

Válasz Szenes György

*“Az ionsugaras analitika néhány alkalmazása az anyagtudományban”*

című doktori értekezésem bírálatára

Köszönöm Szenes Györgynek, az MTA doktorának az értekezésem alapos és értő átolvasását és hasznos észrevételeit.

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

*1. Hogyan befolyásolja az eredményeket a nagyenergiás ionokkal végzett kísérletekben az elektronfékezés?*

A fékezés (az elektronikus és nukleáris fékezés) több úton van hatással a spektrum alakjára. Egyrészt közvetlenül megjelenik a spektrum hozamának számításában (egy izotóp hozamát az értekezés 15. egyenlete adja meg). Másrészt az energiaelmosódás járulékaiban szintén érezhető a hatása: nemcsak a fékezésből származó energiaelmosódási járulékok, a „straggling” és a többszörös szóródásból származó energiaelmosódási járulékokra kell gondolni, hanem bármilyen szögszórás (a nyaláb szögszórása, vagy a nyaláb, illetve detektor véges méretéből adódó szögszórás) az úthossz-szóráson és a fékezésen keresztül okoznak energiaelmosódást. További korrekciót kell figyelembe venni, ha az ionoknak egy vastagabb rétegen kell keresztülhatolniuk (abszorbensfólia, vagy akár maga a minta anyaga). Ez utóbbi korrekció akkor lesz jelentős, ha az adott rétegben az ionok fékezésének energiatartása már nem hanyagolható el.

*2. Az értekezésben a jelölt stragglingról ír és nem különbözteti meg a longitudinális és laterális stragglinget és ennek kapcsán a magfékezés és az elektronfékezés járulékát. Kérem, világítsa meg ezt a kérdést.*

Az ionok az anyagban haladva véletlenszerű ütközések sorozatán veszítik el az energiájukat. Az egyes ütközésekben több-kevesebb energiát adnak le, illetve az eredeti haladási irányukat is kissé megváltoztathatják. Az ionsugaras analitika energiaelmosódásának számolásánál a fékezés statisztikus természetéből származó hatást két részre bontjuk: az egyik az irányváltoztatás nélküli energiaátadásokból származik (erre utalok stragglingként, mivel nincs rá jó magyar kifejezés), míg a másik az energiavesztés nélküli irányváltozásból, sok kisszögű szóródást feltételezve; ez vezet a többszörös szóródás (multiple scattering) jelenségéhez. A stragglingben inkább az elektronfékezés dominál, de a magfékezés is adhat járulékot, míg a többszörös szóródás jelensége a magfékezéshez köthető. A „longitudinális és laterális straggling” kifejezést elsősorban a megállt ionok eloszlásának leírására használják, a mi szóhasználatunkkal itt a *laterális straggling* a

többszörös szóródás jelenségére, míg a *longitudinális straggling* főleg az irányváltoztatás nélküli energiaátadásokra (a stragglingre) vezethető vissza.

*3. A bombázó ion töltésállapota a behatolás során jelentős mértékben változhat, és ez befolyásolja a rácsatomokkal való kölcsönhatást is. Ez különösen a nagyenergiás ionok esetében jelentős. A 20. ábrán mutatott kísérletben mi volt a gyorsított I ionok töltése és mekkora az egyensúlyi effektív töltés a céltárgyban? Hogyan befolyásolja a két mennyiség különbsége a spektrumszimulációt?*

A gyorsított I ionok töltése  $23^+$  volt, amely Dollingerék állítása szerint egyben megegyezik a 60 MeV-es jód szénbeli egyensúlyi töltésállapotával. Épp az energiaszórás csökkentése érdekében használták a gyorsított ion töltésállapotaként az egyensúlyi töltésállapotot, így az elektronok elvesztéséből származó problémákat kikerülhették. A program a straggling számításánál a Bohr-stragglinget (ami az anyagok szabad elektrongáz modelljén alapul) kiegészíti a Chu-, illetve a Yang-korrekciónal. A Chu-korrekciónál a céltárgyatomok elektronszerkezetét, míg a Yang-korrekciónál az ionok egyensúlyi töltése körüli töltésfluktuációjának hatását veszi figyelembe. Ez utóbbi igazán a nehézionoknál lényeges. Amennyiben az egyensúlyi töltésállapot-eloszlás átlagértékétől távoli töltésű nyalábot használtak volna, akkor az a folyamat, amíg a nyaláb egyensúlyi töltéseloszlása kialakul, egy extra energiaelmosódáshoz vezet. Ez a jelenség egyelőre nincs figyelembe véve a számításoknál.

A beeső ion töltésállapotát még meg lehet választani úgy, hogy az egyensúlyi töltésállapot körüli legyen, de a meglökött atom töltésállapot-eloszlását (megfelelő elmélet híján) nem tudom számolni. Erre vonatkozó kísérleteket végeztek például Dollinger és munkatársai [Dol98c]. Az egyensúlyi helyzettől távoli állapotból az egyensúlyi töltésállapotba történő átmenetre már létezik elmélet, de ennek pontosságát még csak kevés adat támasztja alá [Leo98, Tou06]. Így a szimuláció a detektált ion töltésállapot-eloszlását sem tudja visszaadni. Ez az oka annak, hogy a 20. ábrán az első szénatomsor jelenél kb. 15%-kal nagyobb a számolt, mint a mért beütés. A mért spektrumban ugyanis csak a  $C^{5+}$  töltésállapotú ionokat detektálták, míg a számolásban a töltésállapot eloszlás hatása nincs figyelembe véve.

*A legrészletesebben kidolgozott a SiC oxidációjának vizsgálata. Ennek a fejezetnek szembetűnő hiányossága, hogy a jelölt csakis a saját vizsgálatairól számol be és más kutatók eredményeiről – kivéve talán a módosított Deal–Grove-modellt - említést sem tesz. Ez semmilyen szempontból sem indokolt és megnehezíti a jelölt eredményeinek a korrekt értelmezését is. Annál is inkább, mert a SiC oxidációjának vizsgálata már több évtizede folyik.*

Az értekezés első fejezetében említtem meg – valóban nagyon tömören – a korábbi oxidációs kísérleteket: „Nagyon sok tanulmány foglalkozik a SiC oxidációjával. A különféle politípusú kristályokon különféle oxidációs eljárásokkal létrehozott oxidrétegek tulajdonságainak

összehasonlítása nem könnyű feladat. A megállapítások szerint a  $\text{SiO}_2$  növekedése SiC-on a Deal–Grove-modellt [Dea65] követi. A növekedés kinetikája a kezdeti lineáris szakasz után parabolikus viselkedést mutat.” Kétségtelenül nem adtam részletes összehasonlítást, hogy a polikristályos, illetve amorf módosulatú SiC, valamint a többféle kristály növesztési eljárással előállított különféle politípusú SiC egykristályoknak (több mint 250, vagy akár csak a leggyakrabban használt 4H, 6H, 3C módosulatainak) különféle Miller-indexű felületei hogyan oxidálódnak a különféle (anódos, száraz, nedves) oxidáció hatására, ahol még az oxidáció különféle paraméterei (hőmérséklet, az oxigén parciális nyomása, vagy a víztartalom foka), valamint a kristályok hibastruktúrái is változhatnak. Ennek oka az egyrészt az, hogy az eredmények azzal az egy mondattal írhatók le, hogy „a növekedés kinetikája a kezdeti lineáris szakasz után parabolikus viselkedést mutat.” Az oxidáció aktivációs energiájára megadott értékek pl. 85–500 kJ/mol közt szórnak, ami annak tulajdonítható, hogy se az alapanyag, se a szerkezetük, se az oxidációs körülmények nem összehasonlíthatóak az egyes munkákban [Zhe90]. Az oxidáció kinetikája viszont nincs megértve azzal, hogy az oxidáció lineár-parabolikus növekedést mutat. Megállapítják ugyan, hogy az oxidáció függ a SiC-kristály felületétől, azt is megállapítják, hogy nemcsak az oxidáció lineáris állandója, hanem a parabolikus is függ tőle, de nincs válasz rá, hogy miért.

Az eredmények bemutatásakor elsősorban arra a versenyfutásra koncentráltam, ami lényegében két csoport közt alakult ki, akik közel azonos alapanyagon és oxidációs körülmények közt oxidáltak. Ebből az oxidáció mechanizmusának tisztázásához mi járultunk hozzá, a kinetikájának megértéséhez viszont kétségtelenül Songék [Son04]. Az ő eredményüket, a módosított Deal–Grove-modell alkalmazhatóságát a nyomásfüggés vizsgálatával tettük teljessé.

*4. A Deal-Grove-modellt magyarázó 2. és a 34. ábrán a  $\text{SiO}_2$  rétegben a jelölés szerint nem O atomok, hanem  $\text{O}_2$  molekulák diffundálnak és az egyik paraméter az  $\text{O}_2$  koncentráció a  $\text{SiO}_2$  rétegben. Ezt valóban így gondolja a jelölt, vagy elírás?*

Igen, valóban molekuladiffúzióra gondoltam. Az eredeti Deal–Grove-cikk is ezt *feltételezi*, és az így kapott modellből számolt kinetika egyezik a mérési adatokkal, ezért ezt a feltételezést elfogadják. A mechanizmust először [Ros79] munka tisztázza. A különféle oxidációs mechanizmusokkal megvalósuló oxidációkor más és más  $^{18}\text{O}$  eloszlást adna a kétlépéses oxidáció esetén; lényegében ez az izotópnymkövetéses módszer lényege. Mint az alábbi ábrán megmutatom, előbb  $^{16}\text{O}_2$ -ban majd  $^{18}\text{O}_2$  gázban való oxidálás után más  $^{18}\text{O}$  eloszlást kapnánk, ha az  $\text{O}_2$  molekuladiffúzió, vagy vakanciákon keresztül történő ionos diffúzió útján valósulna meg, és megint mást, ha a Si diffundálna ki a felületre és ott valósulna meg az oxidáció. A kísérleteimben alkalmazott hőmérsékleten mind a Si, mind a SiC két oldalán kialakult oxidban az  $\text{O}_2$  molekulák diffúziójáról van szó.

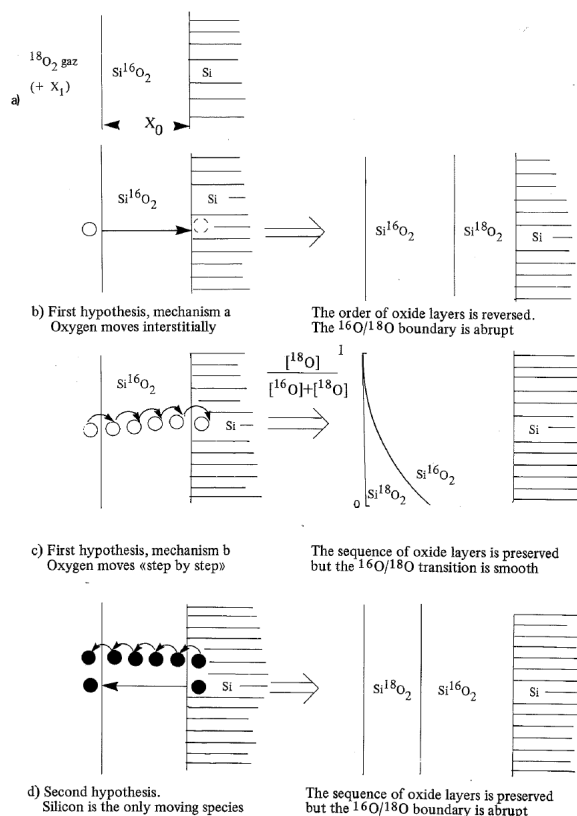


Fig. 1.17. Illustration of how the labelling technique can be used to identify the mobile species.  
a) An oxide layer of thickness  $X_0$  is grown. The subsequent oxidation will take place in an  $^{18}\text{O}_2$  gas and will contribute an additional oxide layer of thickness  $X_1$ .  
b) Illustration of the first hypothesis, mechanism a. Oxygen moves interstitially.  
c) Illustration of the first hypothesis, mechanism b. Oxygen moves step by step.  
d) Illustration of the second hypothesis. Silicon is the only moving species.

$^{18}\text{O}$  eloszlások különféle diffúziós mechanizmusok kétlépéses (először  $^{16}\text{O}$ , majd  $^{18}\text{O}$ ) oxidáció után. Az ábra a következő irodalomból való: S. Rigo: Silica Films on Silicon, Techniques and mechanism of growth. The theories of Silicon oxidation. p. 47. in: Instabilities in Silicon Device: Silicon Passivation and Related Instabilities (eds.: G. Barbottin and A. Vapaille), Elsevier Science Publishers, 1986.

5. Nem találtam magyarázatot arra, hogy mi a fizikai, kémiai oka a SiC oxidációjánál megfigyelt jelentős anizotrópiájának?

A SiC-egy kristály poláros kristály, így a (0001), illetve (000 $\bar{1}$ ) felület különbözik egymástól, mint ezt az megmutatom az értekezés 1. ábráján. Az önmagában nem meglepő, hogy a SiC két felületének oxidációja különbözik. Az igazi meglepetést az okozta, hogy a lineár-parabolikus növekedésnél nemcsak a növekedés lineáris állandója, hanem a diffúzióra jellemző parabolikus állandója is függ a SiC kristály orientációjától. A diffúzió pedig – akár az  $\text{O}_2$ , akár a CO diffúziója dominál – a már kialakult  $\text{SiO}_2$  rétegben történik, ezért meglepő, hogy ez attól is függ, hogy az oxidréteg a SiC melyik felületén alakult ki. Erre a kérdésre a módosított Deal–Grove-modell ad választ. Mint a 32. egyenletből látszik, B – a növekedés parabolikus állandója – a diffúziós állandókon kívül tartalmazza az  $\text{SiO}_2$  és a CO képződés reakciósebességeit is, amelyek egy poláros kristályban oldalanként különböznek.

## 6. Van-e szerepe a magas hőmérsékleten mért anizotrópiában annak, hogy a SiC piroelektromos?

Ha a kérdést úgy érti, hogy okozhatja-e egyedül a kristály piroelektromossága a megfigyelt anizotrópiát, akkor a válaszom az, hogy ezt kizárhatjuk. A SiC spontán polarizációja függ a különféle hexagonális hordozó politípusától, pontosabban a degradáció fokától. Ez rendre 1, 0,5, 0,33, illetve 0,25 a 2H-, 4H-, 6H-, illetve 8H-SiC-ra [S. Yu. Davydov and A. V. Troshin, Physics of the Solid State, 2007, Vol. 49, No. 4, pp. 759–761.]. A kísérleteinkben használt 6H, illetve 4H szeletekben e szerint a spontán polarizáció kb. 30%-kal nagyobb a 4H szeletnél, mint a 6H-nál, az azonos nyomáson és ideig tartó oxidációk viszont közel azonos vastagságot mutattak. Elvileg azonban elképzelhető, hogy a spontán polarizáció van valamilyen hatással az oxidációra, hiszen a kémiai reakciókat a töltésállapot befolyásolhatja, ennek ellenére nem tudok ilyen irányú tanulmányokról. A piroelektromosság azonban legfeljebb az oxidáció reakciósebességére lehet hatással, a semleges molekulák diffúziójára már nem. A piroelektromosság hatása esetleg kimutatható, ha különféle hexagonális politípusú hordozók (2H-, 4H-, 6H-SiC) azonos kristálytani felületeit *azonos körülmények közt oxidálunk*, és az eredményeket összevetjük egymással. Az irodalomból vett adatok összevetését kevésbé tartanám megbízhatónak, mivel az oxidáció paramétereinek esetleges változásai szintén hatással lehetnek az oxid növekedésére, így nehéz a talált különbségeket pusztán a piroelektromosság hatásának tulajdonítani.

Tézispontokhoz fűzött megjegyzései:

*Általános véleményem, hogy az új tudományos eredményeket bemutatni hivatott tézispontok szövegezése túlságosan epikus és néhol triviális állítások is előfordulnak, mint például a 3.b és a 6.a tézispont utolsó mondatában.*

A kért mondatokat az említett tézispontokból valóban lehet törölni.

*... a 3.a tézispont nem tartalmaz új eredményt, mert az, hogy az oxid a SiC/SiO<sub>2</sub> határfelületen képződik, már korábban is ismert volt. A 3.b és 3.c pontot célszerű lett volna egyesíteni, mert ugyanarról a jelenségről és annak magyarázatáról szól.*

Az értekezés megírása után valóban találtam egy munkát, ami a szénoldalon megmutatta, hogy 1100 °C-on az új oxid a SiC/SiO<sub>2</sub> határfelületen keletkezik (Z. Zheng, R. E. Tressler, K. E. Spear, J. Electrochemical Soc. 137 (1990) 2812). A SiC oxidációs mechanizmusának a szilíciummal borított (0001) oldalára vonatkozó korábbi kísérletekről ma sincs tudomásom. Ezért a 3.a tézispontot kérem, hogy az alábbi formában fogadja el:

„A SiC oxidációjának tanulmányozása során kétlépéses oxidációs kísérlettel (<sup>16</sup>O/<sup>18</sup>O) megmutattam, hogy a SiC-Si felülete is a SiC-C, illetve a szilíciumhoz hasonlóan oxidálódik, azaz az <sup>18</sup>O<sub>2</sub> áthatol a meglévő oxidon és a SiC/SiO<sub>2</sub> határfelületen képződik az új oxid [9,10].”

A 3a)-3c) tézispont összevonása ellen nincs kifogásom.

*A 4. tézispont megfogalmazását nem tartom szerencsésnek, mert az 1. bekezdésben az irodalomból már ismert állítások kapnak nagy hangsúlyt. Az oxigén parciális nyomásának függvényében végzett kísérletek és azok értelmezése viszont eredeti és méltánytalanul bújik meg egy mellékmondatban. A 4. tézispontból csak a 2. bekezdést fogadom el új eredménynek.*

A 4. tézispont első bekezdése valóban elhagyható.

*Az 5. tézispontot változtatás nélkül elfogadom, míg a 6. tézispontot csak a 6.a pont utolsó mondata nélkül tudom elfogadni.*

A 6.a tézispontot utolsó mondata valóban nem tartalmaz új állítást, ez is elhagyható.

Budapest, 2011. január 18.

Szilágyi Edit