

Prof. dr hab. Piotr Perlin
Instytut Wysokich Ciśnień PAN
ul. Sokołowska 29/37
01-142 Warszawa

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Pani magister inżynier Eweliny Blanki Możdżyńskiej, zatytułowanej **Struktura oraz właściwości luminescencyjne warstw epitaksjalnych azotku galu z borem (BGaN)** napisanej pod kierunkiem naukowym dr hab. inż. Elżbiety Jezierskiej i promotora pomocniczego dr. inż. Mariusza Rudzińskiego na Wydziale Inżynierii Materiałowej, Politechniki Warszawskiej.

WSTĘP

Rozprawa doktorska magister inżynier Eweliny Możdżyńskiej opisuje badania warstw trójskładnikowego stopu BGaN. Wzrastane w różnych temperaturach próbki (warstwy) BGaN, osadzone są na podłożu szafirowym z warstwą GaN (tak zwany template GaN). Doktorantka stosuje szereg metod charakteryzacyjnych w tym: SIMS, dyfrakcję rentgenowską, pomiary fotoluminescencji i fotoprądu oraz mikroskopię sił atomowych. Główną tezę pracy wydaje się być stwierdzenie, że istnieje możliwość rozróżnienia pomiędzy atomami boru wbudowywanym w położenia podstawieniowe w podsieci Ga – GaN, od tych atomów boru znajdujących się w międzywęźlach sieci. Rozprawa ma również ambicję wyznaczenia energii poziomów defektowych, oraz korelacji niektórych pasm widocznych w fotoluminescencji z defektami. Praca ma typowe zalety i wady badań eksperymentalnych nowych materiałów. Z jednej strony taka praca przynosi wiele ciekawych i nowych wyników, z drugiej strony niska jakość warstw i niedojrzałość technologii utrudnia budowanie wiarygodnych modeli fizycznych zjawisk w badanym systemie materiałowym. Wyniki tej pracy będą z pewnością istotnymi cegiełkami w budowaniu lepszego zrozumienia fizyki i własności roztworów stałych boru z azotkiem galu.

OMÓWIENIE PRACY

Rozprawa składa się z 2 części: literaturowej i eksperymentalnej i jest podzielona na 10 rozdziałów.

Rozdział pierwszy

Autorka zaczyna od historii rozwoju grupy materiałowej azotków III-V (AlInGaN) oraz przyrządów wykorzystujących te materiały. Po bardzo krótkim opisie pionierskich prac nad azotkiem galu i historii pierwszych przyrządów optoelektronicznych na ich bazie, autorka rozprawy omawia krótko wyzwania stojące przed technologią emiterów światła UV (UV-LED).

Rozdział drugi.

W rozdziale drugim autorka koncentruje się na materiałach azotkowych zawierających bor, zaczynając jednak od opisu krystalografii azotku galu, jako materiału referencyjnego. Autorka wymienia podstawowe stabilne fazy BN takie jak: h-BN (analog grafitu) i c-BN (analog diamentu). Skupia się jednak na azotku boru występującym w strukturze wurcytu (w-BN) jako materiału kompatybilnego z innymi azotkami III-V. Po opisie metod bezpośredniej syntezy w-BN autorka przechodzi do opisu perspektyw otrzymania związków BGaN, dla których obliczenia teoretyczne przewidują strukturę wurcytu, jako strukturę o najniższej energii.

Z punktu widzenia metod epitaksjalnych otrzymywania BGaN, zagadnienie można interpretować jako problem wbudowywania się boru do sieci krystalicznej azotku galu. Ze względu na różnicę w promieniach jonowych B i Ga, wbudowywanie większej ilości boru jest trudne i prowadzi do separacji faz, pojawienie się fazy h-BN. Autorka rozprawy omawia raportowane dotychczas w literaturze wyniki wskazujące na możliwość wbudowania nawet kilku procentów molowych B.

Następnie przechodzi do omówienia struktury pasmowej, a szczególnie wartości przerwy energetycznej BGaN, wskazując, że dla niedużych składów molowych B, przerwa związku BGaN raczej się zamyka niż rozszerza, w czym przypomina charakterystyki tak zwanych rozcieńczonych azotków (np.: GaAsN). Autorka na podstawie badań literaturowych stwierdza, że BGaN powinien być prosto-przerwowo w całym zakresie składów, co ma fundamentalne znaczenie dla użyteczności takiego materiału. Doktorantka opisuje pokrótce obecną wiedzę o własnościach optycznych BGaN, koncentrując się na pomiarach fotoluminescencji jako najbardziej popularnej metodzie pomiarowej. Wydaje się, że dla niskich koncentracji boru, widma luminescencji BGaN są analogiczne do azotku galu, z dokładnością do przesunięć energetycznych linii.

W końcowej części rozdziału drugiego, autorka opisuje wiedzę o defektach istniejących w BGaN, podając raczej listę możliwych defektów natywnych niż informację o ich występowaniu w tym materiale, co jest dość naturalne, biorąc pod uwagę pracochłonność determinacji natury defektów punktowych w półprzewodniku.

Rozdział 2 zamyka opisem potencjalnych aplikacji BGaN, koncentrując się na inżynierii naprężeń i przerwy energetycznej. Autorka rozprawy analizuje użycia warstw BGaN zarówno w przyrządach optoelektronicznych (LED) jak w tranzystorach, oraz w warstwach relaksujących naprężenia generowane przez użycie podłoży obcych.

Rozdział trzeci.

W rozdziale trzecim autorka rozprawy formułuje 2 cele rozprawy: pierwszy to stwierdzenie czy bor wbudowuje się do GaN zarówno podstawieniowo jak i międzywęzłowo, drugi to określenie natury pomarańczowo-czerwonej fotoluminescencji w BGaN.

Rozdział czwarty.

Rozdział 4 pracy rozpoczyna opis części eksperymentalnej. Omówiona jest w nim metoda wytwarzania warstw BGaN przy pomocy metody wzrostu epitaksjalnego ze związków metaloorganicznych (MOVPE). Autorka opisuje fizyko-chemię wzrostu epitaksjalnego na przykładzie azotku galu (GaN). Opisuje też budowę reaktora firmy Aixtron użytego w pracach badawczych.

Rozdział piąty.

W rozdziale piątym doktorantka opisuje wybrane metody charakteryzacji struktur takie jak: elektronowa mikroskopia skaningowa SEM, mikroskopia sił atomowych AFM, dyfrakcja rentgenowska XRD, spektrometria masowa jonów wtórnych SIMS i fotoluminescencja PL. Na koniec omówienia standardowych metod charakteryzacyjnych, doktorantka opisuje metodę niestacjonarnej spektroskopii fotoprądowej.

Rozdział szósty.

Rozdział szósty opisuje budowę próbek użytych w badaniach i podstawowe kalibracje wzrostu epitaksjalnego, głównie w aspekcie dotyczącym prędkości wzrostu warstw, w tym zależności prędkości wzrostu od temperatury procesu. Na podstawie badań doktorantka wskazuje na optymalną, jej zdaniem, temperaturę wzrostu.

Rozdział siódmy.

W rozdziale siódmym doktorantka omawia wyniki charakteryzacji strukturalnej warstw BGaN wzrastanych na templetach GaN/szafir. Autorka pokazuje warstwy wzrastane w różnych temperaturach. W sposób widoczny, morfologia warstw pogarsza się ze wzrostem temperatury, jak również zawartość boru, oszacowana z XRD maleje w wyższych temperaturach wzrostu.

Ważną częścią tego rozdziału jest próba analizy ilości boru podstawieniowego i międzywęzłowego dla różnych temperatur wzrostu. Ocena ta jest dokonana przy pomocy

porównania pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej i SIMS. Jest to istotny wynik tej rozprawy i chciałbym wrócić do tej sprawy w dalszej części recenzji.

Rozdział ósmy.

Rozdział ósmy tej rozprawy poświęcony jest badaniom optycznym warstw BGaN. Opisane są wyniki fotoluminescencji i fotoprzewodnictwa mierzone na zestawie warstw BGaN otrzymanych na drodze epitaksji w różnych temperaturach wzrostu. Widma PL i fotoprzewodnictwa BGaN porównywane są z referencyjną warstwą GaN. Różnice pomiędzy tymi widmami nie są bardzo znaczące.

Rozdział dziewiąty.

Rozdział dziewiąty pracy omawia badania przewodnictwa warstw BGaN, oraz identyfikacje poziomów defektowych w BGaN. Autorka proponuje też model wyjaśniający pojawianie się boru w pozycjach międzywęzłowych. Proponowana jest także metoda wyznaczenia energii aktywacji wbudowywania się boru. Na zakończenie autorka wyznacza energie poziomów defektowych w BGaN metodą spektroskopii fotoprądowej.

UWAGI OGÓLNE DO ROZPRAWY

W miarę jak klasyczne półprzewodniki azotkowe (AlInGaN) osiągają dojrzałość naukową i technologiczną, poszukiwane są inne, choć często pokrewne grupy materiałów o nowej, interesującej funkcjonalności. W ostatnich latach rośnie zainteresowanie hBN, ale eksplorowane są również obszary pośrednie pomiędzy BN i GaN. Sytuacja ta przypomina nieco okres sprzed dwudziestu kilku lat, gdy „gorąca” była tematyk rozcieńczonych azotków, a główną rolę odgrywały GaN-GaAs.

Autorka rozprawy stała przed typowym wyzwaniem badaczy zajmujących się nowymi materiałami, czyli niedojrzałością technologiczną, w tym wypadku dotyczącą wzrostu epitaksjalnego warstw BGaN. Warstwy BGaN mają niską jakość i morfologię oraz bardzo wysoką ilość defektów. Problemem, w przypadku charakteryzowania niskiej jakości materiałów jest odróżnienie cech przypadkowych, związanych z niedoskonałością wytwarzania i efektów fundamentalnych istotnych dla zrozumienia fizyki danego półprzewodnika.

Autorka tej rozprawy nie przeprowadza głębokiej optymalizacji wzrostu epitaksjalnego. Wybiera określone już wcześniej warunki (przepływy reagentów, stosunek III/V i koncentruje się na wpływie temperatury wzrostu na własności warstw BGaN. Jest to rozsądnym wybór, gdyż podobnie jak w przypadku wzrostu epitaksjalnego InGaN – temperatura wzrostu ma fundamentalne znaczenie dla wbudowywania się boru w sieć krystaliczną GaN.

Autorka używa dwóch metod do określenia ilości wbudowywanego się boru, spektroskopii masowej jonów wtórnych (SIMS) i dyfrakcji rentgenowskiej (XRD). Ważnym spostrzeżeniem w tej pracy jest to, że choć SIMS wskazuje na niezależność ilości

wbudowanego boru od temperatury wzrostu to pik dyfrakcji rentgenowskiej przesuwają się wraz z temperaturą wzrostu warstw B GaN. Jest to interpretowane jako zmienna ilość boru wbudowywanego w miejsca podstawieniowe podsięci galowej.

Analiza fotoluminescencji zestawu próbek pokazuje, że emisja optyczna B GaN jest dość analogiczna do czystego, binarnego GaN. Obserwowane są linie w okolicy przerwy energetycznej GaN i emisja defektowa podobna do zwykłej „żółtej” (YL) luminescencji GaN. Intensywność głębokiej emisji rośnie wraz z temperaturą wzrostu, wskazując na zwiększanie się ilości defektów punktowych. Widać tu korelację z pogarszaniem się morfologii warstw, widocznej w elektronowej mikroskopii skaningowej.

Kolejnym istotnym wnioskiem z badań jest wyznaczenie energii głębokich poziomów w B GaN metodą spektroskopii fotoprądowej. Doktorantka postuluje istnienie 6 różnych pułapek (nie jest jasne elektronowych czy dziurowych) o energiach aktywacji pomiędzy około 0.5 eV do 1.3 eV.

Proponuje również prosty model aktywacyjny, transferu boru podstawieniowego w międzywęzłowy, który może być ilościowo zgodny z wynikami eksperymentalnymi.

UWAGI SZCZEGÓŁOWE DO ROZPRAWY

W rozdziale tym podsumowuję swoje wątpliwości dotyczące opisanych w rozprawie badań i ich interpretacji.

1. Rozprawa nie określa czy relatywnie gruba warstwa B GaN (600 nm) jest zrelaksowana czy naprężona. Mapa sieci odwrotnej wyjaśniłaby tę sprawę.
2. Brakuje w niej określenia poziomu domieszek w B GaN. Być może zostały zmierzone w pomiarach SIMS, ale w tekście nie znajdują odnośnych danych. Myślę tu przede wszystkim o domieszce tlenu i węgla, typowych nieintencjonalnych domieszkach w GaN.
3. Hipoteza zakładająca, że proces dystrybucji boru pomiędzy położeniami podstawieniowymi w podsięci galowej i położeniami międzywęzłowymi oparty jest na przypuszczeniu, że tylko domieszki podstawieniowe zmieniają stałą sieci związku. Jest to założenie, które wymaga silnego wsparcia we wcześniejszych badaniach i skrupulatnej dyskusji. W rozprawie brak cytowania prac, które mogłyby to potwierdzać. Intuicja kolegów zajmujących się dyfrakcją rentgenowską podpowiada, że defekty podstawieniowe powinny, w przypadku B GaN, zmniejszać stałą sieci, a defekty międzywęzłowe powinny rozpychać sieć krystaliczną.
4. Rysunek 22 pokazuje ten sam poziom sygnału SIMS detekcji boru dla wszystkich 4 badanych warstw. Czy autorka rozprawy uważa, że poziom dokładności tego pomiaru jest wystarczająco dobry, biorąc pod uwagę, że każdy pomiar ma swój margines

błędu? Moje własne doświadczenie podpowiada mi, że skład niestechiometrycznych związków potrójnych jest w większości sytuacji czuły na temperaturę wzrostu.

5. Pomiar krawędzi absorpcji BGaN powinien być dużo lepiej opisany. Problemem jest to, że światło przechodząc przez próbkę musi przejść przez szafir, azotek galu i BGaN. Oznacza to, że krawędź absorpcji BGaN widoczna będzie na tle krawędzi absorpcji GaN. Nie możemy więc zobaczyć przesunięcia krawędzi absorpcji, bo ta jest określona przez cechy grubszej warstwy GaN. Przez co widzimy tylko rozmycie krawędzi absorpcji w niskich energiach, co świadczy o pogorszeniu jakości materiału (stany w przerwie energetycznej).
6. Rysunek 25 jest mocno problematyczny. Widma pokazane są tam w bardzo szerokim zakresie spektralnym. Jeśli popatrzymy na referencyjne widmo PL azotku galu, widać, że pik widziany ok. 1.7 eV, jest po prostu emisją krawędziową GaN (3.4 eV) widzianą w drugim rzędzie siatki dyfrakcyjnej. Wydaje się, że osoba, która wykonywała pomiar nie użyła filtra dolnoprzepustowego do zmierzenia części widma o niskiej energii. Jeśli tak było, to w konsekwencji wszystkie widma są nieprawidłowo zmierzone. Co prawda dla pomiarów BGaN nie widać piku 3.4 eV w drugim rzędzie siatki, ale całość budzi dużą nieufność.
7. Dyskutując pochodzenie żółtej luminescencji w GaN, autorka nie wspomina że obecnie znaczna część naukowców wiąże ten rodzaj emisji z domieszką węglową.
8. Rysunek 27 pokazuje dopasowanie do szerokiego pasma emisji trzech funkcji Gaussa, sugerując istnienie trzech mechanizmów defektowej rekombinacji promienistej. Moim zdaniem dopasowanie przedstawione na rysunku 27 jest całkowicie arbitralne (gładkie szerokie funkcje). Jestem przekonany, że dopasowanie 4 Gaussów byłoby jeszcze lepsze, tylko związek takiego dopasowania z realnością fizyczną może być luźny.
9. Autorka twierdzi, że kontakty aluminiowe naparowane na BGaN, mają liniowe charakterystyki I-V. Na ogół im większa oporność materiału tym mniej liniowe kontakty.
10. Brakuje tu pomiarów efektu Halla i bezpośredniego pomiaru ruchliwości i koncentracji nośników.
11. Brak też pomiarów znaku ładunku nośników. Jeśli nie Hall to może gorąca sonda?
12. Nie ma rysunków pokazujących zależność wielkości prądu ciemnego od temperatury.
13. Nie jest jasne w jaki sposób wyznaczono parametr $\mu\tau$ - Rysunek 30?

14. Brakuje diagramu przejść elektronowych dla metody HRPITS.

15. Wynik pokazujący większą ilość poziomów defektowych w GaN niż w BGaN jest zaskakujący. Brak (przynajmniej dla GaN) porównania z literaturą.

Wydaje się, że głównym efektem domieszkowania borem jest wzrost gęstości poziomów defektowych, podobnych do tych które odpowiadają za żółtą luminescencję w GaN i rozmycie krawędzi absorpcji tego materiału. Hipoteza, o niezależności całkowitej koncentracji boru od temperatury wzrostu, wymaga moim zdaniem potwierdzenia. Kwestia podziału boru na atomy w miejscach podstawieniowych i międzywęzłowych wymaga dalszych badań.

PODSUMOWANIE

Rozprawa stanowi w mojej opinii interesujący raport z rozwoju nowego materiału BGaN. Badany materiał ma jeszcze niską jakość strukturalną, co utrudnia wyciąganie daleko idących wniosków o mechanizmach fizycznych determinujących własności optyczne i elektronowe materiału. Mimo to uważam, że jest dobrym przygotowaniem do pracy w obszarze fizyki i inżynierii materiałowej, choć istnieje oczywiście ryzyko, że nie wszystkie wnioski z tej rozprawy wytrzymają próbę czasu.

Doktorantka ma dobry dorobek badawczy, na który składają się 2 publikacje dotyczące obszaru jej doktoratu i 7 innych publikacji wieloautorskich. Prowadziła projekty „Grant na grant” i wewnętrzny projekt IMiF. Ma również znaczący dorobek prezentacji konferencyjnych.

Podsumowując, uważam, że przedstawiona tu rozprawa spełnia wymagania, stawiane pracom doktorskim (zgodnie z ustawą o stopniach naukowych i tytule naukowym) i wnioskuję o dopuszczenie pani mgr inż. Eweliny Blanki Mózdzynskiej do publicznej obrony rozprawy doktorskiej.

Warszawa, dnia 7 października 2023



.....