

Recenzja pracy doktorskiej mgr Michała Stępnika  
pt. **„Opracowanie technologii selektywnej epitaksji MOVPE  
struktur AIIIN do zastosowań w przyrządach elektronicznych”**

Przedłożona do recenzji praca doktorska mgr Michała Stępnika pt. „Opracowanie technologii selektywnej epitaksji MOVPE struktur AIIIN do zastosowań w przyrządach elektronicznych” została wykonana w Katedrze Mikroelektroniki i Nanotechnologii Wydziału Elektroniki, Fotoniki i Mikrosystemów Politechniki Wrocławskiej pod promotorstwem dr hab. inż. Mateusz Wośko i prof. dr hab. inż. Regina Paszkiewicz.

Tematyka pracy doktorskiej związana jest z doskonaleniem technologii wytwarzania struktur AIIIN. Związki AIIIN, do których należą azotek galu (GaN), azotek glinu (AlN) i azotek indu (InN), są powszechnie stosowane w optoelektronice oraz w konstrukcji elementów, układów dużej mocy i wysokiej częstotliwości. Podstawową techniką wytwarzania struktur AIIIN, na potrzeby konstrukcji przyrządów półprzewodnikowych, jest epitaksja z fazy gazowej z użyciem związków metaloorganicznych - MOVPE. Praca doktorska mgr Michała Stępnika dotyczy jej szczególnego wariantu, tzw. epitaksji selektywnej, a przedstawione przez niego badania są niezmiernie ważne dla zrozumienia procesów mających wpływ na przestrzenny profil wytwarzanych warstw półprzewodnikowych, co jest niezbędne do opracowania technologii selektywnej epitaksji MOVPE struktur przyrządowych o powtarzalnych parametrach.

### **Struktura pracy doktorskiej**

Przedłożona praca doktorska mgr. Michała Stępnika liczy 208 stron. Na początku znajduje się spis treści, spis skrótów i oznaczeń, używanych w tekście symboli, spis rysunków, tabel, co bardzo ułatwia „poruszanie się” po niezmiernie rozbudowanym materiale analityczno-badawczym pracy. Po „Wstępie” Autor przedstawił zasadniczą część pracy, składającą się z dwóch części. Część pierwsza (str. 31-141) - „Selektywna epitaksja z fazy gazowej z użyciem związków metaloorganicznych (SA-MOVPE)”, przedstawiona w postaci czterech rozdziałów, obejmuje podsumowanie obecnego stanu wiedzy oraz opis wyników badań własnych przeprowadzonych przez Autora nad selektywną epitaksją z fazy gazowej z użyciem związków metaloorganicznych (SA-MOVPE). Druga część pracy (str.145-176) - „Modelowanie numeryczne selektywnej epitaksji z fazy gazowej z użyciem związków metaloorganicznych”, zawiera opis modeli matematycznych oraz zaimplementowanego oprogramowania do symulacji selektywnego wzrostu struktur AIIIN. Zaprezentowane w tej części modele numeryczne były opracowywane równoległe do prowadzonych badań

eksperymentalnych Doktoranta, co umożliwiło wyznaczenie parametrów materiałowych osadzanych struktur.

Każdy rozdział kończy się podsumowaniem, zaś w końcu pracy Doktorant przedstawił całościowe wnioski z prowadzonych badań. Bibliografia zamieszczona w końcu pracy doktorskiej obejmuje 163 pozycje literaturowe zawierające zarówno starsze publikacje dotyczące całej grupy materiałowej AIIIN, jak i najnowsze prace związane z tematyką pracy doktorskiej. Autor dodał również Aneks zawierający ważne parametry do analizy procesu SA-MOVPE: efektywną długość drogi dyfuzji prekursorów selektywnej epitaksji z fazy gazowej z użyciem związków metaloorganicznych oraz dyfuzyjność wybranych związków metaloorganicznych galu w wodorze.

### **Analiza wyników naukowych pracy doktorskiej**

W pierwszym rozdziale pracy (str.21-28) - „Motywacja i cele pracy”, Autor przedstawia przesłanki naukowo-technologiczne do podjęcia swoich badań. Projektowanie procesu technologicznego struktur AIIIN osadzanych metodą selektywnej epitaksji z fazy gazowej z użyciem związków metaloorganicznych jest niezmiernie złożonym zagadnieniem. Opracowanie dokładnych modeli prognozowania wzrostu warstw półprzewodnikowych na częściowo zamaskowanym podłożu wymaga uwzględnienia wielu czynników. Są to zarówno parametry procesu MOVPE, takie jak ciśnienie panujące w komorze reaktora epitaksjalnego, temperatura podłoża, czy udział molowy reagentów III i V grupy głównej układu okresowego pierwiastków; jak również właściwości warstwy maskującej, m.in. stabilność chemiczna i temperaturowa maski, adhezja do podłoża czy geometria wytworzonego w niej wzoru. Profil osadzanych struktur epitaksjalnych jest zdeterminowany przez szereg zjawisk, takich jak efekt krawędziowy, efekt superpozycji maski, czy efekt pasożytniczego maskowania, na które wpływ mają warunki panujące w komorze reaktora oraz materiał i geometria warstwy maskującej. W swojej koncepcji pracy Autor zdefiniował następujące szczegółowe cele badawcze:

- 1) określenie zależności między geometrią i materiałem warstwy maskującej a profilem struktur epitaksjalnych AIIIN;
- 2) zbadanie zależności między parametrami procesu SA-MOVPE a profilem struktur epitaksjalnych AIIIN;
- 3) opracowanie metody predykcji selektywnego wzrostu struktur AIIIN dla zadanych parametrów procesu epitaksji, geometrii i materiału warstwy maskującej;
- 4) przeprowadzenie badań materiałowych struktur AIIIN osadzanych selektywnie w celu pozyskania danych do symulacji numerycznych;
- 5) opracowanie modelu numerycznego procesu selektywnej epitaksji z fazy gazowej z użyciem związków metaloorganicznych na częściowo zamaskowanym podłożu, bazując na uzyskanych danych eksperymentalnych;
- 6) implementację oprogramowania do przeprowadzania symulacji selektywnego wzrostu.

Rozdział drugi (str.31-61) - „Osadzanie związków AIIIN techniką SA-MOVPE” stanowi wprowadzenie do techniki SA-MOVPE osadzania związków półprzewodnikowych AIIIN. Omówione zostały tu przez Doktoranta podstawowe właściwości azotków III grupy

głównej układu okresowego pierwiastków oraz proces epitaksji z fazy gazowej z użyciem związków metaloorganicznych. Autor dokonał klasyfikacji metod selektywnej epitaksji oraz przeanalizował mechanizmy transportu masy przy częściowo zamaskowanym podłożu. Materiałami stosowanymi jako warstwy maskujące są najczęściej amorficzne związki dielektryczne lub metale wysokotopliwe. Najważniejszym parametrem charakteryzującym maskę jest selektywność, gdzie jej mała wartość może skutkować polikrystalicznym wzrostem związku epitaksjalnego na powierzchni maski, wpływając na wydajność procesu oraz na profil osadzanych struktur przyrządowych. Pasożytniczej krystalizacji materiału epitaksjalnego można przeciwdziałać stosując gaz nośny trawiący warstwę epitaksjalną, zwiększając szybkość desorpcji molekuł z powierzchni podłoża przez wzrost temperatury, spowalniając adsorpcję reagentów, czy zmniejszając ciśnienie w komorze reaktora. Prekursory wzrostu epitaksjalnego w procesie SA-MOVPE są transportowane w obszar okien wytrawionych w warstwie maskującej w wyniku dyfuzji w fazie gazowej oraz dyfuzji po powierzchni maski. Dyfuzja w fazie gazowej jest, zdaniem Doktoranta, najważniejszym zjawiskiem determinującym rozkład koncentracji objętościowej prekursorów, a zatem i profil wytwarzanych struktur. Uproszczony model transportu masy w reaktorach z przepływem stagnacyjnym zakłada istnienie warstwy granicznej, w obrębie której koncentracja objętościowa reagentów zmienia się proporcjonalnie do wysokości nad powierzchnią podłoża.

W tym aspekcie mam pytanie do Doktoranta, czy nie należy również uwzględnić procesy zachodzące na powierzchni o charakterze termodynamicznym (energia powierzchniowa, adhezja, itp.).

W rozdziale trzecim (str. 63-93) - „Wpływ materiału maski na selektywny wzrost struktur AIIIN”, Doktorant zaprezentował wyniki badań własnych nad wpływem składu materiałowego maski na selektywny wzrost struktur AIIIN.

Podstawowymi kryteriami decydującymi o użyteczności danego materiału są: selektywność, możliwość trawienia przy użyciu odczynników chemicznych neutralnych względem warstwy epitaksjalnej, adhezja do podłoża oraz stabilność chemiczna i temperaturowa. Niewłaściwie dobrana warstwa maskująca może prowadzić nie tylko do zmniejszenia wydajności procesu, ale również do niekontrolowanych zmian profilu i składu materiałowego wytwarzanych struktur przyrządowych w wyniku pasożytniczej krystalizacji materiału epitaksjalnego na jej powierzchni czy katalizowania rozkładu warstwy epitaksjalnej. W pracy Doktorant określił wpływ wybranych materiałów maski na selektywny wzrost struktur AIIIN. Zbadał i porównał warstwy dielektryczne  $\text{SiO}_x$  oraz  $\text{SiN}_x$ , wytworzone techniką PECVD, oraz warstwy metaliczne Ti, V, Mo, Ru, W, osadzone metodą parowania z użyciem wiązki elektronowej. Ocenę warstw maskujących przeprowadził na podstawie kryteriów selektywności, reaktywności chemicznej oraz stabilności temperaturowej i chemicznej, uwzględniając różne układy geometryczne maski oraz warunki panujące w komorze reaktora epitaksjalnego. Zastosowanymi metodami charakteryzacji wytworzonych warstw były skaningowa mikroskopia elektronowa, mikroskopia sił atomowych, profilometria optyczna, skaningowa mikroskopia pojemnościowa, skaningowa mikroskopia rezystancji rozproszonej, energodispersyjna spektroskopia promieniowania rentgenowskiego i rentgenowska spektroskopia fotoelektronów. Autor zaproponował również możliwość wykorzystania

potencjalnie niekorzystnych zjawisk, takich jak rozkład warstwy GaN katalizowany przez maskę metaliczną, do wytwarzania półprzewodnikowych struktur przestrzennych.

Doktorant w ramach przeprowadzonych badań wykazał, że temperaturowy rozkład i azotowanie masek SiO<sub>x</sub> oraz SiN<sub>x</sub> może prowadzić do powstawania pasożytniczych warstw maskujących, blokujących nukleację GaN na powierzchni podłoża. W rezultacie zmianie ulega geometria wzoru wytrawionego w masce, a zatem i profil wytwarzanych struktur przyrządowych. Związkiem odpowiedzialnym za zjawisko pasożytniczego maskowania w selektywnej epitaksji azotku galu techniką MOVPE, przy użyciu maski SiO<sub>x</sub>, jest niestechiometryczny tleno-azotek krzemu. Maski z tlenku krzemu i azotku krzemu, wytwarzane techniką PECVD, charakteryzowały się dużą selektywnością w szerokim zakresie parametrów procesu MOVPE. Ponieważ nie odnotowano istotnych różnic w profilu struktur przestrzennych osadzonych z wykorzystaniem masek dielektrycznych, do dalszych badań jako materiał maski wybrano SiO<sub>2</sub> ze względu na szybsze trawienie w roztworze BHF w porównaniu z warstwami maskującymi Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Rozdział czwarty (str. 95-125) - „Wpływ geometrii warstwy maskującej na selektywny wzrost struktur AIIIN” stanowi opis wyników badań prowadzonych przez Autora nad wpływem geometrii warstwy maskującej na selektywny wzrost struktur AIIIN. Wytwarzanie przestrzennych struktur AIIIN techniką SA-MOVPE wiąże się z koniecznością zaprojektowania maski fotolitograficznej, definiującej wzór geometryczny, który zostanie odtworzony w warstwie maskującej na powierzchni podłoża. Zarówno kształt okien w masce, jak i współczynnik wypełnienia mają wpływ, zdaniem Doktoranta, na rozkład koncentracji objętościowej reagentów gazowych nad powierzchnią podłoża. Jeżeli materiał maski wykazuje dużą selektywność, to prekursorzy wzrostu epitaksjalnego nie krystalizują na jej powierzchni, ale dyfundują w kierunku odsłoniętych fragmentów podłoża. W rezultacie powstaje równoległy do podłoża gradient koncentracji objętościowej reagentów. Zjawisko to nosi nazwę efektu krawędziowego, a jego wpływ na profil wytwarzanych struktur można w ograniczonym zakresie minimalizować zmniejszając powierzchnię warstwy maskującej. Otrzymanie jednorodnego frontu krystalizacji dla ustalonej szerokości okna jest jednakże możliwe wyłącznie przez zmianę długości drogi dyfuzji reagentów w fazie gazowej, czego nie można osiągnąć przez modyfikację geometrii warstwy maskującej. Wykazano, że orientacja krystalograficzna okien w warstwie maskującej względem podłoża nie ma istotnego wpływu na szybkość wzrostu i profil warstw epitaksjalnych o grubości mniejszej niż grubość otaczającej maski. Poza efektem krawędziowym geometria warstwy maskującej ma wpływ na zmianę szybkości wzrostu struktur epitaksjalnych - większa maska jest wydajniejszym źródłem molekuł odpowiedzialnych za formowanie się pasożytniczej warstwy SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, natomiast rozmiar okna determinuje koalescencję sąsiadujących masek pasożytniczych.

W rozdziale piątym (str. 127-141) - „Wpływ wybranych parametrów procesu MOVPE na selektywny wzrost struktur AIIIN” Doktorant przeanalizował wpływ wybranych parametrów procesu MOVPE na selektywny wzrost struktur AIIIN. W ramach pracy określono wpływ wybranych parametrów procesu MOVPE na selektywny wzrost azotku galu, zbadano zależność między temperaturą, ciśnieniem i stosunkiem molowym reagentów a

profilem osadzanych struktur epitaksjalnych oraz stabilnością warstwy maskującej SiO<sub>2</sub>. Korzystając z metod modelowania numerycznego Doktorant oszacował efektywną długość drogi dyfuzji reagentów metaloorganicznych w funkcji temperatury, ciśnienia i stosunku molowego reagentów. Temperatura podłoża określa tryb wzrostu struktur przyrządowych od niskotemperaturowego wzrostu ograniczonego kinetyką heterogenicznych reakcji powierzchniowych, przez tryb wzrostu ograniczony szybkością transportu masy, po wysokotemperaturowe osadzanie warstw epitaksjalnych zdeterminowane termodynamiką procesu MOVPE. Doktorant pokazał, że w wypadku selektywnej epitaksji na częściowo zamaskowanym podłożu wzrost temperatury poprawia selektywność warstw maskujących przez przyspieszenie desorpcji reagentów zaadsorbowanych na ich powierzchni, jednakże jednocześnie powoduje degradację struktury maski. Dla epitaksji azotku galu prowadzonej przy użyciu trimetylogalu i amoniaku jako reagentów gazowych, wraz ze wzrostem temperatury osadzania GaN rośnie efektywna długość drogi dyfuzji związków metaloorganicznych w fazie gazowej, czego konsekwencją jest bardziej jednorodny wzrost warstwy epitaksjalnej na odsłoniętych powierzchniach podłoża. Wraz ze wzrostem ciśnienia w komorze reaktora rośnie szybkość osadzania warstw epitaksjalnych, przy jednoczesnym wzroście względnej różnicy wysokości struktury przy krawędzi maski i na środku okna, co wynika ze skrócenia efektywnej długości drogi dyfuzji reagentów. Stosunek molowy reagentów gazowych określa relację między składowymi szybkościami wzrostu warstw AIIIN w kierunku prostopadłym i równoległym do podłoża. Badania Doktoranta pokazały, że relacja między koncentracją amoniaku i trimetylogalu nie wpływa w sposób istotny na profil struktur przyrządowych GaN o wysokości mniejszej od grubości warstwy maskującej.

W rozdziale szóstym (str. 145-179) - „Modelowanie numeryczne selektywnego wzrostu związków AIIIN techniką MOVPE” Doktorant przedstawił modele matematyczne zastosowane do przeprowadzenia symulacji numerycznych selektywnego wzrostu warstw epitaksjalnych oraz zjawiska azotowania maski SiO<sub>2</sub> w amoniaku. Wskazał on sześć kategorii zjawisk fizycznych i procesów chemicznych, które powinny zostać uwzględnione w trakcie modelowania wzrostu epitaksjalnego: przepływ masy i ciepła w komorze reaktora (w makroskali), ruch cząsteczek gazu po powierzchni podłoża, homogeniczne reakcje chemiczne w fazie gazowej, heterogeniczne reakcje chemiczne na powierzchni podłoża, właściwości fizyczne mieszanin gazów i promieniowanie termiczne elementów komory reaktora. Doktorant zastosował model procesu SA-MOVPE zaproponowany przez Gibbona z dyfuzją reagentów w obrębie warstwy granicznej, gdzie zakłada on, że dyfuzja reagentów w fazie gazowej stanowi wyłączny mechanizm transportu masy w obszar okien w warstwie maskującej, a reagenty nie adsorbują na powierzchni maski. W przyjętym modelu jedynym parametrem determinującym profil osadzanych struktur epitaksjalnych jest efektywna długość drogi dyfuzji reagentów - im dłuższa droga dyfuzji reagentów w fazie gazowej, tym mniejsza wartość współczynnika GRE przy krawędzi maski i większa wartość współczynnika na środku struktury, co oznacza bardziej jednorodny front krystalizacji warstwy. W rezultacie minimalizowany jest wpływ efektu krawędziowego na profil wytwarzanych struktur przyrządowych. Wdrożone przez Doktoranta oprogramowanie umożliwia zarówno prowadzenie symulacji selektywnego wzrostu struktur AIIIN na częściowo zamaskowanym podłożu, jak również automatyzację procedury wyznaczania efektywnej długości drogi

dyfuzji gazowych reagentów metaloorganicznych na podstawie zadanych parametrów procesu MOVPE i wyników pomiarów profilometrycznych wytworzonych uprzednio struktur epitaksjalnych.

W mojej ocenie do oryginalnych osiągnięć Autora rozprawy można zaliczyć :

- zbadanie zjawiska pasożytniczego maskowania w procesie SA-MOVPE azotku galu z wykorzystaniem warstw maskujących SiO<sub>2</sub> i Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>;
- opracowanie techniki szybkiego wytwarzania grubych warstw GaN przez jednoczesne formowanie przestrzenne osadzonej struktury przyrządowej metodą addytywną i strukturyzacji podłoża techniką subtraktywną w ramach pojedynczego procesu MOVPE;
- wykazanie nieliniowej zależności między wymiarami planarnymi warstwy maskującej a współczynnikiem przyspieszenia wzrostu struktur epitaksjalnych;
- opracowanie metody szacowania szybkości wzrostu izolowanych struktur AlIn na podstawie szybkości wzrostu struktur osadzanych w matrycy;
- wyznaczenie wybranych parametrów materiałowych potencjalnych prekursorów wzrostu azotku galu dla różnych warunków panujących w komorze reaktora epitaksjalnego;
- implementacja oprogramowania do symulacji selektywnego wzrostu struktur AlIn niezmiernie użyteczna w realizacji procesu technologicznego.

W zakończeniu chciałbym podkreślić, bardzo dobry poziom edycji pracy, jasny język opisu złożonych procesów fizyko-chemicznych występujących w procesie SA-MOVPE, zawierający precyzyjny opis matematyczny za pomocą wzorów/równań i jednocześnie bogato ilustrowany (118 wykresów, fotografii i rysunków interpretacyjno-poglądowych), co podkreśla wysokie kompetencje naukowo-dydaktyczne Autora i znacząco ułatwia czytelnikowi analizę bardzo obszernego materiału naukowo-badawczego.

Moje uwagi krytyczne dotyczące pracy są dość skromne:

- zabrakło mi głębszej analizy struktur pokazanych na rys. 3.1. Jako swoistą sugestię do kontynuacji badań sugerowałbym poddanie głębszej analizie procesy krystalizacji na podłożu materiału maski na poziomie nanowymiarowym, z uwzględnieniem nanotermodynamiki;
- Autor świetnie posługuje się językiem opisowym przedstawiając dokładnie prowadzone badania, jednakże język ten jest zbyt „rozwlekły”, szczególnie w przypadku podsumowania końcowego, poszczególnych rozdziałów, które powinno być bardzo syntetyczne, wręcz zawierać krótkie zestawienie otrzymanych wyników;
- w tekście stwierdziłem jedynie drobne „literówki” i błędy interpunkcyjne;
- Doktorant, oprócz pełnej bibliografii, powinien załączyć również wydzieloną listę swojego dorobku naukowego (publikacje, prezentacje konferencyjne), wchodzącego do tematyki pracy doktorskiej.

Podsumowując należy podkreślić, że przeprowadzone badania przez mgr Michała Stępniaaka w ramach pracy doktorskiej w istotny sposób przyczyniają się do poszerzenia wiedzy w zakresie technologii selektywnej epitaksji MOVPE struktur AIIIN do zastosowań w przyrządach elektronicznych. Selektywna epitaksja związków AIIIN umożliwia skrócenie procesu technologicznego oraz integrację wielu układów opto-elektro-mechanicznych w obrębie jednego podłoża, co sprzyja miniaturyzacji, poprawia stabilność pracy oraz zwiększa sprawność konstruowanych urządzeń elektronicznych. Jak pokazał Doktorant, wytwarzanie struktur przestrzennych techniką selektywnej epitaksji z fazy gazowej z użyciem związków metaloorganicznych (SA-MOVPE) wiąże się z koniecznością uwzględnienia wielu czynników w procesie technologicznym związanych z określeniem zależności między geometrią i rodzajem materiału warstwy maskującej oraz parametrami procesu MOVPE a profilem struktur epitaksjalnych AIIIN osadzanych selektywnie.

Wyniki badań mgr Michała Stępniaaka, stanowiące podstawę pracy doktorskiej zostały zaprezentowane, a więc i zrecenzowane, w 5. publikacjach w renomowanych czasopismach oraz przedstawione na 3. konferencjach naukowych.

Na podstawie przedstawionej mi do oceny dysertacji uważam, że sformułowane przez Doktoranta cele pracy zostały osiągnięte i posiada on niezbędne kwalifikacje wymagane od naukowca ze stopniem naukowym doktora w Dziedzinie Nauki Inżynieryjno-Techniczne i Dyscyplinie Automatyka, Elektronika, Elektrotechnika i Technologie Kosmiczne.

Konkludując przedstawianą opinię stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr Michała Stępniaaka zatytułowana „Opracowanie technologii selektywnej epitaksji MOVPE struktur AIIIN do zastosowań w przyrządach elektronicznych” oraz jego osiągnięcia naukowe spełniają wszystkie kryteria stawiane kandydatom do stopnia doktora w Ustawie – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2020 r. poz. 85 z późn. zm.) i **wnoszę do Rady Dyscypliny Automatyka, Elektronika, Elektrotechnika i Technologie Kosmiczne o dopuszczenie pracy do obrony, a Autora do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

Uwzględniając wysokie walory pracy, które przedstawiłem powyżej, **wnoszę o wyróżnienie pracy doktorskiej mgr Michała Stępniaaka.**



Wojciech Sadowski

Gdańsk, 29.09.2024