

Warszawa, 21.05.2018 r.

Prof. dr hab. Adrian Kozanecki
Instytut Fizyki PAN
Al. Lotników 32/46
02-668 Warszawa

Recenzja pracy doktorskiej mgr. Macieja Kozubala zatytułowanej:

Badanie wpływu implantacji jonów na właściwości azotku galu i materiałów pochodnych

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr. Macieja Kozubala dotyczy modyfikacji właściwości elektrycznych azotku galu oraz materiałów pochodnych poprzez implantację jonów. Praca dotyczy ważnych zagadnień związanych z technologią i processingiem urządzeń wykonanych z GaN, a mianowicie wytwarzania płytkich, wysoko przewodzących obszarów w GaN za pomocą implantacji jonów Si^+ i Ge^+ w celu formowania kontaktów omowych oraz charakteryzacji strukturalnej i elektrycznej warstw domieszkowanych Si i Ge. Drugim podjętym zagadnieniem jest izolacja elektryczna elementów czynnych wytworzonych na podłożu GaN. Przedmiotem badań była izolacja pozioma elementów typu tranzystory HEMT poprzez implantację jonów Al^+ i C^+ oraz wytwarzanie zagrzebanej warstwy izolacyjnej (izolacja pionowa) metodą implantacji jonów wodoru, w celu odizolowania elektrycznego elementów czynnych od przewodzącego podłoża. Warstwy implantowane poddawane były szybkiemu wygrzewaniu termicznemu (RTA – rapid thermal annealing) w celu usunięcia defektów i aktywacji implantowanych domieszek, albo w celu otrzymania wysokooporowych warstw izolujących.

Autor postawił tezę, że możliwe jest skuteczne modyfikowanie właściwości GaN drogą implantacji w celu kontroli parametrów strukturalnych i elektrycznych w szerokim zakresie od wytwarzania warstw wysoko-oporowych do wysoko-przewodzących. W szczególności celem prac było:

1. Pokazanie, iż możliwe jest wykonanie kontaktów omowych do GaN o bardzo niskiej oporności dzięki silnemu domieszkowaniu poprzez implantację jonów Si^+ i Ge^+ oraz wygrzewanie RTA w temperaturach do 1100°C .
2. Pokazanie, że stosując sekwencyjny proces implantacji na przemian z wygrzewaniem uzyskać można lepsze właściwości elektryczne i strukturalne implantowanego GaN w porównaniu z pojedynczą implantacją o dawce równej dawce łącznej w procesie sekwencyjnym i następującym po niej wygrzewaniem.
3. Zastosowanie implantacji jonów w celu izolacji elektrycznej obszarów czynnych w planarnych przyrządach półprzewodnikowych oraz w celu odizolowania od podłoża poprzez implantację jonów wodoru.

Autor dołączył także analizę defektowania jonami wodoru dla potrzeb izolacji od podłoża laserów kaskadowych AlGaAs/GaAs, których technologia jest intensywnie rozwijana w ITE.

Podstawową metodą badawczą warstw implantowanych GaN było Rutherfordowskie rozpraszanie wsteczne (RBS) i kanałowanie (RBS/C) jonów He^+ o energii 2 MeV oraz metody elektryczne – pomiar oporności i efektu Halla. Komplementarnie wykorzystywane były także inne metody eksperymentalne, takie jak: wysokorozdzielcza dyfrakcja

rentgenowska XRD, transmisyjna mikroskopia elektronowa TEM, a także rozpraszanie Ramana i fotoluminescencja. Rozkłady implantowanych domieszek i rozkłady defektów generowanych wiązkami jonów były symulowane przy pomocy programu TRIM, powszechnie używanego dla wyznaczenia tych rozkładów. Zmierzone widma eksperymentalne kanałowania były następnie odtwarzane przy pomocy modelowania komputerowego, a konkretnie z wykorzystaniem programu McChasy, opracowanego i rozwijanego w zespole prof. Andrzeja Turosa, pozwalającego symulować widma RBS i RBS/C dla założonych głębokościowych rozkładów defektów punktowych, a także bardziej złożonych, jak np. dyslokacje i pętle dyslokacyjne.

Rozprawa liczy 125 stron, składa się z ośmiu rozdziałów, spisu literatury, na który składa się 175 pozycji, oraz dodatku podsumowującego dorobek publikacyjny i konferencyjny autora. W rozdziale pierwszym przedstawiona została motywacja podjęcia problematyki, będącej przedmiotem badań autora, następnie opisane zostały procesy technologiczne, aparatura eksperymentalna i metody pomiarowe. Rozdział IV poświęcony jest wytwarzaniu warstw przewodzących metodą implantacji jonów Si^+ i Ge^+ oraz ich charakteryzacji. Rozdział piąty dotyczy formowania izolacji poziomej w GaN drogą implantacji jonów Al^+ i C^+ , a następny VI rozdział poświęcony jest wytwarzaniu izolacyjnej warstwy zagrzebanej w podłożu GaN. Rozdział VII również dotyczy izolacji poziomej, ale nie w GaN, lecz w GaAs. Rozdział ósmy to podsumowanie, wnioski i sugestie dotyczące dalszych prac.

Zasadnicze wyniki rozprawy doktorskiej:

W części pracy, dotyczącej wytwarzania płytkich, wysoko-przewodzących obszarów w GaN metodą implantacji jonów Si^+ i Ge^+ autor pokazał, że najlepszą metodą otrzymania kontaktów omowych jest zastosowanie procesu domieszkania dzielonego. Procedura ta została opracowana przez doktoranta, co jest ważnym osiągnięciem pracy. Metoda polega na podzieleniu wymaganej dozy implantacji na trzy części i wygrzaniu w 1000°C po każdej cząstkowej dawce. Taki schemat postępowania pozwala uniknąć zdefektowania warstwy implantowanej do stanu, którego nie można potem usunąć poprzez wygrzewanie termiczne ze względu na koncentrację i złożoność powstałej struktury defektowej – nie tylko defekty punktowe, ale także dyslokacje, pętle dyslokacyjne itp.

Implantacje prowadzone były poprzez warstwy spowalniające SiO_2 . Odpowiedni dobór grubości warstw tlenkowych pozwalał otrzymywać porównywalne rozkłady defektów dla obydwu (Si i Ge) użytych jonów. Po implantacji warstwy spowalniające były usuwane, a następnie przed wygrzewaniem nakładano warstwy hermetyzujące w celu ochrony powierzchni przed dekompozycją. Doktorant przetestował 3 rodzaje warstw: SiO_2 , Si_3N_4 oraz układ AlN/SiO_2 i pokazał, że pokrycie warstwą SiO_2 przynosi w efekcie bardzo dobrą morfologię powierzchni, ale wyniki nie były powtarzalne. Wykorzystanie warstwy AlN dawało również dobre efekty, czego nie można powiedzieć o warstwie Si_3N_4 . Dzięki domieszkowaniu dzielonemu w przypadku implantacji Si uzyskana została koncentracja defektów punktowych nieprzekraczająca 10% (RDA), dobra morfologia powierzchni GaN o rms 0.63 nm, czyli mniej niż dwie stałe c sieci krystalicznej GaN. Otrzymano ekstremalnie niską oporność właściwą kontaktów $0.076 \Omega\cdot\text{mm}$. Implantacja Ge była mniej efektywna i wymagała dodatkowych kroków technologicznych takich, jak zastosowanie warstwy hermetyzującej, mianowicie dwuwarstwy AlN/SiO_2 . Najlepsze wyniki uzyskano dla implantacji Ge^+ o energii 250 keV i dawce $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, wykonanej poprzez warstwę SiO_2 o grubości 120 nm. Otrzymano oporność powierzchniową $500 \Omega\cdot\text{mm}$ i oporność właściwą kontaktu $0.6 \Omega\cdot\text{mm}$. Wyniki te, wprawdzie satysfakcjonujące, wymagają dalszej poprawy.

Drugą tematyką podjętą przez doktoranta było formowanie izolacji poziomej pomiędzy elementami czynnymi na płycie GaN drogą implantacji jonów Al^+ i C^+ . Implantacja tych jonów miała na celu wytworzenie obszarów wysokooporowych, oddzielających lateralnie

poszczególne elementy (np. tranzystory HEMT) na podłożu GaN. Główną ideą tej metody było tym razem niepełne wygrzanie defektów, bo to właśnie defekty miały zapewnić wysoką oporność warstw rozdzielających elementy czynne. W związku z tym temperatury wygrzewań były znacząco niższe niż stosowane dla aktywacji elektrycznej domieszek. Wyniki prac przeprowadzonych przez mgr. Kozubala pokazały, że jest możliwe osiągnięcie wysokich wartości oporności dla obydwu rodzajów implantowanych jonów. Wartości te wynosiły $10^{11} \Omega/\square$ po implantacji i $10^{14} \Omega/\square$ po wygrzaniu w temperaturze 400°C . Obszary wysokooporowe były stabilne do temperatury wygrzewania 600°C . Uzyskane wartości oporności są jednymi z najwyższych znanych w literaturze. Analiza pokazała, że proces wytwarzania obszarów o wysokiej oporności przebiega bez istotnych różnic dla obydwu użytych jonów.

Opracowana metoda izolacji została wykorzystana w konstrukcji tranzystora HEMT $\text{Al}_{0.27}\text{Ga}_{0.74}\text{N}/\text{GaN}$ na krystalicznym podłożu GaN firmy Ammono. Otrzymano wysokiej jakości tranzystory o następujących parametrach: maksymalna gęstość prądu w stanie włączenia ok. $1\text{A}/\text{mm}$ dla napięcia pomiędzy bramką a źródłem 2V , z opornością w stanie włączenia $4,4 \Omega\cdot\text{mm}$. Planowane są dalsze badania nad wytworzeniem obszarów wysokooporowych poprzez implantację jonów żelaza.

Kolejnym zagadnieniem podjętym przez doktoranta było wytwarzanie zagrzebanych warstw izolacyjnych metodą implantacji jonów H^+ . W rozdziale VII doktorant przeprowadził symulacje generacji wakansów w przypadku implantacji wodorem o różnych energiach poprzez maski w celu głębokiej izolacji laserów kaskadowych $\text{AlGaAs}/\text{GaAs}$. Następnie przeprowadził pomiary testowe na epitaksjalnych warstwach GaAs dla implantacji dawką 10^{15}cm^{-2} i energii 640keV . Autor pokazał, że temperatura wygrzewania nie powinna przekraczać 300°C . Na zakończenie stwierdza, że wytworzone zostały lasery tą metodą, ale rozdział jakby się urywa, bo nie została podana żadna referencja do tego zadania, ani nie przedstawiono danych eksperymentalnych. Tymczasem w pracy w *Materials Science in Semiconductor Processing*, **74**, **88** (2018), w której doktorant jest pierwszym autorem, znajduje się pełny opis wykonanych prac. Powstaje pytanie, czy ten fragment w ogóle powinien znaleźć się w pracy doktorskiej. Innym rozwiązaniem, choć też niezbyt dobrym byłoby przynajmniej skierowanie czytelnika do oryginalnej publikacji i dołączenie krótkiego komentarza..

Ocena osiągnięć mgr. Kozubala w pracy doktorskiej.

Implantacja jonów jako metoda domieszkowania i generowania defektów wykorzystywana jest w wytwarzaniu elementów elektronicznych i układów scalonych od dawna, zwłaszcza w technologii krzemowej. W związkach półprzewodnikowych rozumienie procesów generacji defektów i usuwania defektów poimplantacyjnych jest znacznie słabiej zaawansowane niż w krzemie. Powodem tego jest zapewne dominacja całej gamy technik epitaksjalnych do wytwarzania cienkich warstw oraz urządzeń elektronicznych i optoelektronicznych. Implantacja ma jednak swoje niewątpliwe zalety, jakimi jest możliwość precyzyjnej kontroli poziomu domieszkowania i lokalnego defektowania/domieszkowania w wybranym obszarze. Opracowanie odpowiedniej metodologii lokalnej modyfikacji obszarów pozwolić może na uniknięcie stosowania złożonej technologii wytwarzania struktur typu MESA. W tym kontekście badania procesów zachodzących w czasie implantacji i w procedurach poimplantacyjnych mają bardzo dużą wagę, jeśli chce się otrzymać układ elementów elektronicznych na pojedynczym podłożu. Dlatego prace mgr. Kozubala wpisują się w bardzo istotny dla zastosowań kierunek badań.

Mgr Kozubal otrzymał szereg oryginalnych i interesujących wyników, które z pewnością przyczynią się do lepszego zrozumienia procesów defektowania azotku galu implantowanego jonami o energiach rzędu paruset/kilkuset keV oraz inżynierii defektowej,

która pozwala z jednej strony otrzymywać warstwy i kontakty silnie przewodzące, a z drugiej warstwy wysokooporowe, służące do izolacji poziomej elementów czynnych na płycie GaN, a także do izolacji elementów od przewodzącego podłoża GaN.

Niewątpliwym osiągnięciem doktoranta jest opracowanie procedury domieszkowania sekwencyjnego: podzielenie całkowitej wymaganej dawki na części z następującym po implantacji wygrzewaniem w celu pozostania w tzw. I obszarze akumulacji defektów i uniknięcia akumulacji defektów, nieusuwalnych przez wygrzewanie. Jest to we właściwy sposób wykorzystany wynik pracy doktorskiej R. Ratajczak, która pokazała, że wygrzanie defektów i odbudowa struktury w GaN są możliwe tylko dla niskich dawek implantacji, gdy stopień zdefektowania nie powoduje przekroczenia progu odkształceń elastycznych. Po przekroczeniu krytycznej wartości zdeponowanej energii odbudowa stanu warstw implantowanych nie jest możliwa. Dzięki tej procedurze można wprowadzać duże dawki domieszki i następnie pożądane właściwości elektryczne. Zastosowanie podobnej procedury dla implantacji Ge wymaga dalszych prac w celu optymalizacji procesów.

Sekwencyjna procedura naprzemiennych implantacji i wygrzewań, obok niewątpliwych zalet, ma jednak istotną wadę, a mianowicie długotrwałość i konieczność przenoszenia struktur od implantatora do pieca w celu wygrzania i z powrotem do implantatora.

Kolejnym osiągnięciem doktoranta jest udokumentowanie skuteczności izolacji poziomej poprzez implantację jonów Al^+ i C^+ i wytworzenie obszarów wysokooporowych rozdzielających tranzystory HEMT $Al_{0,16}Ga_{0,84}N/GaN$. Otrzymano wysokie wartości oporności powierzchniowej $> 10^{11} \Omega/\square$ po implantacji oraz $\approx 10^{14} \Omega/\square$ po wygrzaniu w temperaturze $400^\circ C$ dla obydwu jonów. Obszary wysokooporowe były stabilne termicznie do temperatury $600^\circ C$. Zarówno oporność jak i temperatura stabilności są jednymi z najwyższych wartości znanych z literatury.

Opracowane procesy planarnej izolacji elektrycznej metodą implantacji jonów Al^+ zastosowano z powodzeniem w konstrukcji tranzystora typu $Al_{0,26}Ga_{0,74}N/GaN$ HEMT na podłożu Ammono-GaN. Otrzymano urządzenia wysokiej jakości, o maksymalnej gęstości prądu w stanie włączenia około 1000 mA/mm dla napięcia pomiędzy bramką a źródłem równym 2 V , z opornością w stanie włączenia równą $4,4 \Omega\text{-mm}$ [12].

Jednym z rezultatów przedstawionych prac było wykazanie możliwości wytworzenia zagrzebanej warstwy izolacyjnej - silnie zdefektowanej warstwy wysokooporowej dla elektrycznej izolacji pionowej. Zrealizowano to poprzez implantację protonów o energii 250 keV i dawce $1,75 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ do GaN i dalszego wygrzewania w $850^\circ C$ przez 5 min w N_2 oraz $900^\circ C$ przez 10 min w N_2 . Rezultatem było uformowanie zagrzebanej silnie zdefektowanej warstwy na głębokości $\approx 1,35 \mu\text{m} - 1,5 \mu\text{m}$ i szerokości $310 \text{ nm} - 360 \text{ nm}$. Jej opór skrośny był o cztery rzędy wielkości większy względem wartości dla GaN referencyjnego, wynosząc $(1,59 \pm 0,15) \times 10^6 \Omega$. Istotnym zagadnieniem było otrzymanie niskiej oporności oraz niskiej koncentracji defektów w obszarze przypowierzchniowym. Pokazano, że zaproponowana technika pozwala odzyskać pierwotne parametry elektryczne tych obszarów. Jest to istotne dla dalszej konstrukcji przyrządów na tak zmodyfikowanych warstwach półprzewodnika. Metoda ta, przy odpowiednim doborze implantowanych jonów, stwarza możliwość kontroli położenia zagrzebanej warstwy izolacyjnej w szerokim zakresie głębokości, nawet do kilkunastu μm , co stanowi nowatorskie osiągnięcie w skali światowej.

Mgr Kozubal nie ustrzegł się błędów i uchybień w swojej rozprawie. Pewnym uchybieniem jest miejscami bezrefleksyjne wykorzystywanie wyników symulacji przy pomocy programu TRIM do obliczania koncentracji i rozkładów defektów. TRIM aczkolwiek

bardzo użyteczny do wstępnego oszacowania tych rozkładów, nie jest na tyle uniwersalny, by bezkrytycznie wykorzystywać to, co wygeneruje. Jego głównym niedostatkim jest to, że w przypadku defektów program liczy energię zdeponowaną w obszarze implantowanym, a nie wynik defektowania, tzn. nie podaje rzeczywistej koncentracji luk, bądź atomów międzywęzłowych. TRIM nie uwzględnia procesów dynamicznego wygrzewania w trakcie implantacji, ani procesów zastępowania jednych atomów przez drugie w procesach generacji kaskad wybićowych. To wszystko skutkuje brakiem możliwości oceny rzeczywistej koncentracji prostych defektów. Odnosi się wrażenie, że autor zapomniał o tego typu ograniczeniach, na co argumentem są koncentracje luk na rys. 4.2 i 4.10, osiągające wartość $10^{24}/\text{cm}^3$. Co to znaczy, skoro podana przez autora koncentracja atomów w GaN jest $8.8 \cdot 10^{22}/\text{cm}^3$?

Pomocne dla szybkiej oceny stopnia zdefektowania byłoby prezentowanie widm random razem z widmami kanałowania. Widać byłoby od razu, czy zastosowane dawki prowadzą do amorfizacji warstwy implantowanej. Brakuje także komentarza nt. intermixingu na granicy SiO_2/GaN zwłaszcza w przypadku implantacji jonami Ge^+ – warstwa powierzchniowa GaN w wyniku mixingu może być silnie domieszkowana O i Si. Jak gruba może być taka warstwa? Czy intermixing może mieć wpływ na pomiar oporności? Szkoda, że doktorant nie przedyskutował tych uwarunkowań. Wygrzewanie pod ochronną warstwą AlN jest znaną procedurą, która redukuje koncentracje defektów (prace zespołu E. Alvesa, Sacavem, Portugalia). Po co jest warstwa SiO_2 na AlN (albo odwrotnie, bo z tekstu nie wynika, co było pierwsze)? Czy autor porównał skutek wygrzewania tylko pod warstwą AlN i pod warstwą podwójną AlN/ SiO_2 ?

Inne uchybienia:

- str. 52 autor pisze, że odbudowa sieci następuje drogą epitaksji z fazy stałej, co nie jest poprawne. Taka epitaksja zachodzi w przypadku półprzewodników kowalencyjnych (krzem) po amorfizacji, ale nie w materiałach o znacznym stopniu jonowości wiązania (GaN, ZnO).

- rys. 4.2 i 4.10 dziwaczne koncentracje wakansji obliczone przez program TRIM. Rys. 4.10 nielogiczne przedstawienie danych: 50% atomów przemieszczonych odpowiada na rysunku obliczona z TRIMa koncentracja luk 10^{24} cm^{-3} .

- str. 48 - nie ma odniesienia do rys. 4.5 w tekście, natomiast jest odesłanie do rys. 4.11 – charakterystyki prądowo-napięciowej, ale na tym rysunku podane są tylko oporności w zależności od temperatury wygrzewania.

- rys. 4.1 głębokość wyrażona w nm zamiast w mikrometrach.

- str 60. „rekonstrukcja defektów” – zapewne chodzi o rekonstrukcję sieci krystalicznej.

- rys 4.23 błąd w nagłówku – powinno być Ge, a nie Si.

Szereg palcówek, zasady interpunkcji trochę zapomniane.

Na zakończenie - niezrozumiały dla mnie pozostaje sposób przedstawienia wyników w rozdziale VII, sugerujący, że doktorant zaczął coś robić w temacie izolacji poziomej z wykorzystaniem implantacji jonów wodoru, ale zadanie porzucił w stadium mało zaawansowanym. Tymczasem wspomniana wyżej jego praca w Materials Science in Semiconductor Processing, dotycząca tego zagadnienia, jest kompletna i wartościowa.

Podsumowanie

Należy podkreślić, że całość pracy wymagała bardzo wielu próbek, analiz, procesów technologicznych i pomiarów w warunkach laboratoryjnych. Dlatego też np. sam wynik domieszkowania podkontaktowego, który przyniósł, co prawda dla jednej tylko konfiguracji, rekordowe wartości parametrów zarówno dla kontaktu, jak i samej warstwy przewodzącej,

jest o tyle istotny, że sugeruje potencjalne możliwości standardowego uzyskiwania takich parametrów. Pozostaje natomiast otwarta kwestia powtarzalności, która wiązać się może ze szczegółami technologicznymi, jak na przykład przygotowanie powierzchni, intermixing, itp.

Na zakończenie chciałbym podkreślić samodzielność badawczą i wszechstronność mgr. Kozubala, wykazane w trakcie realizacji pracy. Autor wykazał bardzo dobrą znajomość przedmiotu badań. Wyniki otrzymane przez niego są oryginalne i stanowią wartościowy materiał, poszerzający w istotny sposób naszą wiedzę na temat możliwości otrzymywania drogą implantacji warstw silnie przewodzących, jak i metod izolacji pionowej i poziomej tranzystorów wykonanych na GaN, co może mieć istotny wpływ na technologię wytwarzania tranzystorów HEMT z możliwym pominięciem konieczności wykonywania struktur MESA.

Konkludując: problem i cel pracy zostały przez mgr. Kozubala sformułowane w sposób jasny, a postawiony problem naukowy został rozwiązany. Autor uczynił to przy użyciu zarówno właściwych metod eksperymentalnych, jak i metodyki obliczeń (z pewnymi uchybieniami). Wykonana praca nie zamyka tematyki domieszkiwania implantacyjnego azotku galu i wykorzystania inżynierii defektów. Wręcz przeciwnie – mgr Kozubał wskazał dalsze kierunki badań, co jest ważnym efektem jego prac. Uważam że przedstawiona do recenzji **praca spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim** w odpowiednich przepisach, a zgłoszone powyżej uwagi krytyczne nie rzutują w istotny sposób na ocenę tej pracy. Doktorant opublikował już kilka prac w renomowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym, co potwierdza wysoką jakość prowadzonych przez niego badań. **W związku z powyższym wnoszę o dopuszczenie pracy do dalszych etapów postępowania i publicznej obrony.**



/Prof. dr hab. Adrian Kozanecki/