

Uniwersytet Warszawski

Wydział Fizyki



**Epitaksjalny azotek boru - platforma dla detektorów
i emiterów światła głębokiego ultrafioletu**

Jakub Rogoża

Promotor pomocniczy: dr hab. Johannes Binder

Promotor: prof. dr hab. Andrzej Wysmolek

Wydział Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego

Warszawa 2025

Podziękowania

Przygotowanie niniejszej pracy doktorskiej nie byłoby możliwe bez wsparcia, wiedzy i zaangażowania wielu osób, które w różny sposób przyczyniły się do jej powstania. W tym miejscu pragnę wyrazić ogromną wdzięczność wszystkim, którzy wspierali mnie w trakcie realizacji tego przedsięwzięcia.

Przede wszystkim chciałbym podziękować mojemu promotorowi, prof. dr. hab. Andrzejowi Wysmołkowi, za inspirujące prowadzenie, wsparcie merytoryczne oraz niegasnący entuzjizm. Twoja otwartość na nowe pomysły, głębokie zrozumienie fizyki oraz motywacja do poszukiwania innowacyjnych rozwiązań sprawiły, że badania stały się fascynującą przygodą naukową. Dziękuję za możliwość rozwijania się w tematyce, która stała się dla mnie nie tylko wyzwaniem, ale i pasją.

Serdeczne podziękowania kieruję również do mojego promotora pomocniczego, dr. hab. Johannes Bindera, za cenne wskazówki, dyskusje naukowe i wsparcie. Twoja wiedza i zaangażowanie miały ogromny wpływ na jakość mojej pracy.

Serdecznie dziękuję mgr Katarzynie Ludwiczak, mgr. Piotrowi Tatarczakowi oraz mgr. Jakubowi Iwańskiemu za wspólnie spędzony czas, cenne rozmowy i wsparcie. Wasza pomoc i towarzystwo były dla mnie nieocenione.

Dziękuję prof. dr. hab. Krzysztofowi Koronie za wszelkie badania oraz wsparcie merytoryczne. Wyrazy wdzięczności kieruję również do prof. dr. hab. Romana Stępniewskiego za ogrom przekazanej wiedzy i nieocenioną pomoc naukową.

Chciałbym serdecznie podziękować wszystkim, którzy przyczynili się do realizacji badań opisanych w niniejszej rozprawie doktorskiej. Szczególne podziękowania kieruję do dr Aleksandry Krystyny Dąbrowskiej za nieocenioną pomoc w przygotowaniu badanych próbek oraz wsparcie podczas badań. Dziękuję również dr. Mateuszowi Tokarczykowi za przeprowadzenie badań XRD, SEM i XPS oraz za nieocenioną pomoc i wsparcie. Serdecznie dziękuję mgr Rafałowi Bożkowi i dr. Janowi Pawłowskiemu za badania AFM, a dr. Jakubowi Kierdaszukowi za pomoc w procesach eksfoliacji.

Podziękowania składam także mgr Bartoszowi Furtakowi za wspólną realizację pomiarów optycznych i transportowych oraz Dawidowi Tutce za wsparcie w pomiarach transportowych.

Chciałbym również wyrazić moją wdzięczność wszystkim członkom grupy badawczej Layered Material Laboratory oraz całemu zespołowi Zakładu Fizyki Ciała Stałego za stworzenie inspirującego środowiska pracy badawczej. Dziękuję także wszystkim współpracownikom spoza Uniwersytetu Warszawskiego za dzielenie się swoją wiedzą i doświadczeniem.

Na koniec pragnę złożyć szczególne podziękowania mojej rodzinie i bliskim. Mojej mamie, Annie, oraz siostrze, Katarzynie, dziękuję za nieustanne wsparcie, miłość i motywację, które były dla mnie bezcenną siłą w najtrudniejszych momentach.

Z całego serca dziękuję również mojej dziewczynie, Annie. Twoja cierpliwość i wyrozumiałość w chwilach zwątpienia i kryzysów były dla mnie nieocenionym wsparciem. Jesteś niezastąpioną towarzyszką, dzięki której łatwiej było mi odnaleźć równowagę.

Sam proces pisania pracy byłby znacznie trudniejszy bez nieustannej obecności moich wspaniałych zwierząt – Bora, Dziury i Balbiny. To właśnie one pomagały mi przetrwać chwile zwątpienia i odzyskać spokój.

Praca ta była częściowo finansowana ze środków Narodowego Centrum Nauki, granty OPUS17 2019/33/B/ST5/02766, SONATA16 2020/39/D/ST7/02811 oraz PRELUDIUM20 2021/41/N/ST7/04326

Spis treści

Streszczenie.....	7
Abstract	10
Cel i motywacja	13
Wykaz skrótów stosowanych w pracy	15
1 Wprowadzenie	16
1.1 Głęboki ultrafiolet oraz jego zastosowania.....	16
1.2 Optoelektronika w głębokim ultrafiolecie	18
1.2.1 Emitery	18
1.2.2 Detektory	21
1.3 Wprowadzenie do fotolitografii w aplikacjach półprzewodnikowych	24
2 Azotek boru – szerokoprzerwowy półprzewodnik dla optoelektroniki w głębokim ultrafiolecie	27
2.1 Odmiany polimorficzne azotku boru	27
2.2 Metody wzrostu azotku boru o hybrydyzacji sp^2	29
2.2.1 Metody objętościowe	29
2.2.2 Metody epitaksjalne	30
2.3 Właściwości optyczne hBN.....	32
2.3.1 Przejścia optyczne związane z fononami	32
2.3.2 Nieelastyczne oddziaływanie światła z hBN.....	33
2.3.3 Przejścia optyczne w azotku boru	35
2.3.4 Przejścia optyczne na defektach.....	37
2.3.5 Napężenia materiału.....	41
2.3.6 Defekty warstwach BN hodowanych w MOVPE	42
2.4 Własności elektryczne i metody domieszkowania w hBN	44
2.5 Struktura elektronowa hBN	44
2.5.1 Przewodnictwo dziurowe (typ p)	44
2.5.2 Przewodnictwo elektronowe (typ n).....	47
2.5.3 Inne metody zwiększania przewodnictwa elektrycznego materiału.....	48
2.6 Od BN do BCN – rola węgla w azotku boru	51
2.6.1 Punktowe defekty węglowe w hBN	52
2.6.2 Właściwości optyczne warstw BCN	55
2.6.3 Własności elektryczne warstw BCN	57
2.7 Kontakty metaliczne do hBN.....	58
2.8 Struktury detektorowe z azotkiem boru.....	60
2.9 Zastosowanie azotku boru jako emitera.....	63

3	Aparatura badawcza i metody pomiarowe	66
3.1	System do epitaksji ze związków metaloorganicznych – AIXTRON 3x2” CCS	66
3.1.1	Nitrydyzacja podłoża szafirowego	68
3.1.2	Podłoża szafirowe wykorzystywane do wzrostu	68
3.1.3	Gazy oraz reakcje towarzyszące wzrostom	69
3.1.4	Metoda wzrostu ciągłego	70
3.1.5	Metoda wzrostu pulsacyjnego	70
3.1.6	Wzrost dwuetapowy	71
3.1.7	Zmarszczki powstałe po schłodzeniu próbek	71
3.2	Metody litograficzne strukturyzacji próbek	72
3.3	Napylanie warstw	74
3.4	Trawienie plazmowe	76
3.5	Metody pomiarowe	77
3.5.1	Pomiary optyczne:	77
3.5.2	Mikroskopia optyczna	77
3.5.3	Spektroskopia ramanowska	78
3.5.4	Spektroskopia w podczerwieni	78
3.5.5	Układ do pomiarów fotoprzewodnictwa	80
3.5.6	Spektroskopia fotoelektronów wzbudzonych promieniowaniem rentgenowskim	81
3.5.7	Dyfrakcja Rentgenowska	83
3.5.8	Skaningowy Mikroskop Elektronowy	84
3.5.9	Mikroskopia Sił Atomowych	86
3.5.10	Stacja do pomiarów urządzeń mikroelektronicznych	88
3.6	Struktury CTLM do pomiarów własności kontaktów elektrycznych	89
4	Wyniki eksperymentalne i analiza uzyskanych rezultatów	91
4.1	Delaminacja jako metoda przygotowania próbek do litografii	91
4.2	Domieszkowanie BN	96
4.3	Poszukiwania materiałów do niskooporowych, omowych kontaktów do azotku boru 111	
4.3.1	Kontakty metaliczne	112
4.3.2	Kontakty węglowe do BN	116
4.3.3	Własności optyczne oraz elektryczne BN o wysokiej zawartości węgla	126
4.4	Detektor optyczny wykorzystujący epitaksjalny azotek boru	131
4.5	Membrany jako struktury fotoniczne do przyszłych detektorów i emiterów	134
4.5.1	Wytwarzanie membran z epitaksjalnego BN	134
4.5.2	Własności optyczne membran	138

4.5.3	Zastosowanie struktur z epitaksjalnego BN jako wzmacniacza sygnałów optycznych innych materiałów	142
5	Podsumowanie	145
6	Dorobek naukowy autora	150
6.1	Publikacje naukowe	150
6.2	Projekty badawcze	150
6.3	Wystąpienia konferencyjne	151
6.3.1	Wystąpienia ustne	151
6.3.2	Plakaty	151
6.4	Staże i wyjazdy	152
6.5	Działalność popularyzatorska	152
6.6	Pozostałe osiągnięcia	152
7	Bibliografia	154

Streszczenie

Heksagonalny azotek boru (ang. hexagonal Boron Nitride, hBN) to materiał o wyjątkowych właściwościach optycznych i elektrycznych, charakteryzujący się szeroką przerwą energetyczną wynoszącą około 6 eV. Dzięki temu hBN jest doskonałym izolatorem elektrycznym i ma potencjał do zastosowań w optoelektronice głębokiego ultrafioletu (ang. Deep Ultraviolet, DUV). Jego wysoka efektywność emisji światła w zakresie DUV otwiera szerokie możliwości technologiczne w dziedzinach takich jak oczyszczanie wody, sterylizacja, a także w zastosowaniach medycznych i przemysłowych.

Głównym celem niniejszej rozprawy było rozwinięcie technologicznych fundamentów dla efektywnego wykorzystania hBN w optoelektronice, szczególnie w kontekście detektorów i emiterów promieniowania DUV. Na tym tle ważne są nie tylko właściwości samego materiału, ale także zagadnienia dotyczące jego strukturyzacji i kontaktów elektrycznych o niskim oporze.

Szczególnym wyzwaniem w zakresie strukturyzacji warstw BN jest jego degradacja podczas mokrych procesów litograficznych (nieintencjonalna delaminacja, tworzenie fałd, rozrywanie warstw). W ramach rozprawy zaproponowano innowacyjną metodę przeciwdziałającą tym problemom, polegającą na celowej delaminacji i odłożeniu warstw BN na macierzyste podłoże szafirowe. Taka procedura zapobiega degradacji warstw, umożliwiając uzyskanie litograficznie zdefiniowanych struktur BN pozwalających na pomiary elektryczne oraz zbudowanie struktur detektorowych na obszar DUV.

Przeprowadzone badania ujawniają interesujący mechanizm domieszkowania epitaksjalnego BN, który opiera się na złożonym procesie uwalniania wodoru z kompleksów defektowych z lukami borowymi oraz zajmowania tych pozycji przez atomy krzemu. W warstwach epitaksjalnego BN podczas wzrostu tworzą się kompleksy defektowe V_{BN} , zawierające wodór. W ramach niniejszej rozprawy udało się pokazać, że wygrzewanie próbek epitaksjalnego BN prowadzi do uwolnienia wodoru z tych kompleksów oraz jednocześnie powoduje degradację termiczną warstwy ochronnej susceptora wykonanej z węgla krzemu (SiC). W wyniku tego procesu atomy krzemu mogą zająć niezapełnione luki, tworząc defekty Si_{BN} . Obecność defektów Si_{BN} została potwierdzona różnymi metodami. Badania zależności przewodnictwa elektrycznego od temperatury wykazały obecność płytkich stanów akceptorowych o energii aktywacji wynoszącej około 130 meV. Wyniki te zostały zweryfikowane za pomocą symulacji defektów Si_{BN} z wykorzystaniem Teorii Funkcjonału Gęstości (DFT). Dodatkowe potwierdzenie uzyskano w badaniach spektroskopowych, takich jak spektroskopia dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDX) oraz spektroskopia fotoelektronów rentgenowskich (XPS). Spójność zaproponowanego modelu potwierdzają obserwacje w próbkach, w których najpierw aktywowano przewodnictwo elektryczne, a następnie poddano je wygrzewaniu w atmosferze wodoru. Procedura ta prowadziła do ponownej pasywacji centrów akceptorowych i przywrócenia próbki do stanu izolującego. Przedstawiona procedura aktywacji przewodnictwa elektrycznego stanowi jeden z najbardziej znaczących rezultatów tej części pracy. Dzięki niej możliwe

jest uzyskanie wyjątkowo niskiej rezystywności próbek epitaksjalnego BN, wynoszącej $2,8 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$ w temperaturze pokojowej. Jest to wartość czterokrotnie mniejsza od najlepszych wyników opisanych w literaturze dotyczącej epitaksjalnego BN domieszkowanego magnezem. Osiągnięcie tak niskiej rezystywności w próbkach niedomieszkowanych intencjonalnie stanowi istotny postęp w badaniach nad epitaksjalnym azotkiem boru.

Kolejnym istotnym elementem prowadzonych badań było opracowanie niskooporowych kontaktów elektrycznych do azotku boru. Jest to istotne zarówno dla konstrukcji detektorów, jak i efektywnych emiterów światła w obszarze DUV. W celu przeprowadzenia systematycznych badań nad właściwościami kontaktów elektrycznych do epitaksjalnego BN, wykonanych z różnych materiałów, wytworzono szereg struktur pomiarowych o geometrii kołowej (CTLN). Struktury te wytwarzano zarówno z metali, jak również z warstw węglowych. Uzyskanie mieszanego materiału BCN, poprzez utworzenie struktury węglowej, a potem jej wygrzanie, było motywowane możliwością uzyskania gradientowej warstwy BCN, w której zmieniająca się koncentracja węgla powoduje modulację przerwy energetycznej – od szerokiej przerwy właściwej dla BN do węższej przerwy energetycznej BCN. Metaliczne struktury kontaktowe wykazały szereg interesujących efektów, z których najbardziej intrygującym było tworzenie się pęcherzy pod strukturami wykonanymi z cienkich warstw platyny. Zjawisko to powiązano z generacją wodoru w warstwach epitaksjalnego BN. Dodatkowo udało się zarejestrować omową charakterystykę prądowo-napięciową dla kontaktów wykonanych z In/Al. Pomimo relatywnie wysokiego oporu warstwy kontaktowej, wynik ten jest istotny w kontekście dalszych prac nad niskooporowymi, omowymi kontaktami metalicznymi do BN. Badano również struktury kontaktowe wykonane z warstw węglowych napylanych na warstwę BN. W tych badaniach odnotowano znacznie niższe wartości oporności kontaktów w porównaniu do warstw metalicznych. Co więcej, pomimo wyzwań związanych z naprężeniami powstającymi w warstwach węgiel/BN, dla jednej z próbek udało się zaobserwować liniową charakterystykę prądowo-napięciową.

Kolejnym podejściem w badaniach kontaktów elektrycznych do BN był wzrost warstw BCN bezpośrednio w reaktorze. Proces ten umożliwia wytwarzanie struktur kontaktowych *in situ*, w trakcie wzrostu warstw BN, bez intencjonalnego domieszkowania węglem. Wyniki badań optycznych wykazały skuteczność modulacji przerwy energetycznej poprzez sterowanie koncentracją węgla w próbkach. Dodatkowo dla jednej z próbek o dużej zawartości węgla odnotowano relatywnie niski opór warstwy, wynoszący $R_{sh} = 1000 \pm 22 \text{ }\Omega/\square$. Przeprowadzone badania otwierają nowe możliwości zastosowania hodowanych epitaksjalnie warstw BCN jako niskooporowych, omowych kontaktów elektrycznych do BN.

W ramach pracy przeprowadzono również badania dotyczące wykorzystania epitaksjalnego BN jako materiału aktywnego optycznie w detektorze światła. Sprawdzono zdolność do detekcji promieniowania w szerokim zakresie spektralnym, od światła widzialnego po promieniowanie z zakresu UV. Zaobserwowano zarówno

przejścia ekscytonowe, jak również te związane z defektami, najprawdopodobniej kompleksem $\text{Si}_\text{B}\text{C}_\text{N}$ oraz kompleksami węglowymi.

Ważnym wynikiem jest rejestracja zmian przewodnictwa elektrycznego, na skutek długotrwałego naświetlania próbki światłem ultrafioletowym. Z jednej strony daje to potencjał do zmiany przewodnictwa elektrycznego BN, ale może też być źródłem problemów związanych z wykorzystaniem warstw epitaksjalnego BN jako warstwy aktywnej fotodetektora.

Innym ważnym elementem pracy było rozwinięcie technologii tworzenia mikromembran z epitaksjalnego hBN, które wykazują zdolność do wzmacniania intensywności widm ramanowskich. W badaniach zaobserwowano zmiany intensywności widm ramanowskich, nawet o rząd wielkości. Okazało się, że wzmocnienie silnie zależy od kierunku polaryzacji liniowej światła pobudzającego względem kierunków wyznaczonych przez elementy struktury. Ustalono, że efekt wzmacniania może być wykorzystany dla innych cienkich warstw, takich jak grafen, umieszczonych na powierzchni membrany z epitaksjalnego hBN. Czyni to tę technologię szczególnie interesującą w kontekście badań z użyciem spektroskopii ramanowskiej różnych warstw sfunkcjonalizowanych materiałów 2D.

Podsumowując, wyniki niniejszej rozprawy nie tylko pogłębiły wiedzę o podstawowych właściwościach epitaksjalnego BN, ale również dają nowe narzędzia do strukturyzacji i domieszkowania materiału ważne z punktu widzenia zastosowań w optoelektronice. Praca stanowi istotny krok naprzód w badaniach nad tym materiałem i otwiera nowe perspektywy dla dalszych, pogłębionych badań technologicznych.

Abstract

Hexagonal boron nitride (hBN) is a material with exceptional optical and electrical properties, characterized by a wide bandgap of approximately 6 eV. This makes hBN an excellent electrical insulator with potential applications in deep ultraviolet (DUV) optoelectronics. Its high light emission efficiency in the DUV range opens up broad technological possibilities in areas such as water purification, sterilization, and medical and industrial applications.

The main objective of this dissertation was to develop the technological foundations for the effective use of hBN in optoelectronics, particularly in the context of DUV radiation detectors and emitters. In this regard, not only the intrinsic properties of the material are important but also aspects related to its structuring and the development of low-resistance electrical contacts.

A significant challenge in structuring BN layers is their degradation during wet lithographic processes, which can lead to unintended delamination, wrinkling, or tearing of the layers. This dissertation proposes an innovative method to counteract these problems by intentionally delaminating and repositioning BN layers onto their original sapphire substrate. This approach prevents layer degradation, enabling the fabrication of lithographically defined BN structures suitable for electrical measurements and the construction of DUV detector structures.

The conducted research reveals an intriguing doping mechanism in epitaxial BN, based on a complex process involving hydrogen release from defect complexes containing boron vacancies and the subsequent occupation of these sites by silicon atoms. During the growth of epitaxial BN layers, defect complexes ($V_{\text{B}}\text{C}_{\text{N}}$) containing hydrogen are formed. This dissertation demonstrates that annealing epitaxial BN samples leads to hydrogen release from these complexes while simultaneously causing thermal degradation of the protective SiC-coated susceptor. As a result, silicon atoms can occupy the vacant sites, forming $\text{Si}_{\text{B}}\text{C}_{\text{N}}$ defects. The presence of these defects was confirmed through various methods. Temperature-dependent electrical conductivity measurements revealed shallow acceptor states with an activation energy of approximately 130 meV. These findings were further validated by $\text{Si}_{\text{B}}\text{C}_{\text{N}}$ defect simulations using Density Functional Theory (DFT). Additional confirmation was obtained through spectroscopic techniques such as Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX) and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). The proposed model was corroborated by observations in samples where electrical conductivity was first activated and subsequently subjected to hydrogen annealing. This process led to the re-passivation of acceptor centers and restored the sample to an insulating state. The presented procedure for activating electrical conductivity represents one of the most significant outcomes of this study. It enables the achievement of exceptionally low resistivity in epitaxial BN samples, reaching $2.8 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$ at room temperature—four times lower than the best results reported in the literature for magnesium-doped epitaxial BN. Attaining such low resistivity in unintentionally doped samples marks a significant advancement in the study of epitaxial boron nitride.

Another crucial aspect of this research was the development of low-resistance electrical contacts for boron nitride, which is essential for both detector construction and efficient DUV light emitters. To systematically investigate the properties of electrical contacts to epitaxial BN made from various materials, several circular transmission line model (CTLM) test structures were fabricated. These structures included both metallic and carbon-based layers. The motivation for using carbon structures and annealing them was the potential to create a gradient BCN layer, where varying carbon concentration modulates the bandgap—from the wide bandgap characteristic of BN to the narrower bandgap of BCN. The metallic contact structures exhibited several interesting effects, the most intriguing being the formation of bubbles beneath thin platinum layers. This phenomenon was linked to hydrogen generation in epitaxial BN layers. Additionally, ohmic current-voltage characteristics were recorded for contacts made of In/Al. Despite the relatively high contact resistance, this result is significant for further research on low-resistance, ohmic metallic contacts to BN. Contact structures based on carbon layers deposited on BN were also examined. These studies revealed significantly lower contact resistance values compared to metallic layers. Moreover, despite challenges associated with stresses in carbon/BN layers, one sample exhibited a linear current-voltage characteristic.

Another approach in the study of electrical contacts to BN involved the direct growth of BCN layers in the reactor. This process allows for the *in situ* fabrication of contact structures during BN layer growth without intentional carbon doping. Optical studies demonstrated effective bandgap modulation by controlling carbon concentration in the samples. Additionally, in one sample with a high carbon content, a relatively low sheet resistance of $R_{sh} = 1000 \pm 22 \text{ } \Omega/\square$ was recorded. These findings open new possibilities for utilizing epitaxially grown BCN layers as low-resistance, ohmic electrical contacts for BN.

This dissertation also explores the use of epitaxial BN as an optically active material in light detectors. The detection capability was examined across a broad spectral range, from visible light to UV radiation. Both excitonic transitions and defect-related transitions, likely associated with $\text{Si}_\text{B}\text{C}_\text{N}$ and carbon-related defect complexes, were observed.

A crucial result was the registration of changes in electrical conductivity caused by prolonged UV light exposure. While this effect presents opportunities for modulating BN's electrical conductivity, it may also pose challenges for using epitaxial BN layers as the active layer in photodetectors.

Another important aspect of this work was the development of technology for creating micromembranes from epitaxial BN, which exhibit the ability to enhance the intensity of Raman spectra. The study observed changes in Raman spectra intensity by even an order of magnitude. It was found that the enhancement strongly depends on the direction of the linear polarization of the excitation light relative to the directions defined by the structural elements. It was determined that the enhancement effect can be utilized for other thin layers, such as graphene, placed on the surface of the epitaxial BN membrane. This makes

the technology particularly interesting in the context of Raman spectroscopy studies of various functionalized 2D material layers.

In summary, the results of this dissertation not only deepen the understanding of the fundamental properties of epitaxial BN but also provide new tools for structuring and doping the material, which are crucial for optoelectronic applications. This work represents a significant step forward in the research on this material and opens new perspectives for further in-depth technological studies.

Cel i motywacja

Motywacją do podjęcia badań nad heksagonalnym azotkiem boru (ang. hexagonal Boron Nitride, hBN) jest jego wyjątkowy potencjał w obszarze nowoczesnej optoelektroniki, a zwłaszcza w technologiach detekcji i emisji promieniowania w głębokim ultrafiolecie (ang. Deep Ultraviolet, DUV). Obecnie rośnie zapotrzebowanie na materiały zdolne do działania w ekstremalnych warunkach, takich jak wysoka temperatura i silne promieniowanie UV, przy jednoczesnym zachowaniu stabilnych właściwości optycznych i elektrycznych. W związku z tym poszukiwanie nowych rozwiązań technologicznych, które pozwolą na efektywną detekcję i emisję promieniowania DUV, staje się kluczowe w takich dziedzinach jak medycyna, odnawialne źródła energii czy przemysł zbrojeniowy. Materiały zdolne do pracy w zakresie DUV mogą znacząco przyczynić się do rozwoju metod sterylizacji, oczyszczania wody oraz dezynfekcji, które są coraz bardziej potrzebne w obliczu globalnych wyzwań związanych z ochroną zdrowia i środowiska. Przykładowo, emisja głębokiego ultrafioletu znajduje zastosowanie w sterylizacji sal operacyjnych i narzędzi chirurgicznych, eliminując patogeny bez użycia chemicznych środków dezynfekujących. W technologii uzdatniania wody źródła DUV mogą skutecznie niszczyć bakterie i wirusy, poprawiając bezpieczeństwo sanitarne bez konieczności stosowania chloru. Ponadto, detektory pracujące w tym zakresie spektralnym mogą być wykorzystywane w systemach wykrywania materiałów niebezpiecznych, takich jak ślady materiałów wybuchowych czy gazów bojowych, co znajduje zastosowanie w obronności i bezpieczeństwie publicznym. Wykorzystanie DUV w systemach wczesnego ostrzegania przed nadlatującymi pociskami czy analizie spalin rakietowych to kolejne przykłady aplikacji w sektorze militarnym i lotniczym.

Praca koncentruje się na kilku kluczowych celach bezpośrednio związanych z rozwojem technologii optoelektronicznych na bazie BN:

1. Skuteczna strukturyzacja warstw epitaksjalnych BN z wykorzystaniem „mokrych” procesów litograficznych, nie powodująca degradacji warstw i pozwalająca na tworzenie struktur do zastosowań elektrycznych i elektrooptycznych, w tym mikrostruktur membranowych.
2. Opracowanie metod umożliwiających sterowaniem przewodnictwem elektrycznym warstw epitaksjalnych BN, w szczególności opartych na procesach możliwych do prowadzenia *in situ* w reaktorze MOVPE.
3. Opracowanie kontaktów elektrycznych o niskim oporze elektrycznym i liniowych (omowych) charakterystykach prądowo-napięciowych I-V, wykorzystując warstwy metaliczne oraz innowacyjne podejście z użyciem warstw węgla i materiału mieszanego BCN (azotku boru silnie domieszkowanego węglem).
4. Zastosowanie epitaksjalnego BN jako materiału aktywnego w detektorach DUV.
5. Znalezienie możliwości wzmacniania sygnałów optycznych przy użyciu heksagonalnego azotku boru, które będą możliwe do implementacji z emiterami i detektorami, np. z wykorzystaniem membran epitaksjalnych warstw BN.

Wymienione cele adresują szerokie spektrum zagadnień związanych z emiterami i detektorami, obejmujące właściwości samego materiału, sposobów jego strukturyzacji, metody wytwarzania kontaktów elektrycznych niezbędnych do udowy urządzeń optoelektronicznych czy też badań nad efektami wewnętrznymi w strukturach mikromembran.

W ramach pracy badano warstwy epitaksjalne azotku boru (BN), które hodowano z wykorzystaniem technologii epitaksji z fazy gazowej z użyciem związków metaloorganicznych (ang. Metalorganic Vapour-Phase Epitaxy, MOVPE). Technologia MOVPE umożliwia uzyskiwanie dużych powierzchni struktur, co czyni je bardziej praktycznymi w zastosowaniach niż płatki eksfoliowane z objętościowych kryształów hBN. Ponadto jest to technologia najczęściej wykorzystywana do wytwarzania urządzeń optoelektronicznych. Technologia MOVPE pozwala również na wzrost warstw zawierających różne politypy o wiązaniach sp^2 – hBN, rBN, bBN. Wszystkie te politypy są układami warstwowymi o silnych wiązaniach wewnątrz warstwy i słabych pomiędzy warstwami. Politypy te mają wiele podobnych właściwości, takich jak duża przerwa energetyczna i izolujące charakterystyki, jednak różnią się w niektórych aspektach, takich jak efekty piezoelektryczne, ferroelektryczne oraz generacja drugiej harmonicznej, które występują tylko w strukturach niecentrosymetrycznych. Są to zagadnienia bardzo interesujące dla szerokiego środowiska naukowców zajmujących się warstwowymi materiałami 2D. W rozprawie, zgodnie z nomenklaturą przyjmowaną w literaturze, często używany jest termin hBN, również w odniesieniu do innych politypów tworzących warstwy epitaksjalnego BN. Są to jednak zawsze materiały o płaskich wiązaniach typu sp^2 .

Wykaz skrótów stosowanych w pracy

Skrót	Rozwinięcie (ang.)	Rozwinięcie (pol.)
DUV	Deep Ultraviolet	głęboki ultrafiolet
LED	Light Emitting Diode	dioda elektroluminescencyjna
HPHT	High Pressure High Temperature	Wysokociśnieniowe, wysokotemperaturowe
CVD	Chemical Vapor Deposition	chemiczne osadzanie z fazy gazowej
MBE	Molecular Beam Epitaxy	epitaksja z wiązek molekularnych
MOVPE	Metal Organic Vapor Phase Epitaxy	metaloorganiczna epitaksja z fazy gazowej
HPPs	Hyperbolic Phonon Polaritons	hiperboliczny polaryton fononowy
LPCVD	Low Pressure Chemical Vapor Deposition	chemiczne osadzanie z fazy gazowej przy niskim ciśnieniu
DFT	Density Functional Theory	teoria funkcjonału gęstości
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy	spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera
EQE	External Quantum Efficiency	zewnętrzna sprawność kwantowa
RF-ICP	Radio Frequency Inductively Coupled Plasma	plazma wzbudzana indukcyjnie częstotliwościami radiowymi
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy	rentgenowska spektrometria fotoelektronów
XRD	X-ray Diffraction	dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego
SEM	Scanning Electron Microscopy	skaningowa mikroskopia elektronowa
EDX	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy	spektroskopia rentgenowska z dyspersją energii
AFM	Atomic Force Microscopy	mikroskopia sił atomowych
SMU	Source Measure Unit	Źródłowa jednostka pomiarowa
CTLM	Circular Transmission Line Model	model linii transmisyjnej o geometrii kołowej
hBN	Hexagonal Boron Nitride	heksagonalny azotek boru
cBN	Cubic Boron Nitride	Kubiczny azotek boru
rBN	Rhombohedral Boron Nitride	romboedryczny azotek boru
wBN	Wurtzite Boron Nitride	wurcytowy azotek boru
bBN	Bernal Boron Nitride	bernałowski azotek boru
tBN	Turbostratic Boron Nitride	turbostratyczny azotek boru

1 Wprowadzenie

Promieniowanie ultrafioletowe (UV) odgrywa istotną rolę w wielu dziedzinach nauki i technologii. W szczególności głęboki ultrafiolet (ang. deep ultraviolet, DUV), obejmujący krótsze długości fal w zakresie UV, zyskał na znaczeniu dzięki swoim unikatowym właściwościom fizycznym i chemicznym. Promieniowanie DUV charakteryzuje się wysoką energią fotonów, co pozwala na jego wykorzystanie w precyzyjnych i zaawansowanych procesach technologicznych, których rozdzielczość przestrzenna jest ograniczona limitem dyfrakcyjnym¹⁻³.

Zastosowania promieniowania DUV obejmują zarówno optoelektronikę, jak i też inne dziedziny przemysłowe oraz medyczne^{2,3}. Technologia ta odgrywa kluczową rolę w procesach fotolitograficznych, umożliwiających produkcję zaawansowanych urządzeń półprzewodnikowych². Ponadto, DUV znajduje zastosowanie w metodach dezynfekcji i sterylizacji, dzięki zdolności do niszczenia patogenów poprzez uszkodzenie ich materiału genetycznego¹.

Mimo wielu zalet rozwój technologii związanych z głębokim ultrafioletem napotyka liczne wyzwania. Jednym z najważniejszych problemów jest ograniczona wydajność urządzeń emitujących światło w tym zakresie spektralnym⁴.

W niniejszym rozdziale omówiono podstawowe cechy głębokiego ultrafioletu, jego kluczowe zastosowania oraz technologie optoelektroniczne wykorzystywane w tym zakresie. Szczególną uwagę poświęcono wyzwaniom związanym z optymalizacją źródeł i detektorów światła DUV oraz perspektywom dalszego rozwoju tej dziedziny.

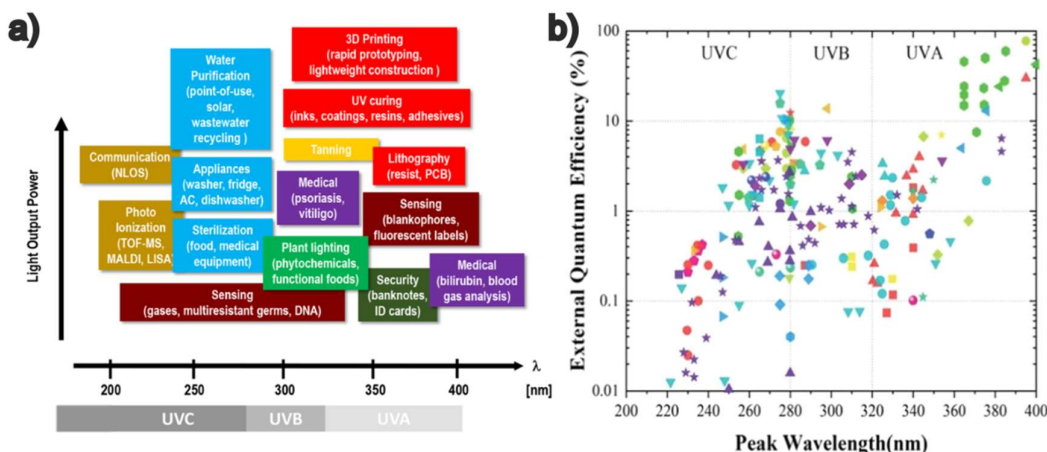
1.1 Głęboki ultrafiolet oraz jego zastosowania

Zgodnie z normami ISO, promieniowanie ultrafioletowe zawiera się w zakresie od 100 nm do 400 nm⁵. W tym przedziale wyróżnia się trzy główne podkategorie: promieniowanie typu A (400–315 nm), typu B (315–280 nm) oraz typu C (280–100 nm). Podział ten ma charakter umowny, a granice poszczególnych przedziałów mogą różnić się w zależności od agencji ustalających normy. W powszechnej nomenklaturze stosuje się również pojęcie głębokiego ultrafioletu, który obejmuje promieniowanie z zakresu 100–280 nm, czyli odpowiadające typowi C. Warto podkreślić, że długość fali 280 nm wyznacza krawędź absorpcyjną warstwy ozonowej Ziemi, co sprawia, że promieniowanie z tego zakresu praktycznie nie dociera do powierzchni naszej planety i w środowisku naturalnym niemal nie występuje⁶.

Ze względu na krótką długość fali głęboki ultrafiolet znajduje zastosowanie w fotolitografii. Fotolitografia jest jednym z kluczowych procesów w produkcji struktur półprzewodnikowych. Wysoka rozdzielczość, możliwa dzięki krótszym długościom fal DUV, pozwala na wytwarzanie bardzo małych i precyzyjnych struktur, co jest niezbędne w nowoczesnej produkcji mikroprocesorów i układów scalonych.

Jaku już wspomniano, DUV jest niezwykle skuteczne w dezynfekcji i sterylizacji, ponieważ wysokie energie promieniowania efektywnie niszczą bakterie, wirusy i inne patogeny, uszkadzając ich DNA i RNA^{1,7-9}. Jest to szczególnie istotne w kontekście dezynfekcji wody, powietrza oraz powierzchni w szpitalach i innych miejscach, gdzie wymagany jest wysoki poziom czystości. Kluczowe zastosowania poszczególnych zakresów światła ultrafioletowego przedstawiono na Rys. 1 a).

Jednym z głównych ograniczeń w szerokim zastosowaniu technologii opartych na DUV, a jednocześnie czynnikiem znacząco zwiększającym koszty, jest niska sprawność urządzeń emitujących promieniowanie w tym zakresie. Problem ten staje się szczególnie istotny, gdy dąży się do miniaturyzacji emiterów. Rys. 1 b) przedstawia wykres wydajności kwantowej w zależności od długości fali dla komercyjnie dostępnych urządzeń półprzewodnikowych. Ponieważ to właśnie źródła światła oparte na półprzewodnikach umożliwiają osiąganie rekordowo małych i tanich urządzeń, to opracowanie emiterów o większej wydajności jest kluczowe.



Rys. 1 a) Najpowszechniejsze zastosowania promieniowania ultrafioletowego z podziałem na zakresy A, B oraz C³. Wśród wymienionych zastosowań występują różnorodne obszary przemysłu, medycyny oraz te związane z bezpieczeństwem. Rysunek ilustruje, jak kluczowa dla rozwoju współczesnej technologii i ochrony zdrowia jest technologia DUV. b) Wykres przedstawiający wydajność kwantową komercyjnie dostępnych źródeł promieniowania ultrafioletowego jako funkcji długości fali, zmodyfikowany na podstawie¹⁰. Wszystkie uwzględnione źródła bazują na materiałach półprzewodnikowych. Warto zauważyć drastyczny spadek wydajności poniżej 370 nm, a także dalszy spadek w zakresie długości fal poniżej 250 nm.

Rys. 1 b) ukazuje, jak efektywność komercyjnie dostępnych źródeł promieniowania UV maleje wraz ze skracaniem długości fali. Zjawisko to sprawia, że badania nad szerokoprzerwowymi materiałami zdolnymi do emisji światła w zakresie UVC wzbudzają ogromne zainteresowanie.

1.2 Optoelektronika w głębokim ultrafiolecie

Zgodnie z definicją PWN, „optoelektronika to dział elektroniki zajmujący się układami, których działanie jest oparte na zachodzeniu procesów przetwarzania zarówno sygnałów elektrycznych na optyczne, jak i sygnałów optycznych na elektryczne”¹¹. Definicja ta wprowadza rozgraniczenie na dwie główne klasy urządzeń optoelektronicznych: emiterzy oraz detektory światła.

1.2.1 Emitery

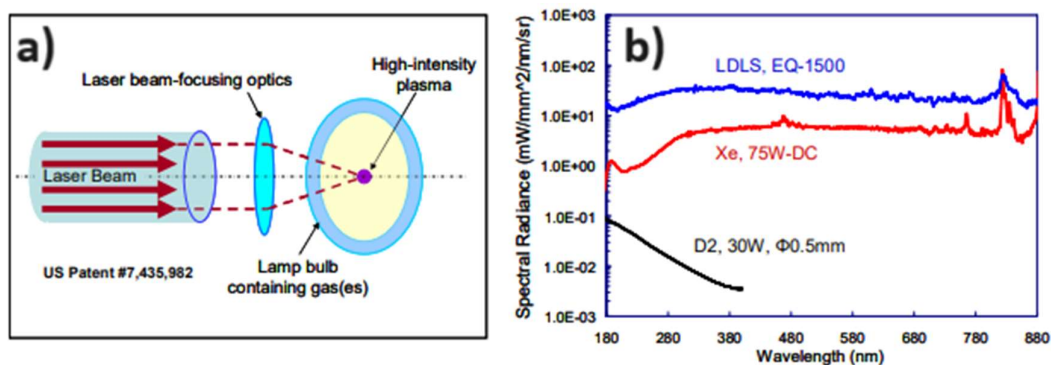
Emitery światła w zakresie ultrafioletu wykorzystują różnorodne technologie, które można podzielić na trzy główne grupy: lampy wyładowcze, diody LED oraz lasery. Każda z tych technologii charakteryzuje się odmiennym mechanizmem działania, a ich wybór uzależniony jest od specyficznych wymagań aplikacji, takich jak intensywność światła, precyzja długości fali czy efektywność energetyczna. W dalszej części szczegółowo omówiono charakterystyki każdej z wymienionych grup, ich zalety oraz ograniczenia technologiczne.

1.2.1.1 Lampy

Lampy stanowią jedno z najstarszych i najpowszechniejszych źródeł światła w zakresie głębokiego ultrafioletu i innych regionów spektralnych. Mechanizm działania lamp operujących w zakresie UV opiera się na procesie jonizacji gazu umieszczonego między elektrodami. Przykładanie napięcia elektrycznego prowadzi do wzbudzenia atomów gazu, które następnie powracają do niższych stanów energetycznych, emitując światło. Widmo tego światła charakteryzuje się liniami spektralnymi, których liczba i intensywność zależą od rodzaju gazu wypełniającego lampę. Najczęściej stosowanymi gazami są gazy szlachetne, takie jak neon, ksenon czy hel, lub ich mieszaniny.

Lampy wypełnione gazami o większej masie atomowej, takie jak lampy rtęciowe, są szczególnie efektywne w generowaniu promieniowania UV. Emitują one światło w charakterystycznych długościach fal, takich jak 184 nm, 253 nm czy 365 nm¹². Niemniej jednak, lampy te mają istotne ograniczenia, w tym niską sprawność energetyczną oraz wymagania dotyczące wysokiego napięcia zasilania¹³. Ponadto niska wydajność sprawia, że nadmiar dostarczonej energii zamienia się na ciepło, co ogranicza maksymalną moc wyjściową ze względu na ryzyko przegrzania i uszkodzenia lampy.

Nowoczesne technologie pozwoliły na opracowanie wydajniejszych źródeł światła DUV, takich jak lampy plazmowe pobudzone laserowo. W tego typu urządzeniach gaz (najczęściej ksenon) jest wzbudzany przy użyciu skupionej wiązki laserowej o bardzo wysokiej intensywności. Temperatury wytwarzanej plazmy sięgają 10 000–15 000 K¹⁴, co znacznie przewyższa temperatury w tradycyjnych lampach łukowych 5000–7000 K¹³. Skutkuje to wyższą gęstością mocy oraz większą intensywnością emitowanego światła. Schemat działania takiej lampy pokazano na Rys. 2 a) natomiast jej charakterystykę spektralną przedstawiono na Rys. 2 b). Wykres pokazuje, że lampy laserowe osiągają największą intensywność w porównaniu do tradycyjnych lamp ksenonowych czy deuterowych.



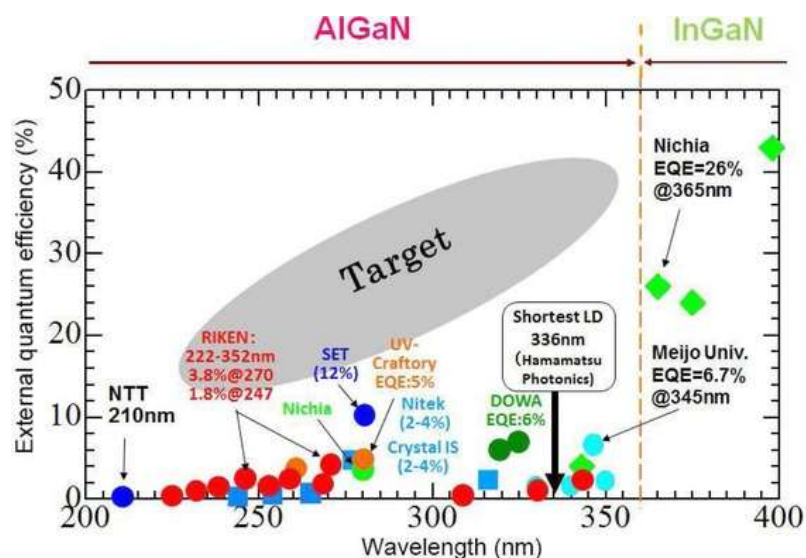
Rys. 2. a) Schemat działania lampy plazmowej pobudzonej światłem. b) charakterystyka spektralna źródła laserowego (niebieska linia), lampy ksenonowej (czerwona linia) oraz lampy deuterowej (czarna linia, zmodyfikowany na podstawie¹⁵.

1.2.1.2 Diody LED

Diody elektroluminescencyjne (ang. light-emitting diode, LED) są aktualnie najpowszechniejszym źródłem światła w zakresie widzialnym, głównie ze względu na ich wysoką sprawność w przetwarzaniu energii elektrycznej na światło oraz niewielkie rozmiary¹⁶. Jednak, jak pokazano na Rys. 1 b), wraz z przejściem ku głębokiemu ultrafioletowi, sprawność półprzewodnikowych emiterów znacząco spada.

Jednym z najczęściej rozpatrywanych źródeł światła w zakresie DUV, stosowanych w kontekście dezynfekcji fizycznej, są urządzenia oparte na związkach mieszanych AlGaIn¹⁷⁻¹⁹. Na Rys. 3 przedstawiono zewnętrzną sprawność kwantową tych urządzeń, pokazując, że emiterzy oparte na AlGaIn są zdolne do pokrycia prawie całego zakresu UV. Niemniej jednak, problemem pozostaje ich niska sprawność w obszarze od 370 nm do 210 nm. Obecnie badania w tej dziedzinie koncentrują się na kilku aspektach⁴:

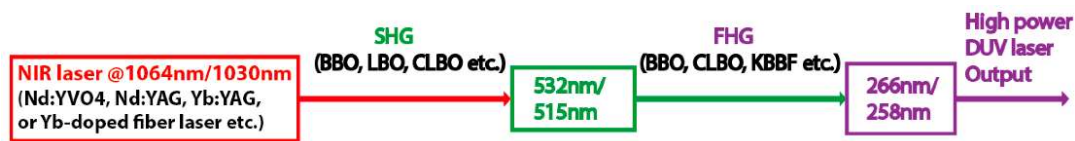
- problemie wysokiej koncentracji dyslokacji śrubowych (ang. threading dislocations), które mają istotny wpływ na sprawność emisji,
- małej efektywności domieszkowania akceptorowego,
- problemem niskiej efektywności ekstrakcji światła z urządzeń (konieczność strukturyzacji).



Rys. 3. Zewnętrzna efektywność kwantowa diod LED opartych o AlGaN ⁴.

1.2.1.3 Lasery

W przypadku światła laserowego w zakresie DUV powszechnym jest używanie podczerwonych laserów półprzewodnikowych, których światło jest przetwarzane na długości fal 266 nm lub 258 nm dzięki użyciu kryształów nieliniowych²⁰⁻²⁶. Urządzenia te charakteryzują się jednak małą sprawnością ze względu na duże straty przy generacji kolejnych harmonicznych. Możliwa jest też generacja światła ultrafioletowego bezpośrednio ze złącza laserowego na bazie AlGaN. Raportowane wartości zewnętrznej wydajności kwantowej sięgają od kilku procent dla fal z obszaru DUV do nawet 20% dla urządzeń świecących przy długości fali 275 nm²⁷⁻²⁹.



Rys. 4. Schemat przeprowadzania wiązki podczerwonej z lasera opartego na ciele stałym, do światła widzialnego, a następnie do światła w zakresie DUV. Zmodyfikowany na podstawie ³⁰.

Innym rodzajem lasera pozwalającego na generację światła ultrafioletowego jest laser ekscymerowy. Urządzenie to jest laserem gazowym z mieszaniną gazu szlachetnego, takiego jak argon, krypton czy ksenon, oraz gazu reaktywnego, takiego jak fluor czy chlor. Gazy są doprowadzane do odpowiedniego ciśnienia i w stanie wzbudzonym tworzą molekuly zdolne do generacji światła w zakresie DUV³¹. Lasery ekscymerowe mają aktualnie największą moc wyjściową, ze wszystkich komercyjnie dostępnych laserów, pracujących w zakresie DUV. Wadą pozostaje jednak duży rozmiar, w porównaniu do na przykład diody laserowej, oraz relatywnie wysoki koszt produkcji³¹.

1.2.2 Detektory

Urządzeniami komplementarnymi do emiterów światła są detektory optyczne, które przetwarzają energię świetlną na sygnał elektryczny, umożliwiając pomiar i analizę promieniowania³². W zależności od zastosowania oraz specyficznych wymagań technicznych, stosuje się różne klasy detektorów optycznych. Każdy rodzaj detektora charakteryzuje się unikalnymi właściwościami oraz mechanizmami działania, co wpływa na jego czułość, zakres spektralny i szybkość odpowiedzi³². Z punktu widzenia zastosowań przemysłowych, bardzo istotnymi parametrami są też cena urządzenia oraz poziom skomplikowania³². Wszystkie te parametry mają bezpośredni wpływ na użyteczność danej technologii.

1.2.2.1 Fotooporniki

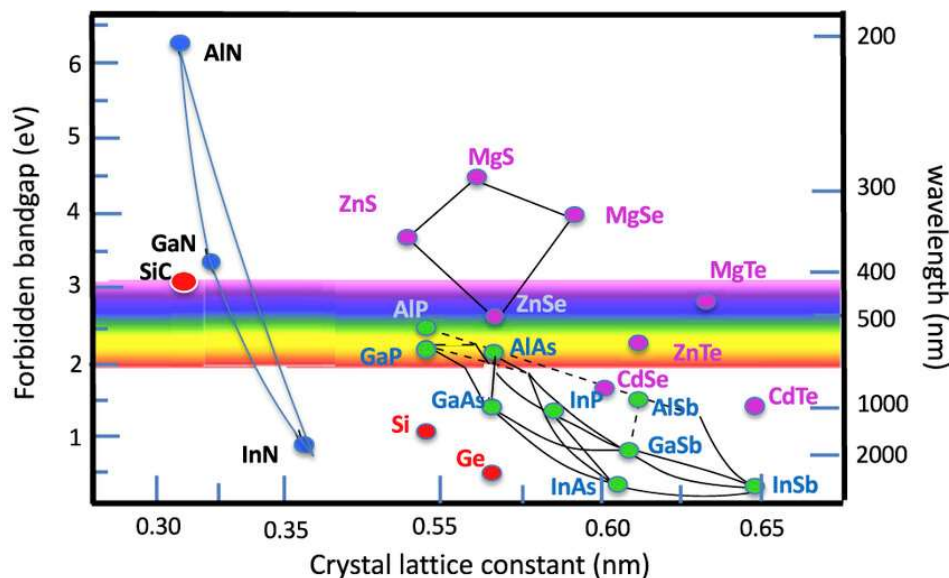
Fotoopornik jest pasywnym detektorem optycznym, którego rezystancja zmienia się w zależności od długości fali oraz intensywności padającego światła. Składa się z półprzewodnikowej warstwy umieszczonej pomiędzy dwoma elektrodami, gdzie półprzewodnik stanowi ścieżkę przewodzenia prądu między nimi³². Kiedy na elektrody zostanie przyłożone napięcie, a powierzchnia półprzewodnika zostanie oświetlona światłem o energii wyższej niż przerwa energetyczna materiału, generowane w wyniku tego fotonosniki zwiększają przewodność, co prowadzi do wzrostu prądu w obwodzie³².

Kluczowym czynnikiem wpływającym na próg detekcji fotoopornika, rozumiany jako minimalna energia fotonów konieczna do wygenerowania nośników ładunku w procesie fotoelektrycznym wewnętrznym, jest przerwa energetyczna zastosowanego półprzewodnika³².

Wykorzystanie materiałów o szerokiej przerwie energetycznej umożliwia stworzenie detektorów selektywnie reagujących na promieniowanie DUV, jednocześnie eliminując ich czułość na promieniowanie widzialne. Tego typu detektory są powszechnie znane pod angielską nazwą Solar-Blind, co podkreśla ich obszar detekcji. Taka selektywność jest szczególnie istotna w zastosowaniach wojskowych, gdzie precyzyjna detekcja określonych zakresów promieniowania może decydować o skuteczności systemów obronnych.

W obszarze bezpieczeństwa i obronności detektory DUV znajdują zastosowanie jako elementy systemów wczesnego wykrywania pocisków rakietowych. Podczas przelotu rakiety, z pióropusza spalin emitowane są charakterystyczne sygnały w zakresie głębokiego ultrafioletu, które mogą być rejestrowane przez te czujniki³³. W przeciwieństwie do tradycyjnych detektorów pracujących w podczerwieni, systemy oparte na technologii DUV cechują się niższym poziomem błędnych klasyfikacji, nie wymagają systemów chłodzenia, a ich kompaktowe rozmiary umożliwiają łatwiejszą integrację z mobilnymi platformami³⁴⁻³⁶.

Rys. 5 przedstawia najczęściej stosowane półprzewodniki wraz z odpowiadającymi im przerwami energetycznymi i długościami fal. Z wykresu wynika, że tylko dwa materiały są odpowiednie do pracy w zakresie DUV, co podkreśla niedobór półprzewodników mogących efektywnie działać w tej części widma.



Rys. 5. Wartość energii przerwy wzbronionej dla najpowszechniejszych materiałów półprzewodnikowych. Ciągłe linie oznaczają trajektorię zmiany przerwy oraz stałej sieciowej widniejącej na osi X, wraz z domieszkowaniem materiału pierwiastkami trzecimi³⁷.

Istotnym elementem w kontekście fotooporników jest ruchliwość nośników. Jeżeli ta jest mała to wzbudzone nośniki mogą rekombinować przed dotarciem do elektrod. Oznacza to niestabilność mierzonego sygnału³².

Dla przykładu, typowy fotoopornik GaN wykazuje czułość spektralną w zakresie 200-365 nm oraz czas reakcji wynoszący milisekundy. Charakteryzuje się wysokimi szumami własnymi, a jego wydajność kwantowa wynosi około 30%³⁸.

1.2.2.2 Diody

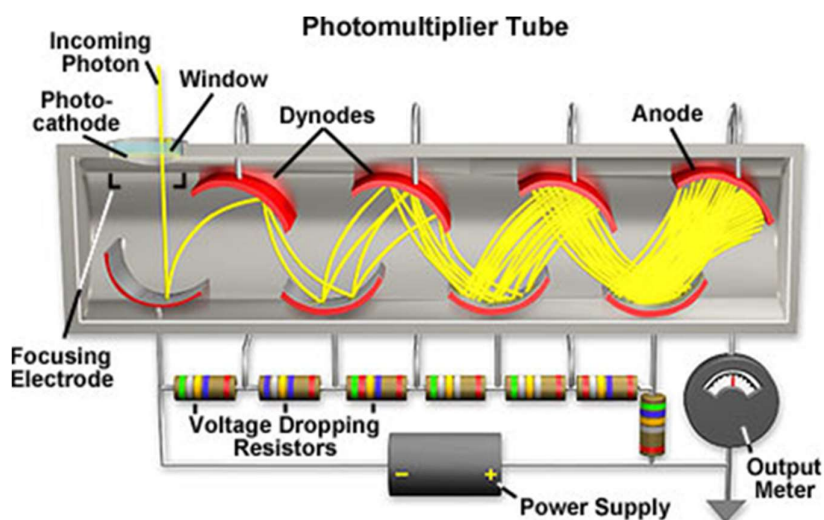
Kolejną klasą detektorów optycznych, które cechują się wyższą czułością oraz szybszą reakcją, względem fotooporników, są fotodiody³². Te urządzenia działają na zasadzie klasycznego złącza *p-n*, przy czym obszar złącza jest celowo ekspozycyjny na światło. W przypadku spolaryzowania diody w kierunku zaporowym, naświetlenie jej powierzchni powoduje wzbudzenie nośników, co prowadzi do przepływu prądu. Energia fotonu zdolnego do generacji fotonosników w tym przypadku opisana jest sumą energii przerwy energetycznej materiału półprzewodnikowego oraz energii odpowiadającej przyłożonemu napięciu (napięcie razy ładunek elementarny)³⁹. Fotodiody charakteryzują się większą precyzją oraz szybkością reakcji w porównaniu do wcześniej omawianych fotooporników, co sprawia, że są bardziej użyteczne w aplikacjach wymagających wysokiej czułości i szybkiego czasu reakcji. Z drugiej strony fotooporniki są przeważnie lepszym wyborem dla zastosowań, gdzie prędkość odpowiedzi nie ma dużego znaczenia. Są też przeważnie znacznie tańsze.

Dla porównania z fotoopornikiem, fotodioda GaN również wykazuje czułość spektralną w zakresie 200-365 nm. Czas reakcji jest rzędu nanosekund, co czyni ją lepszym narzędziem w badaniu szybko zmieniających się sygnałów. Charakteryzuje się niskimi

szumami własnymi, co pozytywnie wpływa na dokładność pomiarów. Efektywność kwantowa wynosi około 70%³⁸.

1.2.2.3 Fotopowielacze

Fotopowielacz działa na zasadzie fotoemisji: absorpcja pojedynczego fotonu przez fotokatodę powoduje emisję elektronu, który następnie jest wzmacniany. Uproszczony schemat budowy i działania fotopowielacza pokazano na Rys. 6. Proces rozpoczyna się od padającego światła, które przechodzi przez okienko ze szkła lub kwarcu i dociera do fotokatody. Tam fotony uwalniają elektrony, które są przyspieszane w stronę łańcucha dynod, gdzie dochodzi do ich kaskadowego zwielokrotnienia³². Każde uderzenie elektronu o powierzchnię dynody prowadzi do emisji kolejnych elektronów, które kontynuują drogę przez kolejne dynody, aż do osiągnięcia anody, gdzie generowany jest prąd proporcjonalny do liczby padających fotonów.



Rys. 6. Schemat fotopowielacza wraz z demonstracją generacji fotonów w tym urządzeniu⁴⁰.

Jedną z kluczowych zalet fotopowielaczy jest ich szeroki zakres spektralny detekcji, który obejmuje długości fal od ultrafioletu przez widzialne, aż po bliską podczerwień³², co sprawia, że są one wszechstronnymi narzędziami w różnych dziedzinach nauki i technologii. Fotopowielacze umożliwiają wykrywanie sygnałów o różnych energiach i intensywnościach bez potrzeby wymiany detektora przy zmianie długości fali, co zwiększa ich funkcjonalność w aparaturze badawczej. Taka elastyczność jest szczególnie cenna w zastosowaniach wymagających precyzyjnego monitorowania zjawisk optycznych w różnych zakresach widma, jak spektroskopia.

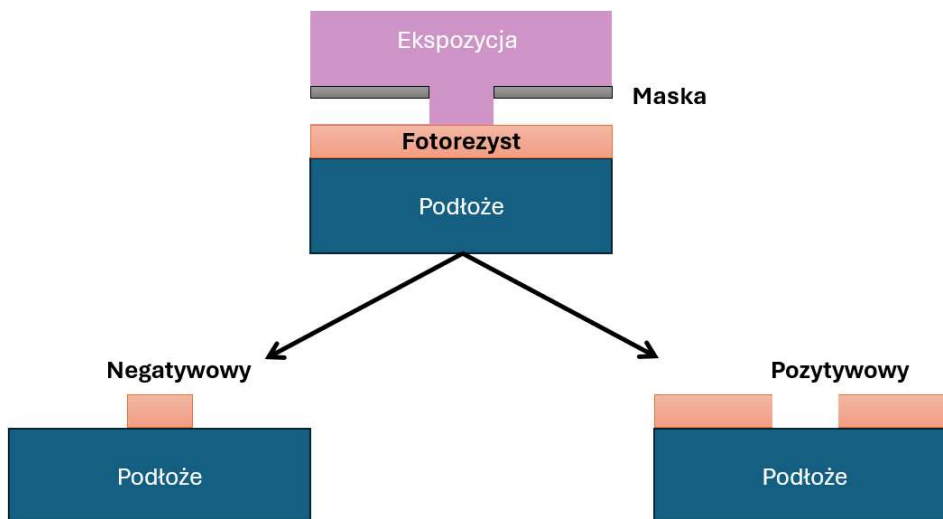
Względem innych, omówionych detektorów, fotopowielacze wyróżniają się wysoką czułością oraz możliwością detekcji wyjątkowo słabych sygnałów świetlnych, co czyni je idealnymi do zastosowań wymagających rejestracji pojedynczych fotonów lub intensyfikacji słabego strumienia światła. W porównaniu do fotorezystorów i diod, fotopowielacze oferują największe wzmocnienie sygnału oraz najszybszy czas odpowiedzi, choć kosztem większych rozmiarów, bardziej skomplikowanej budowy i wyższych kosztów urządzenia.

Czas reakcji fotopowielaczy jest rzędu nanosekund, tak jak w przypadku diody. Fotopowielacz również charakteryzuje się bardzo niskimi szumami własnymi. Efektywność kwantowa wynosi jednak około 25%⁴¹.

1.3 Wprowadzenie do fotolitografii w aplikacjach półprzewodnikowych

Przemysł półprzewodnikowy wykorzystuje wiele ustandaryzowanych rozwiązań technologicznych mających na celu wytwarzanie urządzeń o rozmiarach w zakresie nanometrów. Metody te dają znakomitą powtarzalność w przypadku trójwymiarowych materiałów, jednak niezwykle trudne jest uzyskanie tego samego stopnia powtarzalności dla materiałów 2D^{42,43}.

Podstawą litografii jest materiał światłoczuły, zwany żywicą światłoczułą, który stanowi cienką warstwę organicznego polimeru wrażliwego na promieniowanie elektromagnetyczne lub wiązki elektronów⁴⁴. W przypadku żywic pozytywowych, naświetlanie prowadzi do rozkładu polimeru, co sprawia, że naświetlone obszary stają się rozpuszczalne w roztworze wywołującym. W rezultacie te fragmenty żywicy zostają usunięte, odsłaniając powierzchnię podłoża. Z kolei żywice negatywowe działają odwrotnie: naświetlanie powoduje sieciowanie polimeru, co zwiększa jego odporność na wywoływacze, przez co naświetlone obszary pozostają nienaruszone, a nienaświetlone są usuwane⁴⁴. Rys. 7 przedstawia maski powstałe na skutek ekspozycji żywicy światłoczułej negatywowej i pozytywowej.



Rys. 7. Schemat powstawania maski, w zależności od użytej żywicy światłoczułej.

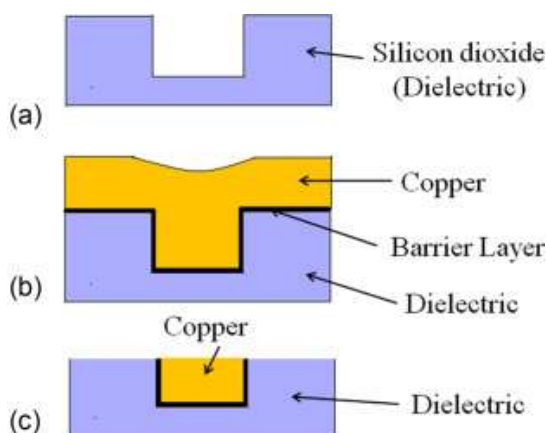
W zależności od potrzeb, w fotolitografii wykorzystywane są różne długości fali. Najprostsze zastosowania, nie wymagające wysokiej rozdzielczości, opierają się na świetle widzialnym lub ultrafiolecie typu A. W szczególności można tu wyróżnić długości fali 436 nm, 405 nm oraz 365 nm, odpowiadające liniom g, h oraz i. W procesie produkcji mikroprocesorów rozwinięte technologie są przeważnie oparte na źródłach światła operujących przy długościach fali 248 nm oraz 193 nm⁴⁵. W ostatnich latach do

zastosowań przemysłowych zaczęto stosować także źródła światła pracujące w obszarze 13,5 nm⁴⁶. Wspomniana już litografia z użyciem wiązki elektronów jest głównie stosowana w badaniach naukowych, ze względu na niską prędkość produkcji tą techniką⁴⁴.

Po naświetlaniu następuje proces wywoływania, który polega na selektywnym usuwaniu naświetlonych lub nienaświetlonych obszarów żywicy za pomocą specjalnych rozpuszczalników, zwanych wywołывaczami. Wywołывacze muszą być odpowiednio dobrane, aby skutecznie rozpuszczać zmienione chemicznie obszary żywicy.

Po wywołaniu wzorów w masce można przejść do kolejnych elementów procesu takich jak trawienie suche, trawienie mokre czy też implantacja. Po zakończonych procesach należy jeszcze usunąć pozostałą maskę oraz wszystkie inne niechciane pozostałości prowadzonych procesów.

W przypadku procesów napyłania cienkich warstw, takich jak metalizacje czy warstwy niemetaliczne, konieczne jest usunięcie nadmiarowego materiału. Zwykle w przemyśle półprzewodnikowym jest to osiągane na dwa sposoby. Pierwszym jest napylenie jednorodnej warstwy na płaskiej powierzchni, a następnie naniesienie maski na napyloną warstwę. Pozwala to na kontrolowane wytrawienie struktury. Drugą techniką jest tak zwany „proces damasceński”. Na początku nanoszona jest maska a następnie wytrawia się odpowiednie kształty w podłożu. W kolejnym kroku maska jest zmywana a na strukturę napyła się docelową warstwę, przeważnie metalu. W kolejnym kroku próbka jest polerowana tak aby zetrzeć warstwę metalu znajdującą się ponad wytrawionym ówczśnie podłożem⁴⁷. Rys. 8 przedstawia schemat kolejnych kroków w omawianym procesie. Metoda ta jest przeważnie stosowana w celu wytworzenia połączeń metalicznych.



Rys. 8. Schemat przedstawiający kolejne kroki nanoszenia warstw metalizacji w procesie damasceńskim⁴⁸.

Opisywane procedury mogą prowadzić do szeregu problemów w przypadku materiałów 2D. W szczególności, jako czynniki ryzyka można podać chemiczne oddziaływanie materiałów 2D z mokrymi odczynnikami oraz uszkodzenia mechaniczne warstw powstałe w wyniku strukturyzacji. Szeroka gama odczynników stosowanych w procesach

litograficznych oraz strukturyzacji nanoszonych warstw sprawia, że na którymś z etapów może dojść do zmiany parametrów badanego materiału. Jest to szczególnie problematyczne, gdyż w zastosowaniach badawczych wytwarzane struktury mają na celu zbadanie podstawowych parametrów materiału, przez co wykrycie zmian wynikających z oddziaływania odczynników z próbką staje się utrudnione. Z tego powodu, istotne jest ograniczenie gamy używanych technik oraz kroków technologicznych do absolutnego minimum, a także, w miarę możliwości, kontrola każdego kroku technologicznego pod kątem wpływu na próbkę.

Zapobieganie uszkodzeniom mechanicznym powstałym na skutek strukturyzacji fotolitograficznej stanowi dodatkowe wyzwanie. Kryształy z rodziny materiałów dwuwymiarowych łączą się ze sobą i z podłożem jedynie słabymi siłami van der Waalsa, przez co niewielka siła może spowodować oderwanie warstwy od podłoża. W przypadku niektórych materiałów, takich jak epitaksjalny, dwuwymiarowy azotek boru, może dojść do odklejenia materiału od podłoża także w trakcie zanurzania w wodzie⁴⁹.

Ze względu na wymienione wyzwania, w niniejszej pracy podjęto badania nad optymalizacją procesu litograficznego w celu uzyskania powtarzalności i stabilności w wytwarzanych strukturach opartych na epitaksjalnym azotku boru, przy jednoczesnym ograniczeniu ryzyka wpływu odczynników na właściwości badanych materiałów.

2 Azotek boru – szerokoprzerwowy półprzewodnik dla optoelektroniki w głębokim ultrafiolecie

Jak opisano w poprzednim rozdziale, kluczowym elementem w rozwoju technologii DUV jest opracowanie materiałów o odpowiednich właściwościach fizycznych i chemicznych, zdolnych do efektywnej emisji i detekcji promieniowania w zakresie DUV. Jednym z obiecujących materiałów w tej dziedzinie jest azotek boru (BN).

Dzięki swojej szerokiej przerwie energetycznej⁵⁰, warstwowe odmiany azotku boru, takie jak heksagonalny i romboedryczny, oferują unikatowe właściwości, które czynią je idealnymi kandydatami do zastosowań w optoelektronice głębokiego ultrafioletu⁵¹. Warstwowa budowa odmian BN o silnymi wiązaniami kowalencyjnym sp^2 w płaszczyźnie kryształu i słabymi wiązaniami van der Waalsa między warstwami, zapewnia wysoką elastyczność materiału. Dzięki temu urządzenia wykonane z tego materiału mogą być giętkie, co otwiera nowe możliwości w projektowaniu przenośnych i elastycznych urządzeń optoelektronicznych.

Warstwowa struktura polimorficznych odmian BN umożliwia tworzenie innowacyjnych rozwiązań w takich dziedzinach jak elastyczne wyświetlacze, czujniki i elementy elektroniczne, które mogą być zintegrowane z różnymi strukturami płaskimi bez utraty swoich właściwości. To sprawia, że warstwowe odmiany BN, w połączeniu z innymi materiałami dwuwymiarowymi, tworzą struktury nazywane "nano-Lego"⁵². Nazwa ta odzwierciedla łatwość tworzenia nowych struktur, które łączą w sobie cechy poszczególnych materiałów. Takie zastosowania mogą znacząco wpłynąć na przyszłość technologii użytkowych, oferując większą wszechstronność i dopasowanie do oczekiwania.

2.1 Odmiany polimorficzne azotku boru

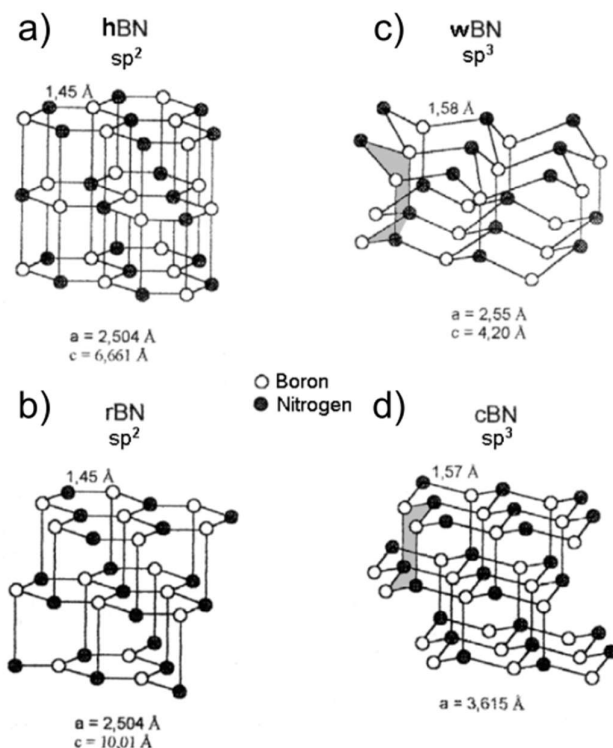
Jak już wspomniano, azotek boru może krystalizować w różnych odmianach polimorficznych: kubicznej (cBN), wurcytu (wBN), heksagonalnej (hBN), romboedrycznej (rBN), bernalowskiej (bBN) czy też turbostratycznej (tBN)^{53–58}. Ogólnie rzecz biorąc, można wyróżnić dwa typy azotku boru na podstawie hybrydyzacji wiązań – materiały w hybrydyzacji sp^2 oraz sp^3 .

Do pierwszej grupy, obejmującej hybrydyzację sp^2 , zalicza się heksagonalną oraz romboedryczną odmianę polimorficzną^{54,55}. Oba te materiały składają się z identycznych heksagonalnych warstw związanych silnymi wiązaniami kowalencyjnymi, jednak różnią się wzajemnym układem warstw. W hBN heksagony w sąsiednich warstwach są ze sobą zgodne, jak pokazano na Rys. 9 a). Ten układ jest określany jako hBN(AA'), w którym warstwy są przesunięte wzdłuż osi [001], co minimalizuje energię układu. Można to sobie również wyobrazić w taki sposób, że w następujących po sobie warstwach bor znajduje się nad azotem i odwrotnie, co jest tożsame obracaniu kolejnych warstw o 60 °. Natomiast

w rBN warstwy są względem siebie przesunięte w taki sposób, że co czwarta warstwa powtarza położenie pierwszej, co ilustruje Rys. 9 b). Układ ten, oznaczany jako rBN(ABC), charakteryzuje się trójwarstwowym schematem przesunięć wzdłuż osi [001].

Dla odmian o hybrydyzacji sp^2 wyróżnia się też odmianę turbostratyczną⁵⁶. Odmiana ta charakteryzuje się brakiem porządku między warstwami tworzącymi kryształ. Są one ułożone w przypadkowy sposób oraz poskręcane.

Heksagonalny azotek boru, często nazywany „białym grafenem”, wykazuje doskonałe właściwości smarne, wysoką odporność chemiczną oraz przewodnictwo i stabilność termiczną^{59–61}, co czyni go idealnym materiałem w wysokotemperaturowych zastosowaniach, takich jak smary stałe czy izolatory elektryczne. Z kolei w rBN kolejne warstwy są względem siebie przesunięte w taki sposób, że struktura ta charakteryzuje się odmiennymi właściwościami optycznymi⁶², choć sama odmiana jest rzadko spotykana w naturze. tBN, o nieuporządkowanej strukturze warstwowej, jest często syntetyzowany jako produkt uboczny.



Rys. 9. Struktury krystaliczne, typy hybrydyzacji wiązań oraz odległości krystalograficzne dla czterech podstawowych odmian alotropowych azotku boru. Zmodyfikowany na podstawie ⁶³.

Materiałami o hybrydyzacji sp^3 są kubiczny azotek boru oraz azotek boru o strukturze, które charakteryzują się znacznie większą gęstością i twardością. Np. cBN, zbliżony do diamentu pod względem twardości⁶⁴, znajduje zastosowanie w narzędziach tnących i ściernych, gdyż, w przeciwieństwie do diamentu, wykazuje wysoką stabilność chemiczną w kontakcie z metalami^{58,65}. Ze względu na swoje własności, materiały te są też szeroko badane pod kątem zastosowań w elektronice^{57,66}.

2.2 Metody wzrostu azotku boru o hybrydyzacji sp^2

Aby materiał mógł znaleźć zastosowanie w elektronice lub optoelektronice, kluczowa jest precyzyjna kontrola jego właściwości. Doskonałym przykładem tego jest krzem, który obecnie stanowi najbardziej powszechnym materiałem wykorzystywanym w przemyśle mikroelektronicznym. Współczesne technologie półprzewodnikowe wykorzystują wafle krzemowe o czystości 99,9999999% atomów krzemu na obcy atom⁶⁷. Oprócz tego, rozwinięto zaawansowane techniki domieszkowania, które umożliwiają precyzyjne dostosowywanie właściwości elektrycznych materiału. Nowoczesne metody litografii i strukturyzacji krzemu pozwalają na tworzenie nanostruktur o wymiarach zaledwie kilku nanometrów. To właśnie wysoki stopień kontroli nad własnościami materiału jest odzwierciedleniem jego użyteczności w przemyśle.

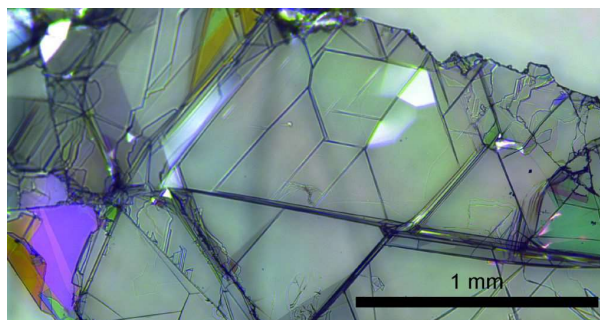
2.2.1 Metody objętościowe

Najbardziej powszechną metodą pozwalającą uzyskać hBN o najwyższej jakości są procesy krystalizacji wysokotemperaturowej pod dużym ciśnieniem (ang. high-pressure high-temperature, HPHT). Metoda HPHT jest rozwijana przez grupę Takashi Taniguchi'ego i dostarcza najlepszych kryształów heksagonalnego azotku boru⁶⁸. Proces wzrostu BN opiera się na zastosowaniu gradientu temperatury, przy użyciu boronitrydu baru ($Ba_3B_2N_4$) jako rozpuszczalnika. Komora wzrostowa zawiera rozpuszczalnik $Ba_3B_2N_4$ oraz źródło hBN. W procesie materiał jest rozpuszczany a następnie pod wpływem zmiany temperatury rekrytalizuje. Źródło BN przed procesem jest poddawane obróbce cieplnej w temperaturze 2000°C w atmosferze azotu, w celu eliminacji zanieczyszczeń tlenowych.

Cały proces wzrostu odbywa się w kapsule molibdenowej, w kontrolowanej atmosferze suchego azotu o minimalnej zawartości tlenu i wody (poniżej 1 ppm). Komora wzrostowa jest następnie kompresowana do ciśnienia 4,0–5,5 GPa i podgrzewana do temperatury 1500–1750°C przez 20 do 80 godzin⁶⁸. W przypadku dobrze poprowadzonego procesu, otrzymany (zrekrytalizowany) azotek boru jest bezbarwny, przezroczysty i ma heksagonalną strukturę o stałej sieciowej wynoszącej 0,666 nm, co potwierdza się badaniami XRD⁶⁸. Ograniczeniem tej metody jest to, że otrzymuje się w niej bardzo małe kryształy hBN.

Inną szeroko stosowaną metodą pozwalającą na uzyskiwanie kryształów o jakości porównywalnej do tych otrzymywanych metodą HPHT jest krystalizacja z roztworu bezwodnego (ang. flux-melt method)^{69,70}. Ta metoda umożliwia produkcję monoizotopowych kryształów heksagonalnego azotku boru. Proces polega na mieszanii proszku boru o wysokiej czystości izotopowej z proszkiem niklu i chromu, które pełnią funkcję topnika, a następnie umieszczeniu mieszanki w tyglu z tlenku glinu, który jest następnie umieszczany w piecu rurowym.

Wzrost kryształów odbywa się w temperaturze 1550°C, przy stałym przepływie azotu i wodoru pod ciśnieniem 850 Tor. Azot niezbędny do formowania BN pochodzi z przepływającego gazu N₂, który w naturalnym rozkładzie izotopowym zawiera ponad 99,6%¹⁴N. Dzięki temu możliwa jest synteza kryształów hBN o wysokiej czystości izotopowej oraz bardzo dobrej jakości krystalograficznej⁶⁹. Manipulując zawartością izotopów, możliwe też jest hodowanie materiału o kontrolowanym składzie izotopowym. Zdjęcie dużego kryształu hBN, uzyskanego metodą krystalizacji z roztworu bezwodnego, przedstawiono na Rys. 10.



Rys. 10. Zdjęcie kryształu hBN wyhodowanego metodą krystalizacji z roztworu bezwodnego⁶⁹.

2.2.2 Metody epitaksjalne

Epitaksjalne metody wzrostu odgrywają kluczową rolę w rozwoju nowoczesnych technologii półprzewodnikowych, umożliwiając kontrolowaną syntezę cienkich warstw materiałów o precyzyjnie zdefiniowanej strukturze krystalicznej. W technikach epitaksjalnych, warstwy są hodowane na podłożu krystalicznym w taki sposób, że warstwa odtwarza orientację krystaliczną podłoża. Schemat przebiegu procesu epitaksji przedstawiono na Rys. 11.



Rys. 11. Schemat demonstrujący wzrost epitaksjalny na podłożu krystalicznym.

Współczesne technologie epitaksjalne obejmują to między innymi osadzanie z fazy gazowej (ang. Chemical Vapor Deposition, CVD) czy epitaksja z wiązek molekularnych (ang. Molecular-Beam Epitaxy, MBE). Obydwie metody mają swoje specyficzne zalety i ograniczenia, które determinują ich zastosowanie w produkcji różnych urządzeń półprzewodnikowych. Przykładowo, metoda MBE umożliwia wzrost ultracienkich warstw o bardzo wysokiej czystości i precyzyjnej kontroli grubości, co jest istotne w badaniach nad nowymi materiałami i strukturami kwantowymi. Z kolei metody CVD są szeroko stosowane w przemyśle do masowej produkcji struktur półprzewodnikowych, ze względu na relatywną szybkość⁷¹.

Metoda chemicznego osadzania z fazy gazowej to technika wzrostu materiałów, opierająca się na reakcjach chemicznych gazów prekursorowych zachodzących na powierzchni podłoża w kontrolowanych warunkach temperaturowych.

W przypadku hBN, prekursorami stosowanymi do wzrostu są związki boru, takie jak trichlorek boru (BCl_3), trifluorek boru (BF_3) lub triethylboron ($(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{B}$) oraz związki azotu, np. amoniak (NH_3)^{59,72–75}. Proces wzrostu można przeprowadzać zarówno na metalicznych podłożach, takich jak folia miedziana, jak i na podłożach półprzewodnikowych, jak krzem, czy izolujących, jak szafir. Typowe temperatury wzrostu hBN w metodzie CVD wynoszą od 900 do 1200°C.

Metoda CVD umożliwia osadzanie dużych, jednorodnie pokrytych powierzchni azotku boru oraz zapewnia precyzyjną kontrolę grubości warstwy, co jest szczególnie istotne w przypadku materiałów dwuwymiarowych, takich jak hBN. Niemniej jednak ograniczenia tej techniki obejmują polikrystaliczną strukturę otrzymywanego materiału oraz stosunkowo wysoki poziom koncentracji defektów, zwłaszcza w porównaniu z innymi metodami wzrostu.

Z gamy metod CVD, w kontekście tej pracy, należy wyróżnić metodę Epitaksji z fazy gazowej przy użyciu związków metaloorganicznych (ang. Metalorganic Vapor-Phase Epitaxy, MOVPE). Technika ta, polega na wprowadzaniu do reaktora gazów nośnych (takich jak wodór lub azot), które przenoszą prekursory chemiczne uczestniczące w czasie wzrostu, będące źródłem odpowiednich pierwiastków tworzących wzrastający materiał. W wyniku kontrolowanych reakcji chemicznych na powierzchni krystalicznego podłoża zachodzi wzrost warstwy epitaksjalnej o pożądanych właściwościach^{75,76}.

Inną metodą pozwalającą na uzyskiwanie cienkich warstw jest epitaksja z wiązek molekularnych. Technika ta pozwala na precyzyjną kontrolę wzrostu poprzez użycie czystych pierwiastków zamiast gazów złożonych z wielu pierwiastków, które mogą wprowadzać domieszki do struktury materiału. Dzięki temu możliwe jest uzyskanie materiałów o wyższej jakości krystalicznej i niższej koncentracji obcych atomów⁷⁷.

Mimo swojej skuteczności, wzrosty fizyczne nie są powszechnie stosowane w przypadku heksagonalnego azotku boru. Główną przeszkodą jest konieczność przeprowadzania wzrostu w wysokich temperaturach⁷⁸. Układy MBE do wzrostów w takich warunkach są rzadkością, co ogranicza ich dostępność w badaniach i produkcji hBN.

Pod względem jakości uzyskiwanych kryształów metody epitaksjalne wypadają gorzej w porównaniu do metod objętościowych. Na przykład szerokość połówkowa pasma ramanowskiego E_{2G} , która jest dobrym wskaźnikiem jakości kryształu, dla metod epitaksjalnych wynosi 15 cm^{-1} ⁷⁵, podczas gdy dla kryształu uzyskanego metodą objętościową, pokazanego na Rys. 10, raportowana jest wartość rzędu 7,5 cm^{-1} ⁶⁹. Różnica rzędu wielkości wskazuje na olbrzymią różnicę w jakości otrzymywanych materiałów. Należy jednak podkreślić, że metody epitaksjalne realizują inne cele technologiczne, takie jak pokrywanie dużych powierzchni już istniejących kryształów stanowiących podłoża lub wytwarzanie struktur złożonych z wielu warstw, koniecznych do zbudowania różnych urządzeń.

Istotnym zjawiskiem w przypadku próbek BN hodowanych metodą epitaksjalną na szafirze jest delaminacja – proces oddzielania się warstwy BN od podłoża na skutek penetracji interfejsu BN/podłoże przez wodę⁴⁹. Na drodze tego procesu możliwe jest oddzielenie warstwy BN, która dzięki siłom napięcia powierzchniowego wody będzie unosić się na jej powierzchni. Tak oddzieloną próbkę można następnie wyłowić z użyciem innego podłoża. Pozwala to na pokrywanie podłoży o znaczącej powierzchni warstwą materiału. Efekt ten może się jednak stać problematyczny gdy próbki podatne na delaminację poddaje się mokrej strukturyzacji. W literaturze określono nawet graniczną wartość 300 nm, powyżej której mokra litografia staje się niemożliwa⁷⁹.

2.3 Właściwości optyczne hBN

Heksagonalny azotek boru wykazuje aktywność optyczną w szerokim przedziale spektralnym od podczerwieni, do głębokiego ultrafioletu (DUV). Jego warstwowa struktura prowadzi do bardzo interesujących właściwości fononowych, które prowadzą do zjawisk fizycznych takich jak propagacja hiperbolicznych polarytonów fononowych. Szeroka przerwa energetyczna sprzyja formowaniu się centrów barwnych, z których część ma cechy źródeł pojedynczych fotonów. Dzięki tym właściwościom hBN stanowi doskonały materiał zastosowań w nowoczesnych technologiach optycznych, takich jak sensory kwantowe, układy fotoniczne jak również emiterzy i detektory promieniowania UV^{51,80,81}.

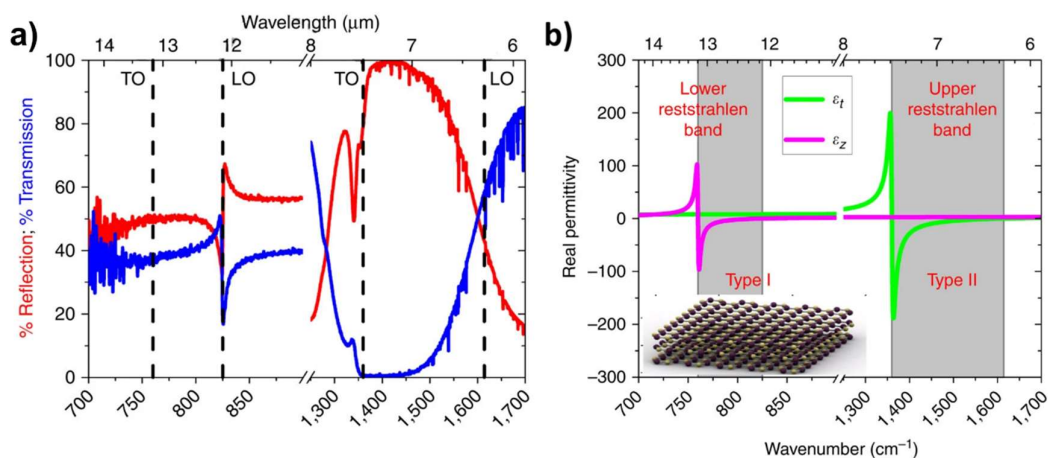
2.3.1 Przejścia optyczne związane z fononami

Właściwości optyczne heksagonalnego azotku boru w zakresie podczerwieni można opisać za pomocą dynamicznej funkcji dielektrycznej. W hBN obserwuje się anizotropię współczynnika przenikalności dielektrycznej. Współczynniki te, oznaczone jako $\varepsilon_{\parallel}$ (dla kierunku równoległego do warstw) oraz $\varepsilon_{\perp}$ (dla kierunku prostopadłego do warstw), są zależne odpowiednio od fononów poprzecznych ($\omega_{TO} = 780 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_{LO} = 830 \text{ cm}^{-1}$), które rozchodzą się poza płaszczyznę, oraz fononów w płaszczyźnie ($\omega_{TO} = 1370 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_{LO} = 1610 \text{ cm}^{-1}$)⁸². W związku z tym dynamiczna funkcja dielektryczna przyjmuje postać⁸²:

$$\varepsilon_m = \varepsilon_{\infty,m} + \varepsilon_{\infty,m} \times \frac{(\omega_{LO,m})^2 - (\omega_{TO,m})^2}{(\omega_{TO,m})^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma_m} \quad (1)$$

gdzie ε_{∞} , Γ oraz ω to odpowiednio przenikalność dielektryczna dla wysokich częstotliwości, stała tłumienia oraz częstotliwość światła, a indeks m odpowiada rozpatrywaniu drgań równoległych lub prostopadłych do warstwy. Dla $m = \parallel$ przyjmujemy $\varepsilon_{\infty,\parallel} = 2,95$ oraz $\Gamma_{\parallel} = 4 \text{ cm}^{-1}$, natomiast dla $m = \perp$ wartości wynoszą $\varepsilon_{\infty,\perp} = 4.87$ oraz $\Gamma_{\perp} = 5 \text{ cm}^{-1}$ ⁸³. W sytuacji, gdy $\varepsilon_{\parallel}$ i $\varepsilon_{\perp}$ przyjmują przeciwne znaki, obserwujemy powstawanie dwóch krawędzi promieniowania resztkowego, zwanego z jęz. niemieckiego *Reststrahlen* (RS). Efekt *Reststrahlen* polega na tworzeniu się pasm absorpcyjnych w materiale w pewnych zakresach częstotliwości, które prowadzą do silnego odbicia promieniowania w tych samych zakresach³⁹. W przypadku hBN efekt ten jest szczególnie wyraźny w przedziałach energii związanych z rezonansami fononowymi, co prowadzi do znacznego wzrostu odbicia.

Rys. 12 b) przedstawia, jak zmienia się część rzeczywista współczynnika przenikalności dielektrycznej w zakresie od 700 do 1700 cm^{-1} ⁸⁴. Szare obszary na wykresie wskazują przedziały widma, w których $\epsilon_{\parallel}$ i $\epsilon_{\perp}$ przyjmują przeciwne wartości. Na Rys. 12 a) przedstawiono widma odbicia i transmisji w tym samym zakresie spektralnym. Zauważalny jest nagły wzrost współczynnika odbicia w tych obszarach energii, co jest bezpośrednio związane z efektem Reststrahlen.



Rys. 12. a) Wykres odbicia i transmisji hBN w zakresie promieniowania resztkowego, z zaznaczonym wzrostem odbicia materiału. Na wykresie wskazano również energie odpowiednich modów optycznych, związanych z drganiami sieci krystalicznej, które powodują anomalie. b) Część rzeczywista funkcji dielektrycznej, z wyraźnie zaznaczonymi obszarami anomalii w funkcjach dielektrycznych.

Zmodyfikowany na podstawie⁸⁴.

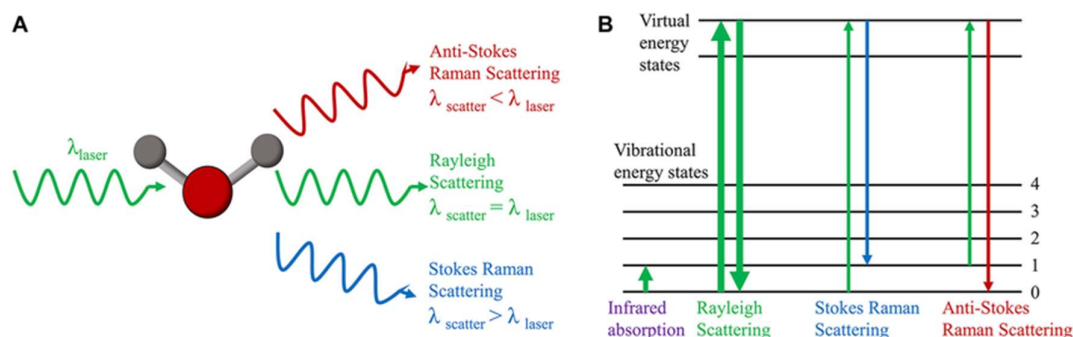
Anizotropia funkcji dielektrycznej odpowiada również za powstawanie hiperbolicznych polarytonów fononowych (ang. Hyperbolic Phonon Polaritons, HPPs), które mogą propagować się w heksagonalnym azotku boru^{82,84-87}, w których zależność dyspersyjna jest kwadratowa, HPPs w hBN wykazuje hiperboliczną zależność energii od pędu. Ciekawym następstwem hiperbolicznej dyspersji jest potencjalne zastosowanie hBN w obrazowaniu subdyfrakcyjnym^{85,86}. Technika ta umożliwia uzyskanie obrazów obiektów, które znajdują się poniżej limitu dyfrakcyjnego światła, wynoszącego około $\lambda/2$ dla tradycyjnych układów optycznych, gdzie λ oznacza długość fali używaną do obrazowania⁸⁸. Dzięki temu HPPs stają się obiecującym narzędziem w dziedzinie nanotechnologii i optyki, otwierając nowe możliwości w precyzyjnym obrazowaniu oraz analizie nanoskalowych struktur.

2.3.2 Nieelastyczne oddziaływanie światła z hBN

Podstawowym zjawiskiem w mikrospektroskopii ramanowskiej jest nieelastyczne rozpraszanie światła. Gdy światło laserowe pada na próbkę, większość fotonów jest rozpraszana w sposób sprężysty, zachowując swoją pierwotną energię (rozpraszanie Rayleigha). Jednak niewielka część fotonów ulega rozproszeniu nieelastycznemu, co oznacza, że fotony te tracą lub zyskują energię w wyniku interakcji z drganiami molekularnymi, czy sieci krystalicznej próbki, co nazywane jest odpowiednio rozpraszaniem stokesowskim lub anty-stokesowskim. Różnica energii między fotonem padającym a rozproszonym jest unikalna dla konkretnych drgań sieci, co daje

charakterystyczny sygnał w postaci przesunięcia Ramana⁸⁹. Schemat prezentujący zmiany w energii spowodowane rozpraszaniem światła można wyjaśnić na przykładzie wzburzeń molekuł na Rys. 13 a).

Spektroskopia ramanowska pozwala na uzyskanie widm, które są graficzną reprezentacją intensywności rozproszonego światła jako funkcji przesunięcia ramanowskie (czyli różnicy energii fotonu padającego i rozproszonego). Widma te zawierają informacje o wibracjach, które są specyficzne dla poszczególnych wiązań chemicznych i grup funkcyjnych w badanej próbce. Dzięki temu można identyfikować skład chemiczny materiału, a także analizować jego strukturę na poziomie molekularnym⁸⁹. Schemat zmian w poziomach energetycznych przedstawiono na Rys. 13 b).

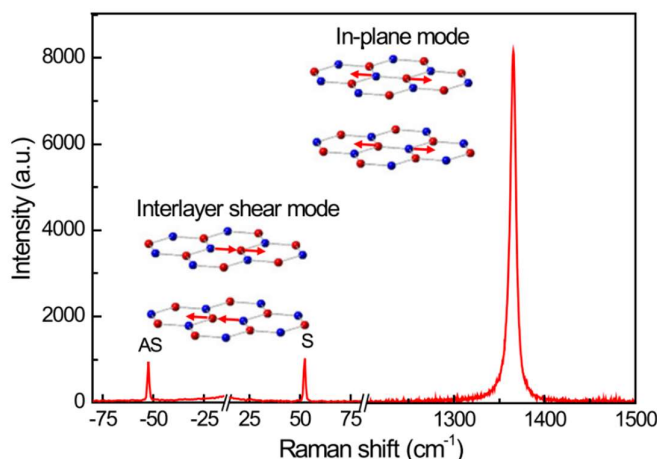


Rys. 13. a) Ilustracja rozpraszania ramanowskiego i rozpraszania rayleigh'owskiego. b) Diagram poziomów energetycznych przedstawiający rozpraszanie ramanowskie, rozpraszanie rayleigh'owskie oraz absorpcję w podczerwieni⁹⁰.

Dzięki zastosowaniu mikroskopu optycznego o dużym powiększeniu można uzyskać widma ramanowskie dla bardzo małych obszarów próbki, o rozmiarach rzędu mikrometrów lub nawet submikrometrów (mikrospektroskopia ramanowska). Pozwala to na analizę chemiczną z bardzo wysoką rozdzielczością przestrzenną, co jest niezwykle przydatne w badaniach niejednorodnych próbek lub mikro- i nanostruktur.

Ze względu na wysoką symetrię, hBN posiada jedynie dwa aktywne pasma ramanowskie. Pasma o mniejszej wartości przesunięcia ramanowskiego, występujące w okolicach 50 cm^{-1} , pokazano na Rys. 14. Jego konkretna wartość jest silnie skorelowana z liczbą warstw materiału^{91,92}. Pasma to wynika ze względnego ruchu atomów między sąsiednimi warstwami, co oznacza, że do jego obserwacji konieczna jest obecność co najmniej dwóch warstw hBN. Obserwacja tych drgań jest jednak utrudniona ze względu na bardzo małą intensywność sygnału. Dodatkowo sygnał ten pojawia się blisko emisji lasera, co wymaga zastosowania filtrów Bragga w celu precyzyjnej filtracji sygnału lasera pobudzającego próbkę. Niemniej jednak, badania tego pasma są wykorzystywane do określania liczby warstw w materiałach 2D⁹³.

Drugie pasmo ramanowskie w hBN znajduje się przy 1370 cm^{-1} ^{91,94,95}. Jest ono związane z drganiami płaszczyźnie warstwy hBN i odpowiada aktywnemu ramanowsko modowi E_{2g} . Pasma to odpowiada przeciwnemu ruchowi sąsiadujących atomów boru i azotu, a jego widmo również pokazano na Rys. 14. Energia pasma E_{2g} jest związane z obecnością naprężeń i defektów w kryształach^{96,97}. Jak już wcześniej zaznaczono, na podstawie szerokości połówkowej obserwowanego pasma można również oszacować jakość badanych kryształów- lokalny rozkład naprężeń oraz ich uziarnienie⁹⁸.

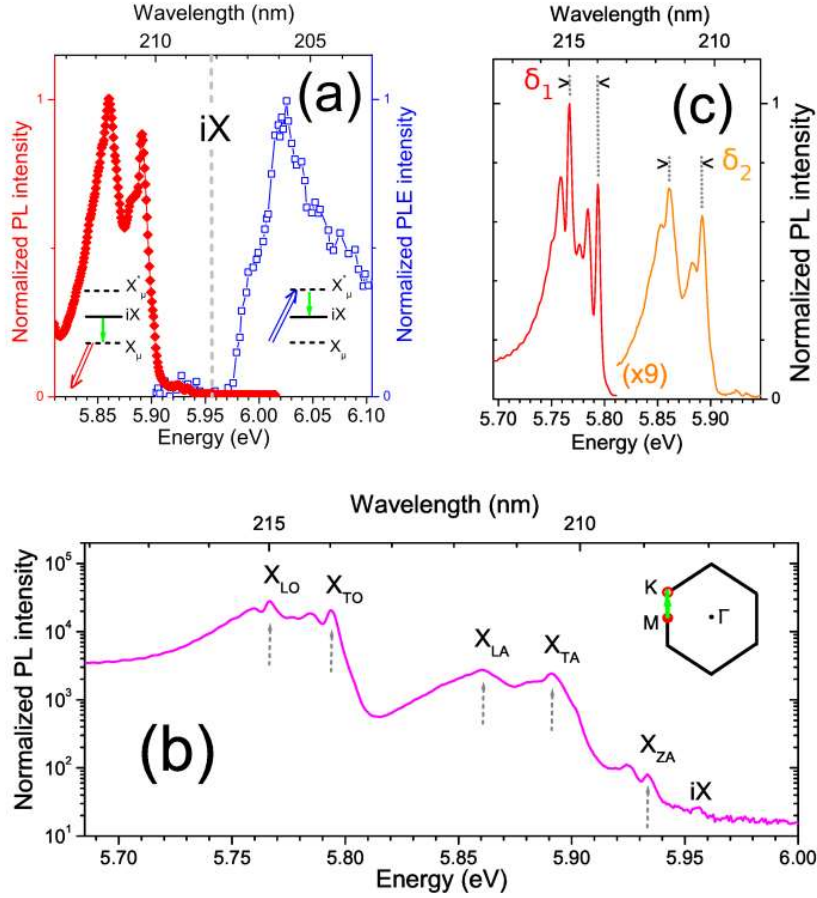


Rys. 14. Widmo ramanowskie heksagonalnego azotku boru. Obok każdego pasma ramanowskiego przedstawiono schemat ruchu atomów w sieci krystalicznej, odpowiadający za powstawanie tych pasm⁹¹.

Czynnikiem wpływającym na intensywność przejść ramanowskich jest energia fotonów pobudzających próbkę. Jeśli próbka jest pobudzana światłem o energii fotonu zbliżonej do energii różnicy poziomów fononowych, efektywność obserwowanych przejść znacznie wzrasta. Tego rodzaju dopasowanie energii nazywane jest wzbudzeniem rezonansowym⁹⁹.

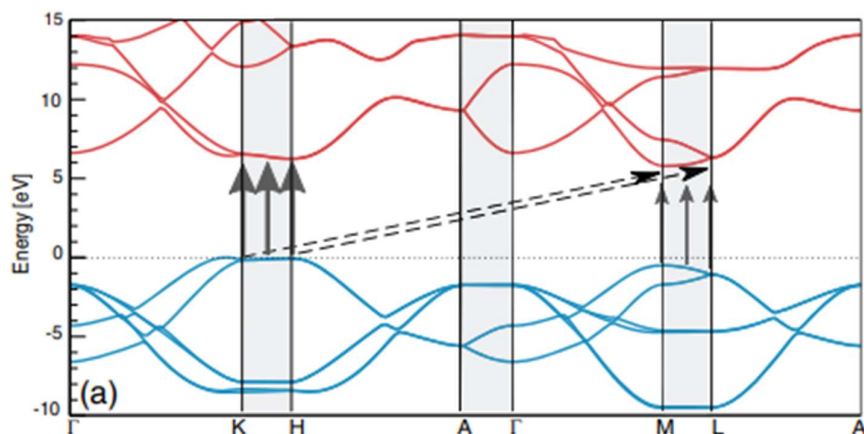
2.3.3 Przejścia optyczne w azotku boru

Charakter przerwy energetycznej w heksagonalnym azotku boru przez długi czas pozostawał niejasny. Obliczenia teoretyczne sugerowały, że jest to przerwa skośna^{100–103}. Jednak badania optyczne wskazywały na obecność prostej przerwy energetycznej^{68,104,105}. Kluczowym narzędziem, które pozwoliło ostatecznie określić naturę przerwy energetycznej w hBN, okazała się spektroskopia dwufotonowa⁵⁰. Dzięki porównaniu energii absorpcji i emisji w materiale, jak pokazano na Rys. 15 a), udało się wykazać, że w przejściu bierze udział fonon, co jednoznacznie potwierdza, że przerwa energetyczna jest skośna, a jej energię wyznaczono na 5,955 eV. Dodatkowo zaobserwowano przejścia związane z prostą przerwą energetyczną, której energia wyniosła 6,08 eV⁵⁰.



Rys. 15. a) Porównanie widma absorpcji dwufotonowej oraz emisji w heksagonalnym azotku boru. Przesunięcie pomiędzy wartościami wskazuje na udział fononów w przejściach optycznych. b) Identyfikacja modów fononowych uczestniczących w przejściach w przerwie skośnej. c) Widmo fotoluminescencji z pobudzeniem dwufotonowym, uzyskane przy niskiej energii pobudzenia. Widmo zoptymalizowano w celu dokładnej prezentacji struktury poszczególnych pasm⁵⁰.

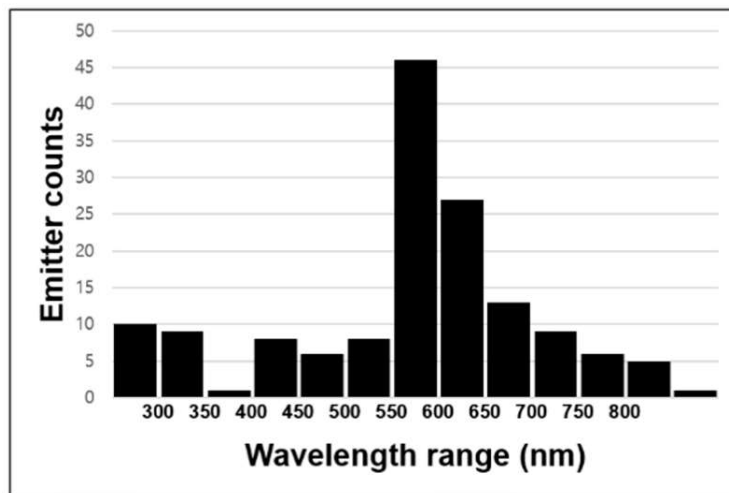
Wyjaśnieniem wysokiej sprawności przejść optycznych w materiale o skośnej przerwie energetycznej jest bardzo silne oddziaływanie ekscyton-fonon. Tworzy to samozwiązane stany ekscytonowe, które są lokalizowane w obrębie materiału. Dzięki dużej lokalizacji, przejścia optyczne w skośnej przerwie mogą zachodzić z bardzo wysoką wydajnością^{50,106,107}. Dodatkowym czynnikiem wpływającym na efektywność przejść są bardzo płaskie pasma jak pokazano na Rys. 16. Płaskie pasma będą bezpośrednio przekładać się na dużą gęstość stanów co dodatkowo zwiększy liczbę przejść jasnych.



Rys. 16. Elektronowa struktura pasmowa dla heksagonalnego azotku boru. Poszarzone fragmenty wskazują kierunki równoległe do osi c, prostopadłej do warstwy. Przerywane strzałki wskazują przejście w skośnej przerwie. Strzałki z ciągłymi liniami wyznaczają przejścia w prostej przerwie¹⁰⁸.

2.3.4 Przejścia optyczne na defektach

Ze względu na szeroką przerwę energetyczną, zakres emisji lub absorpcji z udziałem defektów punktowych w heksagonalnym azotku boru może obejmować przedział od podczerwieni do ultrafioletu. Zobrazowano to na Rys. 17, na którym przedstawiono długości fali linii zerofononowych luminescencji obserwowanych dla różnych defektów w hBN, raportowane w latach 2016-2023¹⁰⁹. Dodatkowo, niektóre defekty wykazują emisję pojedynczych fotonów^{110–112}, co sprawia, że hBN jest rozważany jako materiał do zastosowań w technologiach informacji kwantowej¹¹².

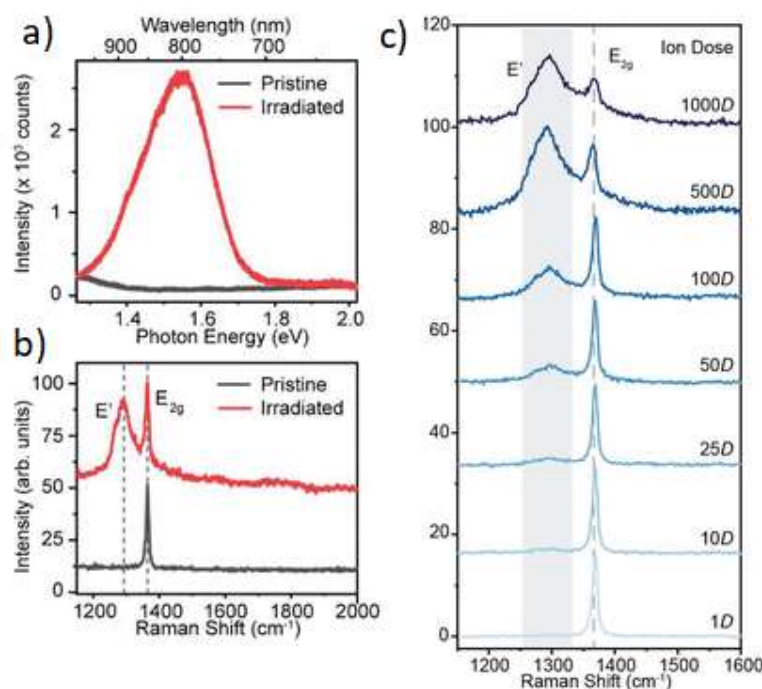


Rys. 17. Emisje z centrów barwnych w heksagonalnym azotku boru raportowane w literaturze w latach 2016-2023¹⁰⁹.

Jedną z najprostszych metod używanych do modyfikacji defektów punktowych w hBN, jest wygrzewanie¹⁰⁹. Zaobserwowano, że wygrzewanie hBN w temperaturze przekraczającej 550°C powoduje tworzenie się luk w przypadkowych miejscach w kryształach¹¹⁰. Przypadkowość procesu sprawia, że z punktu widzenia technologii znacznie bardziej atrakcyjną metodą staje się alternatywne do wygrzewania, naświetlanie materiału wiązką elektronów lub jonów^{111,113,114}. Wysoki stopień kontroli nad kreacją defektów w materiale jest kluczowy z perspektywy jego zastosowania, na przykład jako emitery pojedynczych fotonów.

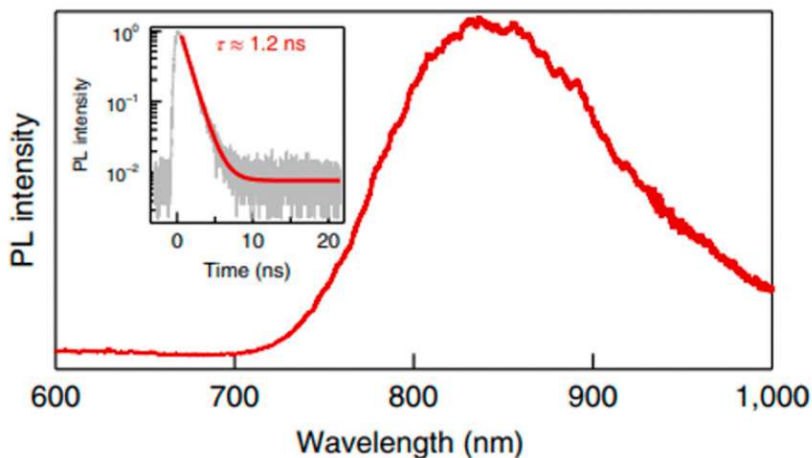
2.3.4.1 Luka borowa

Dzięki zastosowaniu jonowego mikroskopu helowego badacze uzyskali kontrolę przestrzenną nad tworzeniem luk w heksagonalnym azotku boru. Precyzyjne sterowanie dawką oraz energią wiązki jonów He^+ umożliwiało selektywne tworzenie wyłącznie luk borowych. Proces ten był monitorowany w czasie rzeczywistym poprzez obserwację widma luminescencji próbek¹¹⁵. Widmo obserwowane w trakcie strukturyzacji pokazano na Rys. 18 a). Dodatkowo, obecność luk w już zdefektowanym materiale była monitorowana za pomocą spektroskopii ramanowskiej, co ilustruje Rys. 18 b). Zwiększając dawkę jonów, badacze mogli wpływać na intensywność nowo pojawiającego się pasma ramanowskiego, co jest widoczne na Rys. 18 c).



Rys. 18 . a) Widmo luminescencji materiału podczas naświetlania jonami He^+ . Fotoluminescencja w okolicy 800 nm jest ściśle związana z tworzeniem się luk borowych w helowym mikroskopie skaningowym. b) Widmo ramanowskie tego samego materiału. c) Widmo ramanowskie w funkcji dawki promieniowania jonami He^+ . Zmodyfikowany na podstawie¹¹⁵.

Badania fotoluminescencji (szczegóły dotyczące techniki badania znajdują się w¹¹⁶) w zdefektowanym materiale, w którym potwierdzono obecność luk borowych, wskazują, że fotoluminescencja pojawia się w okolicy 850 nm, jak pokazano na Rys. 19. Dodatkowo, defekty te wykazują bardzo długi czas zaniku, rzędu 2 ns¹¹⁶.



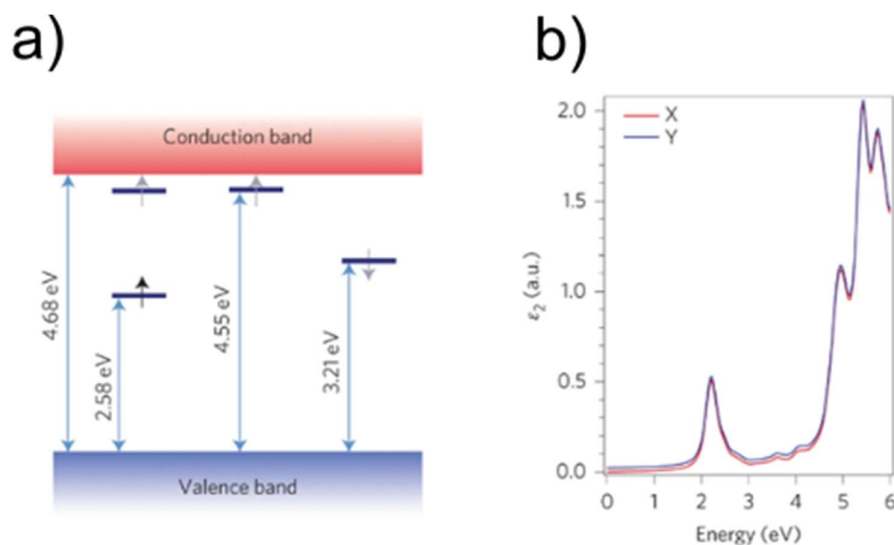
Rys. 19 Widmo fotoluminescencji materiału z dużą ilością luk borowych. Mniejszy rysunek przedstawia dodatkowo czas zaniku fotoluminescencji dla omawianego defektu. Zmodyfikowany na podstawie¹¹⁶.

Zgodnie z domniemaniami istotnym czynnikiem wpływającym na stabilność luk borowych jest ich udekorowanie wodorem¹¹⁷. W pracy rozpatrywano różne konfiguracje i liczby atomów wodoru w luce. Oprócz wspomnianej stabilizacji defektu autorzy wskazują też na możliwość ustawiania się atomów w pozycji poza płaszczyzną warstwy BN.

2.3.4.2 Luka azotowa

W przeciwieństwie do luk borowych, które tworzą płytkie stany, luki azotowe są podejrzewane o tworzenie głębokich stanów defektowych wewnątrz pasma¹¹⁸. Sprawia to, że defekt V_N jest rozpatrywany jako potencjalny emiter pojedynczych fotonów, mogący pracować w temperaturze pokojowej. Literatura dotycząca własności optycznych V_N jest jednak znacznie mniej obszerna, niż w przypadku luk borowych.

Rys. 20. a) przedstawia symulację struktury elektronowej heksagonalnego azotku boru, w którym utworzono lukę azotową¹¹⁰. Czarna strzałka na jednym z poziomów wewnątrz przerwy symbolizuje stan obsadzony przez nośnik. Szare strzałki symbolizują nieobsadzone stany. Rys. 20 b) przedstawia obliczenia części urojonej funkcji dielektrycznej dla materiału z luką azotową. Rysunek taki odpowiada widmu absorpcyjnemu kryształu hBN z luką azotową.



Rys. 20. a) Symulacje struktury elektronowej hBN z defektem V_N . b) Obliczona część urojona funkcji dielektrycznej materiału z defektem V_N . Zmodyfikowany na podstawie ¹¹⁰.

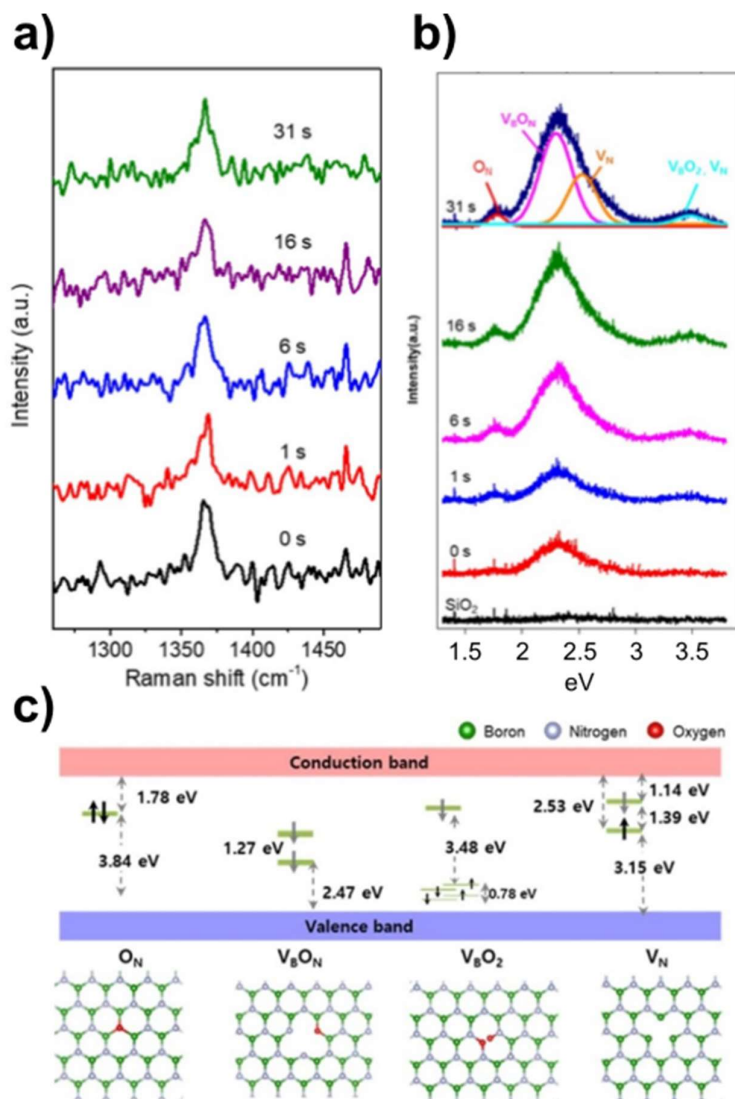
2.3.4.3 Podstawienia tlenem

W celu podstawienia atomów boru lub azotu tlenem, materiał można wygrzać, co prowadzi do tworzenia luk, a następnie poddać go procesowi ozonowania¹¹⁹. Ozon w tym procesie jest wytwarzany poprzez naświetlanie cząsteczek O_2 intensywnym promieniowaniem UV, które powoduje rozpad cząsteczki na pojedyncze atomy. Te atomy następnie łączą się z innymi cząsteczkami, tworząc rodniki O_3 . Dzięki wysokiej energii rodniki mogą oddziaływać z defektami obecnymi w próbce. Proces ozonowania można przeprowadzić w komercyjnie dostępnych urządzeniach, wykorzystywanych do ozonowego czyszczenia szkła laboratoryjnego. Podobne efekty można uzyskać poprzez trawienie materiału w plazmie tlenowej¹²⁰.

Porównując efektywność obu procesów, wygrzewanie zapewnia bardziej kontrolowane tworzenie defektów, co jest korzystne w przypadkach, gdy potrzebna jest precyzyjna modyfikacja materiału. Z kolei trawienie plazmowe, choć znacznie szybsze, może prowadzić do bardziej agresywnej erozji materiału. W praktyce oznacza to, że podczas trawienia defekty tworzą się szybciej, ale jednocześnie trudniej jest kontrolować ich gęstość i rozmieszczenie. Wybór odpowiedniej techniki zależy więc od wymagań aplikacji, gdzie kontrola nad strukturą defektów oraz tempo procesu mają kluczowe znaczenie.

Na Rys. 21 a) przedstawiono widma ramanowskie próbek hBN osadzonych na podłożu SiO_2 , poddanych trawieniu plazmowemu. Widoczne jest, że defekty powstałe w wyniku oddziaływania plazmy tlenowej z hBN powodują poszerzenie podstawowego pasma ramanowskiego E_{2G} . Dodatkowo, intensywność pasm jest skorelowana z czasem trawienia materiału. Rys. 21 b) przedstawia widma fotoluminescencji zmierzone dla tych samych próbek. W górnym widmie zidentyfikowano luminescencję pochodzącą od

poszczególnych defektów tlenowych, obecnych w materiale. Na Rys. 21 c) zobrazowano stany energetyczne wewnątrz przerwy oraz spiny poszczególnych defektów.



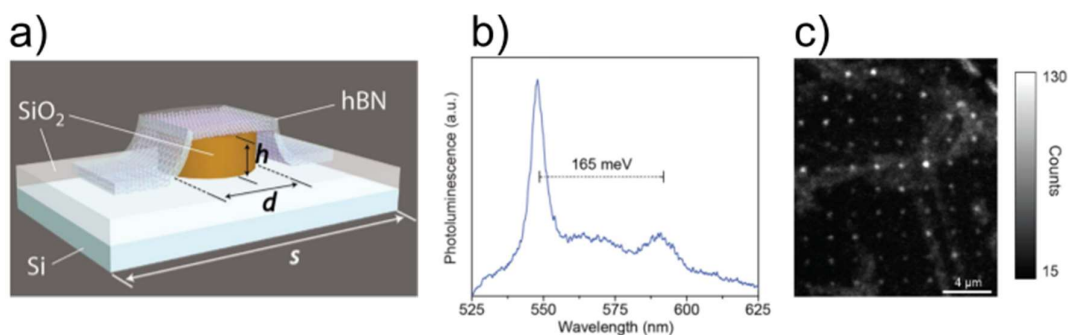
Rys. 21 a) Widma Ramana eksfoliowanych warstw hBN przed i po poddaniu próbek działaniu plazmy tlenowej w przedziale czasowym od 1 s do 31 s. b) Widma fotoluminescencji hBN przed i po poddaniu próbek działaniu plazmy tlenowej. c) Energie wewnątrz pasma obliczone dla defektów O_N , VB, VBON, VBO_2 i V_N . Czarne strzałki wskazują orientację spinu dla danego defektu. Zmodyfikowany na podstawie¹²⁰.

2.3.5 Naprężenia materiału

Dodatkowym parametrem, umożliwiającym sterowanie fotoluminescencją z już istniejących defektów hBN, jest regulacja naprężeń w materiale¹²¹. Ze względu na łatwość transferu hBN, bardzo prostym sposobem wywołania naprężeń jest transfer materiału na specjalnie ustrukturyzowane podłoża.

Na Rys. 22 a) przedstawiono schemat nano-kolumny, która służy jako podłoże do generacji naprężeń. Badacze zastosowali technikę transferu na mokro, aby umieścić 20-nanometrową warstwę hBN na wcześniej przygotowanym podłożu z SiO₂. Na Rys. 22 b) pokazano widmo fotoluminescencji defektu, który został aktywowany przez wprowadzenie naprężeń. Chociaż badacze nie wskazali jednoznacznie, który defekt został aktywowany, widmo przedstawione na Rys. 22 b) jest bardzo podobne do widma PL defektu N_BV_N opisanego w pracy¹²⁰.

Rys. 22 c) ilustruje mapę scałkowanej fotoluminescencji zarejestrowaną na obszarze macierzy nano-kolumn. Wyniki pokazują, że naprężenia wprowadzone w materiale mogą niemal deterministycznie aktywować obecne w nim defekty, co otwiera nowe możliwości kontroli właściwości optycznych hBN.



Rys. 22. a) Schemat struktury nano-kolumny wykonanej z SiO₂. Na Macierzy takich kolumn odłożono hBN, co wprowadziło naprężenia w materiale. b) Widmo fotoluminescencji głębokiego defektu aktywowanego przez naprężenia. c) Mapa PL wykonana z użyciem mikroskopu konfokalnego. Zmodyfikowany na podstawie¹²¹.

2.3.6 Defekty warstwach BN hodowanych w MOVPE

W próbkach wytwarzanych w laboratorium, gdzie prowadzono badania opisane w niniejszej pracy, zaobserwowano metodami optycznymi obecność licznych defektów, często tworzących złożone kompleksy. Tabela 1 przedstawia energie pasm fotoluminescencyjnych zmierzonych w próbkach hodowanych zarówno w trybie ciągłym, jak i pulsacyjnym. Parametry te będą szerzej opisane w sekcji *System do epitaksji ze związków metaloorganicznych – AIXTRON 3x2" CCS* na stronie 66. Zawiera ona informacje dotyczące badanych defektów, czynniki sprzyjające ich powstawaniu oraz odniesienia do literatury, która omawia potencjalne defekty mogące być źródłem obserwowanej fotoluminescencji. Tabela zestawia postulowane źródła defektów z wnioskami płynącymi z prowadzonych badań.

Tabela 1 przedstawia zestawienie pasm fotoluminescencyjnych o energiach od 1,38 eV do 2,6 eV, wraz z opisem ich charakterystycznych obserwacji, czynników sprzyjających powstawaniu oraz doniesień literaturowych wraz z przypuszczeniami z pracy, na podstawie której sporządzono tabelę. W tabeli zauważalna jest zależność między warunkami wzrostu (takimi jak temperatura i supersaturacja określonych prekursorów, np. trietyloboru lub NH₃) a rodzajem i koncentracją defektów, co wpływa na właściwości emisji. Rozbieżności między proponowanymi defektami uwiadcniają trudności w

jednoznacznej identyfikacji złożonych kompleksów defektowych. Obserwacje wskazują, że sygnały optyczne pochodzące od tych kompleksów mogą mieć różne interpretacje, co przekłada się na brak systematycznego podejścia w literaturze.

Tabela 1. Podsumowanie różnych pasm fotoluminescencyjnych wraz z potencjalnymi defektami odpowiadającymi za emisję. Tabelę sporządzono na podstawie¹²².

Energia Pasma (eV)	Spostrzeżenia	Czynniki sprzyjające tworzeniu pasma	Potencjalne pochodzenie pasma	
			Literatura	Omawiana praca
1,38	Niehomogeniczność, pojedyncze pasmo	Wysoka koncentracja defektów związanych z V_B , wysoka temperatura wzrostu, supersaturacja	V_B ^{117,123}	V_B
1,57	Nieczuły na promieniowanie laserowe i wygrzewanie, przejścia wewnątrzcentrowe	Niska temperatura wzrostu, supersaturacja trietyloboru (TEB)	B_N ¹¹⁷ V_B-H ¹¹⁷	B_N
1,9	Czuły na promieniowanie laserowe i wygrzewanie, pasywowany przez wodór	Silnie pasywowany przy supersaturacji NH_3	$2-V_N$ ¹²⁴ $N_B V_N$ ^{110,125} $V_N C_B$ ¹²⁶	$C_B/V_B H$
2,24	Czuły na promieniowanie laserowe i wygrzewanie, pasywowany przez wodór	Silnie pasywowany podczas supersaturacji NH_3	$C_B V_N$ ¹²⁵ $C_B C_N^{-1}$ ¹²⁷ $V_N C_N$ ¹²⁸	C_B/V_B
2,6	Czuły na promieniowanie laserowe i wygrzewanie, niska koncentracja defektów związanych z V_B	Wysoka temperatura wzrostu, występuje w supersaturacji TEB	$V_B C_N$ ¹²⁷	C_N, C_B lub dimery/trimery węglowe

Charakterystycznym defektem, obserwowanym w próbkach hodowanych w grupie, jest dimer węglowy dający charakterystyczne widmo fotoluminescencji w obszarze 4,1 eV. Ze względu na duże znaczenie węgla w badaniach opisanych w niniejszej pracy defekt ten został opisany w osobnym paragrafie *Punktowe defekty węglowe w hBN* na stronie 52.

2.4 Własności elektryczne i metody domieszkowania w hBN

Efektywne metody domieszkowania zarówno na typ p , jak i na typ n są kluczowe dla wykorzystania danego materiału w urządzeniach takich jak diody, lasery czy tranzystory. Zagadnienie to jest jednak fundamentalnie trudne w przypadku materiałów szerokoprzerwowych. Wynika to z relatywnie wysokiej energii pasma przewodnictwa lub niskiej energii pasma walencyjnego, co sprawia, że łatwiej jest uzyskać domieszkowanie donorowe lub akceptorowe, ale trudno oba jednocześnie.

Na przykład, w diamencie stosunkowo prosto uzyskuje się domieszkowanie na typ p , lecz efektywne domieszkowanie na typ n jest znacznie trudniejsze^{129–133}. Z kolei ZnO łatwiej jest domieszkować na typ n niż na typ p ^{134,135}. Ten problem fundamentalnie ogranicza możliwości szerokoprzerwowych materiałów, utrudniając pełne wykorzystanie ich potencjału.

Problem domieszkowania azotku boru jest równie trudny i zostanie omówiony w kolejnym rozdziale. Rola węgla w kontekście struktury elektronowej, ze względu na jego znaczenie dla dalszej części pracy, zostanie przedyskutowana w sekcji *Punktowe defekty węglowe w hBN* na stronie 52.

2.5 Struktura elektronowa hBN

Jak już wspomniano przy omawianiu właściwości ekscytonowych hBN, charakteryzuje się on bardzo interesującą strukturą pasmową. Materiał posiada bowiem ekstremalnie płaskie pasma w strefie Brillouina na kierunkach prostopadłych do osi c ¹⁰⁸, która jest prostopadła do warstwy, co pokazano na Rys. 16. Płaskie pasma przekładają się bezpośrednio na wysoką masę efektywną nośników ładunku¹³⁶, co sprawia, że ruchliwość nośników w kryształach jest bardzo mała.

2.5.1 Przewodnictwo dziurowe (typ p)

W literaturze najczęściej omawianymi donorami są beryl, cynk oraz magnez^{131,137,138}. Domieszkowanie cynkiem i berylem jest jednak raportowane wyłącznie dla procesów przeprowadzanych na już wyhodowanym materiale, takich jak implantacja jonów. Nie ma obecnie literatury opisującej domieszkowanie hBN atomami Be lub Zn w trakcie samego procesu wzrostu materiału. Z tego względu, pod kątem przyszłych zastosowań, magnez wydaje się najlepszym kandydatem jako donor.

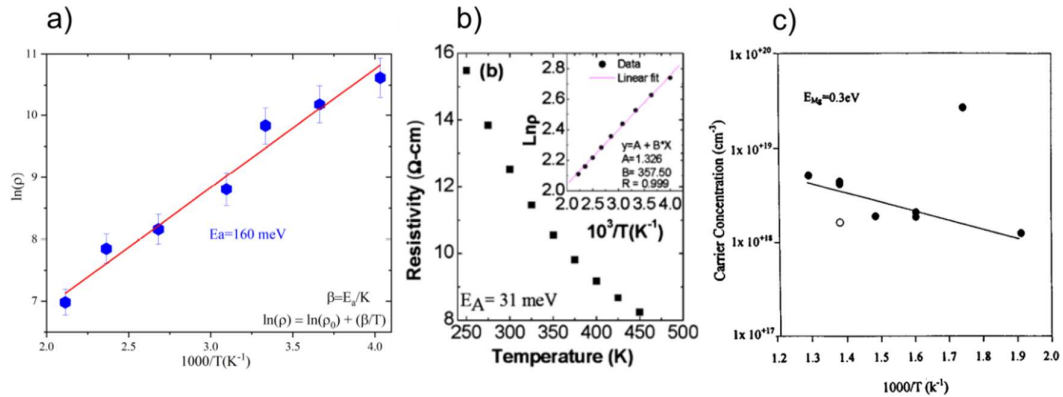
Najczęściej raportowaną w literaturze domieszką dla hBN jest magnez. Jednym z fundamentalnych parametrów elektrycznych, opisujących domieszkę w półprzewodniku jest energia aktywacji E_A wyznaczana z zależności przewodnictwa właściwego ρ , od temperatury T :

$$\rho(T) = \rho_0 e^{-\frac{E_A}{kT}}. \quad (2)$$

W opisanej zależności ρ_0 oznacza przewodnictwo właściwe w minimum energetycznym układu a k to stała Boltzmanna. Zależność ta odnosi się do przewodnictwa pasmowego, które rozumiane jest jako transport dziur lub elektronów w zdelokalizowanych pasmach energetycznych – odpowiednio w paśmie walencyjnym lub przewodnictwa.

O przewodnictwie hoppingowym mówimy, gdy elektrony nie poruszają się swobodnie w zdelokalizowanych pasmach, lecz „przeskakują” pomiędzy lokalnymi centrami energetycznymi (np. atomami lub defektami), często z udziałem energii termicznej. Proces ten jest zazwyczaj mniej efektywny w kontekście transportu elektrycznego niż przewodnictwo pasmowe i wykazuje inne zależności temperaturowe niż te opisane wzorem (2), ponieważ wymaga pokonania barier energetycznych¹³⁹.

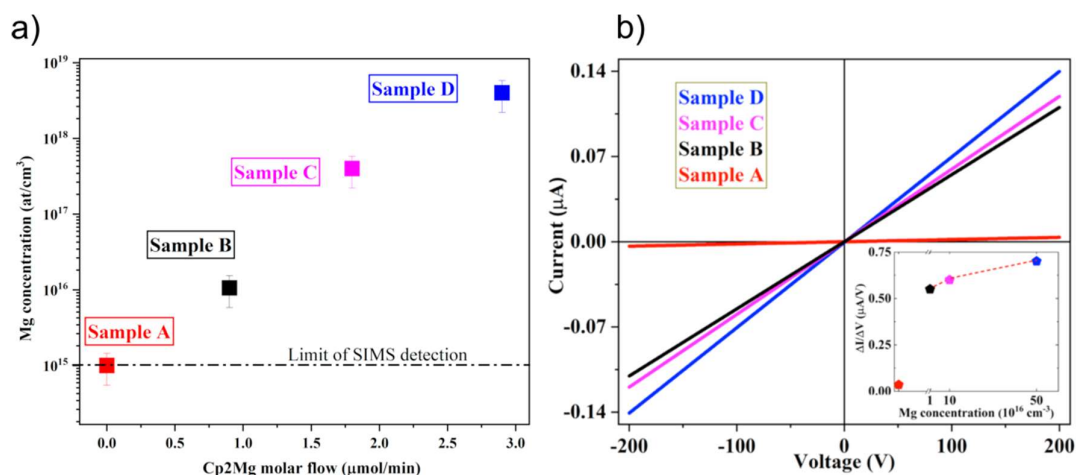
Wartości energii aktywacji raportowane w literaturze zawierają się w przedziale od 31 meV do 300 meV^{138,140,141}, jak przedstawiono na Rys. 23 a-c). Niestety, mimo wielu badań, jakość pomiarów pochodzących z prac^{138,140,141}, przedstawionych na Rys. 23 nie pozwalają jednoznacznie stwierdzić, czy przewodnictwo wynikające z domieszkowania magnezem ma charakter pasmowy, czy też hoppingowy.



Rys. 23. Energie aktywacji wyznaczona z a)¹³⁸, b)¹⁴⁰, c)¹⁴¹. Obrazki zmodyfikowano.

Zmierzone wartości energii aktywacji dla próbek domieszkowanych magnezem są bardzo różne. Najwyższą wartość, wynoszącą 300 meV, odnotowano w przypadku materiału, w którym zaobserwowano współistnienie faz hBN i cBN¹⁴¹. W innych badaniach raportowano wartości 31 meV oraz 160 meV, gdzie występowały znaczące różnice w koncentracji domieszek^{138,140}.

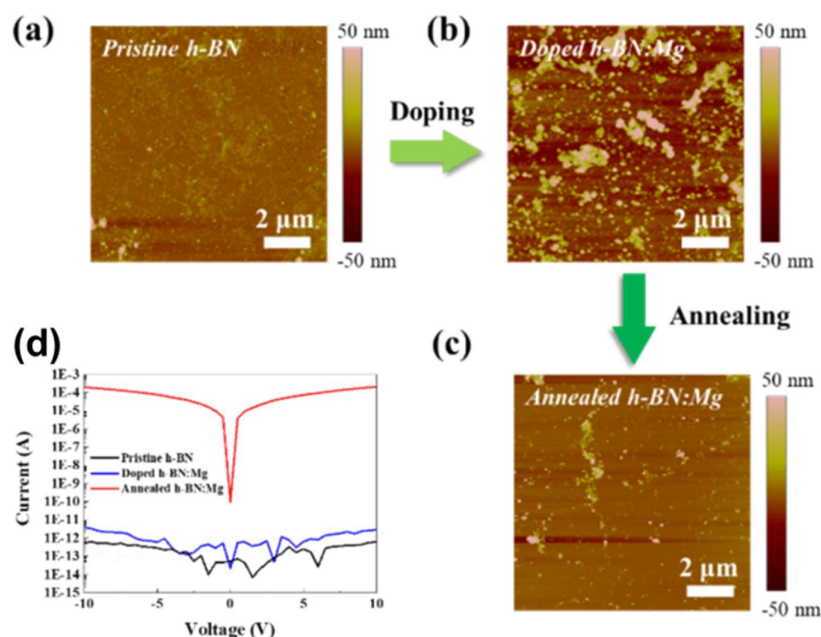
Jednym z głównych sposobów sterowania koncentracją domieszek w hodowanym materiale jest regulacja przepływu prekursora domieszki w trakcie wzrostu. W przypadku wzrostu hBN metodą MOVPE wykazano, że zmiany w przepływie prekursora magnezu są ściśle skorelowane z efektywnością wbudowywania tego pierwiastka, co zostało przedstawione na Rys. 24 a)¹³⁸. Na Rys. 24 b) pokazano, jak zmieniają się charakterystyki IV dla próbek omawianych na panelu a). Mniejszy panel na Rys. 24 b) pokazuje również, jak opór próbek zmienia się w zależności od koncentracji atomów Mg w warstwach BN.



Rys. 24. a) Koncentracja Mg mierzona z użyciem SIMS w funkcji przepływu prekursora magnezu w trakcie wzrostu próbek. b) Charakterystyka IV mierzona dla próbek omawianych na panelu a). Mniejszy panel przedstawia opór wynikający z danej charakterystyki, w funkcji koncentracji atomów Mg. Zmodyfikowany na podstawie¹³⁸.

W literaturze przedmiotu można znaleźć doniesienia, w których zaproponowano również inne metody wpływania na efektywność wbudowywania się domieszek do kryształu jak też na ruchliwość nośników. Jedną z nich jest hodowanie materiału przy wysokim stosunku prekursora azotu do prekursora boru w układzie niskociśnieniowego wzrostu z fazy gazowej (ang. Low Pressure Chemical Vapor Deposition LPCVD)¹⁴². Argumentowano, że takie warunki sprzyjają tworzeniu luk borowych, które mogą być następnie obsadzone przez atomy magnezu. Podobny efekt uzyskano poprzez zwiększenie przepływu azotku cząsteczkowego podczas wzrostu¹⁴³. Wyniki te są również zgodne z przewidywaniami teoretycznymi przedstawianymi w przytoczonym artykule.

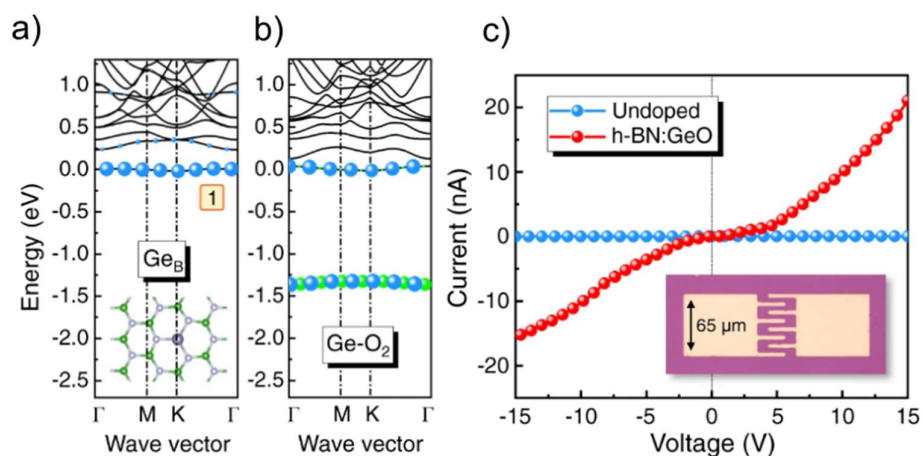
Kolejnym parametrem, który może pozytywnie wpłynąć na przewodnictwo materiału, jest wygrzewanie po procesie wzrostu¹⁴⁴. Proces przeprowadzono w piecu do szybkiego wygrzewania. W jego trakcie użyto atmosfery cząsteczkowego azotu. Optymalne parametry wygrzewania ustalono dla 800 °C w czasie 20 minut. Proces ten wpływa na przewodnictwo dwutorowo. Po pierwsze, poprawia właściwości sieci krystalicznej, co przekłada się na wzrost ruchliwości nośników poprzez redukcję rozpraszania na defektach. Po drugie, wygrzewanie redukuje ilość cząsteczek zaadsorbowanych na powierzchni materiału, które mogą wiązać domieszki magnezowe. Dzięki aktywacji termicznej domieszki mogą wbudować się w warstwę. Na Rys. 25 a) pokazano morfologię próbki hBN wyhodowanej bez domieszkowania w trakcie wzrostu. Obrazowania dokonano z użyciem mikroskopii AFM. Rys. 25 b) pokazuje jak morfologia zmieniła się wraz z domieszkowaniem w trakcie wzrostu. Widoczna jest duża ilość wytrąceń na powierzchni próbki. Gdy jednak materiał zostanie poddany wygrzaniu, ilość wytrąceń ulega drastycznemu zmniejszeniu, co pokazano na Rys. 25 c). Zmiany w przewodnictwie, wywołane wygrzaniem są widoczne na Rys. 25 d)¹⁴⁴.



Rys. 25. a) Morfologia hBN niedomieszkowanego intencjonalnie. B) Morfologia próbki hBN domieszkowanej magnezem. W obrazie wykonanym z wykorzystaniem mikroskopii AFM ujawnia się znacząca liczba pozostałości, których obecność łączy się z wytraceniami magnezu. c) próbka domieszkowana poddana wygrzaniu po wzroście. Widać, że ilość obserwowanych wytrąceń znacząco się zmniejszyła. d) porównanie charakterystyk IV dla struktur palczastych wytworzonych na z wykorzystaniem materiałów pokazanych na panelach a), b), c). Zmodyfikowany na podstawie¹⁴⁴.

2.5.2 Przewodnictwo elektronowe (typ n)

Uzyskanie wysokich koncentracji donorów w heksagonalnym azotku boru stanowi bardzo duże wyzwanie. Rozpatrywane w literaturze domieszki, takie jak C_B , Si_B oraz O_N , skutkują wysokimi energiami aktywacji donora^{145–147}. Zgodnie z¹⁴⁸, pojedyncze atomy germanu również powinny tworzyć głębokie domieszki. Jednak badaczom udało się znacząco zredukować wartość energii aktywacji dzięki zastosowaniu dwutlenku germanu w procesie domieszkowania. Zgodnie z przedstawionymi obliczeniami poziomu donorowego ustalono, że german w pozycji boru tworzy głębokie domieszki o energii 230 meV poniżej pasma przewodnictwa, co pokazano na Rys. 26 a). W związku z tym, w obliczeniach uwzględniono dodatkowe atomy tlenu w pozycji najbliższego sąsiada Ge_B . Z obliczeń wynika dodatkowo, że najbardziej preferowanym energetycznie jest kompleks Ge_BO_2 . Rys. 26 b) pokazuje obliczenia struktury pasmowej z kompleksami Ge_BO_2 . Szeroko zakrojone badania wykazały, że w zsyntetyzowanych próbkach obecne są właśnie takie kompleksy. Rys. 26 c) pokazuje jak zmienia się charakterystyka IV materiału domieszkowanego oraz niedomieszkowanego. W legendzie do panelu c) widnieje podpis hBN:GeO. Na obrazku prezentowane są jednak dane dla dwutlenku germanu.



Rys. 26. a) Struktura pasmowa obliczona dla podstawienia atomu boru germanem. Niebieskie kulki na pasmach oznaczają modyfikację pasma przez obecność atomu germanu. Na panelach b) Struktura pasmową dla domieszkowania kompleksem GeO_2 . c) Wynik eksperymentalne pomiarów krzywej IV dla struktury palczastej wykonanej z Au. Widać tutaj, że materiał domieszkowany kompleksami GeO_2 przewodzi znacząco lepiej niż ten niedomieszkowany. Zmodyfikowany na podstawie¹⁴⁸.

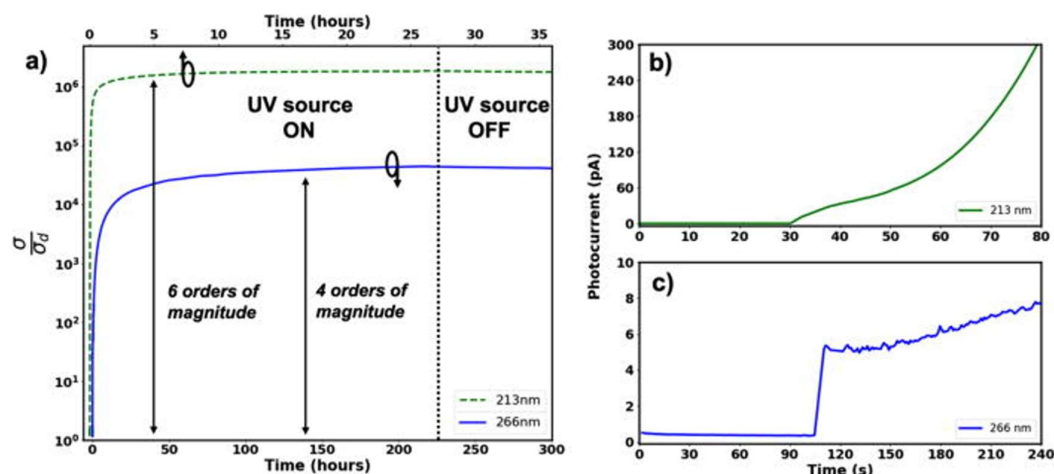
2.5.3 Inne metody zwiększania przewodnictwa elektrycznego materiału

Mimo, że najbardziej powszechną metodą domieszkowania materiałów półprzewodnikowych jest domieszkowanie atomami z różnych, zwykle sąsiednich w stosunku do atomów maczystych, grup w układzie okresowym, to w przypadku hBN sprawdzono też inne metody, które mogą wpływać na przewodnictwo elektryczne. Wiedza o tych zjawiskach jest szczególnie istotna z punktu widzenia zastosowań technologicznych, gdzie kontrola parametrów elektrycznych jest kluczowa.

2.5.3.1 Trwałe fotoprzewodnictwo

Bardzo interesującym sposobem wpływania na przewodnictwo materiału w długim okresie czasu, jest ekspozycja na intensywne światło o energii fotonów zbliżonej do energii przerwy¹⁴⁹. Okazało się, że po oświetleniu warstw epitaksjalnych azotku boru światłem laserowym o długości fali 213 nm, przewodnictwa elektryczne wzrosło o 6 rzędów wielkości. Po ekspozycji na światło o długości fali 266 nm przewodnictwo wzrosło o 4 rzędy wielkości. Zmiany przewodnictwa dla każdej długości fali przedstawiono na Rys. 27 a). Na panelach b) i c) pokazano sygnał fotoprądu próbek oświetlonych odpowiednio 213 nm i 266 nm.

W badaniach spektroskopii pojemnościowej C-V, które są metodą charakterystyki elektrycznej umożliwiającą analizę właściwości warstwy zaporowej złącza półprzewodnikowego i jej zależności od przyłożonego napięcia, zaobserwowano, że zmiany spowodowane oświetlaniem złączy p-BN/n-AlGaN laserami o długościach fali 213 nm i 266 nm powodują odpowiednio wzrost i spadek pojemności złącza. Badacze wskazują, że zmiany te są spowodowane przeładowywaniem defektów, co prowadzi do przewodnictwa typu *p* lub *n*, zależnie od długości fali – odpowiednio 213 nm i 266 nm. Dodatkowo, mierzony efekt cechuje się bardzo długim czasem życia. Jak pokazano na Rys. 27 a), zmiany w przewodnictwie po okresie 8 miesięcy utrzymują się na poziomie 10-30%.



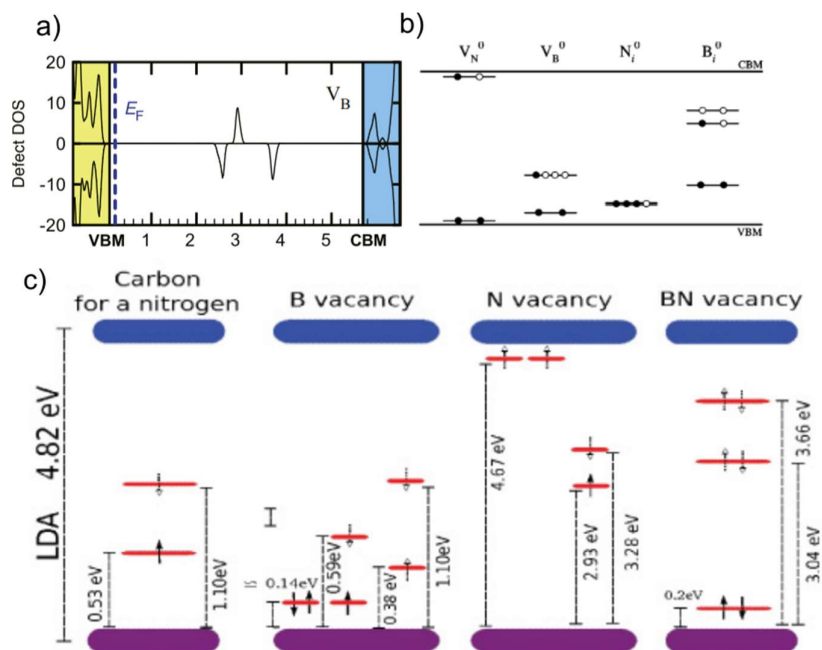
Rys. 27. a) Przewodnictwo wyindukowane w 20 nm warstwie hBN, znormalizowane do przewodnictwa przed naświetleniem próbki. Zielona, przerywana linia odpowiada próbce naświetlonej światłem 213 nm, a niebieska, ciągła odpowiada naświetlaniu światłem 266 nm. Górna oś X odpowiada przerywanej, zielonej linii. Panele b) i c) odpowiadają zmianie prądu wywołanej naświetlaniem odpowiednio 213 nm i 266 nm¹⁴⁹.

Jednoznaczne wyjaśnienie efektu nie zostało niestety zaproponowane. Najprawdopodobniej zmiany w przewodnictwie są spowodowane przeładowaniem się defektów węglowych obecnych w materiale. Defekty te najprawdopodobniej mogą utrzymywać swój stan niezwykle długo co widać w saklach czasowych prezentowanych w badaniu.

2.5.3.2 Luki borowe jako źródło dziur

Szereg doniesień teoretycznych sugeruje, że luki borowe mogą również pełnić rolę donorów w hBN. Zgodnie z¹⁵⁰, luki borowe mogą tworzyć płytkie stany, które znacząco wpływają na położenie poziomu Fermiego, przesuując go w stronę pasma walencyjnego. Na Rys. 28 a) przedstawiono wykres gęstości stanów dla omawianego układu uzyskane w ramach teorii Kohna-Shama, uwzględniającej polaryzację spinową, z wykorzystaniem hybrydowego funkcjonału zaproponowanego przez Heyda, Scuserię i Ernzerhofa¹⁵¹. Przedstawione wyniki teoretyczne sugerują znaczący wpływ luk borowych na przewodnictwo materiału.

Inne wyniki, oparte na obliczeniach w ramach Teorii Funkcjonału Gęstości (ang. *Density Functional Theory*, DFT), wskazują na obecność dwóch stanów: jednego blisko pasma walencyjnego oraz drugiego głębiej w przerwie energetycznej, co przedstawiono na Rys. 28 b). Obliczenia pokazują, że stan znajdujący się bliżej pasma walencyjnego jest w pełni obsadzony¹¹⁸. Badacze nie analizują jednak tych doniesień pod kątem poziomu Fermiego w materiale. Istnieją jednak inne prace, które również oparte na DFT, sugerują obecność płytkich, niezapełnionych stanów tuż ponad pasmem walencyjnym, co ilustruje Rys. 28 c).



Rys. 28. Gęstość stanów związanych z lukami borowymi w hBN¹⁵⁰. b) Stany energetyczne dla różnych defektów strukturalnych w hBN. w przypadku luk borowych obserwuje się jeden stan blisko pasma walencyjnego. Stan ten pozostaje jednak w pełni zajęty¹⁵¹. c) Struktura elektronowa hBN, w której obserwuje się płytkie, niezapełnione stany dla luk borowych¹¹⁸. Obrazki modyfikowane.

Obliczenia teoretyczne wskazują zatem na istnienie wielu możliwych poziomów energetycznych wewnątrz przerwy oraz ich wpływ na położenie poziomu Fermiego. W literaturze brakuje jednak badań eksperymentalnych dotyczących wpływu luk borowych na przewodnictwo hBN. Jedna z prac sugeruje jednak, że udało się uzyskać eksperymentalną realizację zdefektowanego hBN jako p-elektroda w urządzeniu elektroluminescencyjnym. Autorzy tej pracy tłumaczą przewodnictwo obecnością luk borowych¹⁵².

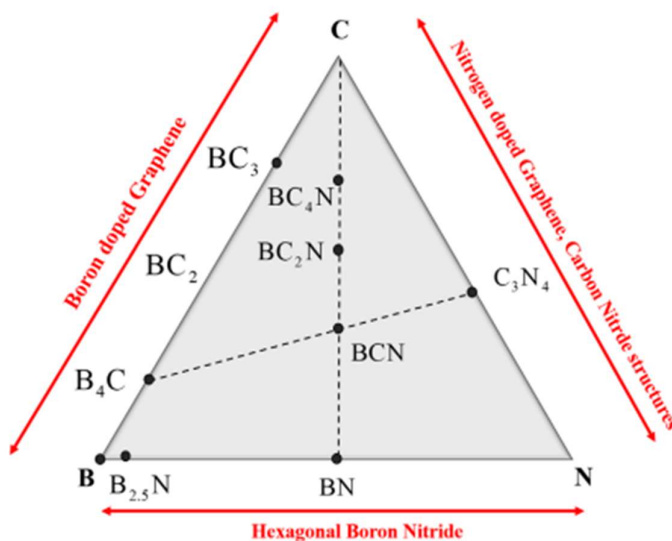
Omówione metody domieszkowania heksagonalnego azotku boru znajdują się na wczesnym etapie rozwoju, co znacząco ogranicza możliwości pełnego wykorzystania tego materiału w zaawansowanych zastosowaniach elektronicznych i optoelektronicznych. Kluczowym problemem jest opracowanie efektywnych metod kontrolowanego wprowadzania domieszek, które pozwolą modyfikować przewodnictwo elektryczne oraz optymalne dostosowanie pasma zabronionego hBN do specyficznych zastosowań. Szczególnie istotne jest zrozumienie mechanizmów interakcji domieszek z istniejącymi defektami strukturalnymi, które mogą znacząco wpływać na parametry elektryczne warstw epitaksjalnych BN. Zagadnienia te będą podejmowane w dalszej części niniejszej pracy.

2.6 Od BN do BCN – rola węgla w azotku boru

Związki BCN (boron carbon nitride) to materiały, które w unikatowy sposób łączą cechy azotku boru oraz węglowych struktur, takich jak grafen¹⁵³. Kombinacja trzech pierwiastków: boru, węgla i azotu, pozwala na tworzenie związków o szerokim wachlarzu właściwości.

Rys. 29 a) przedstawia Trójkąt stężeń Gibbsa dla boru, azotu i węgla¹⁵⁴. Naroża wykresu odnoszą się do kryształów jednoatomowych. Spośród nich najbardziej znanym materiałem 2D jest grafen. W 2015 roku udało się też uzyskać dwuwymiarowy kryształ boru – borofen^{155–157}.

Rozpatrując związki leżące na liniach łączących sąsiednie atomy widać, że bor i azot tworzą jedynie jeden stabilny związek o opisanych wcześniej odmianach polimorficznych. To samo dotyczy węgla i azotu. C_3N_4 posiada wiązania o hybrydyzacji sp^2 , a jego kryształy również wykazują dwuwymiarową naturę¹⁵⁸. W przypadku związków boru i węgla można wyróżnić aż 3 stabilne związki: B_4C , BC_2 oraz BC_3 . Materiały te nie tworzą stabilnych, dwuwymiarowych kryształów¹⁵⁴. Należy tu również zaznaczyć, że istnieją inne związki boru i węgla jednak są one metastabilne¹⁵⁹.



Rys. 29 Trójkąt stężeń Gibbsa dla B-C-N przedstawiający możliwe stabilne fazy krystaliczne złożone z omawianych atomów. Czerwone strzałki na brzegach trójkąta wskazują jednoskładnikowe fazy dwuwymiarowe¹⁵⁴.

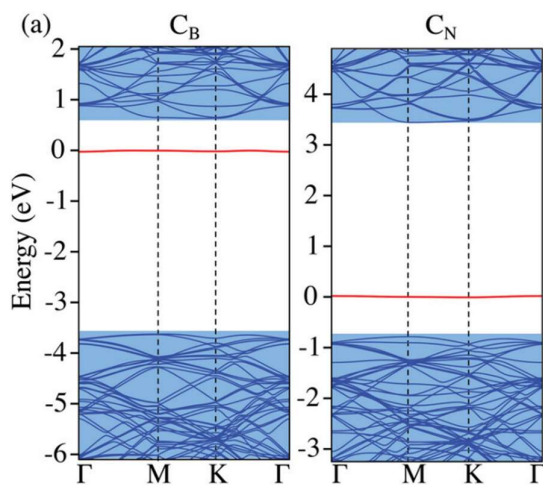
W przypadku BCN nadal dyskutowane są możliwe struktury tego materiału, jednak najbardziej prawdopodobną, dwuwymiarową strukturą jest struktura heksagonalna^{160,161}. Problemy z badaniami nad BCN są spowodowane faktem, że materiał ten ma tendencje do krystalizacji w formie kompozytu BN oraz C^{153,154}. Pozostałe dwa związki boru węgla i azotu nadal nie są zbyt dobrze przebadane pod kątem strukturalnym. Przewiduje się jednak, że mogą one krystalizować w strukturze diamentu lub heksagonalnej^{162,163}.

2.6.1 Punktowe defekty węglowe w hBN

Defekty węglowe stanowią kluczową klasę defektów badanych w kontekście heksagonalnego azotku boru. Węgiel, jako domieszka preferowana energetycznie w hBN, z łatwością wbudowuje się w próbki podczas wzrostu z użyciem związków organicznych^{122,164}. W takich procesach zawartość domieszek węgla w próbce można kontrolować poprzez zmianę stosunku prekursorów zawierających i niezawierających węgla¹⁶⁵.

Intencjonalne domieszkowanie warstw hBN po ich wzroście można przeprowadzić poprzez wygrzewanie próbek w obecności źródeł węgla¹⁶⁶. W literaturze opisano, że metoda ta pozwoliła na uzyskanie dwóch różnych typów defektów węglowych, choć konkretne pozycje węgla w sieci krystalicznej nie zostały jednoznacznie zidentyfikowane. Alternatywnym podejściem, zapewniającym wysoką kontrolę nad procesem domieszkowania, jest implantacja jonowa warstw hBN¹²⁷.

Najprostszą klasę defektów punktowych związanych z węglem stanowią podstawienia atomów sieci, tworzące defekty C_B i C_N . Rys. 30 przedstawia symulacje struktury elektronowej hBN z defektami C_B i C_N , obliczone w ramach teorii funkcjonału gęstości. Ponieważ atom węgla posiada o jeden elektron walencyjny więcej niż bor i o jeden mniej niż azot, skutkuje to powstaniem stanów defektowych zlokalizowanych odpowiednio blisko pasma przewodnictwa dla defektu C_B oraz blisko pasma walencyjnego dla defektu C_N . Stany te są oddalone od odpowiednich pasm o mniej niż 1 eV. Wyniki symulacji zostały potwierdzone eksperymentalnie z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego¹⁶⁷.

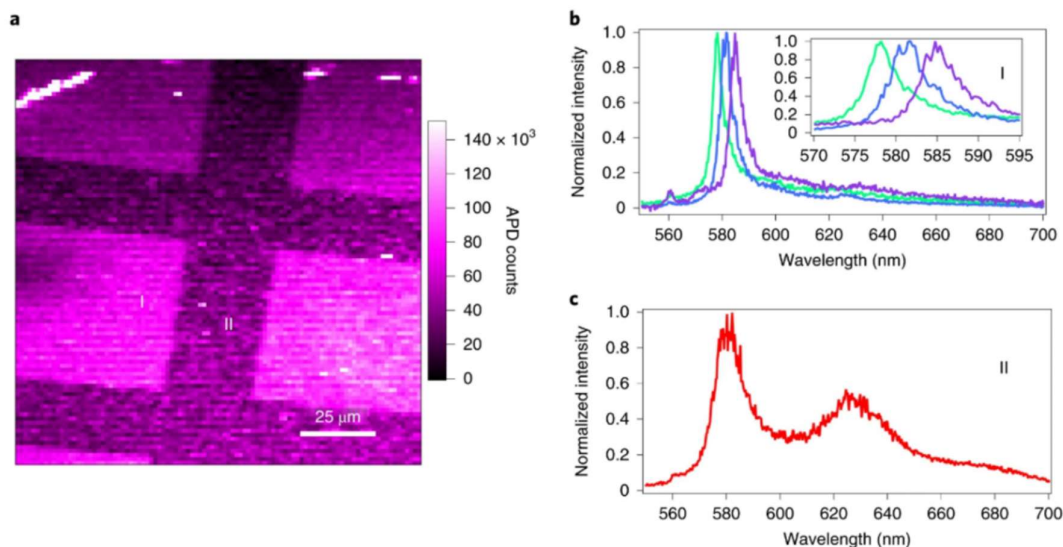


Rys. 30. Struktura pasmowa defektów C_B i C_N została obliczona przy użyciu metody teorii funkcjonału gęstości. Czerwona linia, oznaczająca poziom Fermiego, wskazuje na obecność stanów defektowych zlokalizowanych w odległości mniejszej niż 1 eV od odpowiednich pasm. W przypadku defektu C_B poziom Fermiego przesuwa się w stronę pasma przewodnictwa, natomiast dla defektu C_N przesunięcie poziomu Fermiego następuje w kierunku pasma walencyjnego. Zmodyfikowany na podstawie¹⁶⁷.

Kolejną strukturą defektową jest podstawienie jednego z atomów węglem w połączeniu z towarzyszącą mu wakancją. Jednym z najczęściej omawianych przypadków w literaturze jest defekt VBCN, który, zgodnie z badaniami opublikowanymi w czasopiśmie

Nature, stanowi źródło pojedynczych fotonów w zakresie widzialnym¹²⁷. Eksperymenty wykazały, że widmo fotoluminescencji defektu V_{BCN} może ulegać znaczącym zmianom w zależności od lokalnego otoczenia.

Na Rys. 31 b) i c) zaprezentowano dwa odmienne widma fotoluminescencji dla tego samego defektu, różniące się obszarem, z którego zostały zebrane. Widma b) pochodzą z obszaru implantowanego węglem, widocznego na Rys. 31 a) jako jasny kwadrat. Z kolei widmo c) zostało zmierzone w obszarze między kwadratami, który był przysłonięty maską fotolitograficzną. Niezależnie od zmian w otoczeniu, stałym elementem widma pozostaje intensywne pasmo o energii około 2,1 eV.



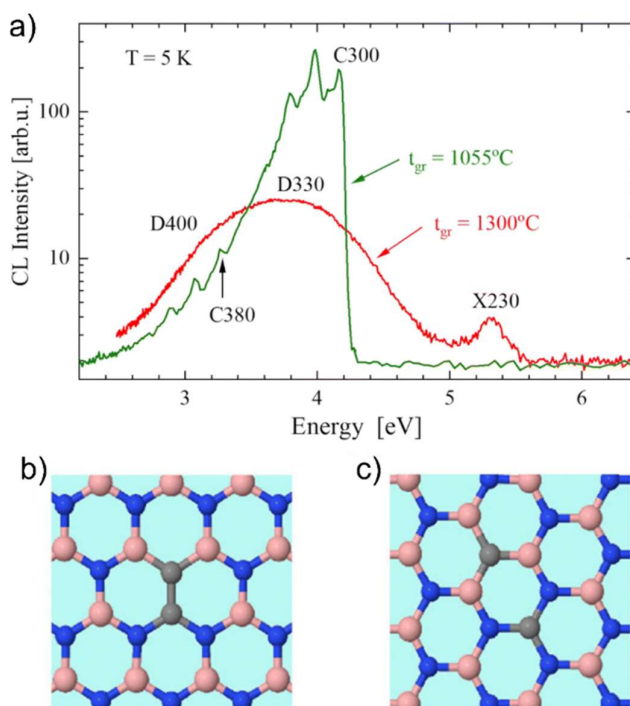
Rys. 31 a) Zdjęcie przedstawia obszar próbki, w którym przeprowadzono implantację węgla. Jasny kwadrat oznaczony literą I wskazuje miejsce, gdzie doszło do implantacji. Ciemny obszar pomiędzy jasnymi kwadratami odpowiada fragmentowi próbki, który był przykryty fotomaską, ograniczającą proces implantacji. b) Widmo fotoluminescencji defektu opisanego przez autorów pracy jako V_{BCN} , zmierzone w obszarze, gdzie prowadzono implantację węgla. c) Widmo fotoluminescencji defektu zarejestrowane w obszarze, który był przysłonięty fotomaską, ograniczającą dostęp węgla podczas implantacji. Zmodyfikowany na podstawie¹²⁷.

Na podstawie zaprezentowanych widm badacze wnioskują, że różnice w otoczeniu defektu, wynikające z odmiennego sposobu ich tworzenia, mają istotny wpływ na uzyskiwane widmo fotoluminescencji. To, że omawiany sygnał pochodzi właśnie od defektu V_{BCN} , zostało potwierdzone na podstawie obliczeń teoretycznych¹²⁷. Należy tu jednak zaznaczyć, że identyfikacja defektu nadal pozostaje tematem dyskusji. Można tu przykładowo podać nowszą pracę gdzie wskazuje się na czysto węglowy charakter defektu¹⁶⁸.

W przypadku defektów V_{NCB} dyskusja w literaturze jest mniej rozwinięta. Prace teoretyczne wskazują jednak, że ten typ defektu może być bardzo podobny do luki azotowej¹⁶⁹ w paragrafie *Luka azotowa* na stronie 39.

Jednym z bardziej interesujących defektów, który pojawia się często w literaturze, jest dimer węglowy $C_B C_N$. Defekt ten posiada pasmo emisyjne o energii 4,1 eV¹⁶⁴.

W pracy obserwowano wiele defektów, z których udało się ustalić strukturę defektów C300 oraz C380, widocznych na Rys. 32 a). W tym nazewnictwie numer odnosi się do długości fali, czyli defekt C300 będzie występować dla energii 4,1 eV, a C380 będzie się pojawiał w energii 3,3 eV. Defekt C300 jest dimerem węglowym o strukturze przedstawionej na Rys. 32 b). Z kolei defekt C380 to przypadek, w którym atom węgla podstawia bor i azot leżące w przeciwległych narożach heksagonu, jak pokazano na Rys. 32 c).



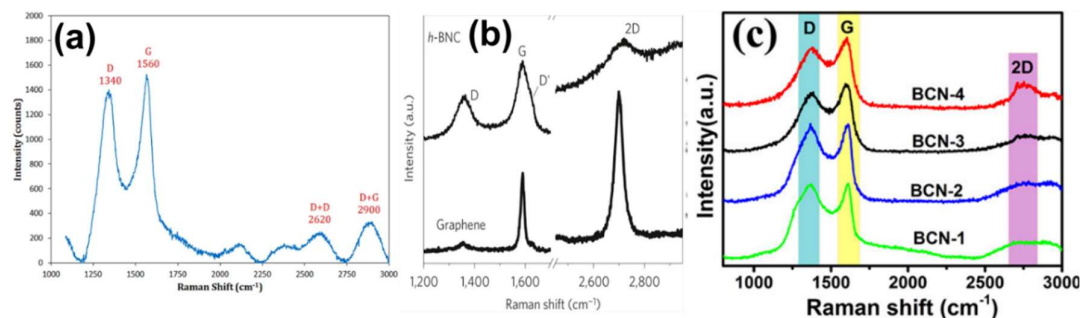
Rys. 32. a) Widma katodoluminescencji zebrane dla dwóch próbek epitaksjalnego azotku boru, wyhodowanych w różnych temperaturach wzrostu. b) Model dimeru węglowego oznaczanego jako C300. c) Model defektu węglowego oznaczonego jako C380. Zmodyfikowany na podstawie¹⁶⁴.

Defekt o energii 4,1 eV jest szczególnie istotny ze względu na jego częste występowanie w próbkach epitaksjalnego azotku boru, które zostały przedstawione w tej pracy.

Warto dodać, że węgiel może tworzyć znacznie bardziej złożone konfiguracje defektowe w hBN. Sygnały pochodzące od różnych defektów mogą emitować światło w szerokim zakresie długości fal¹⁷⁰. To z kolei prowadzi do pokrycia przez emisję z defektów punktowych związanych z węglem w hBN szerokiego zakresu spektralnego. Mimo intensywnych badań w tym temacie, rola węgla w BN pozostaje nadal niewyjaśnionym zagadnieniem.

2.6.2 Właściwości optyczne warstw BCN

Podstawową metodą optyczną pozwalającą na charakteryzację BCN jest spektroskopia ramanowska. W literaturze często opisywane są kompozyty hBN i grafenu. Widmo takiego materiału stanowi złożenie pasma E_{2g} od hBN oraz pasm D (1350 cm^{-1}), G (1597 cm^{-1}), D' (1622 cm^{-1}) i $2D$ (2695 cm^{-1}) od grafenu^{153,171–173}. Ponieważ energie pasma E_{2g} od hBN oraz pasma D od grafenu mają bardzo zbliżone energie zazwyczaj obserwuje się ich superpozycję.



Rys. 33 Widma ramanowskie próbek BCN wyhodowanych a) metodą MSR¹⁷⁴. b) Metodą chemicznej depozycji z fazy gazowej¹⁷⁵. C) metodą syntezy z fazy stałej¹⁷⁶.

Metodą komplementarną do badań ramanowskich jest spektroskopia Fourierowska w podczerwieni (ang. Fourier-transform infrared spectroscopy, FTIR). Umożliwia ona optyczne badania typu wiązań, które ze względu na reguły wyboru nie mogą być obserwowane w spektroskopii ramanowskiej. Energie pasm obserwowanych w podczerwieni przedstawia Tabela 2.

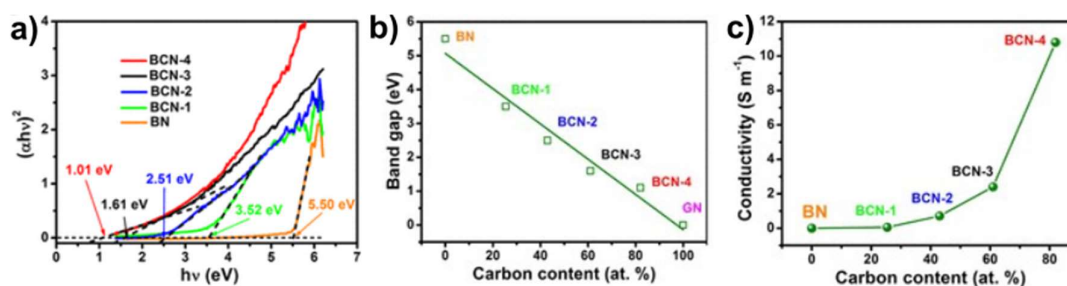
Tabela 2. Podsumowanie energii (liczby falowej) drgań poszczególnych wiązań obserwowanych w strukturach BCN. Tabelę opracowano na podstawie¹⁵⁴.

Wiązanie	Liczba falowa (cm^{-1})	Referencje
B-C, hybrydyzacja sp^2	661	177
	1080	178
Drgania zginające B-N	760	177,179,180
C-N, hybrydyzacja sp^2	1020	177
	1190	178,179
	1600	178,179
Drgania rozciągające B-N (w płaszczyźnie), hybrydyzacja sp^2	1380	177,179–181
Wiązanie aromatyczne C-C o hybrydyzacji sp^2	1580	177,182

BCN charakteryzuje się bardzo interesującymi własnościami dla przejść międzypasmowych. Rys. 34 a) przedstawia wykres Tauca, czyli współczynnik absorpcji optycznej α dla danej energii fotonu, pomnożony przez tę energię $h\nu$ i podniesiony do 2 potęgi. Wykres ten jest rysowany w funkcji energii i odpowiada równaniu:

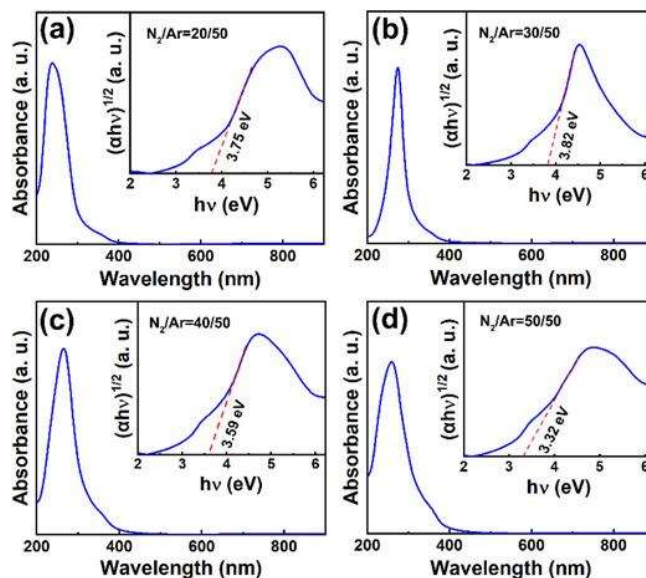
$$\alpha h\nu = (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (3)$$

Dla $\alpha h\nu = 0$, czyli gdy aproksymowany liniowo odcinek widma przecina się z osią energii, można wyznaczyć wartość przerwy energetycznej materiału¹⁷⁶. Należy tu jednak zaznaczyć, że jest to metoda przybliżona, nie dająca bardzo dobrej dokładności wyznaczanych wartości. W omawianym równaniu poprzez potęgę wybiera się czy przejście jest w przerwie prostej (czynniki do kwadratu) czy też skośnej (czynniki $1/2$). Przekształcając odpowiednio równanie (3) widać, że autorzy badania postulowali przejście skośne. Rys. 34 b) przedstawia energie przerw wyznaczone z panelu a) w funkcji zawartości węgla w próbce. Krańcowe przypadki to BN o najszerzej przerwie oraz grafen o zerowej przerwie. Widać, że próbki BCN z różnymi zawartościami węgla układają się na linii prostej wyznaczonej między przerwą BN i grafenu.



Rys. 34. a) Wykres Tauc'a dla przerwy skośnej. b) Wartość przerwy wzbronionej ustalona na bazie a), w funkcji zawartości węgla w próbkach BCN. Skrajne próbki stanowią czysty azotek boru oraz grafen o zerowej przerwie energetycznej. c) Przewodnictwo próbek w funkcji zawartości węgla. Zmodyfikowany na podstawie¹⁷⁶.

Analogiczne zmiany energii przerwy obserwowano też w innych badaniach. W¹⁸³ pokazano jak w cienkich warstwach BCN wyhodowanych metodą napyłania magnetronowego przerwa zmieniała się wraz ze wzrostem koncentracji węgla w hodowanych próbkach. Metoda wzrostu polegała na bombardowaniu hBN jonami argonu oraz bombardowaniu warstwy grafitu jonami azotu. Powodowało to, że bombardowane warstwy rozpylały materiał na podłożu. Zmiany w stosunku azotu do argonu powodowały więc, że zmieniała się zawartość węgla, względem hBN we wzrastającym materiale. Rys. 35 pokazuje widma absorpcyjne w zakresie ultrafioletowym oraz widzialnym (UV-vis) dla różnych stosunków węgla i azotku boru. Mniejszy panel dla każdego wykresu pokazuje też rysunek Tauc'a dla przypadku przerwy prostej. Widać, że wyznaczone energie są znacząco poniżej energii przerwy wzbronionej hBN.

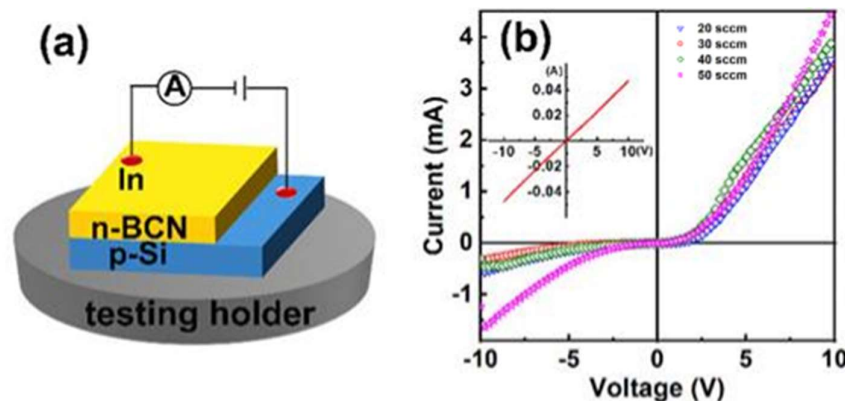


Rys. 35. Absorpcja w zakresie UV-vis oraz wykres Tauc dla prostej przerwy energetycznej, przy różnych przepływach gazów nośnych podczas wzrostu¹⁸³.

Między omawianymi pracami widać różnice w zakładanym charakterze przerwy wzbronionej. Ustalenia teoretyczne wskazują jednak na możliwość przechodzenia skośnej przerwy hBN w prostą przerwę w BCN z dużą zawartością węgla¹⁸⁴. Temat ten jest jednak skomplikowany i ciągle nie jest wyjaśniony ze względu na małą liczbę badań dotyczących odmian polimorficznych w BCN.

2.6.3 Własności elektryczne warstw BCN

Na Rys. 34 c) pokazano, jak wraz ze wzrostem koncentracji węgla rośnie przewodnictwo elektryczne próbek. Z badań C-V wynika, że nośnikami odpowiedzialnymi za przewodnictwo są elektrony. Jest to zbieżne z danymi prezentowanymi w pracy w¹⁸³. W celu wyznaczenia typu nośnika wytworzono heterozłącze z warstwy BCN na warstwie p-Si, co zilustrowano na Rys. 36 a). Na Rys. 36 b) przedstawiono zależność prądu od przyłożonego napięcia (charakterystyka I-V) zmierzoną dla struktur BCN o różnej zawartości węgla. Na podstawie tych danych autorzy badania postulują, że BCN jest materiałem o przewodnictwie elektronowym. Otwartym pytaniem pozostaje czy obserwowane przewodnictwo jest wynikiem obecności defektów lub domieszek w materiale czy wynika to z własności samej struktury BCN.



Rys. 36. a) Model heterostruktury składającej się z warstwy BCN oraz krzemu domieszkowanego na typ p. b) Krzywe IV mierzona dla struktury z panelu¹⁸³.

Ze względu na stosowanie trietylo-boranu podczas wzrostu, próbki hBN hodowane metodą MOVPE charakteryzują się znaczącym udziałem węgla w strukturze. Zrozumienie wpływu tego pierwiastka na właściwości elektryczne i strukturalne jest kluczowe dla prowadzonych badań, ponieważ pozwala na lepsze zrozumienie parametrów materiału.

Obserwowane zmiany szerokości przerwy energetycznej w strukturach BCN o różnej zawartości węgla mają istotne implikacje technologiczne, szczególnie w kontekście zastosowań optoelektronicznych. Szerokość pasma zabronionego jest jednym z najważniejszych parametrów decydujących o użyteczności materiału w takich urządzeniach jak detektory czy emiterzy światła. W związku z tym w niniejszej pracy badano zarówno możliwości kontrolowanego wprowadzania węgla do już wyhodowanych próbek BN, jak i procesy wzrostu warstw o zróżnicowanej zawartości tego pierwiastka. Prace te mają na celu zarówno lepsze zrozumienie wpływu węgla na właściwości materiału, jak i rozwój technologii wzrostu warstw o pożądanym parametrach. W części eksperymentalnej pracy przebadano autorską koncepcję zastosowania warstw BN o wysokiej zawartości węgla jako omowych, niskooporowych kontaktów do BN. Kluczowe jest uzyskanie gradientu rozkładu węgla, co w założeniu ma zapewnić ciągłe zwężanie się przerwy energetycznej i, w konsekwencji, brak barier potencjału ograniczających przepływ prądu.

2.7 Kontakty metaliczne do hBN

W pracy rozpatruje się również bardziej standardowe podejście, polegające na wytwarzaniu kontaktów z metali. Użycie metali jest bowiem powszechną metodą używaną w mikroelektronice. Znalezienie odpowiedniego metalu lub stopu metali jest jednak bardzo trudne i pracochłonne. Ma to głównie związek z faktem, że powierzchnia kryształu w istocie stanowi defekt¹⁸⁵ i może się tam znajdować wiele stanów energetycznych, a nawet modyfikacji może ulegać sama przerwa. Jest to szczególnie istotne w przypadku materiałów szerokoprzerwowych, ponieważ wewnątrz przerwy istnieje bardzo duża przestrzeń na tworzenie się stanów defektowych.

Omawiane stany mogą sprawiać, że pasmo walencyjne kontaktu metalicznego przypnie się do defektu zamiast do pasma półprzewodnika¹⁸⁶. W efekcie na granicy metal/półprzewodnik powstanie bariera potencjału uniemożliwiająca swobodny przepływ nośników między materiałami. Taki kontakt nazywa się nie-omowym, ponieważ charakterystyka mierzona w takiej strukturze jest nieliniowa (nie spełnia prawa Ohma).

Wytworzenie omowych kontaktów jest bardzo istotne z punktu widzenia minimalizacji ciepła wytwarzanego w urządzeniach elektronicznych. Ma to związek z faktem, iż nośnik rozpraszający się na barierze potencjału w układach nieomowych przekazuje swoją energię do sieci krystalicznej co bezpośrednio przekłada wzrost temperatury układu. Jest to szczególnie problem w przypadku układów dużej mocy, gdzie nawet małe straty mogą prowadzić do znacznego wzrostu temperatury, a tym samym do uszkodzeń urządzeń elektronicznych.

Omowe kontakty są równie istotne z punktu widzenia detektorów optycznych takich jak fotodiody czy fotorezystory. Bariera potencjału obecna na nieomowych kontaktach może znacząco zmniejszać liczbę rejestrowanych nośników, które zamiast tego mogą ulegać rekombinacji. W takich układach liczba fotogenerowanych nośników jest bezpośrednio zależna od liczby fotonów padających na detektor. Oznacza to, że sygnał z detektora posiadającego nieintencjonalne bariery potencjału jest słabszy niż dla omowych kontaktów, a próg detekcji może być dużo wyższy, niż w układzie z dobrze dobranymi, omowymi kontaktami¹⁸⁷.

W literaturze omawiającej własności przewodzących warstw hBN jako kontakt najczęściej stosuje się dwuwarstwę Ni/Au^{146,152,188–191} gdzie nikiel stanowi warstwę zwilżającą. W cytowanych pracach używano różnych grubości poszczególnych warstw oraz odmiennych temperatur wygrzewania. Widać jednak zgodę co do liniowych charakterystyk obserwowanych w badanych strukturach. W żadnej z omawianych prac nie pokazano pomiarów bariery Schottkyego, która mogła tworzyć się na złączu.

Użyciem samego złota¹⁹², srebra¹³⁷ czy struktury Ti/Al¹⁹³ skutkuje wytworzeniem nieliniowych kontaktów. Należy tu zaznaczyć, że struktury Ti/Al i Au nie były wygrzane. Wygrzewanie jest kluczowym procesem w wytwarzaniu kontaktów ponieważ prowadzi do związania się metalu z półprzewodnikiem.

Interesujące wyniki otrzymano dla platyny wygrzanej w temperaturze 400°C. W obydwu badaniach prezentowane krzywe były liniowe^{142,194}. Liniowe charakterystyki są też obserwowane dla warstwy czystego niklu^{138,191}. Z porównania struktur z czystego Ni oraz Ni/Au wynika, że najlepsze kontakty otrzymano dla czystego niklu wygrzanego w piecu halogenowym do szybkich wygrzewań w temperaturze 1020°C przez 1 minutę.

W związku z brakiem systematycznych badań dotyczących kontaktów do BN, Tabela 3 stanowi punkt odniesienia, zestawiając wyniki dotyczące rezystywności kontaktów w układach opartych na GaN i ZnO domieszkowanych na typ p oraz n. Z analizy tabeli wynika, że raportowane wartości rezystywności kontaktowej wykazują znaczną rozbieżność, co podkreśla wpływ zarówno rodzaju domieszkowania, jak i doboru

materiałów kontaktowych. Dla GaN o domieszkowaniu typu n uzyskuje się bardzo niskie wartości, dochodzące nawet do rzędu $10^{-7} \Omega \cdot \text{cm}^2$, natomiast dla GaN typu p wartości te są znacznie wyższe, rzędu $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}^2$. Podobny trend obserwuje się dla ZnO – przy przewodnictwie n rezystywność kontaktowa wynosi od $6,0 \times 10^{-8}$ podczas gdy dla ZnO typu p osiąga wartość aż $22 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Dodatkowo, należy zwrócić uwagę na różne kombinacje materiałów używanych do tworzenia kontaktów. Ich mnogość podkreśla, że oprócz samego typu przewodnictwa, kluczowy wpływ na wyniki mają także warunki technologiczne i konstrukcja struktury kontaktu.

Tabela 3. Podsumowanie wybranych prac badających rezystywności kontaktów elektrycznych do GaN oraz ZnO domieszkowanych na typ p lub n.

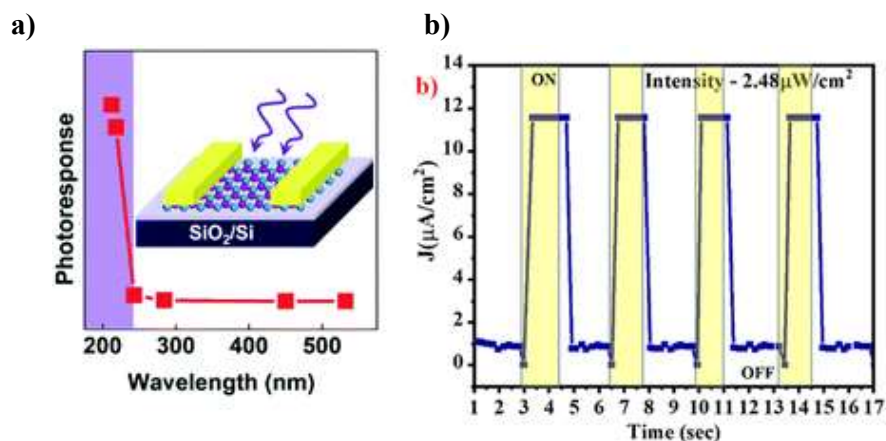
Material	Typ przewodnictwa	Rezystywność kontaktowa ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Material kontaktowy	Publikacja
GaN	<i>p</i>	$1-2 \times 10^{-2}$	ZnO	195
GaN	<i>p</i>	4.77×10^{-3}	(Ni, Au)/ZnO:Al	196
GaN	<i>n</i>	1.3×10^{-5}	Metal (Ti/Al)	197
GaN	<i>n</i>	$10^{-2}-10^{-7}$	Ti/Al/TiN/Au	198
GaN	<i>n</i>	$2-5 \times 10^{-6}$	Ti/Al	199
ZnO	<i>n</i>	6.0×10^{-8}	Ti/Au	200
ZnO	<i>p</i>	22	Al/Ti	201

Należy pamiętać, że końcowe własności kontaktów są ściśle powiązane z materiałem, na którym są wytwarzane. Jest to związane z wyżej opisanym efektem przypinania pasm walencyjnych metalu do defektów obecnych w materiale, polegającym na lokalnym dopasowywaniu poziomów energetycznych metalu do defektów. To zjawisko tworzy bariery potencjału i wpływa na transport nośników ładunku.

W niniejszej pracy zbadano problematykę omowych kontaktów do epitaksjalnych warstw azotku boru. Badania przeprowadzono zarówno dla struktur metalicznych jak i bardziej innowacyjne podejście, polegające na próbie wytworzenia gradientowej warstwy BCN.

2.8 Struktury detektorowe z azotkiem boru

Najprostszą konstrukcją wykorzystującą hBN jako aktywny element fotodetektora jest fotorezystor. Zasadę działania fotoopornika opisano w szczegółach w Rozdziale I. Tego typu fotodetektory, oparte o hBN, zostały przedstawione w szeregu prac^{79,202-206}. Istotnym parametrem tego typu detektorów jest fakt, że ich maksimum detekcji znajduje się w obszarze energii odpowiadającej absorpcji odpowiadającym przejściom międzypasmowym.

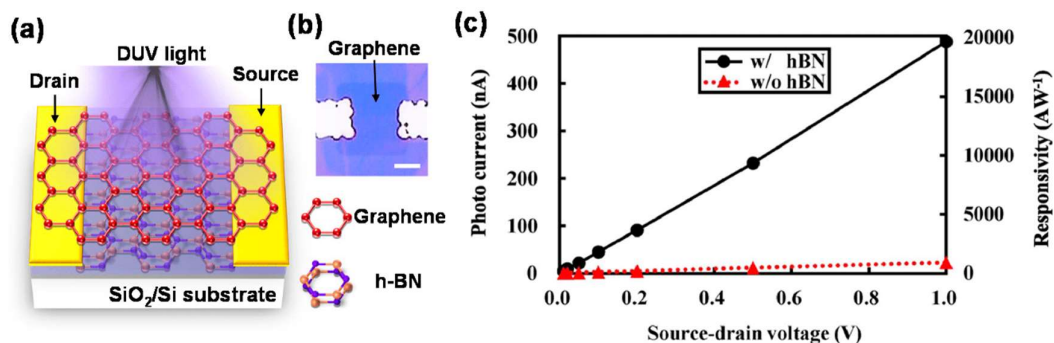


Rys. 37. a) Rozkład spektralny fotoopornika²⁰⁵. b) Zmiany fotoprzewodnictwa spowodowane włączaniem i wyłączaniem oświetlenia fotoopornika²⁰². Obrazki modyfikowane.

Dodatkowym parametrem wpływającym na poszerzenie obszaru detekcji fotorezystora może być domieszkowanie lub celowe wprowadzenie defektów w strukturze materiału. W niektórych defektach może dojść do fotojonizacji, polegającej na przeniesieniu nośnika z defektu lub stanu domieszkowego do pasma. W ten sposób dojdzie do wzrostu koncentracji nośników, co przełoży się na wzrost sygnału mierzonego w urządzeniu.

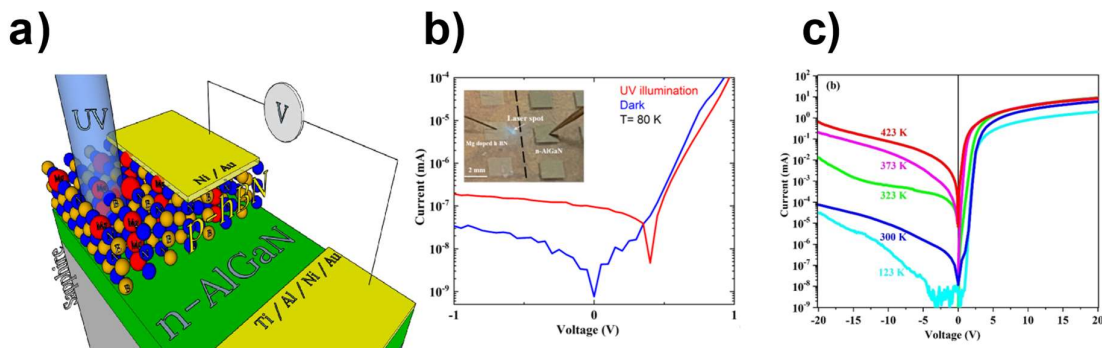
Interesującym jest, że struktury fotooporników z hBN można stosować zarówno do pomiarów optycznych, jak również jako detektory neutronów^{79,206}. Mechanizm generacji sygnału jest jednak inny niż w przypadku detektorów optycznych. Detekcja neutronu jest związana z wysokim przekrojem czynnym izotopu ^{10}B , na wychwyt neutronu, który powoduje wytworzeniem cząstki alfa i jonu litu. W następstwie rozpadu w kryształach pojawiają się nośniki ładunku, co skutkuje wzrostem natężenia prądu płynącego przez próbkę, do której przyłożymy napięcie²⁰⁶.

Bardzo interesującym podejściem w konstrukcji detektorów z użyciem azotku boru jest wykorzystanie heterostruktur grafen/hBN. W takiej strukturze fotonośniki generowane w hBN mogą być efektywnie wychwytywane przez grafen, w którym transport ładunku zachodzi znacznie wydajniej, ze względu na wysoką ruchliwość nośników²⁰⁷. Schemat foto-tranzystora z warstwą światłoczułą z hBN przedstawiono na Rys. 38 a). Na Rys. 38 b) pokazano, jak obecność warstwy hBN wpływa na odpowiedź urządzenia przy pobudzaniu światłem o długości fali 260 nm.



Rys. 38. a) Model struktury fotodetektora z heterostrukturą grafen/hBN. b) porównanie fotoodpowiedzi detektora z warstwą światłoczułą z hBN (czarna krzywa) oraz bez tej warstwy (czerwona krzywa)²⁰⁷.

Bardzo interesującą propozycją jest także fotodioda oparta na heterozłączu n- AlGaIn/p-hBN¹³⁸. Jako przykład można przytoczyć rozwiązanie, w którym warstwa azotku boru domieszkowanego magnezem została wyhodowana na warstwie AlGaIn w procesie MOVPE. Przy użyciu standardowego trawienia w reaktorze ICP ustrukturyzowano warstwę hBN. Następnie do warstwy hBN o przewodnictwie dziurowym (typu p) naniesiono kontakty z Ni/Au, a na warstwę o przewodnictwie elektronowym (typu n) naniesiono kontakty Ti/Al/Ni/Au. Schemat urządzenia przedstawiono na Rys. 39.



Rys. 39. a) Schemat fotodetektora opartego o heterozłącze hBN/AlGaIn. b) Zmiana w charakterystyce IV urządzenia oświetlonego i nieoświetlonego laserem 266 nm. c) charakterystyka IV urządzenia w funkcji temperatury. Zmodyfikowany na podstawie¹³⁸.

W badanym urządzeniu udało się zaobserwować przesunięcie charakterystyki I-V po oświetleniu laserem o długości fali 266 nm. Dla polaryzacji równej 0 V zaobserwowano fotogenerację prądu na poziomie 120 pA. Obserwacja fotoprądu przy zerowym napięciu polaryzacji świadczy o obecności wbudowanego pola elektrycznego w złączu hBN/AlGaIn.

Na podstawie zgromadzonych informacji, można wnioskować, że kolejnym krokiem na drodze do wytworzenia czułych fotodetektorów opartych na hBN będzie wytworzenie złącza p-n. W literaturze nadal brakuje wiarygodnych prac, które przedstawiałyby takie urządzenie. Jednak szybki rozwój efektywnych metod domieszkowania sugeruje, że uzyskanie tego typu fotodetektora jest coraz bardziej realne.

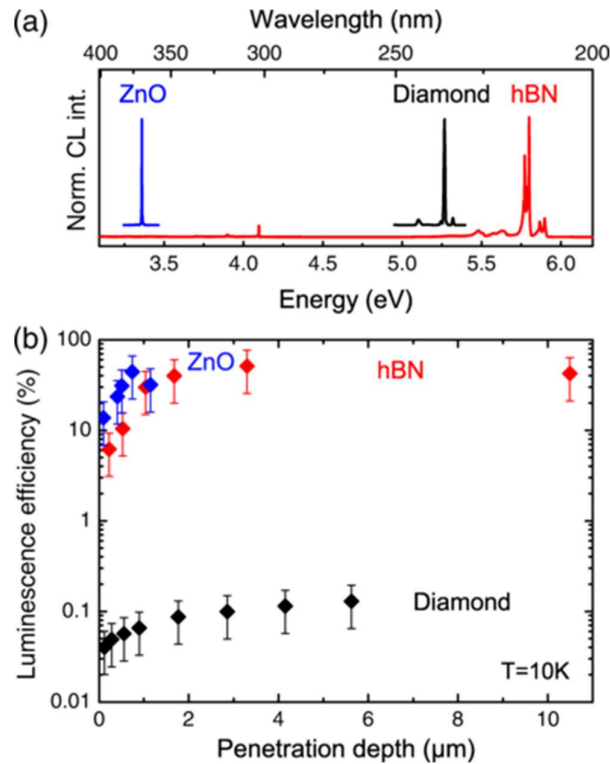
W niniejszej pracy podjęto tematykę wytworzenia prostego fotoopornika z wykorzystaniem epitaksjalnego azotku boru. Taki detektor stanowi obiecującą platformę do prowadzenia badań nad detekcją sygnałów w zakresie głębokiego ultrafioletu z użyciem azotku boru. Dodatkowo, detektor ten umożliwia badanie defektów w materiale poprzez analizę fotoprądu generowanego poniżej przerwy wzbronionej. Taki sygnał powstaje na skutek interakcji światła z defektami strukturalnymi. Zrozumienie i kontrolowanie tych procesów jest kluczowe dla dalszego rozwoju technologii detekcji opartych na epitaksjalny BN.

2.9 Zastosowanie azotku boru jako emitera

Jak opisano we wstępie, technologia emiterów działających w zakresie głębokiego ultrafioletu, opartych na elektroluminescencji z materiałów półprzewodnikowych, wciąż znajduje się na wczesnym etapie rozwoju. Obecnie najlepiej przebadanym materiałem pod kątem zastosowania w emiterach ultrafioletowych jest $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ²⁰⁸. W tym przypadku *p-hBN* rozważany jest jako przezroczysta warstwa kontaktowa oraz warstwa blokująca elektrony w urządzeniach opartych o inne materiały szerokoprzerwowe¹⁵².

Jak opisano w sekcji dotyczącej własności optycznych hBN, pomimo skośnej przerwy energetycznej w hBN, materiał ten wykazuje wyjątkowo wysoką wydajność rekombinacji promienistej^{68,104,107,209}. W kontekście emiterów, ta cecha jest istotna, ponieważ silne oddziaływanie elektron- -fonon oraz związane z tym krótkie czasy rekombinacji promienistej mogą wspierać efektywną emisję fotonów¹⁰⁷. Dzięki temu hBN może być rozważany jako materiał do emiterów DUV.

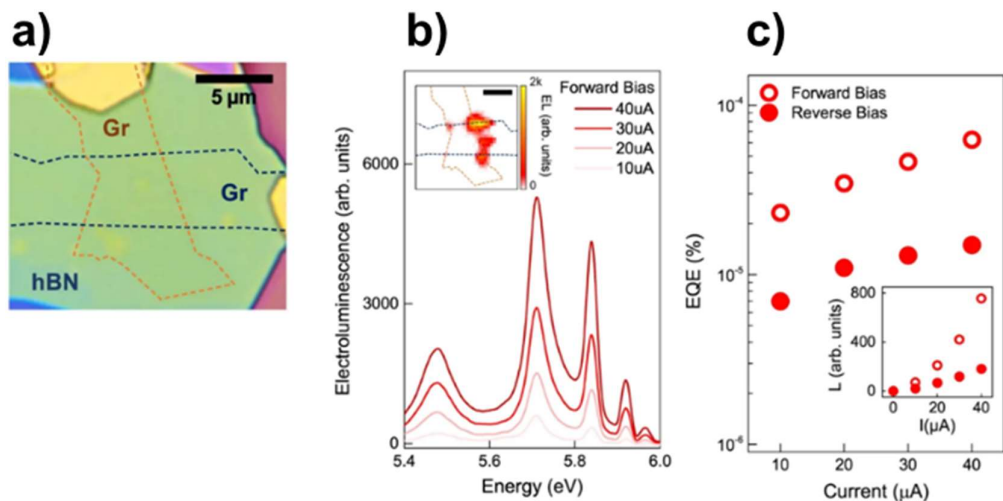
Aby zobrazować wydajność omawianego procesu, warto zestawić hBN z innymi szerokoprzerwowymi materiałami, takimi jak diament i ZnO, które charakteryzują się odpowiednio skośną i prostą przerwą energetyczną. Jak pokazano na Rys. 40 b), wydajność luminescencji w hBN jest zbliżona do ZnO, mimo że ZnO ma prostą przerwę energetyczną. Z kolei w przypadku diamentu, materiału o skośnej przerwie energetycznej, przejścia promieniste są znacznie mniej liczne.



Rys. 40. a) Widma katodoluminescencji ZnO, diamentu oraz hBN zmierzone w temperaturze 10 K. b) sprawność luminescencji w funkcji głębokości penetracji materiału mierzone dla ZnO, diamentu oraz hBN¹⁰⁷.

Pomimo wysokiej sprawności przejść promienistych i doniesień o domieszkowaniu hBN na typ *p* oraz *n*, do tej pory nie udało się wytworzyć działającej diody LED opartej na hBN. Urządzeniem, w którym zaobserwowano elektroemisję z hBN, jest heterostruktura hBN/Gr/hBN/Gr/hBN²¹⁰.

Próbkę wytworzono techniką suchej eksfoliacji. Na początku zbudowano stos hBN/Gr/hBN/Gr/hBN, który następnie przeniesiono na inne podłoże. Aby umożliwić kontakt elektryczny, częściowo wytrawiono górną warstwę hBN i naniesiono elektrodę Ti/Au przy użyciu technik litografii elektronowej. Na Rys. 41 a) przedstawiono obraz z zaznaczonymi górną i dolną elektrodą grafenową.



Rys. 41. a) zdjęcie z mikroskopu optycznego przedstawiające strukturę. Na zdjęciu zaznaczono górną i dolną elektrodę grafenową. b) Widma elektroluminescencji jako funkcji energii emitowanego światła, dla różnych prądów pobudzenia. Widmo zebrano przy pobudzaniu w kierunku przewodnictwa. Na mniejszym panelu przedstawiono też mapę intensywności emitowanego światła. Widać, że najsilniejsza emisja jest obserwowana na przykryciu krawędzi elektrod grafenowych. c) Wewnętrzna wydajność kwantowa źródeł światła jako funkcja prądu płynącego przez urządzenie. Pomiar wykonano dla obydwu kierunków przykładanego napięcia, co oznaczono pełnymi i otwartymi symbolami. Zmodyfikowany na podstawie²¹⁰.

Na Rys. 41 b) przedstawiono widmo elektroluminescencji urządzenia przy polaryzacji w kierunku przewodzenia. Pomimo symetrycznej struktury warstw, urządzenie wykazuje pewne asymetrie związane z powierzchnią kontaktów, co powoduje, że intensywność elektroluminescencji różni się w zależności od kierunku przyłożonego napięcia. Rys. 41 c) pokazuje zależność zewnętrznej wydajności kwantowej (ang. External Quantum Efficiency, EQE) od prądu pobudzenia.

Chociaż zmierzona EQE tego urządzenia jest bardzo niska, pokazuje ono, że hBN może być wykorzystany jako materiał w urządzeniach DUV-LED. Wynik ten otwiera nowe możliwości do dalszych badań nad emiterami opartymi na heksagonalnym azotku boru.

W niniejszej pracy nie podjęto bezpośrednich badań nad emiterami DUV opartymi na heksagonalnym azotku boru, jednak omówienie tego tematu w kontekście literatury ma na celu ukazanie potencjału hBN jako materiału do zastosowań optoelektronicznych. Chociaż dotychczasowe badania nad emiterami DUV na bazie hBN, w tym próbami wytworzenia diod LED, napotykają na liczne trudności, to opisana literatura wskazuje na duży potencjał w zastosowaniu hBN jako materiału do emisji DUV.

3 Aparatura badawcza i metody pomiarowe

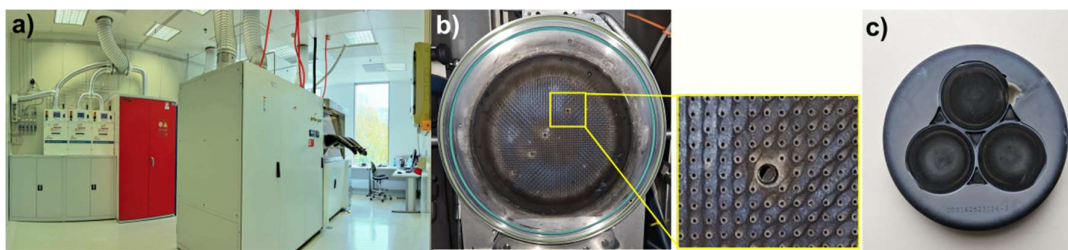
W niniejszym rozdziale przedstawiono szczegółowy opis aparatury wykorzystanej w badaniach opisanych w pracy. Omówiono zarówno urządzenia służące do wzrostu epitaksjalnego azotku boru, jak i aparaturę do charakteryzacji jego właściwości optycznych, strukturalnych oraz elektrycznych. Przedyskutowano również podstawy fizyczne stojące za metodami pomiarowymi używanymi w badaniach. Na koniec przedyskutowano podstawy teoretyczne struktury wykorzystywanej do pomiarów własności kontaktów elektrycznych do półprzewodników.

3.1 System do epitaksji ze związków metaloorganicznych – AIXTRON 3x2” CCS

System AIXTRON 3x2” CCS (ang. Close Coupled Showerhead, CCS), wykorzystywany do wzrostu próbek, jest zainstalowany w laboratorium MOVPE, działającym w ramach grupy Layered Materials Laboratory (LML) pod kierownictwem prof. dr hab. Andrzeja Wysmołka, mieszczącym się w Zakładzie Fizyki Ciała Stałego Instytutu Fizyki Doświadczalnej na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego. Na Rys. 42 a) przedstawiono zdjęcie laboratorium MOVPE wraz z urządzeniem do epitaksji. Warto zaznaczyć, że Autor pracy nie był bezpośrednio odpowiedzialny za proces wzrostu, jednak uczestniczył w planowaniu kolejnych próbek i ustalał kierunek badań pod kątem domieszkowania materiału.

Na Rys. 42 b) przedstawiono zdjęcie dyfuzora gazów typu *showerhead*, zastosowanego w omawianym systemie, wraz ze zbliżeniem struktury otworów, przez które doprowadzane są gazy reakcyjne. Konstrukcja reaktora umożliwia precyzyjne doprowadzanie gazów dzięki licznym, bardzo małym kanalikom, które kierują prekursor gazu bezpośrednio nad powierzchnię próbki, gdzie dochodzi do ich wymieszania. Taka konstrukcja nie tylko poprawia równomierność przepływu gazów i pozwala na kontrolowane dostarczanie mieszanin reakcyjnych, ale także ogranicza możliwość przedwczesnych reakcji prekursorów przed ich kontaktem z podłożem. Jest to kluczowe dla jednorodnego wzrostu warstw.

Susceptor, na którym umieszczane są podłoża, wykonany jest z grafitu pokrytego węglikiem krzemu, co zapewnia jego trwałość nawet w wysokich temperaturach. Temperatury przekraczające 1200°C mogą jednak przyspieszać degradację susceptora poprzez nadmierną sublimację krzemu z SiC. Zdjęcie susceptora, w którym na skutek ekspozycji na wysokie temperatury doszło do powstania uszkodzenia pokazano na Rys. 42 c).



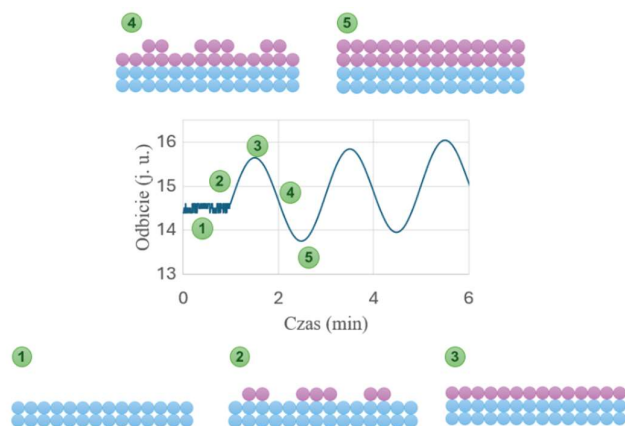
Rys. 42. a) Zdjęcie przedstawiające reaktor wewnątrz laboratorium MOVPE wraz z urządzeniem do epitaksji. b) Zdjęcie porywy reaktora wraz z przybliżeniem na strukturę otworów, którymi doprowadzane są gazy reakcyjne. c) Zdjęcie susceptora, w którym na skutek pracy w wysokich temperaturach powstała dziura.

W celu sterowania grubością hodowanych warstw w trakcie wzrostu, układ wyposażono w interferometr optyczny z laserem emitującym światło o długości fali 635 nm. Pomiar intensywności odbitego światła jako funkcji czasu wzrostu pozwala na obserwację maksimów i minimów interferencyjnych, co umożliwia wyznaczenie grubości rosnącej warstwy. W przypadku materiałów przezroczystych dodatkową informację stanowi spadek średniej intensywności światła, co może wskazywać na absorpcję światła przez materiał lub zwiększającą się chropowatość jego powierzchni, powodującą silne rozpraszanie światła padającego.

Na Rys. 43 przedstawiono, w jaki sposób kolejne etapy wzrostu warstw są widoczne na interferogramie.

Na początku wykres pokazuje stabilny poziom refleksyjności odpowiadający podłożu. Refleksyjność pozostaje stała do momentu wprowadzenia gazów prekursorskich, które inicjują nukleację. Na tym etapie mogą pojawić się niewielkie fluktuacje refleksyjności w miarę powstawania małych wysp na podłożu, ale wyraźny okresowy wzorec nie jest jeszcze widoczny. Gdy te wyspy łączą się w ciągłą warstwę, na wykresie pojawia się pierwszy zauważalny spadek lub szczyt, oznaczający początek koherentnej interferencji optycznej.

Po utworzeniu jednolitej warstwy krzywa refleksyjności zaczyna wykazywać okresowe oscylacje. Te oscylacje są wynikiem interferencji między światłem odbitym od rosnącej powierzchni warstwy a interfejsem warstwa-podłoże. Odległość między kolejnymi szczytami lub dolinami odpowiada określonemu zwiększeniu grubości, określonemu przez długość fali światła pomiarowego i współczynnik załamania warstwy. Szybkość wzrostu można wyekstrahować poprzez analizę częstotliwości tych oscylacji. W miarę postępu wzrostu, oscylacje nadal występują w przewidywalny sposób, a ich amplituda oraz nachylenie krzywej mogą się zmieniać w zależności od chropowatości powierzchni lub warunków wzrostu.



Rys. 43. Schemat przedstawiający jak kolejne etapy wzrostu warstwy wpływają na wygląd interferogramu.

W celu monitorowania rozkładu temperatury na wzrastających próbkach, reaktor jest wyposażony w pirometr optyczny ARGUS. System ten pozwala na pomiar temperatury na podstawie promieniowania termicznego emitowanego przez wzrastane próbki. Fotodetektory rejestrujące promieniowanie są umieszczone nieruchomo, nad dyfuzorem gazów. Rejestrują one

promieniowanie dobiegające się z rozgrzanych próbek przez otwory w dyfuzorze gazów. Dzięki rotacji wzrastających próbek, możliwa jest detekcja całej powierzchni susceptora, wraz z umieszczonymi w nim próbkami.

Dzięki zastosowaniu opisanego systemu możliwe jest dokładne określenie realnej temperatury hodowanej struktury podczas wzrostu, a nie tylko temperatury elementu grzewczego. Należy zwrócić uwagę, że temperatura rzeczywista podłoża różni się od tej mierzonej termoparą, która znajduje się w pobliżu grzejnika. Rozbieżność zależy od wielu czynników: rodzaju używanego gazu nośnego, odległości między podłożem a pokrywą reaktora, wielkością przepływu gazów przez reaktor, czy rodzaju podłoża. Z tego powodu obecność pirometru optycznego, mierzącego rzeczywistą temperaturę podłoża w urządzeniu jest niezwykle wartościowa – jeśli temperatura nie osiągnie oczekiwanej wartości, wystarczy skorygować ustawienie na termoparze. W przypadku urządzenia AIXTRON 3x2” CCS dla niższych temperatur, odczyt z termopary i pirometru są do siebie zbliżone, jednak dla temperatury zadanej np. 1575 °C, rzeczywista temperatura wzrostu wynosi około 1300 °C. Nieznajomość tych rozbieżności temperaturowych może poważnie zakłócić analizę wyników dla próbek hodowanych w różnych temperaturach.

3.1.1 Nitrydyzacja podłoża szafirowego

Na podstawie badań prowadzonych w grupie LML²¹¹, które będą zreferowane w tej sekcji, istotnym procesem pozwalającym na wyhodowanie warstwy o dobrym dopasowaniu sieciowym, do BN jest Nitrydyzacja szafiru. Proces ten polega na wstępnym wygrzaniu podłoża szafirowego w atmosferze H_2+NH_3 , co prowadzi do formacji cienkiej (ok. 1 nm) warstwy AlN. Proces nitrydyzacji prowadzi się dla parametrów, które będą następnie wykorzystywane w czasie wzrostu. Wzrost rozpoczyna się w momencie gdy do reaktora wprowadzane jest TEB.

3.1.2 Podłoża szafirowe wykorzystywane do wzrostu

Ścięcie podłoża szafirowego, (ang. *off-cut*), ma kluczowy wpływ na wzrost warstwy BN. Pozostała część tej sekcji będzie opisana na podstawie pracy²¹¹. W badaniach wykazano,

że ścięcie wpływa na orientację i strukturę krystaliczną warstw BN, w tym na ich grubość, morfologię powierzchniową oraz jakość końcową. W szczególności, obecność warstwy AlN, uzyskanej podczas nitrydyzacji szafiru, znacząco zmienia sposób wzrostu BN, działając jako „efektywne podłoże”. Warstwa AlN wypełnia defekty powierzchniowe szafiru, co poprawia jego gładkość i sprzyja bardziej uporządkowanemu wzrostowi BN. Efekt ten jest szczególnie zauważalny dla ścięcia podłoża równego 2°, gdzie warstwa AlN wypełnia wszystkie mikrodefekty szafiru, zmieniając sposób wzrostu kolejnych warstw BN.

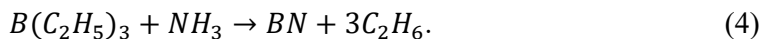
Kąt ścięcia ma także bezpośredni wpływ na orientację płaszczyzn krystalicznych wytwarzanych warstw BN, w tym na orientację płaszczyzn c w warstwie BN. W przypadku podłoży szafirowych o kącie wynoszącym 0,3°–0,6°, orientacja warstwy BN względem podłoża szafirowego jest tylko nieznacznie zbieżna z rzeczywistą powierzchnią szafiru. Przy kącie wynoszącym 1° i 2°, ta orientacja stabilizuje się, osiągając wartość około 0,3°. Co istotne, dla tych kątów ścięcia szafiru kąt odchylenia warstwy BN względem podłoża przestaje rosnąć, co sugeruje, że przy większych kątach proces wzrostu BN staje się mniej zależny od orientacji podłoża szafirowego²¹¹.

Morfologia powierzchniowa warstwy BN także ulega poprawie dla optymalnych kątów ścięcia podłoża. W przypadku kąta 1° powierzchnia warstwy BN była bardziej jednorodna, z mniejszą ilością cząsteczek 3D BN, które pojawiają się w wyniku reakcji pasożytniczych. Wzrost tej warstwy na podłożu szafirowym o kącie 1° daje wyraźnie czystsza powierzchnię, co sugeruje, że ten kąt minimalizuje ilość niepożądanych produktów ubocznych, poprawiając jakość końcową warstwy BN.

Wnioski płynące z przedstawionych badań podkreślają, że kąt ścięcia podłoża szafirowego ma istotny wpływ na jakość warstwy BN. Optymalnym kątem wydaje się być 1°, który zapewnia uzyskanie najgrubszej warstwy hBN, względem pozostałych politypów, oraz poprawia morfologię powierzchniową. Zastosowanie warstwy AlN oraz obróbka termiczna po wzroście BN stanowią dodatkowe czynniki poprawiające jakość warstw epitaksjalnego BN.

3.1.3 Gazy oraz reakcje towarzyszące wzrostom

Proces wzrostu warstw BN oraz BCN, badanych w niniejszej pracy, odbywał się dzięki reakcji TEB jako źródła boru oraz amoniaku (NH₃) jako źródła azotu. Reakcja wzrostu odbywała się zgodnie z następującym wzorem:



TEB oraz amoniak są dostarczane do reaktora przez gazy nośne. W procesach wzrostu BN gazem tym jest wodór. Jest to podyktowane zdolnością do redukcji rodników węglowych w procesie²¹². Rodniki te mogą powstawać w wyniku dekompozycji TEB. Dzięki właściwościom redukującym wodoru możliwe jest uzyskanie warstw o wyższej czystości i lepszej jakości krystalograficznej. Wodór może być natomiast zastąpiony

azotem cząsteczkowym (N_2) gdy intencjonalnie chce się zwiększyć zawartość węgla w próbkach.

System AIXTRON 3x2" CCS jest też wyposażony w linie umożliwiające domieszkowanie materiału. W celu domieszkowania akceptorami używa się magnezocenu (Cp_2Mg), natomiast domieszkowanie donorowe uzyskuje się dzięki wprowadzenia do reakcji silanu.

3.1.4 Metoda wzrostu ciągłego

Metoda wzrostu ciągłego (ang. Continuous Flow Growth, CFG) to jedna z klasycznych metod wzrostu, która opiera się na jednoczesnym wprowadzaniu do reaktora prekursorów boru i azotu. Proces wzrostu może przebiegać dwiema głównymi ścieżkami, w zależności od warunków przesycenia reagentami. W przypadku przesycenia prekursorem boru synteza materiału zachodzi bardzo szybko, osiągając prędkości wzrostu rzędu 15–20 nm/min. Natomiast przy przesyceniu amoniakiem proces wzrostu jest znacznie wolniejszy i charakteryzuje się zjawiskiem samolimitacji, które prowadzi do znacznego spowolnienia prędkości wzrostu⁷⁶.

Choć metoda ta znajduje szerokie zastosowanie w wytwarzaniu wielu materiałów, w przypadku azotku boru często prowadzi do chaotycznej syntezy, co utrudnia uzyskanie wysokiej jakości warstw. Aby otrzymać uporządkowany i epitaksjalny materiał, konieczne jest precyzyjne dostrojenie parametrów wzrostu, takich jak temperatura, stosunek reagentów czy ciśnienie w reaktorze^{213–216}. Tylko staranna optymalizacja tych warunków pozwala zminimalizować występowanie defektów i uzyskać warstwy o pożądanej strukturze krystalicznej.

3.1.5 Metoda wzrostu pulsacyjnego

Metoda wzrostu pulsacyjnego (ang. Flow-rate Modulation Epitaxy FME) polega na cyklicznym, naprzemiennym wprowadzaniu do reaktora prekursorów boru i azotu, przy czym pojedyncze pulsy trwają zaledwie kilka sekund. Mechanizm wzrostu w tej technice jest analogiczny do depozycji warstw metodą ALD (*Atomic Layer Deposition*)^{217,218}. Metoda ta z powodzeniem znajduje zastosowanie również w procesie wzrostu AlN, gdzie pozwala ograniczyć udział niepożądanych reakcji pasożytniczych w fazie gazowej, zwiększając jednocześnie efektywność procesu²¹⁹.

Pierwsze próby zastosowania metody FME do wzrostu azotku boru również miały na celu zminimalizowanie reakcji pasożytniczych^{165,220}. Obecne badania wskazują, że cykliczne wprowadzanie materiału w stan przesycenia borem pozwala przezwyciężyć ograniczenia wynikające z dwuwymiarowej natury azotku boru. Pomimo tego warstwy BN wytworzone w ten sposób nadal zawierają defekty strukturalne w sieci krystalicznej, co skutkuje ich złożonymi właściwościami luminescencyjnymi.

Metoda FME umożliwia jednak wyeliminowanie problemu samolimitacji wzrostu, charakterystycznego dla tradycyjnych technik, oraz pozwala na uzyskanie dobrej jakości strukturalnej warstw epitaksjalnych o grubościach sięgających dziesiątek nanometrów. Dzięki tym właściwościom FME staje się obiecującą techniką dla wytwarzania wysokiej

jakości warstw azotku boru, szczególnie w aplikacjach wymagających precyzyjnej kontroli procesów wzrostu.

Konkretne parametry wzrostu oraz zdjęcia SEM próbek uzyskanych w tych wzrostach będą pokazane w podrozdziale *Domieszkowanie BN* na stronie 96.

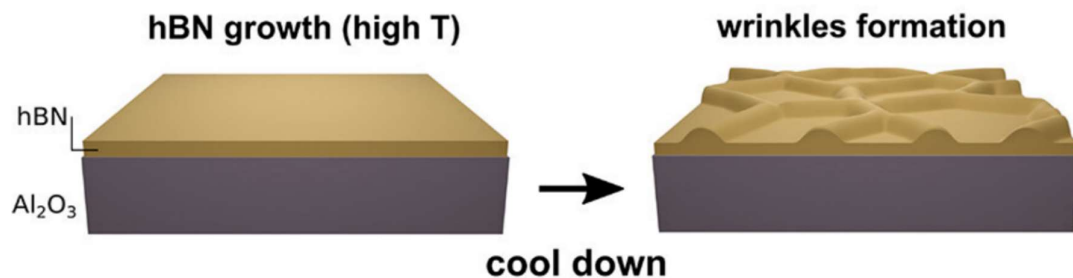
3.1.6 Wzrost dwuetapowy

Wzrost dwuetapowy epitaksjalnego BN łączy w sobie dwie, wyżej opisane, metody wzrostu – ciągłą oraz pulsacyjną, co pozwala na osiągnięcie lepszej jakości warstw⁷⁵. W pierwszym etapie stosuje się metodę CFG w celu wytworzenia warstwy buforowej. Warstwa ta wpływa na redukcję defektów i amorfizacji w procesie, dzięki czemu uzyskuje się bardziej uporządkowaną strukturę. Następnie w etapie FME, gdzie prekursor boru i azotu są wprowadzane cyklicznie, możliwy jest precyzyjny wzrost warstwy o dominującej strukturze hBN z minimalnym udziałem tBN i rBN. Dwuetapowe podejście umożliwia również kontrolę morfologii powierzchni, zmniejszenie liczby defektów oraz poprawę właściwości optycznych i strukturalnych. Standardowe parametry dla wzrostu dwuetapowego w grupie LML mogą wyglądać następująco: 10 minut CFG (przy temperaturze 1300°C, ciśnieniu 800 mbar, przepływie 10 ccm TEB i 4000 ccm NH₃), a następnie 60 minut FME (przy temperaturze 1300°C, ciśnieniu 400 mbar, przepływie 0–15 ccm TEB i 0–4000 ccm NH₃).

3.1.7 Zmarszczki powstałe po schłodzeniu próbek

Podczas wzrostu epitaksjalnego w wysokiej temperaturze, warstwa BN jest osadzana na podłożu szafirowym. W trakcie chłodzenia do temperatury pokojowej występuje różnica w rozszerzalności termicznej obu materiałów – współczynnik rozszerzalności termicznej BN jest znacznie niższy (a dla pewnego przedziału temperatur nawet ujemny²²¹) niż współczynnik szafiru²²². W wyniku tego na styku warstwy BN i podłoża generowane są naprężenia¹⁴⁰.

Jeśli naprężenia te osiągną wartość krytyczną, prowadzi to do elastycznego odkształcenia cienkiej warstwy BN, które przejawia się w postaci zmarszczek. Zjawisko to przedstawiono schematycznie na Rys. 45, gdzie zilustrowano proces marszczenia się warstwy w trakcie jej stygnięcia. W początkowej fazie chłodzenia naprężenia stopniowo narastają, aż przekroczona zostanie granica sprężystości warstwy, co powoduje jej fałdowanie.

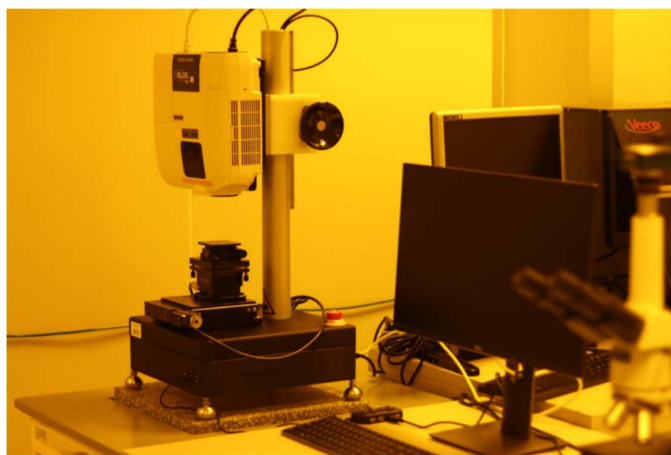


Rys. 44. Schemat powstawania zmarszczek na warstwie epitaksjalnego azotku boru podczas chłodzenia po wzroście. Zmodyfikowany na podstawie¹⁴⁰.

Ich obecność świadczy o dobrej jakości struktury krystalicznej, ponieważ do ich powstania konieczna jest ciągła warstwa o dużych krystalitach, która potrafi efektywnie przenieść naprężenia bez generowania rozległych defektów, takich jak pęknięcia czy dyslokacje²²³.

3.2 Metody litograficzne strukturyzacji próbek

W celu strukturyzacji, próbek opisanych w niniejszej pracy, szeroko używano technik fotolitografii. Do tego celu używano naświetlarki POLOS® MicroPrinter. Zdjęcie naświetlarki przedstawiono na Rys. 45. Naświetlarka jest wyposażona w źródło światła o długości fali 436 nm.



Rys. 45. Zdjęcie bezmaskowej naświetlarki POLOS® MicroPrinter.

W Tabeli 4 przedstawiono parametry obiektywów dostępnych dla naświetlarki, wraz z rozdzielczościami oraz polami roboczymi dla każdego z nich.

Tabela 4. Parametry obiektywów dostępnych dla naświetlarki POLOS® MicroPrinter.

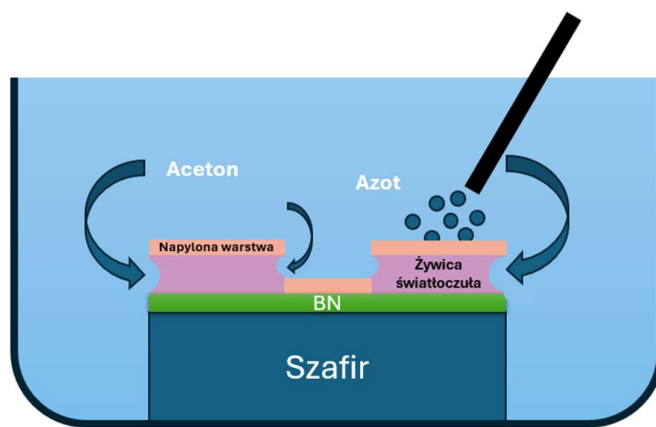
Obiektyw	Pole robocze [mm]	Najmniejszy obiekt [μm]
1x	13,6 x 7,7	23
2,5x	5,4 x 3	8
5x	2,7 x 1,5	4
10x	1,35 x 0,75	2

W znaczącej większości procesów używano pozytywowej żywicy światłoczułej MaP1215 wyprodukowanej przez firmę *Micro Resist Technology GmbH*. Żywicę naniesiono za pomocą pipety na próbkę umieszczoną w wirówce litograficznej. Prędkość obrotowa wynosiła 3000 rpm a czas rozwirowania 30 sekund, co pozwoliło uzyskać równomierną warstwę o grubości około 1,5 μm. Proces wstępnego utwardzania wykonywano z użyciem płyty grzewczej. Najlepsze wyniki uzyskano dla wygrzewania w temperaturze 105 °C przez czas 45 sekund.

Po naświetleniu próbka była wywoływana w wywoływaczu MF321 (producent: Kayaku Advanced Materials) przez około 60 sekund a następnie pozostałości wywoływacza wypłukiwano poprzez zanurzenie próbki w krystalizatorze z wodą. Proces ten nie

przekraczał kilku sekund. Po opłukaniu próbki pozostałości wody zdmuchiwało sprężonym azotem. Tak przygotowana próbka była poddawana procesom napyłania. Jeżeli próbka była poddawana dodatkowemu procesowi trawienia, stosowano dodatkowe wygrzanie w piecu o temperaturze 100 °C przez godzinę.

Jak opisano w sekcji *Wprowadzenie do fotolitografii w aplikacjach półprzewodnikowych* na stronie 24, w przypadku próbek BN wykorzystywanych w tej rozprawie, zastosowanie klasycznych technik litograficznych było niemożliwe. W związku z tym zdecydowano się na procedurę napyłania warstw bezpośrednio na żywicę, a następnie odmaczanie maski w acetonie. Taka procedura nazywana jest procesem lift-off. W tej technice dużym atutem jest brak użycia kwasów czy zasad. Dzięki temu można przypuszczać, że badany materiał nie zostanie w żaden sposób zmieniony na drodze przemian chemicznych. Dużym problemem takiego postępowania jest trudność z jaką nadmiarowa warstwa jest usuwana. Często konieczne jest użycie dodatkowych czynników, takich jak np. naprężenie generowane przez ultradźwięki w płuczce ultradźwiękowej. Płuczka ultradźwiękowa może jednak doprowadzić do oderwania warstwy BN od podłoża. W związku z tym opracowano metodę polegającą na wprowadzeniu rurki doprowadzającej sprężony azot, blisko powierzchni próbki zanurzonej w acetonie. Bąbelki powstałe w wyniku przedmuchiwania azotu przez rurkę są bowiem w stanie usuwać nadmiarowy materiał, a przy tym nie niszczą warstwy BN. Schemat usuwania nadmiarowej warstwy wraz z pozostałą maską fotolitograficzną przedstawiono Rys. 46.

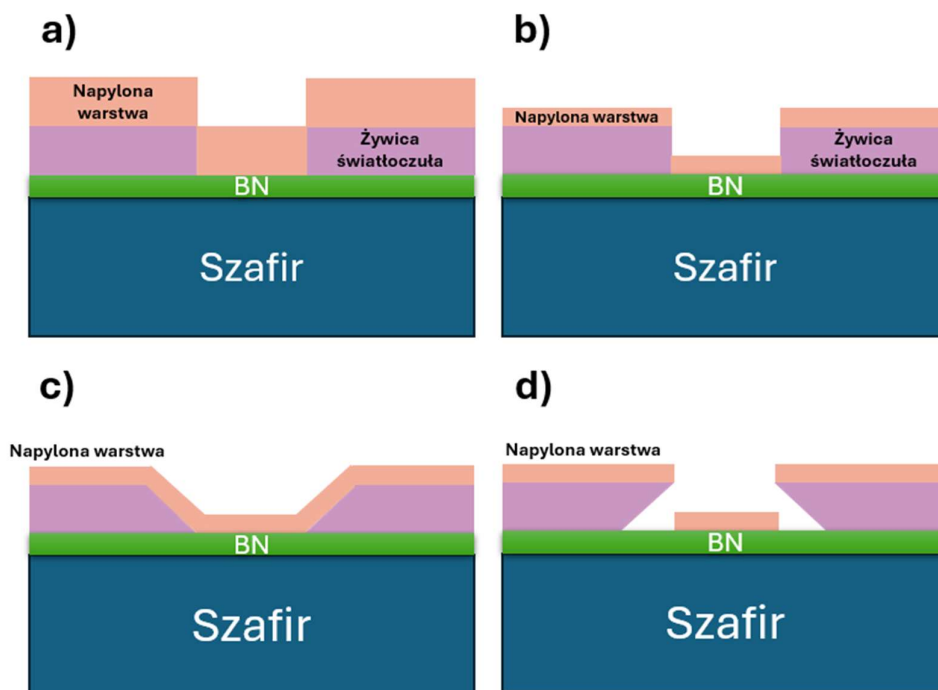


Rys. 46. Schemat usuwania maski fotolitograficznej wraz z napyłoną warstwą. Strzałki pokazują, którędy aceton może dostać się do warstwy fotomaski zasłoniętej napyłoną warstwą. Czarna rurka pokazuje jak bąbelki azotu asystujące w usuwaniu maski są dostarczane do powierzchni warstwy.

Istotne jest zachowanie odpowiedniego stosunku między grubością maski, a grubością napyłonej warstwy. Jeżeli napyłana warstwa będzie zbyt gruba może to spowodować, że rozpuszczalnik używany w celu zmycia maski nie będzie w stanie dotrzeć do maski, tak jak pokazano na Rys. 47 a). Spowoduje to, że zmycie żywicy może okazać się niemożliwe. Rys. 47 b) przedstawia poprawnie napyłoną warstwę. Dzięki odstępowi między warstwą napyłoną na próbce, a tą, napyłoną na maskę, rozpuszczalnik używany do zmycia maski może z łatwością dotrzeć do maski. Widać tu też, że istotnym parametrem, na który również trzeba zwracać uwagę stosując tą technikę jest profil na

krawędziach maski. Jeśli krawędzie wywołanej maski będą nachylone względem podłoża, co może wynikać ze zbyt długiego naświetlania lub nieostrego obrazu podczas wywoływania, istnieje ryzyko, że również na tych krawędziach osadzi się napyłana warstwa, jak pokazano na Rys. 47 c). Taka sytuacja może dodatkowo zablokować dostęp rozpuszczalnika do maski.

W przypadku procesów napyłania fizycznego, gdzie napyłany materiał tworzy wiązkę, preferowane jest użycie wywołanej zbyt długo żywicy negatywowej. W takiej żywicy obszar nienaświetlony jest wypłukiwany w trakcie ekspozycji na wywoływacz. Oznacza to, że przy zbyt długiej ekspozycji otrzymywany jest profil jak fotomaski jak na Rys. 47 d) – odwrotny względem profilu z Rys. 47 c).



Rys. 47. Schematy przedstawiające różne scenariusze napylenia warstwy na pozytywową żywicę światłoczułą: a) zbyt gruba warstwa blokująca kontakt rozpuszczalnika z żywicą, b) poprawnie napyłona warstwa, c) pokrycie źle wywołanej maski, przez napyłaną warstwę. d) Schemat napylenia warstwy na negatywową żywicę światłoczułą, która była wywoływana zbyt długo. Na schemacie przedstawiono powstawanie charakterystycznych podcięć.

W badaniach nie dysponowano jednak żywicą negatywową, która byłaby czuła na światło 436 nm. Z tego względu we wszystkich procesach technologicznych używano żywicy pozytywowej.

3.3 Napyłanie warstw

W technologii mikroelektronicznej wyróżnia się dwie metody nanoszenia cienkich warstw, metodę chemiczną oraz metodę fizyczną. Chemiczne nanoszenie warstw omówiono już w sekcji *Metody epitaksjalne* na stronie 30. Metody fizyczne opierają się na depozycji strumienia atomów lub cząsteczek na powierzchni podłoża, co prowadzi do uzyskania struktur krystalicznych, polikrystalicznych lub amorficznych.

W opisanych eksperymentach, w celu uzyskania połączeń elektrycznych z badanym materiałem używano fizycznych metod depozycji. Jedną z nich było napyłanie cienkich warstw przy użyciu narzędzia do napyłania i trawienia jonowego Gatan PECS model 682, którego zdjęcie pokazano na Rys. 48. Narzędzie to wykorzystuje strumień jonów argonu, rozpędzony w silnym polu elektrycznym do rozbijania tak zwanej tarczy, czyli stopu metalicznego lub sprasowanej warstwy innego materiału, który następnie jest napyłany na powierzchnię próbki. Tarcze mają postać dysków o średnicy 1 cala.



Rys. 48. Urządzenie do napyłania cienkich warstw oraz trawienia jonowego Gatan PECS model 682.

Urządzenie ma możliwość kontroli natężenia pędu płynącego przez działa jonowe strzelające jonami argonu, co pozwala na kontrolę prędkości napyłania. Możliwa jest też kontrola napięcia, którym rozpędzane są jony argonu. Parametr ten również przekłada się na prędkość napyłania. Większe napięcie będzie też powodować większą energię jonów, co sprawi, że klastry atomów odrywanych od tarczy będą większe. Przekłada się to na uziarnienie napylanej warstwy. Maksymalna wartość napięcia, jakim można rozpędzać jony to 10 kV. W wytwarzanych strukturach używano przeważnie maksymalnego napięcia.

Grubość warstw napyłanych w urządzeniu Gatan PECS jest kontrolowana dzięki wadze kwarcowej. Komputer, w który wyposażone jest urządzenie, jest w stanie przeliczyć masę napyłonej warstwy, na jej grubość. Po osiągnięciu ustalonej przez użytkownika grubości urządzenie automatycznie wyłącza się.

Kolejnym rodzajem napyłarki używanej w procesach jest urządzenie Plasmionique EBH600. Urządzenie to emituje strumień elektronów, które są przyspieszane do wysokich energii i kierowane na materiał źródłowy, który ma być odparowany. Energia elektronów podgrzewa materiał, prowadząc do jego odparowania lub sublimacji. Powstała para rozprzestrzenia się w komorze próżniowej i osadza się na powierzchni podłoża, tworząc cienką warstwę.

W przeciwieństwie do urządzenia Gatan PECS, naparowywarka Plasmionique EBH600 wykorzystuje specjalne łożeczki z naparowywanym materiałem w postaci granulatu. W celu kontroli grubości uzyskanej warstwy, również wykorzystuje się tu wagę kwarcową.

3.4 Trawienie plazmowe

Techniki suchego trawienia plazmowego odgrywają kluczową rolę w precyzyjnym kształtowaniu i modyfikacji nanostruktur. Jednym z powszechnie stosowanych urządzeń jest reaktor plazmowy (ang. Radio Frequency Inductively Coupled Plasma, RF-ICP). Trawienie próbek BN przy użyciu tego urządzenia umożliwia dokładną kontrolę nad geometrią trawionych struktur, co jest niezbędne do osiągnięcia pożądanych właściwości optycznych, elektrycznych oraz mechanicznych.

Reaktor RF-ICP działa na zasadzie indukcyjnie sprzężonego wyładowania plazmowego, które jest generowane przez wysokoczęstotliwościowe pole elektromagnetyczne. Głównymi komponentami urządzenia są²²⁴:

1. Cewka indukcyjna – umieszczona wokół komory reakcyjnej, lub na jej szczycie (w zależności od modelu) przez którą przepływa prąd o wysokiej częstotliwości (zwykle w zakresie MHz). Prąd ten generuje zmienne pole elektromagnetyczne, które indukuje prąd elektryczny w gazie procesowym znajdującym się w komorze, prowadząc do jonizacji cząsteczek gazu i powstania plazmy.
2. Komora reakcyjna – komora, w której odbywa się proces trawienia. Próbkę są umieszczane na uchwycie, który może być dodatkowo chłodzony lub podgrzewany w celu kontroli reakcji na podłożu.
3. System dostarczania gazów procesowych – umożliwia wprowadzenie gazów reakcyjnych do komory, które po wzbudzeniu przez plazmę tworzą aktywne rodniki i jony odpowiedzialne za trawienie próbki.
4. System wyprowadzenia produktów reakcji – odpowiada za usuwanie produktów ubocznych trawienia z komory, co jest kluczowe dla utrzymania stabilności procesu.

Proces trawienia polega na chemiczno-fizycznym oddziaływaniu aktywnych rodników i jonów z plazmy z powierzchnią próbki. Kluczowe czynniki wpływające na efektywność trawienia obejmują

1. Rodzaj i przepływ gazów procesowych – Najczęściej stosowanymi gazami są CF_4 , SF_6 , O_2 lub ich mieszaniny. Na przykład CF_4 generuje rodniki fluoru, które reagują z azotkiem boru, tworząc lotne produkty, takie jak BF_3 i NO_x , co umożliwia ich usunięcie z powierzchni²²⁵.
2. Moc RF – Moc dostarczana do cewki indukcyjnej determinuje gęstość plazmy, a tym samym ilość rodników i jonów zdolnych do reakcji.
3. Ciśnienie w komorze – Odpowiednio niskie ciśnienie sprzyja wyższemu stopniowi jonizacji gazu, co z kolei zwiększa intensywność trawienia. Jednak zbyt niskie ciśnienie może prowadzić do niejednorodności w trawieniu.
4. Temperatura próbki – Temperatura próbki wpływa na szybkość reakcji chemicznych.

Typowy proces trawienia umożliwiający wytrawienie warstwy o grubości około 30 nm, przy zachowaniu dobrej zgodności wymiarów wytrawionego materiału z projektem, uzyskuje się dla następującego procesu. Do trawienia stosuje się gaz SF₆ z przepływem 40 sccm. Proces trawienia trwa 60 sekund, przy ustawieniach mocy RF wynoszącej 20 W i mocy ICP równej 50 W.

3.5 Metody pomiarowe

W pracy wykorzystano różnorodne techniki pomiarowe oraz metody wytwarzania i strukturyzacji próbek. Przedstawiono jedynie te z nich, które są istotne dla dalszej części pracy.

3.5.1 Pomiary optyczne:

Metody optyczne stanowią znaczącą część wszystkich technik wykorzystanych w opisanych badaniach. Obejmują one obrazowanie optyczne wykorzystywane do inspekcji próbek oraz struktur, a także metody umożliwiające wyciąganie wniosków dotyczących struktury i właściwości badanych materiałów.

3.5.2 Mikroskopia optyczna

Mikroskopia optyczna, będąca jednym z podstawowych narzędzi w naukach przyrodniczych i inżynierskich, umożliwia badanie struktur na poziomie niewidocznym dla ludzkiego oka przy zachowaniu fundamentalnych zasad optyki.

Światło, jako fala elektromagnetyczna, jest podstawowym medium w mikroskopii optycznej. Ze względu na zasadę dyfrakcji zdolność rozdzielcza mikroskopii optycznej jest ograniczona przez długość fali stosowanego światła^{226,227}. Teoretyczna zdolność rozdzielcza mikroskopu optycznego, jest definiowana jako najmniejsza odległość r dzieląca dwa obrazowane punkty. Wartość ta może być dana wzorem²²⁷:

$$r = \frac{0,61}{NA}, \quad (5)$$

gdzie λ to długość fali światła używanego w mikroskopie, na NA to apertura numeryczna układu.

Jednym z kluczowych aspektów mikroskopii optycznej są techniki oświetleniowe, które znacząco poprawiają kontrast i umożliwiają lepszą wizualizację próbek. Każda z tych technik działa na innej zasadzie, co pozwala na uzyskanie specyficznych informacji o badanych strukturach.

Oświetlenie w polu jasnym to najprostsza i najbardziej powszechna technika mikroskopowa, w której światło przechodzi bezpośrednio przez próbkę. Obiekty na próbce, które absorbują lub rozpraszają światło, stają się widoczne na jasnym tle²²⁸.

Kontrast fazowy, kolejna istotna technika, wykorzystuje różnice w fazie światła przechodzącego przez różne części próbki. Dzięki odpowiedniemu układowi optycznemu, te różnice fazowe przekształcane są w różnice jasności, co pozwala na wizualizację struktur wewnętrznych, które są przezroczyste lub bardzo słabo

kontrastujące w innych metodach²²⁸. Jest to szczególnie przydatne w badaniach cienkich, przezroczystych warstw takich jak kryształy dwuwymiarowe.

Mikroskopia konfokalna, będąca zaawansowaną techniką, wykorzystuje punktowe źródło światła i system skanowania optycznego, aby uzyskać obrazy warstwowe próbki. Dzięki eliminacji światła spoza ogniskowej, mikroskopia konfokalna pozwala na uzyskanie bardzo szczegółowych obrazów trójwymiarowych o wysokiej rozdzielczości²²⁸. Technika ta była głównie wykorzystywana w układzie do spektroskopii mikroramanowskiej z uwagi na możliwość zbierania sygnału jedynie z określonego wycinka próbki. W niniejszej pracy wykorzystywano wiele układów mikroskopowych, w których zaimplementowano część lub wszystkie z opisanych tu metod.

3.5.3 Spektroskopia ramanowska

Znacząca większość badań ramanowskich była wykonywana z użyciem spektrometru ramanowskiego Renishaw inVia. Jest to układ konfokalnego mikroskopu umożliwiający uzyskanie wysokiej rozdzielczości zarówno przestrzennej, jak i spektralnej. Układ ten posiada również zautomatyzowany stolik, zdolny do ruchu z minimalnym krokiem wynoszącym 100 nm, co pozwala na precyzyjne skanowanie powierzchni próbek. Na Rys. 49 przedstawiono zdjęcie tego układu.

W układzie dostępne są dwa lasery: zielony o długości fali 532 nm i mocy 30 mW oraz podczerwony o długości fali 785 nm i mocy 120 mW. Użycie różnych długości fal umożliwia dopasowanie warunków pobudzenia do specyfiki badanych próbek, co jest kluczowe, np. dla minimalizacji tła luminescencyjnego.



Rys. 49. Zdjęcie układu do pomiarów ramanowskich Renishaw.

3.5.4 Spektroskopia w podczerwieni

Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR, z ang. Fourier Transform Infrared Spectroscopy) to technika analityczna, która dostarcza wyników komplementarnych do spektroskopii ramanowskiej. Obie metody badają wibracje sieci krystalicznej, jednak różnią się wrażliwością na różne typy drgań i wiązań chemicznych. FTIR jest bardziej czuła na zmiany momentu dipolowego, podczas gdy spektroskopia

ramanowska wykrywa zmiany w polaryzowalności materiału⁸⁹. Dzięki temu, badanie ciał krystalicznych za pomocą obu technik pozwala na uzyskanie pełniejszego obrazu struktury krystalicznej i właściwości chemicznych materiału.

W badaniach ciał krystalicznych, FTIR może dostarczyć informacji o obecności defektów, domieszek oraz różnych form polimorficznych, które mogą wpływać na właściwości fizyczne materiału⁸⁹.

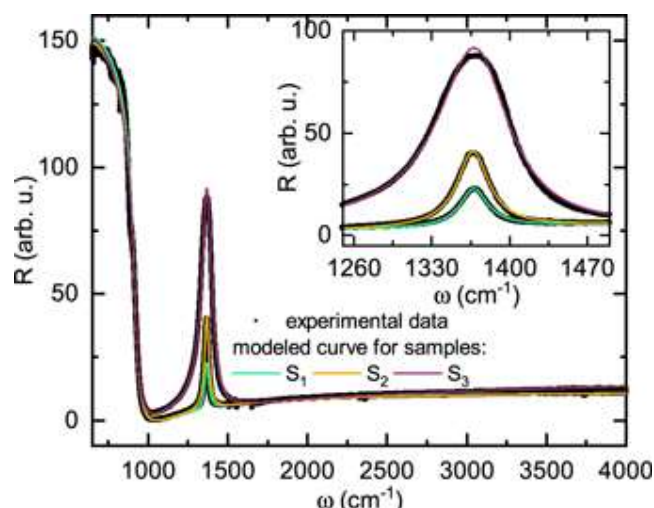
Interferometr Michelsona, będący najważniejszym elementem spektrometru FTIR, umożliwia uzyskanie interferogramu, który następnie przekształcany jest za pomocą transformacji Fouriera w widmo absorpcji⁸⁹. Takie podejście pozwala na uzyskanie widma o wysokiej rozdzielczości, kluczowego w analizie drobnych różnic w strukturze ciał krystalicznych.

W pomiarach przedstawionych w niniejszej pracy używano spektrometru Thermo Fisher Scientific Nicolet iS50 pokazanego na Rys. 50 wraz z układem do pomiarów temperaturowych. Układ umożliwia wykonywanie pomiarów w bardzo szerokim zakresie spektralnym 600 – 27000 cm^{-1} . Dodatkowo jest wyposażony w zautomatyzowany stolik co pozwala na precyzyjne badania konkretnych fragmentów próbki.



Rys. 50. Spektrometr FTIR Nicolet iS50 wraz z układem do pomiarów temperaturowych.

Typowe widma FTIR zebrane dla warstw epitaksjalnego azotku boru pokazano na Rys. 51. Na widmie widoczne jest pasmo E_{lu} związane z drganiami rozciągającymi B-N oraz sygnał poniżej 1000 cm^{-1} pochodzący od szafiru. Powiększenie pasm E_{lu} jest dodatkowo widoczne na wstawce. Czarne krzywe są dopasowaniem modelu²²⁹. Pomiar wykonano na próbkach wyhodowanych w grupie LML na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego.



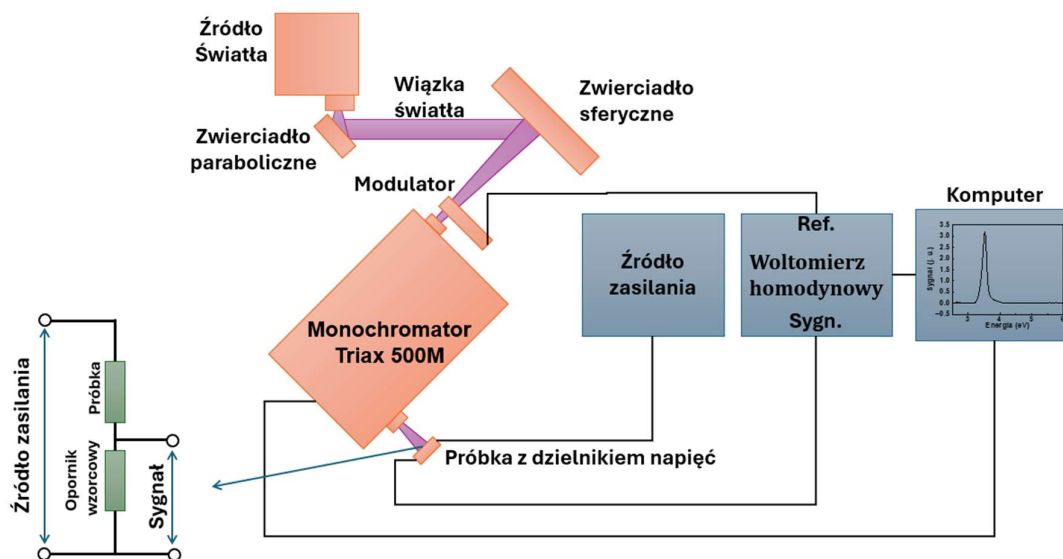
Rys. 51. Widma FTIR mierzone w temperaturze pokojowej dla trzech różnych próbek epitaksjalnych warstw BN na podłożu szafirowym, wraz z dopasowanymi krzywymi modelowymi. Wstawka pokazuje powiększenie pasma E_{1u} ²²⁹.

Analiza widoma FTIR, w szczególności z dopasowaniem odpowiedniego modelu, pozwala na wyznaczenie wielu związanych z badanymi fononami, takich jak siła oscylatora czy jego tłumienie²²⁹. Na podstawie tych informacji można bezpośrednio porównać jakość badanych struktur krystalicznych. Krzywa modelowa pozwala też na dobre określenie grubości warstwy BN.

3.5.5 Układ do pomiarów fotoprzewodnictwa

Do badań nad fotoprzewodnictwem autor pracy opracował i zbudował dedykowany układ pomiarowy. Skonstruowany system składa się z układu optycznego generującego monochromatyczne światło, które pada na badaną próbkę, oraz układu elektronicznego przeznaczonego do detekcji zmian oporu próbki. Szczególną uwagę poświęcono integracji elementów optycznych i elektronicznych, co pozwoliło na precyzyjną rejestrację zmian oporu wynikających z interakcji próbki ze światłem. Uproszczony schemat opracowanego układu przedstawiono na Rys. 52, gdzie elementy optyczne zaznaczono kolorem pomarańczowym, elementy elektroniczne – kolorem niebieskim, a wiązkę światła – kolorem fioletowym.

W układzie optycznym światło jest generowane lampą plazmową EQ-99X LDLS. Zgodnie ze specyfikacją, źródło światła może pracować w zakresie od 170 nm do 2500 nm. Rozbieżna wiązka światła wychodząca z lampy jest kierowana na zwierciadło paraboliczne, a odbite od niego wiązka jest równoległa. Ze względu na bardzo krótką ogniskową zwierciadła oraz wymiary obudowy lampy, konieczne było opracowanie zaprojektowanie i wytworzenie metalowego uchwytu, który łączył ze sobą te dwa elementy. Następnie trafia na zwierciadło sferyczne, które skupia odbitą wiązkę na szczeliny monochromatora Triax 550 firmy Horiba. Między zwierciadłem sferycznym i monochromatorem wiązka przechodzi przez modulator. Na wyjściu monochromatora światło o wybranej długości fali jest kierowane bezpośrednio na próbkę.



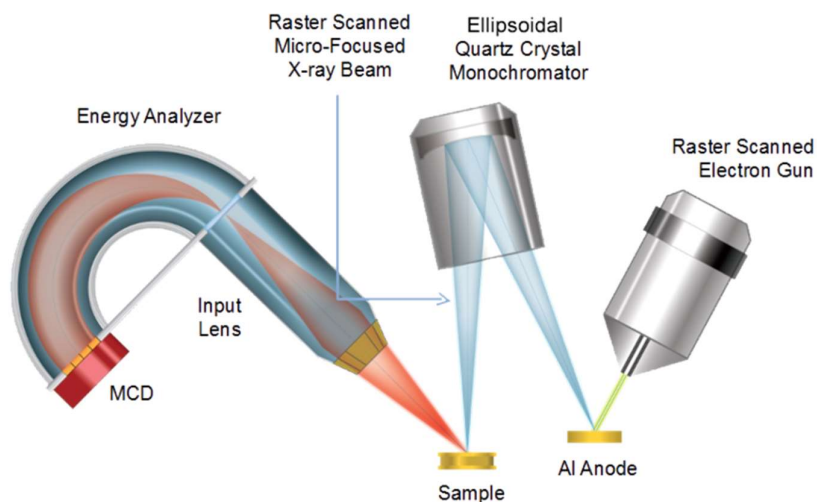
Rys. 52. Uproszczony schemat układu pomiarowego. Pomarańczowe elementy stanowią optyczną część układu. Niebieskie to elektroniczna część. Fioletowe kształty to wiązka światła.

Omawianie części elektrycznej układu należy rozpocząć od połączenia elektrycznego próbki. W pomiarach zastosowano prosty układ dzielnika napięć, w którym próbka stanowiła jeden z oporników. Układ dzielnika pokazano na Rys. 52. Drugi opornik był oporem wzorcowym i mierzono na nim spadek napięcia w układzie, spowodowany zmianami oporu na próbce. Opornik wzorcowy był dobierany w zależności od oporu próbki. Do zasilania układu używano zasilacza Agilent B2901A. Do pomiaru napięcia używano wzmacniacza homodynowego EG&G 5210. Następnie dane o mierzonym napięciu i odpowiadającej mu długości fali były zbierane na komputerze.

3.5.6 Spektroskopia fotoelektronów wzbudzonych promieniowaniem rentgenowskim

Metodą używaną w celu poznania składu pierwiastkowego próbek oraz występujących w nich wiązań chemicznych była spektroskopia fotoelektronów wzbudzonych promieniowaniem rentgenowskim (ang. X-ray Photoelectron Spectroscopy, w skrócie XPS). Jest to powierzchniowa technika analityczna umożliwiająca pomiary na około 10 nm w głąb powierzchni próbki²³⁰. Uproszczony schemat pomiarów XPS pokazano na Rys. 53. Pokazany układ jest wyposażony w przystawkę z monochromatorem. Pozwala ona na uzyskanie o wiele większej rozdzielczości pomiarowej, jednak nie stanowi koniecznego elementu układu pomiarowego. W tej metodzie próbka jest naświetlana promieniowaniem rentgenowskim o znanej energii, co prowadzi do emisji elektronów z warstw powierzchniowych. Energia kinetyczna wyemitowanych elektronów jest mierzona przez detektor, a następnie przeliczana na energię wiązania zgodnie z równaniem Einsteina $E_B = h\nu - E_K - \Phi$, gdzie E_B to energia wiązania, $h\nu$ to energia fotonu padającego promieniowania rentgenowskiego, E_K to energia kinetyczna wyemitowanego elektronu, a Φ to funkcja pracy spektrometru. Każdy pierwiastek charakteryzuje się unikalnym zestawem energii wiązań elektronów, co pozwala na identyfikację obecnych w próbce pierwiastków i ich form chemicznych. Dodatkowo na podstawie

obserwowanego widma i przesunięć w widmach dla danego pierwiastka możliwe jest wyznaczanie wiązań chemicznych z innymi obserwowanymi atomami.



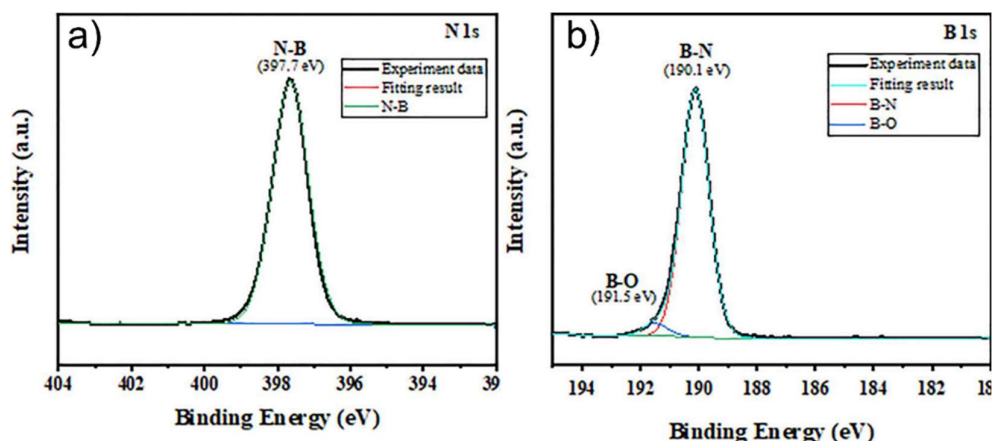
Rys. 53. Uproszczony schemat ideowy pomiarów XPS. Układ monochromatora nie jest obecny we wszystkich układach pomiarowych i pozwala na uzyskanie wyników o większej rozdzielczości²³¹.

W badaniach opisywanych w niniejszej pracy wykorzystywano dwa układy pomiarowe. Pierwszy układ to DAR 400 ze źródłem 1253,6 eV (Mg $K\alpha$). Układ był wyposażony w hemisferyczny analizator energii (rodzaj spektrometru służącego do analizy energii elektronów²³²) Phoibos 150 (SPECS) z detektorem 2D-CCD. Układ ten był używany do wstępnej analizy i planowania dalszych badań.

Właściwe badania wykonywano na układzie XPS wyposażonym w hemisferę EA 125 firmy Omicron, źródło RS40B1 firmy Prevac, oraz monochromator RMC50 firmy Prevac. Układ wykorzystuje monochromatyczną wiązkę pobudzającą o energii of 1486.6 eV (Al $K\alpha$).

Obydwa układy są pod opieką prof. dr hab. Pawła Kowalczyka i znajdują się w Katedrze Fizyki Ciała Stałego, Wydziału Matematyki i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Łódzkiego.

Na Rys. 54 przedstawiono przykładowe widma energii wiązania dla nano-płatków hBN. Panel a) obrazuje widmo pasma N1s, w którym zarejestrowano sygnał związany z wiązaniem N–B. Na panelu b) widać pasmo B1s, w którym zaobserwowano sygnał związany z wiązaniem B–N oraz B–O. Tego typu widma oraz wyznaczone z nich energie stanowią podstawę analizy z użyciem XPS.



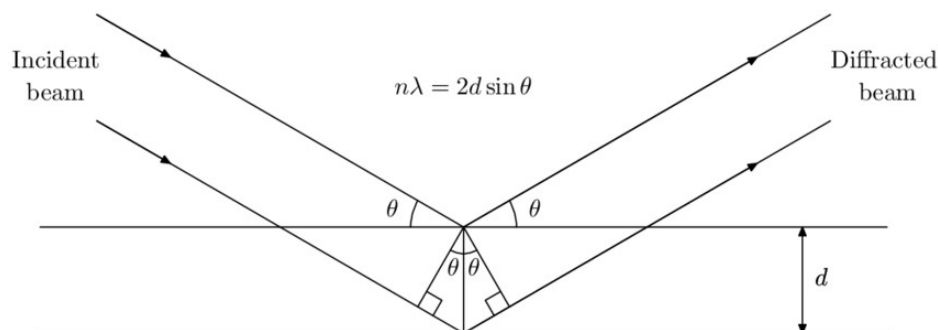
Rys. 54. Przykładowe widma XPS zmierzone dla przedziału energii odpowiadającego wiązaniom a) N 1s gdzie widoczne są wiązanie azotu i boru (397,7 eV) oraz b) B 1s gdzie widoczne są wiązania boru i azotu (190,1 eV) oraz boru i tlenu (191,5 eV)²³³.

XPS, ze względu na możliwość zbadania poszczególnych wiązań obecnych w próbce, jest bardzo potężną techniką badawczą. Daje on bowiem informacje nie tylko o składzie atomowym ale również o tym gdzie dane atomy się wbudowują. Można dzięki temu odróżnić zabrudzenie powierzchniowe od inkorporacji badanego kryształu obcymi atomami.

3.5.7 Dyfrakcja Rentgenowska

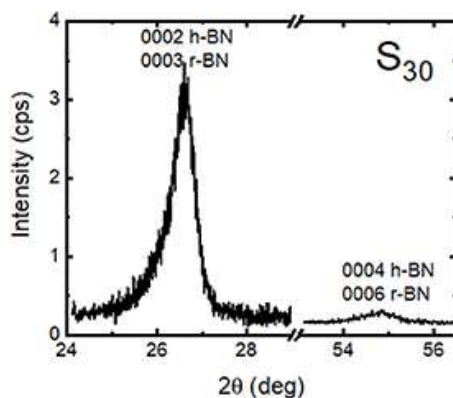
Dyfrakcja rentgenowska (ang. X-ray Diffraction, XRD) jest jedną z podstawowych i nieinwazyjnych technik służących do badania struktury krystalicznej materiałów. Umożliwia ona wyznaczanie stałych sieci krystalicznej i analizę innych parametrów strukturalnych badanych materiałów²³⁴. Mechanizm pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej opiera się na interferencji promieniowania rentgenowskiego odbitego od sąsiadujących płaszczyzn atomowych kryształu, które są od siebie oddalone o odległość d . Interferencja konstruktywna (prowadząca do powstania wzmocnionego sygnału) zachodzi zgodnie z prawem Bragga, które przedstawiono na Rys. 55. Jeśli promieniowanie rentgenowskie o długości fali λ pada na powierzchnię próbki pod kątem θ względem płaszczyzny krystalicznej, to interferencja konstruktywna będzie miała miejsce, gdy spełniony jest warunek $2d\sin\theta = n\lambda$, gdzie n to rząd dyfrakcji. Promieniowanie rentgenowskie jest stosowane ze względu na długość fali, która odpowiada skali odległości międzyatomowych w ciałach stałych.

W pomiarach opisanych w tej pracy używano dyfraktometru Panalytical X'pert wyposażony w lampę rentgenowską Cu ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Układ znajduje się na wyposażeniu grupy badawczej LML.



Rys. 55. Schematyczne przedstawienie prawa Bragga²³⁵.

Na Rys. 56 widać przykładowy dyfraktogram, zebrany dla dobrej jakości warstwy epitaksjalnego BN. Ze względu na bardzo podobne pozycje sygnałów od rBN i hBN, odpowiednio 26,76 ° oraz 26,72 °, w praktyce odróżnienie tych pasm jest niemożliwe²³⁶. Przedstawione pomiary oraz próbka były wykonane w ramach grupy LML.



Rys. 56. Pomiar dyfrakcji rentgenowskiej, dobrej jakości warstwy BN uzyskanej metodą epitaksjalną. Dyfraktogram przedstawia komponenty, zarówno dla hBN jak również dla rBN⁷⁵.

Badania XRD są niezwykle użytecznym narzędziem w badaniach struktur krystalicznych. Pozwalają one na identyfikację szeregu parametrów, takich jak grubość próbki, zawartość faz o różnych hydratacjach czy nawet interkalację warstw dwuwymiarowych.

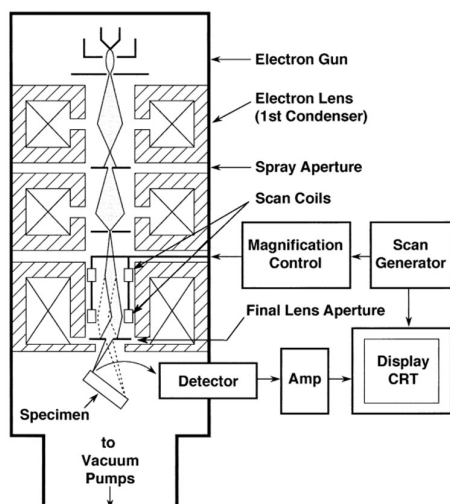
3.5.8 Skaningowy Mikroskop Elektronowy

Skaningowy Mikroskop Elektronowy (ang. Scanning Electron Microscope, SEM) to urządzenie, w którym zamiast fotonów do obrazowania stosuje się elektrony. Wybór elektronów jako cząstek obrazujących pozwala na osiągnięcie znacznie wyższej rozdzielczości niż w mikroskopach optycznych, co wynika z ich znacznie krótszej długości fali w porównaniu do światła widzialnego. Rozdzielczość mikroskopu jest bowiem ograniczona długością fali promieniowania, co opisano w sekcji poświęconej mikroskopii optycznej. W SEM długość fali elektronów λ zależy od ich energii kinetycznej oraz napięcia przyspieszającego, zgodnie z wyrażeniem²³⁷:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e e U}}, \quad (6)$$

gdzie: h to stała Plancka, m_e to masa elektronu, e to ładunek elementarny, a U to napięcie przyspieszające elektrony. Przykładowo, jeżeli napięcie przyspieszające będzie równe 10 kV, to $\lambda \approx 0,012$ nm. W praktyce maksymalne rozdzielczości uzyskiwane w mikroskopii SEM są rzędu pojedynczych nanometrów.

Na Rys. 57 przedstawiono schemat skaningowego mikroskopu elektronowego. Elektrony używane do obrazowania są emitowane przez działło elektronowe. Elektrony następnie są skupiane przez system soczewek elektronowych. Soczewki mają formę elektromagnesów wytwarzających pole magnetyczne kumulujące wiązkę. Przed dotarciem do próbki, wiązka przechodzi przez aperturę, która ogranicza jej średnicę, a następnie jest przestrzennie sterowana poprzez cewki skaningowe, które generują pole magnetyczne, umożliwiające skanowanie próbki wiązką w sposób punktowy. Następnie, sygnał uzyskany na drodze oddziaływania elektronów z próbką jest odbierany przez detektor. Sygnał z detektora jest wzmacniany przez wzmacniacz (Amp), a następnie dane na komputerze są prezentowane w postaci zdjęcia. Proces skanowania jest sterowany przez generator, który synchronizuje ruch wiązki z ruchem skanera, a kontrola powiększenia pozwala na dostosowanie poziomu szczegółowości obrazu.



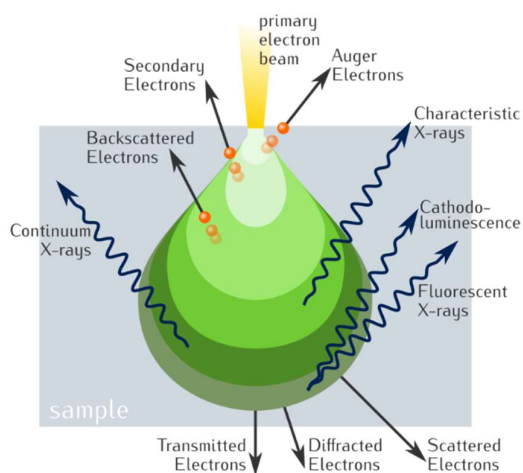
Rys. 57. Schemat skaningowego mikroskopu elektronowego²³⁸.

Elektrony padające na próbkę w mikroskopii SEM mogą z nią oddziaływać na szereg różnych sposobów. Oddziaływanie te pokazano na Rys. 58. Rysunek pokazuje też obszary, z których zbierany jest sygnał. Najbardziej powierzchniowy sygnał stanowią tak zwane elektrony Augera. Proces generacji takich elektronów może zachodzić, gdy elektron wybity z powłoki wewnętrznej oddaje swoją energię do innego elektronu, który zostaje wyrzucony z atomu. W ten sposób generowane są elektrony Augera, które mają charakterystyczną energię dla danego pierwiastka²³⁷.

Kolejnym pod względem głębokości sygnałem są zebrane elektrony wtórne. Niektóre z elektronów, które oddziałują z próbką, mogą wybić inne elektrony z atomów materiału. Te wtórne elektrony mają niską energię i są głównie odpowiedzialne za uzyskiwanie obrazów o wysokim kontraście, szczególnie w powierzchniowych warstwach próbki²³⁷.

Następne są sygnały od elektronów odbitych od atomów próbki. Można tu wyróżnić elektrony odbite elastycznie i nieelastycznie. Te pierwsze oddziałują z atomami próbki bez utraty energii, odbijają się od niej, co prowadzi do powstawania obrazu w SEM. Te odbite elektrony są zbierane przez detektor i używane do generowania obrazu. Te drugie oddają część swojej energii podczas interakcji z atomami próbki, co prowadzi do wzbudzenia elektronów w atomach próbki. Rozproszone nieelastyczne elektrony przyczyniają się do kontrastu obrazu²³⁷.

Pod wpływem oddziaływania z elektronami z wiązki pobudzającej, może dojść do emisji elektronu z głębszych powłok elektronowych pierwiastków składających się na badany materiał. Wybitny elektron pozostawia puste miejsce w głębokiej powłoce. Elektrony z wyższych powłok mogą następnie przeskoczyć do powłoki niższej i tym samym wyemitować porcję promieniowania X. Promieniowanie to jest charakterystyczne dla danego atomu i na jego podstawie można wnioskować na temat składu pierwiastkowego próbki. Pomiar tego promieniowania nazywa się spektroskopią rentgenowską z dyspersją energii (ang. Energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDX lub EDS)²³⁷.



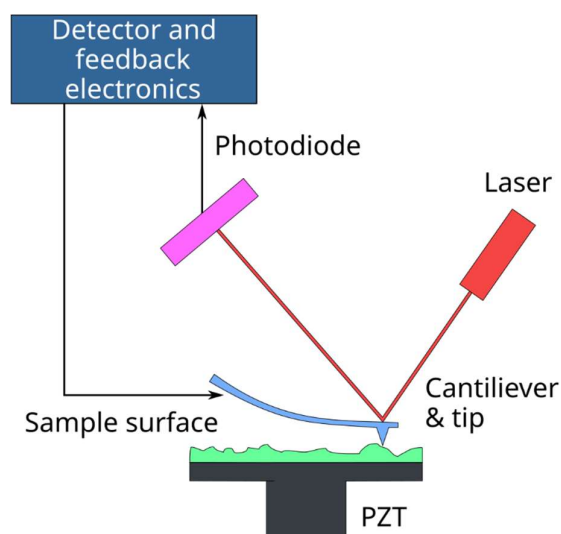
Rys. 58. Oddziaływanie elektronów pierwotnych w mikroskopii SEM z próbką. Coraz ciemniejsze, zielone strefy oznaczają głębokość detekcji, wewnątrz próbki²³⁹.

Elektrony pod wpływem oddziaływania z ładunkiem elektrycznym atomów mogą być też hamowane. Ładunki doznające przyspieszenia związanego z hamowaniem wyemitują następnie promień o ciągłym rozkładzie spektralnym. Może to odpowiadać za tło w pomiarach EDX.

Elektrony padające na próbkę mogą też wywołać luminescencję. Ze względu na sposób pobudzania ten proces nazywany jest katodoluminescencją. Powstałe promieniowanie jest związane z oddziaływaniem elektronów ze strukturą krystaliczną próbki. Dzięki temu można obserwować przykładowo przejścia związane ekscytonowe, czy też ogólniej przejścia między pasmami oraz emisję z udziałem defektów krystalicznymi²³⁷.

3.5.9 Mikroskopia Sił Atomowych

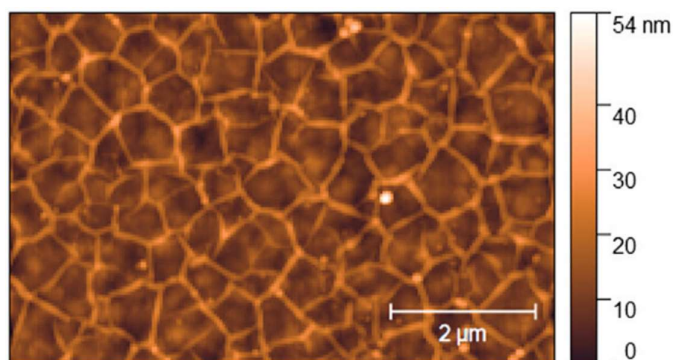
Mikroskopia Sił Atomowych (ang. Atomic Force Microscopy, AFM) to technika pomiarowa umożliwiająca obrazowanie powierzchni z rozdzielczością nanometryczną. W AFM igła o średnicy końcówki rzędu kilku nanometrów, zamocowana na elastycznej dźwigni, oddziałuje z powierzchnią próbki na odległościach rzędu rozmiarów atomów. Dzięki temu rejestrowane są interakcje między atomami końcówki igły i atomami próbki. Siły oddziaływania elektrostatyczne, które powodują odchylenie dźwigni rejestrowane przez system optyczny z użyciem lasera. Promień lasera, odbijając się od powierzchni dźwigni, trafia w różne miejsca fotodetektora co pozwala mierzyć nawet najdrobniejsze odchylenia i umożliwia precyzyjną rekonstrukcję topografii powierzchni. Uproszczony schemat działania AFM przedstawiono na Rys. 59.



Rys. 59. Uproszczony schemat działania mikroskopu sił atomowych²⁴⁰.

Bardzo użyteczną metodą stosowaną w mikroskopii sił atomowych jest pomiar prądu płynącego między igłą a próbką. Można tu stosować zarówno stałe napięcie, jak i analizować lokalne charakterystyki prądowo-napięciowe. Tego rodzaju pomiar dostarcza informacji o lokalnych właściwościach elektrycznych próbki z nanometryczną rozdzielczością.

Obrazowanie powierzchni próbki epitaksjalnego azotku boru wykonane za pomocą mikroskopii sił atomowych przedstawiono na Rys. 60. Mechanizm powstawania zmarszczek przedstawiono w sekcji *Zmarszczki powstałe po schłodzeniu próbek* na stronie 71.



Rys. 60. Obrazowanie morfologii próbek epitaksjalnego azotku boru z użyciem mikroskopii AFM. Na powierzchni obrazowanych warstw widoczne są wytrącenia oraz zmarszczki świadczące o dobrej jakości struktury krystalicznej próbki²²³.

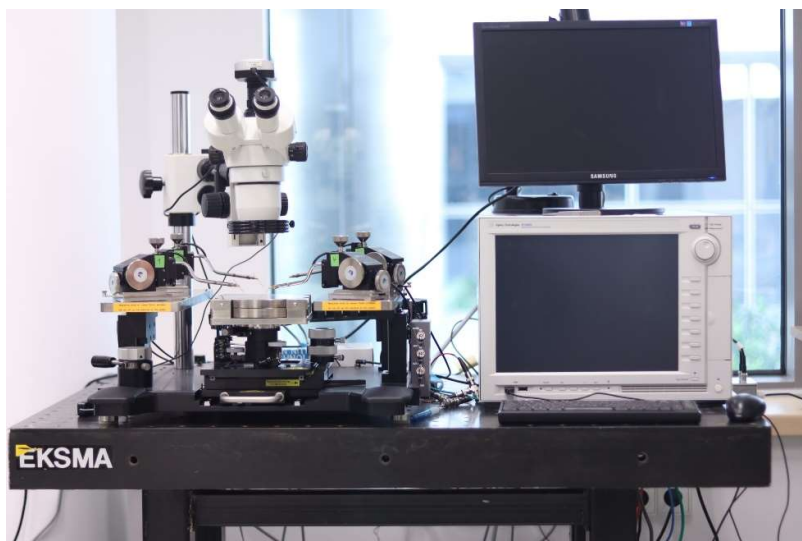
W przypadku materiałów cienkowarstwowych, takich jak epitaksjalny BN, AFM pozwala na precyzyjne badanie homogeniczności warstwy oraz identyfikację defektów, takich jak pęknięcia, nierówności czy dyslokacje. Dodatkowo, za pomocą trybów pracy takich jak sił atomowych (ang. force spectroscopy) czy pomiarów sił adhezji, możliwe jest badanie właściwości mechanicznych i interakcji powierzchniowych.

3.5.10 Stacja do pomiarów urządzeń mikroelektronicznych

Stacja Agilent B1500, zintegrowana z Cascade Microtech EPS 150 TRIAX, to wszechstronny zestaw do pomiarów elektrycznych w urządzeniach mikro- i nanoelektronicznych, oferujący szerokie możliwości w charakterystyce materiałów i komponentów półprzewodnikowych. Wśród najważniejszych funkcji znajduje się możliwość precyzyjnego pomiaru prądów i napięć w zakresie od kilku fA i pA do miliamperów oraz napięć do 42 woltów, co umożliwia dokładną analizę charakterystyk prądowo-napięciowych (I-V), pojemnościowo-napięciowych (C-V), a także pomiary dynamiczne i przebiegi czasowe (I-t).

Urządzenie jest wyposażone w cztery w pełni niezależne jednostki SMU (ang. Source/Measure Unit), które pozwalają na dowolne ustawianie każdej z sond jako źródła napięcia lub prądu, a także na bieżący pomiar wartości prądowych oraz napięciowych. Dzięki temu stacja umożliwia różne tryby pracy, takie jak źródło prądowe z pomiarem napięcia lub źródło napięcia z pomiarem prądu. To zapewnia elastyczność w badaniach szerokiej gamy materiałów, w tym materiałów o wysokooporowych, gdzie konieczna jest wysoka czułość na niskie prądy.

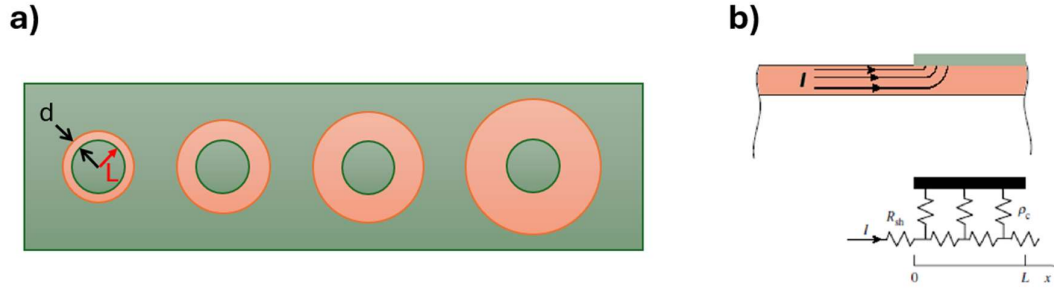
Stolik Cascade Microtech EPS 150 TRIAX jest zoptymalizowany do pomiarów niskoprądowych i niskonapięciowych, z trójosiową konfiguracją kontaktów, która pozwala zredukować zakłócenia elektryczne i ogranicza wpływ zewnętrznych szumów, co jest szczególnie istotne w czułych pomiarach niskoprądowych, wymagających wysokiej precyzji. Stolik ten umożliwia też precyzyjną manipulację próbką, oferując ruch w osiach X, Y, i Z z wysoką dokładnością, co jest kluczowe podczas badania struktur o rozmiarach w zakresie mikrometrów i nanometrów. Na Rys. 61 przedstawiono stację pomiarową wraz ze stolikiem.



Rys. 61. Stacja do pomiarów urządzeń mikroelektronicznych: Agilent B1500 wraz ze stolikiem Cascade Microtech EPS 150 TRIAX.

3.6 Struktury CTLM do pomiarów własności kontaktów elektrycznych

W celu wyznaczenia własności kontaktów elektrycznych badanych w niniejszej pracy zdecydowano się na wykorzystanie Modelu Linii Transmisyjnej o Geometrii Kołowej (ang. Circular Transfer Length Method, CTLM). Schemat ideowy struktury pokazano na Rys. 62 a). Struktura taka powstaje poprzez ustrukturyzowanie warstwy kontaktowej na powierzchni półprzewodnika. Wielkości d oraz L to odpowiednio różnica między średnicami zewnętrznego i wewnętrznego koła oraz promień wewnętrznego koła. Na panelu b) pokazano jak wygląda przekrój poprzeczny takiej struktury oraz jak przepływa w niej prąd. Pokazano też schemat zastępczy oporów obecnych w strukturze.



Rys. 62. a) Schemat ideowy struktury do pomiarów metodą CTLM. Pomarańczowe pola oznaczają obszar półprzewodnika, a zielone to warstwa kontaktowa naniesiona na półprzewodnik. Wielkości d oraz L to odpowiednio różnica promieni zewnętrznego i wewnętrznego koła oraz średnica wewnętrznego koła. b) Przepływ prądu w przekroju poprzecznym fragmentu struktury, oraz odpowiadający mu schemat oporów elektrycznych¹⁸⁶.

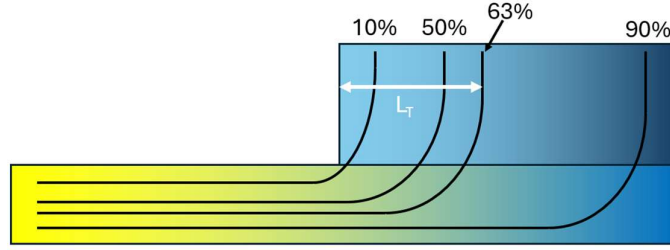
Zgodnie z¹⁸⁶ Opór elektryczny mierzony między zewnętrznym a wewnętrznym polem kontaktowym dany jest wzorem:

$$R_T = \frac{R_{sh}}{2\pi} \left[\frac{L_T}{L} \frac{I_0(L/L_T)}{I_1(L/L_T)} + \frac{L_T}{L+d} \frac{K_0(L/L_T)}{K_1(L/L_T)} + \ln \left(1 + \frac{d}{L} \right) \right], \quad (7)$$

Gdzie R_{sh} to oporność warstwy, którą definiuje się ją jako opór elektryczny przypadający na jednostkę powierzchni warstwy i wyrażany zwykle w jednostkach ohmów na kwadrat $\Omega/\square$, I oraz K to funkcje Bessela pierwszego rzędu. Czynniki L_T to parametr nazywany długością transferu i wyraża się jako:

$$L_T = \sqrt{\frac{\rho_c}{R_{sh}}}, \quad (8)$$

gdzie ρ_c jest parametrem opisującym jakość elektrycznego kontaktu pomiędzy metalem a półprzewodnikiem. Wyrażana jest w jednostkach $\Omega \cdot \text{cm}^2$ i definiuje opór elektryczny na jednostkę powierzchni kontaktu. Parametr L_T oznacza odległość od krawędzi złącza, na której znacząca część prądu płynącego przez złącze (około 63%, co odpowiada stałej czasowej w przypadku wykładniczego rozkładu prądu) zostaje efektywnie przekazana pomiędzy metalem a półprzewodnikiem, co pokazano na Rys. 63. W praktyce, długość transferu określa obszar, w którym interakcja pomiędzy metalem a półprzewodnikiem jest wystarczająca, aby umożliwić efektywną wymianę nośników ładunku.



Rys. 63. Rozkład gęstości prądu definiujący parametr długości transferu L_T .

Dla $L \gg 4L_T$ Funkcje Bessela zdążają do jedynki i całość przechodzi do postaci:

$$R_T = \frac{R_{sh}}{2\pi} \left[\frac{L_T}{L} + \frac{L_T}{L+d} + \ln \left(1 + \frac{d}{L} \right) \right]. \quad (9)$$

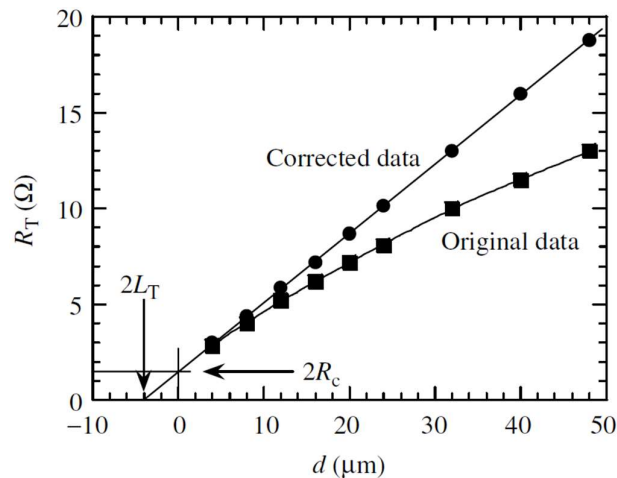
Następnie dla $L \gg d$, równanie to uprasza się do:

$$R_T = \frac{R_{sh}}{2\pi L} (d + 2L_T)C, \quad (10)$$

Gdzie C to czynnik geometryczny, dany jako:

$$C = \frac{L}{d} \ln \left(1 + \frac{d}{L} \right). \quad (11)$$

W celu wyznaczenia R_{sh} oraz ρ_c należy wyrysować opór mierzony między wewnętrznymi i zewnętrznymi polami kontaktowymi, w funkcji czynnika d dla danej oporności. Dodatkowo jeżeli spełnione jest $L \gg d$, można oporności zredukować o czynnik geometryczny C . Warunek ten jest spełniony na Rys. 64. Istotny jest tutaj fakt, że linie spotykają się w okolicy zerowej odległości, gdzie wyznaczany jest parametr L_T oraz $2R_c$, mający wymiar średniego oporu złącza.



Rys. 64. Opór pól kontaktowych w funkcji parametru d dla niezredukowanych i zredukowanych danych. Pomiar był wykonany dla próbki krzemowej. Wyznaczone wartości przyjmują wartości $R_c = 0.75 \Omega$, $L_T = 2 \mu m$, $\rho_c = 4 \times 10^{-6} \Omega cm^2$, $R_{sh} = 110 \Omega/\square^{186}$.

Na koniec należy zwrócić uwagę, że metoda ta jest szczególnie użyteczna z punktu widzenia materiałów 2D gdyż nie wymaga trawienia badanego materiału.

4 Wyniki eksperymentalne i analiza uzyskanych rezultatów

W tej części zaprezentowana zostanie analiza wyników eksperymentalnych uzyskanych w ramach przeprowadzonych badań nad epitaksjalnym azotkiem boru. Przeanalizowano metody strukturyzacji warstw, procesów domieszkowania, wytwarzanie kontaktów elektrycznych wykonane z różnych materiałów oraz badania fotodetektorów opartych na epitaksjalnym azotku boru. Uzyskane wyniki dają nowe spojrzenie na potencjał aplikacyjny epitaksjalnego azotku boru w optoelektronice. Ważnym elementem badań są struktury fotoniczne oparte na epitaksjalnym azotku boru odkładanym na podłożach germanowych. Umożliwia to selektywne wzmacnianie sygnałów ramanowskich, zarówno z warstw epitaksjalnego BN, jak i z materiałów odłożonych na tych warstwach stanowiących membrany, co otwiera nowe perspektywy dla zastosowań w optoelektronice.

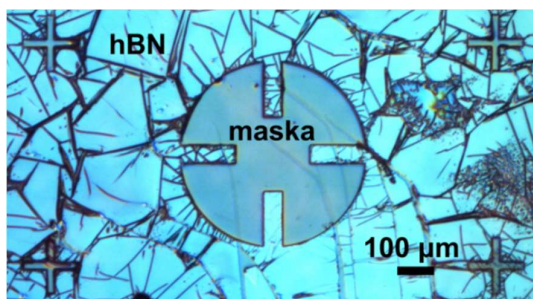
4.1 Delaminacja jako metoda przygotowania próbek do litografii

Część przedstawionych wyników stanowi materiał pracy opublikowanej przez autora pracy²⁴¹.

Jednym z pierwszych istotnych problemów technologicznych napotkanych w prowadzonych badaniach było oddzielanie się warstw BN od podłoża, powodowane kontaktem próbek z cieczami (np. wodą), co w dalszej części tekstu określa się mianem delaminacji. Delaminacja w trakcie procesów litograficznych zachodzi pod wpływem penetracji interfejsu BN/szafir przez ciecze używane w trakcie tych procesów. Może to prowadzić do powstawania fałd takich jak te widoczne na Rys. 65.

Wzrost przedstawionej próbki prowadzono w trybie FME. Składał się on z czterech etapów: impulsu TEB (1,5 s), bez przerwy, impulsu NH₃ (3,7 s) oraz przerwy trwającej 0,8 s. Przepływ amoniaku wynosił 4000 sccm, podczas gdy TEB 15 sccm. Temperatura procesu wynosiła 1175°C, a grubość próbki, mierzona za pomocą FTIR, 25,1 nm. Fotomaskę wykonano zgodnie z procedurami opisanymi w *Metody litograficzne strukturyzacji próbek* na stronie 72. Wywoływany wzór stanowił strukturę do pomiarów elektrycznych metodą Van der Pauw²⁴². W narożnikach zdjęcia widoczne są znaki „+”, które pełnią funkcję znaków wyrównawczych. Są one stosowane w strukturach wymagających wielu procesów litograficznych, aby zapewnić przestrzenną orientację kolejnych fotomasek nanoszonych na strukturę. Po wywołaniu próbki zaobserwowano powstawanie licznych fałd na warstwie BN. Fałdy są też widoczne pod żywicą.

Fałdy powstały po ekspozycji próbki na mokre odczynniki użyte w procesie. Efekt ten jest najprawdopodobniej związany z mokrą eksfoliacją opisaną na końcu paragrafu *Metody epitaksjalne* na stronie 30.



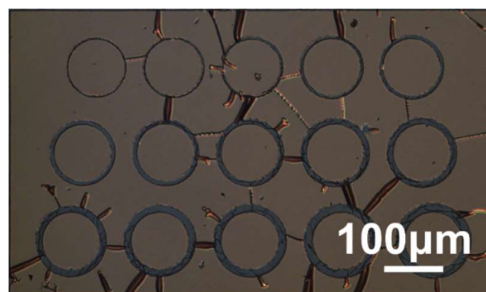
Rys. 65. Obraz przedstawia zdjęcie z mikroskopu optycznego, na którym widoczna jest żywiczna maska litograficzna naniesiona na warstwę epitaksjalnego azotku boru. Podczas procesu litograficznego warstwa prawdopodobnie uległa pomarszczeniu w wyniku penetracji interfejsu przez ciecze używane w tym procesie.

procesu warstwa pofałdowała się. Wyniki pomiarów elektrycznych dla takiej warstwy są niemiernodajne, gdyż deformacje warstwy, a w szczególności jej nieciągłości, wpływają na rozpyływanie się prądu elektrycznego w strukturze. Dodatkowo, powstałe naprężenia mogą mieć również wpływ na lokalne własności elektryczne materiału.

Zaobserwowano, że w celu uniknięcia deformacji i zniszczeń warstw epitaksjalnych BN wywołanych kontaktem z cieczami wykorzystywanymi w procesach litograficznych, istotnym parametrem, mającym wpływ na odklejanie się warstwy, jest jej grubość. Warstwy o grubościach nieprzekraczających 10 nm są zwykle bardzo trudne do odklejenia. Warstwy powyżej 10 nm ulegają pomarszczeniu po ekspozycji na ciecze. Mogą też ulegać odklejeniu przy dostatecznie powolnym zanurzeniu. Z kolei warstwy o grubości przekraczającej 100 nm w wyniku kontaktu z cieczą polarną odklejają się praktycznie zawsze i bardzo szybko. Dla grubszych warstw, które były przechowywane w szafce laboratoryjnej mającej kontakt z powietrzem, obserwuje się samoczynne odklejanie materiału, co jest związane z pochłanianiem przez próbkę wilgoci z powietrza.

Kluczowa, z punktu widzenia mokrej litografii, okazała się obserwacja, że gdy warstwa zostanie oderwana od podłoża w wyniku kontaktu z roztworem, a następnie ponownie na nim odłożona, to ponowna jej delaminacja jest niemożliwa. Na Rys. 67 przedstawiono obrazy powierzchni wykonane z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego dla dwóch warstw: nie poddawanej żadnemu procesowi delaminacji (Rys. 67 a)) oraz warstwy, która została odklejona w roztworze, a następnie odłożona na to samo podłoże szafirowe (Rys. 67 b)).

W przypadku niektórych struktur obserwowane jest powstawanie fałd pod warstwą innego materiału naniesionego na BN. Na Rys. 66 przedstawiono strukturę CTLM wykonaną w procesie litograficznym opisanym w *Metody litograficzne strukturyzacji próbek* na stronie 72. Struktura litograficzna stanowi warstwę węglową o grubości 50 nm napyłoną przy użyciu napyłarki Gatan PECS z parametrami takimi jak opisano w sekcji *Napyłanie warstw* na stronie 74. W wyniku kontaktu z cieczami wykorzystywanymi podczas



Rys. 66. Obraz przedstawia zdjęcie z mikroskopu optycznego, na którym widoczna jest struktura CTLM wytworzonej w procesie litograficznym z wykorzystaniem warstwy węglowej o grubości ok. 50 nm. Zarówno warstwa BN jak również warstwa BN pokryta węglem uległy zniekształceniu poprzez powstanie fałd.

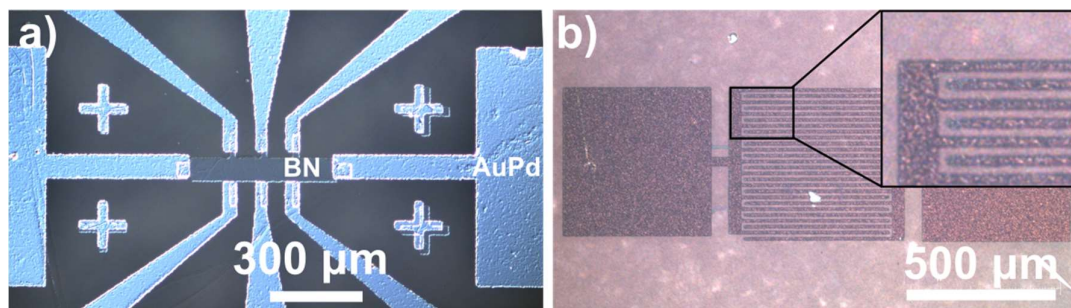
się na powierzchnię roztworu, a podłoże pozostaje zanurzone w roztworze. Istotne jest, aby ruch szafiru odbywał się bardzo powoli i bez drgań. Gdy prawie cała warstwa znajduje się już na powierzchni roztworu, należy przerwać dalsze zanurzanie i wynurzyć podłoże po tej drodze jak przy zanurzaniu, umożliwiając warstwie BN ponowne osadzenie się na podłożu. Po wciągnięciu z roztworu warstwa przylega do podłoża, jednak na interfejsie wciąż pozostaje znacząca ilość wody. W celu jej usunięcia, próbkę należy umieścić na płycie grzewczej i suszyć. Ustalono, że najlepsze rezultaty osiąga się dla wygrzewania w temperaturze 80 °C przez godzinę. Pozwala to na wstępne pozbycie się nadmiaru wody z interfejsu BN/szafir. Gdyby próbka została umieszczona w wyższej temperaturze zaraz po procesie, możliwe jest doprowadzenie do wrzenia wody na interfejsie, co prowadzi do uszkodzenia warstwy. Gdy próbka jest wstępnie osuszona, należy przeprowadzić właściwe suszenie w piecu próżniowym. Ustalono, że dobre rezultaty daje suszenie w temperaturze 100 °C trwające przez 12 godzin. Przeprowadzane próby wykazały, że takie parametry suszenia mogą być stosowane zarówno dla cienkich jak i bardzo grubych warstw przekraczających umowną wartość 100 nm.

Na Rys. 69 a) przedstawiono rezultat udanego procesu litografii na 30 nm warstwie BN. Po intencjonalnej delaminacji, na próbkę naniesiono maskę żywiczną zgodnie z procesem opisanym w *Metody litograficzne strukturyzacji próbek* na stronie 72. Następnie wytrawiono BN zgodnie z procedurą opisaną w sekcji *Trawienie plazmowe* na stronie 76. Po zmyciu pozostałej maski w acetonie i wodzie dejonizowanej oraz osuszeniu próbki w piecu próżniowym naniesiono kolejną maskę żywiczną i napyłono metalizację ze stopu AuPd. Do koordynacji przestrzennej nowej maski z wytrawioną warstwą użyto znaków wyrównawczych w kształcie znaku „+”. Ze względu na przezroczystość materiału i fakt, że naświetlarka bezmaskowa jest wyposażona jedynie w monochromatyczny mikroskop bez kontrastu fazowego, zadanie to jest bardzo trudne. Napyłanie metalizacji przeprowadzono z użyciem urządzenia Gatan PECS dla standardowych parametrów opisanych w sekcji *Napyłanie warstw* na stronie 74. Nadmiar metalu wraz z maską usunięto przy użyciu techniki lift-off opisanej w sekcji *Metody litograficzne strukturyzacji próbek* na stronie 72.

Mimo poddania próbki dwóm procesom litograficznym na warstwie BN nie widać żadnych fałd ani innych uszkodzeń. Oznacza to, że proces delaminacji pozwolił na zabezpieczenie warstwy przed opisanymi wcześniej destruktywnymi procesami zachodzącymi w trakcie litografii.

Kolejnym przykładem udanego procesu litograficznego jest struktura grzebieniowa fotorezystora widoczna na Rys. 69 b). Metalizację naniesiono tak samo jak w przypadku struktury pokazanej na Rys. 69 a). Warstwa BN miała tu grubość 800 nm. Zgodnie z wcześniejszymi informacjami, warstwa o grubości przekraczającej 100 nm może się delaminować nawet pod wpływem pary wodnej obecnej w powietrzu. Proces intencjonalnej delaminacji pozwolił jednak na przeprowadzenie udanej strukturyzacji litograficznej i w tym przypadku. Należy tu zaznaczyć, że jest to szczególny sukces, zważywszy na wspomnianą w sekcji *Metody epitaksjalne* na stronie 30 wartość 300 nm,

powyżej której litografia miałaby być niemożliwa. Metalizacja była tu wytworzona tak jak w przypadku struktury hallowskiej.



Rys. 69. a) Obraz z mikroskopu optycznego struktury do pomiarów efektu Halla wykonanej na warstwie epitaksjalnego BN o grubości 30 nm. b) struktura fotorezystora utworzona na warstwie o grubości 800 nm.

W trakcie badań nad strukturami CTLM zaobserwowano, że warstwy, które zaraz po wzroście nie są podatne na odklejanie, pozostając przez dłuższy czas wystawione na działanie powietrza, nabierają one podatności na odklejanie. Oznacza to, że dla próbek, które nie były eksponowane na warunki atmosferyczne, proces kontrolowanej delaminacji nie jest potrzebny

Ciekawą obserwacją było również natychmiastowe odklejenie się warstwy, gdy próbkę przetrzymywaną w warunkach atmosferycznych przez około miesiąc zanurzano w acetonie. W związku z tym wszystkie kolejne próbki były przechowywane w komorze rękawicowej i wyciągane z niej zaraz przed przeprowadzeniem strukturyzacji. Opisana w tej sekcji metoda pozostaje jednak nadal istotna, gdyż niektóre procesy mogą rozkładać się w czasie i wielokrotnie eksponować próbkę na działanie wody i pary wodnej. Dodatkowo umożliwia ona strukturyzację bardzo grubych próbek, które inaczej mogłyby odkleić się w trakcie procesu.

Podsumowując, warstwowa natura epitaksjalnego azotku boru sprawia, że materiał ten może powodować wiele problemów w trakcie strukturyzacji. Procedura intencjonalnej delaminacji jest więc istotnym narzędziem pozwalającym na zapobieganie destrukcji struktur w czasie ich wytwarzania. Jak opisano w dalszej części pracy, w końcowej fazie badań zaobserwowano, że nowo wyhodowane cienkie warstwy, które nie miały kontaktu z powietrzem nie delaminują się z taką łatwością jak próbki, które były wystawione na kontakt z warunkami atmosferycznymi. Opisana technika nadal może jednak znaleźć zastosowanie w przypadku szczególnie grubych warstw lub gdy konieczne jest wykonanie złożonych struktur o wielu warstwach definiowanych litograficznie.

Wkład autorski

Próbki badane w niniejszej sekcji były wyhodowane przez dr Aleksandrę Dąbrowską. **Za procesy strukturyzacji odpowiadał autor pracy.** Zdjęcia SEM były wykonane przez dr Mateusza Tokarczyka oraz dr Aleksandrę Dąbrowską.

4.2 Domieszkowanie BN

W początkowej fazie projektu zakładano, że uzyskanie warstw azotku boru charakteryzujących się dobrym przewodnictwem elektrycznym będzie możliwe poprzez zastosowanie metod analogicznych do tych wykorzystywanych w przypadku azotku galu domieszkowanego magnezem (GaN:Mg). Szczególną inspirację stanowiła technika aktywacji przewodnictwa elektrycznego w GaN:Mg, polegająca na wygrzewaniu materiału w wysokiej temperaturze, w atmosferze azotu. Proces ten umożliwia usunięcie atomów wodoru z centrów akceptorowych Mg-H, co skutkuje aktywacją domieszek magnezu i znaczącą poprawą przewodnictwa dziurowego²⁴³.

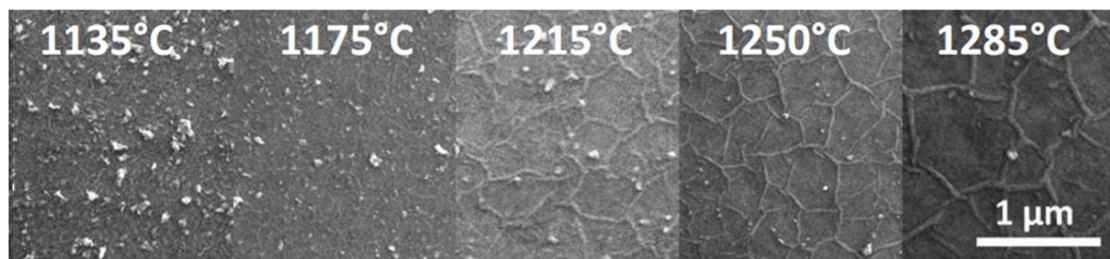
Z myślą o przewodnictwie dziurowym (typ p) badano próbki FME (*Metoda wzrostu pulsacyjnego* str. 70) domieszkowane magnezem. W celu aktywacji przewodnictwa elektrycznego podejmowano próby wygrzewania, które miały spowodować usunięcia z warstw wodoru pasywnującego stany akceptorowe. Wygrzewanie prowadzono w 1200 °C w reaktorze MOVPE. W procesie reaktor był przedmuchiwany azotem z przepływem 4000 sccm. Dla porównania, wygrzewano też próbki, które zostały wyhodowane w dokładnie ten sam sposób, lecz bez prekursora magnezowego. Niespodziewanie, okazało się, że w wyniku wygrzewania zaobserwowano wzrost przewodnictwa elektrycznego zarówno w próbkach domieszkowanych Mg, jak również próbkach niedomieszkowanych. Dodatkowo, po wygrzewaniu zarówno próbki domieszkowane jak i niedomieszkowane nabierały żółtawego zabarwienia¹⁶⁶. W takich właśnie próbkach można było zaobserwować wzrost przewodnictwa elektrycznego.

Aby wyjaśnić co odpowiada za wzrost przewodnictwa, zbadano serię próbek wyhodowanych w różnych temperaturach. Podłożem, na którym wyhodowano próbki, był jednostronnie polerowany szafir o kącie ścięcia 0,3°. Wzrost prowadzono w trybie epitaksji z modulacją przepływu prekursora TEB oraz wodoru. Sekwencja pulsów składała się z czterech etapów o czasach trwania odpowiednio 1,5 s, 0 s, 3,7 s, 0,8 s⁷⁵, zgodnie z następującą sekwencją: puls TEB, przerwa, puls NH₃, przerwa. Przepływ amoniaku wynosił 4000 sccm, a przepływ TEB miał wartość 15 sccm. Temperatura wzrostu próbek wynosiła od 1095°C do 1285°C i były zmierzony przy pomocy systemu ARGUS (*System do epitaksji ze związków metaloorganicznych – AIXTRON 3x2" CCS* str. 66). Grubości próbek wyznaczono na podstawie pomiarów FTIR i wynosiły od 16,3 nm do 35,5 nm²²⁹. Nazwy, którymi w dalszej części tekstu będą nazywane poszczególne próbki wraz z ich temperaturami wzrostu oraz grubościami warstwy BN zawiera Tabela 5.

Tabela 5 Nazwy próbek wraz z odpowiadającymi im temperaturami wzrostu oraz grubościami warstwy BN.

Nazwa próbki używana w procesie	Nazwa próbki używana w tekście	Temperatura wzrostu (°C)	Grubość próbki (nm)
G82	A ₁₂₈₅	1285	35.5
G83	A ₁₂₅₀	1250	33.2
G84	A ₁₂₁₅	1215	29.9
G85	A ₁₁₇₅	1175	25.1
G86	A ₁₁₃₅	1135	20.4

Morfologię próbek przed wygrzaniem można ocenić na podstawie obrazów SEM, przedstawionych dla próbek hodowanych w różnych temperaturach (Rys. 70). Z danych tych można wnioskować, że wraz ze wzrostem temperatury poprawia się też morfologia próbek. Próbki hodowane w najniższej temperaturze charakteryzują się wysoką ziarnistością powierzchni i brakiem zmarszczek. Wraz ze wzrostem temperatury spada rozmiar i liczebność trójwymiarowych wytrąceń na powierzchni i pojawiają się zmarszczki. Dla najwyższej temperatury wzrostu powierzchnia próbki jest praktycznie wolna od ziarnistych, trójwymiarowych wytrąceń. Wyraźne widoczne zmarszczki świadczą o dobrej jakości materiału⁷⁵. Na podstawie zdjęć można więc założyć, że próbki hodowane w niskich temperaturach będą charakteryzować się większą koncentracją defektów ze względu na mnogość trójwymiarowych wytrąceń na powierzchni próbki oraz brak zmarszczek, co opisano w sekcji *Mikroskopia Sił Atomowych* na stronie 86. Serię próbek wygrzano w temperaturze 1200 °C w reaktorze MOVPE. Wygrzewanie odbywało się w atmosferze azotowej.

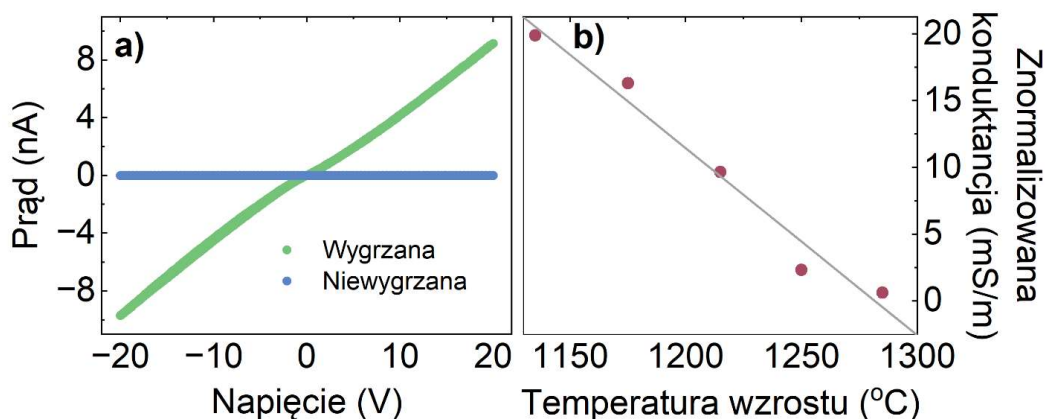


Rys. 70. Zdjęcia SEM serii temperaturowej próbek badanych pod kątem zmian przewodnictwa, wraz z temperaturą wzrostu danej próbki. Zdjęcia zebrano dla próbek przed wygrzaniem.

Aby scharakteryzować własności elektryczne próbek wykonano pomiar dwupunktowy z użyciem układu *Stacja do pomiarów urządzeń mikroelektronicznych* opisanego na stronie 88. Igły wolframowe użyte w pomiarze były rozstawione na odległość 1 mm. Na Rys. 71 a) przedstawiono charakterystykę I-V próbki A₁₁₃₅, która wykazywała najniższy opór,

spośród wszystkich mierzonych. Dla porównania pokazano też krzywą I-V dla niewygrzanej próbki. Na rysunku widać jak duże zmiany powoduje wygrzanie w reaktorze MOVPE.

Na Rys. 71 b) przedstawiono zależność konduktancji, znormalizowanej do grubości wygrzanych próbek, od temperatury wzrostu próbek. Na wykresie widać, że wraz ze zwiększaniem się temperatury wzrostu, konduktancja próbek maleje. Obserwowany wzrost konduktancji, w przypadku próbek wyhodowanych w niższych temperaturach, może sugerować związek z większą koncentracją defektów, co z kolei może sprzyjać wbudowywaniu się domieszek podczas wygrzewania. Hipoteza ta będzie weryfikowana w dalszej części pracy.



Rys. 71. a) Charakterystykę IV próbki A₁₁₃₅ przed i po wygrzaniu w reaktorze MOVPE. b) Znormalizowana do grubości próbek BN konduktancja w funkcji temperatury wzrostu dla próbek wygrzewanych w 1400°C. Na wykresie szarą linią zaznaczono ujemną, liniową korelację danych.

Następnie, wykonano pomiary zależności prądu płynącego przez próbkę w funkcji temperatury próbki. Pomiary były wykonywane na kopii próbki A₁₂₁₅ – nowej próbce wyhodowanej w tych samych warunkach. W dalszej części pracy będzie ona nazywana B₁₂₁₅. Próbkę tę wybrano do dalszych badań ze względu na kompromis pomiędzy dobrą jakością krystaliczną oszacowaną ze zdjęć SEM i opornością. Próbkę wyhodowano w tym samym procesie w trzech kopiach, aby zapewnić więcej materiału do badań. Pomiary FTIR wykazały, że jej grubość wynosiła 20 nm, co znaczy, że grubość próbki spadła o 5 nm względem wartości mierzonej dla A₁₂₁₅ (Tabela 5). Warto zauważyć, że między procesami wyhodowano około 100 innych próbek, które mogły wpłynąć na osad na ścianach i showerheadzie oraz innych częściach reaktora. Ponadto seria A była hodowana przed modernizacją systemu. Oznacza to, że stosowano inną architekturę reaktora, inny rodzaj susceptora, inny grzejnik i mniej wydajne chłodzenie. Po modernizacji wykonano jednak wiele badań na procesach wzorcowych, które wskazały, że różnice uzyskiwane przed i po modernizacji sprowadzają się głównie do grubości hodowanych warstw, a nie pozostałych parametrów jak defekty czy zawartość politypów.

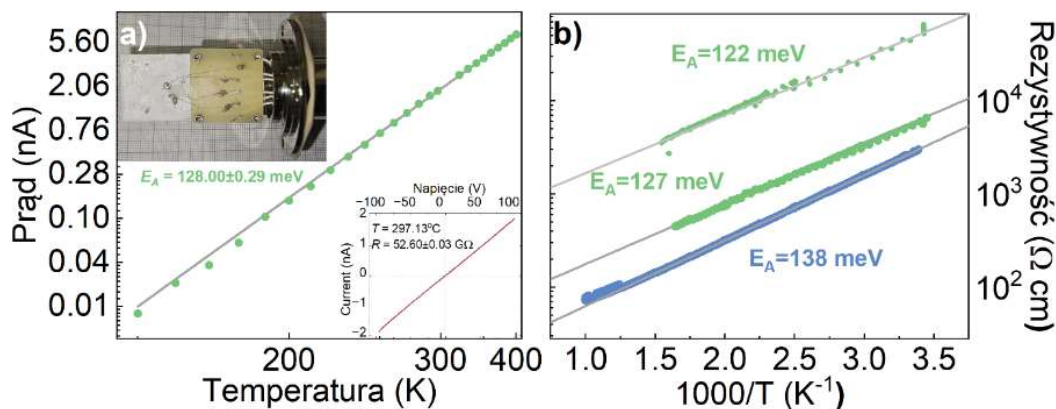
Oprócz próbki dla A₁₂₁₅ wyhodowano próbkę, w której proces wzrostu obejmował 2400 pulsów, czyli cztery razy więcej niż w przypadku B₁₂₁₅, co skutkowało uzyskaniem grubości równej 120 nm. Ta próbka będzie nazywana ^{4x}B₁₂₁₅. Ze względu na awarię

systemu kontroli grzania reaktora, próbki wygrzano w temperaturze 1400 °C. Rys. 72 a) przedstawia charakterystykę I-T próbki B₁₂₁₅. Na osi X dane ułożona jako 1/T, a na osi Y jak $\ln(I)$. Zdjęcie w prawym, górnym rogu przedstawia próbkę zamocowaną w kriostacie. Jak widać próbka miała kształt kwadratu. Kontakty elektryczne w jego narożach były przylutowane indom. Początkowo planowano przeprowadzić pomiar oporności właściwej w konfiguracji Van Der Pauw jednak, ze względu na odpadanie kontaktów związane z odrywaniem się kawałków warstwy, do których przylutowano druciki wykonano pomiar dwupunktowy z użyciem kontaktów znajdujących się w prawej części próbki przedstawionej na zdjęciu. Charakterystykę I- V kontaktów pokazano na wstawce w prawym, dolnym rogu. Charakterystyka prezentuje liniowy przebieg, a wyznaczony opór wyniósł $52,60 \pm 0,03 \text{ G}\Omega$.

Pomiary charakterystyki I-T były przeprowadzono w zakresie od 400,4 K to 150 K. W całym mierzonym zakresie charakterystyka jest zgodna z modelem (2) ze strony 45. Oznacza to, że za przewodnictwo w próbce odpowiada mechanizm transportu pasmowego opisany w sekcji *Przewodnictwo dziurowe (typ p)* na stronie 44. Dopasowany model pozwolił na wyznaczenie energii aktywacji równej $128,00 \pm 0,29 \text{ meV}$.

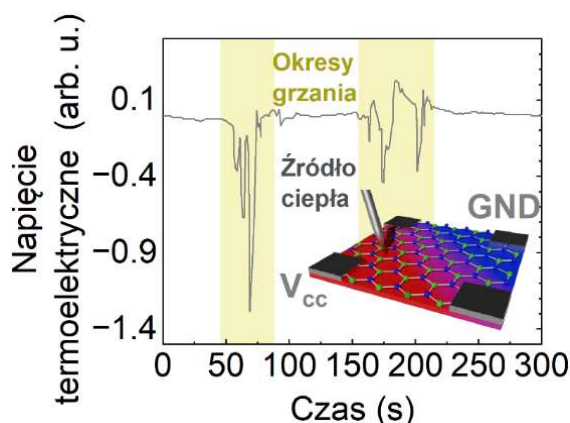
Aby potwierdzić te wyniki poproszono dr. Marcina Zająca, z Instytutu Wysokich Ciśnień Polskiej Akademii Nauk, o przeprowadzanie analogicznych pomiarów z użyciem dokładniejszego układu pozwalającego na pomiary w wyższych temperaturach. Pomiaru dokonywano w konfiguracji Van der Pauw. Kontakty do próbki wykonano z pasty złotej. W pomiarach użyto dwóch kawałków próbki B₁₂₁₅ wyciętych z różnych fragmentów wafla. Dane te pokazano na Rys. 72 b) zielonymi punktami. Niebieskimi punktami oznaczono dane zebrane dla próbki ^{4x}B₁₂₁₅. Do danych doświadczalnych dopasowano model (2) (strony 45), który bardzo dobrze je odwzorowuje, co wskazuje, że badane próbki wykazują przewodnictwo pasmowe. Wyznaczone wartości energii aktywacji, wynoszące 127 meV i 122 meV dla dwóch kawałków próbki B₁₂₁₅ oraz 138 meV dla próbki ^{4x}B₁₂₁₅ są do siebie bardzo zbliżone. Uzyskane wartości energii aktywacji są stosunkowo niskie w porównaniu z energiami aktywacji obserwowanymi w innych półprzewodnikach szerokoprzerwowych, co omówiono w sekcji *Przewodnictwo dziurowe (typ p)* na stronie 44.

Znaczne różnice w przewodnictwie właściwym dla pomiarów rezystywności w tej samej temperaturze wskazują na niestabilność procesu domieszkowania. Zostanie to omówione w dalszej części, przy okazji tłumaczenia mechanizmu domieszkowania.



Rys. 72. b) Opór właściwy wygrzanych próbek w funkcji temperatury, mierzony w konfiguracji Van der Pauw. Zielone punkty reprezentują pomiary próbki B₁₂₁₅, a niebieskie odpowiadają próbce ^{4x}B₁₂₁₅. Na podstawie funkcji (2) wyznaczono energie aktywacji E_A dla każdej z próbek.

Następnie, w celu wyznaczenia typu nośników przeprowadzono badania efektu Halla na próbce w konfiguracji Van der Pauw. Niestety pomiary te nie powiodły się. Ma to najprawdopodobniej związek z relatywnie wysokim oporem próbek. Z tego względu przeprowadzono pomiary termonapięcia. Badania te przeprowadzono dla próbki B₁₂₁₅. W tym celu wykorzystano próbkę z polami kontaktowymi, wykonanymi z pasty złotej, w konfiguracji Van der Pauwa, co pokazano schematycznie na wstawce na Rys. 73. Grzanie, z użyciem lutownicy, odbywało się blisko jednego z pól kontaktowych. Pole bardziej oddalone stanowiło masę układu. Żółte kwadraty widoczne na Rys. 73 wyznaczają przedziały czasu gdzie próbka była poddawana grzaniu. Widoczny spadek napięcia świadczy o przewodnictwie dziurowym.



Rys. 73. Napięcie termoelektryczne w funkcji czasu mierzone dla próbki B₁₂₁₅. Żółte pola wskazują okresy grzania próbki. Trójwymiarowy model próbki przedstawia schemat pomiarowy: dwa przeciwległe pola kontaktowe były wykorzystywane do pomiarów, przy czym dalsze od źródła ciepła pełniło rolę masy układu.

Istotną obserwacją jest to, że jedynie wygrzanie próbki w reaktorze MOVPE wpływa na przewodnictwo próbek. Po wygrzaniu próbek w piecu rurowym czy w wysokotemperaturowym kriostacie nie zaobserwowano zmian w przewodnictwie próbki.

Po wyznaczeniu własności elektrycznych badanych próbek zbadano ich własności strukturalne. Na Rys. 74 a) pokazano pomiar rentgenowski w funkcji 2θ dla próbki ^{4x}B₁₂₁₅ przed i po wygrzaniu. Każda z krzywych pomiarowych składa się z dwóch pasm. Pasma

odpowiadające rBN/hBN znajduje się w większej wartości kąta 2θ , natomiast pasmo odpowiadające tBN występuje przy mniejszym kącie 2θ ⁷⁵. Jak już omówiono w sekcji *Dyfrakcja Rentgenowska* na stronie 83, sygnał w XRD od hBN oraz rBN niemal się

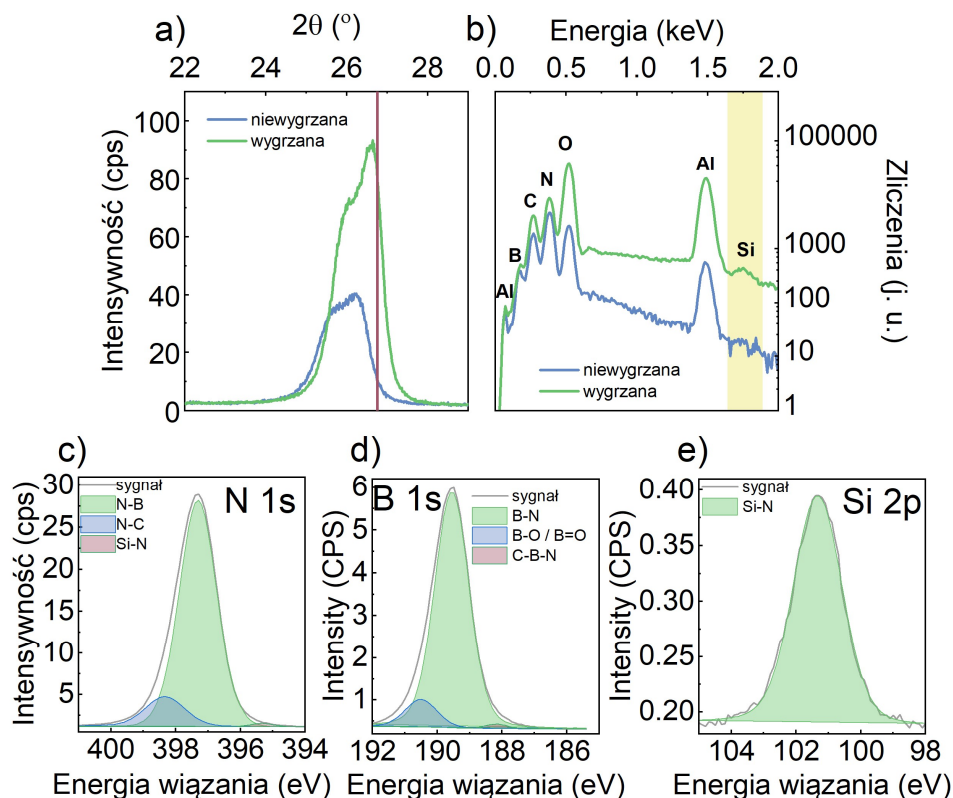
pokrywają co sprawia, że nie można ich od siebie rozróżnić. Bordowa, pionowa linia wyznacza teoretyczne maksimum refleksu dla kryształu BN o idealnej strukturze²³⁶. Po wygrzaniu obserwuje się więc przesunięcie pozycji kątowej piksu 2 θ w kierunku oczekiwanym dla struktury idealnej. Wynioskowano, że taki stan rzeczy może być powodowany dwoma mechanizmami. Pierwszym z nich jest rekrytalizacja próbki. Prowadzi ona do polepszenia się jakości kryształu i tym samym zmniejszenia odległości między warstwami atomowymi tworzącymi epitaksjalny BN. Dodatkowym potwierdzeniem tej hipotezy jest wzrost intensywności części pasma, która najprawdopodobniej odpowiada za fazę rBN/hBN. Sugeruje to wzrost jakości krystalicznej co mogła zająć na drodze rekrytalizacji. Drugi mechanizm zakłada usuwanie wodoru z luk borowych. Jak opisano w sekcji dotyczącej luk borowych, dekorowanie luk wodorem w BN jest preferowane energetycznie – takie defekty tworzą się podczas wzrostu. Obserwując zmiany luminescencji dla próbek wygrzewanych w różnych temperaturach można śledzić usuwanie wodoru warstw BN¹²². Wodór może przyjmować w takim układzie pozycje pozapłaszczyznowe, co prowadzi do wzrostu odległości między płaszczyznami. Gdy wodór jest usuwany poprzez wygrzewanie w atmosferze azotowej, odległość między płaszczyznami będzie maleć²⁴⁴.

W celu zbadania ewentualnych zmian składu pierwiastkowego próbek podczas wygrzewania w reaktorze MOVPE wykonano pomiary EDX (Rys. 63 b)) na próbce B₁₂₁₅. Z obserwowanych widm wynika, że składy atomowe kryształu przed i po wygrzaniu są podobne – w obydwu próbkach widoczny jest sygnał od podłoża (Al₂O₃) oraz od warstwy BN. Widoczny jest też silny sygnał od węgla. W sekcji *Punktowe defekty węglowe w hBN* na stronie 52 opisano, że węgiel jest preferowaną domieszką do BN, natomiast w sekcji *Gazy oraz reakcje towarzyszące wzrostom* na stronie 69 opisano źródła węgla w omawianych próbkach. Powyższe tłumaczą więc obecność węgla w próbkach. Niemniej, w przypadku pomiarów EDX należy pamiętać, że próbki mogą adsorbować związki organiczne z atmosfery. Może to więc prowadzić do nadmiernego sygnału węglowego. W praktyce część tego sygnału jest bowiem związana z organiką znajdującą się na powierzchni próbki.

Najbardziej zaskakującym jest pojawienie się krzemu w próbce po wygrzaniu. Obszar energii odpowiadających wzbudzeniu Si oznaczono Rys. 63 b) żółtym prostokątem. Jedynym źródłem Si, na które wystawiona była próbka był susceptor reaktora pokryty warstwą SiC, jak opisywano w sekcji poświęconej aparaturze. Należy tu również zaznaczyć, że sublimacja krzemu z SiC i wytwarzanie tą metodą grafenu była już opisywana w literaturze²⁴⁴.

Po wykryciu obecności krzemu w próbkach, postanowiono wykonać badania XPS w celu sprawdzenia czy i gdzie wbudowują się atomy Si. Badania przeprowadzono dla próbki B₁₂₁₅. Pomiary dla próbki niewygrzanej nie były tu możliwe ze względu na ładowanie elektrostatyczne próbki. Rys. 74 przedstawia wyniki XPS dla energii odpowiadającym różnym wiązaniom udziałem azotu (c)), boru (d)) oraz krzemu (e)). Zarówno dane z panelu c) jak też e) wskazują, że krzem wbudowany do warstw BN tworzy wiązania z atomami azotu. Dodatkowo, z analizy ilościowej wynika, że w próbce przed i po

wygrzaniu obserwowane są niedobory boru co można łączyć z obecnością luk borowych w badanych warstwach BN. Analiza ilościowa pozwoliła też ustalić, że zawartość krzemu w próbce jest na poziomie 0,4 %. Jak opisano w sekcji *Przewodnictwo elektronowe (typ n)* na stronie 47, atomy krzemu w BN są głębokimi donorami. Pomiary elektryczne wskazują jednak na obecność płytkich domieszek typu p. Można więc wywnioskować, że jeżeli to krzem jest odpowiedzialny za przewodnictwo próbek, musi on tworzyć kompleksy defektowe, na przykład z innymi atomami lub lukami.



Rys. 74. a) pomiary XRD dla próbki 4^xB_{1215} . Bordowa, pionowa linia wyznacza kąt dyfrakcji, dla którego powinno być obserwowane maksimum rentgenowskie przy założeniu perfekcyjnej stałej sieci BN. b) Widma EDX dla próbek B_{1215} . Żółte pole wyznacza obszar, w którym dla wygrzanej próbki pojawia się sygnał od krzemu. Widma XPS zebrane, dla próbki 4^xB_{1215} , w obszarze wiązań c) azotowych, d) borowych oraz e) krzemowych.

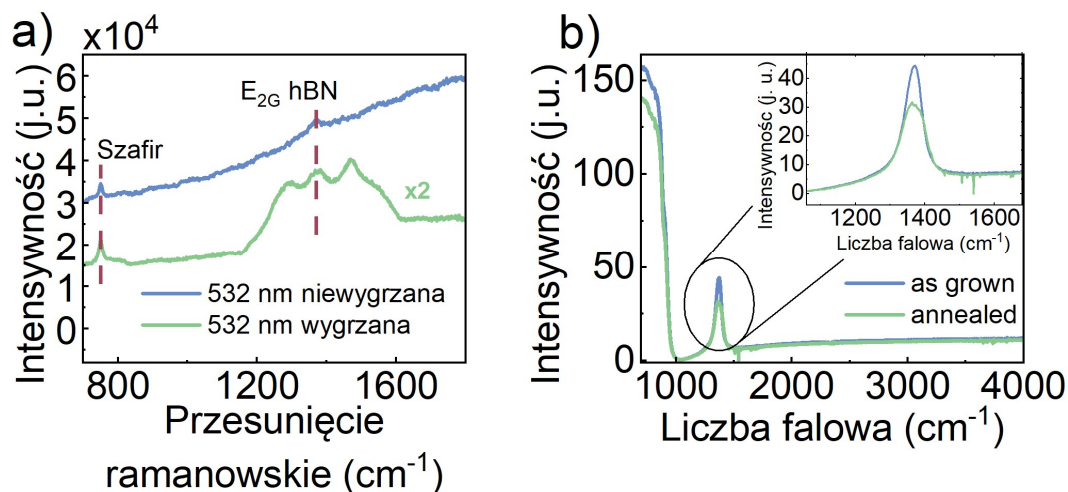
Hipoteza zakładająca, że krzem odpowiada za przewodnictwo w próbkach, wyjaśnia obserwowane różnice w ich właściwościach elektrycznych. Próbki umieszczane są na okrągłych wycięciach widocznych na zdjęciu susceptora Rys. 42 c). Jeśli przyjąć, że krzem przenika do próbek w formie lotnej w wyniku sublimacji z powierzchni susceptora, można zauważyć, że jego stężenie maleje w kierunku centrum wafla. Dodatkowo, rozkład krzemu zmienia się w zależności od warunków procesu, co wiąże się ze stopniem zużycia powierzchni samego susceptora.

Proces wygrzewania w reaktorze MOVPE wywołuje zmiany w widmach ramanowskich badanych próbek, co pokazano Rys. 64 a). Dwa pomiary w szerszym zakresie przeprowadzono przy pobudzeniu laserem 532 nm. Próbka przed wygrzaniem daje

typowe widmo ramanowskie warstwy BN na podłożu szafirowym. Przejścia odpowiedzialne za obserwowany sygnał od BN omówiono w sekcji *Nieelastyczne oddziaływanie światła z hBN* na stronie 33. Widmo charakteryzuje się silnym tłem luminescencyjnym. Widoczny jest też charakterystyczny pik ramanowski związany z modem drgań E_{2g} . Po wygrzaniu powstają dodatkowe pasma satelitarne powyżej i poniżej głównego pasma ramanowskiego E_{2g} . Aby dane można było porównać, zieloną krzywą przemnożono przez czynnik 2. Silny spadek intensywności tła luminescencyjnego jest zgodne z wynikami uzyskanymi dla pasm związanych z kompleksami z wodorem¹²².

Omawiane widmo ramanowskie jest obserwowane dla każdej próbki przewodzącej, jeżeli tylko tło luminescencyjne pozwala na jego wyodrębnienie. Jest to więc szybka metoda pozwalająca na sprawdzenie czy w próbce doszło do formacji defektu odpowiedzialnego za przewodnictwo.

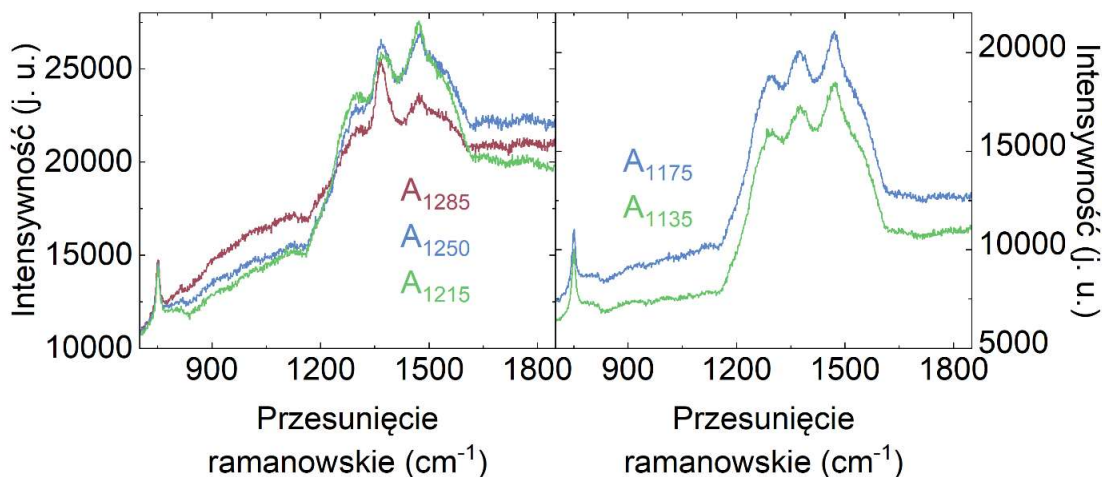
Rys. 75 b) przedstawia widmo FTIR dla próbek prezentowanych na panelu a). W przypadku badań FTIR nie zaobserwowano żadnych istotnych zmian, oprócz lekkiego spadku intensywności pasma BN. Sugeruje to, że wygrzewanie nie wprowadza dozwolonych w absorpcji przejść związanych z formowaniem nowych modów drgań sieci krystalicznej.



Rys. 75. Widmo ramanowskie mierzone dla próbki A₁₁₇₅ przed i po wygrzaniu. Próbką przed wygrzaniem wykazuje stosunkowo regularne widmo, z niższym pikiem odpowiadającym szafirowi i pikiem E_{2g} związanym z BN. Występuje również wyraźne tło fotoluminescencji. W przypadku próbki wygrzanych dodatkowe piki satelitarne pojawiają się wokół głównego piku E_{2g} , a także obserwuje się znaczną redukcję tła. Aby ułatwić porównanie, dane dla próbki wygrzanej pomnożono przez czynnik 2. b) Widma FTIR mierzone dla cieńszej próbek przed i po wygrzaniu. Widma nie wykazują żadnych znaczących różnic, oprócz spadku intensywności dla próbki wygrzanej oraz jego lekkiej asymetrii, co widać lepiej w wstawce do panelu b).

Pomiary ramanowskie przeprowadzono również dla pozostałych, wygrzanych próbek z serii A. Dokładna liczba pasm obserwowanych w tych pomiarach nie jest oczywista. W związku z tym nie dopasowywano tu krzywych modelowych. Porównując widm hodowanych w wyższych i niższych temperaturach widać jednak pewne różnice. Trzy próbki o najwyższej temperaturze wzrostu charakteryzują się znacznie wyższym

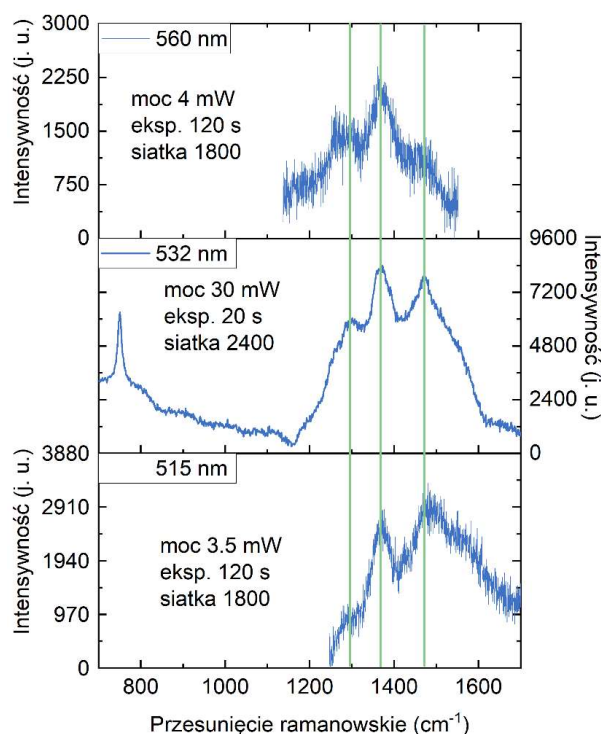
stosunkiem tła do sygnału. Dla próbki A₁₂₈₅ widać też, że pasmo *E*_{2G} jest silniejsze od pozostałych pasm satelitarnych.



Rys. 76. Widma ramanowskie próbek z serii temperaturowej A. Ze względu na zauważalne różnice w widmach podzielono je na dwa panele, prezentujące dane dla wyższych i niższych temperatur wzrostu.

Rys. 77 przedstawia widma ramanowskie zarejestrowane próbki A₁₂₅₀ przy użyciu laserów o długościach fal 560 nm, 532 nm i 515 nm. Przesunięcia ramanowskie pozostają niezmiennie niezależnie od zastosowanej długości fali lasera. Zjawisko to wynika z istoty procesu ramanowskiego, w którym przesunięcie energii rozproszonych fotonów zależy wyłącznie od różnicy energii stanów w materiale, a nie od energii światła wzbudzającego. Widoczna na wykresie zgodność pozycji pasm dla różnych długości fal świadczy o ramanowskiej naturze badanych przejść i wyklucza możliwość ich luminescencyjnego charakteru, w którym położenie pasm zależałoby od długości fali lasera.

Zmiana stosunków intensywności pasm widziana na Rys. 77, dla różnych długości fali lasera pobudzającego próbki, może świadczyć o rezonansowej naturze przejść opisanej w sekcji [Nieelastyczne oddziaływanie światła z hBN](#) na stronie 33.

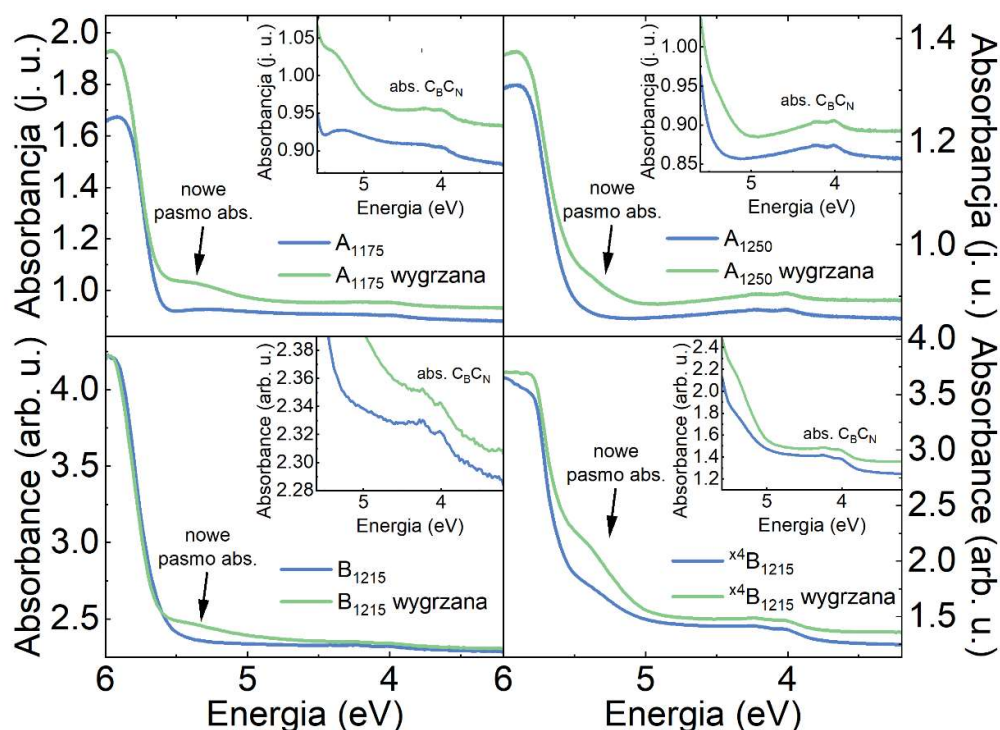


Rys. 77. Widma ramanowskie mierzone dla próbki A_{1250} przy pobudzeniu laserami o długości fali 560 nm, 532 nm oraz 515 nm. Na każdym z paneli widnieje informacja o mocy wiązki padającej na próbkę, czasie ekspozycji i siatce dyfrakcyjnej użytej w spektrometrze.

domieszkowaniu. W dalszej części tekstu zostaną omówione dowody wskazujące, że nawet mimo wbudowania krzemu, przewodnictwo nie będzie obecne z powodu mechanizmu pasywacji defektów wodorem.

Każdy z paneli na Rys. 78 jest dodatkowo opatrzony wstawką prezentującą zbliżenie na pasmo absorpcyjne pochodzące od defektu $C_B C_N$ omawianego w sekcji *Punktowe defekty węglowe w hBN* na stronie 52. Wyniki te zgadzają się z danymi EDX przedstawionymi na Rys. 74.

Badania absorpcji pozwoliły też na zaobserwowanie nowego pasma w obszarze energetycznym poniżej przerwy wzbronionej BN, co pokazano na Rys. 78. Dla próbek A_{1175} , A_{1250} oraz B_{1215} pasmo absorpcyjne pojawia się po wygrzaniu próbek co można powiązać z kreacją badanego w tej sekcji defektu. W przypadku próbki ${}^{4x}B_{1215}$ pasmo jest obecne również przed wygrzaniem. Należy tu zaznaczyć, że proces wzrostu tej próbki był ostatnim procesem przed wymianą susceptora. Uszkodzenie części było już bowiem widoczne gołym okiem, co prezentuje Rys. 42 c). Oznacza to, że uszkodzony susceptor ma tak dużą wydajność w sublimacji krzemu do reaktora, że pomimo obecnego w nim wodoru, próbka uległa



Rys. 78. Absorbancja mierzona dla próbek A_{1175} , A_{1250} , B_{1215} , $^4x B_{1215}$. Na każdym panelu zaznaczono pasmo absorpcyjne powstałe na skutek wygrzania próbek. Rysunek-wstawka obecny na każdym z paneli przybliża na pasmo absorpcyjne związane z defektem $C_N C_B$.

Aby wyjaśnić zwiększoną przewodność, przeanalizowano i podsumowano dowody eksperymentalne dotyczące właściwości elektrycznych i strukturalnych materiału. Pomiar XPS i EDX dostarczają jednoznacznych dowodów na to, że atomy krzemu wbudowują się w sieć krystaliczną po procesie wygrzewania, co jest bezpośrednio skorelowane ze wzrostem przewodności. Zależność właściwości elektrycznych od temperatury wzrostu wskazuje, że najwyższa przewodność jest osiągana przy niższych temperaturach wzrostu, sprzyjających powstawianiu większej liczby kompleksów z udziałem luk borowych. Takie defekty są bardzo dobrymi kandydatami umożliwiającymi włączenie atomów krzemu do sieci BN.

Wyniki analizy XPS wskazują na obecność wiązań Si-N, co sugeruje następujący schemat: podczas wygrzewania wodór odłącza się od luk borowych i umożliwia wejście na swoje miejsce Si powstałemu w wyniku rozkładu pokrycia SiC susceptora.

Wyniki teoretyczne, opisane w sekcji *Luka borowa* na stronie 38, sugerują, że energia tworzenia luki boru jest wysoka, jednak obecność wodoru i tworzenie kompleksu V_B-H znacznie obniża tę energię. W badanych próbkach wzrost MOVPE prowadzono z użyciem wodoru jako gazu nośnego oraz amoniaku jako prekursora azotu, jak opisano w sekcji *Gazy oraz reakcje towarzyszące wzrostom* na stronie 69, co zapewniało łatwą dostępność wodoru podczas procesu.

W analizowanych próbkach bor dostarczany był z prekursora organicznego TEB, który w naturalny sposób zawiera węgiel. Obecność węgla potwierdzają pomiary EDX oraz XPS. Tak więc prawdopodobieństwo tworzenie kompleksów defektowych składających się z luki borowej udekorowanej wodorem oraz sąsiadującego atomu węgla w pozycji azotu jest niezerowe. Wyrzutowanie po wzroście, prowadzone w atmosferze azotowej, powoduje odłączenie wodoru, co tworzy miejsca umożliwiające wbudowywanie atomów krzemu.

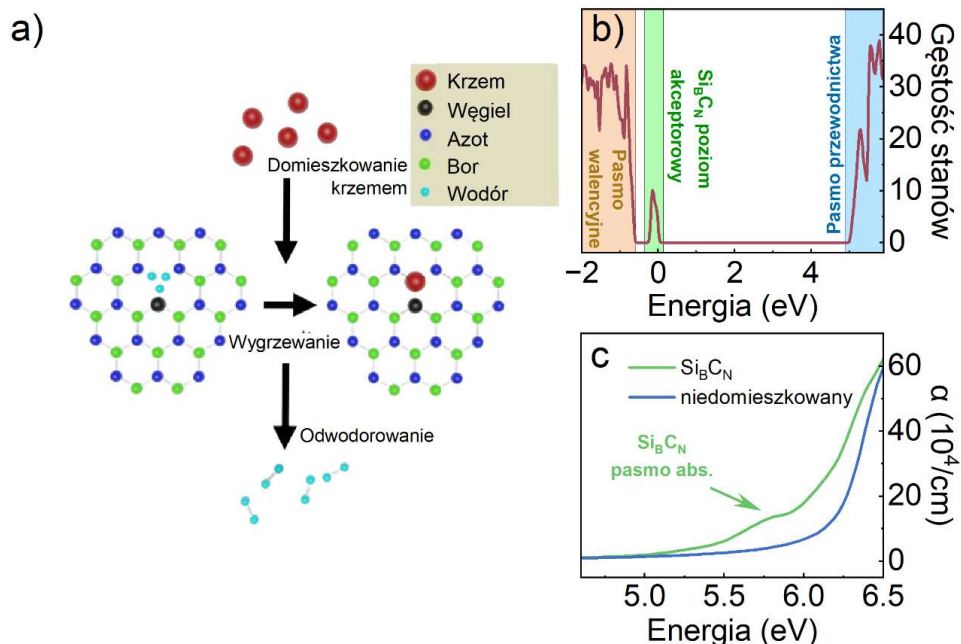
Ostatecznie, nowe charakterystyczne struktury obserwowane po wygrzewaniu, w widmach Ramana, nie były raportowane w literaturze opisującej domieszkowanych węglem oraz struktury BCN (*Od BN do BCN – rola węgla w azotku boru* str. 51).

Na podstawie zebranych danych eksperymentalnych zaproponowano mechanizm wyjaśniający zaobserwowany wzrost przewodnictwa elektrycznego w próbkach epitaksjalnego BN hodowanych i wygrzewanych w reaktorze MOVPE.

Rys. 79 a) przedstawia wizualizację struktury z defektem $V_B\text{-HC}_N$, która najpewniej powstaje w czasie wzrostu. Schemat pokazuje też jak w trakcie wygrzewania atomy krzemu są inkorporowane do struktury, a wodór jest z niej usuwany.

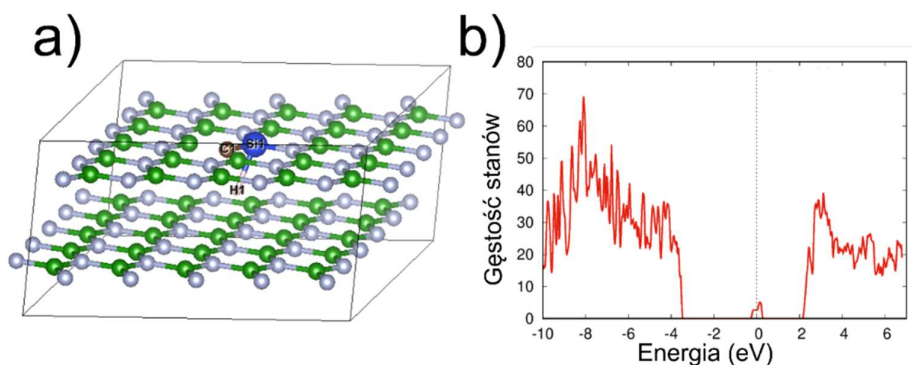
Obliczenia DFT potwierdzają tworzenie się gęstości stanów akceptorowych związanych z dimerem, w którym krzem zastępuje bor, a węgiel krzem (Si_BC_N) co zilustrowano na Rys. 79 b). Stan akceptorowy powstały na skutek wbudowania się krzemu jest płytkim stanem. Obliczenia wskazują, że stan ten jest częściowo zajęty. Oznacza to, że wraz ze wzrostem temperatury, stan może być obsadzany termicznie przez elektrony z pasma walencyjnego, co prowadzi do pojawienia się swobodnych dziur (w paśmie walencyjnym).

Dla omawianej struktury zasymulowano też jak zmieni się widmo absorpcji optycznej. Rys. 79 c) przedstawia porównanie współczynnika absorpcji dla czystego hBN i próbki z defektem Si_BC_N . Tak jak miało to miejsce w przypadku badań absorpcji pokazanych na Rys. 78.



Rys. 79. a) Wizualizacja struktury z omawianym defektem oraz mechanizm jego powstawania. b) Gęstość stanów obliczona dla defektu Si_BC_N. pasmo walencyjne, akceptorowe oraz przewodnictwa oznaczono odpowiednio pomarańczowym, zielonym i niebieskim prostokątem. c) Symulacje krzywych absorpcji dla niedomieszkowanego hBN oraz warstw domieszkowanych kompleksem Si_BC_N.

Symulacje układu złożonego z defektu Si_BC_N udekorowanego wodorem, którego superkomórkę pokazanego na Rys. 80 a), jasno pokazują, że wodór może pasywować omawiany defekt. Gęstość stanów obliczona dla pasywowanego układu, widoczna na Rys. 80 b), wskazuje na przesunięcie pasma głębiej wewnątrz przerwy wzbronionej.



Rys. 80 a) Wizualizacja superkomórki z defektem Si_BC_N udekorowanego atomem wodoru. b) Gęstość stanów obliczona dla defektu pokazanego na panelu a). Przerywana prosta wyznacza poziom Fermiego układu.

Rys. 81 a), b) oraz c) przedstawia pomiary XRD w trybie skanu 2θ dla próbek: B₁₂₁₅ niewygrzanej, wygrzanej w azocie w temperaturze 1400°C (zgodnie z opisanymi wcześniej procedurami), oraz próbki, która została najpierw wygrzana w azocie, a następnie wygrzana w wodorze w temperaturze 1380°C, również w reaktorze MOVPE. Krzywe pomiarowe dopasowano za pomocą dwóch funkcji Gaussa w celu oszacowania

zawartości faz tBN (pole oznaczone kolorem seledynowym) oraz rBN/hBN (pole oznaczone kolorem żółtym)⁷⁵. Ze względu na ograniczenia metody dopasowania, nie można jednoznacznie rozróżnić faz rBN i hBN, co omówiono w sekcji *Dyfrakcja Rentgenowska* na stronie 83. Czarna, przerywana linia na panelu a) wskazuje maksimum sygnału rBN/hBN i stanowi punkt odniesienia dla porównania krzywych na panelach b) i c). Różnice między intensywnościami sygnałów, obserwowanych na panelach a), b) oraz c) wynikają z różnicy w rozmiarach użytych próbek.

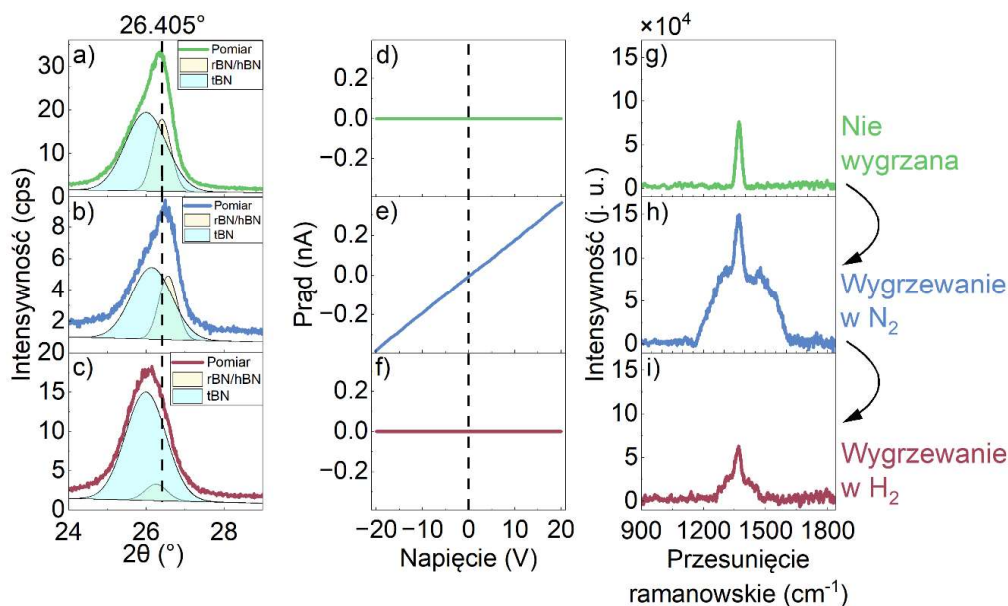
Analiza wyników wykazała, że odległość między płaszczyznami dla próbki przed wygrzaniem wynosiła 3,38 Å. Po wygrzaniu w azocie odległość ta zmniejszyła się do 3,36 Å, a po kolejnym wygrzaniu w wodorze wzrosła do 3,39 Å. Spadek odległości między płaszczyznami, zaobserwowany między pomiarami z paneli a) i b), sugeruje zajmowanie przez wodór w defekcie V_B-HC_N pozycji międzypłaszczyznowej. Wygrzewanie i usuwanie wodoru prowadzi do zbliżenia płaszczyzn, natomiast ich ponowne oddalanie się wynika z pasywacji defektu $Si_B C_N$ przez wodór. Interesującym efektem jest również wzrost zawartości fazy tBN po wygrzaniu w wodorze, co wymaga dalszych badań w celu pełnego wyjaśnienia.

Na koniec należy zaznaczyć, że nie zaobserwowano zmian w stosunku pasm tBN i rBN/hBN między panelami a) i b) z Rys. 81, tak jak miało to miejsce na Rys. 74 a). Prawdopodobnym wyjaśnieniem jest różnica w grubościach próbek B_{1215} i $^{4x} B_{1215}$.

Krzywe I-V dla tej samej serii próbek przedstawiono na Rys. 81 d), e) i f). Charakterystyki zostały zmierzone za pomocą *Stacja do pomiarów urządzeń mikroelektronicznych* opisana na stronie 88. Podczas pomiarów sondy umieszczano w odległości około 1 cm. Zgodnie z wcześniejszymi obserwacjami, wygrzewanie próbek prowadziło do znaczącego wzrostu przewodnictwa. Po kolejnym wygrzaniu w wodorze zaobserwowano jednak znaczny wzrost oporu, skutkujący niemierzalnym sygnałem. Te zmiany są zgodne z przewidywaniami teoretycznymi przedstawionymi na Rys. 80 b).

Próbki poddano również analizie spektroskopii ramanowskiej. Ze względu na stosunkowo wysokie tło fotoluminescencji, widma rejestrowano przy czasie ekspozycji wynoszącym 50 s i dziesięciu akumulacjach. Do pomiarów wykorzystano układ Renishaw, opisany w sekcji *Spektroskopia ramanowska* na stronie 78. Rys. 81 g) i h) prezentuje efekty zgodne z wcześniejszymi obserwacjami. Znając strukturę defektu można zaproponować hipotezę tłumaczącą powstawanie nowych pasm. Wprowadzenie defektu $Si_B C_N$ w strukturze BN prowadzi do modyfikacji lokalnych drgań sieci krystalicznej, co znajduje odzwierciedlenie w zmianach widma ramanowskiego. Podstawienie atomu boru przez krzem, który ma znacząco większą masę, skutkuje zwiększeniem masy zredukowanej drgań co powoduje przesunięcie linii ramanowskich do niższych częstotliwości⁸⁹. Analogicznie, zastąpienie atomu azotu przez węgiel zmniejsza masę zredukowaną, co prowadzi do wzrostu częstotliwości drgań i przesunięcia odpowiadających linii do wyższych wartości. Dodatkowo, zmiany te mogą być potęgowane przez modyfikację charakteru wiązań chemicznych.

Widmo próbki wygrzanej w wodorze (Rys. 81 i)) wykazuje znaczące zmiany: zwężenie pasm satelitarnych oraz spadek ich intensywności, co wskazuje na modyfikację struktury materiału. W tym przypadku należy nie należy zakładać, że obecność wodoru znacząco wpłynie na masę zredukowaną. Zamiast tego wodór może wpływać na wiązania w defekcie co również przekłada się na zmiany w energii drgań. Innym wyjaśnieniem może być zmiana symetrii co również ma znaczenie w przypadku przejść ramanowskich.



Rys. 81. Panele a), b) i c) przedstawiają pomiary XRD wykonane odpowiednio dla próbki B₁₂₁₅ niewygrzanej, wygrzanej w azocie w 1400°C oraz w wodorze w 1380°C. Na każdym z paneli seledynowym i żółtym kolorem oznaczono krzywe modelowe, które wyznaczają udział faz tBN oraz rBN/hBN w próbce. Czarna, przerywana linia wyznacza maksimum sygnału od rBN/hBN na panelu a) i stanowi odniesienie do przesunięcia na pozostałych panelach. Panele d), e) i f) przedstawiają krzywe I-V zmierzone dla tych samych próbek co na panelach a), b) i c). Pomiar wykonano metodą dwupunktową przy stałym odstępse sond wynoszącym ok. 1 cm. Panele g), h) i i) ukazują widma ramanowskie uzyskane dla tych samych próbek co na odpowiadających im wcześniejszych panelach. Ze względu na obecność silnego tła od widm odjęto dopasowany wielomian, co umożliwiło lepszą prezentację i porównanie widm.

Podsumowując, w niniejszych badaniach przeanalizowano wpływ wygrzewania epitaksjalnego azotku boru w atmosferze bogatej w krzem i pozbawionej wodoru, co prowadzi do znaczącego wzrostu przewodnictwa elektrycznego. Wyniki badań wskazują, że źródłem nośników ładunku (dziur) jest kompleks defektowy Si_BC_N, co jest zgodne z przeprowadzonymi obliczeniami teoretycznymi. Obecność tego defektu objawia się w postaci charakterystycznych pasm w widmach ramanowskich.

Dodatkowo, przeprowadzono analizę procesu pasywacji defektów w wyniku wygrzewania w atmosferze wodorowej. Proces pasywacji prowadzi do wbudowania wodoru w strukturę krystaliczną, co skutkuje przesunięciem poziomu energetycznego defektu głębiej w przerwę wzbronioną. W konsekwencji, dochodzi do zaniku przewodnictwa. Obserwuje się też wzrost odległości międzypłaszczyznowych w strukturze krystalicznej pasywowanych próbek. Dodatkowo dochodzi do znaczącego spadku w

intensywności i szerokości charakterystycznych pasm satelitarnych obserwowanych po wytworzeniu defektu Si_3C_N .

Przeprowadzone badania wprowadzają nowatorskie podejście do domieszkowania epitaksjalnego azotku boru oraz podkreślają kluczową rolę wodoru w procesie wzrostu i modyfikacji właściwości BN. Uzyskane wyniki stanowią podstawę do przygotowania manuskryptu *Conductive hexagonal boron nitride via post-growth incorporation of silicon*, którego pierwszym autorem będzie autor rozprawy.

Wkład autorski

Pomiary elektryczne charakterystyk I-V oraz wstępne badania termosily próbek wykonał autor pracy. Badania ramanowskie wykonał autor pracy wraz z mgr. Natalią Zawadzką. Próbki analizowane w niniejszej sekcji zostały wyhodowane przez dr Aleksandrę Krystynę Dąbrowską. **Pierwsze badania energii aktywacji przewodnictwa elektrycznego zostały wykonane przez autora pracy** razem z dr. Pawłem Trautmanem. Pomiary z użyciem FTIR zostały wykonane przez mgr. Jakuba Iwańskiego, natomiast zdjęcia SEM wykonali dr Aleksandra Dąbrowska oraz dr Mateusz Tokarczyk. Dr Marcin Zając przeprowadził dodatkowe pomiary energii aktywacji oraz napięcia termoelektrycznego, zaś pomiary XRD były dziełem dr. Mateusza Tokarczyka. **Badania EDX zostały wykonane wspólnie przez autora pracy i dr. Mateusza Tokarczyka, a badania XPS przeprowadzono** wraz z mgr inż. Klaudią Toczek z grupy prof. Pawła Kowalczyka z Uniwersytetu Łódzkiego. Symulacje metodą DFT wykonał mgr Munavvar Husain, pod opieką prof. Tatiany Korony z Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego.

4.3 Poszukiwania materiałów do niskooporowych, omowych kontaktów do azotku boru

Jak już wspomniano we wcześniejszych rozdziałach, zastosowanie epitaksjalnego azotku boru w optoelektronice jest w dużej mierze uzależnione od wytworzenia kontaktów omowych. W pracy rozpatrywano zarówno kontakty metaliczne, warstwy węglowe jak i warstwy BN z dużą domieszką węgla (struktury BCN). Jak opisywano w poprzedniej sekcji, badane próbki epitaksjalnego azotku boru wykazały zwiększone przewodnictwo elektryczne typu *p* dzięki wygrzewaniu w reaktorze MOVPE, prowadzącym do formowania stanów akceptorowych związanych z dimerem Si_3C_N .

Badania struktur metalicznych rozpoczęto od sprawdzenia proponowanych w literaturze przedmiotu rozwiązań i następnie je zmodyfikowano. W przypadku struktur węglowych starano się wytworzyć warstwy BCN na już wyhodowanym azotku boru. Takie rozwiązanie byłoby naturalnym rozwiązaniem, użytecznym w procesach strukturyzacji litograficznej kontaktów w urządzeniach optoelektronicznych.

4.3.1 Kontakty metaliczne

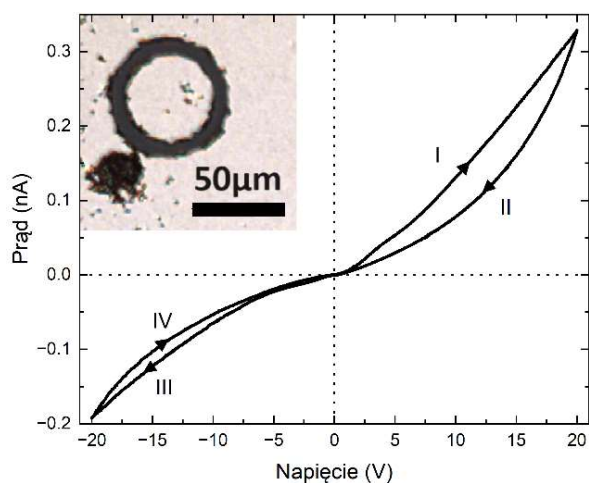
Badania rozpoczęto od struktur CTLM wykonanych ze stopu złota i palladu. Struktura ta została napylna na próbce B₁₂₁₅, świeżo po jej wyhodowaniu. Podjęto próby odklejania próbki w procesie kontrolowanej delaminacji, lecz próbka nie ulegała odklejeniu. W związku z tym, proces litograficzny przeprowadzono bez wcześniejszej kontrolowanej delaminacji.

Strukturyzację litograficzną wraz z procesem lift-off prowadzono zgodnie opisem z sekcji *Metody litograficzne strukturyzacji próbek* na stronie 72. Warstwę AuPd o grubości 50 nm napylnono z użyciem urządzenia Gatan PECS dla parametrów opisanych w sekcji *Napylenie warstw* na stronie 74.

W trakcie pomiarów elektrycznych okazało się, że wszystkie struktury charakteryzowały się powstawaniem pętli histerezy w pomiarach charakterystyki prądowo napięciowych I- V. Rys. 82 przedstawia przykładową charakterystykę zmierzoną dla struktury AuPd, pokazanej na wstawce. Gałąź narastająca od 0 V do 20 V przyjmuje większe wartości prądu, niż gałąź opadająca na powrót do 0 V. W przypadku ujemnych napięć, znów gałęzią o wyższym prądzie jest ta narastająca. Zauważono brak symetrii między dodatnią a ujemną gałęzią, co może wynikać z reakcji elektrochemicznych.

Obserwowana pętla histerezy w charakterystyce prądowo-napięciowych struktur CTLM może wynikać z reakcji elektrochemicznych. W strukturze pod wpływem przyłożonego napięcia mogą zachodzić reakcje elektrochemiczne na powierzchni metalu lub na granicy między metalem a podłożem. W dalszej części tej sekcji pokazane zostaną dowody na generację gazu w strukturach CTLM wykonanych z platyny. Możliwe jest więc również reakcja polegająca na generacji wodoru na skutek hydrolizy wody.

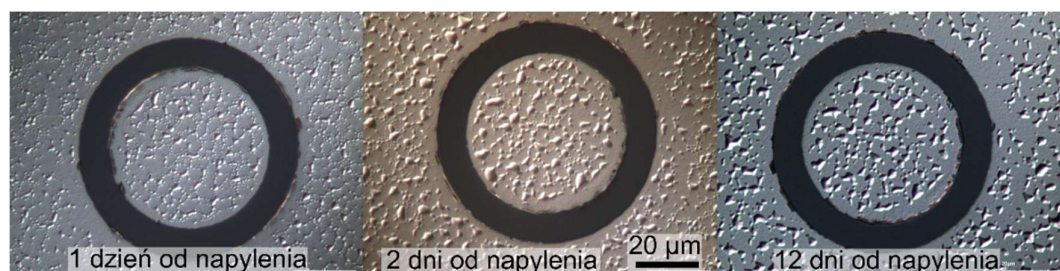
Brak symetrii między dodatnią a ujemną gałęzią charakterystyki I-V może wynikać z geometrii struktury. Wewnętrzne koło ma bowiem średnicę 50 μm , natomiast wewnętrzne 65 μm .



Rys. 82. Charakterystyka I-V struktury CTLM wykonanej ze stopu AuPd. Zdjęcie struktury jest pokazane w lewej, górnej wstawce.

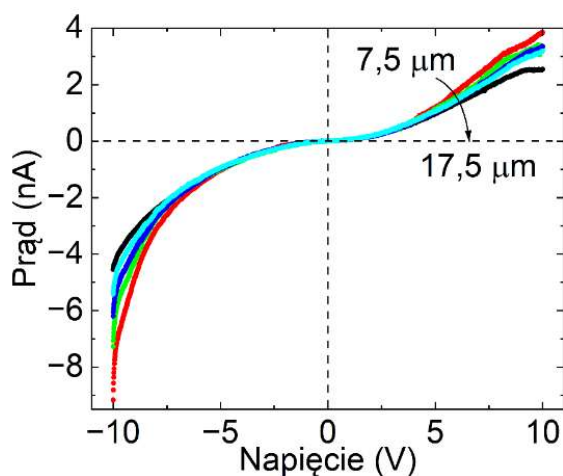
Kolejny eksperyment wykonano dla analogicznej struktury CTLM z platynową warstwą metaliczną. Proces strukturyzację litograficzną wraz z procesem lift-off prowadzono zgodnie opisem z sekcji *Metody litograficzne strukturyzacji próbek* na stronie 72. Warstwę Pt o grubości 10 nm napylnono z użyciem urządzenia Gatan PECS dla parametrów opisanych w sekcji *Napylenie warstw* na stronie 74.

Próbka była przechowywana w standardowym pudełku na próbki, gdzie miała styczność z powietrzem. Gdy dokonano inspekcji próbki dzień po jej wytworzeniu zaobserwowano, że morfologia uległa zmianie. Na Rys. 83 przedstawiono zdjęcia tego samego obszaru próbki zrobione w dniach 1, 2 i 12 od wytworzenia struktury. Widać, że małe bąble, powstałe po jednym dniu znacząco się powiększyły w dniu kolejnym. Niektóre mniejsze skupiska połączyły się, tworząc jeden duży bąbel. Między dniem 2 i 12 nie widać już jednak tak dużych zmian. Jednym z prawdopodobnych powodów powstawania bąbli jest generacja gazu. Gaz, najprawdopodobniej wodór, może tworzyć się w wyniku hydrolizy wody obecnej na interfejsie BN/szafir²²³. Należy również zauważyć, że platyna jest metalem powszechnie stosowanym jako katalizator w reakcjach z wodorem²⁴⁵.



Rys. 83. Zdjęcia z mikroskopu optycznego przedstawiające zmiany w morfologii warstw BN pokrytych strukturą wykonaną z platyny. Zdjęcia pokazują, że wraz z upływem czasu na próbce pojawiają się coraz większe bąble. Są one najprawdopodobniej związane z generacją wodoru.

Następnie dokonano pomiarów elektrycznych struktur. Przykładowe krzywe IV przedstawiono na Rys. 84. Na rysunku widać, że mierzone krzywe są niesymetryczne oraz silnie nieliniowe. Niesymetryczne krzywe oraz tworzenie się bąbli oznaczają, że platyna nie jest dobrym materiałem do wytworzenia kontaktów elektrycznych do BN.

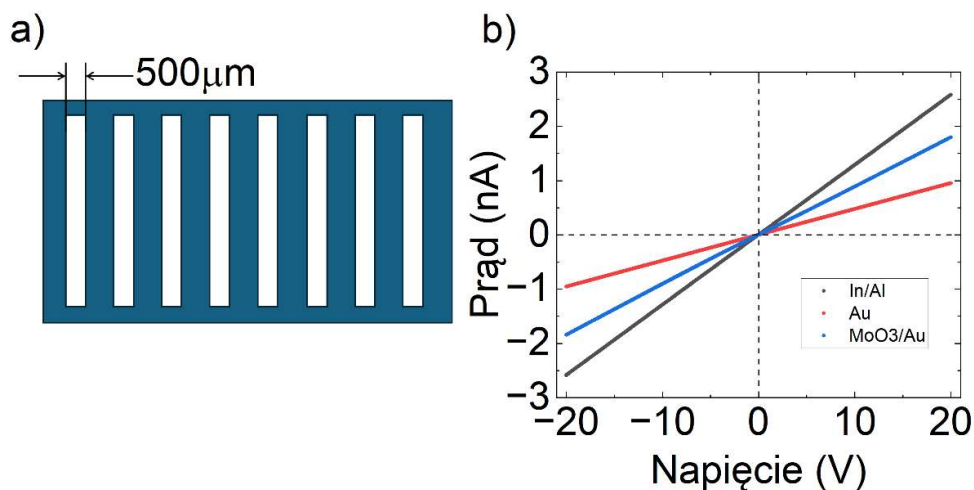


Rys. 84. Krzywe I-V zebrane dla struktury z warstwą platynową. Niesymetryczny charakter krzywych wskazuje na zachodzenie reakcji elektrochemicznych w trakcie dokonywania pomiaru.

W celu znalezienia innych materiałów mogących posłużyć jako metaliczny kontakt o liniowej charakterystyce I-V na warstwy BN napyłono szereg struktur testowych, przy pomocy przysłony. W ten sposób możliwe było zmierzenie własności złącz, bez ich ekspozycji na odczynniki chemiczne, które w przypadku słabej adhezji, mogą prowadzić do ich zmycia. W ten sposób możliwe było zbadanie własności kontaktowych czystego złota, które zostałyby zmyte w procesie lift-off. Przysłona użyta w procesie jest blaszką z równoległymi

nacięciami. Napyłany materiał przelatuje przez wycięcia w blaszce i jest osadzany w zadanych przez otwory miejscach. Nacięcia w przysłonie mają szerokość 500 μm.

Schemat maski pokazano na Rys. 85 a). Krzywe I-V dla mierzonych materiałów przedstawiono na Rys. 85 b). Dokonano również pomiarów dla struktury Ni/Au jednak ze względu na zwarcie, wyników nie uwzględniono na wykresie.



Rys. 85. a) Schemat struktury maski użytej do napylenia warstw metalicznych. b) Krzywe I-V mierzone dla struktur metalicznych napylnych przez przysłonę.

Liniowa charakterystyka I-V uzyskana dla wszystkich próbek jest bardzo obiecująca. Wskazują one na potencjał do użycia wszystkich z badanych materiałów w roli omowych kontaktów do epitaksjalnego azotku boru.

W celu wyznaczenia oporności kontaktów wytworzonych z opisanych materiałów przystąpiono do wytworzenia litograficznie zdefiniowanych struktur z badanych metali i ich stopów. Zdecydowano się też na wytworzenie struktury Ni/Au z uwagi na jej częste występowanie w literaturze.

Proces litograficzny rozpoczęto od przygotowania masek fotolitograficznych, które wytworzono zgodnie z procedurą opisaną w sekcji *Metody litograficzne strukturyzacji próbek* na stronie 72. Po wywołaniu i osuszeniu próbek napylnono odpowiednie warstwy przy użyciu naparowywarka opisanej w sekcji *Napylenie warstw* na stronie 74. Warstwa zwilżająca, dla każdej z próbek, wynosiła około 10 nm, a kolejna warstwa 40 nm.

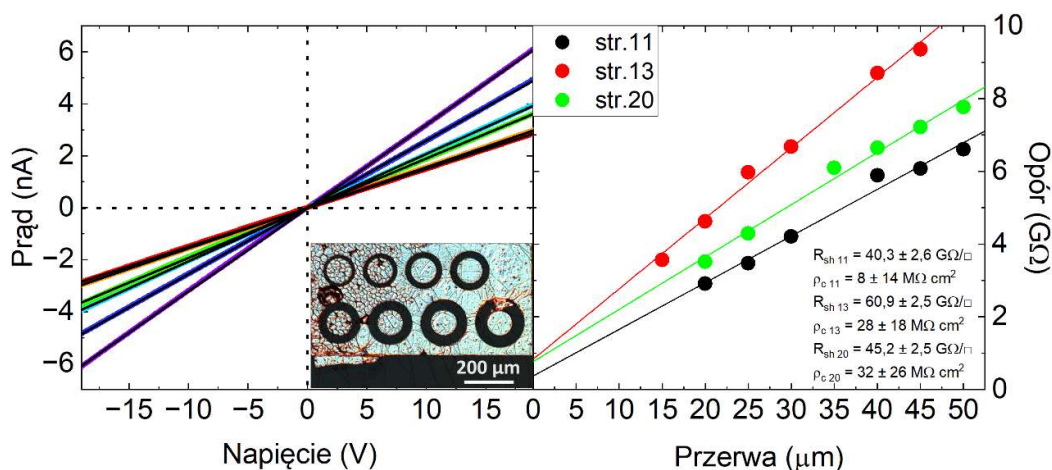
Po zakończeniu nanoszenia metalizacji przeprowadzono proces lift-off, zgodnie z procedurą opisaną w *Metody litograficzne strukturyzacji próbek* na stronie 72. Każda próbka była zmywana osobno aby nie zostały zanieczyszczone fragmentami metalu zmytego z innych próbek. W trakcie procesu lift-off okazało się, że MoO₃ nie stanowi dobrej warstwy zwilżającej do BN i cała struktura zmyła się wraz z maską. Zgodnie z oczekiwaniami, to samo stało się ze strukturą z Au.

Warto podkreślić, że dla wszystkich struktur CTLM opisanych w tym tekście na jednej próbce wykonywano dziesiątki struktur. Wynikało to z faktu, że procesy litograficzne nie zawsze przebiegały prawidłowo dla każdej struktury, a wykonanie większej liczby pozwalało zwiększyć szansę na uzyskanie kilku poprawnych struktur. Na rysunkach

przedstawiających analizę struktur często pojawia się oznaczenie „str.”, które odnosi się do numeru struktury na danej próbce.

Po procesie zachowały się warstwy In/Al oraz Ni/Au. Na obydwu strukturach zaobserwowano jednak tworzenie się pęknięć i bąbli, co było już wcześniej obserwowane dla struktur platynowych. Pomiary udało się przeprowadzić jedynie dla warstwy In/Al. Rys. 86 a) przedstawia krzywe I-V dla jednej ze struktur, widocznej na zdjęciu na panelu. Struktury oznaczonych jako str. 11, str. 13 i str. 20, co odnosi się do poszczególnych struktur badanych na tej próbce. Mimo fałd mierzony sygnał jest dobrej jakości. Widać też, że charakterystyka jest liniowa. Z panelu b) widać, że struktury znacząco różnią się od siebie. Dla pomiarów widniejących na Rys. 72 b) opór właściwy dla temperatury pokojowej wynosi od $2,8 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$ do $48,1 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$. Dla grubości warstwy równej $d = 20 \pm 0,1 \text{ nm}$ co wyznaczono na podstawie badań FTIR, oporność właściwa wyznaczona na Rys. 72 wynoszą kolejno $80,6 \pm 5,3 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$, $121,8 \pm 5,1 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$ i $90,4 \pm 5,0 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$. Wartości te pozostają istotnie większe od tych, mierzonych metodą Van der Pauw. Należy jednak zwrócić uwagę na duże rozbieżności w mierzonych wartościach. Może mieć to związek z fałdami pojawiającymi się na strukturze oraz ogólną niedoskonałością kontaktów.

Dla struktury oznaczonej jako str. 11, wartość rezystywności kontaktów wynosi $\rho_c = 8 \pm 15 \text{ M}\Omega\text{cm}^2$. Duża niepewność pomiaru sugeruje brak stabilności kontaktu lub niejednorodność warstwy na powierzchni próbki. W przypadku urządzenia str. 13, rezystywność kontaktów wynosi $\rho_c = 27 \pm 18 \text{ M}\Omega\text{cm}^2$, co wskazuje na jeszcze większe problemy w kontakcie metal-półprzewodnik. Największą wartość rezystywności odnotowano dla struktury str. 20, gdzie $\rho_c = 31 \pm 26 \text{ M}\Omega\text{cm}^2$. Tak wysoka wartość, wraz z dużą niepewnością, może sugerować poważne ograniczenia w jakości kontaktu.



Rys. 86. a) krzywe -IV zmierzone dla jednej ze struktur wykonanych z In/Al. b) dopasowania krzywych modelowych. Str. w legendzie obrazka odnosi się do numeru struktury na próbce.

Podsumowując, uzyskane wyniki pokazują, że struktury metali na epitaksjalnym azotku boru wykazują szereg bardzo ciekawych zjawisk fizycznych. Bardzo ważna jest obserwacja samoczynnego tworzenia się bąbli w heterostrukturach metal/BN. Należy tu odnotować, że tworzenie bąbli w taki sposób nie było jeszcze omawiane w literaturze.

Wymaga ono dalszych badań, które, między innymi, wyeliminują tego typu negatywnego zjawiska w kontekście tworzenia kontaktów metalicznych do BN.

Należy jednak zauważyć, że w świetle uzyskanych wyników, użycie metali jako warstw kontaktowych do epitaksjalnego azotku boru wydaje się być bardzo złożonym zagadnieniem. Odnotowane efekty mają bowiem bardzo duży wpływ na własności elektryczne złącza, co najpewniej sprawia, że spośród struktur pokazanych na Rys. 86 powtarzalność jest niewielka. Uzyskane wartości oporności warstwy oraz rezystywności kontaktów są bardzo od siebie różne. Z przeprowadzonej analizy wynika też, że wartości oporności właściwej są znacznie odmienne od tych, uzyskanych inną metodą pomiarową. Każę więc to sądzić, że uzyskane wyniki mogą być błędne na skutek deformacji struktur.

4.3.2 Kontakty węglowe do BN

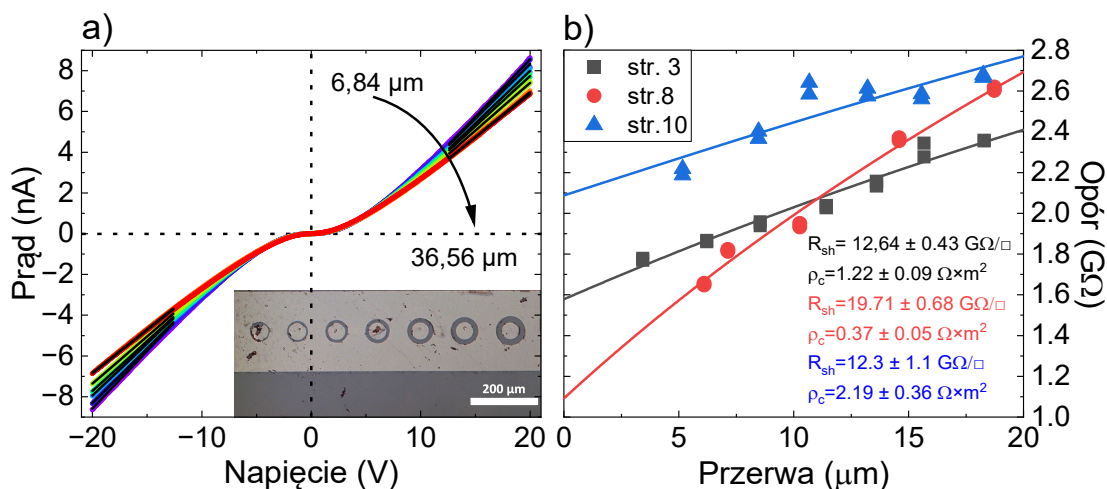
Na Rys. 87 a) zaprezentowano charakterystyki I-V dla kontaktów wykonanych z warstwy węgla napyłonej przy użyciu urządzenia Gatan PECS oraz zdjęcie mierzonej struktur. Struktura ta została napyłona na próbce B₁₂₁₅, świeżo po jej wyhodowaniu. Podjęto próby odklejania próbki w procesie kontrolowanej delaminacji, lecz próbka nie ulegała odklejeniu. W związku z tym, proces litograficzny przeprowadzono bez wcześniejszej kontrolowanej delaminacji.

Kolejny eksperyment wykonano dla struktury z węglową warstwą kontaktową. Proces strukturyzacji litograficzna wraz z procesem lift-off prowadzono zgodnie opisem z sekcji *Metody litograficzne strukturyzacji próbek* na stronie 72. Warstwę węgla o grubości 50 nm napyłono z użyciem urządzenia Gatan PECS dla parametrów opisanych w sekcji *Napylanie warstw* na stronie 74.

Dla charakterystyki I-V widoczny jest spadek mierzonego prądu wraz ze wzrostem odległości między kontaktami. W obszarze liniowego przewodnictwa do krzywych dopasowano linie proste. Odwrotności współczynników nachylenia tych linii, czyli opory elektryczne struktur, naniesiono na panel b) w funkcji odległości między kontaktami. Przeanalizowano trzy różne struktury, a z niezredukowanej funkcji (9) wyznaczono opór właściwy warstwy kontaktowej oraz opór warstwy BN.

Wyznaczone wartości rezystywności kontaktów ρ_c różniły się znacząco: str. 3 charakteryzowała się $\rho_c = 1,22 \pm 0,09 \Omega \cdot \text{cm}^2$, str. 8 miała najniższą wartość $\rho_c = 0,37 \pm 0,05 \Omega \cdot \text{cm}^2$, podczas gdy dla str. 10 odnotowano największą wartość $\rho_c = 2,19 \pm 0,36 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Wyniki te wskazują na zróżnicowaną jakość kontaktów.

Wartości oporu warstwy R_{sh} również były różnorodne i wynosiły od $12,3 \pm 1,1 \text{ G}\Omega/\square$ dla str. 10 do $19,71 \pm 0,68 \text{ G}\Omega/\square$ dla str. 8. Biorąc grubość warstwy, równą 20 nm, przeliczone wartości oporu właściwego wynoszą odpowiednio $24,5 \pm 2,2 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$ dla str. 10, $25,28 \pm 0,87 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$ dla str. 3 oraz $39,4 \pm 1,4 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$ dla str. 8. Te wyniki pozostają jednak większe od $2,8 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$ i $48,1 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$ mierzonych metodą Van der Pauw (Rys. 72 b)). Różnica jest istotnie mniejsza niż w przypadku danych przedstawionych na Rys. 86.



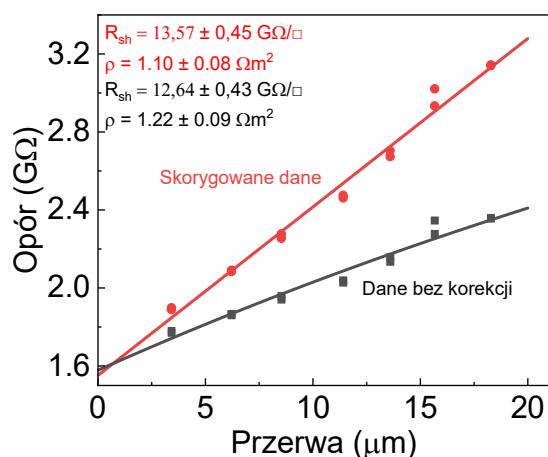
Rys. 87. a) Pomiary charakterystyki I-V przeprowadzono dla różnych odstępów między kontaktami.

Wymiary wewnętrznego kontaktu wynosiły ok. 51 μm. Wstawka na rysunku przedstawia zdjęcie optyczne mierzonych struktur. Charakterystyki I-V pokazują zgodność z przewidywanym trendem, gdzie prąd mierzony dla danego napięcia rośnie wraz ze zmniejszeniem odstępów między kontaktami. b)

Zależność oporu poszczególnych punktów pomiarowych, mierzonych dla trzech różnych struktur, od odstępów między kontaktami. Do punktów pomiarowych dopasowano krzywą modelową opisaną wzorem

(9). Pomimo pewnych odstępów pomiędzy wyznaczonymi wartościami oporu warstwy BN oraz rezystywności warstwy kontakt-materiał, ogólnie wartości są do siebie zbliżone. Str. w legendzie obrazka odnosi się do numeru struktury na próbce.

Przed przejściem do omówienia wyników liczbowych uzyskanych dla próbki, należy przeanalizować, czy możliwe było zastosowanie funkcji (9), zamiast uproszczonej (10). Warto przypomnieć, że funkcja (9) opisuje opór kontaktu R_T jako zależność uwzględniającą szersze założenia geometryczne modelu. Natomiast uproszczona funkcja (10) pomija pewne czynniki geometryczne, zakładając $L \gg d$, co pozwala na znaczne uproszczenie matematyczne równania. W analizie należy wtedy jednak zredukować mierzone wartości oporu o odpowiedni czynnik geometryczny. Na Rys. 88 porównano dane zredukowane (10) i niezredukowane (9), uzasadniając wybór funkcji niezredukowanej. Analizując punkty przecięcia dopasowanych krzywych modelowych z zerem na osi odciętych, oszacowano opór struktury o zerowej różnicy średnic, co odpowiada wyłącznie oporowi przepływu prądu między warstwą kontaktową a BN. Wyniki wskazują, że dane uzyskane dla zredukowanego i niezredukowanego modelu różnią się między sobą. Najpewniej, ma to związek z niespełnianiem założeń uproszczeń - promień koła wewnętrznego ma być dużo większy niż odstęp między kontaktami. W związku z tym, zdecydowano się na wybór modelu niezredukowanego.



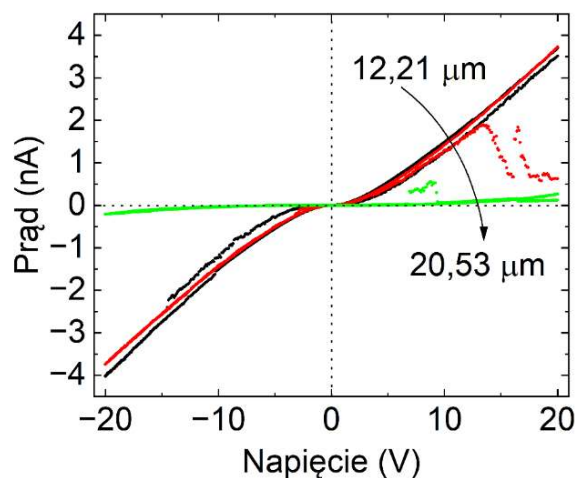
Rys. 88. Porównanie oryginalnych danych (czarne punkty) z danymi zredukowanymi (czerwone punkty) o czynnik geometryczny. Czerwona krzywa jest dopasowaniem modelu zredukowanego (10), natomiast czarne to dopasowanie modelu niezredukowanego (9). Na panelu naniesiono również parametry dopasowania wyznaczone z modelu.

Następnie, w celu poprawy jakości kontaktów, próbkę poddano wygrzewaniu w piecu rurowym z przepływem azotu. Próbkę umieszczono na rozgrzanej łódce z pumeksu i wprowadzono do komory nagrzanej do 500°C na czas 10 minut. Temperaturę 500°C wybrano ponieważ planowano poddawać próbkę kolejnym wygrzewaniem w coraz to większej temperaturze, a temperatura 500°C dawała wstępne efekty w literaturze omawiającej kontakty do warstw BN. Próbka pozostawała na powietrzu bezpośrednio przed wprowadzeniem do pieca. Pomiary przeprowadzone po wygrzaniu wykazały znaczne pogorszenie zarówno

przewodnictwa jak i stabilności wyników, co przedstawiono na Rys. 89. Prawdopodobne jest, że gdzieś w układzie znajdował się tlen. Mógł on być obecny z uwagi na konstrukcję pieca, w którym kontrola gazu procesowego odbywa się jedynie poprzez przedmuch rury azotem. W związku z tym kontakty mogły ulec utlenieniu co znacząco pogorszyło ich własności.

W związku z tym przygotowano kolejne próbki z nowym wzorem struktury. W nowym projekcie zwiększono średnicę wewnętrznego koła do $100 \mu\text{m}$, a odstęp między elektrodami od $15 \mu\text{m}$ do $50 \mu\text{m}$, z krokiem $5 \mu\text{m}$. Zwiększenie wymiarów struktury miało na celu minimalizację wpływu niedoskonałości krawędzi kół. Przykładową strukturę oraz odpowiadające jej krzywe I-V przedstawiono na Rys. 90 a). Na Rys. 90 b) zaprezentowano opór poszczególnych struktur jako funkcję odległości między kontaktami.

Porównanie dopasowania zredukowanych i niezredukowanych danych przedstawiono na Rys. 91. Jak widać, uzyskane oporności



Rys. 89. Charakterystyki I-V dla struktury węglowej CTLM po wygrzaniu w piecu rurowym w temperaturze 500°C w atmosferze azotowej przez czas 10 minut.

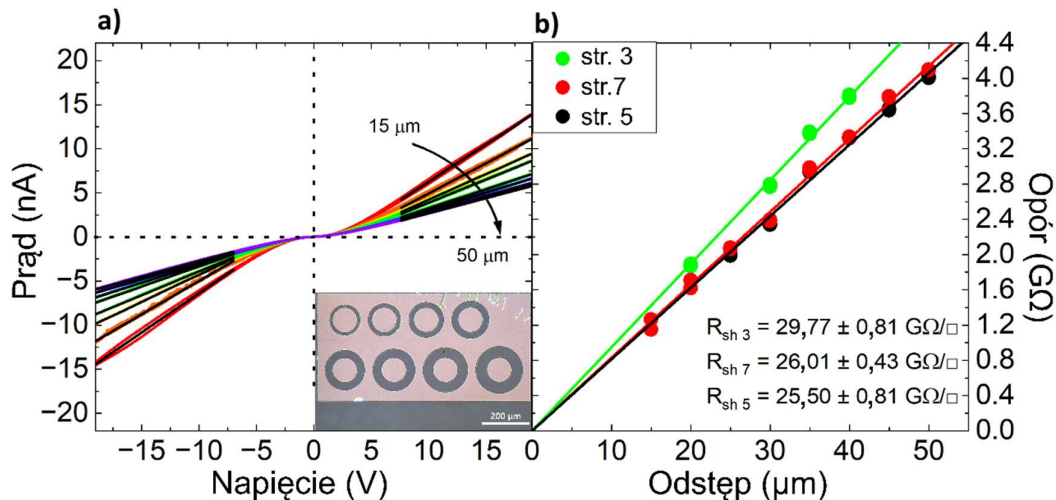
Potencjalnym wyjaśnieniem obserwowanych niestabilności jest utlenienie kontaktu w trakcie wygrzewania. Liczby na rysunku oznaczają graniczne odległości między kontaktami.

warstwy są identyczne w obu przypadkach, jednak istnieją znaczne rozbieżności w rezystywności kontaktów. Zarówno dla danych zredukowanych jak i niezredukowanych niepewność dopasowania przekracza mierzoną wartość.

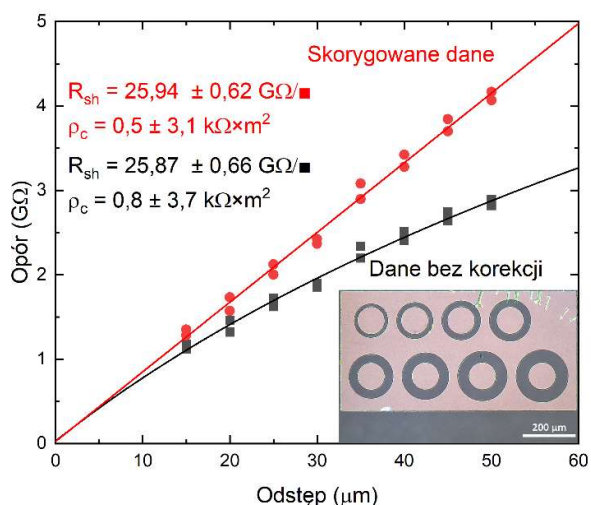
Wyjaśnienie tego zjawiska przedstawiono na Rys. 90 b). Linie modelowe przecinają oś Y w punkcie 0Ω , co wskazuje, że zmierzony opór kontaktów jest praktycznie zerowy. Oznacza to, że rezystywność warstwy BN jest na tyle duża, że opór związany z samymi kontaktami staje się nieistotny w porównaniu do oporu warstwy BN.

Przy założeniu, że struktura nadal może być opisywana modelem z sekcji [Struktury CTLM do pomiarów własności kontaktów elektrycznych](#) na stronie 89, można rozważyć przepływ prądu w takiej strukturze. Zgodnie z Rys. 64 miejsce przecięcia krzywej modelowej z osią X wyznacza wartość długości transferu L_T . Wartość ta wyznaczona z Rys. 90 b) wyniesie więc 0. Oznacza to, że całość prądu dostarczanego przez sondę przepływa przez warstwę węgla a następnie wnika do BN na samej krawędzi warstwy kontaktowej (Rys. 63). To z kolei znaczy, że prąd nie próbuje powierzchni kontakt-półprzewodnik. Sens fizyczny parametru ρ_c sprowadza się właśnie do oporu elektrycznego na jednostkę tej powierzchni. Oznacza to, że jeżeli prąd nie próbuje tej powierzchni to nie jest możliwy pomiar parametru ρ_c .

Ponadto należy brać pod uwagę że ze względu na nieliniowość w charakterystykach I-V, brano pod uwagę jedynie liniową część krzywych. Oznacza to, że próbkowany jest jedynie reżim (relatywnie) wysokich napięć a informacja o zachowaniu kontaktów w niższych napięciach jest tracona. Oznacza to, że uzyskiwane wartości liczbowe stanowią pewne oszacowanie.



Rys. 90 a) Pomiary charakterystyki IV dla struktur węglowych o różnych wymiarach. Wymiary wewnętrznego kontaktu wynosiły $100 \mu\text{m}$. Wstawka na rysunku przedstawia zdjęcie optyczne mierzonych struktur. Charakterystyki I-V pokazują zgodność z przewidywanym trendem, gdzie prąd mierzony dla danego napięcia rośnie wraz ze spadkiem odstępów między kontaktami. b) Zależność oporu poszczególnych punktów pomiarowych, mierzonych dla trzech różnych struktur, od odstępów między kontaktami. Do punktów pomiarowych dopasowano krzywą modelową opisaną wzorem (10). Pomimo pewnych odstępstw pomiędzy wyznaczonymi wartościami oporu warstwy BN oraz rezystywności warstwy kontakt-materiał, ogólnie wartości są do siebie zbliżone.



Rys. 91. Porównanie danych poprawionych o czynnik geometryczny oraz danych zredukowanych o czynnik geometryczny. Na panelu widnieją też oporności warstw wyznaczone na podstawie dopasowani. W lewym dolnym rogu widnieje zdjęcie mierzonej struktury wykonane z użyciem mikroskopu optycznego.

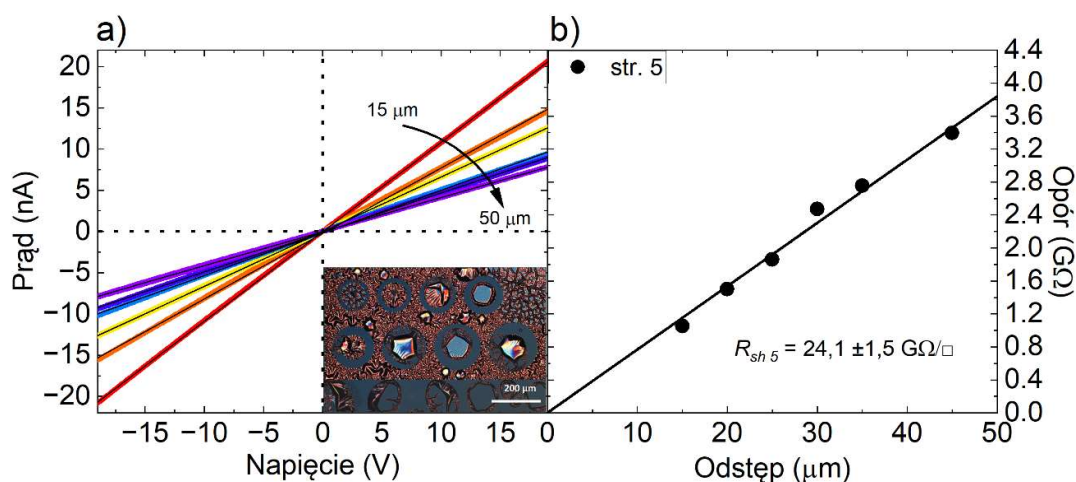
Po przeliczeniu na rezystywność, otrzymano wartości $59,5 \pm 1,7 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$, $52,02 \pm 0,90 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$ oraz $51,0 \pm 1,6 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$ odpowiednio dla struktur 3, 7 i 5. Wartości te wzrosły znacząco względem mierzonych na Rys. 87. Prawdopodobnym wyjaśnieniem tego efektu jest bardzo wąski kanał, którym wstrzykiwano nośniki do warstwy BN. Efekt ten mógł w istocie być widoczny jako wzrost oporności materiału.

Następnie, próbkę poddano wygrzewaniu w piecu do szybkich wygrzewań RTA. W ramach testów początkowo przeprowadzono wygrzewanie na kawałku BN

niepokrytym żadnymi strukturami. Zauważono jednak, że przy szybkim wygrzewaniu na powierzchni pojawiają się bąble. Po kilku próbach zoptymalizowano proces. Zauważono, że pęcherze nie powstają, gdy szybkość nagrzewania zmniejszono do wartości 1°C/s . W trakcie wygrzewania docelowej próbki piec uległ awarii, co spowodowało gwałtowny wzrost temperatury do 1000°C w ciągu około 2 sekund.

Po wygrzaniu struktury, których parametry pokazano na Rys. 90 b), zostały uszkodzone. Pokryły się one bąblami uniemożliwiającymi ich dalsze pomiary. Z tego względu zmierzono inną strukturę, która mimo powstałych bąbli, pozwalała na pomiar. Pokazano ją na Rys. 92.

Interesującym wynikiem jest liniowość kontaktów, co sugeruje omowy charakter złącza. Oporność warstwy, jak pokazano na Rys. 92 b), nie uległa znaczącej zmianie, co wskazuje na brak nadmiernej, lateralnej dyfuzji węgla w warstwie. Po przeliczeniu otrzymano wartość rezystywności $48,3 \pm 3,0 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$. Oznacza to, że liniowość kontaktów nie wynika ze zwarcia, lecz z efektywnego wbudowania węgla w warstwę pod kontaktem. Niestety, nie ma możliwości porównania rezystywności kontaktów przed i po wygrzaniu, ze względu na ich znikomą wartość w porównaniu do rezystywności warstwy BN. Również w tym przypadku parametr ρ_c odczytany z rysunku jest zerowy. Oznacza to, że mimo prawdopodobnej zmiany własności warstwy BN pod kontaktem, nadal warstwa węglowa jest znacząco lepszym przewodnikiem od warstwy BN, co sprawia, że większa część prądu przepływa przez warstwę BN na samej krawędzi struktury (Rys. 63)

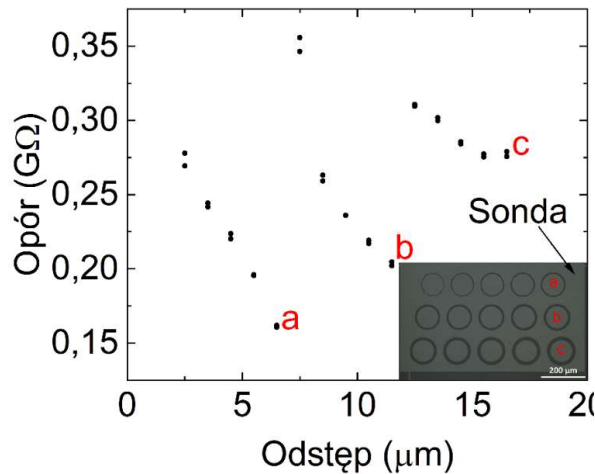


Rys. 92. a) Krzywe IV mierzone dla struktury, której zdjęcie przedstawiono w lewym dolnym rogu. Struktura ta jako jedyna pozwalała na dalszy pomiar po wygrzaniu. Wartości 15, 50 μm oznaczają graniczne wartości odległości między wewnętrznym i zewnętrznym kołem w badanej strukturze. b) Opór warstwy mierzony w funkcji odstępów między kontaktami.

Po przeprowadzeniu opisanych wcześniej pomiarów, udało się uzyskać warstwę epitaksjalnego BN o znacznie wyższym przewodnictwie elektrycznym. Aby poprawić jakość pomiarów, zdecydowano się na zmniejszenie odstępów między kontaktami, jednocześnie zachowując średnicę wewnętrznego kontaktu równą 100 μm . Dodatkowo, w celu polepszenia jakości struktury, zredukowano grubość napyłanej warstwy węgla do 16 nm, co miało na celu uproszczenie procedury lift-off i poprawę ogólnej jakości struktury. Takie rozumowanie jest motywowane chęcią osiągnięcia pokrycia takiego jak na Rys. 47 b).

Podczas kolejnych prób zauważono również, że wraz z upływem czasu jakość próbek uzyskanych w procesach litograficznych ulegała pogorszeniu, co powiązano z ekspozycją materiału na warunki atmosferyczne. W celu zapobieżenia temu problemowi, nowo wyhodowaną próbkę, nazwaną C₁₂₁₅, przetransportowano w szczelnym naczyniu z komory rękawicowej MOVPE do innej komory. W nowej komorze rękawicowej wycięto świeże fragmenty BN do dalszych eksperymentów. Dzięki temu każda kolejna próbka nie wykazywała problemów podczas litografii, z wyjątkiem sporadycznych przypadków, gdzie woda penetrowała warstwę przez nieciągłości podczas mycia próbki po usunięciu maski.

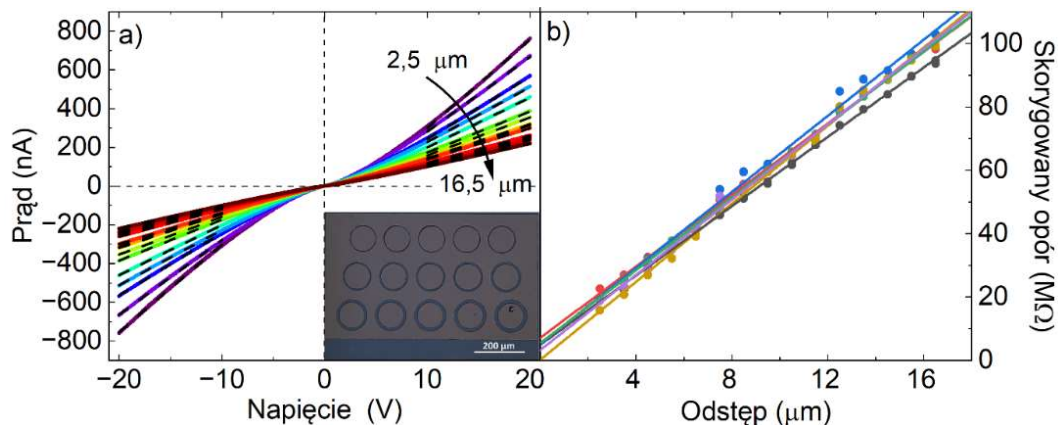
Niestety, po wykonaniu struktury okazało się, że warstwa węgla ma teraz znacznie większy opór niż warstwa BN, co przedstawiono na Rys. 93. Pomiary były wykonywane tak jak poprzednio – jedna z sond była na stałe umieszczona w lewym górnym rogu struktury, podczas gdy druga dotykała kolejnych, wewnętrznych elektrod. Wyniki pomiarów wskazują, że najniższy opór rejestrowano dla kontaktu znajdującego się najbliżej nieruchomej sondy, jak widać na Rys. 93, natomiast opór wzrastał wraz z oddalaniem się ruchomej sondy, mimo że odstępów między kontaktami malały. Wynika to z dominacji oporu kontaktu w strukturze.



Rys. 93. Opór mierzony między poszczególnymi kontaktami w funkcji odległości między nimi. Odległości na osi X nie uwzględniają pełnych odległości między sądami, a jedynie przerwy w warstwie węgla. Wstawka przedstawia obraz z mikroskopu optycznego mierzonej struktury. Punkty a, b oraz c widoczne obok zebranych danych odpowiadają kontaktom oznaczonym w ten sam sposób na rysunku.

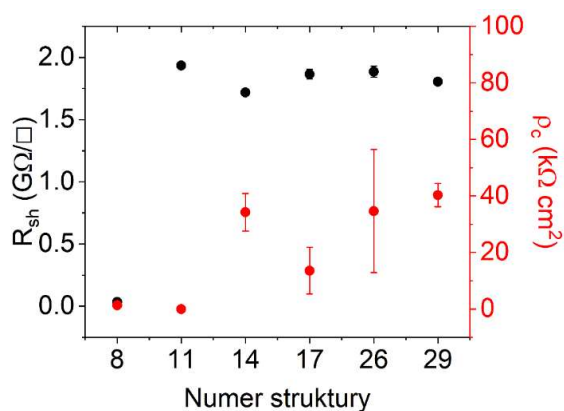
Aby zwiększyć przewodnictwo warstwy kontaktowej, przygotowano nową próbkę, w której warstwa węglowa miała grubość 50 nm. Jak wynika z krzywych I-V przedstawionych na Rys. 94 a), zauważalna jest znacznie większa nieliniowość kontaktów w porównaniu do wcześniejszych struktur. Widać też, że prądy mierzone na próbce są o rząd wielkości większe. Może to więc świadczyć o tym, że opór próbki znacząco spadł. Jak pokazano na rysunku Rys. 62 b), układ ten można w uproszczeniu postrzegać jako opornik w postaci warstwy i dioda na granicy warstwa/kontakt. Oznacza to, że gdy opór opornika spadnie to diodowa charakterystyka

zacznie dominować. Na panelu b) zaprezentowano dane dotyczące sześciu mierzonych struktur, które wykazują bardzo dobrą zgodność parametrów poszczególnych struktur.



Rys. 94. a) Krzywe - dla jednej ze struktur. Liczby 2,5 μm i 16,5 μm oznaczają odległości najmniej i najbardziej oddalonych od siebie pól kontaktowych.. b) krzywe modelowe dopasowane do danych.

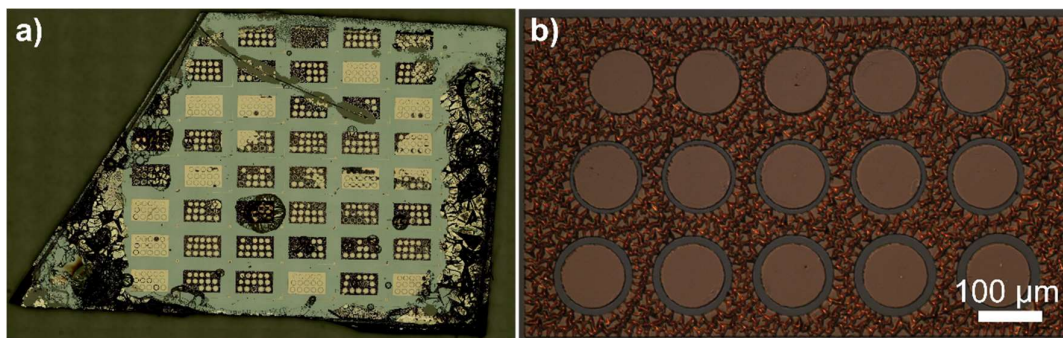
Oporność warstwy BN oraz rezystywność kontaktów, wyznaczone na podstawie Rys. 94 b), zostały zaprezentowane na Rys. 95. Z przedstawionych danych widać, że prawie wszystkie struktury, z wyjątkiem struktury 8, wykazują dużą spójność parametrów, nawet bez przeprowadzania wstępnego wygrzania. Uzyskane wartości rezystywności przyjmują minimalną wartość $3,44 \pm 0,03 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$ oraz maksymalną $3,87 \pm 0,05 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$. Wartości te pozostają w zgodzie z wartościami rezystywności uzyskanymi metodą Van der Pauw (Rys. 72), które zawierają się w przedziale 48,1 – 2,8 $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}$.



Rys. 95. Oporność warstwy oraz rezystywność kontaktów wyznaczone z dopasowania krzywych modelowych dla niewygrzanej próbki.

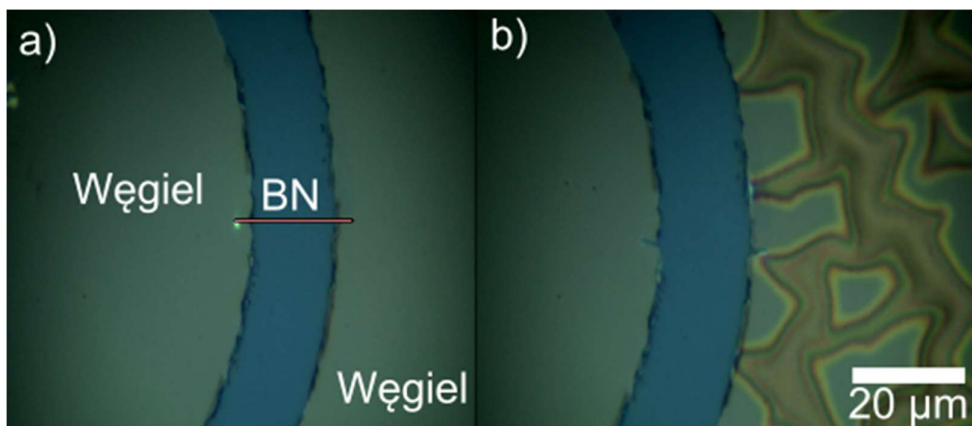
Następnie, wykonano testowe wygrzanie materiału w piecu RTA (ang. Rapid Thermal Annealing). Na próbnym kawałku nowej próbki C₁₂₁₅ zaobserwowano powstawanie bąbli, których kreacja wydawała się niezależna od prędkości grzania. Wygrzewania prowadzono do temperatury 500°C. W każdym teście używano też neutralnej atmosfery azotowej. Po licznych próbach podjęto decyzję o wygrzewaniu materiału w piecu rurowym. Wyniki testów wykazały,

że bąble na warstwie BN nie powstają, gdy próbka jest grzana z prędkością mniejszą niż 2,7°C/s do temperatury 500°C. Przystąpiono zatem do wygrzania próbki ze strukturami, których parametry podano na Rys. 95. Po procesie wygrzewania zaobserwowano, że warstwa niepokryta węglem nie wykazała zmian, jednak bezpośrednio na wielu strukturach pojawiły się gęsto rozłożone bąble o nieregularnych kształtach. Rys. 96 a) przedstawia zdjęcie całej próbki oraz szczegółowy widok jednego z kontaktów (panel b)), ukazujący zmiany w morfologii struktury szczególnie brak zmian w obrębie wewnętrznych kontaktów.



Rys. 96. a) Zszywane zdjęcie całej próbki wykonane z obiektywem x5. b) Zdjęcie pojedynczej struktury.

W trakcie pomiarów ramanowskich zaobserwowano, jak niezdefektowana struktura pomarszczyła się. Pomiar był wykonywany w nocy, więc okno czasowe, w którym mogło dojść do tego procesu wynosiło około 12 godzin. Zdjęcia porównujące strukturę przed i po pofałdowaniu przedstawiono na Rys. 97.



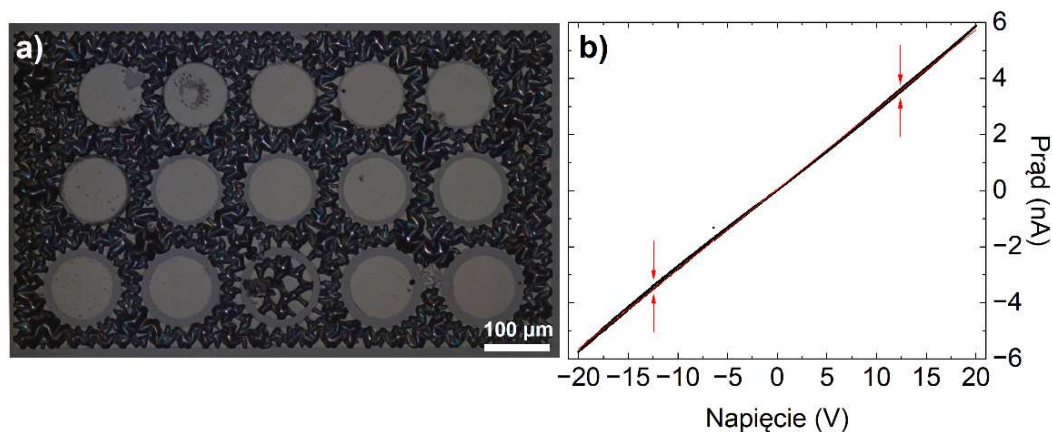
Rys. 97. a) Zdjęcie próbki przed pomiarem mapy ramanowskiej. b) Zdjęcie próbki po pomiarze mapy ramanowskiej.

Podczas prób pomiarów transportu elektrycznego struktur CTLM zaobserwowano marszczenie się warstw węglowych pod wpływem dotknięcia sondy, zarówno na zewnętrznych powierzchniach, jak i wewnętrznych polach kontaktowych. Proces ten może być spowodowany naprężeniami mechanicznymi, które powstały na styku warstwa węglowa/BN w trakcie wygrzewania. Naprężenia te prowadzą do stanu metastabilnego zmniejszenia oddziaływania z podłożem, dlatego nawet minimalne zewnętrzne zaburzenia mechaniczne mogą spowodować przejście struktury do stanu o niższej energii, czyli lokalnej delaminacji.

Pomarszczone struktury wykazywały niestabilne wyniki pomiarów. Jest to związane z opisaną wcześniej procedurą pomiarową, w której sonda była opuszczana do momentu gdy zarejestrowano przepływ prądu między dwoma kontaktami. Oznacza to, że dla bąbli sonda mogła dotykać jedynie warstwy BN i nie dociskać jej do podłoża W związku z tym bąbel mógł poruszać się podczas pomiarów generując zakłócenia i czyniąc pomiar niestabilnym.

W związku z powyższą obserwacją, przeprowadzono wygrzewanie próbki w temperaturze 1000°C z prędkością nagrzewania wynoszącą 0,5°C/s, a następnie utrzymywano tę temperaturę przez 30 minut. Proces chłodzenia przebiegał z tą samą prędkością. Celem było odprężenie materiału. Na Rys. 83 a) przedstawiono zdjęcie przykładowej struktury, gdzie pola kontaktowe stały się wyraźnie jaśniejsze w porównaniu do warstwy BN. Następnie dokonano pomiaru charakterystyki IV na parze kontaktów o różnicy średnic wynoszącej 16,5 μm, której wyniki pokazano na Rys. 98 b). Czerwone strzałki wskazują różnice w pomiarach krzywych przy napięciach od 0 V do ±20 V i z powrotem do 0 V. Zauważono, że stabilność pomiarów uległa pogorszeniu, a opór próbki znacząco wzrósł. Mierzony prąd spadł o dwa rzędy wielkości w porównaniu do pomiarów prezentowanych na Rys. 94 a). Dodatkowo na większości pozostałych, niepofałdowanych kontaktów zaobserwowano dalsze marszczenie się materiału po zetknięciu z sondą, co oznacza, że długie wygrzewanie nie przyniosło oczekiwanych rezultatów w postaci odprężenia próbki. Wartym odnotowania jest jednak fakt, iż charakterystyka jest znacznie bardziej liniowa. Może być to jednak spowodowane

wzrostem oporu złącza lub warstwy. Opór wyznaczony z pomiarów wyniosła 3,5 G Ω . Dla porównania kontakty o tym samym odstępzie z Rys. 94 a) miały opór 32,2 M Ω . Widać więc, że po wygrzaniu wzrósł on o dwa rzędy wielkości. Ze względu na niestabilność pomiaru nie można było wyznaczyć parametrów rezystancji kontaktów i oporności warstwy.



Rys. 98. a) Zdjęcie przykładowej struktury po długotrwałym wygrzaniu w temperaturze 1000 °C z małym krokiem czasowym. b) Charakterystyka I-V dla 15 par kontaktów, o różnicy średnic wynoszącej 16,5 μm. Czerwonymi strzałkami oznaczono poszerzenia, które mówią o przechodzeniu krzywych przez po różnych trajektoriach.

Wyniki uzyskane dla kontaktów węglowych wyraźnie pokazują, jak wiele wyzwań może napotkać wykorzystanie standardowych struktur pomiarowych CTLM w materiałach wysokooporowych. Kluczowym wyzwaniem stało się dobranie odpowiednich parametrów procesowych, umożliwiających wytworzenie struktur, które pozwoliłyby na dokładne określenie parametrów elektrycznych.

Warto podkreślić, że pomimo tych trudności, podczas pomiarów udało się uzyskać liniowe charakterystyki I-V dla struktur wygrzanych w trakcie awarii pieca. Niestety, szybkie wygrzewanie prowadziło do powstawania bąbli w materiale, co negatywnie wpływało na jakość próbki. Kolejne próby wygrzewania z mniejszą prędkością prowadziły do uszkodzeń struktur w postaci fałd, co wpływało na niestabilność pomiarów. Co więcej, wygrzewanie z bardzo małą prędkością spowodowało nagły spadek przewodnictwa próbki lub kontaktów oraz wzrost niestabilności pomiarów. Powolne wygrzewanie nie zapobiegło dalszemu uszkodzeniu struktur, ponieważ spontaniczne marszczenie się materiału następowało już po dotknięciu sondą.

Mimo to, istotnym osiągnięciem było uzyskanie liniowej charakterystyki I-V dla wygrzanych struktur. Potencjalnym kierunkiem dalszych badań może być warstw węgla grubszych niż 50 nm, które byłyby odporne na marszczenie w trakcie szybkiego nagrzewania. Należałoby również zbadać możliwość wytwarzania warstw BN, które nie będą ulegały deformacjom ani tworzyły bąbli podczas wygrzewania w piecu RTA. W tym przypadku można również rozważyć zastosowanie znacznie grubszych warstw BN.

4.3.3 Własności optyczne oraz elektryczne BN o wysokiej zawartości węgla

Jedną z głównych zalet technologii MOVPE jest możliwość hodowania kolejnych warstw różnych materiałów, jedna na drugiej, w procesie *in situ*. Pozwala to na wytwarzanie złożonych struktur półprzewodnikowych, takich jak diody LED.

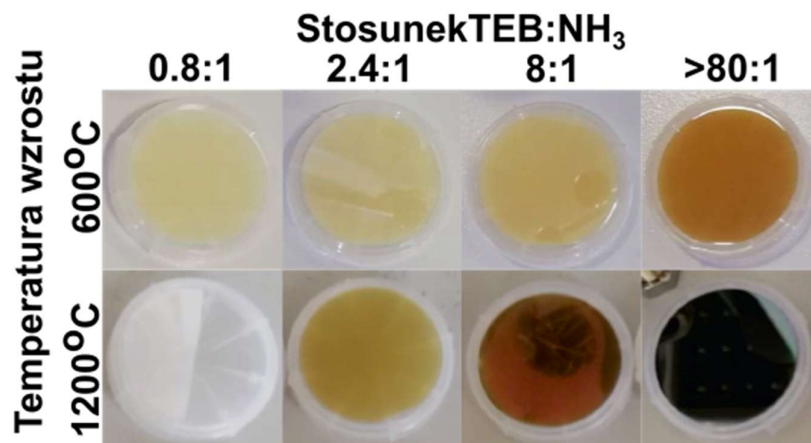
Kluczowym atutem procesów *in situ* jest uproszczenie całego procesu technologicznego. Dodatkowo, dzięki wyeliminowaniu konieczności przenoszenia podłoża między różnymi urządzeniami, znacząco zmniejsza się ryzyko zanieczyszczenia struktury.

W niniejszej pracy podjęto badania nad hodowaniem w procesie MOVPE warstw BCN o różnej zawartości węgla. Ze względu na opisane w Rozdziale II możliwości manipulowania przerwą energetyczną, warstwy takie mogą pełnić funkcję niskooporowej warstwy kontaktowej dla epitaksjalnych warstw azotku boru. Co istotne, warstwy te mogą być naniesione bezpośrednio po wzroście warstwy BN, bez konieczności wyjmowania próbki z reaktora, co dodatkowo zmniejsza ekspozycję próbki na zanieczyszczenia i oddziaływania z wilgocią w powietrzu.

Próbki badane w tej sekcji hodowano w temperaturach 600°C oraz 1200°C. Dla każdej z serii temperaturowych zastosowano cztery różne proporcje TEB i amoniaku: 0,8:1; 2,4:1; 8:1; oraz powyżej 80:1. Na Rys. 99 widać, że dla serii wyhodowanej w niższej temperaturze (600°C) od najniższych stosunków gazów, próbki mają żółtawy kolor, przy czym intensywność tego zabarwienia wzrastała wraz ze zwiększającą się zawartością TEB w stosunku do amoniaku. Próbką wyhodowaną z najwyższą zawartością TEB przybrała najciemniejszy kolor, co może sugerować najwyższą zawartość węgla pochodzącego z TEB.

W serii wyhodowanej w wyższej temperaturze (1200°C) obserwowane zmiany w kolorze próbek były bardziej wyraźne. Próbką o najniższym stosunku TEB (0,8:1) była całkowicie przezroczysta, co może wskazywać na niską zawartość węgla. Wraz ze wzrostem proporcji TEB, próbki stawały się coraz ciemniejsze, aż do uzyskania

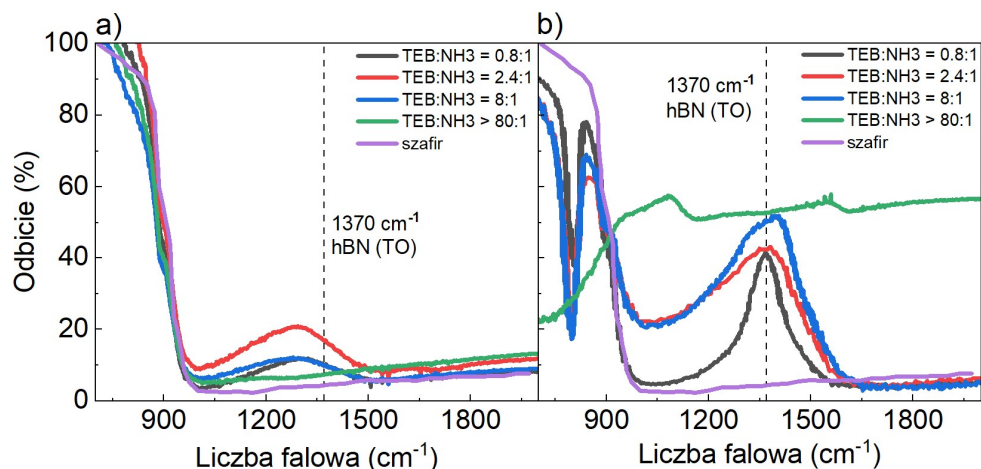
całkowicie czarnej i nieprzezroczystej próbki przy maksymalnej zawartości TEB (powyżej 80:1).



Rys. 99. Zdjęcia próbek wyhodowanych w temperaturach 600 °C i 1200 °C, i dla różnych stosunków TEB i amoniaku.

W celu zbadania właściwości optycznych wyhodowanych materiałów, wykonano pomiary odbicia w podczerwieni. Rys. 100 a) przedstawia widmo odbicia dla próbek wyhodowanych w temperaturze 600 °C. Widma te nie odbiegają znacząco od widma szafiru, które zostało przedstawione fioletową, przerywaną krzywą. Dla pierwszych trzech próbek, o różnych stosunkach TEB, obserwuje się wzrost odbicia w obszarze 1200 cm⁻¹. Odbicie to zanika jednak dla materiału hodowanego przy największym przepływie TEB. Brak wyraźnego wzrostu odbicia w obszarze poprzecznego modu optycznego E_{1u} o energii 1370 cm⁻¹ sugeruje, że w tych próbkach nie doszło do formowania się fazy azotku boru o hybrydyzacji sp².

W przypadku widma odbicia dla materiału wyhodowanego w temperaturze 1200 °C, pokazanym na Rys. 100 b), można zaobserwować wzrost odbicia w obszarze 1370 cm⁻¹. Oznacza to, że trzy próbki o niższej zawartości TEB zawierają fazę azotku boru o hybrydyzacji sp². Dodatkowo, dla tych próbek zaobserwowano nagły spadek odbicia dla energii ok. 800 cm⁻¹, co pokrywa się z modem A_{2u} również związanym z BN o hybrydyzacji sp²⁹⁴. Dla próbki o największej zawartości TEB w większości zakresu mierzonych energii widać stałe odbicie na poziomie około 55%. Odbicie zaczyna spadać dla około 950 cm⁻¹.



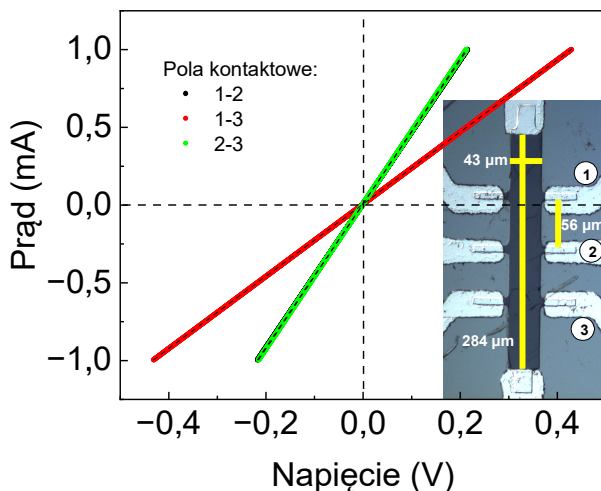
Rys. 100. a) Widmo odbicia próbek wyhodowanych w temperaturze 600 °C. Przerywana, fioletowa linia to referencyjne widmo odbicia szafiru. Pionowa przerywana linia wyznacza obszar energii drgań optycznych E_{lu} od heksagonalnego azotku boru. b) widma zebrane dla próbek wyhodowanych w temperaturze 1200 °C. Na wykresie zamieszczono też referencyjne widmo szafiru oraz oznaczono energię drgań TO.

W celu wyjaśnienia relatywnie wysokiego i stałego odbicia w materiale, zmierzono właściwości elektryczne próbek. Spośród wszystkich próbek, mierzalne przewodnictwo zaobserwowano wyłącznie dla próbki o stałym odbiciu, hodowanej ze stosunkiem $\text{TEB:NH}_3 > 80:1$, w temperaturze 1200°C.

Aby wyznaczyć oporność warstwy, wykonano strukturę Halla, której zdjęcie przedstawiono na Rys. 101. Na próbkę naniesiono maskę żywiczną zgodnie z procesem opisanym w *Metody litograficzne strukturyzacji próbek* na stronie 72. Następnie wytrawiono BCN zgodnie z procedurą opisaną w sekcji *Trawienie plazmowe* na stronie 76. Okazało się bowiem, że opisane parametry trawienia są również odpowiednie dla próbek BCN. Po zmyciu pozostałej maski w acetonie i wodzie dejonizowanej oraz osuszeniu próbki w piecu próżniowym naniesiono kolejną maskę żywiczną i napyłono metalizację ze stopu AuPd. Do koordynacji przestrzennej nowej maski z wytrawioną warstwą użyto znaków wyrównawczych w kształcie znaku „+”. W przypadku próbek BCN naprowadzenie nowej maski na wytrawioną strukturę było znacznie prostsze, z uwagi na nieprzeźroczystość warstwy. Napyłanie metalizacji przeprowadzono z użyciem urządzenia Gatan PECS dla standardowych parametrów opisanych w sekcji *Napyłanie warstw* na stronie 74. Nadmiar metalu, o grubości 50 nm, wraz z maską usunięto przy użyciu techniki lift-off opisanej w sekcji *Metody litograficzne strukturyzacji próbek* na stronie 72.

Na wykresie przedstawiono charakterystyki I-V, mierzone pomiędzy sąsiadującymi (1-2, 2-3) oraz bardziej oddalonymi (1-3) polami kontaktowymi. Ze względu na identyczny opór, krzywa dla pary 2-3 nakłada się na krzywą 1-2, co powoduje, że ta druga krzywa nie jest widoczna na rysunku. Czarnymi, przerywanymi liniami oznaczono też liniowe dopasowania. Na ich podstawie wyznaczono opór elektryczny mierzony pomiędzy odpowiednimi kontaktami.

Na podstawie wartości oporu oraz znanych wymiarów widocznych na rysunku, obliczono opór warstwy. W obliczeniach przyjęto niepewność wymiarów struktury równą $1\text{ }\mu\text{m}$. Opór warstwy obliczono jako średnią ważoną oporów, gdzie wagi odpowiadały niepewnościom poszczególnych oporów warstw. W ten sposób wyznaczono wartość oporu warstwy: $R_{sh} = 1000 \pm 22\text{ }\Omega/\square$. Minimalny opór warstwy, wyznaczony z oporności właściwej BN domieszkowanego $\text{Si}_3\text{C}_2\text{N}_5$ (Rys. 72 b)), wynoszą $1,9\text{ G}\Omega/\square$ oraz $15,3\text{ G}\Omega/\square$, co daje opór warstwy mniejszy o 6 rzędów wielkości.



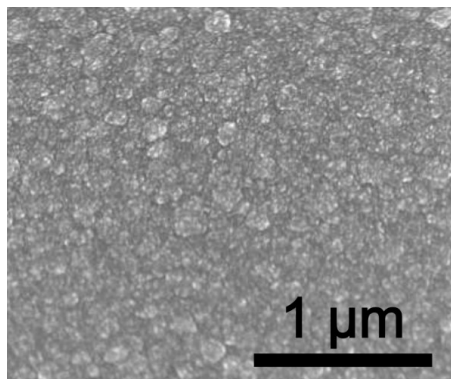
Rys. 101. Charakterystyka IV struktury hallowskiej mierzona między różnymi kontaktami. Na wykresie pokazano też zdjęcie struktury. Długość warstwy BCN wynosi $284\text{ }\mu\text{m}$, a szerokość $43\text{ }\mu\text{m}$. Odległość między polami kontaktowymi wykonanymi z BCN wynosi $56\text{ }\mu\text{m}$. Odległości te wyznaczono przy użyciu oprogramowania mikroskopu. Warstwę metaliczną wytworzono ze stopu AuPd. Metalizacja ma grubość 50 nm .

Podjęto też próby pomiaru efektu Halla na wytworzonej strukturze, jednak nie dały one dobrych efektów. Najprawdopodobniej ma to związek niską ruchliwością nośników.

Prawdopodobnym wyjaśnieniem wysokiego odbicia w zakresie podczerwieni jest amorficzna struktura materiału, która prowadzi do intensywnego rozpraszania światła padającego na próbkę. Hipotezę tę potwierdza zdjęcie SEM próbki, przedstawione na Rys. 102, na którym widoczna jest ziarnista struktura materiału.

Niestety, ze względu na wysoki opór elektryczny pozostałych

próbek i wynikające z tego ładowanie elektrostatyczne, obrazowanie tych próbek za pomocą SEM było niemożliwe. Problem ten wynika z odchyłania wiązki elektronów w mikroskopie skaningowym przez elektrostatycznie naładowaną powierzchnię próbki, co uniemożliwia uzyskanie wyraźnego obrazu.



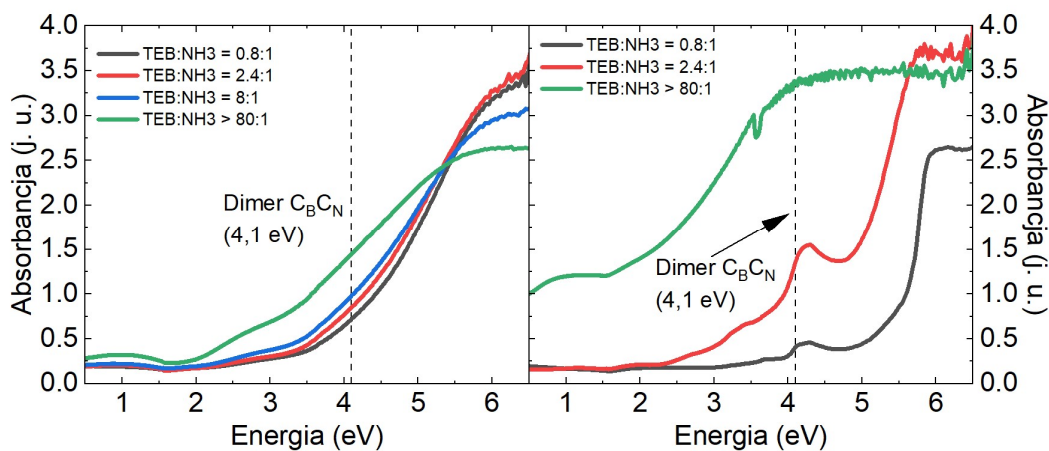
Rys. 102. Zdjęcie SEM przedstawiające morfologię przewodzącej próbki BCN.

Pomiary absorpcji w zakresie UV-Vis umożliwiły oszacowanie wpływu parametrów wzrostu, takich jak temperatura oraz stosunek $\text{TEB}:\text{NH}_3$, na przerwę energetyczną wytworzonych warstw. Na Rys. 102 a) i b) zaprezentowano próbki hodowane odpowiednio, w temperaturze 600°C oraz 1200°C dla różnych stosunków $\text{TEB}:\text{NH}_3$.

W przypadku temperatury 600°C główne piki absorpcyjne zaczynają się dla dużo niższych energii, co sugeruje znaczne zwężenie przerwy energetycznej. W próbkach wzrastających w temperaturze 1200°C główne piki przesuwają się w kierunku wyższych energii, co wskazuje na poszerzenie przerwy energetycznej. Wyjątkiem jest tutaj próbka o największej zawartości TEB. W tym przypadku widmo przypomina bardziej te, obserwowane dla niższych temperatur. Najprawdopodobniej, ma to związek z amorficzną naturą materiału.

Dla próbek o koncentracji 0,8:1 oraz 2,4:1 z Rys. 93 b) pojawiają się dodatkowe piki absorpcyjne z krawędzią 4,1 eV, które są nieobecne w przypadku próbek wzrastających w 600°C. Pasma te omówiono w sekcji *Punktowe defekty węglowe w hBN* na stronie 52. Były już też obserwowane dla próbek domieszkowanych na Rys. 78.

Wpływ stosunku TEB:NH₃ jest szczególnie widoczny w temperaturze 1200°C, gdzie zmiany w proporcjach prowadzą do istotnych różnic w szerokości przerwy energetycznej. Dla niższej temperatury efekt ten jest mniej wyraźny. Obserwowane przesunięcie krawędzi absorpcyjnej wskazuje jednak na zwężenie się przerwy energetycznej dla próbek o stosunku TEB:NH₃ = 8:1 i więcej.



Rys. 103. Pomiar absorpcji w zakresie UV-Vis dla a) próbek hodowanych w temperaturze 600°C i b) 1200°C. Na obydwu panelach naniesiono pionową linię przerywaną, która wyznacza pozycję pasma pochodzącego od dimer C₆C₆N.

Podsumowując, wyhodowane próbki wykazują szereg interesujących właściwości, takich jak widoczna gołym okiem zmiana koloru, zmiany w odbiciu w podczerwieni, zależne od temperatury wzrostu, a także przejście od stanu izolatora do struktury o relatywnie wysokim przewodnictwie. To otwiera szerokie możliwości badawcze nad epitaksjalnymi strukturami opartymi na związkach azotu, boru oraz węgla.

Głównym kierunkiem badań, który należy podjąć w dalszych krokach, jest zastosowanie materiału przewodzącego jako warstwy kontaktowej do BN. Badania absorpcji wskazują, że zwiększona zawartość węgla rzeczywiście skutkuje przesunięciem krawędzi absorpcji w kierunku mniejszych energii, co świadczy o zwężeniu przerwy energetycznej. Świadczy to o potencjale do zastosowania warstw BCN jako materiału kontaktowego do BN.

Ważnym wyzwaniem może być także opracowanie procesu selektywnego trawienia warstwy kontaktowej, który nie wpłynie na samą warstwę BN. Taki krok jest kluczowy w kontekście wytwarzania struktur optoelektronicznych.

Alternatywnie, można rozważyć zastosowanie maski z materiałów takich jak amorficzny SiO_2 . Proces ten zakładałby wyhodowanie warstwy BCN na próbce pokrytej taką maską, którą następnie można byłoby zmyć odpowiednim odczynnikiem tak ja w wykorzystywanej w tej pracy technice litograficznej. Dzięki temu materiał pozostałby jedynie na obszarach BN, które nie były pokryte maską. Zaproponowano SiO_2 jako materiał, który jest wytrzymały termicznie, a przy tym nie zanieczyści reaktora jak metale. Kluczowym jest dobór materiałów, które pozwolą na prace w odpowiedniej temperaturze wzrostu BN. Tego typu technika mogłaby umożliwić precyzyjne formowanie warstw kontaktowych. Z pewnością jest to temat wart dalszych badań, ponieważ może otworzyć nowe możliwości w trudnym temacie omowych kontaktów do BN.

Wkład autorski

Próbki BN opisane w tej części zostały wyhodowane przez dr Aleksandrę Dąbrowską, a próbki BCN zostały wyhodowane przez dr. Arkadiusza Ciesielskiego. **Strukturyzację próbek CTLM przeprowadził autor.** Próbki metaliczne nanoszone przez maskę napylał prof. Krzysztof Korona. **Wszystkie pomiary właściwości transportowych zostały wykonane przez autora pracy. Pomiary optyczne i transportowe, a także przygotowanie struktury hallowskiej, zrealizowali wspólnie autor pracy oraz mgr Bartosz Furtak pod opieką autora pracy.**

4.4 Detektor optyczny wykorzystujący epitaksjalny azotek boru

W tym paragrafie przedstawiono próby wykorzystania epitaksjalnego azotku boru jako elementu detektorów światła. Rozważano szereg struktur detektorowych, jednak brak materiału n-typu wykluczył możliwość wytworzenia złącza diodowego opartego na BN. W związku z tym zdecydowano, że najlepszym wyborem będzie pasywny detektor fotooporowy. Pozwala on bowiem nie tylko na detekcję, ale również na badania samego materiału, dzięki pomiarowi fotooporu w funkcji energii pobudzenia.

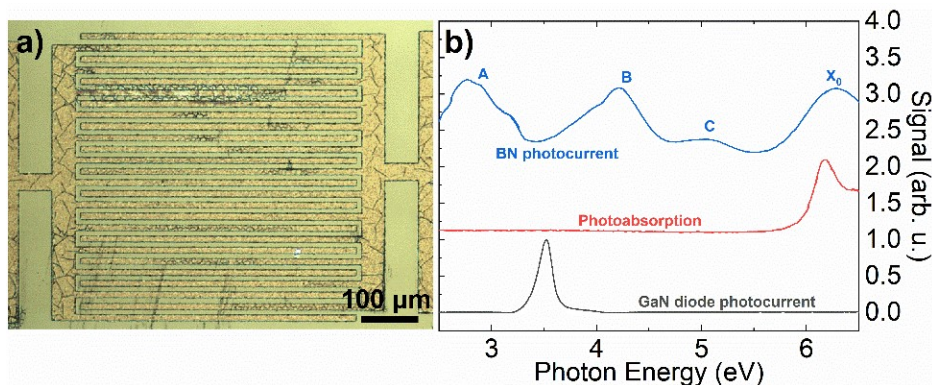
Proces wytworzenia struktury fotoopornika przeprowadzono zgodnie z metodami opisanymi a sekcji *Metody litograficzne strukturyzacji próbek* na stronie 72 oraz sekcji *Napylanie warstw* na stronie 74. Metalizację z 50 nm AuPd napylono przy użyciu urządzenia Gatan PECS.

Strukturę wytworzono bezpośrednio na powierzchni warstwy BN osadzonej na szafirze. Próbką została wyhodowana w trybie FME w temperaturze 1225°C , przy przepływach 10 sccm TEB oraz 2000 sccm NH_3 . Ciśnienie w reaktorze wynosiło 100 mbar. a po wzroście dodatkowo wygrzana w celu aktywacji przewodnictwa. Grubość warstwy BN wynosi 23 nm. Była to próbka o numerze procesowym F123.

Do pomiarów fotoprądu wszystkich próbek opisanych w tej sekcji zastosowano maksymalne dostępne napięcie wynoszące 42 V. Jest to podyktowane faktem, że zmiany natężenia prądu, wywołane oświetleniem próbki, rosną wraz z przykładowym do niej napięciem.

Na Rys. 104 b) przedstawiono widmo fotoprądu dla omawianej próbki (niebieska linia) oraz dla diody GaN (czarna linia) jako referencji pomiarowej. Spośród zarejestrowanych pasm na widmie fotoprądu dla omawianej próbki, oznaczonych jako A (2,7 eV), B (4,2 eV), C (5 eV) oraz X_0 odpowiadające przejściu w obszarze przerwy. Dla lepszego zobrazowania na wykresie zaprezentowano również widmo absorpcji wysokiej jakości próbki BN (czerwona linia). Szerokie pasmo fotoprądu pokrywa się z pasmem absorpcyjnym w zakresie przerwy prostej. Na podstawie literatury poświęconej defektom, omówionej sekcji *Przejścia optyczne na defektach* na stronie 37, można wykluczyć przejścia związane z defektami V_B i V_N oraz podstawieniami tlenem. Na podstawie wyników EDX oraz XPS (Rys. 74) wiadomo, że próbki zawierają dużą ilość węgla. Dodatkowo, literatura teoretyczna wskazuje, że złożone kompleksy defektów węglowych mogą tworzyć przejścia w bardzo szerokim zakresie spektralnym¹⁷⁰. Kompleksy węglowe są więc najbardziej prawdopodobnym źródłem obserwowanych przejść.

W przypadku pasma C z Rys. 104 c) pasmo pokrywa się z tym, obserwowanym w absorbancji z Rys. 104 d), które zostało powiązane z przejściem na defekcie domieszkowym $Si_B C_N$.

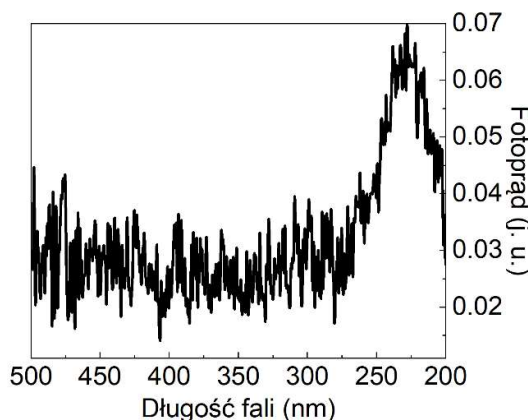


Rys. 104 a) Struktura fotodetektora grzebieniowego wykonana z AuPd. Odległość między sąsiednimi grzebieniami oraz ich szerokość wynosiła 10 μm , a długość pojedynczego paska to 500 μm . Widoczne fałdy powstały w wyniku litografii. b) Widmo fotoprądu dla omawianej próbki (niebieska linia) oraz dla diody GaN (czarna linia) jako referencji pomiarowej. A, B, C oraz X_0 . Czerwona linia to absorpcja mierzona na próbce BN dobrej jakości w celu pokazania powiązania pasma X_0 z przejściem w przerwie.

W trakcie badań zaobserwowano, że rejestracja sygnału wymaga zastosowania przewodzących próbek. Na przykład na Rys. 105 przedstawiono widmo fotoprądu dla próbki (numer procesowy G136), która nie została poddana wcześniejszemu wygrzewaniu. Próbka miała grubość 800 nm, a sama struktura jest pokazana na Rys. 69 b).

Opis wykonania próbki również znajduje się w sekcji [Delaminacja jako metoda przygotowania próbek do litografii](#) na stronie 91.

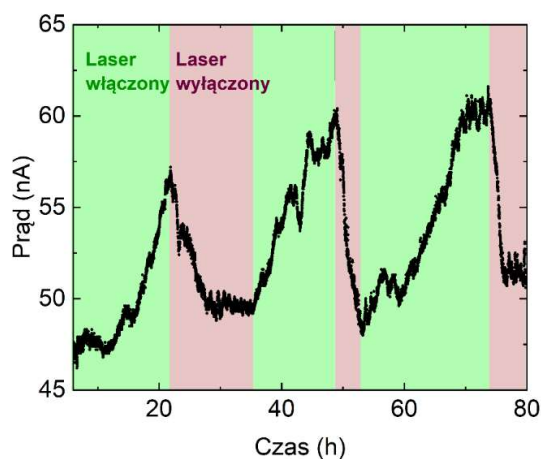
Tak duża grubość próbki powinna przekładać się na bardzo dużą intensywność mierzonego sygnału. Mimo to, uzyskany sygnał pozostaje na granicy detekcji. W tym przypadku, ze względu na grubość próbki, fotoprąd mierzony w obszarze przerwy energetycznej pozostaje względnie wysoki, w odniesieniu do innych, cieńszych próbek gdzie nie obserwowano żadnego sygnału.



Rys. 105. Widmo fotoprądu mierzone na nieprzewodzącej próbce o grubości 800 nm. Metalizacja struktury była wykonana z 50 nm AuPd, a jej zdjęcie widnieje na Rys. 69 b).

Podczas eksperymentów nad fotoprądem zauważono, że z każdym kolejnym skanem sygnał ulega pogorszeniu. Aby to wyjaśnić, przebadano ponownie fotodetektor AuPd przedstawiony na Rys. 104. Po upływie ponad miesiąca od początkowych pomiarów, sprawdzając, czy przewodnictwo fotodetektora wzrasta wraz z czasem naświetlania. W tym celu struktura była naświetlana laserem o długości fali 355 nm i mocy 1 mW. Rys. 106 przedstawia przebieg czasowy zarejestrowany podczas eksperymentu. Pomiar wykonywano przy stałym napięciu, wynoszącym 42 V.

Z uzyskanych danych wynika, że włączenie lasera powoduje narastanie prądu w strukturze, a po jego wyłączeniu struktura powoli wraca do stanu równowagi. Cykle ciemne i jasne spowodowały jednak wzrost prądu płynącego przez strukturę o około 6 nA, co daje wzrost o 13% względem wartości pierwotnej.



Rys. 106. Przebieg czasowy fotodetektora AuPd zaobserwowany dla struktury oświetlanej światłem o długości fali 355 nm oraz mocy 1 mW. Zielonymi i czerwonymi polami oznaczono przedziały czasu, w których próbka była ekspozycja na światło laserowe lub gdzie laser był wyłączony.

Zgodnie z literaturą opisaną w *Trwale fotoprzewodnictwo* ze strony 48, zmiany przewodnictwa w heksagonalnym azotku boru naświetlanym światłem ultrafioletowym wynikają z przeładowania defektów węglowych. Jest to zgodne z wynikami EDX, XPS z części dotyczącej przewodnictwa próbek oraz defektami identyfikowanymi na Rys. 104 c). Sugeruje to, że jednym z możliwych sposobów eliminacji tego niekorzystnego, z punktu widzenia detektorów, efektu jest wykorzystanie technologii wzrostu, w których używa się prekursorów nie wprowadzających do próbek węgla.

Wkład autorski

Próbki opisane w tej sekcji zostały wyhodowane przez dr Aleksandrę Krystynę Dąbrowską. **Przygotowanie przedstawionych struktur oraz przeprowadzenie pomiarów zrealizował autor pracy.**

4.5 Membrany jako struktury fotoniczne do przyszłych detektorów i emiterów

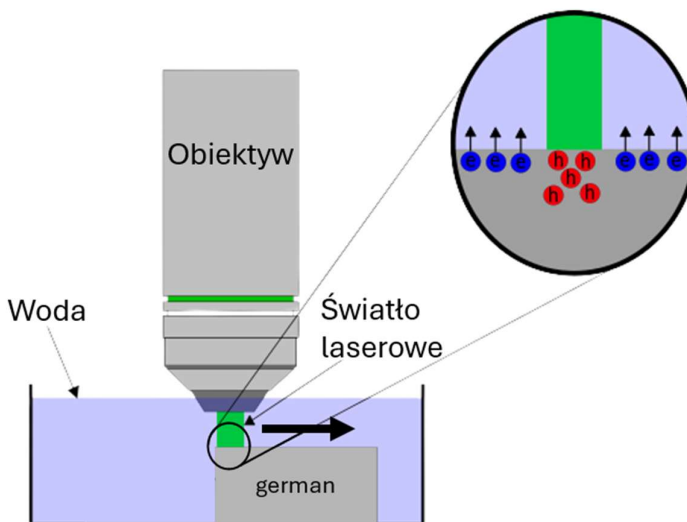
W niniejszej sekcji omówiono wykorzystanie warstw azotku boru do tworzenia struktur fotonicznych, które umożliwiają wzmacnianie natężenia światła, na przykład w efekcie Ramana. Opisane struktury mogą służyć zarówno do badań nad BN tworzącym membranę, ale także pozwalają na wzmacnianie światła pochodzącego (odbitego, rozproszonego, emitowanego) od innych materiałów dwuwymiarowych zintegrowanych z membrana BN.

Dzięki płaskiej strukturze i braku wykorzystania metali do wzmocnień, membrany te stanowią alternatywę dla tradycyjnych technik wzmacniania sygnałów takich jak SERS (Surface-Enhanced Raman Spectroscopy)^{246–248} czy TERS (Tip-Enhanced Raman Spectroscopy)^{249–251}. W prawdzie wzmocnienia uzyskiwane w niniejszej pracy nie są tak duże jak w tych technikach, jednak dużym plusem jest wysoka lokalizacja wzmacnianego sygnału. Ich zastosowanie może obejmować wzmacnianie sygnałów ramanowskich od innych materiałów, co zostało zademonstrowane na przykładzie heterostruktury grafen/BN. Możliwe jest również zastosowanie tych membran w technologiach MEMS (Micro-Electro-Mechanical Systems), gdzie mogą pełnić funkcje sensorów, detektorów czy wzmacniaczy sygnałów optycznych.

4.5.1 Wytwarzanie membran z epitaksjalnego BN

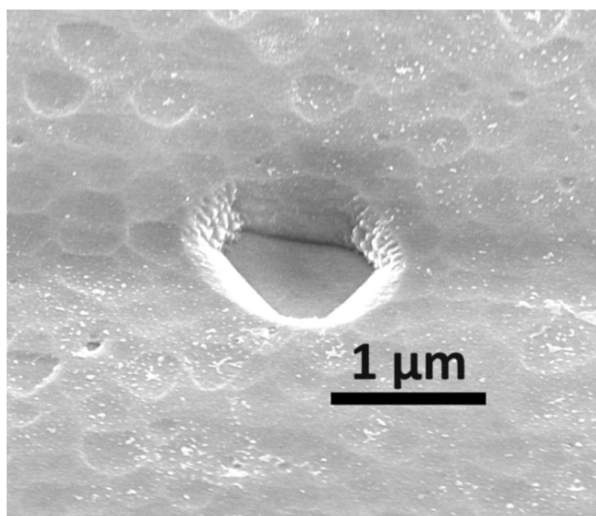
Zastosowana w niniejszej pracy metoda trawienia została po raz pierwszy wykorzystana do wytworzenia membran grafenowych²⁵². Opisana technika strukturyzacji z użyciem fotokorozji jest w trakcie procesu patentowego p.t. „Sposób trawienia podłoża germanowego, układ zawierający podłoże germanowe pokryte warstwą związku nieorganicznego i jego zastosowanie oraz element zawierający podłoże germanowe do zastosowania w optyce w zakresie światła podczerwonego” oznaczonego nr P.433634, którego współautorem jest autor rozprawy. Cześć przedstawionych danych stanowi materiał publikacji autora rozprawy.

Gdy kryształ germanu zostanie umieszczony w wodzie, a następnie oświetlony intensywnym światłem o energii przekraczającej energię przerwy energetycznej, dochodzi do generacji ładunku powierzchniowego co prowadzi do zjawiska fotokorozji, przedstawionej na Rys. 107. Wygenerowany ładunek indukuje reakcję redoks, prowadzącą do hydrolizy wody na powierzchni germanu. W wyniku reakcji oświetlona powierzchnia utlenia się. Następnie tlenki germanu rozpuszczają się w wodzie. Taki proces można wykorzystać do wytrawiania otworu w oświetlonej powierzchni germanu. Można go prowadzić, oświetlając german przez przezroczystą warstwę odłożoną na powierzchni germanu – np. grafenu, czy epitaksjalnego azotku boru. Kluczowe jest umożliwienie dostępu wody do interfejsu german-warstwa odłożonego materiału np. epitaksjalnego BN.



Rys. 107. Schemat Generacji fotonosników, w układzie, w którym dochodzi do fotokorozji germanu.

Na Rys. 108 przedstawiono zdjęcie SEM obszaru wytrawionego z użyciem skupionego światła laserowego o długości fali 532 nm i mocy 30 mW w próbce monokrystalicznego germanu, o orientacji krystalograficznej (111). Czas ekspozycji wynosił 1 s. Struktura została wytworzona przy użyciu układu ramanowskiego Renishaw z obiektywem immersyjnym o powiększeniu x40, pozwalającym na skupienie światła na obszarze o średnicy ok. 1 μm , co dobrze koresponduje z rozmiarem otworu. Zdjęcie SEM wykonano pod kątem 45° do powierzchni próbki. Trójkątny kształt otworu wynika z zależności szybkości trawienia od orientacji krystalograficznej próbki. Na zdjęciu widać gładką powierzchnię na dnie wytrawionego wgłębienia oraz gładkie ścianki. Pewna chropowatość (faktura) ścianek pojawia się w narożach trójkątów, gdzie można spodziewać się fluktuacji związanej z konkurencją pomiędzy procesem trawienia zależnym od kierunku krystalograficznego.

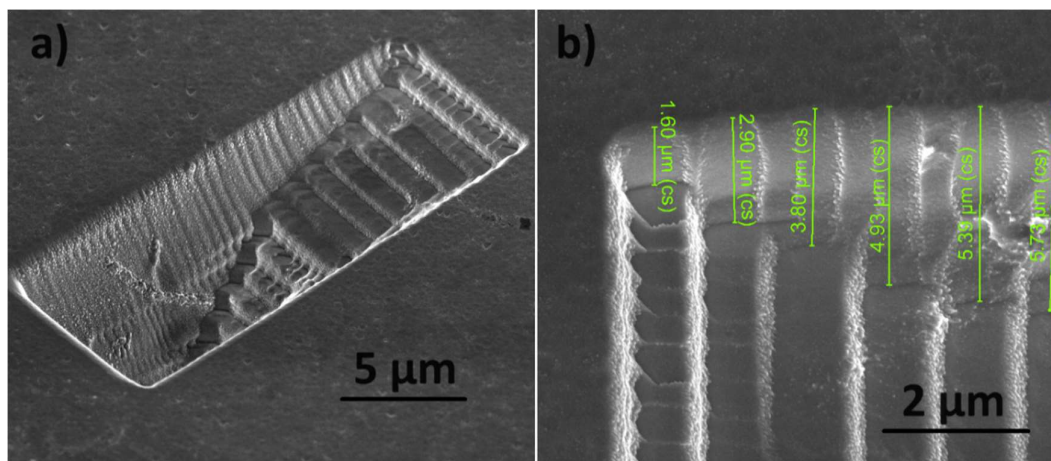


Rys. 108. Otwór wytworzony poprzez naświetlanie warstwy germanu laserem 532 nm o mocy 30 mW oraz czasem ekspozycji 1 sekundy, z wykorzystaniem obiektywu o powiększeniu 40x. Zdjęcie SEM wykonano pod kątem 45° do powierzchni próbki.

W celu wytworzenia bardziej złożonych struktur można wykorzystać zautomatyzowanego stolika zintegrowany z systemem ramanowskim. W niniejszej pracy wykorzystano stolik o minimalnym kroku 100 nm. Przykładowe wytworzone poprzez naświetlanie kolejno obszarów prostokątnych o zmniejszającym się dłuższym boku, przy zachowaniu długości krótszego boku została przedstawiona na Rys. 109 b). Z Rys. 109 a) wynika, że po przekroczeniu pewnej głębokości (na poziomie 8. stopnia) znacząco spadła jakość trawionych struktur. Wydaje się, że

wynika to głównie z problemów z ogniskowaniem lasera oraz dyfrakcji. Możliwe, że dodatkowy wpływ mają trudności z odprowadzaniem reagentów oraz rozpraszanie światła na ściankach trawionych struktur, co może prowadzić do fluktuacji w szybkości trawienia i zwiększać chropowatość powierzchni.

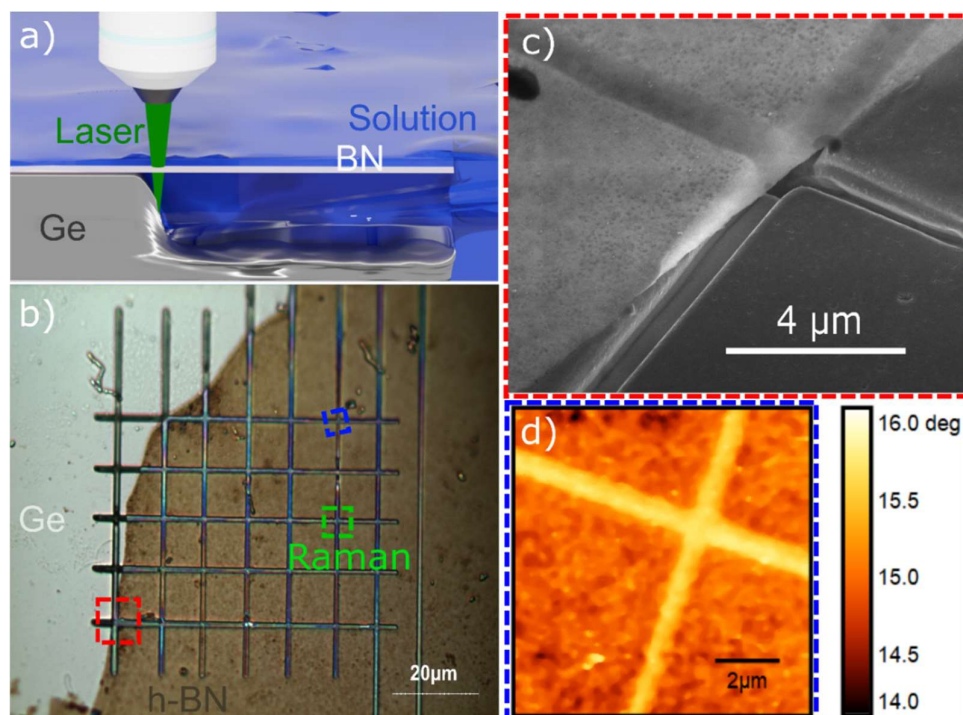
Na Rys. 109 b) przedstawiono zdjęcie SEM z pomiarem głębokości 6 pierwszych stopni. Dane liczbowe wskazują na coraz mniejszą głębokość trawionych stopni.



Rys. 109. a) Trójwymiarowa struktura schodkowa sfotografowana z użyciem SEM. Zdjęcie wykonano pod kątem 45°. b) Zbliżenie na krawędź struktury. Przy pomocy oprogramowania mikroskopu oszacowano głębokość poszczególnych schodków. Zdjęcie wykonano pod kątem 30° względem powierzchni próbki.

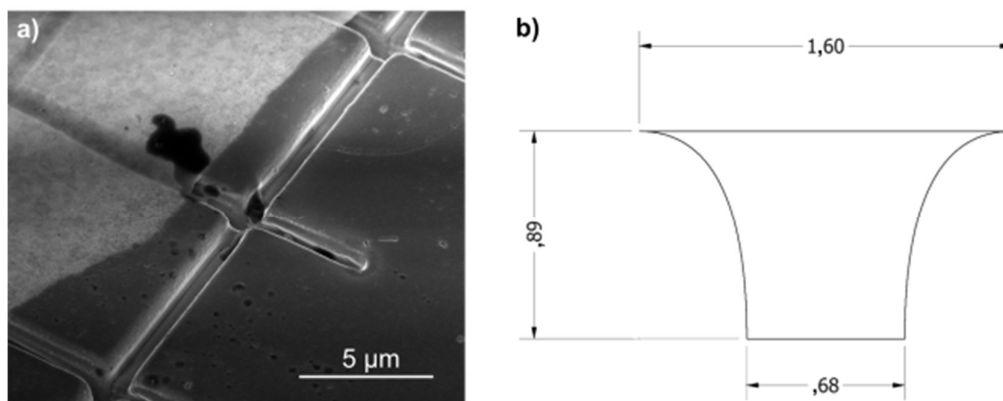
Jak już wcześniej wspomniano gdy na powierzchni germanu zostanie warstwa przepuszczająca światło laserowe używane do trawienia germanu, możliwe jest wytrawienie struktury pod owym kryształem. Dzięki temu można wytworzyć ciekłą membranę swobodnie zwisającą nad wytrawionym otworem. Ze względu na konieczny dla procesów fotokorozji dostęp do wody wytworzenie membran należy rozpoczynać od naświetlania krawędzi warstwy pokrywającej german. W przeciwnym razie warstwa materiału (np. grafenu czy też BN) blokuje dostęp wody do powierzchni germanu, co uniemożliwia zajście opisanej wcześniej reakcji fotokorozji. Schemat wytwarzania membran przedstawiono na Rys. 110 a). Rys. 110 b) przedstawia zdjęcie siatki membran wykonanych z epitaksjalnego BN, o grubości 30 nm. Trawienie materiału przeprowadzono z użyciem układu ramanowskiego Renishaw. Krok stolika wynosił 100 nm, a czas naświetlania jednego punktu 1s. Do trawienia użyto obiektywu immersyjnego o przybliżeniu x40. Kolorowe kwadraty na zdjęciu wskazują miejsca wykonania mapowania ramanowskiego, obrazowania SEM i AFM.

Na Rys. 110 c) można zauważyć, że trawienie z krokiem 100 nm daje niemal ciągłe, dobrze zdefiniowane rowki o ostrych krawędziach. Zdjęcie wskazuje, że membrana pozostaje nienaruszona w trakcie trawienia. Rys. 110 d) przedstawia pomiar z wykorzystaniem mikroskopu AFM, w trybie bezkontaktowym. Na rysunku wyraźnie widać jasne obszary, które wyznaczają obszar membrany. Uśredniając kilka odcinków mapy, wyznaczono szerokość omawianej membrany na około 1,3 μm .



Rys. 110 a) Schemat procesu wytrawiania membrany z BN. b) zdjęcie siatki membran wykonanej z użyciem mikroskopu optycznego z kontrastem fazowym. Kwadratami oznaczono obszary, w których wykonywano opisane dalej pomiary. c) zdjęcie SEM przedstawiające wytrawione krawędzie oraz BN wolno wiszący i spoczywający na germanie. d) obrazowanie kontrastem fazowego AFM, użyte do wyodrębnienia wymiarów przestrzennych membrany²⁵³.

W celu wyznaczenia wymiarów przekroju poprzecznego rowka wykorzystano zdjęcie SEM przedstawione na Rys. 111 a). Zdjęcie zostało zaimportowane do programu Autodesk Inventor, gdzie obrysowano profil rowka liniami o znanych wymiarach. Następnie dokonano przeliczenia tych wymiarów, uwzględniając skalę na zdjęciu oraz kąt, pod jakim zostało wykonane. Szczegółowe wymiary rowka wyznaczone na podstawie zdjęcia SEM przedstawiono na Rys. 111 b). Warto zauważyć, że krawędź rowka jest mocno zaokrąglona. Ponadto, ze zdjęcia na Rys. 110 c) można wywnioskować, że membrana jest płaska w obszarze wytrawionego rowka.



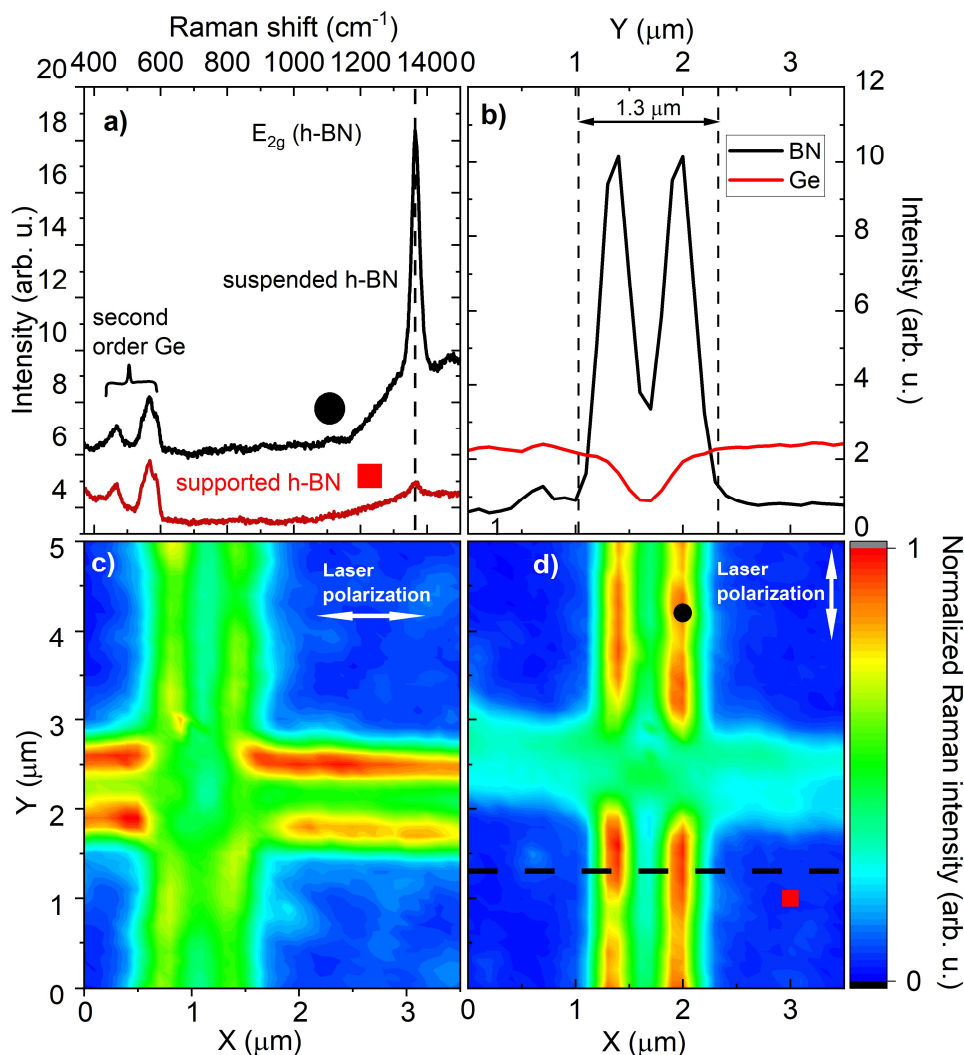
Rys. 111. a) zdjęcie SEM wytrawionego rowka na podstawie, którego wyznaczono wymiary widoczne na panelu b). Schemat profilu rowka zwymiarowany na bazie zdjęcia SEM z panelu a)

4.5.2 Własności optyczne membran

W celu scharakteryzowania właściwości membran epitakslanej BN wykonano mapę ramanowską w obszarze struktury oznaczonym zielonym kwadratem na Rys. 110 b). Typowe widmo mierzone na membranie (czarna krzywa) oraz na warstwie spoczywającej na podłożu (czerwona krzywa) jest widoczne na Rys. 112 a). Widma pokazują znaczące wzmocnienie sygnału ramanowskiego warstwy wolnostojące epitaksjalnego BN w porównaniu do warstwy spoczywającej na podłożu Ge. W widmach widoczny jest też sygnał od germanu (widmo fononowe drugiego rzędu) ²⁵⁴. Sygnał ten nie podlega widocznemu wzmocnieniu. Rys. 112 b) przedstawia intensywność pasma ramanowskiego warstwy BN oraz sygnału ramanowskiego germanu, jako funkcji położenia na membranie. Mapę wykonano z krokiem 100 nm. Skanowanie wykonano prostopadłe do brzegu rowka Ge. Na wykresie naniesiono też średnią szerokość rowka, zmierzoną z użyciem AFM. Wzmocnienie sygnału ramanowskiego BN występuje w pobliżu krawędzi membrany, podczas gdy intensywność sygnału ramanowskiego od germanu maleje. Z rysunku widać, że wzmocnienie sygnału ramanowskiego od BN jest około 10-krotne.

Spadek intensywności germanu widoczny na Rys. 112 b) wynika z ustawienia punktu skupienia wiązki lasera na powierzchni membrany. Wraz z większą głębokością rowka wiązka traci skupienie na jego dnie, czyli na powierzchni germanu, co powoduje zmniejszenie intensywności pasma ramanowskiego germanu.

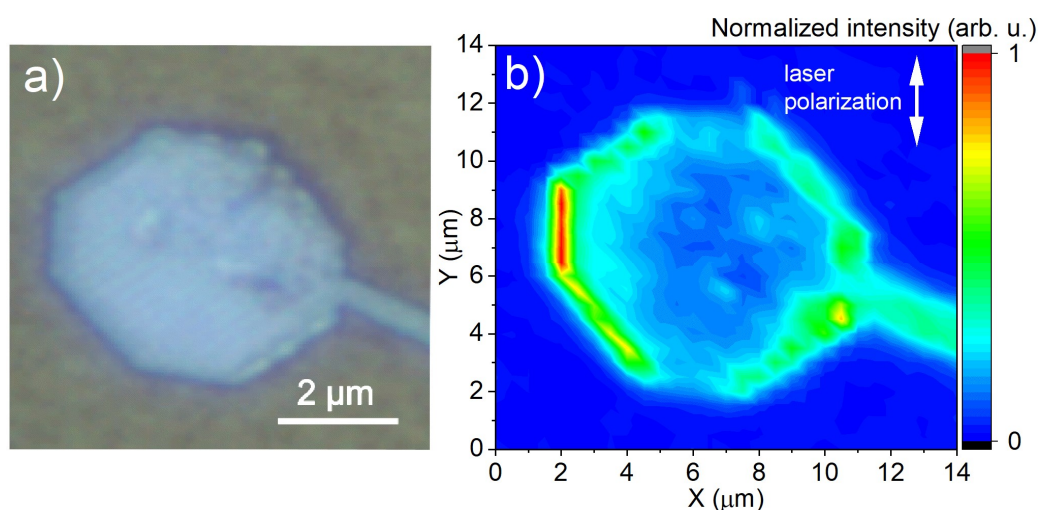
Na Rys. 112 c) i d) pokazano mapy ramanowskie skrzyżowania rowków membrany, wykonane dla lasera o polaryzacji równoległej do osi X oraz prostopadłej do osi X. Polaryzacja odnosi się tutaj do kierunku pola E fali elektromagnetycznej. Mapy wyraźnie wskazują, że wzmocnienie sygnału silnie zależy od polaryzacji lasera względem krawędzi membrany. Na Rys. 112 d) umieszczono czarną linię przerywaną, wyznaczającą obszar skanu z Rys. 112 b) a także czarne kółko oraz czerwony kwadrat wyznaczające punktów, dla których zmierzono widma przedstawione na Rys. 112 a).



Rys. 112. a) Typowe widma ramanowskie dla dwóch obszarów na próbce. Czarna krzywa przedstawia widmo mierzone w pobliżu krawędzi membrany (znaczone czarnym kółkiem na d)), czerwona widmo w punkcie oddalonym od membrany (oznaczone czerwonym kwadratem na d)). Na obydwu widmach widoczny jest sygnał drugiego rzędu od germanu i pasmo E_{2g} od BN. b) Intensywność pasm ramanowskich h-BN i germanu w funkcji położenia, mierzona w poprzek membrany. Punkty, w których dokonano pomiaru oznaczono linią przerywaną na panelu d). c) Mapa intensywności Ramana pasma E_{2g} z polaryzacją lasera ustawioną równoległą do osi X. d) Mapa ramanowska otrzymana dla pasma E_{2g} BN, mierzona przy polaryzacji lasera równoległej do osi Y^{253} .

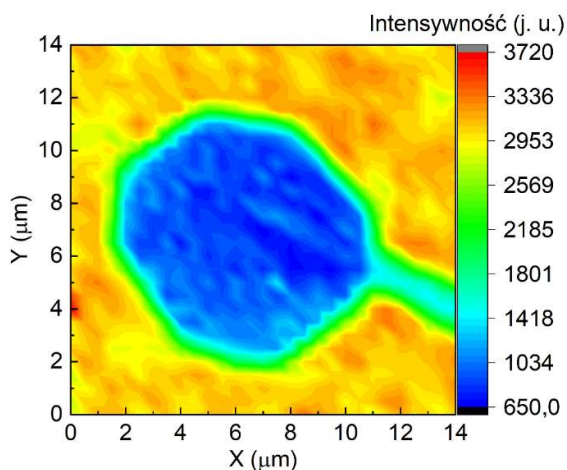
W celu lepszego zbadania efektu wzmocnienia na bardziej skomplikowanej strukturze, wykonano membranę w kształcie oktagonu. W tym celu, tak jak w poprzednim przypadku, wystawiono rowek począwszy od obszaru nie przykrytego przez BN. Taki rowek miał na celu doprowadzenie wody i umożliwienie odprowadzania produktów reakcji z obszaru trawienia. Następnie, przy użyciu metody skanu okręgu, dostępnego w oprogramowaniu spektrometru, wystawiono okrąg. Istotnym było aby trawienie rozpoczyna się w punkcie zakończenia wcześniej wystawionego rowka. Trawienie wykonano z krokiem 100 nm.

Zdjęcie z mikroskopu optycznego struktury przedstawione jest na Rys. 113 a). Rys. 113 b) przedstawia mapę ramanowską uzyskanej struktury. Skan wykonano z krokiem 100 nm. Podobnie jak dla struktury w kształcie kratki widoczne są wzmocnienia sygnału na krawędziach, o kierunku zgodnym z kierunkiem polaryzacji lasera.



Rys. 113. Efekty wzmocnienia widma ramanowskiego można obserwować też dla innych struktur. a) zdjęcie optyczne oktagonoidalnej membrany BN. b) Mapa ramanowska membrany widocznej na panelu a), wykonana z polaryzacją światła laserowego równoległą do kierunku Y²⁵³.

Rys. 114 przedstawia mapę intensywności pasma ramanowskiego drugiego rzędu od germanu. Podobnie jak dla struktury kratkowej, sygnał jest największy dla niewytrawionego obszaru. Wraz z głębokością trawionego otworu, intensywność sygnału spada.



Rys. 114. Mapa intensywności pasma ramanowskiego drugiego rzędu od germanu dla struktury oktagonalnej.

Biorąc pod uwagę profil rowka widoczny na Rys. 111 a), można dojść do wniosku, że mechanizmem stojącym za powstawaniem wzmocnień ramanowskich jest tworzenie się rezonatora optycznego na krawędzi membrany. W pobliżu brzegu rowka dochodzi do zmiany odległości między germanem a warstwą BN w relatywnie dużym zakresie. Można więc oczekiwać, że istnieją położenia, w których dochodzi do wzmocnienia sygnału ramanowskiego. W celu

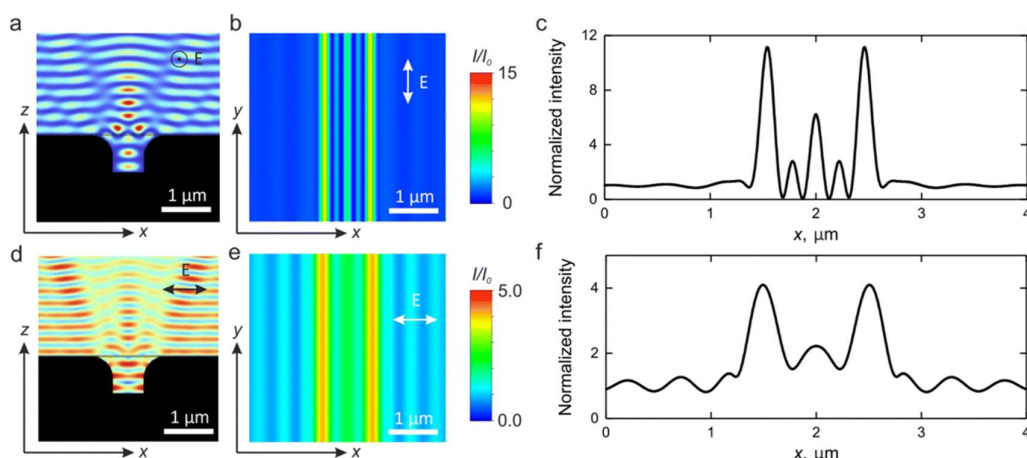
potwierdzenia tej hipotezy wykonano symulacje teoretyczne oddziaływania światła laserowego z badaną strukturą. Obliczenia zostały przeprowadzone przez Kirilla Voronina oraz Alexey Nikitin (Donostia International Physics Center, San Sebastian) z użyciem oprogramowania COMSOL.

W obliczeniach założono nieskończenie długi rowek w kierunku Y, o głębokości 893 nm, w kierunku osi z, oraz szerokości 677 nm, w kierunku osi X. Rowek jest przykryty warstwą BN o grubości 30 nm, a promień krzywizny na krawędziach rowka wynosi 461 nm. Dane te wynikają z analizy przedstawionej na Rys. 111. Funkcje przenikalności dielektrycznych dla BN oraz germanu dobrano zgodnie z literaturą^{255,256}. W symulacji rozpatrywano wiązkę monochromatycznego światła o długości fali odpowiadającej emisji z modu ramanowskiego E_{2g} od hBN, pobudzanego światłem o długości fali 532 nm.

Rys. 115 a, d) przedstawiają przekrój poprzeczny struktury oraz intensywność pola elektrycznego rozchodzącego się wokół struktury. Światło jest spolaryzowane odpowiednio równolegle a) i prostopadle d) do krawędzi membrany. Z rysunków wynika, że dla światła spolaryzowanego równolegle do krawędzi membrany, w obszarze zakrzywionym dochodzi do wzmocnienia sygnału. Na panelach b) i e) przedstawiono symulacje intensywności pola w płaszczyźnie struktury dla światła spolaryzowanego odpowiednio równolegle i prostopadle. Rys. 115 c) i f) przedstawiają przekroje map z paneli odpowiednio b) i e).

Zarówno mapy przedstawiane na Rys. 115 b), e), jak i przekroje c), f) odpowiadają wynikom widocznym na Rys. 112 c) i d). W obliczeniach również widoczny jest wpływ polaryzacji światła względem krawędzi struktury na intensywność wzmocnień. W symulacjach można dodatkowo zauważyć, że dla polaryzacji równoległej do krawędzi rowka na środku membrany pojawiają się dodatkowe piki. Efekt ten nie jest widoczny w pomiarach, co można wyjaśnić fizycznym rozmiarem plamki lasera, wynoszącym około 500 nm, co powoduje uśrednienie natężenia światła z pewnego obszaru badanej struktury.

Pod względem jakościowym, symulacja w poprawny sposób przewiduje znacznie większe wzmocnienie sygnału dla pobudzenia falą o polaryzacji równoległej, niż dla polaryzacji prostopadłej. Ilościowo zaobserwowano około dziesięciokrotne wzmocnienie intensywności sygnału ramanowskiego w pobliżu krawędzi membrany BN w stosunku do obszaru niewzmocnionego. Symulacje przewidywały, że maksymalne wzmocnienie dla pobudzenia równoległego mogą wynieść 224, natomiast przy pobudzaniu prostopadłym czynnik ten spada do 22. Wartości te należy traktować jako górny limit wzmocnień.



Rys. 115. Widmo katodoluminescencji, dwóch próbek epitaksjalnego BN wyhodowanych w dwóch różnych temperaturach wzrostu²⁵³.

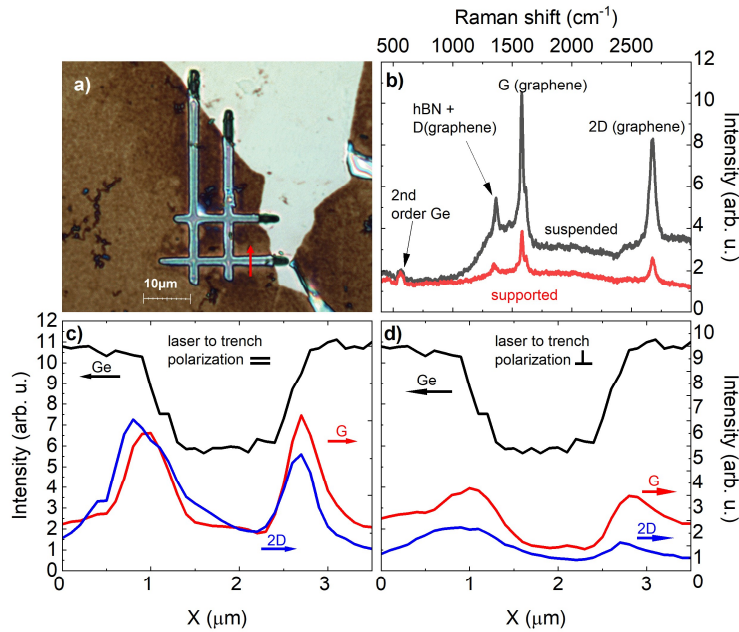
4.5.3 Zastosowanie struktur z epitaksjalnego BN jako wzmacniacza sygnałów optycznych innych materiałów

W kolejnym etapie badań postanowiono sprawdzić, czy badana struktura może być wykorzystana jako platforma do wzmacniania sygnałów ramanowskich od innych materiałów. W tym celu wytworzono heterostrukturę grafen/BN na germanie. Zarówno dwuwarstwę grafenu (GR), jak i warstwę BN o grubości 30 nm przeniesiono przy użyciu transferu na mokro.

Do badań użyto grafenu hodowanego metodą CVD na miedzi. Aby przenieść warstwę, na wyciętym kawałku GR na miedzi umieszczono ramkę z PDMS. Następnie warstwę wraz z miedzianym podłożem i ramką umieszczono w roztworze nadsiarczku amonu w celu wytrawienia miedzi. Dzięki przyklejonej ramce, po wytrawieniu miedzi nadal można w wygodny sposób manipulować warstwą grafenu unoszącą się na powierzchni rozpuszczalnika. W kolejnym kroku rozpuszczalnik wymieniano na wodę dejonizowaną poprzez ostrożne płukanie naczynia dużą ilością wody. Na koniec grafen wyławiano do mniejszego naczynia, na dnie którego umieszczono próbkę germanu z odłożoną warstwą BN, na której miała zostać umieszczona warstwa grafenu. Woda była ostrożnie odpompowywana przy użyciu strzykawki, a ramka wraz z grafenem naprowadzana na nowe podłoże. Po przyłączeniu się warstwy do nowego podłoża ramka była usuwana, a próbka suszona zgodnie z wcześniej opisanymi procedurami

Po osuszeniu próbki wytrawiono strukturę widoczną na Rys. 116 a), a następnie znów osuszono. Na zdjęciu umieszczono czerwoną strzałkę wskazującą kierunek przemieszczania się próbki (plamki lasera po powierzchni próbki) podczas pomiarów ramanowskich, które przedstawiono na Rys. 116 c, d).

Na Rys. 116 b) przedstawiono widma ramanowskie mierzone na membranie z epitaksjalnego BN pokrytej dwuwarstwą grafenową. Na widmach wyróżniają się sygnały ramanowskie wzbudzeń fononowych drugiego rzędu od germanu oraz pasma G i $2D$ od grafenu. Widoczne jest również pasmo wynikające z nałożenia pasm E_{2g} od epitaksjalnego BN oraz pasma D od grafenu. Z porównania widm widać, że efekt wzmocnienia zachodzi również w tym przypadku. Ponadto, Rys. 116 c, d) pokazują, że wzmocnienie zachodzi na krawędziach rowków i jest silniejsze dla pobudzenia światłem spolaryzowanym równolegle do krawędzi rowków, na których spoczywa membrana.



Rys. 116. a) zdjęcie przedstawiające membranę epitaksjalnego BN pokrytą dwuwarstwą grafenową. Czerwona strzałka wyznacza kierunek pomiarów widocznych na panelach c) i d). b) widma ramanowskie przedstawiające intensywności pasm ramanowskich germanu, BN oraz grafenu. Ze względu na bardzo zbliżone energie, pasmo epitaksjalnego BN oraz D są praktycznie nierozróżnialne. c) przekrój intensywności pasm G oraz $2D$ od grafenu oraz pasma drugiego rzędu od germanu, dla polaryzacji lasera równoległej do krawędzi membrany. d) przekrój intensywności pasm G , $2D$ oraz pasma germanowego, mierzony dla polaryzacji lasera prostopadłej do krawędzi membrany²⁵³.

Uzyskane wzmocnienia są na poziomie 6x dla pasma G oraz 5x dla pasma $2D$, gdy światło jest spolaryzowane równoległe do rowka. Wartości te spadają do 3x dla pasma G i 2x dla pasma $2D$ dla polaryzacji prostopadłej. Punktem odniesienia jest tu intensywność pasma germanowego, która pozostaje niezmienna dla obydwu pomiarów. Porównując te dane z Rys. 112 b) oraz wyznaczonym na jego podstawie wzmocnieniem 10x, widać, że obecność grafenu zmniejszyła wzmocnienie o około połowę.

Główną zaletą przedstawionych struktur jest prostota ich wykonania. Do wytworzenia membran o złożonych kształtach wystarczy układ ramanowski lub inny system wyposażony w precyzyjny, zautomatyzowany stół i laser, co czyni ten proces dostępny dla wielu jednostek badawczych. Mimo swojej prostoty, struktury te mają ogromny potencjał aplikacyjny. Proces trawienia germanu w wodzie, wspomagany laserem, pozwala na tworzenie precyzyjnych otworów i trójwymiarowych struktur o dobrze zdefiniowanych krawędziach. Dzięki tej technice możliwe jest wytwarzanie cienkich, swobodnie zwisających membran z różnych materiałów, takich jak epitaksjalne BN.

Tworzenie takich struktur umożliwia uzyskanie membran o różnorodnych kształtach i właściwościach, co otwiera nowe możliwości w badaniach optycznych. Wytworzone membrany wykazują unikalne właściwości optyczne, w tym wzmocnienie sygnałów ramanowskich. Analiza ramanowska wykazała, że na krawędziach membran dochodzi do rezonansowego wzmocnienia sygnału, co jest efektem tworzenia się optycznego rezonatora. Wzmocnienie to jest silnie zależne od polaryzacji wiązki lasera, co zostało potwierdzone zarówno eksperymentalnie, jak i teoretycznie za pomocą symulacji komputerowych.

Dzięki płaskiej strukturze i braku wykorzystania metali do wzmocnień, membrany te stanowią alternatywę dla tradycyjnych technik wzmacniania sygnałów takich jak SERS (Surface-Enhanced Raman Spectroscopy) czy TERS (Tip-Enhanced Raman Spectroscopy). Ich zastosowanie może obejmować wzmacnianie sygnałów ramanowskich od innych materiałów, co zostało zademonstrowane na przykładzie heterostruktur grafen/BN. Możliwe jest również zastosowanie tych membran w technologiach MEMS (Micro-Electro-Mechanical Systems), gdzie mogą pełnić funkcje sensorów, detektorów czy wzmacniaczy sygnałów optycznych.

Przyszłe badania mogą skupić się na dalszym wykorzystaniu tych struktur do różnych aplikacji technologicznych. Możliwość precyzyjnego kontrolowania procesu trawienia i wytwarzania membran otwiera drzwi do nowych rozwiązań w dziedzinach takich jak optoelektronika, fotonika, czy biotechnologia. Membrany te mogą znaleźć zastosowanie w budowie czujników biologicznych, gdzie ich zdolność do wzmacniania sygnałów ramanowskich może znacząco poprawić czułość i dokładność detekcji. W ten sposób, prosta technika wytwarzania tych struktur może przyczynić się do rozwoju nowoczesnych technologii o szerokim spektrum zastosowań.

Wkład autorski

Trawienie próbek metodą fotokorozji przeprowadził autor pracy. Przygotowanie próbek GR/BN/Ge odbyło się we współpracy autora pracy z dr. Jakubem Kierdaszukiem. Badania ramanowskie zostały w całości wykonane przez autora pracy. Przedstawione próbki epitaksjalnego BN zostały wyhodowane przez dr Aleksandrę Dąbrowską. Zdjęcia SEM zostały wykonane przez autora pracy we współpracy z dr. Mateuszem Tokarczykiem, natomiast badania AFM przeprowadzono wspólnie z mgr. Rafałem Bożkiem. Za przedstawione symulacje odpowiada dr Kirill Voronin oraz prof. Alexey Nikitin z Donostia International Physics Centre.

5 Podsumowanie

Badania przeprowadzone w niniejszej pracy dostarczają istotnych wniosków dotyczących zarówno właściwości, jak i potencjalnych zastosowań epitaksjalnego azotku boru. Uzyskane wyniki jednoznacznie potwierdzają, że epitaksjalny BN stanowi obiecującą platformę dla detektorów i emiterów światła głębokiego ultrafioletu. Kluczowe zagadnienia poruszane w pracy obejmują aspekty strukturyzacji, kontaktów metalicznych i węglowych, właściwości warstw BCN, wyzwania związane z detektorami UV oraz unikatowe możliwości wykorzystania membran epitaksjalnego BN, które otwierają nowe perspektywy dla rozwoju technologii DUV.

Jednym z pierwszych wyzwań, jakie napotkano podczas prób strukturyzacji materiału, była jego podatność na delaminację, szczególnie w kontakcie z wodą. Jest to kluczowy problem w kontekście „mokrych” metod litograficznych. Aby rozwiązać ten problem, opracowano procedurę intencjonalnej delaminacji. Metoda ta polega na powolnym zanurzeniu próbki w roztworze wody i IPA. Na skutek działania sił kapilarnych woda penetruje interfejs BN/szafir i odrywa warstwę od podłoża. Dzięki siłom napięcia powierzchniowego warstwa unosi się swobodnie na powierzchni roztworu. Gdy prawie cała próbka jest oddzielona od podłoża, próbką wyciąga się z wody. W ten sposób BN zostaje ponownie przytwierdzony do macierzystego podłoża. Po wysuszeniu wody pozostałej w interfejsie, tak przygotowana próbka nie ulega ponownej delaminacji przy ekspozycji na ciecz. Jest to bardzo ważne z punktu widzenia badań, ale również zastosowań epitaksjalnego azotku boru.

Jednym z ważniejszych osiągnięć, w kontekście procesu intencjonalnej delaminacji, było przygotowanie struktury fotorezystora na próbce BN, której grubość wynosiła 800 nm. Struktura ta posłużyła do pomiarów fotoprądu, w których udało się zaobserwować przejścia optyczne w zakresie głębokiego UV, odpowiadające przerwie ekscytonowej hBN. Wytworzenie tej struktury konwencjonalnymi metodami litograficznymi pozostaje istotnym dokonaniem, biorąc pod uwagę, że w literaturze można znaleźć twierdzenia, że mokra strukturyzacja warstw grubszych niż 300 nm jest niemożliwa.

Metoda intencjonalnej delaminacji okazała się również niezwykle praktyczna w kontekście wieloetapowych procesów, które wymagają wielokrotnego nakładania i usuwania żywicy światłoczułej. Pozwoliło to na wytworzenie struktury tekstowej z warstwy BN, która bez ówczesnego procesu odkleja się z łatwością w kontakcie z wodą. Wynik ten jest szczególnie istotny w kontekście tematyki pracy, zważywszy na złożoność struktur współczesnych detektorów i emiterów DUV.

Ponadto, zaobserwowano, że próbki przechowywane w środowisku pozbawionym dostępu do pary wodnej mogą być przetwarzane bez wcześniejszej delaminacji, co pozwala na bardziej efektywne badania nad próbkami ze strukturami CTLM. Kluczowe w takich przypadkach jest jednak szybkie przeprowadzenie procesów litograficznych po ekspozycji na wilgotne powietrze, aby uniknąć niepożądanej delaminacji.

Przeprowadzone próby domieszkowania epitaksjalnego azotku boru z wykorzystaniem magnezu oraz krzemu nie przyniosły spodziewanych rezultatów. Mimo wprowadzenia prekursorów tych pierwiastków, zwiększone przewodnictwo elektryczne pojawiło się niezależnie od domieszkowania, co sugeruje, że zjawisko to nie było wynikiem samego procesu domieszkowania. Zjawisko to miało miejsce wyłącznie podczas wygrzewania próbek w reaktorze MOVPE w atmosferze azotowej. Ponadto, pojawienie się przewodnictwa elektrycznego było skorelowane z pojawieniem się satelitarnych pasm ramanowskich, które stanowią swoisty, optyczny odcisk palca dla aktywacji przewodnictwa elektrycznego w epitaksjalnym BN.

Dalsze badania z wykorzystaniem analizy EDX wykazały obecność krzemu w próbkach poddanych wygrzewaniu. Dodatkowo, wyniki pomiarów XPS potwierdziły obecność wiązań krzemowych, co sugeruje, że krzem może odgrywać kluczową rolę w tworzeniu nowych stanów elektronowych w strukturze epitaksjalnego BN. Na podstawie tych wyników zaproponowano model, który wyjaśnia mechanizm aktywacji przewodnictwa w tych próbkach.

Zgodnie z zaproponowanym modelem, aktywacja przewodnictwa zachodzi w próbkach zdefektowanych, które posiadają pewną koncentrację kompleksów luka borowych z wodorem ($VB-H_n$, gdzie $n = 1, 2, 3$). Defekty te znajdują się w sąsiedztwie węgla. Wygrzewanie próbek prowadzi do uwolnienia wodoru z tych kompleksów oraz jednocześnie powoduje degradację termiczną elementów reaktora wykonanych z SiC. W wyniku tego procesu atomy krzemu mogą zająć niezapełnione luki, tworząc defekty typu $Si_B C_N$, który, zgodnie z obliczeniami teoretycznymi przeprowadzonymi metodą DFT, staje się płytkim stanem akceptorowym, co prowadzi do wzrostu przewodnictwa elektrycznego w materiale.

Należy zwrócić uwagę na kluczową rolę wodoru, który odgrywa istotną funkcję zarówno na etapie wzrostu, gdzie może on modyfikować proces wbudowywania domieszek, jak i w tworzeniu energetycznie korzystnych kompleksów defektowych. Dodatkowo, jak wykazano w badaniach, wodór może pełnić rolę pasywującą w aktywowanym już materiale, co prowadzi do powrotu do stanu izolującego warstw BN. Sterowanie stężeniem wodoru podczas wzrostu pozostaje bardzo istotnym elementem, który może znacząco wpłynąć na właściwości elektryczne uzyskanych warstw. Ma to ogromne znaczenie praktyczne.

Znaczenie zdefektowania warstw epitaksjalnych BN na aktywację przewodnictwa zostało potwierdzone przez zaobserwowaną pozytywną korelację między temperaturą wzrostu a konduktancją próbek. Na podstawie tych wyników ustalono, że niższa temperatura wzrostu sprzyja powstawaniu większej liczby defektów węglowych, które podczas wygrzewania przekształcają się w defekty $Si_B C_N$, co prowadzi do aktywacji przewodnictwa elektrycznego.

Analizy rezystywności jako funkcji temperatury oraz pomiary napięcia termoelektrycznego wykazały, że defekt $\text{Si}_\text{B}\text{C}_\text{N}$ charakteryzuje się energią aktywacji w zakresie 122–138 meV. Uzyskane wartości energii aktywacji są zbliżone do energii aktywacji domieszek magnezowych, co czyni domieszkę $\text{Si}_\text{B}\text{C}_\text{N}$ konkurencją dla domieszkowania magnezem.

Wartości przewodnictwa uzyskane w pomiarach mieszczą się w zakresie $10^3 \Omega\cdot\text{cm} - 10^5 \Omega\cdot\text{cm}$ w temperaturze pokojowej. Uzyskane wartości są czterokrotnie mniejsze od najlepszych wyników opisanych w literaturze dotyczącej domieszkowania epitaksjalnego BN magnezem.

W ramach pracy badano również szereg struktur metalicznych oraz węglowych, które miały na celu poszerzyć wiedzę na temat wytwarzania omowych, niskooporowych kontaktów do BN. W kontekście detektorów i emiterów DUV jest to bardzo istotne zagadnienie, ponieważ przekłada się bezpośrednio na wydajność urządzeń konstruowanych z wykorzystaniem epitaksjalnego BN. W badaniach zastosowano struktury CTLM, które są standardową metodą do pomiarów własności kontaktowych w inżynierii. Wykorzystanie tego typu struktur, w przypadku materiałów wysokooporowych nie jest jednak często dyskutowane w literaturze przedmiotu.

W badaniach nad kontaktami metalicznymi udało się uzyskać interesujące rezultaty, szczególnie w kontekście kontaktów wykonanych z In/Al. Struktury te wykazały liniową charakterystykę prądowo-napięciową, co jest pożądanym wynikiem w kontekście wytwarzania stabilnych i przewodzących kontaktów. Pomimo relatywnie wysokiego oporu warstwy kontaktowej, wynik ten stanowi istotny krok w kierunku opracowania niskooporowych, omowych kontaktów metalicznych do BN.

Kolejnym interesującym efektem było obserwowane samoczynne powstawanie bąbli pod strukturami wykonanymi z cienkich warstw platyny. Zjawisko to powiązано z generacją wodoru w warstwach epitaksjalnego BN. Generacja wodoru w strukturze BN otwiera nowe możliwości badawcze nad wykorzystaniem warstw BN/metal jako potencjalnych katalizatorów wodoru, co jest obiecującym kierunkiem w badaniach nad materiałami o właściwościach katalitycznych.

Niestety, w trakcie badań kontaktów metalicznych napotkano także pewne trudności. Obserwowano silne nieregularności krzywych I-V, najprawdopodobniej spowodowane reakcjami elektrochemicznymi zachodzącymi w strukturach. Te nieregularności oraz generowanie bąbli pod strukturami metalicznymi, wskazują na obecność niepożądanych reakcji chemicznych w czasie pomiarów. Procesy te mogą wynikać z interakcji między metalami a materiałem BN, co prowadzi do tworzenia gazów, głównie wodoru.

Wyzwanie stanowi eliminacja tych reakcji elektrochemicznych, które prowadzą do tworzenia się pęcherzy wypełnionych gazem. Zrozumienie mechanizmu generacji gazów w strukturze i opracowanie metod eliminacji tych efektów wymaga dalszych, pogłębionych badań. Wyeliminowanie tego problemu mogłoby znacząco poprawić

jakość i stabilność kontaktów metalicznych, otwierając drogę do wykorzystania BN w optoelektronice w zakresie DUV.

Badania pozwoliły również na zdobycie cennego doświadczenia w wytwarzaniu struktur CTLM na wysokooporowych materiałach 2D. Kluczowe okazało się optymalne dobranie parametrów geometrycznych struktury – duża średnica wewnętrznego pola kontaktowego i niewielka odległość między polami. Taka konfiguracja zapewnia uzyskanie wysokiej jakości struktury w procesie lift-off, minimalizując ryzyko jej uszkodzenia. Co więcej, pozwala na redukcję mierzonego oporu warstwy BN, co jest kluczowe dla dokładnego określenia oporności warstwy kontaktowej.

Pozytywnym efektem prac przedstawionych w rozprawie jest próba zastosowania kontaktów z warstw węglowych, wytwarzanych standardową metodą napyłania węgla (PECS) na epitaksjalne warstwy BN i ich wygrzewania. Ze względu na wysoki opór warstwy BN w porównaniu do warstwy kontaktowej, nie udało się wyznaczyć oporności kontaktów dla wszystkich próbek, jednak są one na poziomie dziesiątek $\Omega \cdot \text{cm}^2$. Choć wartość ta jest wysoka w porównaniu do literaturowych standardów (omówionych w Tabela 3), istnieje możliwość jej obniżenia poprzez szybkie wygrzewanie struktur w piecu RTA. Proces ten może pozwolić na lepsze połączenie węgla z warstwą BN, szczególnie w połączeniu z warstwami mieszanymi BCN otrzymywanymi w reaktorze MOVPE.

Wyzwaniem pozostaje ciągle opracowanie struktur wolnych od problemów z naprężeniami i generacją bąbli podczas wygrzewania.

Kolejnym obszarem badań było zastosowanie warstw mieszanych BCN hodowanych w reaktorze MOVPE. Na podstawie pomiarów odbicia światła w podczerwieni stwierdzono, że wytworzenie materiału o hybrydyzacji sp^2 wymaga wzrostu w odpowiednio wysokiej temperaturze. Z kolei struktury hodowane w niższych temperaturach wykazywały przesunięcie krawędzi absorpcji w kierunku niższych energii, co jest korzystne w kontekście wytwarzania kontaktów do BN. Pomiary te pozwalały na oszacowanie zawartości węgla w badanych strukturach BCN.

Wszystkie próbki charakteryzowały się stosunkowo wysokim oporem elektrycznym, jednak dla próbki wyhodowanej w temperaturze 1200°C , przy stosunku przepływu gazów $\text{TEB}:\text{NH}_3 > 80:1$, osiągnięto rekordowo niską oporność warstwy na poziomie $R_{sh} = 1000 \pm 22 \Omega/\square$. Potwierdza to duży potencjał aplikacyjny warstw BCN hodowanych w procesie MOVPE jako kontaktów elektrycznych do epitaksjalnego BN.

Dzięki opanowaniu procesów litograficznych udało się wytworzyć struktury detektorowe czułe w zakresie DUV. Przeprowadzone badania pozwoliły na zaobserwowanie przejść odpowiadających krawędzi absorpcji przerwy energetycznej oraz przejść fotojonizacyjnych związane z defektami obecnymi w warstwach epitaksjalnych. Dwa spośród trzech wykrytych defektów przypisano kompleksom węglowym, natomiast trzeci defekt najprawdopodobniej związany jest z aktywnością stanu akceptorowego Si_{BN} .

Badania właściwości elektrycznych po długotrwałej ekspozycji na promieniowanie UV ujawniły wykazały zmiany przewodnictwa elektrycznego naświetlanych warstw. Efekt ten może negatywnie wpływać na stabilność detektorów. Zjawisko to przypisano zmianie stanów ładunkowych defektów węglowych w strukturze materiału. Poczynione obserwacje wskazują na konieczność dalszego udoskonalenia technologii wzrostu BN.

Bardzo ważnym osiągnięciem rozprawy jest opracowana techniki wytwarzania membran z epitaksjalnego BN, co umożliwiło wytworzenie struktur wzmacniających sygnały ramanowskie. Odnotowano wzmocnienia o rząd wielkości. Takie wzmocnienia można uzyskiwać nie tylko dla samych membran BN, ale również dla warstw innych materiałów 2D, odłożonych na membrany BN. Uzyskane wzmocnienie jest silnie zależne od kierunku polaryzacji światła pobudzającego, względem elementów struktury. Zaobserwowany efekt wyjaśniono w oparciu o własności lokalnej wnęki tworzącej się pomiędzy warstwa BN a podłożem Ge. Uzyskane struktury są obiecującym narzędziem w badaniach optycznych. Mogą też stanowić element struktury nowoczesnych detektorów pracujących w zakresie DUV.

Podsumowując, wyniki przeprowadzonych badań potwierdzają ogromny potencjał epitaksjalnego azotku boru jako platformy dla detektorów i emiterów światła głębokiego ultrafioletu, jednocześnie wskazując obszary wymagające dalszych badań i optymalizacji.

6 Dorobek naukowy autora

6.1 Publikacje naukowe

Prace opublikowane

1. Rogoża J. et al. Polarisation-dependent Raman enhancement in hexagonal boron nitride membranes, *Nanoscale*, (2025). Advance article doi: 10.1039/d4nr03091e.
2. Ludwiczak, K., Dąbrowska, A. K., Kucharek, J., Rogoża, et al. *Large-Area Growth of High-Optical-Quality MoSe₂/hBN Heterostructures with Tunable Charge Carrier Concentration*. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 16, 49710 (2024).
3. Binder, J. Rogoża, J. et al. *Suspended graphene on germanium: selective local etching via laser induced photocorrosion of germanium*. *2D Materials*, 8, 35043 (2021).
4. Kurzydłowski, D. Chumak, T. Rogoża, J. Listkowski, A. *Hydrogen-Bonded Cyclic Dimers at Large Compression: The Case of 1H-pyrrolo[3,2-h]quinoline and 2-(2'-pyridyl)pyrrole*. *Molecules*, 26, 3802 (2021)
5. Kurzydłowski, D., Chumak, T., Rogoża, J. *Phase Stability of Chloroform and Dichloromethane at High Pressure*. *Crystals* 2020, Vol. 10, Page 920, 10(10), 920. (2020).
6. Rogoża, J. et al. *Charge Transfer in 1T-TaS₂/Graphene Hybrid Structures Studied by Spatially Resolved Raman Spectroscopy*. *ACTA Phys. Pol. A* 139, (2021).

Prace w recenzji/w przygotowaniu

1. Rogoża J. et al. Mitigation of Delamination of Epitaxial Large-Area Boron Nitride for Semiconductor Processing. *ArXiv*. (2025).
2. Rogoża J. et al. Conductive hexagonal boron nitride via post-growth incorporation of silicon – manuskrypt jest spisany i dyskutowany przez współautorów.

6.2 Projekty badawcze

- *Heksagonalny azotek boru dla optoelektroniki w zakresie głębokiego ultrafioletu: kontakty oraz przewodnictwo*, nr 2021/41/N/ST7/04326, PRELUDIUM-20, 26.01.2022 – 25.01.2025, Narodowe Centrum Nauki, kierownik projektu.
- *Epitaksjalny azotek boru - uniwersalna platforma dla nowatorskich struktur van der Waalsa*, nr 2019/33/B/ST5/02766, OPUS-17, 20.02.2020-19.02.2023, Narodowe Centrum Nauki, doktorat-stypendysta.
- *IHB@HP – Wewnętrzne wiązanie wodorowe pod wysokimi ciśnieniami*, nr 2016/23/B/ST4/03250, OPUS-12, 2017.07.10-2021.07.09, Narodowe Centrum Nauki, stypendysta.

6.3 Wystąpienia konferencyjne

6.3.1 Wystąpienia ustne

1. *Impact of post growth thermal annealing on electric resistivity and structural properties of epitaxial boron nitride*; 8th Polish Conference “Graphene and other 2D materials”; 24.09.2023–27.08.2023, Toruń, Polska
2. *Fabrication of hexagonal boron nitride membranes on germanium for Raman signal enhancement*; The 6th International Workshop on Ultraviolet Materials and Devices; 05.06.2023–08.06.2023, Metz, Francja
3. *Metallic contacts and processing of epitaxial boron nitride*; 7th Polish Conference “Graphene and other 2D materials”; 12.09.2022–14.09.2022, Łódź
4. *Towards high electrical conductivity of hexagonal boron nitride*; 6th Polish Conference “Graphene and other 2D materials”; 13.09.2021–15.09.2021, wystąpienie online
5. *Mikromembrany z materiałów 2D wytwarzane na germanie*; XLVII Zjazd Fizyków Polskich; 09.09.2021–25.09.2021, Bydgoszcz
6. *Selective local etching of germanium via photocorrosion and creation of graphene micro-membranes*; 49th International School & Conference on the Physics of Semiconductors "Jaszowiec 2021"; 06.09.2021–11.09.2021, wystąpienie online

6.3.2 Plakaty

1. *Impact of post growth annealing of epitaxial boron nitride: conductivity and optical properties*; Boron Nitride Workshop 2024; 29.05.2024–02.06.2024, Sydney, Australia
2. *Impact of post growth annealing of epitaxial boron nitride: conductivity and optical properties*; 52th International School & Conference on the Physics of Semiconductors "Jaszowiec 2024"; 15.06.2024–21.06.2024, Szczyrk, Polska
3. *Boron nitride – processing and membrane fabrication*; The 14th International Conference on Nitride Semiconductors; 12.11.2023–17.11.2023, Fukuoka, Japonia
4. *Epitaxial Boron Nitride Processing and Conductivity*; 52th International School & Conference on the Physics of Semiconductors "Jaszowiec 2023"; 17.06.2023–23.06.2023, Szczyrk, Polska
5. *Fabrication of hexagonal boron nitride membranes on germanium*; 50th International School & Conference on the Physics of Semiconductors "Jaszowiec 2022"; 04.06.2022–10.06.2022, Szczyrk, Polska
6. *Photoconductivity of hexagonal boron nitride grown by MOVPE*; 49th International School & Conference on the Physics of Semiconductors "Jaszowiec 2021"; 06.09.2021–11.09.2021, Szczyrk, Polska

6.4 Staże i wyjazdy

- Staż: TSMC Internship Program, organizowany przez Taiwan Semiconductor Manufacturing Company, FAB 15A, 21.07.2024–13.09.2024, Taichung City, Tajwan.
- Prestiżowy program szkoleniowy: Taiwan Semiconductor Summer Program, organizowany przez National Yang Ming Chiao Tung University, 06.08.2023–26.08.2023, Hsinchu City, Tajwan.
- Wyjazd na pomiary XPS, 12.07.2023-13.07.2023, Katedrze Fizyki Ciała Stałego, Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, Uniwersytet Łódzki

6.5 Działalność popularyzatorska

1. Udział w 9. edycji Dnia Odkrywców Kampusu Ochota (DOKO), podczas którego, wraz z mgr Katarzyną Ludwiczak, poprowadzono zajęcia pt. „Fascynujący świat materiałów 2D” dla młodzieży.
2. Redakcja merytoryczna *Kalendarza Noblowskiego 2023* wydanego przez Centrum Współpracy i Dialogu UW.
3. Opracowanie prezentacji do lekcji szkolnych na temat Nagrody Nobla 2022 w dziedzinie fizyki we współpracy z Centrum Współpracy i Dialogu UW.
4. Opracowanie prezentacji do lekcji szkolnych na temat Nagrody Nobla 2021 w dziedzinie fizyki we współpracy z Centrum Współpracy i Dialogu UW.
5. Opieka merytoryczna nad uczniami w konkursie *Ochota na naukę 2021* – wsparcie w budowie autonomicznej farmy do uprawy roślin.
6. Przygotowanie prezentacji *Mikroświat wyrzeźbiony światłem* w ramach Warszawskiego Festiwalu Nauki 2021

6.6 Pozostałe osiągnięcia

- Wyróżnienie za prowadzenie zajęć dydaktycznych: Pracownia fizyczna i elektroniczna w semestrze letnim roku akademickiego 2022/2023.
- Wyróżnienie plakatu: „Fabrication of hexagonal boron nitride membranes on germanium” na konferencji *50th International School & Conference on the Physics of Semiconductors "Jaszowiec 2022"*.
- Zgłoszenie patentowe: „Sposób trawienia podłoża germanowego, układ zawierający podłoże germanowe pokryte warstwą związku nieorganicznego i jego zastosowanie oraz element zawierający podłoże germanowe do zastosowania w optyce w zakresie światła podczerwonego”, oznaczone numerem P.433634.
- Ukończenie studiów podyplomowych: *Entrepreneurial and Intrapreneurial Project Management*, organizowanych przez Uniwersytet Sorboński, w latach 2023/2024, w ramach konsorcjum uniwersyteckiego 4EU+. Studia ukończono z oceną *Très Bien* (bardzo dobry).
- Zajęcie drugiego miejsca, wraz z drużyną, na międzynarodowych zawodach łazików marsjańskich Rover Challenge 2020, które odbywały się w prowincji Chennai w Indiach w terminie od 17 do 21 stycznia 2020 roku.

- Uzyskanie, wraz z drużyną, grantu na rzecz *Koła Łazika Marsjańskiego* w ramach programu „Najlepsi z Najlepszych 4.0”, finansowanego ze środków Ministerstwa Edukacji i Nauki, w okresie od 1 lipca 2019 roku do 28 lutego 2021 roku.

7 Bibliografia

1. Matsumoto, T., Tatsuno, I. & Hasegawa, T. Instantaneous water purification by deep ultraviolet light in water waveguide: Escherichia coli bacteria disinfection. *Water (Switzerland)* **11**, (2019).
2. Rehman, H. U. *et al.* A Review of Challenges, Solutions, and Improvements in the Performance of Deep Ultraviolet Semiconductor Laser Diodes (DUV LDs). *ACS Appl Electron Mater* (2024)
doi:10.1021/ACSAELM.4C01711/ASSET/IMAGES/LARGE/EL4C01711_0015.JPEG.
3. Amano, H. *et al.* The 2020 UV emitter roadmap. *J Phys D Appl Phys* **53**, (2020).
4. Hirayama, H., Fujikawa, S. & Kamata, N. Recent Progress in AlGaIn-Based Deep-UV LEDs. *Electronics and Communications in Japan* **98**, 1–8 (2015).
5. *ISO 21348 Definitions of Solar Irradiance Spectral Categories*. <http://SpaceWx.com> (2007).
6. Fang, W. *et al.* Deep Ultraviolet Photodetector: Materials and Devices. *Crystals* 2023, Vol. 13, Page 915 **13**, 915 (2023).
7. Li, J. *et al.* Multiple fields manipulation on nitride material structures in ultraviolet light-emitting diodes. *Light: Science & Applications* 2021 10:1 **10**, 1–20 (2021).
8. Kneissl, M., Seong, T. Y., Han, J. & Amano, H. The emergence and prospects of deep-ultraviolet light-emitting diode technologies. *Nature Photonics* 2019 13:4 **13**, 233–244 (2019).
9. Wu, T. *et al.* Recent developments in deep-ultraviolet sterilization of human respiratory RNA viruses. *Opto-Electronic Advances* **6**, 230154–1 (2023).
10. Letson, B. C. *et al.* Review—Reliability and Degradation Mechanisms of Deep UV AlGaIn LEDs. *ECS Journal of Solid State Science and Technology* **12**, 066002 (2023).
11. optoelektronika, Encyklopedia PWN: źródło wiarygodnej i rzetelnej wiedzy.
<https://encyklopedia.pwn.pl/haslo/;3951455>.
12. Persistent Lines of Neutral Mercury (Hg I).
<https://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/Tables/mercurytable3.htm>.
13. Lister, G. G., Lawler, J. E., Lapatovich, W. P. & Godyak, V. A. The physics of discharge lamps. *Rev Mod Phys* **76**, 541 (2004).
14. Doe, J., & Smith, J. (2008). Method and system for managing the configuration of a data processing system. Patent nr US7435982B2. Tech Innovations LLC.
15. Ultrahigh Brightness and Broadband Laser-Driven Light Source.
<https://www.energetiq.com/en-us/ultrahigh-brightness-and-broadband-laser-driven-light-source>.
16. Nair, G. B. & Dhoble, S. J. A perspective perception on the applications of light-emitting diodes. *Luminescence* **30**, 1167–1175 (2015).
17. Minamikawa, T. *et al.* Inactivation of SARS-CoV-2 by deep ultraviolet light emitting diode: A review. *Jpn J Appl Phys* **60**, 090501 (2021).

18. Minamikawa, T. *et al.* Quantitative evaluation of SARS-CoV-2 inactivation using a deep ultraviolet light-emitting diode. *Scientific Reports* 2021 11:1 **11**, 1–9 (2021).
19. Kang, W. *et al.* Deep-ultraviolet photonics for the disinfection of SARS-CoV-2 and its variants (Delta and Omicron) in the cryogenic environment. *Opto-Electronic Advances* **6**, 220201–1 (2023).
20. Liu, Q., Yan, X. P., Fu, X., Gong, M. & Wang, D. S. High power all-solid-state fourth harmonic generation of 266 nm at the pulse repetition rate of 100 kHz. *Laser Phys Lett* **6**, 203–206 (2009).
21. Chang, C.-L. *et al.* Multi-mJ, kHz, ps deep-ultraviolet source. *Opt Lett* **40**, 665 (2015).
22. Goldberg, L. *et al.* Narrow-band 1 W source at 257 nm using frequency quadrupled passively Q-switched Yb:YAG laser. *Opt Express* **24**, 17397 (2016).
23. Müller, M. *et al.* High-average-power femtosecond laser at 258 nm. *Opt Lett* **42**, 2826 (2017).
24. Müller, M. *et al.* High-average-power femtosecond laser at 258 nm. *Opt Lett* **42**, 2826 (2017).
25. Mori, Y. *et al.* Improvement of laser-induced damage tolerance in CsLiB6O10 for high-power UV laser source. *Conference on Lasers and Electro-Optics/Quantum Electronics and Laser Science Conference (2003)*, paper CTuF2 CTuF2 (2003).
26. Kojima, T. *et al.* 20-W ultraviolet-beam generation by fourth-harmonic generation of an all-solid-state laser. *Opt Lett* **25**, 58 (2000).
27. Zhang, Y. *et al.* Tunnel-injected sub 290 nm ultra-violet light emitting diodes with 2.8% external quantum efficiency. *Appl Phys Lett* **112**, (2018).
28. Takano, T. *et al.* Deep-ultraviolet light-emitting diodes with external quantum efficiency higher than 20% at 275 nm achieved by improving light-extraction efficiency. *Applied Physics Express* **10**, 031002 (2017).
29. Shatalov, M. *et al.* AlGaIn deep-ultraviolet light-emitting diodes with external quantum efficiency above 10%. *Applied Physics Express* **5**, 082101 (2012).
30. Xuan, H. *et al.* High-Power, Solid-State, Deep Ultraviolet Laser Generation. *Applied Sciences* 2018, Vol. 8, Page 233 **8**, 233 (2018).
31. Basting, D. & Marowsky, G. *Excimer Laser Technology*. vol. vol (Springer Science & Business Media, 2005).
32. Rogalski, A. & Bielecki, Z. *Detekcja Sygnałów Optycznych*. (Wydawnictwo Naukowe PWN).
33. Chen, Y., Huo, F. & Zheng, L. Solar-blind ultraviolet optical system design for missile warning. <https://doi.org/10.1117/12.2175626> **9521**, 217–222 (2015).
34. Fu, W. New development of missile approach UV warning system. *Aero Weaponry* **5**, 41–44 (2002).
35. Fu, W. Development of missile approach UV warning technology. *OME Information* 26–29 (2002).

36. Zhang, J. Composition and working features of UV warning equipment. *Aerospace electronic warfare* 34–36 (2002).
37. Weisbuch, C., Nakamura, S., Wu, Y. R. & Speck, J. S. Disorder effects in nitride semiconductors: Impact on fundamental and device properties. *Nanophotonics* **10**, 3–21 (2020).
38. Zhao, D. G., Jiang, D. S., Zhao, D. G. & Jiang, D. S. *GaN Based Ultraviolet Photodetectors. Photodiodes - World Activities in 2011* (IntechOpen, 2011). doi:10.5772/19172.
39. Smith, R. A. (Robert A. *Półprzewodniki*. (Cambridge University Press, Cambridge New York, 1961).
40. Hamamatsu Learning Center: Photomultiplier Tubes. <https://hamamatsu.magnet.fsu.edu/articles/photomultipliers.html>.
41. Mirzoyan, R. *et al.* Enhanced quantum efficiency bialkali photo multiplier tubes. *Nucl Instrum Methods Phys Res A* **572**, 449–453 (2007).
42. Vazquez-Mena, O., Gross, L., Xie, S., Villanueva, L. G. & Brugger, J. Resistless nanofabrication by stencil lithography: A review. *Microelectron Eng* **132**, 236–254 (2015).
43. Jia, L. *et al.* Fabrication Technologies for the On-Chip Integration of 2D Materials. *Small Methods* **6**, 2101435 (2022).
44. Mack, C. *Fundamental Principles of Optical Lithography - The Science of Microfabrication*. (John Wiley & Sons Inc, 2007).
45. Van Rossum, M. *Encyclopedia of Condensed Matter Physics. Encyclopedia of Condensed Matter Physics* (Elsevier, 2005). doi:10.1016/B0-12-369401-9/00503-9.
46. Chkhalo, N. I. *et al.* On the Prospects of Lithography in the Region of Wavelengths Shorter than 13.5 nm. *Journal of Surface Investigation* **17**, S226–S232 (2023).
47. Valkenburg, M. E. Van & Middleton, W. M. *Reference Data for Engineers: Radio, Electronics, Computers and Communications. Reference Data for Engineers* (2001).
48. Redman, L. V. Copper Electroplating: How It Works and Its Common Applications - Kemal. <https://www.kemalmfg.com/> vol. 29 1548–1555 <https://www.kemalmfg.com/surface-finishes/copper-electroplating/> (1925).
49. Iwański, J. *et al.* Delamination of large area layers of hexagonal boron nitride grown by MOVPE. *Acta Phys Pol A* **139**, 457–461 (2021).
50. Cassabois, G., Valvin, P. & Gil, B. Hexagonal boron nitride is an indirect bandgap semiconductor. *Nat Photonics* **10**, 262–266 (2016).
51. Caldwell, J. D. *et al.* Photonics with hexagonal boron nitride. *Nature Reviews Materials* 2019 4:8 **4**, 552–567 (2019).
52. Geim, A. K. & Grigorieva, I. V. Van der Waals heterostructures. *Nature* **499**, 419–425 (2013).
53. Solozhenko, V. L. Boron nitride phase diagram. State of the art. *International Journal of High Pressure Research* **13**, 199–214 (1995).

54. Roy, S. *et al.* Structure, Properties and Applications of Two-Dimensional Hexagonal Boron Nitride. *Advanced Materials* **33**, 2101589 (2021).
55. Rousseau, A. *et al.* Determination of the optical bandgap of the Bernal and rhombohedral boron nitride polymorphs. *Phys Rev Mater* **5**, 064602 (2021).
56. Alkoy, S., Toy, C., Gönül, T. & Tekin, A. Crystallization behavior and characterization of turbostratic boron nitride. *J Eur Ceram Soc* **17**, 1415–1422 (1997).
57. Wills, R. R. Wurtzitic boron nitride—a review. *International Journal of High Technology Ceramics* **1**, 139–153 (1985).
58. Vel, L., Demazeau, G. & Etourneau, J. Cubic boron nitride: synthesis, physicochemical properties and applications. *Materials Science and Engineering: B* **10**, 149–164 (1991).
59. Chen, R. *et al.* High-Crystallinity and High-Temperature Stability of the Hexagonal Boron Nitride Film Grown on Sapphire. *Cryst Growth Des* **23**, 8783–8792 (2023).
60. Zheng, J. C. *et al.* High thermal conductivity of hexagonal boron nitride laminates. *2d Mater* **3**, 11004 (2016).
61. Li, W. *et al.* High thermally conductive and electrically insulating 2D boron nitride nanosheet for efficient heat dissipation of high-power transistors. *2d Mater* **3**, 041009 (2016).
62. Olovsson, W. & Magnuson, M. Rhombohedral and Turbostratic Boron Nitride Polytypes Investigated by X-ray Absorption Spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry C* **126**, 21101–21108 (2022).
63. Petrescu, M. I., Petrescu, M. I. & Balint, M.-G. Structure and properties modifications in boron nitride. Part I: Direct polymorphic transformations mechanisms. *Bull., Series B* **69**, (2007).
64. Will, G. & Perkins, P. G. A scientific approach to hardness:: the hardness of diamond and cubic boron nitride. *Mater Lett* **40**, 1–4 (1999).
65. Mirkarimi, P. B., McCarty, K. F. & Medlin, D. L. Review of advances in cubic boron nitride film synthesis. *Materials Science and Engineering: R: Reports* **21**, 47–100 (1997).
66. Zhou, R., Dai, J. & Cheng Zeng, X. Structural, electronic and mechanical properties of sp³-hybridized BN phases. *Physical Chemistry Chemical Physics* **19**, 9923–9933 (2017).
67. Espelien, S., Tranell, G. & Safarian, J. Effect of magnesium addition on removal of impurities from silicon by hydrometallurgical treatment. *Minerals, Metals and Materials Series* 355–365 (2017) doi:10.1007/978-3-319-52192-3_35.
68. Watanabe, K., Taniguchi, T. & Kanda, H. Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal. *Nat Mater* **3**, 404–409 (2004).
69. Edgar, J. H. *et al.* Characterization of bulk hexagonal boron nitride single crystals grown by the metal flux technique. *J Cryst Growth* **403**, 110–113 (2014).
70. Li, J. *et al.* Hexagonal Boron Nitride Crystal Growth from Iron, a Single Component Flux. *ACS Nano* **15**, 7032–7039 (2021).

71. Atsumi, K., Ueno, Y., Hattori, T. & Hamakawa, Y. Observation of Gas Flow Patterns In A CVD Reactor For Wide Band Gap Semiconductor Thin Film Deposition. *MRS Online Proceedings Library (OPL)* **242**, 721 (1992).
72. Barreto, P. R. R., Kull, A. E. & Cappelli, M. A. Kinetic and Surface Mechanisms to Growth of Hexagonal Boron Nitride. *MRS Online Proceedings Library (OPL)* **750**, Y5.13 (2002).
73. Ma, K. Y., Kim, M. & Shin, H. S. Large-Area Hexagonal Boron Nitride Layers by Chemical Vapor Deposition: Growth and Applications for Substrates, Encapsulation, and Membranes. *Acc Mater Res* **3**, 748–760 (2022).
74. Chen, X. *et al.* Growth of hexagonal boron nitride films on silicon substrates by low-pressure chemical vapor deposition. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **32**, 3713–3719 (2021).
75. Dąbrowska, A. *et al.* Two stage epitaxial growth of wafer-size multilayer h-BN by metal-organic vapor phase epitaxy – a homoepitaxial approach. *2d Mater* **8**, 015017 (2020).
76. Pakuła, K. *et al.* Fundamental mechanisms of hBN growth by MOVPE. (2019).
77. Cho, Y. J. *et al.* Hexagonal Boron Nitride Tunnel Barriers Grown on Graphite by High Temperature Molecular Beam Epitaxy. *Scientific Reports 2016 6:1* **6**, 1–7 (2016).
78. Cheng, T. S. *et al.* High-temperature molecular beam epitaxy of hexagonal boron nitride layers. *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena* **36**, 2–103 (2018).
79. Ahmed, K. *et al.* Solid-state neutron detectors based on thickness scalable hexagonal boron nitride. *Appl Phys Lett* **110**, 23503 (2017).
80. Su, C. *et al.* Fundamentals and emerging optical applications of hexagonal boron nitride: a tutorial. *Advances in Optics and Photonics, Vol. 16, Issue 2, pp. 229-346* **16**, 229–346 (2024).
81. Tan, T. *et al.* 2D Material Optoelectronics for Information Functional Device Applications: Status and Challenges. *Advanced Science* **7**, 2000058 (2020).
82. Kumar, A., Low, T., Fung, K. H., Avouris, P. & Fang, N. X. Tunable light-matter interaction and the role of hyperbolicity in graphene-hbn system. *Nano Lett* **15**, 3172–3180 (2015).
83. Cai, Y., Zhang, L., Zeng, Q., Cheng, L. & Xu, Y. Infrared reflectance spectrum of BN calculated from first principles. *Solid State Commun* **141**, 262–266 (2007).
84. Caldwell, J. D. *et al.* Sub-diffractive volume-confined polaritons in the natural hyperbolic material hexagonal boron nitride. *Nature Communications 2014 5:1* **5**, 1–9 (2014).
85. Li, P. *et al.* Hyperbolic phonon-polaritons in boron nitride for near-field optical imaging and focusing. *Nature Communications 2015 6:1* **6**, 1–9 (2015).
86. Dai, S. *et al.* Subdiffractive focusing and guiding of polaritonic rays in a natural hyperbolic material. *Nat Commun* **6**, (2015).

87. Tamagnone, M. *et al.* Ultra-confined mid-infrared resonant phonon polaritons in van der Waals nanostructures. *Sci Adv* **4**, (2018).
88. Denkova, D. *et al.* 3D sub-diffraction imaging in a conventional confocal configuration by exploiting super-linear emitters. *Nature Communications 2019 10:1* **10**, 1–12 (2019).
89. Larkin, P. *Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral*. (ELSEVIER, 2011).
90. Liu, K., Zhao, Q., Li, B. & Zhao, X. Raman Spectroscopy: A Novel Technology for Gastric Cancer Diagnosis. *Front Bioeng Biotechnol* **10**, (2022).
91. Stenger, I. *et al.* Low frequency Raman spectroscopy of few-atomic-layer thick hBN crystals. *2d Mater* **4**, 031003 (2017).
92. Kuzuba, T., Era, K., Ishii, T. & Sato, T. A low frequency Raman-active vibration of hexagonal boron nitride. *Solid State Commun* **25**, 863–865 (1978).
93. Luo, X. *et al.* Stacking sequence determines Raman intensities of observed interlayer shear modes in 2D layered materials – A general bond polarizability model. *Scientific Reports 2015 5:1* **5**, 1–13 (2015).
94. Geick, R., Perry, C. H. & Rupprecht, G. Normal Modes in Hexagonal Boron Nitride. *Physical Review* **146**, 543 (1966).
95. Reich, S. *et al.* Resonant Raman scattering in cubic and hexagonal boron nitride. *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* **71**, 205201 (2005).
96. Krečmarová, M. *et al.* Optical Contrast and Raman Spectroscopy Techniques Applied to Few-Layer 2D Hexagonal Boron Nitride. *Nanomaterials 2019, Vol. 9, Page 1047* **9**, 1047 (2019).
97. Cuscó, R., Gil, B., Cassabois, G. & Artús, L. Temperature dependence of Raman-active phonons and anharmonic interactions in layered hexagonal BN. *Phys Rev B* **94**, 155435 (2016).
98. Nemanich, R. J., Solin, S. A. & Martin, R. M. Light scattering study of boron nitride microcrystals. *Phys Rev B* **23**, 6348 (1981).
99. Robert, B. Resonance Raman spectroscopy. *Photosynth Res* **101**, 147–155 (2009).
100. Xu, Y. N. & Ching, W. Y. Calculation of ground-state and optical properties of boron nitrides in the hexagonal, cubic, and wurtzite structures. *Phys Rev B* **44**, 7787 (1991).
101. Furthmüller, J., Hafner, J. & Kresse, G. Ab initio calculation of the structural and electronic properties of carbon and boron nitride using ultrasoft pseudopotentials. *Phys Rev B* **50**, 15606 (1994).
102. Blase, X., Rubio, A., Louie, S. G. & Cohen, M. L. Quasiparticle band structure of bulk hexagonal boron nitride and related systems. *Phys Rev B* **51**, 6868 (1995).
103. Arnaud, B., Lebègue, S., Rabiller, P. & Alouani, M. Huge excitonic effects in layered hexagonal boron nitride. *Phys Rev Lett* **96**, 026402 (2006).
104. Kubota, Y., Watanabe, K., Tsuda, O. & Taniguchi, T. Deep ultraviolet light-emitting hexagonal boron nitride synthesized at atmospheric pressure. *Science (1979)* **317**, 932–934 (2007).

105. Zunger, A., Katzir, A. & Halperin, A. Optical properties of hexagonal boron nitride. *Phys Rev B* **13**, 5560 (1976).
106. Watanabe, K. & Taniguchi, T. Jahn-Teller effect on exciton states in hexagonal boron nitride single crystal. *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* **79**, 193104 (2009).
107. Schué, L. *et al.* Bright Luminescence from Indirect and Strongly Bound Excitons in h-BN. *Phys Rev Lett* **122**, 1–6 (2019).
108. Elias, C. *et al.* Flat Bands and Giant Light-Matter Interaction in Hexagonal Boron Nitride. *Phys Rev Lett* **127**, 137401 (2021).
109. Kim, S. H. *et al.* Color Centers in Hexagonal Boron Nitride. *Nanomaterials* **2023**, Vol. 13, Page 2344 **13**, 2344 (2023).
110. Tran, T. T., Bray, K., Ford, M. J., Toth, M. & Aharonovich, I. Quantum emission from hexagonal boron nitride monolayers. *Nature Nanotechnology* **2015 11:1** **11**, 37–41 (2015).
111. Pelliciani, J. *et al.* Elementary excitations of single-photon emitters in hexagonal boron nitride. *Nature Materials* **2024 23:9** **23**, 1230–1236 (2024).
112. Shaik, A. B. D. al jalali wal ikram & Palla, P. Optical quantum technologies with hexagonal boron nitride single photon sources. *Scientific Reports* **2021 11:1** **11**, 1–27 (2021).
113. Zabelotsky, T. *et al.* Creation of Boron Vacancies in Hexagonal Boron Nitride Exfoliated from Bulk Crystals for Quantum Sensing. *ACS Appl Nano Mater* **6**, 21671–21678 (2023).
114. Ren, F., Wu, Y. & Xu, Z. Creation and repair of luminescence defects in hexagonal boron nitride by irradiation and annealing for optical neutron detection. *J Lumin* **261**, 119911 (2023).
115. Sarkar, S. *et al.* Identifying Luminescent Boron Vacancies in h-BN Generated Using Controlled He⁺ Ion Irradiation. *Nano Lett* **24**, 43–50 (2024).
116. Gottscholl, A. *et al.* Initialization and read-out of intrinsic spin defects in a van der Waals crystal at room temperature. *Nature Materials* **2020 19:5** **19**, 540–545 (2020).
117. Weston, L., Wickramaratne, D., Mackoite, M., Alkauskas, A. & Van De Walle, C. G. Native point defects and impurities in hexagonal boron nitride. *Phys Rev B* **97**, (2018).
118. Orellana, W. & Chacham, H. Stability of native defects in hexagonal and cubic boron nitride. *Phys Rev B* **63**, 125205 (2001).
119. Li, C. *et al.* Purification of single-photon emission from hBN using post-processing treatments. *Nanophotonics* **8**, 2049–2055 (2019).
120. Na, Y. S. *et al.* Modulation of optical and electrical properties in hexagonal boron nitride by defects induced via oxygen plasma treatment. *2d Mater* **8**, 045041 (2021).
121. Doherty, M. *et al.* Near-deterministic activation of room-temperature quantum emitters in hexagonal boron nitride. *Optica*, Vol. 5, Issue 9, pp. 1128–1134 **5**, 1128–1134 (2018).
122. Dąbrowska, A. K. *et al.* Defects in layered boron nitride grown by Metal Organic Vapor Phase Epitaxy: luminescence and positron annihilation studies. *J Lumin* **269**, 120486 (2024).

123. Ivády, V. *et al.* Ab initio theory of the negatively charged boron vacancy qubit in hexagonal boron nitride. *npj Computational Materials* 2020 6:1 **6**, 1–6 (2020).
124. Binder, J. *et al.* Sub-bandgap voltage electroluminescence and magneto-oscillations in a WSe Abstract. (2017).
125. Serrano, J. *et al.* Vibrational properties of hexagonal boron nitride: Inelastic X-ray scattering and Ab Initio calculations. *Phys Rev Lett* **98**, 095503 (2007).
126. Sajid, A. & Thygesen, K. S. VNCB defect as source of single photon emission from hexagonal boron nitride. *2d Mater* **7**, 031007 (2020).
127. Mendelson, N. *et al.* Identifying carbon as the source of visible single-photon emission from hexagonal boron nitride. *Nature Materials* 2020 20:3 **20**, 321–328 (2020).
128. Du, X. Z., Li, J., Lin, J. Y. & Jiang, H. X. The origin of deep-level impurity transitions in hexagonal boron nitride. *Appl Phys Lett* **106**, (2015).
129. Koizumi, S., Watanabe, K., Hasegawa, M. & Kanda, H. Ultraviolet Emission from a Diamond pn Junction. *Science (1979)* **292**, 1899–1901 (2001).
130. Isberg, J. *et al.* High carrier mobility in single-crystal plasma-deposited diamond. *Science* **297**, 1670–1672 (2002).
131. Teukam, Z. *et al.* Shallow donors with high n-type electrical conductivity in homoepitaxial deuterated boron-doped diamond layers. *Nat Mater* **2**, 482–486 (2003).
132. Chevallier, J. *et al.* Shallow donor induced n-type conductivity in deuterated boron-doped diamond. *physica status solidi (a)* **201**, 2444–2450 (2004).
133. Kalish, R. *et al.* Conversion of p-type to n-type diamond by exposure to a deuterium plasma. *J Appl Phys* **96**, 7060–7065 (2004).
134. Joseph, M., Tabata, H. & Kawai, T. p-Type electrical conduction in ZnO thin films by Ga and N codoping. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 2: Letters* **38**, L1205 (1999).
135. Look, D. C., Claflin, B., Alivov, Y. I. & Park, S. J. The future of ZnO light emitters. *Physica Status Solidi C: Conferences* **1**, 2203–2212 (2004).
136. Kałasznikow Wiktor & Boncz-Brujewicz Siergiej. *Fizyka Półprzewodników*. (1985).
137. He, B. *et al.* P-type conduction in beryllium-implanted hexagonal boron nitride films. *Appl Phys Lett* **95**, (2009).
138. Mballo, A. *et al.* Towards P-Type Conduction in Hexagonal Boron Nitride: Doping Study and Electrical Measurements Analysis of hBN/AlGaN Heterojunctions. *Nanomaterials* 2021, Vol. 11, Page 211 **11**, 211 (2021).
139. Węgierek, P. *Przewodnictwo Elektryczne w Silnie Zdefektowanych Półprzewodnikach Modyfikowanych Technikami Jonowymi*. (Monografie – Politechnika Lubelska, Lublin, 2013).
140. Dahal, R. *et al.* Epitaxially grown semiconducting hexagonal boron nitride as a deep ultraviolet photonic material. *Appl Phys Lett* **98**, (2011).
141. Lu, M., Boussetta, A., Bensaoula, A., Waters, K. & Schultz, J. A. Electrical properties of boron nitride thin films grown by neutralized nitrogen ion assisted vapor deposition. *Appl Phys Lett* **68**, 622–624 (1996).

142. Wang, Y. *et al.* Enhancement of p-type conductivity of monolayer hexagonal boron nitride by driving Mg incorporation through low-energy path with N-rich condition. *Appl Phys Lett* **116**, (2020).
143. Wang, Y. *et al.* Surface Current Improvement of Magnesium-Doped Hexagonal Boron Nitride Monolayer by Additional Nitrogen Gas Flow. *J Electron Packag* **142**, (2020).
144. Cheng, Y. *et al.* Enhanced p-type conductivity of hexagonal boron nitride by an efficient two-step doping strategy. *Optical Materials Express*, Vol. 14, Issue 8, pp. 1961–1971 **14**, 1961–1971 (2024).
145. Uddin, M. R., Li, J., Lin, J. Y. & Jiang, H. X. Probing carbon impurities in hexagonal boron nitride epilayers. *Appl Phys Lett* **110**, 182107 (2017).
146. Majety, S., Doan, T. C., Li, J., Lin, J. Y. & Jiang, H. X. Electrical transport properties of Si-doped hexagonal boron nitride epilayers. *AIP Adv* **3**, 122116 (2013).
147. Grenadier, S. J., Maity, A., Li, J., Lin, J. Y. & Jiang, H. X. Origin and roles of oxygen impurities in hexagonal boron nitride epilayers. *Appl Phys Lett* **112**, 162103 (2018).
148. Lu, S. *et al.* Towards n-type conductivity in hexagonal boron nitride. *Nature Communications* 2022 13:1 **13**, 1–10 (2022).
149. Perepeliuc, A. *et al.* Photoinduced doping in hexagonal boron nitride. *Appl Phys Lett* **122**, (2023).
150. Wang, V., Liu, R. J., He, H. P., Yang, C. M. & Ma, L. Hybrid functional with semi-empirical van der Waals study of native defects in hexagonal BN. *Solid State Commun* **177**, 74–79 (2014).
151. Heyd, J., Scuseria, G. E. & Ernzerhof, M. Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. *J Chem Phys* **118**, 8207–8215 (2003).
152. Laleyan, D. A. *et al.* AlN/h-BN Heterostructures for Mg Dopant-Free Deep Ultraviolet Photonics. *Nano Lett* **17**, 3738–3743 (2017).
153. Ngamprapawat, S. *et al.* From h -BN to Graphene: Characterizations of Hybrid Carbon-Doped h -BN for Applications in Electronic and Optoelectronic Devices . *Adv Electron Mater* (2023) doi:10.1002/aelm.202300083.
154. Angizi, S., Akbar, M. A., Darestani-Farahani, M. & Kruse, P. Review—Two-Dimensional Boron Carbon Nitride: A Comprehensive Review. *ECS Journal of Solid State Science and Technology* **9**, 083004 (2020).
155. Boustani, I. New quasi-planar surfaces of bare boron. *Surf Sci* **370**, 355–363 (1997).
156. Tai, G. *et al.* Synthesis of Atomically Thin Boron Films on Copper Foils. *Angewandte Chemie International Edition* **54**, 15473–15477 (2015).
157. Mannix, A. J. *et al.* Synthesis of borophenes: Anisotropic, two-dimensional boron polymorphs. *Science (1979)* **350**, 1513–1516 (2015).
158. Tan, L. *et al.* Novel two-dimensional crystalline carbon nitrides beyond g-C₃N₄: structure and applications. *J Mater Chem A Mater* **9**, 17–33 (2021).
159. Zhang, H., Yao, S. & Widom, M. Predicted phase diagram of boron-carbon-nitrogen. *Phys Rev B* **93**, 144107 (2016).

160. Beniwal, S. *et al.* Graphene-like Boron-Carbon-Nitrogen Monolayers. *ACS Nano* **11**, 2486–2493 (2017).
161. Thomas, S. & Lee, S. U. Atomistic insights into the anisotropic mechanical properties and role of ripples on the thermal expansion of h-BCN monolayers. *RSC Adv* **9**, 1238–1246 (2019).
162. Zhu, L. *et al.* Prediction of a series of superhard BC₄N structures. *Diam Relat Mater* **127**, 109192 (2022).
163. Liu, L. *et al.* Hexagonal BC₂N with Remarkably High Hardness. *The Journal of Physical Chemistry C* **122**, 6801–6807 (2018).
164. Korona, K. P. *et al.* Growth temperature induced changes of luminescence in epitaxial BN: from colour centres to donor–acceptor recombination. *Nanoscale* **15**, 9864–9877 (2023).
165. Chugh, D. *et al.* Flow modulation epitaxy of hexagonal boron nitride. *2d Mater* **5**, (2018).
166. Koperski, M. *et al.* Midgap radiative centers in carbon-enriched hexagonal boron nitride. *Proc Natl Acad Sci U S A* **117**, 13214–13219 (2020).
167. Badrtdinov, D. I. *et al.* Dielectric Environment Sensitivity of Carbon Centers in Hexagonal Boron Nitride. *Small* **19**, 2300144 (2023).
168. Zhong, D. *et al.* Carbon-Related Quantum Emitter in Hexagonal Boron Nitride with Homogeneous Energy and 3-Fold Polarization. *Nano Lett* **24**, 1106–1113 (2024).
169. Moon, C. Y., Hong, K. S. & Kim, Y. S. Analogous Atomic and Electronic Properties between VN and VNCB Defects in Hexagonal Boron Nitride. *Advances in Condensed Matter Physics* **2022**, 1036942 (2022).
170. Korona, T. & Chojecki, M. Exploring point defects in hexagonal boron-nitrogen monolayers. *Int J Quantum Chem* **119**, (2019).
171. Ferrari, A. C. *et al.* Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Phys Rev Lett* **97**, 187401 (2006).
172. Malard, L. M., Pimenta, M. A., Dresselhaus, G. & Dresselhaus, M. S. Raman spectroscopy in graphene. *Phys Rep* **473**, 51–87 (2009).
173. Binder, J., Urban, J. M., Stepniewski, R., Strupinski, W. & Wysmolek, A. In situ Raman spectroscopy of the graphene/water interface of a solution-gated field-effect transistor: Electron-phonon coupling and spectroelectrochemistry. *Nanotechnology* **27**, 45704 (2015).
174. Jalaly, M., José Gotor, F., Semnan, M. & Jesús Sayagués, M. A novel, simple and rapid route to the synthesis of boron carbonitride nanosheets: combustive gaseous unfolding. *Scientific Reports* **2017 7:1** **7**, 1–13 (2017).
175. Ci, L. *et al.* Atomic layers of hybridized boron nitride and graphene domains. *Nature Materials* **2010 9:5** **9**, 430–435 (2010).
176. Wang, S. *et al.* Band gap-Tunable Porous Borocarbonitride Nanosheets for High Energy-Density Supercapacitors. *ACS Appl Mater Interfaces* **10**, 19588–19597 (2018).

177. Attri, R., Roychowdhury, S., Biswas, K. & Rao, C. N. R. Low thermal conductivity of 2D borocarbonitride nanosheets. *J Solid State Chem* **282**, 121105 (2020).
178. Zagho, M. M., Dawoud, H. D., Bensalah, N. & Altahtamouni, T. M. A brief overview of RF sputtering deposition of boron carbon nitride (BCN) thin films. *Emergent Mater* **2**, 79–93 (2019).
179. Lei, W., Portehault, D., Dimova, R. & Antonietti, M. Boron carbon nitride nanostructures from salt melts: Tunable water-soluble phosphors. *J Am Chem Soc* **133**, 7121–7127 (2011).
180. Bhattacharyya, P. *et al.* Synthesis, characterization and optical property study of BCNO and BCN related nanopowder. *Diam Relat Mater* **92**, 235–241 (2019).
181. Güler, Ö., Güler, S. H., Başgöz, Ö. & Yahia, I. S. The effect of graphene+boron nitride/ZnO-based hybrid nanocomposites: synthesis, electrical, optical properties. *Journal of the Australian Ceramic Society* **57**, 1085–1095 (2021).
182. Güler, S. H., Güler, Ö. & Evin, E. The production of graphene nano layers by using milling—exfoliation hybrid process. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* **25**, 34–39 (2017).
183. Liu, C., Chen, L. & Yin, H. Optical and electronic properties of BCN films deposited by magnetron sputtering. *Journal of Chemical Physics* **160**, 151102 (2024).
184. Chen, X., Lin, J., Lin, Q., Li, R. & He, H. The mechanical, electronic and photocatalytic properties of two novel BCN monolayer. *J Mater Res* **38**, 3048–3058 (2023).
185. Dereń Jerzy, Haber Jerzy & Pampuch Roman. *CHEMIA CIAŁA STAŁEGO*. (1975, Warszawa, 1977).
186. Schroder, D. K. *Semiconductor Material and Device Characterization*. (IEEE Press, 2006).
187. P, H. & W, H. *Sztuka Elektroniki*. (University of Cambridge, New York, 2015).
188. Doan, T. C., Li, J., Lin, J. Y. & Jiang, H. X. Charge carrier transport properties in layer structured hexagonal boron nitride. *AIP Adv* **4**, (2014).
189. Maity, A., Grenadier, S. J., Li, J., Lin, J. Y. & Jiang, H. X. High sensitivity hexagonal boron nitride lateral neutron detectors. *Appl Phys Lett* **114**, (2019).
190. Li, J. *et al.* Dielectric strength, optical absorption, and deep ultraviolet detectors of hexagonal boron nitride epilayers. *Appl Phys Lett* **101**, (2012).
191. Majety, S. *et al.* Epitaxial growth and demonstration of hexagonal BN/AlGaIn p-n junctions for deep ultraviolet photonics. *Appl Phys Lett* **100**, 0–4 (2012).
192. Soltani, A., Thévenin, P., Bakhtiar, H. & Bath, A. Humidity effects on the electrical properties of hexagonal boron nitride thin films. *Thin Solid Films* **471**, 277–286 (2005).
193. Doan, T. C., Li, J., Lin, J. Y. & Jiang, H. X. Bandgap and exciton binding energies of hexagonal boron nitride probed by photocurrent excitation spectroscopy. *Appl Phys Lett* **109**, (2016).
194. Sun, F. *et al.* P-Type conductivity of hexagonal boron nitride as a dielectrically tunable monolayer: Modulation doping with magnesium. *Nanoscale* **10**, 4361–4369 (2018).

195. Kaminska, E. *et al.* Transparent ZnO-Based Ohmic Contact to p-GaN. *MRS Online Proceedings Library (OPL)* **693**, I13.1.1 (2001).
196. Wójcicka, A. *et al.* Transparent (Ni,Au)/ZnO:Al-Based Ohmic Contacts to p-Type GaN as an Insight into the Role of Ni and Au in Standard p-Type GaN Contacts. *ACS Appl Mater Interfaces* (2024)
doi:10.1021/ACSAMI.4C12850/ASSET/IMAGES/MEDIUM/AM4C12850_0008.GIF.
197. Koba, J. & Koike, J. Low contact resistivity of metal/n-GaN by the reduction of gap states with an epitaxially grown GaOxinsulating layer. *AIP Adv* **12**, 85302 (2022).
198. Sadowski, O. *et al.* Low-Resistivity Ti/Al/TiN/Au Ohmic Contacts to Ga- and N-Face n-GaN for Vertical Power Devices. *physica status solidi (a)* **221**, 2400076 (2024).
199. Fan, Z. *et al.* Very low resistance multilayer Ohmic contact to n-GaN. *Appl. Phys. Lett* **68**, 1672 (1996).
200. Chen, J. J. *et al.* Low specific contact resistance Ti/Au contacts on ZnO. *Appl Phys Lett* **88**, (2006).
201. Mandalapu, L. J., Xiu, F. X., Yang, Z. & Liu, J. L. Al/Ti contacts to Sb-doped p -type ZnO. *J Appl Phys* **102**, (2007).
202. Veeralingam, S., Durai, L., Yadav, P. & Badhulika, S. Record-High Responsivity and Detectivity of a Flexible Deep-Ultraviolet Photodetector Based on Solid State-Assisted Synthesized hBN Nanosheets. *ACS Appl Electron Mater* **3**, 1162–1169 (2021).
203. Corso, M. *et al.* Vertical metal-semiconductor-metal deep UV photodetectors based on hexagonal boron nitride nanosheets prepared by laser plasma deposition. *Optical Materials Express, Vol. 6, Issue 10, pp. 3286-3292* **6**, 3286–3292 (2016).
204. Yang, H. *et al.* Shape evolution of two dimensional hexagonal boron nitride single domains on Cu/Ni alloy and its applications in ultraviolet detection. *Nanotechnology* **30**, 245706 (2019).
205. Liu, H. *et al.* High-performance deep ultraviolet photodetectors based on few-layer hexagonal boron nitride. *Nanoscale* **10**, 5559–5565 (2018).
206. Doan, T. C. *et al.* Fabrication and characterization of solid-state thermal neutron detectors based on hexagonal boron nitride epilayers. *Nucl Instrum Methods Phys Res A* **748**, 84–90 (2014).
207. Ogawa, S. *et al.* Graphene-based deep-ultraviolet photodetectors with ultrahigh responsivity using chemical vapor deposition of hexagonal boron nitride to achieve photogating. *Optical Materials Express, Vol. 12, Issue 5, pp. 2090-2101* **12**, 2090–2101 (2022).
208. Mondal, R. K., Adhikari, S., Chatterjee, V. & Pal, S. Recent advances and challenges in AlGaN-based ultra-violet light emitting diode technologies. *Mater Res Bull* **140**, 111258 (2021).
209. Watanabe, K. *et al.* Hexagonal boron nitride as a new ultraviolet luminescent material and its application—Fluorescence properties of hBN single-crystal powder. *Diam Relat Mater* **20**, 849–852 (2011).
210. Song, S. B. *et al.* Deep-ultraviolet electroluminescence and photocurrent generation in graphene/hBN/graphene heterostructures. *Nat Commun* **12**, (2021).

211. Tokarczyk, M. *et al.* Effective substrate for the growth of multilayer h-BN on sapphire—substrate off-cut, pre-growth, and post-growth conditions in metal-organic vapor phase epitaxy. *2d Mater* **10**, 025010 (2023).
212. Caban, P. A. *et al.* The role of hydrogen in carbon incorporation and surface roughness of MOCVD-grown thin boron nitride. *J Cryst Growth* **498**, 71–76 (2018).
213. Li, X. *et al.* Large-area two-dimensional layered hexagonal boron nitride grown on sapphire by metalorganic vapor phase epitaxy. *Cryst Growth Des* **16**, 3409–3415 (2016).
214. Kobayashi, Y. & Akasaka, T. Hexagonal BN epitaxial growth on (0 0 0 1) sapphire substrate by MOVPE. *J Cryst Growth* **310**, 5044–5047 (2008).
215. Paduano, Q. S., Snure, M. & Shoaf, J. Effect of V/III ratio on the growth of hexagonal boron nitride by MOCVD. *Materials Research Society Symposium Proceedings* **1726**, 1–6 (2015).
216. Paduano, Q. *et al.* Metalorganic chemical vapor deposition of few-layer sp² bonded boron nitride films. *J Cryst Growth* **449**, 148–155 (2016).
217. Onisei, S. *et al.* Synthesis of inorganic polymers using fly ash and primary lead slag. *J Hazard Mater* **205–206**, 101–110 (2012).
218. Malygin, A. A., Drozd, V. E., Malkov, A. A. & Smirnov, V. M. From V. B. Aleskovskii's "Framework" Hypothesis to the Method of Molecular Layering/Atomic Layer Deposition. *Chemical Vapor Deposition* **21**, 216–240 (2015).
219. Strittmatter, A. *et al.* Low-pressure metal organic chemical vapor deposition of GaN on silicon(111) substrates using an AlAs nucleation layer. *Appl Phys Lett* **74**, 1242–1244 (1999).
220. Kobayashi, Y., Akasaka, T. & Makimoto, T. Hexagonal boron nitride grown by MOVPE. *J Cryst Growth* **310**, 5048–5052 (2008).
221. Paszkowicz, W., Pelka, J. B., Knapp, M., Szyszko, T. & Podsiadlo, S. Lattice parameters and anisotropic thermal expansion of hexagonal boron nitride in the 10–297.5 K temperature range. *Appl Phys A Mater Sci Process* **75**, 431–435 (2002).
222. Tatarczak, P. *et al.* Strain modulation of epitaxial h-BN on sapphire: the role of wrinkle formation for large-area two-dimensional materials. *Nanotechnology* **35**, (2024).
223. Binder, J. *et al.* Epitaxial Hexagonal Boron Nitride for Hydrogen Generation by Radiolysis of Interfacial Water. *Nano Lett* **23**, 1267–1272 (2023).
224. Boulos, M. I. The inductively coupled r.f. (radio frequency) plasma. *Pure and Applied Chemistry* **57**, 1321–1352 (1985).
225. Kim, C. *et al.* Plasma and Gas-based Semiconductor Technologies for 2D Materials with Computational Simulation & Electronic Applications. *Adv Electron Mater* **10**, 2300835 (2024).
226. Eugene, G. *Optyka*. (Wydawnictwo Naukowe PWN, 2018).
227. Born, M. & Wolf, E. *Principles of Optics*. (Pergamon Press, 1959).
228. Jerome, M. *Introduction to Optical Microscopy*. (Cambridge, 2019).

229. Iwański, J. *et al.* Temperature induced giant shift of phonon energy in epitaxial boron nitride layers. *Nanotechnology* **34**, 015202 (2022).
230. Gilbert, J. B., Rubner, M. F. & Cohen, R. E. Depth-profiling X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis of interlayer diffusion in polyelectrolyte multilayers. *Proc Natl Acad Sci U S A* **110**, 6651–6656 (2013).
231. XPS PHI Quantera II Scanning XPS Microprobe. <https://www.irda.es/estudio-de-superficies/xps/phi-quantera-ii-scanning-xps-microprobe/>.
232. Roy, D. & Tremblay, D. Design of electron spectrometers. *Reports on Progress in Physics* **53**, 1621 (1990).
233. Huang, Z. *et al.* Exponentially reduced carrier mobility of natural ester via blocking effect of 2D hexagonal boron nitride nanosheets. *High Voltage* **6**, 219–229 (2021).
234. Zolotoyabko, E. *Basic Concepts of X-Ray Diffraction*. (Wiley, 2014).
235. Sochi, T. High Throughput Software for Powder Diffraction and its Application to Heterogeneous Catalysis. (2010).
236. JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS. *Anal Chem* **42**, 81A-81A (2012).
237. Goldstein, J. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. (Springer Nature, 2018).
238. Kulkarni, V. S. & Shaw, C. Microscopy Techniques. *Essential Chemistry for Formulators of Semisolid and Liquid Dosages* 183–192 (2016) doi:10.1016/B978-0-12-801024-2.00010-8.
239. Hodoroaba, V.-D., Rackwitz, V. & Reuter, D. Micro-Focus X-Ray Fluorescence (μ -XRF) as an Extension of the Analytical SEM. *Microscopy and Microanalysis* vol. 16 904–905 (2010).
240. File:Atomic force microscope block diagram.svg - Wikimedia Commons. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Atomic_force_microscope_block_diagram.svg.
241. Rogoza, J. *et al.* Mitigation of Delamination of Epitaxial Large-Area Boron Nitride for Semiconductor Processing. *ArXiv* (2025).
242. Van der Pauw L. J. A method of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape. *Philips Research Reports* **13**, 1–9 (1958).
243. Nakamura, S., Harada, Y. & Seno, M. Novel metalorganic chemical vapor deposition system for GaN growth. *Appl Phys Lett* **58**, 2021–2023 (1991).
244. De Heer, W. A. *et al.* Large area and structured epitaxial graphene produced by confinement controlled sublimation of silicon carbide. *Proc Natl Acad Sci U S A* **108**, 16900–16905 (2011).
245. Gao, X. *et al.* Ultra-Efficient and Cost-Effective Platinum Nanomembrane Electrocatalyst for Sustainable Hydrogen Production. *Nanomicro Lett* **16**, 1–16 (2024).
246. Xu, X. *et al.* Near-Field Enhanced Plasmonic-Magnetic Bifunctional Nanotubes for Single Cell Bioanalysis. *Adv Funct Mater* **23**, 4332–4338 (2013).

247. Blackie, E. J., Le Ru, E. C. & Etchegoin, P. G. Single-molecule surface-enhanced raman spectroscopy of nonresonant molecules. *J Am Chem Soc* **131**, 14466–14472 (2009).
248. Nie, S. & Emory, S. R. Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering. *Science (1979)* **275**, 1102–1106 (1997).
249. Pozzi, E. A. *et al.* Tip-enhanced raman imaging: An emergent tool for probing biology at the nanoscale. *ACS Nano* **7**, 885–888 (2013).
250. Kumar, N., Weckhuysen, B. M., Wain, A. J. & Pollard, A. J. Nanoscale chemical imaging using tip-enhanced Raman spectroscopy. *Nature Protocols* *2019 14:4* **14**, 1169–1193 (2019).
251. Deckert-Gaudig, T., Taguchi, A., Kawata, S. & Deckert, V. Tip-enhanced Raman spectroscopy – from early developments to recent advances. *Chem Soc Rev* **46**, 4077–4110 (2017).
252. Binder, J. *et al.* Suspended graphene on germanium: selective local etching via laser-induced photocorrosion of germanium. *2d Mater* **8**, 35043 (2021).
253. Rogoża, J. *et al.* Polarisation-dependent Raman enhancement in hexagonal boron nitride membranes. *Nanoscale* (2025) doi:10.1039/D4NR03091E.
254. Parker, J. H., Feldman, D. W. & Ashkin, M. Raman Scattering by Silicon and Germanium. *Physical Review* **155**, 712–714 (1967).
255. Grudin, D. V. *et al.* Hexagonal boron nitride nanophotonics: a record-breaking material for the ultraviolet and visible spectral ranges. *Mater Horiz* **10**, 2427–2435 (2023).
256. Nunley, T. N. *et al.* Optical constants of germanium and thermally grown germanium dioxide from 0.5 to 6.6eV via a multisample ellipsometry investigation. *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena* **34**, 61205 (2016).