



Wrocław, 14.04.2025

Dr hab. inż. Joanna Jadczak, profesor uczelni
Katedra Fizyki Doświadczalnej
Wydział Podstawowych Problemów Techniki
Politechnika Wrocławska

Recenzja pracy doktorskiej Pana magistra Jakuba Rogoży

pt. „Epitaksjalny azotek boru - platforma dla detektorów i emiterów światła głębokiego ultrafioletu ”

Rozprawa doktorska magistra Jakuba Rogoży poświęcona jest badaniom podstawowych właściwości fizycznych warstw epitaksjalnych azotku boru (BN) oraz ich charakterystyce pod kątem potencjalnych zastosowań w optoelektronice. Praca została wykonana na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego pod kierunkiem prof. dr hab. Andrzeja Wysmołka oraz dr hab. Johanesa Bindera, pełniącego funkcję promotora pomocniczego.

Kluczowym elementem w rozwoju technologii o obszarze spektralnym głębokiego ultrafioletu (ang. Deep Ultraviolet, DUV) jest zbadanie i zoptymalizowanie materiałów o odpowiednich właściwościach fizycznych i chemicznych, o efektywnej emisji i detekcji promieniowania w tym zakresie. Jednym z obiecujących materiałów w tej dziedzinie jest warstwowy azotek boru (BN) mający kilka odmian polimorficznych o hybrydyzacji sp^2 i sp^3 . Azotek boru o strukturze heksagonalnej (hBN), o silnych wiązaniach kowalencyjnych sp^2 w płaszczyźnie kryształu i słabymi wiązaniami van der Waalsa między warstwami to materiał o unikalnych właściwościach optycznych i elektrycznych, charakteryzujący się szeroką przerwą energetyczną wynoszącą około 6 eV. Wysoka efektywność emisji światła w zakresie spektralnym DUV otwiera szerokie możliwości technologiczne w dziedzinach takich jak oczyszczanie wody, sterylizacja, a także w zastosowaniach medycznych i przemysłowych. Co więcej, warstwowa budowa odmian BN zapewnia wysoką elastyczność materiału pozwalającą na zintegrowanie go z różnymi strukturami dwuwymiarowymi bez utraty swoich właściwości fizycznych.

Rozprawa doktorska Pana magistra Jakuba Rogoży dotyczy aktualnych zagadnień inżynierii dwuwymiarowych materiałów warstwowych i fizyki ciała stałego stawiając za główny cel rozwinięcie technologicznych podstaw dla efektywnego wykorzystania BN (hBN) w optoelektronice, szczególnie w aspekcie detektorów i emiterów promieniowania z zakresu głębokiego ultrafioletu. Warto podkreślić, że w pracy przeanalizowane zarówno podstawowe własności fizyczne warstw BN, ale także istotne zagadnienia dotyczące jego strukturyzacji oraz kontaktów elektrycznych o niskim oporze, co stanowi podstawę oryginalnego rozwiązania problemu naukowego. Przedstawiona rozprawa doktorska potwierdza ogólną wiedzę doktoranta w dyscyplinie nauki fizyczne oraz samodzielność prowadzenia pracy eksperymentalnej. Opis wkładu doktoranta w pracę badawczą został opisany pod każdym osiągnięciem naukowym przedstawionym w pracy. Doktorant był odpowiedzialny za proces strukturyzacji, wykonanie eksperymentów, analizę danych i interpretację. Warto podkreślić, że doktorant opracował i zbudował układ pomiarowy do badań fotoprzewodnictwa, składający się z układu optycznego generującego monochromatyczne światło oraz układu elektronicznego przeznaczonego do detekcji zmian oporu próbki.

Przedstawiona rozprawa doktorska ma przejrzystą strukturę i napisana jest poprawnym językiem. *Rozdział 1* wprowadza w aktualną tematykę technologii optoelektronicznej DUV. *Rozdział 2* przedstawia szczegółowo podstawowe właściwości fizyczne azotku boru jako platformy do wykorzystania w optoelektronice w zakresie głębokiego ultrafioletu. *Rozdział 3* opisuje zarówno urządzenia służące do wzrostu epitaksjalnego azotku boru, jak i aparaturę do charakteryzacji jego właściwości optycznych, strukturalnych oraz elektrycznych. *Rozdział 4* stanowi najważniejszą część rozprawy prezentując kluczowe wyniki dotyczące badań eksperymentalnych przeprowadzonych nad epitaksjalnym azotkiem boru wraz z analizą i interpretacją. W rozdziale tym przeanalizowano następująco; metody strukturyzacji warstw, proces domieszkowania BN, wytwarzanie kontaktów elektrycznych wykonanych z różnych materiałów oraz badania fotodetektorów opartych na epitaksjalnym azotku boru.

Poniżej przedstawię najważniejsze wyniki eksperymentalne opisane w *Rozdziale 4*.

- (1) Opracowanie metody intencjonalnej delaminacji warstw BN na podłożach nośnych. Zoptimalizowanie tego procesu pozwoliło na przygotowanie struktury fotorezystora na próbce BN o grubości 800 nm i przeprowadzenie pomiarów fotoprądu, w których zaobserwowano przejścia optyczne w zakresie głębokiego UV, odpowiadające przerwie eks-

cytonowej BN. Warto podkreślić, że wytworzenie takiej struktury konwencjonalnymi metodami litograficznymi jest istotnym osiągnięciem, ze względu na fakt, że mokra strukturyzacja warstw jest nieosiągalna lub niemożliwa na strukturach grubszych niż 300 nm, o czym donosi literatura związana z tematyką.

- (2) Zaproponowanie scenariusza aktywacji przewodnictwa w strukturach epitaksjalnego azotku boru na podstawie modelu, w którym wygrzewanie struktur z odpowiednią koncentracją defektów pochodzących od luk borowych z wodorem ($V_B\text{-HC}_n$, gdzie $n = 1, 2, 3$) znajdujących się w sąsiedztwie węgla prowadzi jednocześnie do uwolnienia wodoru z luk borowych oraz powoduje degradację termiczną elementów reaktora wykonanych z SiC. W wyniku tego procesu atomy krzemu mogą zajmować niezapełnione luki, tworząc defekty typu Si_BC_N , które, zgodnie z obliczeniami teoretycznymi przeprowadzonymi metodą DFT, są odpowiedzialne za płytkie stany akceptorowe, których obecność prowadzi do wzrostu przewodnictwa elektrycznego w materiale.
- (3) Zaobserwowanie korelacji między temperaturą wzrostu a konduktancją próbek. Na podstawie tych wyników ustalono, że niższa temperatura wzrostu prowadzi do powstawania większej liczby defektów węglowych, które podczas wygrzewania przekształcają się w defekty Si_BC_N , co bezpośrednio wiąże się z aktywacją przewodnictwa elektrycznego. Co więcej, wyznaczono energię aktywacji rzędu 122-138 meV dla defektów Si_BC_N na podstawie analizy rezystywności w funkcji temperatury oraz pomiarów napięcia termoelektrycznego.
- (4) Przeprowadzenie charakteryzacji struktur metalicznych oraz węglowych w celu zdobycia informacji na temat omowych, niskooporowych kontaktów do warstw BN. W kontekście detektorów i emiterów DUV jest to bardzo ważne zagadnienie, przekładające się na wydajność urządzeń konstruowanych z wykorzystaniem epitaksjalnego BN. W badaniach zastosowano struktury CTLM. Dla kontaktów wykonanych z In/Al zaobserwowano liniową charakterystykę prądowo-napięciową, co w kontekście wytwarzania stabilnych i przewodzących kontaktów jest wynikiem pożądanym. Pomimo relatywnie wysokiego oporu warstwy kontaktowej, wynik ten stanowi istotny krok w kierunku opracowania niskooporowych, omowych kontaktów metalicznych do BN. Interesującym wynikiem prac przedstawionych w rozprawie w tej tematyce była również próba realizacji 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 struktur, jednak były one na poziomie dziesiątek $\Omega \cdot \text{cm}^2$. Choć wartość ta jest

wysoka w porównaniu do danych literaturowych, istnieje możliwość jej obniżenia poprzez szybkie wygrzewanie struktur w piecu RTA.

- (5) Obserwacja powstawania bąbli pod strukturami wykonanymi z cienkich warstw platyny. Zjawisko to powiązane 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.
- (6) 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. 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.
- (7) Optymalizacja procesu litografii i wytworzenie struktur detektorów w zakresie DUV. Zbadanie krawędzi absorpcji przerwy energetycznej oraz przejść fotojonizacyjnych związanych z defektami obecnymi w warstwach epitaksjalnych.
- (8) Wykorzystanie warstw azotku boru do tworzenia struktur fonicznych, które umożliwiają wzmacnianie natężenia światła, na przykład w efekcie rozpraszania Ramana. 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.

Poniżej przedstawiam kilka uwag dotyczących wyników przedstawionych w rozprawie:

- (1) Widma rozpraszania Ramana zarejestrowane dla próbek wygrzanych w różnych temperaturach i niewygrzanych (str. 104-105, Rys. 76 i 77) stanowią dowód eksperymentalny związany z formowaniem się defektów w strukturze BN. Zmieniająca się intensywność poszczególnych modów drgań w widmie Ramana w różnych próbkach może świadczyć o odmiennej koncentracji defektów w BN. Czy Autor pracy mógłby skomentować właściwości polaryzacyjne dodatkowych modów drgań oraz modu E_{2g} w tych strukturach?
- (2) Widma Ramana próbki A_{1250} przedstawione na Rys. 77 zarejestrowane są dla różnych długości fali lasera 560 nm, 532 nm i 515 nm. Zmiana stosunków intensywności poszczególnych modów drgań może świadczyć o rezonansowym pobudzaniu poszczególnych stanów defektowych. Czy wybranie takich warunków pobudzania jest podyktowane tylko możliwościami eksperymentalnymi?

Jeśli nie, to czy dodatkowych informacji nie dostarczyłyby widma Ramana pobudzone w innych obszarach spektralnych, tym bardziej, że różne defekty mogą tworzyć zarówno płytkie jak i głębokie stany domieszkowe, na co wskazują pomiary absorpcji?

- (3) Na Rys. 104 b) przedstawiono widmo foto-prądu warstwy BN, w którym widoczne są pasma A, B i C. Pasma A i B zostały bardzo ogólnie zinterpretowane jako pasma pochodzące od różnych defektów węglowych w strukturach BN. Czy autor mógłby skomentować pasma A i B bardziej szczegółowo i porównać swój wynik z literaturą? Co więcej, w dalszej części pracy autor opisuje, że sygnał foto-prądu ulega pogorszeniu przy kolejnych skanach pomiarowych. Jak zmieniała się intensywność omawianych pasm A, B i C przy kolejnych skanach pomiarowych?

Uwagi dotyczące edycji tekstu:

- strona 100, w opisie Rys. 72 brakuje adnotacji do Rys. 72 (a). W tekście na stronie 99 w pierwszym akapicie jest napisane, że „Na osi X dane ułożone jako $1/T$.”, rysunek pokazuje jednak skalę T lub ta skala jest błędnie podpisana,
- strona 132, błąd w odniesieniu do Rys. 104 b. W tekście jest 104 (c),
- strona 142, podpis Rys. 115 nie zgodny z zawartością, rysunek przedstawia przekrój poprzeczny struktury oraz intensywność pola elektrycznego rozchodzącego się wokół struktury, a nie widma katodoluminescencji.

Uważam, że przedstawiona rozprawa doktorska spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim określone w § 21 pkt 2–4 Załącznika nr 1 do uchwały nr 157 Senatu Uniwersytetu Warszawskiego z dnia 29 czerwca 2022 r. Wyniki badań zebrane w pracy zostały opublikowane w dobrych czasopismach naukowych, gdzie w dwóch z nich doktorant jest pierwszym autorem (*Nanoscale*, *ACTA Phys. Pol. A*), a w jednej drugim (*2D Materials*). Warto podkreślić, że dwie prace, w których doktorant jest pierwszym autorem są w przygotowaniu/recenzji. Doktorant prezentował również wyniki swoich badań na kilku konferencjach tematycznych w formie referatów mówionych oraz plakatów wykazując się nieprzeciętną aktywnością naukową. Doktorant był również kierownikiem grantu finansowanego przez NCN, pt. „*Heksagonalny azotek boru dla optoelektroniki w zakresie głębokiego ultrafioletu: kontakty oraz przewodnictwo*”, związanego z bezpośrednio z tematyką rozprawy. Pan magister Jakub Rogoża jest również

współautorem zgłoszenia patentowego pt.: „*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*”. Wniosuję zatem o dopuszczenie Pana magistra Jakuba Rogoży do publicznej obrony rozprawy doktorskiej. Uważam również, że rozprawa zasługuje na wyróżnienie ze względu na propozycję modelu aktywacji przewodnictwa w strukturach epitaksjalnego azotku boru oraz przeprowadzenie charakteryzacji struktur metalicznych oraz węglowych w celu zdobycia informacji na temat omowych, niskooporowych kontaktów do warstw BN.

