Válasz Dr. Füzessy Zoltán „A katódporlasztás lehetőségei az optoelektronikában” című doktori értekezésemről készített opponensi véleményére

Először is köszönöm opponensemnek, Dr. Füzessy Zoltán Professzor Úrnak, hogy elvállalta értekezésem bírálatát. Köszönöm a véleményében leírt elismerő és kritikai megjegyzéseit, a téma aktualitását méltató szavait, valamint a dolgozatom bírálata során tett értékes észrevételeit, javaslatait. Köszönöm, hogy az értekezés témájának aktualitását, tudományos és gazdasági jelentőségét új és érdekes megvilágításba helyezte.

Válaszomban először a tézisekre vonatkozó megjegyzésekről szeretnék nyilatkozni, majd a konkrét kérdésekre adok választ.

A doktori értekezésem 1.a. tézise, amely a kandidátusi értekezésben is szerepel, a SiN kerámia targetből előállított nemsztöchiometrikus réteg előállításával foglalkozik. Ezzel az AR bevonattal mindössze egy tucat, HLP 1400 típusú lézerdióda rezonátorfelületét vontam be. Ezekkel az eszközökkel - külső rezonátorral kiegészítve - végeztem a rövid fényimpulzusok generálását célzó kísérleteket. A lézerdióda tranziens viselkedésével kapcsolatos munkám képezte a kandidátusi értekezésem alapját, annak legfontosabb eredményeit jelen dolgozatom 7. tézisében foglaltam össze. Ezekre még 2000 után is hivatkoztak; ennek alapján - hosszas mérlegelés után - döntöttem úgy, hogy első és utolsó tézisként a jelen értekezésben is szerepeltetem annak ellenére, hogy nem tekinthetők a tudományos fokozat megszerzése utáni új eredménynek Ezzel kívántam jelezni, hogy az 1.a. tézisben leírt, általam egy alkalmas diódatípusnál alkalmazott eljárás, sikeres optoelektronikai technológia lehet.

A 90-es években a rövid fényimpulzusok előállításának gyakorlata fordulatot vett. Az új lézerstruktúrák, elsősorban a VCSEL gyakorlati alkalmazásával akár 100 GHz-s moduláció is elérhető, tehát a 10 ps időtartamú impulzusok generálása, a korábbi eredmények alkalmazásával, rutinfeladattá vált. Fontos megemlíteni azt, hogy ezzel egyidejűleg az AR réteggel ellátott, külső rezonátor segítségével hangolható diódalézerek kompakt formában, a kereskedelmi forgalomban is megjelentek. Az ehhez szükséges közepes teljesítményű (<100 mW) lézerek AR réteggel való bevonása összetett feladat, a szélessávú hangolhatóság érdekében többrétegű bevonatot kell készíteni. Az értekezésem 6. tézisének módszere, lényegében a kandidátusi dolgozatban ismertetett eljárás, de kiegészítettem azzal, hogy az *in situ* eljárás alkalmazható a $\lambda/4$ rétegvastagság egész számú többszöröseinek ellenőrzésére is. A többrétegű rendszerek különböző törésmutatójú rétegekből állnak, megvalósításuk – numerikus analízis után - az 1.b. tézisemben leírt SiON felhasználásával lehetséges. SiON réteg kandidátusi értekezésemben nem szerepelt; eredményét 2001-es publikáció (M.Serenyi, M.Racz, T.Lohner *„Refractive index of sputtered silicon oxynitride layers for antireflection coating”* Vacuum **61**:(2-4) pp. 245-249) tartalmazza.

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

A következő részben bírálóm értekezésemmel kapcsolatos kérdéseire válaszolok az általa megválasztott sorrendben.

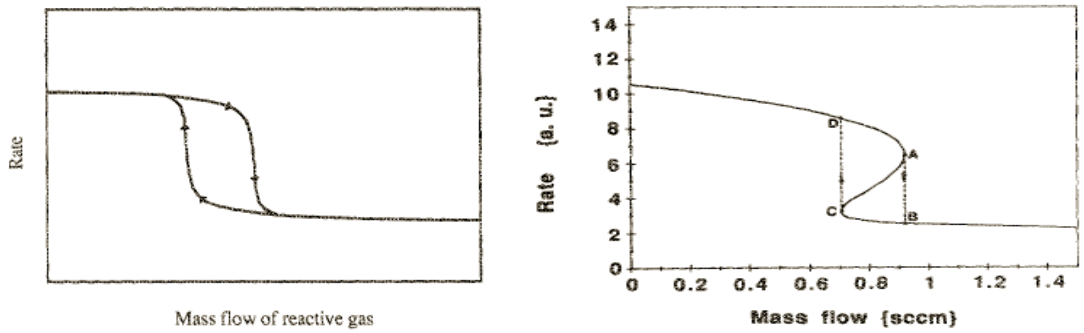
1. A különböző rétegek leválasztása során szerzett tapasztalattal néhány, a technológiára vonatkozó gyakorlati szabályt fogalmaztam meg és alkalmaztam munkám során. Elsőnek

említem, hogy a leválasztási folyamatok megkezdése előtt szükség van a target tisztulására, amit előporlasztással lehet elérni. Például amorf Si porlasztása esetén a szilícium targetet kb. 5 percig Ar plazmában (elő-) porlasztjuk úgy, hogy a plazma ne érje a szubsztrát felületét. Ugyanezt a targetet használhatjuk SiN réteg nitrogén plazmában történő leválasztására, hasonló előporlasztási feltételek mellett. Nem ez a helyzet a titán targetből növesztett fémes Ti és titándioxid esetén. Jóminőségű, nagy vezetőképességű titánfilm csak legalább 40 perces előporlasztás után növeszthető. Ha ezt a targetet titándioxid leválasztására használjuk, hasonlóan legalább 40 perces $Ar + O_2$ plazmában történő kezelés szükséges ahhoz, hogy ténylegesen szigetelő titándioxid réteget kapjunk.

Hasonló gondossággal kell eljárni a szinterelt kerámia (pl. Si_3N_4, Nb_2O_5, Ta_2O_5, Al_2O_3) targetek alkalmazása esetén. A targeteket a vákuumban ki kell fűteni, annak érdekében, hogy a felületén adszorbeálódott gázmolekulák eltávozzanak. Huzamosabb használatuk után célszerű a felületüket megcsiszolni, mert másképpen a leválasztott rétegek optikai paramétereinek reprodukálhatósága nem biztosítható.

A kialakított rétegek törésmutatójának reprodukálhatóságáról a dolgozat *2.3. ábrája* ad információt. Az ábra nagyszámú, különböző időpontban porlasztott, különböző vastagságú SiON rétegek *n* törésmutatójának értékét mutatja be a beállított oxigén parciális nyomás függvényében. Ennek alapján egy adott *n* érték 2-3%-os relatív pontossággal beállítható. Hasonlóan reprodukálható a rétegvastagság; ezt bizonyítják a 100 különböző (Si/Ge) réteget tartalmazó szerkezetekről készített TEM felvételek. A reprodukálhatóság érdekében a porlasztó berendezésen átalakításokat végeztünk, a nagyfeszültségű tápegységet elektronikus szabályozással, a vezérlő egységet ventilátoros hűtéssel kellett ellátni.

2. Reaktív porlasztásról akkor beszélünk, ha porlasztó gáz nem inert, hanem a porlasztandó anyaggal reakcióképes komponenst is tartalmaz, és a reakciótermék szilárd fázisú kondenzátumot alkot. A reakció legnagyobb valószínűséggel magán a targeten jön létre, mivel itt a legnagyobb a hatáskeresztmetszet; továbbá létrejöhet a gáztérben, vagy a hordozó felületén is. Berg és munkatársai 1988-ban megjelent munkájukban vizsgálták a reaktív porlasztással előállítható vékonyrétegek összetételét. Modelljük alapjául a TiN leválasztásánál lejátszódó jelenség szolgált: a rétegnövekedés sebessége jelentősen lecsökken, ha a titán targetet porlasztó argonba egy bizonyos mennyiségnél több nitrogént áramoltatnak. A jelenség a target felületén kialakuló, lassabban porlasztható TiN kialakulásával magyarázható. Csökkentve a nitrogén bevitelét, a növekedés sebessége megnő, azonban az ugrásszerű változás egy alacsonyabb értéknél következik be. A leválasztott réteg nitrogénben szegény, fémes jellegű lesz. Berg modellje, a targeten kialakuló kétféle tartomány (fém, illetve TiN-del fedett) arányát a növesztési paraméterekből meghatározva, pontosan leírja a rétegnövekedés hiszterézis-szerű viselkedését.



TiN növekedési sebessége: kísérlet, illetve a modell alapján számolt értékek.

Berg modellje alkalmazható Si targetből porlasztott nemsztöchiometrikus SiN esetén; ezt igazolja az általam készített Si és SiN rétegnövekedési sebességének (7 és 4 nm/perc) jelentős különbsége. További adatok nem állnak rendelkezésemre, hiszen a nemsztöchiometrikus SiN-t kerámiatargetből növesztettem az 1.a. tézisben leírt módon. Amikor szilícium targetből N_2 gázzal, különböző mennyiségű oxigén beáramoltatásával SiON-t porlasztottam, a rétegnövekedési sebesség állandó volt. A Si target felületét a reaktív porlasztás nem, vagy csak elhanyagolható mértékben változtatja meg. Ennek alapján megállapítható, hogy a reakció nagy valószínűséggel a gáztérben, vagy a szubsztrát felületén jön létre. Tehát a SiON réteg leválasztásánál a Berg modell ismert formájában nem alkalmas a növesztési paraméterek meghatározására. Ennek ellenére egyik következtetését a leválasztási sebesség megválasztásánál alkalmazni tudom, nevezetesen azt, hogy azonos sztöchiometriájú SiON porlasztható akkor, ha az O_2 parciális nyomásának és a beáramlás sebességének hányadosát változatlan értéken tartjuk.

3. A kémiai gőzfázisú leválasztás (Chemical Vapor Deposition) eljárás lényege, hogy a réteget valamely gázfázisú vegyületének termikus bontása - más gázzal való kémiai reakciója - révén állítják elő. A bontás, illetve a reakció a hordozók határrétegében történik, általában magas hőmérsékleten (600-1500 ^{o}C). Ez nagyon sok esetben korlátozza, illetve lehetetlenné teszi gyakorlati alkalmazását.

A plazmával elősegített kémiai gőzfázisú leválasztás (Plasma-Enhanced CVD) azon alapszik, hogy a plazmában a nagyenergiájú elektronok, az alacsony gázhőmérséklet ellenére is aktiválják a bomlást, illetve a kémiai reakciót. Így a réteg előállítása már közel szobahőfokon is lehetséges, illetve 100-300 ^{o}C hordozóhőmérséklet elegendő.

SiO_2 a leggyakrabban használt oxid mind a mikroelektronikában, mind az optikában. Gőzfázisú leválasztása néhány MHz frekvenciájú RF plazmában szilán (SiH_4) és O_2 gázkeverék reakciójából lehetséges. Az eljárás hátránya az, hogy a rétegben fölös H_2 maradhat, ami lyukacsosságot okozhat.

A SiN előállításánál alkalmazott gázkeverék szilán és ammónia. A SiH_4 koncentrációnak kicsinek kell lennie, max. 10-15%, mivel nagyobb koncentráció esetén szabad Si marad a rétegben. Előnytelen a felszabaduló sok hidrogén is.

A porlasztások, különösen a RF porlasztás igen nagy előnye a felsorolt technológiákkal szemben, hogy a leváló réteg szerkezete tömörebb, jól tapad a hordozókra, szerves anyagok (műanyagok) is jól porlaszthatók. A leporlódott atomok nagy energiája következtében a réteg tapadása igen jó, mivel a hordozó felső atomrétegével erős kölcsönhatás jön létre. Fontos kiemelni, hogy nem alkalmaz veszélyes gázokat, így környezetbarát technológiának tekinthető

Ha egy nagyteljesítményű impulzuslézer fényét a céltárgyra fókuszáljuk, abból a besugárzás hatására a plazmaállapotú anyagfelhő válik ki (ez a jelenség az abláció), amely felfogható az annak útjába helyezett szubsztráton. A környező közeg általában vákuum, de az eljárás reaktív gázok jelenlétében is alkalmas vékonyréteg készítésére. Az abláció egyik nagy előnye, hogy a folyamat során az anyag sztöchiometriája megmarad, a leválasztott film vastagságát könnyen szabályozhatjuk az impulzusok számával. Hátránya viszont, hogy mikrométer méretű cseppek, és szilárd törmelék jelennek meg a vékonyrétegen. Lézeres leválasztást a porlasztott rétegek strukturálásánál kívánjuk alkalmazni.

4. Szilícium-oxinitridet a kereskedelemből beszerzett LEYBOLD Ø75 mm, kristályos Si targetből növesztettem, a porlasztáshoz nagytisztaságú (99,999 %) nitrogénből és oxigénből álló

keveréket használtam, melynek együttes nyomása 2,5 Pa volt. A nitrogén gázt precíziós tűszelepen, a kis mennyiségű reaktív oxigénadalékot pedig néhány tized ml/perc sebességgel, digitális áramlásmérővel szabályozott szelepen keresztül jutattam a recipiensbe. A targeten a kb. 240 W RF teljesítmény 1500 V-os katódfeszültséget hozott létre. Ilyen feltételekkel 4 nm/perc körüli rétegnövekedési sebességet lehetett elérni. Az alacsony növesztési sebesség alkalmazása előnyös a néhány nanométer vastag rétegek leválasztása esetén, valamint indokolt a lézerdiódák rezonátorának AR-bevonatának készítésénél, hiszen a rezonátorra porlódó részecskék az eszközt kevésbé melegítik. Az adott feltételek hatására létrejövő kb. 15 ^{o}C hőmérsékletváltozást egy dióda spektrum-eltolódásának *in situ* méréséből határoztam meg. A rétegnövekedést, a plazmát létrehozó gázkeverék nyomásának és az RF-teljesítmény növelésével, 7 nm/perc értékre gyorsítani lehet, nagyobb változtatásnak azonban a berendezés véges elektromos teljesítménye (2 kW) szab határt. A berendezésünk két gázkomponens szabályozott beáramlását teszi lehetővé, ezért a porlasztó gázkeverékhez argon hozzáadása nem volt lehetséges.

A SiON törésmutatóját a porlasztó gázkeverék összetételének függvényében az értekezés *2.3. ábráján* mutattam be. Oxigén nélküli plazmában porlasztva *n=2,05*, azaz a sztöchiometrikus szilíciumnitrid törésmutatója. A görbe kezdeti szakasza meredeken változik, tehát a értéke nagyon érzékeny az oxigéntartalomra. Ezzel szemben a *n* gyakorlatilag nem változik (1,45), ha a parciális nyomások hányadosa meghaladja a 0,002-t. Megállapítottam, hogy a törésmutató csak a plazmát alkotó gázok arányától függ; együttes nyomásuktól, a 2-3 Pa tartományban, független. A PECVD eljárással készített SiO_xN_y rétegek összetételét Viard, Berjoan, és Durand (*publikálva: J. European Ceramic Soc. 17, p. 2001 (1997))* - RBS vizsgálattal határozták meg. Feltételezhető, hogy az általam katódporlasztással előállított anyagra is érvényes a törésmutató O_x és N_y komponensek szerinti változása, az általuk megállapított

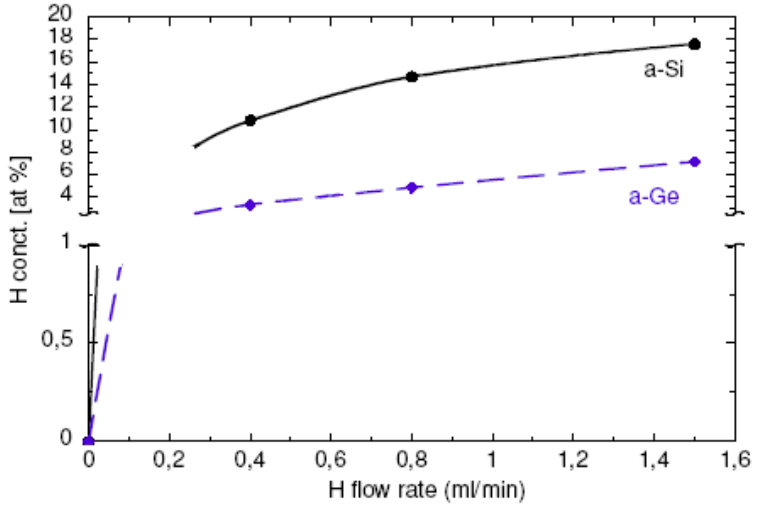
$$n = 2.02 - 0.56\times[X / (X + Y)]$$

formula szerint.

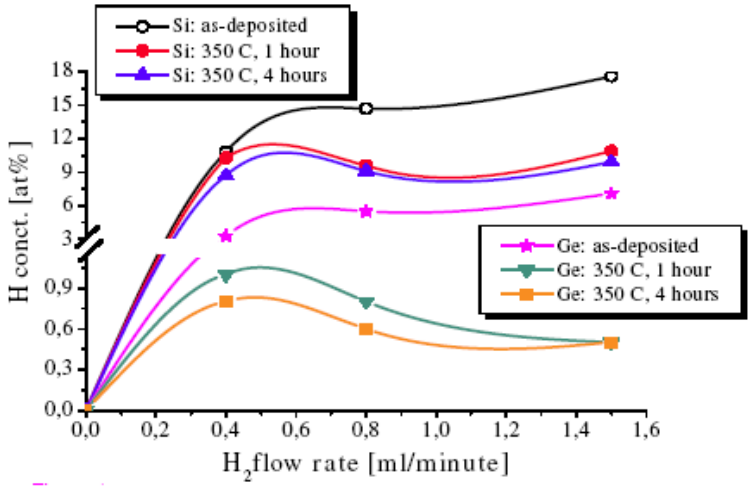
5. Az adalékolt targetből porlasztott rétegszerkezet határfelületeinek jobb minőségét a SiON rétegbe beépülő, targetből származó foszforatomok jelenlétével magyarázhatjuk (*K.A.Ellis, R.A.Buhrman „Phosphorus Diffusion in Silicon Oxide and Oxynitride Gate Dielectrics" Electrochem. Solid-State Lett. 2: p. 516. (1999)*). Eszerint a foszfor atom porlasztás folyamán elegendően nagy energiával rendelkezik ahhoz, hogy egy Si-atom helyén 4,4 eV aktiválási energiával rendelkező szubsztitúciós helyzetbe kerüljön. A foszfor diffúziós együtthatója 1000 ^{o}K-en, szilícium-dioxidban 10^{-18} cm^2/s, de ez az érték nitrogén jelenlétében tovább növekszik. Ez szemléletesen azt jelenti, hogy az adalékoló atom néhány *nm*-re távolodhat el egy órás, 1000 ^{o}K hőmérsékleten végzett hőkezelés hatására. Mivel a foszfor diffúziója a SiON-ban korlátozva van, a foszforatomok a dielektrikum növekedése közben nem diffundálnak annak felületére. A foszfor beépülése a Si helyére, a Si intersticiós atomok számának növekedését jelenti. A SiON réteghatáron a intersticiós atomok diffúziójukkal segíthetik a befogódó O és N-atomok optimális elhelyezkedését. Ezért az adalékolt targetből porlasztott rétegfelületet kevésbé borítják atomi lépcsők és az ezeken lévő törésekből álló alakzatok, a felület egyenetlenségei kisebbek, mint a félszigetelő targetből történő porlasztás esetén.

6. Az amorf rétegek leválasztása során az argongázhoz, az elektronikus áramlás-szabályozón keresztül, kismennyiségű (0,1 – 6 ml/perc) hidrogént kevertem. 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 befejezésével egy

időben 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 ábráival kívánom bemutatni.



Látható, hogy a szilíciumban H-koncentráció növekedése az 1 és 1,5 ml/perc beáramlási sebesség között lelassul, értéke itt eléri a 17 atomi százalékot. Hasonló tendencia figyelhető meg a germániumba beépült H koncentráció változása esetén, de a növekedés kisebb, csupán 7at.%-t ér el. Ez összefügg azzal, hogy a beépülő atomok mennyisége a felületre csapódó részecskék energiájával arányos. A minták növesztési körülményei a dolgozatban leírttal azonosak voltak, így a porlasztó teljesítmény a Si –nál 240 W, a Ge esetében pedig 180 W volt.
Az egy- és négyórás, 350 ^{o}C-on történt hőkezelés hatását, a következő (az említett publikációban közölt) ábrán mutatom be.



Az 1,5 ml/perc beáramlási sebességgel növesztett a-Si, egyórás hőkezelés hatására H-tartalmának 35% veszti el, a négyórás hőkezelés alatt további 3-4 at.% csökkenést mértünk. Hasonló körülmények között az a-Ge hidrogéntartalma nagymértékű, 85%-os változást mutat és hosszabb

hőkezelés hatására már nem változik. A szembetűnő különbség oka az, hogy egy ilyen hőkezelés termikus energiájának hatására a Ge-H kötések azonnal felbomlanak, mivel kötési energiájuk kisebb, mint a Si-H kötésé (2,99 eV szemben a 3,29 eV-tal).

A bemutatott ábrán a 6 ml/perc beáramlási tartomány nincs feltüntetve, de a görbék menete (és egyetlen mérési eredményünk) érzékelteti azt, hogy hőkezeletlen esetben további, néhány százalékos H-tartalom növekedés várható az 1,5 ml/perc beáramlási sebességhez képest. A hőkezelés hatására multiréteg hidrogéntartalma felszabadul; a felület felhólyagosodik. A buborékok „felrobbannak", ha a bennük lévő H nyomása eléri a vékonyréteg felszakadásához vezető kritikus értéket; helyükön piciny kráterek keletkeznek. A kráterek jól látszanak a dolgozat *5.5.a. ábrájának* SEM felvételén. Bírálómnak az ábrával kapcsolatos kérdésfelvetése jogos: az *5.5.b. ábrájának* SEM felvételének mélységélessége nem megfelelő a néhányszor tíz *nm*-es buborékok topológiájának vizsgálatára. A szemléletes megjelenítés érdekében kezdtük meg a minták felszínének AFM-es vizsgálatát.

Egyetértek bírálóm *5.7. ábrával* kapcsolatos megjegyzésével; szerencsésebb lett volna, azonos idejű, de különböző hőmérsékleten végzett hőkezelés hatására végbemenő drasztikus változást bemutatni. Mentségemre szolgál, hogy a további vizsgálatok számára e képsorok alapján sikerült a megfelelő hőkezelési paramétereket megválasztani.

Az értekezés 44. oldalán szereplő kijelentésem, miszerint „a rétegek porlasztása folyamán szinte tetszőleges mennyiségű hidrogén építhető be az a-Si/Ge szerkezetbe" arra vonatkozott, hogy a leválasztás után a mintákat szemrevételezve, semmilyen rendellenességet nem tapasztaltam. A minták felülete a H-beáramlás mértékétől függetlenül sima és tükrös, a multiréteg a szubsztráthoz jól tapadt. Meglepetés volt számomra, hogy a diffúzió szempontjából érdekes hőmérsékleten a távozó hidrogénfelesleg tönkretette a növesztett struktúrát.

A hőkezelések eredményeinek láttán különös jelentőségűvé vált a szerkezetbe beépült hidrogén mennyiségének meghatározása, mert ez tette lehetővé a hidrogént tartalmazó a-Si/Ge:H rendszerek szerkezeti és termikus stabilitását biztosító növesztési körülmények megválasztását. Ez alapvetően fontos egy eszköz, például a napelem élettartamának szempontjából. Az elvégzett kísérletsorozat egy másik tanúsággal is szolgált. Magasabb hőmérsékleten történő hőkezelés hatására a multiréteg hidrogéntartalma felszabadul, a felülete felhólyagosodik, de a rétegszerkezet ép marad. A jelenséget látva felmerül, hogy a folyamat hasznosítható rétegleválasztás-technológiai (*Smart-Cut*-ként ismert) lépésként. Szilícium alapú szerkezetek szigetelőrétegre történő integrálásának eljárása a hidrogén bevitelre H^+ implantációt alkalmaz. A hőkezelés előtt a rétegszerkezetre szigetelő-, vagy oxidréteggel bevont szilícium szeletet kötve, megfelelő hőkezelés után, a porlasztott szerkezet egy másik hordozóra vihető át. Különös jelentőséget kap az eljárás, ha strukturált hordozóra kell egy lapkát, például membránt elhelyezni, mert ebben az esetben egy áthidaló elem már nem növeszthető.

Füzessy Professzor Úr opponensi munkáját, kérdéseit és kritikáját hálásan köszönöm. Kérem, hogy az opponensi véleményére készült válaszaimat elfogadni szíveskedjék

Budapest, 2011. április 2.

Serényi Miklós