

Dr hab. Agata Kamińska, prof. uczelni

Warszawa, 14. IV. 2025 r.

Instytut Nauk Fizycznych

Wydział Matematyczno-Przyrodniczy. Szkoła Nauk Ścisłych

Uniwersytet Kardynała Stefana Wyszyńskiego

ul. Dewajtis 5

01-815 Warszawa

e-mail: agata.kaminska@ifpan.edu.pl

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr Jakuba Rogoży

p.t. *„Epitaksjalny azotek boru - platforma dla detektorów i emiterów światła
głębokiego ultrafioletu”*

wykonana na zlecenie Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Fizyczne Uniwersytetu Warszawskiego.

Rozprawa doktorska mgr Jakuba Rogoży powstała w Zakładzie Fizyki Ciała Stałego na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego pod opieką promotora prof. dr hab. Andrzeja Wysmołka oraz promotora pomocniczego dr hab. Johannesesa Bindera.

Ogólna charakterystyka rozprawy

Rozprawa doktorska mgr Jakuba Rogoży jest poświęcona opracowaniu technik strukturyzacji i wytwarzania kontaktów elektrycznych oraz badaniom własności elektrycznych i optycznych warstw heksagonalnego azotku boru (hBN), a ściślej mówiąc azotku boru o warstwowej strukturze powstającej dzięki tworzeniu silnych wiązań kowalencyjnych wskutek hybrydyzacji sp^2 w płaszczyźnie warstw oraz słabych wiązań typu van der Waalsa pomiędzy warstwami. W ten sposób powstaje trójwymiarowy kryształ BN z szeroką skośną przerwą wzbronioną ~ 6 eV odpowiadającą zakresowi widma w głębokim ultrafiolecie (UV), w przeciwieństwie do pół-metalicznego grafitu lub grafenu o podobnej strukturze. Warstwy BN mogą układać się względem siebie w różny sposób tworząc trójwymiarowe kryształy o różnych symetriach, jednak ze względu na heksagonalną symetrię pojedynczej warstwy, a także najczęstsze występowanie politypu o przestrzennej symetrii heksagonalnej często używa się terminu „heksagonalny azotek boru” w odniesieniu do całej klasy politypów BN o hybrydyzacji sp^2 . Nadrzędnym celem pracy było uzyskanie warstw epitaksjalnych BN, które mogłyby być zastosowane jako materiał aktywny w detektorach DUV (tzw. *deep UV*) lub jako wzmacniacz sygnałów optycznych w strukturach fotonicznych. Ponieważ zastosowania takie wymagają możliwości kontrolowania przewodnictwa elektrycznego, odpowiednich technologii strukturyzacji materiału oraz wytwarzania kontaktów elektrycznych o pożądanym charakterystykach, duża część rozprawy koncentruje się na tych zagadnieniach.

Wszystkie badania przeprowadzono na warstwach epitaksjalnych azotku boru otrzymanych z wykorzystaniem technologii epitaksji z fazy gazowej z użyciem związków metaloorganicznych (ang.

Metalorganic Vapour-Phase Epitaxy, MOVPE). Ze względu na możliwość uzyskiwania struktur o dużych powierzchniach oraz stosunkowo dużej prędkości wzrostu jest to technologia najczęściej wykorzystywana w zastosowaniach komercyjnych materiałów i struktur niskowymiarowych. Charakterystyka własności strukturalnych, elektrycznych, optycznych oraz struktury defektowej została przeprowadzona z wykorzystaniem licznych technik badawczych: dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), spektroskopii ramanowskiej, spektroskopii w podczerwieni z transformatą Fouriera (FTIR), pomiarów charakterystyk prądowo-napięciowych (I-V), efektu Halla, energii aktywacji przewodnictwa elektrycznego oraz fotoprzewodnictwa, spektroskopii fotoelektronów wzbudzonych promieniowaniem rentgenowskim (XPS), spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii (EDX), skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) i mikroskopii sił atomowych (AFM), przy czym należy zauważyć, że część z tych pomiarów Doktorant wykonywał samodzielnie, w części z nich uczestniczył, a pozostała część została przeprowadzona w ramach współpracy naukowych z innymi grupami badawczymi. Zostało to rzetelnie wyszczególnione w zakończeniach pięciu podrozdziałów rozdziału opisującego wyniki eksperymentalne, zatytułowanych „Wkład autorski”, co uważam za dobry obyczaj godzien naśladowania. Bogaty materiał doświadczalny wsparty jest obliczeniami teoretycznymi przeprowadzonymi również w ramach współpracy naukowych z innymi grupami badawczymi.

Jest to praca w pełni oryginalna, a jej tematyka jest bardzo aktualna i odpowiadająca zarówno potrzebom środowiska naukowego prowadzącego badania nowych materiałów półprzewodnikowych, jak i potrzebom wielu gałęzi przemysłu wprowadzających na rynek nowe urządzenia optoelektroniczne oparte na tych materiałach, takie jak detektory i emiterzy światła w zakresie DUV, czy emiterzy pojedynczych fotonów. Osiągnięty w ostatnich latach postęp w technikach wzrostu hBN spowodował poprawę jakości tego materiału oraz m.in. uzyskanie monokryształów o rozmiarach milimetrycznych, co umożliwiło skonstruowanie urządzenia emitującego światło w dalekim nadfiolecie. To osiągnięcie uutorowało drogę do zastosowań hBN w zaawansowanej optoelektronice, gdzie materiał ten może konkurować z azotkiem glinu oraz rozpoczęło nową erę intensywnych badań eksperymentalnych i teoretycznych tego niezwykle interesującego i obiecującego materiału.

Niestety technologia otrzymywania wysokiej jakości kryształów hBN o pożądanym własnościach optycznych i elektrycznych oraz metody ich strukturyzacji pozwalające na jego efektywne wykorzystanie w optoelektronice wciąż jeszcze nie są dopracowane w wystarczającym stopniu. Tych właśnie zagadnień dotyczy rozprawa Pana mgr Jakuba Rogoży. Zadania badawcze podjęte w ramach realizacji pracy doktorskiej uważam za dobrze zaplanowane i wartościowe. Dodatkowo ciekawym zagadnieniem zaprezentowanym w rozprawie, mającym duży potencjał aplikacyjny, jest opracowanie techniki wytwarzania membran z epitaksjalnego BN, co umożliwiło wytworzenie struktur wzmacniających sygnały ramanowskie z wzmocnieniem czułym na polaryzację światła pobudzającego. Wynik ten może mieć duże znaczenie w zastosowaniu takich membran jako sensorów, detektorów czy wzmacniaczy sygnałów optycznych.

Niestety pomimo tego, że tytuł rozprawy obejmuje również emiterzy światła głębokiego ultrafioletu, Autor przyznaje (str. 65 rozprawy), że nie podjął bezpośrednich badań nad emiterami

DUV opartymi na hBN. Rozdziłek między tytułem a faktyczną zawartością rozprawy stanowi w mojej opinii niepotrzebne źródło rozczarowania, ponieważ przedstawione badania i ich wyniki spełniają oczekiwania stawiane wobec rozpraw doktorskich również bez podjęcia tej pełnej kolejnych wyzwań tematyki.

Analiza i ocena zawartości rozprawy

Treść rozprawy jest zasadniczo zgodna z jej tytułem, z wspomnianym powyżej zastrzeżeniem dotyczącym emiterów światła głębokiego ultrafioletu. Rozprawa liczy 168 stron. Na część wstępną składa się spis treści, streszczenie w języku polskim i angielskim oraz sformułowanie celu i motywacji podjętych badań. Część tę kończy wykaz skrótów i symboli stosowanych w rozprawie. Takie przedstawienie ma duże zalety, bo skrótów i symboli jest dużo i łatwo jest do nich sięgnąć podczas czytania. Niestety, brak uporządkowania, np. alfabetycznego, utrudnia korzystanie z wykazu a ponadto niektórych skrótów w nim brakuje (jak np. nigdzie nie rozwinięty skrót PDMS wprowadzony na str. 142).

Tekst rozprawy podzielony jest na 7 rozdziałów. Pierwszy rozdział stanowi wprowadzenie obejmujące znaczenie promieniowania UV i jego zastosowania. Kończy się on opisem procesu fotolitografii. Umieszczenie tego opisu w tym miejscu jest nieco zaskakujące, jednak uzasadnienie takiego układu znajduje się w dalszej części rozprawy, gdy Autor opisuje proces lift-off. Już w tym rozdziale można zauważyć bardzo dobrą znajomość literatury przez mgr J. Rogożę, niestety w rozdziale tym Autor ani razu nie odniósł opisywanych własności czy stanu wiedzy do azotku boru. Warto byłoby np. na Rys.5 dodać punkt odpowiadający wartości przerwy energetycznej i stałej sieci hBN. Ponadto zarówno Rys.1b, jak i Rys.3 przedstawiają takie same dane dotyczące struktur opartych o (Al,Ga,In)N, różniące się jedynie przedstawieniem graficznym, aktualnością i skalą osi rzędnych (skala logarytmiczna zewnętrznej wydajności kwantowej na Rys.1b, dane z roku 2023 vs. skala liniowa na Rys.3, dane z roku 2015).

Drugi rozdział rozprawy obejmujący 39 stron zawiera obszerny opis dotyczący aktualnego stanu wiedzy i badań własności azotku boru oparty na przeglądzie literatury. Należy tu ponownie docenić bardzo dobrą znajomość najnowszej literatury przez mgr J. Rogożę świadczącą o jego autentycznym zainteresowaniu i chęci poznania tematyki, którą zajmował się w trakcie realizacji swojej pracy doktorskiej. Mam tu jednak również kilka zastrzeżeń:

- 1) Już na początku rozdziału, a potem jeszcze kilkakrotnie Doktorant wspomina o szerokiej przerwie energetycznej azotku boru, jednak jej wartość podaje dopiero w podrozdziale 2.3.3 pt. „Przejścia optyczne w azotku boru”. W mojej opinii warto było podać tę wartość przy pierwszej wzmiance o przerwie energetycznej, ponieważ jej wielkość jest decydująca o wartości aplikacyjnej tego materiału.
- 2) Opisując grupę politypów BN o hybrydyzacji sp^2 Autor wymienił początkowo wyłącznie odmianę heksagonalną i romboedryczną (str.27), następnie wspominał o turbostratycznej, natomiast pominął tzw. odmianę bernalowską, która również należy do tej samej grupy.
- 3) Wspomniana na str. 29 metoda wzrostu polegająca na krystalizacji z roztworu bezwodnego, to nie

„flux-melt method”, lecz „metal flux method”.

- 4) Defekt o energii około 2,6 eV wymieniony w tabeli 1 na str. 43, opisany jest w tej tabeli jako kompleks V_{BCN} , natomiast wcześniej opisany jest jako luka azotowa (str. 39-40). Uważam, że jeśli Autor przedstawia niezgodne z sobą dane literaturowe, to powinien opatrzyć je stosownym komentarzem, a nie kopiować bezkrytycznie.
- 5) W pierwszym zdaniu podrozdziału 2.5.1 pt. „Przewodnictwo dziurowe (typ p)” znajduje się stwierdzenie, że „W literaturze najczęściej omawianymi donorami są beryl, cynk oraz magnez”, natomiast w pierwszym zdaniu podrozdziału 2.5.3.2 pt. „Luki borowe jako źródło dziur” znajduje się stwierdzenie, że „luki borowe mogą również pełnić rolę donorów w hBN”. Oczywiście w obu przypadkach chodzi o akceptory i w rozprawie doktorskiej takie „przejęzyczenia” uważam za poważny błąd. Ponadto w podrozdziale 2.5.1 to samo oznaczenie ρ dotyczy najpierw przewodnictwa właściwego (wzór (2)), a następnie oporności (Rys. 23.a,b), co również w mojej opinii jest sporym niedopatrzeniem i wprowadza niepotrzebny bałagan.
- 6) Rys. 41c przedstawia zewnętrzną wydajność kwantową, a podpis pod rysunkiem mówi o wewnętrznej wydajności kwantowej. Takich pomyłek również należy unikać w rozprawie doktorskiej i innych tekstach naukowych.

Trzeci rozdział rozprawy poświęcony jest przedstawieniu aparatury badawczej i metod pomiarowych wykorzystanych przez Autora w przeprowadzonych badaniach. Szczególnie warto wspomnieć tu podrozdział 3.5.5 pt. „Układ do pomiarów fotoprzewodnictwa”, z którego wynika, że Doktorant samodzielnie opracował i zbudował układ pomiarowy dedykowany badaniom nad fotoprzewodnictwem. Jest to w mojej opinii bardzo dobre świadectwo dojrzałości badawczej Doktoranta jako fizyka doświadczalnika.

Rozdziały 4 i 5 obejmujące 59 stron rozprawy, to jej najważniejsza część, gdyż zawierają wyniki własne Doktoranta, ich analizę i podsumowanie. W podrozdziale 4.1 Doktorant opisał szczegółowo proces delaminacji jako metody przygotowania próbek do litografii. Kolejny podrozdział dotyczy domieszkowania BN w celu uzyskania kontrolowanego przewodnictwa elektrycznego. Wyniki uzyskane po domieszkowaniu magnezem i wygrzaniu próbek analogicznie do metod wykorzystywanych w GaN:Mg okazały się niezgodne z oczekiwaniami, jednak zaplanowane w konsekwencji badania kolejnej serii próbek pozwoliły na wyciągnięcie ciekawych wniosków dotyczących utworzenia kompleksu defektowego Si_{BCN} , tworzącego w BN stosunkowo płytki stan akceptorowy. Ważnym wynikiem tej części badań jest określenie wartości energii aktywacji tego stanu mieszczącej się w zakresie 122-138 meV, a także wykazanie możliwości pasywacji defektu poprzez wbudowanie wodoru. Wykazano również, że obecność tego defektu objawia się w postaci charakterystycznych pasm w widmach ramanowskich.

W podrozdziale 4.3 Doktorant opisuje poszukiwania materiałów do niskooporowych, omowych kontaktów dla BN. Przeprowadzono kolejno szczegółowe badania kontaktów metalicznych utworzonych przez warstwę AuPd, Pt, In/Al, Ni/Au oraz kontaktów węglowych. Otrzymał szereg wartościowych wyników, które jednak są bardzo słabo czytelne ze względu na brak zebrania ich np. w tabeli umożliwiającej porównanie wartości oporności różnych kontaktów i ich struktur. Ponadto

wkradły się tu poważne błędy w oznaczeniu jednostek rezystywności kontaktów, które w tekście na stronie 116 mają wartości rzędu $\Omega \cdot \text{cm}^2$, natomiast na Rys.87b te same wartości mają jednostki $\Omega \cdot \text{m}^2$... Mam również wątpliwości, czy dyskutowana na str. 112 pętla histerezy widoczna na Rys.82 nie mieści się w granicach błędu pomiarowego?

Bardzo ciekawym zakończeniem podrozdziału 4.3 jest część 4.3.3 dotycząca własności optycznych i elektrycznych BN o wysokiej zawartości węgla. Badano tu serie próbek o różnych proporcjach substratów, w których zaobserwowano różnice zabarwienia, tj. mniej lub bardziej intensywny żółtawy kolor. Nie wyjaśniono jednak, dlaczego w celu zbadania właściwości optycznych wyhodowanych materiałów, wykonano pomiary odbicia w podczerwieni? Brakuje tu również wniosków z analizy porównawczej pomiarów odbicia, absorpcji oraz przewodnictwa badanej serii.

Podrozdział 4.4 przedstawia interesującą możliwość wykorzystania h-BN jako elementu fotodetektora. Trudno mi jednak dostrzec związek między przedstawionym na Rys.104b widmem fotoprądu badanej próbki, a zaprezentowanymi dalej badaniami przy naświetlaniu laserem o długości fali 355 nm. Oczekiwałamby tu zaprezentowania wyników dla kilku długości fali bardziej skorelowanych z wynikami przedstawionym na Rys.104b. W ostatnim podrozdziale rozdziału 4 Doktorant zaprezentował wspomniane już opracowanie techniki wytwarzania membran z epitaksjalnego BN jako struktur fotonicznych do detektorów i emiterów. Jest to bardzo ciekawa propozycja stanowiąca w mojej opinii ważne osiągnięcie omawianej rozprawy.

Rozdział piąty stanowi syntetyczne podsumowanie wyników prezentowanych w rozprawie.

Dwa ostatnie rozdziały rozprawy zawierają kolejno: wykaz dorobku naukowego Doktoranta (m.in. 6 publikacji współautorstwa Doktoranta i dwie kolejne w przygotowaniu, kierownictwo w projekcie NCN Preludium 20 i uczestnictwo w dwóch projektach OPUS NCN, 12 wystąpień konferencyjnych, w tym 6 wystąpień ustnych i 6 plakatów, staże i wyjazdy, działalność popularyzatorską) oraz bogaty spis literatury obejmujący 256 pozycji.

Uwagi ogólne

Recenzowana rozprawa jest logiczna i przemyślana. Zgromadzony i zanalizowany materiał doświadczalny zaprezentowany w niniejszej rozprawie uważam za bardzo cenny i ważny zarówno ze względu na potencjalne aplikacje badanego materiału, jak i z poznawczego punktu widzenia. Praca została wykonana bardzo rzetelnie, zawiera nowe, dobrze zaplanowane badania eksperymentalne, w kilku przypadkach poparte również obliczeniami teoretycznymi. Wyniki przedstawione w rozprawie zostały opublikowane w jednej publikacji, dwie kolejne są w trakcie recenzji lub przygotowania. We wszystkich mgr Jakub Rogoża jest pierwszym autorem. Na jego całkowity dorobek składa się w sumie 6 publikacji znajdujących się w bazie Web of Science. Według danych z tej bazy z dnia 14. IV. 2025 r. liczba cytowań tych publikacji była równa 15 (12 bez samocytowań), a indeks Hirscha opublikowanych prac = 2, co dobrze świadczy o wartości dorobku Doktoranta.

Uwagi szczegółowe i uwagi o charakterze redakcyjnym

Rozprawa została napisana w sposób zrozumiały i czytelny, kolejność rozdziałów jest przemyślana i logiczna. Niestety mam spore zastrzeżenia do edytorskiej strony rozprawy i dbałości o poprawność gramatyczną, interpunkcyjną, miejscami pomyłone numery rysunków oraz niekompletne opisy rysunków czy referencje, brak odniesień do niektórych rysunków itp. Kilkakrotnie zdarzają się również powtórzenia tych samych stwierdzeń. Jakkolwiek nie wpływają one na jej wartość merytoryczną, jednak utrudniają czytanie i nadążanie za prezentowanymi wynikami, bo występują w liczbie kilku niemal na każdej stronie rozprawy. Niektóre z nich zostały wymienione w analizie zawartości rozprawy. Poniżej przedstawiam kolejne przykłady:

- 1) Na str.31, 42, 43, 58 i itd. używane są 3 różne nazwy związku $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{B}$: trietyloboran, triethylboron, trietylobor, w tym tylko ta pierwsza jest poprawna.
- 2) Na str. 101: (i) zamiast „Sugeruje to wzrost jakości krystalicznej co mogła zajść...” powinno być „Sugeruje to wzrost jakości krystalicznej, co mogło zajść...”,
(ii) zamiast „Drugi mechanizm zakłada usuwaniu wodoru...” powinno być „Drugi mechanizm zakłada usuwaniu wodoru...”,
(iii) zamiast „...można śledzić usuwanie wodoru warstw BN...” powinno być „...można śledzić usuwanie wodoru z warstw BN...”,
(iv) zamiast „...wykonano pomiary EDX (Rys. 63 b))...” powinno być „...wykonano pomiary EDX (Rys. 74 b))...”,
(v) zamiast „Obszar energii odpowiadających wzbudzeniem Si...” powinno być „Obszar energii odpowiadających wzbudzeniu Si ...”,
(vi) zamiast „Rys. 74 przedstawia wyniki XPS dla energii odpowiadającym...” powinno być „Rys. 74 c-e przedstawiają wyniki XPS dla energii odpowiadających ...”.

Te uchybienia i poczynione uwagi nie umniejszają wartości poznawczej całej rozprawy, którą oceniam wysoko. Uważam, że rozprawa doktorska **mgr Jakuba Rogoży p.t. „Epitaksjalny azotek boru - platforma dla detektorów i emiterów światła głębokiego ultrafioletu”** prezentuje dobry poziom naukowy i stanowi oryginalne oraz wartościowe osiągnięcie naukowe Doktoranta.

Podsumowanie i wniosek końcowy

W konkluzji stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska **mgr Jakuba Rogoży p.t. „Epitaksjalny azotek boru - platforma dla detektorów i emiterów światła głębokiego ultrafioletu”** spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim określone w ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (tekst jednolity: Dz.U. z 2024 r. poz. 1571 z późn. zm.) i mgr Jakub Rogoża powinien zostać dopuszczony do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Agata Kamińska