Prof. dr hab. inż. Marek Tłaczała
Wydział Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki
Politechniki Wrocławskiej

Wrocław, 28 .02.2018 rok

Recenzja rozprawy doktorskiej

pt. „Characterization of Cubic Silicon Carbide Epitaxial Layers Crystallized by CVD Method "

Autor rozprawy: mgr inż. Dominika Teklińska

Węglik krzemu historycznie jest jednym z najdłużej badanym materiałem półprzewodnikowym. Pierwsze wzmianki dotyczące SiC pochodzą z 1907 roku. Henry Joseph Round zaobserwował emisję światła widzialnego z kryształu węglika krzemu (SiC) o przewodnictwie typu n. Wytworzone w doświadczeniu Rounda złącze metal – półprzewodnik (złącze Schottky'ego), spolaryzowane w kierunku przewodzenia, emitowało światło o różnych barwach: żółtej, zielonej, pomarańczowej i niebieskiej. Dzisiaj złącze Schottky'ego do SiC jest podstawą konstrukcji zaawansowanych przyrządów półprzewodnikowych przeznaczonych do zastosowań w energoelektryce i mikroelektronice, technice sterowania dużymi mocami czy technice mikrofalowej. Poszukiwanie struktur półprzewodnikowych charakteryzujących się większą odpornością i stabilnością przy obciążeniach dużą mocą i związanymi z tym dużymi przeciążeniami termicznymi, wymaga opracowania nowych przyrządów funkcjonalnych związanych z hybrydyzacją technologii i właściwościami różnych materiałów. Dodatkowo wprowadzanie szeregu nowych materiałów, np. heterostruktury z zastosowaniem związków (Al,Ga,In)N, wymaga w wielu wypadkach opracowania nowej klasy podłoży spełniających wymagania złożonych procesów epitaksjalnych. Takim materiałem stał się niewątpliwie ponownie węglik krzemu, będący przedmiotem badań w wielu uznanych laboratoriach naukowych w świecie. Dodatkową zaletą tego materiału jest możliwość hybrydyzacji technologii 3C-SiC z planarną technologią krzemową.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska dotyczy optymalizacji technologii heterostruktur 3H-SiC/warstwa węglowa/podłoże krzemowe. Celem naukowym rozprawy jest kompleksowe zbadanie procesów krystalizacji warstwy węglowej na podłożu krzemowym oraz wyznaczenie krytycznych warunków i parametrów procesów decydujących o właściwościach interfejsu podłoże krzemowe - warstwa węglowa. Praktycznym celem pracy jest opracowanie technologii struktur podłożowych przeznaczonych do epitaksji warstw węglika krzemu o strukturze kubicznej, spełniających równocześnie wymagania procesów epitaksji innych wysokotemperaturowych, z szeroką przerwą wzbronioną, materiałów (np. (Al,Ga,In)N). Dlatego niezależnie od wieloletniej historii prowadzonych badań i osiągnięć w zakresie technologii SiC z naukowego punktu widzenia oraz potrzeb materiałowych rozprawa jest wciąż bardzo aktualna i ma bardzo duże znaczenie praktyczne. Tematyka pracy ma interdyscyplinarny charakter i mieści się w głównym nurcie badań w

dziedzinie inżynierii materiałowej i elektroniki, nowych konstrukcji przyrządowych dla potrzeb mikro- i optoelektroniki oraz energoelektryki.

Rezultaty badań teoretycznych, projektowych, eksperymentalnych oraz wyniki ich analizy Autorka przedstawiła na 109 stronach, wliczając w to wykaz literatury (który zawiera 95 źródeł literaturowych) oraz wydzielone spisy rysunków. Praca składa się z 5 rozdziałów - wstępu, rozdziału dotyczącego omówienia danych literaturowych oraz podsumowania przedstawionych rozważań będących podstawą do sformułowania w rozdziale trzecim hipotez naukowych i określenia głównego celu rozprawy.

Bazując na przeprowadzonej analizie możliwości wytwarzania i zalet węglika krzemu o strukturze kubicznej oraz wstępnych wyników badań autorka przedstawiła trzy tezy, którym podporządkowana była zaproponowana metodyka badań oraz sprecyzowane zadania szczegółowe przedstawione jako tytuły poszczególnych rozdziałów. Zaproponowane przez Autorkę, na str.32, hipotezy badawcze uważam za poprawne i nie budzą one moich wątpliwości:

1. Preparation of the Surface of silicon substrates at appropriate temperatures and hydrogen atmosphere in the reactor before the proper growth of the buffer layer leads to the minimized roughness of the obtained 3C-SiC layer
2. Control of the kinetic processes on the surface of silicon (including pressure and temperature) has significant effect on the morphology of the 3C-SiC layer.
3. Epitaxial growth of the SiC buffer layer on Si is determined by the presence of silicon voids in the substrates. Both geometry and density of voids should have a detrimental influence on the crystalline structure of the 3C-SiC epitaxial layer.

W rozdz. 2 Autorka we wstępie do rozdziału koncentruje się na omówieniu podstawowych właściwości elektro-fizycznych badanego materiału, omawiając znaczenie wybranych właściwości dla często unikalnych obszarów zastosowań. Podkreśla szeroki obszar przydatności struktur SiC oraz perspektywy zastosowania w technologii złożonych heterostruktur z zastosowaniem struktur azotkowych (Al,Ga,In)N oraz przyszłościowo - grafenu. W dalszej części rozdziału koncentruje się na typowym dla węglika krzemu politypiźmie, co skutkuje z jednej strony krystalizacją w wielu typach konfiguracji krystalograficznych o różnych właściwościach, a z drugiej strony stanowi o znacznym utrudnieniu procesu krystalizacji heterostruktur o pożądanej strukturze. W tabeli 1 przedstawiono struktury i ich parametry dla najczęściej stosowanych politypów SiC. Ponieważ specyficzne zastosowania SiC wymagają wytwarzania w sposób kontrolowany i powtarzalny wybranych politypów węglika krzemu, kluczowym było określenie korelacji między warunkami wzrostu i rodzajem politypu SiC krystalizowanym w danym procesie. W kolejnym podrozdziale autorka omawia podstawowe charakterystyki SiC oraz obszary jego zastosowań. Szczególnie podkreśla fakt, że SiC należy do grupy materiałów z szeroką przerwą wzbronioną (silnie zależną od

politypu) oraz charakteryzuje się dużym przewodnictwem cieplnym, zdecydowanie większym od dotychczas stosowanych w mikroelektronice krzemu, azotku galu czy materiałów AIIIBV. Dodatkowo omawia zalety SiC w kontekście dużego napięcia przebicia i dużej wartości nasyconej prędkości unoszenia elektronów oraz wyjątkowych właściwości mechanicznych. Zastosowanie warstw epitaksjalnych 3C-SiC na podłożach krzemowych, w konfiguracji będącej wynikiem hybrydyzacji technologii planarnych 3C-SiC i Si oraz połączenia właściwości dwóch układów materiałowych stwarza nowe możliwości w obszarze budowy przyrządów i układów, a w konsekwencji umożliwi otrzymanie nowych elementów funkcjonalnych. Autorka podkreśla, że w szczególności przy opracowaniu wytwarzania struktur hybrydowych istotnym staje się optymalizacja i zrozumienie procesów epitaksji 3C-SiC na podłożu krzemowym. Bazując na dotychczasowej analizie wyników prac wstępnych mgr inż. Dominika Teklińska proponuje zastosować w procesie epitaksji dodatkowy proces pośredni – nawęglanie powierzchni krzemu.

W drugiej części rozdziału autorka koncentruje się na dyskusji podstawowych aspektów dotyczących epitaksji warstw węglika krzemu. Warstwy wytwarzano techniką MOVPE. Technika spełnia wymagani odnośnie prowadzenia całości procesu epitaksji w jednej komorze epitaksjalnej, co jest ogromną zaletą badań. W dyskusji autorka koncentruje się na wybranych aspektach decydujących o jakości warstw epitaksjalnych. Omawia kolejno zagadnienia dotyczące termodynamiki procesu krystalizacji (energia Gibbsa i stała równowagi K), kinetyki reakcji na powierzchni i procesów dyfuzji oraz zagadnień związanych z transportem masy do strefy osadzania z uwzględnieniem ciśnień cząstkowych poszczególnych reagentów. Jest to bardzo klasyczne podejście i w mojej ocenie niezbędne do zdefiniowania roli poszczególnych etapów procesu CVD, ograniczeń i wyznaczenia podstawowego procesu decydującego o szybkości, a więc i sterowaniu procesem wzrostu. Istotą prawidłowego prowadzenia procesu epitaksji, w tym wypadku procesów heteroepitaksji jest zapewnienia takich warunków wzrostu poszczególnych warstw heterostruktury, w których wzrost zorientowany zachodzi tylko wtedy, gdy pociąga to za sobą równoległość dwóch płaszczyzn sieciowych (podłożowej i krystalizującej warstwy), które mają sieć krystaliczną identycznej lub prawie identycznej formy i zbliżone stałe sieciowe. W wypadku niedopasowania parametru sieciowego niezbędne jest stosowanie warstw pośrednich mających na celu ograniczenie wpływu niedopasowania oraz ograniczenia naprężeń na interfejsie. Muszę podkreślić, że taka podstawowa analiza jest coraz mniej stosowana w pracach, co w wielu wypadkach decyduje o ograniczeniu możliwości szczegółowej analizy warunków krystalizacji i tym bardziej podkreślę moją pozytywną ocenę metodologii eksperymentu i analizę otrzymanych wyników. Zrozumienie mechanizmów krystalizacji dało możliwość dyskusji obserwowanych modów wzrostu i opracowanie technologii gwarantującej kontrolowanie i sterowanie procesem wzrostu w określonym

modzie. Prawidłowa analiza wyników i wykazana później konieczność krystalizacji w wybranym modzie jest konsekwencją tej szczegółowej analizy.

Wyniki badań technologii struktur 3C-SiC/warstwa węglowa/podłoże krzemowe autorka przedstawiła w rozdziałach 4 i 5. Rozdział 4 dotyczy omówienia warunków prowadzenie procesów technologicznych doboru podłoży krzemowych (dwie orientacje i dwie techniki krystalizacji objętościowej Si) oraz zawiera podstawowe dane dotyczące reaktora epitaksjalnego firmy AIXTRON. Autorka dyskutuje również zagadnienia dotyczące warunków doboru najbardziej istotnych parametrów prowadzenia procesów wzrostu. Dotyczy to temperatury, ciśnienia w reaktorze i ciśnień cząstkowych prekursorów oraz dynamiki gazów w reaktorze.

W rozdz. 5 merytorycznie kluczowym dla całej rozprawy doktorskiej autorka prezentuje osiągnięte wyniki przeprowadzonych badań eksperymentalnych oraz wyniki analizy rezultatów prowadzonych badań. Objętość tego rozdziału stanowi ponad 50% objętości rozprawy.

Zdecydowano się na stosowanie dwóch rodzajów podłoży bazujących na kryształach otrzymywanych technikami Czochralskiego oraz Float-Zone. Podłoża bez obróbki, trawienia wysokotemperaturowego w atmosferze wodoru, charakteryzują się dużym stopniem zanieczyszczenia powierzchni, silnie wpływającym na degradację własności strukturalnych osadzanych warstw. Obserwowana poprawa powierzchni po trawieniu była podobna dla obydwu rodzajów podłoży. Obserwowano tylko nieznacznie lepszą gładkość powierzchni dla podłoży wytwarzanych na bazie kryształów Float – Zone (R_a=0,7 A). Prace eksperymentalne prowadzono dla dwóch podłoży krzemowych i dwóch orientacji (111) i (100). W kolejnych podrozdziałach autorka przeprowadziła szczegółową analizę korelacji między właściwościami wytworzonych epitaksjalnych struktur hybrydowych a parametrami procesów epitaksji. Koncentrowała się przede wszystkim na analizie morfologii powierzchni warstwy węglowej, wytwarzanej z zastosowaniem różnych źródeł węgla, metanu, propanu i acetylenu. Istotnym elementem tych badań jest skoncentrowanie się w pracach eksperymentalnych dotyczących warunków powstawania luk (voids) w warstwie węglowej, gęstości luk na powierzchni warstwy węglowej, ich średnicy i położenia na interfejsie podłoże – warstwa węglowa. Ilość wyników pomiarów, zdefiniowanych korelacji, wyznaczonych parametrów prowadzenia procesów technologicznych jest bardzo duża. Nie przytaczam szczegółowych wyników czy korelacji zakładając, że autorka przedstawi szczegółowe końcowe wyniki w swojej prezentacji. Dlatego w swojej recenzji koncentruję się na kilku najważniejszy osiągnięciach autorki.

Najważniejsze osiągnięcia:

- opracowanie zoptymalizowanego procesu trawienia i nawęglania podłoża Si i eksperymentalnie

wykazanie, że zastosowanie podłoży Si wytworzonych metodą Float-Zone trawionych, bezpośrednio przed procesem, w reaktorze epitaksjalnym i nawęglanych w określonych przez Autorkę rozprawy warunkach technologicznych jest kluczowe (a nawet krytyczne) dla kontrolowanego wzrostu warstw 3C-SiC,

- opracowanie technologii hybrydowego podłoża Si z warstwą węglową umożliwiającego wzrost warstwy epitaksjalnej 3C-SiC o dobrych właściwościach strukturalnych i dobrej morfologii powierzchni,
- udowodnienie, że w wypadku epitaksji warstw 3C-SiC kluczowym parametrem technologicznym jest temperatura procesu krystalizacji,
- wykazanie, że jakość strukturalna warstw 3C-SiC jest bezpośrednio związana z geometrią luk i ich gęstością na podłożu hybrydowym,
- wykazanie, że opracowane podłoże może być zastosowane również do osadzania na nim warstw grafenu

Uwagi dyskusyjne:

- W rozprawie mgr inż. Dominika Teklińska w rozdziale dotyczącym przedstawienia podstaw termodynamiki i innych istotnych problemów mających znaczenie w dyskusji warunków krystalizacji struktur testowych zabrakło mi, dla porównania, prezentacji wyników badań innych laboratoriów. Pozwoliło by to ocenić nie tylko wyniki dotyczące mechanizmów krystalizacji i wpływu warunków epitaksji, w tym nawęglania podłoży krzemowych, ale również odnieść się do parametrów procesów epitaksji
- Brak informacji dotyczącej zasad wyznaczenia niektórych parametrów procesu epitaksji, które założono jako stałe w pracach eksperymentalnych lub na początkowym etapie prac eksperymentalnych (czas procesu 4 min., ciśnienie 20 mbar szybkość przepływu gazowego źródła węgla, np. propan 11 sccm, całkowity przepływ wodoru 3000 sccm)
- Na wykresach (przykładowo rys. 18, rys.29) przedstawiono wyniki prezentujące zależność parametrów istotnych dla tej technologii od termodynamiki procesów, ciśnień cząstkowych. Punkty połączono liniami prostymi, nie zaznaczając jak wyznaczano wartość dla poszczególnych punktów (np. ilość eksperymentów, średnia z pomiarów w jednym punkcie). Jednocześnie w wielu wypadkach zastosowano skok temperatury o 100 C. Dla procesów epitaksji tak duże zmiany temperatury mają istotne znaczenie dla dokładności wyznaczania ograniczeń związanych z kinetyką i termodynamiką procesów oraz ograniczenia transportem masy. Dlaczego w okolicach otrzymanej wartości nie wykonano eksperymentów z małymi zmianami temperatury procesu?

Uwagi redakcyjne

- Wyraźnie brakuje, na wstępie pracy, wykazu stosowanych skrótów i akronimów. Obecnie w

literaturze źródłowej stosuje się tak ogromną ilość skrótów i akronimów utrudniających szybką lekturę i dlatego dla ułatwienia wykaz taki jest niezbędny.

- Zastosowanie druku rozprawy w takim formacie wydawniczym istotnie wpływa na trudności w lekturze i odbiorze pracy. Znaczna część rysunków jest za mała i utrudnia odczyt w szczególności na wykresach z opisem parametrycznym.
- Uważam, że oprócz spisu cytowanej w pracy literatury, należało zamieścić wykaz dorobku publikacyjnego autorki rozprawy.
- Praca zawiera ogromną ilość danych eksperymentalnych oraz parametrów będących wynikiem prowadzonych pomiarów metodami mikroskopowymi SEM, AFM oraz metodą Spektroskopii Ramana oraz badań rentgenowskich HRXRD. Brak podsumowania w postaci opracowania 2-3 tabel z uwzględnieniem obserwowanych i wyznaczonych korelacji nie stanowił dla mnie żadnej trudności. Uważam jednak, że w wypadku, kiedy praca będzie ważnym źródłem pozyskiwania informacji dotyczącej technologii wytwarzania struktur **3C-SiC/warstwa węglowa/podłoże krzemowe**, opracowanie podsumowania w postaci zbiorczych tabel będzie bardzo korzystne dla odbioru osiągnięć Autorki rozprawy i pozyskania istotnych danych.

Niezależnie od powyższych uwag poziom redakcji oceniam bardzo wysoko, praca napisana jest logicznie i zrozumiale. Konstrukcja pracy, podział na poszczególne rozdziały i podrozdziały oraz dobór cytowanych prac źródłowych nie budzą żadnych zastrzeżeń. Szczególnie wysoko należy ocenić odpowiedni dobór zdjęć powierzchni, udokumentowanie wpływu parametrów na szorstkość powierzchni warstw oraz opracowanie graficznych zależności obrazujących obserwowane i wyznaczone korelacje technologiczne.

Dyskusja otrzymanych wyników badań eksperymentalnych również nie budzi zastrzeżeń. Omówiona i zaproponowana metodyka badawcza, analiza parametrów są prawidłowe. Tym samym mogę stwierdzić, że Autorka osiągnęła proponowane cele rozprawy doktorskiej oraz rozwiązała przedstawione w rozprawie zadania szczegółowe. Podsumowując wyniki prac teoretycznych i eksperymentalnych stwierdzam, że autorka w pełni udowodniła słuszność zaproponowanych tez pracy. Prowadziła badania wielowątkowe, kompleksowe z prezentacją ogromnej ilości pozyskanych danych, co dla recenzenta jest zawsze ogromnym wyzwaniem. Ze względu na duże walory poznawcze i potencjalne możliwości aplikacyjne przedstawioną rozprawę oceniam bardzo dobrze.

Stwierdzam, że rozprawa mgr inż. Dominiki Teklińskiej stanowi oryginalny i samodzielny dorobek Autorki oraz spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim przez obowiązujące przepisy.

Biorąc pod uwagę dorobek naukowy mgr inż. Dominiki Teklińskiej i pozytywną ocenę Jej rozprawy doktorskiej uważam, że spełnione są wszystkie wymagania wynikające z Ustawy z 14.03.2003r. o stopniach i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki wraz ze

wszystkimi późniejszymi nowelami. Mgr inż. Dorota Teklińska spełnia wymagania stawiane kandydatom do stopnia naukowego doktora nauk technicznych i wnioskuję o dopuszczenie do publicznej obrony przedstawioną rozprawę doktorską.

Mając na uwadze wysoką ocenę merytoryczną przedstawionej rozprawy, wysoki poziom prezentacji osiągnięć naukowych oraz wykazanie, że przeprowadzone badania mają wyraźny aspekt praktyczny, wnioskuję o wyróżnienie przez Radę Naukową recenzowaną pracę.