

Válasz Menyhárd Miklós

“Az ionsugaras analitika néhány alkalmazása az anyagtudományban”

című doktori értekezésem bírálatára

Köszönöm Menyhárd Miklósnak, a fizikai tudomány doktorának az értekezésem alapos és értő átolvasását és hasznos észrevételeit.

A bírálatban feltett kéréseire, megjegyzéseire (amelyekre itt dőlt betűkkel utalok) a következőket válaszolom:

10. o: Azt hiszem, hogy amikor ezt a munkát közzétették (E. Rosencher, 1979) senkinek sem volt kétsége afelől, hogy az oxidáció a mondott módon zajlik. A tökéletes SiO_2/Si határ, amit akkor már számtalan TEM vizsgálat igazolt, Si diffúzió esetén nem lenne lehetséges. Ennek ellenére szép kísérlet, ami bizonyított.

Érdemben nem tudok hozzászólni, hogy 1979-ben mi volt az általános vélekedés az oxidáció közben lejátszódó anyagtranszportról. A különféle reakciók mechanizmusai izotópnymkövetéses módszerrel feltárhatók, és ezt száraz oxidációra tudtommal először ebben a munkában közzétették.

65.o. “ Bár az ionsugaras analitika nem fázisérzékeny – így határozottan csak annyit állíthatunk, hogy egy szilíciumatomra átlagosan két oxigén atom jut –, semmilyen kiegészítő módszerrel nem láttunk különbséget a Si-on illetve a SiC két oldalán kialakuló oxidréteg minősége között, ezért élhetünk azzal a feltételezéssel, hogy itt is valóban SiO_2 keletkezik.”

Szerencsétlen fogalmazás. Nem kell feltételezni azt, amit kiegészítő módszer megad. Megjegyzem a kiegészítő módszerek között van, ami kétség nélkül választ a vegyületek milyenségére. Még egy megjegyzés: a szerző úgy tűnik, az ionsugaras technikával kíván minden problémát megoldani. Ugyanakkor egy komplex anyagvizsgálat során az ionsugaras technika egy nagyon fontos, de csak egy a sok lehetőség között.

A fenti mondatához fűzött megjegyzésével egyetértek, valóban nem elég világos az idézett mondat megfogalmazása. Itt éppen arra akartam felhívni a figyelmet, hogy az értekezésben használt SiO_2 jelölés nem az ionsugaras analitika eredménye, hanem más módszeré. Helyesebb lett volna így fogalmazni:

„Az ionsugaras analitika nem fázisérzékeny – így pusztán ezekből a mérésekből határozottan csak annyit állíthatunk, hogy egy szilíciumatomra átlagosan két oxigén atom jut. Mivel – mint a későbbiekben megmutatom – semmilyen kiegészítő módszerrel sem láttunk különbséget a Si-on

illetve a SiC két oldalán kialakuló oxidréteg minősége között, ezért a továbbiakban a SiO₂ fázisra utaló jelölést használom.”

Természetesen azzal is egyetértek – soha nem is állítottam ennek ellenkezőjét –, hogy egy komplex anyagvizsgálat során az ionsugaras technika egy nagyon fontos, de csak egy a sok lehetőség között. Az értekezésben bemutatott kísérletekben azonban az ionnyalábos analízissel kapott eredmények alapvetőek a folyamatok megértéséhez.

71. o.

A magyarázat során először csak a Deal–Grove-egyenlettel való összevetést vizsgálja, majd a Song és társai által módosított egyenlettel hasonlítja össze eredményeit. Ez a kutatás történetét ismerve logikus, mert a mérések első fázisában a módosított egyenlet nem állt rendelkezésre. A dolgozat megírása idejében azonban ez már nem igaz. Jobb lett volna ennek valahogy hangot adni.

Az olvasó ugyanakkor hiányolja, hogy az idézett közelítő egyenletek helyett miért nem a jelenséget leíró differenciálegyenletet (diffúzió mozgó határral) adja meg, mert akkor sokkal egyszerűbben lehetne elmagyarázni, hogy a lineáris és parabolikus megoldás csak határesetek, stacionárius esetben, de ezek mellett sok egyéb időfüggés is előfordulhat. (Pl. szigorúan véve, ha még az oxigéncserét is figyelembe vesszük, akkor tovább bonyolódik a helyzet.) A bevezető részben azt is el lehetett volna mondani, hogy a még sokkal egyszerűbb szilíciumoxidáció esetében is a kezdeti szakaszban az egyszerűsített lineáris függéstől sokan találtak eltérést.

A SiC oxidációjánál bemutatott anyag valóban erősen történelmire sikerült. Igaza van abban is, hogy jobban alá kellett volna támasztanom, hogy miért választottam ezt a formát. Az ok, amiért így mutattam be az eredményeket, az volt, hogy elsősorban arra a versenyfutásra koncentráltam, ami lényegében két csoport közt kialakult. Ebből az oxidáció mechanizmusának tisztázásához mi járultunk hozzá, a kinetikájának megértéséhez viszont Songék. Az ő eredményüket, a módosított Deal–Grove-modell alkalmazhatóságát a nyomásfüggés vizsgálatával tettük teljessé.

Igaza van abban is, hogy az irodalmi áttekintés lehetett volna bővebb. A Si oxidációjára alkalmas Deal–Grove és a SiC oxidációjára alkalmas módosított Deal–Grove-modell nincs végigszámolva az értekezésben, csak a kiindulásbeli különbségek, és az ebből származó eredmények szerepelnek, amelyekre a továbbiakban szükségem volt. Mindkét modell a jelenséget leíró differenciálegyenlet stacionárius esetre való megoldásán alapul; a részletes számításokért a hivatkozott irodalomhoz kell fordulni. A száraz oxidáció legelején, 30 nm-nél vékonyabb rétegvastagságoknál valóban találtak eltérést a Deal–Grove-formalizmustól (ezt már Deal–Grove cikk is tárgyalja). A 30 nm-nél vékonyabb oxidot szilíciumon csak vagy nagyon rövid oxidációs idővel, vagy alacsonyabb hőfokon

lehet előállítani. Az irodalmi adatok erősen szórnak, mivel a felület állapota, borítottsága nagyon kritikus.

81. o

Vajon az AFM mérés ad-e információt a határfelület durvulására? Többször felmerült a határfelület durvaságának kérdése. Miért nem vizsgálta meg a mintákat TEM-el is?

A hordozó AFM vizsgálata természetesen nem ad, nem is adhat információt a SiO₂/SiC határfelület durvaságára. A hordozó felületi durvaságának meghatározására a legvékonyabb oxidminták ellipszometriás modellezésénél egy tranziens réteg bevezetése miatt vált szükségessé. Itt azzal a feltételezéssel éltünk, hogy néhány nm oxid kialakulása lényegesen nem változtatja meg a hordozó felületi durvaságát. Az AFM mérés eredményét csak becslésre alkalmaztuk, mivel a felületi érdesség függ a vizsgált terület méretétől is. Ez pedig jelentősen különbözött az ellipszometriánál ($\sim \text{mm}^2$), illetve az AFM-nél ($1\text{--}10 \mu\text{m}^2$).

A mintákat természetesen számos további módszerrel lehetne, illetve kívánatos lenne tovább vizsgálni. A mintákon még további, pl. szinkrotronos méréseket tervezünk; ez – az alkalmazandó súrlódó beesési szög miatt – minél nagyobb területű mintákat követel meg. Ezért a minták roncsolásával járó (TEM, SIMS, SNMS, AES, stb.) mérések a szinkrotronos mérések után jöhetnek szóba.

Tézispontokhoz fűzött megjegyzései:

„3. a tézis A SiC-Si felületén ezt csak nehezebben tudtam kimutatni, ugyanis a túl vékony rétegek miatt a módszer mélységfelbontása nem volt megfelelő, és a várakozással ellentétben csak egy ¹⁸O-csúcsot találtam [Vic00]. Az oxidációs idő változtatásával a nem rezonáns Si¹⁶O₂ vastagságát sikerült megnövelni, és ekkor már jól elkülöníthető két csúcsot kapunk a SiC-Si oldalon is, ami alátámasztotta az...”

rész kihagyandó, mert nem új felismerést tükröz, hanem csak történetet mond el.

Ez is új és lényeges felismerést tükröz, nevezetesen hogy a SiC-Si oldal is hasonló oxidációs mechanizmussal rendelkezik, mint a SiC-C oldal. Az értekezés megírása után azonban találtam egy munkát, ami a szénoldalon megmutatta, hogy 1100 °C-on az új oxid a SiC/SiO₂ határfelületen keletkezik (Z. Zheng, R. E. Tressler, K. E. Spear, J. Electrochemical Soc. 137 (1990) 2812). Ezért a 3. a) tézispontot az alábbira módosítom:

„A SiC oxidációjának tanulmányozása során kétlépéses oxidációs kísérlettel (¹⁶O/¹⁸O) megmutattam, hogy a SiC-Si felülete is a SiC-C, illetve a szilíciumhoz hasonlóan oxidálódik, azaz az ¹⁸O₂ áthatol a meglévő oxidon és a SiC/SiO₂ határfelületen képződik az új oxid [9,10].”

A 4. tézispontot Szenes György bírálata alapján módosítottam; az első bekezdését kihúztam. Így a szövege:

„A módosított Deal–Grove-modellel eredményesen leírtam a SiC kinetikájának mind idő-, mind nyomásfüggését. Megállapítottam, hogy a diffúzió által kontrollált tartományban még a leggyorsabban oxidálódó SiC-C oldalon sem írható le az oxidáció azzal az egyszerű képpel, amely szerint csupán az O₂ gáz diffúziója szabja meg az oxidréteg növekedését [12].”

A 6. tézispont ajánlott megfogalmazását elfogadom.

Budapest, 2011. január 18.

Szilágyi Edit