

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 (CTLM). 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 sterowaniem 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.