

Doc. dr hab. Wojciech Wierzchowski
Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych

Warszawa, 20.07.2006 r.

Recenzja pracy doktorskiej mgr inż. Artema Shalimova pt:

**„Określenie wpływu wysokociśnieniowego wygrzewania na strukturę defektową
wybranych warstw półprzewodnikowych”**

Magister inżynier Artem Shalimov postawił za cel swojej pracy doktorskiej zbadanie zmian strukturalnych wybranych półprzewodnikowych układów cienkowarstwowych zachodzących w warunkach wysokich ciśnień hydrostatycznych do 1.2 GPa. Wybrane układy to trzy typy warstw epitaksjalnych różniących się stanem naprężeń i współczynnikami rozszerzalności materiałów warstwy i podłoża a mianowicie: (i) warstwy GaAs na podłożach Si, (ii) warstwy InAs na podłożach GaAs, (iii) warstwy $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}(\text{Ga}_{1-x})\text{As}$ na podłożach InP oraz warstwy implantowane lekkimi jonami w krzemie - (iv) jonami wodoru i (v) warstwy implantowane podwójnie jonami wodoru i helu. Należy podkreślić, że badane warstwy epitaksjalne istotnie różniły się wartościami współczynnika niedopasowania i stopniem zrelaksowania.

Przedstawiona pracy dotyczyła w dużej mierze zagadnień nie opisywanych w literaturze, o dużym znaczeniu poznawczym i praktycznym. Spośród wymienionych przez doktoranta motywów podjęcia badań podkreślę ten, że procesy wygrzewania wysokociśnieniowego aktywują wszelkie niejednorodności strukturalne, a obserwowane zmiany struktury są dodatkowym wskaźnikiem stanu wyjściowego.

Praca doktorska została wykonana przy zastosowaniu dyfraktometrii wysokorozdzielczej, realizowanej na nowoczesnych dyfraktometrach wysokorozdzielczych Philips MRD i Philips MRD X'Pert Pro. Techniki badawcze obejmowały pomiary parametrów sieci w płaszczyźnie warstwy i w płaszczyźnie do niej prostopadłej, pomiary szerokości połówkowych krzywych dyfrakcyjnych oraz mapowanie sieci odwrotnej w refleksach symetrycznych i asymetrycznych.

Istotnym elementem pracy były badania rozpraszania dyfuzyjnego, podparte obliczeniami teoretycznymi opartymi o zastosowania teorii kinematycznej dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego.

Przedstawiona praca zawiera osiem rozdziałów. Pierwszy zawiera wprowadzenie i sformułowanie celu pracy. W drugim doktorant przedstawił metodykę badań opartą o dyfraktometrię wysokorozdzielczą. W trzecim przedstawiono podstawy kinematycznej teorii dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego z zastosowaniami do obiektów o skończonych rozmiarach i mikroporów. Czwarty rozdział pracy omawia teorię dyfrakcji dla warstw epitaksjalnych zawierających dyslokacje niedopasowania. W rozdziale piątym doktorant przedstawił podstawy teoretyczne prowadzonych badań warstw implantowanych. Wyniki eksperymentalne i ich interpretacja są przedstawione w dwóch następnych rozdziałach - szóstym dla warstw epitaksjalnych i siódmym dla warstw implantowanych. Rozdział VIII zawiera podsumowanie.

Rozdział czwarty zawiera istotne elementy teorii opracowane przez doktoranta. Na wstępie przytacza on wzory na funkcje korelacji i rozkłady natężeń promieniowania w przestrzeni odwrotnej stanowiące punkt wyjścia dla zaproponowanej metody oceny typu i koncentracji dyslokacji niedopasowania. W kolejnym podrozdziale zawarta jest krytyczna ocena metody wyznaczania gęstości dyslokacji Ayersa opartą o własne wyniki pomiarów szerokości połówkowej różnych refleksów dla warstw GaAs/Si. Wyniki te budzą uznanie dużą liczbą wykonanych pomiarów.

Doktorant opracował własną metodę oceny gęstości dyslokacji niedopasowania, wraz z oceną ich typu i stopnia uporządkowania. Wyprowadził on wzory na współczynniki uwzględniające pole deformacji dyslokacji w wyrażeniach na funkcje korelacji, a następnie wzory na poszerzenie szerokości maksimum dyfrakcyjnego skanów prostopadłych i równoległych do wektora sieci odwrotnej.

Istotnym dla oceny dominującego typu i gęstości dyslokacji niedopasowania było zauważenie, że współczynniki K_{\parallel} i K_{\perp} opisujące poszerzenia maksimum różnią się znacznie wyraźniej dla dyslokacji 60° niż dla dyslokacji krawędziowej. Dzięki temu istnieje możliwość oceny proporcji gęstości tych dwu typów dyslokacji niedopasowania. Doktorant zaproponował sposób obliczania czynnika korelacji na podstawie nachylenia zależności poszerzenia w funkcji współczynników K_{\parallel} i K_{\perp} dla różnych refleksów. Metody zaproponowane przez doktoranta umożliwiają szeroką charakterystykę układu dyslokacji w warstwach epitaksjalnych przy ich dużej koncentracji.

Przedstawiona w rozdziale V teoria rozpraszania dyfuzyjnego dla warstw implantowanych dotyczy tzw. defektów pierwszego typu takich jak luki, defekty punktowe, klastry defektów czy pętle dyslokacyjne, gdzie rozpraszanie dyfuzyjne jest tu wynikiem pola deformacji w pewnej odległości od ich rdzenia. Doktorant przedstawił opracowane przez

siebie rozwinięcie metodyki obliczeń na przypadek rozrzutu parametrów defektów opisanego różnymi funkcjami.

W początkowej części rozdziału VI przedstawione zostały wyniki badań jedenastu warstw GaAs na podłożach krzemu różniących się dezorientacją i sposobem wycięcia podłoża. W oparciu o pomiary parametrów sieci w różnych refleksach doktorant wykazał ortorombowy charakter deformacji sieci wynikający z różnej koncentracji dyslokacji w dwu różnych kierunkach $\langle 110 \rangle$ i wyznaczył parametry sieciowe zdeformowanej sieci warstwy, w tym kąt między osiami $[100]$ i $[010]$.

Uzyskane wyniki wykazały dominującą rolę dyslokacji 60° w poszerzeniu maksimów dyfrakcyjnych i umożliwiły wyznaczenie iloczynu współczynnika korelacji i gęstości tych dyslokacji. Na podstawie wyników badań TEM oczekiwano także występowania dużej gęstości dyslokacji krawędziowych Lomera, o znacznie wyższym uporządkowaniu, a więc niższym współczynniku korelacji. Na duże uznanie zasługuje zaproponowany przez doktoranta sposób wyznaczenia współczynników korelacji dla obu typów dyslokacji przez obliczanie wartości poszerzeń maksimów skanów równoległych i prostopadłych do wektora dyfrakcji $_{\parallel}$ w funkcji par różnych wartości współczynników korelacji γ^{60} γ^{90} i znalezienia punktów przecięcia linii odpowiednich poziomów poszerzeń.

Przeprowadzenie próby procesów HP-HT dotyczyły dwu próbek o różnym sposobie wycięcia, które poddawano wygrzewaniu pod ciśnieniem 1.2 GPa: najpierw w temperaturze 670° C, a później jeszcze raz w temperaturze 870° C. Charakterystycznym dla warstw GaAs/Si jest ich istotna relaksacja zachodząca w wysokich temperaturach, gdy wskutek znacznie mniejszej od krzemu rozszerzalności GaAs mamy istotne zmniejszenie lub zmianę znaku niedopasowania. Przeprowadzone pomiary pozwoliły na ustalenie temperatury, w jakiej zachodziła ostatnia relaksacja, która dla pierwszego procesu wynosiła 600° C, a dla drugiego 670° C. Zaobserwowano spadek rozpraszania dyfuzyjnego po procesach HP-HT związany ze spadkiem liczby dyslokacji 60° przy tworzeniu się dyslokacji Lomera.

W kolejnym podrozdziale opisano badania warstw epitaksjalnych InAs/GaAs charakteryzujących się bardzo dużym współczynnikiem niedopasowania. Podobnie jak w przypadku warstw GaAs/Si pokazano, że wpływ na poszerzenie krzywych mają dyslokacje 60° , lecz w próbce istnieją dyslokacje Lomera o znacznie większej koncentracji i znacznym uporządkowaniu. Wpływ wygrzewania wysokotemperaturowego polegał na zmniejszeniu szerokości maksimów dyfrakcyjnych – interpretowany jako 30% spadek koncentracji dyslokacji 60° przy jednoczesnym zwiększeniu rzeczywistego współczynnika niedopasowania. Nie obserwowano jednak kierunkowości relaksacji naprężeń.

W ostatnich podrozdziałach rozdziału VI doktorant przedstawił badania trzech typów warstw $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}/\text{InP}$ dla x równego odpowiednio 0.53, 0.5 i 0.51. W dwu ostatnich przypadkach stała sieci warstwy była mniejsza od stałej sieci podłoża. Uzyskane wyniki doktorant usiłował wytłumaczyć na gruncie opracowanej teorii. Tak np. dla pierwszego z trzech badanych układów uzyskano silnie poszerzone refleksy od warstwy, które przy rejestracji refleksu dla dwu prostopadłych azymutów są wytłumaczalne odpowiednio przez układ dyslokacji 60° i dyslokacji krawędziowych o znacznie większej koncentracji dyslokacji, niż wynika to z wielkości niedopasowania sieciowego. Niekonsystencję tej interpretacji doktorant tłumaczy szeregiem przyczyn, spośród których recenzentowi najbardziej istotną wydają się być grupowanie się dyslokacji i tworzenie bloków mozaiki. Ze swojej strony recenzent sugeruje możliwość położenia dyslokacji niedopasowania na różnych głębokościach, szczególnie prawdopodobne w przypadku wiązek dyslokacji niedopasowania, których nie uwzględnia obecny wariant teorii.

Ciekawym wynikiem dla warstw o przeciwnym znaku niedopasowania było wytłumaczenie szeregu cech map przestrzeni odwrotnej próbek przed i po wygrzewaniu przez założenie występowania pętli dyslokacyjnych w płaszczyznach $\{111\}$ z wektorami Burgersa prostopadłymi do płaszczyzny warstwy.

Wyniki badań warstw implantowanych przed i po wygrzewaniu są przedstawione w rozdziale VII odpowiednio dla warstw implantowanych samym wodorem, jak i podwójnie wodorem i helem. Dla wytłumaczenia różnych cech map rozpraszania dyfuzyjnego doktorant przeprowadził szereg symulacji zakładając występowanie pętli dyslokacyjnych, punktowych wytrąceń postulowanych w literaturze defektów o rozmytych granicach. Autor prowadził również oszacowania rozmiarów poszczególnych typów defektów.

Przedstawioną pracę recenzent ocenia bardzo wysoko z uwagi na istotny wkład teoretyczny i zakres badań eksperymentalnych. Doktorant zaproponował szereg oryginalnych i eleganckich podejść badawczych, szczególnie dotyczących badania dyslokacji niedopasowania w warstwach epitaksjalnych. Przeprowadził on badania dużej liczby próbek, które były bardzo obszerne i systematyczne. Niejednokrotnie badania były wykonywane w różnych typach skanów dla przeszło 10 różnych refleksów, nie wspominając o wykonywaniu pełnych map przestrzeni odwrotnej dla różnych refleksów. Doktorant przeprowadził również szerokie obliczenia teoretyczne, w tym obliczenia odpowiednich funkcji korelacji dla różnych typów dyslokacji niedopasowania, a w przypadku warstw implantowanych przedstawił rozwinięcie teorii uwzględniające statyczny rozrzut defektów. Dla dyskusji wyników doktorant wykonał cały szereg symulacji numerycznych rozpraszania dyfuzyjnego.

Wiele przedstawionych wyników zostało opublikowanych lub przyjętych do publikacji w pismach międzynarodowych.

Przedstawioną interpretację wyników w niektórych przedstawionych wypadkach można uznać, za niecałkowicie przekonującą. Dotyczy to np. warstw epitaksjalnych o mniejszym niedopasowaniu. Przedstawione próby symulacji i uzyskanie „częściowej zgodności” są jednak również cenne.

Pewne uwagi krytyczne recenzenta dotyczą dyskusji wyników w warstwach implantowanych. Tak np. w świetle swoich doświadczeń z symulacją krzywych recenzent uważa że obserwowane bezpośrednio po implantacji maksima interferencyjne są związane z warstwą zdeformowaną jonami wodoru, a nie z warstwą przestrzeloną. Zdaniem recenzenta doktorant pominął możliwość występowania po wygrzewaniu stosunkowo dużych pęcherzy wypełnionych gazem („blistering”). Niestety pole odkształceń takich pęcherzy nie jest dobrze przybliżane przez pola odkształceń defektów rozważanych przez doktoranta – m.in. pętli dyslokacyjnych, czy punktowych wytrąceń. Fragmenty odkształconej sieci nad pęcherzami mogą zdaniem recenzenta dawać przyczynek do intensywności rozpraszanej daleko od warunku Bragga, nie mieszcząc się w rozważanych modelach rozpraszania dyfuzyjnego. Prawie brak odniesień literaturowych do nowych prac opisujących to zjawisko.

Z drugiej strony, bardzo nieprawdopodobnym wydaje się postulowanie przez doktoranta występowanie defektów typu „igiel”.

Praca została przygotowana dosyć starannie i ma logiczny układ. Biorąc pod uwagę możliwe trudności językowe doktoranta usterek językowych jest stosunkowo niewiele. Można tu wymienić używanie słowa „dyfrakcja” w przypadku metod eksperymentalnych gdzie właściwe byłoby słowo „dyfraktometria”, czy użycie „monotonnie” zamiast „monotonicznie”. Inne usterki redakcyjne dotyczą niekonsekwencji w przedstawieniu literatury – pełne tytuły są podane dla części prac - oraz braku numeracji części wzorów i podrozdziałów. Szkoda, że w rozdziale III i następnych doktorant nie ustrzegł się od usterek w przedstawianiu podstaw teoretycznych, polegających na niekonsekwentnej notacji i pewnych opuszczeniach, w tym m.in. braku objaśnienia niektórych użytych symboli, utrudniających dalsze śledzenie pracy.

Wspomniane usterki nie mogą przesłonić wysokiej oceny pracy mgr inż. Artema Shalimova. Wnoszę o jej przyjęcie do publicznej obrony i nagrodzenie wyróżnieniem.

W. Wierzbowski