

Válasz Dr. Cserhádi Csaba Bírálatára

Mindenekelőtt hálásan köszönöm Dr. Cserhádi Csaba Professzor Úr alapos bírálatát, az elismerő és kritikus megjegyzéseket, ill. kérdéseit. Megválaszolásukkal lehetőségem nyílik a disszertációmban nem tárgyalt egyes témákkal kapcsolatos véleményem kifejtésére és mindezek által munkám javítására és elfogadtatására. Külön köszönöm az eredmények hasznosítását méltató szavait!

Válaszok Bíráló megjegyzéseire és kérdéseire:

1.) Megjegyzés: *Találmányát a FIB-ek Magyarországi megjelenésének legelején fejlesztette ki és szabadalmaztatta. Manapság több gyártó alkalmaz hasonló eljárást a mintatartók vákuumkamrában történő rögzítéséhez.*

Kérdés: *Tudomása szerint használja-e valamely nagy gyártó a javasolt megoldást?*

A szabadalmazott mintabefogó megoldást magyar "spin off" vállalkozás a Technoorg Linda kft tervezte gyártani és piacra vinni. Ekkor ütött be a 2010-es gazdasági válság és a cég a tervet elvetette, tehát "nem". Ugyanakkor az MFA-ban a 30 kV-os LEO pásztázó elektronmikroszkópnál ill. FIB-berendezésnél a mai napig használatban van ez az eszköz.

Az igen válaszhoz tartozik, hogy a nagy SEM gyártók a korábbi satuszerű rögzítőeszköz helyett, ahogy Tisztelt Bíráló is megemlítette, ma már szintén rugalmas szorítással rögzítik a FIB megmunkáláshoz a TEM rostélyt ill. egyéb mintákat. Így van ez pl.: az MFA-ban a FEI gyártmányú Scios pásztázó elektronmikroszkópnál (és dedikált FIB-nél).

Érdekes aktualitás, hogy a Scios mikroszkóp lemezrugós leszorítású mintarögzítő platformja egyszerre akár tucatnyi mintát tud rögzíteni, az egyedi helyett tehát csoportos, kombinatorikus megoldást alkalmaztak.

2.) Megjegyzés: *A TEM vizsgálatok eredménye megmutatta, hogy kristályhibák, szemcsehatárok ill. egy esetleges második fázis jelenléte szükséges ahhoz, hogy végbe menjen a szupravezető fázisátalakulás, ezért szennyezőt, 10^{-8} mbar parciális nyomású CO_2 -t eresztett a gáztérbe a rétegnövekedés közben, mely adalékolással biztonsággal létre tudták hozni a szupravezető fázisátmenetet a kívánt körülmények között.*

Kérdés: *A dolgozatban a β -W-ot említi, mint olyan fázist, amelynek létrejötte nagyban hozzájárul a túlhűtés megakadályozásához. Vizsgálták-e ennek a fázisnak a jelenlétét a legjobbnak bizonyult esetben, azaz a zafír abszorberre CO_2 - adalékolással növesztett szupravezető W-rétegekben? Lehet-e egyáltalán közvetlen képi bizonyítékot szerezni (pl. TEM-el) a fázis jelenlétéről?*

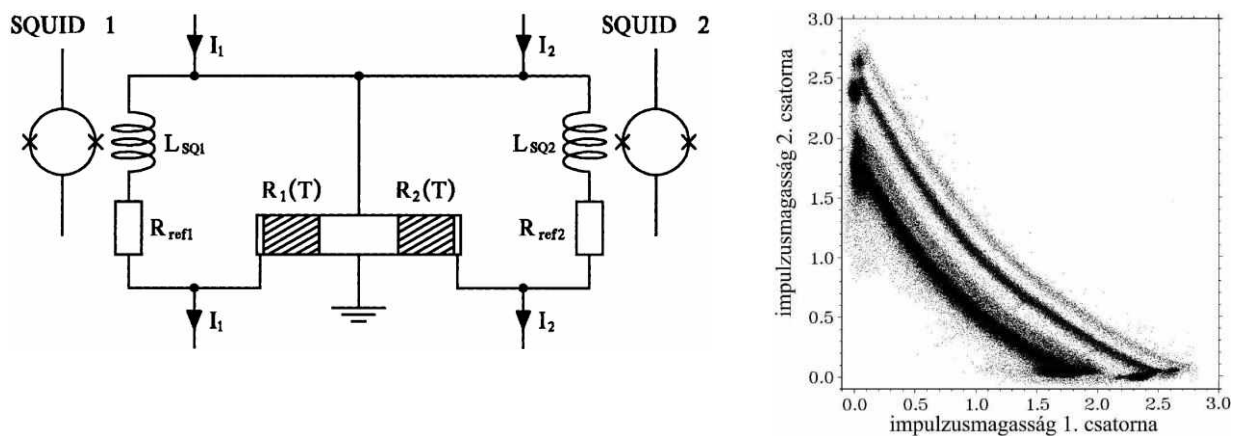
Erre közvetlenül nem történt vizsgálat. A detektorfejlesztés során az volt a koncepcióm, hogy TEM vizsgálattal összehasonlítom a Si-hordozón levő W réteget amely 8 mK-hőmérsékleten átment szupravezető állapotba a zafír hordozón levő W-réteggel, amely nem ment át szupravezető állapotba. A müncheni MPI laboratóriumában nem volt TEM labor ezért a mintapreparálást és a TEM vizsgálatot néhány napos „hazaküldetés” során az MFA-ban végeztem, Budapesten. Kiderült, hogy a W réteg a Si-hordozón polikristályos, és abban a szemcsehatárokon oxigén feldúsulás volt mérhető EELS elemterképezéssel (O_{532} eV veszteségi csúccsal). Ez közvetett bizonyítékát adta a β -W szemcsehatár fázis jelenlétének. Ugyanakkor a zafír hordozón a W-réteg epitaxiális – egykristályos volt, emiatt ilyen szemcsehatárok és a β -W bizonyosan nem voltak jelen (lásd Értekezés 2. fejezet). Adott vizsgálati körülmények között ezt az eredményt tudtam elérni, és ez alapján dolgoztam ki a CO_2 bevezetéses W-rétegnövesztést zafíron. Ennek a zafírra növesztett -immár - polikristályos W-rétegnak a TEM szerkezetvizsgálata már egy későbbi alkalommal történt, EELS vizsgálat nélkül. Egyértelmű képi bizonyítékot sötétlátóterű leképezéssel lehetne szolgáltatni a keresett fázisra jellemző reflexiót használva. Sajnos azonban a β -W (A15) fázis feltételezett igen kis mennyisége

miatt ez nem volt lehetséges mert nem látható reflexiója a határolt területű elektrondiffrakcióban (SAED) (értekezés 2.12. ábra SAED inzert).

Hangsúlyozom, azonban, hogy a magasabb Tc-jű β -W (A15) fázis jelenléte -a „proximity hatás” - csak egy lehetőség a túlhűtés elkerülésére, ami pl. a nagy doménméret-, illetve a hordozó - réteg közti misfit miatti feszültségtér energia folytán állhat elő. A túlhűtés megszüntetésére sikerrel alkalmaztam kristályhibák, szemcsehatárok – mint a szupravezető fázis magképződési helyei – létrehozását, amit CO₂ gázbeeresztéssel értem el a W-réteg vákuumpárolgatása közben.

3.) Megjegyzés: A 39. oldalon szereplő 2.9 ábra, illetve az abból levont következtetések kizárólag a dolgozatban leírtak alapján nehezen értelmezhetők, a megértéshez szükséges a fejezet [39,40] hivatkozásainak áttanulmányozása. Ezért kérem a doktori műben leírtaknál részletesebben mutassa be a vonatkozó mérés menetét és a kapott eredményeket.

A beütés helyével korrelált jelet két db. -közös hordozóra integrált- szupravezető W-termométerrel ($R_1(T)$, ill. $R_2(T)$) és két DC-SQUID-del olvassuk ki (1. ábra balra). A detektor közepén kialakított 2 mm hosszú W/Al diffúziós réteget és mindkét hőmérő egy részét ⁵⁵Fe forrással sugározzuk be. A diffúziós rétegben elnyelt röntgenfoton kvázirészecskéket (qp) hoz létre, amelyek diffúzióval terjednek, mindkét detektor felé a W/Al diffúziós rétegben. A szubsztrátban elnyelt röntgensugárzás pedig a hordozóban a réteg alatt nem termikus fononokat hoz létre, melyek a rétegben összegyűlnek, és szintén qp-t gerjesztenek. A diffúzió véges sebességű, ezért az qp időkülönbséggel ér a két, termométerbe és vált ki hőmérsékletemelkedést (impulzus). Az időkülönbség függ a beütés két detektortól mért távolságától, így lesz a jel helykorrelált.



1. ábra. Balra: Szimmetrikusan felépített detektor és áramkör vázlata korrelált impulzusok mérésére két dc- SQUID-del. Jobbra: ⁵⁵Fe lágy Röntgenforrásból érkező fotonok keltette korrelált impulzusok csúcsmagasságai.

Az ábra baloldalán vázolt áramkörrel mért korrelált impulzusokmagasságokat mutatja a jobboldali szórásdiagram. Az impulzusmagasság a detektált jel energiájával (energiadepozit) arányos. A diagram szórásképében kialakult jobboldali két ívelt vonal az ⁵⁵Fe származó Mn $K\alpha=5.985$ kV és $K\beta=6.490$ kV energiájú röntgenfotonoknak a W/Al rétegben történt beütéseit reprezentálja, az ennél kisebb energiájú, tőlük balra elhelyezkedő további két vonal pedig a hordozóban történt beütéseket. A detektorban a két termométertől egyenlő távolságban bekövetkező eseményeket reprezentáló pontok a diagramon az origóból 45°-ban húzott képzeletbeli egyenesre kerülnek, mert a kiváltott kvázirészecskék egyszerre érik el a

detektorokat. Az beérkezés időkülönbsége miatt az 1. detektorhoz közelebbi beütések a képzeletbeli 45°-os egyenes alá, a 2. detektorhoz közelebbiek pedig fölé kerülnek. A szóráskép vonalainak enyhe görbülete a kvázirészecskék diffúziója során elszenvedett veszteségeknek tudható be.

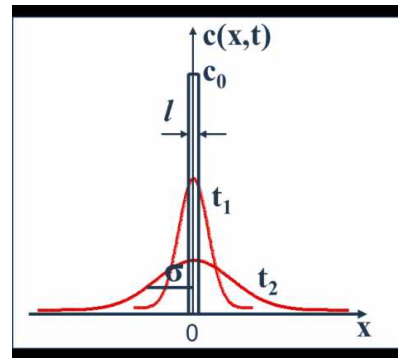
4.) Megjegyzés:Ez a megfeleltetés véleményem szerint csak akkor tehető meg, amennyiben a hőkezelés során nem történik laterális, a minta síkjával párhuzamos anyagtranszport, ennek ugyanis sem termodinamikai, sem kinetikai gátja nincs a dolgozatban szereplő rendszerekben. Kérem fejtse ki ezzel kapcsolatos álláspontját!

Nagyon köszönöm a fontos és érdekes problémát felvető kérdést. Az alábbi becsléssel szeretnék rávilágítani, milyen mértékű anyagtranszportra számíthatunk hőkezeléskor a gradiens mintában: Hőkezelés hatására a diffúzió okozta koncentráció (c) változás időfüggését Fick II. törvénye parciális differenciálegyenlettel írja le:

$$\frac{\partial c}{\partial t} \Big|_x = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \Big|_t$$

A fenti egyenlet megoldása, a koncentráció hely- és időfüggését leíró $c(x,t)$ függvény alakja függ a kezdeti feltételektől és a peremfeltételektől. Egyetlen dimenziót tekintve, ahol $t=0$ pillanatban minden részecske a koordinátarendszer origójának kicsiny l szélességű környezetében van, a megoldás egy időben egyre szélesedő Gauss-görbe:

$$c(x, t) = \frac{C_0 l}{\sqrt{4\pi D t}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}$$



A diffúzió szilárd testekben történhet például vakanciákon keresztül, vagy intersticiális mechanizmussal; a diffúziós állandó hőmérsékletfüggése exponenciális. Mivel a diffúziós mozgás véletlenszerű (sztochasztikus), egy adott részecske pontos mozgására nem, csak a részecskék átlagos elmozdulására lehet fizikai törvényt felírni. A véletlenszerűen megváltozó mozgásirány miatt a kiindulás helyétől történő átlagos eltávolodást nem az egyenes vonalú egyenletes mozgásra jellemző képlet írja le, hanem a diffúzió alapegyenlete, az Einstein-Stokes formula, amely egydimenziós esetre a következő alakú:

$$\overline{\Delta x^2} = 2Dt$$

ahol $\overline{\Delta x^2}$ a tengely mentén történt elmozdulás négyzetének a részecskesokaságra vett átlagértéke (átlagos négyzetes elmozdulás), t az eltelt idő, D a diffúziós állandó.

Az átlagos négyzetes elmozdulás négyzetgyökének időfüggése, vagyis az átlagos távolság, ahová a részecskék t idő alatt a szilárdtestben a diffúzió során eljuthatnak:

$$\sqrt{\Delta x^2} = \sqrt{2Dt}$$

A két komponens (A-B) esetén a kölcsönös keveredés sebességét a kölcsönös diffúziós együttható jellemzi, amely zárt rendszerben megadja a kezdeti koncentráció gradiens eltűnésének sebességét. Esetünkben a Si-Ge vagy Mg-Al diffúziós együtthatói alig különböznek, ezért a kidiffundált „A” komponens helyére nagyjából ugyanannyi „B” komponens érkezésével számolunk.

Példa félvezetőkre: változó összetételű Si-Ge, hőkezelése 1000 K-en, 2 óra időtartammal.

Si-ban, 1000K-en, $D_{Ge}=4.2 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$ [1],

a Ge diffúziója: $\sqrt{2Dt} = \sqrt{2 \cdot 4.2 \cdot 10^{-18} \cdot 2 \cdot 3600} = \mathbf{0.25 \text{ }\mu\text{m}}$.

Ge-ban 1023 K-en, 45% Ge tartalomnál $D_{Si} = 4.72 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$ [2],

a Si diffúziója: $\sqrt{2Dt} = \sqrt{2 \cdot 4.72 \cdot 10^{-18} \cdot 2 \cdot 3600} = \mathbf{0.26 \text{ }\mu\text{m}}$,

Ami mindkét esetben jó közelítéssel azonos, igen kis távolság. Így egyik komponens diffúziója sem okoz jelentős anyagtranszportot a kombinatorikus Si-Ge mintában.

Megállapíthatjuk, hogy a diffúzió szokásos hőkezeléseknél kis távolságokon hatékony, vertikálisan pl. homogenizálhatja a vékonyréteget, a minta laterális méretéhez képest azonban nem eredményez jelentős oldalirányú anyagtranszportot. Az 1200 μm gradiens szakasszal bíró TEM mintában az 1000K hőmérsékleten 2-órás hőkezelés hatására végbement 0.25 μm elmozduláshoz $(0.25/1200) \cdot 100\% = 0.02 \%$ koncentrációváltozás tartozik, ami elhanyagolható.

Mégegyszer köszönöm Opponensemnek a dolgozatom alapos, értő bírálatát és pozitív értékelését. Tisztelettel kérem a megjegyzésekre és kérdésekre adott válaszaim elfogadását!

Adatok

[1]. The Diffusion Coefficient of Germanium in Silicon,

M. Ogino, Y. Oana, M. Watanabe, <https://doi.org/10.1002/pssa.2210720214>

[2]. Composition dependence of Si and Ge diffusion in relaxed Si $_{1-x}$ Ge $_x$ alloys, R. Kube, H. Bracht, J. Lundsgaard Hansen, A. Nylandsted Larsen, E. E. Haller, S. Paul, and W. Lerch, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 107, 073520 (2010)

Budapest 2022 április 12.

Sáfrán György