

Warszawa, 25 marca 2022

Prof. dr hab. Marek Godlewski

Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk

Warszawa

Recenzja pracy doktorskiej
Mgr. Aleksandry Krystyny Dąbrowskiej
zatytułowanej:

„Technologia wzrostu i jej wpływ na właściwości optyczne i strukturalne azotku boru wyhodowanego metodą MOVPE”

Praca doktorska Pani Aleksandry Krystyny Dąbrowskiej wykonana została w Zakładzie Fizyki Ciała Stałego Instytutu Fizyki Doświadczalnej Wydziału Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego. Promotorem rozprawy jest Prof. dr hab. Roman Stępniewski, a promotorem pomocniczym dr Mateusz Tokarczyk.

Wstęp

Związki III-N (GaN, AlGaN, InGaN,...) badane są intensywnie od wielu lat. „Eksploracja zainteresowania” tymi materiałami wynikała z opracowania metody domieszkowania azotku galu (GaN) na typ p. W tym momencie nastąpił przełom w pracach dotyczących konstrukcji diod elektroluminescencyjnych (diody na kolor zielony, niebieski, fioletowy i ultrafioletowy), zarówno LED-ów (light emitting diode) jak i LD (laser diode). Kolejnym krokiem było opanowanie produkcji tzw. białych diod elektroluminescencyjnych (w-LED). Diody takie wykorzystują „niebieską” diodę azotkową i odpowiedni luminofor. Bardzo wysoka wydajność świecenia w-LEDów tłumaczy ich masowe zastosowania. Diody te zastępują klasyczne źródła światła (żarówki) jak i lampy fluorescencyjne.

Znacznie mniej rozwinięta jest technologia kolejnego związku III-N azotku boru (BN). Jedną z odmian polimorficznych (jeden z politypów) BN wykazuje hybrydyzację sp^2 i należy do intensywnie badanej grupy materiałów 2D, nazwanej przez doktorantkę

materiałami warstwowymi. **Podjęcie tej tematyki badawczej i zaprezentowane wyniki prac technologicznych należy więc docenić.**

Cele rozprawy

Podstawowym celem rozprawy było opanowanie technologii wytwarzania BN w procesie MOVPE oraz charakteryzacja otrzymywanego materiału. Autorka doktoratu oprócz standardowych procesów MOVPE zaproponowała szereg modyfikacji tej technologii. Część z nich to oryginalne rozwiązania, kluczowe aby otrzymać BN odpowiedniej jakości. **W moim odczuciu wszystkie postawione cele zostały wykonane, a osiągnięte wyniki prac technologicznych oceniam wysoko.**

Konstrukcja rozprawy, krótki opis treści i uzyskanych wyników

Rozprawa zawiera sześć rozdziałów (rozdział szósty zawiera podsumowanie pracy), jeden załącznik i spis literatury. Poniżej bardzo krótko opisuję zawartość poszczególnych rozdziałów.

Rozdział pierwszy zawiera wprowadzenie do tematyki doktoratu i krótki opis właściwości azotku boru. Jest to bardzo ciekawy materiał z jedną z odmian polimorficznych o hybrydyzacji sp^2 i wzroście warstwowym (określenie autorki rozprawy). W tej części rozprawy autorka opisuje możliwe politypy azotku boru, właściwości strukturalne, mechaniczne i termiczne. Jeśli mowa o właściwościach mechanicznych to należy wspomnieć o tzw. borazonie (c-BN) stosowanym jako materiał ścierny o twardości bliskiej tej dla diamentu. W dalszej części tekstu opisane są widma fononowe jak też zestawione są prace zarówno teoretyczne jak i doświadczalne opisujące strukturę energetyczną BN. Część prac dotycząca możliwych defektów sieci BN jest w moim odczuciu odzwierciedleniem faktu, że jest to ciągle mało zbadany materiał.

Autorka rozprawy (co uważam za ważne) opisuje możliwe zastosowania praktyczne BN, choć o dziwo nie wspomina tutaj o borazonie. Jak wynika z tej części tekstu nadal jest to materiał trudny do wdrożenia oraz bardzo drogi. Na przykład wspomniany powyżej borazon jest droższy niż diament. Aby zrealizować wszystkie możliwe zastosowania BN kluczowe jest opanowanie technologii wytwarzania tego materiału. Nie jest więc dziwne, że znacząca część

rozdziału pierwszego, a następnie drugiego dotyczy technologii wytwarzania materiału objętościowego i warstw BN.

Rozdział drugi zawiera opis technologii zastosowanej w rozprawie - opis metody epitaksji z fazy gazowej z użyciem związków metaloorganicznych (MOVPE). Doktorantka opisuje także różne mody wzrostu BN. Opisane są też systemy monitorowania procesu wzrostu warstw.

Moim zdaniem najważniejsze informacje podane są po 45 stronie rozprawy. W tej części tekstu autorka opisuje różne mody wzrostu stosowane w procesie MOVPE, w tym nowe, oryginalne zaproponowane przez grupę wykonawców z Wydziału Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego. **Bardzo wysoko oceniam te osiągnięcia technologiczne.** Przy okazji mam pytanie. O ile w przypadku procesów MBE stosuje się terminologię MBE-ALE, to w pracy doktorantka używa opisu „metoda pulsacyjna” MOVPE. Czy warto mnożyć byty wprowadzając nową nazwę modu wzrostu?

Rozdział trzeci poświęcony jest omówieniu zastosowanych metod charakteryzacji wytwarzanego materiału. Są to: spektroskopia optyczna, w tym pomiary fotoluminescencji, skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM), transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM), dyfrakcja rentgenowska (XRD), spektroskopia efektu Ramana.

Z przyczyn oczywistych rozprawa doktorska jest wykonana przy współudziale wielu osób odpowiedzialnych za charakteryzację otrzymywanych próbek z wykorzystaniem wymienionych powyżej metod eksperymentalnych. Udział wielu osób w badaniach przedstawionych w doktoracie nie jest zarzutem do autorki rozprawy, ale potwierdzeniem faktu, że potrzebna jest szczegółowa charakteryzacja materiału, aby wyciągać właściwe wnioski o badanym materiale. Tym samym wszystkie prace doktorantki są wieloautorowe co jest zaletą dorobku doktorantki, a nie wadą.

Rozdział czwarty (jest to główna część rozprawy) zawiera opis wyników prac technologicznych, wymienione są wszystkie stosowane modyfikacje procesu otrzymywania azotku boru, w tym nowe mody wzrostu zaproponowane albo przez współautorów doktorantki, albo przez Nią. **Przedstawione wyniki uważam za istotne osiągnięcie doktorantki, wpływające na moją pozytywną ocenę złożonego doktoratu.**

Poniżej wymieniam najważniejsze (w moim odczuciu) uzyskane wyniki prac technologicznych, wyniki oparte o szczegółową charakteryzację próbek:

1) Z przyczyn oczywistych (uruchomiłem pierwsze w Polsce laboratorium ALD) interesowały mnie wyniki uzyskane po zastosowaniu tzw. metody pulsacyjnej MOVPE (taką nazwę używa autorka rozprawy). Ten mod wzrostu pozwala osiągać gładkie warstwy epitaksjalne o większej grubości (nawet ponad 50 nm). Autorka podkreśla w tekście wkład Śp. K. Pakuły w prace technologiczne z wykorzystaniem tego modu technologii MOVPE. Ciekawym wynikiem dotyczącym tego modu wzrostu BN jest zaobserwowanie istotnej różnicy pomiędzy pulsami boru i amoniaku, a w zasadzie „czasem oczekiwania” pomiędzy pulsami.

2) Bardzo ciekawa część tekstu dotyczy opisu prób homoepitaksjalnego wzrostu BN.

3) Na podstawie badań morfologii uzyskiwanych próbek autorka rozprawy analizuje warunki powstawania warstw BN z hybrydyzacją sp^2 .

4) Na podstawie badań XRD autorka pokazuje, że dla grubszych próbek wzrastanych w modzie pulsacyjnym MOVPE istnieje wyraźna korelacja między stosunkiem pulsów V/III a stałą sieci uzyskiwanego materiału. Pomimo trójwymiarowej morfologii, próbki wykazują najlepsze właściwości strukturalne i stałą sieci najbliższą „wartości literaturowej” dla BN. Tym samym wzrost w warunkach przesycenia amoniakiem powoduje powstawanie materiału najbardziej zbliżonego swoją strukturą do „objętościowego” h-BN-u o najlepszej jakości.

Znacząca część tego rozdziału poświęcona jest opisowi wyników badań fotoluminescencji (PL) wytwarzanych próbek z wykorzystaniem różnych wersji technologii MOVPE. W moim odczuciu ta część rozprawy jasno pokazuje jak mało wiemy na temat defektów występujących w sieci azotku boru. Uważam, że wiele z podanych możliwych interpretacji widm PL wymaga dalszej weryfikacji. Nie jest to zarzut, ale raczej stwierdzenie wynikające z naszej dosyć ubogiej wiedzy o badanym materiale i jego zdefektowaniu, co też podkreśla (patrz tekst na stronie 115) autorka rozprawy.

Najciekawsze wyniki podane są pod koniec rozdziału czwartego. W tej części pracy autorka analizuje właściwości warstw BN otrzymanych przy użyciu zaproponowanych

modyfikacji technologii MOVPE. W tej części rozprawy opisany jest ogrom prac technologicznych mających na celu uzyskanie BN o jak najlepszej jakości. Uzyskane wyniki robią bardzo dobre wrażenie. Moim zdaniem udało się znaleźć takie warunki wzrostu, aby otrzymane warstwy swoimi parametrami (np. identyczna stała sieci) były bliskie/identyczne z tymi raportowanymi dla „objętościowego” BN.

Rozdziały piąty i szósty zawierają krótkie podsumowanie uzyskanych wyników badań. W moim odczuciu wszystkie cele doktoratu zostały zrealizowane. Recenzentowi pozostaje tylko złożyć autorce gratulacje, że w pracy osiągnięto tyle ważnych wyników technologicznych.

Analiza tekstu, uwagi, zastrzeżenia

Mam sporo zastrzeżeń do sposobu spisania pracy i sposobu prezentacji uzyskanych wyników. Zwykle w moich recenzjach piszę, że usterek językowych jest mało i nie wpływają one na ocenę pracy. Niestety w złożonej rozprawie jest ich dosyć dużo, a część z nich może być potraktowana jako błędy merytoryczne. Z obowiązku recenzenta wymieniam je poniżej, podając w której części rozprawy występują.

Streszczenie

Jak rozumieć zdanie (strona 13): „...techniki epitaksjalne, ..., cały czas są obarczone występowaniem dużej ilości defektów”. Rozumiem, że chodzi o zdefektowanie warstw wykonywanych odpowiednimi epitaksjalnymi technikami wzrostu.

Rozdział 1

Strona 22 - „Azotki to materiały półprzewodnikowe, w których atomy azotu związane są z pierwiastkami grupy III.” To nie jest prawda! Istnieją inne azotki!

Strona 23 - „Blue-ray” powinno być Blu-ray (tak to dziwnie nazwali Japończycy i pozostała ta nazwa)

Strona 24 - „...mogą być warstwą zabezpieczającą.” - Zabezpieczającą co?

Strona 31 - „Współczynnik załamania heksagonalnego azotku boru różni się w zależności od kierunku padania.” – czego? Rozumiem, że chodziło o kierunek padania światła

Strona 32 – „...urządzeń elektrycznych...” powinno być elektronicznych

Strona 34 – „... układ **kompresowany** jest...” – żargon laboratoryjny

Strona 36 – opisując zalety technologii MOVPE pada zdanie „... atutem jest stosunkowo szybki czas produkcji (prędkość wzrostu rzędu 1 nm/min)...” po pierwsze raczej osadzania/wytwarzania a nie produkcji, a po drugie podane tempo wzrostu jest bardzo niskie. Czy nie ma tu pomyłki? Podawane w tekście grubości otrzymywanych próbek nie są zgodne z tym tempem wzrostu!

Rozdział 2

Strona 39 – „... znajdują się dwie kolumny ze złożem...” - Jakim złożem? Co to znaczy ?

Strona 40 - „glovboxie” – powinno być glove box'ie

Strona 40 – „...umożliwiał on uzyskiwanie temperatur do 1575 °C zadanych na termoparze...” – powinno być zmierzonych z wykorzystaniem termopary. Podobne zdanie jest na stronie 44

Strona 40 – „Ciśnienie również można kontrolować Odpowiada za to pompa...” – To oczywiście ‘skrót myślowy”. Pompa nie służy do kontrolowania ciśnienia, a do odpompowania układu.

Strona 44 – „... Poziom promieniowania...” – chyba rozkład promieniowania, intensywność promieniowania, położenie maksimum rozkładu spektralnego promieniowania...

Rozdział 3

Strona 49 – Transmisyjna ... (TEM) to metoda opierająca się na takiej samej zasadzie działania jak mikroskopia SEM.” – według mnie nie jest to fortune zdanie.

Strona 53 – „Światło padające na materię...” – raczej na próbkę

Strona 56 – opisując fotoluminescencję autorka rozprawy pisze – „Atomy w badanej próbce, poprzez absorpcję fotonu przechodzą ze stanu podstawowego do wzbudzonego.” – zdanie niefortunne, bo zaraz potem jest pokazany rysunek 3.11 z możliwymi procesami przejść promienistych w półprzewodniku. Na przykład swobodny ekscyton to stan wzbudzony kryształu, a nie atomu, etc...

Rozdział 4

Strona 61 – „... **interrupt** po pulsie borowym nic nie zmienia...” – straszny żargon!

Strona 64 i na kolejnych stronach – autorka rozprawy podaje grubość próbek typu A i B – kilkaset nanometrów do kilku mikrometrów – jak to się ma do podanego wcześniej na stronie 36 tempa wzrostu?

Strona 69 – „Mikrokrystality na powierzchni azotku boru typu B pojawiają się dość często, w zależności od stosowanych parametrów...” – parametrów czego?

Strona 69 – „...obniżania temperatury w wodorze...” - ? Przy przepływie wodoru?

Strona 70 i 71 – co znaczy proces w wodorze?

Strona 71 – „...Niższe ciśnienie w próbce...” – co to znaczy?

Strona 73 – „...maksimum intensywności ok 24.5°...” – co to znaczy?

Strona 75 – dlaczego w dopasowaniu stosowano funkcję Lorentza, choć próbka jest silnie zdefektowana?

Strona 77 – „...Ich obecność związana jest z przesyleniem borem podczas wzrostu... i niską temperaturą...” - temperaturą czego?

Strona 77 – „...wraz z przekroczeniem pewnej bariery temperaturowej widmo luminescencji zmienia się całkowicie.” – bariera temperaturowa??? Co to znaczy?

Strona 78 – „... również drugie maksimum w 2.26 eV (nazywane dalej pasmem 2.24 eV...” – Dziwne, a dlaczego nie 2.26 eV?

Strona 78 – „...pomiędzy rekombinującymi bytami...” – czytaj pomiędzy donorem i akceptorem

Strona 79 – „...zbyt niska temperatura, która nie dostarcza energii...” – żargon!

Strona 79 – „... atomy boru... lub są wypłukiwane z reaktora.” – Co to znaczy wypłukiwaniu atomów z reaktora ?

Strona 80 – „...poprzez wykonanie pomiaru w wąskim zakresie.” – czego???

Strona 89 – „Rozmiar oczek sieci azotku boru związany jest z grubością...” – Co to znaczy?

Strona 90 – „...dla wzrostu na podłożach 0°, 1° oraz 2°...” – Co to znaczy?

Strona 92 – „Azotek boru powstały w ten sposób nie dostaje wystarczającej energii...” – Co to znaczy?

Strona 92 – „... z „**dostrzykiem**” amoniaku w pulsach borowych...” – straszny żargon!

Strona 98 – „... stabilizacja warunków w azocie...” – co to znaczy?

Strona 101 – „... wartość kąta maksimum intensywności...” - ???

Strona 110 – „... mogą wykazywać niewielką luminescencję...” - ?

Strona 111 – „...dopasowania wielokrotnej funkcji Gaussa...” – Co to znaczy wielokrotna funkcja Gaussa?

Strona 114 – „... wkład poszczególnych bytów się zmienia...” - ???

Strona 123 – „Pasma te są nieobecne poza powierzchnią płatka...” - ???

Podsumowanie recenzji

Jak już pisałem powyżej rozprawa dotyczy rozwoju technologii MOVPE azotku boru (BN) i analizy właściwości tego materiału. Czytając pracę zastanawiałem jaki był wkład doktorantki w prace technologiczne, a jaki, niestety tragicznie zmarłego, Krzysztofa Pakuły, którego pamiętam jako wybitnego technologa. Spis osiągnięć publikacyjnych i prezentacji konferencyjnych doktorantki (strony 131 i 132 rozprawy) na szczęście rozwiał moje wątpliwości. Załączony dorobek jest dobry, a doktorantka wielokrotnie prezentowała wyniki z rozprawy osobiście. Uważam więc, że wkład doktorantki za wystarczający.

Uzyskane wyniki są **bardzo wartościowe. Uważam, że praca doktorska spełnia wszystkie wymagania stawiane pracom doktorskim.** Z obowiązku recenzenta muszę jednak zaznaczyć, że **za dużo w pracy jest wyrażen żargonowych, etc...** **Wnioskuje dopuszczenie doktorantki do dalszych etapów postępowania.**

