Válasz Koós Margit

"A spektroszkópiai ellipszometria és az ionsugaras analitika néhány alkalmazása az anyagtudományban" című doktori értekezésem bírálatára

Köszönöm Koós Margitnak, az MTA doktorának értekezésem alapos átolvasását és hasznos észrevételeit. A bírálatban feltett kérdéseire, megjegyzéseire (amelyekre itt dőlt betűkkel utalok) a következőket válaszolom:

Az általános értékelésben olvasható:

...szinte az összes ábra a cikkekből átvett formában, angol szöveggel szerepel.

Az értekezésben körülbelül 90 ábra szerepel, ennek nagyjából a fele, negyvenvalahány szerepel angol szöveggel. Főleg azokat az ábrákat vettem át az angol nyelven írt régebbi cikkeinkből, amelyek eredeti mért spektrumainak hozzáférése a szoftverek verziójának frissülése és az azóta eltelt idő miatt nehézségekbe ütközött. Az angol szövegű ábrákért elnézést kérek.

-2.1. Bár jelentős számú irodalomra találunk hivatkozást a dolgozatban, a bemutatott eredmények lényeges irodalmi előzményeinek kritikai áttekintését nem írja le a szerző. Ennek megfelelően nem is törekedett egy áttekintő tudományos képpel megalapozni a saját kutatómunkájának a célkitűzéseit, ehelyett a kísérleti eredmények minden egyes alfejezete egy rövid "Bevezetés, előzmények" résszel indul, ahol néhány esetben leírja munkájának motivációját is. Ez arra utal, hogy a szerzőnek nem igazán sikerült korábbi munkáit egy vezérfonalra felfűznie és egységgé kovácsolnia, emellett nem tartom jó szerkezeti megoldásnak sem. Egységgé kovácsolni nem szándékoztam a korábbi munkáimat, viszont az értekezés 8. oldalán leírtam azt, hogy az MTA Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Kutatóintézetében dolgozva a hagyományos ionimplantáció, a plazmaimmerziós ionimplantáció, a pórusos szilíciumrétegek elektrokémiai előállítása, a nióbiumpentoxid rétegnövesztés során létrehozott, illetve módosult vékonyrétegek vizsgálatát tűztem ki célul, továbbá a szilíciumkarbid nanorészecskék Si/SiO₂ határfelületen történő magashőmérsékletű növesztése és a nanokristályos gyémántrétegek mikrohullámú plazmával segített kémiai gőzfázisú leválasztása ígérkezett olyan témának, amelyben a spektroszkópiai ellipszometria és az ionsugaras analitika együttes alkalmazása új tudományos eredményekre vezethet. Ha hasonlattal szeretnék élni, azt mondhatnám, hogy ezek a témák megfeleltethetők különböző medáloknak, amelyek felfűzhetők egy vezérfonalra amely két szálból van összesodorva: a spektroszkópiai ellipszometriából és az ionsugaras analitikából...

-2.2. Az ellipszometriának, mint vizsgálati módszernek a leírása részletes ugyan, de jól ismert, hogy e vizsgálatokkal nyert eredmények modellfüggőek, a sok paraméteres illesztés néha hamis megoldásokhoz is vezethet. Fontos lett volna, hogy a szerző részletezze, milyen módszerekkel tudta ezeket a problémákat megoldani, illetve elkerülni.

Munkám egyik vezérfonalának tekinthető, hogy egy másik módszerrel végrehajtott független méréssel, például egy alkalmas ionvisszaszórási kísérlettel a rétegvastagságokat és az összetételt ellenőriztem, amivel verifikálni lehetett az optikai modelljeimet. Az ionvisszaszórás hatékony, de drága nagyberendezést és vákuumot igényel, valamint nem érzékeny a "kémiai" vagy fázisváltozásokra, vagy a sűrűség-változásokra, szemben az ellipszometriával, amely módszer a dielektromos függvény változásán keresztül érzékeny a "kémiai" vagy fázisváltozásokra, vagy a sűrűség-változásokra is. Így a független mérésekkel verifikálni lehet az optikai modellt (vastagságok, atomi összetétel) és ezután új ismeretek (fázis- vagy sűrűség-változás) nyerhetőek az ellipszometriával. (Hasonló módon, amikor volt rá lehetőség, keresztmetszeti transzmissziós elektronmikroszkópiai vizsgálattal is próbáltunk szerezni információt a többréteges

2

szerkezetekről. Az XTEM informatív, de drága, időigényes és roncsoló módszer, ezért csak korlátozottan, sokszor szúrópróbaszerűen alkalmaztuk társszerzőimmel.)

A hamis megoldások elkerülésének egy másik módja lehet az, hogy a méréskiértékelést robusztus optikai modellel kezdjük, olyannal, amely csak néhány paraméteres illesztést igényel. Ezek a robusztus optikai modellek általában az effektív közeg közelítésen és a szakirodalomból vett referencia dielektromos függvényen, vagy néhány paraméterrel leírható diszperziós egyenleten alapulnak, ekkor az illesztés szinte soha nem vezet hamis megoldásokhoz. A robusztus optikai modellel végrehajtott kiértékelés által meghatározott rétegvastagság és összetétel értékek jó támpontokat adnak a sokparaméteres, bonyolultabb modellek eredményeinek elfogadására vagy elvetésére. Természetesen elegendően széles paramétertartományokat és elegendően finom lépésközöket célszerű beállítani mind az úgynevezett rácsos, mind a véletlenszám-generátorral működő minimumkereső alprogram elindítása előtt. A bonyolultabb felépítésű sokparaméteres optikai modellek esetében célszerű egynél több minimumkeresést végezni, a második, harmadik minimumkeresés indítása előtt a paraméterhatárokat, a kiindulási paraméteréttékeket és a lépésközöket célszerű kissé megváltoztatni. Tapasztalataim szerint ez a módszer segít elkerülni a hamis minimumokat.

-2.3. A 4.1.2. fejezet a pórusos szilícium (PS) rétegekre vonatkozó optikai modellalkotást taglalja. Ismeretes, hogy a PS inhomogén rendszer, az előállítás és utólagos kezelés körülményeitől függő komplex mikrotopológiával. A pórusok falát alkotó anyag dielektromos jellemzésére a szerző a finomszemcsés polikristályos szilícium Jellison és munkatársai által meghatározott dielektromos függvényét használta. A modell validálásával azonban adós maradt a szerző, az ugyanis kevés, hogy a modell segítségével az ellipszometriai spektrumok – nagy hibával ugyan (lásd 4.1.2.1. táblázat), de illeszthetők. Meggyőző lenne például, ha az illesztésből meghatározott törésmutatókat összevetné más optikai modellel nyert irodalmi eredményekkel, természetesen hasonló mintákra vonatkozóan. Esetleg a számított rétegvastagságokat összehasonlítaná független mérésből származó eredményekkel. Csak közelítőleg helytálló Koós Margit bírálatában a 2.3. pont alábbi mondata: "A pórusok falát alkotó anyag dielektromos jellemzésére a szerző a finomszemcsés polikristályos szilícium Jellison és munkatársai által meghatározott dielektromos függvényét használta", hiszen a vonatkozó tézispontnak a pórusos szilícium szerkezetekre vonatkozó része következőképpen szól: "Javasoltam, hogy elektrokémiai anodizálással készített pórusos szilícium rétegek ellipszometriai spektrumainak kiértékelésekor az egykristályos szilícium és a levegő mellett az úgynevezett finomszemcsés polikristályos szilícium Jellison és munkatársai által meghatározott dielektromos függvényét is figyelembe véve, többkomponensű keveréket építsünk az optikai modellekbe." Ennek megfelelően például az értekezésben a 4.1.3.1. ábrán látható méréskiértékelés során három alrétegre bontottam a pórusos szilícium réteget és az alrétegeket három komponensű keverékeknek, azaz egykristályos szilícium, finomszemcsés polikristályos szilícium és üreg keverékének tekintettem. Értekezésemben írtam arról is, hogy Canham és szerzőtársai 1991-ben leírták, hogy végeztek effektív közeg közelítésen alapuló szimulációt ellipszometriai méréseik értelmezése céljából, egykristályos szilícium és levegő keverékének tekintették a pórusos szilíciumot (L.T. Canham, M.R. Houlton, W.Y. Leong, C. Pickering, J.M. Keen: Atmospheric impregnation of porous silicon at room temperature. Journal of Applied Physics 70 (1991) 422-431. Canhaméknak erre a cikkére eddig körülbelül 350 hivatkozás érkezett.) Én Canhamék optikai modelljét úgy fejlesztettem tovább, hogy egy harmadik komponenst, a finomszemcsés polikristályos szilíciumot is szerepeltettem az effektív közeg közelítésen alapuló szimulációban. Illesztendő paramétereknek definiáltam a rétegyastagság mellett a levegő és a finomszemcsés polikristályos szilícium térfogatszázalékait.

Koós Margit opponens javasolja, hogy az illesztésből meghatározott törésmutatókat vessem össze más optikai modellel nyert irodalmi eredményekkel, természetesen hasonló mintákra vonatkozóan. Mint az előzőekben elmondtam, Canham és szerzőtársai 1991-ben leírták, hogy végeztek effektív közeg közelítésen alapuló szimulációt, egykristályos szilícium és levegő keverékének tekintették a pórusos szilíciumot (L.T. Canham, M.R. Houlton, W.Y. Leong, C. Pickering, J.M. Keen: Atmospheric impregnation of porous silicon at room temperature. Journal of Applied Physics 70 (1991) 422-431.). A Canham és társai által az említett cikkben közölt törésmutatókat hasonlítom össze a saját cikkünkben közölt, illesztésből meghatározott

törésmutatókkal. Canham és szerzőtársai cikkének 7. ábráján látható az 55%-os porozitású, 1,2 mikrométer vastagságú pórusos szilícium rétegen végzett spektroellipszometriai mérésből számított pszeudotörésmutató. Ezt az ábrát ide másoltam alulra. Tekintsük a folytonos vonallal rajzolt görbét, amely az elektrolizálás befejezése után 10 perccel végzett mérésből számított pszeudotörésmutatót <n> ábrázolja. (A pszeudotörésmutató meghatározásakor a mintát félvégtelen szubsztrátnak tekintjük.) Látunk két pontozott vonallal rajzolt görbét, az egyikhez 60%, a másikhoz 65% van írva. Ez a két görbe az effektív közeg közelítésen alapuló számítás eredménye, az optikai modell csak egy félvégtelen szubsztrátot tartalmaz, amely egykristályos szilícium és levegő keverékéből áll pontosan a fentiekben említett 60% illetve 65% levegő tartalommal. Látjuk, hogy a 0,30 – 0,39 mikrométer közötti hullámhossztartományban figyelhető meg lényeges eltérés a generált 60%-os görbe és a pszeudotörésmutatót ábrázoló folytonos görbe között.



FIG. 7. Room-temperature spectroscopic ellipsometry data on a microporous layer similar to that of Figs. 1-6 after (a) 10 mins in air, (b) 1 month in air, (c) 3 months in air.

A következő táblázatban szimulációval meghatározott törésmutatókat látunk a hullámhossz függvényében. A törésmutatókat egy olyan optikai modell alapján számítottam, amelyben az általam továbbfejlesztett optikai modell szerint 40% Jellison-féle finomszemcsés polikristályos szilícium és 60% levegő van összekeverve az effektív közeg közelítés szabályai szerint. Pontosan ilyen összetételű alréteget tartalmaz az az optikai modell, amely Fried Miklóssal és más munkatársainkkal együtt írt cikkünkben szerepel a 2. ábrán, ezt az összetételt illesztéssel határoztuk meg. (M. Fried, T. Lohner, O. Polgar, P. Petrik, E. Vazsonyi, I. Barsony, J.P. Piel, J. L. Stehle: Characterization of different porous silicon structures by spectroscopic ellipsometry. Thin Solid Films, 276 (1996) 223-227.).

hullámhossz (nn	n) n	k
240	1.40769167	1.07074268
250	1.45830354	1.1202374
260	1.52767431	1.18115639
270	1.63164414	1.24469252
280	1.77975239	1.28747459
290	1.95680061	1.27817169
300	2.11341745	1.20074125
310	2.21612874	1.09678169
320	2.28043746	1.0013175
330	2.33153401	0.918949541
340	2.37860239	0.849230519
350	2.43572973	0.777319537
360	2.49669743	0.679199727
370	2.52560431	0.547154242
380	2.5034729	0.425229029
390	2.45857866	0.337109821
400	2.4114377	0.274596853
410	2.36847448	0.228703302
420	2.33148371	0.192075192
430	2.30216223	0.169832708
440	2.27312492	0.144355229
450	2.24296691	0.12349731
460	2.21925073	0.109167165
470	2.19519966	0.0903215202
480	2.17106538	0.0788499331
490	2.15034038	0.0662066796
500	2.13360624	0.0597724588
510	2.11629444	0.052557504
520	2.10030644	0.0472227852
530	2.0881321	0.0412956021
540	2.07507106	0.0375691682
550	2.0623114	0.0340161813
560	2.05108306	0.0306206179
570	2.04145408	0.028933266
580	2.03063935	0.0256725558
590	2.02209776	0.0231576152
600	2.01452689	0.0217399521

A fenti táblázatból kiolvasható, hogy a 400 nm-es hullámhossznál a törésmutató 2,41. Ezt az értéket vetem össze a Canham és társai által publikált ábrán az anodizálás után négy héttel ellipszometriával mért és a mérésből a 400 nm-es hullámhossznál pszeudotörésmutatóként meghatározott 2,45 törésmutató-értékkel. Az egyezés jónak mondható.

Egy másik összehasonlítás céljából tekintsük Pickering és társai eredményeiből egy olyan törésmutatót a 3,5 eV fotonenergiánál, amelyet 61%-os porozitású pórusos szilícium mintán végzett spektroellipszometriai mérésből határoztak meg és 2,50 adódott a törésmutatóra (C. Pickering, L.T. Canham, D. Brumhead, Spectroscopic ellipsometry characterisation of light-emitting porous silicon structures, Applied Surface Science 63 (1993) 22-26.). A Lohner és társai által végzett kísérletekben (T. Lohner, M. Fried, P. Petrik, O. Polgár, J. Gyulai W. Lehnert: Ellipsometric characterization of oxidized porous silicon layer structures, Materials Science and Engineering B69-70 (2000) 182-187) az illesztés szerint 58%-os porozitású PS970 jelű mintára a 3,5 eV fotonenergiánál a törésmutatóra 2,58 adódik, amely ésszerű egyezést mutat Pickering és társai eredményével (2,50).

A számított rétegvastagságokat három minta esetében hasonlítottam össze független mérésből származó eredményekkel.

Christine Roberttel és más munkatársainkkal együtt írt cikkünkben (C. Robert, L. Bideux, B. Gruzza, M. Cadoret, T. Lohner, M. Fried, E. Vázsonyi, G. Gergely: Spectroellipsometry and electron spectroscopy of porous Si thin films on p+ substrates, Thin Solid Films 317 (1998) 210-213.) szereplő PS 341 jelű pórusos szilícium mintát a technológiai laboratóriumban téglalap alakú darabokra vágták, az egyik ilyen darabot úgy tették fénymikroszkóp alá, hogy a vágáskor keletkezett felületet tudták megfigyelni. Ezen a felületen a törésmutató kontraszt miatt azonosítható volt a pórusos szilícium réteg, ennek a vastagságát objektív mikrométerrel hitelesített okulár mikrométerrel mérték meg. Erről a mérésről készített feljegyzés szerint 3,19 μ , 3,01 μ , 3,14 μ , 3,20 μ , 3,14 μ , 3,05 μ értékeket olvastak le, ezeknek az értékeknek az átlaga 3,16 μ , a fent említett cikkünkben az ellipszometriai kiértékelésben szereplő négy alréteg vastagságait összeadva 2,80 \pm 0,12 μ adódott (figyelembe veendő, hogy a fénymikroszkóp elméleti felbontóképessége 0,2 μ). A két módszerrel meghatározott vastagságértékek egyezése kielégítő.

Fried Miklóssal és más munkatársainkkal együtt írt cikkünkben szereplő PS 308 jelű pórusos szilícium minta vastagságát a technológiai laboratóriumban az előzőekben ismertetett módon mérték meg (M. Fried, T. Lohner, O. Polgar, P. Petrik, E. Vazsonyi, I. Barsony, J.P. Piel, J. L. Stehle: Characterization of different porous silicon structures by spectroscopic ellipsometry. Thin Solid Films, 276 (1996) 223-227.). Erről a mérésről készített feljegyzés szerint az okulár mikrométerrel 4,8 μ és 5,2 μ értékeket olvastak le, ezeknek az értékeknek az átlaga 5,0 μ, a fent

8

említett cikkünkben az ellipszometriai kiértékelésben szereplő négy alréteg vastagságait összeadva 4,460 \pm 0,014 μ -t kapunk. Tekintve, hogy a fénymikroszkóppal végzett vastagságmérés és az ellipszometriai mérés az elektrolitikusan készített pórusos szilícium minta más-más darabján készült, ezért a laterális inhomogenitás hatása is figyelembe veendő. A két módszerrel meghatározott vastagságértékek egyezése kielégítő.

A fenti mintánál nagyjából egy nagyságrenddel vékonyabb pórusos szilícium réteg esetében is összehasonlítottam az ellipszometriai mérés és kiértékelés valamint a pásztázó elektronmikroszkópiai mérés által meghatározott rétegvastagságokat. A PS895 jelű minta esetében az ellipszometriai spektrumok egyréteges optikai modellel és az effektív közeg közelítés alapján végzett kiértékelése 523 nm pórusos szilícium rétegvastagságot eredményezett, a pórusos Si réteg összetételére 29% finomszemcsés polikristályos szilícium, 1,6% egykristályos szilícium és 69,4% levegő adódott. A PS895 jelű minta egy másik darabjának töretfelületét Illés Levente pásztázó elektronmikroszkóppal megvizsgálta, a pórusos Si réteg vastagságára 419 nm, 438 nm, 422 nm, 419 nm, 430 nm és 428 nm vastagságokat mért. A két módszerrel meghatározott vastagságértékek egyezése kielégítő.

Kutatócsoportunk továbbfejlesztette a pórusos szilíciumon mért ellipszometriai spektrumok értelmezésére szolgáló optikai modelleket, Petrik Péter a finomszemcsés polikristályos szilícium Jellison és társai által meghatározott dielektromos függvénye helyett a kristályos szilícium dielektromos függvényének Adachi-féle parametrizálását alkalmazta, sikerrel (lásd például Petrik P, Fried M, Vazsonyi E, Lohner T, Horvath E, Polgar O, Basa P, Barsony I, Gyulai J: Ellipsometric characterization of nanocrystals in porous silicon, APPLIED SURFACE SCIENCE 253:(1) pp. 200-203. (2006) vagy Peter Petrik, Miklos Fried, Eva Vazsonyi, Peter Basa, Tivadar Lohner, Peter Kozma, and Zsolt Makkai: Nanocrystal characterization by ellipsometry in porous silicon using model dielectric function, Journal of Applied Physics 105 (2009) 024908.)

-2.4. Az anodizálás időtartamának a hatását bemutató 4.1.4.1-4.1.4.4 ábrákon megadott illesztésből számított rétegvastagságok hogyan viszonyulnak a spektrum hosszú hullámú végénél a behatolási mélységhez? Milyen hatással van ez a kiértékelésben használt modellre? A pórusos szilícium szerkezetek ellipszometriai spektrumainak kiértékelésénél három anyag komplex törésmutató értékeit használtam: az egykristályos szilíciumét, a Jellison-féle finomszemcsés polikristályos szilíciumét és a levegőét. A behatolási mélység $\lambda/4\pi$ k képletét tekintve a spektrum hosszú hullámhosszú végén, a 825 nm hullámhossznál érvényes extinkciós állandókat kell használnunk ha a fentiekben felsorolt anyagok esetén szeretnénk megkapni a behatolási mélységet (BHM).

 $k_{c-Si}(825nm) = 0,005$

 $k_{\text{Jellison}}(825 \text{nm}) = 0,019$

A fenti extinkciós állandókat használva a behatolási mélységek:

 $BHM_{c-Si}(825nm) = 13\ 000\ nm$

 $BHM_{Jellison}(825nm) = 3\ 452\ nm$

Tekintsünk egy olyan keverékréteget, amelyben a szóban forgó négy pórusos szilícium minta alrétegei közül a Jellison-féle finomszemcsés polikristályos szilícium térfogatszázaléka a legnagyobb. Ez a ps1 jelű minta, a kiértékelés a 4.1.4.3. ábrán látható, ahol a szubsztráttal szomszédos alréteg 36% Jellison-féle finomszemcsés polikristályos szilíciumból és 64% levegőből áll, ebben az esetben az extinkciós állandó = 0,0123, a behatolási mélység pedig 5336 nm.

A szóban forgó ábrákon látható rétegvastagságok, tehát a 20nm, 22 nm, 30 nm, 31 nm, 39 nm, 53 nm, 61 nm, 73 nm vastagságok lényegesen kisebbek, több esetben nagyságrendekkel kisebbek mint a spektrum hosszú hullámú végénél a behatolási mélység. A kiértékelésben használt modellekre ez nincs hatással.

-2.5. A stabilizáló hőkezelés hatására a rétegvastagság valamennyi mintánál csökkent a porozitás viszont nagyobb lett (4.1.5.2 táblázat). Mi ennek az oka? A csökkenő rétegvastagság esetén ugyanis várható lenne, hogy a szerkezet tömörödik.

Többek között Yon és munkatársai javasolták a magashőmérsékletű oxidációs lépés előtt a pórusos szilícium szerkezetek stabilizáló hőkezelését alacsony hőmérsékleten (300 °C) mert ha első lépésként alkalmazzák a magashőmérsékletű oxidációt, az nagymértékben megváltoztatja az elektrolízis során kialakult szerkezetet, például jelentős mértékben csökken a fajlagos felület (J.J. Yon, K. Barla, R. Herino, G. Bomchil: The kinetics and mechanism of oxide layer formation from porous silicon formed on p-Si substrates. Journal of Applied Physics 62 (1987) 1042-1048.). A kismértékű rétegvastagság-csökkenés és porozitásnövekedés értelmezéséhez figyelembe kellene vennünk a stabilizáló hőkezelés alatt lejátszódó folyamatokat, az elektrolizálás alatt adszorbeálódott hidrogén és a 7 nap alatt a pórusok belső falára a levegőből lerakódott szénhidrogén molekulák deszorpcióját, az oxidáció megindulását. Bársony István és szerzőtársai pórusos szilíciumban röntgendiffrakcióval a kristályrács torzulását mutattak ki (I. Bársony, J.G.E. Klappe, É. Vázsonyi, T. Lohner, M. Fried: Rapid thermal oxidation for passivation of porous silicon, MRS Symposia Proceedings Vol. 342 (1994) 91-96.) A stabilizáló hőkezelés hatására bekövetkezhet relaxáció, amely módosíthatja a pórusos szilícium réteg dielektromos függvényét. Ez a módosulás a mért ellipszometriai adatokban is megjelenik. Tekintve, hogy a stabilizáló hőkezelés előtt és után végzett ellipszometriai mérések a mintáknak nem pontosan ugyanazon a pontján készültek, ezért a laterális inhomogenitás hatása is figyelembe veendő. A fentiekben felsorolt négy jelenség együttes hatásának értelmezése nem egyszerű. A stabilizáló hőkezelés során bekövetkező kismértékű oxidáció porozitásnövekedést okozhat két ok miatt is: egyrészt a keletkező kis rétegvastagságú oxid porozitásnövekedést okoz az oxid és levegő törésmutató függvényeinek hasonlósága miatt, másrészt a kismértékű oxidáció is csökkenti a rétegben a szilícium komponens térfogatszázalékát.

-2.6. Nem világos, hogy mi indokolja a stabilizáló hőkezelésnek, majd 900 °C-on végrehajtott oxidációnak alávetett ps956a4 minta egyrétegű, háromkomponensű optikai modelljében a kristályos szilícium szerepeltetését, ugyanis valószínűbbnek látszik a finomszemcsés, polikristályos struktúra kialakulása a kezelések hatására.

Valójában a négy optikai modell helyett ötöt kellett volna szerepeltetni a 4.1.5.3. táblázatban. Az ötödik modellt a következő komponensekkel kellett volna megkonstruálni: szilíciumdioxid, finomszemcsés polikristályos szilícium és üreg. Azonban érdemes figyelembe venni egyrészt azt, hogy a két kétkomponensű modell (a4s, a4p) lényeges javulást mutat az illeszkedés jóságát tekintve (mindkét kiértékelés szigma = 0,110-et eredményezett) az egy komponenst (szilíciumdioxidot) tartalmazó modellhez képest (szigma = 0,252), másrészt azt, hogy a kétkomponensű modellekben a szilíciumdioxid mellett akár egykristályos szilíciumot, akár finomszemcsés polikristályos szilíciumot szerepeltettem második komponensként, az illeszkedés minőségére ugyanakkora érték adódik (szigma = 0,110). Lényeges javulást a háromkomponensű rétegbe beépített harmadik komponens, az üregkomponens hozott, jelezve, hogy a réteg nem teljesen kompakt. Minden olyan esetben indokolt a kristályos szilícium komponens szerepeltetése, amelyben a finomszemcsés polikristályos szilícium jelenléte valószínűsíthető a rétegben.

-2.7. A 400 keV energiájú N₂-vel implantált kristályos szilícium optikai modelljében mi indokolja a finomszemcsés polikristályos Si komponens jelenlétét a legalsó rétegben (4.1.7.2 ábra)?

A 4.1.7.2. ábrán az optikai modell két rétegből és a szubsztrátból áll. A rétegeket (négy vonalból álló) téglalap jelöli, a szubsztrátot pedig egy olyan ábrarészlet, amely három vonalból áll. Tehát amit az opponens legalsó rétegnek nevez, az valójában a szubsztrát. Az alsó rétegben az "a-Si" az ionimplantációval amorfizált szilíciumot jelöli és az anomális felületi amorfizációt hivatott

modellezni. A finomszemcsés polikristályos szilícium komponens a szubsztrát egyik anyaga az egykristályos szilícium mellett a 270 - 420 nm hullámhossztartományban végzett kiértékelés esetén. A finomszemcsés polikristályos szilícium és az egykristályos szilícium keveréke modellezi annak a körülbelül 350 nm vastag rétegnek az anyagát, amelyen a 400 keV energiájú nitrogénmolekula-ionokból származó nitrogénionok áthatolnak és útjuk során ütköznek a réteg szilícium atomjaival, kimozdítva ezeket a szilícium atomokat a rácspozícióikból. Ezek a nitrogénionok tehát rácshibákat hoznak létre, ezek a rácshibák diffundálnak szobahőmérsékleten és rácshiba-komplexekké alakulnak át, ezért ez a réteg már nem lesz leírható egyedül az egykristályos szilícium dielektromos függvényével, ezért "kevertem hozzá" az effektív közeg közelítést alkalmazva a finomszemcsés polikristályos szilícium komponenst. Keverhettem volna hozzá ionimplantációval amorfizált szilíciumot vagy vákuumpárologtatott amorf szilíciumot, valószínűleg meg is tettem, de a legjobb illeszkedést a finomszemcsés polikristályos szilícium komponens szerepeltetése eredményezte, ezért a másik két változat bemutatása nem szerepelt a cikkünkben (T. Lohner, N.Q. Khánh, P. Petrik, M. Fried, E. Kótai, J. Gyulai: Ion implantation induced damage accumulation studied by Rutherford Backscattering Spectrometry and spectroscopic ellipsometry, Proc. Int. Symposium on Materials Science Applications of Ion Beam Techniques (Sept. 9-12, 1996 Seeheim, Germany) Materials Science Forum (Trans Tech Publications, Switzerland) Vols 248-249 (1997) pp 229-232.), és így az értekezésemben sem szerepel. A finomszemcsés polikristályos szilícium komponens térfogataránya illesztendő paraméter volt, a 4.1.7.2. ábrán látjuk, hogy a legnagyobb fluencia (dózis) esetén 33% adódott a kiértékelés során a finomszemcsés polikristályos szilícium komponens térfogatarányára. A 4.1.7.1. ábra mutatja a csatornahatással kombinált ionvisszaszórási spektrumokat, a legnagyobb fluencia (dózis) esetén néhány százalékkal magasabb a csatornázott spektrumban a beütésszám az implantálatlan szilíciumon mért beütésszámhoz képest. Ez a magasabb beütésszám mutatja, hogy az ezen a rétegen áthaladó nagyenergiájú nitrogénionok rácskárosodást okoztak, ennek a figyelembevételére választottam az optikai modellben a finomszemcsés polikristályos szilícium komponenst az egykristályos szilícium mellé.

Megemlítem, hogy Feng és Zallen az egykristályos GaAs-ben 45 keV energiájú berillium ionokkal végzett ionimplantálás következtében kialakult szerkezetet amorf GaAs és mikrokristályos GaAs finomszemcsés keverékeként értelmezte a korábban elvégzett Raman

13

vizsgálatok alapján (G.F. Feng, R. Zallen, Optical properties of ion-implanted GaAs: the observation of finite-size effects in GaAs microcrystals, Physical Review B 40 (1989) 1064).

-2.8. A 4.2.1.2.3 és 4.2.1.2.5 ábrákon megadott illesztéseknél milyen a kétréteges optikai modell a különböző fluenciákkal implantált mintáknál?

A 4.2.1.2.3. ábrán megadott illesztéseknél a kétréteges optikai modellnek a levegővel érintkező rétege szilíciumdioxid volt, az alatta levő réteg pedig ionimplantációval amorfizált szilícium volt, a szubsztrát pedig egykristályos szilícium és ionimplantációval amorfizált szilícium keveréke volt. A 4.2.1.2.5. ábrán megadott illesztéseknél a kétréteges optikai modellnek a levegővel érintkező rétege szilíciumdioxid volt, az alatta levő réteg pedig ionimplantációval amorfizált szilícium szilícium volt, a szubsztrát pedig egykristályos szilícium és a finomszemcsés polikristályos szilícium keveréke volt.

-2.9. A nemesgáz ionok implantációjakor okozott anomális felületi amorfizációt vizsgálva kristályos szilíciumban az ionsugaras analitikával és spektrál ellipszometriával nyert rétegvastagságokat összehasonlítja a szerző a 4.2.1.2.1 táblázatban. Az eredmények egyezése jónak mondható, kivéve a legnagyobb fluenciájú Ar²⁺ ionos kezelést. Az amorfizált szilícium rétegvastagságára kapott értékek eltérése meglepő, hiszen pontosan az ionsugaras analitika igazolta, hogy a teljes réteg amorfizált. Mi lehet az eltérés oka?

Talán a megnövekedett mértékű felületi érdesség vagy a felületi amorfizált réteg alatti tartomány nem megfelelő modellezése lehet az eltérés oka. Figyelmeztető jel az ellipszometriai módszerrel és az ionsugaras méréssel meghatározott natív oxidréteg-vastagság jelentősen eltérő értéke is (8,5nm illetve 4,9 nm). Ezen a legnagyobb fluenciával implantált mintán mért ionsugaras és spektroellipszometriai spektrumok kiértékelési adatai már nem kerültek be az anomális felületi amorfizációs eredményeinket összefoglaló folyóiratcikkünkbe (Lohner T, Fried M, Khanh NQ, Petrik P, Wormeester H, El-Sherbiny MA: Comparative study of ion implantation caused anomalous surface damage in silicon studied by spectroscopic ellipsometry and Rutherford backscattering spectrometry, NUCLEAR INSTRUMENTS & METHODS IN PHYSICS RESEARCH SECTION B-BEAM INTERACTIONS WITH MATERIALS AND ATOMS 147: (1-4) pp. 90-95. (1999)). Így az a javaslatom, hogy ezeknek az eredményeknek az értelmezésétől tekintsünk el, ezek az eredmények a figyelmetlenségem miatt kerültek be az értekezésbe.

-2.10. A plazmaimmerziós ionimplantáció felületi károsodást okozó hatásait vizsgálva a szerző az ellipszometriai eredmények kiértékelésére nagy számú optikai modellt próbált ki. Ezek szerkezeti megalapozottságát azonban nem minden esetben tartom elfogadhatónak. Nem értem például, hogy miért használta a vákuumpárologtatott amorf Si dielektromos függvényét az a-Si:H helyett, hiszen a gázkeverék 1% foszfint és 99% hidrogént tartalmazott, amiből a kisüléskor keletkezett protonok könnyen beépülhetnek a roncsolt felületi rétegbe. Ebben a tekintetben a polikristályos Si dielektromos függvényének a használata inkább tekinthető megalapozottnak, az ugyanis finomszemcsés krisztallitokat és hidrogénezett amorf Si-t is tartalmazó réteg jellemzője.

A spektroellipszometriai kiértékelő programok nem tartalmazták a hidrogénezett amorf szilícium dielektromos függvényét a referenciaadatok között, azaz a méréskiértékelés idejében nem volt számomra elérhető a szóban forgó referenciaadat.

-2.11. A 92. oldalon a Tézispont részben: Az utolsó mondatban megfogalmazott állítást az AFM mérések megerősítik, azonban az ellipszometriai eredmények nem. A 7,5 s-os kezelésnél a 7.5C és 7.5D modellek bizonyultak jónak, ezek felső rétege oxid, ami nem érdes. A 300 s-os kezelést jól leíró 300I és 300J ellipszometriai modellek 9,8 nm és 8,7 nm vastag érdességet tartalmaznak. Így a helyes kijelentés az, hogy a 300 s-os plazmaimmerziós kezelésnél jelentős felületi érdesség alakul ki. Egyetértek Koós Margit opponenssel, a helyes kijelentés az, hogy a 300 s-os plazmaimmerziós kezelésnél jelentős felületi érdesség alakul ki.

-2.12. A 4.2.3.2.1. táblázat aláírása hibás.

A 4.2.3.2.1. táblázat hibásnak minősített aláírása: "A több beesési szögű SE mérések kiértékeléséből kapott törésmutató és extinkciós együttható értékek, a dielektromos függvény valós és imaginárius része". Miután a hiba mibenlétére vonatkozóan nem kaptam információt, csak találgatni tudok. Talán az imaginárius szó helyett a képzetest kellett volna választani, és talán a dielektromos függvény helyett dielektromos állandót kellett volna írni. A hiba oka más is lehet...

-2.13. A 4.2.3.2.2 táblázat nem tartalmazza az Al+ implantáció okozta vastagság növekedést, ami fontos lett volna a 2.C tézispont alátámasztására.

Sajnos az Al⁺ implantációs kísérletnél nem vizsgáltuk az implantáció okozta vastagság növekedést.

-2.14. Az ellipszometriai spektrumok modell illesztéséből meghatározott tilossáv szélesség 0,71 és 0,55 eV a Ni⁺ és Ar⁺ ionokkal implantált SiC mintákra. Az irodalomban az a-SiCre 2,2-2,6 eV értékek találhatók. Mi az oka a nagy különbségnek? Lehetséges, hogy az alkalmazott optikai modell nem jó, ami esetleg indokolná a nagy eltérést az n és k értékekben a 4H c-SiC-hez képest? Az irodalomban én is találtam 2,15 eV-tól 2,6 eV-ig terjedő tilossáv szélességet olyan amorf szilíciumkarbid rétegekre, amelyeket plazmával segített kémiai gőzfázisú leválasztással készítettek. Azonban ezek a rétegek nemsztöchiometrikus rétegek voltak, a 2,15 eV tilossáv szélességet 86% szilíciumot és 14% szenet tartalmazó rétegben mérték, a 2,6 eV tilossáv szélességet pedig 67% szilíciumot és 33% szenet tartalmazó rétegben mérték (M. Losurdo, M. Giangregorio, P. Capezzuto, G. Bruno, F. Giorgis: Structural and optical investigation of plasma deposited silicon carbon alloys: Insights on Si-C bond configuration using spectroscopic ellipsometry, Journal of Applied Physics 97 (2005) 103504). A mi ionimplantációval amorfizált SiC mintáink esetében nem merült fel adat a sztöchiometriától való eltérésre.

Wendler és szerzőtársai bór ionokkal amorffá bombázott/implantált szilíciumkarbid esetén 1,3 eV tilossáv szélességet határoztak meg (E. Wendler, A. Heft, U. Zammit, E. Glaser, M. Marinelli, W. Wesch: Sub-gap optical properties of ion implanted SiC, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 116 (1996) 398.).

Mahmoud és szerzőtársai rádiófrekvenciás reaktív magnetronos porlasztással állítottak elő amorf szilíciumkarbid vékonyrétegeket, ők 1,4 eV értéket kaptak a tilossáv szélességre (A. Mahmood, S. Muhl, R. Machorro, A Lousa, J. Esteve, J. Heiras: Surface and optical analysis of SiC_x films prepared by RF-RMS technique. Diamond and Related Materials 15 (2006) 71.).

Valószínűleg üregkomponenst is kellett volna szerepeltetni a nikkel és alumínium ionokkal implantált szilíciumkarbidon végzett mérések értelmezéséhez konstruált optikai modellben.

-2.15. A SiC nanokristályok növesztésével foglalkozó fejezet 4.3.2.4. ábráján a 20 órás hőkezelést követően mért ellipszometriai spektrumok kiértékelésére konstruált modellek közül a legjobb illesztést adó modellben a SiC komponens rétegvastagsága 152,4 Å. Ez az érték megegyezik a 4.3.1.1. ábrán a 3 órás hőkezelésre megadott TEM felvételen látható SiC krisztallitok rétegvastagságával. Mi az oka a két érték egybeesésének?

Ez az észrevétel átfogalmazható úgy, hogy az ellipszometriai kiértékelés lényegesen kisebb vastagságértékeket eredményez a SiC krisztallitokat és kristályos szilíciumot tartalmazó rétegre

egy adott minta esetében mint a keresztmetszeti transzmissziós elektronmikroszkópiai felvétel. Az eltérésnek több oka lehet. A keresztmetszeti transzmissziós elektronmikroszkópiai vizsgálat lokális, az ellipszometriai mérés viszont néhány négyzetmiliméternyi felületről gyűjt információt. Különböző lehet a réteghatárok kontrasztja az elektronsugaras megfigyelés és az optikai mérés esetén. Kérdés, hogy a SiC krisztallitokat tartalmazó réteget ténylegesen síkok határolják-e a mintában és a SiC krisztallitok alatt és/vagy felett kialakult-e olyan mechanikai feszültség, amely a dielektromos tulajdonságokat úgy módosítja, modulálja, hogy az az optikai modellben a réteg vastagságának csökkenéseként jelentkezik. Az elektronmikroszkópiai vizsgálatokból tudjuk hogy 3C-SiC (azaz köbös szerkezetű) krisztallitok nőttek, a spektroellipszometriai kiértékelésben a 6H-SiC dielektromos függvényét (ezt találtam az irodalomban) alkalmaztam mert a 3C-SiC-re nem találtam dielektromos függvényt elegendően széles hullámhossztartományban.

Összefoglaltam az alul látható táblázatban a SiC krisztallitokat tartalmazó mintákon végzett keresztmetszeti transzmissziós elektronmikroszkópiai (XTEM), XPS, ionvisszaszórási és spektroellipszometriai mérések eredményeit, feltüntetve az irodalmi forrásokat is.

1190 °C-on a hőkezelési idő	3 óra	20 óra	102 óra
SiC krisztallitok rétegvastagsága XTEM mérésből	15-20 nm [1]	40-50 nm [2]	Roughening of the SiC/Si interface [1]
A SiC krisztallitokat tartalmazó réteg vastagsága spektroellipszometriai mérésből	9 nm [4]	15 nm [3]	26 nm [3]
A SiC krisztallitokat tartalmazó réteg vastagsága ionvisszaszórási mérésből			27 nm [3]
A SiC krisztallitok által fedett terület XTEM mérésből	7 % [1]		83 % [1]
SiC térfogatszázalék spektroellipszometriai mérésből	11 % [4]	38 % [3]	85 % [3]
SiC arány XPS mérésből		39 % [3]	
SiC arány ionvisszaszórási mérésből			89 % [3]

A növekvő hőkezelési idő függvényében a spektroellipszometriai mérésből meghatározott rétegvastagság (a SiC krisztallitokat tartalmazó réteg vastagsága) monoton módon nő (9 nm, 15

nm, 26 nm). A spektroellipszometriai mérésből meghatározott SiC térfogatszázalék értékek kielégítő egyezésben vannak a másik három módszer által szolgáltatott mennyiségekkel (a SiC krisztallitok által fedett terület XTEM mérésből, SiC arány XPS mérésből, SiC arány ionvisszaszórási mérésből). A 102 óra hosszat hőkezelt minta esetében a SiC krisztallitokban sok rétegződési hibát észleltek [1].

Források

[1] B. Pécz, Zs. Makkai, A. Pongrácz, I. Bársony, P. Deák, K.V. Josepovits, Formation of epitaxial SiC nanocrystals, Surface Science 601 (2007) 2671.

[2] O.H. Krafcsik, K.V. Josepovits, L. Tóth, B. Pécz, P. Deák, Growth of epitaxial β -SiC at the SiO₂/Si interface as a result of annealing in CO, Journal of the Electrochemical Society, 149 (2002) G297.

[3] T. Lohner, A. Pongrácz, N.Q. Khánh, O.H. Krafcsik, K. Josepovits, P. Deák: Comparative investigation of the Si/SiO2 interface layer containing SiC crystallites using spectroscopic ellipsometry, ion beam analysis and XPS. physica status solidi (c) 5 (2008) 1337-1340.

 [4] Lohner T. mérése az M-2000DI Woollam-ellipszométerrel, 4 beesési szögnél és Bruggeman-EMA kiértékelés 2013.04.06-án (a mintatartón a következők olvashatók: C2CO180 1190 °C 180min).

-2.16. Mi igazolja, hogy valóban SiC krisztallitok nőttek?

Az 1190 °C-on 3 óra hosszat hőkezelt mintát keresztmetszeti transzmissziós elektronmikroszkópiával vizsgálták, ennek során elektrondiffrakciós felvételeket is készítettek. Ezek azt mutatják, hogy 3C-SiC (azaz köbös szerkezetű) krisztallitok nőttek, amelyek epitaxiálisan orientálódnak a szilícium mátrixhoz képest (Krafcsik OH, Josepovits KV, Toth L, Pecz B, Deak P: Growth of Epitaxial β-SiC at The SiO2/Si Interface as a Result of Annealing in CO. JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY 149:(4) pp. G297-G299. (2002)). -2.17. Mi lehet az oka hogy a 102 órás hőkezelést követően mért ellipszometriai spektrumok jól láthatóan gyenge illesztése (4.3.2.5. ábra) meglepően hasonló eredményt ad az ionsugaras mérésből kapott értékekhez.

A mért és a paraméterillesztés után generált spektrumok illeszkedésének minőségére én a közepes szót használnám. Ezeket a méréseket egy forgó polarizátoros SOPRA-ellipszométerrel végeztük, a forgó polarizátoros felépítés a $\Delta = 0$ fok közelében csak mérsékelt mérési pontosságot tesz lehetővé. A mért spektrumokban mind a tg Ψ , mind a cos Δ esetén két jellegzetes részletet látunk, egyrészt a körülbelül 280 nm és 380 nm hullámhosszértékek közötti szokatlan alakú, csúcsszerű részletet (ez a cosdelta spektrumban különösen meredek felfutó és lefutó, négyszögimpulzusra emlékeztető részlet), másrészt a körülbelül 650 nm-nél megfigyelhető, Gauss-görbére hasonlító csúcsot. Az illesztett spektrumok nagyjából reprodukálják mind a két jellegzetes részletet, a körülbelül 280 nm és 380 nm hullámhosszértékek közötti szokatlan alakú részletet gyengébben, a körülbelül 650 nm-nél megfigyelhető, Gauss-görbére hasonlító csúcsot pedig kielégítő mértékben. Az ionsugaras mérésből és az ellipszometriai kiértékelésből származó rétegvastagság- és összetételértékek hasonlóságára az is magyarázat lehet, hogy a három komponens (egykristályos szilícium, az egykristályos szilíciumkarbid és a szilíciumdioxid) dielektromos függvényei lényegesen eltérnek egymástól.

-2.18. A nióbiumpentoxid rétegek növesztése és annak spektrál ellipszometriai, és ionsugaras analitikai vizsgálata az egyik legsikeresebb része a dolgozatnak.

Köszönöm az elismerést!

-2.19. A nanokristályos gyémántrétegeken mért ellipszometriai spektrumok kiértékelésére három különböző optikai modellt épített fel a szerző. Az illesztés jóságát megadó MSE értékek (4.5.3.3. és 4.5.2.4. táblázatok) azt mutatják, hogy nem sikerült a legjobb optikai modellt megtalálni. Ennek valószínűleg az az oka, hogy vagy nem veszi figyelembe a szerző az sp2 kötésű szénatomok jelenlétét (lásd 4.5.3.1. ábrán a modell-1-et), vagy pedig a nem megfelelő szerkezetű sp2 elrendeződést használja az üvegszerű szén összetevő figyelembe vételével. Az üvegszerű szén ugyanis az sp2 szénatomok grafitos elrendeződését tartalmazza, míg a nanokristályos gyémántban inkább konjugált kettőskötésű szénláncok (poliacetilén) találhatók. Az üvegszerű szén komponens beépítése magyarázza azt is, hogy miért kapott a szerző a modell-3 alapján végrehajtott kiértékelésből kicsi tilosssáv értékeket (4.5.2.4. táblázat).

Az illesztés jóságát megadó MSE értékek mellett minden illesztésnél érdemes vizuálisan is összehasonlítani a mért adatokat és az illesztett spektrumot. Az értekezésben csak az 1% metánt, 49% hidrogént és 50% argont tartalmazó gázkeverékben leválasztott mintán mért ellipszometriai spektrumokat és a modell-3 alapján számított spektrumokat mutatom be a 4.5.3.5. ábrán, ezeket idemásolom a válaszba is. Jóllehet 14,27 adódott MSE értékként, viszont a vizuális összehasonlításból látszik, hogy a teljes spektrumtartományban jó minőségű az illeszkedés. (Az illeszkedés minőségének jellemzésére a korábbi időszakban (a SOPRA ellipszométer és kiértékelőprogram használatának idején) a σ mennyiséget (unbiased estimator), míg a Woollam cég által kifejlesztett M-2000DI ellipszométer használatának idején az MSE mennyiséget használtuk.)



4.5.3.5. ábra, MSE = 14,27.

Ebben a vizsgálatban is az optikai modellek konstruálását az egyszerűtől, a viszonylag kevés illesztendő paramétert tartalmazó modelltől kezdve a finomabb részleteket is figyelembe venni képes bonyolultabb, a több illesztendő paramétert tartalmazó modell felé haladva végeztem. Az

említett 4.5.3.1. ábrán látható "modell-1" elnevezésű optikai modell a Cauchy-féle diszperziós reláción alapul, ebbe az optikai modellbe az sp2 kötésű szénatomok jelenlétét explicite nem is próbáltam beépíteni.

Koós Margit opponens az sp2 kötésű szénatomok elrendeződésével kapcsolatosan írja, hogy "*a nanokristályos gyémántban inkább konjugált kettőskötésű szénláncok (poliacetilén) találhatók.*" Erre az a válaszom, hogy beépíthető a szóbanforgó optikai modellbe poliacetilén az üvegszerű szén helyett, vagy az üvegszerű szén komponens mellé, ha találunk referencia dielektromos vagy törésmutató függvényt a poliacetilénre. A spektroellipszometriai kiértékelő programok akkor sem tartalmazták, ma sem tartalmazzák a poliacetilén dielektromos függvényét a referenciaadatok között. A bírálat elolvasása után kezdtem el a poliacetilén optikai adatait keresni a nemzetközi irodalomban. Drury és Bloor ellipszometriai méréssel meghatározta az izotróp poliacetilén törésmutatóját és extinkciós együtthatóját a 350 nm és 780 nm hullámhosszértékek közötti tartományban (M.R. Drury, D. Bloor: The optical constants of isotropic Durham polyacetylene, Synthetic Metals, 32 (1989) 33.). Ezekből az adatokból elkészítettem az ellipszometriai kiértékelő programmal kompatibilis poliacetilén referencia törésmutató adatállományt és több optikai modellbe építettem be, vagy az üvegszerű szén helyett vagy a gyémánt és az üvegszerű szén mellé harmadik komponensnek.

A poliacetilén komponenst is tartalmazó egyik robusztus optikai modell (modell-4) vázlata:

3-alréteg:	50% alullévő anyag + 50% levegő	
2-alréteg:	gyémánt + üvegszerű szén + poliacetilén	
1-alréteg:	gyémánt + üvegszerű szén + poliacetilén	
Sauk	antráti anylyriatályza grilíaium	
Szubsztrát: egykristályos szilícium		

A szabad paraméterek összeszámolásánál tekintetbe veendő a 1-alréteg és 2-alréteg esetén a rétegenkénti két koncentrációt (az üvegszerű szén és poliacetilén koncentrációját) leíró szabad paraméter valamint az egyes alrétegek vastagsága, azaz összesen hét szabad paraméter.

A fenti modellel a 350 nm és 780 nm közötti hullámhossztartományban végrehajtott kiértékelés eredményeit az alábbi táblázat tartalmazza:

 Mintaszám argon koncentráció a gázkeverékben mért H atomszázalék 	1-alréteg (a szubsztrát fölötti réteg) rétegvastagság és összetétel	2-alréteg rétegvastagság és összetétel	3-alréteg (felületi érdesség) (nm)	MSE
Ncd110z	39,3±0,7nm	278,8±0,6nm	16,21±0,05	15,29
10% Ar 1,8	Gyémánt 71,4% üvegszerű szén 27±1% poliacetilén 1,5±0,6%	Gyémánt 99,2% üvegszerű szén 0,7±0,1% poliacetilén 0,11±0,02%		
Ncd120	37,4±0,6nm	241,1±0,6nm	12,35±0,05	12,21
30% 1,5	Gyémánt 77,2% üvegszerű szén 22,8±0,8% poliacetilén 0,0±0,5%	Gyémánt 99,57% üvegszerű szén 0,43±0,09% poliacetilén 0,0±0,02%		
Ncd130	40,5±0,7nm	200,0±0,7nm	12,50±0,05	11,01
50% 1,0	Gyémánt 88,0% üvegszerű szén 12,0±0,5% poliacetilén 0,0±0,3%	Gyémánt 99,97% üvegszerű szén 0,03±0,08% poliacetilén 0,00±0,02%		
Ncd140	32,6±0,5nm	128,3±0,5nm	13,39±0,04	12,34
70% 2,0	Gyémánt69,5%üvegszerű szén30,5±0,9%poliacetilén0,0±0,5%	Gyémánt 99,9% üvegszerű szén 0,1±0,1% poliacetilén 0,0±0,5%		
Ncd150	8,3±0,4nm	127,5±0,3nm	16,12±0,07	14,68
90%	Gyémánt 36% üvegszerű szén 34±5%	Gyémánt 98,1% üvegszerű szén 1,9±0,1%		
Ncd160	$16.8 \pm 0.6 \text{nm}$	136.9±0.4nm	12.19±0.08	21.22
95% 5,0	Gyémánt 28,4% üvegszerű szén 42±3% poliacetilén 29,6±0,8%	Gyémánt 97,8% üvegszerű szén 1,8±0,1% poliacetilén 0,46±0,06%	,0,00	,

A 10 % argont tartalmazó gázkeverékben leválasztott minta (ncd110z) spektrumainak illesztése azt adja, hogy a szubsztráttal szomszédos alréteg körülbelül 1,5% poliacetilént tartalmaz a gyémánt komponens és az üvegszerű szén komponens mellett.

Látjuk, hogy a 90 és 95% argont tartalmazó gázkeverékben leválasztott minták (ncd150 és ncd160) spektrumainak illesztése azt adja, hogy a szubsztráttal szomszédos alréteg körülbelül 30% poliacetilént tartalmaz a gyémánt komponens és az üvegszerű szén komponens mellett. A hat minta közül erre a két mintára adódott a legmagasabb hidrogénkoncentráció (4 illetve 5 atomszázalék) az ERDA mérésekből. A röntgendiffrakciós mérésekből 13 nm, illetve 11 nm adódott az átlagos krisztallitméretre a 90% és 95% argont tartalmazó gázkeverékben leválasztott nanokristályos gyémántminták esetében.



Experimental Data

Az 1% metánt, 9% hidrogént és 90% argont tartalmazó gázkeverékben leválasztott mintán (ncd150) mért ellipszometriai spektrumok összehasonlítása a modell-4 alapján kapott eredményekből számított spektrumokkal.

-2.20. Az in-situ spektroszkópiai mérések valósidejű kiértékelésének demonstrálására javasolt modellstruktúrát jó ötletnek tartom. A kapott eredmények azonban nem elegendőek egy tézispont megfogalmazásához.

A vonatkozó tézispontot (a 6. tézispontot) a visszavonom.

3. Új tudományos eredmények

A szerző az új eredményeit 7 tézispontban foglalja össze. A tézispontokban megfogalmazott eredményeket új tudományos eredményeknek ismerem el. A tézispontokat elfogadom, kivéve az 1., a 2.B és a 6. pontokat. Az 1. tézispontnál javasolom az "elsőként" rész elhagyását, mert nehezen ellenőrizhető. A 2. B pontnál a 2.11 megjegyzés figyelembevételét. A 6. tézisponthoz kapcsolódóan a dolgozatban bemutatott eredményeket nem tartom elegendőnek ahhoz, hogy önálló tézispontot képezzen.

Az 1. tézispont átfogalmazására vonatkozó javaslatot elfogadom.

Az 1. tézispont átfogalmazva: Javasoltam, hogy az elektrokémiai anodizálással készített pórusos szilícium rétegek és az ionimplantációval részlegesen rendezetlenné alakított szilícium rétegek ellipszometriai spektrumainak kiértékelésekor az egykristályos szilícium, az amorf vagy az ionimplantációval amorfizált szilícium és a levegő mellett az úgynevezett finomszemcsés polikristályos szilícium Jellison és munkatársai [Jellison, 1993] által meghatározott dielektromos függvényét is figyelembe véve, többkomponensű keveréket építsünk az optikai modellekbe [1-17]. A finomszemcsés polikristályos szilícium dielektromos függvényét is tartalmazó optikai modellel végrehajtott kiértékelések az esetek túlnyomó többségében szignifikánsan jobb illeszkedésre vezettek a mért és illesztett spektrumok között mint a nélküle végrehajtott kiértékelések nemcsak a frissen készített pórusos szilícium rétegek, hanem a stabilizáló, oxidáló hőkezelésen átesett rétegek esetében is [5, 14].

A 2.B pont átfogalmazására tett javaslatot elfogadom.

A 2.B pont átfogalmazva: A plazmaimmerziós ionimplantációval (PIII) módosított szilícium felületén 1000 V gyorsítófeszültség és foszfin-hidrogén gázkeverék esetén 7,5 másodpercig tartó PIII esetén az ellipszometriai spektrumok értelmezéséhez olyan kétrétegű optikai modellt dolgoztam ki, amelyben a felső réteg törésmutatóját a szilíciumdioxid, az alsó réteg törésmutatóját vagy ionimplantálással amorfizált szilícium vagy finomszemcsés polikristályos szilícium törésmutatójával írjuk le. Az oxidvastagságra vonatkozó ellipszometriai és ionsugaras eredmények ésszerű egyezést mutattak. Öt percig tartó PIII után az ellipszometriai spektrumok egy olyan kétrétegű optikai modellel voltak értelmezhetők, amelyben a felső réteg amorf szilícium és levegő keverékét tartalmazó réteg (azaz egy érdesség-réteg), az alsó réteg törésmutatóját pedig vagy amorf szilícium vagy finomszemcsés polikristályos szilícium törésmutatója írja le [11]. Az öt percig tartó PIII kezelésnél jelentős felületi érdesség alakul ki [11].

A 6. tézispontot visszavonom.

Még egyszer Köszönöm Koós Margitnak, az MTA doktorának értekezésem alapos átolvasását és hasznos észrevételeit.

Budapest, 2013.05.15.

Lohner Tivadar