

**Válasz Dr. Mizsei János „A katódporlasztás lehetőségei az optoelektronikában” című
doktori értekezéséről készített opponensi véleményére**

Nagyon köszönöm Dr. Mizsei János opponensnek akadémiai doktori értekezésem körültekintő, gondos bírálatát, valamint a bírálatában megfogalmazott kritikus és méltató véleményét.

Válaszomban először a dolgozat egészét érintő szöveges értékelésre szeretnék reflektálni úgy, hogy a doktori és kandidátusi disszertációmban szereplő tézisek átfedését indokoljam.

A jelen dolgozatom felépítésével azt kívántam hangsúlyozni, hogy a katódporlasztás egyedi eszközök, valamint modellrendszerek készítésére alkalmas technológia, és mint ilyen, elsősorban a kutatás és fejlesztés területén alkalmazható sikeresen. A 1.a. tézisben leírt, a kerámia targetből gázkeverékkel porlasztott nemsztöchiometrikus szilíciumnitrid réteg előállítása, a legegyszerűbb eljárás és ezért – véleményem szerint – tematikailag beleillik a disszertáció témájául választott témakörbe. A SiN réteg leválasztásának általánosan elterjedt technológiája a plazmával elősegített kémiai gőzfázisú leválasztás (PECVD). Az általam javasolt porlasztásnál nem lebecsülendő szempont az, hogy a munka során nem használunk veszélyes gázokat, továbbá a kiválasztott művelet sor gyorsan és olcsón végrehajtható.

Sajnálatos módon az 1.a. tézisbe értelemzavaró hiba került, helyesen így lenne: „ n eléri a sztöchiometrikus szilíciumnitridre jellemző 2,05 körüli értéket, ha a parciális nyomások aránya $P_{Ar}/P_{N_2} = 150$.” Az észrevételt megköszönve hozzátenném, hogy adott törésmutató a szinterelt SiN kerámiatargetek összetételének esetleges eltéréseitől függetlenül előállítható a porlasztó gázkeverék összetételének alkalmas megválasztásával.

Az 1.b. tézispont SiON anyagával csak az MFA-ba költözésünk után kezdtem foglalkozni, mert itt nyílt lehetőség az ellipszometria segítségével a rétegparaméterek pontos meghatározására. SiON réteg előállítása és vizsgálata kandidátusi értekezésemben nem szerepelt. Eredményét először 2001-es publikációnkban (M.Serenyi, M.Racz, T.Lohner „*Refractive index of sputtered silicon oxynitride layers for antireflection coating*” *Vacuum* **61**:(2-4) p. 245 (2001)) tettük közzé. A SiON törésmutatójának az 1.45-2.05 tartományban lehetséges változtatása tette lehetővé a többretegű AR bevonatok előállítását, melynek szabályozásánál a kandidátusi értekezésben már szereplő *in situ* módszer eredményesnek bizonyult. Disszertációm 6. tézise a korábban leírt eljárás többretegű rendszerek növesztésénél alkalmazható változata.

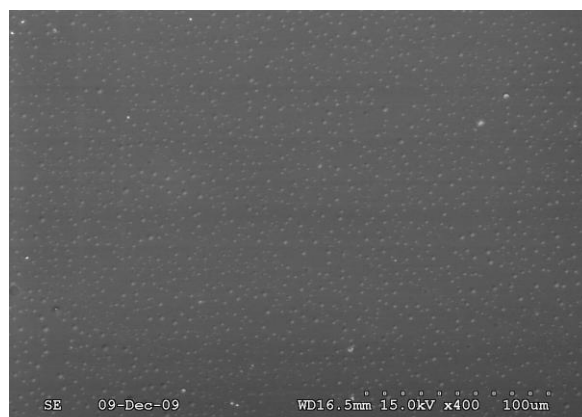
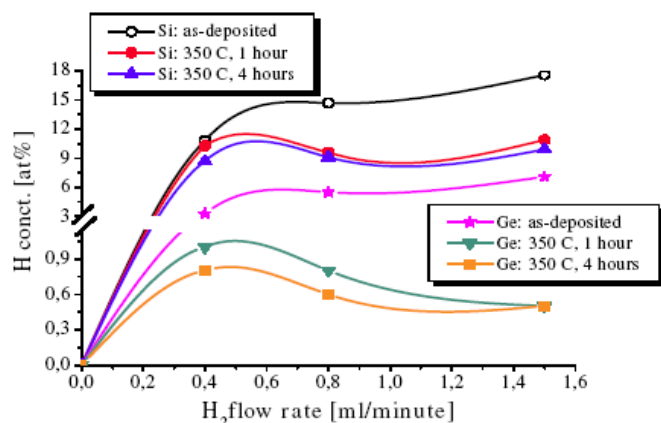
A kandidátusi értekezésem témája a lézerdiodák által kibocsátott rövid fényimpulzusokkal kapcsolatos munkám volt, legfontosabb értékeit jelen dolgozatom 7. tézisében foglaltam össze. Ezek természetesen nem tekinthetők a tudományos fokozat megszerzése utáni új eredménynek, de jelenleg is alkalmazzák, vagy hivatkoznak rájuk bizonyos kísérletek (pl. atomi hűtés) és eszközfejlesztés (pl. detektor-válaszidő mérése) esetén. Ez a tézis segíthet eligazodni a szűkebb szakterületen kevésbé jártas olvasót az – opponensem által legértékesebb fejezetnek tartott – eredmények hasznosítását leíró részben.

A tézispontokkal kapcsolatban bírálóm megjegyzi, hogy megfogalmazásuk elcsúszik egy technológiai receptleíráshoz hasonló forma felé. A növesztési paraméterek feltüntetését azért tartom indokoltnak, mert ezek nélkülözhetetlenek egy meghatározott összetételű réteg adott rendszerben történő reprodukciójához. A növesztési paraméterek közül alapvetően meghatározók: a porlasztó gázkeverék összetétele (parciális nyomások) és nyomása, a hordozó egységnyi területét érő teljesítménysűrűség (esetemben a targeten kialakuló DC feszültség

állítható, az áram leolvasható), szubsztrát-target távolság, szubsztrát hőmérséklet. Összehasonlításként az a-Si:H réteg RF porlasztási paramétereit közül idézek néhányat. Langford (A. Langford et al., *Phys. Review B*, p.13367 (1992)) az általunk publikált körülményekhez hasonló körülmények között leválasztott rétegek optikai tulajdonságait vizsgálta. A szubsztrát hőmérsékletét 200-230 °C-on tartotta, publikációjában a porlasztás teljesítményét nem adta meg. Az elért rétegnövekedési sebességből kitűnik, hogy az általunk alkalmazottnál nagyobb teljesítménnyel dolgozott. Ezt figyelembe véve, a mintáinkban hidrogénbeépülés mértéke összemérhető Langford eredményével. Ishada és társai (az opponens által is idézett H. Ishada et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* 22: p.L73, (1983)) publikációjából kitűnik, hogy tiszta hidrogén atmoszférában, az általunk alkalmazott teljesítmény kétszeresével, mikrokristályos szerkezetű réteg porlasztható. Az eltérés szembevetendő, különösen azért, mert állításuk szerint kismennyiségű Ar hozzáadása a porlasztó gázhoz, üreges szerkezetű réteg növekedését eredményezi. Az általunk választott teljesítmény a hordozót 230 °C-ra melegítette, ami elegendő volt a megfigyelt szerkezeti átalakuláshoz. Pinarbasi és társai (M. Pinarbasi et al., *J. Vac. Sci. Tech. A* 8: p. 1369. (1990)) a 13-28 at.% H tartalom eléréséhez $P_{H_2}/P_{Ar} = 0.2-1.2$ összetételű gázt használtak (esetemben ez <0.06). A porlasztó teljesítménye nem szerepel a leírásban, de csak a magas rétegnövekedési sebesség utal az alkalmazott teljesítménysűrűségekre.

Köszönettel tartozom opponensemnek, a hidrogéntartalomnak a felhólyagosodás mértékével való összehasonlítását szorgalmazó javaslatáért, felvetését különösen értékesnek tartom. A réteg H-tartalmának a jellemzésére a gáz beáramlási sebességének ml/perc-ben mért mérőszámát használtam, mert a porlasztás folyamán a bevitt H tartalom tényleges mennyiségét csak a dolgozat befejezésekor sikerült meghatározni. A méréshez egyrétegű mintákat készítettem. A 40 nm vastag szilícium és germánium rétegekbe beépült hidrogéntartalmat a porlasztáshoz használt gázkeverék H_2 gázáramának függvényében a következő, a nemrég megjelent (*Cryst. Res. Technol.*, 1 – 4 (2011) / DOI 10.1002/crat.201000632) publikációnk ábrájával kívánom bemutatni. Az ábrán a hőkezelés nélküli, valamint az egy- és négyórás, 350 °C-on történt hőkezelés hatására végbemenő H-tartalom változása követhető nyomon. A rétegbe zárt összes gázmennyiség meghatározását az a-Si:H réteg hőkezelés hatására létrejövő buborékképződéséből kívánom megbecsülni.

Az a-Si:H réteg 1,5 ml/perc H-beáramlási sebességgel készült, a hőkezelés hatására képződött buborékok nem szakadtak fel. Feltételezem, hogy a réteget a hordozó felé H_2 gáz formában elhagyó hidrogénatomok p nyomással gömbsüveg alakú buborékokat alakítanak ki, és a szabad felületen ugyanennyi gáz távozik. A buborékokban a nyomás egyensúlyt tart a réteg kompresszív



Hőkezelt Si, H beáramlás: 1,5 ml/perc

feszültsége által létrehozott, valamint a külső P nyomás (esetünkben légköri, azaz 1000 hPa) összegével. Az 1,5 ml/perc beáramlási sebességgel növesztett a-Si, egyórás hőkezelés hatására H-tartalmának 35% veszt el, a négyórás hőkezelés alatt további 3-4 at.% csökkenést mértünk. A buborékban uralkodó nyomás (K-T. Wan et al, J. Mater. Res. 8, p.1128 (1993)):

$$p = \frac{16E \cdot h d^2}{3R^4(1-\nu^2)} + P$$

ahol $d=40$ nm, a réteg vastagsága, E a Young modulus 1GPa, ν Poisson állandó 0,2. Ez utóbbi két mennyiség a modell-rétegem Makayoh topográfias mérésének eredménye (Frigeri et al., *Nanoscale Research Letters*, **6**:189 (1 March 2011)). A felhólyagosodás gömbsüveg, R a hozzátartozó sugár $1\mu\text{m}$, h annak magassága $0,2\mu\text{m}$ (AFM mérés átlaga), a buboréksűrűség $6 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}$. A nyomás értéke az egyenletből:

$$p = 6 \cdot 10^5 + 10^5 \text{ Pa},$$

tehát a bezárt gáz nyomása a légköri nyomás hatszorosa. A buboréksűrűség és gömbsüveg térfogatának ismeretében kiszámíthatjuk a réteg hordozó oldali V_{bub} gázvesztését:

$$V_{bub} = 1.6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3.$$

Feltételezve, hogy mindkét oldalon azonos mennyiségű hidrogén távozik, az általános gáztörvény

$$2pV_{bub} = n \cdot kT, \quad T=600 \text{ }^\circ\text{K}$$

felhasználásával a távozó H_2 molekulák n száma meghatározható. Az amorf réteget elhagyó H-atomok száma $2n$, ami – az ERDA mérés szerint - a teljes hidrogéntartalom 35 %-a. Így a hidrogén atomsűrűsége $C_H=4.5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ adódik, a szilíciumé pedig ismert: $C_S=5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$. Tehát a maradék hidrogén koncentrációjának becsült értéke 9 at.%, jó egyezésben az ERDA mérés eredményével.

Az opponens tézisekre vonatkozó észrevételeire adott válaszomat azzal a megjegyzéssel zárom, hogy az egyes és többes szám tudatos használatával utaltam saját, illetve munkatársaimmal elért közös eredményekre. Közös publikációinkban leírt, eszköz-specifikus, valamint speciális szakterületet érintő következtetések doktori munkámban nem szerepelnek, téziseim ezeket nem tartalmazzák.

Az opponensi bírálatra adott válaszom második részében a konkrét, oldalszámokhoz kapcsolódó megjegyzésekre és kérdésekre térek ki.

Az 5. oldal 1.2. ábráján látható magnetron porlasztóforrás rajza a hengerszimmetrikus kivitel sematikus ábrázolása. A pólusok jelölését feleslegesen jelöltem két oldalra. A rendszer U negatív egyenfeszültségen van, a pozitív pólus a vákuumrendszerhez földelt. Ha földpotenciál a target közvetlen közelébe kerül, akkor az elektronok igen rövid úton juthatnak el oda, így nem ionizálnak, vagyis a kisülés vagy nem gyűjt be, vagy csak extrém nagy nyomásokon üzemel.

Köszönöm és elfogadom bírálóm, a dolgozat helytelen és esetenként hibás, vagy magyartalan szóhasználattal kapcsolatos megjegyzéseit. Felesleges a 16. oldalon található „extrapolálás” szóhasználatom is; a rétegnövekedés sebességét vastagságmérés alapján állapítottam meg, mely mérést egy maszkkal részben fedett, polírozott szilícium szeletre történt 30 perces porlasztás után létrejövő, lépcsőszerű réteg - hordozó átmenet magasságából határoztam meg.

A 20. oldal 3.6. ábráján látható rétegszerkezet második a-Si és harmadik SiON réteg határa az ábra aljától számított ötödik átmenet, mely a növesztési folyamat kényszerű megszakítása miatt kialakult vékony *natív oxid* miatt, a TEM felvételen többen élsebbnek látszik. Itt említem meg, hogy a disszertáció fényképeket tartalmazó ábráinak minőségén egy megfelelő nyomtató választásával lehetett volna javítani. A TEM felvételek kizárólag elektronikus formában álltak rendelkezésemre, ezeket változtatás nélkül illesztettem be úgy a publikációk, mint a disszertáció kéziratába.

A 22. oldal 3.1 táblázatának első oszlopa a 3.7. ábrán bemutatott rétegszerkezeten mért ellipszometriai spektrum kiértékelésnek eredményét tartalmazza. A spektrál ellipszométeres (SE) spektrumot három, különböző beesési szögnél mért adatok alkotják (M.Serenyi, T.Lohner, P.Petrik, C.Frigeri „*Comparative analysis of amorphous silicon and silicon nitride multilayer by spectroscopic ellipsometry and transmission electron microscopy*” Thin Solid Films **515**: (7-8) pp. 3559-3562. (2007)), melyekre tizenegy paraméterrel (öt az a-Si *Tauc-Lorentz*, kettő a SiN *Cauchy* modell paraméterei, továbbá négy rétegvastagság) kell ellipszometriai szögek hullámhosszfüggését illeszteni. A mért és illesztett SE szögek spektruma a legjobb egyezést egy, a rétegszerkezet tetején lévő 0,5 nm vastag *natív oxid* réteg feltételezése után mutatta. Ez a feltételezés reális, hiszen a TEM felvételen is látszik a szabad Si felületen kialakuló oxidált réteg. Az illesztés kevésbé érzékeny ezen oxid vastagságára; a spektrum mért és számolt értékeinek eltérése elfogadható, ha vastagságát 0 és 1.4 nm között változtatjuk. A hiba lecsökkenthető, ha több beesési szögnél mért SE spektrum áll rendelkezésünkre.

A 28. oldalon az egy (kristályos SiGe) targetból argon és hidrogénből álló gázkeverékkel RF porlasztott a-SiGe:H réteg előállítását részleteztem. Az újdonság-értéket kizárólag ennek az anyagnak, az említett körülmények közötti előállítására értettem. Ezt fogalmaztam meg, hasonló formában, a 3.a. tézisemben. Az irodalomban a hidrogén beépítésére a szilíciumba, vagy germániumba találunk hasonló példákat; néhányat ezek közül a disszertációmban, valamint válaszom második oldalán már említettem. Véleményem szerint a jóminőségű Schottky-átmenetek legegyszerűbben a SiGe kristályos target, kismennyiségű hidrogént tartalmazó gázkeverék által végrehajtott porlasztásával valósíthatók meg.

Válaszomat a következő megjegyzéssel zárom: természetesen tisztában voltam azzal, hogy az értekezés – tárgykörénél, témájánál fogva – egy pillanatra sem tarthat igényt teljességre, hiszen ha van problémakör, amely kimeríthetetlen, akkor az anyagtudomány az. Köszönöm még egyszer bírálómnak a bírálatot, és tisztelettel kérem válaszom elfogadását.

Budapest, 2011. április 4.

Serényi Miklós