

Prof. dr hab. Detlef Hommel
Polski Ośrodek Rozwoju Technologii
PORT
Sieć Badawcza Łukasiewicz
ul. Stabłowicka 147
54-066 Wrocław

Recenzja rozprawy doktorskiej

mgr. inż. Artura Lachowskiego

Transmission electron microscopy studies of thermal degradation of InGaN/GaN quantum wells

Pan mgr inż. Artur Lachowski realizował swoją pracę doktorską w Wydziale Inżynierii Materiałowej w Politechnice Warszawskiej pod kierownictwem Pani dr hab. inż. Elżbiety Jezierskiej, prof. uczelni. Tematycznie zajmował się degradacją studni kwantowych InGaN/GaN metodą transmisyjnej mikroskopii elektronowej w bliskiej współpracy z Instytutem Wysokich Ciśnień (IWC) PAN w Warszawie pod opieką Pani dr hab. inż. Julity Smalc-Koziorowskiej będącej promotorem pomocniczym. Badane próbki były hodowane w IWC. Tematyką degradacji takich studni kwantowych, będących częścią optycznie aktywnej w takich emiterach optoelektronicznych zajmują się wiele grup badawczych na świecie od lat. Mimo tego tematyka jest jak najbardziej aktualna, bo detale tych procesów w sposób silnie zależą od konkretnej struktury epitaksjalnej, od detali wzrostu, domieszkowania, stanu naprężeń itd. Szczególnie dla dużych zawartości indu w studniach kwantowych, co potrzebne jest dla emisji światła zielonego, ich profil koncentracji i równomierność rozłożenia jest krytycznie dla stabilności i czasu życia diody/lasera.

Pan Lachowski bardzo fajnie rozpoczyna w pierwszym rozdziale o własnościach azotków grupy-III i ich emiterach historyczną reminiscencją profesora S. Nakamury o sytuacji na końcu lat 80'ych, gdzie wydawało się, że ZnSe jest stanowczo lepszym materiałem do emiterów niebiesko-zielonych niż GaN – a mimo tego opłacało się kontynuować badania nad rozwojem azotków galu. W tym wstępnym rozdziale w sposób zwięzły wprowadza najważniejsze własności tych materiałów oraz podstawy emiterów na ich bazie. Próbkę badaną były hodowane metodą MOVPE a możliwe podłoża krótko wymienione w rozdziale drugim. W tym miejscu spodziewałem się wyjaśnienie, które z nich są później tematem tej rozprawy doktorskiej.

Trzeci rozdział zawiera dokładny opis metod badawczych, a tu w szczególności podstawy działania mikroskopów elektronowych, oddziaływania wiązki elektronowej z próbkami oraz preparatyka struktur badanych. Następnie podstawy QSTEM są bardzo dobrze wyjaśnione. Metoda ta bazująca na HAADF pozwala na identyfikację poszczególnych rodzajów atomów w heterostrukturach, ich rozkładu oraz na określenie m. i. jakości międzywierzchni (interfaców). Podrozdział 3.2. bardzo

pomaga w dalszym rozumieniu późniejszych wyników doświadczalnych. Kompletowane jest ten rozdział wprowadzeniem do dyfrakcji rentgenowskiej oraz przedstawieniem układów pomiarowych do fluorescencji i fotoluminescencji.

Z rozdziałem czwartym zaczyna się merytoryczna część rozprawy doktorskiej. Omówione są zagadnienia stabilności termicznej studni kwantowych InGaN, przy czym głównie omawiana jest bardzo dokładnie zarówno stan wiedzy publikowanej, podejścia do interpretacji obserwowanych zjawisk jak i najnowsze aspekty zrozumienia procesów tej degradacji. Uważam, że rozdział ten jest bardzo udany i instruktywny i pomaga w czytaniu części doświadczalnej. Najpierw omawiane są typowe 'voids' oraz wytrącenia bogate w ind. Rozmiary są od kilka nanometrów do 100 nm. Otoczone są one obszarem o mniejszej koncentracji In, co wskazuje na efekty dyfuzji do tych wytrąceń. Defekty te na skali makroskopowej wpływają na własności emiterów. Pan Lachowski tu słusznie wróci uwagę na wpływ różnych temperatur wzrostu dla warstw n-GaN, studni kwantowych oraz końcowych warstw p-GaN. Ma to ogromne znaczenie dla trójskładnikowych cienkich warstw InGaN, które muszą być hodowane w znacznie niższych temperaturach aby otrzymać odpowiednio dużą koncentrację indu. Różnice te są blisko 250°C, co spowoduje już pewną degenerację. W literaturze podane są różne tłumaczenia tej degradacji. Do tego należą utworzenie clusterów In w studni. Wyższa temperatura podczas wzrostu p-GaN spowoduje dyfuzję In dłużej dyslokacji i międzywierzchni (interfaces) a w konsekwencji też powstanie 'voids'. Inna hipoteza to powstanie regionów bogatych w In Ga podczas wysokotemperaturowego wygrzewania. W obu modelach atomy/molekuły azotu mogą dyfundować z próbki. Bogate w In powierzchnie studni mogą być spowodowane dyslokacjami. Te ostatnie mogą być przyczyną powstania wspomnianych już 'voids'. Jednak pan mgr. inż. Lachowski zwrócił uwagę na to, że wszystkie te hipotezy są do końca potwierdzone jako będąc przyczyną degradacji. Wszystko wskazuje więc na to, że muszą być jeszcze inne przyczyny degradacji. Czy luki punktowe mogą być częścią mechanizmu degradacji? W następnych podrozdziałach pan Lachowski dyskutuje takie defekty punktowe. Wnioskuje, że zarówno luki V_N jak i V_{Ga} mogą mieć tendencję do dyfundowania w studnie kwantowe InGaN. Takie wzbogacenie się luk może w konsekwencji doprowadzać do powstania 'pustych' przestrzeni w studniach. Uważam, że cały ten rozdział jest doskonale napisane i omawiane.

Następnie pan mgr. inż. Artur Lachowski sformułuje swoje cele badawcze aby polepszyć termiczną stabilność studni kwantowych InGaN/GaN:

- Badanie i polepszony opis zmian strukturalnych w studniach wielu-kwantowych (MQW) do tworzenia się finałowych defektów.
- Tworzenie lepszego modelu powiązującego zarówno dane doświadczalne jak i modele teoretyczne o defektach punktowych.
- Zmiany w domieszkowaniu aby badać korelacje między defektami punktowymi a degradacją termiczną.
- Proponowanie nowego mechanizmu dla termicznej stabilizacji studni InGaN

W szóstym rozdziale pan Lachowski omawia nowy model degradacji studni kwantowych. Bazuje to na badaniach STEM i QSTEM. Okrągłe defekty w studniach kwantowych o rozmiarach kilku nanometrów są obserwowane najczęściej w pierwszej, dolnej studni. Defekty te biorą udział degradacji takich struktur a w szczególności podczas wygrzewania w wyższych temperaturach. Zjawisko to jest badane dla kilka studni kwantowych oddzielonych między sobą cienką barierę GaN, będące albo niedomieszkowane, domieszkowane na typ p lub na typ n. Badania te są prowadzone bardzo systematyczne i szczegółowo opisane. Jedyne pytanie, które się tu nasuwa jest związane z ilością takich próbek. Mianowicie nie bardzo wiadomo, czy z każdego rodzaju badano / hodowano tylko jedną próbkę. A to ma duży wpływ na wagę otrzymanych wyników i wniosków wyciągniętych w tej rozprawie doktorskiej. Z badań na studniach z niedomieszkowanymi barierami wnioskuje pan Lachowski, że luki galowe V_{Ga} są punktem wyjścia do tworzenia się większych 'voids' (luk?) na dolnych międzywarstwach studni. W dalszej części te pierwotne luki galowe nazywane są 'initial voids' a te z nich wynikające 'final voids'. W następnym podrozdziale rozważone są długości dyfuzji V_{Ga} w temperaturach zachodzących podczas wzrostu metodą MOVPE. Oszacowano, że drogi dyfuzji mogą dochodzić do 3 μm . Na tej podstawie pan Lachowski rozwija model degradacji studni kwantowych InGaN inicjowane przez te luki galowe. Tu należałoby jednak według mnie też brać pod uwagę, lub przynajmniej krótko dyskutować, spinodalną dekompozycję takich studni występujących dla większych składów indu i zależących od stanu naprężeń [Phys. Rev. B 83 115316 (2011) C. Tessarek ... D.H.]. Niemniej, rozważania w tej pracy doktorskiej są logiczne i bardzo dobrze udokumentowane. Bez wejścia w detale proponowany i przynajmniej częściowo nowy model degradacji studni InGaN przedstawiono w rozdziale 6 stanowi ważnym i istotnym wynikiem badań przeprowadzonych przez pana Lachowskiego.

W następnym rozdziale ten model degradacji jest dalej rozwiany badając warstwy i bariery domieszkowane w strukturach symetrycznych i asymetrycznych. Eksperymenty są bardzo dobrze wymyślane i przeprowadzone. Jednym z wniosków jest, że najważniejszą rolę nie odgrywają pola elektryczne lecz ilość luk w warstwie poniżej studni kwantowych. Autor wnioskuje, że wysokie domieszkowanie magnezem typu p w GaN poniżej studni kwantowych może prowadzić do lepszej termicznej stabilizacji. Niestety, nie jest to praktycznym / zastosowalnym rozwiązaniem dla diod świecących LED. Odnośnie domieszkowanych barier GaN między studniami wyniki fotoluminescencji sugerują, że domieszkowane na typ p mogłoby mieć pozytywny efekt na wydajność LED'ów, ale wymagałoby to trudno do realizowania profil domieszki Mg. W podrozdziale 7.2.4. pan Lachowski rozważa wpływ pierwotnie istniejących 'voids' przy domieszkowanych barierach. Nie jest dla mnie oczywiste, dlaczego lekko domieszkowana manganem struktura (tabela 7.1.) zawiera większą ilość 'initial voids' tzn. luk galowych tuż po wzroście epitaksjalnym. Tu wróć do wcześniejszego pytania o ilości badanych próbek tzn. czy ta jedna próbka została powtórnie hodowana aby wynik ten sprawdzić?

Na końcu wnioskowano, że formacja 'initial voids' zależy zarówno od ilości luk galowych jak i azotowych. Te ostatnie są potrzebne aby powstały clusterzy a więc te 'final voids'. W 7.3. mechanizmy termicznej stabilizacji studni przy domieszkowanych barierach są podsumowane. Wnioski wynikające z przeprowadzonych badań są logiczne. Jednak należy tu wrócić uwagę na to, że oczywiście też inne parametry wzrostu epitaksjalnego mogą mieć znaczący wpływ na stabilizację układów studni kwantowych InGaN jak n.p. gradient składu indu w poszczególnych studniach a co za tym idzie zmiana stanu naprężeń. Inne ważne czynniki to rodzaj gazu nośnego w procesie MOVPE (wodór czy azot, czy na zmiany jedno lub drugie), wybrane różnice temperatur podczas osadzenie poszczególnych warstw GaN i InGaN itd. I zmniejsza to wartość otrzymanych wyników i proponowanego modelu, ale pokazuje, że parametrów jest o wiele więcej.

Rozprawa doktorska jest logicznie ułożona, dobrze strukturyzowana i zawiera wiele ciekawych i nowych wyników. Eksperymenty są przeprowadzone bardzo rzetelnie i dokładnie udokumentowane. Panu Lachowskiemu udało się powiązać własne wyniki doświadczalne z istniejącymi modelami o defektach punktowych aby wyciągnąć wiarogodne wnioski i proponować, przynajmniej częściowo, nowy model degradacji termicznej InGaN MQW. Spis literatury wydaje się obszerny i świadczy o bardzo dobrym rozeznaniu pana mgr. Artura Lachowskiego w tematyce.

Bezpośrednie wyniki zostały opublikowane w 5 publikacjach o dobrych Impact Factors (10,4 - 4,4 z średnią wartością 6,0), a Pan mgr inż. Artur Lachowski jest pierwszym autorem dwóch z nich. Wyniki zostały przez pana Artura Lachowicza też prezentowane na trzech konferencjach międzynarodowych Do tego dochodzą 14 publikacji nieco innych tematyk w których jest co-autorem, tzn. dostarczył odpowiednie dane doświadczalne. Świadczy to o szerokiej kooperacji pana Lachowicza z innymi naukowcami.

Rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Artura Lachowskiego pt. „*Transmission electron microscopy studies of thermal degradation of InGaN/GaN quantum wells*” spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim zarówno wymagania formalne, jak i merytoryczne. Wnoszę zatem o dopuszczenie Pana mgr. inż. Artura Lachowskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



prof. dr hab. Detlef Hommel

Lider Grupy Badawczej EpiMat
Polski Ośrodek Rozwoju Technologii PORT
Sieć Badawcza Łukasiewicz Network

Wrocław, 20. 12. 2023