

Bírálat Petrik Péter "Spektroellipszometria a mikroelektronikai réteginősítésben" című MTA doktori értekezéséről.

A doktori mű tudományos eredményei

Petrik Péter MTA doktori értekezése a spektroszkópiai ellipszometria félvezető fizikai alkalmazásairól szól. Az ellipszometria több évtizede jelen van a mikroelektronikai mérőmódszerek között. Az egyik legrégebbi és legfontosabb alkalmazása a szilíciumon kialakított, kitűnő szigetelő tulajdonságokkal rendelkező oxidréteg vastagságának szubnanométeres pontosságú ellenőrzése, kontrollja. Az ellipszométerek pontossága és hosszútávú stabilitása teszi azt lehetővé, hogy sztenderdek ellipszometriai mérése alapján állítsanak be reprodukálható módon mikroelektronikai gyártási technológiákat. Itt szerepet játszik az is, hogy az ellipszometriával érintésmentesen, nem destruktív módon lehet gyorsan méréseket végezni. A mikroelektronika rohamos fejlődésével és a félvezetők fotovoltikus alkalmazásának kiteljesedésével jelentősen bővült a vizsgálandó anyagok száma. Szintén bővült az alkalmazott szilárdtest szerkezetek száma is az egykristályos szerkezettől a mikro- és nanokristályoson keresztül az amorfig. Az értekezés az anyagok és szerkezetek kombinációiból adódó minták ellipszometriai mérését, a mérések kiértékelését és értelmezését tárgyalja.

Az ellipszometria nem egy gombnyomásra végső eredményt adó módszer. Bár a mérés egyszerűen kivitelezhető, már az is szakértelmet kíván, hogy meghatározzuk, hogy a mintáról reflektálódó fény polarizációváltozását mely beesési szögeknél és milyen hullámhossztartományban kell mérni az elvárt eredmények eléréséhez. Az ellipszométeres szakember további feladata az, hogy a mérések elemzésével olyan modellt, modelleket állítson fel, amelyek a valóságot minél jobban megközelítik. Továbbá szükséges az is, hogy ezeket a modelleket az ellipszometriától független módszerekkel ellenőrizze. Az ellenőrzés azt a "lehetőséget" is gyakran magában rejt, hogy a különböző mérések elveiből, definícióiból adódóan ugyanarra a fizikai tulajdonságra más érték adódik. Az eltérő eredményeket értelmezni kell, és ez az értelmezés az anyag szerkezetének, jellemzőinek mélyebb megértéséhez vezet. Petrik Péter az értekezésében az ellipszometriai munka teljes keresztmetszetére szép és a teljes kidolgozásig elvitt példákat mutat be.

Különösen a nagydoktori értekezés lehet alkalmas arra, hogy az eddig bejárt tudományos életút legfontosabb eredményeit összegezze. Sajnos az értekezésben nem a teljes munkásság összegzése szerepel. A bevezetés is utal arra, hogy az ellipszometria biológiai alkalmazásaiban elért eredményei nem kaptak helyet az értekezésben a tematikai egységesség kedvéért. Egy tartalmas kutatói pályán természetes a szétágazó témák megjelenése. Itt az ellipszometria fizikától távolabbi alkalmazásainak ismertetése bizonyosan erősítette volna az értekezés átfogó voltát. Előrebocsátva a végső értékelésem lényegét: ettől függetlenül az értekezés így is bőven elegendő tudományos eredményt tartalmaz az MTA Doktori Szabályzatában megfogalmazott követelményekhez képest.

Az értekezésben foglalt kutatómunka újdonságai

Az értekezés az elért eredményeket az "Irodalmi áttekintés" és a "Kísérleti módszerek" fejezetei után 5 fejezetben tekinti át és 1-1 fejezet felel meg az 5 tézispontnak is. A kutatómunka mérései kereskedelmi forgalomban kapható (főleg SOPRA és WOOLLAM) ellipszométerekkel készültek. Ezekhez a készülékekhez a gyártók a mérő szoftverrel egybeépített kiértékelő szoftvert is biztosítanak, amelyek az általánosan alkalmazható kiértékelő eljárásokat tartalmazzák. Az értekezésben megjelenő újdonságok leginkább ahhoz

köthetők, hogy a szerző kilépett a készülékhez kötődő kiértékelési lehetőségek közül, és saját, innovatív módon felállított kiértékelési eljárásokat állított fel. Megalkotta ezen eljárások alapelveit. Megfelelő szoftvereket készített, amelyekkel nagy mennyiségű adat és számítás kezelhető volt. A kiértékelések során felhasználta a modern sokparaméteres problémákat kezelő és minimunkereső algoritmusokat. Világosan megmutatta, hogy a kereskedelmi szoftverekhez képest az általa fejlesztett kiértékelő eljárások milyen javulást idéznek elő az ellipszometriás kiértékelés megbízhatóságában és az elért eredményeket tekintve.

Fontosnak tartom megjegyezni, hogy az ellipszometriai méréseket pontosan leíró modellek értelmezésénél a szükséges mértékben figyelembe vette a független módszerekkel elért eredményeket is. Sőt ezen túllépve az ellipszometria által adott eredményeket kombinálva más módszerek (leginkább az RBS) által adott információkkal, a vékonyrétegek újabb fizikai jellemzőinek (például a vékonyrétegek sűrűségének) meghatározását is elvégezte. A kutatómunka legvégső eredményei minden esetben olyan mérési - kiértékelési - értelmezési receptek lettek, amelyeket a vizsgált anyagok és szerkezetek esetében mind az ipari, mind a kutatási célú alkalmazások felhasználhatnak.

A doktori mű érdemei

Az értekezés nyelvezetét akkurátusan megfogalmazott szakmai szöveg alkotja. Gépelési, nyelvtani hibák nincsenek benne. Az olvasás során mindössze egyetlen vesszőhiányt és egy darab betűfelesleget vettem észre.

A doktori mű bevezetésében az ellipszometria fejlődésének röpke felvázolása után a szerző egy rövid bemutatkozást tesz. Leírja az ellipszometriai csoport kutatási területeinek fejlődését és megemlíti a különböző projektek során a csoporttal kapcsolatba került kutatóintézeteket és ipari partnereket is. Ezek az információk jól segítik az olvasót a problémakör megismerésében. Később a tézispontokat tárgyaló fejezetek elején pontosítja, kibontja az adott kutatási területhez tartozó előzményeket és együttműködéseket, ami az olvasó számára kétségtelenné teszi azt, hogy a megoldott kutatási problémák mind modern gyakorlati, technológiai kérdésekből erednek.

Az irodalmi áttekintés fejezetben tömören, világosan, érdekes tudománytörténeti példákat bemutatva mutatja be az ellipszometria fejlődését. Ezután olvasható a kutatómunka, az ellipszometriás modellfejlesztés célja és annak az indoklása, hogy az ellipszometria érzékenysége, jellegzetességei miatt vezethetnek el az egyes fejezetekben leírt problémák sikeres megoldásához.

A kísérleti módszerek fejezet rendkívül tömören és világosan ismerteti a használt ellipszometriákat, az ellipszometriás illesztés jóságát leíró mérőszámokat és ezek kapcsolatát a mérés pontosságával, majd a dielektromos függvény meghatározására szolgáló főbb eljárásokat. A fejezet végén szintén tömör megfogalmazásban az "Ionimplantáció" és az "Ionsugaras analitika" alkalmazásáról esik szó. Ezeknek a leírásoknak az egyik legfőbb érdeme a célratoró tömörség. Fizikus olvasók számára a megadott információk elegendőek a dolgozat témakörének, és a legfőbb kutató eszközök jellemzőinek a megjelenítésére.

A kutatási eredményeket leíró fejezetekben szintén a tömörség a jellemző. Az információk mégis bőségesen jelennek meg a nagyszámú ábra és táblázat által. Az ábrákon és táblázatokon érdemes elidőzni, mert ezek segítségével valóban bepillantunk az ellipszometriai eljárások lehetőségeibe és az általuk feltárt anyagok, szerkezetek tulajdonságaiba. Az ábra és táblázat aláírások a főszöveg elolvasása nélkül is elegendőek az ábrák és táblázatok értelmezéséhez, a munka eredményeinek összefoglalásához.

A doktori mű hiányosságai

A dolgozat ábrái fekete-fehérek. Sajnos a fénymásoló kontrasztbeállítása különösen a fényképek információtartamát csökkentette, nem is szólva az esztétikai megjelenés romlásáról. Ez különösen a 3.16. ábra esetén zavaró, ahol egy 2 dimenziós hibafelületen az illesztés jóságát bemutató σ értékek láthatók, és a 0,5 érték alatt egyformán fekete minden árnyalat. Így a szövegben hivatkozott minimumok az ábrán nem láthatók. A dolgozat információtartalmának jelentős része az ábrákon jelenik meg. Sajnos a szöveg olvasása során gyakran előre kell lapozni a hivatkozott ábrához. Ezután nehéz visszalapozni az éppen olvasott szövegrészhez, ahol pár sor elolvasása után ismét lapozni kell a következő ábrához, vagy táblázathoz. A szövegbe beágyazott ábrákkal ezen a kényelmetlenségen lehetett volna javítani. Egy-egy ábrán nagyon sok információ jelenik meg. Bár az ábrák megjelenítése ötletes, a használt szimbólumok többnyire kicsik, ami szükségessé teszi az olvasónak az ábrák tüzetes vizsgálatát, mielőtt el tud igazodni azokon. A görbék színekkel való elkülönítése sokat segített volna.

A kutatási eredményeket leíró fejezetek végén egy rövid értékelés, összegzés a fejezet lezárása a tanulságok levonása hiányzik. Az eredményeket tartalmazó fejezeteket lezáró, értékelő, kitekintést adó fejezetet szintén hiányoltam.

Az értekezés hitelessége

Az értekezésben feldolgozott anyag 18 nemzetközi referált közleményben jelent meg, amelyből 17-ben Petrik Péter első szerző volt, és 1-ben második szerző. A közleményekben a minták ellipszometriai szempontú mérése, kiértékelése, az ellipszometriai eredmények értelmezése szerepel, amelyek egyértelműen az első szerző érdemi munkáját tükrözik.

A doktori értekezés tézisei.

A következőkben a tézispontokban elért, általam kiemelendőnek tartott eredményeket említem meg, és az értekezés olvasása során megfogalmazódott kérdéseimet ismertetem.

Az első tézispontban összefoglalt és a 3. fejezetben részletezett eredmények az MTA MFA Ellipszometria Laboratórium munkatársai által már korábban is vizsgált ionimplantált szilíciumra vonatkoznak. Az implantáció során kialakuló amorf komponens mélységbeli eloszlását csatolt fél-Gauss függvényekkel lehet leírni. Az effektív közeg közelítést alkalmazó kiértékelést a szerző oly módon változtatta meg, hogy mélységi változásokat is figyelembevevő alrétteg vastagságokat alkalmazott. Ez a módosítás az illesztési paraméterek számának növelése nélkül vezetett az ellipszométeres mérés pontosabb illesztéséhez, és a valóságot jobban leíró eredményekhez. A nagy fluenciájú hélium ionok implantációjával kezelt mintákra bevezette az egymástól független roncsoltsági és üregprofilokat használó optikai modellt. Ezt sikerrel alkalmazta az implantáció során előálló üregeloszlás és a csaknem fél mikrométer mélységű határréteg kimutatására. Ezzel kapcsolatos az első kérdésem:

1) Az eltemetett üregprofilok pontos kiértékeléséhez vezető első lépés a mérés során alkalmazott beesési szögek megfelelő megválasztása volt. Ezek a beesési szögek egy igen szűk, mindössze 3 fokban tartományba estek. Egy ismeretlen minta esetében milyen eljárás javasolható az optimális beesési szög tartomány megválasztásához?

Anyagtudományi szempontból rendkívül hasznos, hogy megadta a különböző fluenciákkal módosított szerkezetű szilícium optikai tulajdonságait leíró Adachi modell

paramétereit. A mérések a felülethez közeli kevésbé roncsolt tartományt jellemzik, mivel a kritikus pontok fotonenergiáin kicsi az abszorpciós behatolási mélység.

2) Kisebb energiájú He^+ ionok alkalmazásával a Bragg-csúcs felülethez közelebb hozásával lehetőség nyílik-e erősebb roncsoltságú szilícium ellipszometriai vizsgálata, és az ionok által módosított réteg Adachi-féle modellparamétereinek meghatározása?

Az első tézispontban szereplő eredményeket új tudományos eredményeknek fogadom el.

2. Tézispont: A "stain etching" eljárással készült pórusos szilícium vizsgálata során a szerző kimutatta, hogy a minta belseje felé az üregkomponens térfogataránya csökken, és a nanokristályos komponens térfogataránya nő. Számomra az lenne logikus, hogy az alsó határfelületen a pórusok átmérőinek csökkenésével a szemcseméret növekedik. Ez egyben átmenetet is ad az egykristályos tömbi fázishoz. Ezért meglepetést okozott, amikor az értekezés 32. oldalának alján a nanokristályos szilícium komponens térfogatarányának monoton növekedéséhez a szemcseméret csökkenését kötötte.

3) Kérem pár mondatban fejtse ki, mi vezet a szemcseméret csökkenéshez a hordozó irányában.

Az elektrokémiai marással változó szemcseméretű pórusos szilícium rétegszerkezetek vizsgálata során a szerző sikeresen tanulmányozta a dielektromos függvények változásait a kritikus pontoknak megfelelő hullámhosszak környékén. A pórusos szilícium határfelületein egy-egy átmeneti réteget vezetett be, amit a 35. oldalon az utolsó bekezdésben azzal indokolt, hogy "A pórusos szilícium réteg határfelületei nanométeres skálán optikailag nem tökéletesek." Az összetettebb modellek alkalmazása valóban a mérési eredmények pontosabb illesztéséhez vezetett, ami jól megfigyelhető a 4.6. ábrán. A 4.4. táblázatban a hordozó-pórusos réteg átmeneti réteg-vastagságára 68,4 nm, a felületi érdességre 29,1 nm adódott. A 456 nm rétegvastagság mellett ezek az értékek szerintem már nem a nanométeres skálán nem-tökéletes rétegre utalnak, hanem sokkal inkább a rétegben megjelenő gradiensre.

4) Szét lehet-e választani ellipszometriai kiértékelési módszerekkel a rétegvastagság ingadozását, és a réteg anyagában fellépő gradiens megjelenését?

A második tézispontban szereplő eredmények lényegét a fenti kérdéseim nem érintik, ezért azokat új tudományos eredményeknek fogadom el. Különösen értékesnek tartom az Adachi parametrizálást és az MSE értékek minimumának algoritmizált megkeresését.

3. Tézispont: Az értekezés világosan bemutatja, hogy az ellipszométeres mérés érzékenysége jelentősen függ a minta anyagának abszorpciójától és a vizsgált réteghatár mélységétől. A csaknem 100 nm mélyre poliszilícium alá eltemetett vékony oxidrétegen mért ellipszométeres mérések valóban megmutatják a technika érzékenységből és a spektroszkópiai jellegéből adódó lehetőségeit. Látványos kiértékelési eredmény a negatív üregarány megszűnését biztosító határréteg bevezetése.

5) Az értekezés 52. oldalának 3. bekezdésében leírja, hogy "Az 5.9 ábra tanúsága szerint a határréteg relatív vastagsága a rétegvastagság csökkenésével növekszik. Ez ellentétes a szilícium oxidációja esetén nagyobb (20 nm fölötti) rétegvastagságokra tapasztalt vastagságfüggéssel [102, 107]." Mi ez a vastagságfüggés?

A szilícium karbid oxidációjára vonatkozó kísérletsorozat legnagyobb értéke a kiértékelés szemszögéből a következő. Általában a 10 nm-nél vékonyabb rétegek ellipszométeres méréseinek illesztésekor nagy paraméterbizonytalanság adódik. A szerző megmutatta, hogy azonos típusú rétegek kiértékelésének csatolásával már pontosabb

rétegszerkezet kisebb illesztési hibával meghatározható (itt pl. a felületi érdesség értékének meghatározása lehetővé vált).

A harmadik tézispontban szereplő eredményeket új tudományos eredményeknek fogadom el.

4. Tézispont: A szerző sikeresen vizsgálta spektroszkópai ellipszometria segítségével a vegyületfélvezetők közül a szilícium-karbid és a kadmium-tellurid ionimplantációval történő roncsolását, majd a hőkezelés hatását a kristályszerkezetre. A SiC esetében a célszerűen megválasztott 450 nm alatti illesztési hullámhossztartománynak két előnye is megmutatkozott, kiküszöbölődött az átlátszó hordozó hátoldaláról származó zavaró interferencia, illetve a kis behatolási mélység egyszerű kétréteges (hordozó és oxidréteg) modell felállítását tette lehetővé.

6) A 6.5 ábra szerint SiC implantációja 100 keV energiájú Xe^+ ionokkal ahhoz vezet, hogy a felület közelében relatív roncsoltság a növekvő mélységgel nő. A 150 keV Al^+ ionokkal implantált minták relatív roncsoltságának a mélységfüggése hasonló mélységprofil ad-e? A nem hőkezelt minták a behatolási mélységig homogénnek tekinthetők-e? Ha ezek valójában gradiens rétegek, milyen hibát okoz ez a kiértékelés során?

A BESSY II szinkrotronnál végzett mérések szép eredményeket adnak a dielektromos függvény ionimplantáció hatására történő "kisimulásáról". A dielektromos függvény második deriváltjának analiziséből jól egyező eredményeket kapott a szerző az RBS mérésekből kapott ionnyom méretekkkel és a roncsoltsági maximumokkal.

7) Ezeknél a méréseknél miért a 100 keV energiájú Xe^+ ionokat választották az implantációhoz, miért nem a korábban használt Al^+ ionokat?

A CdTe nehézionokkal történő implantációjánál a SiC-re is alkalmazott metodikát használta a szerző. A standard kritikus pont modell illesztésével meghatározta a kritikus pontok fotonenergiáinak és a kiszélesedési paramétereknek fluencia függését.

A negyedik tézispontban szereplő eredményeket új tudományos eredményeknek fogadom el.

5. Tézispont: A szerző a fémorganikus gőzfázisú leválasztással létrehozott $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ (BST) és a $Sr_xBi_yTa_2O_9$ (SBT) rétegek optikai tulajdonságait határozta meg. Felderítette a bárium és a bizmut szerepét a törésmutató megváltozásában.

7) Kis ellentmondást vélek felbukkanni abban, hogy az ellipszométeres méréseket a szilícium Brewster szögén 75° -on végezte a szerző, de a BST és az SBT rétegek és a szilícium közé egy "átlátszatlan" platina réteg is került. Nem lett volna indokolt inkább a platinára vonatkozó Brewster szögnek megfelelő beesési szöget használni?

A Szegedi Tudományegyetemen az úgynevezett inverz impulzuslézeres vékonyrétegépítéssel létrehozott szén-nitrid rétegek kialakulásának értelmezésében sokat segített a szerző az ellipszométeres mérések kiértékelésének az eredményeivel. Az inhomogén eloszlású plazma-háttérgáz kölcsönhatások eredményeképp a szén plazmaforrástól különböző távolságra változatos optikai tulajdonságú és belső szerkezetű rétegek hozhatók létre.

Az ötödik tézispontban szereplő eredményeket új tudományos eredményeknek fogadom el.

Összegzés:

Az értekezésben hiányoltam a dolgozat lezárásához tartozó összeggést és kitekintést. Ennek pótlására megkérném szerzőt olyan módon, hogy fejtse ki a következő kérdéssel, kérdéscsoporttal kapcsolatban is a véleményét, álláspontját.

8) Továbbra is marad-e az ellipszometria egy gombnyomásra végső eredményt meg nem adó módszer? Ez a kérdés lényegében a következőket takarja: Az értekezésben megadott mérés-beállítási, kiértékelési és értelmezési receptek összefoglalhatók-e egy nagyobb rendszerbe? Ez a nagyobb rendszer algoritmizálható-e abból a célból, hogy egy számítógépnek átadhassuk azt a kutatói intelligenciát amelyet az ellipszometria művelői, kutatói birtokolnak? Milyen mennyiségű alapinformációt kell egy ilyen jövőbeli számítógépnek megadni, hogy egy megadott (pl. 95%-os) valószínűséggel fizikailag korrekt eredményt adjon ki a nem ellipszométeres felhasználó számára? Szintén ehhez a kérdéshez kötődik az, hogy az elért eredmények alapján a doktori mű szerzője hogyan látja, milyen távlatokban fog az ellipszometria az elkövetkező 10-20 évben fejlődni?

A fentiek alapján Petrik Péter MTA doktori értekezésében megjelenített kutatómunkát nemzetközi szinten is kimagaslónak tartom, a mű összes tézisét új tudományos eredményként fogadom el. A doktori művet nyilvános vitára alkalmasnak tartom.

Szeged, 2015. november 1.

Dr. Tóth Zsolt
tudományos főmunkatárs
SZTE Fogorvostudományi Kar