Egyrészt, különleges képződési tulajdonságaik révén alapvető modellanyagként szolgáltak a szilárdfázisú vékonyréteg reakciók tanulmányozására. Másrészt, elektromos tulajdonságaik miatt (alacsony Schottky gát n típusú Si- n és Schottky kontaktus p típusú Si- n), felmerült esetleges bevonásuk az áramköri technológiába. Az alacsony Schottky gátjuk folytán infravörös szenzorok alapanyagának is tervezték használni ezeket az anyagokat. Az ez irányú várakozások eddig nem teljesültek.”

- *(5. és 6. tézishez) 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 egyezni 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 nagy mennyiségű kísérleti anyag miatt döntöttem úgy, hogy két külön tézispontban fogalmazom meg a vas szilicid nanoszerkezetek kialakulásával kapcsolatos eredmények egy részét. A szétválasztás alapja a kialakítás eltérő módszere volt:

A disszertáció 7. fejezete és az 5. tézispont epitaxiális vas-szilicid nanoszerkezetek reaktív leválasztási epitaxia (RDE) módszerével történő kialakítását, és tulajdonságait tartalmazza, ahol fűtött hordozóra történik a leválasztás.

A 8. fejezet és a 6. tézispont epitaxiális vas-szilicid nanoszerkezetek szobahőmérsékletű vas leválasztással, és azt követő hőkezeléssel történő előállítását és tulajdonságait tartalmazza.

Úgy ítélt meg, hogy egyetlen, hosszú tézispontban kaotikussá, és nehezen elválaszthatóvá válna a kétféle előállítási módszer hatása a nanoszerkezetek tulajdonságaira. A két tézispontban igyekeztem olyan eredményeket bemutatni, amelyek inkább az egyik-, illetve másik kialakítási mód következményei.

- *(7. tézishez) A Ge nanokristályok kialakítása amorf Si 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 elektronagyús párologtatással, amorf Si 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 magyarázva. Ezért magát a tényt, a Ge nanokristályok kialakítását nem tenném tézispontnak.*

A megfelelő méretű és egykristályos szerkezetű germánium nanorészecskék kialakítása amorf hordozón nem egyszerű feladat. Elektronagyús párologtatással és hőkezeléssel történő létrehozásuk előzetes ismereteket, gyakorlatot, és optimalizálási eljárásokat kíván meg. Az így, ultravákuumos párologtatással és in-situ hőkezeléssel készült nanorészecskék jobb minőségűek, mint a szokványos ipari eljárásokkal, pl. közepes vákuumkörülmények között, implantált germániummal és hőkezeléssel készített, eltemetett Ge nanorészecskék. Az alacsony hőkezelési hőmérséklet (350°C), amit használtunk, szintén előnyös a magas hőmérsékletű eljárásokkal szemben. Kevésbé károsítja a már kész elemeket a chip-en, ami különösen jelentős csökkentett méretek esetén.

A fentiek miatt bátorkodtam tézispontot készíteni a germánium nanorészecskék létrehozásából, tulajdonságainak vizsgálatából, és kialakulásuk magyarázatából.

Válasz a bírálói kérdésekre

- *A munka során váltakozva n- és p-típusú szilícium hordozót használtak a rétegleválasztásra. Van-e ennek valami szerepe a vizsgált rétegek kialakulási folyamatokban, hisz az adalékok koncentrációja elég nagy is lehet, és különbözhetnek a fajlagos ellenállások, az esetleges töltéslokalizációk, akkumulációk, melyek kihathatnak az ionizált elemek mozgására, nanostrukturák kialakulására.*

A szerkezet és kialakulási vizsgálatok során nem törekedtem a szelet típus tudatos kiválasztására. Mindig olyan típusú szeleteket használtam egy adott mintasorozathoz, amiből adott időben bőséges készlettel rendelkezett az MFA Mikrotechnológiai Laboratóriuma.

Azokban a kísérletekben, ahol az elektromos tulajdonságok vizsgálata zajlott, tudatos volt a szelettípus kiválasztása. Ezek a vizsgálatok nem kerültek be a disszertációba.

Azonban mindig törekedtem arra, hogy ne használjak szélsőséges adalékolású Si szeleteket. Az összes Si hordozó felületi ellenállása akár n-, akár p-típus esetén a 2-24 Ωcm tartományba esett.

Felhasználva a: cleanroom.byu.edu/ResistivityCal honlap ellenállás kalkulátorát, a következő adalék-koncentrációkat kapjuk a 2-24 Ωcm tartományra.

P-típus: (bór):	2-24 Ωcm :	$7 \times 10^{15} \text{ atom/cm}^3 - 5,5 \times 10^{14} \text{ atom/cm}^3$.
N-típus: (foszfor)	2-24 Ωcm :	$2,3 \times 10^{15} \text{ atom/cm}^3 - 1,85 \times 10^{14} \text{ atom/cm}^3$.
N-típus: (arzén)	2-24 Ωcm :	$2,4 \times 10^{15} \text{ atom/cm}^3 - 1,86 \times 10^{14} \text{ atom/cm}^3$.

A szilíciumra párologtatott és (laboratóriumi célra kapható) reagáló fémek tisztasága a következő volt: Gd, Er, Fe, Co: 99,9%, Au: 99,99%.

Ebből kiszámítható a megadott fémekben található ismeretlen atomok maximális koncentrációja: Gd-ban: $3 \times 10^{19} \text{ atom/cm}^3$, Er-ban: $3,5 \times 10^{19} \text{ atom/cm}^3$, Fe-ban: $8,4 \times 10^{19} \text{ atom/cm}^3$, Co-ban: $9 \times 10^{19} \text{ atom/cm}^3$, Au-ban: $5,9 \times 10^{18} \text{ atom/cm}^3$ az ismeretlen atomok száma egy köbcentiméterben.

Amint a fenti adatokból látható a fém komponensek ismeretlen szennyezettségének koncentrációja 3-5 nagyságrenddel nagyobb, mint a Si kontrollált adalékolásának koncentrációja.

Természetesen a fajlagos ellenállásoknak, az esetleges töltéslokalizációknak és akkumulációknak lehet hatása a nanoszerkezetek kialakulására, de ameddig a fém komponens ismeretlen szennyezettsége nagyságrendekkel nagyobb, addig ezek hatása nem különíthető el. Sajnos a szilícium tisztaságát megközelítő fémek nem kaphatók, vagy megfizethetetlenek.

- ***Mennyire helyénvaló, gyakorlatilag alkalmazható a szub- vagy akár egy nanométeres rétegek fogalma, ha valójában ilyenkor szigetes struktúra alakulhat ki?***

Mint például az értekezés 80. oldalán írom: „Itt meg kell jegyezni, hogy a 0,1 nm-es vastagság a rezgőkvarcos vastagságmérésből származik, ami tömeget mér. Jelentése az, hogy olyan tömegű anyag került a hordozóra, ami, ha egyenletesen el lehetne teríteni, 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. Emiatt, az ilyen vékony kiinduló vas rétegünk nem lehet folytonos.”.

Az irodalomban, főként kémikusok használják a relatív fedettség fogalmát, amit monorétegben adnak meg. Jelentése: a felületen elfoglalt abszorpciós helyek száma, osztva, a rendelkezésre álló összes abszorpciós helyek számával. Ez egy szemléletes érték, ami megmutatja, hogy az adott felület hányadrésze van borítva. Eltekintve a mintakészítés közbeni az in-situ kép-megjelenítési és kiértékelési technikáktól, amelyek nem álltak rendelkezésemre, ez általában egy számított érték. A felületi rekonstrukciókkal (részben vagy egészben) érintett felületeken, mint a Si(100) 2x1, illetve Si(111) 7x7 rekonstrukciók, amelyek az értekezésben szerepelnek, rendelkezésre álló abszorpciós helyek száma módosulhat. Ez hibát vihet a számításba.

Az in-situ rezgőkvarcos vastagságmérés egy oszcillátor áramkörébe kötött 5MHz-es sajátfrekvenciájú kvarckristály frekvencia eltolódását (csökkenését) méri, a rá abszorbeálódott anyag tömegével arányosan. Ez egy valós mért adat, nem számított. Független a hordozó orientációjától, hőmérsékletétől, rekonstrukciójától. Ennek a mért értéknek a megadása

lehetővé teszi a kísérlet megismételhetőségét, illetve több kísérlet összehasonlíthatóságát. Annak ellenére, hogy a szub-nanométeres tartományban összefüggő rétegekről nem beszélhetünk.

A publikációkban is mindig elfogadták az ilyen nominális rétegvastagság értékeket, a fenti indoklással.

- ***Véleménye szerint miért nem terjednek el a részletesen leírt párologtatási technológiák a CVD és változataihoz hasonlóan?***

Az értekezésben bemutatott párologtatási technológiák nagyon időigényesek. Egy minta előállítása négy munkanapig tart. (1. nap): Vákuumrendszer fellevegőzése, minta és forrás behelyezése, vákuumszivattyúk indítása, alapvákuum elérése. (2-3 nap): A vákuumrendszer kifűtése, a felületre adszorbeálódott gázok és gőzök eltávolítása érdekében. (4. nap): Belső kifagyasztó beüzemelése, forrás kifűtés, minta kifűtés, gőzölés, hőkezelés.

Amennyiben valaki load-lock rendszerrel ellátott MBE (molekulasugár epitaxiás) berendezéssel rendelkezik, a vákuumrendszer kinyitásának és újra leszívásának, kifűtésének idejét megtakaríthatja.

Általánosságban elmondható, hogy az ultravákuumos, fizikai rétegleválasztási eljárások drágák, és időigényesek, és kevésbé termelékenyek. Ezzel szemben a kémiai rétegleválasztási módszerek olcsóbbak, gyorsabbak, és termelékenyek. Ezért a CVD, és változatai népszerűek és hasznosak az ipari technológiai alkalmazások között.

Budapest, 2018. április 3.

.....
Molnár György